

(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
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/016041 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068565
- (22) 国際出願日: 2014年7月11日(11.07.2014)
- (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 2013-156454 2013年7月29日(29.07.2013) JP
特願 2014-139552 2014年7月7日(07.07.2014) 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: 尾田 和也(OOTA Kazuya); 〒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). 荒山 恭平(ARAYAMA Kyouhei); 〒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: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 FFTP MO棟6F Kanagawa (JP).

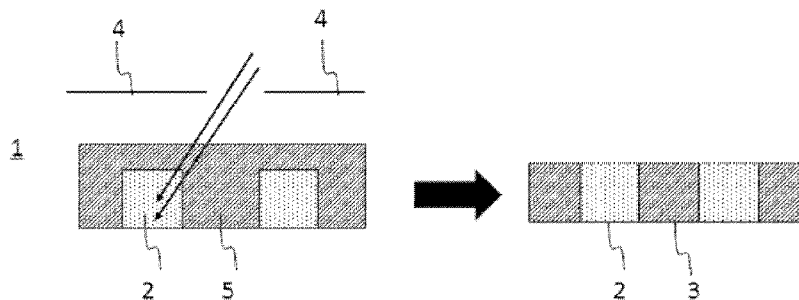
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COLOR FILTER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, COLORED CURABLE COMPOSITION, SOLID STATE IMAGING ELEMENT, AND COLORED CURABLE COMPOSITION AND KIT

(54) 発明の名称: カラーフィルタ、その製造方法、着色硬化性組成物、固体撮像素子、着色硬化性組成物およびキット



(57) Abstract: Provided are: a color filter production method capable of suppressing the occurrence of residue when forming a color filter; a color filter; a colored curable composition; a solid state imaging element; and a colored curable composition and kit. The color filter production method has: a step in which a first colored curable composition is used and first colored pixels are formed upon a supporting body; and a step in which a second colored curable composition is used and second colored pixels adjacent to the first colored pixels are formed using photolithography. The difference between the refractive index of the first colored curable composition and that of the second colored curable composition in the 535 nm wavelength range is no more than 0.10.

(57) 要約: カラーフィルタを形成する際の残渣の発生を抑制することができるカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、着色硬化性組成物、固体撮像素子、着色硬化性組成物およびキットを提供する。支持体上に、第1の着色硬化性組成物を用いて第1の着色画素を形成する工程、第2の着色硬化性組成物を用いて、第1の着色画素に隣接する第2の着色画素をフォトリソグラフィーにより形成する工程を有し、第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下である、カラーフィルタの製造方法。



WO 2015/016041 A1

明 細 書

発明の名称：

カラーフィルタ、その製造方法、着色硬化性組成物、固体撮像素子、着色硬化性組成物およびキット

技術分野

[0001] 本発明は、カラーフィルタ、その製造方法、着色硬化性組成物、固体撮像素子、着色硬化性組成物およびキットに関する。

背景技術

[0002] カラーフィルタは、固体撮像素子や液晶表示装置のディスプレイに不可欠な構成部品である。このようなカラーフィルタを形成するために、着色組成物が採用されている（例えば特許文献 1、2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 1 - 3 2 3 6 6 号公報
特許文献2：米国特許第 8 3 6 1 6 8 0 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 図 1 3 は、従来のカラーフィルタの製造方法の一例を示す概念図であって、2 0 0 はカラーフィルタを、2 0 1 は第 1 の着色画素を、2 0 2 は第 2 の着色画素を、2 0 3 はマスクを、2 0 4 は第 2 の着色画素を形成するための着色硬化性組成物を、2 0 5 は第 2 の着色画素の残渣をそれぞれ示している。

図 1 3 に示すように、着色硬化性組成物 2 0 4 を用いて、カラーフィルタ 2 0 0 における第 1 の着色画素 2 0 1 に隣接する第 2 の着色画素 2 0 2 を形成する際に、所定のパターンを有するマスク 2 0 3 を介して照射された光が、第 1 の着色画素 2 0 1 を透過せずに第 1 の着色画素 2 0 1 の表面で反射し

、着色硬化性組成物 204 において光照射がされる予定の部分以外に反射光が照射されてしまう場合がある。その結果、着色硬化性組成物 204 の不要な硬化反応が起こる。結果として、着色硬化性組成物 204 を現像した後の第 1 の着色画素 201 および／または第 2 の着色画素 202 上には、着色硬化性組成物 204 の残渣 205 が発生する場合があることがわかった。

本願発明は、かかる問題点を解決するものであって、カラーフィルタを形成する際の残渣の発生を抑制でき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。また、カラーフィルタ、着色硬化性組成物、固体撮像素子、着色硬化性組成物およびキット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

[0005] かかる状況のもと本願発明者が検討を行った結果、第 1 の着色画素および第 2 の着色画素に用いられる着色硬化性組成物間の屈折率差を小さくすることで、上記課題を解決できることを見出した。

具体的には、以下の解決手段<1>により、好ましくは、<2>～<18>により、上記課題は解決された。

<1>支持体と、支持体上に形成された第 1 の着色画素と、第 1 の着色画素に隣接する第 2 の着色画素と、を有し、

第 1 の着色画素と第 2 の着色画素の波長 535 nm における屈折率の差が 0.10 以下である、カラーフィルタ。

<2>第 1 の着色画素および第 2 の着色画素のうち少なくとも一方がフタロシアニン顔料を含む、<1>に記載のカラーフィルタ。

<3>第 1 の着色画素または第 2 の着色画素が無機粒子および屈折率が 1.60 以上の樹脂の少なくとも一方を含み、

無機粒子および上記樹脂は、第 1 の着色画素および第 2 の着色画素のうち、無機粒子および上記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれる、<1>または<2>に記載のカラーフィルタ。

<4>第 1 の着色画素または第 2 の着色画素が無機粒子を含み、

無機粒子は、第 1 の着色画素および第 2 の着色画素のうち、無機粒子およ

び上記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれる、＜1＞または＜2＞に記載のカラーフィルタ。

＜5＞第1の着色画素および第2の着色画素のうち、無機粒子および上記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方にフタロシアニン顔料が含まれる、＜3＞に記載のカラーフィルタ。

＜6＞無機粒子として、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムのうち少なくともいずれか一方を含む、＜3＞～＜5＞のいずれかに記載のカラーフィルタ。

＜7＞支持体上に、第1の着色硬化性組成物を用いて第1の着色画素を形成する工程と、

第2の着色硬化性組成物を用いて、第1の着色画素に隣接する第2の着色画素をフォトリソグラフィーにより形成する工程と、

を有し、

第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物との波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下である、カラーフィルタの製造方法。

＜8＞第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物のうち少なくとも一方がフタロシアニン顔料を含む、＜7＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜9＞第1の着色硬化性組成物または第2の着色硬化性組成物が無機粒子および屈折率が1.60以上の樹脂の少なくとも一方を含み、

無機粒子および上記樹脂は、第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物のうち、無機粒子および上記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれる、＜7＞または＜8＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜10＞第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物のうち、無機粒子および上記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方にフタロシアニン顔料が含まれる、＜9＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜11＞無機粒子が、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムのうち少なくとも

もいずれか一方である、＜9＞または＜10＞に記載のカラーフィルタの製造方法。

＜12＞第1の着色硬化性組成物が無機粒子および屈折率が1.60以上の樹脂の少なくとも一方を含み、かつ、

無機粒子上記樹脂を含む状態の第1の着色硬化性組成物の屈折率が、無機粒子および上記樹脂を含まない状態の第1の着色硬化性組成物の屈折率よりも0.05以上高い、＜7＞～＜11＞のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

＜13＞＜7＞～＜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たカラーフィルタ。

＜14＞＜1＞～＜6＞、＜13＞のいずれかに記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

＜15＞＜7＞～＜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たカラーフィルタを有する固体撮像素子。

＜16＞着色剤と、無機粒子および屈折率が1.60以上の樹脂の少なくとも一方とを含む着色硬化性組成物であって、

着色硬化性組成物の屈折率が、無機粒子および上記樹脂を含まない状態での屈折率よりも0.05以上高い、着色硬化性組成物。

＜17＞無機粒子として、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムのうち少なくともいずれか一方を含む、＜16＞に記載の着色硬化性組成物。

＜18＞第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物とを備え、

第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下である、カラーフィルタを製造するためのキット。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、カラーフィルタを形成する際の残渣の発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図 1 は、本発明のカラーフィルタの一例を模式的に示す平面図である。

[図2]図 2 は、本発明のカラーフィルタの製造方法の一例を示す概念図である。

[図3]図 3 は、第 1 の着色層の概略断面図である。

[図4]図 4 は、第 1 の着色層の上にフォトリソ層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図5]図 5 は、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6]図 6 は、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7]図 7 は、図 6 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8]図 8 は、第 2 の着色パターンおよび第 2 の着色硬化性組成物層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図9]図 9 は、図 8 における第 2 の着色硬化性組成物層と、第 2 の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10]図 10 は、第 3 の着色パターンおよび第 3 の着色硬化性組成物層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図11]図 11 は、図 10 における第 3 の着色硬化性組成物層が除去された状態を示す概略断面図である。

[図12]図 12 は、カラーフィルタおよび固体撮像素子の構成例を示す概略断面図である。

[図13]図 13 は、従来のカラーフィルタの製造方法の一例を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 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およ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、置換およ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。

本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“（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。

本明細書において、「着色層」は、カラーフィルタに用いられる画素を意味する。

本明細書における顔料とは、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。

本明細書において、領域を区切らずに基板（例えばシリコン基板）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ンニングされている膜等）を「着色パターン」という。着色画素とは、着色パターン中に複数存在する、カラーフィルタの構成要素である。

本発明で用いられる化合物の重量平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。重量平均分子量は、例えば、HLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H（東ソー（株）製、6.0mm ID×15.0cm）を、溶離液として10mmol/L リチウムブロミドNMP（N-メチルピロリジノン）

溶液を用いることによって求めることができる。

[0009] 以下、本発明のカラーフィルタおよびその製造方法、固体撮像素子について詳述する。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。

[0010] <カラーフィルタ>

本発明のカラーフィルタは、基板と、この基板上に形成された第1の着色画素と、この第1の着色画素に隣接する第2の着色画素を有し、第1の着色画素と第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下である。このように、カラーフィルタにおける第1の着色画素と第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下であることにより、カラーフィルタを形成する際の残渣の発生を抑制することができる。第1の着色画素と第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下であることが好ましく、0.06以下であることがより好ましく、0.02以下であることがさらに好ましく、0であることが特に好ましい。

第1の着色画素の波長535nmにおける屈折率は、1.58～1.85であることが好ましく、1.58～1.83であることがより好ましい。また、第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率は、第1の着色画素と第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下であれば、特に限定されるものではない。

第1の着色画素と第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率は、例えば、エリプソメータUVISEL/460-FUV-AGAS（堀場製作所製）を用いて測定することができる。

本発明のカラーフィルタは、例えば、2次元配列された複数の第1の着色画素およびこの第1の着色画素に隣接する複数の第2の着色画素を少なくとも有することが好ましく、第1の着色画素に隣接する複数の第3の着色画素をさらに有することがより好ましい。

[0011] 図1は、本発明のカラーフィルタの一例を模式的に示す平面図である。カ

ラーフィルタ 1 は第 1 の着色画素 2 と、第 2 の着色画素 3 と、第 3 の着色画素 6 とを含む。カラーフィルタ 1 は、図 1 に示すように、第 1 の着色画素 2 が市松模様に形成されるとともに、第 2 の着色画素 3 および第 3 の着色画素 6 が各第 1 の着色画素 2 の間に形成されていることが好ましい。また、第 1 の着色画素 2 が、第 2 の着色画素 3 および第 3 の着色画素 6 よりも多く形成されていることが好ましい。

第 1 の着色画素 2 および第 2 の着色画素 3 の少なくとも一方がフタロシアニン顔料を含むことが好ましい。

第 1 の着色画素 2 または第 2 の着色画素 3 が無機粒子および屈折率が 1.60 以上の樹脂（以下、「高屈折樹脂」ともいう。）の少なくとも一方を含み、無機粒子および高屈折樹脂は、第 1 の着色画素および第 2 の着色画素のうち、無機粒子および高屈折樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれることが好ましい。特に、第 1 の着色画素および第 2 の着色画素のうち、無機粒子および高屈折樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に、フタロシアニン顔料がさらに含まれることが好ましい。

本発明のカラーフィルタは、第 1 の着色画素が緑色画素であり、第 2 の着色画素が赤色画素であり、第 1 の画素が無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方を含み、第 2 の着色画素が無機粒子および高屈折樹脂を実質的に含まず、第 1 の着色画素と第 2 の着色画素の波長 535 nm における屈折率の差が 0.10 以下であることが好ましい。また、第 1 の着色画素が青色画素であり、第 2 の着色画素が緑色画素であり、第 1 の画素が無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方を含み、第 2 の着色画素が無機粒子および高屈折樹脂を実質的に含まず、第 1 の着色画素と第 2 の着色画素の波長 535 nm における屈折率の差が 0.10 以下であることが好ましい。

無機粒子および高屈折樹脂については後に詳述する。ここで、第 2 の着色画素が無機粒子および高屈折樹脂を実質的に含まないとは、第 2 の着色画素中における無機粒子および高屈折樹脂の含有量の合計量が、1 質量%以下であることをいい、0 質量%であることが好ましい。

[0012] カラーフィルタ 1 は、厚みが 1.0 μm 以下であることが好ましく、0.8 μm 以下であることが好ましい。

カラーフィルタ 1 において、第 1 の着色画素 2 および第 2 の着色画素 3 の厚さは、1.0 μm 以下であることが好ましく、0.8 μm 以下であることが好ましい。

カラーフィルタ 1 において、第 1 の着色画素 2 および第 2 の着色画素 3 における一辺の長さ（画素が長方形である場合は短辺の長さであり、画素が正方形である場合は一辺の長さを指す）は、画像解像度の観点から、1.0 ~ 0.4 μm が好ましく、0.8 ~ 0.4 μm がより好ましい。

[0013] <カラーフィルタの製造方法>

本発明のカラーフィルタの製造方法は、支持体上に、第 1 の着色硬化性組成物を用いて第 1 の着色画素を形成する工程、第 2 の着色硬化性組成物を用いて、第 1 の着色画素に隣接する第 2 の着色画素をフォトリソグラフィにより形成する工程を有し、第 1 の着色硬化性組成物と第 2 の着色硬化性組成物の波長 535 nm における屈折率の差が 0.10 以下である。

なお、第 1 の着色画素と第 2 の着色硬化性組成物との屈折率の差は、第 1 の着色画素と第 2 の着色画素との屈折率の差、及び、第 1 の着色硬化性組成物と第 2 の着色硬化性組成物との屈折率の差と、実質的に同様である。

図 2 は、本発明のカラーフィルタの製造方法の一例を示す概念図である。カラーフィルタ 1 は、第 1 の着色画素 2 と、この第 1 の着色画素 2 に隣接する第 2 の着色画素 3 とを含む。第 2 の着色画素 3 を形成するための着色硬化性組成物 5 に、所定のパターンを有するマスク 4 を介して光照射することで、所定のパターンを有する第 2 の着色画素が形成される。

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 1 を形成する際の第 2 の着色硬化性組成物の残渣の発生を抑制することができる。「第 2 の着色硬化性組成物の残渣」とは、所望する部分以外に、第 2 の着色硬化性組成物が形成されることをいう。第 2 の着色硬化性組成物の残渣の発生が抑制される理由は、以下のように推定される。第 1 の着色画素 2 を形成する

