

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6129727号

(P6129727)

(45) 発行日 平成29年5月17日 (2017. 5. 17)

(24) 登録日 平成29年4月21日 (2017. 4. 21)

(51) Int. Cl.		F I	
G O 2 B	5/26	(2006. 01)	G O 2 B 5/26
G O 2 B	5/22	(2006. 01)	G O 2 B 5/22
H O 1 L	27/14	(2006. 01)	H O 1 L 27/14 D
H O 4 N	5/225	(2006. 01)	H O 4 N 5/225 D

請求項の数 24 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2013-246692 (P2013-246692)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成25年11月28日 (2013. 11. 28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2014-132333 (P2014-132333A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成26年7月17日 (2014. 7. 17)	(74) 代理人	100075281
審査請求日	平成27年5月29日 (2015. 5. 29)		弁理士 小林 和憲
(31) 優先権主張番号	特願2012-264798 (P2012-264798)	(72) 発明者	樋口 令史
(32) 優先日	平成24年12月3日 (2012. 12. 3)		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	村山 哲
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		審査官	濱野 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 I Rカットフィルタ及びその製造方法、固体撮像装置、遮光膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体撮像素子の受光面側に配されて用いられる I R カットフィルタにおいて、
 前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体と、
 前記フィルタ本体の入射面の端部に形成され、可視光を遮光する遮光層と、
 を備え、
 光軸方向に直交する直交方向における前記入射面の側端から前記固体撮像素子の側端ま
 での長さを L_1 とし、

前記直交方向における前記フィルタ本体の側端から前記遮光層の内側端までの長さを L_2 としたときに、

$$L_2 \leq L_1$$

を満たすことを特徴とする I R カットフィルタ。

【請求項 2】

固体撮像素子の受光面側に配されて用いられる I R カットフィルタにおいて、
前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体と、
前記フィルタ本体の側端面に形成され、可視光を遮光する遮光層と、
を備え、
 光軸方向における前記フィルタ本体の長さを L_3 とし、
 前記光軸方向における前記フィルタ本体の入射面から前記遮光層の後端までの長さを L_4 としたときに、

$L_4 < L_3$

を満たすことを特徴とする I R カットフィルタ。

【請求項 3】

固体撮像素子と撮影レンズとの間に配される I R カットフィルタにおいて、
前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体と、
前記フィルタ本体の側端面に形成され、可視光を遮光する遮光層と、
を備えることを特徴とする I R カットフィルタ。

【請求項 4】

光軸方向における前記フィルタ本体の長さを L_3 とし、
前記光軸方向における前記フィルタ本体の入射面から前記遮光層の後端までの長さを L_4 としたときに、

$L_4 \leq L_3$

を満たすことを特徴とする請求項 3 記載の I R カットフィルタ。

【請求項 5】

前記遮光層は、前記フィルタ本体の入射面の端部に形成されている請求項 2 ないし 4 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタ。

【請求項 6】

前記遮光層は、カーボンブラックまたはチタンブラックを含有することを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタ。

【請求項 7】

前記遮光層は、スピコート法またはスプレーコート法により形成されていることを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタ。

【請求項 8】

前記遮光層はパターンを形成しており、前記パターンの一辺の長さが 0.001 mm 以上 5 mm 以下である請求項 1 ないし 7 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタ。

【請求項 9】

前記遮光層の反射率が 2% 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタ。

【請求項 10】

前記遮光層の表面粗さが $0.55\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタ。

【請求項 11】

固体撮像素子の受光面側に配されて用いられる I R カットフィルタの製造方法において、

前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の入射面に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、

前記入射面の垂線方向からみたときの前記塗布膜の端部を露呈した状態に前記塗布膜を覆うマスクを介して前記塗布膜に光を照射することにより前記塗布膜の照射部分を硬化する工程と、

前記塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより前記遮光層を形成する工程と、

を有し、

光軸方向に直交する直交方向における前記入射面の側端から前記固体撮像素子の側端までの長さを L_1 とし、

前記直交方向における前記フィルタ本体の側端から前記遮光層の内側端までの長さを L_2 としたときに、

$L_2 \leq L_1$

を満たすことを特徴とする I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 12】

固体撮像素子の受光面側に配されて用いられる I R カットフィルタの製造方法において

、
前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の側端面に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、

前記入射面の垂線方向からみたときの前記塗布膜の端部を露呈した状態に前記塗布膜を覆うマスクを介して前記塗布膜に光を照射することにより前記塗布膜の照射部分を硬化する工程と、

前記塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより前記遮光層を形成する工程と、

を有し、

前記マスクは前記フィルタ本体よりも厚みが薄いことを特徴とする I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 1 3】

固体撮像素子と撮影レンズとの間に配される I R カットフィルタの製造方法において、

前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の側端面に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、

前記入射面の垂線方向からみたときの前記塗布膜の端部を露呈した状態に前記塗布膜を覆うマスクを介して前記塗布膜に光を照射することにより前記塗布膜の照射部分を硬化する工程と、

前記塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより前記遮光層を形成する工程と、

を有することを特徴とする I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 1 4】

前記塗布膜を形成する工程は、

重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、

重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、

を備えることを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 3 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 1 5】

固体撮像素子の受光面側に配されて用いられる I R カットフィルタの製造方法において

、
前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の入射面と側端面との少なくとも一方に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、

前記入射面の垂線方向からみたときの前記塗布膜の端部を露呈した状態に前記塗布膜を覆うマスクを介して前記塗布膜に光を照射することにより前記塗布膜の照射部分を硬化する工程と、

前記塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより前記遮光層を形成する工程と、

を有し、

前記塗布膜を形成する工程は、

重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、

重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、

を有することを特徴とする I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 1 6】

重合性組成物粒子のサイズの小さな層の重合性組成物粒子の平均粒径が 2 0 μm 以下であり、

重合性組成物粒子のサイズの大きな層の重合性組成物粒子の平均粒径が 7 0 μm 以上で

10

20

30

40

50

あることを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 記載の I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 1 7】

重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、
重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、
をこの順に有することを特徴とする請求項 1 4 ないし 1 6 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 1 8】

前記塗布液は、カーボンブラックまたはチタンブラックを含有することを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 7 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 1 9】

前記塗布膜を形成する工程は、前記塗布膜をスピンコート法またはスプレーコート法により形成することを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 8 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 2 0】

前記遮光層の反射率が 2 % 以下であることを特徴とする請求項 1 1 ないし 1 9 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 2 1】

前記遮光層の表面粗さが $0.55\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 1 ないし 2 0 いずれか 1 つ記載の I R カットフィルタの製造方法。

【請求項 2 2】

撮影レンズと、
前記撮影レンズの射出面側に配される固体撮像素子と、
前記撮影レンズと前記固体撮像素子との間に配され、請求項 1 ないし 1 0 いずれか 1 つに記載の I R カットフィルタと、
前記 I R カットフィルタを保持する保持基板と、
を備えることを特徴とする固体撮像装置。

【請求項 2 3】

遮光膜をスプレーコート法により形成する遮光膜の形成方法において、
被塗布物上に、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、
重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、
をこの順に備えることを特徴とする遮光膜の形成方法。

【請求項 2 4】

重合性組成物粒子のサイズの小さな層の重合性組成物粒子の平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、

重合性組成物粒子のサイズの大きな層の重合性組成物粒子の平均粒径が $70\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 2 3 記載の遮光膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体撮像素子に向けた赤外光をカットする I R カットフィルタ及びその製造方法、固体撮像装置、遮光膜の形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

固体撮像装置は、撮影レンズと、この撮影レンズの背後に配された固体撮像素子と、この固体撮像素子を実装した回路基板とを備える。この固体撮像装置は、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話、スマートフォン等の電子機器に搭載される。固体撮像素子としては C C D 型や C M O S 型等のイメージセンサがあり、このような固体撮像素子は、受光面に入射する光を光電変換して 3 色信号を出力する。この 3 色信号は、電子機器に内蔵した信号処理回路で信号処理されてから、画像データに変換される。この画像データに基づいてモニタに撮影画像が表示される。

10

20

30

40

50

固体撮像素子の近赤外域の感度は、人間の目の感度よりも高い。そのため、I R（赤外光）を含む全ての光を固体撮像素子に入射させて光電変換すると、人間の目で見た被写体と撮影画像との色調バランスとは異なったものとなる。例えば、緑色のものが撮影画像上ではグレーや赤茶色になり、青紫色のものが撮影画像上では赤紫色になる。

【0003】

特許文献1記載の固体撮像装置では、赤外光をカットしながら可視光を透過させるI Rカットフィルタを、撮影レンズと固体撮像素子との間に設け、固体撮像素子に赤外光が入射するのを防止している。これにより、人間の目で見た色調バランスが撮像画像上に再現される。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-222546号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

固体撮像装置内では、可視光が反射や屈折を繰り返すことで有害光となる。この有害光が、固体撮像素子に入射すると、一般にフレアと呼ばれる光のかぶり現象が発生することがあり、画質が低下する。特許文献1では、I Rカットフィルタにより赤外光をカットしているが、有害光はI Rカットフィルタを通る。このため、固体撮像素子に入射してしまい、フレアが発生し、さらには、有害光がはっきりと画像として写ったゴーストと呼ばれる現象が発生することがある。

20

【0006】

本発明は、フレアやゴーストの発生を抑制することができるI Rカットフィルタ及びその製造方法、固体撮像装置、遮光膜の形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のI Rカットフィルタは、固体撮像素子の受光面側に配されて用いられるI Rカットフィルタにおいて、受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体と、フィルタ本体の入射面の端部と固体撮像素子の側端面との少なくとも一方に形成され、可視光を遮光する遮光層と、を備え、光軸方向に直交する直交方向における入射面の側端から固体撮像素子の側端までの長さを L_1 とし、前述の直交方向におけるフィルタ本体の側端から遮光層の内側端までの長さを L_2 としたときに、 $L_2 \leq L_1$ を満たす。

30

また、本発明のI Rカットフィルタは、固体撮像素子の受光面側に配されて用いられるI Rカットフィルタにおいて、受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体と、フィルタ本体の側端面に形成され、可視光を遮光する遮光層と、を備え、光軸方向におけるフィルタ本体の長さを L_3 とし、光軸方向におけるフィルタ本体の入射面から遮光層の後端までの長さを L_4 としたときに、 $L_4 < L_3$ を満たす。

本発明のI Rカットフィルタは、固体撮像素子と撮影レンズとの間に配されて用いられるI Rカットフィルタにおいて、受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体と、フィルタ本体の側端面に形成され、可視光を遮光する遮光層と、を備える。光軸方向におけるフィルタ本体の長さを L_3 とし、光軸方向におけるフィルタ本体の入射面から遮光層の後端までの長さを L_4 としたときに、 $L_4 \leq L_3$ を満たすことが好ましい。

40

遮光層は、フィルタ本体の入射面の端部に形成されていることが好ましい。

さらに、遮光層は、カーボンブラックまたはチタンブラックを含有することが好ましい。

また、遮光層は、スピンコート法またはスプレーコート法により形成されていることが好ましい。

遮光層はパターンを形成しており、パターンの一辺の長さが 0.001 mm 以上 5 mm 以下であることが好ましい。遮光層の反射率が 2% 以下であることが好ましい。遮光層の

50

表面粗さが $0.55\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

本発明のIRカットフィルタの製造方法は、固体撮像素子の受光面側に配されて用いられるIRカットフィルタの製造方法において、受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の入射面に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、入射面の垂線方向からみたときの塗布膜の端部を露呈した状態に塗布膜を覆うマスクを介して塗布膜に光を照射することにより塗布膜の照射部分を硬化する工程と、塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより遮光層を形成する工程と、を有し、光軸方向に直交する直交方向における入射面の側端から固体撮像素子の側端までの長さを $L1$ とし、直交方向におけるフィルタ本体の側端から遮光層の内側端までの長さを $L2$ としたときに、 $L2 \leq L1$ を満たす。

10

本発明のIRカットフィルタの製造方法は、固体撮像素子の受光面側に配されて用いられるIRカットフィルタの製造方法において、前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の側端面に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、前記入射面の垂線方向からみたときの前記塗布膜の端部を露呈した状態に前記塗布膜を覆うマスクを介して前記塗布膜に光を照射することにより前記塗布膜の照射部分を硬化する工程と、前記塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより前記遮光層を形成する工程と、を有し、マスクはフィルタ本体よりも厚みが薄い。

20

本発明のIRカットフィルタの製造方法は、固体撮像素子と撮影レンズとの間に配されて用いられるIRカットフィルタの製造方法において、前記受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の側端面に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、前記入射面の垂線方向からみたときの前記塗布膜の端部を露呈した状態に前記塗布膜を覆うマスクを介して前記塗布膜に光を照射することにより前記塗布膜の照射部分を硬化する工程と、前記塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより前記遮光層を形成する工程と、を有する。

塗布膜を形成する工程は、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、を備えることが好ましい。

本発明のIRカットフィルタの製造方法は、固体撮像素子の受光面側に配されて用いられるIRカットフィルタの製造方法において、受光面に向かう被写体光中の赤外光をカットするフィルタ本体の入射面と側端面との少なくとも一方に、可視光を遮光する遮光層を形成するために、光の照射により硬化する硬化成分を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、入射面の垂線方向からみたときの塗布膜の端部を露呈した状態に塗布膜を覆うマスクを介して塗布膜に光を照射することにより塗布膜の照射部分を硬化する工程と、塗布膜の非照射部分をアルカリ水溶液に溶出させることにより遮光層を形成する工程と、を有し、塗布膜を形成する工程は、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、を有する。重合性組成物粒子のサイズの小さな層の重合性組成物粒子の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、重合性組成物粒子のサイズの大きな層の重合性組成物粒子の平均粒径が $70\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

30

40

重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、をこの順に有することが好ましい。

また、塗布液は、カーボンブラックまたはチタンブラックを含有することが好ましい。

さらに、塗布膜を形成する工程は、塗布膜をスピコート法またはスプレーコート法により形成することが好ましい。

また、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、を備えることが好ましい。

さらに、重合性組成物粒子のサイズの小さな層の重合性組成物粒子の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、重合性組成物粒子のサイズの大きな層の重合性組成物粒子の平均粒径が7

50

0 μm 以上であることが好ましい。

また、遮光層の反射率が2%以下であることが好ましい。遮光層の表面粗さが0.55 μm 以上であることが好ましい。

本発明の固体撮像装置は、撮影レンズと、撮影レンズの射出面側に配される固体撮像素子と、撮影レンズと固体撮像素子との間に配される前述のIRカットフィルタと、IRカットフィルタを保持する保持基板と、を備える。

本発明の遮光膜の形成方法は、遮光膜をスプレーコート法により形成する遮光膜の形成方法において、被塗布物上に、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、重合性組成物粒子のサイズの大きな層を形成する工程と、をこの順に備える。重合性組成物粒子のサイズの小さな層の重合性組成物粒子の平均粒径が20 μm 以下であり、重合性組成物粒子のサイズの大きな層の重合性組成物粒子の平均粒径が70 μm 以上であることが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、有害光を遮光層で遮光することができる。これにより、IRカットフィルタにより覆われる固体撮像素子の受光面への有害光の入射を抑制し、撮影画像でのフレアやゴーストの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】固体撮像装置を示す斜視図である。

【図2】固体撮像装置の分解斜視図である。

【図3】固体撮像装置を示す断面図である。

【図4】イメージセンサと回路基板とセラミック基板とIRカットフィルタと遮光層とを示す断面図である。

【図5】第1実施形態におけるIRカットフィルタの製造方法の説明図である。

【図6】スピンコート法による重合性組成物層の形成方法の説明図である。

【図7】遮光層のサイズを変えたときの撮影画像におけるフレア有無及び視野角良否の実験結果を示す表である。

【図8】第2実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

【図9】第2実施形態におけるIRカットフィルタの製造方法の説明図である。

【図10】第2実施形態のイメージセンサと回路基板とセラミック基板とIRカットフィルタと遮光層とを示す断面図である。

【図11】第2実施形態の固体撮像装置で遮光層のサイズを変えたときの撮影画像におけるフレア有無及び視野角良否の実験結果を示す表である。

【図12】第3実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

【図13】第3実施形態におけるIRカットフィルタの製造方法の説明図である。

【図14】第4実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

〔第1実施形態〕

図1及び図2に示すように、固体撮像装置2は、固体撮像素子としてのイメージセンサ3と、このイメージセンサ3が実装された回路基板4と、回路基板4が取り付けられたセラミック基板5とを備えている。また、固体撮像装置2は、IRカットフィルタ10と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保持筒9とを備えている。IRカットフィルタ10は、セラミック基板5に取り付けられ、赤外光(IR)をカットする。このように、セラミック基板5はIRカットフィルタ10を保持する保持基板である。レンズホルダ8は、撮影レンズ7を保持する。保持筒9は、レンズホルダ8を移動自在に保持する。なお、撮影レンズの数は適宜変更可能である。また、イメージセンサ3は、本実施形態ではCMOS型としてあるが、これに代えて、CCD型としてもよい。この固体撮像装置2は、電子機器例えばデジタルカメラに搭載されている。以下、この固体撮像装置2をデジタルカメ

ラに搭載した場合を例にして説明する。

回路基板 4 は、その一方の面の中央にイメージセンサ 3 が実装されている。セラミック基板 5 は、開口 5 a が形成された枠状である。この開口 5 a 内にイメージセンサ 3 が配され、イメージセンサ 3 を側面から囲んだ状態に、回路基板 4 がセラミック基板 5 に固定されている。回路基板 4 とセラミック基板 5 とは、接着剤（例えば、エポキシ系接着剤、以下同様）により固定されている。回路基板 4 には、各種回路パターンが形成されている。

