

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/145218

発行日 令和3年11月4日(2021.11.4)

(43) 国際公開日 令和2年7月16日(2020.7.16)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
 HO 1 L 27/146 (2006.01) HO 1 L 27/146 D 4 M 1 1 8

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)

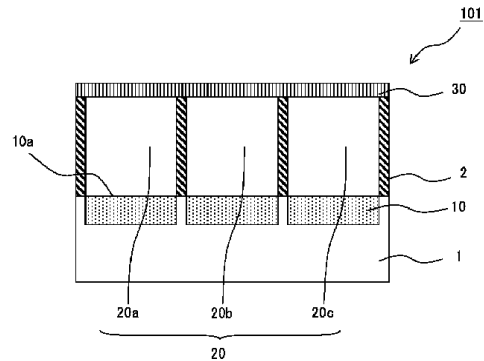
<p>出願番号 特願2020-565727 (P2020-565727)</p> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP2020/000007</p> <p>(22) 国際出願日 令和2年1月6日(2020.1.6)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2019-2383 (P2019-2383)</p> <p>(32) 優先日 平成31年1月10日(2019.1.10)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2019-88002 (P2019-88002)</p> <p>(32) 優先日 令和1年5月8日(2019.5.8)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)</p>	<p>(71) 出願人 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号</p> <p>(74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス</p> <p>(72) 発明者 吉林 光司 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</p> <p>Fターム(参考) 4M118 AA10 AB01 BA09 CA02 CA14 CB20 FA27 FB24 GA09 GC07 GC11 GC20 GD04 GD07 GD11 HA25</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 構造体、固体撮像素子および画像表示装置

(57) 【要約】

光検出層10と、光検出層10の光入射側に有する色分離層20と、光検出層10の光入射側であって、色分離層20の光入射側および光透過側から選ばれる少なくとも一方に有する光導波路層30と、を有し、光導波路層30は、光検出層10の受光面10aの法線に対して0~40°の角度で入射された光を、光検出層10の受光面10aの法線に対して0~1°の角度の光に進行角度を変化させて透過させる層である、構造体。前述の構造体を有する固体撮像素子および画像表示装置。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光検出層と、

前記光検出層の光入射側に有する色分離層と、

前記光検出層の光入射側であって、前記色分離層の光入射側および光透過側から選ばれる少なくとも一方に有する光導波路層と、を有し、

前記光導波路層は、前記光検出層の受光面の法線に対して  $0 \sim 40^\circ$  の角度で入射された光を、前記光検出層の受光面の法線に対して  $0 \sim 1^\circ$  の角度の光に進行角度を変化させて透過させる層である、構造体。

## 【請求項 2】

前記光導波路層は、前記色分離層の光入射側に有する、請求項 1 に記載の構造体。

## 【請求項 3】

更に、前記色分離層の光入射側にマイクロレンズを有する、請求項 1 または 2 に記載の構造体。

## 【請求項 4】

前記マイクロレンズの表面に前記光導波路層を有する、請求項 3 に記載の構造体。

## 【請求項 5】

前記マイクロレンズと前記色分離層との間に前記光導波路層を有する、請求項 3 または 4 に記載の構造体。

## 【請求項 6】

前記光導波路層は、 $\text{SiO}_2$  およびフッ化マグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種を含む柱状構造体が、前記光検出層の受光面の法線に対して  $0 \sim 5.0^\circ$  の角度で複数配列した層である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の構造体。

## 【請求項 7】

前記光導波路層の光入射側の表面が、前記構造体の所定の方向に向けて傾斜または湾曲している、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の構造体。

## 【請求項 8】

前記光導波路層の光入射側の表面が、前記構造体の水平面の中央に向けて光検出層側に傾斜または湾曲している、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の構造体。

## 【請求項 9】

前記色分離層は複数の画素を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の構造体。

## 【請求項 10】

前記各画素間に隔壁を有する、請求項 9 に記載の構造体。

## 【請求項 11】

前記隔壁の波長  $633 \text{ nm}$  の光に対する屈折率が  $1.4$  以下である、請求項 10 に記載の構造体。

## 【請求項 12】

前記隔壁はシリカ粒子を含む、請求項 10 または 11 に記載の構造体。

## 【請求項 13】

更に、前記光導波路層の光入射側および光透過側から選ばれる少なくとも一方の表面に平坦化層を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の構造体。

## 【請求項 14】

前記構造体の光入射側の表面が湾曲している、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の構造体。

## 【請求項 15】

前記光検出層は複数に分割されており、

前記色分離層は 2 種以上の異なる種類の画素を有し、かつ、隣接する複数の光検出層上にわたって同一種類の画素が形成されている、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の構造体。

## 【請求項 16】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の構造体を有する固体撮像素子。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の構造体を有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光検出層と色分離層とを備えた構造体、固体撮像素子および画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話等の普及から、電荷結合素子（CCD）イメージセンサなどの固体撮像素子の需要が大きく伸びている。固体撮像素子としては、例えば、フォトダイオードなどの光検出層と、カラーフィルタなどの色分離層とを備えた構造体などが用いられている。

【0003】

特許文献 1 には、半導体基板上に形成された複数の受光部と、受光部の上方に形成され、受光部に入射させるべき光の波長域に応じたカラーフィルタと、受光部とカラーフィルタとの間に屈折率の異なる複数の光透過絶縁膜を積層してなる積層構造とを有する固体撮像素子であって、

積層構造は、半導体基板上に形成した第 1 の光透過絶縁膜と、第 1 の光透過絶縁膜上に形成した、屈折率が第 1 の光透過絶縁膜とは異なる第 2 の光透過絶縁膜と、第 2 の光透過絶縁膜上に形成された光透過平坦化膜とを含み、

第 1 の光透過絶縁膜は、第 2 の光透過絶縁膜との界面での反射率が第 1 の光透過絶縁膜の膜厚の変動に伴って周期的に極小となる膜厚依存性に基づいて、第 1 の光透過絶縁膜の各受光部に対応する領域での膜厚を、各受光部に対して配置されるカラーフィルタの中心波長に応じて反射率が最小あるいは極小となる膜厚に設定したものであり、

第 2 の光透過絶縁膜は、光透過平坦化膜との界面での反射率が第 2 の光透過絶縁膜の膜厚の変動に伴って周期的に極小となる膜厚依存性に基づいて、第 2 の光透過絶縁膜の各受光部に対応する領域での膜厚を、各受光部に対して配置されるカラーフィルタの中心波長に応じて、反射率が最小あるいは極小となり、かつ第 1 の光透過絶縁膜の膜厚の変動が吸収される膜厚に設定したものである、固体撮像素子に関する発明が記載されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、画像を撮像する固体撮像装置であって、入射光を複数の色の成分に分離する光学部材と、半導体基板内に形成され、光学部材を透過した各光をそれぞれ電荷に変換する各入射光用受光部と、各受光部の上方にそれぞれ形成され、各入射光の各受光部の表面での反射を低減する、少なくとも 2 種類の膜厚が異なる各入射光用反射防止膜とを備える固体撮像装置に関する発明が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 118295 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 142510 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年では、固体撮像素子についての小型化、高画素化が進んでおり、それに伴い、色分離層の画素サイズもより微細になりつつある。

【0007】

しかしながら、色分離層の画素サイズが微細になるに伴い、光検出層への光の集光性が低下して、光検出層への光の入射量が少なくなりやすい。光検出層への光の入射量が少な

10

20

30

40

50

いと、例えば輝度が低下しやすい。また、特許文献 1、2 に記載された発明においても、光検出層への光の集光性に関して更なる改善の余地があった。

【0008】

よって、本発明の目的は、光検出層への光の集光性に優れた構造体、固体撮像素子および画像表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は以下を提供する。

< 1 > 光検出層と、

光検出層の光入射側に有する色分離層と、

光検出層の光入射側であって、色分離層の光入射側および光透過側から選ばれる少なくとも一方に有する光導波路層と、を有し、

光導波路層は、光検出層の受光面の法線に対して  $0 \sim 40^\circ$  の角度で入射された光を、光検出層の受光面の法線に対して  $0 \sim 1^\circ$  の角度の光に進行角度を変化させて透過させる層である、構造体。

< 2 > 光導波路層は、色分離層の光入射側に有する、< 1 > に記載の構造体。

< 3 > 更に、色分離層の光入射側にマイクロレンズを有する、< 1 > または < 2 > に記載の構造体。

< 4 > マイクロレンズの表面に光導波路層を有する、< 3 > に記載の構造体。

< 5 > マイクロレンズと色分離層との間に光導波路層を有する、< 3 > または < 4 > に記載の構造体。

< 6 > 光導波路層は、 $\text{SiO}_2$  およびフッ化マグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種を含む柱状構造体が、光検出層の受光面の法線に対して  $0 \sim 5.0^\circ$  の角度で複数配列した層である、< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の構造体。

< 7 > 光導波路層の光入射側の表面が、構造体の所定の方角に向けて傾斜または湾曲している、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の構造体。

< 8 > 光導波路層の光入射側の表面が、構造体の水平面の中央に向けて光検出層側に傾斜または湾曲している、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の構造体。

< 9 > 色分離層は複数の画素を有する、< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の構造体。

< 10 > 各画素間に隔壁を有する、< 9 > に記載の構造体。

< 11 > 隔壁の波長  $633 \text{ nm}$  の光に対する屈折率が  $1.4$  以下である、< 10 > に記載の構造体。

< 12 > 隔壁はシリカ粒子を含む、< 10 > または < 11 > に記載の構造体。

< 13 > 更に、光導波路層の光入射側および光透過側から選ばれる少なくとも一方の表面に平坦化層を有する、< 1 > ~ < 12 > のいずれか 1 つに記載の構造体。

< 14 > 構造体の光入射側の表面が湾曲している、< 1 > ~ < 13 > のいずれか 1 つに記載の構造体。

< 15 > 光検出層は複数に分割されており、色分離層は 2 種以上の異なる種類の画素を有し、かつ、隣接する複数の光検出層上にわたって同一種類の画素が形成されている、< 1 > ~ < 14 > のいずれか 1 つに記載の構造体。

< 16 > < 1 > ~ < 15 > のいずれか 1 つに記載の構造体を有する固体撮像素子。

< 17 > < 1 > ~ < 15 > のいずれか 1 つに記載の構造体を有する画像表示装置。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、光検出層への光の集光性に優れた構造体、固体撮像素子および画像表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】光導波路層の説明図である。

10

20

30

40

50

【図2】光導波路層の表面が傾斜または湾曲している状態の一実施形態を示す図である。

【図3】光導波路層の表面が傾斜または湾曲している状態の他の実施形態を示す図である。

【図4】第1の実施形態の構造体を示す図である。

【図5】第2の実施形態の構造体を示す図である。

【図6】第3の実施形態の構造体を示す図である。

【図7】第3の実施形態の構造体の全体図の一例を示す図である。

【図8】第4の実施形態の構造体を示す図である。

【図9】第4の実施形態の構造体の全体図の一例を示す図である。

【図10】第5の実施形態の構造体を示す図である。

10

【図11】第6の実施形態の構造体を示す図である。

【図12】第7の実施形態の構造体を示す図である。

【図13】第7の実施形態の構造体に用いられる隔壁を有する支持体の一実施形態を示す図（平面図）である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の主要な実施形態について説明する。しかしながら、本発明は、明示した実施形態に限られるものではない。

