(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157516 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058856

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-073704 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田口 貴規(TAGUCHI Yoshinori); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 田口 泰史(TAGUCHI Hiroshi); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 渡邉 哲也(WATANABE Tetsuya); 〒4210396 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 Shizuoka (JP). 出井 宏明(IDEI Hiroaki); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

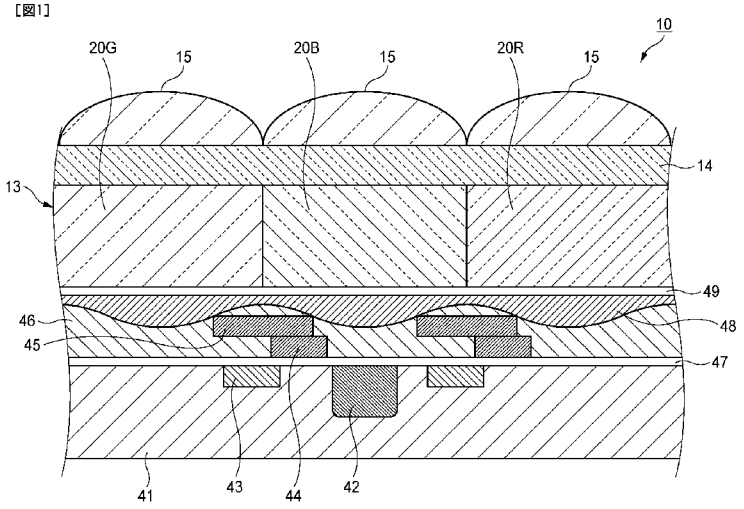
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING COLOR FILTER, COLOR FILTER AND SOLID-STATE IMAGING ELEMENT

(54) 発明の名称 : カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、及び、固体撮像素子

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a color filter that has a good pattern shape. A method for producing a color filter which comprises: (a) a step for forming a colored layer using a coloring radiation-sensitive composition which contains a dye that is soluble in an organic solvent, a polymerizable compound and a photopolymerization initiator; (b) a step for exposing the colored layer into a pattern through a mask; and (c) a step for developing the exposed colored layer using a developer liquid that contains an organic solvent. The coloring radiation-sensitive composition contains the dye that is soluble in an organic solvent in an amount of 65% by mass or more relative to the total solid content of the coloring radiation-sensitive composition.

(57) 要約: パターン形状が良好なカラーフィルタを提供する。（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含み、前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含む、カラーフィルタの製造方法。

WO 2014/157516 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、及び、固体撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、及び、固体撮像素子に関する。

背景技術

[0002] 例えば、固体撮像素子には、半導体基板等の支持体上に赤色画素、緑色画素、青色画素などの複数色の着色画素が２次元配列されたカラーフィルタが設けられている。この固体撮像装置においては、近年、画素数の増加は顕著であり、従来と同じインチサイズの固体撮像素子と比較した場合、その画素サイズの縮小化は顕著である。また、画素サイズが縮小するにつれて、色分離の性能要求は厳しくなり、色シェーディング特性、混色防止などのデバイス特性維持のため、カラーフィルタに求められる性能に薄膜化、矩形化、及び各着色画素間に色同士が重なり合うオーバーラップ領域をなくす等の性能が要求されている。

このようなカラーフィルタの製造方法として、以前から色材として赤色顔料、緑色顔料、青色顔料の有機顔料を用い、現像液としてアルカリ水溶液を用いるフォトリソグラフィー法が多く用いられている。フォトリソグラフィー法は、支持体上に着色感放射線性組成物を塗布・乾燥させて着色層を形成した後、この着色層をパターン露光・現像等を行って第１色目（例えば緑色）の着色画素を形成し、以下同様にして残りの色の着色画素を形成する方法である（例えば特許文献１を参照）。

また、従来からの顔料を使用する技術に代えて、染料を使用する技術が提案されている（例えば、特許文献２、３を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１１－６８０７６号公報

特許文献2：特開平６－７５３７５号公報

特許文献3：特開２０１１－１４８９５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１に記載の技術では、固体撮像装置の画素の微細化にともない、上記のフォトリソグラフィー法によるパターン形成では、カラーフィルタの微細化及び薄膜化の要求に対して、カラーフィルタの分光特性とパターン形成性の両立が困難になってきている。具体的には、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいて、着色パターンの薄層化については、例えば厚みが０．８μｍ以下、画素パターンサイズが１．４μｍ以下（例えば０．５～１．４μｍ）となるような微小サイズ化が図られる傾向にある。

特に薄膜化が進むにつれて、顔料等の着色剤の膜中の相対量が増える反面、着色剤以外のフォトリソグラフィー性に寄与する成分の膜中の量が相対的に減少しており、この減少によるパターン形成性は、厚みが０．８μｍ以下、画素パターンサイズが１．４μｍ下回るパターン形成の要求に対し、現像不良に伴う残渣が発生する問題が存在する。これは、顔料分散液を使用したカラーフィルタ（顔料を種々の組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソグラフィー法によって作製したカラーフィルタ）では、そもそも顔料自身が現像性を持たないことに起因する。また、ＯＰＣ（Optical Proximity Correction）などの補正を行なった場合であっても、上面から観察されるパターンの形状改善効果はあるが、断面を観察した場合のパターン形状はパターンエッジが丸く矩形性に乏しい等の問題が存在する。これは、顔料による露光時の光散乱の影響により、パターンエッジの丸まりが顕著になることが知られている。

特に最近では、固体撮像素子用カラーフィルタの更なる高精細化の要求から例えば１．１μｍパターンの形成性が問われるようになってきており、従来の有機顔料を用いた着色組成物をアルカリ現像液で現像する方法では、そ

の解像力は限界に近い。

さらに、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては、更なる高精細化が望まれている。しかしながら、従来の顔料分散系では解像度をさらに向上させることは困難であり、顔料の粗大粒子により色ムラが発生する等の問題があるため、固体撮像素子のように微細パターンが要求される用途には適さなかった。

また、特許文献２、３に記載の技術のように、着色剤として有機溶剤に可溶な染料を用いた系でも、所望の分光を満たしつつ、厚みが０．８μｍ以下の薄膜化を達成することは困難であった。

[0005] このように、従来のフォトリソグラフィープロセスにより形成されるカラーフィルタは、十分な解像性が得られない、すなわち、パターン形状が良好ではないという問題があり、その結果、固体撮像素子の特性が低下してしまう問題があった。

本発明は、上述の課題に鑑みてなされたものであって、パターン形状が良好であるカラーフィルタの製造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

[0006] かかる状況のもと本願発明者が鋭意検討を行った結果、（ｉ）有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成し、露光し、有機溶剤を含む現像液を用いて現像するか、（ｉｉ）着色組成物による第１の着色層に着色パターンが形成されるようにドライエッチングによりパターニングし、パターニングがされた第１の着色層に、他の着色パターンが形成されるようにフォトリソグラフィーによりパターニングし、フォトリソグラフィーによりパターニングする工程において、有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成し、露光し、有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより、パターン形状が良好なカラーフィルタが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

具体的には、以下の解決手段＜１＞により、好ましくは、＜２＞～＜１４

＞により、上記課題は解決された。

＜１＞（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、

（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含み、

前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含む、カラーフィルタの製造方法。

＜２＞前記有機溶剤に可溶な染料が色素多量体である、＜１＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜３＞前記有機溶剤を含む現像液が有機溶剤を９５質量％以上含む、＜１＞又は＜２＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜４＞前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１８．９又は２３．１～４２．０である、＜１＞～＜３＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

＜５＞前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１７．５又は３０．０～４２．０である、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

＜６＞基板上に形成された複数の着色層を有するカラーフィルタの製造方法において、

着色組成物による第１の着色層を形成する工程と、

前記第１の着色層に、着色パターンが形成されるようにドライエッチングによりパターニングする工程と、

前記パターニングがされた第１の着色層に、他の着色パターンが形成されるようにフォトリソグラフィーによりパターニングする工程を有し、

前記フォトリソグラフィーによりパターニングする工程が、

（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、

（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含む、カラーフィルタの製造方法。

＜７＞前記着色感放射線性組成物は、前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含む、＜６＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜８＞前記有機溶剤に可溶な染料が色素多量体である、＜６＞又は＜７＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜９＞前記有機溶剤を含む現像液が有機溶剤を９５質量％以上含む、＜６＞～＜８＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

＜１０＞前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１８．９又は２３．１～４２．０である、＜６＞～＜９＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

＜１１＞前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１７．５又は３０．０～４２．０である、＜６＞～＜１０＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

＜１２＞前記第１の着色層が緑色透過層である、＜６＞～＜１１＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

＜１３＞＜１＞～＜１２＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法により得られるカラーフィルタ。

＜１４＞＜１３＞に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、パターン形状が良好なカラーフィルタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]カラーフィルタ及び固体撮像素子の構成例を示す概略断面図である。

[図2]第１の着色層の概略断面図である。

[図3]第１の着色層の上にフォトレジスト層が形成された状態を示す概略断面

図である。

[図4]第１の着色層の上にレジストパターンが形成された状態を示す概略断面図である。

[図5]エッチングによって第１の着色層に除去部群が設けられることにより、第１の着色パターンが形成された状態を示す概略断面図である。

[図6]図５におけるレジストパターンが除去された状態を示す概略断面図である。

[図7]第２着色パターン及び第２着色感放射線性層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図8]図７における第２着色感放射線性層と、第２着色パターンを構成する第２の着色画素の一部とが、除去された状態を示す概略断面図である。

[図9]第３着色パターン及び第３着色感放射線性層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図10]図９における第３着色感放射線性層が除去された状態を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本願明細書において「～」とはそ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意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、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も包含する。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）も包含する。

本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルを表し

、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

本明細書中において、「着色層」は、カラーフィルタに用いられる画素を意味する。

本発明における顔料とは、例えば、溶剤に溶解しない不溶性の色素化合物を意味する。ここで、溶剤とは、後述する溶剤の欄で例示する溶剤が挙げられる。したがって、これらの溶剤に溶解しない色素化合物が本発明における顔料に該当する。

本発明における「有機溶剤に可溶な染料」とは、例えば、２３℃における染料の有機溶剤への溶解度が１質量％以上であり、１～５０質量％溶解することが好ましく、５～５０質量％溶解することがより好ましく、１０～５０質量％溶解することがさらに好ましい。また、「有機溶剤」とは、例えば、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類の少なくとも１種のことをいう。

[0010] 以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について、第１の実施の形態及び第２の実施の形態の順に説明する。

本発明のカラーフィルタの製造方法によれば、パターン形状が良好なカラーフィルタを得ることができる。また、本発明のカラーフィルタの製造方法によれば、カラーフィルタをより薄膜化したときにも、カラーフィルタにおけるパターン形状を良好にすることができる。また、本発明のカラーフィルタの製造方法によれば、画素間での反射率のバラツキの少ないカラーフィルタを提供することができる。

また、本発明のカラーフィルタの製造方法によれば、パターン形状が良好であり、未露光部の現像性も良好であり、さらに、色抜け耐性も良好なカラーフィルタを得ることができる。

[0011] ＜第１の実施の形態＞

本発明のカラーフィルタの製造方法は、

（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、

（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含み、

前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記染料を６５質量％以上含む。

本発明のカラーフィルタの製造方法では、フォトリソグラフィーによりパターニングすることが好ましい。

また、カラーフィルタの製造方法は、必要に応じて、着色層をベークする工程（プリベーク工程）、及び、現像された着色層をベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。以下、これらの工程をあわせて、パターン形成工程と称することがある。

[0012] ここで、カラーフィルタを薄膜化するためには、着色剤（染料）の濃度を高くする必要があるが、着色剤以外のフォトリソグラフィー性に寄与する成分の膜中の量が相対的に減少してしまう。この着色剤以外のフォトリソグラフィー性に寄与する成分の膜中の減少により、パターン形状を良好にすることが困難であった。

本発明では、上述したようなカラーフィルタの製造方法とすることによって、カラーフィルタをより薄膜化した場合にも、パターン形状を良好にすることができる。

[0013] ＜＜着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程＞＞

着色層形成工程では、有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層（好ましくは塗布膜）を形成する。例えば、感放射線性樹脂組成物の各成分を溶剤に溶解し、必要に応じてフィルタ濾過した後、支持体上に、着色感放射線性組成物を付与して着色層を形成することが好ましい。

フィルタとしては、例えば、ポアサイズ０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

本工程に用いうる支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板

）上にＣＣＤ（Charge Coupled Device）やＣＭＯＳ（Complementary Metal-Oxide Semiconductor）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

本発明における着色パターンは、固体撮像素子用基板の撮像素子形成面側（おもて面）に形成されてもよいし、撮像素子非形成面側（裏面）に形成されてもよい。

固体撮像素子における着色パターンの間や、固体撮像素子用基板の裏面には、遮光膜が設けられていてもよい。

また、支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。特に、下塗り層として、レジストを用いた場合、下塗り層と上部の層との混合をより抑制することができる。

[0014] 支持体上への本発明の着色感放射線性組成物の付与方法としては、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好ましく、スリット塗布及び回転塗布がより好ましい。

着色感放射線性組成物層の膜厚（加熱前の塗布膜厚）には特に制限はないが、例えば、０．１～１０μｍが好ましく、０．２～５μｍであることがより好ましい。

加熱（プリベーク）の時間は、特に制限はないが、３０～３００秒が好ましく、３０～１８０秒がより好ましく、３０～１３０秒が更に好ましい。

加熱は、通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート、オーブン等を用いて行うことができる。

加熱後の着色感放射線性組成物層の厚さは、０．１～１．５μｍであることが好ましく、０．１～０．８μｍであることがより好ましい。

[0015] ＜＜露光工程＞＞

露光工程では、前記形成された着色層を、マスクを介してパターン状に露光する。露光工程では、着色層形成工程において形成された着色層を、例え

ば、ステッパー等の露光装置を用い、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパターン露光することが好ましい。これにより、着色感放射線性組成物を硬化してなる着色硬化膜が得られる。

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、特に、ｇ線、ｉ線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはｉ線）用いられる。照射量（露光量）は３０ｍＪ／ｃｍ^2～３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、５０ｍＪ／ｃｍ^2～２５００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましく、１００ｍＪ／ｃｍ^2～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}が特に好ましい。

[0016] ＜＜パターン形成工程＞＞

パターン形成工程では、前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する。これにより、光未照射部分の着色層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

[0017] 有機溶剤を含む現像液の蒸気圧（混合溶媒である場合は全体としての蒸気圧）は、２０℃に於いて、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下が更に好ましく、２ｋＰａ以下が特に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0018] 現像液に用いられる有機溶剤としては、種々の有機溶剤が広く使用されるが、たとえば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤等の溶剤を用いることができる。

[0019] 本発明において、エステル系溶剤とは分子内にエステル基を有する溶剤のことである。

ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことである。アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことである。アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことである。エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、１分子内に上記官能基を複数種類有する溶剤も存在するが、その場合は、その

溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤及びエーテル系溶剤に該当するものとする。

炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。

特に、本発明においては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の溶剤を含む現像液であることが好ましく、ケトン系溶剤、エステル系溶剤及びアルコール系溶剤から選択される少なくとも１種類の溶剤を含む現像液であることがより好ましい。

[0020] 現像液に用いられる有機溶剤は、複数種類を混合して使用してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合して使用してもよい。本発明の効果をより効果的に達成するためには、現像液全体としての含水率が３０質量％以下であることが好ましく、１０質量％未満であることがより好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。このように、現像液全体としての含水率が３０質量％以下となるようにすることにより、未露光部の現像性をより良好にすることができ、例えば、未露光部の現像残渣をより抑制することができる。

現像液における有機溶剤（複数種類を混合する場合は合計）の濃度は、好ましくは５０質量％以上であり、より好ましくは７０質量％以上であり、更に好ましくは９５質量％以上であり、特に好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、塩基性化合物、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

[0021] 現像液に用いられる有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、ジイソプロピルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、γブチロラクトン、メタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、２－ヘプタノン及びアニソールの群から選ばれる１種以上を含有することが好ましく、酢酸

エチル、酢酸ブチル、ジイソプロピルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、γ－ブチロラクトン及びメタノールの群から選ばれる１種以上を含有することがより好ましく、酢酸ブチル、ジイソプロピルケトン、メチルヘキシルケトン及びメチルアミルケトンの群から選ばれる１種以上を含有することがさらに好ましい。

有機溶剤を含む現像液としては、例えば、特開２０１０-２１７８８４号公報の段落００２１～００４３に記載されている現像液も用いることができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0022] 有機溶剤を含む現像液中における有機溶剤は、ＳＰ値（Solubility Parameter：溶解パラメータ）で規定することもできる。有機溶剤のＳＰ値としては、例えば、「POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION Volume2」のVII/675～714に記載のＳＰ値（より具体的には、Ｔａｂｌｅ７に記載のＳＰ値）を用いることができる。ＳＰ値としては、１５．１～１８．９、又は、２３．１～４２．０であることが好ましく、１５．１～１８．０、又は、２６.０～４２．０がより好ましく、１５．１～１７．５、又は、３０．０～４２．０が更に好ましく、１５．７～１７．５、又は、３０．０～４２．０が特に好ましい。

