

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-122045

(P2012-122045A)

(43) 公開日 平成24年6月28日 (2012. 6. 28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 101/00 (2006. 01)	C O 8 L 101/00	2 H 1 2 5
G O 3 F 7/004 (2006. 01)	G O 3 F 7/004 5 O 5	4 J O O 2
G O 3 F 7/035 (2006. 01)	G O 3 F 7/004 5 O 1	4 J 1 2 7
G O 3 F 7/033 (2006. 01)	G O 3 F 7/035	
G O 3 F 7/027 (2006. 01)	G O 3 F 7/033	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 98 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-40902 (P2011-40902)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成23年2月25日 (2011. 2. 25)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-115841 (P2010-115841)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成22年5月19日 (2010. 5. 19)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高松 猛
(31) 優先権主張番号	特願2010-255380 (P2010-255380)	(72) 発明者	室 祐継
(32) 優先日	平成22年11月15日 (2010. 11. 15)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	池田 貴美
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	嶋田 和人
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高く、かつ、アルカリ現像によって、所望の形状を有するとともに、耐久性（高温、高湿に対する耐久性や、基板に対する密着性など）に優れたパターンを形成可能な重合性組成物を提供する。

【解決手段】重合開始剤、重合性化合物、タングステン化合物、及び、アルカリ可溶性バインダーを含有する重合性組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合開始剤、重合性化合物、タングステン化合物、及び、アルカリ可溶性バインダーを含有する重合性組成物。

【請求項 2】

前記アルカリ可溶性バインダーが、酸基を有する請求項 1 に記載の重合性組成物。

【請求項 3】

前記アルカリ可溶性バインダーが、架橋性基を有する請求項 1 又は 2 に記載の重合性組成物。

【請求項 4】

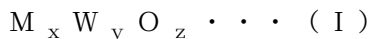
前記アルカリ可溶性バインダーが、(メタ)アクリル系樹脂又はウレタン系樹脂である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

【請求項 5】

前記アルカリ可溶性バインダーが、ウレタン系樹脂である請求項 4 に記載の重合性組成物。

【請求項 6】

前記タングステン化合物が、下記一般式 (I) で表される請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。



M は金属、W はタングステン、O は酸素を表す。

$$0.001 \leq x/y \leq 1.1$$

$$2.2 \leq z/y \leq 3.0$$

【請求項 7】

前記 M がアルカリ金属である請求項 6 に記載の重合性組成物。

【請求項 8】

前記重合性化合物が、分子内に複数の重合性基を有する多官能重合性化合物である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

【請求項 9】

ソルダーレジスト用である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物。

【請求項 10】

固形分濃度が 30 質量%以上 80 質量%以下であり、25℃における粘度が 10 mPa・s 以上 3000 mPa・s 以下の範囲にある請求項 9 に記載の重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性組成物に関し、特にソルダーレジストの形成に好適に使用しうる重合性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ソルダーレジスト等の永久パターンを形成する場合、目的とする部材上に感光層を形成するに際しては、液状の感光性組成物をスピンコート法、スクリーン印刷法、スプレー印刷法を用いて塗膜を形成させ乾燥させる方法、仮支持体上に感光性組成物を塗布し、乾燥することにより感光層を有する積層フィルムとし、これを真空ラミネーターやロールラミネーターを用いて部材上に感光層のみを転写する方法が用いられている。ソルダーレジスト等の永久パターンを形成する方法としては、例えば、永久パターンが形成されるシリコンウエハ上、配線されたシリコンウエハ上、或いは、銅張積層板等の基体上に、前記の方法で感光層を形成し、該積層体における感光層に対して露光を行い、露光後、感光層を現像してパターンを形成させ、その後、硬化処理等を行うことにより永久パターンを形成する方法等が知られている。

【0003】

10

20

30

40

50

前記永久パターンの形成は、半導体チップとプリント基板の間に介装されるパッケージ基板にも適用される。前記パッケージ基板は、近年、より一層の高密度化が求められており、配線ピッチの狭幅化やソルダーレジスト層の高強度化、絶縁性の向上、薄膜化などが進んでいる。このため、繰り返しの冷熱衝撃耐性（サーマルサイクルテスト耐性、TCT耐性）がより強く求められ、また、バイアの径小径化も求められており、パターン形状が矩形であることが実装性の観点から求められている。

また、このようなソルダーレジストに代表される永久パターン形成用の感光性組成物は、永久パターンを有する部材が高温・高湿下に置かれたとしても、永久パターンが変形したり、永久パターンが基材から剥離したりすることが無いことが求められている。例えば、ソルダーレジストにおいてこのような不具合が発生すると、ソルダーレジストで被覆された配線が、デンドライトを発生し、隣接した配線同士が意図せず導通するなどの問題が発生するため、ソルダーレジストは高温・高湿に対する耐久性に優れることも重要である。

10

【0004】

一方、携帯電話や、デジタルカメラ、デジタルビデオ、監視カメラ等に使用される固体撮像素子（イメージセンサ）は、半導体素子の製造技術を用いて集積回路化された光電変換素子である。近年、固体撮像素子は、携帯電話、及びデジタルカメラの小型化、軽量化にともなってより一層の小型化が望まれている。

固体撮像素子の小型化の為に、貫通電極の応用、及びシリコンウエハを薄膜化する手法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。シリコンウエハを研磨して薄膜化することで小型化は実現できるが、シリコンウエハの薄膜化により、800nm以下の光の遮光性は維持されるが、波長800nm以上の光を透過し易くなってきた。固体撮像素子に使用されるフォトダイオードは、800nm以上1200nm以下の光にも反応してしまうために、800nm以上の光の透過により画質が低下してしまうという新たな問題が生じることがわかった。

20

【0005】

固体撮像素子の構成は、フォトダイオードの一方に隣接して、カラーフィルタ及びレンズがあり、カラーフィルタ或いはレンズ付近には赤外カットフィルタが存在して、800-1200nmの光を遮断しているが、カラーフィルタの反対側には、金属配線及びソルダーレジストなどが存在する。金属配線間などはソルダーレジストで埋められることが多いが、携帯電話やデジタルカメラ等の内部入ってくる漏れ光などの赤外光を遮断できない問題があった。そこで、従来、赤外線に対する遮光性に乏しいソルダーレジストの外側に更に赤外線遮光性の層を設け、赤外遮光性を確保する手段が講じられるが、一般的に、ソルダーレジスト上は配線などにより段差が存在するために、赤外線遮光性層材料を段差のある基板表面に均一の膜厚で塗布することが難しく、薄い部分が存在するとそこから光が透過してしまう問題があった。

30

【0006】

赤外線遮光性層を所望の部分のみに設けるためには、感光性を有し、露光によるパターンニングが可能なフォトリソグラフィーの性能を有することが好ましい。フォトリソグラフィーを有する遮光性の感光性組成物としては、LCDカラーフィルタの形成に用いられるカーボンブラックを使用したブラックレジストが挙げられるが、カーボンブラックは、可視域の遮光性は高いものの赤外域での遮光性は低く、このようなブラックレジストをソルダーレジストとして適用しようとする場合、赤外域での必要な遮光性を確保する量のカーボンブラックを添加すると、可視域の遮光性が非常に高くなりすぎ、通常、画像形成に用いられる、高圧水銀灯、KrF、ArFなどの露光に用いられる可視域より短波の光を遮光してしまい、光硬化性が十分に得られず、アルカリ現像液を用いた現像工程を経ても優れたパターンが得られないという問題がある。

40

また、現状では、ソルダーレジストを塗布法により形成した後に、赤外線遮光性層を別に設けるため、ソルダーレジストの形成と赤外線遮光性層の形成において、複数回の塗布、露光、現像、後加熱など工程が必要であり、工程が煩雑でありコストアップの要因とも

50

なるため改善が望まれていた。

そこで、ソルダーレジスト自体に遮光性をもたせることが試みられ、例えば、黒色着色剤と、黒色以外の着色剤と、多官能エポキシ化合物とを含有する黒色ソルダーレジスト組成物が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この組成物は、黒色以外の着色剤と併用することで黒色着色剤の含有量を低く抑えることを特徴するものであり、遮光性、特に、赤外領域での遮光性と、パターン形成性との両立という観点からは実用上不十分であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

10

【特許文献1】特開2009-194396号公報

【特許文献2】特開2008-257045号公報

【特許文献3】特開2009-205029号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

また、固体撮像素子の製造過程において半導体基板の位置を可視光センサーによって検出することを目的に、固体撮像素子における半導体基板の金属配線及びソルダーレジスト側の表面（すなわち、カラーフィルタやレンズとは反対側の表面）の所定位置には、しばしば、凸状のアライメントマークが設けられている。

20

赤外線に対する遮光性に乏しいソルダーレジストの外側に更に赤外線遮光性の層を設けた上記形態の場合、赤外線遮光性の層が可視光に対しても遮光性を有する層であったとしても、赤外線遮光の目的においては、この層の厚みがさほど大きくする必要がないため（ソルダーレジスト層よりも薄い膜で、赤外線遮光の目的を達成できるため）、アライメントマークが赤外線遮光性の層で被覆されても、可視光センサーによる検出には大きな支障はなかったものと考えられる。しかしながら、特許文献2のように、特に、ソルダーレジスト自体に遮光性を持たせるために、ソルダーレジスト組成物に黒色着色剤を含有させる形態においては、アライメントマークがソルダーレジスト層で被覆されると、ソルダーレジスト層の厚みに起因してか、可視光センサーによってアライメントマークが検出されないという不具合が、より発生しやすくなる。

30

【0009】

以上を鑑み、高温・高湿に対する耐久性に優れ、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高く、かつ、アルカリ現像によって優れたパターンを形成可能な重合性組成物が求められているのが実状である。

【0010】

なお、特許文献3は、無機近赤外線吸収剤を含有する層を、画像表示装置用の近赤外線吸収層として使用する技術を開示しており、例えばその実施例に、重合性化合物、重合開始剤及び近赤外線吸収剤を含有する近赤外線吸収層形成用塗工液を開示しているが、この塗工液から得られる層は、露光及びアルカリ現像によってパターン形成されるものでない。実際、この層は、未露光領域であっても、アルカリ現像液に対する溶解性は不十分であり、アルカリ現像性をほとんど有しない。

40

【0011】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高く、かつ、アルカリ現像によって、所望の形状を有するとともに、耐久性（高温・高湿に対する耐久性や、基板に対する密着性など）に優れたパターンを形成可能な重合性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

50

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0013】

(1) 重合開始剤、重合性化合物、タングステン化合物、及び、アルカリ可溶性バインダーを含有する重合性組成物。

(2) 前記アルカリ可溶性バインダーが、酸基を有する上記(1)に記載の重合性組成物。

(3) 前記アルカリ可溶性バインダーが、架橋性基を有する上記(1)又は(2)に記載の重合性組成物。

(4) 前記アルカリ可溶性バインダーが、(メタ)アクリル系樹脂又はウレタン系樹脂である上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の重合性組成物。

(5) 前記アルカリ可溶性バインダーが、ウレタン系樹脂である上記(4)に記載の重合性組成物。

(6) 前記タングステン化合物が、下記一般式(I)で表される上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の重合性組成物。

$M_x W_y O_z \cdots (I)$

Mは金属、Wはタングステン、Oは酸素を表す。

$0.001 \leq x/y \leq 1.1$

$2.2 \leq z/y \leq 3.0$

(7) 前記Mがアルカリ金属である上記(6)に記載の重合性組成物。

(8) 前記重合性化合物が、分子内に複数の重合性基を有する多官能重合性化合物である上記(1)～(7)のいずれか1項に記載の重合性組成物。

(9) ソルダーレジスト用である上記(1)～(8)のいずれか1項に記載の重合性組成物。

(10) 固形分濃度が30質量%以上80質量%以下であり、25℃における粘度が10mPa・s以上3000mPa・s以下の範囲にある上記(9)に記載の重合性組成物。

【0014】

本発明は、更に、下記の構成であることが好ましい。

(11) 上記(1)～(10)のいずれか1項に記載の重合性組成物より形成される感光層。

(12) 上記(1)～(10)のいずれか1項に記載の重合性組成物より形成される永久パターン。

(13) 前記永久パターンがソルダーレジスト層である上記(12)の永久パターン。

(14) 前記永久パターンが赤外線遮光膜である上記(12)に記載の永久パターン。

(15) レンズと、前記レンズの周縁部に形成された上記(14)に記載の永久パターンとを有するウエハレベルレンズ。

(16) 上記(12)～(14)のいずれか1項に記載の永久パターンを有する固体撮像素子。

(17) 一方の面に撮像素子部が形成された固体撮像素子基板と、前記固体撮像素子基板の他方の面側に設けられた赤外線遮光膜とを有する固体撮像素子であって、前記赤外線遮光膜が上記(14)に記載の永久パターンである固体撮像素子。

(18) 上記(11)に記載の感光層を形成する工程と、該感光層をパターン露光して露光部を硬化させる工程と、未露光部をアルカリ現像により除去して永久パターンを形成する工程とを、この順で有するパターン形成方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高く、かつ、アルカリ現像によって、所望の形状を有するとともに、耐久性(高温・高湿に対す

10

20

30

40

50

る耐久性や、基板に対する密着性など)に優れたパターンを形成可能な重合性組成物を提供することにある。

【図面の簡単な説明】

【0016】

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

【図2】本発明の実施形態に係る固体撮像素子の概略断面図である。

【図3】実施例2-1及び実施例2-2で用いた基板Aの概略断面図である。

【図4】基板A上に遮光膜が形成された様子を示す概略断面図である。

【図5】実施例2-1及び実施例2-2で用いた基板Bの概略断面図である。

【図6】基板B上に遮光膜が形成された様子を示す概略断面図である。

【図7】ウエハレベルレンズアレイの一例を示す平面図である。

【図8】図7に示すA-A線断面図である。

【図9】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10】図10A～図10Cは、基板にレンズを型で成形する手順を示す図である。

【図11】図10A～図10Cは、レンズが成形された基板にパターン状の遮光膜を形成する工程を示す概略図である。

【図12】ウエハレベルレンズアレイの一例を示す断面図である。

【図13】図10A～図10Cは、遮光膜形成工程の他の態様を示す概略図である。

【図14】図10A～図10Cは、パターン状の遮光膜を有する基板にレンズを成形する工程を示す概略図である。

【図15】実施例に用いた露光におけるパターンの図面である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の重合性組成物について詳細に説明する。

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

本発明の重合性組成物は、重合開始剤、重合性化合物、タングステン化合物、及び、アルカリ可溶性バインダーを含有し、必要に応じ、タングステン化合物以外の赤外線遮蔽材、分散剤、増感剤、架橋剤、硬化促進剤、フィラー、エラストマー、界面活性剤、その他の成分を含有してもよい。

本発明に係る重合性組成物は、例えばネガ型の組成物であり、典型的にはネガ型のレジスト組成物である。以下、この組成物の構成を説明する。

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

なお、本明細書において、“(メタ)アクリレート”はアクリレート及びメタアクリレートを表し、“(メタ)アクリルはアクリル及びメタアクリルを表し、“(メタ)アクリロイル”は、アクリロイル及びメタアクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、質量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に関与する基を言う。

【0018】

[1] 重合開始剤

本発明の重合性組成物に用いる重合開始剤としては、光、熱のいずれか或いはその双方

10

20

30

40

50

により重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、光重合性化合物であることが好ましい。光で重合を開始させる場合、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。

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

【0019】

本発明に用いる重合開始剤としては、少なくとも芳香族基を有する化合物であることが好ましく、例えば、アシルホスフィン化合物、アセトフェノン系化合物、 α -アミノケトン化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、トリハロメチル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、ジアゾニウム化合物、ヨードニウム化合物、スルホニウム化合物、アジニウム化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、メタロセン化合物等のオニウム塩化合物、有機硼素塩化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。

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

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

【0020】

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

【0021】

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

ェニルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0022】

ヘキサアリアルバイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)バイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

【0023】

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

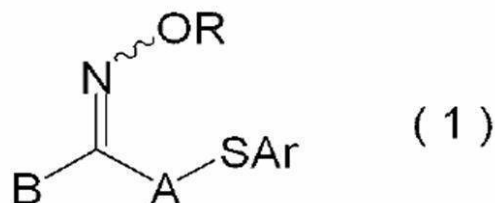
好ましくは更に、特開2007-231000公報、及び、特開2007-322744公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。

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

具体的には、オキシム化合物としては、下記式(1)で表される化合物が好ましい。なお、オキシムのN-O結合が(E)体のオキシム化合物であっても、(Z)体のオキシム化合物であっても、(E)体と(Z)体との混合物であってもよい。

【0024】

【化1】



【0025】

(式(1)中、R及びBは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリアル基を表す。)

前記Rで表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。

前記一価の非金属原子団としては、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基等が挙げられる。また、これらの基は、1以上の置換基を有していてもよい。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

置換基としてはハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

【0026】

置換基を有していてもよいアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-エチルヘキシル基、フェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、4-メチルスルファニルフェナシル基、4-フェニルスルファニルフェナシル基、4-ジメチルアミノフェナシル基、4-シアノフェナシル基、4-メチルフェナシル基、2-メチルフェナシル基、3-フルオロフェナシル基、3-トリフルオロメチルフェナシル基、及び、3-ニトロフェナシル基が例示できる。

10

【0027】

置換基を有していてもよいアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンズリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o-、m-及びp-トリル基、キシリル基、o-、m-及びp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、ビナフタレニル基、ターナフタレニル基、クォーターナフタレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ピアントラセニル基、ターアントラセニル基、クォーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、並びに、オバレニル基が例示できる。

20

30

【0028】

置換基を有していてもよいアシル基としては、炭素数2～20のアシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファニルベンゾイル基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、2-ブトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、及び、4-メトキシベンゾイル基が例示できる。

40

【0029】

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、及び、トリフルオロメチルオキシカルボニル基が例示できる。

【0030】

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基として具体的には、フェノキシ

50

カルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基、及び、4-メトキシフェニルオキシカルボニル基が例示できる。

10

【0031】

置換基を有していてもよい複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族又は脂肪族の複素環が好ましい。

具体的には、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、及び、チオキサントリル基が例示できる。

20

【0032】

置換基を有していてもよいアルキルチオカルボニル基として具体的には、メチルチオカルボニル基、プロピルチオカルボニル基、ブチルチオカルボニル基、ヘキシルチオカルボニル基、オクチルチオカルボニル基、デシルチオカルボニル基、オクタデシルチオカルボニル基、及び、トリフルオロメチルチオカルボニル基が例示できる。

30

【0033】

置換基を有していてもよいアリールチオカルボニル基として具体的には、1-ナフチルチオカルボニル基、2-ナフチルチオカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルチオカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルチオカルボニル基、2-クロロフェニルチオカルボニル基、2-メチルフェニルチオカルボニル基、2-メトキシフェニルチオカルボニル基、2-ブトキシフェニルチオカルボニル基、3-クロロフェニルチオカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルチオカルボニル基、3-シアノフェニルチオカルボニル基、3-ニトロフェニルチオカルボニル基、4-フルオロフェニルチオカルボニル基、4-シアノフェニルチオカルボニル基、及び、4-メトキシフェニルチオカルボニル基が挙げられる。

40

【0034】

前記Bで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基を表す。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

【0035】

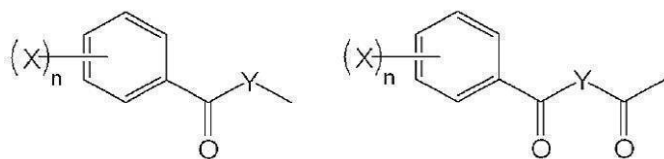
中でも、特に好ましくは以下に示す構造である。

50

下記の構造中、Y、X、及び、nは、それぞれ、後述する式(2)におけるY、X、及び、nと同義であり、好ましい例も同様である。

【0036】

【化2】



【0037】

10

前記Aで表される二価の有機基としては、炭素数1～12のアルキレン基、シクロヘキシレン基、アルキニレン基が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の置換基で置換されていてもよい。

中でも、Aとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基）で置換されたアルキレン基、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基）で置換されたアルキレン基、アリール基（例えば、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基）で置換されたアルキレン基が好ましい。

20

【0038】

前記Arで表されるアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、先に置換基を有していてもよいアリール基の具体例として挙げた置換アリール基に導入された置換基と同様のものが例示できる。

中でも、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換又は無置換のフェニル基が好ましい。

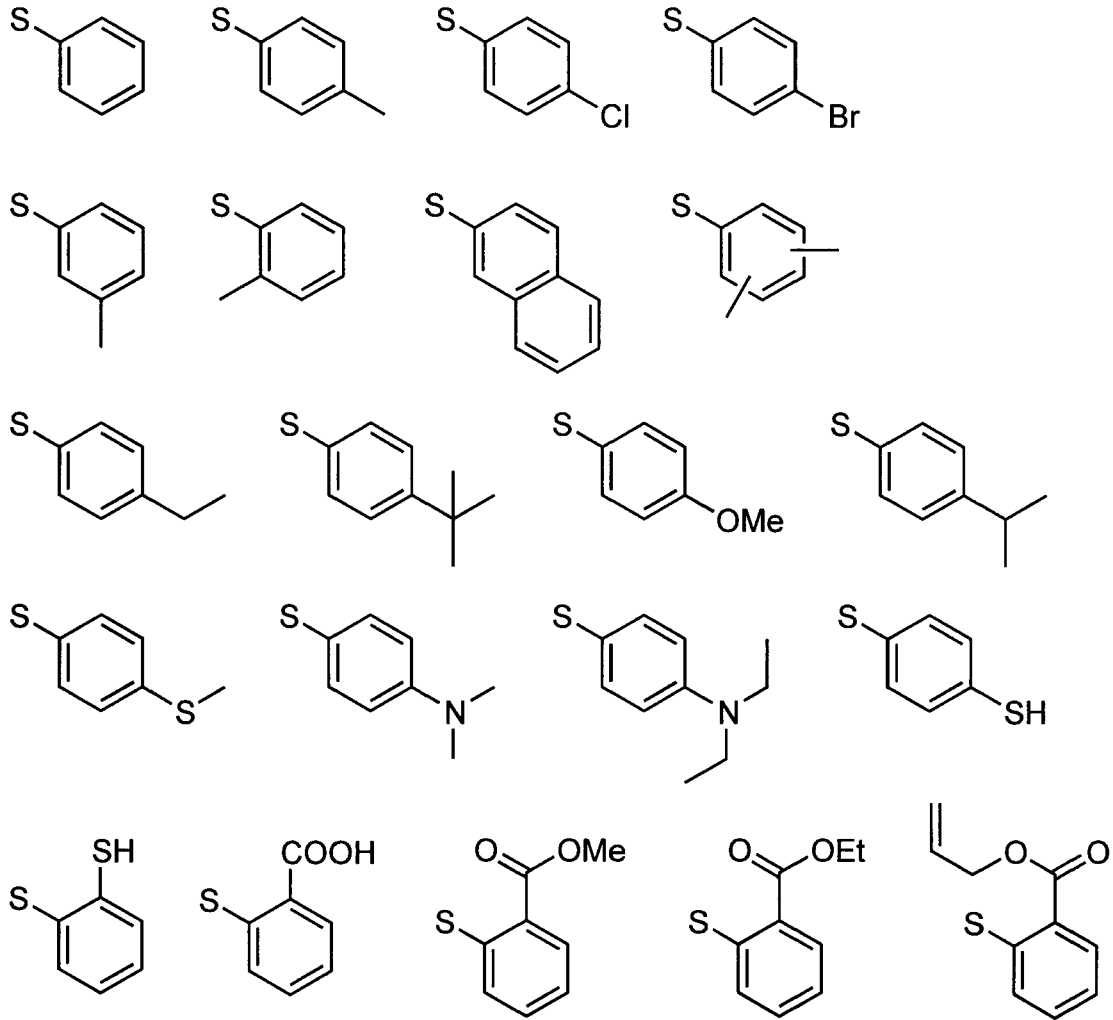
【0039】

式(1)においては、前記Arと隣接するSとで形成される「SAr」の構造が、以下に示す構造であることが感度の点で好ましい。なお、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

30

【0040】

【化 3】



10

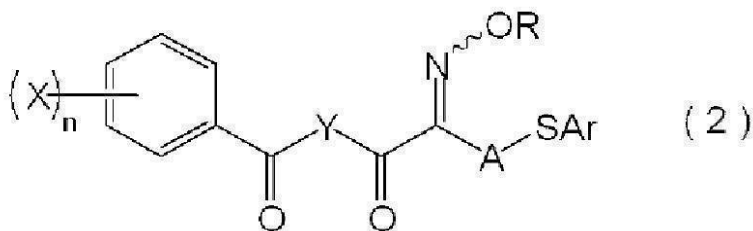
20

【0041】

オキシム化合物は、下記式（2）で表される化合物であることが好ましい。

【0042】

【化 4】



30

40

【0043】

（式（2）中、R 及び X は各々独立に一価の置換基を表し、A 及び Y は各々独立に二価の有機基を表し、Ar はアリール基を表し、n は 0～5 の整数である。）

式（2）における R、A、及び Ar は、前記式（1）における R、A、及び Ar と同義であり、好ましい例も同様である。

【0044】

前記 X で表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。また、これらの基は 1 以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、更に他の

50

置換基で置換されていてもよい。

【0045】

これらの中でも、Xとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、アルキル基が好ましい。

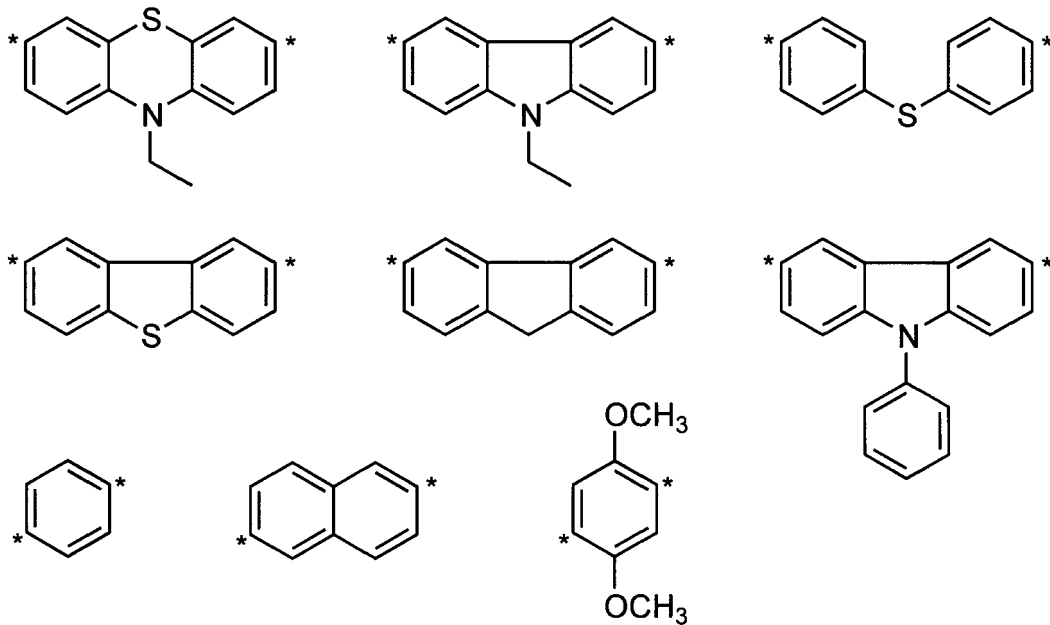
また、式(2)におけるnは、0～5の整数を表し、0～2の整数が好ましい。

【0046】

前記Yで表される二価の有機基としては、以下に示す構造が挙げられる。なお、以下に示される基において、*は、前記式(2)において、Yと隣接する炭素原子との結合位置を示す。

【0047】

【化5】

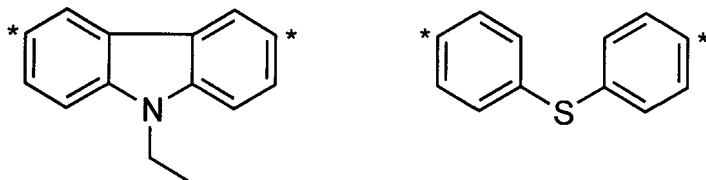


【0048】

中でも、高感度化の観点から、下記に示す構造が好ましい。

【0049】

【化6】



【0050】

更にオキシム化合物は、下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。

【0051】

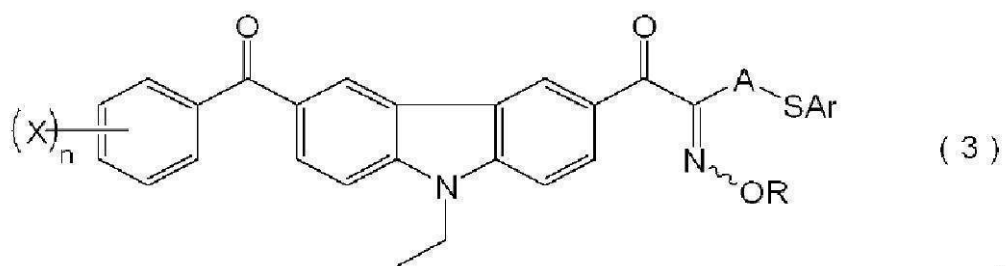
10

20

30

40

【化 7】



【 0 0 5 2 】

10

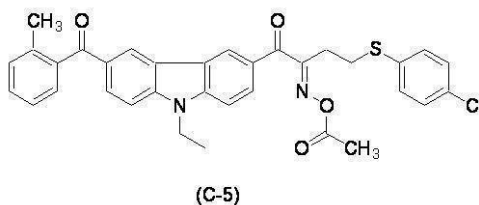
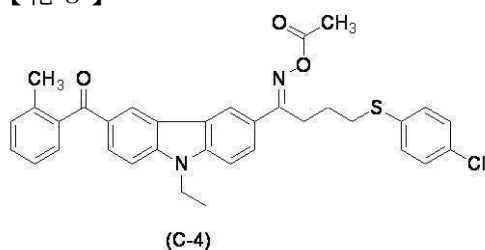
式 (3) における R、X、A、A r、及び、n は、前記式 (2) における R、X、A、A r、及び、n とそれぞれ同義であり、好ましい例も同様である。