【0013】

本明細書において「～」という記号を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ下限値および上限値として含む範囲を意味する。

20

【0014】

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、その工程の所期の作用が達成できる限りにおいて、他の工程と明確に区別できない工程も含む意味である。

【0015】

本明細書における基（原子団）の表記について、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をも包含する意味である。例えば、単に「アルキル基」と記載した場合には、これは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）、および、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）の両方を包含する意味である。

30

【0016】

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた描画のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も含む意味である。また、露光に用いられるエネルギー線としては、一般的に、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）およびX線などの活性光線、ならびに、電子線およびイオン線などの粒子線が挙げられる。

【0017】

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」の両方、または、いずれかを意味し、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」および「メタクリル」の両方、または、いずれかを意味し、「（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」の両方、または、いずれかを意味する。

40

【0018】

本明細書において、組成物中の固形分の濃度は、その組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量百分率によって表される。

【0019】

本明細書において、重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC測定）に従い、ポリスチレン換算値として示される。この重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、例えば、HLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSK gel 1 Super HZM-M、TSK gel 1 Super HZ4000、TSK gel

50

Super HZ3000およびTSKgel Super HZ2000（東ソー（株）製）を用いることによって求めることができる。また、特に述べない限り、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いて測定したものとする。また、特に述べない限り、GPC測定における検出には、UV線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

#### 【0020】

本明細書において、特に断らない限り、支持体に対し層が積み重なっていく方向を「上」と称し、その反対方向を「下」と称する。なお、このような上下方向の設定は、本明細書中における説明の便宜のためであり、実際の態様においては、本明細書における「上」方向は、鉛直上向きと異なることもありうる。

10

#### 【0021】

< 構造体 >

本発明の構造体は、

光検出層と、

光検出層の光入射側に有する色分離層と、

光検出層の光入射側であって、色分離層の光入射側および光透過側から選ばれる少なくとも一方に有する光導波路層と、を有し、

光導波路層は、光検出層の受光面の法線に対して $0 \sim 40^\circ$ の角度で入射された光を、光検出層の受光面の法線に対して $0 \sim 1^\circ$ の角度の光に進行角度を変化させて透過させる層であることを特徴とする。

20

#### 【0022】

本発明の構造体は、上述した光導波路層を有するので、構造体に斜め方向に光が照射されても、光導波路層によって、上記法線に対して $0 \sim 1^\circ$ の角度の光に進行角度が変化されるので、光検出層に効率よく光を入射させることができ、光検出層への光の集光性に優れている。また、このような光導波路層を設けることにより、構造体の全体の厚さが薄くても、光検出層への光の集光性を向上させることができる。このため、薄膜で、かつ、集光性に優れた構造体とすることもできる。

#### 【0023】

また、従来より、色分離層の光入射側にマイクロレンズを配置して光検出層への光の集光率を高めることも行われているが、光源の真下近傍に位置する光検出層に入射する光の角度と、光源から離れた周辺部分の光検出層に入射する光の角度とは異なることがあるので、各々の光検出層の直上にマイクロレンズを配置しても、光源の真下近傍に位置する光検出層への集光率と比較して、周辺部分の光検出層への集光率は悪く、いわゆる感度シェーディングが生じてしまうことがある。このため、従来は、マイクロレンズは各々の光検出層の直上に設けられるのではなく、周辺部分の光検出層ほど対応する光検出層よりも中央寄りの配置となるように、光検出層の配列に対してスケーリングされた配列で設けられていた。これに対し、本発明の構造体は、上述した光導波路層を有することにより、マイクロレンズを更に設けた場合であっても、スケーリング設計を省略したり、スケーリング設計をより簡略なものとするることができる。ここで、スケーリング設計とは、マイクロレンズと色分離層や光検出層との位置をずらして配置する設計のことである。

30

40

#### 【0024】

なお、本明細書において、「光検出層の受光面の法線」とは、図1に示すように、光検出層10の受光面10aに垂直な直線（法線）Nのことである。また、「光検出層の受光面の法線に対して $0 \sim 40^\circ$ の角度で入射された光」とは、図1に示すように、法線Nに対して $1 (0 \sim 40^\circ)$ の角度（入射角）で光導波路層30に入射された光L1のことである。また、「光検出層の受光面の法線に対して $0 \sim 1^\circ$ の角度の光に進行角度を変化させて透過させる」とは、図1に示すように、法線Nに対して $2 (0 \sim 1^\circ)$ の光L2に進行角度を変更させて光導波路層30から透過させることである。

#### 【0025】

光導波路層は、光検出層の受光面の法線に対して $0 \sim 40^\circ$ （好ましくは、 $0 \sim 45^\circ$ ）

50

、より好ましくは $0 \sim 50^\circ$ )の角度で入射された光を、上記法線に対して $0 \sim 0.9^\circ$  (より好ましくは $0 \sim 0.8^\circ$ 、更に好ましくは $0 \sim 0.7^\circ$ )の角度の光に進行角度を変化させて透過させる層であることが好ましい。

【0026】

光導波路層の波長 $380 \sim 1200 \text{ nm}$ の光の透過率は高いことが好ましく、 $90\%$ 以上であることが好ましく、 $95\%$ 以上であることがより好ましく、 $98\%$ 以上であることが更に好ましい。

【0027】

光導波路層の波長 $633 \text{ nm}$ の光に対する屈折率は、 $1.1 \sim 1.4$ であることが好ましい。下限は、 $1.15$ 以上であることが好ましく、 $1.2$ 以上であることがより好ましい。上限は、 $1.35$ 以下であることが好ましく $1.3$ 以下であることがより好ましい。光導波路層の屈折率が上記範囲であれば空気と下層との屈折率差による反射低減という効果が期待できる。

10

【0028】

光導波路層の膜厚は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。光導波路層の膜厚が $0.05 \mu\text{m}$ 以上であれば光検出層への光の集光性をより効果的に向上できる。上限は、デバイスの低背化の観点から $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0029】

光導波路層としては、上記の光学特性を有するものであれば特に限定はない。光導波路層の素材としては、 $\text{SiO}_2$ 、フッ化物ガラスなどが挙げられる。光導波路層の一例として、 $\text{SiO}_2$ およびフッ化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種を含む柱状構造体が、光検出層の受光面の法線に対して $0 \sim 5.0^\circ$  (好ましくは $0 \sim 3.0^\circ$ 、より好ましくは $0 \sim 2.0^\circ$ 、更に好ましくは $0 \sim 1.0^\circ$ )の角度で複数配列した層が挙げられる。柱状構造体の形状としては、ファイバ状、コラム状、ピラー状、柱状などが挙げられ、特に限定はない。このような光導波路層は、DC (直流)スパッタリング法、RF (高周波)スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法などのスパッタリング法、化学蒸着法 (CVD) などの方法にて形成することができる。例えば、スパッタリング法にて形成する場合、基板を蒸着源に対し垂直に設置し、基板温度とガス圧力の条件を調整することで、上述した柱状構造体が、光検出層の受光面の法線に対して $0 \sim 5.0^\circ$ の角度で複数配列した層を基板上に形成することができる。光導波路層の形成条件の指針としては、例えば、マグネトロンスパッタのThorntonモデルのZONEモデルを参照することができる。ThorntonモデルのZONEモデルについては、菊地 直人, 草野英二, 「スパッタリング成膜における薄膜構造制御」, Journal of the Vacuum Society of Japan (真空), 一般社団法人日本真空学会, 2007年, 50巻, 1号, 15~21頁に記載されている。なお、柱状構造体が上述のように配列していることは断面観察などの方法で確認することができる。

20

30

【0030】

光導波路層が上述した柱状構造体が複数配列した層である場合、柱状構造体の平均直径は $90 \text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $70 \text{ nm}$ 以下であることがより好ましく、 $50 \text{ nm}$ 以下であることが更に好ましい。下限は、 $5 \text{ nm}$ 以上であることが好ましく、 $10 \text{ nm}$ 以上であることがより好ましく、 $15 \text{ nm}$ 以上であることが更に好ましい。なお、柱状構造体の平均直径は、光導波路層を破断し、電子顕微鏡で破断面を観察して寸法測定して求めた値である。また、柱状構造体間の隙間は、 $10 \text{ nm}$ 以下であることが好ましく、 $5 \text{ nm}$ 以下であることがより好ましく、 $2 \text{ nm}$ 以下であることが更に好ましい。下限は、特に限定はないが、断面観察の寸法測定限界 (界面は確認できるが寸法として測定できない領域)  $\text{nm}$ 以上であることが好ましい。なお、柱状構造体間の隙間とは、柱状の構造体と隣接した柱状の構造体の間隔のことであり、電子顕微鏡で破断面を観察し、隣接した柱状構造体同士の間隔の寸法を測定して求めた値である。

40

50

## 【0031】

本発明の構造体において、上記光導波路層は、色分離層の光入射側に有することが好ましい。この態様によれば、光検出層への光の集光性をより効果的に向上できる。更には、光検出層の受光面の法線に対して斜め方向から構造体へ光が照射されても、色分離層へは、ほぼ光検出層の受光面の法線方向の光を入射させることができるので、色分離層での光漏れなどを抑制することができ、混色などの発生も効果的に抑制することができる。

## 【0032】

本発明の構造体は、更に、色分離層の光入射側にマイクロレンズを有することも好ましい。この態様によれば、光検出層への光の集光性をより効果的に向上できる。更には、上述したように、スケーリング設計を省略したり、スケーリング設計をより簡略なものとする

10

## 【0033】

また、本発明の構造体が更に、色分離層の光入射側にマイクロレンズを有する場合、マイクロレンズの表面に光導波路層を有することも好ましい。この態様によれば、光検出層への光の集光性をより効果的に向上できる。更には、光導波路層で垂直化された光を光検出層の中央近傍に集光させることもできる。

## 【0034】

また、本発明の構造体が更に、色分離層の光入射側にマイクロレンズを有する場合、マイクロレンズと色分離層との間に光導波路層を有することも好ましい。この態様によれば、光検出層への光の集光性をより効果的に向上できる。更には、光検出層の受光面の法線

20

## 【0035】

本発明の構造体は、光導波路層の光入射側の表面が、構造体の所定の方向に向けて傾斜または湾曲していることが好ましく、光導波路層の光入射側の表面が、構造体の水平面の中央に向けて光検出層側に傾斜または湾曲していることがより好ましい。これらの態様によれば、光検出層への光の集光性を効果的に向上できる。光導波路層の表面が上述のように傾斜または湾曲している場合、図2に示すように、光導波路層30の傾斜面に段差がなくともよく、図3に示すように光導波路層30の傾斜面に段差を設けて、光導波路層30