有機溶剤のＳＰ値を１８．９以下、及び、２３．１以上とすることにより、有機溶剤と染料との相溶性が良好になりすぎることを抑制し、硬化部からの染料抜けが発生することを防止することができる。また、有機溶剤のＳＰ値を１５．１以上、及び、４２．０以下とすることにより、有機溶剤と染料との親和性を向上させて現像性を良好にすることができる。

また、有機溶剤のＳＰ値を１５．７以上とすることにより、未露光部の現像性をより良好にすることができる。

[0023] また、有機溶剤を含む現像液中には、含窒素化合物を含有させてもよい。含窒素化合物としては、例えば、特開２０１３－０１１８３３号公報の段落００４２～００６３の記載を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0024] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸

漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができ、特に、パドル法が好ましい。

現像時間は、未露光部の着色層が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、通常は１０秒～３００秒であり。好ましくは、２０秒～１２０秒である。

現像液の温度は０℃～５０℃が好ましく、１５℃～３５℃が更に好ましい。

[0025] 本発明のカラーフィルタの製造方法では、有機溶剤を含む現像液を用いて現像した後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含むことできる。

リンス液の蒸気圧（混合溶媒である場合は全体としての蒸気圧）は、２０℃に於いて０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が更に好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

リンス液としては、種々の有機溶剤が用いられるが、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤又は水を含有するリンス液を用いることが好ましい。

リンス処理については、例えば、特開２０１０-２１７８８４号公報の段落００４５～００５４を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0026] ＜＜着色感放射線性組成物＞＞

続いて、本発明に用いられる組成物について説明する。

＜＜＜有機溶剤に可溶な染料＞＞＞

本発明に用いられる着色感放射線性組成物中には、有機溶剤に可溶な染料（以下、単に染料という。）が含有されている。

前記染料としては、有機溶剤に可溶な染料であれば特に限定されず、例えば、従来カラーフィルタ用として公知の染料が使用できる。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号公報等に記載の色素を用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

例えば、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、アントラキノン系、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、キサンテン系、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、メチン系等の染料が使用できる。

本発明に用いられる染料は、ジピロメテン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、キノフタロン色素、フタロシアニン色素及びサブフタロシアニン色素から選ばれる色素に由来する部分構造（色素構造）を有するものが好ましい。色素に由来する部分構造とは、色素構造を形成しうる具体的な色素（以下、色素化合物とも称する。）から水素原子を除いた、色素多量体連結部（ポリマー鎖やデンドリマーのコア等）と連結可能である構造を表す。

本発明に用いられる染料において、色素に由来する部分構造を構成する上記の各色素は、最大吸収波長が４００～７８０ｎｍの範囲に存在する色素骨

格を有することが好ましい。この染料は、本発明の着色感放射線性組成物において、例えば着色剤として機能する。

染料の構造としては、色素多量体構造となっていることが好ましい。色素多量体とは、色素構造を分子内に２以上含んでいればよく、色素構造を有する繰り返し単位を含む色素多量体が好ましい。このような色素多量体を用いることにより、カラーフィルタにおける色抜け耐性をより向上させることができる。

色素多量体は、色素構造を有する繰り返し単位の他に、その他の繰り返し単位を含んでいてもよい。その他の繰り返し単位としては、例えば、エチレン性不飽和結合を有する繰り返し単位、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び親水性基を有する繰り返し単位が挙げられる。装置汚染の低減及び残渣の発生抑制の観点より、エチレン不飽和結合を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

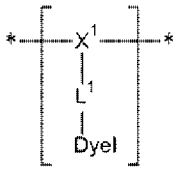
その他、色素多量体構造の好ましい具体例については、例えば、特開２０１０－２５０２９１号公報、特開２０１１－９５７３２号公報、特開２０１２－１３９４５号公報、特開２０１２－４６７０８号公報、特開２０１２－４６７１２号公報、特開２０１２－１８１５０２号公報、特開２０１２－２０８４９４号公報、特開２０１３－２８７６４号公報、特開２０１３－２９７６０号公報の段落００２２～０１３３などを参酌することができ、これらの内容は、本願明細書に組み込まれる。

[0027] ＜＜＜染料の好ましい構造＞＞＞

本発明の着色感放射線性組成物に用いる染料としては、下記一般式（Ａ）、一般式（Ｂ）、及び、一般式（Ｃ）で表される構成単位の少なくとも一つを含んでなる色素多量体、又は、一般式（Ｄ）で表される色素多量体が好ましい。

[0028] 一般式（Ａ）で表される構成単位

[化1]



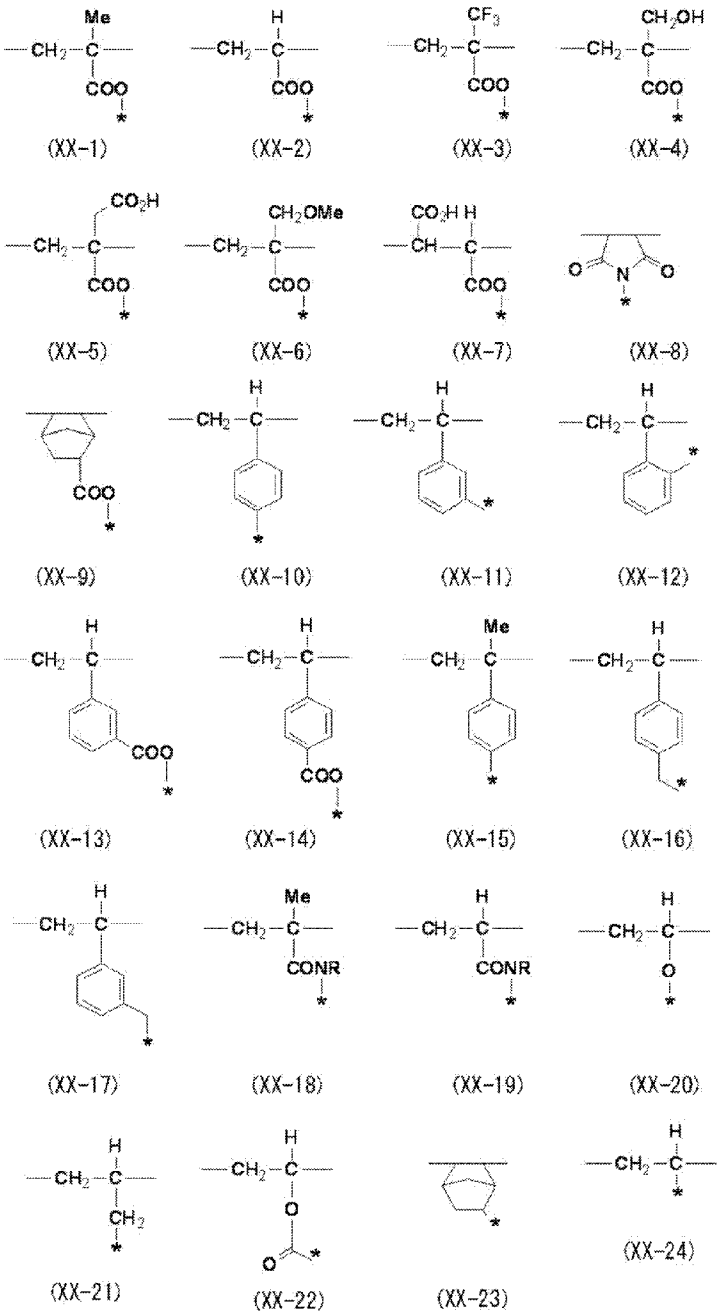
一般式（Ａ）

[0029] 一般式（Ａ）中、Ｘ[1]は重合によって形成される連結基を表し、Ｌ[1]は単結合又は２価の連結基を表す。Ｄｙｅｌは後述する色素構造を表す。

[0030] 前記一般式（Ａ）中、X_1は重合によって形成される連結基を表す。すなわち重合反応で形成される主鎖に相当する繰り返し単位を形成する部分を指す。なお、２つの＊で表された部位が繰り返し単位となる。X_1としては、公知の重合可能なモノマーから形成される連結基であれば特に制限ないが、特に下記（ＸＸ－１）～（ＸＸ－２４）で表される連結基が好ましく、（ＸＸ－１）及び（ＸＸ－２）で表される（メタ）アクリル系連結鎖、（ＸＸ－１０）～（ＸＸ－１７）で表されるスチレン系連結鎖、及び（ＸＸ－２４）で表されるビニル系連結鎖であることが最も好ましい。（ＸＸ－１）～（ＸＸ－２４）中、＊で示された部位でL_1と連結していることを表す。Ｍｅはメチル基を表す。また、（ＸＸ－１８）及び（ＸＸ－１９）中のＲは水素原子、炭素数１～５のアルキル基又はフェニル基を表す。

[0031]

[化2]



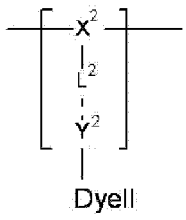
[0032] 一般式（Ａ）中、Ｌ$_1$は単結合又は２価の連結基を表す。Ｌ$_1$が２価の連結基を表す場合の該２価の連結基としては、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－

、－CO_2－、－NR－、－CONR－、－O_2C－、－SO－、－SO_2－及びこれらを２個以上連結して形成される連結基を表す。ここで、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。一般式（Ａ）中、Ｄｙｅｌは前述した色素構造を表す。

一般式（Ａ）についての詳細は、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０１３８～０１５２を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0033] 一般式（Ｂ）で表される構成単位

[0034] [化3]



一般式（Ｂ）

[0035] 一般式（Ｂ）中、X^2は前記一般式（Ａ）中のX^1と同義である。L^2は前記一般式（Ａ）中のL^1と同義である。Y^2はＤｙｅｌｌとイオン結合もしくは配位結合可能な基を表す。Ｄｙｅｌｌは後述する色素構造を表す。

[0036] 一般式（Ｂ）中、X_2は前記一般式（Ａ）中のX_2と同義であり、好ましい範囲も同様である。L_2は前記一般式（Ａ）中のL_1と同義であり、好ましい範囲も同様である。Y_2はＤｙｅｌｌとイオン結合もしくは配位結合可能な基であればよく、アニオン性基又はカチオン性基のどちらでもよい。アニオン性基としては、COO^-、PO_3H^-、SO_3^-、－SO_3NH^-、－SO_3N^-ＣＯ－等が挙げられるが、COO^-、PO_3H^-、SO_3^-が好ましい。

カチオン性基としては、置換又は無置換のオニウムカチオン（例えば、アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム及びホスホニウム等）が挙げられ、特にアンモニウムカチオンが好ましい。

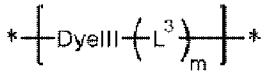
Y_2は、Ｄｙｅｌｌが有しているアニオン部（COO^-、SO_3^-、O^-等）やカチオン部（前記オニウムカチオンや金属カチオン等）と結合することが出

来る。

一般式（Ｂ）の詳細については、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０１５６～０１６１を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0037] 一般式（Ｃ）で表される構成単位

[化4]



一般式（Ｃ）

[0038] 一般式（Ｃ）中、Ｌ^{3}は単結合又は２価の連結基を表す。Ｄｙｅ ＩＩＩは、後述する色素構造を表す。ｍは０又は１を表す。

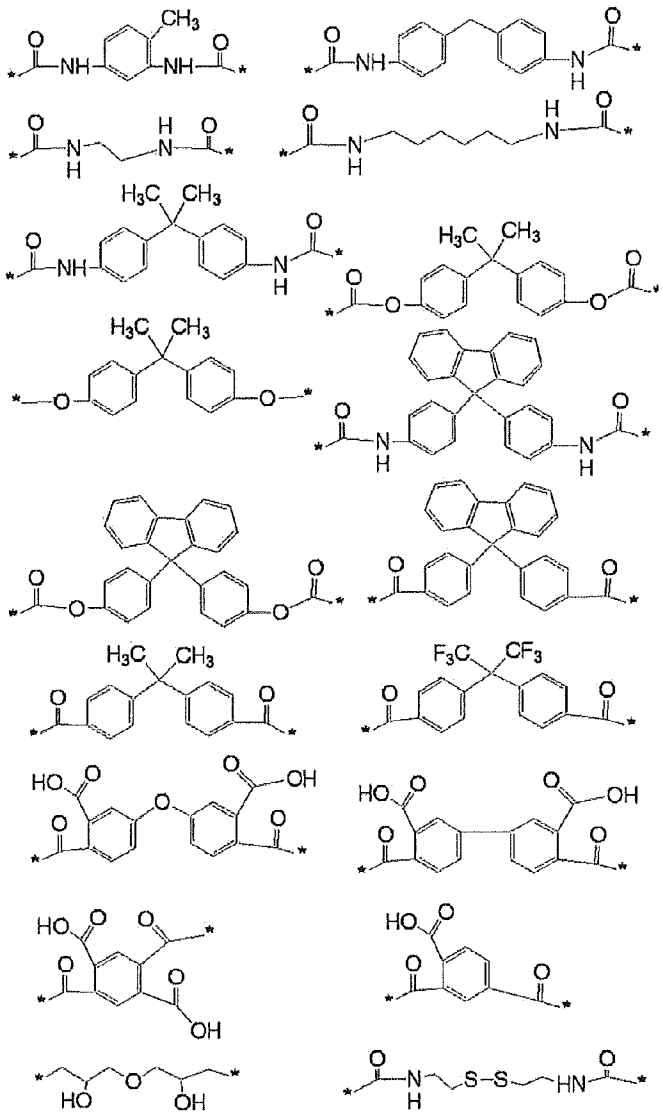
[0039] 前記一般式（Ｃ）中、Ｌ$_{3}$で表される２価の連結基としては、炭素数１～３０の置換もしくは無置換の直鎖、分岐もしくは環状アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ－（Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。）、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－，及び、これらを２個以上連結して形成される連結基が好適に挙げられる。ｍは０又は１を表すが、１であることが好ましい。

[0040] 以下に一般式（Ｃ）中のＬ$_{3}$で表される２価の連結基として好適に使用される具体例を記載するが、本発明のＬ$_{3}$としてはこれらに限定されるものではない。

一般式（Ｃ）の詳細については、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０１６５～０１６７を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

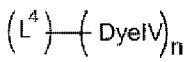
[0041]

[化5]



[0042] 一般式（Ｄ）で表される色素多量体

[0043] [化6]



一般式（Ｄ）

[0044] （一般式（Ｄ）中、Ｌ^{4}はｎ価の連結基を表す。ｎは２～２０の整数を表す。ｎが２以上のときは、ＤｙｅｌＶの構造は同じであっても異なっていてもよい。ＤｙｅｌＶは、後述する色素構造を表す。）

[0045] 前記一般式（Ｄ）中、ｎは好ましくは３～１５であり、特に好ましくは３

～６である。

一般式（Ｄ）において、ｎが２の場合、Ｌ$_4$で表される２価の連結基としては、炭素数１～３０の置換もしくは無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数６～３０の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ－（Ｒは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。）、－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－，及び、これらを２個以上連結して形成される連結基が好適に挙げられる。

