

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4614054号
(P4614054)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011.1.19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(51) Int. Cl.	F I
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501
G02B 5/20 (2006.01)	G03F 7/004 505
G02F 1/1335 (2006.01)	G02B 5/20 101
H01L 27/14 (2006.01)	G02F 1/1335 505
	H01L 27/14 D

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2004-233104 (P2004-233104)	(73) 特許権者	000003986
(22) 出願日	平成16年8月10日 (2004.8.10)		日産化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-99747 (P2005-99747A)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(43) 公開日	平成17年4月14日 (2005.4.14)	(72) 発明者	保坂 和義
審査請求日	平成19年7月25日 (2007.7.25)		千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2003-296986 (P2003-296986)	(72) 発明者	周藤 真理子
(32) 優先日	平成15年8月21日 (2003.8.21)		千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	鈴木 正睦
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内
		審査官	倉本 勝利
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染料含有レジスト組成物及びそれを用いるカラーフィルター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂(a-1)、光酸発生剤又は光塩基発生剤(b-1)、架橋性化合物(c-1)、染料(d)、及びケトール系溶剤(e)を含有するネガ型レジスト組成物。

【請求項2】

溶剤が、溶媒全体に対してケトールを少なくとも1重量%含有するものである請求項1又は請求項2に記載のレジスト組成物。

【請求項3】

ケトールが -ヒドロキシケトンである請求項1又は請求項2に記載のレジスト組成物。

【請求項4】

ケトールが4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンである請求項1又は請求項2に記載のレジスト組成物。

【請求項5】

請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布、乾燥、露光、そして現像する工程を含むカラーフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は染料含有レジスト組成物及びそれを用いるカラーフィルターに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

固体撮像素子または液晶表示素子等の撮像素子用カラーフィルターは、主に、微細なパターン形成ができることにより高精細なカラーフィルターを作製することが可能であることから、色素を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法を用いて作製されている。この方法では、色素と高分子樹脂とを含むレジスト組成物を用いて、それを基板上に塗布成膜した後、着色層をフォトリソグラフィ法でパターンニング、現像することで一つの着色パターンを形成し、各色毎にこの工程を繰り返し行い、カラーフィルターを作製する。

【 0 0 0 3 】

その際、着色剤として用いられる色素には、一般的に耐熱性や耐光性に優れる顔料が用いられ、顔料を分散させたレジストが提案されている。例えば、酸により硬化し得る樹脂系材料と、光酸発生剤と、顔料とを含有してなることを特徴とする感光性着色樹脂組成物が開示されている。そこには樹脂系材料がフェノールを含む樹脂とN-メチロール構造を持つ架橋剤が開示されている。(例えば、特許文献1)

しかしながら、顔料は顔料自体が1 μm前後の粒子を含んでいるため、その粒子が影響して微細なパターンを形成することができない。そのため、高解像度が要求される電荷結合素子(CCD)用カラーフィルターの作製が困難な状況となってきた。

これに対して、色素として染料を用いた場合、染料は有機溶剤に対して可溶であることから均一なレジスト組成物が得られる。そのため、顔料を分散させたレジスト組成物に比べて微細なパターンを形成することが可能である。例えば、酸により硬化し得る樹脂、架橋剤、光酸発生剤、染料及び溶剤を含有してなるネガ型レジスト組成物が開示されている。上記の溶剤としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、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ジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルピン酸エチル、ジメチルホルムアミド等が例示されている。(例えば、特許文献2)。

【特許文献1】特開平4-163552号公報

【特許文献2】特開平6-51514号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

染料は一般的に有機溶剤への溶解性が低いため、レジスト組成物中の染料濃度を高めることが困難である。特にカラーフィルターの薄膜化がさらに進んだ場合、所定の分光スペクトルを発現させるためにはレジスト組成物中の染料濃度を高める必要がある。加えて、染料と樹脂との相溶性が低い場合、染料、樹脂および有機溶剤を用いてレジスト組成物を調整中に染料が不溶化または析出し、さらに、レジスト組成物を保存中に有機溶剤への溶解性が低い染料が再沈殿、再結晶しやすくなり異物が発生しやすくなる等の問題がある。

【 0 0 0 5 】

本願発明はカラーフィルターの薄膜化に対応すべく、染料濃度を高めても異物発生等の問題が発生しないカラーレジスト組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本願発明は第1観点として、ケトール系溶剤を含む染料含有レジスト組成物、
第2観点として、樹脂(a-1)、光酸発生剤又は光塩基発生剤(b-1)、架橋性化合物(c-1)、染料(d)、及びケトール系溶剤(e)を含有するネガ型レジスト組成物、

第3観点として、樹脂(a-2)、光ラジカル発生剤(b-2)、架橋性化合物(c-2)、染料(d)及びケトール系溶剤(e)を含有するネガ型レジスト組成物、

10

20

30

40

50

第4観点として、樹脂(a-3)、光酸発生剤(b-3)、架橋性化合物(c-3)、染料(d)及びケトール系溶剤(e)を含有するポジ型レジスト組成物、

第5観点として、溶剤が、溶媒全体に対してケトールを少なくとも1重量%含有するものである第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載のレジスト組成物、

第6観点として、ケトールが - ヒドロキシケトンである第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載のレジスト組成物、

第7観点として、ケトールが4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンである第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載のレジスト組成物、

第8観点として、第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載のレジスト組成物を基板上に塗布、乾燥、露光、そして現像する工程を含むカラーフィルターの製造方法、

第9観点として、第8観点に記載の方法で製造されたカラーフィルター、

第10観点として、第8観点に記載の方法で製造されたカラーフィルターを有する固体撮像素子、

第11観点として、第8観点に記載の方法で製造されたカラーフィルターを有する液晶表示素子、及び

第12観点として、第8観点に記載の方法で製造されたカラーフィルターを有する発光ダイオード表示素子である。

【発明の効果】

【0007】

本願発明はカラーフィルターの薄膜化に対応すべく、染料濃度を高めても十分な染料の溶解性を確保し、長期保存下でも染料の沈殿に伴う異物発生等の問題がなく、保存安定性の高いカラーレジスト組成物を提供するために、溶剤としてケトール系溶剤、好ましくは - ヒドロキシケトン、特に好ましくは4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンをを用いることをみいだした。

【0008】

ケトールはヒドロキシケトンとも呼ばれ、水酸基を有するケトンの総称である。ケトールの中でも特に - ヒドロキシケトンが好ましい。分子内で水酸基とケトンのカルボニル基とが特定の位置関係(位)に存在することで染料分子との相互作用が高まり溶解性が向上し、温度変化や長期間の保存に対しても染料成分の沈殿に伴う異物等の発生がないものである。 - ヒドロキシケトンの中でも特に4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノンがこれらの効果の点で優れている。

【0009】

その結果、染料の溶解性および染料と樹脂との相溶性が高まり、所定の染料濃度を確保する事ができるので、所望の分光スペクトルを発現できるカラーフィルターを作製できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本願発明は、ケトール系溶剤を含む染料含有レジスト組成物である。

【0011】

更に詳しくは、本願発明のレジスト組成物はネガ型とポジ型に適用可能である。

【0012】

ネガ型レジスト組成物としては第一に、樹脂(a-1)、光酸発生剤又は光塩基発生剤(b-1)、架橋性化合物(c-1)、染料(d)、及びケトール系溶剤(e)を含有するネガ型レジスト組成物であり、第二に樹脂(a-2)、光ラジカル発生剤(b-2)、架橋性化合物(c-2)、染料(d)及びケトール系溶剤(e)を含有するネガ型レジスト組成物である。

【0013】

また、ポジ型レジスト組成物としては、樹脂(a-3)、光酸発生剤(b-3)、架橋性化合物(c-3)、染料(d)及びケトール系溶剤(e)を含有するポジ型レジスト組成物である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

ネガ型レジスト組成物に使用される樹脂は、熱又は光照射により発生する酸若しくは塩基により硬化する樹脂（a - 1）、熱又は光照射により架橋する感光性樹脂（a - 2）であり、該樹脂中の未露光部の塗膜が現像液により除去できるものであれば特に限定されない。

【 0 0 1 5 】

樹脂（a - 1）としては、例えば水酸基、又はカルボキシル基を有する樹脂等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

例えばポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸等のアクリル系樹脂、ポリアミド酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレン誘導体、ポリメタクリレートとマレイン酸無水物との共重合体、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、水酸基および/またはカルボキシル基を含むポリイミド、セルロース、セルロース誘導体、スターチ、キチン、キトサン、ゼラチン、ゼイン、糖骨格高分子化合物、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタンおよびポリシロキサンが挙げられる。これらの樹脂は、単独で、または2種類以上組み合わせて用いられる。

10

【 0 0 1 7 】

特に好ましくは、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレン誘導体、フェノール樹脂およびノボラック樹脂である。

20

【 0 0 1 8 】

カルボキシル基含有アクリル系樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とし、エチレン性不飽和カルボン酸と必要に応じて他のモノマーを共重合したアクリル系共重合体が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートが挙げられる。

30

【 0 0 2 0 】

エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびそれらの酸無水物やハーフエステルが用いられる。これらのなかでは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸が好ましい。