30

## 【0036】

また、本発明の構造体において、光検出層は複数に分割されており、色分離層は2種以上の異なる種類の画素を有し、かつ、隣接する複数の光検出層上にわたって同一種類の画素が形成されていることも好ましい。この態様において、異なる種類の画素間には隔壁が設けられていてもよく、隔壁が設けられていなくてもよい。この構造体によれば、効率よく光を光検出層に導入させることができる。また、色分離層をフォトリソグラフィ法にて形成する際において、プロセス尤度を向上させることもできる。

## 【0037】

本発明の構造体の色分離層は複数の画素を有することが好ましい。画素の種類としては、赤色画素、緑色画素、青色画素、黄色画素、シアン色画素、マゼンタ色画素などの着色画素；白色画素；近赤外線カットフィルタ用画素；および近赤外線透過フィルタ用画素などが挙げられる。

40

## 【0038】

近赤外線カットフィルタ用画素としては、波長700～1800nmの範囲に極大吸収波長を有するフィルタ層が挙げられる。近赤外線カットフィルタ用画素は、波長700～1300nmの範囲に極大吸収波長を有するフィルタ層であることが好ましく、波長700～1000nmの範囲に極大吸収波長を有するフィルタ層であることがより好ましい。また、近赤外線カットフィルタ用画素の波長400～650nmの全範囲での透過率は70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であ

50



ることが更に好ましい。また、波長700～1800nmの範囲の少なくとも1点での透過率は20%以下であることが好ましい。また、近赤外線カットフィルタ用画素の極大吸収波長における吸光度 $A_{max}$ と、波長550nmにおける吸光度 $A_{550}$ との比である吸光度 $A_{max}/吸光度A_{550}$ は、20～500であることが好ましく、50～500であることがより好ましく、70～450であることが更に好ましく、100～400であることが特に好ましい。

#### 【0039】

近赤外線透過フィルタ用画素は、近赤外線の少なくとも一部を透過させるフィルタ層である。近赤外線透過フィルタ用画素は、可視光と近赤外線のいずれも透過させるフィルタ層（透明膜）であってもよく、可視光の少なくとも一部を遮光し、近赤外線の少なくとも一部を透過させるフィルタ層であってもよい。近赤外線透過フィルタ層としては、波長400～640nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長1100～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）である分光特性を満たしているフィルタ層などが好ましく挙げられる。近赤外線透過フィルタ用画素は、以下の(1)～(4)のいずれかの分光特性を満たしているフィルタ層であることが好ましい。

10

#### 【0040】

(1)：波長400～640nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長800～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

20

(2)：波長400～750nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長900～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

(3)：波長400～830nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長1000～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

30

(4)：波長400～950nmの範囲における透過率の最大値が20%以下（好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下）であり、波長1100～1300nmの範囲における透過率の最小値が70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）であるフィルタ層。

#### 【0041】

着色画素は、後述する着色画素形成用組成物などを用いて形成することができる。また、白色画素は後述する白色画素形成用組成物などを用いて形成することができる。また、近赤外線カットフィルタ用画素は後述する近赤外線カットフィルタ用画素形成用組成物などを用いて形成することができる。また、近赤外線透過フィルタ用画素は後述する近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物などを用いて形成することができる。色分離層がどの画素を含むかはその構造体の所望の機能に応じて設計される。

40

#### 【0042】

色分離層が複数の画素を有する場合、各画素間に隔壁を有することも好ましい。この態様によれば、混色などの発生をより効果的に抑制できる。この態様において、隔壁の波長633nmの光に対する屈折率は1.4以下であることが好ましく、1.35以下であることがより好ましく、1.30以下であることが更に好ましい。下限は、1.1以上とすることができる、1.15以上とすることができる。

#### 【0043】

隔壁の材質としては、特に限定はない。例えば、シロキサン樹脂、フッ素樹脂などの有機材料や、シリカ粒子、中空シリカ粒子、フッ化マグネシウムなどの無機粒子が挙げられ

50

る。隔壁は、シリカ粒子を含むものであることが好ましい。シリカ粒子としては、複数の球状シリカ粒子が数珠状に連結されているものが好ましく用いられる。なお、本明細書において「球状」とは、実質的に球形であれば良く、本発明の効果を奏する範囲で、変形していてもよい意味である。例えば、表面に凹凸を有する形状や、所定の方向に長軸を有する扁平形状も含む意味である。また、「複数の球状シリカ粒子が数珠状に連結されている」とは、複数の球状シリカ粒子同士が直鎖状および/または分岐した形で繋がった構造を意味する。例えば、複数の球状シリカ粒子同士が、これよりも外径の小さい接合部で連結された構造が挙げられる。また、本発明において、「複数の球状シリカ粒子が数珠状に連結されている」構造としては、リング状につながった形態をなしている構造のみならず、末端を有する鎖状の形態をなしている構造も含まれる。

10

【0044】

また、隔壁は、本発明における光導波路層で形成されていてもよい。

【0045】

また、隔壁の表面には保護層が設けられていてもよい。保護層の材質としては、種々の無機材料や有機材料を用いることができる。例えば、有機材料としては、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、有機SOG(Spin On Glass)樹脂などが挙げられる。また、エチレン性不飽和結合含有基を有する化合物を含む組成物を用いて保護層を形成することもできる。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、スチリル基などが挙げられ、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基が好ましい。エチレン性不飽和結合含有基を有する化合物は、モノマーであってもよく、ポリマーなどの樹脂であってもよい。無機材料としては、二酸化ケイ素などが挙げられる。

20

【0046】

保護層は従来公知の方法を用いて形成できる。有機材料で構成された保護層を形成する場合は、例えば、有機材料を含む組成物を隔壁上に塗布および乾燥して形成することができる。無機材料で構成された保護層を形成する場合は、例えば、保護層を構成する無機材料を、化学蒸着(CVD)、真空蒸着などの蒸着法や、スパッタリングなどの方法で保護層の表面に製膜して形成することができる。

【0047】

隔壁は、従来公知の方法を用いて形成することができる。例えば、次のようにして隔壁を形成することができる。まず、支持体上に隔壁材料層を形成する。隔壁材料層は、例えば、シリカ粒子などの無機粒子を含む組成物を支持体上に塗布した後、硬化などを行って製膜して隔壁材料層を形成することができる。このような組成物としては、国際公開第2015/190374号の段落番号0012~0133に記載された光学機能層形成用組成物などが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、支持体上に、二酸化ケイ素などの無機材料を、化学蒸着(CVD)、真空蒸着などの蒸着法や、スパッタリングなどの方法で製膜して隔壁材料層を形成することができる。次いで、隔壁の形状に沿ったパターンを有するマスクを使用して隔壁材料層上にレジストパターンを形成する。次いで、このレジストパターンをマスクとして、隔壁材料層をエッチングしてパターン形成する。エッチング方法としては、ドライエッチング法及びウエットエッチング法が挙げられる。ドライエッチング法でのエッチングは、特開2016-014856号公報の段落番号0114~0120、0129、0130に記載された条件などで行うことができる。次いで、レジストパターンを隔壁材料層から剥離除去する。このようにして隔壁を形成することができる。また、隔壁を、本発明における光導波路層で形成する場合、支持体上に上述した特性を有する光導波路層を形成した後、隔壁の形状に沿ったパターンを有するマスクを使用して隔壁材料層上にレジストパターンを形成し、次いで、このレジストパターンをマスクとして、光導波路層をエッチングしてパターン形成し、次いで、レジストパターンを光導波路層から剥離除去することで、本発明における光導波路層で形成された隔壁を形成することができる。

30

40

【0048】

50

本発明の構造体は、更に、光導波路層の光入射側および光透過側から選ばれる少なくとも一方の表面に平坦化層を有することが好ましい。この態様によれば、光検出層への光の集光性をより効果的に向上できる。更には、平坦化層が水分や酸素のブロック膜として機能して、構造体の耐候性を向上させることもでき。上記平坦化層は、光導波路層の光透過側の表面に少なくとも有することが好ましい。光導波路層の光透過側に平坦化層を設けない場合は、凹凸面上に光導波路層が形成される場合もある。このような場合は、光導波路層の表面に凸凹で形成されてしまい、光集光効率の不均一化の要因となることもある。光導波路層の光透過側に平坦化層を設けることにより、平坦化層よりも下層側に位置する隔壁や色分離層の凹凸を平坦化して光導波路層の光集光効率を向上できたり、光導波路層の上述した性能をより向上させることもできる。

上記平坦化層の波長633nmの光に対する屈折率は1.5以下であることが好ましく、1.45以下であることがより好ましい。下限は、1.1以上とすることができ、1.2以上とすることができ。平坦化層の最も好ましい屈折率は、光導波路層の屈折率と色分離層の屈折率の間の値であることが好ましい。これにより構造体を形成した時の各層間で反射を最小限に抑制することができる。また、上記平坦化層の波長780~1200nmの範囲の光の透過率は高いことが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが更に好ましく、98%以上であることが特に好ましい。また、平坦化層の膜厚は、0.01~0.2 $\mu$ mが好ましい。下限は、0.02 $\mu$ m以上であることが好ましく、0.03 $\mu$ m以上であることがより好ましく、0.05 $\mu$ m以上であることが更に好ましい。上限は、0.15 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.1 $\mu$ m以下であることがより好ましく、0.08 $\mu$ m以下であることが更に好ましい。

#### 【0049】

また、光導波路層の光入射側に平坦化層を設ける場合、この平坦化層の波長633nmの光に対する屈折率は1.35以下であることが好ましく、1.3以下であることが好ましく、1.25以下であることが更に好ましい。下限は、1.1以上とすることができ、1.15以上とすることができ。平坦化層の最も好ましい屈折率は、空気の屈折率と光導波路層の屈折率の間の値であることが好ましい。これにより構造体を形成した時の各層間で反射を最小限に抑制することができる。また、波長780~1200nmの範囲の光の透過率は高いことが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが更に好ましく、98%以上であることが特に好ましい。また、膜厚は、0.01~0.1 $\mu$ mが好ましい。下限は、0.02 $\mu$ m以上であることが好ましく、0.03 $\mu$ m以上であることがより好ましく、0.05 $\mu$ m以上であることが更に好ましい。上限は、0.15 $\mu$ m以上であることが好ましく、0.1 $\mu$ m以下であることがより好ましく、0.08 $\mu$ m以下であることが更に好ましい。