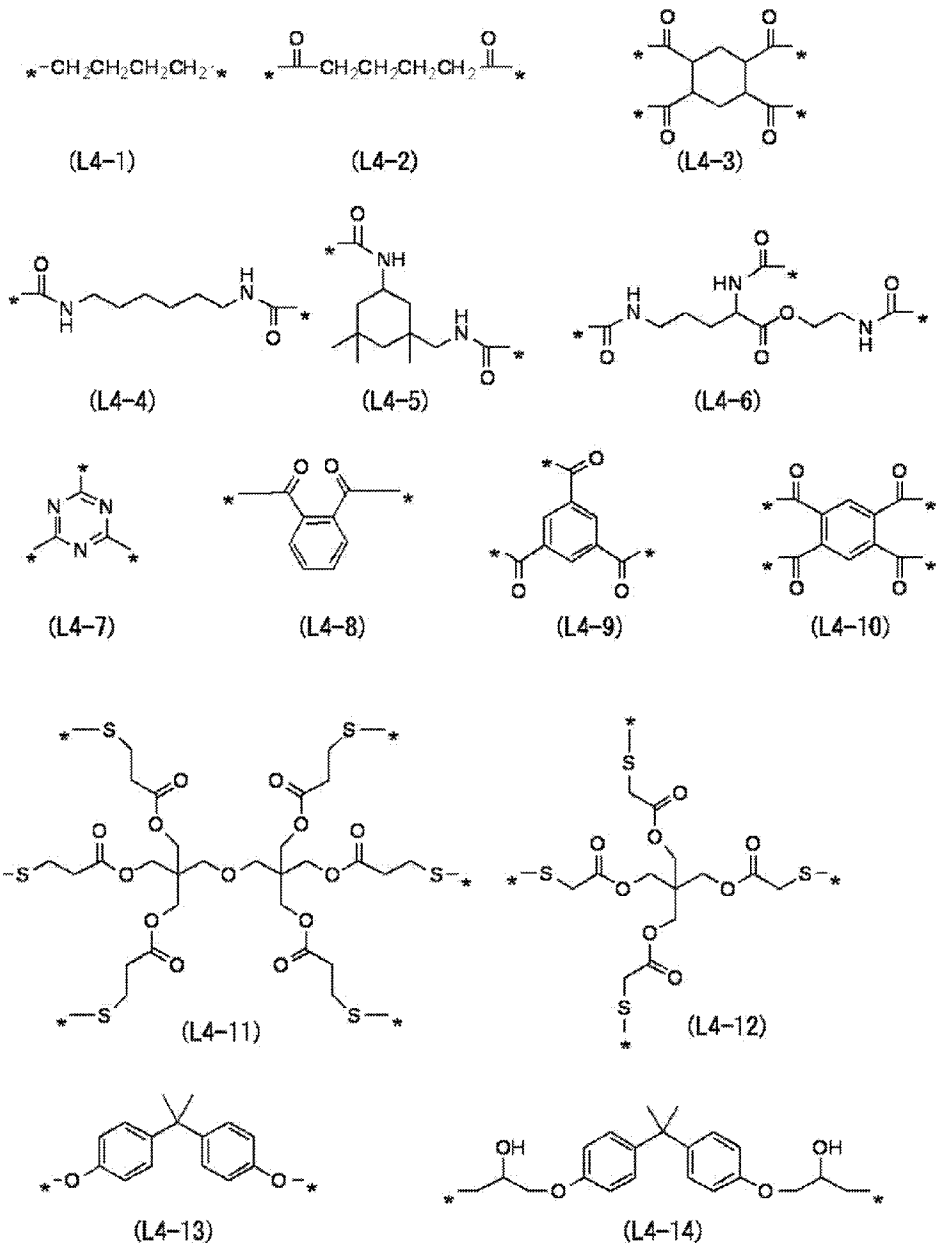
[0046] ｎが３以上のｎ価の連結基は、置換もしくは無置換のアリーレン基（１，３，５－フェニレン基、１，２，４－フェニレン基、１，４，５，８－ナフタレン基など）、ヘテロ環連結基（例えば、１，３，５－トリアジン基など）、アルキレン連結基等を中心母核とし、前記２価の連結基が置換して形成される連結基が挙げられる。

[0047] 以下に一般式（Ｄ）中のＬ$_4$の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

一般式（Ｄ）の詳細については、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０１７３～０１７８を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0048]

[化7]



[0049] 一般式（Ａ）、一般式（Ｂ）及び一般式（Ｃ）のうちいずれかで表される構成単位を有する色素多量体、及び、一般式（Ｄ）で表される色素多量体のうち、一般式（Ａ）及び一般式（Ｃ）で表される構成単位を有する色素多量体、及び一般式（Ｄ）で表される色素多量体は、共有結合で連結されているため、該色素多量体を含有する着色感放射線性組成物は耐熱性に優れ、該着色感放射線性組成物を複数色の着色パターン形成に適用した場合において、隣接する他の着色パターンへの色移り抑制に効果があるため好ましい。また

、特に一般式（Ａ）で表される化合物は、色素多量体の分子量の制御がし易く好ましい。

[0050] 本発明に用いられる染料は、重合性基を有していてもよい。重合性基としては、ラジカル、酸や熱により架橋可能な公知の重合性基を用いることができ、例えばエチレン性不飽和結合を含む基、環状エーテル基（エポキシ基、オキセタン基）、メチロール基等が挙げられるが、特にエチレン性不飽和結合を含む基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましく、（メタ）アクリル酸グリシジル及び３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート由来の（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

重合性基の導入方法としては、（１）色素多量体を重合性基含有化合物で変性して導入する方法、（２）色素単量体と重合性基含有化合物を共重合して導入する方法等がある。これらの方法は、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０１８１～０１８８を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

染料が有する重合性基量は、染料１ｇに対し０．１ｍｍｏｌ～２．０ｍｍｏｌであることが好ましく、０．２ｍｍｏｌ～１．５ｍｍｏｌであることがさらに好ましく、０．３ｍｍｏｌ～１．０ｍｍｏｌであることが特に好ましい。

[0051] 本発明に用いられる染料は、その他の官能基を有しても良い。その他の官能基については、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基及びフェノール性水酸基等のアルカリ可溶性基を有することが好ましい。アルカリ可溶性基としては、カルボン酸基が特に好ましい。

本発明に用いられる染料の多量体が有していてもよいその他の官能基については、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０１９５～０２０１を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0052] 本発明に用いられる染料の重量平均分子量は、２０００以上であることが好ましく、３０００以上であることがより好ましく、４０００以上であることがさらに好ましく、５０００以上であることが特に好ましい。特に、染料

の重量平均分子量が５０００以上であることにより、本発明の着色感放射線性組成物の現像液に対する溶解性が向上するため、現像性をより向上させることができる。また、染料の重量平均分子量の上限については、特に限定されないが、２００００以下であることが好ましく、１５０００以下であることがより好ましく、１００００以下であることがさらに好ましい。

本明細書において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ＧＰＣ法によりスチレン換算で測定した値を用いる。

また、（Ａ）色素多量体の重量平均分子量（Ｍｗ）と、数平均分子量（Ｍｎ）との比〔（Ｍｗ）／（Ｍｎ）〕は１．０～３．０であることが好ましく、１．６～２．５であることがさらに好ましく、１．６～２．０であることが特に好ましい。

[0053] 本発明に用いられる染料のＴｇは５０℃以上であることが好ましく、１００℃以上であることがより好ましい。また、熱重量分析（ＴＧＡ測定）による５％重量減少温度が、１２０℃以上であることが好ましく、１５０℃以上であることがより好ましく、２００℃以上であることがさらに好ましい。この領域にあることで、本発明の着色感放射線性組成物をカラーフィルタ等の作製に適用する際に、加熱プロセスに起因する濃度変化を低減する事ができるようになる。

[0054] また、本発明に用いられる染料の単位重量あたりの吸光係数（以後ε'と記す。ε'＝ε／平均分子量、単位：Ｌ／ｇ・ｃｍ）が、３０以上であることが好ましく、６０以上であることがより好ましく、１００以上であることがさらに好ましい。この範囲にあることで、本発明の着色感放射線性組成物を用いてカラーフィルタを作製する場合において、色再現性のよいカラーフィルタを作製することができる。

本発明の着色感放射線性組成物に用いる（Ａ）色素多量体のモル吸光係数は、着色力の観点から、できるだけ高いほうが好ましい。なお、最大吸収波長及び吸光係数は、分光光度計ｃａｒｙ５（バリアン社製）により測定されるものである。

[0055] 本発明の着色感放射線性組成物中における染料の含有量は、着色感放射線性組成物の全固形分に対して、６５質量％以上であり、７０質量％以上が好ましい。着色感放射線性組成物中における染料の含有量を、着色感放射線性組成物の全固形分に対して６５質量％以上とすることにより、カラーフィルタをより薄膜化することができる。また、本発明の着色感放射線性組成物中における染料の含有量の上限は、特に限定されないが、９５質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましい。染料としては、１種のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、染料とともに、公知の顔料を併用してもよい。

[0056] ＜＜＜光硬化性化合物＞＞＞

本発明の着色感放射線性組成物は、光硬化性化合物を含有する。光硬化性化合物としては、例えばエチレン性不飽和結合、環状エーテル（エポキシ、オキセタン）、メチロール等を含む重合性化合物が好ましい。以下、光硬化性化合物として用いられる重合性化合物について説明する。

重合性化合物としては、感度の観点から、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する重合性化合物から好適に選ばれる。中でも、４官能以上の多官能重合性化合物が好ましく、５官能以上の多官能重合性化合物がさらに好ましい。本発明においてはこれらを特に限定な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多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。本発明における重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0057] より具体的には、モノマー及びそのプレポリマーの例としては、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）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、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、及び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、並びにこれらの多量体である。

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や、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。

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、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリ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。

これらの具体的な化合物としては、特開２００９－２８８７０５号公報の段落番号００９５～０１０８に記載されている化合物を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0058] また、前記重合性化合物としては、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０２２７を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。常圧下で１００℃以上の沸点を有し、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持つ化合物としては、特開２００８－２９２９７０号公報の段落番号０２５４～０２５７に記載の化合物を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0059] 中でも、重合性化合物としては、多官能の（メタ）アクリレートが好ましく、例えば、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３３０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３２０；日本化薬

株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ Ｄ－３１０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としてはＫＡＹＡＲＡＤ ＤＰＨＡ；日本化薬株式会社製）、及びこれらの（メタ）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。

[0060] 重合性化合物については、例えば、特開２０１２－２０８４９４号公報段落０４６６～０４９５（対応する米国特許出願公開第２０１２／０２３５０９９号明細書の[０５７１]～[０６０６]）の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0061] 本発明の着色感放射線性組成物中における光硬化性化合物の含有量は、着色感放射線性組成物中の全固形分に対して０．１～７０質量％が好ましく、１．０～４０質量％がさらに好ましく、２．０～２０質量％が特に好ましい。

[0062] ＜＜＜光重合開始剤＞＞＞

本発明に用いられる着色感放射線性組成物は、さらに光重合開始剤を含有する。本発明に用いられる着色感放射線性組成物が光重合開始剤を含有することにより、感度をより向上させることができる。

前記光重合開始剤としては、前記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、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、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、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、前記光重合開始剤は、約３００ｎｍ～８００ｎｍ（３３０ｎｍ～５００ｎｍがより好ましい。）の範囲内に少なくとも約５０の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。

[0063] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、ト

リアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。

また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、３－アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0064] 特に、本発明の着色感放射線性組成物を固体撮像素子のカラーフィルタの作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性とともに未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。

特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、重合開始剤の添加量も低く抑える必要がある。これらの点を考慮すれば、固体撮像素子のような微細パターンを形成するには光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが特に好ましい。

オキシム化合物の具体例としては、例えば、特開２００１－２３３８４２号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報記載の化合物を用いることができる。また、オキシム化合物としては、例えば、特開２０１２－２０８４９４号公報段落０５１３（対応する米国特許出願公開第２０１２／２３５０９９号明細書の[

０６３２]）以降の式（ＯＸ－１）又は（ＯＸ－２）で表される化合物の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0065] 本発明における光重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイロキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイロキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[0066] オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ ＩＩ（１９７９年）ｐｐ.１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．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、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）も好適に用いられる。

[0067] 本発明に用いられる着色感放射線性組成物に含有される光重合開始剤の含有量は、着色感放射線性組成物の全固形分に対し０．１～５０質量％であることが好ましく、０．５～３０質量％であることがより好ましく、１～１０質量％であることが特に好ましい。

[0068] ＜＜＜重合禁止剤＞＞＞

本発明に用いられる着色感放射線性組成物においては、該着色感放射線性組成物の製造中又は保存中において、光硬化性化合物の不要な重合を阻止するために、重合禁止剤を添加することが望ましい。

本発明に用いうる重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフ

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

重合禁止剤の添加量は、本発明に用いられる着色感放射線性組成物の全固形分に対し、０．０１～５質量％が好ましい。

[0069] ＜＜＜溶剤＞＞＞

本発明に用いられる着色感放射線性組成物は、溶剤（有機溶剤）を含有していてもよい。溶剤は、上述した染料の溶解性を満足すれば特に制限はない。

有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、３－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：３－オキシプロピオン酸メチル、３－オキシプロピオン酸エチル等（例えば、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル等））、２－オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エチル、２－オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸メチル、２－エトキシプロピオン酸エチル））、２－オキシ－２－メチルプロピオン酸メチル及び２－オキシ－２－メチルプロピオン酸エチル（例えば、２－メトキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－エトキシ－２－メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン

酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－オキソブタン酸メチル、２－オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

溶剤の着色感放射線性組成物中における含有量は、着色感放射線性組成物の全固形分濃度が５～８０質量％になる量とすることが好ましく、５～６０質量％になる量とすることがより好ましく、１０～５０質量％になる量とすることが特に好ましい。

[0070] ＜＜＜その他の成分＞＞＞

本発明に用いられる着色感放射線性組成物は、上述した成分以外の他の成分を含有していてもよい。例えば、特開２００６－２４３１７３号公報の段落０１８２～０１８４を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0071] ＜第２の実施の形態＞

本発明は、基板上に形成された複数の着色層を有するカラーフィルタの製造方法において、

着色組成物による第１の着色層を形成する工程と、

前記第１の着色層に、複数のパターンが形成されるようにドライエッチングによりパターニングする工程と、

前記パターニングされた第１の着色層に、他の着色層をフォトリソグラフィーによりパターニングする工程を有し、

前記他の着色層をフォトリソグラフィーによりパターニングする工程が、

（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて前記他の着色層を形成する工程、

（ｂ）前記他の着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された他の着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含む。

[0072] このような第２の実施の形態に係るカラーフィルタの製造方法によれば、第１の実施の形態に係るカラーフィルタの製造方法と比較して、カラーフィルタをより薄膜化したときに、カラーフィルタにおけるパターン形状をより良好にすることができる。

[0073] 本発明のカラーフィルタの製造方法において、最初に、ドライエッチングにより第１の着色層をパターニングすることにより、フォトリソグラフィーにより第１の着色層をパターニングした場合と比較して、所望の形状の除去部をより確実に設けることができる。また、ドライエッチングにより第１の着色層をパターニングした後に、他の着色層をフォトリソグラフィーによりパターニングすることにより、全ての工程をドライエッチングで行う場合と比較して、工程数を増やしすぎないようにすることができる。

本発明のカラーフィルタの製造方法において、第１の着色層を形成する工程で用いられる着色組成物とは、例えば、硬化性化合物、着色剤（顔料や染料）、溶剤等を含有するものであれば、特に限定されず、公知の組成物を用いることもできる。各成分については、例えば、特開２０１３－５４０８１号公報の段落００７２～０３８７を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

第１の着色層を形成する工程で用いられる着色組成物中の硬化性化合物としては、重合性化合物（例えば熱硬化性化合物）を用いることができる。

第１の着色層を形成する工程で用いられる着色組成物中の溶剤としては、

特に限定されず、例えば上述した光硬化性化合物や溶剤を用いることができる。

第１の着色層を形成する工程で用いられる着色組成物中における着色剤の含有量は、着色組成物の全固形分に対して、６５質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましい。また、第１の着色層を形成する工程で用いられる着色組成物中における着色剤の含有量の上限は、特に限定されないが、９５質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましい。第１の着色層を形成する工程で用いられる着色組成物中の着色剤としては、顔料を用いても染料を用いてもよいが、顔料を用いることが好ましく、顔料を溶剤に分散させた顔料分散物として用いることがより好ましい。また、第１の着色層を形成する工程で用いられる着色組成物中の着色剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

複数のパターンが形成されるようにドライエッチングによりパターニングするとは、例えば、第１の着色層に除去部を形成して第１の着色層をパターニングすることができる方法であれば、特に限定されないが、第１の着色層に形成される除去部が市松状（ベイヤー状）に配列されることが好ましい。

ドライエッチングは、特に限定されないが、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、例えばエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

他の着色層をフォトリソグラフィーによりパターニングする工程で用いられる他の着色層とは、第１の着色層における色とは異なる色の着色層のことをいう。他の着色層をフォトリソグラフィーによりパターニングする工程で用いられる着色感放射線性組成物とは、上述した第１の実施の形態における着色感放射線性組成物と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0074] 以下、本発明のカラーフィルタの製造方法の具体例について、説明する。

本発明のカラーフィルタの製造方法は、着色組成物（以下、第１の着色組成物とも言う）を用いて第１の着色層を形成する。

ここで、固体撮像素子について、一例として図１を参照して略説する。

図１に示すように、固体撮像素子１０は、シリコン基板上に設けられた受光素子（フォトダイオード）４２、カラーフィルタ１３、平坦化膜１４、マイクロレンズ１５等から構成される。本発明においては、平坦化膜１４は必ずしも設ける必要はない。なお、図１では、各部を明確にするため、相互の厚みや幅の比率は無視して一部誇張して表示している。

[0075] 支持体としては、シリコン基板のほか、カラーフィルタに用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えば酸化膜、窒化シリコン等が挙げられる。また、これら支持体とカラーフィルタ１３との間には本発明を損なわない限り中間層などを設けてもよい。