I R カットフィルタ 10 は、フィルタ本体 6 と後述する遮光層 11 とを有する。フィルタ本体 6 は、赤外光をカットするためのものであり、板状のガラスに赤外光を反射する反射膜（図示無し）が形成され、この反射膜の膜面が被写体光の入射面 6 a となる。フィルタ本体 6 は、開口 5 a よりも一回り大きいサイズで形成され、開口 5 a を覆うように接着剤によりセラミック基板 5 に固定されている。

10

撮影レンズ 7 は、フィルタ本体 6 よりも大径で形成されている。レンズホルダ 8 は、中央に開口が形成され、この開口内に撮影レンズ 7 が組み付けられている。保持筒 9 は、接着剤によりセラミック基板 5 の I R カットフィルタ 10 側の面に固定され、内部にレンズホルダ 8 を光軸方向（図 3 における上下方向）に移動自在に保持する。レンズホルダ 8 は、図示しない移動機構により保持筒 9 内部を光軸方向に移動する。

【0011】

上記のように構成される固体撮像装置 2 は、撮影レンズ 7 の射出面側（図 2 及び図 3 における下方）に、イメージセンサ 3 が配され、撮影レンズ 7 とイメージセンサ 3 との間に、I R カットフィルタ 10 が配されている。被写体光は、撮影レンズ 7、I R カットフィルタ 10 を通ってイメージセンサ 3 の受光面に入射する。このとき、被写体光中の赤外光は、フィルタ本体 6 によりカットされる。

20

回路基板 4 は、デジタルカメラに内蔵した制御部に接続され、また、デジタルカメラの電源（バッテリー）から電力が供給される。イメージセンサ 3 は、受光面上に多数のカラー画素が二次元に配列されており、各カラー画素は入射光を光電変換し、発生した信号電荷を蓄積する。デジタルカメラの制御部は、イメージセンサ 3 から各カラー画素の信号電荷を順番に読み出すことによって 1 画面分の画面信号を出力させ、1 画面分の画像信号に対して各種信号処理を行うことで、撮影画像を得る。

【0012】

図 2 及び図 3 に示すように、フィルタ本体 6 の入射面 6 a の端部には、全周に亘って可視光を遮光する遮光層 11 が形成されている。遮光層 11 は膜状に形成されている。遮光層 11 と遮光層 11 が形成されていない入射面 6 a とは、着色パターンを成している。遮光層 11 が無い I R カットフィルタを用いた場合においては、撮影レンズ 7 から射出され、セラミック基板 5 の前面（図 2 及び図 3 における上面）で反射した反射光（可視光）R1 が、固体撮像装置 2 内で反射や屈折を繰り返した後にイメージセンサ 3 に入射した場合や、撮影レンズ 7 から射出されレンズホルダ 8 の内壁面で反射した反射光（可視光）R2 が、イメージセンサ 3 に入射した場合には、撮影画像でフレアやゴーストが発生する原因となる。これに対し、I R カットフィルタ 10 は遮光層 11 が形成されているので、この遮光層 11 が、イメージセンサ 3 に向かう反射光 R1、R2 等の有害光を遮光する。このため、撮影画像はフレアやゴーストが抑制されたものとなる。なお、図 2 及び図 3 では、遮光層 11 の厚みを誇張して描いている。図 4 に示すように、フィルタ本体 6 の側端からイメージセンサ 3 の側端までの長さを L1、フィルタ本体 6 の側端から遮光層 11 の内側端までの長さを L2 としたときに、 $L2 \leq L1$ とすることが好ましい。これにより、 $L2 > L1$ の場合により視野角が大きくなる。

30

40

【0013】

以下、遮光層 11 を形成するための分散組成物、及び、重合性組成物が含有し得る各成分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

50

、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。

また本明細書中における「放射線」は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を含むものを意味する。

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”はアクリレートおよびメタアクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタアクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”は、アクリロイルおよびメタクリロイルを表す。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、オリゴマーおよ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。

遮光層11を形成する分散組成物は、（A）黒色着色剤（好ましくはチタンブラックまたはカーボンブラック）、（B）分散剤（例えば、グラフト鎖を有する構造単位と、このグラフト鎖を有する構造単位とは異なる疎水性構造単位とを有する高分子化合物）、及び、（C）溶媒を含有する。この分散組成物によれば、分散性、保存安定性及び塗布性が高い分散組成物が得られる。

また、遮光層11を形成する重合性組成物は、上記の分散組成物、（D）重合性化合物、及び（E）重合開始剤を含有する。この重合性組成物によれば、後述の露光工程でパターン形成を行った場合に、未露光部における残渣が抑制されたパターンが形成され、また、パターン形成における現像マージン及び現像ラチチュードが向上する。ここで、現像マージンが高いとは、パターン形成時に、露光部が、現像液によって剥離しにくい等の理由により残存しやすく、所望のパターンが得られやすいことを意味する。また、現像ラチチュードが高いとは、形成されたパターンが現像液によって剥離するまでの時間が長いことを意味する。

【0014】

<（A）黒色着色剤>

黒色着色剤は、各種公知の黒色顔料や黒色染料を用いることが出来る。特に、少量で高い光学濃度を実現できる観点から、カーボンブラック、チタンブラック、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、グラファイト等が好ましく、中でも、カーボンブラック、チタンブラックのうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、特にチタンブラックが好ましい。

上記カーボンブラックとしては、特開2006-301101号公報の段落番号〔0020〕～〔0024〕に開示のものを使用することができる。

上記チタンブラックとは、チタン原子を有する黒色粒子である。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、表面を修飾することが可能である。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、酸化ジルコニウムで被覆することが可能であり、また、特開2007-302836号公報に表されるような撥水性物質での処理も可能である。

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。

チタンブラックは、典型的には、チタンブラック粒子であり、個々の粒子の一次粒径及

び平均一次粒径のいずれもが小さいものであることが好ましい。具体的には、平均一次粒径で10nm～45nmの範囲のものが好ましく、より好ましくは12nm～20nmの範囲である。なお、本発明における粒径、即ち、粒子直径とは、粒子の外表面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は、電子顕微鏡写真での撮影により得られた面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。チタンブラックの比表面積は、特に限定がないが、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 (Brunauer, Emmet and Teller's) 法にて測定した値が通常 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下程度、特に $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

チタンブラックの市販品の例としては、チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T (商品名：以上、三菱マテリアル(株)製)、ティラック (Tilack) D (商品名：赤穂化成(株)製) などが挙げられる。

チタンブラック粒子は、分散性向上、凝集性抑制などの目的で必要に応じ、粒子表面を修飾することが可能である。粒子表面の修飾としては、例えば、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、酸化ジルコニウム等で被覆処理が可能であり、また、特開2007-302836号公報に示されるような撥水性物質での処理も可能である。

【0015】

更に、分散組成物は、チタンブラックを、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体として含有することも好ましい。この形態において、チタンブラックは、分散組成物中において被分散体として含有されるものであり、被分散体中のSi原子とTi原子との含有比 (Si/Ti) が質量換算で0.05以上であることが好ましい。ここで、上記被分散体は、チタンブラックが一次粒子の状態であるもの、凝集体 (二次粒子) の状態であるものの双方を包含する。なお、被分散体中のSi原子とTi原子との含有比 (Si/Ti) は、0.5を超えると被分散体を使用した顔料分散液の製造が困難な傾向となるため、その上限は0.5であることが好ましい。

また、被分散体のSi/Tiが小さすぎると、被分散体を使用した後述の重合性組成物層を光リソグラフィー等によりパターンニングした際に、重合性組成物層を除去した除去部に残渣が残りがやすくなり、被分散体のSi/Tiが大きすぎると遮光能が低下する傾向となる。このため、被分散体のSi/Tiは、0.05以上0.5以下であることがより好ましく、0.07以上0.4以下であることが更に好ましい。

被分散体のSi/Tiを変更する (例えば0.05以上とする) ためには、以下のような手段を用いることができる。まず、酸化チタンとシリカ粒子とを分散機を用いて分散することにより分散物を得て、この混合物を高温 (例えば、850～1000℃) にて還元処理することにより、チタンブラック粒子を主成分とし、SiとTiとを含有する被分散体を得ることができる。

【0016】

ここで、被分散体のSi/Tiを変更するための具体的な態様について説明する。Si/Tiが例えば0.05以上等に調整されたチタンブラックは、例えば、特開2008-266045公報の段落番号〔0005〕(6)及び同段落番号〔0016〕～〔0021〕に記載の方法により作製することができる。

本発明においては、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体中のSi原子とTi原子との含有比 (Si/Ti) を好適な範囲 (例えば0.05以上) に調整することで、この被分散体を含む組成物を用いて遮光層11を形成した際に、遮光層11の形成領域外における重合性組成物由来の残渣の量が低減される。なお、残渣は、チタンブラック粒子、樹脂成分等の感光性の重合性組成物に由来する成分を含むものである。

残渣の量が低減される理由は未だ明確ではない。しかし、上記のような被分散体は小粒径となる傾向があり (例えば、粒径が30nm以下)、更に、この被分散体のSi原子が含まれる成分が増すことにより、遮光層11全体の下地との吸着性が低減され、これが、

遮光層 11 の形成における未硬化の重合性組成物（特に、チタンブラック粒子）の現像除去性の向上に寄与すると推測している。

また、チタンブラックは、紫外から赤外までの広範囲に亘る波長領域の光に対する遮光性に優れることから、上記したチタンブラック及び Si 原子を含む被分散体（好ましくは Si/Ti が質量換算で 0.05 以上であるもの）を用いて形成された遮光層 11 は優れた遮光性を発揮する。

なお、被分散体中の Si 原子と Ti 原子との含有比（Si/Ti）は、例えば、下記に示す方法（1-1）又は方法（1-2）を用いて測定することができる。

【0017】

<方法（1-1）>

チタンブラック分散物、又は、チタンブラック分散液と重合性化合物とを含有する重合性組成物を、酸素雰囲気中で加熱処理し、黒色着色剤（A）としてのチタンブラック及び Si 原子を含む被分散体を取り出した。

チタンブラック分散物又は重合性組成物を、20mg 秤量し、ここに、HF 0.1mL、HNO₃（10% aq.）1mL、H₂SO₄（5% aq.）1mL、及び HCl（3% aq.）1mL を添加し、マイクロウェーブ溶解を行った。この時の液温は 180℃ であった。なお、「aq.」は水溶液の意味である。

その後、この混合液に、H₂O を 100ml になるまで加え、これを ICP-OES（Attom, 商品名：SII 社製）に供し、元素分析を行う。得られた結果より、Si/Ti の質量比を算出する。

【0018】

<方法（1-2）>

チタンブラック分散液、又は、チタンブラック分散液と重合性化合物とを含有する重合性組成物を、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で 700℃ に加熱し、30 分間保持した後に冷却し、粉体を 2g 得る。得られた粉体を厚さ 0.2mm のタングステン板上にのせる。このタングステン板を、電子線加熱機構を具備した真空チャンバ内に設置し、真空度を 10⁻⁵ Torr 以下として電子線加熱により 1000℃ で 30 秒加熱処理する。加熱処理した粉体について、電界放出型走査電子顕微鏡 S-4800（商品名、日立テクノロジー社製）及び、エネルギー分散型蛍光 X 線検出器 INCA Energy Pentaflex 3（商品名、Oxford 社製）を用いて、Si 原子量、Ti 原子量を求め、Si/Ti 比を算出する。

また、重合性組成物を硬化して得られた硬化膜（重合性組成物層）に含有される被分散体について、その被分散体中の Si 原子と Ti 原子との含有比（Si/Ti）が 0.05 以上か否かを判断するには、下記に示す方法（2）を用いる。

<方法（2）>

重合性組成物層が形成された基板を割ることで、重合性組成物層の断面を作製し、この断面についてエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置により、重合性組成物層表面における Si 原子量と Ti 原子量を得ることができる。これらの量比を、重合性組成物層中の Si/Ti として評価する。この際のエネルギー分散型蛍光 X 線分析としては、前記の走査型電子顕微鏡として日立ハイテクノロジー社製 S-4800（商品名）、及び、エネルギー分散型蛍光 X 線検出器として Oxford 社製 INCA Energy Pentaflex 3（商品名）を同様に用いることができる。

チタンブラック及び Si 原子を含む被分散体において、チタンブラックは、上記したものを使用することができる。また、この被分散体においては、チタンブラックと共に、分散性、着色性等を調整する目的で、Cu、Fe、Mn、V、Ni 等の複合酸化物、酸化コバルト、酸化鉄、カーボンブラック、アニリンブラック等からなる黒色顔料を、1 種又は 2 種以上を組み合わせて、被分散体として併用してもよい。この場合、全被分散体中の 50 質量% 以上をチタンブラックからなる被分散体が占めることが好ましい。

また、この被分散体においては、遮光性の調整等を目的として、本発明の効果を損なわない限りにおいて、黒色着色剤と共に、他の着色剤（有機顔料や染料など）を所望により

10

20

30

40

50

併用してもよい。

【0019】

以下、被分散体にSi原子を導入する際に用いられる材料について述べる。被分散体にSi原子を導入する際には、シリカなどのSi含有物質を用いればよい。本発明に用いるシリカとしては、沈降シリカ、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、合成シリカなどを挙げることができ、これらを適宜選択して使用すればよい。シリカは市販品としても入手可能であり、例えば、新日鉄マテリアルズ製、HS-101, HS-102, HS-103, HS-104, HS-105, HS-106, HS-107, HS-201, HS-202, HS-203, HS-204, HS-205, HS-301, HS-302, HS-303, HS-304, HS-305 (商品名) ; 宇部日東化成製、ハイプレシカSS, ハイプレシカTS, ハイプレシカBS, ハイプレシカSP, ハイプレシカFQ (商品名) ; キャボット製、CAB-O-SIL (登録商標) LM-150, CAB-O-SIL (登録商標) LM-150, CAB-O-SIL (登録商標) S-17Dなどのシリカ粒子を用いることができる。

さらに、シリカ粒子の粒径が遮光層11の厚みと同程度の粒径であると遮光性の低下を引き起こすため、シリカ粒子として微粒子タイプのシリカを用いることが好ましい。微粒子タイプのシリカの例としては、例えば、AEROSIL (登録商標) 90, AEROSIL (登録商標) 130, AEROSIL (登録商標) 150, AEROSIL (登録商標) 200, AEROSIL (登録商標) 300, AEROSIL (登録商標) 380, AEROSIL (登録商標) OX 50, AEROSIL (登録商標) EG 50, AEROSIL (登録商標) TT 600, AEROSIL (登録商標) 200 SP, AEROSIL (登録商標) 300 SP, AEROPERL (登録商標) 300/30, AEROSIL (登録商標) R 972, AEROSIL (登録商標) R 974, AEROSIL (登録商標) R 104, AEROSIL (登録商標) R 106, AEROSIL (登録商標) R 202, AEROSIL (登録商標) R805, AEROSIL (登録商標) R 812, AEROSIL (登録商標) R 812 S, AEROSIL (登録商標) R 816, AEROSIL (登録商標) R 7200, AEROSIL (登録商標) R 8200, AEROSIL (登録商標) R 9200, AEROSIL (登録商標) MOX 80, AEROSIL (登録商標) MOX 170, AEROSIL (登録商標) COK 84, AEROSIL (登録商標) RY 50, AEROSIL (登録商標) NY 50, AEROSIL (登録商標) RY 200, AEROSIL (登録商標) RY 200, AEROSIL (登録商標) RX 50, AEROSIL (登録商標) NAX 50, AEROSIL (登録商標) RX 200, AEROSIL (登録商標) RX 300, AEROSIL (登録商標) R 504, AEROPERL (登録商標) 300/30, VPAEROPERL (登録商標) P 25/20M05 ; 触媒化成製S6、MA1004 (商品名、以下同様)、MA1006、MA1010、MA1013、MX030W、MX050W、MX100W、KE-E30、KE-E40、KE-E50、KE-E70、KE-E150、KE-P10、KE-P30、KE-P50、KE-P100、KE-P150、KE-P250 ; 新日鉄マテリアルズ製HS-101 (商品名、以下同様)、HS-102、HS-103、HS-104、HS-105、HS-106、HS-107、HS-201、HS-202、HS-203、HS-204、HS-205、HS-301、HS-302、HS-303、HS-304、及びHS-305 ; 宇部日東化成製、ハイプレシカSS (商品名、以下同様)、ハイプレシカTS、ハイプレシカBS、ハイプレシカSP、及びハイプレシカFQ ; キャボット製、CAB-O-SIL (登録商標、以下同様) LM-150、CAB-O-SIL LM-150、及びCAB-O-SIL S-17Dなどを用いることができるがこれらに限定されない。

【0020】

分散組成物、及び、重合性組成物は、チタンブラックを1種のみを含有するものであってもよく、2種以上を含有してもよい。

チタンブラックの含有量は、分散組成物の全固形分に対して、好ましくは20質量%以上94質量%以下の範囲であり、より好ましくは40質量%以上92質量%以下の範囲であり、更に好ましくは40質量%以上80質量%以下の範囲である。

また、チタンブラックの含有量は、重合性組成物の全固形分に対して、好ましくは5質量%以上80質量%以下の範囲であり、より好ましくは、10質量%以上70質量%以下の範囲であり、更に好ましくは20質量%以上60質量%以下の範囲である。チタンブラックの含有量が前記範囲内であると、重合性組成物の硬化性が良好となり、かつ均一な膜を形成することができる。