#### 【0050】

また、光導波路層の光透過側に平坦化層を設ける場合、この平坦化層の波長633nmの光に対する屈折率は1.5以下であることが好ましく、1.45以下であることが好ましい。下限は、1.1以上とすることができ、1.2以上とすることができ。また、波長780~1200nmの範囲の光の透過率は高いことが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが更に好ましく、98%以上であることが特に好ましい。また、膜厚は、0.01~0.2 $\mu$ mが好ましい。下限は、0.02 $\mu$ m以上であることが好ましく、0.03 $\mu$ m以上であることがより好ましく、0.05 $\mu$ m以上であることが更に好ましい。上限は、0.15 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.1 $\mu$ m以下であることがより好ましく、0.08 $\mu$ m以下であることが更に好ましい。

#### 【0051】

上記平坦化層は、シロキサン樹脂、フッ素樹脂などの有機材料や、シリカ粒子、中空シリカ粒子などの無機粒子を含む層であることが好ましい。

#### 【0052】

本発明の構造体の光入射側の表面は、湾曲（好ましくは凹状に湾曲）していることも好ましい。この態様によれば、光の集光性をより高めることができる。更には、像面湾曲抑

10

20

30

40

50

制による受光面の光検出均一性向上という効果も期待できる。

【0053】

本発明の構造体は、固体撮像素子や画像表示装置などに組み込んで用いることができる。画像表示装置としては、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）表示装置などが挙げられる。また、デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、監視カメラ、車載カメラなどに搭載される撮像デバイスなどに組み込んで用いることもできる。

【0054】

以下、本発明の構造体について、図面を用いて更に詳しく説明する。

（第1の実施形態）

図4は、本発明の構造体の第1の実施形態を示す図である。図4に示す構造体101には、図中の上側から光が照射される。すなわち、図4に示す構造体101は、光入射側から順に、光導波路層30、色分離層20、光検出層10が設けられている。

10

【0055】

図4において符号1は支持体である。支持体1の材質としては、特に限定はない。用途に応じて適宜選択できる。例えば、シリコン基板、InGaAs基板などが挙げられる。また、支持体1には、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層が設けられていてもよい。

【0056】

図4に示す構造体101の支持体1には光検出層10が設けられている。光検出層10としては、フォトダイオード、有機光電変換層などの光電変換層が挙げられる。また、支持体1の隣接する光検出層10同士の間には、隙間（ギャップ）が形成されていてもよい。

20

【0057】

支持体1上に隔壁2が設けられている。隔壁2は、支持体1上に直接接して設けられていてもよい。また、支持体1上に下塗り層が設けられている場合においては、下塗り層上に隔壁が設けられていてもよい。支持体1上における隔壁2で囲まれた領域の形状（以下、隔壁の開口部の形状ともいう）としては特に限定はない。例えば、矩形状、円形状、楕円形状、五角形以上の多角形状等が挙げられる。

【0058】

隔壁2の高さは、 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。下限は、 $0.25 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.35 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。上限は、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.2 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

30

【0059】

隔壁2の幅は、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましい。下限は、 $0.03 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。上限は、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0060】

隔壁2のピッチ幅は、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。下限は、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.65 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.7 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。上限は、 $2.2 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.4 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、隔壁2のピッチ幅とは、隣合う隔壁2間の同一面の距離のことである。隔壁2のピッチ幅は、隔壁内に形成される色分離層20のサイズ（線幅）に相当する。

40

【0061】

隔壁2間であって各光検出層10の受光面10a上には、色分離層20が設けられている。図4では、色分離層20は3種類の画素（画素20a、20b、20c）で構成されている。画素の種類としては、赤色画素、緑色画素、青色画素、黄色画素、シアン色画素、マゼンタ色画素などの着色画素；白色画素；近赤外線カットフィルタ用画素；および近

50

赤外線透過フィルタ用画素などが挙げられる。色分離層20の具体例としては、画素20aを赤色画素、20bを青色画素、20cを緑色画素とする態様が挙げられる。なお、色分離層20は2種の画素で構成されていてもよく、4種以上の画素で構成されていてもよい。また、1種の画素のみで構成されていてもよい。色分離層20における画素の数および画素の種類については、構造体の用途や目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0062】

各画素20a、20b、20cの厚さとしては、特に限定はない。例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。下限値は、 $0.2\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.35\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、各画素20a、20b、20cの厚さは、隔壁2の高さの $0.5\sim 2.0$ 倍であることが好ましく、 $0.8\sim 1.5$ 倍であることがより好ましく、 $0.9\sim 1.2$ 倍であることが更に好ましい。

10

#### 【0063】

なお、図示しないが光検出層10と色分離層20(画素20a、20b、20c)との間に下塗り層などの他の層が設けられていてもよい。

#### 【0064】

図4に示すように、この構造体101においては、色分離層20上には光導波路層30が設けられている。すなわち、図4に示す構造体101は、色分離層20の光入射側に光導波路層30を有している。光導波路層30は、光検出層10の受光面10aの法線に対して $0\sim 40^\circ$ の角度で入射された光を、光検出層10の受光面10aの法線に対して $0\sim 1^\circ$ の角度の光に進行角度を変化させて透過させる層である。光導波路層30の詳細については上述した通りである。

20

#### 【0065】

なお、図4に示す構造体101では、色分離層20の表面に光導波路層30が設けられているが、色分離層20と光導波路層30との間に平坦化層が設けられていてもよい。また、光導波路層30の光入射側の表面に平坦化層が更に設けられていてもよい。また、色分離層20と光導波路層30との間、および、光導波路層30の光入射側の表面のそれぞれに平坦化層が設けられていてもよい。上記平坦化層は、光導波路層30の光透過側(下側)の表面に少なくとも有することが好ましい。平坦化層の詳細については上述した通りである。

30

#### 【0066】

また、図4に示す構造体101においては、色分離層20の光入射側のみに光導波路層30が設けられているが、色分離層20の光透過側にも光導波路層30が設けられていてもよい。

#### 【0067】

また、図4に示す構造体においては、色分離層20の各画素間に隔壁2が設けられているが、隔壁2を設けない態様であってもよい。

#### 【0068】

(第2の実施形態)

図5は、本発明の構造体の第2の実施形態を示す図である。図5に示す構造体102には、図中の上側から光が照射される。図5に示す構造体102は、光導波路層30上にマイクロレンズ40が設けられている点が上記第1の実施形態の構造体101と相違している。なお、図5では、光導波路層30の表面にマイクロレンズが形成されているが、光導波路層30の表面に上述した平坦化層を形成した後、この平坦化層上にマイクロレンズを形成してもよい。また、図示しないが、マイクロレンズ40の表面にも上述した光導波路層30を更に形成してもよい。更にマイクロレンズ40上にマイクロレンズより屈折率の小さい透明層を形成することで、マイクロレンズと空気との界面の反射を抑制することができる。この透明層はスパッタリングや化学蒸着などで形成した $\text{SiO}_2$ 層が一般的に用いられる。

40

#### 【0069】

50

なお、図5に示すマイクロレンズ40の形状は半円状のレンズ形状をなしているが、この形状の特に限定はされず、台形状のレンズや、特開2014-029524号公報に記載された形状のレンズを使用することもできる。

【0070】

(第3の実施形態)

図6は、本発明の構造体の第3の実施形態を示す図である。図6の構造体103には、図中の上側から光が照射される。この構造体103は、光導波路層30の光入射側の表面が、構造体103の所定の方向に向かって傾斜または湾曲している点が上記第1の実施形態の構造体101と相違している。なお、図6では、光導波路層30の傾斜面に段差がなく、光導波路層30の表面が図中の左から右に向かって、光検出層10側に傾斜または湾曲している。

10

【0071】

この光導波路層30の一態様として、光導波路層30の表面が、構造体103の水平面の中央に向かって光検出層10側に傾斜または湾曲している態様が挙げられる。

【0072】

図7をあわせて参照して、光導波路層30の表面が、構造体103の水平面の中央に向かって光検出層10側に傾斜または湾曲している態様について説明する。図7に示す構造体103aは、光導波路層30の表面が構造体103aの水平面の中央(破線Bで囲った部位)に向けて傾斜または湾曲している。すなわち、構造体103aの左側の周辺部(破線Aで囲った部位)は、構造体103aの水平面の中央である右方向に向けて、光導波路層30の表面が光検出層10側(図中の下側)に傾斜または湾曲している。また、構造体103aの右側の周辺部(破線Cで囲った部位)は、構造体103aの水平面の中央である左方向に向けて、光導波路層30の表面が光検出層10側(図中の下側)に傾斜または湾曲している。また、構造体103aの中央近傍(破線Bで囲った部位)においては、光導波路層30の表面はほぼ平坦となっている。

20

【0073】

なお、光導波路層30の表面が構造体103の中央(破線Bで囲った部位)に向けて傾斜または湾曲している態様についてのみ説明したが、光導波路層30の表面は、図中の右方向に向けて光検出層10側(図中の下側)に傾斜または湾曲させてもよく、図中の左方向に向けて、光検出層10側(図中の下側)に傾斜または湾曲させてもよい。

30

【0074】

(第4の実施形態)

図8は、本発明の構造体の第4の実施形態を示す図である。図8の構造体104には、図中の上側から光が照射される。この構造体104は、光導波路層30の光入射側の表面が、構造体103の所定の方向に向かって階段状に傾斜している点が上記第1の実施形態の構造体101と相違している。なお、図8では、光導波路層30の表面が図中の左から右に向かって、階段状に傾斜している。

【0075】

この光導波路層30の一態様として、光導波路層30の表面が、構造体104の水平面の中央に向かって光検出層10側に階段状に傾斜している態様が挙げられる。

40

【0076】

図9をあわせて参照して、光導波路層30の表面が、構造体104の水平面の中央に向かって光検出層10側に階段状に傾斜している態様について説明する。図9に示す構造体104aにおいては、光導波路層30の表面が構造体104aの水平面の中央(破線B1で囲った部位)に向けて傾斜または湾曲している。すなわち、構造体104aの左側の周辺部(破線A1で囲った部位)は、構造体104aの水平面の中央である右方向に向けて、光導波路層30の表面が光検出層10側(図中の下側)に階段状に傾斜している。また、構造体104aの右側の周辺部(破線C1で囲った部位)は、構造体104aの水平面の中央である左方向に向けて、光導波路層30の表面が光検出層10側(図中の下側)に階段状に傾斜している。また、構造体104aの中央近傍(破線B1で囲った部位)にお

50

いては、光導波路層 30 の表面はほぼ平坦となっている。

【0077】

(第5の実施形態)

図10は、本発明の構造体の第5の実施形態を示す図である。図10の構造体105には、図中の上側から光が照射される。この構造体105は、色分離層20上にマイクロレンズ40が設けられており、このマイクロレンズ40の表面に光導波路層30が設けられている点が上記第1の実施形態の構造体101と相違している。

【0078】

(第6の実施形態)

図11は、本発明の構造体の第6の実施形態を示す図である。図11の構造体106には、図中の上側から光が照射される。この構造体106は、更に、光検出層10と色分離層20との間に光導波路層30が設けられている点が上記第5の実施形態の構造体105と相違している。

10

【0079】

(第7の実施形態)