ための第1の着色硬化性組成物と、第2の着色画素を形成するための第2の着色硬化性組成物との屈折率差を小さくすることにより、第2の着色画素3を形成する際に、マスク4を介して照射された光が、第1の着色画素2に透過せずこの第1の着色画素2の表面で反射することが低減される。このため、この第1の着色画素2の表面での反射光が低減されることにより、光照射がされる予定の部分以外の着色硬化性組成物5に光が照射されてしまうことを抑制することができる。そして、この反射光によって、着色硬化性組成物5に不要な硬化反応が起こることを抑制することができる。その結果、着色硬化性組成物5を現像した後の第1の着色画素2および／または第2の着色画素3上には、着色硬化性組成物5の残渣が発生しにくくなる。

[0014] 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。

<<<第1の着色画素を形成する工程>>>

第1の着色画素を形成する工程では、ドライエッチングまたはフォトリソグラフィで第1の着色画素を形成することができ、ドライエッチングにより第1の着色画素を形成することが好ましい。

<<<<ドライエッチングにより第1の着色画素を形成する場合>>>>

カラーフィルタの製造方法においては、先ず、図3の概略断面図に示すように、第1の着色硬化性組成物によって第1の着色層11を形成する（工程（A））。

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の着色硬化性組成物の詳細については、後述する。

[0015] 第1の着色層11は、例えば、第1の着色硬化性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、スピコート法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布し、乾燥させることにより形成できる。特に、スピコート法により塗布することが好ましい。

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い。支持体としては、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、石英ガラスおよ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との間には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、中間層などを設けてもよい。

乾燥後の第1の着色層11の厚みとしては、0.3～1 μm の範囲が好ましく、0.35～0.8 μm の範囲がより好ましく、0.35～0.7 μm の範囲がさらに好ましい。

[0016] 第1の着色硬化性組成物が熱硬化性化合物を含有している場合、ホットプレート、オープ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、オープン中で加熱する場合、通常30～90分間程度である。

[0017] 次いで、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（工程（B））。これにより第1の着色パターン12を形成する。この手法によれば、第1の着色硬化性組成物により第1の着色層11を形成した後、この第1の着色層11を露光及び現像することによって除去部群120を設ける場合と比較して、所望の形状（特に矩形状）の除去部群120をより確実に形成することができる。

[0018] 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51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4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。

[0019] 具体的には、第1の着色層11上にポジ型またはネガ型の着色硬化性組成物（フォトレジスト）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51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、フォトレジスト層51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。

[0020] フォトレジストとしては、例えば、ポジ型の着色硬化性組成物が用いられる。このポジ型の着色硬化性組成物としては、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、イオンビームおよび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。

ポジ型の着色硬化性組成物としては、具体的には、キノンジアジド化合物およ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における第1の着色硬化性組成物の塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0021] 次いで、図5の概略断面図に示すように、フォトレジスト層51を露光及び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（パターン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の技術を用いることができる。露光及び現像により、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、レジストパターン52が、第1の着色層11上に設けられる。レジストパターン52は、後続するエッチングに対してエッチングマスクとして機能する。

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、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。露光後に、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。

上記現像液としては、第1の着色層11には影響を与えず、ポジレジスト

の露光部およ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る。現像液としては、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、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%となるようにアルカリ性化合物を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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジ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。

[0022] 次に、図6の概略断面図に示すように、第1の着色層11に除去部群120が形成されるように、レジストパターン52をエッチングマスクとして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。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。除去部群120は、複数の四角形状の空間である除去部を含み、各除去部が市松状に配置されている。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。第1の着色パターン12には、複数の第1の着色画素と複数の除去部とが市松状に形成されている。

除去部群120は、第1の除去部群121と第2の除去部群122とを含む。第1の除去部群121と第2の除去部群122とは、市松状に形成された除去部群120に対して交互に配置されている。図6に示すように、例えばある断面でみた場合、第1の着色パターン12は、第1の着色画素、第1の除去部群121に含まれる除去部、第1の着色画素、第2の除去部群122

2に含まれる除去部、第1の着色層が、この順に配列されたパターンが繰り返される。

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。

[0023] 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、およびオーバーエッチングについて説明する。

[0024] 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) 上記(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) 上記(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) 上記(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。

[0025] 上記第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、フッ素系ガスおよび酸素ガス(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、支持体へのダメージを回避することができる。

上記第2段階のエッチング工程および上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およ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した後、支持体へのダメージ回避の観点から、窒素ガスおよ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。

[0026] 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をいう。

[0027] 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、フォトリ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。

[0028] 次いで、図7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（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上に剥離液または溶剤を付与して、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、剥離液また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。剥離液また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、スプレー式また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。

[0029] <<<<フォトリソグラフィーにより第1の着色画素を形成する場合>>>>
>

フォトリソグラフィーにより第1の着色画素を形成する場合、第1の着色硬化性組成物を用いて第1の着色層を形成し、第1の着色層に対し露光、現像を行うことが好ましい。

第1の着色層の形成方法は、ドライエッチングにより第1の着色画素を形成する場合と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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30～3000mJ/cm²が好ましく50～2500mJ/cm²がより好ましく、100～500mJ/cm²が特に好ましい。

現像液としては、上述した第1の着色画素を形成する工程で説明した現像液を用いることができる。

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つづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。なかでも、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10～300秒であり。好ましくは、20～120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。

[0030] <<<第2の着色画素を形成する工程>>>

第2の着色画素を形成する工程では、第2の着色硬化性組成物を用いて、第1の着色画素に隣接する第2の着色画素をフォトリソグラフィーにより形成する。フォトリソグラフィーを用いて第2の着色画素を形成することにより、全ての工程をドライエッチングで行う場合と比較して、工程数を削減することができる。

[0031] 第2の着色画素を形成する工程では、図8の概略断面図に示すように、第1の着色パターン12上に、第2の着色硬化性組成物を用いて第2の着色硬化性組成物21層を形成する。これに伴って、第1の除去部群121及び第2の除去部群122の除去部に第2の着色硬化性組成物が入り込み、この部分に第2の着色パターン22が形成される。

具体的には、第1の除去部群121および第2の除去部群122における各除去部の内部に第2の着色硬化性組成物を埋設させるとともに、第1の着色画素（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の着色硬化性組成物により第2の着色硬化性組成物層21を積層する（工程（C））。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

いることが好ましい。第2着色硬化性組成物層21の形成は、上述した第1の着色層11を形成する方法と同様に行える。

ポストバーク後の第2の着色硬化性組成物層21の厚みとしては、0.1～1.5 μm であることが好ましく、0.1～1.0 μm であることがより好ましい。

[0032] そして、第2の着色硬化性組成物層21の、第1の除去部群121に対応する位置21Aを露光及び現像することによって、第2の着色硬化性組成物層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（D））（図9の概略断面図を参照）。これにより、第1の着色画素に隣接する第2の着色画素が形成される。

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、上述したフォトリソグラフィーにより第1の着色画素を形成する方法で説明した現像方法と同義であり、好ましい範囲も同様である。

現像液としては、上述した第1の着色画素を形成する工程で説明した現像液を用いることができる。

現像方法としては、上述したフォトリソグラフィーにより第1の着色画素を形成する方法で説明した現像方法と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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10～300秒であり。好ましくは、20～120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。

[0033] <<<第3の着色画素を形成する工程>>>

本発明のカラーフィルタの製造方法は、第2の着色画素を形成する工程の後に、第3の着色画素を形成する工程をさらに有していてもよい。

第3の着色画素を形成する工程では、図10の概略断面図に示すように、第1の着色パターン12及び第2の着色パターン22上に、第3の着色硬化性組成物を用いて第3の着色硬化性組成物層31を形成する。これに伴って、第2の除去部群122の除去部に第3の着色硬化性組成物が入り込み、こ

の部分に第3の着色パターン32が形成される。

具体的には、第2の除去部群122における各除去部の内部に第3の着色硬化性組成物を埋設させるとともに、第1着色画素及び第2の着色画素（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の着色硬化性組成物により第3の着色硬化性組成物層31を形成する（工程（E））。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の着色パターン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ことが好ましい。第3の着色硬化性組成物層31の形成は、上述した第2の着色硬化性組成物層21を形成する工程と同様に行なえる。

ポストバーク後の第3の着色硬化性組成物層31の厚みとしては、0.1～1 μ mの範囲が好ましく、0.2～0.8の範囲がより好ましく、0.3～0.6 μ mの範囲がより好ましい。

[0034] そして、第3の着色硬化性組成物層31の、第2の除去部群122に対応する位置31Aを露光及び現像することによって、第3の着色硬化性組成物層31を除去する。これにより、図11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の着色パターン32とを有するカラーフィルタ100が製造される（工程（F））。

[0035] <着色硬化性組成物>

本発明で用いられる着色硬化性組成物は、第1の着色硬化性組成物または第2の着色硬化性組成物が無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方を含み、無機粒子および高屈折樹脂を含まない第1の着色硬化性組成物、ならびに、無機粒子および高屈折樹脂を含まない第2の着色硬化性組成物のうち、屈折率が小さい方が無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方を含むことが好ましい。「無機粒子および高屈折樹脂を含まない状態の第1の（又は第2の）着色硬化性組成物」とは、第1の（又は第2の）着色性組成物を構成する組成物から無機粒子および高屈折樹脂が除かれた状態を示す。例えば、

第1の（又は第2の）着色性組成物が、「無機粒子、着色剤、顔料分散液および硬化性化合物」からなる場合、「無機粒子を含まない第1の（又は第2の）着色硬化性組成物」は、「着色剤、顔料分散液および硬化性化合物」からなる組成物を意味する。第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物から無機粒子および高屈折樹脂を除いた場合の屈折率が小さい一方が、無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方を含むことが好ましい。すなわち、無機粒子および高屈折樹脂は、第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物のうち、無機粒子および高屈折樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれることが好ましい。特に、無機粒子および高屈折樹脂を含まない第1の着色硬化性組成物の方が、無機粒子および高屈折樹脂を含まない第2の着色硬化性組成物よりも屈折率が小さく、第1の着色硬化性組成物が無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方を含むことが好ましい。

また、第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物の少なくとも一方がフタロシアニン顔料を含むことが好ましい。特に、第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物のうち、第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物から、無機粒子および高屈折樹脂を除いた着色硬化性組成物の屈折率が小さい方が、無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方に加えて、フタロシアニン顔料を含むことが好ましい。

以下、第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物について詳細に説明する。

第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物の波長535nmにおける屈折率の差は、0.10以下であることが好ましく、0.06以下であることがより好ましく、0.02以下であることがさらに好ましく、0であることが特に好ましい。

[0036] <<第1の着色硬化性組成物>>

本実施形態においては、第1の着色硬化性組成物は、着色剤と、無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方とを含む着色硬化性組成物であって、着

色硬化性組成物の屈折率が、無機粒子および高屈折樹脂を含まない状態での屈折率よりも0.05以上高い。第1の着色硬化性組成物は、ドライエッチングまたはフォトリソグラフィーによるパターン形成に用いることができ、ドライエッチングによるパターン形成に用いられるものが好ましい。

第1の着色硬化性組成物がドライエッチングによるパターン形成に用いられる場合、第1の着色硬化性組成物は、着色剤と、無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方と、硬化性化合物としての重合性化合物とを含むことが好ましい。さらに、溶剤、界面活性剤、顔料分散剤等を含んでもよい。

第1の着色硬化性組成物がフォトリソグラフィーによるパターン形成に用いられる場合、第1の着色硬化性組成物は、着色剤と、無機粒子および高屈折樹脂の少なくとも一方と、アルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤とを含むことが好ましい。さらに、溶剤、界面活性剤、顔料分散剤等を含んでもよい。

また、第1の着色硬化性組成物は、緑色であることが好ましい。以下、第1の着色硬化性組成物の各成分について詳細に説明する。

[0037] <<<無機粒子>>>

本発明で用いる無機粒子は、例えば、波長500nmにおける屈折率が1.64以上であることが好ましく、1.80~3.0であることがより好ましく、1.80~2.80であることがさらに好ましい。

[0038] 無機粒子の1次粒子の重量平均径は、150nm以下であることが好ましく、100nm以下であることが更に好ましく、80nm以下であることが特に好ましい。無機粒子の1次粒子の下限值は、1nm以上であることが実際である。

着色画素中での無機粒子の重量平均径は、200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが更に好ましく、80nm以下であることが特に好ましい。下限は特にないが、1nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましく、10nm以上がさらに好ましい。

このように一次粒子の粒径範囲を着色画素中での粒径範囲と異なる範囲として規定したのは、着色画素中で一次粒子が凝集することを考慮したものである。なお、無機粒子を構成する物質の屈折率測定方法は日本工業規格（JIS K 0062：1992）に準ずる。

[0039] 無機粒子の例としては、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSから選択される少なくとも一種の元素を有する金属酸化物を含む粒子が挙げられる。具体的には、二酸化チタン（TiO₂）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、または酸化ジルコニウム（ZrO₂）の粒子が挙げられる。中でも、二酸化チタン、酸化錫、酸化インジウム、または酸化ジルコニウムの粒子が特に好ましく、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの粒子がより好ましい。

無機粒子は、これらの金属の酸化物を主成分とし、更に他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。他の元素の例としては、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびS等が挙げられる。二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の結晶構造は、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造が主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。

[0040] 無機粒子は表面処理されていることが好ましい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施することができる。表面処理に用いる無機化合物の例としては、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が挙げられる。中でもアルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例としては、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が挙げられる。

[0041] 本発明の実施形態の一例として、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子に、コバルト、アルミニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有するものが挙げられる。

無機粒子は2種類以上の表面処理を組み合わせられていてもよい。
無機粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状または不定形状であることが好ましい。

[0042] 無機粒子は、分散物組成物として、第1の着色硬化性組成物および／または第2の着色硬化性組成物に配合することが好ましい。この詳細は、例えば特開2007-277514号公報の記載を参酌できる。特に好ましくは、特開2007-277514号公報の実施例に記載の分散樹脂を用いて分散することが好ましい。

[0043] 第1の着色硬化性組成物中の無機粒子の含有量は、第1の着色硬化性組成物の屈折率が、無機粒子および高屈折樹脂を含まない状態での屈折率よりも0.05以上高くなる量が好ましい。具体的には、第1の着色硬化性組成物の全固形分の合計100質量部に対し、1.8質量部以上であることが好ましく、2.0質量部以上であることがより好ましい。上限としては、特に限定されないが、無機粒子の含有量が、第1の着色硬化性組成物の全固形分の合計100質量部に対し、30質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。

無機粒子は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、合計量が上記含有量を満たすことが好ましい。

[0044] <<<高屈折樹脂>>>

高屈折樹脂は、例えば波長500nmにおける屈折率が1.60以上の樹脂をいい、上記屈折率が1.60～2.00であることが好ましく、1.65～2.00であることがより好ましい。

高屈折樹脂は、芳香環基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。芳香環基を有する繰り返し単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。芳香環基を有する繰り返し単位は、主鎖に芳香環基を有していてもよいし、側鎖に芳香環基を有していてもよい。

芳香環基は、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基のいずれであってもよいし、両方を含んでもよい。芳香環基は、単環であっても多環であつ

てもよいが、多環が好ましく、縮合芳香環基がより好ましい。縮合芳香環基とは、2つ以上の芳香環構造を有する基であって、各々の環が2個以上の原子を共有する構造の基をいう。