【 0 0 2 1 】

上記アクリル系共重合体は重量平均分子量で10000 ~ 10万であり、好ましくは、現像性、密着性の点から、20000 ~ 3万である。これらは必要に応じて組み合わせることができ、単独で用いることも、2種類以上組み合わせて用いることもできる。

【 0 0 2 2 】

ポリヒドロキシスチレンおよびポリヒドロキシスチレン誘導体としては、ビニルフェノールの単独重合体、ビニルフェノールと他化合物とを共重合して得られる共重合体がある。この際他化合物としては、アクリル酸誘導体、アクリロニトリル、メタクリル酸誘導体、メタクリロニトリル、スチレン、*m* - メチルスチレン、*p* - メチルスチレン、*o* - メチルスチレン、*p* - メトキシスチレン、*p* - クロロスチレン等のスチレン誘導体が挙げられる。

40

【 0 0 2 3 】

上記ポリヒドロキシスチレンおよびポリヒドロキシスチレン誘導体は重量平均分子量で10000 ~ 10万であり、好ましくは、現像性、密着性の点から、20000 ~ 3万である。これらは必要に応じて組み合わせることができ、単独で、又は2種類以上組み合わせて

50

用いる事が出来る。

【0024】

ノボラック樹脂としては、フェノール化合物とアルデヒド化合物またはケトン化合物とを酸触媒の存在下で縮合して得られるものが挙げられる。

【0025】

フェノール化合物としては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-エトキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-プロポキシフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール、2-メチル-4-イソプロピルフェノール、2-エチル-4-イソプロピルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4,4-ジヒドロキシビフェニル、フェニルフェノール、カテコール、ピロガノール、ナフトール、ビスフェノールC、ビスフェノールA等が挙げられる。これらのフェノール化合物は、単独で、または2種類以上組み合わせることができる。

10

【0026】

アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トリオキサン、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、フルフラール、フリルアクロレイン、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、o-フェニルプロピルアルデヒド、m-フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、ケイ皮酸アルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒド化合物は、単独で、または2種類以上組み合わせることができる。

20

【0027】

ケトン化合物としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらのケトン化合物は、単独で、または2種類以上組み合わせることができる。

30

【0028】

縮合反応時に用いられる酸触媒としては、塩酸、硫酸、蟻酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0029】

上記ノボラック樹脂は重量平均分子量で1000~10万であり、好ましくは、現像性、密着性の点から、2000~3万である。これらは必要に応じて組み合わせることができ、単独で用いても、2種類以上組み合わせ用いても良い。

40

【0030】

熱または光照射により架橋する感光性基を有する樹脂(a-2)としては、カルボキシル基含有アクリル系樹脂を用いることができる。すなわち、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、エチレン性不飽和カルボン酸と必要に応じて他のモノマーを共重合したアクリル系共重合体である。

【0031】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレー

50

ト、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0032】

エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびそれらの酸無水物やハーフエステルが用いられる。これらのなかでは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸が好ましい。

【0033】

他のモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル等が挙げられる。

10

【0034】

上記アクリル系共重合体は重量平均分子量で1000~10万であり、好ましくは、現像性、密着性の点から、2000~3万である。これらは必要に応じて組み合わせることができ、単独で用いても、2種類以上組み合わせて用いる事も出来る。

【0035】

樹脂(a-1)を用いた際に使用する光開始剤(b-1)の中で、光酸発生剤としては、光照射により直接もしくは間接的に酸を発生するものであれば特に限定されない。具体例としては、トリアジン系化合物、アセトフェノン誘導体化合物、ジスルホン系化合物、ジアゾメタン系化合物、スルホン酸誘導体化合物、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、鉄アレーン錯体などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。具体的には、例えばジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムメシレート、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムメシレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトシレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムクロリド、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムクロライド、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムクロリド、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(p-エトキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルホスホニウムブロミド、トリ(p-メトキシフェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メトキシフェニル)ホスホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(p-エトキシフェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレートが挙げられる。

20

30

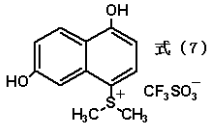
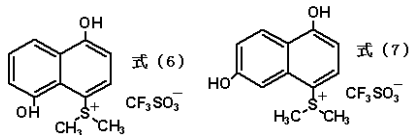
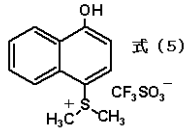
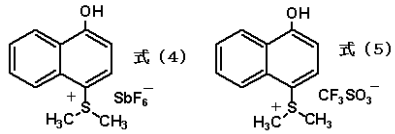
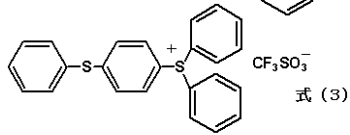
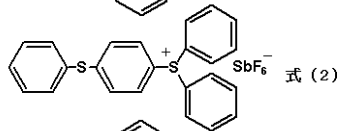
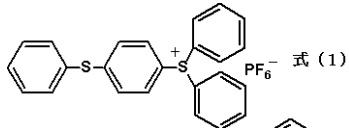
【0036】

また式(1)~式(68)に挙げられる光酸発生剤も使用する事が出来る。

40

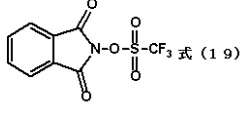
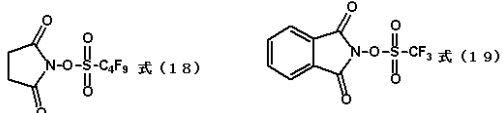
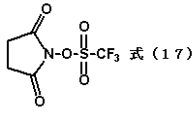
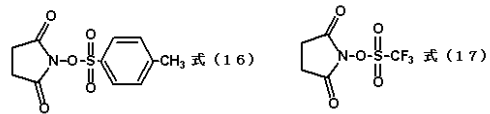
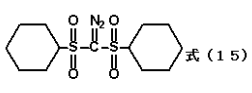
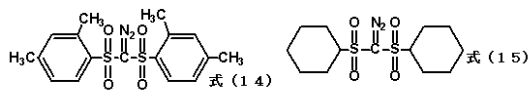
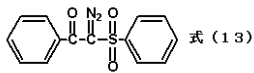
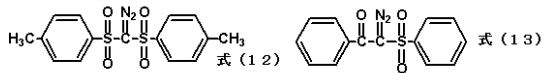
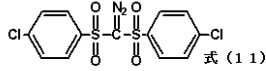
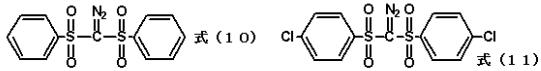
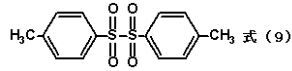
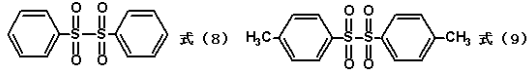
【0037】

【化 1】



【 0 0 3 8 】

【化 2】



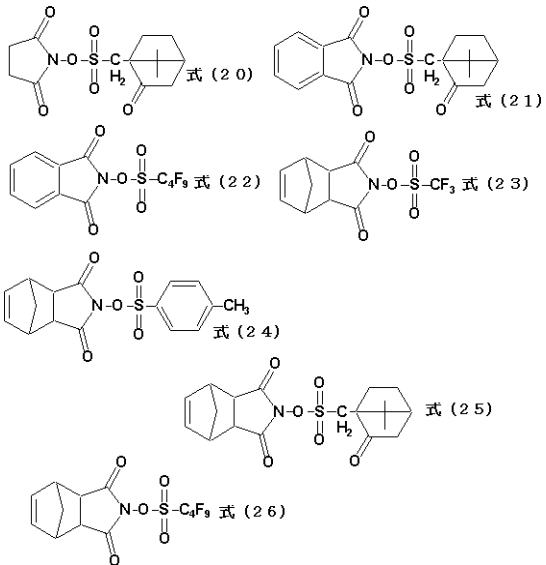
【 0 0 3 9 】

10

20

30

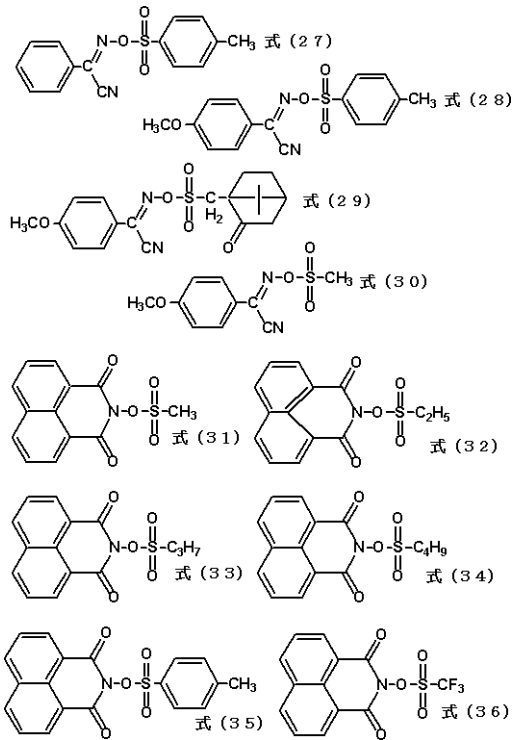
【化3】



10

【0040】

【化4】

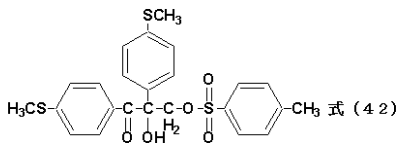
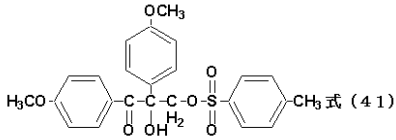
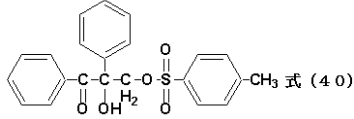
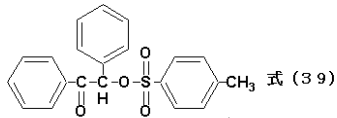
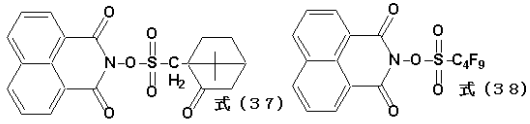