図12は、本発明の構造体の第7の実施形態を示す図である。図12の構造体107には、図中の上側から光が照射される。この構造体107では、支持体1aに設けられた光検出層11が Deep Trench などによって複数に分割されている。そして、支持体1a上における隔壁2aで囲まれた領域には、複数に分割された光検出層11を有している。図13に、この構造体107に用いられる隔壁を有する支持体の一実施形態を示す。

20

【0080】

隔壁2aの高さは、 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。下限は、 $0.25 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.35 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。上限は、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.2 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0081】

隔壁2aの幅は、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましい。下限は、 $0.03 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.08 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。上限は、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

30

【0082】

隔壁2aのピッチ幅は、 $0.5 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。下限は、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.65 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.7 \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。上限は、 $4.4 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $4.0 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2.8 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0083】

図12に再び戻り、隔壁2a間であって光検出層11の受光面11a上には、色分離層の画素21a、21b、21cがそれぞれ形成されている。画素21a、21b、21cはそれぞれ異なる種類の画素である。すなわち、図12の構造体107においては、隣接する複数の光検出層11上にわたって、同一種類の画素が形成されている。色分離層を構成する各画素の種類及び厚さについては、第1の実施形態で説明した範囲と同様であり、好ましい範囲も同様である。

40

【0084】

図12に示すように、この構造体107においては、色分離層21上には光導波路層30が設けられている。光導波路層30については、第1の実施形態で説明した範囲と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【0085】

なお、図12に示す構造体107では、支持体1上の隔壁2aで区切られた1区画分の領域には、4画素分の光検出層11が設けられているが、1区画分の領域に含まれる光検出層11の数については特に限定はなく、2個または3個とすることもでき、5個以上と

50

することもできる。

【0086】

また、図12に示す構造体107では、色分離層21における隣接する異なる種類の画素間には隔壁2aが設けられているが、隔壁2aを省略することもできる。色分離層20における隣接する異なる種類の画素間に隔壁2aを設けた場合は、色分離層20を構成する各画素の矩形性を向上させたり、画素サイズのばらつきなどを抑制することができる。隔壁2aを設けない場合は、構造体の製造プロセスを簡略化できる。

【0087】

なお、図12に示す構造体107では、色分離層21の表面に光導波路層30が設けられているが、色分離層21と光導波路層30との間に平坦化層が設けられていてもよい。また、光導波路層30の光入射側の表面に平坦化層が更に設けられていてもよい。また、色分離層21と光導波路層30との間、および、光導波路層30の光入射側の表面のそれぞれに平坦化層が設けられていてもよい。上記平坦化層は、光導波路層30の光透過側(下側)の表面に少なくとも有することが好ましい。

【0088】

また、図12に示す構造体107においては、色分離層21の光入射側のみに光導波路層30が設けられているが、色分離層21の光透過側にも光導波路層30が設けられていてもよい。

【0089】

また、図12に示す構造体107においては、更に、第2～6の実施形態において説明した態様を採用することもできる。

【0090】

第1～第7の実施形態においては、色分離層の上部及び下部に平坦化層を設ける形態であってもよい。

【0091】

<着色画素形成用組成物>

次に、本発明の構造体の色分離層の形成に好ましく用いられる着色画素形成用組成物について説明する。

【0092】

<<有彩色着色剤>>

着色画素形成用組成物は有彩色着色剤を含有することが好ましい。有彩色着色剤としては、赤色着色剤、緑色着色剤、青色着色剤、黄色着色剤、紫色着色剤、オレンジ色着色剤などの有彩色着色剤が挙げられる。有彩色着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。顔料と染料とを併用してもよい。また、顔料は、無機顔料、有機顔料のいずれでもよい。また、顔料には、無機顔料または有機-無機顔料の一部を有機発色団で置換した材料を用いることもできる。無機顔料や有機-無機顔料を有機発色団で置換することで、色相設計をしやすいことができる。

【0093】

本発明で用いられる有彩色着色剤は、顔料を含むものであることが好ましい。有彩色着色剤中における顔料の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。顔料としては以下に示すものが挙げられる。

【0094】

カラーインデックス(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,

10

20

30

40

50



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, 231, 232 (メチン系)等(以上、黄色顔料)、

C. I. Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17: 1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73等(以上、オレンジ色顔料)、

C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48: 1, 48: 2, 48: 3, 48: 4, 49, 49: 1, 49: 2, 52: 1, 52: 2, 53: 1, 57: 1, 60: 1, 63: 1, 66, 67, 81: 1, 81: 2, 81: 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279, 294 (キサントン系、Organo Ultramarine、Bluish Red)等(以上、赤色顔料)、

C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58, 59, 62, 63等(以上、緑色顔料)、

C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42, 60 (トリアリールメタン系), 61 (キサントン系)等(以上、紫色顔料)、

C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15: 1, 15: 2, 15: 3, 15: 4, 15: 6, 16, 22, 29, 60, 64, 66, 79, 80, 87 (モノゾ系), 88 (メチン系)等(以上、青色顔料)。

#### 【0095】

また、緑色顔料として、1分子中のハロゲン原子数が平均10~14個であり、臭素原子数が平均8~12個であり、塩素原子数が平均2~5個であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/118720号に記載の化合物が挙げられる。また、緑色顔料として中国特許出願第106909027号明細書に記載の化合物、国際公開第2012/102395号に記載のリン酸エステルを配位子として有するフタロシアニン化合物などを用いることもできる。

#### 【0096】

また、青色顔料として、リン原子を有するアルミニウムフタロシアニン化合物を用いることもできる。具体例としては、特開2012-247591号公報の段落番号0022~0030、特開2011-157478号公報の段落番号0047に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0097】

また、黄色顔料として、特開2017-201003号公報に記載されている顔料、特開2017-197719号公報に記載されている顔料、特開2017-171912号公報の段落番号0011~0062、0137~0276に記載されている顔料、特開2017-171913号公報の段落番号0010~0062、0138~0295に記載されている顔料、特開2017-171914号公報の段落番号0011~0062、0139~0190に記載されている顔料、特開2017-171915号公報の段落番号0010~0065、0142~0222に記載されている顔料を用いることもできる。

#### 【0098】

また、黄色顔料として、特開2018-062644号公報に記載の化合物を用いることもできる。この化合物は顔料誘導体としても使用可能である。

#### 【0099】

赤色顔料として、特開2017-201384号公報に記載の構造中に少なくとも1つ臭素原子が置換したジケトピロロピロール化合物、特許第6248838号の段落番号0

10

20

30

40

50

016～0022に記載のジケトピロロピロール化合物、国際公開第2012/102399号に記載のジケトピロロピロール化合物、国際公開第2012/117965号に記載のジケトピロロピロール化合物、特開2012-229344号公報に記載のナフトールアゾ化合物などを用いることもできる。また、赤色顔料として、芳香族環に対して、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が結合した基が導入された芳香族環基がジケトピロロピロール骨格に結合した構造を有する化合物を用いることもできる。

#### 【0100】

本発明において、有彩色着色剤には染料を用いることもできる。染料としては特に制限はなく、公知の染料が使用できる。例えば、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノン系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキシノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の染料が挙げられる。また、特開2012-158649号公報に記載のチアゾール化合物、特開2011-184493号公報に記載のアゾ化合物、特開2011-145540号公報に記載のアゾ化合物も好ましく用いることができる。また、黄色染料として、特開2013-054339号公報の段落番号0011～0034に記載のキノフタロン化合物、特開2014-026228号公報の段落番号0013～0058に記載のキノフタロン化合物などを用いることもできる。

#### 【0101】

本発明において、有彩色着色剤には色素多量体を用いることもできる。色素多量体は、溶剤に溶解して用いられる染料であることが好ましい、また、色素多量体は、粒子を形成していてもよい。色素多量体が粒子である場合は通常溶剤に分散した状態で用いられる。粒子状態の色素多量体は、例えば乳化重合によって得ることができ、特開2015-214682号公報に記載されている化合物および製造方法が具体例として挙げられる。色素多量体は、一分子中に、色素構造を2以上有するものであり、色素構造を3以上有することが好ましい。上限は、特に限定はないが、100以下とすることもできる。一分子中に有する複数の色素構造は、同一の色素構造であってもよく、異なる色素構造であってもよい。色素多量体の重量平均分子量(Mw)は、2000～50000が好ましい。下限は、3000以上がより好ましく、6000以上がさらに好ましい。上限は、30000以下がより好ましく、20000以下がさらに好ましい。色素多量体は、特開2011-213925号公報、特開2013-041097号公報、特開2015-028144号公報、特開2015-030742号公報、国際公開第2016/031442号等に記載されている化合物を用いることもできる。

#### 【0102】

また、有彩色着色剤として、国際公開第2012/128233号に記載されている縮環型キノフタロン化合物、国際公開第2011/037195号に記載されている着色剤を用いることもできる。

#### 【0103】

有彩色着色剤の含有量は、着色画素形成用組成物の全固形分中10質量%以上が好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が特に好ましい。上限は、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましい。

#### 【0104】

<<顔料誘導体>>

着色画素形成用組成物は顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、発色団の一部分を、酸基、塩基性基またはフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。顔料誘導体を構成する発色団としては、キノリン骨格、ベンゾイミダゾロン骨格、ジケトピロロピロール骨格、アゾ骨格、フタロシアニン骨格、アンスラキノン骨格、キナクリドン骨格、ジオキサジン骨格、ペリノン骨格、ペリレン骨格、チオインジゴ骨格、イソインドリン骨格、イソインドリノン骨格、キノフタロン骨格、スレン骨格

10

20

30

40

50

、金属錯体系骨格等が挙げられ、キノリン骨格、ベンゾイミダゾロン骨格、ジケトピロロピロール骨格、アゾ骨格、キノフタロン骨格、イソインドリン骨格およびフタロシアニン骨格が好ましく、アゾ骨格およびベンゾイミダゾロン骨格がより好ましい。顔料誘導体が有する酸基としては、スルホ基、カルボキシル基が好ましく、スルホ基がより好ましい。顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましく、三級アミノ基がより好ましい。

#### 【0105】

本発明において、顔料誘導体として可視透明性に優れた顔料誘導体（以下、透明顔料誘導体ともいう）を含有することもできる。透明顔料誘導体の400～700nmの波長領域におけるモル吸光係数の最大値（max）は $3000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $1000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $100\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることがさらに好ましい。maxの下限は、例えば $1\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上であり、 $10\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上でもよい。

10

#### 【0106】

顔料誘導体の具体例としては、特開2011-252065号公報の段落番号0162～0183に記載された化合物、特開2003-081972号公報に記載された化合物、特許第5299151号公報に記載された化合物が挙げられる。

#### 【0107】

顔料誘導体の含有量は、顔料100質量部に対して1～30質量部が好ましく、3～20質量部が更に好ましい。顔料誘導体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