【 0 0 5 3 】

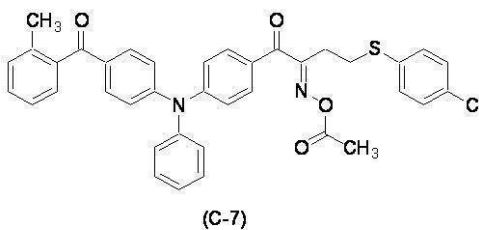
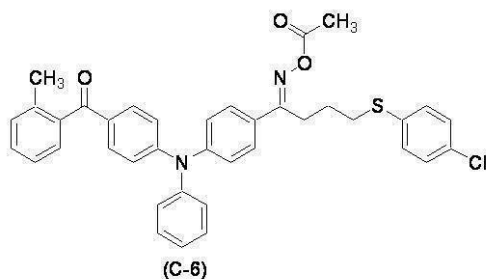
以下、好適に用いられるオキシム化合物の具体例 (C - 4) ~ (C - 1 3) を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

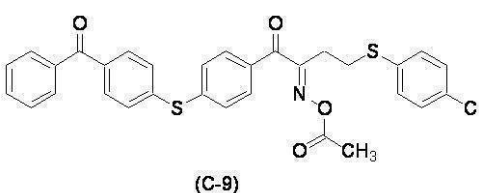
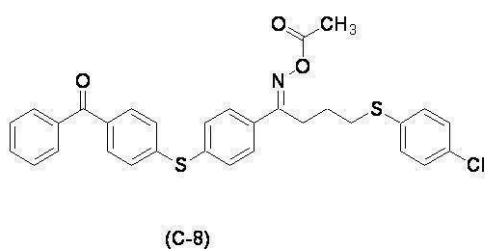
【化 8】



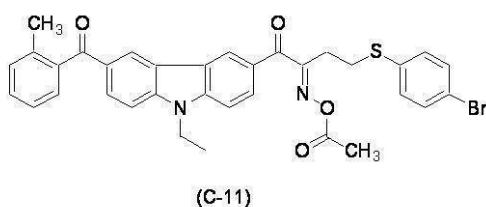
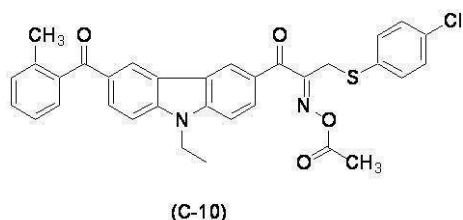
10



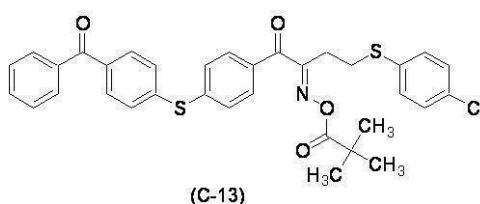
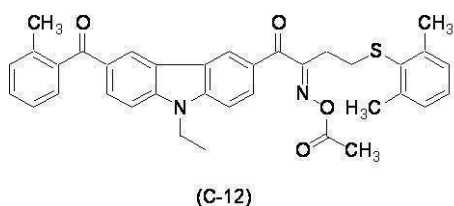
20



30



40



【0055】

オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであり、360nm～480nmの波長領域に吸収波長を有するものであることが好ましく、365nm及び455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

【0056】

オキシム化合物は、365nm又は405nmにおけるモル吸光係数が、感度の観点から、3,000～300,000であることが好ましく、5,000～300,000であることがより好ましく、10,000～200,000であることが特に好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製 Carry-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

【0057】

光重合開始剤としては、オキシム化合物、アセトフェノン系化合物、及び、アシルホスフィン化合物からなる群より選択される化合物が更に好ましい。より具体的には、例えば

50

、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤、及び、既述のオキシム系開始剤、更にオキシム系開始剤として、特開2001-233842号記載の化合物も用いることができる。

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

【0058】

重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0059】

〔2〕重合性化合物

本発明の重合性組成物は、重合性化合物を含有する。ここで用いられる重合性化合物としては、酸、ラジカル、及び、熱の少なくとも1種により反応する官能基（本明細書では、このような官能基を「重合性基」と称することがある）を分子内に有する化合物であればいずれを用いてもよく、好ましくは、分子内に複数の重合性基を有する多官能重合性化合物であることが好ましい。

本発明に好適に用いられる、酸、ラジカル、及び、熱の少なくともいずれかに反応する重合性の官能基を有する重合性化合物としては、不飽和エステル官能基、不飽和アミド基、ビニルエーテル基、アリル基等のエチレン性不飽和基を有するエチレン性不飽和基含有化合物；メチロール化合物、ビスマレイミド化合物、ベンゾシクロブテン化合物、ビスアリルナジイミド化合物、及びベンゾオキサジン化合物などが挙げられる。

【0060】

本発明に好ましく用いることができる重合性化合物としては、一般的なラジカル重合性化合物が挙げられ、当該産業分野においてエチレン性不飽和二重結合を有する化合物として広く知られる化合物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。

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）、そのエステル類、アミド類、及びこれらの共重合体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。

特に、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルは、露光部において高い疎水性を発現できるので、アルカリ現像によって所望の形状を有するパターンを形成しやすく、また、耐久性の高いパターンが得られる点で好ましい（特に、ソルダーレジストで覆われる金属配線の配線密度が高い場合など、ソルダーレジストに対してより厳しい耐久性が求められる場合、上記効果は顕著である）。

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

【0061】

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

10

20

30

40

50

ルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0062】

不飽和カルボン酸エステルとしては、メタクリル酸エステルが好ましく、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等、及びこれらのEO変性体、PO変性体が挙げられる。

10

【0063】

また、不飽和カルボン酸エステルとしては、イタコン酸エステルも好ましく、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

20

【0064】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビ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、ポリエステルアクリレートオリゴマー、等がある。また、これらの化合物のEO変性体、又は、PO変性体も挙げられる。

30

40

【0065】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

50

。

【0066】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス－アクリルアミド、メチレンビス－メタクリルアミド、1，6－ヘキサメチレンビス－アクリルアミド、1，6－ヘキサメチレンビス－メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げるができる。

【0067】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(E)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0068】



〔ただし、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、H又は CH_3 を示す。〕

【0069】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた重合性組成物を得ることができる。

【0070】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0071】

本発明において、ラジカル重合性化合物を添加する場合、硬化感度の観点から、2個以上のエチレン性不飽和結合を含有する多官能重合性化合物を用いることが好ましく、3個以上の含有することが更に好ましい。中でも(メタ)アクリル酸エステル構造を2個以上含有することが好ましく、3個以上含有することがより好ましく、4個以上含有することが最も好ましい。

また、硬化感度、及び、未露光部の現像性の観点からは、EO変性体を含有する化合物が好ましく、硬化感度、及び、露光部強度の観点からは、ウレタン結合を含む化合物も好ましく用いられる。更に、パターン形成時の現像性の観点からは、酸基を有する化合物が好ましく用いられる。

【0072】

以上の観点より、本発明におけ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、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメ

チロールエタントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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ヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビ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挙げられ、また、市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（以上、山陽国策パルプ社製）、DPHA-40H（日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（以上、共栄社製）が好ましい。

10

【0073】

なかでも、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、市販品としては、DPHA-40H（日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社製）がより好ましい。

また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるTO-1382などが挙げられる。

20

【0074】

その他、高耐熱性の重合性化合物として、例えば、ベンゾシクロブテン（BCB）、ビスアリルナジイミド（BANI）、ベンゾオキサジン、メラミン及びその類縁体などが挙げられる。

【0075】

また、重合性化合物は2種以上を使用することが可能である。

重合性化合物の含有量は、本発明の重合性組成物の全固形分質量に対して、3質量%以上80質量%以下であることが好ましく、5質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

30

なお、重合性化合物は、アルカリ可溶性バインダーと異なっているとしても、同一であっても良い。

より具体的には、重合性化合物がポリマーである場合、重合性化合物が、後に詳述するアルカリ可溶性バインダーと同一であっても良い（すなわち、重合性化合物とアルカリ可溶性バインダーとが同一成分であっても良い）。この形態における、重合性化合物の含有量は、本発明の重合性組成物の全固形分質量に対して、3質量%以上80質量%以下であることが好ましく、5質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。

【0076】

[3] タングステン化合物

40

本発明の重合性組成物は、タングステン化合物（タングステンを含有する化合物）を含有する。

タングステン化合物は、赤外線（波長が約800～1200nmの光）に対しては吸収が高く（すなわち、赤外線に対する遮光性（遮蔽性）が高く）、可視光に対しては吸収が低い赤外線遮蔽材である。よって、本発明の重合性組成物によれば、タングステン化合物を含有することにより、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高いパターンを形成できる。

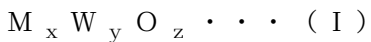
また、タングステン化合物は、画像形成に用いられる、高圧水銀灯、KrF、ArFなどの露光に用いられる可視域より短波の光に対しても吸収が小さい。よって、このようなタングステン化合物が、重合開始剤、重合性化合物及びアルカリ可溶性バインダーと組み

50

合わされることにより、優れたパターンが得られる。

【0077】

タングステン化合物としては、酸化タングステン系化合物、ホウ化タングステン系化合物、硫化タングステン系化合物などを挙げることができ、下記一般式（I）で表される酸化タングステン系化合物ことがより好ましい。



Mは金属、Wはタングステン、Oは酸素を表す。

$$0.001 \leq x/y \leq 1.1$$

$$2.2 \leq z/y \leq 3.0$$

【0078】

Mの金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Biが挙げられるが、アルカリ金属であることが好ましい。Mの金属は1種でも2種以上でも良い。

【0079】

Mはアルカリ金属であることが好ましく、Rb又はCsであることが好ましく、Csであることがより好ましい。

【0080】

x/y が0.001以上であることにより、赤外線を十分に遮蔽することができ、1.1以下であることにより、タングステン化合物中に不純物相が生成されることをより確実に回避することができる。

z/y が2.2以上であることにより、材料としての化学的安定性をより向上させることができ、3.0以下であることにより赤外線を十分に遮蔽することができる。

【0081】

上記一般式（I）で表される酸化タングステン系化合物の具体例としては、 $Cs_{0.3}WO_3$ 、 $Rb_{0.3}WO_3$ 、 $K_{0.3}WO_3$ 、 $Ba_{0.3}WO_3$ などを挙げることができ、 $Cs_{0.3}WO_3$ 又は $Rb_{0.3}WO_3$ であることが好ましく、 $Cs_{0.3}WO_3$ であることが更に好ましい。

【0082】

タングステン化合物は微粒子であることが好ましい。タングステン微粒子の平均粒子径は、800nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることが更に好ましい。平均粒子径がこのような範囲であることにより、タングステン微粒子が光散乱によって可視光を遮断しにくくなることから、可視光領域における透光性をより確実にすることができる。光散乱を回避する観点からは、平均粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、タングステン微粒子の平均粒子径は、通常、1nm以上である。

【0083】

タングステン化合物の含有量は、本発明の重合性組成物の全固形分質量に対して、3質量%以上20質量%以下であることが好ましく、5質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

また、タングステン化合物は2種以上を使用することが可能である。

【0084】

タングステン化合物は市販品として入手可能であるが、タングステン化合物が、例えば酸化タングステン系化合物である場合、酸化タングステン系化合物は、タングステン化合物を不活性ガス雰囲気若しくは還元性ガス雰囲気中で熱処理する方法により得ることができる（特許4096205号参照）。

また、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-02など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。

【0085】

〔４〕 アルカリ可溶性バインダー

本発明の重合性組成物は、アルカリ可溶性バインダー（アルカリ可溶性樹脂）を含有する。これにより、重合性組成物から得られる膜にパターン形成をするべく、露光を行った場合、未露光部をアルカリ現像液で除去することができ、アルカリ現像によって優れたパターンを形成できる。

【００８６】

前記アルカリ可溶性バインダーとしては、アルカリ可溶性であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、（メタ）アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアミド、ポリエステルなどを挙げることができ、（メタ）アクリル系樹脂、又は、ウレタン系樹脂であることが好ましい。

中でも、アルカリ可溶性バインダーは、サーマルサイクルテスト耐性（ＴＣＴ耐性）を更に向上できるという観点から、ウレタン系樹脂であることがより好ましい。

アルカリ可溶性バインダーは、酸基を有することが好ましい。

前記酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等があげられるが、原料入手の点からカルボン酸基が好ましい。

【００８７】

酸基を有するアルカリ可溶性バインダーは、特に限定されないが、モノマー成分として、酸基を有する重合性化合物を用いて得られた重合体であることが好ましく、酸価の調節の観点から、酸基を有する重合性化合物と、酸基を有さない重合性化合物とを共重合することによって得られた共重合体であることがより好ましい。

【００８８】

酸基を有する重合性化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、ｐ－カルボキシルスチレン等が挙げられ、これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、ｐ－カルボキシルスチレンが好ましい。これらは、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００８９】

酸基を有さない重合性化合物としては、特に制限はないが、例えば、（メタ）アクリル酸エステル（アルキルエステル、アリールエステル、アラルキルエステルなど）を好適に挙げることができる。

（メタ）アクリル酸エステルのアルキルエステル部位におけるアルキル基は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、炭素数１～１０のアルキル基であることが好ましく、炭素数１～６のアルキル基であることがより好ましい。

（メタ）アクリル酸エステルのアリールエステル部位におけるアリール基は、炭素数６～１４のアリール基であることが好ましく、炭素数６～１０のアリール基であることがより好ましい。

（メタ）アクリル酸エステルのアラルキルエステル部位におけるアラルキル基は、炭素数７～２０のアラルキル基であることが好ましく、炭素数７～１２のアラルキル基であることがより好ましい。

【００９０】

酸基を有する重合性化合物に対応するモノマーと酸基を有さない重合性化合物に対応するモノマーとのモル比は、通常、１：９９～９９：１であり、３０：７０～９９：１であることが好ましく、５０：５０～９９：１であることがより好ましい。

前記酸基のアルカリ可溶性バインダーにおける含有量は、特に制限はないが、０．５ｍeq／g～４．０ｍeq／gであることが好ましく、０．５ｍeq／g～３．０ｍeq／gであることがより好ましい。前記含有量が、０．５ｍeq／g以上であることによりアルカリ現像性が十分に得られ、優れたパターンをより確実に得ることができる。前記含有量が４．０ｍeq／g以下であることにより、永久パターンの強度が損なわれる虞れを確実に回避できる。

10

20

30

40

50

【0091】

アルカリ可溶性バインダーは、更に架橋性基を有することが好ましく、これにより、特に露光部の硬化性と未露光部のアルカリ現像性の双方を向上させることができ、また、耐久性の高いパターンが得られる点で好ましい（特に、ソルダーレジストで覆われる金属配線の配線密度が高い場合など、ソルダーレジストに対してより厳しい耐久性が求められる場合、上記効果は顕著である）。ここで架橋性基とは、重合性組成物から得られた感光性層を露光又は加熱した際に感光層中で起こる重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましい。エチレン性不飽和結合基としては、スチリル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基が好ましく、露光前の架橋性基の安定性と、永久パターンの強度との両立の観点からは、（メタ）アクリロイル基であることがより好ましい。

10

【0092】

アルカリ可溶性バインダーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカル又は重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接に又は重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。又は、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。

20

【0093】

アルカリ可溶性バインダー中の架橋性基の含有量は、特に制限はないが、 $0.5\text{ meq/g} \sim 3.0\text{ meq/g}$ が好ましく、 $1.0\text{ meq/g} \sim 3.0\text{ meq/g}$ がより好ましく、 $1.5\text{ meq/g} \sim 2.8\text{ meq/g}$ が特に好ましい。前記含有量が 0.5 meq/g 以上であることにより、硬化反応量が充分であり、高い感度が得られ、 3.0 meq/g 以下であることにより、重合性組成物の保存安定性を高くすることができる。

ここで、前記含有量（ meq/g ）は、例えば、ヨウ素価滴定により測定することができる。

架橋性基を有するアルカリ可溶性バインダーは、特開 2003-262958 号公報に詳細に記載され、ここに記載の化合物を本発明にも使用することができる。

30

これら架橋性基を含有するアルカリ可溶性バインダーは、酸基と架橋性基とを有するアルカリ可溶性バインダーであることが好ましく、その代表例を下記に示す。

（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）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。

40

上記のうち、特に（１）及び（２）の樹脂が好ましい。

【0094】

また、酸基と架橋性基とを有するアルカリ可溶性バインダーとしては、酸性基とエチレン性不飽和結合とを側鎖に有し、かつ、ビスフェノール A 型骨格、及びビスフェノール F 型骨格を有する高分子化合物や、酸性基とエチレン性不飽和結合とを有するノボラック樹脂や、レゾール樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、特開平 11-240930 号公報段落番号〔0008〕～〔0027〕に記載される手法により得ることができる。

【0095】

上記したように、アルカリ可溶性バインダーとしては、（メタ）アクリル系樹脂又はウ

50

レタン系樹脂であることが好ましく、「(メタ)アクリル系樹脂」は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(アルキルエステル、アリールエステル、アラルキルエステル、など)、(メタ)アクリルアミド、及び(メタ)アクリルアミド誘導体などの(メタ)アクリル酸誘導体を重合成分として有する共重合体であることが好ましい。「ウレタン系樹脂」は、イソシアネート基を2つ以上有する化合物とヒドロキシル基を2つ以上有する化合物の縮合反応により生成されるポリマーであることが好ましい。

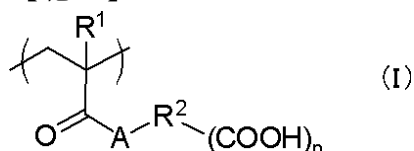
【0096】

(メタ)アクリル系樹脂の好適な一例としては、酸基を含有する繰返し単位を有する共重合体が挙げられる。酸基としては、上記したものを好適に挙げることができる。酸基を含有する繰返し単位としては、(メタ)アクリル酸由来の繰返し単位や下記一般式(I)で表されるものが好ましく用いられる。

10

【0097】

【化9】



【0098】

(一般式(I)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は単結合又は $n+1$ 個の連結基を表す。Aは酸素原子又は $-NR^3-$ を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数1~10の1個の炭化水素基を表す。 n は1~5の整数を表す。)

20

【0099】

一般式(I)における R^2 で表される連結基は、水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子からなる群から選択される1種以上の原子から構成されることが好ましく、 R^2 で表される連結基を構成する原子の原子数は好ましくは1~80である。具体的には、アルキレン基、アリーレン基などが挙げられ、これらの2個の基がアミド結合や、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合の何れかで複数連結された構造を有していてもよい。 R^2 としては、単結合、アルキレン基、又は、アルキレン基がアミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合及びエステル結合の少なくともいずれかによって複数連結された構造であることが好ましい。

30

アルキレン基の炭素数は1~5であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。

アリーレン基の炭素数は6~14であることが好ましく、6~10であることがより好ましい。

アルキレン基及びアリーレン基は、更に、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、水素原子を除く1個の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

40

【0100】

R^3 の炭化水素基は、炭素数が1~10であることが好ましく、1~5であることがより好ましく、1~3であることが更に好ましい。

R^3 は、水素原子又はメチル基であることが最も好ましい。

n は1~3であることが好ましく、1又は2であることが特に好ましく、1であることが最も好ましい。

【0101】

(メタ)アクリル系樹脂の全繰返し単位成分に占める酸基を有する繰返し単位の割合(モル%)は、現像性の観点から、10~90%が好ましい。現像性と、永久パターン

50

の強度の両立を考慮すると、50～85%がより好ましく、60～80%が特に好ましい。

【0102】

(メタ)アクリル系樹脂は、上記したように、更に架橋性基を有することが好ましく、架橋性基の具体例、及び、その含有量は前記したものと同様である。

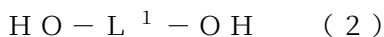
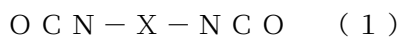
【0103】

本発明に用いられる(メタ)アクリル系重合体は、上記酸基を有する重合単位、架橋性基を有する重合単位の他に、(メタ)アクリル酸アルキル又はアラルキルエステルの重合単位、(メタ)アクリルアミド又はその誘導体の重合単位、 α -ヒドロキシメチルアクリレートの重合単位、スチレン誘導体の重合単位を有していてもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～8の前述の置換基を有するアルキル基であり、メチル基がより好ましい。(メタ)アクリル酸アラルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。(メタ)アクリルアミド誘導体としては、N-イソプロピルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-(4-メトキシカルボニルフェニル)メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、モルホリノアクリルアミド等が挙げられる。 α -ヒドロキシメチルアクリレートとしては、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。スチレン誘導体としては、スチレン、4-tertブチルスチレン等が挙げられる。

【0104】

「ウレタン系樹脂」は、下記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも1種と、一般式(2)で表されるジオール化合物の少なくとも1種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするウレタン系樹脂であることが好ましい。

【0105】



【0106】

一般式(1)及び(2)中、X、 L^1 は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。

【0107】

上記一般式(2)で表されるジオール化合物の少なくとも1種は、酸基を有していることが好ましい。これにより、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、酸基が導入され、アルカリ可溶性のウレタン系樹脂を好適に製造することができる。かかる方法によれば、ウレタン系樹脂の反応生成後に所望の側鎖に酸基を置換、導入するよりも、容易に、アルカリ可溶性のウレタン系樹脂を製造することができる。

【0108】

また、上記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物、及び、上記一般式(2)で表されるジオール化合物の少なくとも一方の化合物のうち、少なくとも1種は、架橋性基を有していることが好ましい。架橋性基としては、上記したものを挙げることができる。これにより、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、架橋性基が導入され、アルカリ可溶性のウレタン系樹脂を好適に製造することができる。かかる方法によれば、ウレタン系樹脂の反応生成後に所望の側鎖に架橋性基を置換、導入するよりも、容易に、架橋性基を有するウレタン系樹脂を製造することができる。

【0109】

(1)ジイソシアネート化合物

一般式(1)中、Xは、2価の脂肪族基、芳香族炭化水素基又はそれらを組み合わせた基であることが好ましく、炭素数は1～20であることが好ましく、1～15であることがより好ましい。2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基は、更に、イソシアネート基と反応しない置換基を有していてもよい。

【0110】

上記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物としては、具体的には以下に示す

ものが含まれる。

すなわち、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの二量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）ジイソシアネート、1, 3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；等が挙げられる。

10

【0111】

一般式（1）で表されるジイソシアネート化合物が架橋性基を有する場合、そのようなジイソシアネート化合物としては、例えば、トリイソシアネート化合物と、架橋性基（例えば、エチレン不飽和結合基）を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させて得られる生成物がある。トリイソシアネート化合物、架橋性基を有する単官能のアルコール、及び、単官能のアミン化合物の具体例としては、特許4401262号の段落〔0034〕、〔0035〕、〔0037〕～〔0040〕に記載のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

架橋性基を有するジイソシアネート化合物の具体例としては、特許4401262号の段落〔0042〕～〔0049〕に記載のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0112】

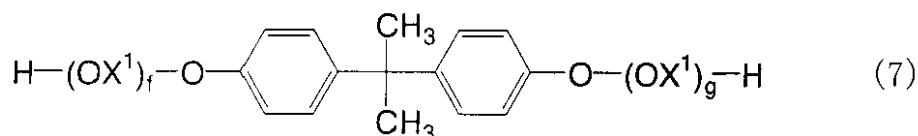
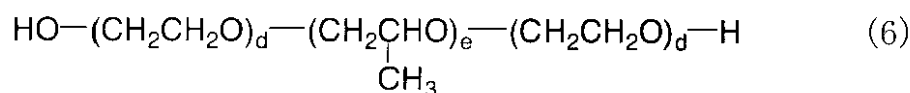
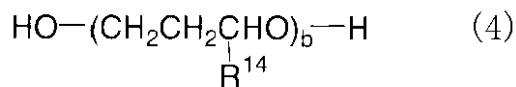
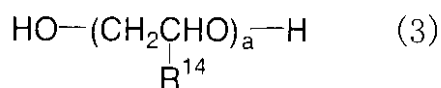
（2）ジオール化合物

上記一般式（2）で表されるジオール化合物としては、広くは、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物等が挙げられる。ポリエーテルジオール化合物としては、下記式（3）、（4）、（5）、（6）、（7）で表される化合物、及び、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体が挙げられる。

30

【0113】

【化 1 0】



【0 1 1 4】

式(3)～(7)中、 R^{14} は水素原子又はメチル基を表し、 X^1 は、以下の基を表す。また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g はそれぞれ2以上の整数を表し、好ましくは2～100の整数である。2つの d は同じであっても、異なってもよい。また、2つの X^1 は同じであっても異なってもよい。

【0 1 1 5】

【化 1 1】



【0 1 1 6】

上記式(3)、(4)で表されるポリエテルジオール化合物としては具体的には以下に示すものが挙げられる。すなわち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジ-1, 2-プロピレングリコール、トリ-1, 2-プロピレングリコール、テトラ-1, 2-プロピレングリコール、ヘキサ-1, 2-プロピレングリコール、ジ-1, 3-プロピレングリコール、トリ-1, 3-プロピレングリコール、テトラ-1, 3-プロピレングリコール、ジ-1, 3-ブチレングリコール、トリ-1, 3-ブチレングリコール、ヘキサ-1, 3-ブチレングリコール、重量平均分子量1000のポリエチレングリコール、重量平均分子量1500のポリエチレングリコール、重量平均分子量2000のポリエチレングリコール、重量平均分子量3000のポリエチレングリコール、重量平均分子量7500のポリエチレングリコール、重量平均分子量400のポリプロピレングリコール、重量平均分子量700のポリプロピレングリコール、重量平均分子量1000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量2000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量3000のポリプロピレングリコール、重量平均分子量4000のポリプロピレングリコール等である。

【0117】

上記式（5）で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）PTMG650、PTMG1000、PTMG2000、PTMG3000等である。

【0118】

上記式（6）で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）ニューポールPE-61、ニューポールPE-62、ニューポールPE-64、ニューポールPE-68、ニューポールPE-71、ニューポールPE-74、ニューポールPE-75、ニューポールPE-78、ニューポールPE-108、ニューポールPE-128、ニューポールPE-61等である。

10

【0119】

上記式（7）で表されるポリエーテルジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）ニューポールBPE-20、ニューポールBPE-20F、ニューポールBPE-20NK、ニューポールBPE-20T、ニューポールBPE-20G、ニューポールBPE-40、ニューポールBPE-60、ニューポールBPE-100、ニューポールBPE-180、ニューポールBPE-2P、ニューポールBPE-23P、ニューポールBPE-3P、ニューポールBPE-5P等である。

【0120】

20

末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

すなわち、三洋化成工業（株）製、（商品名）ニューポール50HB-100、ニューポール50HB-260、ニューポール50HB-400、ニューポール50HB-660、ニューポール50HB-2000、ニューポール50HB-5100等である。

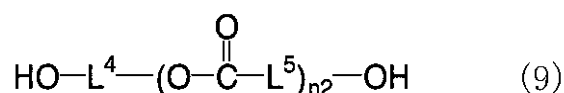
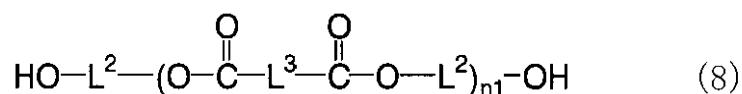
【0121】

ポリエステルジオール化合物としては、式（8）、（9）で表される化合物が挙げられる。

【0122】

【化12】

30



【0123】

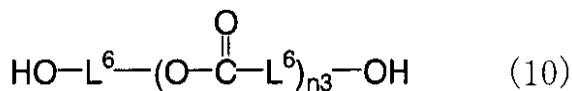
40

式（8）、（9）中、 L^2 、 L^3 及び L^4 は、2 価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、 L^5 は2 価の脂肪族炭化水素基を表す。 L^2 、 L^3 及び L^5 はそれぞれ同一でも異なってもよい。好ましくは、 $\text{L}^2 \sim \text{L}^4$ は、それぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表し、 L^5 はアルキレン基を表す。また $\text{L}^2 \sim \text{L}^5$ 中にはイソシアネート基と反応しない他の結合や官能基、例えばエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、シアノ基、オレフィン結合、ウレタン結合、アミド基、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ2 以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を表す。