縮合芳香族炭化水素基としては、例えば、ナフチル基、アセナフチレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、クリセニル基、ジベンゾクリセニル基、ベンゾアントリル基、ジベンゾアントリル基、ナфтаセニル基、ピセニル基、ペンタセニル基、フルオレニル基、9, 9-ジヒドロアントリル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、ベンゾ[k]フルオランテニル基などが挙げられ、ナフチル基が好ましい。

縮合芳香族複素環基としては、例えば、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基（3-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基の両者を含む）、アクリジニル基、フェナジニル基、ベンゾフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ピラニル基などが挙げられ、カルバゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基およびベンゾトリアゾリル基が好ましく、カルバゾリル基がより好ましい。

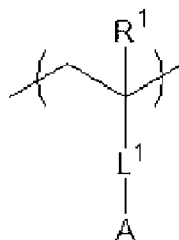
単環の芳香環基を有する繰り返し単位の例としては、ビフェニル基を有する繰り返し単位、ポリチオフエン構造を有する繰り返し単位等が挙げられる。

[0045] 高屈折樹脂は、式(X)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

。

式(X)

[化1]



式 (X) 中、 R^1 は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては、炭素数 1 ～ 3 個のアルキル基が好ましく、メチル基が好ましい。

式 (X) 中、 L^1 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、2 価の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ～ 8）、2 価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数 6 ～ 12）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R)-$ （ R ：アルキル基）、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。

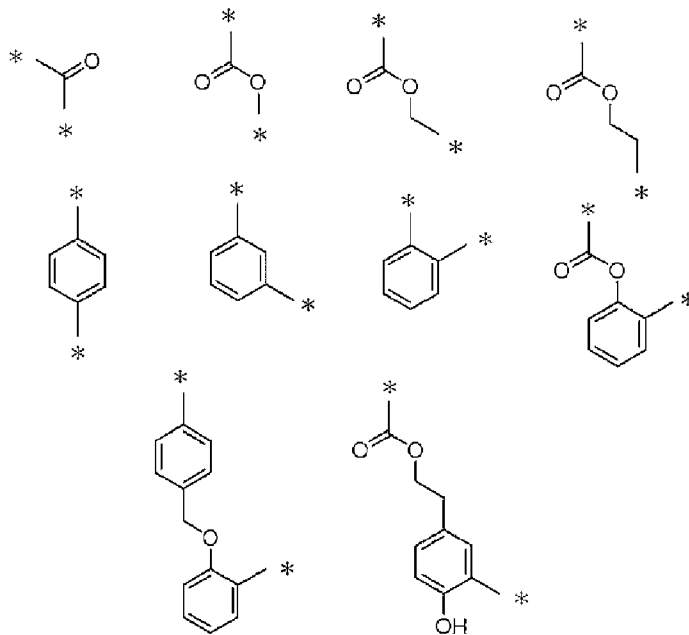
2 価の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキレン基）としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、又はブチレン基などが挙げられる。

2 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

以下に、 L^1 の具体例を示すが、 L^1 はこれらに限定されない。なお、*は結合位置を示す。

[0046]

[化2]



[0047] 式(X)中、Aは、芳香環基を表し、上述した芳香環基と同義である。

式(X)中のAは、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオキシ基、アリールチオキシ基、アシルオキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ホスフィノイル基、複素環基、シリルエーテル基、チオール基、スルホンアミド基、アミド基、ウレア基、チオウレア基、カルボキシル基、ウレタン基、ハロゲン原子、ニトロ基等が挙げられる。

[0048] 式(X)で表される繰り返し単位の含有量は、高屈折樹脂中の全繰り返し単位に対して、40～95質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましい。

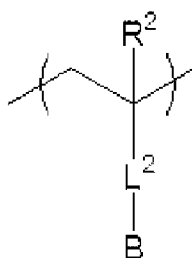
[0049] 高屈折樹脂は、上述した芳香環基を有する繰り返し単位の他に、酸基を有する繰り返し単位をさらに有することが好ましい。酸基を有する繰り返し単位を有することにより、フォトリソグラフィー性能をより向上させることができる。

酸基としては、例えば、カルボキシル基、活性メチレン基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水基等などが挙げられ、カルボキシル基が好ましい。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0050] 高屈折樹脂は、酸基を有する繰返し単位として、式(Y)で表される繰返し単位を有することが好ましい。

式(Y)

[化3]



式(Y)中、 R^2 は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては、炭素数1～3個のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基などが挙げられる。

式(Y)中、 L^2 は、単結合又は2価の連結基を表す。 L^2 で表される2価の連結基は、式(X)中の L^1 で表される2価の連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(Y)中、Bは、上述した酸基を表す。

式(Y)で表される繰返し単位の含有量は、高屈折樹脂中の全繰返し単位に対して、5～60質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

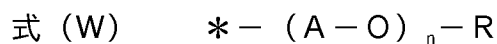
[0051] 高屈折樹脂は、上述した芳香環基を有する繰返し単位および酸基を有する繰返し単位の他に、親水性基を有する繰返し単位をさらに有することが好ましい。

親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルキレンオキシド基、ピロリドン基、モルホリン基、1,3-ジケトン基、アミノ基、アンモニウム基

などが挙げられ、ヒドロキシ基が好ましい。

アルキレンオキシド基としては、下記式 (W) で表される基が好ましい。

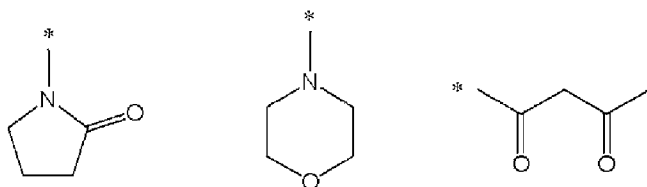
下記式 (W) 中、*は結合位置を表す。



式 (W) 中、Aはアルキレン基（好ましくは、炭素数2または3のアルキレン基）を表し、Rは水素原子又はアルキル基（好ましくは、炭素数1または2のアルキル基）を表し、nは1以上の整数（好ましくは、1～25の整数）を表す。

ピロリドン基、モルホリン基及び1, 3-ジケトン基は、それぞれ以下の基を示す。なお、*は結合位置を表す。

[0052] [化4]



[0053] アミノ基は、1級、2級、及び3級のアミノ基を含む概念であり、以下式 (P) で表される基が好ましい。

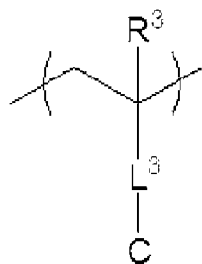


式 (P) 中、Rは、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表す。

[0054] 高屈折樹脂は、親水性基を有する繰り返し単位として、式 (Z) で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

式 (Z)

[化5]



[0055] 式 (Z) 中、R³は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基は、式 (

X) 中の R^1 で表されるアルキル基と同義である。

L^3 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。 L^3 で表される 2 価の連結基は、式 (X) 中の L^1 で表される 2 価の連結基と同義である。

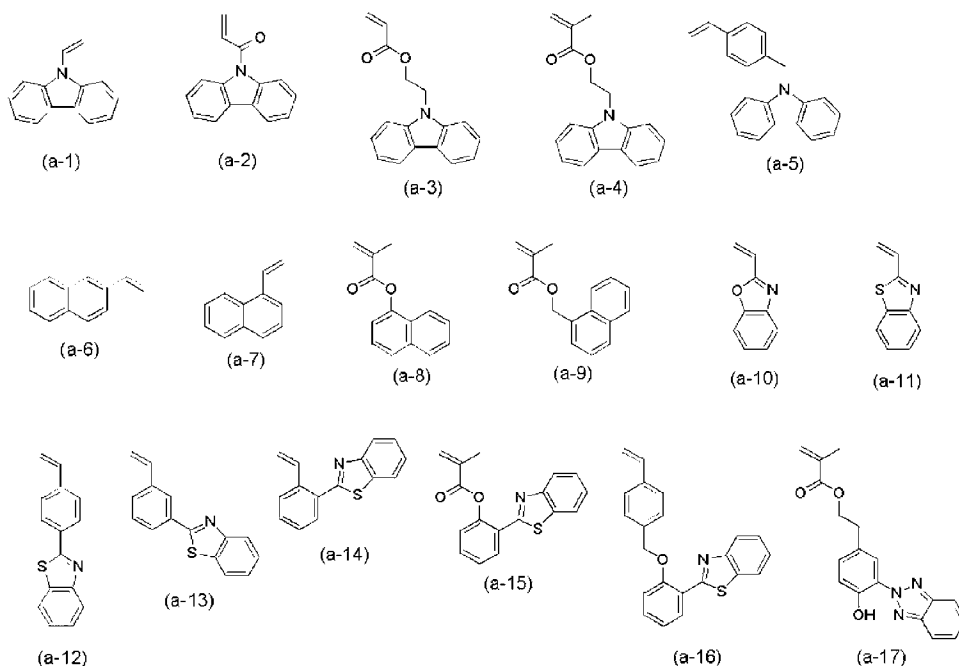
C は、上述した親水性基を表す。

式 (Z) で表される繰り返し単位の含有量は、高屈折樹脂中の全繰り返し単位に対して、5～80 質量%が好ましく、10～50 質量%がより好ましい。

[0056] 高屈折樹脂は、例えば、公知のラジカル重合法により製造することができる。ラジカル重合法で高屈折樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶剤の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

上述した式 (X) で表される繰り返し単位を含む樹脂を製造するためには、例えば、以下のモノマー（以後、モノマー a とも称する）を用いることができる。

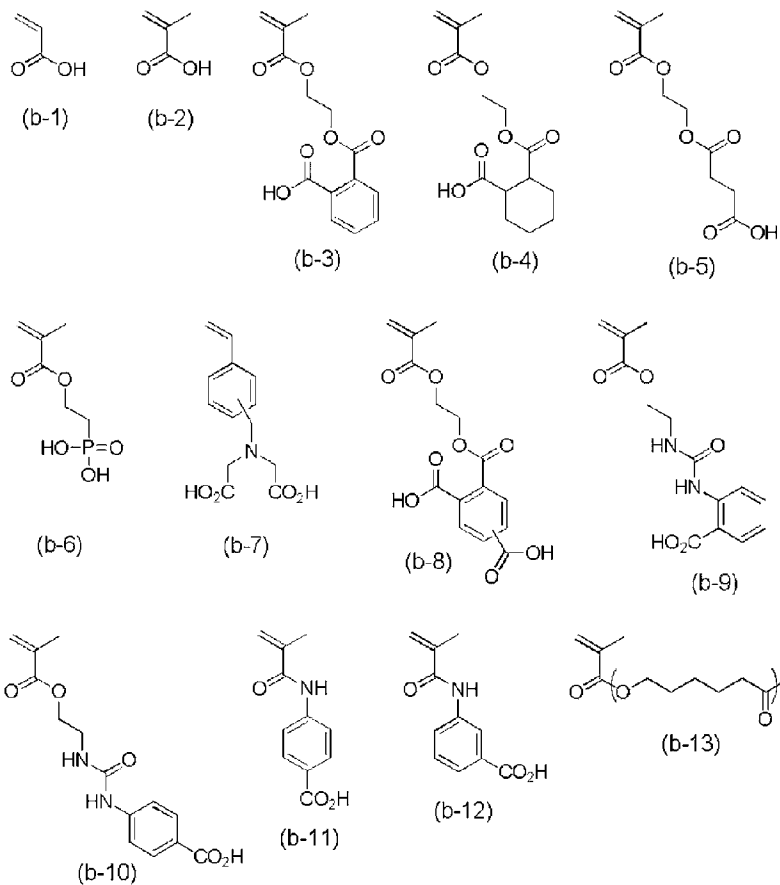
[0057] [化6]



[0058] 上述した式 (Y) で表される繰り返し単位を含む樹脂を製造するためには、例えば、以下のモノマー（以後、モノマー b とも称する）を用いることが

できる。

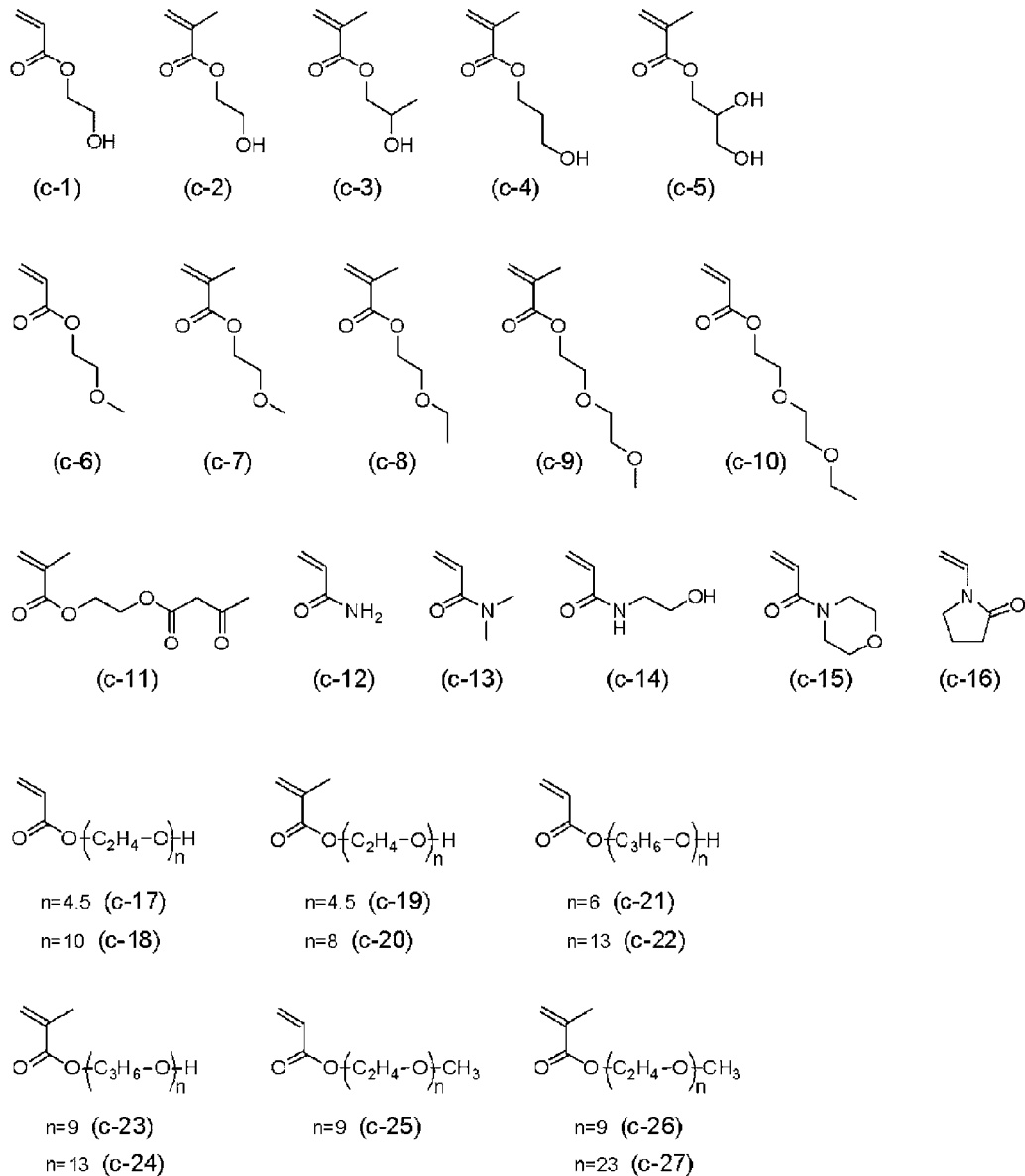
[0059] [化7]