[0076] シリコン基板上には、Ｐウエル４１を有し、このＰウエル４１の表面の一部に受光素子（フォトダイオード）４２を有している。シリコン基板のＰウエル４１の表面であって前記一部とは異なる領域には、受光素子（フォトダイオード）４２よりＮ型不純物濃度の高い不純物拡散層４３を有している。

Ｐウエル４１、受光素子（フォトダイオード）４２、及び不純物拡散層４３上には、SiO_2又はSiO_2／ＳｉＮ／SiO_2等の絶縁膜４７を有しており、この絶縁膜４７上にはポリＳｉ、タングステン、タングステンシリサイド、Ａｌ、Ｃｕ等からなる電極４４が設けられている。電極４４の上方には、配線層４５が形成されている。配線層４５の更に上方には、ＢＰＳＧ膜４６、Ｐ－ＳｉＮ膜４８を有している。ＢＰＳＧ膜４６上には、Ｐ－ＳｉＮ膜４８表面又は画素領域以外の凹凸部を平坦化する目的で平坦化膜層４９が形成されている。

[0077] この平坦化膜層４９上にカラーフィルタ１３が形成されている。なお、以下の説明では、領域を区切らずにシリコン基板上に形成されている着色膜を「着色（着色感放射線性）層」といい、パターン状に領域を区切って形成されている着色膜（例えば、ストライプ状にパターニングされている膜等）を「着色パターン」という。また、着色パターンのうち、カラーフィルタ１３

を構成する要素となっている着色パターン（例えば、正方形や長方形にパターン化された着色パターン等）を「着色（赤色、緑色、青色）画素」という。

[0078] カラーフィルタ１３は、２次元配列された複数の緑色画素（第１色画素）２０Ｇ、赤色画素（第２色画素）２０Ｒ、及び青色画素（第３色画素）２０Ｂから構成されている。各着色画素２０Ｒ，２０Ｇ，２０Ｂは、それぞれ受光素子（フォトダイオード）４２の上方位置に形成されている。緑色画素２０Ｇが市松模様に形成されるとともに、青色画素２０Ｂ及び赤色画素２０Ｒは、各緑色画素２０Ｇの間に形成されている。なお、図１では、カラーフィルタ１３が３色の画素から構成されていることを説明するために、各着色画素２０Ｒ，２０Ｇ，２０Ｂを１列に並べて表示している。

平坦化膜１４は、カラーフィルタ１３の上面を覆うように形成されており、カラーフィルタ表面を平坦化している。

マイクロレンズ１５は、凸面を上にして配置された集光レンズであり、平坦化膜１４（平坦化膜を有しない場合はカラーフィルタ）の上方でかつ受光素子（フォトダイオード）４２の上方に設けられている。各マイクロレンズ１５は、被写体からの光を効率良く各受光素子（フォトダイオード）４２へ導く。

[0079] 次に、本発明のカラーフィルタの製造方法について説明する。

本発明のカラーフィルタの製造方法においては、先ず、図２の概略断面図に示すように、第１の着色組成物によって第１の着色層１１を形成する（工程（ア））。第１の着色組成物については、後述する。

第１の着色層１１は、緑色透過層であることが好ましい。第１の着色層１１を緑色透過層とすることにより、色感度をより向上させることができる。

第１の着色組成物における着色剤は、Ｃ．Ｉ．　Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｇｒｅｅｎ　７，１０，３６，３７，５８及び、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

，３６：１，３７，３７：１，４０，４２，４３，５３，５５，６０，６１，６２，６３，６５，７３，７４，７７，８１，８３，８６，９３，９４，９５，９７，９８，１００，１０１，１０４，１０６，１０８，１０９，１１０，１１３，１１４，１１５，１１６，１１７，１１８，１１９，１２０，１２３，１２５，１２６，１２７，１２８，１２９，１３７，１３８，１３９，１４７，１４８，１５０，１５１，１５２，１５３，１５４，１５５，１５６，１６１，１６２，１６４，１６６，１６７，１６８，１６９，１７０，１７１，１７２，１７３，１７４，１７５，１７６，１７７，１７９，１８０，１８１，１８２，１８５，１８７，１８８，１９３，１９４，１９９，２１３，２１４から選択される１種以上であることが好ましい。

[0080] 第１の着色層１１は、例えば、着色組成物を支持体上に回転塗布、スリット塗布、スプレー塗布等の塗布方法により塗布し、乾燥させて着色層を形成することにより形成することができる。

乾燥後の第１の着色層１１の厚みとしては、０．３～１μｍの範囲が好ましく、０．３５～０．８μｍの範囲がより好ましく、０．３５～０．７μｍの範囲がより好ましい。

[0081] 第１の着色組成物が光硬化性化合物を含有している場合、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により、第１の着色層１１を加熱して、硬化させることが好ましい。加熱温度は、９０℃～２５０℃であることが好ましく、１００℃～２３０℃であることがより好ましい。加熱時間は、加熱手段により異なるが、ホットプレート上で加熱する場合、通常３～３０分間程度であり、オーブン中で加熱する場合、通常、３０～９０分間程度である。

[0082] 次いで、第１の着色層１１に除去部群が形成されるようにドライエッチングによりパターニングする（工程（イ））。これにより第１の着色パターンを形成する。この手法によれば、着色感放射線性組成物により第１の着色層を形成し、第１の着色層を露光、現像することによって除去部群を設ける場合と比較して、所望の形状の除去部群をより確実に設けることができる。

[0083] ドライエッチングは、第１の着色層１１を、パターニングされたフォトレ

ジスト層をマスクとしてエッチングガスを用いて行うことができる。例えば、図３の概略断面図に示すように、先ず、第１の着色層１１の上にフォトレジスト層５１を形成する。

[0084] 具体的には、第１の着色層１１上にポジ又はネガ型の感放射線性組成物を塗布し、これを乾燥させることによりフォトレジスト層を形成する。フォトレジスト層５１の形成においては、更にプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトレジストの形成プロセスとしては、露光後の加熱処理（ＰＥＢ）、現像後の加熱処理（ポストベーク処理）を実施する形態が望ましい。

[0085] フォトレジストとしては、例えば、ポジ型の感放射線性組成物が用いられる。このポジ型の感放射線性組成物としては、紫外線（ｇ線、ｈ線、ｉ線）、エキシマー・レーザー等を含む遠紫外線、電子線、イオンビーム及びＸ線等の放射線に感応するポジ型フォトレジスト用に好適なポジ型レジスト組成物が使用できる。放射線のうち、ｇ線、ｈ線、ｉ線が好ましく、中でもｉ線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。キノンジアジド化合物としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。

乾燥後のフォトレジスト層５１の厚みとしては、０．１～３μｍが好ましく、０．２～２．５μｍがより好ましく、０．３～２μｍが更に好ましい。なお、フォトレジスト層５１の塗布は、第１の着色層１１における塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0086] 次いで、図４の概略断面図に示すように、フォトレジスト層５１を露光、現像することにより、レジスト除去部群５１Ａが設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）５２を形成する。

レジストパターン５２の形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィーの技術を用いることができる。露光、現像によりフォトレジスト層５１に、レジスト除去部群５１Ａが設けられることによって、次のエッチン

グで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターン５２が、第１の着色層１１上に設けられる。

フォトレジスト層５１の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型又はネガ型の感放射線性組成物に、ｇ線、ｈ線、ｉ線等、好ましくはｉ線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

前記現像液としては、着色剤を含む第１の着色層には影響を与えず、ポジレジストの露光部及びネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能であり、例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム，硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、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－ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0087] 次に、図５の概略断面図に示すように、レジストパターン５２をエッチングマスクとして、第１の着色層１１に除去部群１２０が形成されるようにドライエッチングによりパターニングする。これにより、第１の着色パターン１２が形成される。ここで、除去部群１２０は、第１の除去部群１２１と第２の除去部群１２２とを有している。

除去部群１２０は、第１の着色層１１に、市松状に設けられている。よって、第１の着色層１１に除去部群１２０が設けられてなる第１の着色パターン１２は、複数の四角形状の第１の着色画素を市松状に有している。

具体的には、ドライエッチングは、レジストパターン５２をエッチングマスクとして、第１の着色層１１をドライエッチングする。ドライエッチングの代表的な例としては、特開昭５９－１２６５０６号、特開昭５９－４６６２８号、同５８－９１０８号、同５８－２８０９号、同５７－１４８７０６号、同６１－４１１０２号などの公報に記載の方法が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0088] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

フッ素系ガスと酸素ガス（O_2）との混合ガスを用い、支持体が露出しない領域（深さ）までエッチングを行なう第１段階のエッチングと、この第１段階のエッチングの後に、窒素ガス（N_2）と酸素ガス（O_2）との混合ガスを用い、好ましくは支持体が露出する領域（深さ）付近までエッチングを行なう第２段階のエッチングと、支持体が露出した後に行なうオーバーエッチングとを含む形態が好ましい。以下、ドライエッチングの具体的手法、並びに第１段階のエッチング、第２段階のエッチング、及びオーバーエッチングについて説明する。

[0089] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

（１）第１段階のエッチングにおけるエッチングレート（ｎｍ／ｍｉｎ）と、第２段階のエッチングにおけるエッチングレート（ｎｍ／ｍｉｎ）とをそれぞれ算出する。

（２）第１段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間と、第２段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間とをそれぞれ算出する。

（３）前記（２）で算出したエッチング時間に従って第１段階のエッチングを実施する。

（４）前記（２）で算出したエッチング時間に従って第２段階のエッチングを実施する。あるいはエンドポイント検出でエッチング時間を決定し、決定

したエッチング時間に従って第２段階のエッチングを実施してもよい。

（５）前記（３）、（４）の合計時間に対してオーバーエッチング時間を算出し、オーバーエッチングを実施する。

[0090] 前記第１段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガス及び酸素ガス（O_2）を含むことが好ましい。また、第１段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。

また、前記第２段階のエッチング工程及び前記オーバーエッチング工程は、第１段階のエッチング工程でフッ素系ガス及び酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガス及び酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0091] 第１段階のエッチング工程でのエッチング量と、第２段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第１段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量（第１段階のエッチング工程でのエッチング量と第２段階のエッチング工程でのエッチング量との総和）中における後者の比率は、０％より大きく５０％以下である範囲が好ましく、１０～２０％がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

[0092] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトレジストのエッチング耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の３０％以下であることが好ましく、５～２５％であることがより好ましい。

[0093] 次いで、図６の概略断面図に示すように、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）５２を除去する。レジストパターン５２の除去は、レジストパターン５２上に剥離液又は溶剤を付与して、レジストパターン５２を除去可能な状態にする工程と、レジストパターン５２を洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。例えば、剥離液又は溶剤を少なくともレジストパターン５２上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液又は溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。また、例えば、スプレー式又はシャワー式の噴射ノズルからレジストパターン５２に洗浄水を噴射して、レジストパターン５２を除去するようにしてもよい。

洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。

[0094] 次いで、図７の概略断面図に示すように、第１の除去部群１２１及び第２の除去部群１２２における各除去部の内部に第２の着色感放射線性組成物を埋設させて、複数の第２の着色画素が形成されるように、第１の着色層（すなわち、第１の着色層１１に除去部群１２０が形成されてなる第１の着色パターン１２）上に第２の着色感放射線性組成物により第２の着色感放射線性層２１を積層する（工程（ウ））。これにより、第１の着色層１１の除去部群１２０の中に、複数の第２の着色画素を有する第２の着色パターン２２が形成される。ここで、第２の着色画素は四角形状の画素となっている。第２の着色感放射線性層２１の形成は、上述した第１の実施の形態における着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程と同様にして行なえる。

ポストベーク後の第２の着色感放射線性層２１の厚みとしては、０．１～１μｍの範囲が好ましく、０．２～０．８μｍの範囲がより好ましく、０．３～０．６μｍの範囲がより好ましい。

[0095] そして、第２の着色感放射線性層２１の、第１の着色層１１に設けられた第１の除去部群１２１に対応する位置２１Ａを露光し、現像することによって、第２の着色感放射線性層２１と、第２の除去部群１２２の各除去部の内部に設けられた複数の第２の着色画素２２Ｒとを除去する（工程（エ））（図８の概略断面図を参照）。この工程は、上述した第１の実施の形態における露光工程及びパターン形成工程と同様にして行なえる。

[0096] 次いで、図９の概略断面図に示すように、第２の除去部群１２２における各除去部の内部に第３の着色感放射線性組成物を埋設させて、複数の第３の着色画素が形成されるように、第１の着色層（すなわち、第１の除去部群１２１の中に第２の着色パターン２２が形成されてなる第１の着色パターン１２）上に第３の着色感放射線性組成物により第３の着色感放射線性層３１を形成する（工程（オ））。これにより、第１の着色層１１の第２の除去部群１２２の中に、複数の第３の着色画素を有する第３着色パターン３２が形成される。ここで、第３の着色画素は四角形状の画素となっている。第３の着色感放射線性層３１の形成は、上述した第１の実施の形態における着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程と同様にして行なえる。

ポストベーク後の第３の着色感放射線性層３１の厚みとしては、０．１～１μｍの範囲が好ましく、０．２～０．８μｍの範囲がより好ましく、０．３～０．６μｍの範囲がより好ましい。

[0097] そして、第３の着色感放射線性層３１の、第１の着色層１１に設けられた第２の除去部群１２２に対応する位置３１Ａを露光し、現像することによって、第３の着色感放射線性層３１を除去することで、図１０の概略断面図に示すように、第１の着色パターン１２と、第２の着色パターン２２と、第３着色パターン３２とを有するカラーフィルタ１００が製造される（工程（カ））。この工程は、上述した第１の実施の形態における露光工程及びパターン形成工程と同様にして行なえる。

本発明のカラーフィルタは、各着色パターンの配列が、１画素おきに緑色透過層が設けられ、緑色透過層の間に１行おきに赤色透過層と青色透過層が

設けられた、いわゆる市松状に配列されることが好ましい。

また、本発明のカラーフィルタは、厚みが０．８μｍ以下であることが好ましく、厚みが０．６μｍ以下であることがより好ましい。本発明のカラーフィルタは、また、画素パターンサイズが１．４μｍ以下であることが好ましく、０．５～１．４μｍがより好ましく、０．５～１．１μｍであることがさらに好ましい。このような画素パターンのサイズとすることにより、解像度をより向上させることができる。

[0098] 上述した第２の着色感放射線性組成物、及び、第３の着色感放射線性組成物としては、着色感放射線性組成物中における染料の含有量を除き、第１の実施の形態における着色感放射線性組成物と同義であり、好ましい範囲も同様である。

第２の着色感放射線性組成物、及び、第３の着色感放射線性組成物中における染料の含有量は、着色感放射線性組成物の全固形分に対して、通常、５０質量％以上であり、６５質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましい。また、本発明の着色感放射線性組成物中における染料の含有量の上限は、特に限定されないが、９５質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましい。

[0099] 第２の着色画素及び第３の着色画素の一方が赤色透過部であり、他方が青色透過部であることが好ましい。

赤色透過部を形成するための着色組成物に含有される着色剤としては、上述した第１の実施の形態の有機溶剤に可溶な染料を用いることができる。また、赤色透過部を形成するための着色組成物に含有される着色剤としては、前記有機溶剤に可溶な染料とともに顔料を併用してもよい。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、及び、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から選択される１種以上を用いることができる。

青色透過部を形成するための着色組成物に含有される着色剤としては、上述した第１の実施の形態の有機溶剤に可溶な染料を用いることができる。また、青色透過部を形成するための着色組成物に含有される着色剤としては、前記有機溶剤に可溶な染料とともに顔料を併用してもよい。顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　１，１９，２３，２７，３２，３７，４２、及び、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１，２，１５，１５：１，１５：２，１５：３，１５：４，１５：６，１６，２２，６０，６４，６６，７９，８０から選択される１種以上を用いることができる。

＜固体撮像素子＞

本発明における固体撮像素子は、本発明のカラーフィルタの製造方法で得られたカラーフィルタを備える。本発明における固体撮像素子の構成としては、本発明における固体撮像素子用カラーフィルタが備えられた構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0100] 支持体上に、固体撮像素子（ＣＣＤイメージセンサー、ＣＭＯＳイメージセンサー、等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオード及びポリシリコン等からなる転送電極を有し、前記フォトダイオード及び前記転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜

を有し、遮光膜上に遮光膜全面及びフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、前記デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

更に、前記デバイス保護層上であってカラーフィルタの下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。

[0101] ＜画像表示装置＞

本発明におけるカラーフィルタは、前記固体撮像素子のみならず、液晶表示装置や有機ＥＬ表示装置などの、画像表示装置に用いることができ、特に液晶表示装置の用途に好適である。

液晶表示装置に用いた場合、分光特性及び耐熱性に優れた金属錯体色素を着色剤として含有しながらも、比抵抗の低下に伴う液晶分子の配向不良が少なく、表示画像の色合いが良好で表示特性に優れる。