ポリカーボネートジオール化合物としては、式（10）で表される化合物がある。

【0124】

【化 1 3】



【0 1 2 5】

式(10)中、 L^6 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。好ましくは、 L^6 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表す。また L^6 中にはイソシアネート基と反応しない他の結合又は官能基、例えばエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、シアノ基、オレフィン結合、ウレタン結合、アミド結合、ウレイド基又はハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n3$ は2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を表す。

10

【0 1 2 6】

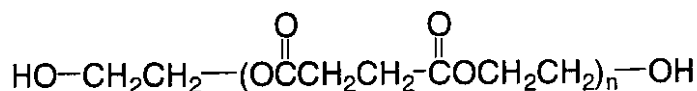
上記式(8)、(9)又は(10)で表されるジオール化合物としては具体的には以下に示す(例示化合物No. 1)～(例示化合物No. 18)が含まれる。具体例中の n は2以上の整数を表す。

【0 1 2 7】

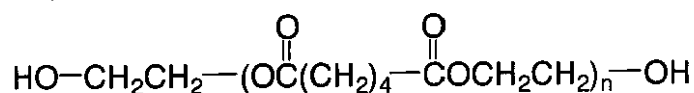
【化 1 4】

20

(No. 1)

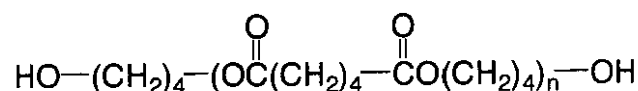


(No. 2)

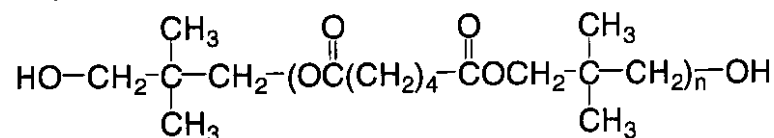


30

(No. 3)

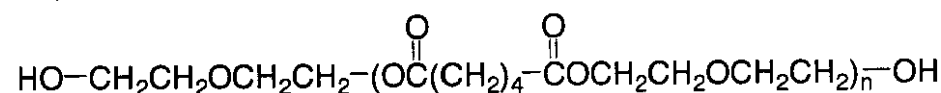


(No. 4)



40

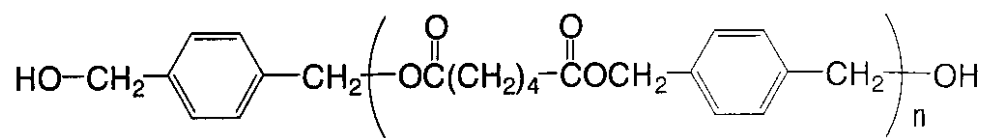
(No. 5)



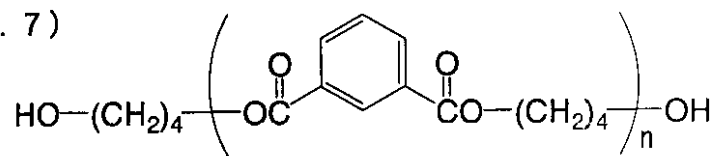
【0 1 2 8】

【化 1 5】

(No. 6)

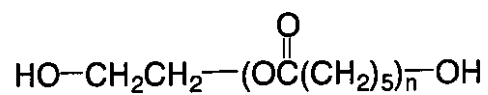


(No. 7)



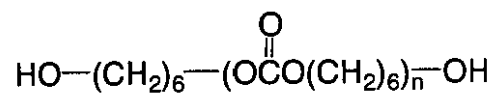
10

(No. 8)

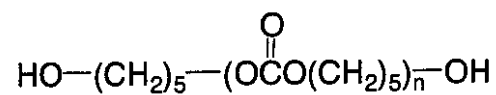


20

(No. 9)

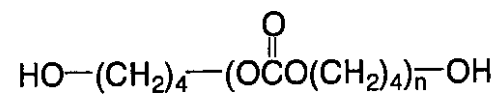


(No. 1 0)

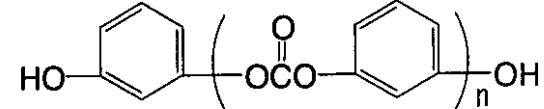


30

(No. 1 1)



(No. 1 2)

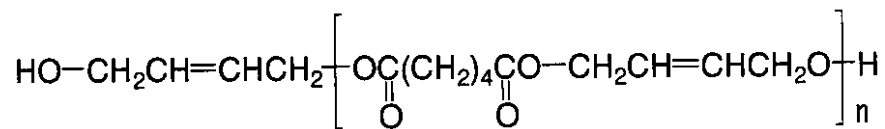


40

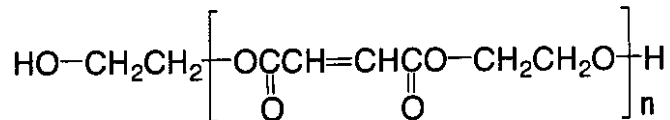
【 0 1 2 9 】

【化 1 6】

(No. 1 3)

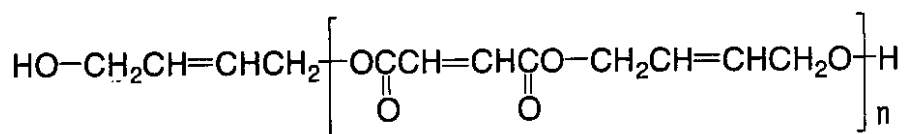


(No. 1 4)



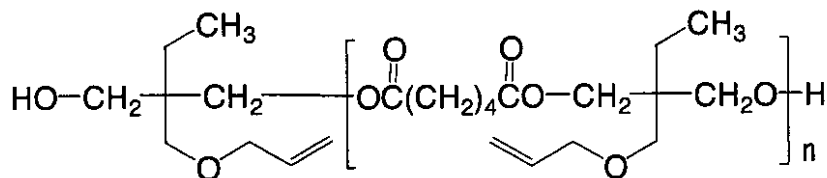
10

(No. 1 5)

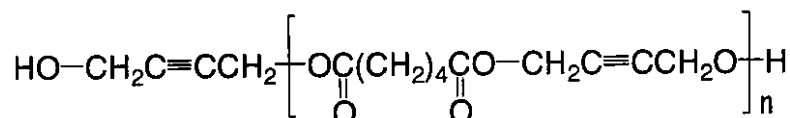


(No. 1 6)

20

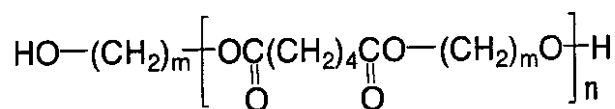


(No. 1 7)



30

(No. 1 8)



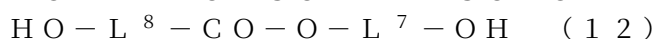
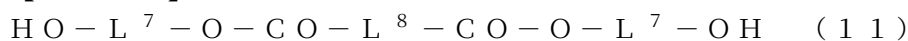
$$m = 2, 4$$

【 0 1 3 0 】

40

また、ウレタン系樹脂の合成には、上記ジオール化合物の他に、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物を併用することもできる。このようなジオール化合物としては、例えば、以下に示すものが含まれる。

【 0 1 3 1 】



【 0 1 3 2 】

式 (11)、(12) 中、 L^7 、 L^8 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、2 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。必要に応じ、 L^7 、 L^8 中にイソシアネート基と反応しない他の結合又は官能基、例えば、カルボニル基、エステル結

50

合、ウレタン結合、アミド結合、ウレイド基などを有していてもよい。なお L^7 、 L^8 で環を形成してもよい。

2 価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基は、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のハロゲン原子などを挙げることができる。

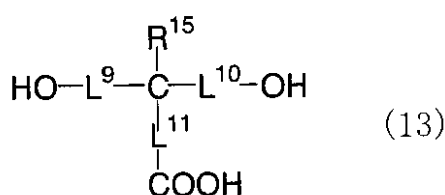
【0133】

また、ジオール化合物の少なくとも 1 種は、上記イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物として、酸基を有するジオール化合物であることが好ましい。酸基の具体例としては、前述したものを挙げるができるが、カルボン酸基であることが好ましい。カルボン酸基を有するジオール化合物としては、例えば、以下の式 (13) ~ (15) に示すものが含まれる。

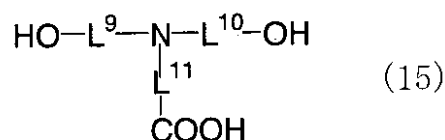
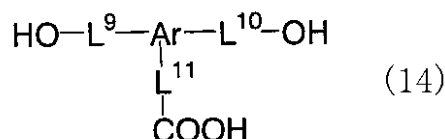
10

【0134】

【化17】



20



30

【0135】

式 (13) ~ (15) 中、 R^{15} は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表し、好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基、炭素数 6 ~ 15 個のアリアル基を表す。

アルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリーロキシ基は、置換基を有してもよく、そのような置換基としては、例えば、シアノ基、ニトロ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のハロゲン原子、 $-CONH_2$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-OR^{16}$ 、 $-NHCONHR^{16}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-OCONHR^{16}$ (ここで、 R^{16} は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基を表す。) などを挙げるができる。

40

L^9 、 L^{10} 、 L^{11} はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、2 価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数 1 ~ 20 個のアルキレン基、炭素数 6 ~ 15 個のアリーレン基、更に好ましくは炭素数 1 ~ 8 個のアルキレン基を表す。

2 価の脂肪族又は芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などを挙げるができる。

また必要に応じ、 $L^9 \sim L^{11}$ 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基などを含む基を有して

50

いてもよい。なお R^{15} 、 L^7 、 L^8 、 L^9 のうちの 2 又は 3 個で環を形成してもよい。

Ar は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を表し、好ましくは炭素数 6 ～ 15 個の芳香族基を表す。

【0136】

上記式 (13) ～ (15) で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、 N , N -ジヒドロキシエチルグリシン、 N , N -ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミド等である。

10

【0137】

このようなカルボキシル基の存在により、ポリウレタン樹脂に水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できるため好ましい。

カルボキシル基を $0.5 \text{ meq/g} \sim 4.0 \text{ meq/g}$ で、より好ましくは $1.0 \text{ meq/g} \sim 3.0 \text{ meq/g}$ で有するポリウレタン樹脂が、本発明のバインダーポリマーとして特に好ましい。

【0138】

一般式 (2) で表されるジオール化合物が架橋性基を有する場合、ポリウレタン樹脂製造の原料として、不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好適である。そのようなジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。架橋性基を有するジオール化合物の具体例としては、特許 4401262 号の段落 [0057] ～ [0066] に記載のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

なお、上記化合物 No. 13 ～ 17 の化合物は、上記式 (8)、(9) 又は (10) で表されるジオール化合物に相当するとともに、架橋性基を有するジオール化合物でもある。

30

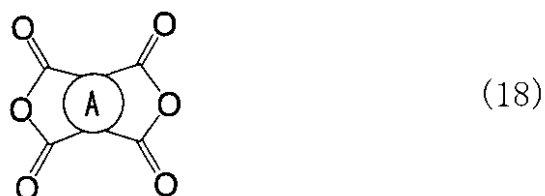
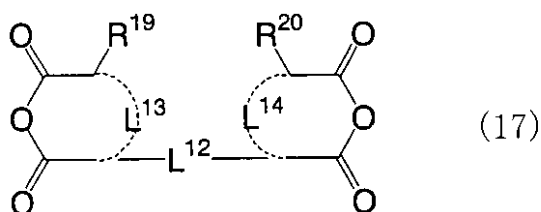
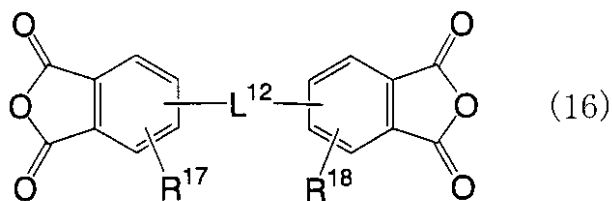
架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）を 0.5 meq/g 以上、より好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ で有するポリウレタン樹脂が、本発明のバインダーポリマーとして特に好ましい。

【0139】

また、ウレタン系樹脂の合成には、上記ジオールの他に、下記の式 (16) ～ (18) で表されるテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物を併用することもできる。

【0140】

【化 18】



【0141】

式(16)～(18)中、 L^{12} は、単結合、置換基(例えばアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲン、エステル、アミドの各基が好ましい。)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表し、好ましくは単結合、炭素数1～15個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $S-$ を表す。

30

二価の脂肪族又は芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、エステル結合を含有する基(例えば、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基など)、アミド基などを挙げることができる。

R^{17} 、 R^{18} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はハロゲン基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～15個のアリール基、炭素数1～8個のアルコキシ基又はハロゲン基を表す。

また L^{12} 、 R^{17} 、 R^{18} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

40

【0142】

R^{19} 、 R^{20} は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はハロゲン基を表し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル、又は炭素数6～15個のアリール基を表す。

また L^{12} 、 R^{19} 、 R^{20} のうちの2つが結合して環を形成してもよい。

L^{13} 、 L^{14} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、又は二価の脂肪族炭化水素基を表し、好ましくは単結合、二重結合、又はメチレン基を表す。 A は単核又は多核の芳香環を表す。好ましくは炭素数6～18個の芳香環を表す。

【0143】

上記式(16)、(17)又は(18)で表される化合物としては、具体的には以下に

50

示すものが含まれる。すなわち、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4, 4'-[3, 3'-(アルキルホスホリルジフェニレン)-ビス(イミノカルボニル)]ジフタル酸二無水物、

【0144】

ヒドロキノンジアセテートとトリメット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物；5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセシ-1, 2-ジカルボン酸無水物（大日本インキ化学工業（株）製、エピクロンB-4400）、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0145】

これらのテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環された化合物をポリウレタン樹脂中に導入する方法としては、例えば以下の方法がある。a) テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させて得られたアルコール末端の化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させる方法。b) ジイソシアネート化合物をジオール化合物過剰の条件下で反応させ得られたアルコール末端のウレタン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法。

【0146】

またこのとき開環反応に使用されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。すなわち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキシサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキシサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-トリレンジカルバメート、2, 4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート等が挙げられる。

【0147】

以上、ウレタン系樹脂を説明したが、上記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を、非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用されるジイソシアネート及びジオール化合物のモル比($M_a : M_b$)は、1:1~1.2:1が好ましく、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成されることが好ましい。

【0148】

なお、ウレタン系樹脂は、ポリマー末端、主鎖に、架橋性基（例えば、不飽和基）を有するものも好適に使用される。ポリマー末端、主鎖に架橋性基を有することにより、更に

10

20

30

40

50

、重合性化合物とウレタン系樹脂との間、又はウレタン系樹脂間で架橋反応性が向上し、永久パターンの強度が増す。ここで、不飽和基としては、架橋反応の起こり易さから、炭素－炭素二重結合を有することが特に好ましい。

【0149】

ポリマー末端に架橋性基を導入する方法としては、以下に示す方法がある。すなわち、前述のポリウレタン樹脂合成の工程での、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、アルコール類又はアミン類等で処理する工程において、架橋性基を有するアルコール類又はアミン類等を用いればよい。このような化合物としては、具体的には、先に、架橋性基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物として挙げられた例示化合物と同様のものを挙げるができる。

なお、架橋性基は、導入量の制御が容易で導入量を増やすことができ、また、架橋反応効率が向上するといった観点から、ポリマー末端よりもポリマー側鎖に導入されることが好ましい。

【0150】

主鎖に架橋性基を導入する方法としては、主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物をポリウレタン樹脂の合成に用いる方法がある。主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物としては、具体的に以下の化合物を挙げるができる。すなわち、*c i s*－2－ブテン－1，4－ジオール、*t r a n s*－2－ブテン－1，4－ジオール、ポリブタジエンジオール等である。

【0151】

(メタ)アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂以外のアルカリ可溶性バインダーとしては、欧州特許993966、欧州特許1204000、特開2001-318463等に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーが、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。更にこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2，2－ビス－(4－ヒドロキシフェニル)－プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0152】

特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、及び〔アリル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0153】

本発明の重合性組成物に使用しうるバインダーポリマーの重量平均分子量としては、好ましくは3，000以上であり、更に好ましくは5，000～30万の範囲であり、最も好ましくは1万～3万、数平均分子量については好ましくは1，000以上であり、更に好ましくは2，000～25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量／数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1～1.0の範囲である。

これらのアルカリ可溶性バインダーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【0154】

アルカリ可溶性バインダーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、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、酢酸ブチル等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0155】

アルカリ可溶性バインダーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

アルカリ可溶性バインダーの含有量は、本発明の重合性組成物の全固形分質量に対して

、5質量%～80質量%が好ましく、30質量%～60質量%がより好ましい。前記含有量が上記範囲において露光感度が良好で、加工時間が短時間で済み、かつ、良好なTCT耐性が得られる。

【0156】

[5] タングステン化合物以外の赤外線遮蔽材

本発明の重合性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、タングステン化合物以外の赤外線遮蔽材（以下、「その他の赤外線遮蔽材」とも言う）を含有してもよい。その他の赤外線遮蔽材としては、800～1200nmに吸収を有する化合物であり、かつ、露光に用いられる光の透過性が良好であることが好ましく、そのような観点から、その他の赤外線遮蔽材は、赤外線吸収染料、及び、赤外線吸収性無機顔料から選択されることが好ましい。

赤外線吸収染料としては、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、インモニウム色素、アミノウム色素、キノリウム色素、ピリリウム色素、Ni錯体色素などの金属錯体色素などが挙げられることができる。

赤外線遮蔽材として使用しうる色素は市販品としても入手可能であり、例えば、以下の市販色素が好適に挙げられる。

FEW Chemicals社製 S0345, S0389, S0450, S0253, S0322, S0585, S0402, S0337, S0391, S0094, S0325, S0260, S0229, S0447, S0378, S0306, S0484

American Dye Source, Inc. 製 ADS795WS, ADS805WS, ADS819WS, ADS820WS, ADS823WS, ADS830WS, ADS850WS, ADS845MC, ADS870MC, ADS880MC, ADS890MC, ADS920MC, ADS990MC, ADS805PI, ADSW805PP, ADS810CO, ADS813MT, ADS815EI, ADS816EI, ADS818HT, ADS819MT, ADS819MT, ADS821NH, ADS822MT, ADS838MT, ADS840MT, ADS905AM, ADS956BP, ADS1040P, ADS1040T, ADS1045P, ADS1040P, ADS1050P, ADS1065A, ADS1065P, ADS1100T, ADS1120F

【0157】

山本化成株式会社製 YKR-4010, YKR-3030, YKR-3070, MIR-327, MIR-371, SIR-159, PA-1005, MIR-369, MIR-379, SIR-128, PA-1006, YKR-2080, MIR-370, YKR-3040, YKR-3081, SIR-130, MIR-362, YKR-3080, SIR-132, PA-1001

林原生物化学研究所製 NK-123, NK-124, NK-1144, NK-2204, NK-2268, NK-3027, NKX-113, NKX-1199, NK-2674, NK-3508, NKX-114, NK-2545, NK-3555, NK-3509, NK-3519

【0158】

これら色素のなかでも、耐熱性の観点から、フタロシアニン色素及び金属錯体色素が好ましい。

これらの染料は、単独で使用してもよいが、800～1200nmにおける良好な遮光性を発現させる目的で、これらのうち目的に応じた2種以上を混合して使用してもよい。

【0159】

その他の赤外線遮光材として使用できる赤外線吸収性の無機顔料としては、例えば、亜鉛華、鉛白、リトポン、酸化チタン、酸化クロム、酸化鉄、沈降性硫酸バリウム及びバライト粉、鉛丹、酸化鉄赤、黄鉛、亜鉛黄（亜鉛黄1種、亜鉛黄2種）、ウルトラマリン青、プロシア青（フェロシアン化鉄カリ）、ジルコングレー、プラセオジムイエロー、クロムチタンイエロー、クロムグリーン、ピーコック、ビクトリアグリーン、紺青（プルシア

ンブルーとは無関係)、バナジウムジルコニウム青、クロム錫ピンク、陶試紅、サーモンピンク等が挙げられ、更に、黒色顔料として、Co、Cr、Cu、Mn、Ru、Fe、Ni、Sn、Ti及びAgからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属元素を含む金属酸化物、金属窒素物或いはそれらの混合物などを用いることができる。

黒色顔料としては、波長800-1200nmの赤外領域での遮蔽性が良好であることから、窒化チタンを含有する黒色顔料であるチタンブラックが好ましい。

チタンブラックは、公知の手法により得ることができ、また、市販品としては、例えば、石原産業株式会社製、赤穂化成株式会社製、株式会社ジェムコ社製、三菱マテリアル株式会社製、及び、三菱マテリアル電子化成株式会社製のチタンブラックを使用してもよい。

10

【0160】

チタンブラックとは、チタン原子を有する黒色粒子を指す。好ましくは低次酸化チタンや酸窒化チタン等である。チタンブラック粒子としては、分散性向上、凝集性抑制などの目的で、必要に応じ、表面を修飾した粒子を用いてもよい。

表面修飾法としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、及び、酸化ジルコニウムから選択される1種以上により表面を被覆する方法が挙げられ、また、特開2007-302836号公報の段落番号〔0010〕～〔0027〕に示されるような撥水性物質により表面処理してもよい。

【0161】

チタンブラックの製造方法としては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気中で加熱し還元する方法(特開昭49-5432号公報)、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを、水素を含む還元雰囲気中で還元する方法(特開昭57-205322号公報)、二酸化チタン又は水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報)、二酸化チタン又は水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法(特開昭61-201610号公報)などがあるが、これらに限定されるものではない。

20

【0162】

チタンブラックの粒子の粒子径は特に制限は無いが、分散性、着色性の観点から、3-2000nmであることが好ましく、更に好ましくは10-500nmである。

30

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、BET法にて測定した値が通常5-150m²/g程度、特に20-100m²/g程度であることが好ましい。

【0163】

その他の赤外線遮蔽材として用いられる無機顔料の粒径は、平均粒径が3nmから0.01mmであることが好ましく、分散性、遮光性、経時での沈降性の観点から平均粒径が10nm-1μmであることが好ましい。

【0164】

重合性組成物は、その他の赤外線遮蔽材を含有してもしなくても良いが、含有する場合、その他の赤外線遮蔽材の含有量は、タングステン化合物の質量に対して、5質量%以上75質量%以下であることが好ましく、10質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。

40

【0165】

〔6〕分散剤

本発明において、タングステン化合物が特にタングステン微粒子である場合、タングステン化合物の重合性組成物中での分散性、分散安定性向上を目的として、公知の分散剤により分散して用いてもよい。

【0166】

本発明に用いる分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエ

50

ステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物」、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン等の界面活性剤等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

【0167】

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

【0168】

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

【0169】

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

【0170】

表面へのアンカー部位を有するブロック型高分子としては、特開2003-49110号公報、特開2009-52010号公報等に記載のブロック型高分子が好ましい。

【0171】

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

そのような具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合

10

20

30

40

50

物)、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ト)、5010(ポリエステルアミド)、5765(高分子量ポリカルボン酸塩)、6220(脂肪酸ポリエステル)、6745(フタロシアニン誘導体)」、味の素ファンテック社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレントG-710(ウレタンオリゴマー)」、「ポリフローNo.50E、No.300(アクリル系共重合体)」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150(脂肪族多価カルボン酸)、#7004(ポリエーテルエステル)、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N(ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物)、MS、C、SN-B(芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物)」、「ホモゲノールL-18(高分子ポリカルボン酸)」、「エマルゲン920、930、935、985(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)」、「アセタミン86(ステアリルアミンアセテート)」、日本ルーブリゾール(株)製「ソルスパス5000(フタロシアニン誘導体)、13240(ポリエステルアミン)、3000、17000、27000(末端部に機能部を有する高分子)、24000、28000、32000、38500(グラフト型高分子)」、日光ケミカル者製「ニッコールT106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-1EX(ポリオキシエチレンモノステアレート)」、川研ファインケミカル(株)製ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業(株)製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商(株)製「W001:カチオン系界面活性剤」、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「W004、W005、W017」等のアニオン系界面活性剤、森下産業(株)製「EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450」、サンノブコ(株)製「ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100」等の高分子分散剤、(株)ADEKA製「アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、及び三洋化成(株)製「イオネット(商品名)S-20」等が挙げられる。

【0172】

これらの分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、本発明の分散剤は、前記赤外線遮蔽材表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子と伴に、アルカリ可溶性樹脂と併用して用いても良い。アルカリ可溶性樹脂としては、(メタ)アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を変性した樹脂が挙げられるが、特に(メタ)アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマー共重合体、特開2004-300204号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平7-319161号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。

分散性、現像性、沈降性の観点から、好ましくは、特開2010-106268号公報に記載の以下に示す樹脂が好ましく、特に、分散性の観点から、側鎖にポリエステル鎖を有する高分子分散剤が好ましく、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。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、pKaが6以下の酸基が好まし

10

20

30

40

50

く、特にカルボン酸、スルホン酸、リン酸が好ましい。

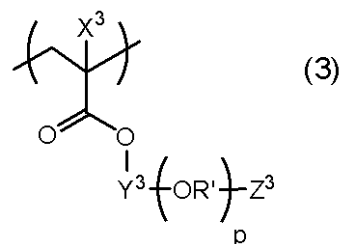
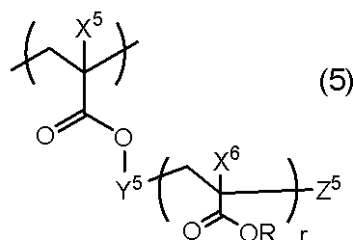
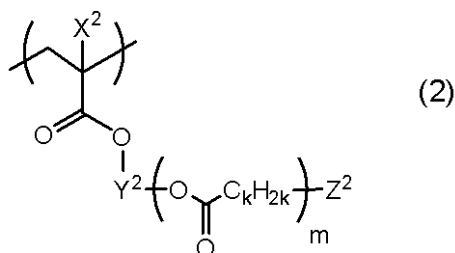
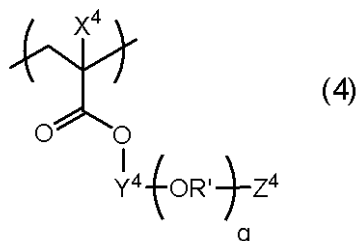
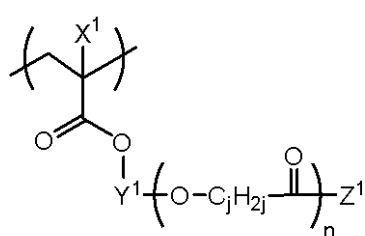
【0173】

以下に、本発明において好ましく用いられる特開2010-106268号公報に記載される分散樹脂について説明する。

好ましい分散剤は、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、少なくとも下記式(1)～式(5)のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましく、少なくとも、下記式(1A)、下記式(2A)、下記式(3)、下記式(4)、及び下記(5)のいずれかで表される構造単位を含むことがより好ましい。

【0174】

【化19】



【0175】

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

式(3)又は(4)中、 R' は、分岐若しくは直鎖のアルキレン基(炭素数は1～10が好ましく、2又は3であることがより好ましい)を表し、式(3)においては、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ で表される基が、式(4)においては、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ で表される基が、それぞれ、好ましい。

式(1)～式(5)において、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、及び、 Y^5 はそれぞれ独立に2価の連結基であり、特に構造上制約されない。具体的には、下記の(Y-1)から(Y-20)の連結基などが挙げられる。下記構造でA、Bはそれぞれ、式(1)～式(5)における左末端基、右末端基との結合を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、(Y-2)、(Y-13)であることがより好ましい。

【0176】

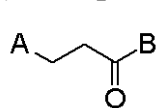
10

20

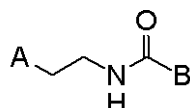
30

40

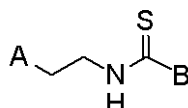
【化 2 0】



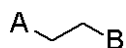
(Y-1)



(Y-2)



(Y-3)



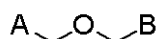
(Y-4)



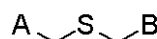
(Y-5)



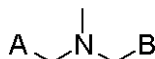
(Y-6)



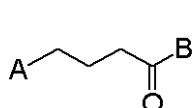
(Y-7)



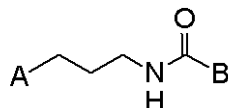
(Y-8)



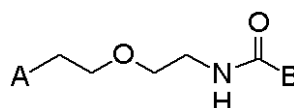
(Y-9)



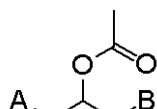
(Y-10)



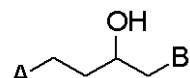
(Y-11)



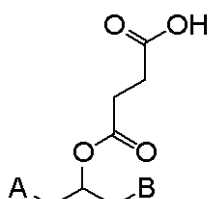
(Y-12)



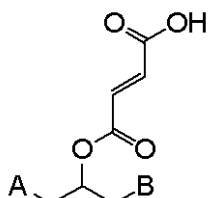
(Y-13)



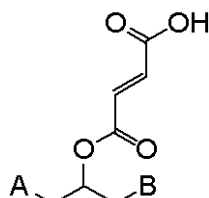
(Y-14)



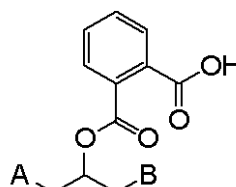
(Y-15)