[0060] 上述した式（Z）で表される繰り返し単位を含む高屈折樹脂を製造するためには、例えば、以下のモノマー（以後、モノマーcとも称する）を用いることができる。

[0061]

[化8]



[0062] 高屈折樹脂の具体例としては、下記表 1 及び 2 に記載の例示樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的に、上記モノマー a およびモノマー b を表 1 に記載の質量比で用いて得られる例示樹脂 1 ～ 64、および、上記モノマー a、モノマー b およびモノマー c を表 2 に記載の質量比で用いて得られる例示樹脂 65 ～ 118 が挙げられる。

[0063]

[表1]

	構成単位		質量比(wt%)	
	モノマーa	モノマーb	モノマーa	モノマーb
例示樹脂1	a-1	b-1	80	20
例示樹脂2	a-2	b-1	80	20
例示樹脂3	a-3	b-1	80	20
例示樹脂4	a-4	b-1	80	20
例示樹脂5	a-5	b-1	80	20
例示樹脂6	a-6	b-1	80	20
例示樹脂7	a-7	b-1	80	20
例示樹脂8	a-8	b-1	80	20
例示樹脂9	a-9	b-1	80	20
例示樹脂10	a-10	b-1	80	20
例示樹脂11	a-11	b-1	80	20
例示樹脂12	a-12	b-1	80	20
例示樹脂13	a-13	b-1	80	20
例示樹脂14	a-14	b-1	80	20
例示樹脂15	a-15	b-1	80	20
例示樹脂16	a-16	b-1	80	20
例示樹脂17	a-17	b-1	80	20
例示樹脂18	a-1	b-2	80	20
例示樹脂19	a-2	b-2	80	20
例示樹脂20	a-3	b-2	80	20
例示樹脂21	a-4	b-2	80	20
例示樹脂22	a-5	b-2	80	20
例示樹脂23	a-6	b-2	80	20
例示樹脂24	a-7	b-2	80	20
例示樹脂25	a-8	b-2	80	20
例示樹脂26	a-9	b-2	80	20
例示樹脂27	a-10	b-2	80	20
例示樹脂28	a-11	b-2	80	20
例示樹脂29	a-12	b-2	80	20
例示樹脂30	a-13	b-2	80	20
例示樹脂31	a-14	b-2	80	20
例示樹脂32	a-15	b-2	80	20
例示樹脂33	a-16	b-2	80	20
例示樹脂34	a-17	b-2	80	20
例示樹脂35	a-1	b-3	80	20
例示樹脂36	a-1	b-4	80	20
例示樹脂37	a-1	b-5	80	20
例示樹脂38	a-1	b-6	80	20
例示樹脂39	a-1	b-7	80	20
例示樹脂40	a-1	b-8	80	20
例示樹脂41	a-1	b-9	80	20
例示樹脂42	a-1	b-10	80	20
例示樹脂43	a-1	b-11	80	20
例示樹脂44	a-1	b-12	80	20
例示樹脂45	a-1	b-13	80	20
例示樹脂46	a-6	b-3	80	20
例示樹脂47	a-6	b-4	80	20
例示樹脂48	a-6	b-5	80	20
例示樹脂49	a-6	b-6	80	20
例示樹脂50	a-6	b-7	80	20
例示樹脂51	a-6	b-8	80	20
例示樹脂52	a-6	b-9	80	20
例示樹脂53	a-6	b-10	80	20
例示樹脂54	a-6	b-11	80	20
例示樹脂55	a-6	b-12	80	20
例示樹脂56	a-6	b-13	80	20
例示樹脂57	a-1	b-2	90	10
例示樹脂58	a-1	b-2	85	15
例示樹脂59	a-1	b-2	75	25
例示樹脂60	a-1	b-2	70	30
例示樹脂61	a-6	b-2	90	10
例示樹脂62	a-6	b-2	85	15
例示樹脂63	a-6	b-2	75	25
例示樹脂64	a-6	b-2	70	30

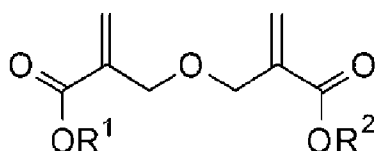
[0064] [表2]

	構成単位			質量比(wt%)		
	モノマーa	モノマーb	モノマーc	モノマーa	モノマーb	モノマーc
例示樹脂65	a-1	b-2	c-1	70	20	10
例示樹脂66	a-1	b-2	c-2	60	20	20
例示樹脂67	a-1	b-2	c-3	70	20	10
例示樹脂68	a-1	b-2	c-4	65	25	10
例示樹脂69	a-1	b-2	c-5	60	20	20
例示樹脂70	a-1	b-2	c-6	70	20	10
例示樹脂71	a-1	b-2	c-7	50	20	30
例示樹脂72	a-1	b-2	c-8	70	20	10
例示樹脂73	a-1	b-2	c-9	70	20	10
例示樹脂74	a-1	b-2	c-10	60	20	20
例示樹脂75	a-1	b-2	c-11	70	20	10
例示樹脂76	a-1	b-2	c-12	70	20	10
例示樹脂77	a-1	b-2	c-13	70	20	10
例示樹脂78	a-1	b-2	c-14	70	20	10
例示樹脂79	a-1	b-2	c-15	75	15	10
例示樹脂80	a-1	b-2	c-16	70	20	10
例示樹脂81	a-1	b-2	c-17	70	20	10
例示樹脂82	a-1	b-2	c-18	60	20	20
例示樹脂83	a-1	b-2	c-19	70	15	15
例示樹脂84	a-1	b-2	c-20	60	20	20
例示樹脂85	a-1	b-2	c-21	75	15	10
例示樹脂86	a-1	b-2	c-22	70	20	10
例示樹脂87	a-1	b-2	c-23	65	25	10
例示樹脂88	a-1	b-2	c-24	70	20	10
例示樹脂89	a-1	b-2	c-25	70	20	10
例示樹脂90	a-1	b-2	c-26	70	20	10
例示樹脂91	a-1	b-2	c-27	60	20	20
例示樹脂92	a-6	b-2	c-1	70	20	10
例示樹脂93	a-6	b-2	c-2	70	15	15
例示樹脂94	a-6	b-2	c-3	70	20	10
例示樹脂95	a-6	b-2	c-4	60	20	20
例示樹脂96	a-6	b-2	c-5	70	20	10
例示樹脂97	a-6	b-2	c-6	65	25	10
例示樹脂98	a-6	b-2	c-7	70	20	10
例示樹脂99	a-6	b-2	c-8	70	20	10
例示樹脂100	a-6	b-2	c-9	75	15	10
例示樹脂101	a-6	b-2	c-10	70	15	15
例示樹脂102	a-6	b-2	c-11	70	20	10
例示樹脂103	a-6	b-2	c-12	50	20	30
例示樹脂104	a-6	b-2	c-13	70	20	10
例示樹脂105	a-6	b-2	c-14	70	20	10
例示樹脂106	a-6	b-2	c-15	60	20	20
例示樹脂107	a-6	b-2	c-16	70	20	10
例示樹脂108	a-6	b-2	c-17	65	25	10
例示樹脂109	a-6	b-2	c-18	70	20	10
例示樹脂110	a-6	b-2	c-19	70	20	10
例示樹脂111	a-6	b-2	c-20	50	20	30
例示樹脂112	a-6	b-2	c-21	75	15	10
例示樹脂113	a-6	b-2	c-22	70	20	10
例示樹脂114	a-6	b-2	c-23	70	20	10
例示樹脂115	a-6	b-2	c-24	60	20	20
例示樹脂116	a-6	b-2	c-25	70	20	10
例示樹脂117	a-6	b-2	c-26	70	15	15
例示樹脂118	a-6	b-2	c-27	75	15	10

[0065] また、高屈折樹脂を製造する際には、上述したモノマー a、モノマー b およびモノマー c 以外の他のモノマーを併用してもよい。例えば、下記一般式 (E D) で示される化合物および／または下記一般式 (E D 2) で表される化合物（以下これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）由来の繰り返し単位を有する高屈折樹脂を用いてもよい。

[0066] 一般式 (E D)

[化9]

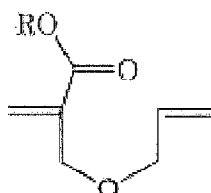


[0067] 一般式 (E D) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基を表す。

R^1 及び R^2 で表される置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基は、アルコキシで置換されたアルキル基、ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等のような酸や熱で脱離しにくい 1 級又は 2 級炭素の置換基が好ましい。

一般式 (E D 2)

[化10]



一般式 (E D 2) 中、 R は、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基を表す。一般式 (E D 2) の具体例としては、特開 2010-168539 号公報の記載を参酌できる。

エーテルダイマーの具体例としては、特開 2012-208494 号の段落 0565（対応する米国特許出願公開第 2012/235099 号明細書

の段落0694)に記載のエーテルダイマーの具体例が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。特に、ジメチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエートが好ましい。エーテルダイマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0068] 高屈折樹脂が酸基を有する場合、酸価は特に制限されないが、30~200 mg KOH/g が好ましく、50~150 mg KOH/g がより好ましく、100~150 mg KOH/g がさらに好ましい。

高屈折樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2000以上が好ましく、5000以上がより好ましく、7000以上がさらに好ましい。上限値は、50000以下が好ましく、30000以下がより好ましく、20000以下がさらに好ましい。

[0069] 第1の着色硬化性組成物中の高屈折樹脂の含有量は、第1の着色硬化性組成物の屈折率が、無機粒子および高屈折樹脂を含まない状態での屈折率よりも0.05以上高くなる量が好ましい。具体的に、第1の着色硬化性組成物中の高屈折樹脂の含有量は、第1の着色硬化性組成物の全固形分中、1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。

高屈折樹脂は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、合計量が上記含有量を満たすことが好ましい。

また、第1の着色硬化性組成物中の高屈折樹脂と高屈折樹脂以外の他の樹脂との質量比は、50:50~100:0が好ましい。

高屈折樹脂は、第1の画素に含まれる顔料や無機粒子の分散剤として用いることも可能である。

[0070] <<<着色剤>>>

第1の着色硬化性組成物は、通常着色剤を含有する。着色剤としては、染

料および／または顔料を用いることができ、顔料を用いることが好ましい。
着色剤は１種のみでもよいし、２種類以上を併用してもよい。

第１の着色硬化性組成物に用いられる顔料としては、第１の着色硬化性組成物を緑色とするための顔料、例えば、C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58から選択される１種以上、又は、これらの緑色顔料から選択される１種以上および、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種以上を用いることができる。

第１の着色硬化性組成物に用いられる顔料としては、緑色顔料とともに黄色顔料を併用することが好ましい。緑色顔料は、ハロゲン化フタロシアニン顔料であるC. I. Pigment Green 36, 58から選択される１種以上が好ましい。黄色顔料は、C. I. Pigment Yellow 139、150、185から選択される１種以上が好ましい。

また、第１の着色硬化性組成物に用いられる顔料としては、第１の着色硬化性組成物を青色とするための顔料、例えば、C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, 16, 17:1, 22, 60, 64, 66, 75, 79, 80から選択される１種以上、または、これらの青色顔料から選択される１種

以上と、C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42から選択される1種以上を用いることが好ましい。青色顔料は、フタロシアニン顔料であるC. I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, 16, 17:1, 75, 79から選択される1種以上が好ましい。

染料としては、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、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のうち、第1の着色硬化性組成物を緑色または青色とするための染料を用いることが好ましい。

第1の着色硬化性組成物中の着色剤の含有量は、第1の着色硬化性組成物の全固形分の合計100質量部に対し、1～20質量部であることが好ましく、5～10質量部であることがより好ましい。

[0071] <<<顔料分散液>>>

本発明の組成物の調製に顔料を用いる場合には、通常、顔料分散液として用いられる。顔料の分散性を向上させる観点から、さらに顔料分散剤を添加することが好ましい。顔料分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組

み合わせて使用してもよい。

顔料分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、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〕、および、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、顔料誘導体等を挙げることができる。

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

高分子分散剤は、顔料の表面に吸着し、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、顔料誘導体は顔料表面を改質することで、高分子分散剤の吸着を促進させる効果を有する。

本発明に用いる顔料分散剤は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA 4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA 4330～4340（ブロック共重合体）、4400～4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学社製「フローレントG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、

873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、ルーブリゾール社製「ソルスパス5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル者製「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-1EX（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、特開2011-070156号公報の段落番号0028～0124に記載の分散剤や特開2007-277514号公報に記載の分散剤も好ましく用いられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

また、顔料分散剤は、酸基に由来するモノマーを含んでいるものが好ましい。顔料分散剤が酸基に由来するモノマーを含むことにより、フォトリソグラフィにより着色画素を形成する際、着色画素の下地に発生する残渣をより低減することができる。酸基に由来するモノマーとしては、カルボキシル基を有するビニルモノマーやスルホン酸基を有するビニルモノマーが挙げられる。

カルボキシル基を有するビニルモノマーとして、（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。また、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基を有する単量体と無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物のような環状無水物との付加反応物、 ω -カルボキシーポリ

カプロラクトンモノ（メタ）アクリレートなども利用できる。また、カルボキシル基の前駆体として無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの無水物含有モノマーを用いてもよい。なおこれらの内では、未露光部の現像除去性の観点から2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基を有する単量体と無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物のような環状無水物との付加反応物が好ましい。

[0072] また、スルホン酸基を有するビニルモノマーとして、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられ、リン酸基を有するビニルモノマーとして、リン酸モノ（2-アクリロイルオキシエチルエステル）、リン酸モノ（1-メチル-2-アクリロイルオキシエチルエステル）などが挙げられる。等が好ましい。

特に、顔料誘導体と高分子分散剤とを組み合わせ使用することが好ましい。

本発明の組成物における顔料分散剤の含有量としては、着色剤である顔料100質量部に対して、1～80質量部であることが好ましく、5～70質量部がより好ましく、10～60質量部であることが更に好ましい。

[0073] <<<その他の成分>>>

第1の着色硬化性組成物は、例えば、溶剤、硬化性化合物、界面活性剤、光重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂等をさらに含んでもよい。

<<<<溶剤>>>>

溶剤は1種のみでもよいし、2種類以上を併用してもよい。例えば、溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-

オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび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、シクロペンタノン、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、キシレン等が挙げられる。

溶剤の含有量は、第1の着色硬化性組成物の全固形分濃度が5～90質量%になる量とすることが好ましく、5～80質量%になる量とすることがより好ましい。

[0074] <<<<硬化性化合物>>>>

硬化性化合物としては、加熱により膜硬化が進行するものが好ましく、例えば熱硬化性官能基を有する化合物を用いることができる。このような熱硬化性化合物としては、例えば、エポキシ基、メチロール基、アルコキシメチル基およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基を有するものが好ましい。特に、エポキシ化合物が好ましく、多官能エポキシ化合物がより好ましい。また、硬化性化合物としては重合性化合物も好ましい。例えば、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が好ましい。

具体例としては、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）、エチレンオキシ変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（市販品としてはA-DPH-12E；新中村化学株式会社製）およびこれらの（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。また、KAYARAD DPCAシリーズ（DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120（以上、日本化薬株式会社製）、EHPE3150（ダイセル化学工業社製）等を用いることもできる。

また、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。

硬化性化合物は1種のみでもよいし、2種類以上を併用してもよい。

第1の着色硬化性組成物中の硬化性化合物の含有量は、第1の着色硬化性

組成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.1～20 質量部であることが好ましく、1～15 質量部であることがより好ましい。

[0075] <<<<界面活性剤>>>>

界面活性剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。特に、本発明の組成物は、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。