#### 【0108】

<<ラジカル重合性化合物>>

着色画素形成用組成物は、ラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。ラジカル重合性化合物は、例えば、エチレン性不飽和結合含有基を有する化合物であることが好ましい。エチレン性不飽和結合含有基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられる。

#### 【0109】

ラジカル重合性化合物としては、モノマー、プレポリマー、オリゴマーなどの化学的形態のいずれであってもよいが、モノマーが好ましい。ラジカル重合性化合物の分子量は、100～3000が好ましい。上限は、2000以下がより好ましく、1500以下が更に好ましい。下限は、150以上がより好ましく、250以上が更に好ましい。

30

#### 【0110】

ラジカル重合性化合物は、エチレン性不飽和結合含有基を3個以上含む化合物であることが好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を3～15個含む化合物であることがより好ましく、エチレン性不飽和結合含有基を3～6個含む化合物であることが更に好ましい。また、ラジカル重合性化合物は、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましい。ラジカル重合性化合物の具体例としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～0108、特開2013-029760号公報の段落0227、特開2008-292970号公報の段落番号0254～0257、特開2013-253224号公報の段落番号0034～0038、特開2012-208494号公報の段落番号0477、特開2017-048367号公報、特許第6057891号公報、特許第6031807号公報、特開2017-194662号公報に記載されている化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。ラジカル重合性化合物としては、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）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）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）製）、ジペンタエリスリト

40

50

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)製、NKエステルA-DPH-12E;新中村化学工業(株)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および/またはプロピレングリコール残基を介して結合している構造の化合物(例えば、サートマー社から市販されている、SR454、SR499)が好ましい。

#### 【0111】

着色画素形成用組成物の全固形分中におけるラジカル重合性化合物の含有量は0.1~50質量%であることが好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が更に好ましい。上限は、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。ラジカル重合性化合物は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

#### 【0112】

<<光ラジカル重合開始剤>>

着色画素形成用組成物は光ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光ラジカル重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。

#### 【0113】

光ラジカル重合開始剤としては、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化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など)、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール、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、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\beta$ -アミノケトン化合物などが挙げられる。光ラジカル重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\beta$ -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリアルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物および3-アリアル置換クマリン化合物であることが好ましく、オキシム化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\beta$ -アミノケトン化合物、および、アシルホスフィン化合物から選ばれる化合物であることがより好ましく、オキシム化合物であることが更に好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、特開2014-130173号公報の段落0065~0111、特許第6301489号公報に記載された化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

20

30

#### 【0114】

$\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127(以上、BASF社製)などが挙げられる。 $\beta$ -アミノケトン化合物の市販品としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379、及び、IRGACURE-379EG(以上、BASF社製)などが挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、IRGACURE-819、DAROCUR-TPO(以上、BASF社製)などが挙げられる。

40

#### 【0115】

オキシム化合物としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J.C.S.Perkin II(1979年、pp.1653-1660)に記載の化合物、J.C.S.Perkin II(1979年、pp.156-162)に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年、pp.202-232)に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-

50

342166号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落番号0025~0038に記載の化合物などが挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、3-ベンゾイルオキシミノブタン-2-オン、3-アセトキシミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシミノブタン-2-オン、2-アセトキシミノペンタン-3-オン、2-アセトキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。市販品としては、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04(以上、BASF社製)、TR-PBG-304(常州強力電子新材料有限公司製)、アデカオプトマーN-1919((株)ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光重合開始剤2)が挙げられる。また、オキシム化合物としては、着色性が無い化合物や、透明性が高く変色し難い化合物を用いることも好ましい。市販品としては、アデカアークルズNCI-730、NCI-831、NCI-930(以上、(株)ADEKA製)などが挙げられる。

10

#### 【0116】

着色画素形成用組成物の全固形分中の光ラジカル重合開始剤の含有量は0.1~30質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。光ラジカル重合開始剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

20

#### 【0117】

<<樹脂>>

着色画素形成用組成物は、樹脂を含有することが好ましい。樹脂は、例えば、顔料などの粒子を着色画素形成用組成物中で分散させる用途やバインダーの用途で配合される。なお、主に顔料などの粒子を分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外の目的で使用することもできる。

30

#### 【0118】

樹脂の重量平均分子量(Mw)は、3000~2000000が好ましい。上限は、1000000以下がより好ましく、500000以下がさらに好ましい。下限は、4000以上がより好ましく、5000以上がさらに好ましい。

#### 【0119】

樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂から1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。また、特開2017-206689号公報の段落番号0041~0060に記載の樹脂、特開2018-010856号公報の段落番号0022~0071に記載の樹脂、特開2017-057265号公報に記載の樹脂、特開2017-032685号公報に記載の樹脂、特開2017-075248号公報に記載の樹脂、特開2017-066240号公報に記載の樹脂を用いることもできる。

40

#### 【0120】

本発明において、樹脂として酸基を有する樹脂を用いることが好ましい。この態様によれば、着色画素形成用組成物の現像性を向上させることができる。酸基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシル基が好ましい。酸基を有する樹脂は、例えば、アルカリ可溶性樹脂として用いることが

50

できる。

【0121】

酸基を有する樹脂は、酸基を側鎖に有する繰り返し単位を含むことが好ましく、酸基を側鎖に有する繰り返し単位を樹脂の全繰り返し単位中5～70モル%含むことがより好ましい。酸基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量の上限は、50モル%以下であることがさらに好ましく、30モル%以下であることが特に好ましい。酸基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量の下限は、10モル%以上であることがさらに好ましく、20モル%以上であることが特に好ましい。

【0122】

酸基を有する樹脂は、例えば、特開2013-029760号公報の段落番号0313～0317に記載されたエーテルダイマーに由来する繰り返し単位を含む樹脂を用いることもできる。

【0123】

酸基を有する樹脂については、特開2012-208494号公報の段落番号0558～0571（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の段落番号0685～0700）の記載、特開2012-198408号公報の段落番号0076～0099の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、酸基を有する樹脂は市販品を用いることもできる。

【0124】

酸基を有する樹脂の酸価は、30～500mg KOH/gが好ましい。下限は、50mg KOH/g以上がより好ましく、70mg KOH/g以上がさらに好ましい。上限は、400mg KOH/g以下がより好ましく、300mg KOH/g以下がさらに好ましく、200mg KOH/g以下が特に好ましい。酸基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、5000～100000が好ましい。また、酸基を有する樹脂の数平均分子量(Mn)は、1000～20000が好ましい。

【0125】

着色画素形成用組成物は、分散剤としての樹脂を含むこともできる。分散剤としては、酸性分散剤（酸性樹脂）、塩基性分散剤（塩基性樹脂）が挙げられる。ここで、酸性分散剤（酸性樹脂）とは、酸基の量が塩基性基の量よりも多い樹脂を表す。酸性分散剤（酸性樹脂）は、酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、酸基の量が70モル%以上を占める樹脂が好ましく、実質的に酸基のみからなる樹脂がより好ましい。酸性分散剤（酸性樹脂）が有する酸基は、カルボキシル基が好ましい。酸性分散剤（酸性樹脂）の酸価は、40～105mg KOH/gが好ましく、50～105mg KOH/gがより好ましく、60～105mg KOH/gがさらに好ましい。また、塩基性分散剤（塩基性樹脂）とは、塩基性基の量が酸基の量よりも多い樹脂を表す。塩基性分散剤（塩基性樹脂）は、酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、塩基性基の量が50モル%を超える樹脂が好ましい。塩基性分散剤が有する塩基性基は、アミノ基であることが好ましい。

【0126】

分散剤として用いる樹脂は、酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。分散剤として用いる樹脂が酸基を有する繰り返し単位を含むことにより、フォトリソグラフィ法によりパターン形成する際、現像残渣の発生をより抑制できる。

【0127】

分散剤として用いる樹脂は、グラフト樹脂であることも好ましい。グラフト樹脂としては、特開2012-255128号公報の段落番号0025～0094に記載された樹脂が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0128】

分散剤として用いる樹脂は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むポリイミン系分散剤であることも好ましい。ポリイミン系分散剤としては、pKa14以下の官能基を有する部分構造を有する主鎖と、原子数40～10000の側鎖とを有し、かつ主鎖

10

20

30

40

50

及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する樹脂が好ましい。塩基性窒素原子とは、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はない。ポリイミン系分散剤としては、特開2012-255128号公報の段落番号0102~0166に記載された樹脂が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0129】

分散剤として用いる樹脂は、コア部に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂であることも好ましい。このような樹脂としては、例えばデンドリマー（星型ポリマーを含む）が挙げられる。また、デンドリマーの具体例としては、特開2013-043962号公報の段落番号0196~0209に記載された高分子化合物C-1~C-31などが挙げられる。

10

【0130】

また、上述した酸基を有する樹脂（アルカリ可溶性樹脂）を分散剤として用いることもできる。

【0131】

また、分散剤として用いる樹脂は、エチレン性不飽和結合含有基を側鎖に有する繰り返し単位を含む樹脂であることも好ましい。エチレン性不飽和結合含有基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全繰り返し単位中10モル%以上であることが好ましく、10~80モル%であることがより好ましく、20~70モル%であることが更に好ましい。

20

【0132】

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社製のDISPERBYKシリーズ（例えば、DISPERBYK-111、161など）、日本ルーブリゾール（株）製のソルスパスシリーズ（例えば、ソルスパス76500など）などが挙げられる。また、特開2014-130338号公報の段落番号0041~0130に記載された顔料分散剤を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。なお、上記分散剤として説明した樹脂は、分散剤以外の用途で使用することもできる。例えば、バインダーとして用いることもできる。

【0133】

着色画素形成用組成物が樹脂を含む場合、着色画素形成用組成物の全固形分中における樹脂の含有量は、5~50質量%が好ましい。下限は、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。上限は、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下がさらに好ましく、30質量%以下が特に好ましい。また、着色画素形成用組成物の全固形分中における酸基を有する樹脂の含有量は、5~50質量%が好ましい。下限は、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。上限は、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下がさらに好ましく、30質量%以下が特に好ましい。また、樹脂全量中における酸基を有する樹脂の含有量は、優れた現像性が得られやすいという理由から30質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましい。上限は、100質量%とすることができ、95質量%とすることもでき、90質量%以下とすることもできる。

30

【0134】

また、着色画素形成用組成物の全固形分中におけるラジカル重合性化合物と樹脂との合計の含有量は、10~65質量%が好ましい。下限は、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上が特に好ましい。上限は、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましく、40質量%以下が特に好ましい。また、重合性化合物の100質量部に対して、樹脂を30~300質量部含有することが好ましい。下限は、50質量部以上がより好ましく、80質量部以上がさらに好ましい。上限は、250質量部以下がより好ましく、200質量部以下がさらに好ましい。