また、チタンブラックを高濃度に含有することにより、充分な遮光性をもつ遮光層11が形成される。

10

【0021】

＜(A')チタンブラック以外の顔料＞

本発明における分散組成物、及び、重合性組成物は、チタンブラックに加えて、必要に応じて体質顔料を添加してもよい。このような体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナ白、グロス白、チタンホワイト、ハイドロタルサイト等を挙げることができる。これらの体質顔料は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。体質顔料の使用量は、チタンブラック100質量部に対して、通常、0～100質量部、好ましくは5～50質量部、さらに好ましくは10～40質量部である。本発明において、前述のチタンブラック及び体質顔料は、場合により、それらの表面をポリマーで改質して使用することができる。

20

また、本発明における分散組成物、及び、重合性組成物は、遮光用顔料として、チタンブラック以外のものを混合して使用してもよい。このような混合可能な遮光用顔料としては、可視光領域に吸光度を有するものであれば特に限定はされず、上記した体質顔料、カーボンブラック、下記の有機顔料等を挙げることができる。

【0022】

＜有機顔料＞

本発明における有機顔料としては、特開2011-057964号公報の段落番号〔0031〕～〔0033〕に記載された有機顔料を使用することができ、赤色有機顔料、黄色有機顔料、紫色有機顔料、橙色有機顔料、茶色有機顔料、及び黒色有機顔料から選ばれる顔料を用いる。赤色有機顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1, 57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279等が挙げられる。

30

紫色有機顔料としては、例えば、C. I. Pigment Violet 1, 2, 19, 23, 27, 29, 32, 37, 42等が挙げられる。

40

黄色有機顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35 : 1, 36, 36 : 1, 37, 37 : 1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 1

50

94, 199, 213, 214等が挙げられる。

橙色有機顔料としては、例えば、C. I. Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73等が挙げられる。

有機顔料の中でも、短波長域（特に400nm以下）での光透過率を損なわず、可視域での遮光性を高める観点から、ジケトピロロピロール系顔料、ペリレン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、ペリノン系顔料、ナフトールAS系顔料、アンスラキノロン系顔料、ピラゾロン系顔料、又はイソインドリノン系顔料が好ましく、ジケトピロロピロール系顔料、ペリレン系顔料、ナフトールAS系顔料、アンスラキノロン系顔料がより好ましい。特に、C. I. Pigment Red 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255, 264; C. I. Pigment Yellow 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185; C. I. Pigment Orange 36, 38, 43, 64, 71が好ましい。

【0023】

＜上記以外の顔料＞

上記の顔料以外に、光透過領域と遮光領域とにおける光の透過性を調節する等の目的で、緑色、青色、黒色等の他色の有機顔料や体質顔料を必要に応じて併用してもよい。他色の有機顔料の例としては、C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58; C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80; C. I. Pigment Brown 25, 28; C. I. Pigment Black 1, 7、などを挙げることができる。

チタンブラック以外の遮光用顔料を混合する例として、チタンブラックとカーボンブラックを6:1で混合した物、チタンブラックと酸化チタンを3:1で混合した物などが挙げられる。混合するチタンブラック以外の遮光用顔料は、チタンブラック100質量部に対して、0.01~99.99質量部の範囲で用いることができる。好ましくは、20~70質量部の範囲である。

【0024】

＜(B)分散剤＞

分散剤(B)は、高分子化合物(B1)の分散剤が好ましく、グラフト鎖を有する構造単位と、前記グラフト鎖を有する構造単位とは異なる疎水性構造単位とを有している高分子化合物がより好ましい。

高分子化合物(B1)としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、及び顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子化合物(B1)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、及びブロック型高分子に分類することができる。

高分子化合物(B1)は、チタンブラック粒子及び所望により併用する顔料等の被分散体の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。そのため、顔料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、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。

一方で、チタンブラック粒子や、上記したチタンブラック及びSi原子を含む被分散体の表面を改質することにより、これらに対する高分子化合物(B1)の吸着性を促進させることもできる。

高分子化合物(B1)は、上記したように、グラフト鎖を有する構造単位を有する。なお、本明細書において、「構造単位」とは「繰り返し単位」と同義である。このようなグ

10

20

30

40

50

ラフト鎖を有する構造単位を有する高分子化合物（B1）は、グラフト鎖によって溶媒との親和性を有するために、チタンブラック粒子の分散性、及び経時後の分散安定性に優れるものである。また、重合性組成物においては、グラフト鎖の存在により重合性化合物又はその他の併用可能な樹脂などとの親和性を有するので、アルカリ現像で残渣を生じにくくなる。

グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり分散性は向上するが、一方グラフト鎖が長すぎるとチタンブラックへの吸着力が低下して分散性は低下する傾向となる。このため、グラフト鎖は、水素原子を除いた原子数が40～10000の範囲であるものが好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2000であるものがより好ましく、水素原子を除いた原子数が60～500であるものが更に好ましい。ここで、グラフト鎖とは、共重合体の主鎖の根元（主鎖から枝分かれしている基において主鎖に結合する原子）から、主鎖から枝分かれしている基の末端までを示す。

グラフト鎖は、ポリマー構造を有することが好ましく、このようなポリマー構造としては、例えば、ポリアクリレート構造（例えば、ポリ（メタ）アクリル構造）、ポリエステル構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造、ポリアミド構造、及び、ポリエーテル構造などを挙げることができる。

【0025】

グラフト部位と溶媒との相互作用性を向上させ、それにより分散性を高めるために、グラフト鎖は、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なる群から選ばれた少なくとも1種を有するグラフト鎖であることが好ましく、ポリエステル構造及びポリエーテル構造の少なくともいずれかを有するグラフト鎖であることがより好ましい。

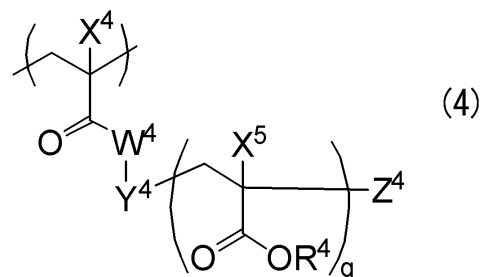
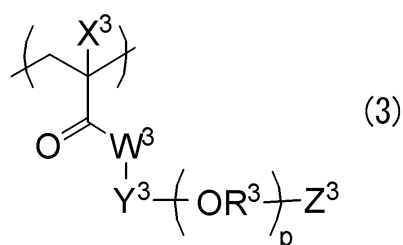
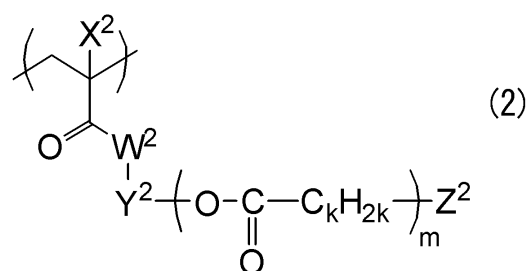
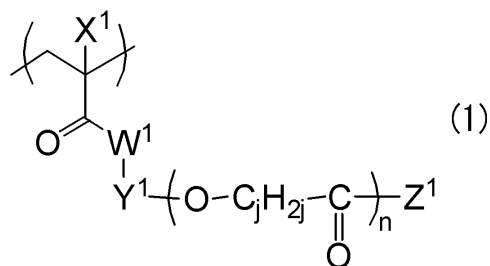
このようなポリマー構造をグラフト鎖として有するマクロモノマーの構造としては、ポリマー主鎖部と反応可能な置換基を有し、且つ本発明の要件を満たしていれば、特に限定されないが、好ましくは、反応性二重結合性基を有するマクロモノマーを好適に使用することができる。

高分子化合物（B1）が有するグラフト鎖を有する構造単位に対応し、高分子化合物（B1）の合成に好適に用いられる市販のマクロモノマーとしては、AA-6（商品名、（商品名、東亜合成（株））、AA-10（商品名、東亜合成（株）製）、AB-6（商品名、東亜合成（株）製）、AS-6（東亜合成（株））、AN-6（商品名、東亜合成（株）製）、AW-6（商品名、東亜合成（株）製）、AA-714（商品名、東亜合成（株）製）、AY-707（商品名、東亜合成（株）製）、AY-714（商品名、東亜合成（株）製）、AK-5（商品名、東亜合成（株）製）、AK-30（商品名、東亜合成（株）製）、AK-32（商品名、東亜合成（株）製）、ブレンマーPP-100（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPP-500（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPP-800（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPP-1000（商品名、日油（株）製）、ブレンマー55-PET-800（日油（株）製）、ブレンマーPME-4000（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPSE-400（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPSE-1300（商品名、日油（株）製）、ブレンマー43PAPE-600B（商品名、日油（株）製）、などが用いられる。このなかでも、好ましくは、AA-6（東亜合成（株）製）、AA-10（商品名、東亜合成（株））、AB-6（商品名、東亜合成（株）製）、AS-6（商品名、東亜合成（株））、AN-6（商品名、東亜合成（株）製）、ブレンマーPME-4000（商品名、日油（株）製）などが用いられる。

高分子化合物（B1）は、グラフト鎖を有する構造単位として、下記式（1）～式（4）のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましく、下記式（1A）、下記式（2A）、下記式（3A）、下記式（3B）、及び下記（4）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。

【0026】

【化 1】



【0027】

式(1)～式(4)において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 はそれぞれ独立に酸素原子或いはNHを表す。 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 は酸素原子であることが好ましい。

式(1)～式(4)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 としては、合成上の制約の観点からは、好ましくはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であり、それぞれ独立に水素原子又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(1)～式(4)において、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、該連結基は特に構造上制約されない。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 で表される2価の連結基として、具体的には、下記の(Y-1)～(Y-21)の連結基などが例として挙げられる。下記に示した構造において、A、Bはそれぞれ、式(1)～式(4)における左末端基、右末端基との結合部位を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、(Y-2)又は(Y-13)であることがより好ましい。

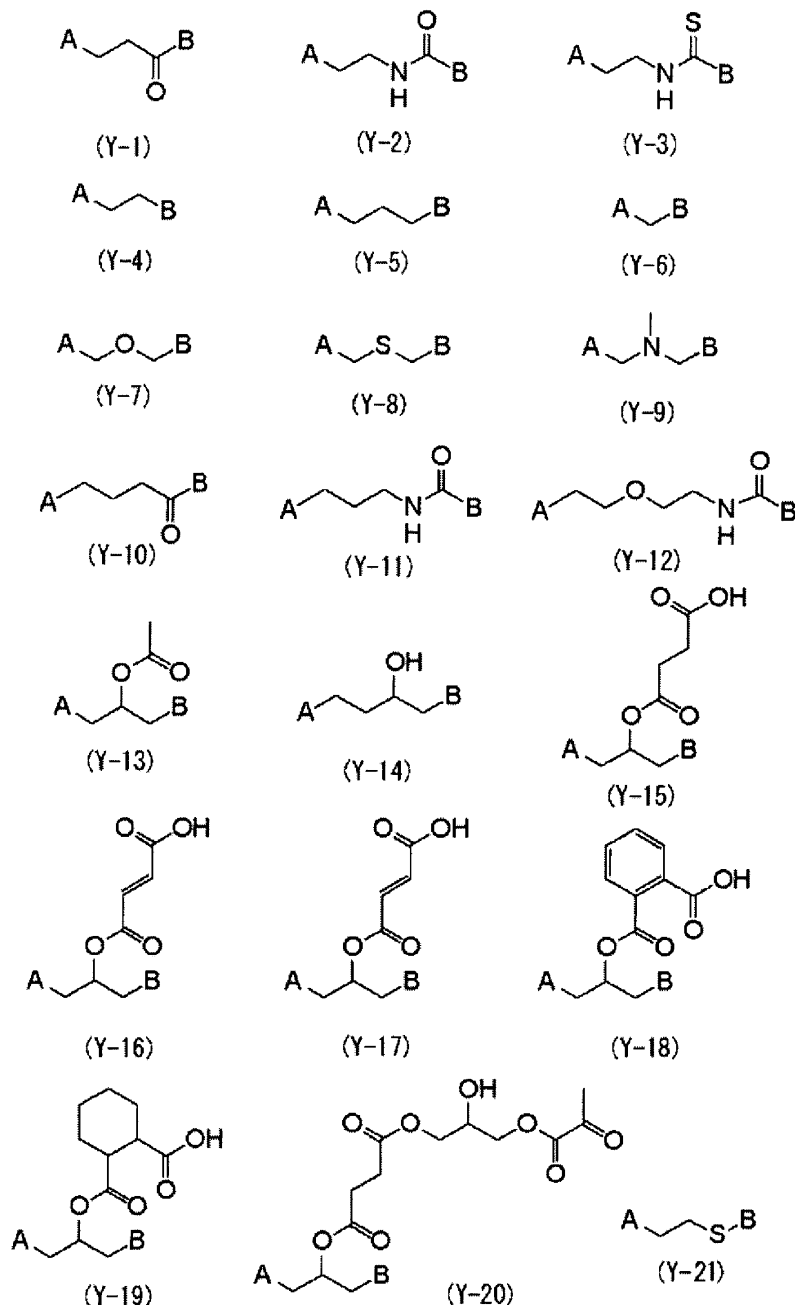
【0028】

10

20

30

【化 2】



【0029】

式(1)～式(4)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 は、それぞれ独立に1価の有機基を表す。該有機基の構造は、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、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、ヘテロアリールチオエーテル基、及びアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 で表される有機基としては、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有するものが好ましく、各々独立に炭素数5から24のアルキル基が好ましく、その中でも、特に各々独立に炭素数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(4)において、 n 、 m 、 p 、及び q は、それぞれ1から500の整数である。また、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の整数が好ましく、5が最も好ましい。

式(3)中、 R^3 は分岐若しくは直鎖のアルキレン基を表し、炭素数1～10のアルキ

レン基が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基であることがより好ましい。p が 2 ～ 500 のとき、複数存在する R^3 は互いに同じであっても異なってもよい。

式 (4) 中、 R^4 は水素原子又は 1 価の有機基を表し、この 1 価の有機基としては特に構造上限定はされない。 R^4 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が挙げられ、更に好ましくは、水素原子、又はアルキル基である。該 R^4 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。式 (4) において、q が 2 ～ 500 のとき、グラフト共重合体中に複数存在する X^5 及び R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。

10

高分子化合物 (B1) において、式 (1) ～ 式 (4) で表される構造単位は、質量換算で、高分子化合物 (B1) の総質量に対し 10 % ～ 90 % の範囲で含まれることが好ましく、30 % ～ 70 % の範囲で含まれることがより好ましい。式 (1) ～ 式 (4) で表される構造単位が、この範囲内で含まれるとチタンブラック粒子の分散性が高く、遮光層 11 を形成する際の現像性が良好である。

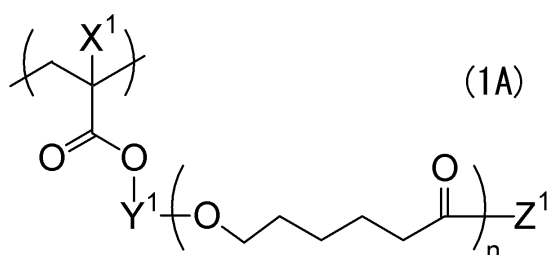
また、高分子化合物 (B1) は、2 種以上の構造が異なる、グラフト鎖を有する構造単位を有することができる。即ち、高分子化合物 (B1) の分子中に、互いに構造の異なる式 (1) ～ 式 (4) で示される構造単位を含んでいてもよく、また、式 (1) ～ 式 (4) において n、m、p、及び q がそれぞれ 2 以上の整数を表す場合、式 (1) 及び式 (2) においては、側鎖中に j 及び k が互いに異なる構造を含んでいてもよく、式 (3) 及び式 (4) においては、分子内に複数存在する R^3 、 R^4 及び X^5 は互いに同じであっても異なってもよい。

20

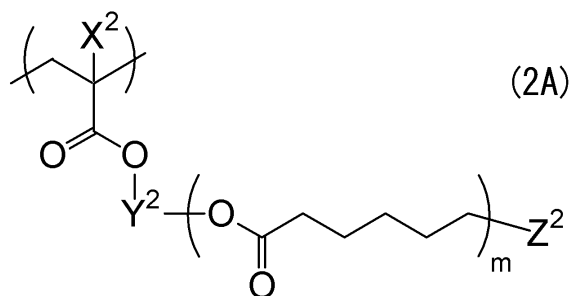
前記式 (1) で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式 (1A) で表される構造単位であることがより好ましい。また、前記式 (2) で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式 (2A) で表される構造単位であることがより好ましい。

【0030】

【化 3】



30



40

【0031】

式 (1A) 中、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n は、前記式 (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、前記式 (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

50

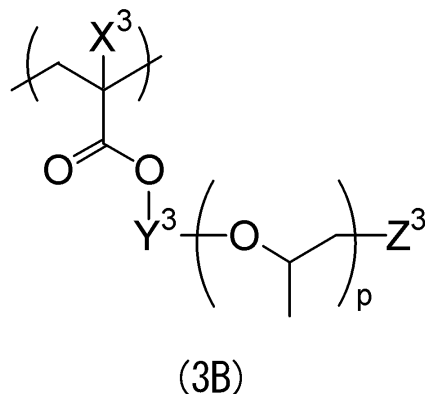
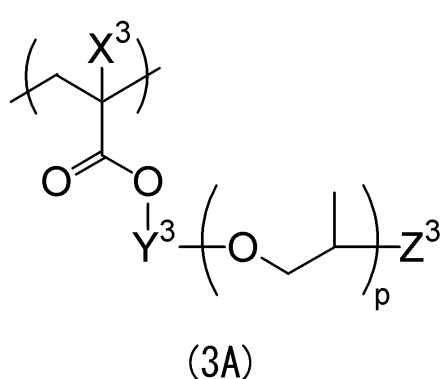
ある。