フッ素系界面活性剤は、フッ素含有率が 3～40 質量%であることが好ましく、5～30 質量%がより好ましく、7～25 質量%が更に好ましい。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、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 F-171、同 F-172、同 F-173、同 F-176、同 F-177、同 F-141、同 F-142、同 F-143、同 F-144、同 R-30、同 F-437、同 F-475、同 F-479、同 F-482、同 F-554、同 F-780、同 F-781、同 F-781F（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（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパース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）重合体ポリフロノ. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、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、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（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP341、KF6001、KF6002（以上、信越シリコン株式会社製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上、ビュッケーミー社製）等が挙げられる。

界面活性剤としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0552～0556（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0678]～[0682]）の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

第1の着色硬化性組成物中の界面活性剤の含有量は、第1の着色硬化性組

成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.001～2 質量部であることが好ましく、0.005～1 質量部であることがより好ましい。

[0076] <<<<光重合開始剤>>>>

光重合開始剤は、後述する第 2 の着色硬化性組成物における光重合開始剤と同義であり、好ましい範囲も同様である。光重合開始剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

第 1 の着色硬化性組成物が光重合開始剤を含有する場合、光重合開始剤の含有量は、第 1 の着色硬化性組成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.01～10 質量部であることが好ましく、0.1～1 質量部であることがより好ましい。

<<<<アルカリ可溶性樹脂>>>>

アルカリ可溶性樹脂は、後述する第 2 の着色硬化性組成物におけるアルカリ可溶性樹脂と同義であり、好ましい範囲も同様である。アルカリ可溶性樹脂は、1 種のみを用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

第 1 の着色硬化性組成物がアルカリ可溶性樹脂を含有する場合、アルカリ可溶性樹脂の含有量は、第 1 の着色硬化性組成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.1～20 質量部であることが好ましく、1～15 質量部であることがより好ましい。

[0077] <<<第 1 の着色硬化性組成物の調製方法>>>

第 1 の着色硬化性組成物は、上述の成分を混合することで調製される。

なお、第 1 の着色硬化性組成物の調製に際しては、第 1 の着色硬化性組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜 2 つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

第 1 の着色硬化性組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィ

ルタで濾過することが好ましい。従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロンー6、ナイロンー6, 6等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

フィルタの孔径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、フィルタの孔径は $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下がよりさらに好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。この範囲とすることにより、後工程において均一及び平滑な組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

また、上述した範囲内で異なる孔径の第1のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。

例えば、第1のフィルタでのフィルタリングは、分散液のみで行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタリングを行ってもよい。

[0078] <<第2の着色硬化性組成物>>

第2の着色硬化性組成物は、無機粒子および高屈折樹脂を含まない第1の

着色硬化性組成物よりも屈折率が大きいことが好ましく、また、上述した無機粒子および高屈折樹脂を実質的に含有しないことが好ましい。また、第2の着色硬化性組成物は、少なくとも着色剤を含み、赤色または緑色であることが好ましい。また、第2の着色硬化性組成物は、さらに、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、光重合開始剤、重合禁止剤、界面活性剤、溶剤、紫外線吸収剤等を含んでいてもよく、フォトリソグラフィーによるパターン形成に用いられることが好ましい。以下、第2の着色硬化性組成物の各成分について詳細に説明する。

[0079] <<<着色剤>>>

着色剤としては、染料および／または顔料を用いることができ、顔料を用いることが好ましい。着色剤は1種のみでもよいし、2種類以上を併用してもよい。

第2の着色硬化性組成物に用いられる顔料としては、例えば、C. I. P i g m e n t

O r a n g e 2, 5, 13, 16, 17 : 1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73、および、C. I. P i g m e n t R e d 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、または、これらの顔料から選択される1種以上と、上述した第1の着色硬化性組成物で説明した黄色顔料から選択される1

種以上を用いることができる。

また、第2の着色硬化性組成物に用いられる顔料としては、第2の着色硬化性組成物を緑色とするための顔料、例えば、上述した第1の着色硬化性組成物を緑色とするための顔料を用いることができる。

また、その他、例えば、C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42、および、C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:6, 16, 17:1, 22, 60, 64, 66, 75, 79, 80から選択される1種以上を用いることもできる。

染料としては、上述した第1の着色硬化性組成物で挙げた染料のうち、第2の着色硬化性組成物を赤色または緑色とするための染料を用いることが好ましい。

第2の着色硬化性組成物中の着色剤の含有量は、第2の着色硬化性組成物の全固形分の合計100質量部に対し、1～20質量部であることが好ましく、5～10質量部であることがより好ましい。

[0080] <<<アルカリ可溶性樹脂>>>

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。アルカリ可溶性樹脂は1種のみでもよいし、2種類以上を併用してもよい。

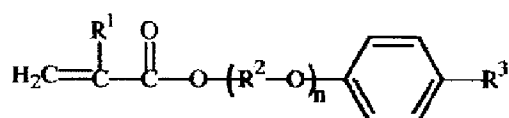
耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。アルカリ可溶性を促進する基（酸基）としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、（メタ）アク

リル酸が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0081] アルカリ可溶性樹脂は、下記式（X）で示されるエチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を含んでいてもよい。

一般式（X）

[化11]



式（X）において、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数2～10のアルキレン基を表し、 R^3 は、水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。 n は1～15の整数を表す。

上記式（X）において、 R^2 のアルキレン基の炭素数は、2～3であることが好ましい。また、 R^3 のアルキル基の炭素数は1～20であるが、より好ましくは1～10であり、 R^3 のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。 R^3 で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル（イソ）プロピル基等を挙げることができる。

[0082] アルカリ可溶性樹脂は、例えば、特開2012-208494号公報段落0558～0575（対応する米国特許出願公開第2012/023509号明細書の[0685]～[0705]）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。

第2の着色硬化性組成物中のアルカリ可溶性樹脂の含有量は、第2の着色硬化性組成物の全固形分の合計100質量部に対し、0.1～20質量部であることが好ましく、1～15質量部であることがより好ましい。

[0083] <<<重合性化合物>>>

重合性化合物は、上述した第1の着色硬化性組成物で用いられる重合性化合物と同義である。重合性化合物は1種のみでもよいし、2種類以上を併用してもよい。

第2の着色硬化性組成物中の重合性化合物の含有量は、第2の着色硬化性

組成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.1～25 質量部であることが好ましく、1～20 質量部であることがより好ましい。

[0084] <<<光重合開始剤>>>

光重合開始剤としては、上記重合成分の重合を開始する能力を有していれば特に制限はなく、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。光重合開始剤は 1 種のみでもよいし、2 種類以上を併用してもよい。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。

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、特に、オキシム化合物が好ましい。

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）または（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。

オキシム化合物としては、TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305（常州強力電子新材料有限公司社（CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD）製）、アデカアークルズNCI-831、アデカアークルズNCI-930（ADEKA 社製）などの市販品も使用できる。

第 2 の着色硬化性組成物中の光重合開始剤の含有量は、第 2 の着色硬化性

組成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.01～10 質量部であることが好ましく、0.1～1 質量部であることがより好ましい。

[0085] <<<重合禁止剤>>>

重合禁止剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。例えば、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-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。

第2の着色硬化性組成物中の光重合開始剤の含有量は、第2の着色硬化性組成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.0001～0.1 質量部であることが好ましい。

<<<界面活性剤および溶剤>>>

第2の着色硬化性組成物に用いられる界面活性剤および溶剤は、上述した第1の着色硬化性組成物に用いられる界面活性剤および溶剤と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0086] <<<紫外線吸収剤>>>

紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、トリアジン系の紫外線吸収剤等を使用することができる。市販品としては、UV-503（大東化学(株)社製）を使用可能である。

紫外線吸収剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

第2の着色硬化性組成物中の紫外線吸収剤の含有量は、第2の着色硬化性組成物の全固形分の合計 100 質量部に対し、0.01～1 質量部であることが好ましい。

[0087] 本発明は、第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物の波長 53

5 nmにおける屈折率の差が0.10以下である第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物を含む、カラーフィルタを製造するためのキットにも関する。このようなキットを用いることにより、カラーフィルタを形成する際の残渣の発生を抑制することができる。

[0088] <<その他の着色硬化性組成物の例>>

本発明では、上述した第1の着色硬化性組成物および第2の着色硬化性組成物以外の他の着色硬化性組成物を用いてもよい。例えば、上述した第1の着色硬化性組成物の着色剤、無機粒子および高屈折樹脂、界面活性剤および溶剤と、上述した第2の着色硬化性組成物のアルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤および重合禁止剤を含み、フォトリソグラフィーによるパターン形成に用いられるものを用いてもよい。

また、上述した例では、第1の着色硬化性組成物は緑色、第2の着色硬化性組成物は赤色が好ましい形態として説明したがこれに限定されるものではない。例えば、無機粒子および高屈折樹脂を含まない第1の着色硬化性組成物の方が、無機粒子および高屈折樹脂を含まない第2の着色硬化性組成物よりも屈折率が小さければ、他の色を適用することができる。

また、上述した例では、第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物の屈折率差を調整するための手段として無機粒子および高屈折樹脂を例に挙げて説明したがこの例に限定されず、無機粒子および高屈折樹脂以外の手段を用いてもよい。

[0089] <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、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。固体撮像素子としては、例えば、以下のような構成が挙げられる。

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およびポリ

シリコン等からなる転送電極を有し、上記フォトダイオードおよび上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およ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、上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、上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。

例として図12を参照して略説する。図12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。平坦化膜14は必ずしも設ける必要はない。なお、図12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。

[0090] シリコン基板上には、Pウエル41を有し、このPウエルの表面の一部にフォトダイオード42を有している。シリコン基板のPウエル41の表面であって上記一部とは異なる領域には、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、フォトダイオード42、および不純物拡散層43上には、 SiO_2 または $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{SiO}_2$ 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表面また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。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。

[0091] カラーフィルタ13は、2次元配列された複数の緑色画素20G、赤色画

素 20R、および青色画素 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 42 の上方位置に形成されている。緑色画素 20G が市松模様形成されるとともに、青色画素 20B および赤色画素 20R は、各緑色画素 20G の間に形成されている。なお、図 12 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 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 42 へ導く。

本発明のカラーフィルタは、マイクロオーレッド方式（マイクロ OLED）のディスプレイにも好ましく用いることができる。この画像表示方式については、例えば、「EL、PDP、LCD ディスプレー技術と市場の最新動向」（東レリサーチセンター調査研究部門 2001 年発行）の 43 ページなどに記載されている。

実施例

[0092] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」および「部」は質量基準である。

[0093] <顔料分散液の調製>

<<Red 顔料分散液：ピグメントレッド（PR）254／ピグメントイエロー（PY）139 を含有する分散液>>

PR 254 を 7.66 部、PY 139 を 3.44 部、顔料分散剤 BYK-161（BYK 社製）を 2.46 部、樹脂アクリキュア RD-F8（日本

触媒)を4.94部、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(以下、「PGMEA」と称する。)を81.50部混合した混合液を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm径)により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、この調製した顔料分散液に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10(日本ビーイーイー(株)製)を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力で流量 500 g/min として分散処理を行なった。

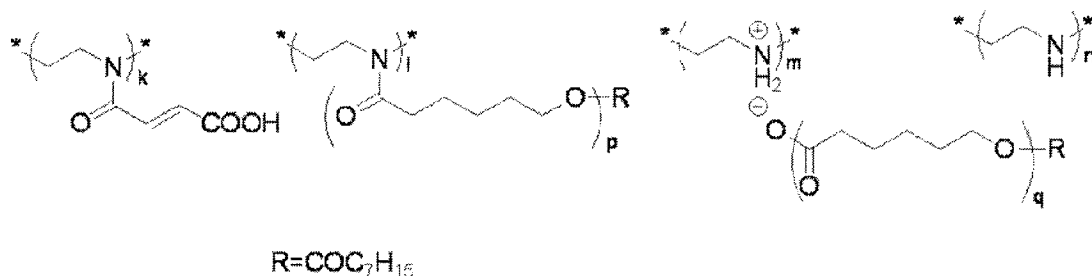
この分散処理を10回繰り返し、Red顔料分散液を得た。

[0094] <<Green顔料分散液:ピグメントグリーン(PG)36/ピグメントイエロー(PY)150を含有する分散液>>

PG36を7.80部、PY150を6.38部、下記式(A)で表される顔料分散剤を4.49部、樹脂アクリキュア-RD-F8(日本触媒)を1.50部、PGMEAを79.84部混合した混合液を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm径)により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、この調製した顔料分散液に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10(日本ビーイーイー(株)製)を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力で流量 500 g/min として分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、Green顔料分散液を得た。

[化12]

式(A)



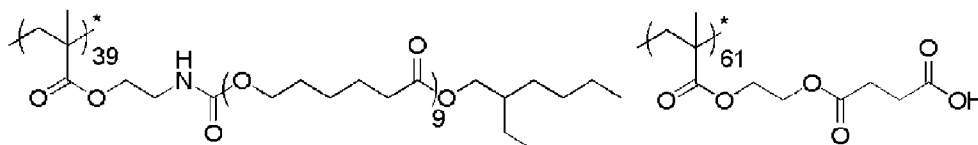
式(A)において、 $k:l:m:n=25:40:5:30$ (重合モル比)、 $p=60$ 、 $q=60$ 、重量平均分子量は10,000である。

[0095] <<Green顔料分散液B>>

上記Green顔料分散液において、式（A）で表される顔料分散剤を下記分散剤（B）に変更したこと以外は、同様にして、Green顔料分散液Bを得た。

分散剤（B）：酸価＝50mg KOH/g、Mw＝24000

[化13]



分散剤（B）の構造において、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、各構造単位の含有量（質量％）を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、繰り返し部位の繰り返し数を示す。

[0096] <<Blue顔料分散液：ピグメントブルー（PB）15：6／ピグメントバイオレット（PV）23を含有する分散液>>

PB15：6を8.48部、PV23を3.81部、顔料分散剤BYK-161（BYK社製）を2.65部、樹脂アクリキュア-RD-F8（日本触媒）を2.65部、PGMEAを82.41部混合した混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、この調製した顔料分散液に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2000kg/cm³の圧力下で流量500g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、Blue顔料分散液を得た。

[0097] （無機粒子分散液：TiO₂を含有する分散液）

TTO-51（C）（石原産業）を18.17部、上記式（A）で表される顔料分散剤を4.91部、PGMEAを76.92部混合した混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合及び分散した。その後さらに、この混合液に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2000kg/cm³の

圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行なった。この分散処理を 10 回繰り返し、無機粒子分散液を得た。

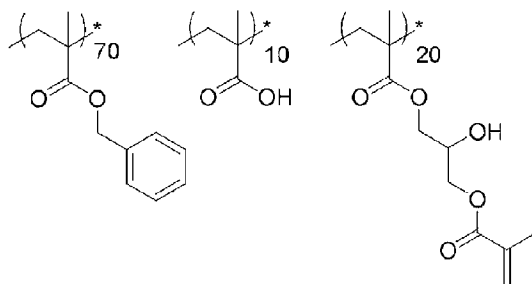
[0098] <着色硬化性組成物の調製>

<<Red 組成物 1 の調製>>

下記表 3 に示す化合物を混合して溶解し、Red 組成物 1 を調製した。下記表 3 中の「Red 顔料分散液」は上述した Red 顔料分散液である。また、下記表 3 中、式 (B) で表される樹脂は、以下の化合物である。

式 (B) で表される樹脂：

[0099] [化14]



式 (B) において、重量平均分子量は 12,000 である。

[0100] [表3]