このため、本発明のカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、表示画像の色合いが良好で表示特性に優れた高画質画像を表示することができる。

表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０３６４を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

実施例

[0102] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその趣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、「％」及び「部」は質量基準である。

[0103] （染料ａ・ｂ・ｃの合成）

（合成例１）

特開２０１２－１５８７３９号公報の段落０４１３～０４２３に記載の方法により染料ａ（色素単量体Ｍ１）を得た。

[0104] （合成例２）

染料ａを５０ｇ、メタクリル酸３．６７ｇ、ドデカンチオール１．０５ｇ

、重合開始剤（Ｖ－６０１、和光純薬製）４．７８ｇ、シクロヘキサノン５０ｇの混合溶液を調製した。別途、反応容器に染料ａを５０ｇ、メタクリル酸３．６７ｇ、ドデカンチオール１．０５ｇ、シクロヘキサノン５０ｇを入れ、窒素フローをし、８０℃に保ち撹拌させた。そこに調製した混合溶液を１時間かけて滴下し、３時間撹拌した後、反応を停止した。室温まで冷却後、アセトニトリル６２００ｍＬに、得られた反応溶液とメタノール１０３８ｍＬを混合した溶液を２０分かけて滴下し、１０分撹拌した。得られた析出物をろ過し、次いで乾燥し、色素多量体である染料ｂを７０ｇ得た。ＧＰＣ測定より確認した染料ｂの重量平均分子量（Ｍｗ）は、６，０００であり、重量平均分子量／数平均分子量（Ｍｗ／Ｍｎ）の比は２．０であった。また、０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、酸価は８２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

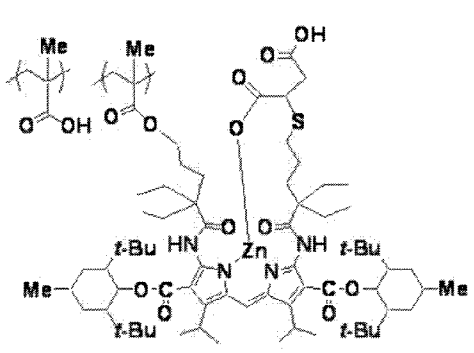
[0105] （合成例３）

染料ｂを１５ｇ、メタクリル酸グリシジル２．０８ｇ、テトラブチルアンモニウムブロミド０．３８ｇ、ｐ－メトキシフェノール０．０１７ｇを、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート９６．８ｇに加え１００℃、８時間加熱撹拌した。得られた染料溶液をアセトニトリル１８０ｇとイオン交換水９００ｇの混合溶液に滴下し、ろ過、乾燥させ、色素多量体である染料ｃを１５ｇ得た。ＧＰＣ測定より確認した染料ｃの重量平均分子量（Ｍｗ）は、９，０００であり、重量平均分子量／数平均分子量（Ｍｗ／Ｍｎ）の比は２．２であった。また、０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、酸価は２８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

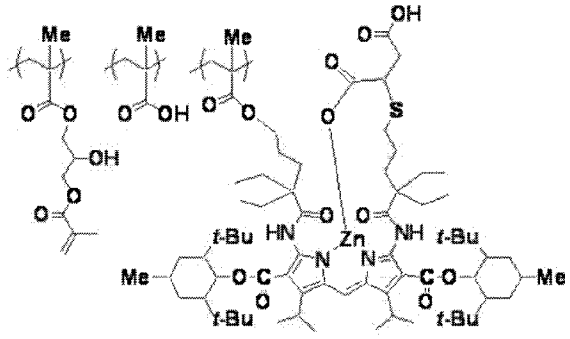
[0106] 以下、染料ａの構造（色素単量体Ｍ１）、染料ｂの構造（式（１０１））、染料ｃの構造（式（１０２））を示す。

[0107]

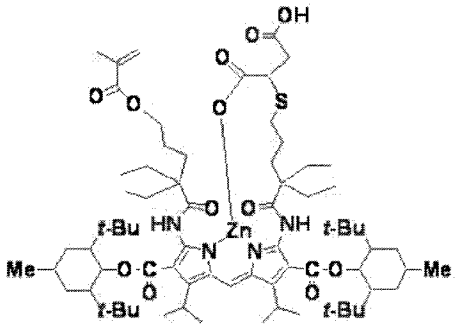
[化8]



(101)



(102)



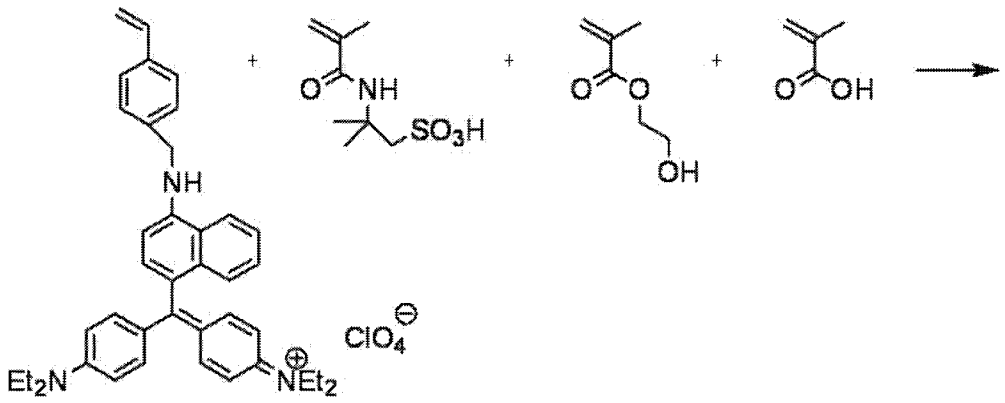
色素単量体Ｍ１

[0108] （染料ｄ・ｅの合成）

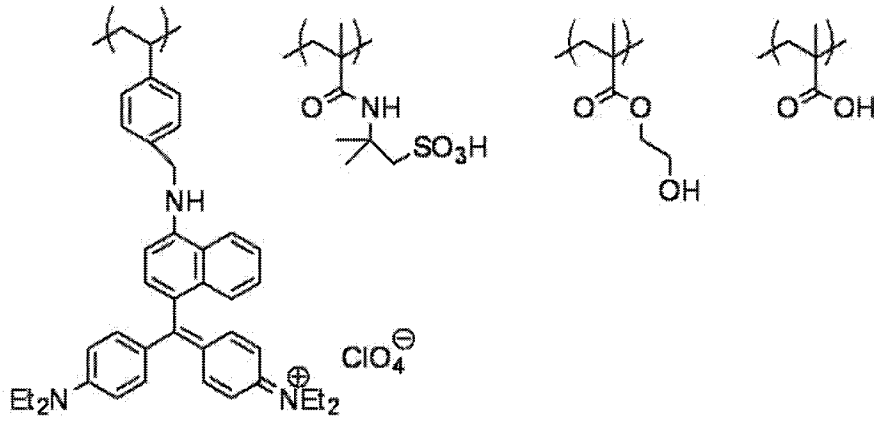
色素としてトリフェニルメタン色素である色素単量体Ｍ２を用い、下記式（１０３）で示される構造の色素多量体である染料ｅを合成した。以下、詳細な操作を説明する。

[0109]

[化9]



色素単量体Ｍ２



式（１０３）

[0110] （合成例４）

特開２０００－１６２４２９号公報に記載の方法により染料ｄ（色素単量体Ｍ２）を合成した。

[0111] 色素単量体Ｍ２（１５ｇ）、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（６．５ｇ）、ヒドロキシエチルメタクリレート（２３ｇ）、メタクリル酸（５．５ｇ）、２８質量％アンモニア水（２ｇ）、及びアゾビスイソブチロニトリル（５ｇ）をＮ－エチルピロリドン（７０ｇ）に加え、室温で３０分撹拌し溶解させた（滴下用重合溶液）。

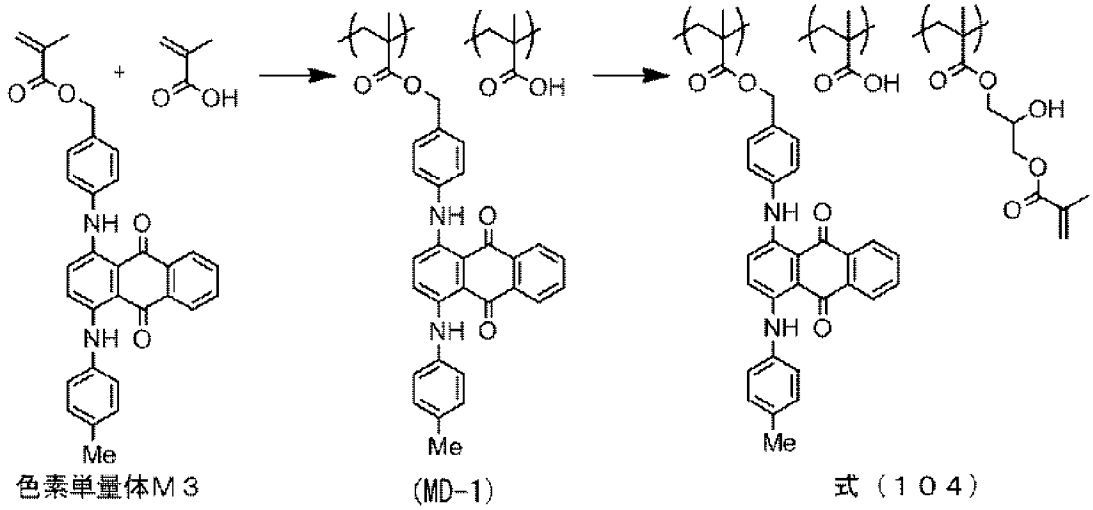
[0112] 別途、色素単量体Ｍ２（１５ｇ）、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（６．５ｇ）、ヒドロキシエチルメタクリレート（２３ｇ）、メタクリル酸（５．５ｇ）、２８質量％アンモニア水（２ｇ）をＮ－エチ

ルピロリドン（７０ｇ）に溶解させ、９５℃で攪拌した。そこに調製した滴下用重合溶液を３時間かけて滴下し、１時間攪拌した後、アゾイソブチロニトリル（２．５ｇ）を添加、さらに２時間反応させ停止した。室温まで冷却後、溶媒を留去し、得られた共重合体（染料ｅ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２８０００、０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、酸価は１９０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0113] （染料ｉの合成）

色素としてアントラキノン色素である色素単量体Ｍ３を用い、以下のようにして式（１０４）で示される構造の染料ｉを合成した。

[0114] [化10]



[0115] 反応容器に、色素単量体Ｍ３（８．２１ｇ）、メタクリル酸（１．０８ｇ）、ドデシルメルカプタン（０．２０ｇ）、プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセテート（ＰＧＭＥＡ）（２３．３ｇ）を添加し、窒素雰囲気下で８０℃に加熱した。この溶液に、色素単量体Ｍ３（８．２１ｇ）、メタクリル酸（１．０８ｇ）、ドデシルメルカプタン（０．２５ｇ）、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル（０．４６ｇ）、ＰＧＭＥＡ（２３．３ｇ）の混合溶液（本混合溶液の濁度は室温において８ｐｐｍであった）を２時間かけて滴下した。その後３時間攪拌した後、９０℃に昇温し、２時間加熱攪拌した後、放冷して（ＭＤ－１）のＰＧＭＥＡ溶液を得た。次に

、メタクリル酸グリシジル（１．４２ｇ）、テトラブチルアンモニウムブロミド（８０ｍｇ）、ｐ－メトキシフェノール（２０ｍｇ）を添加し、空気雰囲気下で１００℃で１５時間加熱し、メタクリル酸グリシジルが消失するのを確認した。冷却後、メタノール／イオン交換水＝１００ｍＬ／１０ｍＬの混合溶媒に滴下して再沈し、色素多量体１３を１７．６ｇ得た。ＧＰＣ測定より、重量平均分子量（Ｍｗ）は９，０００、重量平均分子量／数平均分子量（Ｍｗ／Ｍｎ）の比は１．９であった。また、０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、酸価は４２ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ＮＭＲ測定により色素多量体が含有する重合性基量が、色素多量体１３（１ｇ）に対し２２ｍｇ／ｇであった。

[0116] （染料ｊ～ｕの合成）

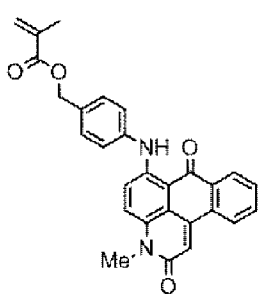
色素単量体の種類を下記表１に示すようにしたこと以外は、染料ｉの合成と同様にして、染料ｊ～染料ｕを合成した。

下記表１において、色素単量体Ｍ４～Ｍ１５、及び、式（１０５）～式（１１６）は以下の通りである。

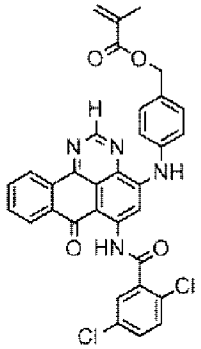
ここで、色素単量体Ｍ４及び色素単量体Ｍ５はアントラキノン色素であり、色素単量体Ｍ６はスクアリリウム色素であり、色素単量体Ｍ７はシアニン色素であり、色素単量体Ｍ８、Ｍ１７はフタロシアニン色素であり、色素単量体Ｍ９はサブフタロシアニン色素であり、色素単量体Ｍ１０はキノフタロン色素であり、色素単量体Ｍ１１はキサンテン色素であり、色素単量体Ｍ１２～色素単量体Ｍ１５はアゾ色素である。

[0117]

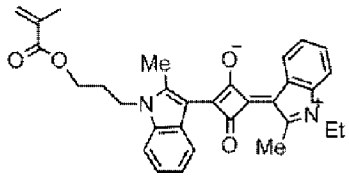
[化11]



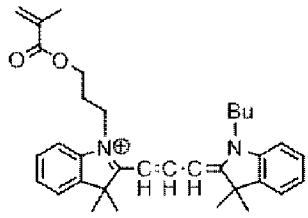
M4



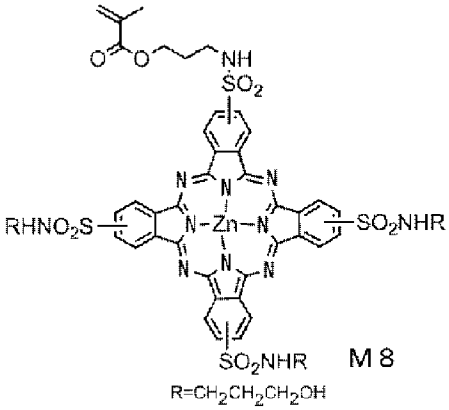
M5



M6

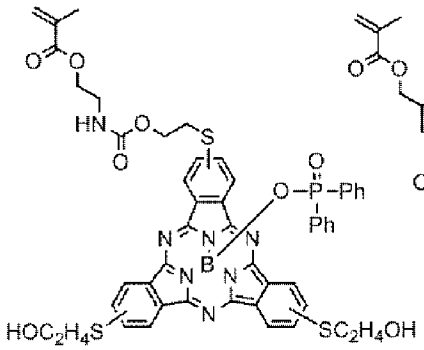


M7

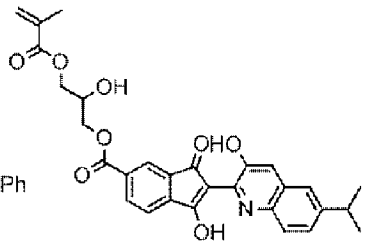


M8

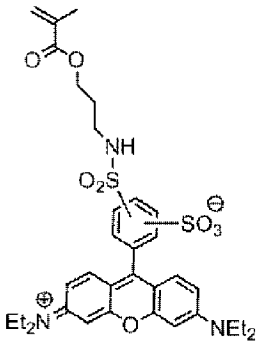
R=$CH_2CH_2CH_2OH$



M9



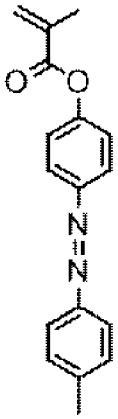
M10



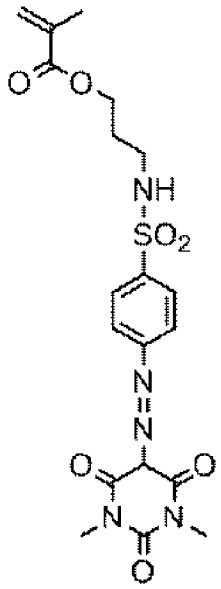
M11

[0118]

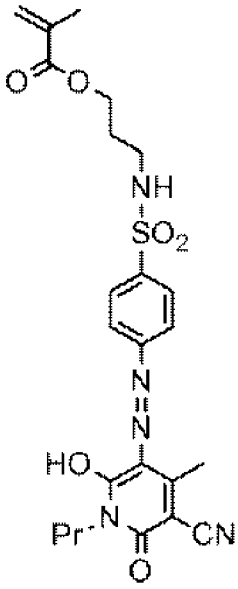
[化12]