【0032】

また、前記式(3)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(3A)又は式(3B)で表される構造単位であることがより好ましい。

【0033】

【化4】



10

【0034】

式(3A)又は(3B)中、 X^3 、 Y^3 、 Z^3 及びpは、前記式(3)における X^3 、 Y^3 、 Z^3 及びpと同義であり、好ましい範囲も同様である。

20

【0035】

高分子化合物(B1)は、グラフト鎖を有する構造単位として、前記式(1A)で表される構造単位を有することがより好ましい。

高分子化合物(B1)において、グラフト鎖を有する構造単位は、質量換算で、高分子化合物(B)の総質量に対し10%~90%の範囲で含まれることが好ましく、30%~70%の範囲で含まれることがより好ましい。グラフト鎖を有する構造単位が、この範囲内で含まれるとチタンブラック粒子の分散性が高く、遮光層11を形成する際の現像性が良好である。

また、高分子化合物(B1)は、上記したように、前記グラフト鎖を有する構造単位とは異なる(すなわち、前記グラフト鎖を有する構造単位には相当しない)疎水性構造単位を有する。ただし、本発明において、疎水性構造単位は、酸基(例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基等)を有さない構造単位である。

30

疎水性構造単位は、好ましくは、 ClogP 値が1.2以上の化合物(モノマー)に由来する(対応する)構造単位であり、より好ましくは、 ClogP 値が1.2~8の化合物に由来する構造単位である。これにより、本発明の効果をより確実に発現することができる。

【0036】

ClogP 値は、Daylight Chemical Information System, Inc. から入手できるプログラム「CLOGP」で計算された値である。このプログラムは、Hansch, Leoのフラグメントアプローチ(下記文献参照)により算出される「計算 $\log P$ 」の値を提供する。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、化学構造を部分構造(フラグメント)に分割し、そのフラグメントに対して割り当てられた $\log P$ 寄与分を合計することにより化合物の $\log P$ 値を推算している。その詳細は以下の文献に記載されている。本発明では、プログラムCLOGP v4.82により計算した ClogP 値を用いている。

40

A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990 C. Hansch & A

50

. J. Leo. Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons. A. J. Leo. Calculating log P_{oct} from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

log Pは、分配係数P (Partition Coefficient) の常用対数を意味する。log Pは、ある有機化合物が油（一般的には1-オクタノール）と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、以下の式で示される。

$$\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$$

10

式中、C_{oil}は油相中の化合物のモル濃度を、C_{water}は水相中の化合物のモル濃度を表す。log Pの値が0をはさんでプラスに大きくなると油溶性が増し、マイナスで絶対値が大きくなると水溶性が増すことを意味し、有機化合物の水溶性と負の相関があり、有機化合物の親疎水性を見積るパラメータとして広く利用されている。

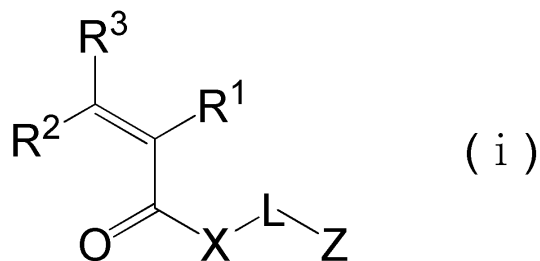
【0037】

高分子化合物 (B1) は、疎水性構造単位として、下記一般式 (i) ~ (iii) 表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を有することが好ましい。

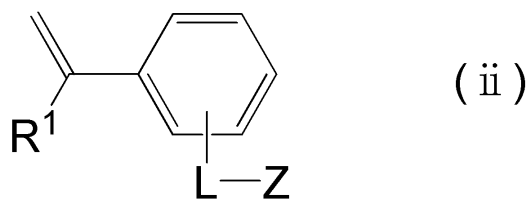
【0038】

【化5】

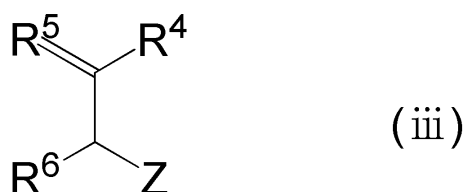
20



30



40



【0039】

上記式 (i) ~ (iii) 中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、又は炭素原子数が1~6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

R¹、R²、及びR³は、より好ましくは水素原子、又は炭素原子数が1~3のアルキ

50

ル基であり、最も好ましくは、水素原子又はメチル基である。 R^2 及び R^3 は、水素原子であることが特に好ましい。Xは、酸素原子（—O—）又はイミノ基（—NH—）を表し、酸素原子であることが好ましい。

Lは、単結合又は2価の連結基である。2価の連結基としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、置換アリーレン基）、2価の複素環基、及び、これらと酸素原子（—O—）、硫黄原子（—S—）、イミノ基（—NH—）、置換イミノ基（—NR^{3 1}—、ここで $R^{3 1}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）又はカルボニル基（—CO—）との組合せ等が挙げられる。

前記2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。前記脂肪族基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基であっても飽和脂肪族基であっても良いが、飽和脂肪族基であることが好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

前記2価の芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15がさらに好ましく、6～10が最も好ましい。また、前記芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

前記2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基（＝O）、チオキソ基（＝S）、イミノ基（＝NH）、置換イミノ基（＝N—R^{3 2}、ここで $R^{3 2}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

Lは、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、Lはオキシアルキレン構造を2以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としてはポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、—(OCH₂CH₂)_n—で表され、nは、2以上の整数が好ましく、2～10の整数であることがより好ましい。

Zとしては、脂肪族基（例えば、アルキル基、置換アルキル基、不飽和アルキル基、置換不飽和アルキル基、）、芳香族基（例えば、アリーレン基、置換アリーレン基）、複素環基及びそれらと酸素原子（—O—）、硫黄原子（—S—）、イミノ基（—NH—）、置換イミノ基（—NR^{3 1}—、ここで $R^{3 1}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）又はカルボニル基（—CO—）との組合せ等が挙げられる。

【0040】

前述の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。前記脂肪族基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。さらに環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基、ビフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビシクロオクタン環（ビシクロ[2.2.2]オクタン環、ビシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれ

る。

脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、脂肪族基は、置換基として酸基を有さない。

前述の芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15がさらに好ましく、6～10が最も好ましい。また、前記芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。ただし、芳香族基は、置換基として酸基を有さない。

前述の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキシ基(=O)、チオキシ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R^{3 2}、ここでR^{3 2}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。ただし、複素環基は、置換基として酸基を有さない。

上記式(i i i)中、R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素等)、又は炭素原子数が1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、Z、又は-L-Zを表す。ここでL及びZは、上記におけるものと同義である。R⁴、R⁵、及びR⁶としては、水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0041】

本発明においては、上記一般式(i)で表される単量体として、R¹、R²、及びR³が水素原子又はメチル基であって、Lがアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であって、Xが酸素原子又はイミノ基であって、Zが脂肪族基、複素環基または芳香族基である化合物が好ましい。

また、上記一般式(i i)で表される単量体として、R¹が水素原子又はメチル基であって、Lがアルキレン基であって、Zが脂肪族基、複素環基または芳香族基であって、Yがメチン基である化合物が好ましい。また、上記一般式(i i i)で表される単量体として、R⁴、R⁵、及びR⁶が水素原子又はメチル基であって、Zが脂肪族基、複素環基または芳香族基である化合物が好ましい。

式(i)～(i i i)で表される代表的な化合物の例としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

アルキルアクリレート(該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい)等のアクリル酸エステル類として、具体的には、例えば、ベンジルアクリレート、4-ビフェニルアクリレート、ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、4-t-ブチルフェニルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、4-クロロフェニルアクリレート、ペンタクロロフェニルアクリレート、トリフルオロメチルメチルアクリレート、トリデカンフルオロヘキシルエチルアクリレート4-シアノベンジルアクリレート、シアノメチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソボロニルアクリレート、イソプロピルアクリレート、メチルアクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、フルオレニルアクリレート、フェネチルアクリレート、フェニルアクリレート、プロピルアクリレート、トリルアクリレート、アミルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパギルアクリレート、アダマンチルアクリレートなどが挙げられる。

アルキルメタクリレート(該アルキル基の炭素原子は1～20のものが好ましい)等のメタクリル酸エステル類としては、例えば、ベンジルメタクリレート、4-ビフェニルメタクリレート、ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタ

クリレート、4-*tert*-ブチルフェニルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、4-クロロフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、トリフルオロメチルメチルメタクリレート、トリデカンフルオロヘキシルエチルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シアノメチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、フルオレニルメタクリレート、フェネチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロピルメタクリレート、トリルメタクリレート、アミルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパギルメタクリレート、アダマンチルメタクリレートなどが挙げられる。

10

スチレン類としては、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン等が挙げられる。アルキルスチレンとしては、例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなどが挙げられる。アルコキシスチレンとしては、例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなどが挙げられる。ハロゲン化スチレンとしては、例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオロスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなどが挙げられる。

20

これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、メタクリル酸エステル類、スチレン類であり、特に好適に使用されるのは、ベンジルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、4-*tert*-ブチルフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3, 5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アリルメタクリレート、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンである。

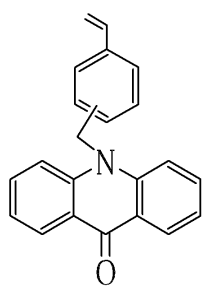
30

40

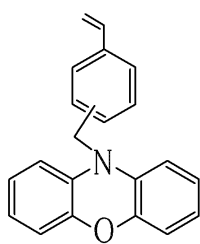
また、疎水性構造単位に対応する単量体の内、複素環基を含有する化合物としては以下に示す化合物が挙げられる。

【0042】

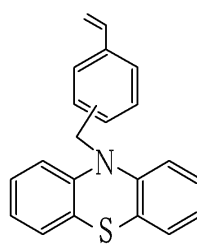
【化 6】



M-1

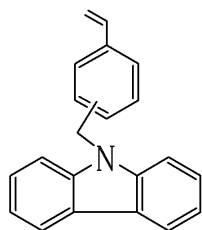


M-2

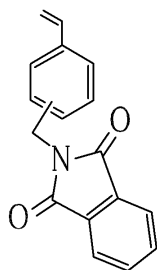


M-3

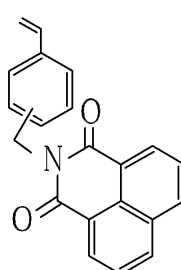
10



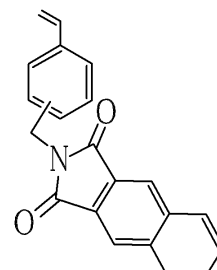
M-4



M-5

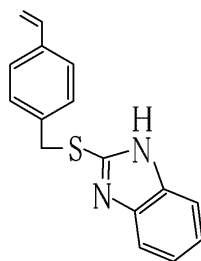


M-6

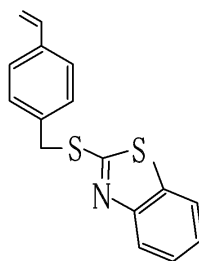


M-7

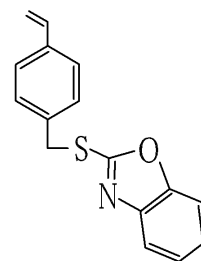
20



M-8

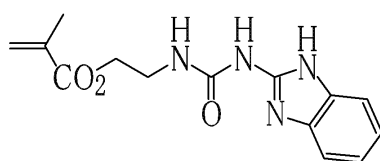


M-9

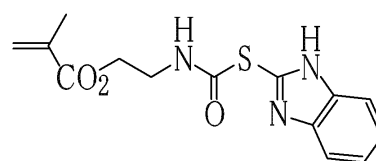


M-10

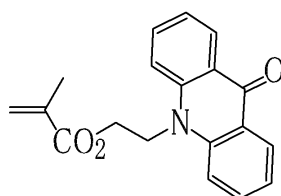
30



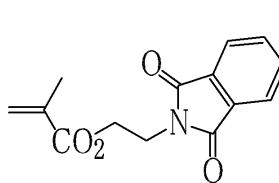
M-11



M-12



M-13

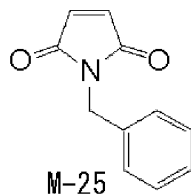
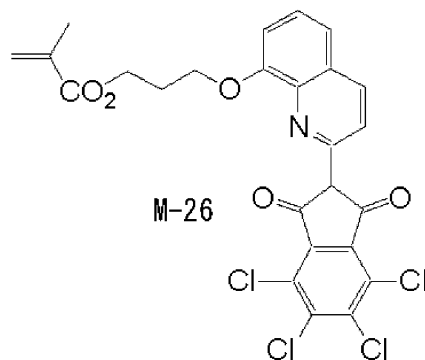
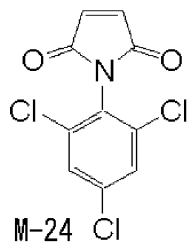
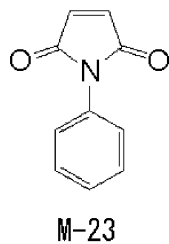
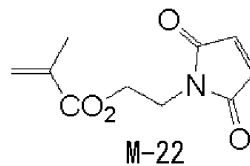
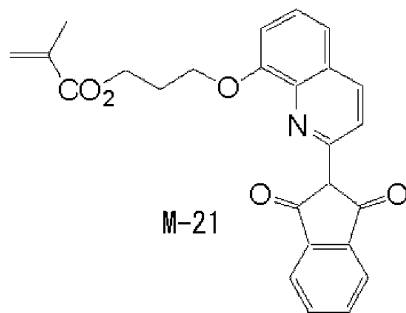
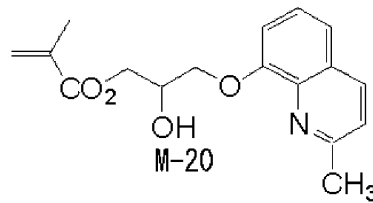
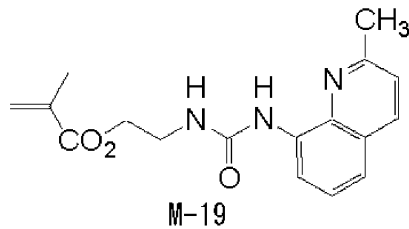
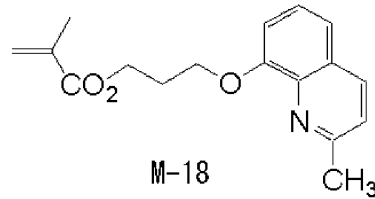
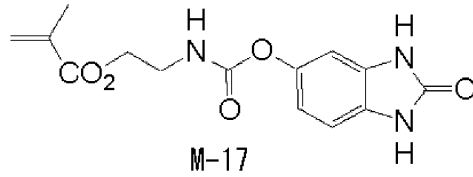
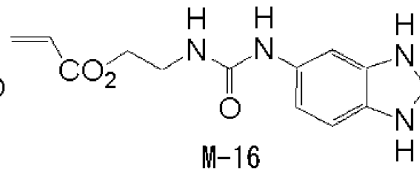
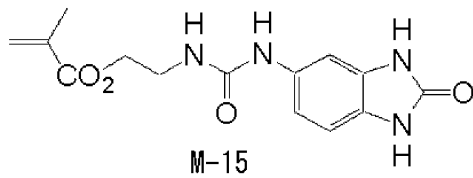


M-14

40

【 0 0 4 3 】

【化 7】



【0044】

高分子化合物（B1）において、疎水性構造単位は、質量換算で、高分子化合物（B1）の総質量に対し10%～90%の範囲で含まれることが好ましく、20%～80%の範囲で含まれることがより好ましい。含有量が前記の範囲において十分なパターン形成が得られる。

【0045】

高分子化合物（B1）は、チタンブラックと相互作用を形成しうる官能基を導入することができる。ここで、高分子化合物（B1）は、チタンブラックと相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位を更に有することが好ましい。このチタンブラック粒子と相互作用

10

20

30

40

50

用を形成しうる官能基としては、例えば、酸基、塩基性基、配位性基、反応性を有する官能基等があげられる。

高分子化合物（B1）が、酸基、塩基性基、配位性基、又は、反応性を有する官能基を有する場合、それぞれ、酸基を有する構造単位、塩基性基を有する構造単位、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する構造単位を有することが好ましい。特に、高分子化合物（B1）が、更に、酸基として、カルボン酸基などのアルカリ可溶性基を有することで、高分子化合物（B1）に、アルカリ現像によるパターン形成のための現像性を付与することができる。すなわち、高分子化合物（B1）に、アルカリ可溶性基を導入することで、本発明の分散組成物は、チタンブラック粒子の分散に不可欠の分散剤としての高分子化合物（B1）がアルカリ可溶性を有することになる。このような分散組成物を含有する重合性組成物は、露光工程での遮光性に優れたものとなり、且つ、未露光部のアルカリ現像性が向上される。