20

30

【0041】

【化5】

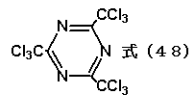
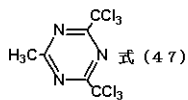
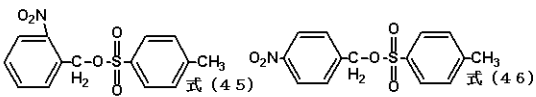
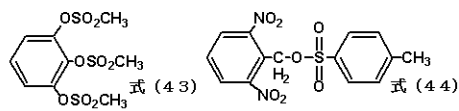


10

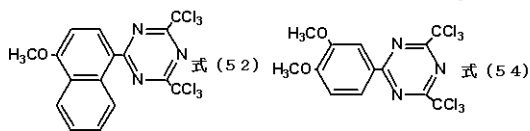
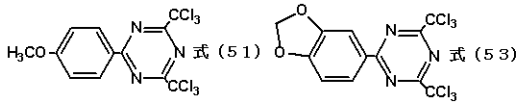
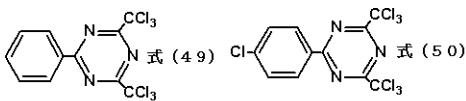
【0042】

20

【化6】



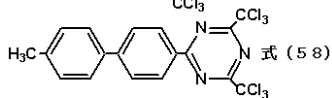
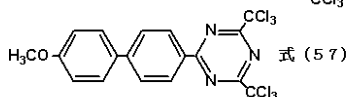
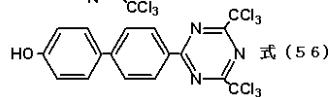
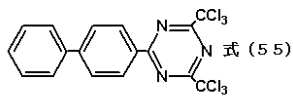
30



【0043】

40

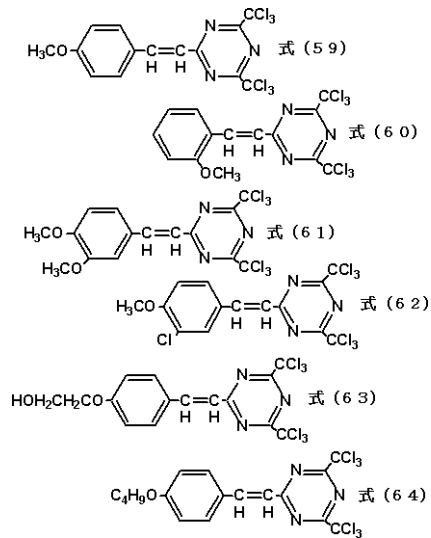
【化7】



50

【 0 0 4 4 】

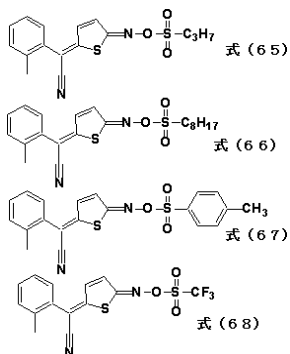
【 化 8 】



10

【 0 0 4 5 】

【 化 9 】



20

【 0 0 4 6 】

これら光酸発生剤は単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事も出来る。また、その導入量は、樹脂(a-1)成分100重量部に対して1~100重量部の範囲で選ばれる。この量が1重量部未満の場合では、架橋反応が十分に進行せず、所望のレジストパターンを得にくくなり、また100重量部を超えた場合では、レジスト組成物の保存安定性に劣る。そのため、光酸発生剤の導入量は樹脂(a-1)成分100重量部に対して1~100重量部であることが好ましい。

30

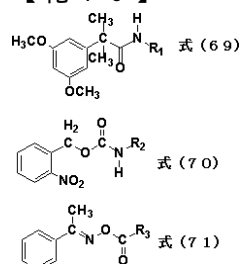
【 0 0 4 7 】

光塩基発生剤としては、光照射により直接もしくは間接的に塩基を発生するものであれば特に限定されない。例えば、ビス[[(2-ニトロベンジル) オキシ]カルボニルヘキササン-1,6-ジアミン]、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ジ(メトキシベンジル)ヘキサメチレンジカルバメート、および以下の式(69)~式(71)の構造の化合物が挙げられる。

40

【 0 0 4 8 】

【 化 10 】



【 0 0 4 9 】

50

ただし、式(69)~式(71)において、 R_1 、 R_2 および R_3 は水素原子、置換または無置換のアルキル基、および置換または無置換のフェニル基を示す。

【0050】

これら光塩基発生剤は光酸発生剤と同様に、単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事も出来る。またその導入量は、上記と同様の理由で、樹脂(a-1)成分100重量部に対して1~100重量部であることが好ましい。

【0051】

樹脂(a-2)に用いられる光ラジカル発生剤(b-2)は、例えば、tert-ブチルペルオキシ-iso-ブタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルジオキシ)ヘキサン、1,4-ビス[tert-ブチルジオキシ]-iso-プロポキシ]ベンゼン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルジオキシ)ヘキセンヒドロペルオキシド、(iso-プロピルフェニル)-iso-プロピルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン、tert-ブチルヒドロペルオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルジオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルジオキシ)パレート、シクロヘキサノンペルオキシド、2,2',5,5'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(tert-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ビス(tert-ブチルペルオキシカルボニル)-4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルジペルオキシイソブタレート等の有機過酸化物や、9,10-アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン等のキノン類や、ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、メチルベンゾイン、フェニルベンゾイン等のベンゾイン誘導体などを挙げる事ができる。

【0052】

これら光ラジカル発生剤は単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事も出来る。また、その導入量は、上記と同様の理由で樹脂(a-2)成分100重量部に対して1~100重量部であることが好ましい。

【0053】

さらに光増感剤として、従来から公知の光増感剤を用いることができる。例えば、チオキサントン系、キサントン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3,4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系が挙げられる。これらは、単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事も出来る。

【0054】

樹脂(a-1)に用いられる架橋性化合物(c-1)としては、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、低級アルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋形成基を有する化合物であれば特に限定されない。

【0055】

例えば、ヒドロキシル基またはアルコキシ基を有するアミノ樹脂、例えばメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド-ホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

【0056】

この架橋性化合物(c-1)は例えば、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基又はその両方で置換されたメラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体又はグリコールウリルを用いることができる。このメラミン誘導体及びベンゾグアナミン誘導体は二量体又は三量体として存在していても良い。これらはトリアジン環1個当たり、メチ

10

20

30

40

50

ロール基又はアルコキシメチル基を平均3個以上6個以下有するものが好ましい。

【0057】

このようなメラミン誘導体又はベンゾグアナミン誘導体の例としては、市販品のトリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均3.7個置換されているMX-750、トリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均5.8個置換されているMW-30(以上、三和ケミカル製)や、サイメル300、301、303、350、370、771、325、327、703、712などのメトキシメチル化メラミン、サイメル235、236、238、212、253、254などのメトキシメチル化プトキシメチル化メラミン、サイメル506、508などのプトキシメチル化メラミン、サイメル1141のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化イソプトキシメチル化メラミン、サイメル1123のようなメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1123-10のようなメトキシメチル化プトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1128のようなプトキシメチル化ベンゾグアナミン、サイメル1125-80のようなカルボキシル基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン(以上、三井サイテック製)が挙げられる。また、グリコールウリルの例として、サイメル1170のようなプトキシメチル化グリコールウリル、サイメル1172のようなメチロール化グリコールウリル等が挙げられる。

10

【0058】

また、ヒドロキシル基またはアルコキシル基を有するベンゼンまたはフェノール性化合物、例えば1,3,5-トリス(メトキシメトキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(イソプロポキシメトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(sec-プトキシメトキシ)ベンゼン、2,6-ジヒドロキシメチル-p-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。

20

【0059】

また、エポキシ基、イソシアネート基を含み、架橋形成基を有する化合物を用いる事ができる。具体例としては、例えばビスフェノールアセトングリシジルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルアミノジフェニレン、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビス(アミノエチル)シクロヘキサン、テトラフェニルグリシジルエーテルエタン、トリフェニルグリシジルエーテルエタン、ビスフェノールヘキサフルオロアセトジグリシジルエーテル、1,3-ビス(1-(2,3-エポキシプロポキシ)-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロメチル)ベンゼン、4,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)オクタフルオロビフェニル、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、2-(4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル)-2-(4-(1,1-ビス(4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル)エチル)フェニル)プロパン、1,3-ビス(4-(1-(4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル)-1-(4-(1-(4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチル)フェノキシ)-2-プロパノール等が挙げられる。