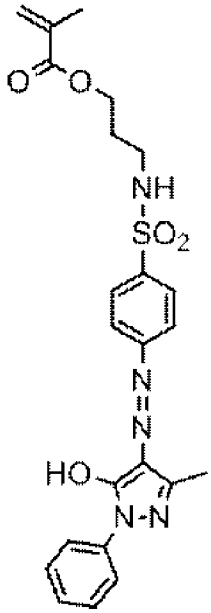
M12



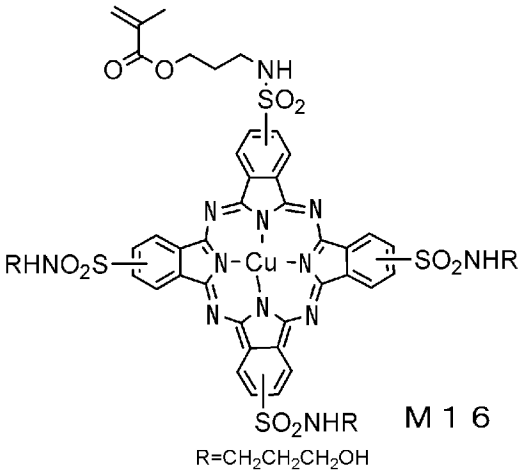
M13



M14



M15

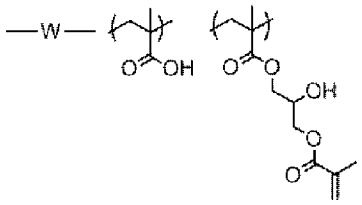


M16

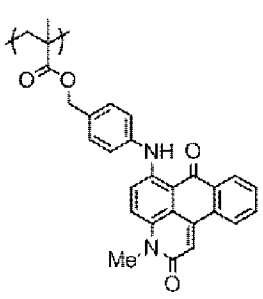
R=$CH_2CH_2CH_2OH$

[0119]

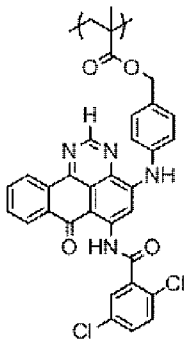
[化13]



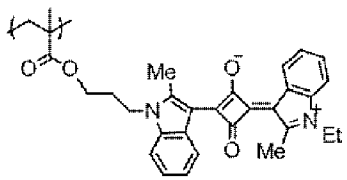
—W— =



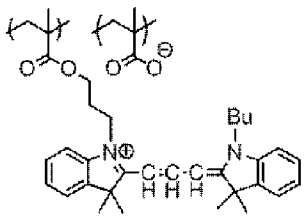
式（１０５）



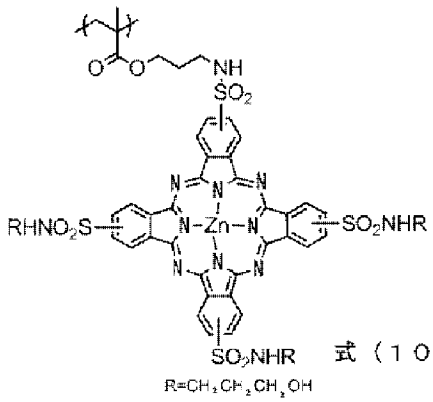
式（１０６）



式（１０７）

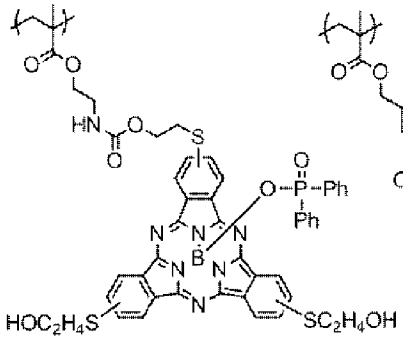


式（１０８）

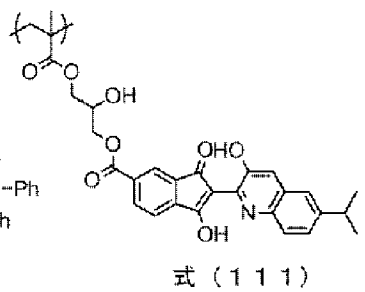


式（１０９）

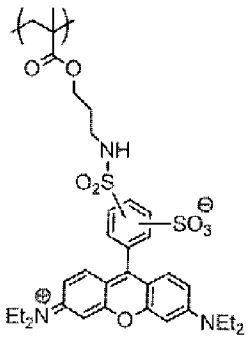
R=CH$_2$CH$_2$CH$_2$OH



式（１１０）



式（１１１）

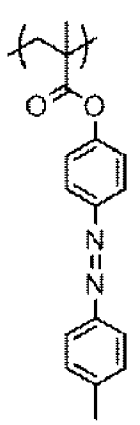


式（１１２）

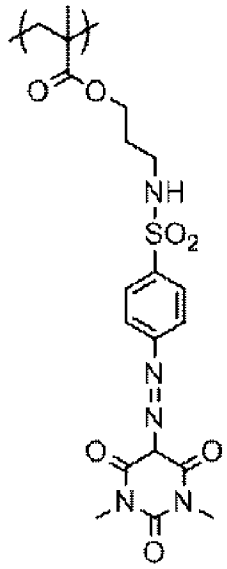
[0120]

[化14]

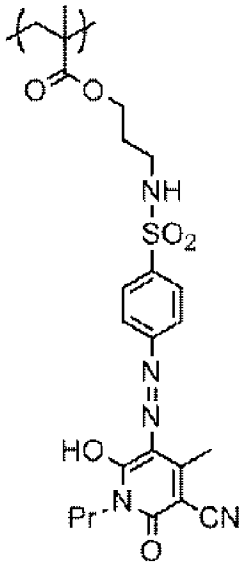
—W— =



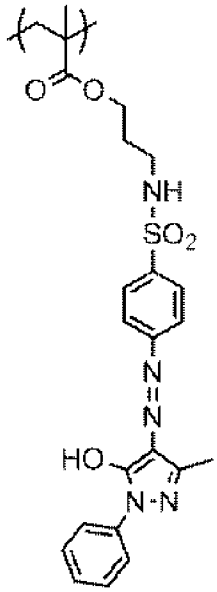
式（１１３）



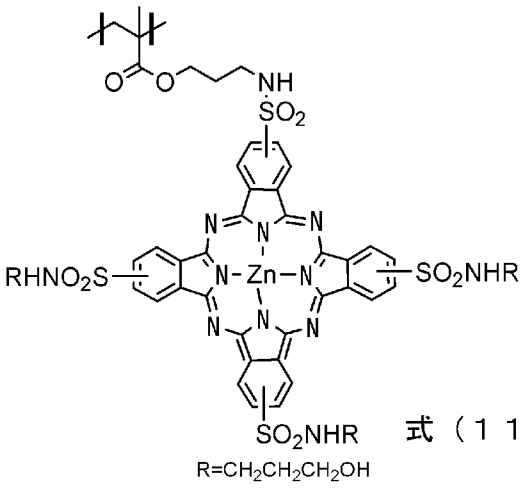
式（１１４）



式（１１５）



式（１１６）



式（１１７）

R=$CH_2CH_2CH_2OH$

[0121] 下記表１には、色素多量体である染料ｃ～染料ｕに含まれる、色素構造を形成しうる色素単量体の種類（Ｍ１～Ｍ１５）、色素多量体の構造（式（１０１）～式（１１７））及び得られた色素多量体の酸価、重量平均分子量（Ｍｗ）を記載する。

[0122]

[表1]

色素	構造	色素単量体	色素に由来する部分構造	酸価（mgKOH/g）	Mw
染料b	式（101）	M1	ピロメテン	82	6000
染料c	式（102）	M1	ピロメテン	28	9000
染料e	式（103）	M2	トリアリールメタン	190	28000
染料i	式（104）	M3	アントラキノン	42	9000
染料j	式（105）	M4	アントラキノン	35	7500
染料k	式（106）	M5	アントラキノン	48	7200
染料l	式（107）	M6	スクアリリウム	32	8500
染料m	式（108）	M7	シアニン	38	8200
染料n	式（109）	M8	フタロシアニン	41	10000
染料o	式（110）	M9	サブフタロシアニン	53	5300
染料p	式（111）	M10	キノフタロン	51	6800
染料q	式（112）	M11	キサンテン	35	7200
染料r	式（113）	M12	アゾ	41	8900
染料s	式（114）	M13	アゾ	36	7700
染料t	式（115）	M14	アゾ	45	7500
染料u	式（116）	M15	アゾ	50	5500
染料v	式（117）	M16	フタロシアニン	48	8000

[0123] [第１の実施例]

１）下塗り液の調製

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート　…１９．２０部
（ＰＧＭＥＡ）

・乳酸エチル　…３６．６７部

・樹脂　…３０．５１部

〔メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸／メタクリル酸－２－ヒドロキシエチル共重合体（モル比＝６０：２２：１８）の４０％ＰＧＭＥＡ溶液〕

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート　…１２．２０部
（光重合性化合物）

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　…０．００６１部

・フッ素系界面活性剤　…０．８３部
（Ｆ－４７５、大日本インキ化学工業（株）製）

・光重合開始剤　…０．５８６部
（ＴＡＺ－１０７（トリハロメチルトリアジン系の光重合開始剤）、みどり化学社製）

を混合して溶解し、レジスト液を調製した。

[0124] ２）下塗り層付シリコンウエハー基板（支持体）の作製

８インチのシリコンウエハーをオーブン中で２００℃のもと３０分間加熱処理した。次いで、このシリコンウエハー上に上記レジスト液を乾燥膜厚０．５μｍになるように塗布し、さらに２２０℃のオーブン中で１時間加熱乾燥させて下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハー基板を得た。

[0125] ３）着色感放射線性組成物の調製

下記組成の化合物を混合して溶解し、着色感放射線性組成物を調製した。なお、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートは事前にカラム精製したものを使用した。

[0126] 着色感放射線性組成物の調製

下記組成に示す化合物を混合して溶解し、本発明に用いられる着色感放射線性組成物を調製した。

〔着色硬化性組成物の組成〕

・シクロヘキサノン … ８８ 部

・有機溶剤に可溶な染料

染料（Ｘ） … ｘ 部

染料（Ｙ） … ｙ 部

・重合禁止剤：ｐ － メトキシフェノール …０．０１部

・光硬化性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … １．４ 部

・光重合開始剤：ＩＲＧＡＣＵＲＥ ＯＸＥ ０２（チバ・スペシャルティ

・ケミカルズ社製） … ０．８ 部

[0127] ４）着色感放射線性組成物の塗布、露光、現像、未露光部現像性及びパターン矩形性の評価

前記２）で得られた下塗り層付シリコンウエハー基板の下塗り層上に、前記３）で得られた組成物を塗布し、光硬化性の塗布膜を形成した。この塗布膜の乾燥膜厚が０．４μｍになるように、１００℃のホットプレートを用い

て１２０秒間加熱処理（プリベーク）を行った。

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０．９μｍ四方のアイランドパターンマスクを通して５０～２５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲で露光量を５０ｍＪ／ｃｍ^{2}ずつ変化させて照射した。その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハー基板をスピン・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、下記表中記載の溶剤を用いて２３℃で３０秒間パドル現像を行ない、シリコンウエハー基板に着色パターンを形成した。

[0128] 未露光部現像性、パターン矩形性の評価は、現像後のパターンをＳＥＭを用いて２５，０００倍で観察し、下記評価基準によって評価した。

－未露光部現像性の評価基準－

Ａ：未露光部が完全に除去できている。

Ｂ：未露光部に残渣はほとんど見られない。

Ｃ：やや残渣あるものの許容範囲内である。

Ｄ：残渣が多く許容できない。

[0129] －パターン矩形性の評価基準－

Ａ：０．９μｍ四方のアイランドパターンが矩形に形成できている。

Ｂ：０．９μｍ四方のアイランドパターンは若干丸みを帯びている。

Ｃ：０．９μｍ四方のアイランドパターンは丸みを帯びているものの許容範囲内である。

Ｄ：０．９μｍ四方のアイランドパターンが丸く許容できない。

[0130] ５）着色感放射線性組成物の塗布、露光、色抜け耐性の評価

上記３）で得られた着色感放射線性組成物を、上記２）で得た下塗り層付ガラス基板の下塗り層の上に膜厚が０．４μｍになるようにスピンコーターを用いて塗布し、１００℃ で１２０秒間プリベークした。

次いで、露光装置を使用して塗布膜に３６５ｎｍの波長で２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量で照射したものをサンプルとした。

[0131] 各実施例及び比較例で得られた塗膜について、以下のようにして色抜け耐性の評価を行った。

ポストベーク後の各塗膜の分光を測定した（分光Ａ）。次に、この塗膜をシクロヘキサンに１分浸漬し、再び分光を測定した（分光Ｂ）。得られた分光Ａ及びＢから染料残存率（％；Ｂ／Ａ×１００） を算出し評価した。この値が１００％に近いほど耐性に優れていることを示す。下記表に結果を示す。

下記表において、混合溶剤Ａは、ヘプタン／ジイソプロピルケトン＝５０重量％／５０重量％を示す。また、混合溶剤Ｂは、γ-ブチロラクトン（γBL）／水＝７５重量％／２５重量％を示す。また、混合溶剤Ｃは、メタノール／水＝７５重量％／２５重量％を示す。また、比較例１、２の顔料分散液の添加量は、顔料固形分として９．８部となるよう調整した。また、ＣＶ－２０００は、水系アルカリ現像液（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を示す。

[0132]

[表2]

	染料X（x 部）	染料Y（y 部）	組成物中の全固形分中の染料濃度（質量%）	現像溶剤（SP値）	未露光部現像性	パターン矩形性	色抜け耐性
実施例1	M1（3.3）	M16（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例2	M2（3.3）	M16（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例3	M5（3.3）	M16（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例4	M7（3.3）	M16（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例5	M10（3.3）	M16（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例6	M1（3.3）	M5（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例7	M1（3.3）	M7（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例8	M8（4.9）	M9（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例9	M8（4.9）	M13（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例10	M8（4.9）	M14（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例11	M8（4.9）	M15（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例12	M3（5.0）	M11（4.8）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例13	M4（5.0）	M12（4.8）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	88%
実施例14	染料b（3.3）	染料v（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	93%
実施例15	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例16	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	混合溶剤A（15.6）	B	B	99%
実施例17	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	ジイソブロピルケトン（16.0）	A	B	99%
実施例18	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	メチルヘキシルケトン（17.0）	A	B	96%
実施例19	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	MAK（17.4）	A	B	95%
実施例20	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	酢酸エチル（18.6）	A	B	93%
実施例21	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	MEK（19.0）	A	B	88%
実施例22	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	γBL（25.8）	A	B	93%
実施例23	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	メタノール（29.7）	A	B	95%
実施例24	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	混合溶剤B（31.3）	A	B	99%
実施例25	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	混合溶剤C（34.3）	B	B	99%
実施例26	染料e（3.3）	染料v（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例27	染料k（3.3）	染料m（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例28	染料k（3.3）	染料l（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例29	染料n（4.9）	染料o（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例30	染料n（4.9）	染料s（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例31	染料n（4.9）	染料t（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例32	染料n（4.9）	染料u（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例33	染料i（5.0）	染料q（4.8）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
実施例34	染料j（5.0）	染料r（4.8）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	B	95%
比較例1	顔料分散液R1 顔料分9.8	--	0	酢酸ブチル（17.4）	D	D	99%
比較例2	顔料分散液B1 顔料分9.8	--	0	酢酸ブチル（17.4）	D	D	99%
比較例3	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	CV-2000の60%希釈液	D	D	99%

[0133] 上記表から明らかなように、本発明によれば、有機溶剤に可溶な染料、重

合性化合物及び光重合開始剤を含有し、着色感放射線性組成物の全固形分中、染料を６５質量％以上含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成し、着色層を、マスクを介してパターン状に露光し、露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより、得られたカラーフィルタのパターン矩形性（パターン形状）が良好であることがわかった。また、得られたカラーフィルタの未露光部の現像性も良好であり、色抜け耐性も良好であることがわかった。

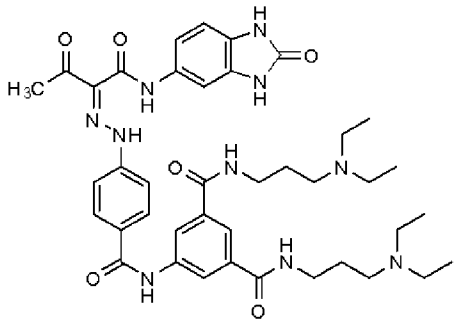
[0134] [第２の実施例]