40

【0135】

<<環状エーテル基を有する化合物>>

着色画素形成用組成物は、環状エーテル基を有する化合物を含有することができる。環

50

状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。環状エーテル基を有する化合物は、エポキシ基を有する化合物であることが好ましい。エポキシ基を有する化合物としては、1分子内にエポキシ基を1つ以上有する化合物が挙げられ、エポキシ基を2つ以上有する化合物が好ましい。エポキシ基は、1分子内に1～100個有することが好ましい。エポキシ基の上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。エポキシ基の下限は、2個以上がより好ましい。エポキシ基を有する化合物としては、特開2013-011869号公報の段落番号0034～0036、特開2014-043556号公報の段落番号0147～0156、特開2014-089408号公報の段落番号0085～0092に記載された化合物、特開2017-179172号公報に記載された化合物を用いることもできる。これらの内容は、本明細書に組み込まれる。

10

**【0136】**

エポキシ基を有する化合物は、低分子化合物（例えば、分子量2000未満、さらには、分子量1000未満）でもよいし、高分子化合物（*macromolecule*）（例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1000以上）のいずれでもよい。エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量は、200～100000が好ましく、500～50000がより好ましい。重量平均分子量の上限は、10000以下がさらに好ましく、5000以下が特に好ましく、3000以下が一層好ましい。

**【0137】**

環状エーテル基を有する化合物の市販品としては、例えば、EHPE3150（（株）ダイセル製）、EPICLON N-695（DIC（株）製）、マープルーフG-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758（以上、日油（株）製、エポキシ基含有ポリマー）等が挙げられる。

20

**【0138】**

着色画素形成用組成物が環状エーテル基を有する化合物を含有する場合、着色画素形成用組成物の全固形分中における環状エーテル基を有する化合物の含有量は、0.1～20質量%が好ましい。下限は、例えば0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限は、例えば、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。環状エーテル基を有する化合物は1種のみでもよく、2種以上でもよい。

30

**【0139】****<<シランカップリング剤>>**

着色画素形成用組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。本発明において、シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基、フェニル基などが挙げられ、アミノ基、（メタ）アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、特開2009-288703号公報の段落番号0018～0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056～0066に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

40

**【0140】**

着色画素形成用組成物の全固形分中におけるシランカップリング剤の含有量は、0.1～5質量%が好ましい。上限は、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。シランカップリング剤は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。

50



## 【0141】

## &lt;&lt;界面活性剤&gt;&gt;

着色画素形成用組成物は、界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用することができる。界面活性剤については、国際公開第2015/166779号の段落番号0238～0245に記載された界面活性剤が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

## 【0142】

界面活性剤はフッ素系界面活性剤であることが好ましい。着色画素形成用組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで液特性（特に、流動性）がより向上し、省液性をより改善することができる。また、厚みムラの小さい膜を形成することもできる。

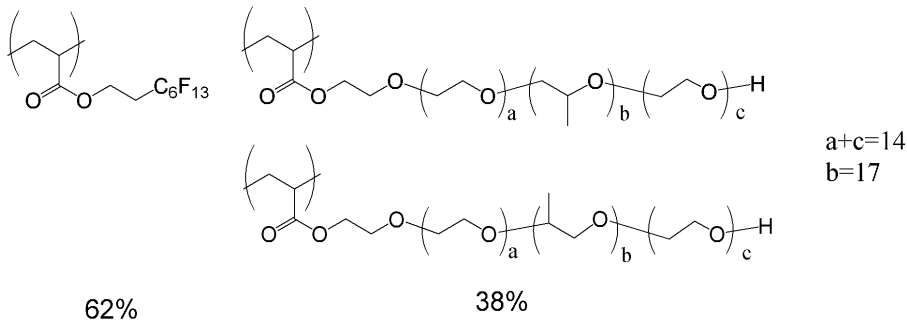
10

## 【0143】

フッ素系界面活性剤としては、特開2014-041318号公報の段落番号0060～0064（対応する国際公開第2014/017669号の段落番号0060～0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117～0132に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、特開2010-032698号公報の段落番号0016～0037に記載されたフッ素含有界面活性剤や、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

## 【化1】

20



30

上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3000～50000であり、例えば、14000である。上記の化合物中、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。

## 【0144】

着色画素形成用組成物の全固形分中における界面活性剤の含有量は、0.001質量%～5.0質量%が好ましく、0.005～3.0質量%がより好ましい。界面活性剤は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。

## 【0145】

## &lt;&lt;紫外線吸収剤&gt;&gt;

着色画素形成用組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤は、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、インドール化合物、トリアジン化合物などを用いることができる。このような化合物としては、特開2009-217221号公報の段落番号0038～0052、特開2012-208374号公報の段落番号0052～0072、特開2013-068814号公報の段落番号0317～0334、特開2016-162946号公報の段落番号0061～0080に記載された化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）などが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール化合物としては、ミヨシ油脂製のMYUAシリーズ（化学工業日報、2016年2月1日）が挙げられる。また、紫外線吸収剤は、特許第6268967号公報の段落番号0049～0059に記載された化合物を用いることも

40

50

できる。

【0146】

着色画素形成用組成物の全固形分中における紫外線吸収剤の含有量は、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。本発明において、紫外線吸収剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

【0147】

<<有機溶剤>>

着色画素形成用組成物は、有機溶剤を含有することが好ましい。有機溶剤としては、各成分の溶解性や着色画素形成用組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はない。有機溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの詳細については、国際公開第2015/166779号の段落番号0223に記載された溶剤が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤も好ましく用いることもできる。有機溶剤の具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジクロロメタン、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、酢酸シクロヘキシル、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコール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、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドなどが挙げられる。ただし有機溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある（例えば、有機溶剤全量に対して、50質量ppm（parts per million）以下とすることもでき、10質量ppm以下とすることもでき、1質量ppm以下とすることもできる）。

【0148】

着色画素形成用組成物中における有機溶剤の含有量は、10～95質量%であることが好ましく、20～90質量%であることがより好ましく、30～90質量%であることが更に好ましい。

【0149】

<<その他成分>>

着色画素形成用組成物は、必要に応じて、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、可塑剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を含有してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落番号0183以降（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の段落番号0237）の記載、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、着色画素形成用組成物は、必要に応じて、潜在酸化防止剤を含有してもよい。潜在酸化防止剤としては、酸化防止剤として機能する部位が保護基で保護された化合物であって、100～250で加熱するか、又は酸/塩基触媒存在下で80～200で加熱することにより保護基が脱離して酸化防止剤として機能する化合物が挙げられる。潜在酸化防止剤としては、国際公開第2014/021023号、国際公開第2017/030005号、特開2017-008219号公報に記載された化合物が挙げられる。潜在酸化防止剤の市販品としては、アデカアークルズGPA-5001（（株）ADEKA製）等が挙げられる。

【0150】

<白色画素形成用組成物>

次に、本発明の構造体の色分離層の形成に好ましく用いられる白色画素形成用組成物に

ついて説明する。白色画素形成用組成物は、白色顔料を含有することが好ましい。本発明において、白色顔料は純白色のみならず、白に近い明るい灰色（例えば灰白色、薄灰色など）の顔料などを含む。白色顔料としては、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、中空樹脂粒子、硫化亜鉛などが挙げられる。白色顔料は、チタン原子を有する粒子が好ましく、酸化チタンがより好ましい。また、白色顔料は「酸化チタン 物性と応用技術 清野学著 13～45ページ 1991年6月25日発行、技報堂出版発行」に記載の酸化チタンを用いることもできる。白色顔料は、単一の無機物からなるものだけでなく、他の素材と複合させた粒子を用いてもよい。例えば、内部に空孔や他の素材を有する粒子、コア粒子に無機粒子を多数付着させた粒子、ポリマー粒子からなるコア粒子と無機ナノ微粒子からなるシェル層とからなるコアおよびシェル複合粒子を用いることが好ましい。上記ポリマー粒子からなるコア粒子と無機ナノ微粒子からなるシェル層とからなるコアおよびシェル複合粒子としては、例えば、特開2015-047520号公報の段落番号0012～0042の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。白色顔料は、中空無機粒子を用いることもできる。中空無機粒子とは、内部に空洞を有する構造の無機粒子であり、外殻に包囲された空洞を有する無機粒子のことを言う。中空無機粒子としては、特開2011-075786号公報、国際公開第2013/061621号、特開2015-164881号公報などに記載された中空無機粒子が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

10

20

**【0151】**

白色顔料の含有量は、白色画素形成用組成物の全固形分中10質量%以上が好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上が更に好ましく、30質量%以上が特に好ましい。上限は、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、65質量%以下が更に好ましく、60質量%以下が特に好ましい。

**【0152】**

白色画素形成用組成物は、更に、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤、樹脂、環状エーテル基を有する化合物、シランカップリング剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、有機溶剤などを含有することができる。これらの素材及び含有量の好ましい範囲については、上述した着色画素形成用組成物の項で説明した素材及び含有量と同様である。

30

**【0153】**

<近赤外線カットフィルタ用画素形成用組成物>

次に、本発明の構造体の色分離層の形成に好ましく用いられる近赤外線カットフィルタ用画素形成用組成物について説明する。近赤外線カットフィルタ用画素形成用組成物は、近赤外線吸収剤を含有することが好ましい。近赤外線吸収剤は、極大吸収波長を波長700nmよりも長波長側に有する化合物であることが好ましい。近赤外線吸収剤は波長700nmを超え1800nm以下の範囲に極大吸収波長を有する化合物であることが好ましい。また、近赤外線吸収剤は、波長500nmにおける吸光度 $A^1$ と極大吸収波長における吸光度 $A^2$ との比率 $A^1/A^2$ が、0.08以下であることが好ましく、0.04以下であることがより好ましい。

40

**【0154】**

近赤外線吸収剤としては、ピロロピロール化合物、シアニン化合物、スクアリリウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフトロシアニン化合物、クアテリレン化合物、メロシアニン化合物、クロコニウム化合物、オキソノール化合物、イミニウム化合物、ジチオール化合物、トリアリールメタン化合物、ピロメテン化合物、アゾメチン化合物、アントラキノン化合物、ジベンゾフラノン化合物、ジチオレン金属錯体、金属酸化物、金属ホウ化物等が挙げられる。ピロロピロール化合物としては、特開2009-263614号公報の段落番号0016～0058に記載の化合物、特開2011-068731号公報の段落番号0037～0052に記載の化合物、国際公開第2015/166873号の段落番号0010～0033に記載の化合物などが挙げられる。スクアリリウム化合物としては