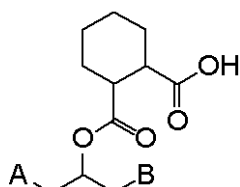
(Y-16)



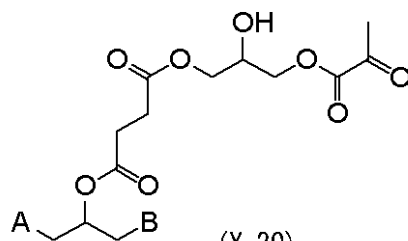
(Y-17)



(Y-18)



(Y-19)



(Y-20)

【 0 1 7 7】

式(1)～式(5)において、 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価の置換基であり、置換基の構造は特に限定されないが、具体的には、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、或いはヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、或いはヘテロアリールチオエーテル基、アミノ基などが挙げられる。中でも、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有することが好ましく、炭素数5から24のアルキル基が好ましく、中でも、特に炭素数5から24の分岐アルキル基或いは炭素数5から24の環状アルキル基が好ましい。

式(1)～式(5)において、 n 、 m 、 p 、 q 、及び、 r はそれぞれ1から500の整数である。

式(1)及び式(2)において、 j 及び k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(1)及び式(2)における j 及び k は、分散安定性、現像性の観点から、4～6の整

10

20

30

40

50

数が好ましく、5が最も好ましい。

【0178】

式(5)中、Rは水素原子又は1価の有機基を表し、特に構造上限定はされないが、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基である。該Rがアルキル基である場合、該アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、又は炭素数5～20の環状アルキル基が好ましく、炭素数1～20の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数1～6の直鎖状アルキル基が特に好ましい。

また、式(5)中のRとしては特定樹脂中に構造の異なるRを2種以上混合して用いても良い。

10

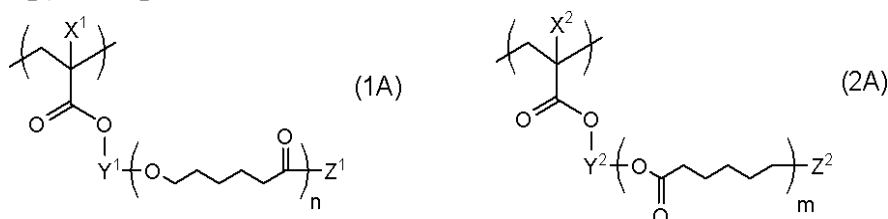
【0179】

前記式(1)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(1A)で表される構造単位であることがより好ましい。

また、前記式(2)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(2A)で表される構造単位であることがより好ましい。

【0180】

【化21】



20

【0181】

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

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

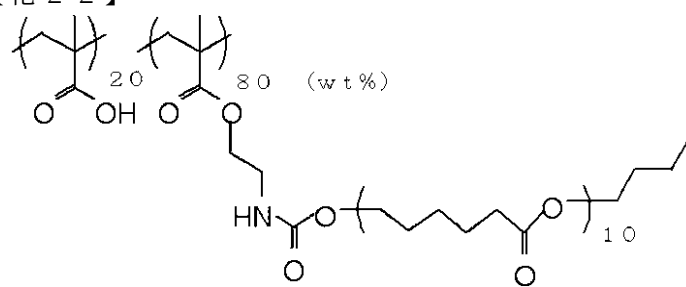
【0182】

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。側鎖の繰り返し部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。

30

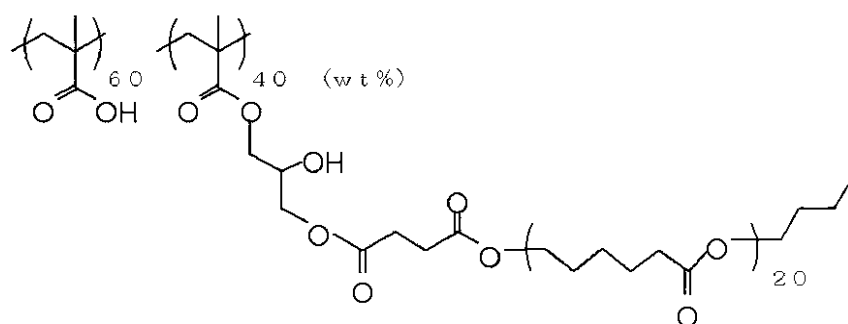
【0183】

【化 2 2】



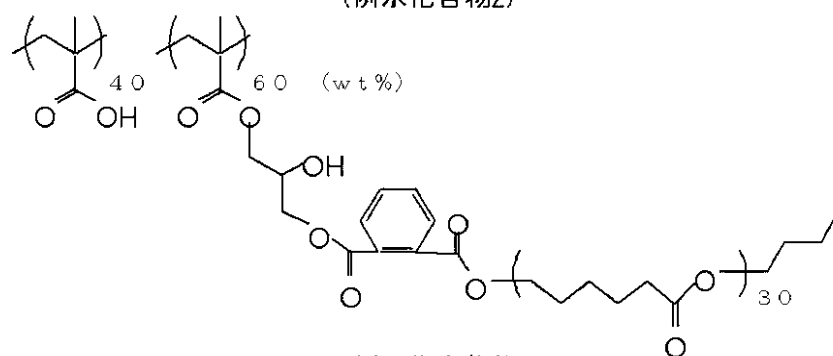
(例示化合物1)

10



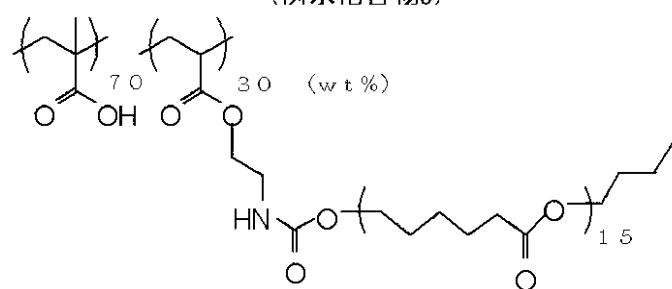
(例示化合物2)

20



(例示化合物3)

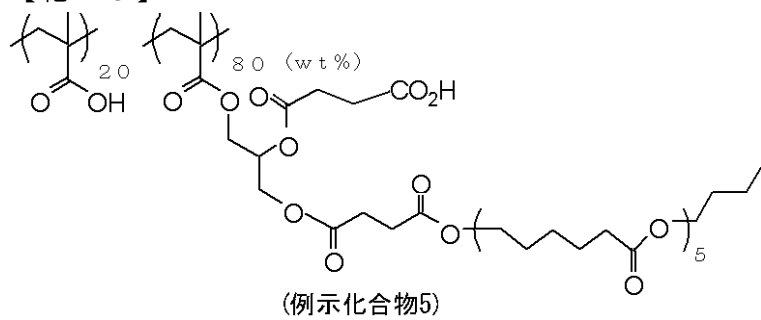
30



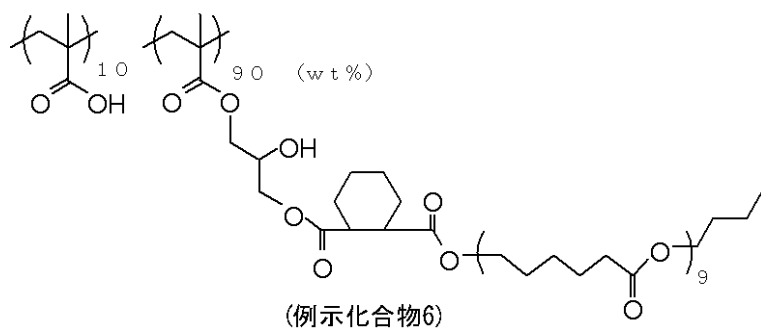
(例示化合物4)

【0184】

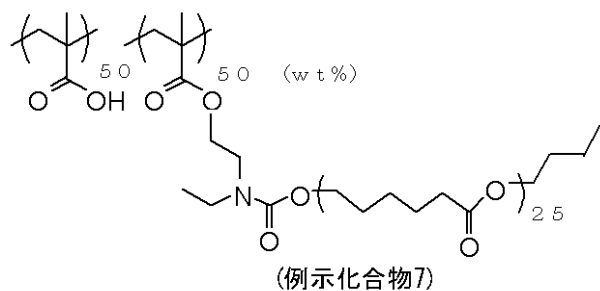
【化 2 3】



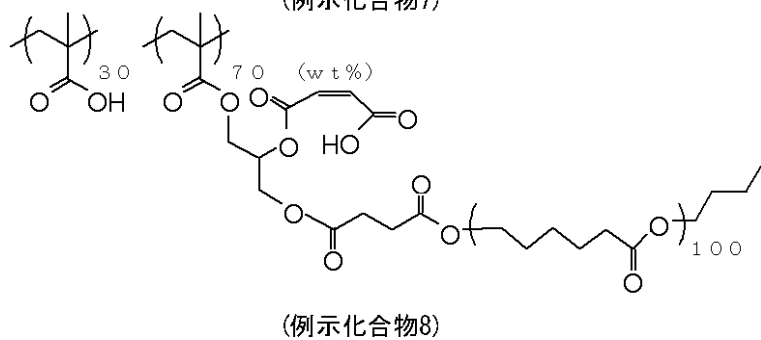
10



20

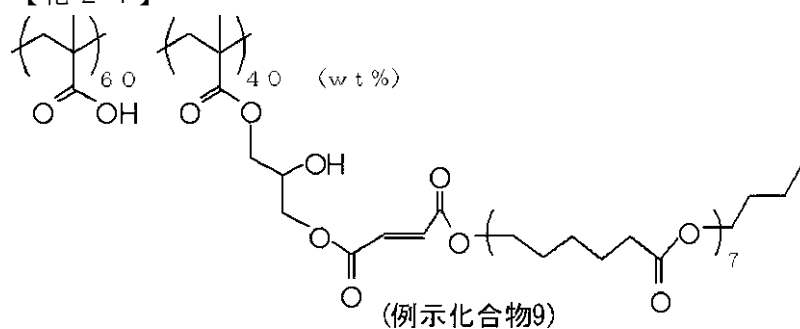


30

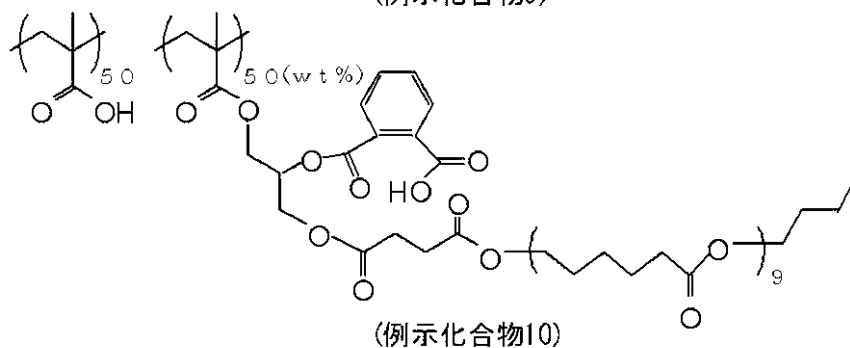


【 0 1 8 5】

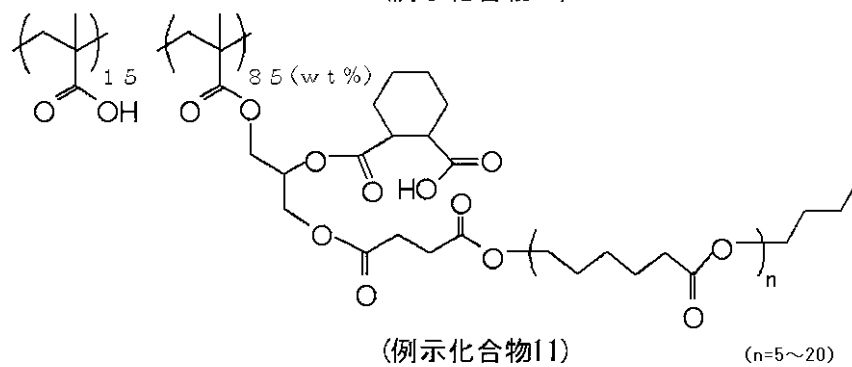
【化 2 4】



10

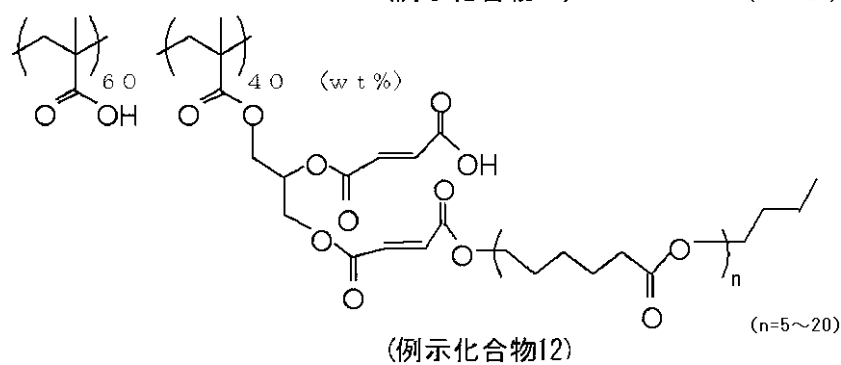


20



(n=5~20)

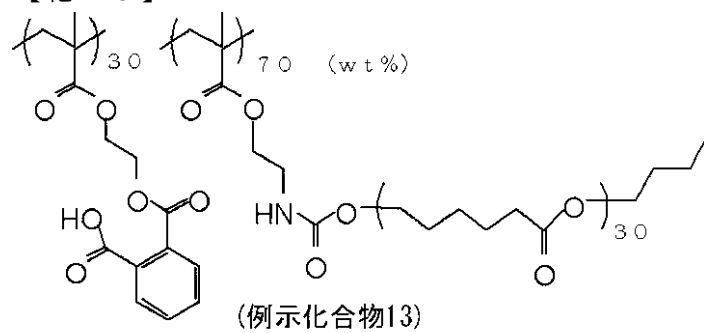
30



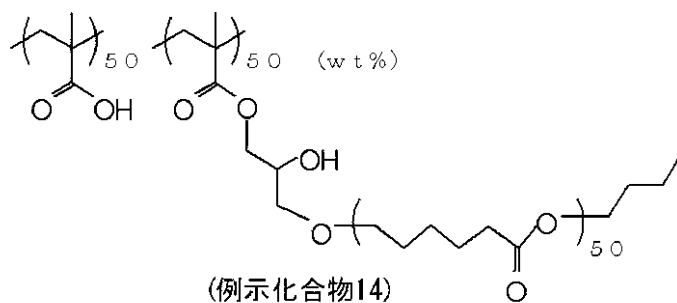
(n=5~20)

【 0 1 8 6 】

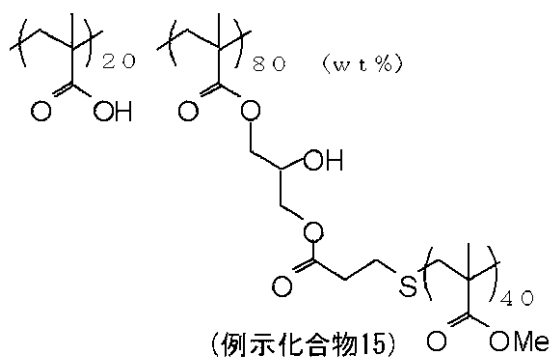
【化 2 5】



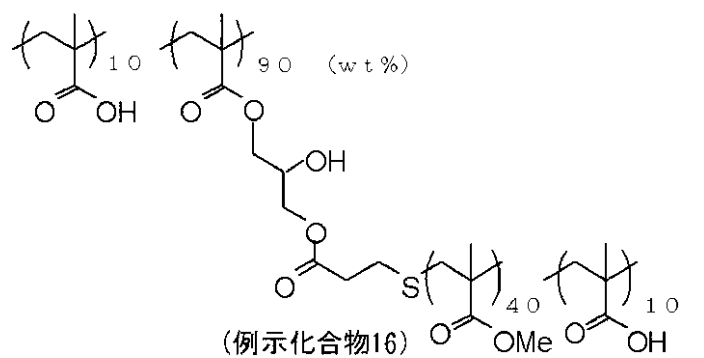
10



20

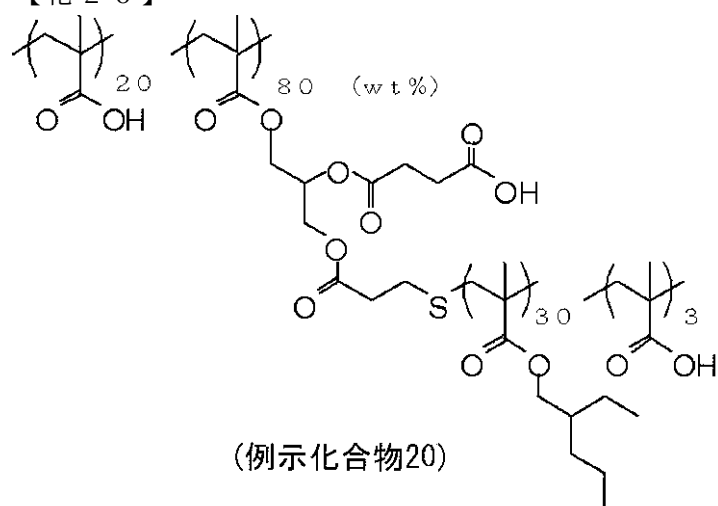


30

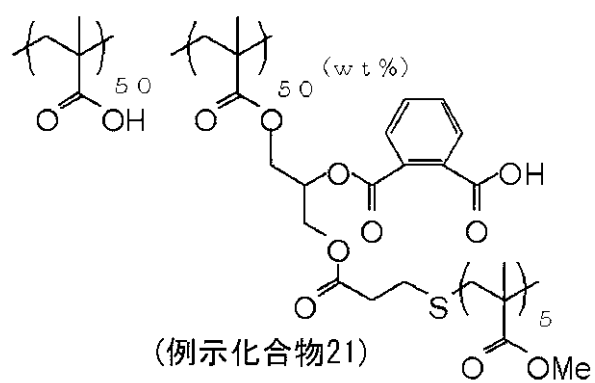


【 0 1 8 7 】

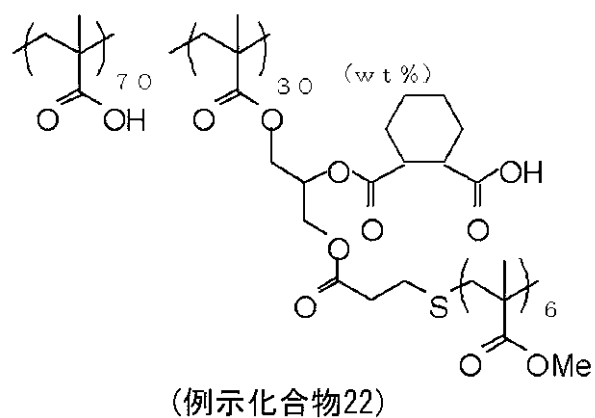
【化 2 6】



10



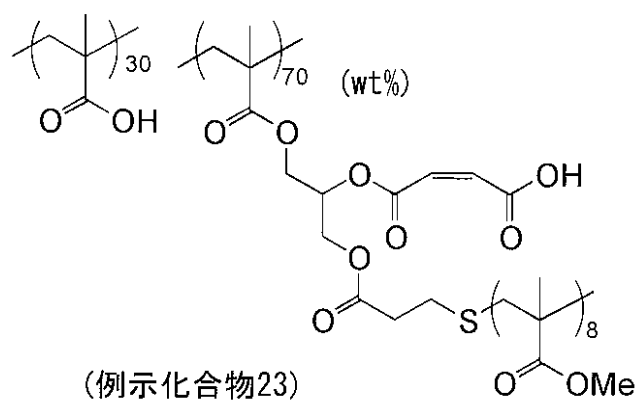
20



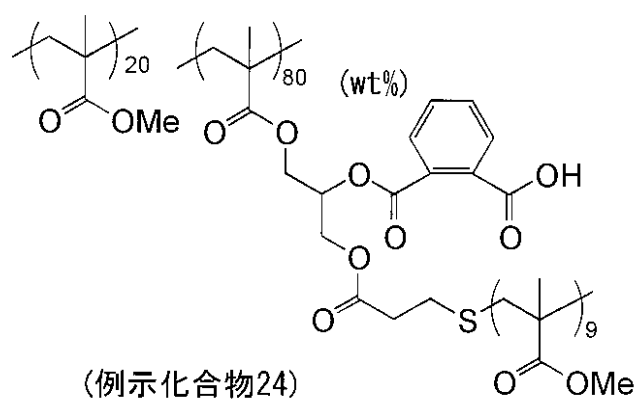
30

【 0 1 8 8 】

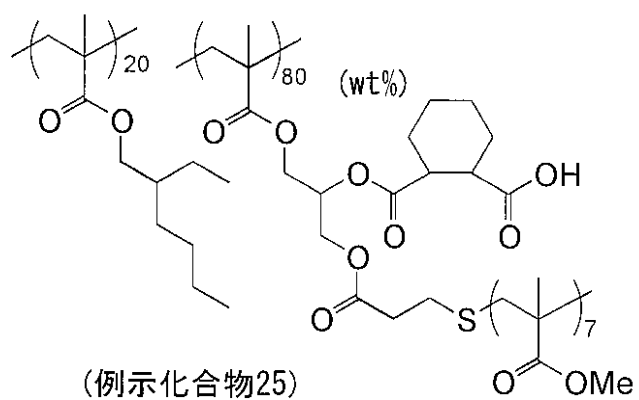
【化 2 7】



10



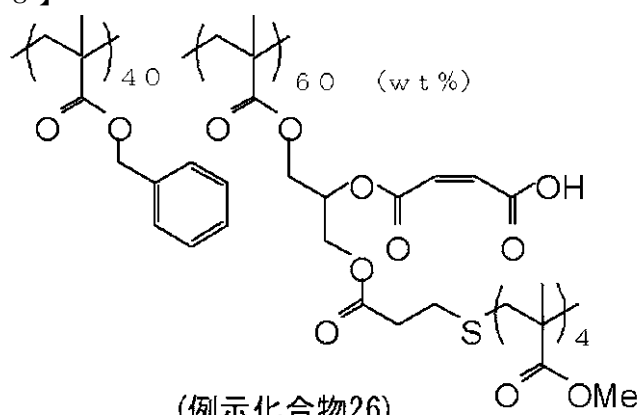
20



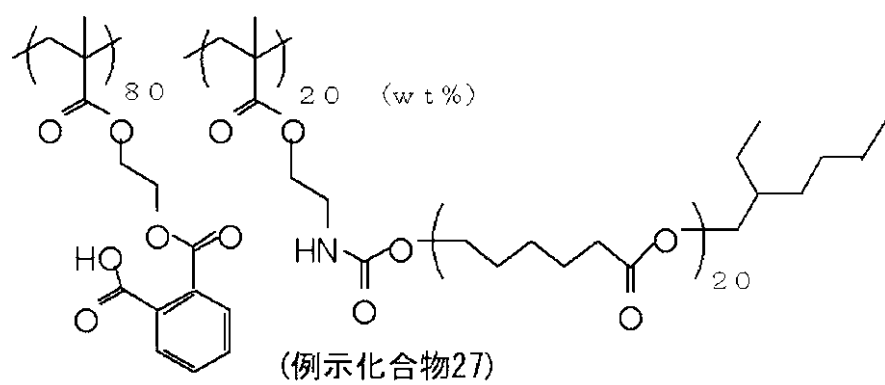
30

【 0 1 8 9 】

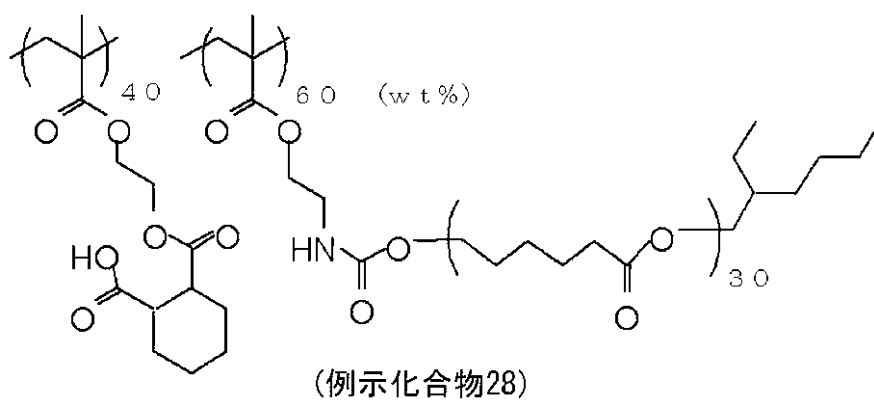
【化 28】



10



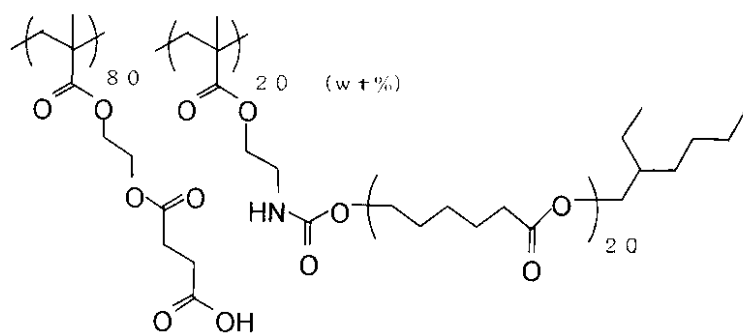
20



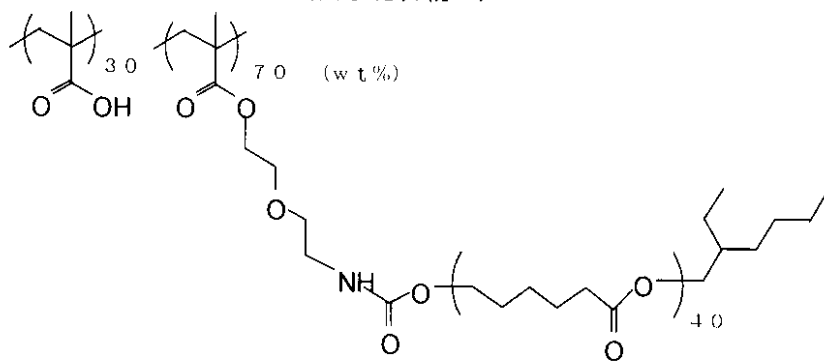
30

【 0 1 9 0 】

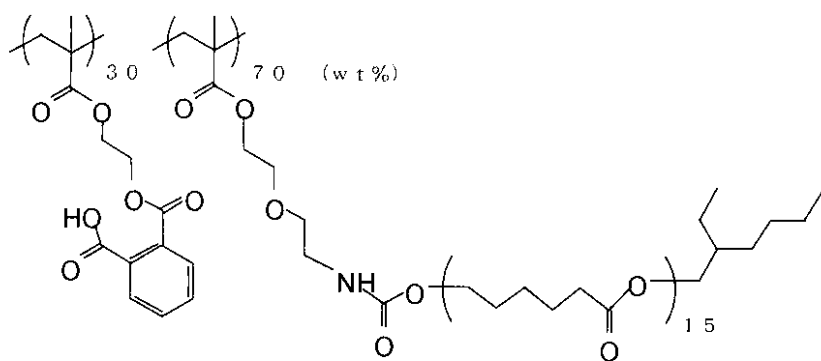
【化 2 9】



(例示化合物29)



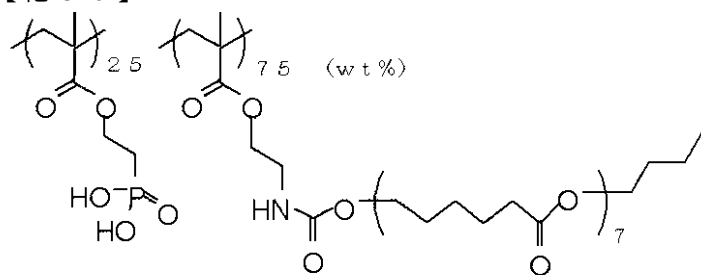
(例示化合物30)



(例示化合物31)

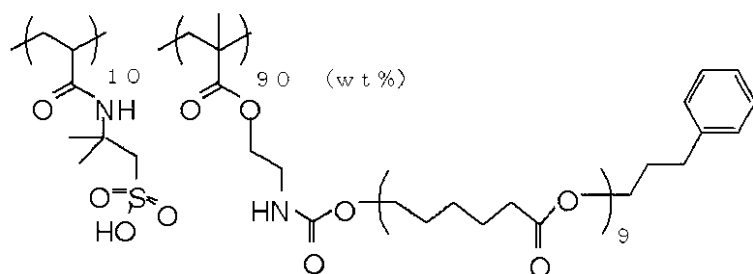
【 0 1 9 1 】

【化 3 0】



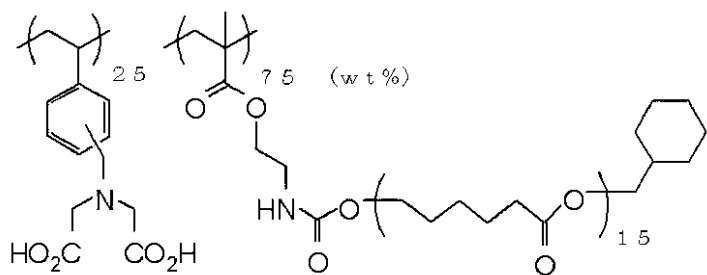
(例示化合物32)