＜ドライエッチング＞

－Ｇｒｅｅｎ顔料分散液の調製－

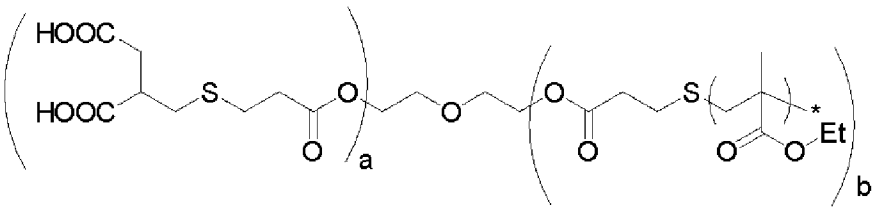
顔料として、フタロシアニン顔料であるＰｉｇｍｅｎｔ　Ｇｒｅｅｎ３６（８．６部）と、Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ１８５顔料（５．７部）と、顔料誘導体としての誘導体Ａ（下記化合物）（１．４部）と、分散樹脂としての分散剤Ａ（下記化合物）（４．３部）と、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ、８０部）とからなる混合液を、ビーズミルにより１５時間混合・分散して、Ｇｒｅｅｎ顔料分散液を調製した。

[化15]



誘導体A

[化16]



分散剤A

(1) a=2.0, b=4.0: 酸価=10mgKOH/g, Mw=20000
(2) a=3.5, b=2.5: 酸価=30mgKOH/g, Mw=20000
(3) a=5.5, b=0.5: 酸価=60mgKOH/g, Mw=20000
(4) a=5.5, b=0.5: 酸価=90mgKOH/g, Mw=10000
(5) a=5.5, b=0.5: 酸価=100mgKOH/g, Mw=8000

[0135] ＜Ｇｒｅｅｎ顔料含有組成物（塗布液）の調製＞

上記のＧｒｅｅｎ顔料分散液を用い、下記組成となるように混合、撹拌して着色感放射線性組成物を調製した。

＜組成＞

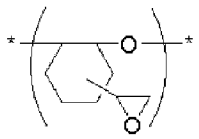
・顔料分散液　：前記Ｇｒｅｅｎ顔料分散液　８５．０部

・硬化性化合物：添加剤Ａ（下記化合物）　３．２４部

・溶剤　：ＰＧＭＥＡ　８．７６部

・界面活性剤　：Ｆ－７８１（ＤＩＣ（株）製）（高分子型界面活性剤：質量平均分子量３００００，固形分酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ）のＰＧＭＥＡ０．２％溶液）　３．０部

[0136] [化17]



添加剤A　Mw=2230

[0137] Ｇｒｅｅｎ以外の着色感放射線性組成物の調製

下記組成に示す化合物を混合して溶解し、本発明に用いられる着色感放射線性組成物を調製した。

〔着色感放射線性組成物の組成〕

・シクロヘキサノン　…　８８部

・有機溶剤に可溶な染料

例示化合物（Ｘ） … ｘ部

例示化合物（Ｙ） … ｙ部

・重合禁止剤：ｐ－メトキシフェノール … ０．０１部

・光硬化性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート … １．４部

・光重合開始剤：ＩＲＧＡＣＵＲＥ ＯＸＥ ０２（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製） … ０．８ 部

[0138] （比較例：Ｒｅｄ顔料分散液Ｒ１の調製）

顔料としてＰｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ２５４ ８．３部、及びＰｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ１３９ ３．７部と、顔料分散剤としてＢＹＫ－１６１（ＢＹＫ社製）４．８部と、ＰＧＭＥＡ ８３．２部とからなる混合液を、ビーズミルにより１５時間混合・分散して、Ｒｅｄ顔料分散液Ｒ１を調製した。

[0139] （比較例：Ｂｌｕｅ顔料分散液Ｂ１の調製）

顔料としてＰｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ１５：６ ９．５部、及びＰｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ２３ ２．４部と、顔料分散剤としてＢＹＫ－１６１（ＢＹＫ社製）５．６部と、ＰＧＭＥＡ ８２．５部とからなる混合液を、ビーズミルにより１５時間混合・分散して、Ｂｌｕｅ顔料分散液Ｂ１を調製した。

[0140] ＜ドライエッチングによる緑色パターン（緑色画素）形成工程＞

（緑色層の形成）

ガラスウエハ上にスピンコータにて、実施例又は比較例の緑色フィルタ形成用着色組成物を膜厚０．４０μｍの塗布膜となるように塗布した後、１００℃１８０秒間ホットプレートで乾燥し、乾燥した後、さらに、２００℃のホットプレートを用いて４８０秒間加熱処理（ポストベーク）を行うことで、緑色層を形成した。この緑色層の膜厚は０．３６μｍであった。

[0141] （マスク用レジストの塗布）

次いで、緑色層の上に、ポジ型フォトレジスト「ＦＨｉ６２２ＢＣ」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を塗布し、プリベークを実施し、膜厚０．８μｍのフォトレジスト層を形成した。

[0142] （マスク用レジストのパターン露光と現像）

続いて、フォトレジスト層を、ｉ線ステッパー（キャノン（株）製）を用い、３５０ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量でパターン露光し、フォトレジスト層の温度又は雰囲気温度が９０℃となる温度で１分間、加熱処理を行なった。その後、現像液「ＦＨＤ－５」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）で１分間の現像処理を行ない、さらに１１０℃で１分間のポストベーク処理を実施して、レジストパターンを形成した。このレジストパターンは、エッチング変換差（エッチングによるパターン幅の縮小）を考慮して、一辺０．９０μｍで形成された正方形状のレジスト膜が市松状に配列されてなるパターンである。

[0143] （ドライエッチング）

次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、緑色層のドライエッチングを以下の手順で行った。

ドライエッチング装置（日立ハイテクノロジーズ社製、Ｕ－６２１）にて、ＲＦパワー：８００Ｗ、アンテナバイアス：４００Ｗ、ウエハバイアス：２００Ｗ、チャンバーの内部圧力：４．０Ｐａ、基板温度：５０℃、混合ガスのガス種及び流量をCF_4：８０ｍＬ／ｍｉｎ．、O_2：４０ｍＬ／ｍｉｎ．、Ａｒ：８００ｍＬ／ｍｉｎ．として、８０秒の第１段階のエッチング処理を実施した。

このエッチング条件での緑色層の削れ量３５６ｎｍ（８９％のエッチング量）となり、約４４ｎｍの残膜がある状態になった。

[0144] 次いで、同一のエッチングチャンバーにて、ＲＦパワー：６００Ｗ、アンテナバイアス：１００Ｗ、ウエハバイアス：２５０Ｗ、チャンバーの内部圧力：２．０Ｐａ、基板温度：５０℃、混合ガスのガス種及び流量をN_2：５００ｍＬ／ｍｉｎ．、O_2：５０ｍＬ／ｍｉｎ．、Ａｒ：５００ｍＬ／ｍｉｎ．

とし（N_2／O_2／Ａｒ＝１０／１／１０）、エッチングトータルでのオーバーエッチング率を２０％として、第２段階エッチング処理、オーバーエッチング処理を実施した。

[0145] 第２段階のエッチング条件での緑色層のエッチングレートは６００ｎｍ／ｍｉｎ以上であって、緑色層の残膜をエッチングするのに約１０秒の時間を要した。第１段階のエッチング時間の８０秒と第２段階のエッチング時間１０秒を加算したものをエッチング時間と算出した。その結果、エッチング時間：８０＋１０＝９０秒、オーバーエッチング時間：９０×０．２＝１８秒になり、全エッチング時間は９０＋１８＝１０８秒に設定した。

[0146] 上記条件でドライエッチングを行った後、フォトレジスト剥離液「ＭＳ２３０Ｃ」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を使用して１２０秒間、剥離処理を実施してレジストパターンを除去し、さらに純水による洗浄、スピン乾燥を実施した。その後、１００℃で２分間の脱水ベーク処理を行った。以上により、一辺０．９μｍの正方形状の緑色画素が市松状に配列されてなる緑色パターンを得た。

[0147] 上記＜ドライエッチングによる緑色パターン（緑色画素）形成工程＞において、各実施例の緑色フィルタ形成用着色組成物を用いることにより作成した、一辺０．９μｍの正方形状の緑色画素が市松状に配列されてなる緑色パターンをそれぞれ準備し、この緑色パターンの各除去部の内部に赤色フィルタ形成用着色感放射線性組成物が埋設されるように、かつ、乾燥及びポストベーク後の厚みが０．３６μｍになるように、赤色フィルタ形成用着色感放射線性組成物を上記緑色パターン上に塗布し、緑色層上に赤色感放射線性層が形成されてなる積層カラーフィルタを得た（図７の状態に相当）。

[0148] このようにして得た積層カラーフィルタの赤色感放射線性層に対して、ｉ線ステッパー（キャノン（株）製）を用い、３５０ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量でパターン露光した。ここで、露光領域は、上記緑色パターンの市松模様において偶数列に位置する除去部に対応する領域（上記した、第２の着色感放射線性層２１の、第１の着色層１１に設けられた第１の除去部群１２１に対応す

る位置２１Ａ（図７参照）に相当）である。

[0149] 次いで、露光後の積層カラーフィルタをスピン・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、下記表中に記載の溶剤を含む現像液を用いて２３℃で６０秒間パドル現像を行った。その後、カラーフィルタを真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該カラーフィルタを回転数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い、その後スプレー乾燥した。

以上により、積層カラーフィルタにおける赤色感放射線性層と、上記緑色パターンの市松模様において奇数列に位置する除去部の内部に設けられた赤色画素とが除去されてなるカラーフィルタ前駆体（図８の状態に相当）を得た。

[0150] 次に、カラーフィルタ前駆体の緑色パターンの各除去部の内部に青色フィルタ形成用着色感放射線性組成物が埋設されるように、かつ、乾燥及びポストベーク後の厚みが０．４０μｍになるように、青色フィルタ形成用着色感放射線性組成物を上記カラーフィルタ前駆体上に塗布し、緑色層上に青色感放射線性層が形成されてなる積層カラーフィルタ（図９の状態に相当）を得た。

このようにして得た積層カラーフィルタの青色感放射線性層に対して、ｉ線ステッパー（キャノン（株）製）を用い、３５０ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量でパターン露光した。ここで、露光領域は、上記緑色パターンの市松模様において奇数列に位置する除去部に対応する領域（上記した第３の着色感放射線性層３１の、第１の着色層１１に設けられた第２の除去部群１２２に対応する位置３１Ａ（図９参照）に相当）である。

[0151] 次いで、露光後の積層カラーフィルタをスピン・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、下記表中に記載の溶剤を含む現像液を用いて２３℃で６０秒間パドル現像を行った。その後、カラーフィルタを真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固

定し、回転装置によって該カラーフィルタを回転数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い、その後スプレー乾燥した。

以上により、積層カラーフィルタにおける青色感放射線性層が除去されてなるカラーフィルタ（図１０の状態に相当）を得た。

[0152] 未露光部現像性、パターン矩形性の評価は、現像後のパターンをＳＥＭを用いて２５，０００倍で観察し、下記評価基準によって評価した。

また、着色感放射線性組成物の色抜け耐性の評価については、上述した第１の実施例の「５）着色感放射線性組成物の塗布、露光、色抜け耐性の評価」と同様にして行った。

結果を下記表に示す。

－未露光部現像性の評価基準－

Ａ：未露光部が完全に除去できている。

Ｂ：未露光部に残渣はほとんど見られない。

Ｃ：やや残渣あるものの許容範囲内である。

Ｄ：残渣が多く許容できない。

[0153] －パターン矩形性の評価基準－

Ａ： ０．９μｍ四方のアイランドパターンが矩形に形成できている。

Ｂ： ０．９μｍ四方のアイランドパターンはやや丸みを帯びているものの許容範囲内である。

Ｃ： ０．９μｍ四方のアイランドパターンが丸く許容できない。

[0154] 下記表において、混合溶剤Ａは、ヘプタン／ジイソプロピルケトン＝５０重量％／５０重量％を示す。また、混合溶剤Ｂは、γ-ブチロラクトン（γＢＬ）／水＝７５重量％／２５重量％を示す。また、混合溶剤Ｃは、メタノール／水＝７５重量％／２５重量％を示す。また、比較例１、２の顔料分散液の添加量は、顔料固形分として９．８部となるよう調整した。また、ＣＶ－２０００は、水系アルカリ現像液（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を示す。

[0155] [表3]

	染料X（x 部）	染料Y（y 部）	組成物中の全固形分中の染料濃度（質量%）	現像溶剤（SP値）	未露光部現像性	パターン矩形性	色抜け耐性
実施例35	M1（3.3）	M16（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	A	88%
実施例36	M8（4.9）	M9（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	A	88%
実施例37	M3（5.0）	M11（4.8）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	A	88%
実施例38	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	A	95%
実施例39	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	混合溶剤A（15.6）	B	A	99%
実施例40	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	ジイソプロピルケトン（16.0）	A	A	99%
実施例41	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	メチルヘキシルケトン（17.0）	A	A	96%
実施例42	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	MAK（17.4）	A	A	95%
実施例43	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	酢酸エチル（18.6）	A	A	93%
実施例44	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	MEK（19.0）	A	A	88%
実施例45	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	γBL（25.8）	A	A	93%
実施例46	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	メタノール（29.7）	A	A	95%
実施例47	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	混合溶剤B（31.3）	A	A	99%
実施例48	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	混合溶剤C（34.3）	B	A	99%
実施例49	染料n（4.9）	染料o（4.9）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	A	95%
実施例50	染料j（5.0）	染料r（4.8）	82	酢酸ブチル（17.4）	A	A	95%
比較例4	顔料分散液R1 顔料分9.8	--	0	酢酸ブチル（17.4）	D	現像不良	99%
比較例5	顔料分散液B1 顔料分9.8	--	0	酢酸ブチル（17.4）	D	現像不良	99%
比較例6	染料c（3.3）	染料v（6.5）	82	CV-2000の60%希釈液	D	現像不良	99%

[0156] 上記表から明らかなように、本発明によれば、着色組成物による第１の着色層に、着色パターンが形成されるようにドライエッチングによりパターニングし、また、パターニングがされた第１の着色層に、他の着色パターンが形成されるようにフォトリソグラフィーによりパターニングし、フォトリソグラフィーによりパターニングする工程において、有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成し、着色層を、マスクを介してパターン状に露光し、露光された

着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより、得られたカラーフィルタのパターン矩形性（パターン形状）が良好であることがわかった。また、得られたカラーフィルタの未露光部の現像性も良好であり、色抜け耐性も良好であることがわかった。

符号の説明

[0157] １０　固体撮像素子、１１　第１の着色層、１２　第１の着色パターン、１３，１００　カラーフィルタ、１４　平坦化膜、１５　マイクロレンズ、２０Ｇ　緑色画素（第１の色画素）、２０Ｒ　赤色画素（第２の色画素）、２０Ｂ　青色画素（第３の色画素）、２１　第２の着色感放射線性層、２１Ａ　第１の除去部群１２１に対応する位置、２２　第２の着色パターン、２２Ｒ　第２の除去部群１２２の各除去部の内部に設けられた複数の第２着色画素、３１　第３の着色感放射線性層、３１Ａ　第２の除去部群１２２に対応する位置、３２　第３の着色パターン、４１　Ｐウエル、４２　受光素子（フォトダイオード）、４３　不純物拡散層、４４　電極、４５　配線層、４６　ＢＰＳＧ膜、４７　絶縁膜、４８　Ｐ－ＳｉＮ膜、４９　平坦化膜層、５１　フォトレジスト層、５１Ａ　レジスト除去部群、５２　レジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）、１２０　除去部群、１２１　第１の除去部群、１２２　第２の除去部群

請求の範囲

[請求項1] （ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、

（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含み、

前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含む、カラーフィルタの製造方法。

[請求項2] 前記有機溶剤に可溶な染料が色素多量体である、請求項１に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項3] 前記有機溶剤を含む現像液が有機溶剤を９５質量％以上含む、請求項１又は２に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項4] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１８．９又は２３．１～４２．０である、請求項１～３のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項5] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１７．５又は３０．０～４２．０である、請求項１～４のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項6] 基板上に形成された複数の着色層を有するカラーフィルタの製造方法において、

着色組成物による第１の着色層を形成する工程と、

前記第１の着色層に、着色パターンが形成されるようにドライエッチングによりパターニングする工程と、

前記パターニングがされた第１の着色層に、他の着色パターンが形成されるようにフォトリソグラフィーによりパターニングする工程を有し、

前記フォトリソグラフィーによりパターニングする工程が、

（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有

する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、

（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含む、カラーフィルタの製造方法。

[請求項7] 前記着色感放射線性組成物は、前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含む、請求項６に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項8] 前記有機溶剤に可溶な染料が色素多量体である、請求項６又は７に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項9] 前記有機溶剤を含む現像液が有機溶剤を９５質量％以上含む、請求項６～８のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項10] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１８．９又は２３．１～４２．０である、請求項６～９のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項11] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１７．５又は３０．０～４２．０である、請求項６～１０のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項12] 前記第１の着色層が緑色透過層である、請求項６～１１のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法により得られるカラーフィルタ。