10

また、高分子化合物（B1）が酸基を有する構造単位を有することにより、高分子化合物（B1）が溶媒（C）となじみやすくなり、塗布性も向上する傾向となる。これは、酸基を有する構造単位における酸基が黒色着色剤（A）としてのチタンブラックと相互作用しやすく、高分子化合物（B1）がチタンブラックを安定的に分散するとともに、チタンブラックを分散する高分子化合物（B1）の粘度が、上記したポリエステル構造を有するグラフト鎖によって低くなっており、高分子化合物（B1）自体も安定的に分散されやすいためであると推測される。

ただし、酸基としてのアルカリ可溶性基を有する構造単位は、上記したグラフト鎖を有する構造単位と同一の構造単位であっても、異なる構造単位であってもよいが、酸基としてのアルカリ可溶性基を有する構造単位は、上記した疎水性構造単位とは異なる構造単位である（すなわち、上記した疎水性構造単位には相当しない）。

20

【0046】

チタンブラックと相互作用を形成しうる官能基である酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などがあり、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基のうち少なくとも1種であり、特に好ましいものは、チタンブラック粒子への吸着力が良好で、且つ、その分散性が高いカルボン酸基である。すなわち、高分子化合物（B1）は、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種を有する構造単位を更に有することが好ましい。

30

高分子化合物（B1）は、酸基を有する構造単位を1種或いは2種以上有してもよい。高分子化合物（B1）は、酸基を有する構造単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、酸基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物（B1）の総質量に対して、好ましくは5%以上80%以下であり、より好ましくは、後述のアルカリ現像による画像強度のダメージ抑制という観点から、10%以上60%以下である。

チタンブラックと相互作用を形成しうる官能基である塩基性基としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、N原子を含むヘテロ環、アミド基などがあり、特に好ましいものは、チタンブラックへの吸着力が良好で、且つ、その分散性が高い第3級アミノ基である。高分子化合物（B1）は、これらの塩基性基を1種或いは1種以上、有することができる。

40

高分子化合物（B1）は、塩基性基を有する構造単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、塩基性基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物（B1）の総質量に対して、好ましくは0.01%以上50%以下であり、より好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、0.01%以上30%以下である。

チタンブラックと相互作用を形成しうる官能基である配位性基、及び反応性を有する官能基としては、例えば、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物、酸塩化物などが挙げられる。特に好ましいものは、チタンブラックへの吸着力が良好で分散性が高いアセチルアセトキシ基である。高分子化合物（B1）は、これらの基を1種あるいは1種以上有してもよい。

高分子化合物（B1）は、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する官能基を

50

有する構造単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、これらの構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物（B 1）の総質量に対して、好ましくは 10 % 以上 80 % 以下であり、より好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、20 % 以上 60 % 以下である。

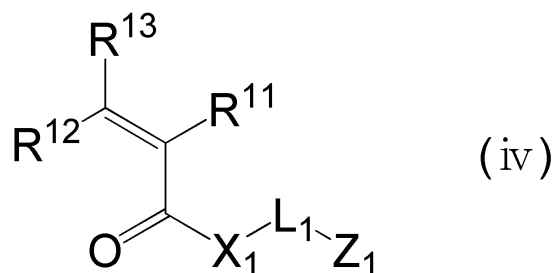
【0047】

高分子化合物（B 1）が、グラフト鎖以外に、チタンブラックと相互作用を形成しうる官能基を有する場合、上述したような、各種のチタンブラックと相互作用を形成しうる官能基を含有していればよく、これらの官能基がどのように導入されているかは特に限定はされないが、高分子化合物（B 1）は、下記一般式（iv）～（vi）で表される単量体由来の構造単位から選択された 1 種以上の構造単位を有することが好ましい。

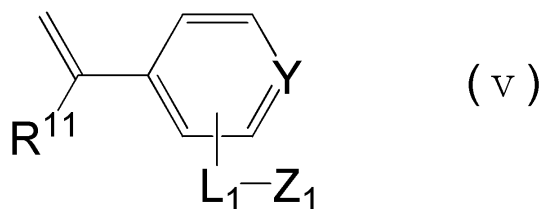
10

【0048】

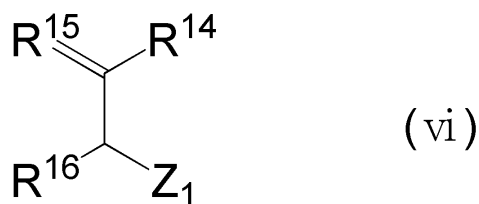
【化 8】



20



30



【0049】

一般式（iv）～一般式（vi）中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素原子数が 1～6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

40

一般式（iv）～一般式（vi）中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、より好ましくは、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数が 1～3 のアルキル基であり、最も好ましくは、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。一般式（iv）中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ水素原子であることが特に好ましい。

一般式（iv）中の X_1 は、酸素原子（—O—）又はイミノ基（—NH—）を表し、酸素原子であることが好ましい。また、一般式（v）中の Y は、メチン基又は窒素原子を表す。

また、一般式（iv）～一般式（v）中の L_1 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。該 2 価の連結基の例としては、2 価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基

50

、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基)、2価の芳香族基(例えば、アリーレン基、及び置換アリーレン基)、2価の複素環基及びそれらと酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、イミノ基(—NH—)、置換イミノ結合(—NR^{3 1}—、ここでR^{3 1}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)又はカルボニル結合(—CO—)のうちの一つ以上との組合せ等が挙げられる。

前述の2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。前記脂肪族基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

前述の2価の芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15が更に好ましく、6～10が最も好ましい。また、前記芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

前述の2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環または芳香族環のうち1つ以上が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N—R^{3 2}、ここでR^{3 2}は脂肪族基、芳香族基または複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

【0050】

L₁は、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、Lはオキシアルキレン構造を2以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としてはポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、—(OCH₂CH₂)_n—で表され、nは、2以上の整数が好ましく、2～10の整数であることがより好ましい。

【0051】

一般式(i v)～一般式(v i)中、Z₁は、グラフト部位以外にチタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基を表し、カルボン酸基、第三級アミノ基であることが好ましく、カルボン酸基であることがより好ましい。

一般式(v i)中、R^{1 4}、R^{1 5}、及びR^{1 6}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素等)、炭素原子数が1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、—Z₁、又は—L₁—Z₁を表す。ここでL₁及びZ₁は、上記におけるL₁及びZ₁と同義であり、好ましい例も同様である。R^{1 4}、R^{1 5}、及びR^{1 6}としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

本発明においては、一般式(i v)で表される単量体として、R^{1 1}、R^{1 2}、及びR^{1 3}がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L₁がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であって、Xが酸素原子又はイミノ基であって、Zがカルボン酸基である化合物が好ましい。

また、一般式(v)で表される単量体として、R^{1 1}が水素原子又はメチル基であって、L₁がアルキレン基であって、Z₁がカルボン酸基であって、Yがメチン基である化合物が好ましい。

更に、一般式(v i)で表される単量体として、R^{1 4}、R^{1 5}、及びR^{1 6}がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、Lが単結合又はアルキレン基であって、Zがカルボン酸基である化合物が好ましい。

【0052】

以下に、一般式(i v)～一般式(v i)で表される単量体(化合物)の代表的な例を示す。該単量体の例としては、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、分子内に付

10

20

30

40

50

加重合性二重結合と水酸基を有する化合物（例えば、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）とコハク酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物と無水トリメリット酸の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とピロメリット酸無水物の反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、4-ビニル安息香酸、ビニルフェノール、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

チタンブラックと相互作用を形成しうる官能基の含有量は、チタンブラックとの相互作用、分散安定性、及び現像液への浸透性の観点から、高分子化合物（B）の全質量に対して 0.05 質量%～90 質量%が好ましく、1.0 質量%～80 質量%がより好ましく、10 質量%～70 質量%が更に好ましい。

更に、高分子化合物（B1）は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、グラフト鎖を有する構造単位、疎水性構造単位、及び、チタンブラック粒子と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位とは異なる、種々の機能を有する他の構造単位（例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基などを有する構造単位）を更に有していても良い。

このような、他の構造単位としては、例えば、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物に由来の構造単位が挙げられる。

【0053】

高分子化合物（B1）は、これらの他の構造単位を 1 種或いは 2 種以上用いることができ、その含有量は、質量換算で、高分子化合物（B1）の総質量に対して、好ましくは 0% 以上 80% 以下であり、特に好ましくは、10% 以上 60% 以下である。含有量が前記の範囲において十分なパターン形成性が維持される。

高分子化合物（B1）の酸価は、0 mg KOH/g 以上 160 mg KOH/g 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは 10 mg KOH/g 以上 140 mg KOH/g 以下の範囲であり、更に好ましくは 20 mg KOH/g 以上 120 mg KOH/g 以下の範囲である。

高分子化合物（B1）の酸価が 160 mg KOH/g 以下であれば、遮光層 11 を形成する際の後述の現像時におけるパターン剥離がより効果的に抑えられる。また、高分子化合物（B1）の酸価が 10 mg KOH/g 以上であれば後述のアルカリ現像性がより良好となる。また、高分子化合物（B1）の酸価が 20 mg KOH/g 以上であれば、チタンブラックや、チタンブラック及び Si 原子を含む被分散体の沈降をより抑制でき、粗大粒子数をより少なくすることができ、分散組成物及び重合性組成物の経時安定性をより向上できる。

本発明において、高分子化合物（B1）の酸価は、例えば、高分子化合物（B1）中における酸基の平均含有量から算出することができる。また、高分子化合物（B1）の構成成分である酸基を含有する構造単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

【0054】

本発明における高分子化合物（B1）の重量平均分子量は、遮光層 11 を形成する際において、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、GPC 法によるポリスチレン換算値として、4,000 以上 300,000 以下であることが好ましく、5,000 以上 200,000 以下であることがより好ましく、6,000 以上 100,000 以下であることが更に好ましく、10,000 以上 50,000 以下であることが特に好ましい。

GPC 法は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとして TSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ2000（東ソー（株）製、4.6 mm ID×15 cm）を、溶離液として THF（テトラヒドロフラン）を用いる方法に基づく。

【0055】

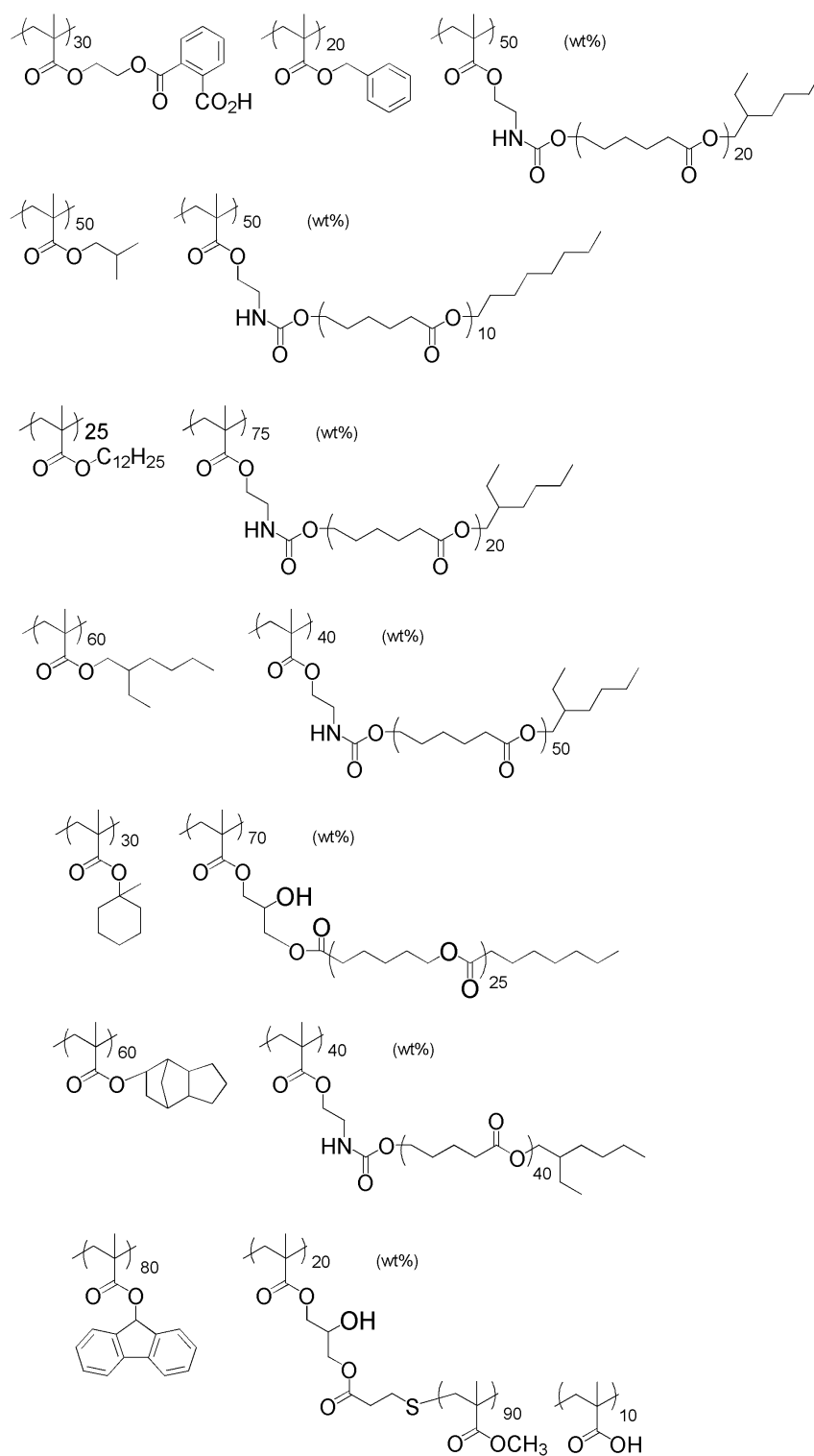
高分子化合物（B1）は、公知の方法に基づいて合成でき、高分子化合物（B）を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

高分子化合物（B1）の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-161、162、163、164、165、166、170（商品名、高分子共重合物）」、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（商品名、ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（商品名、ブロック共重合体）等が挙げられる。これらの高分子化合物（B）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。

以下、高分子化合物（B1）の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。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。

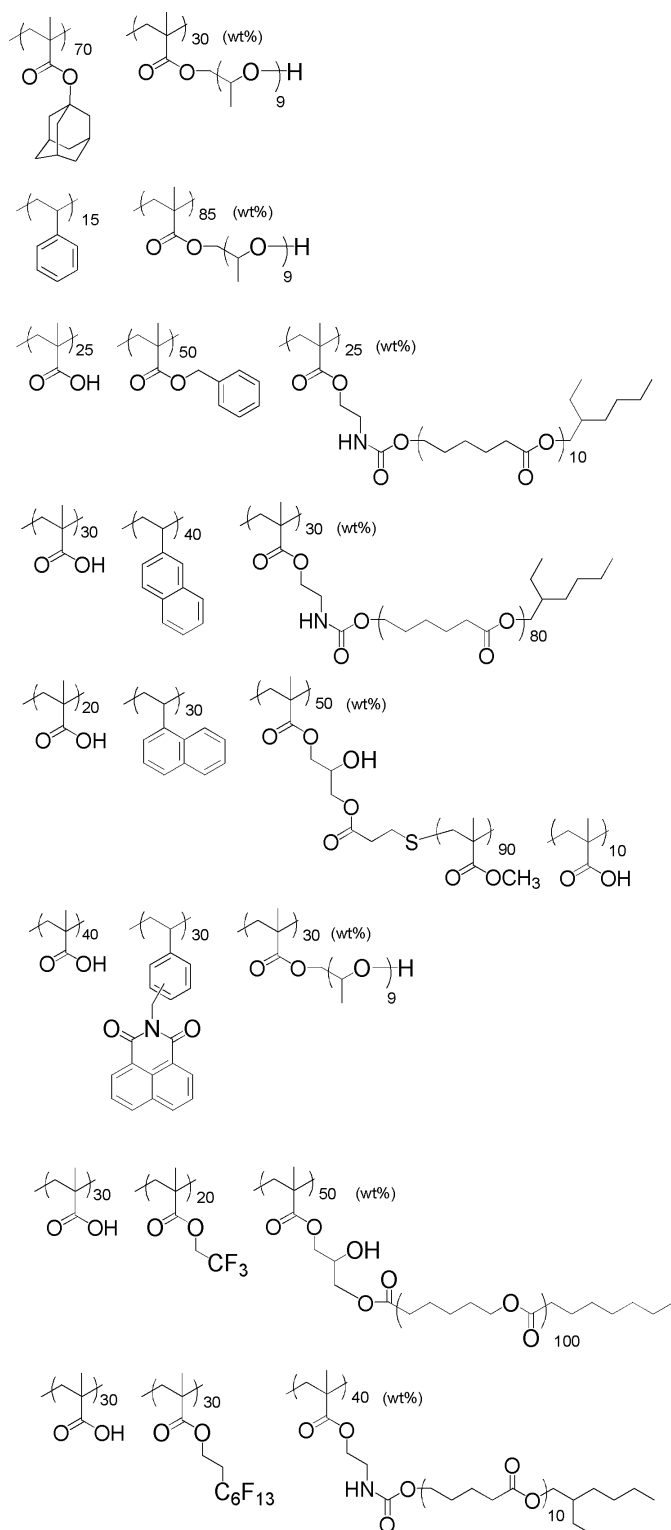
【0056】

【化 9】



【 0 0 5 7 】

【化 10】



【0058】

分散組成物における高分子化合物（Ｂ１）の含有量は、分散組成物の全固形分質量に対して、１質量％～９０質量％が好ましく、３質量％～７０質量％がより好ましい。また、重合性組成物における高分子化合物（Ｂ１）の含有量としては、重合性組成物の全固形分質量に対して、０．１質量％～５０質量％が好ましく、０．５質量％～３０質量％がより好ましい。