10



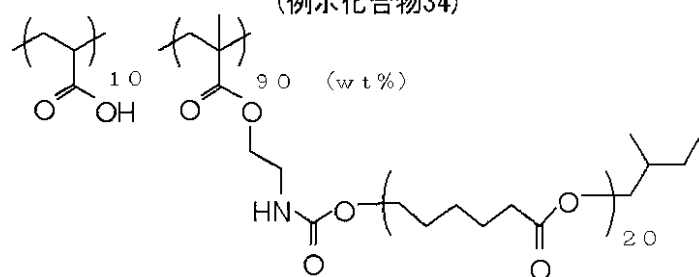
(例示化合物33)

20



(例示化合物34)

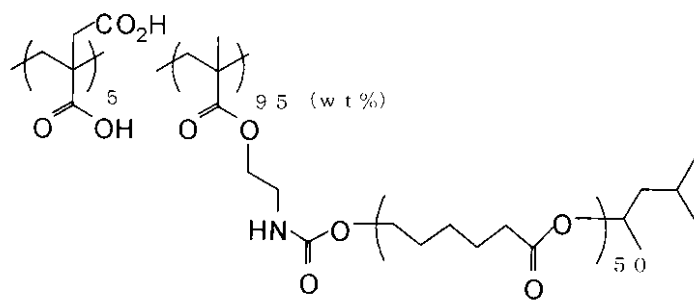
30



(例示化合物35)

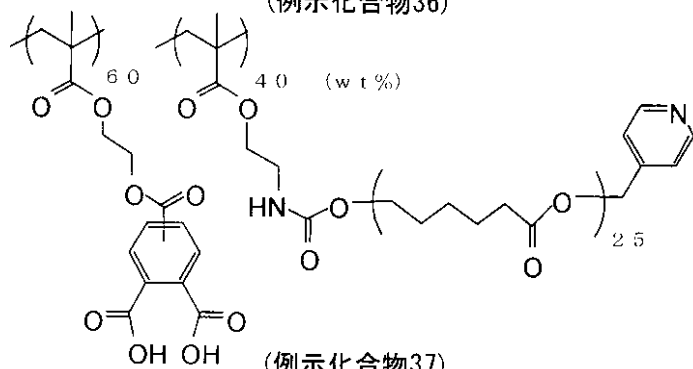
【 0 1 9 2 】

【化 3 1】



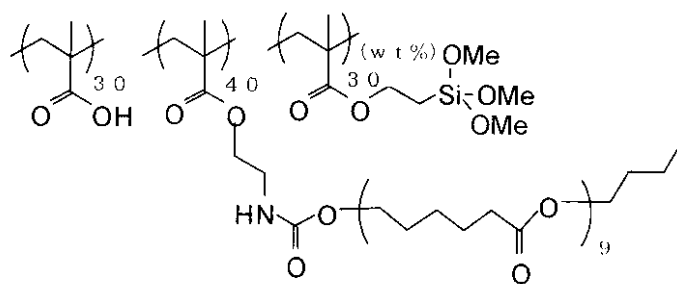
(例示化合物36)

10

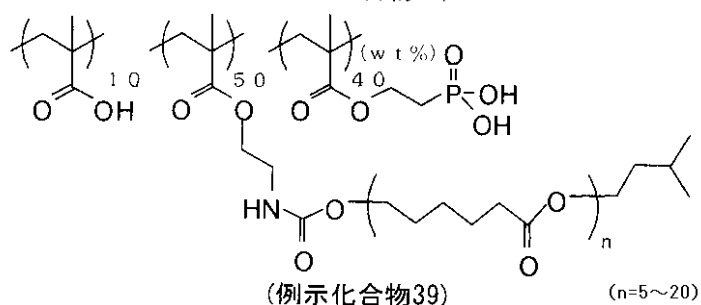


(例示化合物37)

20



(例示化合物38)



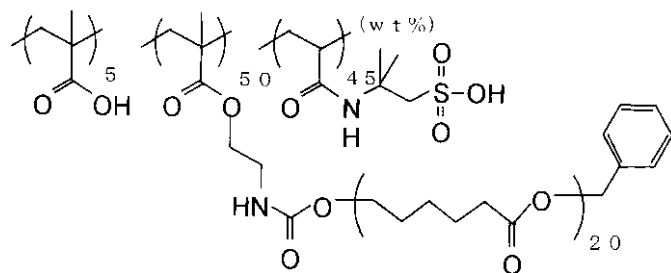
(例示化合物39)

(n=5~20)

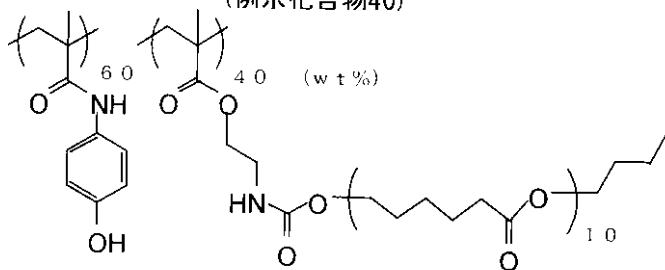
30

【 0 1 9 3 】

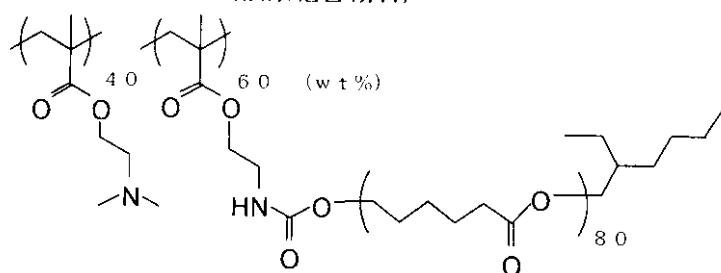
【化 3 2】



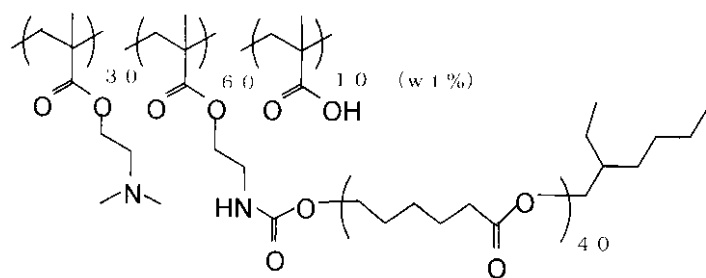
(例示化合物40)



(例示化合物41)



(例示化合物42)



(例示化合物43)

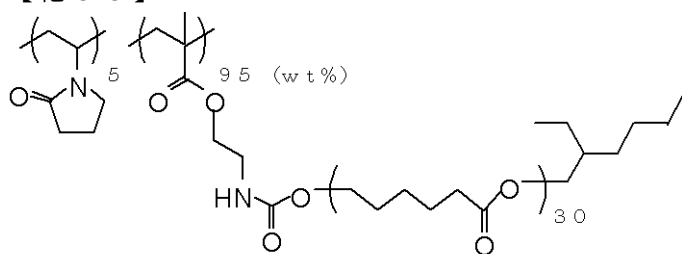
【 0 1 9 4 】

10

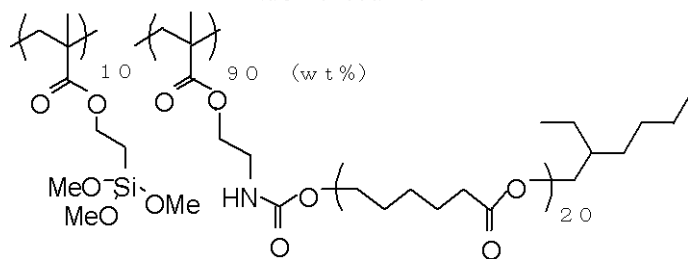
20

30

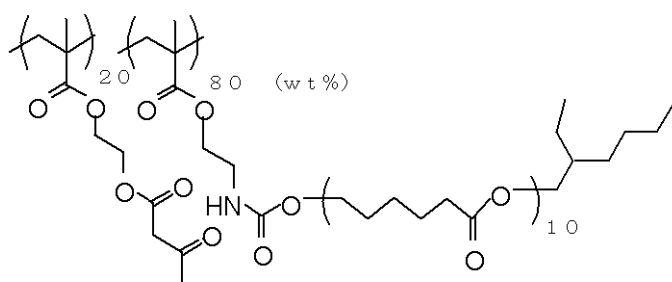
【化 3 3】



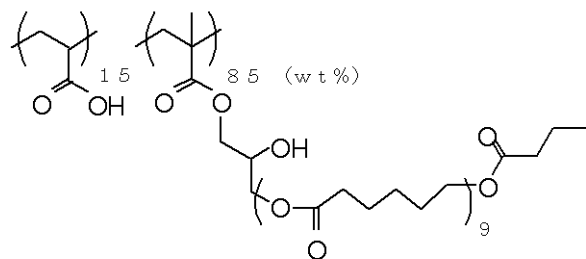
(例示化合物44)



(例示化合物45)



(例示化合物46)



(例示化合物47)

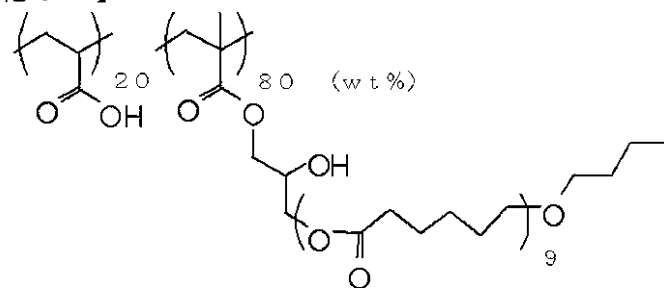
【 0 1 9 5 】

10

20

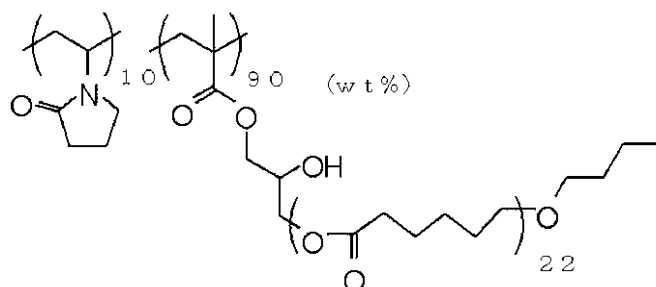
30

【化 3 4】



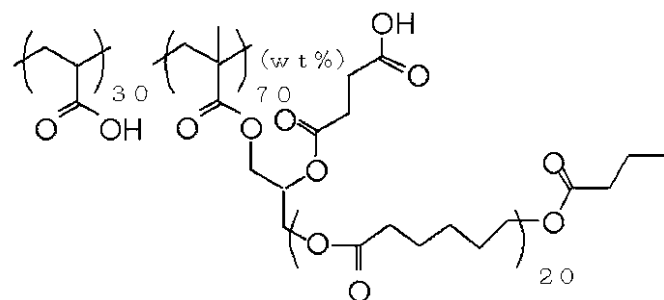
(例示化合物48)

10

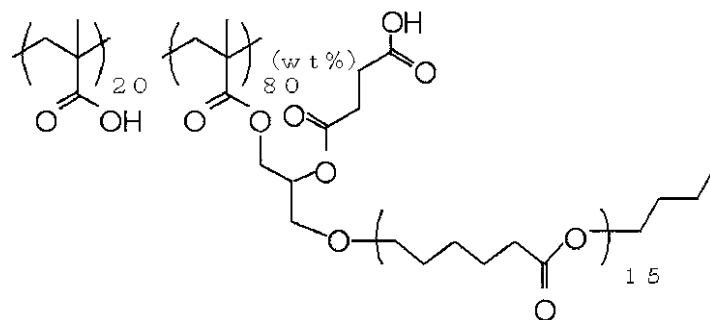


(例示化合物49)

20



(例示化合物50)

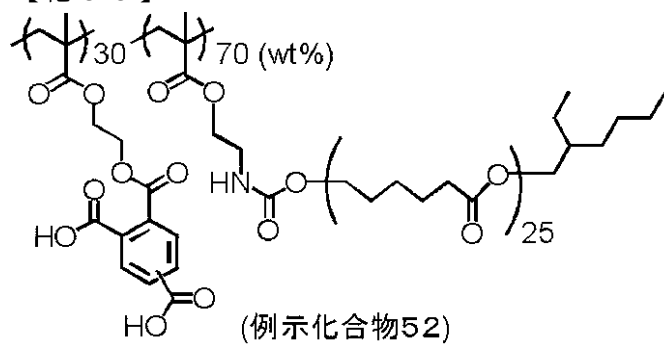


(例示化合物51)

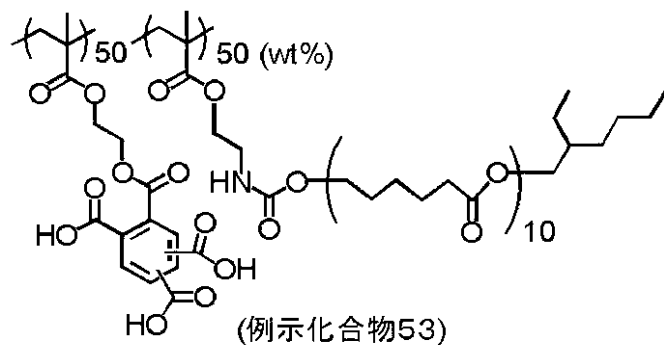
30

【 0 1 9 6 】

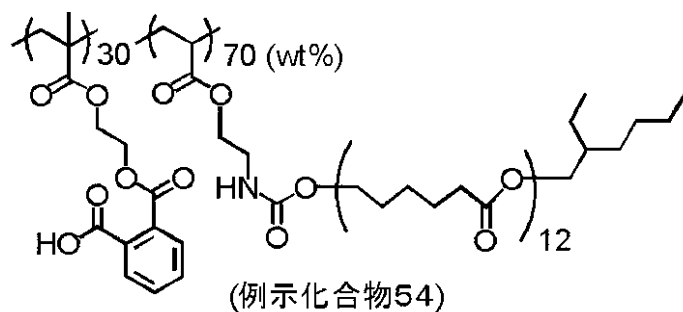
【化 3 5】



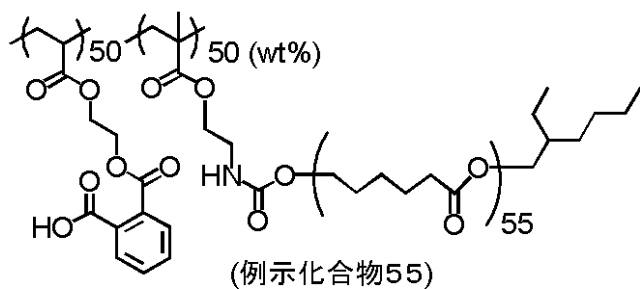
10



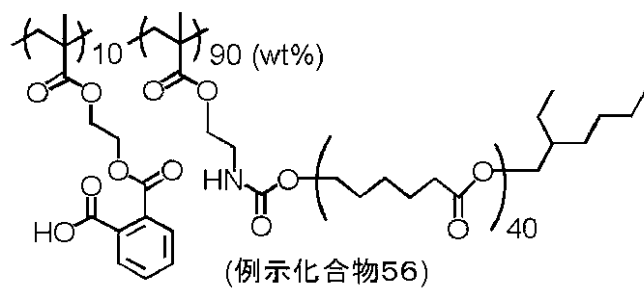
20



30

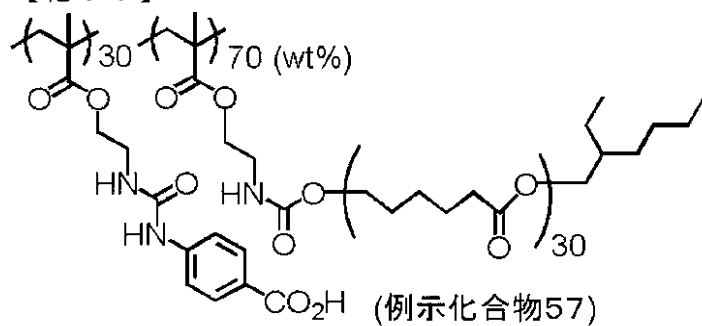


40

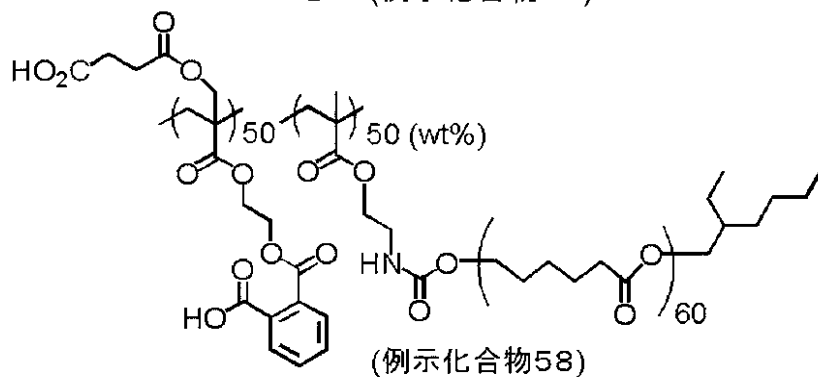


【 0 1 9 7 】

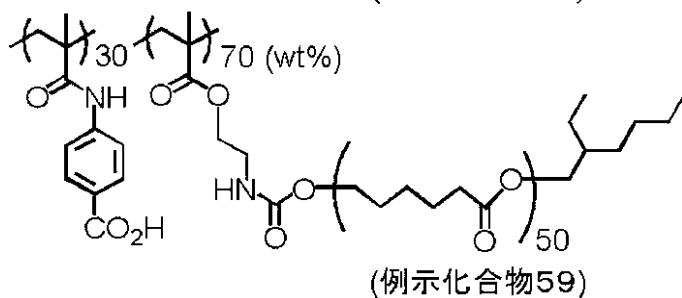
【化 3 6】



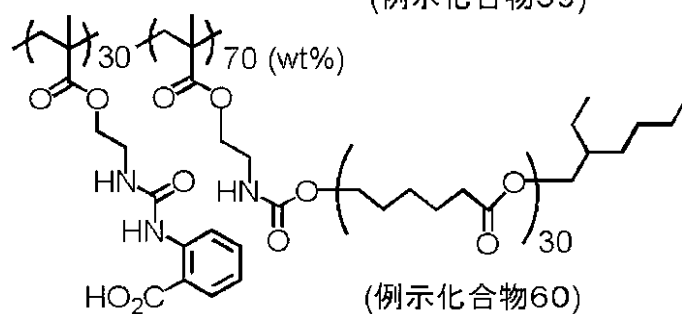
10



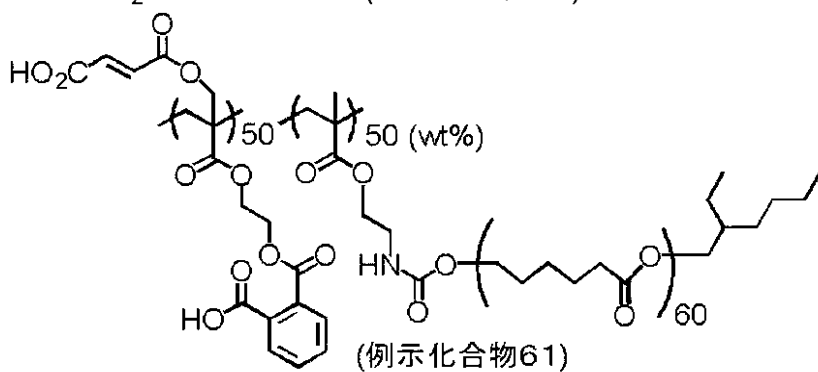
20



30

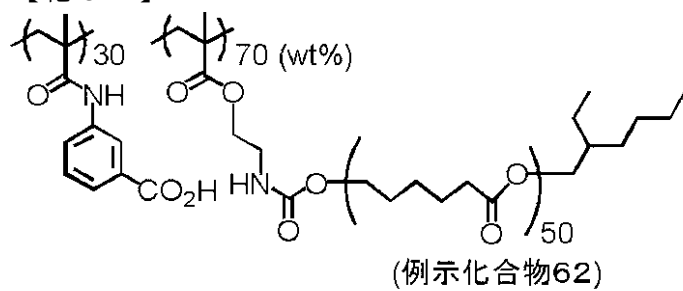


40

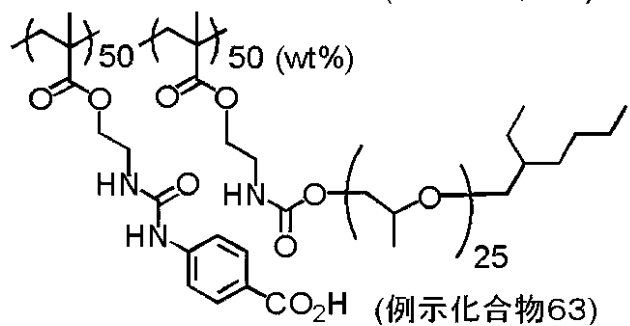


【 0 1 9 8 】

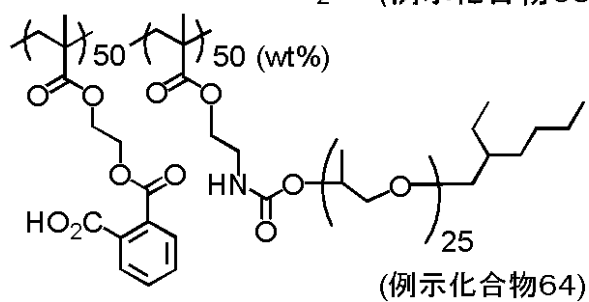
【化 3 7】



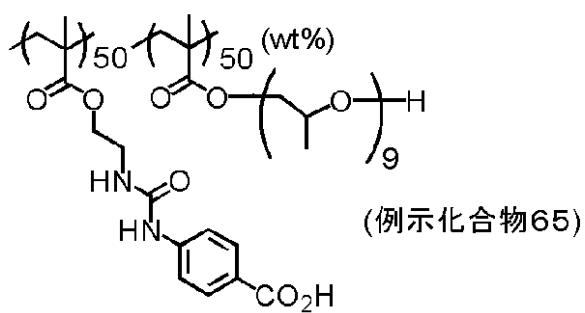
10



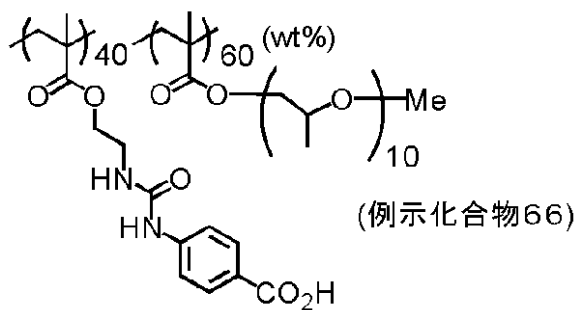
20



30



40



【 0 1 9 9 】

[illegible]

(例示化合物68)

(例示化合物69)

CC(C)OC(=O)OC(=O)c1ccccc1C(=O)O

(例示化合物70)

(例示化合物71)

(例示化合物72)

【0200】

分散剤を用いる場合には、まず、タングステン化合物（及び必要に応じて上記したその他の赤外線遮蔽材）と分散剤と、適切な溶剤により分散組成物を調製した後、重合性組成物に配合することが分散性向上の観点から好ましい。

重合組成物は、分散剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、分散組成物中における分散剤の含有量としては、分散組成物中のタングステン化合物の全固形分質量に対して、あるいは、その他の赤外線遮蔽材を使用する場合であって、その他の赤外線遮蔽材として赤外線吸収性無機顔料を使用する場合には、タングステン化合物と当該赤外線吸収性無機顔料との全固形分質量の和に対して、1質量%～90質量%が好ましく、3質量%～70質量%がより好ましい。

10

【0201】

〔7〕増感剤

本発明の重合性組成物は、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。

【0202】

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ことができる。

20

例えば、多核芳香族類（例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、チオキサントン類（2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、フタロシアニン類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、アクリジンオレンジ、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリ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

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。

40

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

【0203】

〔8〕架橋剤

本発明の重合性組成物は、永久パターンの強度を向上させる目的で、更に、架橋剤を含有していても良い。

架橋剤は、架橋性基を有する化合物であることが好ましく、架橋性基を2個以上で有する化合物であることがより好ましい。架橋性基の具体例としては、オキセタン基、シアネ

50

ート基、及び、アルカリ可溶性バインダーが有していてもよい架橋性基について挙げたものと同様の基を好適に挙げることができ、中でも、エポキシ基、オキセタン基又はシアネート基であることが好ましい。すなわち、架橋剤は、特にエポキシ化合物、オキセタン化合物又はシアネート化合物が好ましい。

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

【0204】

前記1分子中に少なくとも2つのオキシラン基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビキシレノール型若しくはビフェノール型エポキシ化合物（「YX4000ジャパンエポキシレジン社製」等）又はこれらの混合物、イソシアヌレート骨格等を有する複素環式エポキシ化合物（「TEPIC；日産化学工業株式会社製」、「アラルダイトPT810；BASFジャパン社製」等）、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物（例えば低臭素化エポキシ化合物、高ハロゲン化エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物など）、アリル基含有ビスフェノールA型エポキシ化合物、トリスフェノールメタン型エポキシ化合物、ジフェニルジメタノール型エポキシ化合物、フェノールビフェニレン型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物（「HP-7200，HP-7200H；大日本インキ化学工業株式会社製」等）、グリシジルアミン型エポキシ化合物（ジアミノジフェニルメタン型エポキシ化合物、ジグリシジルアニリン、トリグリシジルアミノフェノール等）、グリシジルエステル型エポキシ化合物（フタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等）ヒダントイン型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、

【0205】

ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ジシクロペンタジエンジエポキシド、「GT-300，GT-400，ZEHPE3150；ダイセル化学工業株式会社製」等）、イミド型脂環式エポキシ化合物、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、テトラフェニロールエタン型エポキシ化合物、グリシジルフタレート化合物、テトラグリシジルキシレノイルエタン化合物、ナフタレン基含有エポキシ化合物（ナフトールアラルキル型エポキシ化合物、ナフトールノボラック型エポキシ化合物、4官能ナフタレン型エポキシ化合物、市販品としては「ESN-190，ESN-360；新日鉄化学株式会社製」、「HP-4032，EXA-4750，EXA-4700；大日本インキ化学工業株式会社製」等）、フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応によって得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酢酸等でエポキシ化したもの、線状含リン構造を有するエポキシ化合物、環状含リン構造を有するエポキシ化合物、 α -メチルスチルベン型液晶エポキシ化合物、ジベンゾイルオキシベンゼン型液晶エポキシ化合物、アゾフェニル型液晶エポキシ化合物、アゾメチンフェニル型液晶エポキシ化合物、ビナフチル型液晶エポキシ化合物、アジン型エポキシ化合物、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ化合物（「CP-50S，CP-50M；日本油脂株式会社製」等）、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ化合物、ビス（グリシジルオキシフェニル）フルオレン型エポキシ化合物、ビス（グリシジルオキシフェニル）アダマンタン型エポキシ化合物などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0206】

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

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

【0207】

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

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

前記ビスマレイミド化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2,2'-ビス-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、などが挙げられる。

【0208】

前記シアネート化合物としては、例えば、ビスA型シアネート化合物、ビスF型シアネート化合物、クレゾールノボラック型シアネート化合物、フェノールノボラック型シアネート化合物、などが挙げられる。

【0209】

また、前記架橋剤として、メラミン又はメラミン誘導体を用いることができる。

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

架橋剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。架橋剤は、保存安定性が良好で、感光層の表面硬度あるいは硬化膜の膜強度自体の向上に有効である点で、メラミン若しくはアルキル化メチロールメラミンが好ましく、ヘキサメチル化メチロールメラミンが特に好ましい。

【0210】

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

【0211】

〔9〕硬化促進剤

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

硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物(例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等

10

20

30

40

50

）、４級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、Ｓ－トリアジン誘導体（例えば、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－２，４－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。硬化促進剤は、メラミン又はジシアンジアミドであることが好ましい。

10

硬化促進剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

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

【０２１２】

〔１０〕フィラー

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

20

本発明の重合性組成物がフィラーを含有することにより、耐久性の高いパターンが得られる点で好ましい（特に、ソルダーレジストで覆われる金属配線の配線密度が高い場合など、ソルダーレジストに対してより厳しい耐久性が求められる場合、上記効果は顕著である）。

シランカップリング剤で表面処理された球状のシリカを用いることにより、重合性組成物のサーマルサイクルテスト耐性、保存安定性が向上し、例えば、サーマルサイクルテストの如き厳しい雰囲気を経た後も、パターン形成直後と同様な良好な形状を維持することが可能となる。

【０２１３】

なお、球状フィラーにおける「球状」とは、粒子形状が、針状、柱状、不定形ではなく、丸みを帯びていればよく、必ずしも「真球状」である必要はないが、代表的な「球状」の携帯としては「真球状」が挙げられる。