成分名	(質量部)
PGMEA	22.11
Red顔料分散液	69.44
KAYARAD DPCA-20 (日本化薬)	1.15
式(B)で表される樹脂 (30%PGMEA溶液)	2.53
IRGACURE OXE01 (BASF)	0.61
Megafac F-781F (DIC) (1%PGMEA溶液)	4.17
p-メキシフェノール (三立ケミ)	0.001

[0101] <着色硬化性組成物の調製>

<<Green 組成物 1 (ドライエッチング用) の調製>>

下記表 4 に示す化合物を混合して溶解し、Green 組成物 1 を調製した。下記表 4 中の「Green 顔料分散液」は上述した Green 顔料分散液である。

[表4]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	7.51
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	40.07
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	1.13
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0102] <<Green組成物2 (ドライエッチング用) の調製>>

下記表5に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物2を調製した。下記表5中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表5]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	14.79
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	30.60
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	3.31
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0103] <<Green組成物3 (ドライエッチング用) の調製>>

下記表6に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物3を調製した。下記表6中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表6]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	21.99
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	21.24
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	5.47
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0104] <<Green組成物4 (ドライエッチング用) の調製>>

下記表7に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物4を調製した

。下記表 7 中の「G r e e n 顔料分散液」は上述した G r e e n 顔料分散液である。

[表7]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	29.27
Green 顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	11.78
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	7.66
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0105] <<G r e e n 組成物 5 (ドライエッチング用) の調製>>

下記表 8 に示す化合物を混合して溶解し、G r e e n 組成物 5 を調製した。下記表 8 中の「G r e e n 顔料分散液」は上述した G r e e n 顔料分散液である。

[表8]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	31.05
Green 顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	9.47
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	8.19
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0106] <<G r e e n 組成物 6 (ドライエッチング用) の調製>>

下記表 9 に示す化合物を混合して溶解し、G r e e n 組成物 6 を調製した。下記表 9 中の「G r e e n 顔料分散液」は上述した G r e e n 顔料分散液である。

[表9]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	34.69
Green 顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	4.73
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	9.28
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0107] <<Green組成物7（ドライエッチング用）の調製>>

下記表10に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物7を調製した。下記表10中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表10]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	38.33
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	0.00
EHPE 3150（ダイセル化学工業）	10.37
Megafac F-781F（DIC）（1%シクロヘキサノン溶液）	4.17

[0108] <<Green組成物8（フォトリソグラフィー用）の調製>>

下記表11に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物8を調製した。下記表11中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表11]

成分名	(質量部)
PGMEA	13.40
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	30.60
NKエステルA-TMMT	1.60
アクリキュアーRD-F8（日本触媒）（40%PGMEA溶液）	2.33
IRGACURE OXE01（BASF）	0.77
Megafac F-781F（DIC）（1%PGMEA溶液）	4.17
p-メキシフェノール（三立ケミ）	0.001

[0109] <<Green組成物9（フォトリソグラフィー用）の調製>>

下記表12に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物9を調製した。下記表12中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表12]

成分名	(質量部)
PGMEA	18.14
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	21.24
NKエステルA-TMMT	1.96
アクリキュアーRD-F8(日本触媒)(40%PGMEA溶液)	6.43
IRGACURE OXE01 (BASF)	0.94
Megafac F-781F (DIC)(1%PGMEA溶液)	4.17
p-メトキシフェノール (三立ケミ)	0.001

[0110] <<Green組成物10(フォトリソグラフィー用)の調製>>

下記表13に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物10を調製した。下記表13中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表13]

成分名	(質量部)
PGMEA	22.93
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	11.78
NKエステルA-TMMT	2.31
アクリキュアーRD-F8(日本触媒)(40%PGMEA溶液)	10.57
IRGACURE OXE01 (BASF)	1.11
Megafac F-781F (DIC)(1%PGMEA溶液)	4.17
p-メトキシフェノール (三立ケミ)	0.001

[0111] <<Green組成物11(フォトリソグラフィー用)の調製>>

下記表14に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物11を調製した。下記表14中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表14]

成分名	(質量部)
PGMEA	24.10
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	9.47
NKエステルA-TMMT	2.40
アクリキュアーRD-F8(日本触媒)(40%PGMEA溶液)	11.59
IRGACURE OXE01 (BASF)	1.15
Megafac F-781F (DIC)(1%PGMEA溶液)	4.17
p-メキシフェノール (三立ケミ)	0.001

[0112] <<Green組成物12(フォトリソグラフィー用)の調製>>

下記表15に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物12を調製した。下記表15中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表15]

成分名	(質量部)
PGMEA	26.50
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	4.73
NKエステルA-TMMT	2.58
アクリキュアーRD-F8(日本触媒)(40%PGMEA溶液)	13.66
IRGACURE OXE01 (BASF)	1.24
Megafac F-781F (DIC)(1%PGMEA溶液)	4.17
p-メキシフェノール (三立ケミ)	0.001

[0113] <<Green組成物13(フォトリソグラフィー用)の調製>>

下記表16に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物13を調製した。下記表16中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表16]

成分名	(質量部)
PGMEA	28.89
Green顔料分散液	47.12
無機粒子分散液	0.00
NKエステルA-TMMT	2.76
アクリキュア—RD—F8(日本触媒)(40%PGMEA溶液)	15.73
IRGACURE OXE01 (BASF)	1.32
Megafac F-781F (DIC)(1%PGMEA溶液)	4.17
p-メトキシフェノール (三立ケミ)	0.001

[0114] <<Green組成物14(ドライエッチング用)の調製>>

下記表17に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物14を調製した。下記表17中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表17]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	28.89
Green顔料分散液	47.12
高屈折樹脂(40%PGMEA溶液)	15.73
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	4.08
Megafac F-781F (DIC)(1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0115] <<Green組成物15(フォトリソグラフィー用)の調製>>

下記表18に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物15を調製した。下記表18中の「Green顔料分散液」は上述したGreen顔料分散液である。

[表18]

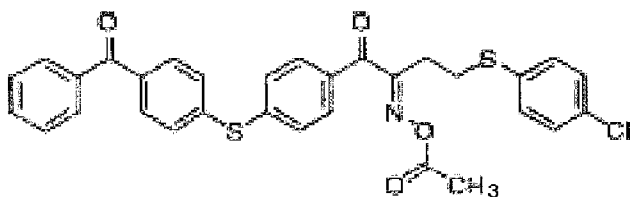
成分名	(質量部)
PGMEA	28.89
Green顔料分散液	47.12
NKエステルA-TMMT	2.76
高屈折樹脂 (40%PGMEA溶液)	15.73
IRGACURE OXE01 (BASF)	1.32
Megafac F-781F (DIC) (1%PGMEA溶液)	4.17
p-メキシフェノール (三立ケミー)	0.001

[0116] <<Green組成物16 (フォトリソグラフィー用) の調製>>

下記表19に示す化合物を混合して溶解し、Green組成物16を調製した。下記表19中の「Green顔料分散液B」は上述したGreen顔料分散液Bである。開始剤Aは、特開2011-158655号公報の段落0162～0166に記載の特定化合物1の合成に倣い合成した。

開始剤A

[化15]



[表19]

成分名	(質量部)
PGMEA	14.80
Green顔料分散液B	47.12
無機粒子分散液	30.60
NKエステルA-TMMT	1.80
アクリキュアードーF8 (日本触媒) (40%PGMEA溶液)	0.00
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	0.93
開始剤A	0.77
KF6001 (信越化学工業) (1%PGMEA溶液)	4.17
p-メキシフェノール (三立ケミー)	0.001

[0117] <<Green組成物17 (フォトリソグラフィー用) の調製>>

下記表 20 に示す化合物を混合して溶解し、Green 組成物 17 を調製した。下記表 20 中の「Green 顔料分散液 B」は上述した Green 顔料分散液 B である。開始剤 A は、上記開始剤 A である。

[表20]

成分名	(質量部)
PGMEA	30.29
Green 顔料分散液 B	47.12
無機粒子分散液	0.00
NK エステル A-TMMT	2.76
アクリキュア RD-F8 (日本触媒) (40% PGMEA 溶液)	13.41
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	0.93
開始剤 A	1.32
KF6001 (信越化学工業) (1% PGMEA 溶液)	4.17
p-メキシフェノール (三立ケミ)	0.001

[0118] <<Blue 組成物 1 の調製>>

下記表 21 に示す化合物を混合して溶解し、Blue 組成物 1 を調製した。下記表 21 中の「Blue 顔料分散液」は上述した Blue 顔料分散液である。

[表21]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	0.51
Blue 顔料分散液	54.19
無機粒子分散液	40.07
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	1.06
Megafac F-781F (DIC) (1% シクロヘキサノン 溶液)	4.17

[0119] <<Blue 組成物 2 の調製>>

下記表 22 に示す化合物を混合して溶解し、Blue 組成物 2 を調製した。下記表 22 中の「Blue 顔料分散液」は上述した Blue 顔料分散液である。

[表22]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	7.67
Blue顔料分散液	54.19
無機粒子分散液	30.60
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	3.37
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0120] <<Blue組成物3の調製>>

下記表23に示す化合物を混合して溶解し、Blue組成物3を調製した。下記表23中の「Blue顔料分散液」は上述したBlue顔料分散液である。

[表23]

成分名	(質量部)
シクロヘキサノン	31.35
Blue顔料分散液	54.19
無機粒子分散液	0.00
EHPE 3150 (ダイセル化学工業)	10.29
Megafac F-781F (DIC) (1%シクロヘキサノン溶液)	4.17

[0121] <残渣評価>

<<実施例1>>

上述したGreen組成物1を、製膜後の膜厚が $0.7\mu\text{m}$ になるように、シリコンウェハ上にスピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、 100°C で2分間加熱した後に、 220°C で5分間加熱して第1の着色硬化性組成物層を得た。次いで、第1の着色硬化性組成物層にドライエッチング法を用いることで、 $1.0\mu\text{m}$ の第1の着色画素を得た。

次いで、第1の着色画素が形成されたシリコンウェハ上に、上述したRed組成物1を、製膜後の膜厚が $0.7\mu\text{m}$ になるように、スピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、 100°C で2分間加熱して第2の着色硬化性組成物層を得た。次いで、得られた第2の着色硬化性組成物層に対し、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+ (Canon (株) 製)

を用い、1.0 μm のドットパターンをマスクを介して露光した。次いで、露光後の第2の着色硬化性組成物層に対し、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 0.3%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗し、第1の着色画素に隣接する第2の着色画素を形成した。

このときの第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEM (Scanning Electron Microscope) にて観察した。判定基準は以下の通りである。結果を以下の表24に示す。

A：残渣は見られない

B：第1の着色画素上に一部残渣が観察される

C：第1の着色画素上に残渣が一面に観察される

<<実施例2>>

Green組成物1を、上述したGreen組成物2に変更したこと以外は、実施例1と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表24に示す。

<<実施例3>>

Green組成物1を、上述したGreen組成物3に変更したこと以外は、実施例1と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表24に示す。

<<実施例4>>

Green組成物1を、上述したGreen組成物4に変更したこと以外は、実施例1と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表24に示す。

<<実施例5>>

Green組成物1を上述したBlue組成物1に変更し、Red組成物1を上述したGreen組成物13に変更したこと以外は、実施例1と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表25に示す。

<<実施例 6>>

Green組成物 1 を上述したBlue組成物 2 に変更し、Red組成物 1 を上述したGreen組成物 13 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に第 1 の着色画素上に残る第 2 の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表 25 に示す。

<<比較例 1>>

Green組成物 1 を、上述したGreen組成物 5 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に第 1 の着色画素上に残る第 2 の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表 24 に示す。

<<比較例 2>>

Green組成物 1 を、上述したGreen組成物 6 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に第 1 の着色画素上に残る第 2 の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表 24 に示す。

<<比較例 3>>

Green組成物 1 を、上述したGreen組成物 7 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に第 1 の着色画素上に残る第 2 の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表 24 に示す。

<<比較例 4>>

Green組成物 1 を上述したBlue組成物 3 に変更し、Red組成物 1 を上述したGreen組成物 13 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様に第 1 の着色画素上に残る第 2 の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表 25 に示す。

[0122] <<実施例 7>>

Green組成物 8 を、製膜後の膜厚が $0.7\mu\text{m}$ になるように、シリコンウェハ上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、 100°C で2分間加熱して第 1 の着色硬化性組成物層を得た。次いで、得られた第 1 の着色硬化性組成物層に対し、i 線ステッパー露光装置FPA-3000 i5+ (Canon (株) 製) を用い、 $1.0\mu\text{m}$ のドットパターンをマス

クを介して露光した。次いで、露光後の第1の着色硬化性組成物層に対し、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗し、第1の着色画素を形成した。

次いで、第1の着色画素が形成されたシリコンウェハ上に、上述したRed組成物1を、製膜後の膜厚が0.7μmになるように、スピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で、100℃で2分間加熱して第2の着色硬化性組成物層を得た。次いで、得られた第2の着色硬化性組成物層に対し、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、1.0μmのドットパターンをマスクを介して露光した。次いで、露光後の第2の着色硬化性組成物層に対し、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗し、第1の着色画素に隣接する第2の着色画素を形成した。

このときの第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。判定基準は以下の通りである。結果を以下の表26に示す。

<<実施例8>>

Green組成物8をGreen組成物9に変更したこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表26に示す。

<<実施例9>>

Green組成物8をGreen組成物10に変更したこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表26に示す。

<<比較例5>>

Green組成物8をGreen組成物11に変更したこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をS

EMにて観察した。結果を以下の表26に示す。

<<比較例6>>

Green組成物8をGreen組成物12に変更したこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表26に示す。

<<比較例7>>

Green組成物8をGreen組成物13に変更したこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表26に示す。

[0123] <<実施例10～14>>

Green組成物1に用いたGreen顔料分散液中のPG36およびPY150を下記表27に示すGreen顔料種およびYellow顔料種に変更したこと以外は、実施例1と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表27に示す。

<<実施例15～19>>

Green顔料分散液中のPG36およびPY150を下記表27に示すGreen顔料種およびYellow顔料種に変更したこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表27に示す。

<<比較例8～12>>

Green顔料分散液中のPG36およびPY150を下記表27に示すGreen顔料種およびYellow顔料種に変更したこと以外は、比較例3と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表27に示す。

<<比較例13～17>>

Green顔料分散液中のPG36およびPY150を下記表27に示すGreen顔料種およびYellow顔料種に変更したこと以外は、比較例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSE

Mにて観察した。結果を以下の表27に示す。

[0124] <<実施例20～23>>

Green組成物1をGreen組成物14に変更し、高屈折樹脂として下記表28に示す例示樹脂を用いたこと以外は、実施例1と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表28に示す。なお、例示樹脂18、例示樹脂23、例示樹脂69および例示樹脂96は、上述した例示樹脂に対応する。

<<実施例23～27>>

Green組成物8をGreen組成物15に変更し、高屈折樹脂として下記表28に示す例示樹脂を用いたこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表28に示す。

<<実施例28～32>>

Green組成物9をGreen組成物16に変更し、Green顔料分散液中のPG36およびPY150を下記表29に示すGreen顔料種およびYellow顔料種に変更したこと以外は、実施例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表29に示す。

<<比較例18～22>>

Green組成13をGreen組成物17に変更し、Green顔料分散液中のPG36およびPY150を下記表29に示すGreen顔料種およびYellow顔料種に変更したこと以外は、比較例7と同様に第1の着色画素上に残る第2の着色硬化性組成物層の残渣をSEMにて観察した。結果を以下の表29に示す。