＜（Ｂ２）高分子化合物（Ｂ１）とは異なる樹脂＞

分散組成物、及び、重合性組成物は、高分子化合物（B1）とは異なる高分子化合物（B2）（すなわち、高分子化合物（B1）には相当しない高分子化合物）を含有してもよい。高分子化合物（B2）の重量平均分子量の好ましい範囲は、高分子化合物（B1）で説明したものと同様である。

高分子化合物（B2）の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（商品名、ポリアミドアミン燐酸塩）、107（商品名、カルボン酸エステル）、110（商品名、酸基を含む共重合体）、130（商品名、ポリアミド）、180（商品名、高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（商品名、高分子量不飽和ポリカルボン酸）、EFKA社製「EFKA4400、4402（商品名、変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（商品名、高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（商品名、脂肪酸ポリエステル）、6745（商品名、フタロシアニン誘導体）、6750（商品名、アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ（株）製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学（株）製「フローレントG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（商品名、アクリル系共重合体）」、楠本化成（株）製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（商品名、脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王（株）製「デモールRN、N（商品名、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、デモールMS、C、SN-B（商品名、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（商品名、高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（商品名、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）」、ルーブリゾール社製「ソルスパース5000（フタロシアニン誘導体）、22000（商品名、アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（商品名、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「ニコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-IEX（商品名、ポリオキシエチレンモノステアレート）」等が挙げられる。また、川研ファインケミカル（株）製 ヒノアクトT-8000Eなどの両性分散剤も挙げられる。

分散組成物は、高分子化合物（B2）を含有しても含有しなくてもよいが、含有する場合、高分子化合物（B2）の含有量は、分散組成物の全固形分質量に対して、0.5質量%～30質量%が好ましく、1質量%～20質量%がより好ましい。また、本発明の重合性組成物は、高分子化合物（B2）を含有しても含有しなくてもよいが、含有する場合、高分子化合物（B2）の含有量は、重合性組成物の全固形分質量に対して、0.1質量%～50質量%が好ましく、0.5質量%～30質量%がより好ましい。

【0061】

<（C）溶媒>

本発明の分散組成物、及び、重合性組成物は、（C）溶媒を含有する。（C）溶媒は、有機溶媒であることが好ましい。

有機溶媒の例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスル

ホキシド、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶媒を2種以上組みあわせて用いる場合、特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される。

分散組成物に含まれる(C)溶媒の量としては、分散組成物の全量に対し、10質量%～80質量%であることが好ましく、20質量%～70質量%であることがより好ましく、30質量%～65質量%であることが更に好ましい。また、重合性組成物に含まれる(C)溶媒の量としては、重合性組成物の全量に対し、10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～80質量%であることがより好ましく、25質量%～75質量%であることが更に好ましい。

【0062】

<(D)重合性化合物>

重合性組成物は、上記したように、(D)重合性化合物を含有する。(D)重合性化合物は、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上である化合物が好ましい。

少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上である化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300～308頁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できる。

また、特開平10-62986号公報において一般式(1)及び一般式(2)としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も用いることができる。

なかでも、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、及びこれらのアクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介してジペンタエリスリトールに連結している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

また、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、及び特公平2-16765号の各公報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、及び特公昭62-39418号の各公報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、及び特開平1-105238号の各公報に記載される、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光重合性組成物を得ることができる。市販品としては、ウレタンオリゴマー「UAS-10、UAB-140（商品名、日本製紙ケミカル（株）製）、UA-7200」（新中村化学工業（株）製、DPHA-40H（商品名、日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（商品名、共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

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。本発明に用いられる重合性化合物としては、4官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。

10

【0063】

(D) 重合性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上の重合性化合物を組み合わせ用いる場合、その組み合わせ態様は、重合性組成物に要求される物性等に応じて適宜設定することができる。重合性化合物の好適な組み合わせ態様の一つとしては、例えば、前掲した多官能のアクリレート化合物から選択した2種以上の重合性化合物を組み合わせる態様が挙げられ、その一例としては、ジベ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組み合わせが挙げられる。

20

本発明の重合性組成物における(D)重合性化合物の含有量は、重合性組成物の全固形分に対して、3質量%～55質量%が好ましく、より好ましくは10質量%～50質量%である。

【0064】

<(E) 重合開始剤>

重合性組成物は、上記したように、(E)重合開始剤（好ましくは光重合開始剤）を含有する。(E)重合開始剤は、光や熱により分解し、前述の(D)重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であり、波長300～500nmの領域の光に対して吸収を有するものであることが好ましい。

30

(E)重合開始剤の具体的な例としては、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシム化合物（特にオキシムエステル化合物）、オニウム塩化合物、アシルホスフィン（オキシド）化合物が挙げられる。より具体的な例としては、例えば、特開2006-78749号公報の段落番号[0081]～[0100]、[0101]～[0139]等に記載される重合開始剤が挙げられる。上記の重合開始剤の中でも、得られるパターンをの形状を良好化できるという観点から、オキシム化合物（特にオキシムエステル化合物）がより好ましい。オキシム化合物としては、チバスペシャリティケミカル製IRGACURE OXE01及びOXE02が好ましい。OXE01とOXE02では同様の効果が得られる。

40

重合性組成物における(E)重合開始剤の含有量は、重合性組成物の全固形分中、0.1質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～25質量%がより好ましく、2質量%～20質量%が更に好ましい。

[(F) その他の添加剤]

重合性組成物には、本発明の分散組成物、(D)重合性化合物、及び(E)重合開始剤に加え、目的に応じて、種々の添加剤を使用することができる。

【0065】

(F-1) バインダーポリマー

重合性組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、更に(F-1)

50

バインダーポリマーを含むことができる。(F-1) バインダーポリマーとしては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とするために、水或いは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水、或いは有機溶剤からなる現像液(現像剤)に応じて選択使用される。

例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーの例としては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独或いは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独或いは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解若しくはハーフエステル化若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーの例としては、無水マレイン酸等が挙げられる。また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体も例として挙げられる。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、低露光適性の点で有利である。

また、欧州特許第993966号、欧州特許第1204000号、特開2001-318463号等の各公報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は、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。

特に、これらの中でも、〔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。

【0066】

重合性組成物に使用される(F-1)バインダーポリマーの重量平均分子量は、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、1,000~300,000であることが好ましく、1,500~250,000であることがより好ましく、2,000~200,000であることが更に好ましく、2,500~100,000であることが特に好ましい。(F-1)バインダーポリマーの数平均分子量については、好ましくは1000以上であり、更に好ましくは1500~25万の範囲である。(F-1)バインダーポリマーの多分散度(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。ここで、(F-1)バインダーポリマーの重量平均分子量は、例えば、GPCによって測定することができる。

これらの(F-1)バインダーポリマーは、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。

【0067】

本発明で用いうる(F-1)バインダーポリマーは、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。また、(F-1) バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

本発明において、(F-1) バインダーポリマーとして、側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂を用いることで、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る。側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂は、その構造その中に、樹脂がアルカリ可溶となるための酸基と、少なくとも1つの不飽和二重結合を有することで、非画像部除去性などの諸性能を向上させる。このような構造を有する樹脂は、特開2003-262958号公報に詳細に記載され、ここに記載の樹脂を本発明におけるバインダーポリマーとして使用することができる。

10

また(F-1) バインダーポリマーとして、カルド樹脂を使用することができ、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタ樹脂、及びポリイミド樹脂からなる群から選ばれ、且つ、フルオレン骨格を有するカルド樹脂が好ましい。ここで、カルド樹脂とは、分子内に、カルド構造(環状構造を構成している4級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造)を有する樹脂を指す。より具体的には、特開2011-170334号公報の〔0046〕～〔0057〕に記載の化合物を使用することができる。

重合性組成物におけるバインダーポリマーの含有量は、組成物の全固形分中に対して、0.1質量%～25質量%であることが好ましく、遮光層11の剥がれ抑制と現像残渣抑制の両立の観点からは、0.3質量%～20質量%であることがより好ましく、1.0～15質量%であることがさらに好ましい。

20

【0068】

(F-2) 着色剤

重合性組成物には、所望の遮光性を発現させるべく、公知の有機顔料や染料などの無機顔料以外の(F-2) 着色剤を併用することが可能である。

併用することができる(F-2) 着色剤としては、有機顔料では、例えば、特開2008-224982号公報段落番号〔0030〕～〔0044〕に記載の顔料や、C. I. Pigment Green 58、C. I. Pigment Blue 79のCl置換基をOHに変更したものなどが挙げられ、これらの中でも、好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げるができる。但し、本発明に適用しうる(F-2) 着色剤は、これらに限定されるものではない。

30

C. I. Pigment Yellow 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185、

C. I. Pigment Orange 36, 38, 62, 64、

C. I. Pigment Red 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255、

C. I. Pigment Violet 19, 23, 29, 32、

C. I. Pigment Blue 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66、

C. I. Pigment Green 7, 36, 37, 58、

40

C. I. Pigment Black 1

【0069】

また、(F-2) 着色剤として使用可能な染料の例としては、特に制限はなく、公知の染料を適宜選択して使用できる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、

50

特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報等に記載の色素が挙げられる。

染料が有する化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサnten系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の化学構造が挙げられる。

10

重合性組成物における(F-2)着色剤としては、該組成物が必須に含有するチタンブラック粒子と組み合わせた場合に、硬化性と遮光性を両立するという観点から、オレンジ顔料、赤色顔料、及び、バイオレット顔料からなる群より選択される1種以上の有機顔料が好ましく、最も好ましくは赤色顔料との組み合わせである。

オレンジ顔料、赤色顔料、及びバイオレット顔料としては、例えば、前記で例示した「C. I. Pigment Orange」、「C. I. Pigment Red」、「C. I. Pigment Violet」に属する各種顔料を、目的とする遮光性に応じて適宜選択すればよい。遮光性向上の観点からは、C. I. Pigment Violet 29、C. I. Pigment Orange 36, 38, 62, 64、C. I. Pigment Red 177, 254, 255などが好ましい。

20

【0070】

(F-3) 増感剤

重合性組成物には、(E)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、(F-3)増感剤を含有していてもよい。(F-3)増感剤としては、用いられる(E)重合開始剤を、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。(F-3)増感剤の好ましい例としては、特開2008-214395号公報の段落番号〔0085〕～〔0098〕に記載された化合物を挙げることができる。

(F-3)増感剤の含有量は、感度と保存安定性の観点から、重合性組成物の全固形分に対し、0.1質量%～30質量%の範囲内であることが好ましく、1～20質量%の範囲内であることがより好ましく、2～15質量%の範囲内であることが更に好ましい。

30

【0071】

(F-4) 重合禁止剤

本発明の重合性組成物には、該組成物の製造中或いは保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の(F-4)重合禁止剤を添加することが望ましい。

(F-4)重合禁止剤としては、公知の熱重合防止剤を用いることができ、具体的には、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。(F-4)熱重合防止剤の含有量は、重合性組成物の全固形分に対し、約0.01質量%～約5質量%が好ましい。

40

また、必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で塗布膜の表面に高級脂肪酸誘導体等を偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

【0072】

(F-5) 密着向上剤

重合性組成物には、支持体などの硬質表面との密着性を向上させるために、(F-5)密着向上剤を添加することができる。(F-5)密着向上剤としては、シラン系カップリ

50

ング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

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

(F-5) 密着向上剤の含有量は、重合性組成物の全固形分中0.5質量%30質量%であることが好ましく、0.7質量%~20質量%であることがより好ましい。

なお、重合性組成物を適用して遮光層11を形成するフィルタ本体6が、ガラス製である場合には、感度向上の観点から、(F-5) 密着向上剤を添加することが好ましい。

【0073】

(F-6) 界面活性剤

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、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

特に、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 μ m程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みむらの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

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

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファック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）等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BAS F社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

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

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

シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤の添加量は、本発明の重合性組成物の全質量に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%～1.0質量%である。

【0074】

（F-7）その他の添加剤

更に、重合性組成物は、増感色素や開始剤の放射線に対する感度を一層向上させる、或いは酸素による光重合性化合物の重合阻害を抑制する等の目的で共増感剤を含有してもよい。また、硬化皮膜の物性を改良するために、希釈剤、可塑剤、感脂化剤等の公知の添加剤を必要に応じて加えてもよい。

【0075】

<分散組成物の調製>

分散組成物の調製態様は、特に制限されないが、例えば、黒色着色剤（A）としてのチタンブラック、分散剤（B）としての高分子化合物（B1）、及び（C）溶媒を、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、湿式分散機、等を用いて分散処理を行なうことにより調製することができる。分散処理は、2回以上の分散処理（多段分散）により行ってもよい。

【0076】

<重合性組成物の調製>

重合性組成物の調製態様についても特に制限されないが、例えば、分散組成物、（D）重合性化合物、（E）重合開始剤、及び、所望により併用される各種の添加剤を混合し、調製することができる。

【0077】

<遮光層>

着色パターンを成す遮光層11は、前述の重合性組成物を用いて形成されたものである。この重合性組成物を用いて形成された着色パターンは、残渣が抑制され、平坦性の良化ができる。遮光層11の膜厚は特に限定はないが、本発明による効果をより効果的に得る観点からは、乾燥後の膜厚で、0.2μm以上50μm以下が好ましく、0.5μm以上30μm以下がより好ましく、0.7μm以上20μm以下が更に好ましい。遮光層11の反射率（波長800nm）は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、2%以下がさらに好ましく、1%以下が特に好ましい。遮光層11の表面粗さは、0.07μm以上が好ましく、0.55μm以上がより好ましく、0.55μm以上1.5μm以下が特に好ましい。着色パターンのサイズ（一辺の長さ）としては、本発明による効果をより効果的に得る観点からは、0.001mm以上5mm以下が好ましく、0.05mm以上4mm以下がより好ましく、0.1mm以上3.5mm以下が更に好ましい。遮光層11の表面粗さは、触針式膜厚計DEKTA K150（VEECO社製）を用いて測定した。遮光層11の反射率は、入射角度5°で300～1300nmの赤外光を入射し、日立ハイテクノロジー製分光器UV4100（商品名）により測定した。

【0078】

<IRカットフィルタ及びその製造方法>

次に、IRカットフィルタ10の製造方法について説明する。遮光層11は、上述した重合性組成物を用いてなる着色パターンの着色部を成す。以下のIRカットフィルタの製

10

20

30

40

50

造方法は、遮光層 11 の形成方法を含む。

遮光層 11 の形成方法は、フィルタ本体 6 の入射面 6a に、重合性組成物である塗布液を塗布して塗布膜としての重合性組成物層を形成する工程（以下、適宜「重合性組成物層形成工程」と略称する）と、重合性組成物層をマスクを介して露光する工程（以下、適宜「露光工程」と略称する）と、露光後の重合性組成物層を現像して着色パターンを形成する工程（以下、適宜「現像工程」と略称する）と、を含む。

具体的には、前述の重合性組成物を、直接又は他の層を介してフィルタ本体 6 の入射面 6a に塗布して、重合性組成物層を形成し（重合性組成物層形成工程）、所定のマスクパターンを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させ（露光工程）、現像液で現像することによって（現像工程）、パターン状皮膜を形成し、遮光層 11 を形成した I R カットフィルタ 10 を製造する。

【0079】

以下、I R カットフィルタ 10 の製造方法における各工程について図 5 を参照しながら説明する。

〔重合性組成物層形成工程〕

重合性組成物層形成工程では、図 5 の（a）、（b）に示すように、フィルタ本体 6 の入射面 6a に、前述の重合性組成物 51 を塗布して重合性組成物層 52 を形成する。本実施形態においては、入射面 6a 全体に重合性組成物層 52 を形成しているが、重合性組成物層 52 は少なくとも遮光層 11 が形成される領域に形成すればよい。フィルタ本体 6 の入射面 6a には、必要により、重合性組成物層 52 との密着改良、物質の拡散防止あるいはフィルタ本体 6 の表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0080】

入射面 6a への重合性組成物 51 の塗布方法としては、本実施形態及び後述の各実施形態においてはスプレーコータ 53 を用いたスプレーコート法を用いている。しかし、スプレーコート法に代えて、スピコート法、スリット塗布、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。

スプレーコート法の場合には、2 回以上や 4 回以上などの複数回に分けてスプレーコートしてもよい。2 回に分けてスプレーする場合には、スプレーの塗布圧力（霧化圧）やスプレー吐出部とフィルタ本体 6 との距離などを変更してもよい。

スプレーコート法では、重合性組成物層 52 の反射率を高めることができるが、密着性が不十分になるときがある。そこで、スプレーコート法では、塗布条件を変更することで、重合性組成物層 52 を構成する重合性組成物粒子のサイズを制御できると考えられる。そこで、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を 1 回目形成し、重合性組成物粒子のサイズの大きな層を 2 回目形成する。これにより、重合性組成物粒子のサイズの小さな層で密着性を確保し、重合性組成物粒子のサイズの大きな層で目標の反射率を達成することができる。すなわち、密着性を担保する、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成する工程と、低反射率を担保する、重合性組成物粒子のサイズの大きな層（低反射層）を形成する工程と、により、本発明の目的をさらに達成することができる。重合性組成物粒子のサイズは相対的なものであるが、重合性組成物粒子のサイズの小さなもの（小粒子）は、重合性組成物をスプレーし被塗布物に付着し乾燥して形成される重合性組成物粒子の平均粒径が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。下限値は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。また、重合性組成物粒子のサイズの大きなもの（大粒子）は、平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、平均粒径が $70\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限値は、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。ここで、平均粒径とは、付着し乾燥して形成される重合性組成物粒子を光学顕微鏡写真で観察し、任意の 20 個の粒子の平均値から求められる。