30

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

【０２１４】

前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、０．０５μｍ～３μｍが好ましく、０．１μｍ～１μｍがより好ましい。前記フィラーの一次粒子の体積平均粒径が上記範囲において、チクソトロピー性の発現による加工性の低下が抑制され、かつ、最大粒子径が大きくなることもないために、得られる硬化膜における異物の付着や塗膜の不均一に起因する欠陥の発生が抑制されることから有利である。

40

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

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

【０２１５】

－表面処理－

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

50

を被覆する処理が好ましい。

【0216】

ーシランカップリング剤ー

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

10

【0217】

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

【0218】

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

20

【0219】

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

30

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

前処理を行なう際には触媒を加えることも好ましい。この触媒としては、特に制限はなく、例えば、酸、塩基、金属化合物、有機金属化合物等が挙げられる。

【0220】

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

40

【0221】

前記シランカップリング剤は、前記第1官能基が、基材表面、球状のシリカ表面、及びバインダーの活性基と反応し、更に前記第2官能基が、バインダーのカルボキシル基及びエチレン性不飽和基と反応するために、基材と感光層との密着性を向上させる作用がある。一方、前記シランカップリング剤は反応性が高いため、そのものを重合性組成物中に添加した場合には、拡散作用により、保存中に主に第2官能基が反応乃至失活してしまい、

50

シェルフライフやポットライフが短くなることがある。

【0222】

しかし、上述したように前記球状のシリカをシランカップリング剤で前処理したものを
用いれば、拡散作用が抑制されることにより、シェルフライフやポットライフの問題が大
幅に改善され、一液型とすることも可能になる。更に、球状のシリカに対して前処理を施
す場合には、攪拌条件、温度条件、及び触媒の使用といった条件が自由に選べるため、前
処理を行わずに添加する場合に比べてシランカップリング剤の第1官能基と球状のシリカ
中の活性基との反応率を著しく高めることができる。したがって、特に無電解金メッキ、
無電解半田メッキ、耐湿負荷試験といった苛酷な要求特性において非常に良好な結果が得
られる。また、前記前処理を行うことでシランカップリング剤の使用量を少なくすること
10

本発明で用いることができるシランカップリング剤で表面処理された球状のシリカとし
ては、例えば、電気化学工業：F B、S F Pシリーズ、龍森：1-F X、東亜合成：H S
Pシリーズ、扶桑化学工業：S Pシリーズなどが挙げられる。

【0223】

重合性組成物は、フィラーを含有してもしなくても良いが、含有する場合、重合性組成
物の全固形分質量に対するフィラーの含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択
することができるが、1質量%～60質量%が好ましい。添加量が上記範囲において、十
分な線膨張係数の低下が達成され、かつ、形成された硬化膜の脆化が抑制され、永久パタ
ーンを用いて配線を形成した場合の配線の保護膜としての機能が十分に発現される。
20

【0224】

[11] エラストマー

本発明の重合性組成物には、更に、エラストマーを含んでいてもよい。

エラストマーを含有させることにより、重合性組成物をソルダーレジストに用いた際の
プリント配線板の導体層との密着性をより向上させることができるとともに、硬化膜の耐
熱性、耐熱衝撃性、柔軟性及び強靱性をより向上させることができる。

【0225】

本発明に用いるエラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択する
ことができ、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系
エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エ
ラストマー、シリコン系エラストマー等が挙げられる。これらのエラストマーは、ハー
ドセグメント成分とソフトセグメント成分から成り立っており、一般に前者が耐熱性、強
度に、後者が柔軟性、強靱性に寄与している。これらの中でも、ポリエステル系エラスト
マーが、その他素材との相溶性の点で、有利である。
30

【0226】

スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック
コポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン
-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン
ブロックコポリマー等が挙げられる。スチレン系エラストマーを構成する成分としては、
スチレンのほかに、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、
4-シクロヘキシルスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。具体的には、タ
フブレン、ソルブレンT、アサブレンT、タフテック（以上、旭化成工業（株）製）、エ
ラストマーAR（アロン化成製）、クレイトンG、過リフレックス（以上、シェルジャパ
ン社製）、J S R-T R、T S R-S I S、ダイナロン（以上、日本合成ゴム（株）製）、
デンカS T R（電気化学社製）、クインタック（日本ゼオン社製）、T P E-S Bシ
リーズ（住友化学（株）製）、ラバロン（三菱化学（株）製）、セプトン、ハイブラー（以
上、クラレ社製）、スミフレックス（住友ベークライト（株）製）、レオストマー、アク
ティマー（以上、理研ビニル工業社製）等が挙げられる。
40

【0227】

オレフィン系エラストマーは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4
50

ーメチルーペンテン等の炭素数2～20の α -オレフィンの共重合体であり、例えば、エチレンープロピレン共重合体(EPR)、エチレンープロピレンージエン共重合体(EPRM)等が挙げられる。また、オレフィン系エラストマーとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレン等の炭素数2～20の非共役ジエンと α -オレフィンとの共重合体、及び、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。また、オレフィン系エラストマーとしては、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体にメタクリル酸を共重合したカルボキシ変性NBR等が挙げられる。更に、オレフィン系エラストマーとしては、エチレンー α -オレフィン共重合体ゴム、エチレンー α -オレフィンー非共役ジエン共重合体ゴム、プロピレンー α -オレフィン共重合体ゴム、ブテンー α -オレフィン共重合体ゴム等が挙げられる。

10

【0228】

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

【0229】

ウレタン系エラストマーは、低分子(短鎖)ジオール及びジイソシアネートからなるハードセグメントと、高分子(長鎖)ジオール及びジイソシアネートからなるソフトセグメントと、の構造単位からなるものである。高分子(長鎖)ジオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ(1,4-ブチレンアジペート)、ポリ(エチレンー1,4-ブチレンアジペート)、ポリカプロラクトン、ポリ(1,6-ヘキシレンカーボネート)、ポリ(1,6-ヘキシレンーネオペンチレンアジペート)等が挙げられる。高分子(長鎖)ジオールの数平均分子量は、500～10,000であることが好ましい。低分子(短鎖)ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ビスフェノールA等が挙げられる。短鎖ジオールの数平均分子量は、48～500であることが好ましい。ウレタン系エラストマーの具体例としては、PANDEX T-2185、T-2983N(以上、大日本インキ化学工業社製)、シラクトランE790等が挙げられる。

20

30

【0230】

ポリエステル系エラストマーは、ジカルボン酸又はその誘導体とジオール化合物又はその誘導体とを重縮合して得られるものである。ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの芳香環の水素原子がメチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、並びに、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。これらの化合物は1種又は2種以上を用いることができる。ジオール化合物の具体例として、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール等の脂肪族ジオール及び脂環式ジオール、ビスフェノールA、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ーメタン、ビスー(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ープロパン、レゾルシン等が挙げられる。これらの化合物は1種又は2種以上を用いることができる。また、芳香族ポリエステル(例えば、ポリブチレンテレフタレート)部分をハードセグメント成分に、脂肪族ポリエステル(例えば、ポリテトラメチレングリコール)部分をソフトセグメント成分にしたマルチブロック共重合体を用いることができる。ポリエステル系エラストマーは、ハードセグメント及びソフトセグメントの種類、比率、並びに分子量の違い等により様々なグレードのものがある。ポリエステル系エラストマーの具体例としては、ハイトレル

40

50

(デュポンー東レ社製)、ペルブレン(東洋紡績社製)、エスペル(日立化成工業社製)等が挙げられる。

【0231】

ポリアミド系エラストマーは、ポリアミドからなるハードセグメントと、ポリエーテル又はポリエステルからなるソフトセグメントと、から構成されるものであり、ポリエーテルブロックアミド型とポリエーテルエステルブロックアミド型との2種類に大別される。ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12等が挙げられる。ポリエーテルとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。ポリアミド系エラストマーとして具体的には、UBEポリアミドエラストマー(宇部興産社製)、ダイアミド(ダイセルヒュルス社製)、PEBA X(東レ社製)、グリロンELY(エムスジャパン社製)、ノバミッド(三菱化学社製)、グリラックス(大日本インキ化学工業社製)等が挙げられる。

10

【0232】

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

20

【0233】

シリコン系エラストマーは、オルガノポリシロキサンを主成分としたものであり、ポリジメチルシロキサン系、ポリメチルフェニルシロキサン系、ポリジフェニルシロキサン系に分けられる。また、オルガノポリシロキサンの一部をビニル基、アルコキシ基等で変性したものを用いてもよい。シリコン系エラストマーの具体例としては、KEシリーズ(信越化学社製)、SEシリーズ、CYシリーズ、SHシリーズ(以上、東レダウコーニングシリコン社製)等が挙げられる。

【0234】

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

30

【0235】

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

【0236】

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

40

【0237】

[12] 界面活性剤

本発明の重合性組成物には、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

50

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。

【0238】

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

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する重合性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。

10

【0239】

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、重合性組成物中における溶解性も良好である。

【0240】

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（ゼネカ社製）等が挙げられる。

20

【0241】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1等が挙げられる。

30

【0242】

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

【0243】

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

40

【0244】

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11PA」、「トーレシリコーンSH21PA」、「トーレシリコーンSH28PA」、「トーレシリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、「トーレシリコーンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコーン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

50

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。

重合性組成物は、界面活性剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、界面活性剤の含有量は、本発明の重合性組成物の全固形分質量に対して、0.001質量%以上1質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上0.1質量%以下であることがより好ましい。

【0245】

[13] その他の成分

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

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

これらの成分を適宜含有させることにより、目的とするソルダーレジストの安定性、写真性、膜物性などの性質を調整することができる。

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

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

前記着色剤については、例えば特開2008-250074号公報の段落〔0105〕～〔0106〕や特開2009-205029号公報の段落〔0038〕、〔0039〕に詳細に記載されている。

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

これら公報に記載の添加剤は、いずれも本発明の重合性組成物に使用可能である。

【0246】

このようにして得られた本発明の重合性組成物は、固形分濃度は5質量%以上90質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以上80質量%以下、最も好ましくは40質量%以上60質量%以下である。

本発明の重合性組成物の用途は、特に限定されないが、ソルダーレジスト用、固体撮像素子におけるシリコン基板の裏面に対する遮光膜用、ウエハーレベルレンズに対する遮光膜用などを挙げることができ、ソルダーレジスト用であることが好ましい。

本発明の重合性組成物が、ソルダーレジスト用である場合、比較的厚みの大きい塗膜を形成するために、固形分濃度は30質量%以上80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは35質量%以上70質量%以下、最も好ましくは40質量%以上60質量%以下である。

また、本発明の重合性組成物の粘度は、1mPa・s以上3000mPa・s以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、10mPa・s以上2000mPa・s以下の範囲であり、最も好ましくは、100mPa・s以上1500mPa・s以下の範囲である。

本発明の重合性組成物が、ソルダーレジスト用である場合、厚膜形成性と均一塗布性の観点から、10mPa・s以上3000mPa・s以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、500mPa・s以上1500mPa・s以下の範囲であり、最も好ましくは、700mPa・s以上1400mPa・s以下の範囲である。

【0247】

本発明は、上記した本発明の重合性組成物より形成される感光層にも関する。このような感光性層は、本発明の重合性組成物より形成されているので、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高く、かつ、所望の形状を有するとともに、耐久性（高温・高湿に対する耐久性や、基板に対する密着性など）に優れたパターンを形成可能な感光層である。

また、本発明は、上記した本発明の重合性組成物より形成される永久パターンにも関する。本発明の永久パターンは、本発明の重合性組成物より形成された感光層に対して、露光及びアルカリ現像を行うことにより得られるものであり、本発明の重合性組成物を使用していることによって、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高く、かつ、所望の形状を有するとともに、耐久性（高温・高湿に対する耐久性や、基板に対する密着性など）に優れたパターンである。

更に、本発明は、本発明の重合性組成物を用いて感光層を形成する工程と、該感光層をパターン露光して露光部を硬化させる工程と、未露光部をアルカリ現像により除去して永久パターンを形成する工程とを、この順で有するパターン形成方法にも関する。

【0248】

以下、本発明の重合性組成物を用いてパターン状のソルダーレジストを例にとり、永久パターンを形成する方法について詳述する。しかしながら、以下の塗布液調製用の溶剤の種類や使用量、塗布液の塗布方法、感光層の厚み、露光工程やその他の工程などに関する説明は、ソルダーレジスト用途に限った内容ではない。なお、ここでは、重合性組成物を用いて感光層（重合性組成物層）を形成する場合を例に挙げる。

【0249】

－感光層－

パターン状のソルダーレジスト（ソルダーレジストパターン）を形成するには、まず、前記本発明の重合性組成物により感光層を形成する。感光層は、前記重合性組成物を含んで形成される層であれば、特に制限はなく、膜厚、積層構造などについては、目的に応じて適宜選択することができる。

【0250】

前記感光層の形成方法としては、支持体上に、本発明の前記重合性組成物を、水又は溶剤に溶解、乳化又は分散させてなる塗布液を調製し、該塗布液を直接塗布し、乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

【0251】

塗布液調製用の溶剤には、特に制限はなく、前記本発明の重合性組成物の各成分を均一に溶解或いは分散しうるものであれば、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、セカンダリーブタノール、ノルマルヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ノルマルアミル、硫酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びメトキシプロピルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、スルホラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、公知の界面活性剤を添加してもよい。

【0252】

塗布液を支持体上に塗布する方法には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等を用いて、塗布する方法が挙げられる。

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

【0253】

前記感光層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる

が、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $2\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $4\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0254】

(ソルダーレジストパターン形成方法)

本発明のソルダーレジスト用重合性組成物を用いてソルダーレジスト永久パターンを形成する方法は、露光工程を少なくとも含み、更に、通常は、必要に応じて適宜条件を選択した現像工程、及び、その他の工程を含む。なお、本発明において「露光」とは、各種波長の光のみならず、電子線、X線などの放射線照射をも包含する意味で用いられる。

【0255】

<露光工程>

露光工程では、前記重合性組成物層により形成された感光性層を、マスクを介して露光する工程であり、本工程により、光照射された領域のみが硬化される。

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

露光方式としては、ステッパー露光や、高圧水銀灯による露光などが挙げられる。

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

【0256】

<その他の工程>

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材の表面処理工程、現像工程、硬化処理工程、ポスト露光工程などが挙げられる。

【0257】

<現像工程>

露光工程に次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行い、露光工程における光未照射部分をアルカリ水溶液に溶出させる。これにより、光硬化した部分だけが残ってパターン状の遮光性を有するソルダーレジストが形成される。

現像液としては、下地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。現像温度としては通常、 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ であり、現像時間は10秒～180秒である。

【0258】

現像液に用いるアルカリとしては、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を濃度が、一般的には0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が使用される。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。

【0259】

<硬化処理工程>

前記硬化処理工程は、必要に応じ、前記現像工程が行われた後、形成されたパターンにおける感光層に対して硬化処理を行う工程であり、この処理を行うことにより、永久パターンの機械的強度が向上する。

前記硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げられる。

【0260】

全面露光処理の方法としては、例えば、現像工程の後に、形成されたパターン状の感光層を有する積層体上の全面を露光する方法が挙げられる。全面露光により、感光層を形成

10

20

30

40

50

する重合性組成物中の重合成分の硬化が促進され、前記永久パターンの硬化が更に進行し、機械的強度、耐久性が改良される。

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

【0261】

また、全面加熱処理の方法としては、現像工程の後に、形成されたパターン状の感光層を有する積層体上の全面を加熱する方法が挙げられる。全面加熱により、パターンの膜強度が高められる。

全面加熱における加熱温度は、120℃～250℃が好ましく、120℃～250℃がより好ましい。該加熱温度が120℃以上であれば、加熱処理によって膜強度が向上し、250℃以下であれば、前記重合性組成物中の樹脂の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることを防止できる。

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

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

【0262】

このようにして形成されたパターン状のレジストは優れた赤外線遮蔽性を有するため、その応用範囲は広い。本発明の重合性組成物は、赤外域における遮蔽性と紫外域～可視域における光透過性に優れるため、優れた形状を有するパターンが形成され、かつ、形成されたパターンは（硬化膜）は、優れた赤外線遮蔽性を有するために、赤外域まで感度を有するフォトダーオードを有するデバイス、特に、固体撮像素子用のソルダーレジスト形成に有用である。

【0263】

上記したように、本発明の重合性組成物は、ソルダーレジストのみならず、固体撮像素子におけるシリコン基板の裏面に対する遮光膜や、ウエハーレベルレンズに対する遮光膜の形成にも有用である。

【0264】

このように、本発明は、本発明の重合性組成物より形成される永久パターンを有する固体撮像素子にも関する。

【0265】

以下、本発明の実施形態に係る固体撮像素子を、図1及び図2を参照しながら説明するが、本発明は以下の具体例によって限定されることはない。

なお、図1及び図2にわたり、共通する部分には共通する符号を付す。

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

【0266】

図1は、前記一実施形態の具体例に係る固体撮像素子を備えたカメラモジュールの構成を示す概略断面図である。

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

詳細には、カメラモジュール200は、シリコン基板の第1の主面に撮像素子部を備えた固体撮像素子基板100と、固体撮像素子基板100の第1の主面側上方に配置されるガラス基板30（光透過性基板）と、ガラス基板30の上方に配置される赤外線カットフィルタ42と、ガラス基板30及び赤外線カットフィルタ42の上方に配置され内部空間に撮像レンズ40を有するレンズホルダー50と、固体撮像素子基板100及びガラス基板30の周囲を囲うように配置された遮光兼電磁シールド44と、を備えて構成されている。各部材は、接着剤20、41、43、45により接着されている。

カメラモジュール200では、外部からの入射光hvが、撮像レンズ40、赤外線カッ

トフィルタ４２、ガラス基板３０を順次透過した後、固体撮像素子基板１００の撮像素子部に到達するようになっている。

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

【０２６７】

図２は、図１中の固体撮像素子基板１００を拡大した断面図である。

固体撮像素子基板１００は、基体であるシリコン基板１０、撮像素子１２、層間絶縁膜１３、ベース層１４、赤色のカラーフィルタ１５Ｒ、緑色のカラーフィルタ１５Ｇ、青色のカラーフィルタ１５Ｂ、オーバーコート１６、マイクロレンズ１７、遮光膜１８、絶縁膜２２、金属電極２３、ソルダレジスト層２４、内部電極２６、及び素子面電極２７を備えて構成されている。

10

但し、ソルダレジスト層２４は省略されていてもよい。

【０２６８】

まず、固体撮像素子基板１００の第１の主面側の構成を中心に説明する。

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

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

20

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

カラーフィルタ１５上にはオーバーコート１６が形成され、オーバーコート１６上には撮像素子１２（カラーフィルタ１５）に対応するようにマイクロレンズ１７が形成されている。

【０２６９】

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

30

更に、内部電極２６上には、層間絶縁膜１３を介して素子面電極２７が形成されている。内部電極２６と素子面電極２７間の層間絶縁膜１３内には、これら電極間を電氣的に接続するコンタクトプラグ（不図示）が形成されている。素子面電極２７は、コンタクトプラグ、内部電極２６を介して電圧の印加及び信号の読み出しなどに使用される。

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

40

【０２７０】

以上が固体撮像素子基板１００の第１の主面側の構成である。

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

【０２７１】

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

【０２７２】

50

次に、固体撮像素子基板 100 の第 2 の主面側の構成を中心に説明する。

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

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

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

【0273】

10

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

更に、第 2 の主面側には、ソルダレジスト層 24 が形成された第 2 の主面上を覆い、かつ、該金属電極 23 上の 1 部が露出する開口部を有する遮光膜 18 が設けられている。

この構成において、(1) 遮光膜 18 とソルダレジスト層 24 とが単一層となった遮光性ソルダレジスト層が、本発明の重合性組成物から形成されてもよいし、あるいは、(2) 遮光膜 18 とソルダレジスト層 24 とが別層であるとともに、遮光膜 18 が本発明の重合性組成物から形成されてもよい (この場合、ソルダレジスト層は公知のソルダレジスト用組成物から形成されてもよい)。

20

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

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

【0274】

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

【0275】

30

以上、固体撮像素子基板 100 の構成について説明したが、固体撮像素子基板 100 のうち遮光膜 18 以外の各部は、特開 2009-158863 号公報中段落 0033~0068 に記載の方法や、特開 2009-99591 号公報中段落 0036~0065 に記載の方法など、公知の方法により形成できる。

遮光膜 18 の形成は、既述の本発明の遮光膜の製造方法によって形成できる。

層間絶縁膜 13 は、例えば、スパッタや CVD (Chemical vapor deposition) 等により SiO_2 膜又は SiN 膜として形成する。

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

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

40

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

ソルダレジスト層 24 が遮光膜 18 と組み合わせられて単一層の遮光性ソルダレジスト層を形成する場合においては、その層は、本発明の重合性組成物により形成するのが好ましい。

一方、ソルダレジスト層 24 が遮光膜 18 と別層である場合には、ソルダレジスト層 24 は、例えばフェノール系樹脂、あるいはポリイミド系樹脂、アミン系樹脂を含む公知のソルダレジストを用い、フォトリソグラフィーにより形成されることが好ましい。

ハンダボール 60 は、例えば、 Sn-Pb (共晶)、 95Pb-5Sn (高鉛高融点半田)、

50

Pbフリー半田として、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cuなどを用いて形成する。ハンダボール60は、例えば、直径100 μ m~1000 μ m（好ましくは直径150 μ m~700 μ m）の球状に形成する。

内部電極26及び素子面電極27は、例えば、CMP（Chemical Mechanical Polishing）、又はフォトリソグラフィー及びエッチングにより、Cu等の金属電極として形成する。

金属電極23は、例えば、スパッタ、フォトリソグラフィー、エッチング、及び電解めっきにより、Cu、Au、Al、Ni、W、Pt、Mo、Cu化合物、W化合物、Mo化合物等の金属電極として形成する。金属電極23は、単層構成でも2層以上からなる積層構成であってもよい。金属電極23の膜厚は、例えば、0.1 μ m~20 μ m（好ましくは0.1 μ m~10 μ m）とする。シリコン基板10としては特に限定されないが、基板裏面を削ることによって薄くしたシリコン基板を用いることができる。基板の厚さは限定されないが、例えば、厚み20 μ m~200 μ m（好ましくは30~150 μ m）のシリコンウエハを用いる。

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

【0276】

以上、前記一実施形態の具体例である固体撮像素子基板100について図1及び図2を参照して説明したが、前記一実施形態は図1及び図2の形態に限られず、裏面側に金属電極及び遮光膜を有する構成であれば、その構成に特に限定はない。

【0277】

次に、本発明の重合性組成物から得られる永久パターンをウエハレベルレンズの遮光膜に適用した例を、図面を参照しながら説明する。

【0278】

図7は、複数のウエハレベルレンズを有するウエハレベルレンズアレイの構成の一例を示す平面図である。

図7に示されるように、ウエハレベルレンズアレイは、基板410と、該基板410に配列されたレンズ412と、を備えている。ここで、図7では、複数のレンズ412は、基板410に対して2次元に配列されているが、1次元に配列されていてもよい。

また、図8は、図7に示すA-A線断面図である。

図8に示すように、ウエハレベルレンズアレイにおいて、基板410に配列された複数のレンズ412の間には、レンズ412以外の箇所からの光透過を防止する遮光膜414が設けられている。

ウエハレベルレンズは、基板410上に存在する1つのレンズ412とその周縁部に設けられた遮光膜414により構成される。本発明の重合性組成物は、この遮光膜414の形成に用いられる。

【0279】

以下、図7のように、複数のレンズ412が、基板410に対して2次元に配列されているウエハレベルレンズアレイの構成を例に説明する。

【0280】

レンズ412は、一般的には、基板410と同じ材料から構成され、該基板410上に一体的に成形されるか、或いは、別の構造体として成形され、基板上に固定化されたものである。ここでは、一例を挙げたが、本発明のウエハレベルレンズは、この態様に限定されず、多層構造をとるもの、ダイシングによりレンズモジュールに分離されたものなど種々の態様をとり得る。

【0281】

レンズ412を形成する材料としては、例えば、ガラスを挙げることができる。ガラスは種類が豊富であり、高屈折率を有するものを選択できるので、大きなパワーを持たせたレンズの素材に好適である。また、ガラスは耐熱性に優れ、撮像ユニット等へのリフロー実装に耐えるという利点をも有する。

【0282】

レンズ412を形成する他の材料としては、樹脂が挙げられる。樹脂は加工性に優れており、型等でレンズ面を簡易かつ安価に形成するのに適している。

【0283】

その場合、レンズ412の形成には、エネルギー硬化性の樹脂を用いることが好ましい。該エネルギー硬化性の樹脂は、熱により硬化する樹脂、或いは活性エネルギー線の照射（例えば、熱、紫外線、電子線照射）により硬化する樹脂のいずれであってもよい。

このようなエネルギー硬化性の樹脂は、公知のものをいずれも使用することができるが、撮像ユニットのリフロー実装を考慮すると、軟化点が例えば200℃以上といった、軟化点の比較的高い樹脂が好ましく、軟化点が250℃以上の樹脂がより好ましい。

10

【0284】

以下、図9～図14を参照して、ウエハレベルレンズの形態及び作製について、ウエハレベルレンズアレイの作製方法の例にとり、具体的に説明する。

【0285】

〔ウエハレベルレンズの形態及び作製（1）〕

ーレンズの形成ー

まず、図9及び図10（A）～（C）を参照して、基板410上にレンズ412を形成する方法について説明する。

ここで、図9は、基板410に、レンズ形成用の樹脂組成物である成形材料（図9中にMと記載）を供給している状態を示す図である。

20

また、図10（A）～（C）は、基板410にレンズ412を型460で成形する手順を示す図である。

【0286】

図9に示すように、基板410のレンズ412を成形する部位にディスペンサ450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412に相当する量の成形材料Mが供給される。

【0287】

基板410に成形材料Mを供給した後、基板410の成形材料Mを供給された面側に、図10（A）に示すように、レンズ412を成形するための型460を配置する。

ここで、型460には、レンズ412の形状を転写するための凹部462が、所望のレンズ412の数に応じて設けられている。

30

【0288】

図10（B）に示すように、型460を基板410上の成形材料Mに押し付け、成形材料Mを凹部462の形状に倣って変形させる。そして、型460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460の外側から熱又は紫外線を照射して、成形材料Mを硬化させる。

【0289】

成形材料Mを硬化させた後、図10（C）に示すように、型460から基板410及びレンズ412を離型する。

【0290】

ー遮光膜の形成ー

次に、図11（A）～（C）を参照して、レンズ412の周縁部に遮光膜414を形成する方法について説明する。

ここで、図11（A）～（C）は、レンズ412が成形された基板410に遮光膜414を設ける工程を示す概略断面図である。

40

【0291】

遮光膜414の形成方法は、基板410上に、本発明の重合性組成物を塗布して遮光性塗布層414Aを形成する遮光性塗布層形成工程（図11（A）参照。）と、該遮光性塗布層414Aを、マスク470を介してパターン露光する露光工程（図11（B）参照。）と、露光後の遮光性塗布層414Aを現像して未硬化部を除去し、パターン状の遮光膜

50

４１４を形成する現像工程（図１１（Ｃ）参照。）と、を含む。

【０２９２】

なお、遮光膜４１４の形成は、レンズ４１２を作製する前でも、レンズ４１２を作製した後でも任意に行うことができるが、ここでは、レンズ４１２を作製した後の方法について詳述する。

以下、遮光膜４１４の形成方法における各工程について説明する。

【０２９３】

<遮光性塗布層形成工程>

遮光性塗布層形成工程では、図１１（Ａ）に示すように、基板４１０上に、重合性組成物を塗布して該重合性組成物からなる光反射率の低い遮光性塗布層４１４Ａを形成する。このとき、遮光性塗布層４１４Ａは、基板４１０の表面、及び、レンズ４１２のレンズ面４１２ａとレンズ縁部４１２ｂの表面を全て覆うように形成される。

【０２９４】

本工程に用いる基板４１０としては、特に制限はない。例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及び透明樹脂等が挙げられる。

なお、ここで言う基板４１０とは、レンズ４１２と基板４１０を一体形成する態様においては、レンズ４１２と基板４１０の両方を含む形態を言う。

また、これらの基板４１０上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、或いは基板１０表面の平坦化のために、下塗り層を設けてもよい。

【０２９５】

基板４１０及びレンズ４１２上に重合性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。

重合性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易さの観点から、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ が更に好ましい。

【０２９６】

基板４１０上に塗布された遮光性塗布層４１４Ａの乾燥（プリバーク）は、ホットプレート、オープン等を用い、 $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で１０秒～３００秒で行うことができる。

【０２９７】

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

【０２９８】

<露光工程>

露光工程では、遮光性塗布層形成工程において形成された遮光性塗布層４１４Ａ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１１（Ｂ）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。

【０２９９】

本工程における露光においては、遮光性塗布層４１４Ａのパターン露光は、所定のマスクパターンを介して露光し、この露光により遮光性塗布層４１４Ａのうち光照射された部分だけを硬化する。ここでは、レンズ縁部４１２ｂの表面とレンズ４１２間の基板４１０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４１２ａを除く領域の遮光性塗布層４１４Ａのみが光照射によって硬化し、この硬化領域が遮光膜４１４を形成することとなる。