30

【0060】

これらの架橋性化合物(c-1)は単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事もできる。また、その導入量は樹脂(a-1)成分100重量部に対して1~200重量部の範囲で選ばれる。この量が1重量部未満の場合では、架橋反応が十分に進行せず、所望のレジストパターンを得にくくなり、また200重量部を超えた場合では、レジスト組成物の保存安定性に劣る。そのため、架橋性化合物の導入量は樹脂成分100重量部に対して1~200重量部であることが好ましい。

40

【0061】

樹脂(a-2)に用いられる架橋性化合物(c-2)としては、次の重合性不飽和基を有する化合物が挙げられる。具体的には、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパ

50

ン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート等の重合性不飽和基を分子内に3個有する化合物、さらに、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサジドビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサジドビスフェノール型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の重合性不飽和基を分子内に2個有する化合物、加えて、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸エステル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の重合性不飽和基を分子内に1個有する化合物が挙げられる。

10

【0062】

20

これらの架橋性化合物は単独で用いる事も、2種類以上組み合わせ用いる事も出来る。また、その導入量は、樹脂(a-2)成分100重量部に対して1~200重量部の範囲で選ばれる。この量が1重量部未満の場合では、架橋反応が十分に進行せず、所望のレジストパターンを得にくくなり、また200重量部を超えた場合では、レジスト組成物の保存安定性に劣る。そのため、架橋性化合物の導入量は樹脂(a-2)成分100重量部に対して1~200重量部であることが好ましい。

【0063】

ポジ型レジスト組成物に用いられる樹脂(a-3)は、熱により硬化する樹脂であり、熱又は光照射により発生する酸により樹脂が分解することで、極性や分子量が変化し、現像液に対して溶解性を示すようになるものであり、該樹脂中の露光部の塗膜が現像液により除去できるものであれば特に限定されない。

30

【0064】

樹脂(a-3)は、例えば水酸基又はカルボキシル基を有する樹脂等が挙げられる。具体的には、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアミド酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレン誘導体、ポリメタクリレートとマレイン酸無水物との共重合体、フェノール樹脂およびノボラック樹脂、水酸基および/またはカルボキシル基を含むポリイミド、セルロース誘導体、糖骨格高分子化合物、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリウレタンおよびポリシロキサンが挙げられる。より具体的には、上述した樹脂(a-1)で示した樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、単独で、または2種類以上組み合わせ用いる事が出来る。

40

【0065】

また、カルボキシル基含有アクリル系樹脂を用いることもできる。すなわち、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、エチレン性不飽和カルボン酸と必要に応じて他のモノマーを共重合したアクリル系共重合体である。具体的には、上述した樹脂(a-2)で示した樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、単独で、または2種類以上組み合わせ用いられる。

【0066】

ポジ型レジスト組成物に用いられる光酸発生剤(b-3)は、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。一般的に1,2-キノンジアジド化合物が用いられる。例えば、1,

50

2 - ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2 - ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、および1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等が挙げられる。より具体的には、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 4, 6 - トリヒドロキシリヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2' - テトラヒドロキシ - 4' - メチルベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2' - テトラヒドロキシ - 4' - メチルベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ - 3' - メトキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ - 3' - メトキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6 - ペンタヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6 - ペンタヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、トリ(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、トリ(p - ヒドロキシフェニル)メタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1, 1, 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、1, 1, 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)エタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)エタン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 2 - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 2 - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール - 1

10

20

30

40

50

、2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロピインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロピインデン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,2,4-トリメチル-7,2',4'-トリヒドロキシフラバン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド等が挙げられる。

10

【0067】

これらナフトキノンジアジド化合物は単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事も出来る。また、その導入量は、樹脂(a-3)成分100重量部に対して1~50重量部の範囲で選ばれる。この量が1重量部未満の場合では、架橋反応が十分に進行せず、所望のレジストパターンを得にくくなり、また50重量部を超えた場合では、レジスト組成物の保存安定性に劣る。そのため、ナフトキノンジアジド化合物の導入量は樹脂成分100重量部に対して1~50重量部であることが好ましい。

20

【0068】

ポジ型レジスト組成物に用いられる架橋性化合物(c-3)としては、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、及び低級アルコキシアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の架橋形成基を有する化合物、または、エポキシ基、イソシアネート基を含み、架橋形成基を有するもの、さらに重合性不飽和基を有する化合物を使用することができる。具体的には上述のネガ型レジスト組成物で示した(c-1)が挙げられる。

【0069】

これらの架橋性化合物(c-3)は単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事もできる。また、その導入量は樹脂(a-3)成分100重量部に対して1~200重量部の範囲で選ばれる。この量が1重量部未満の場合では、架橋反応が十分に進行せず、所望のレジストパターンを得にくくなり、また200重量部を超えた場合では、レジスト組成物の保存安定性に劣る。そのため、架橋性化合物の導入量は樹脂成分100重量部に対して1~200重量部であることが好ましい。

30

【0070】

本願発明のネガ型及びポジ型レジスト組成物に用いられる染料(d)は、カラーフィルターとして望ましい分光スペクトルを有し、かつ溶剤にそのまま溶解する、あるいは染料を変性した形で溶解するものを用いることができる。これらの染料としては、酸性染料、油溶性染料、分散染料、反応性染料、直接染料等が挙げられる。例えば、アゾ系染料、ベンゾキノ系染料、ナフトキノ系染料、アントラキノ系染料、シアニン系染料、スクアリリウム系染料、クロコニウム系染料、メロシアニン系染料、スチルベン系染料、ジフェニルメタン系染料、トリフェニルメタン系染料、フルオラン系染料、スピロピラン系染料、フタロシアニン系染料、インジゴ系染料、フルギド系染料、ニッケル錯体系染料、及びアズレン系染料が挙げられる。具体的には、カラーインデックス番号で以下のものが挙げられる。C.I.Solvent Yellow 2、3、7、12、13、14、16、18、19、21、25、25:1、27、28、29、30、33、34、36、42、43、44、47、56、62、72、73、77、79、81、82、83、83:1、88、89、90、93、94、96、98、104、107、114、116、117、124、130、131、133、135、141、143、145、146、

40

50

157、160 : 1、161、162、163、167、169、172、174、175、176、179、180、181、182、183、184、185、186、187、189、190、191、C.I.Solvent Orange1、2、3、4、5、7、11、14、20、23、25、31、40 : 1、41、45、54、56、58、60、62、63、70、75、77、80、81、86、99、102、103、105、106、107、108、109、110、111、112、113、C.I.Solvent Red1、2、3、4、8、16、17、18、19、23、24、25、26、27、30、33、35、41、43、45、48、49、52、68、69、72、73、83 : 1、84 : 1、89、90、90 : 1、91、92、106、109、110、118、119、122、124、125、127、130、132、135、141、143、145、146、149、150、151、155、160、161、164、164 : 1、165、166、168、169、172、175、179、180、181、182、195、196、197、198、207、208、210、212、214、215、218、222、223、225、227、229、230、233、234、235、236、238、239、240、241、242、243、244、245、247、248、C.I.Solvent Violet2、8、9、11、13、14、21、21 : 1、26、31、36、37、38、45、46、47、48、49、50、51、55、56、57、58、59、60、61、C.I.Solvent Blue2、3、4、5、7、18、25、26、35、36、37、38、43、44、45、48、51、58、59、59 : 1、63、64、67、68、69、70、78、79、83、94、97、98、100、101、102、104、105、111、112、122、124、128、129、132、136、137、138、139、143、C.I.Solvent Green1、3、4、5、7、28、29、32、33、34、35、C.I.Solvent Brown1、3、4、5、12、20、22、28、38、41、42、43、44、52、53、59、60、61、62、63、C.I.Solvent Black3、5、5 : 2、7、13、22、22 : 1、26、27、28、29、34、35、43、45、46、48、49、50、C.I.Acid Red 6、11、26、60、88、111、186、215、C.I.Acid Green 25、27、C.I.Acid Blue 22、25、40、78、92、113、129、167、230、C.I.Acid Yellow 17、23、25、36、38、42、44、72、78、C.I.Basic Red 1、2、13、14、22、27、29、39、C.I.Basic Green 3、4、C.I.Basic Blue 3、9、41、66、C.I.Basic Violet 1、3、18、39、66、C.I.Basic Yellow 11、23、25、28、41、C.I.Direct Red 4、23、31、75、76、79、80、81、83、84、149、224、C.I.Direct Green 26、28、C.I.Direct Blue 71、78、98、106、108、192、201、C.I.Direct Violet 51、C.I.Direct Yellow 26、27、28、33、44、50、86、142、C.I.Direct Orange 26、29、34、37、72、C.I.Sulphur Red 5、6、7、C.I.Sulphur Green 2、3、6、C.I.Sulphur Blue 2、3、7、9、13、15、C.I.Sulphur Violet 2、3、4、C.I.Sulphur Yellow 4、C.I.Vat Red 13、21、23、28、29、48、C.I.Vat Green 3、5、8、C.I.Vat Blue 6、14、26、30、C.I.Vat Violet 1、3、9、13、15、16、C.I.Vat Yellow 2、12、20、33、C.I.Vat Orange 2、5、11、15、18、20、C.I.Azoic Coupling Component 2、3、4、5、7、8、9、10、11、13、32、37、41、48、C.I.Reactive Red 8、22、46、120、C.I.Reactive Blue 1、2、7、19、C.I.Reactive Violet 2、4、C.I.Reactive Yellow

w 1、2、4、14、16、C.I. Reactive Orange 1、4、7、13、16、20、C.I. Disperse Red 4、11、54、55、58、65、73、127、129、141、196、210、229、354、356、C.I. Disperse Blue 3、24、79、82、87、106、125、165、183、C.I. Disperse Violet 1、6、12、26、27、28、C.I. Disperse Yellow 3、4、5、7、23、33、42、60、64、C.I. Disperse Orange 13、29、30。これらの染料は、所望の分光スペクトルを発現させるために、単独で用いる事も、2種類以上組み合わせて用いる事もできる。