[請求項14] 請求項１３に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

補正された請求の範囲
[2014年9月4日(04.09.2014) 国際事務局受理]

[請求項1] （補正後）（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、

（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含み、

前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含み、

前記有機溶剤に可溶な染料が色素多量体である、カラーフィルタの製造方法。

[請求項2] （補正後）前記着色感放射線性組成物は、前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を７０質量％以上含む、請求項１に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項3] 前記有機溶剤を含む現像液が有機溶剤を９５質量％以上含む、請求項１又は２に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項4] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１８．９又は２３．１～４２．０である、請求項１～３のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項5] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１７．５又は３０．０～４２．０である、請求項１～４のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項6] （補正後）基板上に形成された複数の着色層を有するカラーフィルタの製造方法において、

着色組成物による第１の着色層を形成する工程と、

前記第１の着色層に、着色パターンが形成されるようにドライエッチングによりパターニングする工程と、

前記パターニングがされた第１の着色層に、他の着色パターンが形成

されるようにフォトリソグラフィーによりパターニングする工程を有し、

前記フォトリソグラフィーによりパターニングする工程が、

（ａ）有機溶剤に可溶な染料、重合性化合物及び光重合開始剤を含有する着色感放射線性組成物を用いて着色層を形成する工程、

（ｂ）前記着色層を、マスクを介してパターン状に露光する工程及び

（ｃ）前記露光された着色層を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含み、

前記有機溶剤に可溶な染料が色素多量体である、カラーフィルタの製造方法。

[請求項7] 前記着色感放射線性組成物は、前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を６５質量％以上含む、請求項６に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項8] （補正後）前記着色感放射線性組成物は、前記着色感放射線性組成物の全固形分中、前記有機溶剤に可溶な染料を７０質量％以上含む、請求項６に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項9] 前記有機溶剤を含む現像液が有機溶剤を９５質量％以上含む、請求項６～８のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項10] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１８．９又は２３．１～４２．０である、請求項６～９のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

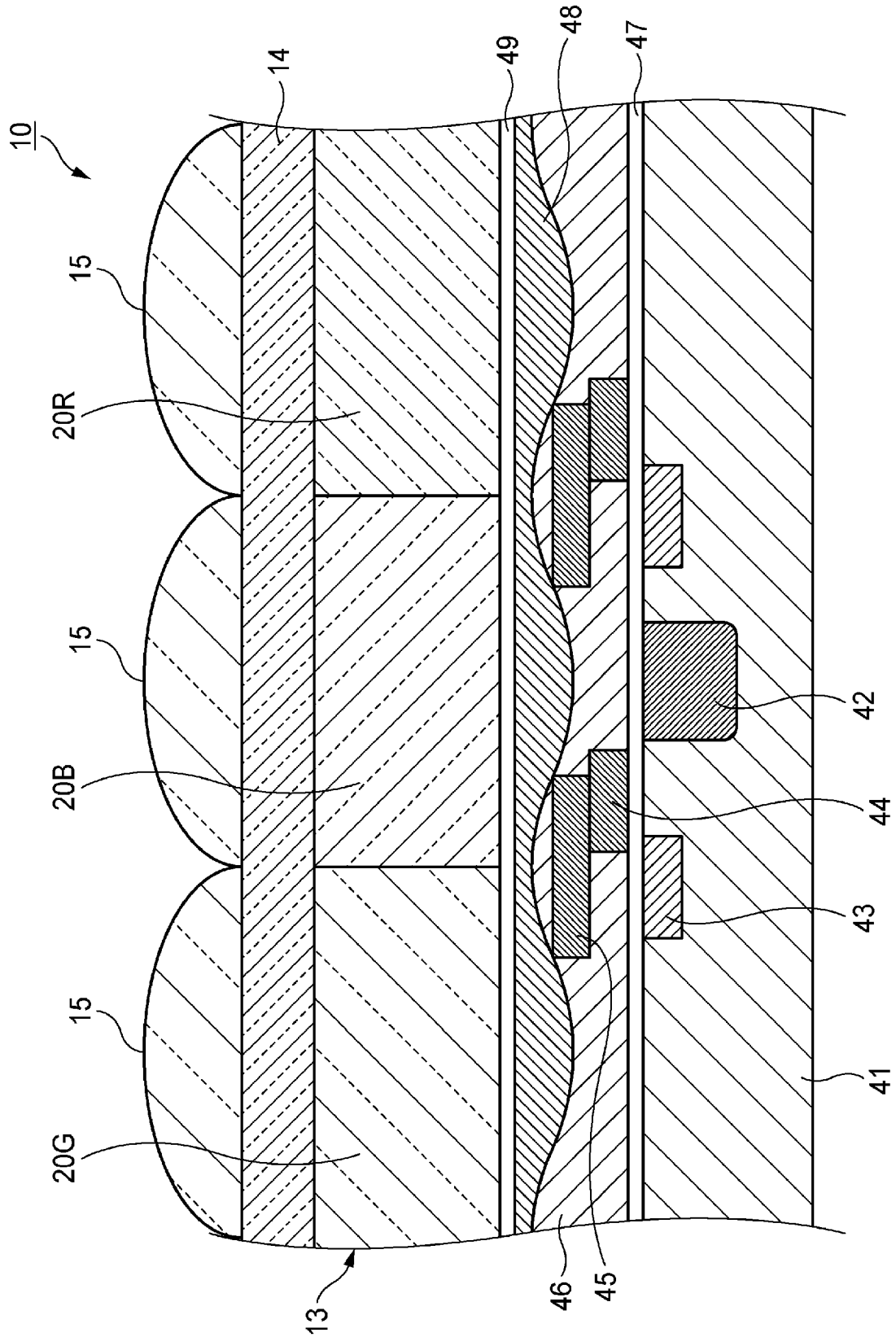
[請求項11] 前記有機溶剤を含む現像液のＳＰ値が１５．１～１７．５又は３０．０～４２．０である、請求項６～１０のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項12] 前記第１の着色層が緑色透過層である、請求項６～１１のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法。

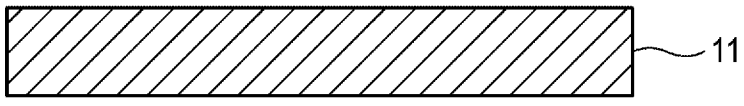
[請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項に記載のカラーフィルタの製造方法により得られるカラーフィルタ。

[請求項14] 請求項１３に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

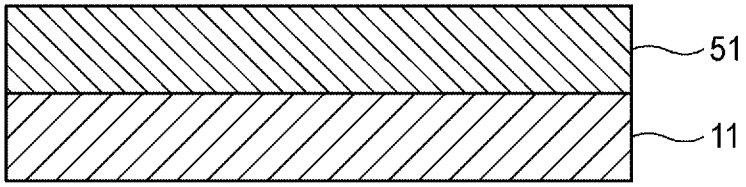
[図1]



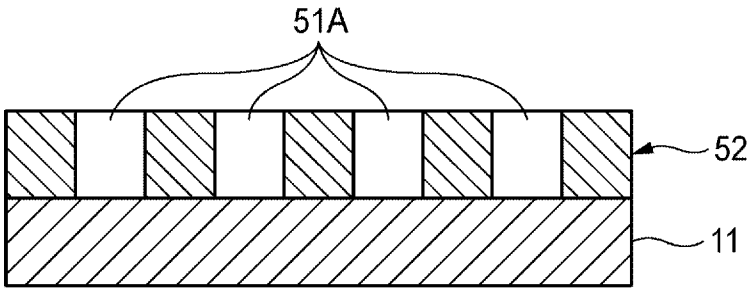
[図2]



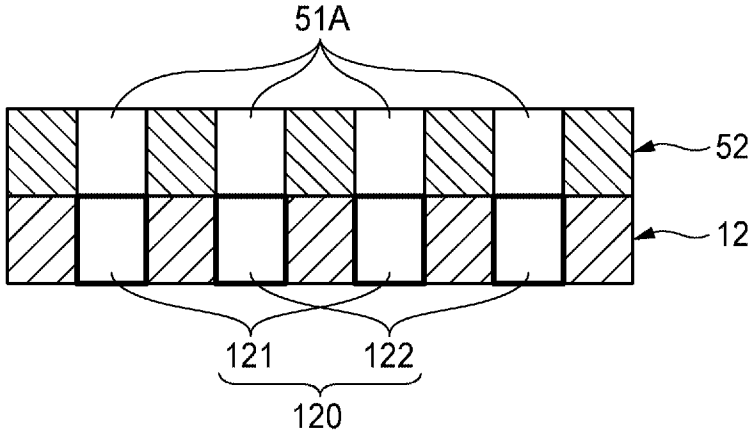
[図3]



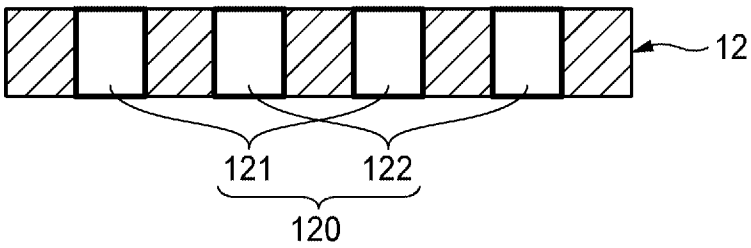
[図4]



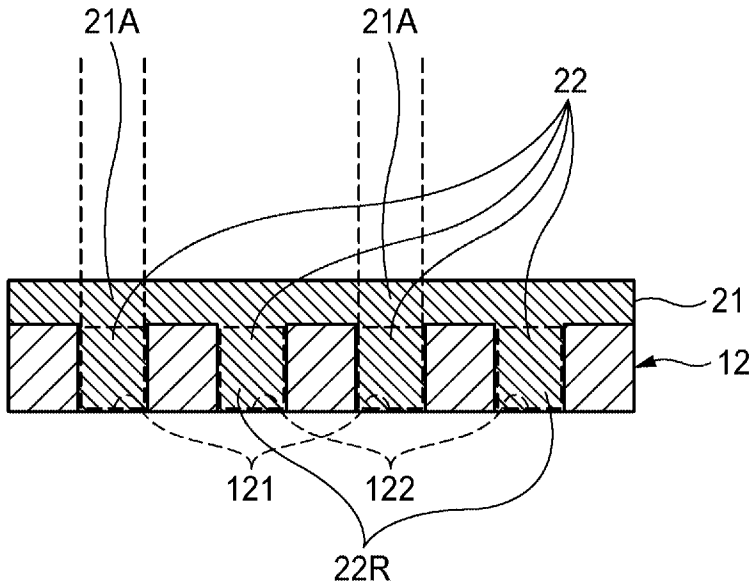
[図5]



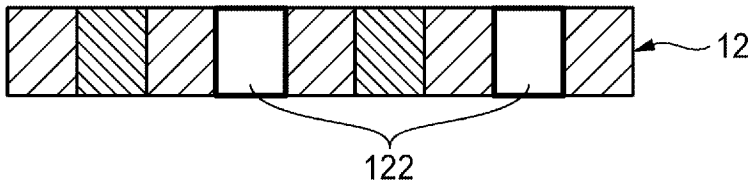
[図6]



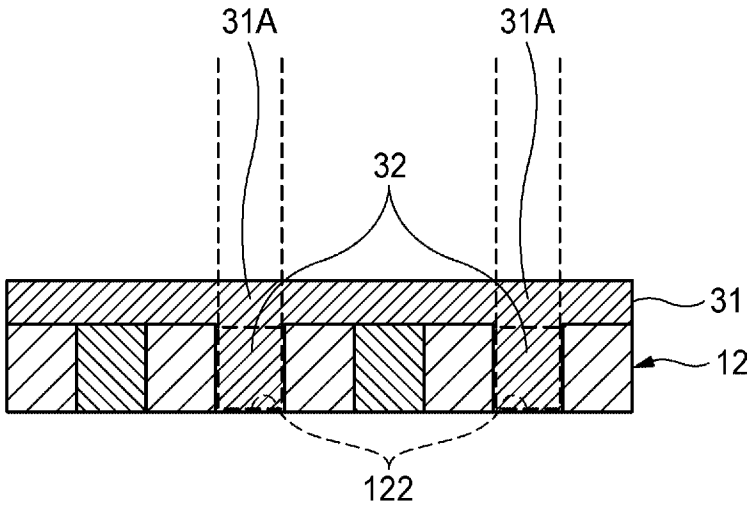
[図7]


21A
21A
22
21
12
121
122
22R

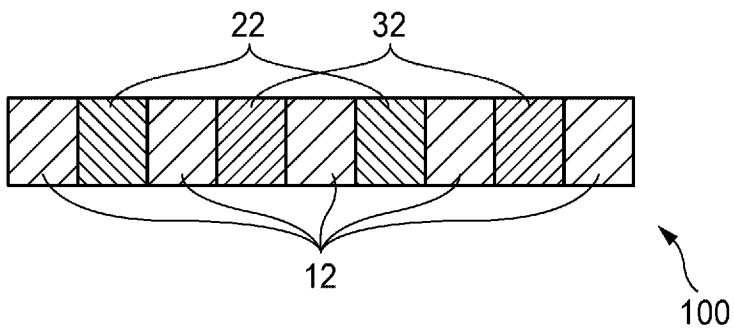
[図8]


12
122

[図9]


31A
31A
32
31
12
122

[図10]


22
32
12
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/20(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/32*(2006.01)i, *G03F7/40*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/20, G03F7/004, G03F7/32, G03F7/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-244025 A (Fujifilm Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), paragraphs [0093], [0127] to [0130], [0144], [0149] to [0150] & KR 10-2010-0105427 A & TW 201040590 A	1,13-14 2-12
X Y	JP 2010-008915 A (Fujifilm Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0033], [0098] to [0103], [0108] to [0110] (Family: none)	1,13-14 2-12
Y A	JP 2001-249218 A (Sony Corp.), 14 September 2001 (14.09.2001), paragraphs [0014] to [0015], [0022], [0040], [0057] (Family: none)	6-14 1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 June, 2014 (17.06.14)	Date of mailing of the international search report 01 July, 2014 (01.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058856

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-158654 A (Fujifilm Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), paragraphs [0359], [0367], [0371] (Family: none)	2,8
Y	JP 2007-155898 A (Fujifilm Corp.), 21 June 2007 (21.06.2007), paragraphs [0118] to [0119] (Family: none)	3-5,9-11
Y	JP 2000-121822 A (JSR Corp.), 28 April 2000 (28.04.2000), paragraphs [0024], [0026] (Family: none)	3-5,9-11
Y	JP 62-138802 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 22 June 1987 (22.06.1987), page 6, upper left column, line 18 to upper right column, line 18 (Family: none)	3-5,9-11
A	JP 2010-139560 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８８５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/20, G03F7/004, G03F7/32, G03F7/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ － Ｙ	JP 2010-244025 A（富士フイルム株式会社）2010.10.28, 段落【００９３】,【０１２７】－【０１３０】,【０１４４】,【０１４９】－【０１５０】 & KR 10-2010-0105427 A & TW 201040590 A	1, 13-14 － 2-12
Ｘ － Ｙ	JP 2010-008915 A（富士フイルム株式会社）2010.01.14, 段落【００３３】,【００９８】－【０１０３】,【０１０８】－【０１１０】（ファミリーなし）	1, 13-14 － 2-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １７．０６．２０１４	国際調査報告の発送日 ０１．０７．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　４０７４ 大竹　秀紀 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ － Ａ	JP 2001-249218 A（ソニー株式会社）2001.09.14，段落【００１４】－【００１５】，【００２２】，【００４０】，【００５７】（ファミリーなし）	6-14 － 1-5
Ｙ	JP 2011-158654 A（富士フイルム株式会社）2011.08.18，段落【０３５９】，【０３６７】，【０３７１】（ファミリーなし）	2，8
Ｙ	JP 2007-155898 A（富士フイルム株式会社）2007.06.21，段落【０１１８】－【０１１９】（ファミリーなし）	3-5，9-11
Ｙ	JP 2000-121822 A（ジェイエスアール株式会社）2000.04.28，段落【００２４】，【００２６】（ファミリーなし）	3-5，9-11
Ｙ	JP 62-138802 A（日本合成ゴム株式会社）1987.06.22，第６頁左上欄第１８行－右上欄第１８行（ファミリーなし）	3-5，9-11
Ａ	JP 2010-139560 A（住友化学株式会社）2010.06.24，全文全図（ファミリーなし）	1-14