【０３００】

露光に際して用いることができる放射線としては、特に、ｇ線、ｈ線、ｉ線等の紫外線が好ましく用いられる。この放射線は単一波長の光源であってもよいし、高圧水銀灯のよ

10

20

30

40

50

うに全ての波長を含んだ光源を用いてもよい。

【0301】

<現像工程>

次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、露光における光未照射部分、即ち、遮光性塗布層414Aの未硬化領域をアルカリ水溶液に溶出させ、光照射により硬化した領域だけを残す。

具体的には、図11（B）に示すように露光された遮光性塗布層414Aは、現像されることにより、図11（C）に示すように、レンズ面12aに形成された遮光性塗布層414Aのみが除去され、それ以外の領域に硬化された遮光膜414が形成される。

【0302】

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

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-ジアザビスクロロー〔5、4、0〕-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物（有機アルカリ剤）、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機化合物（無機アルカリ剤）等が挙げられ、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%～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。

【0303】

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。

【0304】

なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像液により塗布膜の未露光部を除去した後、純水で洗浄（リンス）する。即ち、現像処理後には、余剰の現像液を純水により十分に洗浄、除去し、更に、乾燥工程に付す。

【0305】

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

【0306】

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410又はレンズ412の素材により、適宜設定することができる。例えば、基板412がガラスである場合は上記温度範囲の中でも180℃～240℃が好ましく用いられる。

このポストバーク処理は、現像後に形成された遮光膜414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、連続式或いはバッチ式で行うことができる。

【0307】

なお、以上の手順では、レンズ412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410の一方の面に複数のレンズ412が成形されたウエハレベルレンズを例に説明したが、基板410の両方の面に複数のレンズ412が成形された構成としてもよく、その場合には、両方の面に、レンズ面を除く領域にパターン状の遮光膜414が形成される。

【0308】

〔ウエハレベルレンズの形態及び作製（2）〕

図12は、ウエハレベルレンズアレイの他の構成例を示す図である。

図 1 2 に示すウエハレベルレンズは、基板 4 1 0 とレンズ 4 1 2 とを同一の成形材料で同時に成形した構成（モノリシックタイプ）である。

このようなウエハレベルレンズを作成するには、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。また、この例では、基板 4 1 0 の一方の面（図中の上側の面）には、凹状のレンズ 4 1 2 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 4 2 0 が複数形成されている。また、基板 4 1 0 のレンズ面 4 1 2 a を除く領域、つまり、基板 4 1 0 の表面及びレンズ縁部 4 1 2 b の表面にパターン状の遮光膜 4 1 4 が形成されている。遮光膜 4 1 4 を形成する際のパターンニング方法としては、上述した手順を適用することができる。

【0309】

10

〔ウエハレベルレンズの形態及び作製（3）〕

次に、図 1 3（A）～（C）及び図 1 4（A）～（C）を参照して、ウエハレベルレンズアレイの更なる他の構成例と、それを作製する手順について説明する。

ここで、図 1 3（A）～（C）は、パターン状の遮光膜 4 1 4 を形成する他の工程を示す概略図である。

また、図 1 4（A）～（C）は、まず、パターン状の遮光膜 4 1 4 を形成した後、レンズ 4 1 2 を成形する工程を示す概略図である。

【0310】

図 9～図 1 2 に示すウエハレベルレンズアレイの例では、レンズ 4 1 2 が設けられた基板 4 1 0 にパターン状の遮光膜 4 1 4 を形成するものであったが、以下に説明する手順では、まず、基板 4 1 0 にパターン状の遮光膜 4 1 4 を形成した後、基板 4 1 0 にレンズ 4 1 2 を成形する手順である。

20

【0311】

－遮光膜の形成－

先ず、図 1 3（A）に示すように、基板 4 1 0 上に重合性組成物を塗布して遮光性塗布層 4 1 4 A を形成する遮光性塗布層形成工程を行う。

【0312】

その後、基板 4 1 0 上に塗布された遮光性塗布層 4 1 4 A の乾燥をホットプレート、オーブン等で 5 0℃～1 4 0℃の温度で 1 0 秒～3 0 0 秒で行う。重合性組成物の乾燥膜厚は、所望の遮光性などの性能から任意に選択することができ、概ね 0. 1 μm 以上 5 0 μm 未満の範囲である。

30

【0313】

次に、図 1 3（B）に示すように、遮光性塗布層形成工程において形成された遮光性塗布層 4 1 4 A を、マスク 4 7 0 を介してパターン状に露光する露光工程を行う。マスク 4 7 0 は、所定のマスクパターンを有する。

本工程における露光においては、遮光性塗布層 4 1 4 をパターン露光することで、遮光性塗布層 4 1 4 A のうち光照射された部分だけを硬化する。ここでは、後工程でレンズ 4 1 2 を成形した際にレンズ 4 1 2 のレンズ開口 4 1 4 a となる部位を除く領域の遮光性塗布層 4 1 4 A にのみ光を照射するマスクパターンを用いる。この方法によりレンズ 4 1 2 のレンズ開口 4 1 4 a となる部位を除く領域の遮光性塗布層 4 1 4 A 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。

40

【0314】

次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、上記パターン露光における遮光性塗布層 4 1 4 A の未硬化領域であるレンズ 4 1 2 のレンズ開口 4 1 4 a に相当する領域の遮光性塗布層 4 1 4 A のみがアルカリ水溶液中に溶出される。この際、図 1 3（C）に示すように、レンズ 4 1 2 のレンズ開口 4 1 4 a の領域を除く領域の光硬化した遮光性塗布層 4 1 4 A が基板 4 1 0 上に残存して、遮光膜 4 1 4 を形成する。

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

50

現像処理後は、その後、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施す。

【0315】

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

【0316】

本発明の重合性組成物は、例えば、塗布装置吐出部のノズル、塗布装置の配管部、塗布装置内等に付着した場合でも、公知の洗浄液を用いて容易に洗浄除去することができる。この場合、より効率の良い洗浄除去を行うためには、本発明の重合性組成物に含まれる溶剤として前掲した溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。

10

【0317】

また、特開平7-128867号公報、特開平7-146562号公報、特開平8-278637号公報、特開2000-273370号公報、特開2006-85140号公報、特開2006-291191号公報、特開2007-2101号公報、特開2007-2102号公報、特開2007-281523号公報などに記載の洗浄液も、本発明の重合性組成物の洗浄除去用の洗浄液として好適に用いることができる。

洗浄液としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、又はアルキレングリコールモノアルキルエーテルを用いることが好ましい。

洗浄液として用いるこれら溶剤は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

20

溶剤を2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合してなる混合溶剤が好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~80/20である。混合溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）とプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）の混合溶剤で、その比率が60/40であることが特に好ましい。

なお、重合性組成物に対する洗浄液の浸透性を向上させるために、洗浄液には、重合性組成物が含有する界面活性剤として前掲した界面活性剤を添加してもよい。

【0318】

ーレンズの形成ー

30

次に、遮光膜414を形成後に、レンズ412を形成する工程について説明する。

図14（A）に示すように、パターン状の遮光膜414が形成された基板410の上に、レンズ412を構成する成形材料Mがディスペンサ450により滴下される。成形材料Mは、レンズ412のレンズ開口414aに相当する領域を覆うように、該開口に隣接する遮光膜414の端部を一部含むように供給される。

【0319】

基板410に成形材料Mを供給した後、基板410の成形材料Mを供給された面側に、図14（B）に示すように、レンズを成形するための型480を配置する。型480には、レンズ412の形状を転写するための凹部482が、所望のレンズ412の数に応じて設けられている。

40

【0320】

型480を基板410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480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。

【0321】

成形材料Mを硬化させた後、型480から基板410及びレンズ412を離型し、図14（C）に示すように、基板410にパターン状の遮光膜414を備えるウエハレベルレンズを得る。

50

【0322】

上述のように、ウエハレベルレンズに備えられるパターン状の遮光膜414は、図11に示すようにレンズ412のレンズ面412aを除く領域に設けた構成だけでなく、図14(C)に示すように、遮光膜414をレンズ412のレンズ開口414aを除く領域に設けた構成としてもよい。

【0323】

ウエハレベルレンズは、基板410の少なくとも一方の表面にパターン上に形成された、光反射率が低い遮光膜414によって、レンズ412のレンズ面412a又はレンズ開口414a以外の領域で遮光を十分にしつつ、反射光の発生を抑制できる。このため、固体撮像素子を備えた撮像モジュールに適用した場合に、撮像時に反射光に伴うゴーストやフレアといった不具合の発生を防止できる。

10

【0324】

また、遮光膜414は基板の表面に設けられるため、ウエハレベルレンズに別の遮光部材などを取り付ける必要がなく、製造コストの増加を抑えることができる。

【0325】

なお、レンズの周囲に表面が凹凸の構造物を設ける構成の場合には、該構造物に入射した光が反射又は発散することで、ゴースト等の不具合が生じやすいことが懸念される。そこで、図11に示すようにレンズ412のレンズ面412aを除く領域にパターンニングされた遮光膜414を設けた構成とすれば、レンズ面412a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。

20

【実施例】

【0326】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0327】

〔(1) 本発明の重合性組成物を用いてソルダーレジストを作成した例〕

【0328】

＜バインダー溶液Aの調製＞

1, 000 mL三口フラスコに1-メトキシ-2-プロパノール159 gを入れ、窒素気流下、85℃まで加熱した。これに、ベンジルメタクリレート63.4 g、メタクリル酸72.3 g、V-601（和光純薬製）4.15 gを1-メトキシ-2-プロパノール159 gに添加して調製した溶液を、2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に5時間加熱して反応させた。

30

次いで、加熱を止め、ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（30／70 mol比）の共重合体を得た。

次に、前記共重合体溶液の内、120.0 gを300 mL三口フラスコに移し、グリシジルメタクリレート16.6 g、p-メトキシフェノール0.16 gを加え、攪拌し溶解させた。溶解後、トリフェニルホスフィン3.0 gを加え、100℃に加熱し、付加反応を行った。グリシジルメタクリレートが消失したことを、ガスクロマトグラフィーで確認し、加熱を止めた。1-メトキシ-2-プロパノール38 gを加え、酸基含有量2 meq/g（酸価112 mg KOH/g）、架橋性基含有量2.23 meq/g、重量平均分子量24,000（GPC法によりポリスチレン換算値）、固形分46質量%のバインダー溶液Aを調製した。

40

【0329】

＜バインダー溶液Bの調製＞

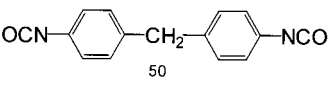
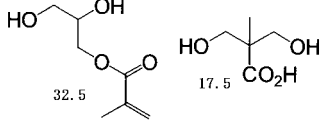
コンデンサー、攪拌機を備えた500 mLの3つ口丸底フラスコに、下記のジイソシアネート化合物と、下記2種のジオール化合物とを、下記のモル比で、N,N-ジメチルアセトアミド100 mLに溶解した（ジイソシアネート化合物及び2種のジオール化合物のモル総量は、0.152モル）。これに、ジブチル錫ジラウリレート0.1 gを添加し、100℃にて、8時間加熱攪拌した。その後、N,N-ジメチルホルムアミド100 mL

50

及びメチルアルコール 200 ml にて希釈し 30 分攪拌した。反応溶液を水 3 リットル中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーを濾別し、水で洗浄後、真空下乾燥させることによりウレタン系樹脂 P-1 を得た。次いで、このウレタン系樹脂に 1-メトキシ-2-プロパノールを加え、酸基含有量 1.3 meq/g、架橋性基含有量 1.59 meq/g、重量平均分子量 15,000 (GPC 法によるポリスチレン換算値)、固形分 46 質量% のバインダー溶液 B を調製した。

【0330】

【化 39】

ポリマー No.	使用したジイソシアネート化合物 (モル%)	使用したジオール化合物 (モル%)	重量平均 分子量
P-1			15,000

10

【0331】

<バインダー溶液 C の調製>

20

1,000 mL 三口フラスコに 1-メトキシ-2-プロパノール 159 g を入れ、窒素気流下、85℃まで加熱した。これに、ベンジルメタクリレート 63.4 g、メタクリル酸 72.3 g、V-601 (和光純薬製) 4.15 g を 1-メトキシ-2-プロパノール 159 g に添加して調製した溶液を、2 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 5 時間加熱して反応させた。

次いで、加熱を止め、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸 (30/70 mol 比) の共重合体を得た。

次に、前記共重合体溶液の内、120.0 g を 300 mL 三口フラスコに移し、グリシジルメタクリレート 48.6 g、p-メトキシフェノール 0.16 g を加え、攪拌し溶解させた。溶解後、トリフェニルホスフィン 3.0 g を加え、100℃に加熱し、付加反応を行った。反応の進行を酸価の測定により確認し、酸価が 0 になった時点で、加熱を止めた。1-メトキシ-2-プロパノール g を加え、酸基含有量 0 meq/g (酸価 0 mg KOH/g)、固形分 46 質量% のバインダー溶液 C を調製した。

30

【0332】

<重合性組成物溶液の調製>

【0333】

(実施例 1-1)

下記組成を混合し、実施例 1-1 の重合性組成物溶液を得た。この組成物の粘度は 1060 mPa・s であった (組成物の固形分濃度は 50 質量%)。

【0334】

40

- ・上記バインダー溶液 A (アルカリ可溶性バインダー) 45.0 質量部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (商品名: KAYARAD DPHA、製造元: 日本化薬 (株)) (重合性化合物) 10.7 質量部
- ・Irgacure OXE02 (BASF ジャパン社製) (重合開始剤) 1.50 質量部
- ・エポトート YDF-170 (東都化成株式会社製、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂) (架橋剤) 5.00 質量部
- ・下記分散液 (フィラー, アルカリ可溶性バインダー, 硬化促進剤) 35.7 質量部
- ・メガファック F-780 (大日本インキ株式会社製) (界面活性剤)

50

0.13 質量部

・YMF-02（住友金属鉱山（株）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） 18.0 質量部

【0335】

上記分散液は、シリカ（アドマテックス（株）製、SO-C2）（フィラー）30 質量部と、前記バインダー溶液A 48.2 質量部と、ジシアンジアミド（硬化促進剤）0.37 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート59.0 質量部とを予め混合した後、モーターミルM-250（アイガー社製）で、直径1.0mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sにて3時間分散して調製したものをを用いた。

【0336】

10

（実施例1-2）

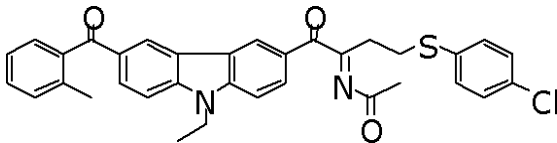
Irgacure OXE02を下記化合物Bに置き換えた以外は、実施例1-1と同様の組成とすることにより、実施例1-2の組成物を得た。実施例1-2の組成物の粘度は1100mPa・sであった。

【0337】

（化合物B）

【0338】

【化40】



20

【0339】

（実施例1-3）

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートをトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（商品名：ADCP 製造元：新中村化学工業株式会社）に置き換えた以外は、実施例1-1と同様の組成とすることにより、実施例1-3の組成物を得た。実施例1-3の組成物の粘度は900mPa・sであった。

【0340】

（実施例1-4）

30

Irgacure OXE02（BASFジャパン社製）を上記化合物Bに置き換え、かつ、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートをトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（商品名：ADCP 製造元：新中村化学工業株式会社）に置き換えた以外は、実施例1-1と同様の組成とすることにより、実施例1-4の組成物を得た。実施例1-4の組成物の粘度は920mPa・sであった。

【0341】

（実施例1-5）

YMF-02の使用量を18.0 質量部から24.0 質量部にした以外は、実施例1-4と同様の組成とすることにより、実施例1-5の組成物を得た。実施例1-5の組成物の粘度は800mPa・sであった。

40

【0342】

（実施例1-6）

バインダー溶液A（分散液中のバインダー溶液Aも含む）を上記バインダー溶液Bに置き換えた以外は、実施例1-5と同様の組成とすることにより、実施例1-6の組成物を得た。実施例1-6の組成物の粘度は700mPa・sであった。

【0343】

（実施例1-7）

エポトートYDF-170を使用しない以外は、実施例1-5と同様の組成とすることにより、実施例1-7の組成物を得た。実施例1-7の組成物の粘度は700mPa・sであった。

50

【0344】

(実施例1-8)

上記分散液において、ジシアンジアミドを使用しない以外は、実施例1-5と同様の組成とすることにより、実施例1-8の組成物を得た。実施例1-8の組成物の粘度は810 mPa・sであった。

【0345】

(実施例1-9)

上記分散液において、シリカを使用しない以外は、実施例1-5と同様の組成とすることにより、実施例1-9の組成物を得た。実施例1-9の組成物の粘度は500 mPa・sであった。

10

【0346】

(実施例1-10)

上記分散液において、ジシアンジアミドをメラミンに置き換えた以外は、実施例1-5と同様の組成とすることにより、実施例1-10の組成物を得た。実施例1-10の組成物の粘度は780 mPa・sであった。

【0347】

(実施例1-11)

上記分散液において、エポトートYDF-170をヘキサメチル化メチロールメラミンに置き換えた以外は、実施例1-8と同様の組成とすることにより、実施例1-11の組成物を得た。実施例1-11の組成物の粘度は800 mPa・sであった。

20

【0348】

(実施例1-12)

1.50質量部の上記化合物Bを、0.3質量部のIRGACURE-907(BASFジャパン)(重合開始剤)に置き換えるとともに、0.1質量部のKAYACURE DETX-S(日本化薬社の2,4-ジエチルチオキサントン)(増感剤)を追加し、更に、バインダー溶液Aを下記バインダー溶液Dに置き換えた以外は、実施例1-11と同様の組成とすることにより、実施例1-12の組成物を得た。実施例1-12の組成物の粘度は、860 mPa・sであった。

【0349】

<バインダー溶液Dの調製>

30

(ACA)230AA[ダイセル・サイテック株式会社製の酸基含有メタアクリル系樹脂(酸基含有量0.7 meq/g、架橋性基含有量1.9 meq/g、重量平均分子量14000(GPC法によるポリスチレン換算値))を含有する、固形分55質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME;別名1-メトキシ-2-プロパノール)溶液]に更にPGMEを加えて、固形分46質量%のバインダー溶液Dを調製した。

【0350】

(実施例1-13)

更に、35.7質量部の下記シリカ分散液Aを追加した以外は、実施例1-12と同様の組成とすることにより、実施例1-13の組成物を得た。実施例1-13の組成物の粘度は、910 mPa・sであった。

40

【0351】

<シリカ分散液Aの調製>

シリカ(日本アエロジル(株)製、Aerosil 50 フィラー 粒径17 nm)7質量部と、(ACA)230AA(ダイセル・サイテック(株)固形分55質量% 溶媒PGME)93質量部とを予め混合した後、モーターミルM-50(アイガー社製)で、直径1.0 mmのジルコニアビーズを用い、周速9 m/sにて1.5時間分散して、シリカ分散液Aを調製した。

【0352】

(実施例1-14)

更に、0.02質量部のDPO(富士フイルムファインケミカル社製のUV吸収剤)及

50

び0.60質量部のKBM-503（信越シリコン社製のシランカップリング剤）を添加した以外は、実施例1-13と同様の組成とすることにより、実施例1-14の組成物を得た。実施例1-14の組成物の粘度は、910 mPa・sであった。

【0353】

（比較例1-1）

YMF-02を、下記カーボンブラック分散液Aに置き換えた以外は、実施例1-5と同様の組成とすることにより、比較例1-1の組成物を得た。

【0354】

（カーボンブラック分散液Aの調製）

下記組成Iを二本ロールにて高粘度分散処理を施し、分散物を得た。この際の分散物の粘度は70000 mPa・sであった。

その後、この分散物に下記組成IIの混合物を添加し、3000 rpmの条件でホモジナイザーを用いて3時間攪拌した。得られた混合溶液を、粒径0.3 mmジルコニアビーズを用いた分散機（商品名：ディスパーマットGETZMAN社製）にて4時間微分散処理を施して、カーボンブラック分散液Aを調製した。この際の混合溶液の粘度は37 mPa・sであった。

【0355】

（組成I）

・平均一次粒径15 nmカーボンブラック（Pigment Black 7） 23 質量部
・ベンジルメタアクリレート／メタアクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート45 質量%溶液 22 質量部

（ベンジルメタアクリレート単位／メタアクリル酸単位＝67／33（mol%），Mw：28000）

・ソルスパス5000（ゼネカ社製） 1.2 質量部

【0356】

（組成II）

・ベンジルメタアクリレート／メタアクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート45 質量%溶液 22 質量部

（ベンジルメタアクリレート単位／メタアクリル酸単位＝67／33（mol%），Mw：28000）

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 質量部

【0357】

（比較例1-2）

バインダー溶液A（分散液中のバインダー溶液Aも含む）を使用しない以外、実施例1-5と同様の組成とすることにより、比較例1-2の組成物を得た。比較例1-2の組成物の粘度は80 mPa・sであった。

【0358】

（比較例1-3）

バインダー溶液A（分散液中のバインダー溶液Aも含む）を上記バインダー溶液Cに置き換えた以外は、実施例1-5と同様の組成とすることにより、比較例1-3の組成物を得た。比較例1-3の組成物の粘度は950 mPa・sであった。

【0359】

以下、実施例1-1～1-14、比較例1-1～1-3の重合性組成物（分散物）の特徴について纏めたものを下記表に示す。

【0360】

【表 1】

表 1

	赤外線遮蔽材	アルカリ可溶性 ハインダー	重合 開始剤	重合性 化合物	架橋剤	硬化促進剤	フィラー
実施例 1-1	セシウムタンクステン酸化物	メタクリル系樹脂	Irgacure OXE02	DPHA	使用	使用	シリカ
実施例 1-2	セシウムタンクステン酸化物	メタクリル系樹脂	化合物 B	DPHA	使用	使用	シリカ
実施例 1-3	セシウムタンクステン酸化物	メタクリル系樹脂	Irgacure OXE02	A・DCP	使用	使用	シリカ
実施例 1-4	セシウムタンクステン酸化物	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用	シリカ
実施例 1-5	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用	シリカ
実施例 1-6	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	ウレタン系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用	シリカ
実施例 1-7	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用 せず	使用	シリカ
実施例 1-8	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用 せず	シリカ
実施例 1-9	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用	使用 せず
実施例 1-10	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用	シリカ
実施例 1-11	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用 せず	シリカ
実施例 1-12	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	Irgacure 907	A・DCP	使用	使用 せず	シリカ
実施例 1-13	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	Irgacure 907	A・DCP	使用	使用 せず	シリカ
実施例 1-14	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	メタクリル系樹脂	Irgacure 907	A・DCP	使用	使用 せず	シリカ
比較例 1-1	カーボンブラック	メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用	シリカ
比較例 1-2	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	含有せず	化合物 B	A・DCP	使用	使用	シリカ
比較例 1-3	セシウムタンクステン酸化物 (高濃度)	アルカリ可溶性基 を有さない メタクリル系樹脂	化合物 B	A・DCP	使用	使用	シリカ

【0361】

<ソルダーレジスト用重合性組成物の評価>

(レジストパターン形成)

得られた実施例 1-1～1-14, 比較例 1-1～1-3 の重合性組成物の各々を、それぞれ、シリコンウエハにスピンコート法で、膜厚が 25 μm になるよう塗布し、その後、ホットプレート上において 120℃ で 2 分加熱して感光性層を得た。

次いで、得られた感光性層を、i 線ステッパーを用い、直径 300 μm のパターンを有するフォトマスクを介して露光量 50～2000 mJ/cm² の範囲の露光量を、50 mJ/cm² の刻みで変化させて照射した。

前記露光後の感光性層に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド 2.38 質量%水溶液を用い、25℃ 40 秒間パドル現像を行った。その後スピンシャワーにてリンスを行い更に純水にて水洗し、赤外線遮蔽性のソルダーレジストパターンを得た。現像工程を 60 秒実施した際に直径 300 μm の円のパターンが得られた最低露光量を測定し、パターン形成性の目安とした。数値が小さい程、感度、パターン形成性が良好であると評価する。

【0362】

(赤外線遮蔽性、可視光線透過性評価)

上記条件でガラス基板に重合性組成物をスピンコートして膜厚が 25 μm の感光層(重合性組成物層)塗膜を形成し、紫外可視近赤外分光光度計 UV3600 (島津製作所製)

を用いて、塗膜の波長 1200 nm の透過率を測定した。数値が低いほど赤外線遮蔽性に優れると評価する。透過性が 2 % 以下で実用上良好な赤外線遮蔽性を示すといえる。

更に、上記塗膜の波長 550 nm の透過率を、紫外可視近赤外分光光度計 UV 3600 (島津製作所製) を用いて測定した。数値が高いほど可視光線透過性に優れると評価する。可視光透過性が 30 % 以上で実用上良好な可視光線透過性を示すといえる。

【0363】

(パターン評価)

上記 (レジストパターン形成) に従って、最低露光量を用いた露光及び現像を行い、パターンを形成した。パターンを下記評価基準に基づき、評価した。ただし、比較例 1-1 ~ 1-3 に関しては、十分な解像性が得られず、最低露光量を算出することができなかったため、200 mJ/cm² の露光量で露光を行った。

10

〔評価基準〕

○：基板上に、十分な密着性を以ってパターンが形成されるとともに、パターン断面の形状も良好な矩形を示した。

×：パターン状のものは形成されたものの、基板に対する密着性が不十分であり、基板上に安定的に密着したパターンを形成することはできなかった。

××：パターンを解像することはできなかった。

【0364】

(高温・高湿耐久性評価 (絶縁信頼性評価) : HAST 試験)

基材としてのシリコンウエハ上に、銅厚 12 μm の銅ライン/スペース = 50 μm / 50 μm になるよう楕型に配線形成したものに、スピンコート法で、膜厚が銅上 20 μm になるように、実施例 1-1 ~ 1-14、比較例 1-1 ~ 1-3 の重合性組成物の各々を塗布し、その後、ホットプレート上において 100 °C で 2 分加熱して感光性層を得た。

20

次いで、得られた感光性層を、高圧水銀灯を用い、800 mJ/cm² 照射した。

前記露光後の感光性層に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド 2.38 質量% 水溶液を用い、25 °C 40 秒間パドル現像を行った。その後スピンシャワーにてリンスを行い更に純水にて水洗し更に 150 °C で 1 時間加熱処理 (ポストバーク) をしてソルダーレジストパターン (永久パターン) を、形成した。形成された永久パターンについて、HAST 試験を行いデンドライトと絶縁抵抗 (Ω) を評価した。HAST 試験では、高加速度試験器を用い、電子部品モジュールを温度が 130 °C で相対湿度が 85 % の雰囲気中、電圧 10 V を 200 時間印加後に、同条件下で導体パンプの絶縁抵抗 (Ω) を測定し、その後、導体パンプのデンドライト観察を行い以下のように評価した。

30

また、銅厚 12 μm の銅ライン/スペース = 25 μm / 25 μm になるよう楕型に配線形成したものに、上記と同様の方法で永久パターンを形成したもののについても、同様の評価を行った。

〔評価基準〕

◎：配線まったく変化なし

○：デンドライトは見られないが陽極配線がやや変化している。

△：デンドライトは見られないが陽極配線が見づらい。

×：デンドライト有り

40

【0365】

(繰り返しの冷熱衝撃耐性 : サーマルサイクルテスト (TCT) 耐性)

基材としてのシリコンウエハ上に、銅厚 12 μm の銅ライン/スペース = 50 μm / 50 μm になるよう楕型に配線形成したものに、スピンコート法で、膜厚が銅上 20 μm になるように、実施例 1-1 ~ 1-14、比較例 1-1 ~ 1-3 の重合性組成物の各々を塗布し、その後、ホットプレート上において 100 °C で 2 分加熱して感光性層を得た。

次いで、得られた感光性層を、高圧水銀灯を用い、800 mJ/cm² 照射した。

前記露光後の感光性層に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド 2.38 質量% 水溶液を用い、25 °C 40 秒間パドル現像を行った。その後スピンシャワーにてリンスを行い更に純水にて水洗し更に 150 °C で 1 時間加熱処理 (ポストバーク) をしてソ

50

ルダーレジストパターン（永久パターン）を、形成した。形成された永久パターンについて、気相冷熱試験機を用い、電子部品モジュールを温度が -55°C 及び 125°C の気相中に各30分間放置し、これを1サイクルとして300サイクルの条件で行い、永久パターンの $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ の領域に関し、以下の基準で冷熱衝撃性を評価した。