【0071】

染料含有ネガ型レジスト組成物では、染料(d)の導入量は、樹脂(a-1)、光酸発生剤又は光塩基発生剤(b-1)、架橋性化合物(c-1)および染料(d)からなる固形分全体(100%)に対して、1~90重量%の範囲で選ばれる。染料の導入量が少ない場合、レジスト膜が薄膜化した際に所望の分光スペクトルを発現することが困難となり、染料の導入量が多い場合、レジスト組成物の保存安定性に劣る。しかし、本願発明のネガ型レジスト組成物においては、ケトール系溶剤(e)を用いた事により、上記の染料の導入量(固形分中の染料濃度)が数重量%の低濃度で使用できることはもちろんであるが、30~90重量%の高濃度に設定しても染料は十分に溶解性を確保できる。

また、同様に、樹脂(a-2)、光ラジカル発生剤(b-2)、架橋性化合物(c-2)および染料(d)からなる染料含有ネガ型レジスト組成物では、染料(d)の導入量は、上記からなる固形分全体(100%)に対して、1~90重量%の範囲で選ばれる。染料の導入量が少ない場合、レジスト膜が薄膜化した際に所望の分光スペクトルを発現することが困難となり、染料の導入量が多い場合、レジスト組成物の保存安定性に劣る。しかし、本願発明のネガ型レジスト組成物においては、ケトール系溶剤(e)を用いた事により、上記の染料の導入量(固形分中の染料濃度)が数重量%の低濃度で使用できることはもちろんであるが、30~90重量%の高濃度に設定しても染料は十分に溶解性を確保できる。

【0072】

さらに、染料含有ポジ型レジスト組成物では、染料(d)の導入量は、樹脂(a-3)、光酸発生剤(b-3)、架橋性化合物(c-3)および染料(d)からなる固形分全体(100%)に対して、1~90重量%の範囲で選ばれる。染料の導入量が少ない場合、レジスト膜が薄膜化した際に所望の分光スペクトルを発現することが困難となり、染料の導入量が多い場合、レジスト組成物の保存安定性に劣る。しかし、本願発明のポジ型レジスト組成物においては、ケトール系溶剤(e)を用いた事により、上記の染料の導入量(固形分中の染料濃度)が数重量%の低濃度で使用できることはもちろんであるが、30~90重量%の高濃度に設定しても染料は十分に溶解性を確保できる。

【0073】

本願発明のネガ型及びポジ型レジスト組成物に用いられる溶剤(e)は、ケトール系溶剤である。その中でも、 β -ヒドロキシケトンが好ましく、 β -ヒドロキシケトンとしては、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-エチル-2-ヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-エチル-2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-プロピル-2-ヘプタノン、2-メチル-2-ヒドロキシ-4-ヘキサノン、2-メチル-2-ヒドロキシ-4-ペンタノン、2,3-ジメチル-3-ヒドロキシ-5-ヘキサノン及び2,6-ジメチル-2-ヒドロキシ-4-ヘプタノン等が挙げられる。

【0074】

中でも染料の溶解性および入手性という点で、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンが最も好ましい。

【0075】

本願発明でケトール系溶剤とは、ケトール、好ましくは β -ヒドロキシケトン、特に好

10

20

30

40

50

ましくは4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン(ジアセトンアルコール)を単独で用いることを基本とするが、これらケトールにその他の溶剤を混合して使用する事を意味するものである。染料の溶解性および染料と樹脂との相溶性を高める点から、溶剤全体を100%とした時に、ケトール、好ましくは-ヒドロキシケトン、特に好ましくは4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンの導入量は、1~100重量%であり、好ましくは10~100重量%である。

【0076】

ケトールに混合するその他の溶剤としては、例えばアセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、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、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、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-tert-ブチルエーテル、ジプロピ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、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、-ブチロラクトン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、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、3-メトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライムなどが挙げられる。これらはケトールと単独で、また2種類以上の組み合わせで使用することができる。

【0077】

本願発明の染料含有ネガ型及びポジ型レジスト組成物において、樹脂(a-1、a-2またはa-3)、光開始剤(b-1、b-2またはb-3)、架橋性化合物(c-1、c-2またはc-3)および染料(d)の含有割合、すなわち固形分濃度は、5~50重量%であり、好ましくは、10~30重量%である。

【0078】

この割合が5重量%未満である場合には、塗膜の膜厚が過小になり、ピンホールの発生が問題となる。また、50重量%を超える場合には、レジスト組成物の粘度が過大となり、塗膜の膜厚均一性が損なわれる。

【0079】

本願発明の染料含有ネガ型レジスト組成物およびポジ型レジスト組成物には、レジスト膜の塗れ性や平坦化性を高める目的で、界面活性剤を含有する事が出来る。このような界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0080】

10

20

30

40

50

より具体的には、例えばエフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173、R-30（大日本インキ製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子製）等が挙げられる。

これらの界面活性剤の使用割合は、樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.01～2重量部、より好ましくは0.01～1重量部である。界面活性剤の含有量が2重量部よりも多くなるとレジスト膜がムラになりやすく、0.01重量部未満では、レジスト膜にストリーションが発生しやすくなる。

【0081】

また、現像後の基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を含有する事が出来る。このような密着促進剤の具体例としては、例えばトリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N,N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール類のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1,1-ジメチレンウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。

【0082】

これらの密着促進剤の使用割合は、樹脂成分100重量部に対して、通常、20重量部以下、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは1～10重量部である。

【0083】

本願発明の染料含有ネガ型及びポジ型レジスト組成物には、さらにレジスト組成物と混和性のある添加物類を加えることができる。例えば、耐光性を高める紫外線吸収剤や酸化防止剤、染料の析出を抑制する相溶化剤などが挙げられる。染料の析出を抑制する相溶化剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル化合物、ポリオキシエチレンラウリルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキル（炭素数12～13）エーテル化合物、ポリオキシエチレン2級アルキル（炭素数12～14）エーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキル（炭素数13）エーテル化合物、ポリオキシエチレンセチルエーテル化合物、ポリオキシエチレンステアリルエーテル化合物、ポリオキシエチレンオレイルエーテル化合物、ポリオキシエチレンデシルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンアルキル（炭素数11～15）エーテル化合物、ポリオキシアルキレン2級アルキル（炭素数12～14）エーテル化合物、ポリオキシアルキレンセチルエーテル化合物等のアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル化合物、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル化合物、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル化合物等のアルキルアミノエーテル化合物、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドエーテル化合物、ポリオキシエチレンステアリン酸アミドエーテル化合物、ポリオキシエチレンオレイン酸アミドエーテル化合物、ラウリン酸ジエタノールアミド化合物、ステアリン酸ジエタノールアミド化合物、オレイン酸ジエタノールアミド化合物等のアルキルアミドエーテル化合物、ポリオキシエチレンポリスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンポリスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンポリスチルフェニルホルムアミド縮合物、ポリオキシエチレンモノスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシエチレンジスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシエチレンナフチルエーテル化合物等のアリルフェ