また、小粒子を形成するためには、スプレーコータ 53 の霧化圧を 150 kPa 以上とすることが好ましく、 350 kPa 以上とすることがより好ましい。上限値は、 700 kPa 程度である。大粒子を形成するためには、スプレーコータ 53 の霧化圧を 130 kPa 以下とすることが好ましく、 100 kPa 以下とすることがより好ましい。下限値は、

50 kPa 程度である。

スプレーコータ 53 における重合性組成物 51 の吐出部とフィルタ本体 6 との距離は、重合性組成物粒子のサイズの大きな層（低反射層）を形成するときには距離を大きくし（距離 B）、重合性組成物粒子のサイズの小さな層を形成するときには小さくする（距離 S）。距離 B は、距離 S の 1.5 倍以上が好ましく、2 倍以上がより好ましく、3 倍以上が特に好ましい。

入射面 6a に塗布された重合性組成物は、通常、70℃以上110℃以下で2分以上4分以下程度の条件下で乾燥され、重合性組成物層 52 が形成される。

なお、重合性組成物層が形成される部材は、IR カットフィルタに限定されるものではなく、遮光が必要な光学部材（被塗布物）にも適用できる。

10

【0081】

〔露光工程〕

露光工程は、図 5 の（c）、（d）に示すように、重合性組成物層形成工程において形成された重合性組成物層 52 をマスク 55 を介して露光して、重合性組成物層 52 の照射された部分だけを硬化させる。マスク 55 は、本実施形態では、重合性組成物層 52 よりも小さい矩形に形成されており、重合性組成物層 52 の中央部分に重ねられる（図 5 の（c）参照）。このように、マスク 55 は重合性組成物層 52 のうち入射面 6a の端部上の部分を露呈させた状態に覆っており、重合性組成物層 52 を入射面の垂線方向からみたときの端部は露呈した状態とされる。この露呈した端部のみが、光源 56 からの光が照射される照射部分 52a であり、この照射部分 52a が遮光層 11 になる。

20

照射用の光源 56 としては、本実施形態では高圧水銀灯としている。このように、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、g 線、h 線、i 線等の紫外線が好ましく用いられ、高圧水銀灯がより好まれる。照射強度は 5 mJ/cm^2 以上 1500 mJ/cm^2 以下が好ましく 10 mJ/cm^2 以上 1000 mJ/cm^2 以下がより好ましく、 10 mJ/cm^2 以上 800 mJ/cm^2 以下が最も好ましい。

【0082】

〔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、露光工程における非照射部分をアルカリ性の水溶液（以下、アルカリ性水溶液と称する）に溶出させる。これにより、図 5 の（e）に示すように、光硬化した照射部分 52a だけが残し、フィルタ本体 6 上に遮光層 11 が形成される。アルカリ水溶液への非照射部分の溶出は、アルカリ水溶液を重合性組成物層 52 に塗布する方法、アルカリ水溶液に重合性組成物層 52 を形成したフィルタ本体 6 を浸漬する方法等があり、フィルタ本体 6 と照射部分 52a とを変質、溶出させない方法であればいずれの方法でもよい。現像液としては、有機アルカリ水溶液が望ましい。現像温度としては通常 20℃以上30℃以下であり、現像時間は20秒以上90秒以下である。

30

アルカリ性水溶液として、例えば、無機系現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、有機アルカリ現像液としては、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-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001~10質量%、好ましくは0.01~1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

40

なお、遮光層 11 の製造方法においては、上述した、重合性組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された遮光層 11 を加熱及び／又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。加熱により硬化する場合、純水で水洗い

50

した後に、ホットプレート上にて200℃で5分間硬化処理を行う。

遮光層11は、前述の重合性組成物により、フィルタ本体6との高い密着性を示す。また、硬化した重合性組成物は耐現像性に優れるため、露光感度に優れ、露光部のフィルタ本体6との密着性が良好であり、かつ、所望の断面形状を与える高解像度のパターンを形成することができる。

なお、重合性組成物層52は、前述のように、スピncコート法によっても形成することができる。スピncコート法はスピncコータによる塗布方法であり、スピncコータ60は、例えば図6に示すようにフィルタ本体6が載置される載置台62と、塗布ダイ63とを備える。載置台62は載置台本体62aと載置台本体62aの中央に固定された回転軸62bと、回転機構62cとを有する。載置台本体62aには、フィルタ本体6が載置され、このフィルタ本体6上に塗布ダイ63から重合性組成物51が供給される(図6の(a)参照)。そして、回転機構62cにより回転軸62bが周方向に回転することにより載置台本体62aが回転軸62bと一体に回転する。この回転により、供給された重合性組成物51はフィルタ本体6上に広がり、重合体組成物層52が形成される(図6の(b)参照)。

【0083】

以下、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」「%」は質量基準である。また、室温は25℃を指す。

【実施例】

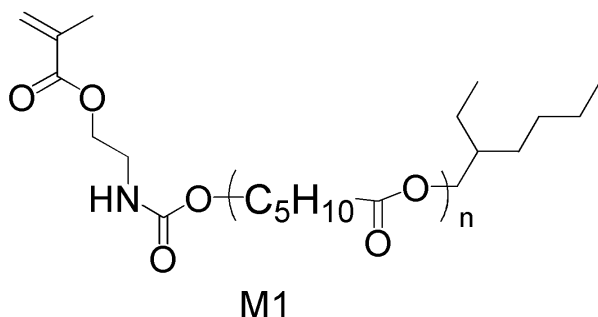
【0084】

<特定樹脂1の合成>

1000mLの三口フラスコに、ε-カプロラクトン 600g、2-エチル-1-ヘキサノール 22.8gを導入し、窒素を吹き込みながら攪拌した。モノブチルオキシシド 0.1gを加え100℃に加熱した。8時間後、ガスクロマトグラフィーにて原料が消失したのを確認後、80℃まで冷却した。2,6-ジブチル-4-メチルフェノール 0.1g添加した後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 27.2gを添加した。5時間攪拌した後、¹H-NMRにて原料が消失したのを確認後、室温まで冷却し、固体状の前駆体M1(下記構造)を650g得た。M1であることは¹H-NMR、IR、質量分析により確認した。

【0085】

【化12】



【0086】

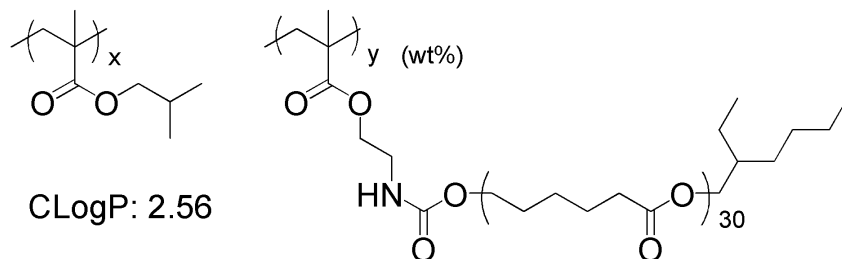
前駆体M1 80.0g、メタクリル酸イソブチル 20.0g、ドデシルメルカプタン 2.3gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 233.3gを、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機(新東科学(株):スリーワンモーター)にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して75℃まで昇温した。これに2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製のV-65)を0.2g加え、75℃にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を0.2g加え、3時間加熱攪拌した後、以下に示す特定樹脂1の30%溶液を得た。なお、特

定樹脂 1 の左側の構造単位に付記した C l o g P 値は、当該構造単位に対応する化合物（モノマー）における C l o g P 値を表す。特定樹脂 1 は、樹脂の組成比が $x = 20$ 、 $y = 80$ 、水素原子を除いたグラフト鎖の原子数 $= 257$ 、酸価 $= 0 \text{ mg KOH/g}$ 、重量平均分子量 $= 22000$ である。

【0087】

【化 13】

特定樹脂 1



10

【0088】

＜チタンブラック分散物の調製＞

ーチタンブラック A-1 の作製ー

平均粒径 15 nm の酸化チタン MT-150A（商品名：テイカ（株）製）を 100 g 、BET 表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粒子 AEROPERL（登録商標） $300/30$ （エボニック製）を 25 g 、及び、分散剤 Disperbyk 190（商品名：ビックケミー社製）を 100 g 秤量し、イオン電気交換水 71 g を加えて KURABO 製 MAZERSTAR KK-400W を使用して、公転回転数 1360 rpm 、自転回転数 1047 rpm にて 20 分間処理することにより均一な混合物水溶液を得た。この水溶液を石英容器に充填し、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で 920°C に加熱した後、窒素で雰囲気を置換し、同温度でアンモニアガスを 100 mL/min で 5 時間流すことにより窒化還元処理を実施した。終了後回収した粉末を乳鉢で粉碎し、Si 原子を含み、粉末状の比表面積 $73 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタンブラック A-1〔チタンブラック粒子及び Si 原子を含む被分散体〕を得た。

20

30

【0089】

下記組成 1 に示す成分を、攪拌機（IKA 社製 EUROSTAR）を使用して、 15 分間混合し、分散物 a を得た。

（組成 1）

- ・ 上記のようにして得られたチタンブラック（A-1）・・・ 25 部
- ・ 特定樹脂 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・・・ 25 部
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（溶剤）・・・ 50 部

得られた分散物 a に対し、寿工業（株）製のウルトラアベックスミル UAM015 を使用して下記条件にて分散処理を行い、チタンブラック分散物を得た。

40

（分散条件）

- ・ ビーズ径： $\phi 0.05 \text{ mm}$
- ・ ビーズ充填率： 75 体積％
- ・ ミル周速： 8 m/sec
- ・ 分散処理する混合液量： 500 g
- ・ 循環流量（ポンプ供給量）： 13 kg/hour
- ・ 処理液温度： $25 \sim 30^\circ\text{C}$
- ・ 冷却水：水道水
- ・ ビーズミル環状通路内の容積： 0.15 L

50

・パス回数：90パス

【0090】

＜重合性組成物の調製＞

下記組成A中の成分を攪拌機で混合して、重合性組成物を調製した。

(組成A)

・ベンジルメタクリレート／アクリル酸共重合体 5.0部

(組成比：ベンジルメタクリレート／アクリル酸共重合体＝80／20(質量%)、重量平均分子量：25000；バインダーポリマー)

・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) 5.0部

・エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート(重合性化合物) 2.0部 10

・上記チタンブラック分散物 70.0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(溶剤) 8.94部

・エチルー3-エトキシプロピオネート(溶剤) 7.0部

・重合開始剤：下記に記載の化合物1(BASF製IRGACURE OXE01)

1.0部

・4-メトキシフェノール(重合禁止剤) 0.01部

・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.0部

(シランカップリング剤)

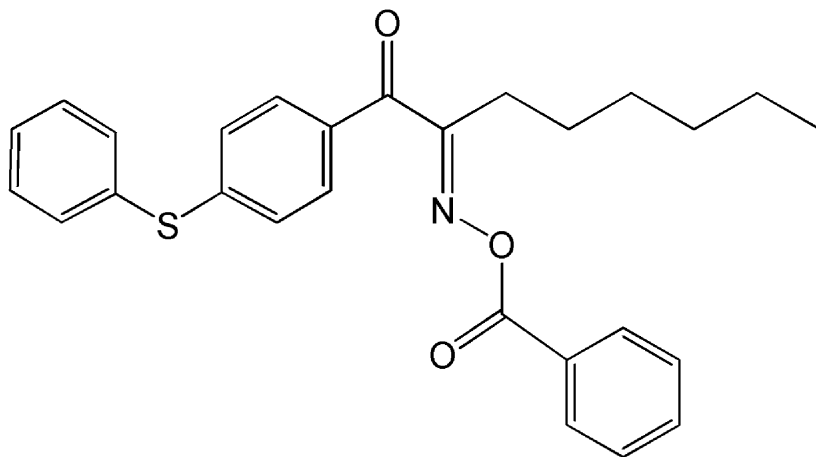
・メガファックF781(DIC(株)製)(界面活性剤) 0.05部

【0091】

20

【化14】

化合物1



30

【0092】

＜遮光層の形成＞

上記のようにして調製した重合性組成物51を、フィルタ本体6の入射面6aに周知のスプレーコート法により塗布した。この後、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理(プリバーク)を行うことにより、乾燥膜厚が1.5μmの重合性組成物層を形成した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+(Canon(株)製)を使用して365nmの波長で、パターンが2μm四方のIslandパターンマスクを通して1000mJ/cm²の露光量で露光した。

40

その後、照射された重合性組成物層が形成されているフィルタ本体6をスピン・シャワー現像機(DW-30型、(株)ケミトロニクス製)の水平回転テーブル上に載置し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド0.3%水溶液を用いて23℃で90秒間パドル現像を行った。これにより、重合性組成物層の非照射部分を上記水溶液に溶出させた。

次いでフィルタ本体6を、真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装

50

置によって回転数50rpmで回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、さらに純水で水洗いした後、ホットプレート上にて200℃で5分間硬化処理を行った。これにより、入射面6aに遮光層11が形成されたIRカットフィルタ10を製造した。

【0093】

〔実施例1〕～〔実施例3〕，〔参考例1〕，〔比較例1〕

図1及び図2に示す固体撮像装置2をデジタルカメラに搭載し、撮影を行った。被写体光は、撮影レンズ7を通してIRカットフィルタ10に入射し、フィルタ本体6で赤外光がカットされてイメージセンサ3に入射する。このとき、反射光R1，R2等の有害光は、遮光層11により遮光される。

イメージセンサ3では、受光面上に配列された多数のカラー画素が入射光を光電変換し、信号電荷を蓄積する。撮影時には、各カラー画素の信号電荷が順番に読み出され、3色信号が出力される。この3色信号は、デジタルカメラに内蔵されたノイズ除去回路や増幅回路を有するアナログ処理回路で信号処理されてから、A/D変換器で画像データに変換され、撮影画像が表示される。

実施例1では、図4に示すように、フィルタ本体6の側端からイメージセンサ3の側端までの長さをL1、フィルタ本体6の側端から遮光層11の内側端までの長さをL2としたときに、 $L2/L1=1$ とした。そして、撮影画像におけるフレアの有無、視野角の良否を判定した。以下、実施例1に対して、実施例2では、 $L2/L1=0.5$ 、実施例3では、 $L2/L1=0.5$ 、参考例1では、 $L2/L1=1.2$ とし、比較例1では、遮光層11を設けない構成とした。その他の条件は、実施例1と同じにした。この実験の結果を図7に示す。

フレアの有無の実験結果として、フレアが全く無い撮影画像である場合はA、フレアがほとんど無い撮影画像である場合はB、フレアが多く発生した撮影画像である場合はZとした。なお、A及びBは合格レベルであり、Zは不合格レベルである。

本実験の結果、実施例1は、フレアが全く無く、さらに視野角も充分に得られ、綺麗な画像を撮影することができた。実施例2及び3は、フレアがほとんど無く、視野角も充分に得られ、綺麗な画像を撮影することができた。このように、実施例1～3では、遮光層11により反射光R1，R2（図3参照）等の有害光が遮光され、これにより、イメージセンサ3への有害光の入射が抑制され、フレアやゴーストの発生が抑制された。

参考例1では、視野角が実施例1～3ほど十分ではなく外周部では撮影できていない画像となったものの、フレア及びゴーストはほとんど無くフレア及びゴーストに対する一定の効果はあった。また、比較例1では、フレアが多く発生した。なお、実施例1～3、参考例1、及び比較例1と同じ条件で複数回実験を行ったところ、同様の実験結果を得た。

〔実施例10〕

実施例1と同様の方法で、フィルタ本体6に遮光層11を形成した。なお、実施例10では、スプレアの霧化圧を下記のように変更し、重合性組成物粒子のサイズが小さい層（霧化圧400kPa、重合性組成物粒子の平均粒径15μm）を最初に形成し、次に、重合性組成物粒子のサイズが大きい層（霧化圧100kPa、重合性組成物粒子の平均粒径80μm）を形成した。その結果、遮光層11は、クロスカット試験で剥がれがほとんど確認されず、密着性が優れることが確認できた。

【0094】

〔第2実施形態〕

図8に第2実施形態の固体撮像装置20を示す。なお、第1実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置20は、イメージセンサ3と、回路基板4と、セラミック基板5と、IRカットフィルタ22と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保持筒9とを備えている。IRカットフィルタ22は、フィルタ本体6と遮光層21とを有する。遮光層21は、フィルタ本体6の側端面に、全周に亘って形成されている。遮光層21は入射面6aと面に形成されており、フィルタ本体6の側面のうち図8における下方部分は遮光層21が形

成されていない。遮光層 2 1 が無い場合には、撮影レンズ 7 から射出され、セラミック基板 5 の前面で反射した反射光 R 3 が、装置内で反射や屈折を繰り返した後にイメージセンサ 3 に入射した場合には、撮影画像でフレアが発生する原因となる。しかし本実施形態においては、遮光層 2 1 が、イメージセンサ 3 に向かう反射光 R 3 等の有害光を遮光する。これにより、フレアが抑制された撮影画像が表示される。

I R カットフィルタ 2 2 の製造方法を、図 9 を参照しながら説明する。図 9 (a) に示すように、フィルタ本体 6 を回転自在な載置台 6 2 におき、載置台 6 2 の上面を水平方向に保った状態で載置台 6 2 を周方向に回転させながら、載置台 6 2 の側面に対向して配したスプレーコータ 5 3 によりフィルタ本体 6 の側面に重合体組成物 5 1 を吹き付けることにより塗布する。この塗布の後、前述の条件で乾燥されることにより、フィルタ本体 6 の側面に重合体組成物層 6 1 が形成される（重合性組成物層形成工程）。