〔評価基準〕

◎：クラックの発生は無し。

○：クラックの発生はあるものの、その個数が10個未満。

×：10個以上のクラックが発生。

【0366】

【表2】

表2

	赤外線 遮蔽性 (1200 nm)	可視光線 透過性 (550nm)	最低 露光量 (mJ/cm^2)	パターン 形状	絶縁信頼性 L/S=50/50 (10V 200hr)	絶縁信頼性 L/S=25/25 (10V 200hr)	TCT 耐性
実施例 1-1	<2%	65%	200	○	○	△	○
実施例 1-2	<2%	65%	100	○	○	△	○
実施例 1-3	<2%	65%	200	○	◎	○	○
実施例 1-4	<2%	65%	100	○	◎	○	○
実施例 1-5	<1%	61%	100	○	◎	○	○
実施例 1-6	<1%	61%	100	○	○	○	◎
実施例 1-7	<1%	61%	100	○	○	△	○
実施例 1-8	<1%	61%	100	○	○	○	○
実施例 1-9	<1%	61%	100	○	○	△	○
実施例 1-10	<2%	65%	200	○	◎	○	○
実施例 1-11	<2%	65%	200	○	◎	○	○
実施例 1-12	<2%	61%	100	○	◎	○	○
実施例 1-13	<2%	61%	100	○	◎	◎	○
実施例 1-14	<2%	61%	100	○	◎	◎	◎
比較例 1-1	<1%	<1%	200	×	評価できず	評価できず	評価できず
比較例 1-2	<1%	61%	200	×	評価できず	評価できず	評価できず
比較例 1-3	<1%	61%	200	×	評価できず	評価できず	評価できず

【0367】

表2の結果より、本発明の重合性組成物によれば、ソルダーレジスト用として用いた場合に、（1）赤外領域における遮光性が高い、（2）可視光領域における透光性が高い、及び、（3）アルカリ現像によって、所望の形状及び耐久性（高温・高湿に対する耐久性や、基板に対する密着性）に優れる、の全てを満足するパターンを形成できることが分かった。

一方、比較例1-1～1-3においては、所望の形状及び耐久性を有するパターンを得ることはできなかった。そのため、比較例1-1～1-3については、絶縁信頼性及びTCT耐性の評価を行うこともできなかった。

【0368】

〔（2）本発明の重合性組成物を用いて、シリコン基板の裏面用の遮光膜を作成した例〕

【0369】

（赤外遮光用重合性組成物（B-1）の調製）

下記組成成分を攪拌機で混合して、赤外遮光用硬化性組成物を調製した。

- ・アルカリ可溶性樹脂（D-1）（酸基含有量 0.56meq/g 、架橋性基含有量 2.2meq/g ）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量%溶液
10質量部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
2.0質量部
- ・ペンタエリスリトールトリアクリレート
1.0質量部
- ・Irgacure OXE01（BASFジャパン社製）
0.3質量部

- ・セシウムタングステン酸化物 ($\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$) の 18.5 質量% 分散液 (住友金属鉱山 (株) 製、YMF-02; 平均分散粒径 800 nm 以下) 24 質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 質量部
- ・エチル-3-エトキシプロピオネート 8 質量部
- ・ γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.1 質量部

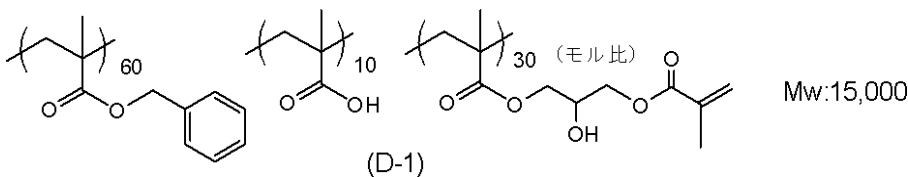
【0370】

(赤外遮光用重合性組成物 (B-2) の調製)

上記赤外遮光用硬化性組成物 (B-1) の調製において用いたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレートの添加量をそれぞれ 0.5 質量部とし、アルカリ可溶性樹脂 (D-1) のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 30 質量% 溶液の添加量を 16.7 質量部に変更することによって、赤外遮光用重合性組成物に含まれる重合性化合物の含有量を 9 質量% とした以外は赤外遮光用硬化性組成物 (B-1) と同様にして、赤外遮光用重合性組成物 (B-2) を調製した。

【0371】

【化41】



【0372】

— 遮光膜及び固体撮像素子の作製 —

【0373】

< 基板 A 及び基板 B の準備 >

(基板 A の準備)

前記一実施形態の固体撮像素子 (裏面にソルダレジスト層を有しない形態) において、以下のようにして基板 A を準備した。

即ち、シリコン基板上に、微細加工 (フォトリソグラフィー) 技術とスパッタ法及び電解めっき法を用いて、厚さ 5 μm 、直径 10 μm の銅 (Cu) 製の円形金属電極を得た。以上により、図 3 の概略断面図に示すような、シリコン基板 300 上に円形金属電極 310 を複数有する構成の基板 A を得た。

【0374】

(基板 B の準備)

前記一実施形態の固体撮像素子 (裏面にソルダレジスト層を有する形態) において、以下のようにして基板 B を準備した。

前記基板 A の円形金属電極形成面側に、下記ソルダレジストを用いてフォトリソグラフィーにより、10 μm の円状パターンを有するソルダレジスト層を形成した。

ソルダレジスト層のパターンは、図 5 に示すように、金属電極の一部を露出する開口部を有するパターンとした。

以上により、図 5 の概略断面図に示すような、シリコン基板 300 上に円形金属電極 310 及びソルダレジスト層 330 をそれぞれ複数有する構成の基板 B を得た。

【0375】

ソルダレジストの成分は以下の通りである。

- | | |
|---|---------|
| 下記樹脂溶液 | 155 質量部 |
| 2- (アセチルオキシイミノメチル) チオキサントニ-9-オン (光重合開始剤) | 2 質量部 |
| 2-メチル-1- [4- (メチルチオフェニル)]-2-モルホリノプロパン-1-オン (光重合開始剤) | 6 質量部 |
| 2, 4-ジエチルチオキサントニ (増感剤) | 1 質量部 |
| C. I. ピグメントブルー 15:6 (着色剤) | 0.9 質量部 |

C. I. ピグメントイエロー 199 (着色剤)	2.3 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (重合性化合物)	20 質量部	
トリメチロールプロパントリアクリレート (重合性化合物)	10 質量部	
硫酸バリウム (フィラー)	130 質量部	
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製 E P P N-201) (熱硬化成分)	15 質量部	
ビキシレノール型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製 Y X-4000)	30 質量部	
メラミン	3 質量部	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5 質量部	10
イプゾール # 150 (出光石油化学社製 芳香族系有機溶剤)	5 質量部	

【0376】

(樹脂溶液の調製)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬製 E O C N-104S) 660 g、カルピトールアセテート 421.3 g、及び溶溶トナフサ 180.6 g 仕込み、90℃ に加熱・攪拌し、溶解した。次に、60℃ まで冷却し、アクリル酸 216 g、トリフェニルホスフィン 4.0 g、p-メトキシフェノール 1.3 g を加え、100℃ で 12 時間反応させた。このときの酸価は 0.3 mg KOH/g であった。これにテトラヒドロ無水フタル酸 241.7 g を仕込み、90℃ に加熱し、6 時間反応させた。これにより、固形分濃度 65 質量%、固形分酸価 77 mg KOH/g、二重結合当量 (不飽和基 1 モル当たりの樹脂の g 重量) 400 g/当量、重量平均分子量 8,000 の樹脂溶液を得た。

【0377】

<遮光膜の作製>

実施例として、上記で調製した赤外遮光用重合性組成物を、上記基板 A 及び基板 B の各々の金属電極が形成された側の面にスピンコート法で 3 μm 厚になるように塗布し、その後ホットプレート上で、120℃ で 2 分加熱して赤外遮光用重合性組成物の塗布層を得た。

次いで、得られた塗布層を、i 線ステッパーを用い、直径 10 μm の円状パターン形成用のフォトマスクを介し、露光量 100 mJ/cm² から 1000 mJ/cm² まで 50 mJ/cm² ずつ露光量を変更し露光した。

【0378】

次に、露光後の塗布層に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド 0.3 質量% 水溶液を用い、23℃ 60 秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い更に純水にて水洗し、パターン状の遮光膜を得た。

ここで基板 A 上の遮光膜は、図 4 に示すように、金属電極 310 の一部を露出する開口部を有するパターン (図 4 中の遮光膜 320) とした。

【0379】

ここで基板 B 上の遮光膜は、図 6 に示すように、金属電極 310 の一部を露出する開口部を有するパターン (詳しくは、基板法線方向からみたときにソルダレジスト層と重なるパターン; 図 6 中の遮光膜 340) とした。

【0380】

—評価—

上記遮光膜について、下記の評価を行った。評価結果を表 3 に示した。

【0381】

(密着性評価)

遮光膜について、シリコン基板側からのはがれの生じなくなった最小の露光量を、密着感度として評価した。密着感度の値が小さいほど基板密着性が高いことを示す。なお、はがれが生じなくなった最小の露光量は、現像時における露光量を段階的に増加させて、各段階に対応する露光量で照射したときにおいて、SEM で縦 100 μm × 横 100 μm の領域を観測し、全てのパターンが欠損なく形成することができたときを、「剥がれが生じ

10

20

30

40

50

なくなった」時とし、このときに照射した露光量を、「はがれが生じなくなった最小の露光量」とした。

【0382】

(ステップ評価)

遮光膜のシリコン基板側からのはがれの生じなくなった最小の露光量において現像を行ったときの、基板A及び基板Bの各々の上に作製された20個の遮光膜の各断面をSEMで観察し、遮光膜におけるステップ領域(遮光膜中央部の膜厚の90%以下の膜厚となっている領域)の幅の平均値を測定した。各基板上に作製された20個の遮光膜におけるステップ領域の幅の平均値が狭い程、所望の形状を有するパターンが得られていることを示し、また、中央部及び周辺部の遮光能に優れていることを示す。

10

【0383】

(赤外線遮蔽性、可視光線透過性評価)

基板A～基板B上に作製した現像前の遮光膜を用いて、1200nmの波長領域における最大の透過率を分光光度計(島津製作所製 UV3600)で測定した。数値が少ない程良好である。最大透過率が1%未満の場合は赤外線遮蔽性が良好であることを示す。

更に、上記遮光膜の波長550nmの透過率を、分光光度計(島津製作所製 UV-3600)を用いて測定した。数値が高いほど可視光線透過性に優れると評価する。可視光透過性が25%以上で実用上良好な可視光線透過性を示すといえる。

【0384】

【表3】

20

表3

	赤外遮光用 重合性組成物	密着感度 (mJ/cm ²)		ステップ (μm)		赤外線遮蔽性 (1200 nm)		可視光線透過性 (550 nm)	
		基板A	基板B	基板A	基板B	基板A	基板B	基板A	基板B
実施例2-1	B-1	200	250	0.10	0.09	0.7%	0.7%	50%	49%
実施例2-2	B-2	150	200	0.10	0.11	0.7%	0.7%	52%	50%

【0385】

表3の結果より、本発明の重合性組成物によれば、シリコン基板の裏面用の遮光膜として用いた場合においても、(1)赤外領域における遮光性が高い、(2)可視光領域における透光性が高い、及び、(3)アルカリ現像によって、所望の形状及び耐久性(基板に対する密着性)に優れる、の全てを満足するパターンを形成できることが分かった。

30

【0386】

[(3)本発明の重合性組成物を用いて、ウエハレベルレンズ用の遮光膜を作成した例]

【0387】

<赤外遮光用重合性組成物の調製>

(実施例3-1)

下記の組成を攪拌機で混合して、赤外遮光硬化性組成物を調製した。

- ・セシウムタングステン酸化物 (Cs_{0.33}WO₃) の18.5質量%分散液(住友金属鉱山(株)製、YMF-02; 平均分散粒径800nm以下) 200質量部
- ・アルカリ可溶性樹脂(D-1') (酸基含有量0.80meq/g、架橋性基含有量1.2meq/g) の30質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 15質量部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 15質量部
- ・ペンタエリスリトールトリアクリレート 5.0質量部
- ・Irgacure OXE01 (BASFジャパン社製) 20.0質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50質量部
- ・γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.1質量部
- ・フッ素系界面活性剤(DIC社製、メガファックF171) 0.05質量部

40

50

【0388】

(実施例3-2)

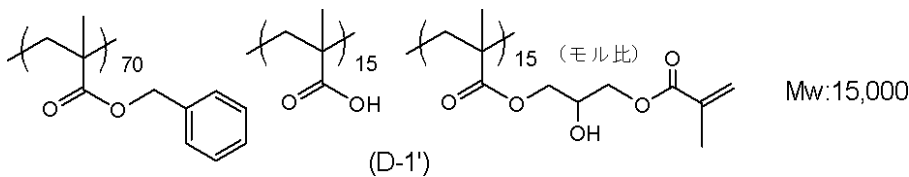
下記の組成を攪拌機で混合して、赤外遮光硬化性組成物を調製した。

・セシウムタングステン酸化物 ($\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$) の 18.5 質量% 分散液 (住友金属鉱山 (株) 製、YMF-02; 平均分散粒径 800 nm 以下)	200 質量部
・アルカリ可溶性樹脂 (D-1') (酸基含有量 0.80 meq/g、架橋性基含有量 1.2 meq/g) の 30 質量% プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液	18 質量部
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	16.5 質量部
・ペンタエリスリトールトリアクリレート	6.5 質量部
・Irgacure OXE01 (BASF ジャパン 社製)	20.0 質量部
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	50 質量部
・ γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.1 質量部
・フッ素系界面活性剤 (DIC 社製、メガファック F171)	0.05 質量部

10

【0389】

【化42】



20

【0390】

<ガラス基板上でのウエハレベルレンズ用遮光膜の作成及び評価>

(塗布工程)

5 cm × 5 cm のガラス基板 (厚さ 1 mm、Schott 社製、BK7) に、加熱処理後の膜厚が 2.0 μm になるように、スピンコート of 塗布回転数を調整して、実施例 3-1、3-2 の赤外遮光用重合性組成物を均一に塗布し、表面温度 120 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレートにより 120 秒間加熱処理した。このようにして、膜厚 2.0 μm の赤外遮光用重合性組成物の塗布層を得た。

【0391】

(露光工程)

次いで、得られた塗布層を、高圧水銀灯を用い、図 15 に示すパターンを有するフォトマスクを介して露光量 100 mJ/cm² から 1000 mJ/cm² まで 50 mJ/cm² ずつ露光量を変更し露光した。図 15 で 2 の部分が中心部に直径 0.1 mm の円状のホール部を有する 0.2 × 0.2 mm の矩形の大パターン、3 の部分が 10 μm のラインアンドスペースを有する微細パターンである。

30

【0392】

(現像工程)

前記露光後の塗布層に対し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 0.3 質量% 水溶液を用い、23 $^{\circ}\text{C}$ で 60 秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い更に純水にて水洗して、パターン状の遮光膜を得た。

40

【0393】

<ガラス基板上での密着性評価>

上記のようにして得られたガラス基板上に遮光膜付基板を用いて以下の評価を行った。

大パターン及び微細パターンのそれぞれが現像時に剥がれなくなった最小露光量をそれぞれ密着感度 A 及び密着感度 B とした。密着感度が低いほど密着性が高く、又、大パターン及び微細パターンの密着感度の差が小さいほど、パターン形成性が良好である。

【0394】

<ガラス基板上での膜厚均一性の評価>

前記塗布工程で調製した膜厚 2.0 μm の赤外遮光用重合性組成物の塗布層を有する基

50

板の中央部から対角線方向に縁部から $10\ \mu\text{m}$ 内部の部分までの厚みを触針式膜厚計 D E C T A C - 3 (アルバック社製) により測定した。厚みムラを下記の式で表し、「%」で表示した。厚みムラが小さいほど、所望の形状を有するパターンが得られていることを意味する。厚みムラ = (中央部の厚み - 縁部 $30\ \mu\text{m}$ 内側の厚み) / 中央部の厚み

【0395】

<赤外線遮蔽性、可視光線透過性評価>

上記で作成した赤外遮光用重合性組成物の塗布層をガラスウエハ上に形成した基板を用いて、 $1200\ \text{nm}$ の波長領域における最大の透過率を分光光度計 (島津製作所製 UV-3600) で測定した。数値が小さい程良好である。最大透過率が 1% 未満の場合は赤外線遮蔽性が良好であることを示す。

更に、上記塗布層の波長 $550\ \text{nm}$ の透過率を、分光光度計 (島津製作所製 UV-3600) を用いて測定した。数値が高いほど可視光線透過性に優れると評価する。可視光線透過性が 25% 以上で実用上良好な可視光線透過性を示すといえる。

【0396】

【表4】

表4

	密着感度B (mJ/cm^2)	密着感度A (mJ/cm^2)	密着感度A - 密着感度B (mJ/cm^2)	膜厚均一性 (厚みムラ)	赤外線 遮蔽性 ($1200\ \text{nm}$)	可視光線 透過性 ($550\ \text{nm}$)
実施例 3-1	100	150	50	0%	0.8%	55%
実施例 3-2	80	100	20	0%	0.8%	53%

【0397】

表4より、実施例 3-1 及び実施例 3-2 によれば、大パターン及び微細パターンの密着感度、赤外線遮蔽性、可視光線透過性、膜厚均一性が高いことが分かった。

【0398】

〔実施例 3-3〕

実施例 3-1 と同様にしてパターン状の遮光膜形成した基板の上に、レンズ用硬化性組成物 (脂環式エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製 EHP E-3150) にアリアルスルホニウム塩誘導体 (ADEKA 社製 SP-172) を 1 質量% 添加して組成物) を用いて、硬化性樹脂層を形成し、レンズ形状を持つ石英モールドで形状を転写して高圧水銀ランプにより $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で硬化させることにより、ウエハレベルレンズを複数有するウエハレベルレンズアレイを作製した。

【0399】

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

【0400】

実施例 3-3 で得られたウエハレベルレンズの遮光膜は、基板に対する密着性が高く、膜厚均一性が高く、赤外線遮蔽性、及び、可視光線透過性が高いものであった。

【0401】

以上のように、本発明の重合性組成物によれば、ウエハレベルレンズ用の遮光膜として用いた場合においても、(1) 赤外領域における遮光性が高い、(2) 可視光領域における透光性が高い、及び、(3) アルカリ現像によって、所望の形状及び耐久性 (基板に対する密着性) に優れる、の全てを満足するパターンを形成できることが分かった。

このように、本発明の重合性組成物は、ウエハレベルレンズ用の遮光膜を作製するのに適した赤外遮光用重合性組成物である。

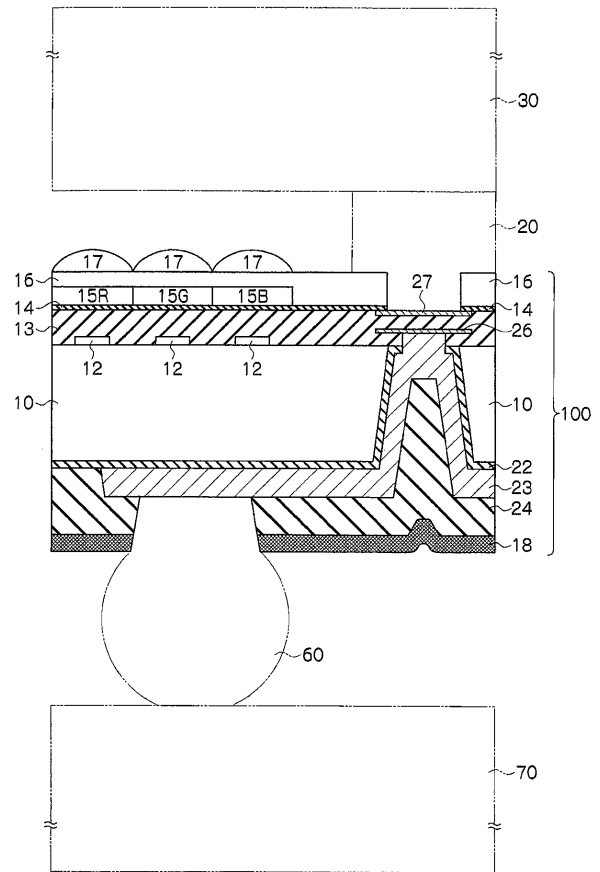
【符号の説明】

【0402】

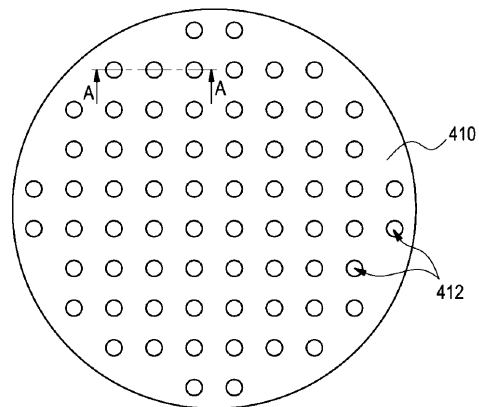
2 大パターン

3	微細パターン	
1 0	シリコン基板	
1 2	撮像素子	
1 3	層間絶縁膜	
1 4	ベース層	
1 5	カラーフィルタ	
1 6	オーバーコート	
1 7	マイクロレンズ	
1 8	遮光膜	
2 0	接着剤	10
2 2	絶縁膜	
2 3	金属電極	
2 4	ソルダレジスト層	
2 6	内部電極	
2 7	素子面電極	
3 0	ガラス基板	
4 0	撮像レンズ	
4 1	接着剤	
4 2	赤外線カットフィルタ	
4 3	接着剤	20
4 4	遮光兼電磁シールド	
4 5	接着剤	
5 0	レンズホルダー	
6 0	ハンダボール	
7 0	回路基板	
1 0 0	固体撮像素子基板	
2 0 0	カメラモジュール	
3 0 0	シリコン基板	
3 1 0	円形金属電極	
3 2 0	遮光膜	30
3 3 0	レジスト層	
3 4 0	遮光膜	
4 1 0	基板	
4 1 2, 4 2 0	レンズ	
4 1 2 a	レンズ面	
4 1 2 b	レンズ縁部	
4 1 4	遮光膜	
4 1 4 A	遮光性塗布層	
4 1 4 a	レンズ開口	
4 5 0	ディスプレイ	40
4 6 0, 4 8 0	型	
4 6 2, 4 8 2	凹部	
4 7 0	マスク	

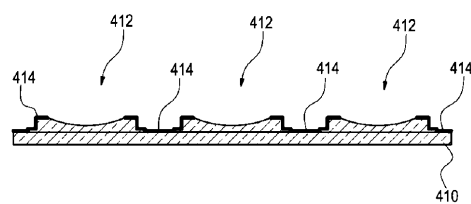
【图 2】



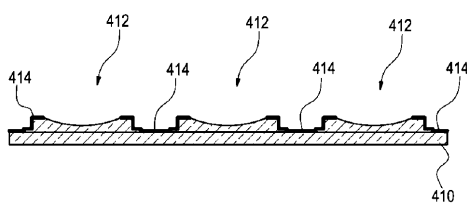
【图 7】



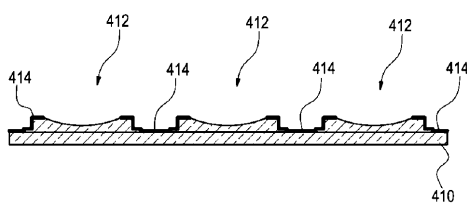
【图 8】



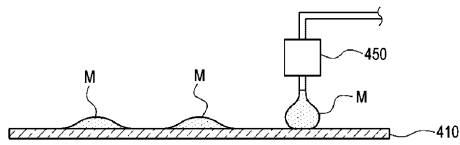
【图 8】



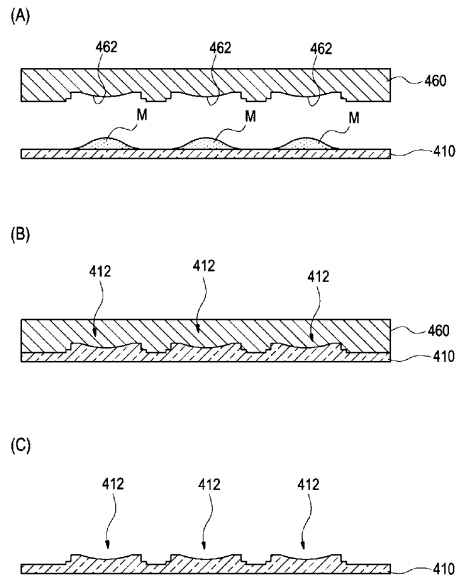
【图 8】



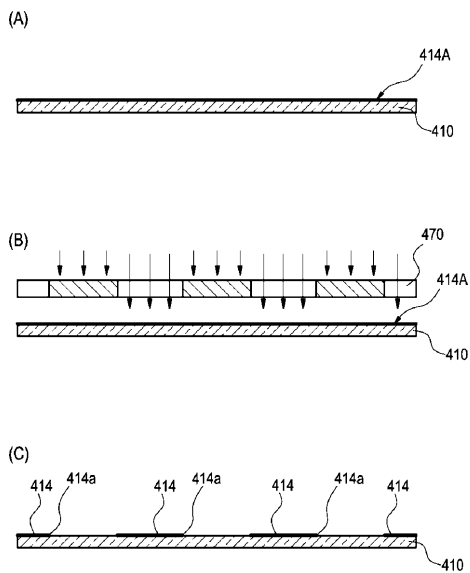
【図 9】



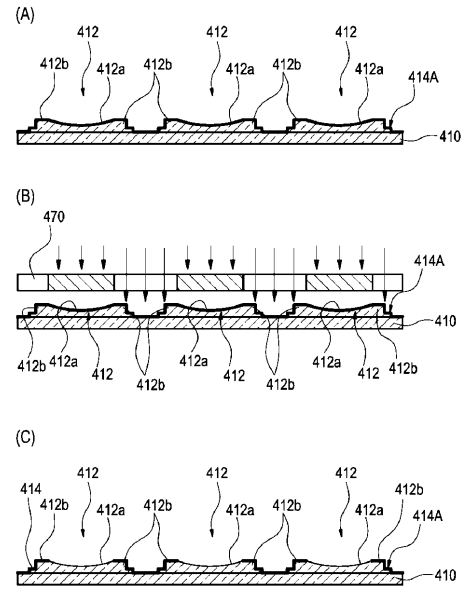
【図 10】



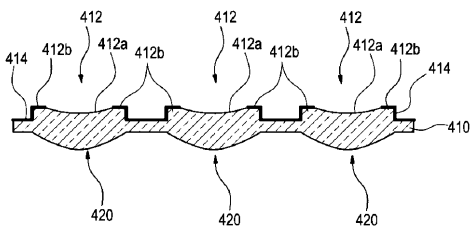
【図 13】



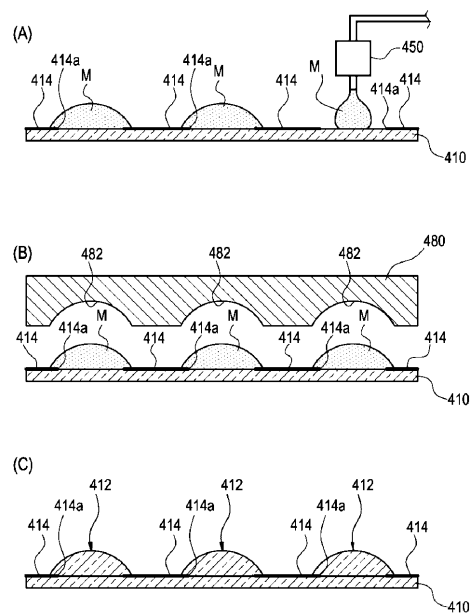
【図 11】



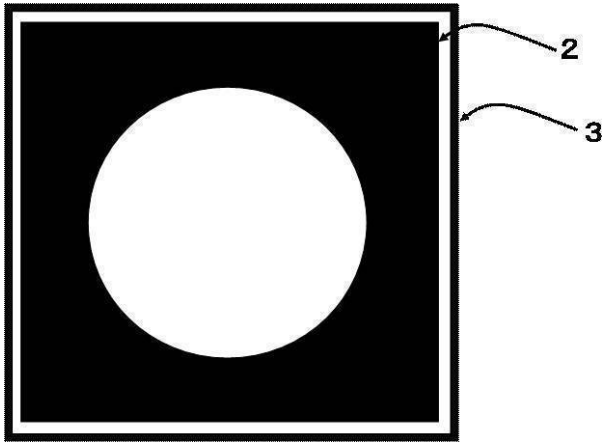
【図 12】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
<i>C 0 8 L 33/00 (2006.01)</i>	G 0 3 F	7/027	5 1 3	
<i>C 0 8 L 75/04 (2006.01)</i>	G 0 3 F	7/027	5 0 2	
<i>C 0 8 K 3/22 (2006.01)</i>	C 0 8 L	33/00		
<i>C 0 8 F 290/12 (2006.01)</i>	C 0 8 L	75/04		
	C 0 8 K	3/22		
	C 0 8 F	290/12		

(72)発明者 有岡 大輔

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2H125 AC32 AC35 AC36 AC46 AC54 AC57 AC72 AC74 AD02 AD06
 AD15 AE03P AE12P AE14P AE15P AM09P AM22P AM26P AM27P AM32P
 AM99P AN10P AN38P AN39P AN58P AN61P AN82P AN94P AP03P AP08P
 AP09P AP11P BA01P BA05P BA10P BA16P BA32P BA35P CA13 CA19
 CB05 CB06 CC01 CC13 CD15P CD31
 4J002 BG041 BG051 BG131 CK021 DE096 FD010 FD140 FD150 FD200 GQ05
 4J127 AA03 BB041 BB081 BB221 BC031 BC151 BD061 BE11X BE111 BE31Y
 BE311 BE34X BE341 BG05X BG051 BG10Y BG101 BG16X BG161 BG17X
 BG17Y BG171 CB281 CB371 CC021 DA52 FA18