10

20

30

40

50

ニルエーテル化合物、グリセリンモノラウレート化合物、グリセリンモノステアレート化合物、グリセリンモノオレート化合物、グリセリントリオレート化合物等のグリセリン脂肪酸エステル化合物、ソルビタンモノラウレート化合物、ソルビタンモノパルミテート化合物、ソルビタンモノステアレート化合物、ソルビタントリステアレート化合物、ソルビタンモノオレート化合物、ソルビタントリオレート化合物等のソルビタン酸エステル化合物、ポリオキシエチレンジラウレート化合物、ポリオキシエチレンラウレート化合物、ポリオキシエチレンステアレート化合物、ポリオキシエチレンジステアレート化合物、ポリオキシエチレンジオレート化合物、ポリオキシエチレンオレート化合物等の脂肪酸エーテルエステル化合物、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル化合物、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油エーテル化合物等の植物油エーテルエステル化合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート化合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート化合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート化合物、ポリオキシエチレンスルビタントリオレート化合物等のソルビタンエーテルエステル化合物、ポリオキシアルキレンブチルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンオクチルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンアルキル（炭素数14～15）エーテル化合物、ポリオキシアルキレンオレイルエーテル化合物等のモノオール型ポリエーテル化合物、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン縮合物等のジオール型ポリエーテル化合物、トリメチロールプロパントリス（ポリオキシアルキレン）エーテル化合物、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル化合物等のポリオール型ポリエーテル化合物、メチルラウレート化合物、メチルオレート化合物、イソプロピルミリステート化合物、ブチルステアレート化合物、オクチルパルミテート化合物、オクチルステアレート化合物、ラウリルオレート化合物、イソトリデシルステアレート化合物、オレイルオレート化合物、ジオレイルアジベート化合物、トリメチロールプロパントリデカノエート化合物、トリメチロールプロパントリラウレート化合物、ペンタエリスリトールジオレート化合物、ペンタエリスリトールモノステアレート化合物、ペンタエリスリトールジステアレート化合物等の脂肪酸アルキルエステル化合物、アルキルスルホネート化合物、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸化合物、分岐アルキルベンゼンスルホン酸化合物、長鎖アルキルベンゼンスルホネート化合物、分岐アルキルベンゼンスルホネート化合物、分岐アルキルジフェニルエーテルジスルホネート化合物、モノイソプロピルナフタレンスルホネート化合物、ジイソプロピルナフタレンスルホネート化合物、トリイソプロピルナフタレンスルホネート化合物、ジブチルナフタレンスルホネート化合物、ジオクチルスルホサクシネート化合物等のスルホン酸型化合物、オレイン酸硫酸化油化合物、ヒマシ硫酸化化合物、オクチルサルフェート化合物、ラウリルサルフェート化合物、アルキルサルフェート化合物、アルキルエーテルサルフェート化合物等の硫酸エステル化合物、セルロース、セルロース誘導体、糖骨格高分子化合物が挙げられる。

10

20

30

【0084】

これら相溶化剤の使用割合は、樹脂成分100重量部に対して、0.001～20重量部である。使用量が少ない場合は多く使用した場合に比べて染料の析出の抑制能に劣り、多い場合は良好なパターン形状が得られにくくなる。しかしながら、相溶化剤がパターン形状を阻害しない場合は20重量部以上使用できる。

【0085】

次に本願発明のカラーフィルター用染料含有ネガ型レジスト組成物およびポジ型レジスト組成物を用いたカラーフィルター作製方法を説明する。

40

【0086】

本願発明の染料含有ネガ型レジスト組成物およびポジ型レジスト組成物を、スピンコート法などで所望のレジスト膜厚を得る回転数でシリコンウエハーやガラス基板上に塗布し、ソフトベーク（焼成）を行う。ソフトベークは溶剤を蒸発させれば良く、50～150

の温度範囲で、30秒～10分間で行うことが好ましい。その後、マスクを介して、露光量100～2000mJ/cm²程度で露光する。露光には、例えば水銀ランプ等の紫外線、遠紫外線、電子線、もしくはX線等が用いられる。露光後、染料含有ネガ型レジスト組成物を用いてネガ型のパターンを形成する場合、加熱（PEB（ポストエクスポージャ

50

ーベーク))を行うことが好ましい。PEBにより、露光により発生した酸または塩基による架橋がさらに進行し、より未露光部との現像液溶解度に対する差が広がり、コントラストが向上する。PEBは50～150の温度範囲で、30秒から5分間行うのが好ましい。

【0087】

次に、現像を行う。現像方法としては、特に制限はなく、パドル法、ディップ法、スプレー法等の公知の方法により行うことができる。現像温度は20～30の間が好ましく、現像液に10秒～10分間浸漬することが好ましい。

【0088】

現像液としては、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などを用いることができる。具体的には、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルアミン水溶液、n-プロピルアミン水溶液、ジエチルアミン水溶液、ジ-n-プロピルアミン水溶液、トリエチルアミン水溶液、メチルジエチルアミン水溶液、ジエタノールアミン水溶液、トリエタノールアミン水溶液、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、重炭酸ナトリウム水溶液、ケイ酸ナトリウム水溶液、メタケイ酸ナトリウム水溶液などが挙げられる。

【0089】

さらに、現像液には未露光部の除去性を高めるために、界面活性剤を添加することが好ましい。具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル化合物、ポリオキシエチレンラウリルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数12～13)エーテル化合物、ポリオキシエチレン2級アルキル(炭素数12～14)エーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数13)エーテル化合物、ポリオキシエチレンセチルエーテル化合物、ポリオキシエチレンステアリルエーテル化合物、ポリオキシエチレンオレイルエーテル化合物、ポリオキシエチレンデシルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンアルキル(炭素数11～15)エーテル化合物、ポリオキシアルキレン2級アルキル(炭素数12～14)エーテル化合物、ポリオキシアルキレンセチルエーテル化合物等のアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル化合物、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル化合物、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル化合物等のアルキルアミノエーテル化合物、ポリオキシエチレンラウリン酸アミドエーテル化合物、ポリオキシエチレンステアリン酸アミドエーテル化合物、ポリオキシエチレンオレイン酸アミドエーテル化合物、ラウリン酸ジエタノールアミド化合物、ステアリン酸ジエタノールアミド化合物、オレイン酸ジエタノールアミド化合物等のアルキルアミドエーテル化合物、ポリオキシエチレンポリスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンポリスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンポリスチルフェニルエーテルホルムアミド縮合物、ポリオキシエチレンモノスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシエチレンジスチルフェニルエーテル化合物、ポリオキシエチレンナフチルエーテル化合物等のアリルフェニルエーテル化合物、グリセリンモノラウレート化合物、グリセリンモノステアレート化合物、グリセリンモノオレート化合物、グリセリントリオレート化合物等のグリセリン脂肪酸エステル化合物、ソルビタンモノラウレート化合物、ソルビタンモノパルミテート化合物、ソルビタンモノステアレート化合物、ソルビタントリステアレート化合物、ソルビタンモノオレート化合物、ソルビタントリオレート化合物等のソルビタン酸エステル化合物、ポリオキシエチレンジラウレート化合物、ポリオキシエチレンラウレート化合物、ポリオキシエチレンステアレート化合物、ポリオキシエチレンジステアレート化合物、ポリオキシエチレンジオレート化合物、ポリオキシエチレンオレート化合物等の脂肪酸エーテルエステル化合物、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル化合物、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油エーテル化合物等の植物油エーテルエステル化合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート化合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート化合物、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート化合物、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート化合物等のソルビタンエーテルエステル化合物、ポリオキシアルキレンブチ

10

20

30

40

50

ルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンオクチルエーテル化合物、ポリオキシアルキレンアルキル（炭素数14～15）エーテル化合物、ポリオキシアルキレンオレイルエーテル化合物等のモノール型ポリエーテル化合物、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン縮合物等のジオール型ポリエーテル化合物、トリメチロールプロパントリス（ポリオキシアルキレン）エーテル化合物、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル化合物等のポリオール型ポリエーテル化合物、メチルラウレート化合物、メチルオレート化合物、イソプロピルミリスレート化合物、ブチルステアレート化合物、オクチルパルミテート化合物、オクチルステアレート化合物、ラウリルオレート化合物、イソトリデシルステアレート化合物、オレイルオレート化合物、ジオレイルアジペート化合物、トリメチロールプロパントリデカノエート化合物、トリメチロールプロパントリラウレート化合物、ペンタエリスリトールジオレート化合物、ペンタエリスリトールモノステアレート化合物、ペンタエリスリトールジステアレート化合物等の脂肪酸アルキルエステル化合物、アルキルスルホネート化合物、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸化合物、分岐アルキルベンゼンスルホン酸化合物、長鎖アルキルベンゼンスルホネート化合物、分岐アルキルベンゼンスルホネート化合物、分岐アルキルジフェニルエーテルジスルホネート化合物、モノイソプロピルナフタレンスルホネート化合物、ジイソプロピルナフタレンスルホネート化合物、トリイソプロピルナフタレンスルホネート化合物、ジブチルナフタレンスルホネート化合物、ジオクチルスルホサクシネート化合物等のスルホン酸型化合物、オレイン酸硫酸化油化合物、ヒマシ硫酸化化合物、オクチルサルフェート化合物、ラウリルサルフェート化合物、アルキルサルフェート化合物、アルキルエーテルサルフェート化合物等の硫酸エステル化合物が挙げられる。アルカリ現像液の好ましい濃度は、アルカリ成分が0.001～10重量%、界面活性剤成分が0.001～10重量%である。アルカリ成分が高すぎると現像能力が強すぎ、ネガ型では未露光部、ポジ型では露光部まで浸透してしまいパターン表面の荒れが起こりやすく、低すぎると現像能力が得られない。また、界面活性剤成分が高すぎると泡立ちやすく現像ムラが発生しやすくなり、低すぎると現像能力が得られない。

10

20

【0090】

現像後、水あるいは一般有機溶剤でリンスすることが好ましい。その後、乾燥することでパターンが形成される。染料含有ネガ型レジスト組成物を用いた場合には、露光部が硬化し未露光部が溶解するネガ型のパターンが形成され、染料含有ポジ型レジスト組成物を用いた場合には、露光部が溶解するポジ型のパターンが形成される。

30

以上の一連の工程を、各色およびマスクを替え、必要な数だけ繰り返すことで必要な色数が組み合わされた着色パターンを得ることができる。また、パターン形成後、パターン中に残存する重合あるいは縮合可能な官能基を完全に反応させるために、加熱（ポストバーク）を行っても良い。ポストバークは各色のパターンを形成する毎に行っても、すべての着色パターンを形成した後に行っても良く、150～500の温度範囲で、30分～2時間行うのが好ましい。

【実施例】

【0091】

（染料含有ネガ型レジスト組成物の調整）

ノボラック樹脂：フェノールとホルムアルデヒドを縮合させて得られたフェノールノボラック樹脂A（数平均分子量9000（ポリスチレン換算））

40

ポリヒドロキシスチレン樹脂：VP8000（日本曹達製）

ポリヒドロキシスチレン共重合体：マルカーリンカーCHM（p-ビニルフェノールおよびメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの共重合体でモル比が1：1）（丸善石油製）

アクリル系樹脂：アクリル樹脂A（（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびメチル（メタ）アクリレートの共重合体でモル比が9：25.5：65.5のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液、固形分濃度：22.0重量%、重量平均分子量6000（ポリスチレン換算））

実施例1

50mlナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂Aを1.

50

76 g、赤系染料としてValifast Red 1355（オリエント化学製）を1.10 g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン9.43 g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303、三井サイテック製）を0.18 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-108、みどり化学製）を0.09 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30、大日本インキ化学製）を0.009 g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（1）を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（1）の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

10

【0092】

実施例 2

50 mlナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂Aを1.76 g、赤系染料としてValifast Red 1355を1.10 g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン9.43 g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてブトキシメチル化グリコールウリル系架橋性化合物（商品名サイメル1170、三井サイテック製）を0.35 g、光酸発生剤としてスルホネート系光酸発生剤（商品名NAI-105、みどり化学製）を0.18 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.012 g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（2）を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（2）の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

20

【0093】

実施例 3

50 mlナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂Aを1.76 g、赤系染料としてValifast Red 1355を1.10 g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン9.43 g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてエポキシ系架橋性化合物（商品名GT-401、ダイセル化学製）を0.25 g、光酸発生剤としてスルホニウム塩型光酸発生剤（商品名DTS-105、みどり化学製）を0.12 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.010 g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（3）を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（3）の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

30

【0094】

実施例 4

50 mlナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂Aを1.00 g、赤系染料としてValifast Red 1355を2.00 g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン4.14 gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル6.21 g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.30 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-107、みどり化学製）を0.15 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.009 g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（4）を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（4）の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において

40

50

異物は見られなかった。

【 0 0 9 5 】

実施例 5

50 ml ナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂 A を 1.00 g、赤系染料として Valifast Red 1355 を 2.00 g、溶媒として 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン を 3.11 g およびエチルラクテートを 7.25 g 入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル 303）を 0.15 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名 TAZ-108）を 0.07 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファック R-30）を 0.009 g 加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（5）を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（5）の一部を 0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で 1 週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

10

【 0 0 9 6 】

実施例 6

100 ml ナス型フラスコに、アクリル系樹脂としてアクリル樹脂 A を 7.07 g、赤系染料として Red GS（日成化成製）を 0.27 g、溶媒として 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン を 36.80 g 入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物（商品名 KAYARADDPHA-40H、日本化薬製）を 3.31 g、光ラジカル発生剤（商品名 I-369、チバスペシヤリティーケミカルズ製）を 0.30 g、光増感剤（商品名 ITX、ファーストケミカルコーポレーション製）を 0.20 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファック R-30）を 0.015 g 加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（6）を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（6）の一部を 0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で 1 週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

20

【 0 0 9 7 】

実施例 7

50 ml ナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂 A を 1.00 g、赤系染料として Savinyl Fire Red GLS（クラリアント製）を 2.00 g、溶媒として 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン を 10.35 g 入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル 303）を 0.30 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名 TAZ-107）を 0.15 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファック R-30）を 0.009 g 加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（7）を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（7）の一部を 0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で 1 週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

30

40

【 0 0 9 8 】

実施例 8

50 ml ナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂 A を 1.00 g、赤系染料として Savinyl Fire Red GLS を 5.80 g、溶媒として 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン を 13.51 g 入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化架橋性化合物（商品名サイメル 303）を 0.40 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名 TAZ-108）を 0.18 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファック R-30）を 0.01 g 加え、さらに室温で攪拌し、染

50

料含有ネガ型レジスト組成物(8)を得た。溶液中には不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(8)の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

【0099】

実施例9

50mlナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレンとしてVP8000を1.76g、緑系染料としてValifast Green 1501(オリエント化学製)を1.10g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンを9.43g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物(商品名サイメル303)を0.18g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤(商品名TAZ-108)を0.09g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(商品名メガファックR-30)を0.009g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物(9)を得た。溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(9)の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

10

【0100】

実施例10

50mlナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレンとしてVP8000を1.00g、緑系染料としてValifast Green 1501を2.00g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンを4.14gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを6.21g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン化合物(商品名サイメル303)を0.50g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤(商品名TAZ-107)を0.25g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(商品名メガファックR-30)を0.009g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物(10)を得た。溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(10)の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

20

30

【0101】

実施例11

50mlナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレン共重合体としてマルカーリンカーCHMを1.76g、青系染料としてValifast Blue 1621(オリエント化学製)を1.10g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンを9.43g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物(商品名サイメル303)を0.18g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤(商品名TAZ-108)を0.09g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤(商品名メガファックR-30)を0.009g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物(11)を得た。溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(11)の一部を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

40

【0102】

実施例12

50mlナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレン共重合体としてマルカーリンカーCHMを1.00g、青系染料としてValifast Blue 1621を5.80g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンを13.51g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物と

50

してメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.50g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-108）を0.20g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.01g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（12）を得た。溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（12）の一部を0.2μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

【0103】

実施例13

50mlナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレン共重合体としてマルカーリンカーCHMを1.00g、青系染料としてValifastBlue2620（オリエン特化学製）を2.00g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン10.35g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.30g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-108）を0.15g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.012g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（13）を得た。溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（13）の一部を0.2μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

10

20

【0104】

実施例14

50mlナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレン共重合体としてマルカーリンカーCHMを1.00g、青系染料としてValifastBlue2620を2.00g、溶媒として4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン4.14gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル6.21g入れ、室温で攪拌した。反応溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液であった。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.30g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-107）を0.15g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.009g加え、さらに室温で攪拌し、染料含有ネガ型レジスト組成物（14）を得た。溶液中に不溶物は見られず、均一な溶液が得られた。得られた染料含有ネガ型レジスト組成物（14）の一部を0.2μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で1週間放置したところ、目視観察において異物は見られなかった。

30

【0105】

比較例1

50mlナス型フラスコに、ノボラック樹脂としてフェノールノボラック樹脂Aを1.76g、赤系染料としてValifastRed1355を1.10g、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル9.43g入れ、室温で攪拌したところ、反応溶液中に染料が析出した。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.18g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-108）を0.09g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.009g加え、さらに、室温で攪拌したが染料が溶解せずに均一な溶液が得られなかった。さらに、得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（15）中に析出した染料を濾取したところ、染料0.54gが得られた。結果、所定の染料濃度を含む染料含有ネガ型レジスト組成物を得ることができなかった。さらに、同様の調整方法で得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（15）を0.2μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に放置したところ、1日目目視観察において異物が見られた。

40

【0106】

50

比較例 2

50 ml ナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレンとしてVP8000を1.76 g、緑系染料としてValifast Green 1501を1.10 g、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを9.43 g入れ、室温で攪拌したところ、反応溶液中に染料が析出した。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.18 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-108）を0.09 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.009 g加え、さらに、室温で攪拌したが染料が溶解せずに均一な溶液が得られなかった。さらに、得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（16）中に析出した染料を濾取したところ、染料0.46 gが得られた。結果、所定の染料濃度を含む染料含有ネガ型レジスト組成物を得ることができなかった。さらに、同様の調整方法で得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（16）を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に放置したところ、1日目で目視観察において異物の発生が見られた。

10

【0107】

比較例 3

50 ml ナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレン共重合体としてマルカーリンカーCHMを1.76 g、青系染料としてValifast Blue 1621を1.10 g、溶媒としてエチルラクトートを9.43 g入れ、室温で攪拌したところ、反応溶液中に染料が析出した。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.18 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-108）を0.09 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.006 g加え、さらに、室温で攪拌したが染料が溶解せずに均一な溶液が得られなかった。さらに、得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（17）中に析出した染料を濾取したところ、染料0.55 gが得られた。結果、所定の染料濃度を含む染料含有ネガ型レジスト組成物を得ることができなかった。さらに、同様の調整方法で得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（17）を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で放置したところ、1日目で目視観察において異物の発生が見られた。