下記表24～29中における第1の着色画素および第2の着色画素の屈折率は、上述した第1の着色画素と第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率を、エリプソメータUVISEL/460-FUV-AGAS（堀場製作所製）を用いて測定した結果である。

[表24]

	第1の着色画素			第2の着色画素		評価結果
	第1の着色硬化性組成物	無機粒子の添加	第1の着色画素の屈折率	画素の形成方法	第2の着色硬化性組成物	
実施例1	Green組成物1	あり	1.81	ドライエッチング	Red組成物1	A
実施例2	Green組成物2	あり	1.77	ドライエッチング	Red組成物1	A
実施例3	Green組成物3	あり	1.73	ドライエッチング	Red組成物1	A
実施例4	Green組成物4	あり	1.69	ドライエッチング	Red組成物1	A
比較例1	Green組成物5	あり	1.68	ドライエッチング	Red組成物1	B
比較例2	Green組成物6	あり	1.66	ドライエッチング	Red組成物1	C
比較例3	Green組成物7	なし	1.64	ドライエッチング	Red組成物1	C
					第1の着色画素と第2の着色画素の535nmにおける屈折率差	残渣残り

[表25]

	第1の着色色素				第2の着色色素		評価結果
	第1の着色硬化性組成物	無機粒子の添加	第1の着色色素の屈折率	色素の形成方法	第2の着色硬化性組成物	第2の着色色素の屈折率	
実施例5	Blue組成物1	あり	1.62	ドライエッチング	Greer組成物13	1.64	A
実施例6	Blue組成物2	あり	1.58	ドライエッチング	Greer組成物13	1.64	A
比較例4	Blue組成物3	なし	1.45	ドライエッチング	Greer組成物13	1.64	C

[表26]

	第1の着色画素				第2の着色画素		評価結果
	第1の着色硬化性組成物	無機粒子の添加	第1の着色画素の屈折率	画素の形成方法	第2の着色硬化性組成物	第2の着色画素の屈折率	
実施例7	Green組成物8	あり	1.77	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	第1の着色画素と第2の着色画素の535nmにおける屈折率差 残渣残り A
実施例8	Green組成物9	あり	1.73	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	
実施例9	Green組成物10	あり	1.69	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	A
比較例5	Green組成物11	あり	1.68	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	B
比較例6	Green組成物12	あり	1.66	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	C
比較例7	Green組成物13	なし	1.64	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	C

[表27]

	第1の着色画素				第2の着色画素		第1の着色画素と第2の着色画素の535nmにおける屈折率差	評価結果
	第1の着色画素硬化性組成物	Green顔料種	Yellow顔料種	無機粒子の添加	第1の着色画素の屈折率	第2の着色画素硬化性組成物		
実施例0	Green組成物1	PG58	PY150	あり	1.81	Rec組成物1	0.02	A
実施例1	Green組成物1	PG58	PY185	あり	1.81	Rec組成物1	0.02	A
実施例2	Green組成物1	PG58	PY139	あり	1.81	Rec組成物1	0.02	A
実施例3	Green組成物1	PG36	PY185	あり	1.81	Rec組成物1	0.02	A
実施例4	Green組成物1	PG36	PY139	あり	1.81	Rec組成物1	0.02	A
実施例5	Green組成物3	PG58	PY150	あり	1.77	Rec組成物1	0.02	A
実施例6	Green組成物3	PG58	PY185	あり	1.77	Rec組成物1	0.02	A
実施例7	Green組成物3	PG58	PY139	あり	1.77	Rec組成物1	0.02	A
実施例8	Green組成物3	PG36	PY185	あり	1.77	Rec組成物1	0.02	A
実施例9	Green組成物3	PG36	PY139	あり	1.77	Rec組成物1	0.02	A
比較例6	Green組成物7	PG58	PY150	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例9	Green組成物7	PG58	PY185	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例0	Green組成物7	PG58	PY139	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例1	Green組成物7	PG36	PY185	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例2	Green組成物7	PG36	PY139	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例3	Green組成物13	PG58	PY150	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例4	Green組成物13	PG58	PY185	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例5	Green組成物13	PG58	PY139	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例6	Green組成物13	PG36	PY185	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C
比較例7	Green組成物13	PG36	PY139	なし	1.84	Rec組成物1	0.15	C

[表28]

	第1の着色画素			第2の着色画素		第1の着色画素と第2の着色画素の535nmにおける屈折率差	評価結果	
	第1の着色硬化性組成物	高屈折樹脂	第1の着色画素の屈折率	画素の形成方法	第2の着色硬化性組成物			第2の着色画素の屈折率
実施例20	Green組成物14	例示樹脂18	1.69	ドライエッチング	Red組成物1	1.79	0.10	A
実施例21	Green組成物14	例示樹脂23	1.69	ドライエッチング	Red組成物1	1.79	0.10	A
実施例22	Green組成物14	例示樹脂69	1.69	ドライエッチング	Red組成物1	1.79	0.10	A
実施例23	Green組成物14	例示樹脂96	1.69	ドライエッチング	Red組成物1	1.79	0.10	A
実施例24	Green組成物15	例示樹脂18	1.69	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	0.10	A
実施例25	Green組成物15	例示樹脂23	1.69	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	0.10	A
実施例26	Green組成物15	例示樹脂69	1.69	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	0.10	A
実施例27	Green組成物15	例示樹脂96	1.69	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	0.10	A

[表29]

	第1の着色画素					第2の着色画素		第1の着色画素と第2の着色画素の535nmにおける屈折率差	評価結果
	第1の着色硬化性組成物	Green顔料種	Yellow顔料種	無機粒子の添加	第1の着色画素の屈折率	画素の形成方法	第2の着色硬化性組成物	第2の着色画素の屈折率	
実施例28	Green組成物16	PG58	PY15C	あり	1.77	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	A
実施例29	Green組成物16	PG58	PY185	あり	1.77	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	A
実施例30	Green組成物16	PG58	PY139	あり	1.77	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	A
実施例31	Green組成物16	PG36	PY185	あり	1.77	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	A
実施例32	Green組成物16	PG36	PY139	あり	1.77	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	A
比較例18	Green組成物17	PG58	PY15C	なし	1.64	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	C
比較例19	Green組成物17	PG58	PY185	なし	1.64	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	C
比較例20	Green組成物17	PG58	PY139	なし	1.64	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	C
比較例21	Green組成物17	PG36	PY185	なし	1.64	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	C
比較例22	Green組成物17	PG36	PY139	なし	1.64	フォトリソグラフィ	Red組成物1	1.79	C

[0125] 上記表 2 4 ～ 2 9 から明らかなように、本発明によれば、カラーフィルタを形成する際の残渣の発生を抑制できることがわかった。

表 2 6 ～ 2 9 から明らかなように、第 1 の着色画素をフォトリソグラフィにより形成した場合も、第 1 の着色画素をドライエッチングにより形成した場合と同様の効果が得られた。

表 2 7 及び 2 9 から明らかなように、G r e e n 顔料分散液中の P G 3 6 および P Y 1 5 0 を他の顔料に変更した場合も、P G 3 6 および P Y 1 5 0 を用いた場合と同様の効果が得られた。

表 2 8 から明らかなように、無機粒子の代わりに高屈折樹脂を用いた場合も、無機粒子を用いた場合と同様の効果が得られた。

符号の説明

- [0126] 2, 2 0 1 第 1 の着色画素
3, 2 0 2 第 2 の着色画素
4, 2 0 3 マスク
5 第 2 の着色硬化性組成物
6 第 3 の着色画素
2 0 4 着色硬化性組成物
2 0 5 残渣
1 0 固体撮像素子
1 1 第 1 の着色層
1 2 第 1 の着色パターン
1 3, 1 0 0, 2 0 0 カラーフィルタ
1 4 平坦化膜
1 5 マイクロレンズ
2 0 G 緑色画素（第 1 の着色画素）
2 0 R 赤色画素（第 2 の着色画素）
2 0 B 青色画素（第 3 の着色画素）
2 1 第 2 の着色硬化性組成物層

2 1 A 第 1 の除去部群 1 2 1 に対応する位置

2 2 第 2 の着色パターン

2 2 R 第 2 の除去部群 1 2 2 の各除去部の内部に設けられた複数の第 2 の着色画素

3 1 第 3 の着色硬化性組成物層

3 1 A 第 2 の除去部群 1 2 2 に対応する位置

3 2 第 3 の着色パターン

4 1 P ウエル

4 2 受光素子（フォトダイオード）

4 3 不純物拡散層

4 4 電極

4 5 配線層

4 6 B P S G 膜

4 7 絶縁膜

4 8 P - S i N 膜

4 9 平坦化膜層

5 1 フォトレジスト層

5 1 A レジスト除去部

5 2 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）

1 2 0 除去部群

1 2 1 第 1 の除去部群、 1 2 2 第 2 の除去部群

請求の範囲

- [請求項1] 支持体と、前記支持体上に形成された第1の着色画素と、前記第1の着色画素に隣接する第2の着色画素と、を有し、
 前記第1の着色画素と前記第2の着色画素の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下である、カラーフィルタ。
- [請求項2] 前記第1の着色画素および前記第2の着色画素のうち少なくとも一方がフタロシアニン顔料を含む、請求項1に記載のカラーフィルタ。
- [請求項3] 前記第1の着色画素または前記第2の着色画素が無機粒子および屈折率が1.60以上の樹脂の少なくとも一方を含み、
 前記無機粒子および前記樹脂は、前記第1の着色画素および前記第2の着色画素のうち、前記無機粒子および前記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれる、請求項1または2に記載のカラーフィルタ。
- [請求項4] 前記第1の着色画素または前記第2の着色画素が無機粒子を含み、
 前記無機粒子は、前記第1の着色画素および前記第2の着色画素のうち、前記無機粒子および前記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれる、請求項1または2に記載のカラーフィルタ。
- [請求項5] 前記第1の着色画素および前記第2の着色画素のうち、前記無機粒子および前記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方にフタロシアニン顔料が含まれる、請求項3に記載のカラーフィルタ。
- [請求項6] 前記無機粒子として、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムのうち少なくともいずれか一方を含む、請求項3～5のいずれか1項に記載のカラーフィルタ。
- [請求項7] 支持体上に、第1の着色硬化性組成物を用いて第1の着色画素を形成する工程と、
 第2の着色硬化性組成物を用いて、前記第1の着色画素に隣接する第2の着色画素をフォトリソグラフィーにより形成する工程と、
 を有し、

前記第1の着色硬化性組成物と前記第2の着色硬化性組成物との波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下である、カラーフィルタの製造方法。

[請求項8] 前記第1の着色硬化性組成物および前記第2の着色硬化性組成物のうち少なくとも一方がフタロシアニン顔料を含む、請求項7に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項9] 前記第1の着色硬化性組成物または前記第2の着色硬化性組成物が無機粒子および屈折率が1.60以上の樹脂の少なくとも一方を含み、

前記無機粒子および前記樹脂は、前記第1の着色硬化性組成物および前記第2の着色硬化性組成物のうち、前記無機粒子および前記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方に含まれる、請求項7または8に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項10] 前記第1の着色硬化性組成物および前記第2の着色硬化性組成物のうち、前記無機粒子および前記樹脂を含まない状態での屈折率が小さい方にフタロシアニン顔料が含まれる、請求項9に記載のカラーフィルタの製造方法。

[請求項11] 前記無機粒子が、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムのうち少なくともいずれか一方である、請求項9または10に記載のカラーフィルタの製造方法。

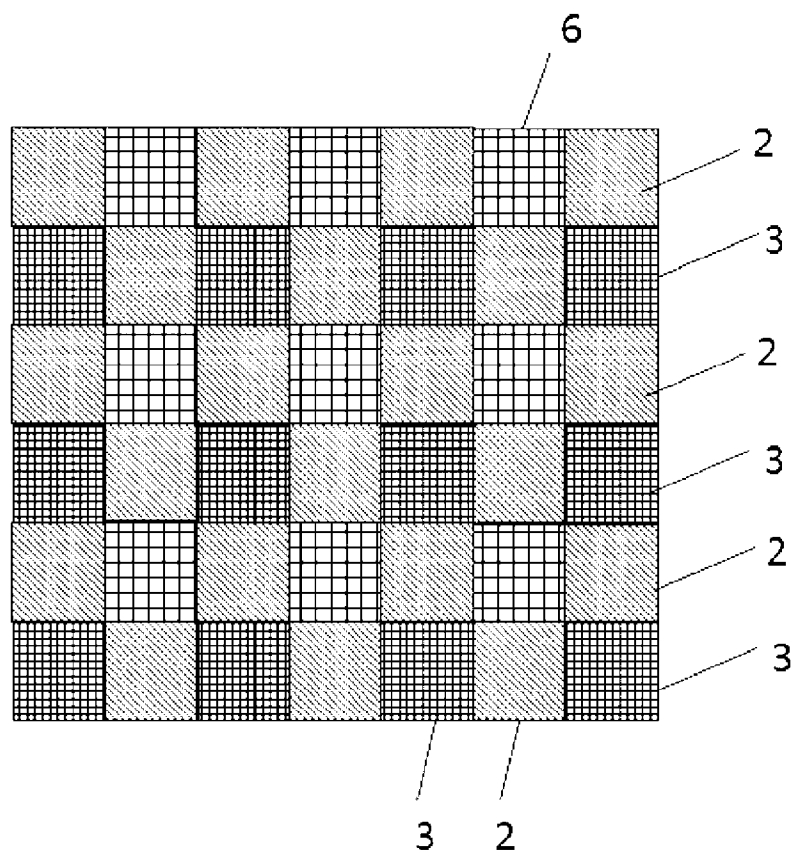
[請求項12] 前記第1の着色硬化性組成物が無機粒子および屈折率が1.60以上の樹脂の少なくとも一方を含み、かつ、

前記無機粒子前記樹脂を含む状態の前記第1の着色硬化性組成物の屈折率が、前記無機粒子および前記樹脂を含まない状態の前記第1の着色硬化性組成物の屈折率よりも0.05以上高い、請求項7～11のいずれか1項に記載のカラーフィルタの製造方法。

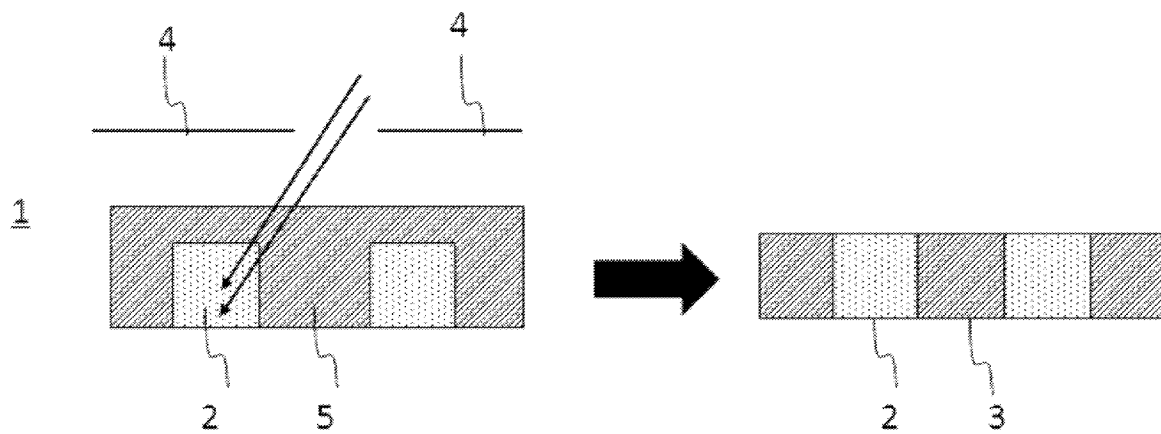
[請求項13] 請求項7～12のいずれか1項に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタ。