次に、図 9 の (b) , (c) に示すように、重合性組成物層 6 1 をマスク 6 4 を介して露光して、重合性組成物層 6 1 の光照射された部分だけを硬化させる（露光工程）。マスク 6 4 は、本実施形態では、中央に開口が形成された矩形の枠状に形成されており、開口は、重合体組成物層 5 2 を形成したフィルタ本体 6 と同じ大きさとされている。マスク 6 4 の厚みは、フィルタ本体 6 の厚みよりも薄く、マスク 6 4 は、図 9 における下端面がフィルタ本体 6 の射出面と面一に配される。このように、マスク 6 4 は、重合体組成物層 6 1 の外周に設けられており（図 9 の (b) 参照）、重合体組成物層 6 1 のマスク 6 4 は重合性組成物層 6 1 のうち図における下方の一部を露呈させた状態に覆っており、重合性組成物層 6 1 を入射面の垂線方向からみたときに露呈した状態とされる。この露呈した部分のみが、光源 5 6 からの光が照射される照射部分 6 1 a であり、この照射部分 6 1 a が遮光層 2 1 になる。

載置台 6 2 を重合体組成物層形成工程における態様と同じく回転させながら、載置台 6 2 と対向させて配した光源 5 6 から光を射出させることにより露光を行う（露光工程）。露光工程に次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行い、露光工程における非照射部分をアルカリ性の水溶液（以下、アルカリ性水溶液と称する）に溶出させる。これにより、図 9 の (d) に示すように、光硬化した照射部分 5 2 a だけが残し、フィルタ本体 6 の端面上に遮光層 2 1 が形成される。なお、現像工程の後には、前述のように硬化工程があってもよい。なお、図 10 に示すように、光軸方向におけるフィルタ本体 6 の長さを L_3 、フィルタ本体 6 の入射面 6 a から遮光層 2 1 の後端までの長さを L_4 としたときに、 $L_4 \leq L_3$ とすることが好ましい。これにより、 $L_4 > L_3$ の場合よりも視野角が大きくなる。

【0095】

〔実施例 4〕～〔実施例 6〕, 〔比較例 2〕

図 8 に示す固体撮像装置 20 をデジタルカメラに搭載し、撮影を行った。実施例 4 では、図 10 に示すように、光軸方向におけるフィルタ本体 6 の長さを L_3 、フィルタ本体 6 の入射面 6 a から遮光層 2 1 の後端までの長さを L_4 としたときに、 $L_4 / L_3 = 0.1$ とした。そして、撮影画像におけるフレアの有無、視野角の良否を判定した。以下、実施例 1 に対して、実施例 5 では、 $L_4 / L_3 = 0.5$ 、実施例 6 では、 $L_4 / L_3 = 1$ とし、比較例 2 では、遮光層 2 1 を設けない構成とした。その他の条件は、実施例 4 と同じにした。この実験の結果を図 11 に示す。フレアの有無の実験結果として、第 1 実施形態と同じ A、B、Z に加えて、フレアが若干発生したが問題ない撮影画像である場合（合格レベル）は C とした。

本実験の結果、実施例 4 は、フレアが若干発生したが問題ない画像を撮影することができた。実施例 5 及び 6 は、フレアがほとんど無く、綺麗な画像を撮影することができた。なお、実施例 4～6 では、視野角は十分に得られた。

比較例 2 では、フレアが多く発生した。なお、実施例 4～6 及び比較例 2 と同じ条件で複数回実験を行ったところ、同様の実験結果を得た。

【0096】

〔第 3 実施形態〕

図12に第3実施形態の固体撮像装置30を示す。なお、第1実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置30は、イメージセンサ3と、回路基板4と、セラミック基板5と、IRカットフィルタ32と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保持筒9とを備えている。IRカットフィルタ32は、フィルタ本体6と遮光層31とを有し、遮光層31は、フィルタ本体6の入射面6aの端部及び側端面に、全周に亘って形成されている。すなわち、第1、第2実施形態を組み合わせたものとなっている。この実施形態では、第1、第2実施形態よりも遮光性能が高くなるので、フレアやゴーストの発生が確実に抑制される。

IRカットフィルタ22の製造方法を、図13を参照しながら説明する。図13(a)に示すように、スプレーコータ53により、フィルタ本体6の入射面6aと側面とに重合性組成物51を塗布する。フィルタ本体6の側面への塗布は、第2実施形態と同じく、フィルタ本体6を回転自在な載置台62におき、載置台62の上面を水平方向に保った状態で載置台62を周方向に回転させながら、載置台62の側面に対向して配したスプレーコータ53によりフィルタ本体6の側面に吹き付ければよい。この塗布の後、前述の条件で乾燥されることにより、フィルタ本体6の入射面6aと側面とに重合体組成物層71が形成される（重合性組成物層形成工程）。

次に、図13の(b)及び(c)に示すように、マスク55とマスク64とを用いて露光工程を行う。載置台62を重合体組成物層形成工程における態様と同じく回転させながら、載置台62上に配した光源56と、載置台62の側面と対向させて配した光源56とからそれぞれ光を射出させることにより露光する。露光工程に次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行い、露光工程における非照射部分をアルカリ性の水溶液（以下、アルカリ性水溶液と称する）に溶出させる。これにより、図13の(d)に示すように、光硬化した照射部分だけが残残り、フィルタ本体6の入射面6aの端部上と端面上とに遮光層31が形成される。なお、現像工程の後には、前述のように硬化工程があってもよい。

【0097】

[第4実施形態]

図14に第4実施形態の固体撮像装置40を示す。なお、第3実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置40は、イメージセンサ3と、回路基板4と、セラミック基板5と、IRカットフィルタ42と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保持筒9とを備えている。IRカットフィルタ42は、フィルタ本体6と遮光層31とを有し、遮光層31はフィルタ本体6の入射面6aの端部及び側端面に、全周に亘って形成されている。

また、セラミック基板5の内壁面には、遮光層41が形成されている。遮光層41が形成されていない場合には、撮影レンズ7から射出され、フィルタ本体6を透過してセラミック基板5の内壁面で反射した反射光がイメージセンサ3に入射することにより、撮影画像でフレアが発生する原因となる。しかし、本実施形態では遮光層41が、セラミック基板5の内壁面に入射する有害光HRを遮光する。この実施形態では、第1～第3実施形態よりも遮光性能が高くなるので、フレアの発生が確実に抑制される。遮光膜41は、本実施形態ではスプレーコート法により形成しており、セラミック基板5の内壁面以外の壁面にも塗布されてしまう場合には、マスク（図示無し）を用いて露光工程した後に、現像工程を行うことにより形成するとよい。

なお、上記実施形態では、フィルタ本体6としてガラスに反射膜が形成されたものを用いているが、これに限定されることなく、ローパスフィルタを用いてもよい。

また、上記実施形態では、IRカットフィルタ10、22、32、42をセラミック基板5で保持しているが、これに限定されることなく、樹脂基板や金属基板で保持してもよい。

【符号の説明】

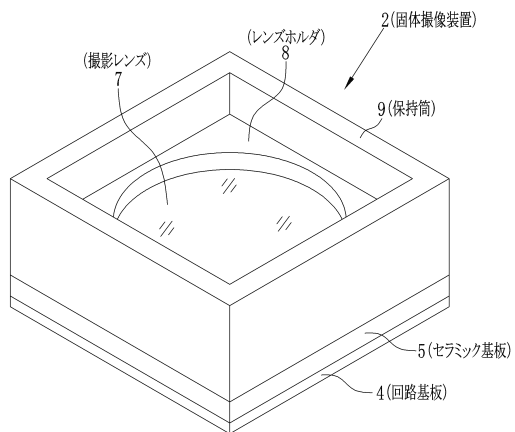
【0098】

2, 20, 30, 40 固体撮像装置

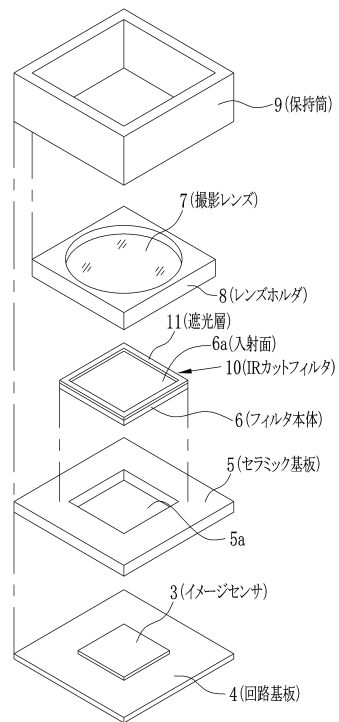
3 イメージセンサ

- 4 回路基板
- 5 セラミック基板
- 6 フィルタ本体
- 6 a 入射面
- 7 撮影レンズ
- 8 レンズホルダ
- 9 保持筒
- 10, 22, 32, 42 IRカットフィルタ
- 11, 21, 31, 41 遮光層

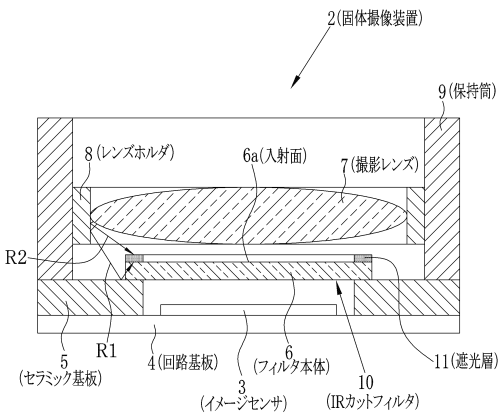
【図 1】



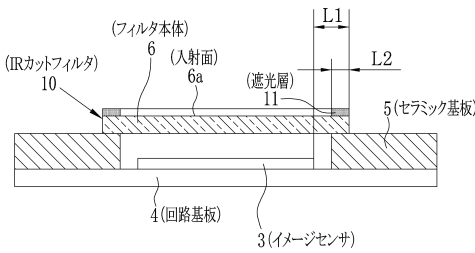
【図 2】



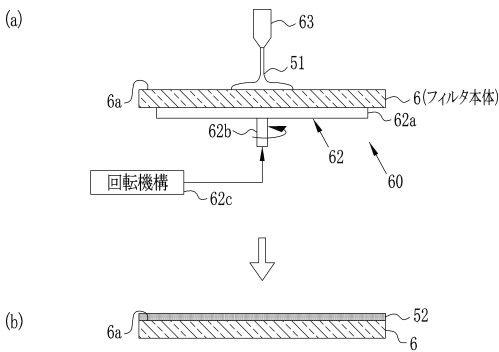
【図 3】



【図 4】



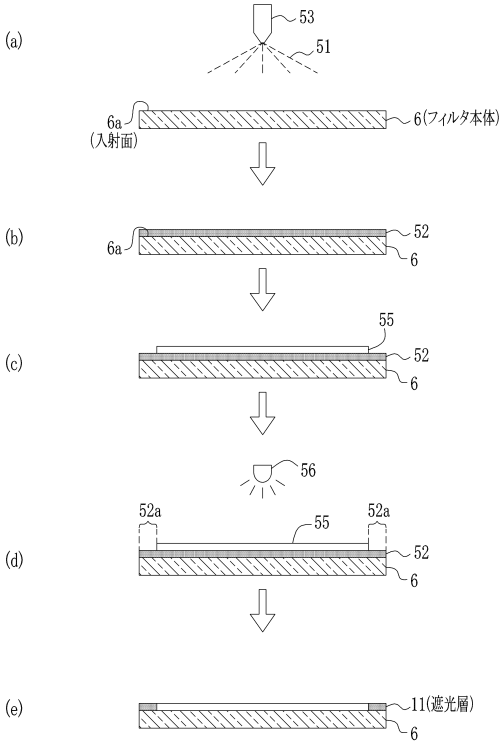
【図 6】



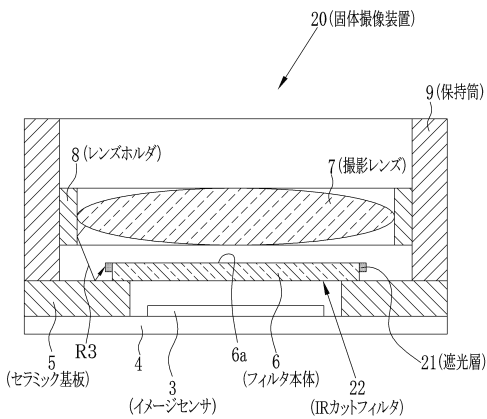
【図 7】

	L2/L1	フレア有無	視野角良否
実施例1	1	A	合格
実施例2	0.5	B	合格
実施例3	0.1	B	合格
参考例1	1.2	B	不合格
比較例1	遮光層無し	Z	合格

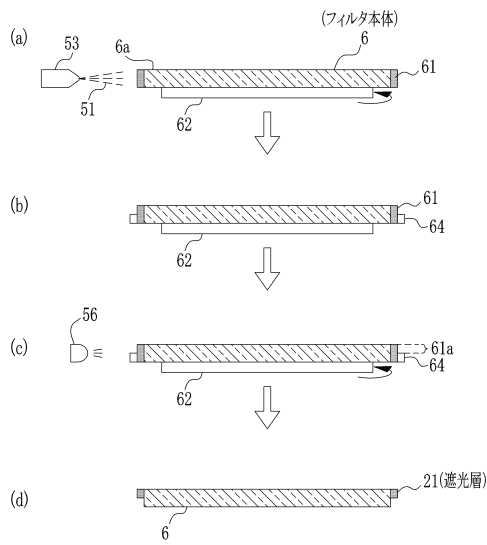
【図 5】



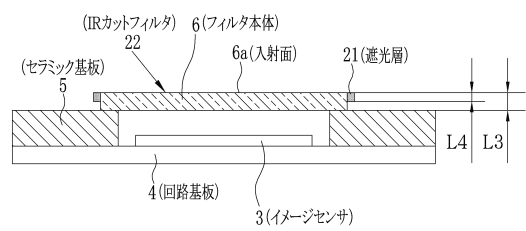
【図 8】



【図 9】



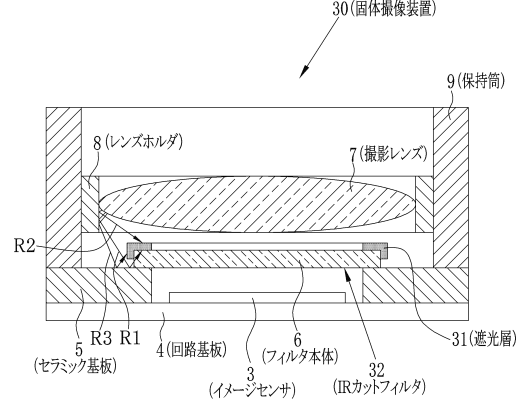
【図 10】



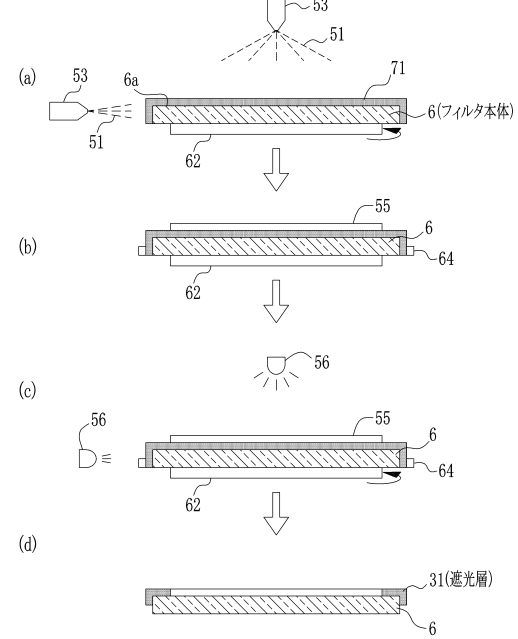
【図 11】

	L4/L3	フレア有無	視野角良否
実施例4	0.1	C	合格
実施例5	0.5	B	合格
実施例6	1	B	合格
比較例2	遮光層無し	Z	合格

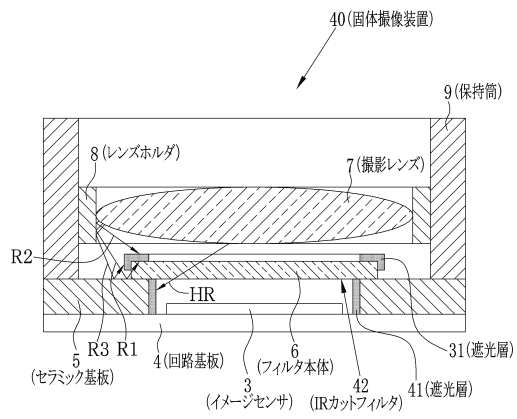
【図 12】



【図 13】



【図 1 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-169556 (JP, A)
特開2011-192593 (JP, A)
国際公開第2011/019067 (WO, A1)
特開2002-268120 (JP, A)
特開2002-373977 (JP, A)
特開2006-222249 (JP, A)
特開2013-068688 (JP, A)
特開2013-148844 (JP, A)
特開2012-190954 (JP, A)
国際公開第2012/121274 (WO, A1)
特開2002-011782 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 5/26
G02B 5/22
H01L 27/14
H04N 5/225