20

【0108】

比較例 4

50 ml ナス型フラスコに、ポリヒドロキシスチレン共重合体としてマルカーリンカーCHMを1.76 g、青系染料としてValifast Blue 1621を1.10 g、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを4.72 gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを4.72 g入れ、室温で攪拌したところ、反応溶液中に染料が析出した。その後、架橋性化合物としてメトキシメチル化メラミン系架橋性化合物（商品名サイメル303）を0.18 g、光酸発生剤としてトリアジン系光酸発生剤（商品名TAZ-108）を0.09 g、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（商品名メガファックR-30）を0.009 g加え、さらに、室温で攪拌したが染料が溶解せずに均一な溶液が得られなかった。さらに、得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（18）中に析出した染料を濾取したところ、染料0.65 gが得られた。結果、所定の染料濃度を含む染料含有ネガ型レジスト組成物を得ることができなかった。さらに、同様の調整方法で得られた不均一な染料含有ネガ型レジスト組成物（18）を0.2 μmのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で放置したところ、1日目で目視観察において異物の発生が見られた。

30

40

【0109】

(カラーフィルターの作製)

実施例 15 乃至実施例 28 および比較例 5 乃至比較例 8 で用いたシリコンウエハーはすべて同じサイズであった。

【0110】

50

なお、シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上に存在する異物の有無の観察において、ナトリウムランプでの目視観察は、暗室においてシリコンウエハー面から30cm離れた位置からの観察により異物の確認を行った。異物が確認できれば、シリコンウエハー上に見られた総数をカウントした。また、光学顕微鏡での観察は、倍率1000倍で行い、異物が確認できればその大きさを測定する方法で行った。

【0111】

実施例15

実施例1で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(1)を0.2 μ mのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコート用いて塗布し、100で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚0.95 μ mの塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、300mJ/cm²の紫外線を照射した。ついで、120で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで2 μ mまでパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0112】

実施例16

実施例2で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(2)を0.2 μ mのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコート用いて塗布し、100で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚1.00 μ mの塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、300mJ/cm²の紫外線を照射した。ついで、120で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで5 μ mまでパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0113】

実施例17

実施例3で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(3)を0.2 μ mのフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコート用いて塗布し、100で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚0.98 μ mの塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、300mJ/cm²の紫外線を照射した。ついで、120で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで5 μ mまでパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0114】

実施例18

実施例4で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(4)を0.2 μ mのフィルターを

用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコーターを用いて塗布し、100で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚0.96 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、120で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで2 μm までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られな

10

【0115】

実施例19

実施例5で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(5)を0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコーターを用いて塗布し、100で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚1.03 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、120で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで2 μm までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られな

20

【0116】

実施例20

実施例6で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(6)を0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコーターを用いて塗布し、100で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚1.05 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、120で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで10 μm までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られな

30

【0117】

実施例21

実施例7で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(7)を0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコーターを用いて塗布し、100で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚1.00 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、500 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、120で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度は

40

50

ライン/スペースで2 μm までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0118】

実施例22

実施例8で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(8)を0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、100 で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚0.94 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365 nmにおける照射量が、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、120 で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23 のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150 で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Redネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで2 μm までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

10

【0119】

実施例23

実施例9で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(9)を0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、100 で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚1.10 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365 nmにおける照射量が、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、120 で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23 のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150 で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Greenネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで2 μm までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

20

30

【0120】

実施例24

実施例10で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(10)を0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、100 で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚0.98 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365 nmにおける照射量が、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、120 で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23 のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150 で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Greenネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで2 μm までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

40

【0121】

実施例25

実施例11で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(11)を0.2 μm のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、100 で1分間ホットプレート上

50

でソフトベーク（焼成）して、膜厚 $1.00\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、 $365\ \text{nm}$ における照射量が、 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ついで、 130°C で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、 23°C のNMD-3現像液（東京応化製）で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、 150°C で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Blueネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで $2\ \mu\text{m}$ までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0122】

実施例26

実施例12で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(12)を $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、 100°C で1分間ホットプレート上でソフトベーク（焼成）して、膜厚 $0.94\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、 $365\ \text{nm}$ における照射量が、 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ついで、 130°C で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、 23°C のNMD-3現像液（東京応化製）で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、 150°C で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Blueネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで $2\ \mu\text{m}$ までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0123】

実施例27

実施例13で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(13)を $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、 100°C で1分間ホットプレート上でソフトベーク（焼成）して、膜厚 $0.94\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、 $365\ \text{nm}$ における照射量が、 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ついで、 130°C で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、 23°C のNMD-3現像液（東京応化製）で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、 150°C で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Blueネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで $2\ \mu\text{m}$ までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0124】

実施例28

実施例14で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物(14)を $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で2日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、 100°C で1分間ホットプレート上でソフトベーク（焼成）して、膜厚 $0.95\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、 $365\ \text{nm}$ における照射量が、 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ついで、 130°C で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、 23°C のNMD-3現像液（東京応化製）で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、 150°C で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Blueネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで $2\ \mu\text{m}$ までパターン剥離なく形成された。シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ、異

10

20

30

40

50

物は見られなかった。また、光学顕微鏡観察を行ったところ異物は見られなかった。

【0125】

比較例 5

比較例 1 で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物 (1 5) を $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で 2 日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、 100°C で 1 分間ホットプレート上でソフトベーク (焼成) して、膜厚 $1.04 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置 P L A - 5 0 1 (F) により、 365 nm における照射量が、 $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ついで、 130°C で 1 分間ホットプレート上で P E B を行った。その後、 23°C の N M D - 3 現像液 (東京応化製) で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、 150°C で 5 分間ホットプレート上でポストベークを行い、R e d ネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで $2 \mu\text{m}$ までパターン剥離なく形成できた。しかしながら、シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ 50 個以上の異物がみられた。また、光学顕微鏡観察を行ったところ $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の大きさの異物が見られた。

10

【0126】

比較例 6

比較例 2 で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物 (1 6) を $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で 2 日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、 100°C で 1 分間ホットプレート上でソフトベーク (焼成) して、膜厚 $1.00 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置 P L A - 5 0 1 (F) により、 365 nm における照射量が、 $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ついで、 130°C で 1 分間ホットプレート上で P E B を行った。その後、 23°C の N M D - 3 現像液 (東京応化製) で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、 150°C で 5 分間ホットプレート上でポストベークを行い、G r e e n ネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで $2 \mu\text{m}$ までパターン剥離なく形成できた。しかしながら、シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ 50 個以上の異物がみられた。また、光学顕微鏡観察を行ったところ $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の大きさの異物が見られた。

20

30

【0127】

比較例 7

比較例 4 で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物 (1 7) を $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で 2 日間放置した。その後、組成物をシリコンウエハー上にスピコートを用いて塗布し、 100°C で 1 分間ホットプレート上でソフトベーク (焼成) して、膜厚 $0.94 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置 P L A - 5 0 1 (F) により、 365 nm における照射量が、 $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。ついで、 130°C で 1 分間ホットプレート上で P E B を行った。その後、 23°C の N M D - 3 現像液 (東京応化製) で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、 150°C で 5 分間ホットプレート上でポストベークを行い、B l u e ネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで $2 \mu\text{m}$ までパターン剥離なく形成できた。しかしながら、シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ 50 個以上の異物がみられた。また、光学顕微鏡観察を行ったところ $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の大きさの異物が見られた。

40

【0128】

比較例 8

比較例 5 で得られた染料含有ネガ型レジスト組成物 (1 8) を $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過を行い、洗浄した試料瓶中に室温で 2 日間放置した。その後、組成物をシリ

50

コンウエハー上にスピコーターを用いて塗布し、100 で1分間ホットプレート上でソフトベーク(焼成)して、膜厚0.99 μm の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通して、キャノン製紫外線照射装置PLA-501(F)により、365nmにおける照射量が、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。ついで、130 で1分間ホットプレート上でPEBを行った。その後、23 のNMD-3現像液(東京応化製)で一定時間浸漬して現像し、さらに純水流水洗浄を行った。その後、150 で5分間ホットプレート上でポストベークを行い、Blueネガ型のパターンを形成した。パターンの解像度はライン/スペースで2 μm までパターン剥離なく形成できた。しかしながら、シリコンウエハー上に形成されたパターン塗膜上には、ナトリウムランプの下で目視観察を行ったところ50個以上の異物がみられた。また、光学顕微鏡観察を行ったところ2~4 μm の大きさの異物が見られた。

10

【産業上の利用可能性】

【0129】

本願発明は、熱または光照射により架橋、重合または解重合によって形成される染料含有ネガ型レジスト組成物またはポジ型レジスト組成物において、ケトール系溶剤、好ましくは -ヒドロキシケトン、特に好ましくは4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンを含むことで、染料の溶解性および染料と樹脂との相溶性が高まり、所定の染料濃度を確保することができる。その結果、所定の分光スペクトルを発現できるカラーフィルターを作製することができ、これらカラーフィルターを用いて固体撮像素子、液晶表示素子および発光ダイオード表示素子を製造することができる。さらに、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンを含むことで、レジスト組成物保存時の異物の発生を抑制することができる。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06 - 051514 (JP, A)
特開2003 - 121632 (JP, A)
特開2001 - 235861 (JP, A)
特開平09 - 249823 (JP, A)
特開昭62 - 169163 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004 - 7/18; 7/26 - 7/42