- [請求項14] 請求項1～6及び13のいずれか1項に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。
- [請求項15] 請求項7～12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たカラーフィルタを有する固体撮像素子。
- [請求項16] 着色剤と、無機粒子および屈折率が1.60以上の樹脂の少なくとも一方とを含む着色硬化性組成物であって、
前記着色硬化性組成物の屈折率が、前記無機粒子および前記樹脂を含まない状態での屈折率よりも0.05以上高い、着色硬化性組成物。
- [請求項17] 前記無機粒子として、二酸化チタンおよび酸化ジルコニウムのうち少なくともいずれか一方を含む、請求項16に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項18] 第1の着色硬化性組成物と第2の着色硬化性組成物とを備え、
前記第1の着色硬化性組成物と前記第2の着色硬化性組成物の波長535nmにおける屈折率の差が0.10以下である、カラーフィルタを製造するためのキット。

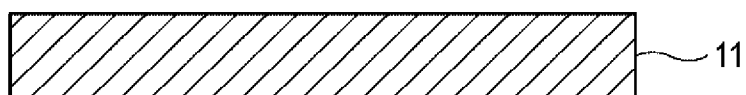
[図1]



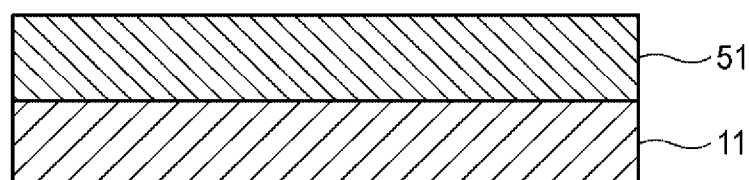
[図2]



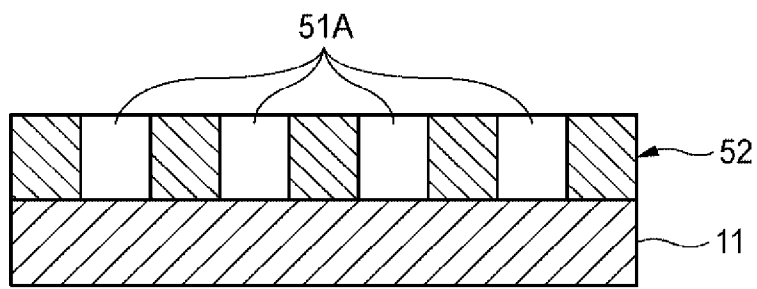
[図3]



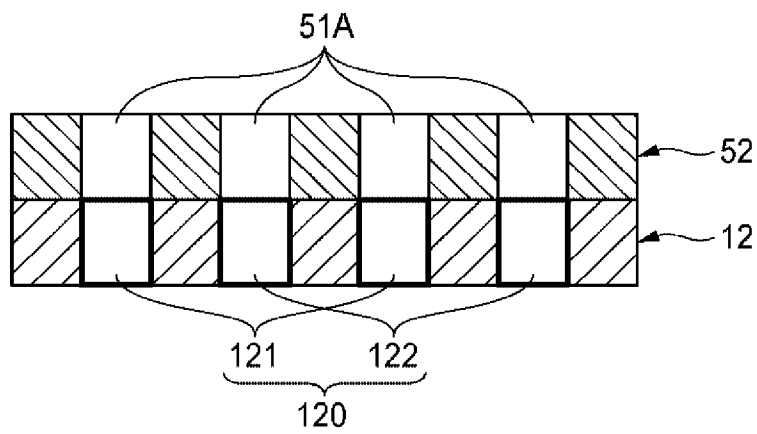
[図4]



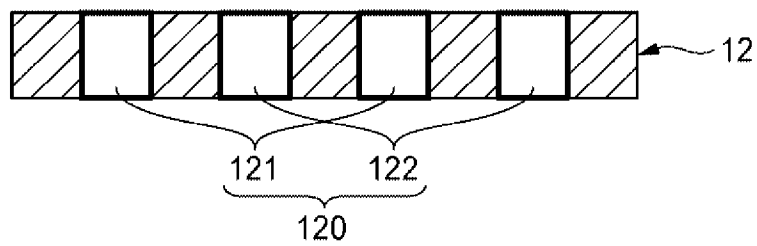
[図5]



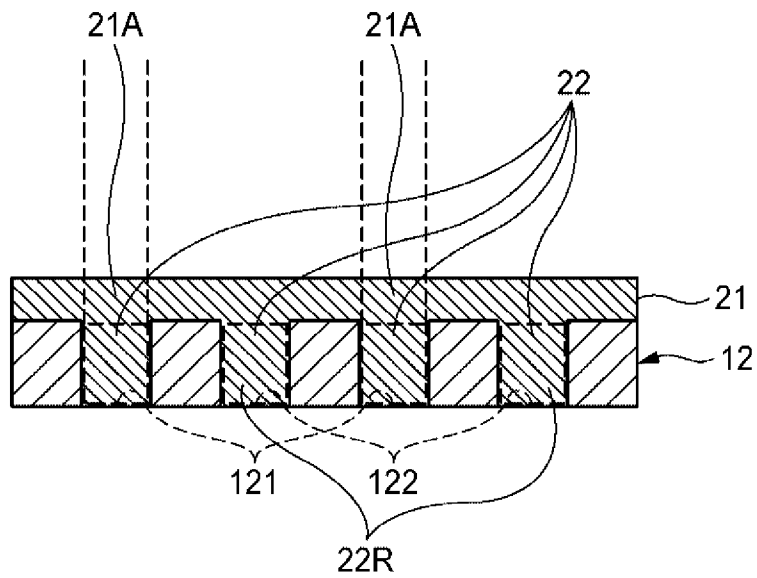
[図6]



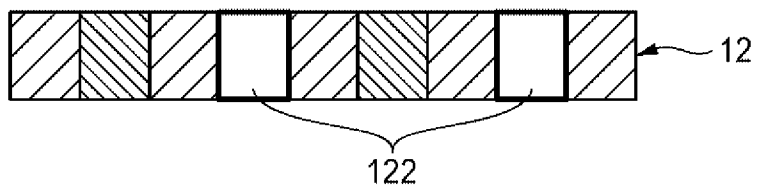
[図7]



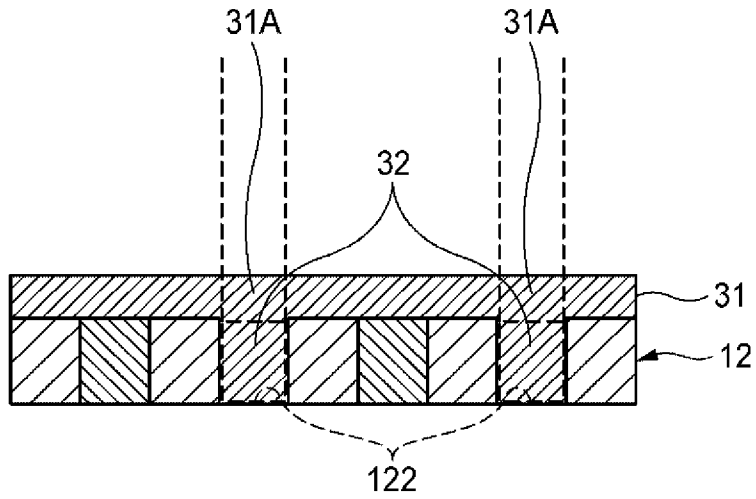
[図8]



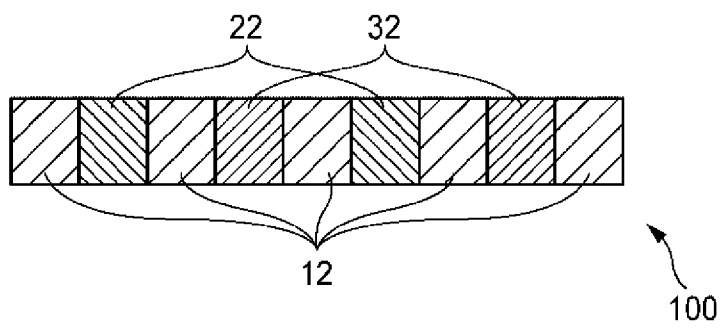
[図9]



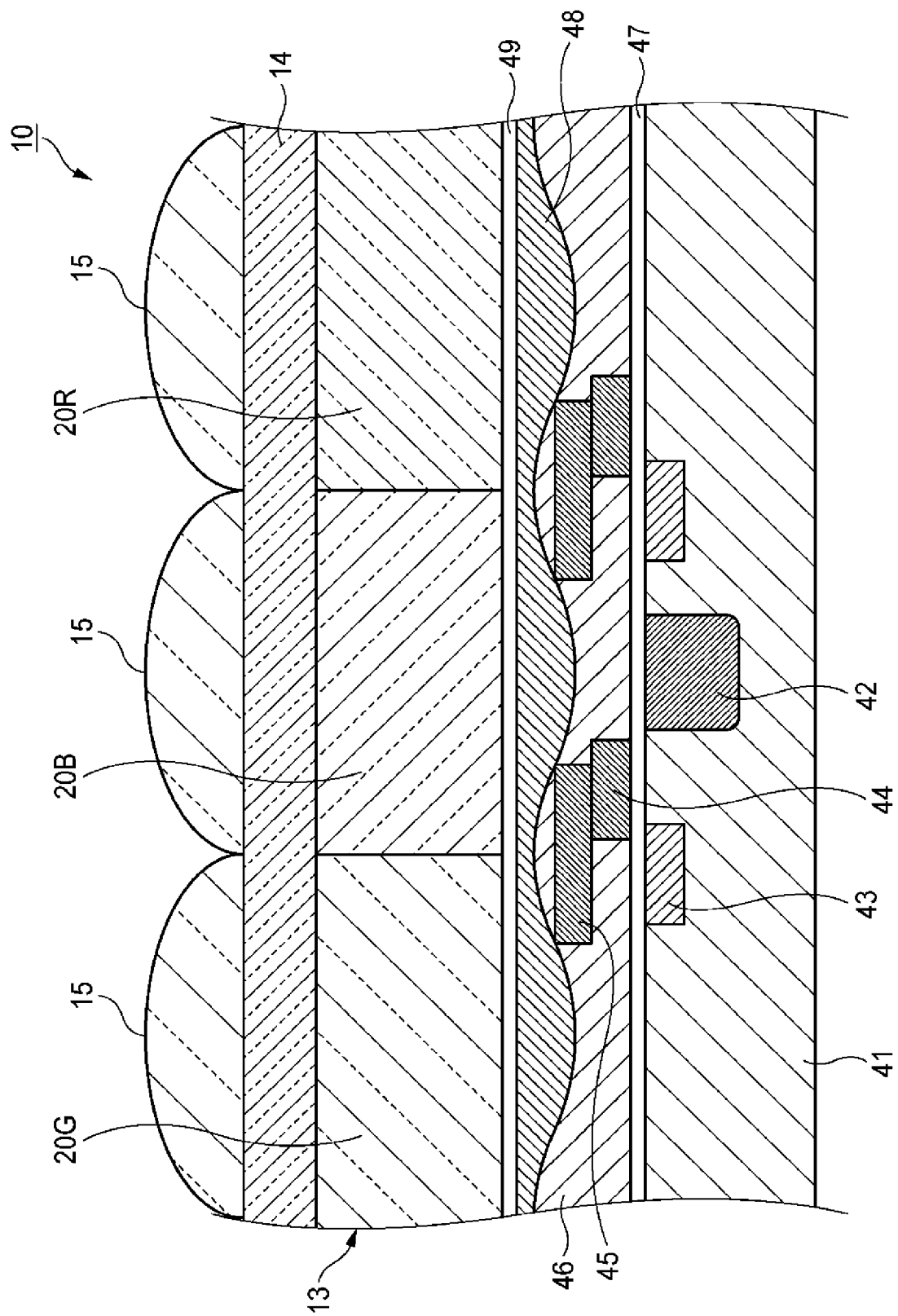
[図10]



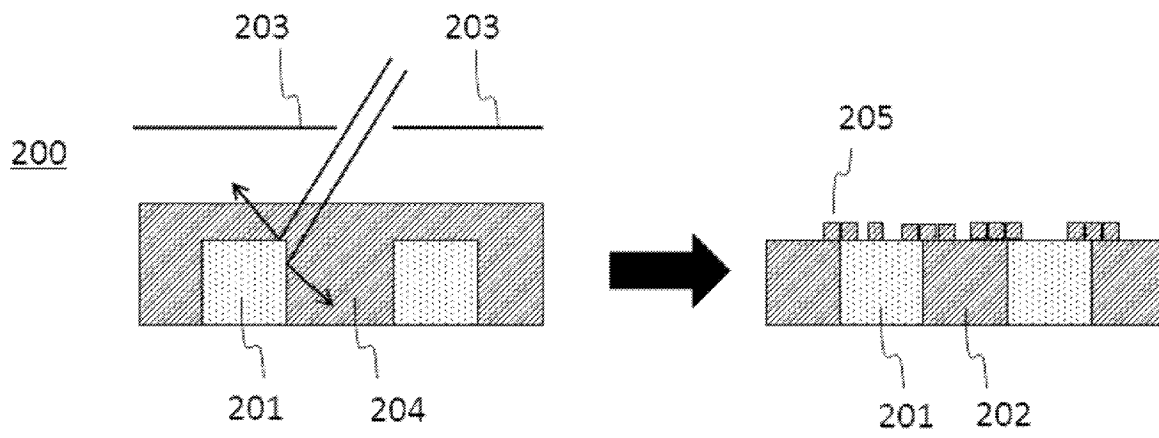
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L27/14(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, G02F1/1335, G03F7/004, H01L27/14

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 2005-283787 A (Toray Industries, Inc.), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraphs [0051] to [0072](examples 1 to 2); fig. 1 (Family: none)	1-13, 16-18 14-15
X Y	JP 2008-191201 A (Toray Industries, Inc.), 21 August 2008 (21.08.2008), paragraphs [0039] to [0051](examples 1 to 2); fig. 1 (Family: none)	1-5, 7-10, 13, 18 14-15
X	JP 2005-101266 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), paragraphs [0016] to [0021]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1, 7, 13-15, 18

☒ 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
27 August, 2014 (27.08.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068565

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-258696 A (Toray Industries, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0046] to [0047], [0114]; table 1 (Family: none)	1-18
A	JP 2005-247904 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), paragraph [0014] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L27/14(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（I P C））

Int.Cl. G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/004, H01L27/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2005-283787 A（東レ株式会社）2005. 10. 13, [0051]-[0072]（実施例 1-2）, 図 1 （ファミリーなし）	1-13, 16-18 14-15
X Y	JP 2008-191201 A（東レ株式会社）2008. 08. 21, [0039]-[0051]（実施例 1-2）, 図 1 （ファミリーなし）	1-5, 7-10, 13, 18 14-15

☒ 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

2 7 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小西 隆

2 0

4 0 8 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
X	JP 2005-101266 A (松下電器産業株式会社) 2005. 04. 14, [0016]-[0021], 図 1-2 (ファミリーなし)	1, 7, 13-15, 18
A	JP 2009-258696 A (東レ株式会社) 2009. 11. 05, [0046]-[0047], [0114], [表 1] (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2005-247904 A (住友ベークライト株式会社) 2005. 09. 15, [0014] (ファミリーなし)	1-18