50

、特開2011-208101号公報の段落番号0044~0049に記載の化合物、特許第6065169号公報の段落番号0060~0061に記載の化合物、国際公開第2016/181987号の段落番号0040に記載の化合物、特開2015-176046号公報に記載の化合物、国際公開第2016/190162号の段落番号0072に記載の化合物、特開2016-074649号公報の段落番号0196~0228に記載の化合物、特開2017-067963号公報の段落番号0124に記載の化合物、国際公開第2017/135359号に記載の化合物、特開2017-114956号公報に記載の化合物、特許6197940号公報に記載の化合物、国際公開第2016/120166号に記載の化合物などが挙げられる。シアニン化合物としては、特開2009-108267号公報の段落番号0044~0045に記載の化合物、特開2002-194040号公報の段落番号0026~0030に記載の化合物、特開2015-172004号公報に記載の化合物、特開2015-172102号公報に記載の化合物、特開2008-088426号公報に記載の化合物、国際公開第2016/190162号の段落番号0090に記載の化合物、特開2017-031394号公報に記載の化合物などが挙げられる。クロコニウム化合物としては、特開2017-082029号公報に記載の化合物が挙げられる。イミニウム化合物としては、例えば、特表2008-528706号公報に記載の化合物、特開2012-012399号公報に記載の化合物、特開2007-092060号公報に記載の化合物、国際公開第2018/043564号の段落番号0048~0063に記載の化合物が挙げられる。フタロシアニン化合物としては、特開2012-077153号公報の段落番号0093に記載の化合物、特開2006-343631号公報に記載のオキシタニウムフタロシアニン、特開2013-195480号公報の段落番号0013~0029に記載の化合物、特許第6081771号公報に記載のパナジウムフタロシアニン化合物が挙げられる。ナフタロシアニン化合物としては、特開2012-077153号公報の段落番号0093に記載の化合物が挙げられる。ジチオレン金属錯体としては、特許第5733804号公報に記載の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンズ、酸化亜鉛、Alドープ酸化亜鉛、フッ素ドープ二酸化スズ、ニオブドープ二酸化チタン、酸化タングステンなどが挙げられる。酸化タングステンの詳細については、特開2016-006476号公報の段落番号0080を参照でき、この内容は本明細書に組み込まれる。金属ホウ化物としては、ホウ化ランタンなどが挙げられる。ホウ化ランタンの市販品としては、LaB<sub>6</sub>-F(日本新金属(株)製)などが挙げられる。また、金属ホウ化物としては、国際公開第2017/119394号に記載の化合物を用いることもできる。酸化インジウムスズの市販品としては、F-ITO(DOWAハイテック(株)製)などが挙げられる。

#### 【0155】

近赤外線吸収剤としては、また、特開2017-197437号公報に記載のスクアリリウム化合物、特開2017-025311号公報に記載のスクアリリウム化合物、国際公開第2016/154782号に記載のスクアリリウム化合物、特許第5884953号公報に記載のスクアリリウム化合物、特許第6036689号公報に記載のスクアリリウム化合物、特許第5810604号公報に記載のスクアリリウム化合物、国際公開第2017/213047号の段落番号0090~0107に記載のスクアリリウム化合物、特開2018-054760号公報の段落番号0019~0075に記載のピロール環含有化合物、特開2018-040955号公報の段落番号0078~0082に記載のピロール環含有化合物、特開2018-002773号公報の段落番号0043~0069に記載のピロール環含有化合物、特開2018-041047号公報の段落番号0024~0086に記載のアミド位に芳香族環を有するスクアリリウム化合物、特開2017-179131号公報に記載のアミド連結型スクアリリウム化合物、特開2017-141215号公報に記載のピロールビス型スクアリリウム骨格又はクロコニウム骨格を有する化合物、特開2017-082029号公報に記載されたジヒドロカルバゾールビス型のスクアリリウム化合物、特開2017-068120号公報の段落番号0027~01

14に記載の非対称型の化合物、特開2017-067963号公報に記載されたピロール環含有化合物(カルバゾール型)、特許第6251530号公報に記載されたフタロシアニン化合物などを用いることもできる。

【0156】

近赤外線吸収剤の含有量は、近赤外線カットフィルタ用画素形成用組成物の全固形分中50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。下限は1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましい。

【0157】

近赤外線カットフィルタ用画素形成用組成物は、更に、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤、樹脂、環状エーテル基を有する化合物、シランカップリング剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、有機溶剤などを含有することができる。これらの素材及び含有量の好ましい範囲については、上述した着色画素形成用組成物の項で説明した素材及び含有量と同様である。

【0158】

<近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物>

次に、本発明の構造体の色分離層の形成に好ましく用いられる近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物について説明する。近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物は、近赤外線を透過させて可視光を遮光する色材(以下、可視光を遮光する色材ともいう)を含有することもできる。本発明において、可視光を遮光する色材は、紫色から赤色の波長領域の光を吸収する色材であることが好ましい。また、本発明において、可視光を遮光する色材は、波長450~650nmの波長領域の光を遮光する色材であることが好ましい。また、可視光を遮光する色材は、波長900~1300nmの光を透過する色材であることが好ましい。本発明において、可視光を遮光する色材は、以下の(A)および(B)の少なくとも一方の要件を満たすことが好ましい。

(A): 2種類以上の有彩色着色剤を含み、2種以上の有彩色着色剤の組み合わせで黒色を形成している。

(B): 有機系黒色着色剤を含む。

【0159】

有彩色着色剤としては、上述したものが挙げられる。有機系黒色着色剤としては、例えば、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物、アゾ化合物などが挙げられ、ビスベンゾフラノン化合物、ペリレン化合物が好ましい。ビスベンゾフラノン化合物としては、特表2010-534726号公報、特表2012-515233号公報、特表2012-515234号公報などに記載の化合物が挙げられ、例えば、BASF社製の「Irgaphor Black」として入手可能である。ペリレン化合物としては、特開2017-226821号公報の段落番号0016~0020に記載の化合物、C.I. Pigment Black 31、32などが挙げられる。アゾメチン化合物としては、特開平01-170601号公報、特開平02-034664号公報などに記載の化合物が挙げられ、例えば、大日精化社製の「クロモファインブラックA1103」として入手できる。

【0160】

2種以上の有彩色着色剤の組み合わせで黒色を形成する場合の、有彩色着色剤の組み合わせとしては、例えば以下が挙げられる。

- (1) 黄色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (2) 黄色着色剤、青色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (3) 黄色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (4) 黄色着色剤および紫色着色剤を含有する態様。
- (5) 緑色着色剤、青色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。
- (6) 紫色着色剤およびオレンジ色着色剤を含有する態様。
- (7) 緑色着色剤、紫色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。

10

20

30

40

50

(8) 緑色着色剤および赤色着色剤を含有する態様。

【0161】

可視光を遮光する色材の含有量は、近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物の全固形分中60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましく、20質量%以下がより一層好ましく、15質量%以下が特に好ましい。下限は、例えば、0.01質量%以上とすることができ、0.5質量%以上とすることもできる。

【0162】

近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物はさらに近赤外線吸収剤を含有することができる。これらの素材及び含有量の好ましい範囲については、上述した近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物の項で説明した素材及び含有量と同様である。

10

【0163】

近赤外線透過フィルタ用画素形成用組成物は、更に、ラジカル重合性化合物、光ラジカル重合開始剤、樹脂、環状エーテル基を有する化合物、シランカップリング剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、有機溶剤などを含有することができる。これらの素材及び含有量の好ましい範囲については、上述した着色画素形成用組成物の項で説明した素材及び含有量と同様である。

【0164】

< 固体撮像素子 >

本発明の固体撮像素子は、上述した本発明の構造体を含む。固体撮像素子の構成としては、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。

20

【0165】

< 画像表示装置 >

本発明の画像表示装置は、上述した本発明の構造体を含む。画像表示装置としては、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス表示装置などが挙げられる。画像表示装置の定義や各画像表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木昭夫著、（株）工業調査会、1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田龍男編集、（株）工業調査会、1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

30

【実施例】

【0166】

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。重量平均分子量および数平均分子量は、上記のとおり、GPC法により測定したポリスチレン換算値である。

【0167】

40

< 隔壁を有する支持体の製造 >

支持体として、シリコンフォトダイオードが形成された直径8インチ（20.32cm）のシリコンウエハを用いた。シリコンウエハのシリコンフォトダイオードが形成された側の表面上に、後述する隔壁形成用組成物をスピン塗布し、ホットプレートを用いて100で2分間加熱し、さらに230で2分間加熱して、膜厚0.5μmの隔壁材料層を形成した。上記隔壁材料層上に、更に反射防止膜用組成物（Brewerサイエンス製、DUV42P）をベーク後の膜厚が64nmになるようにスピン塗布し、200で1分間で加熱し、23まで冷却して反射防止膜を形成した。次いでポジ型フォトレジスト（FFPS-0283、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）をスピン塗布し、90で1分間加熱して厚さ0.8μmのフォトレジスト層を形成した。次に、K

50

r F スキャナー 露光機 ( F P A 6 3 0 0 E S 6 a 、 キヤノン ( 株 ) 製 ) を用い、マスクを介して  $16 \text{ J} / \text{cm}^2$  の露光エネルギーで露光したのち、100 で1分間の加熱処理を実施した。その後、現像液 ( F H D - 5 、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 ) で1分間の現像処理後、100 で1分間の加熱処理を実施して、線幅  $0.12 \mu\text{m}$ 、ピッチ幅  $1 \mu\text{m}$  のメッシュ状のパターンを形成した。このパターンをフォトマスクとして用い、特開 2016 - 014856 号公報の段落番号 0129 ~ 0130 に記載された条件にてドライエッチング法でパターンングして、幅  $0.12 \mu\text{m}$ 、高さ  $0.5 \mu\text{m}$  の隔壁を  $1 \mu\text{m}$  間隔で格子状に形成して隔壁を形成した。シリコンウエハ上の隔壁の開口の寸法 ( シリコンウエハ上の隔壁で区切られた1画素分の領域 ) は、縦  $0.88 \mu\text{m} \times$  横  $0.88 \mu\text{m}$  であった。隔壁の幅  $0.12 \mu\text{m}$  と合わせて、本実施例は  $1.0 \mu\text{m}$  ピクセルサイズと定義される。

10

【 0 1 6 8 】

[ 隔壁形成用組成物 ]

隔壁形成用組成物は以下の方法で調製したものをを用いた。

先ず、ケイ素アルコキシド ( A ) としてテトラエトキシシラン ( T E O S ) を用意し、フルオロアルキル基含有のケイ素アルコキシド ( B ) としてトリフルオロプロピルトリメトキシシラン ( T F P T M S ) を用意した。ケイ素アルコキシド ( A ) の質量を1としたときのフルオロアルキル基含有のケイ素アルコキシド ( B ) の割合 ( 質量比 ) が 0.6 になるように秤量し、これらをセパラブルフラスコ内に投入して混合し、混合物を得た。この混合物の 1.0 質量部に対して 1.0 質量部となる量のプロピレングリコールモノメチルエーテル ( P G M E ) を添加し、30 の温度で15分間攪拌することにより第1液を調製した。また、この第1液とは別に、上記の混合物の 1.0 質量部に対して 1.0 質量部となる量のイオン交換水と 0.01 質量部となる量のギ酸を添加し、混合して、30 の温度で15分間攪拌することにより第2液を調製した。次に、上記調製した第1液を、ウォーターバスにて 55 の温度に保持してから、この第1液に上記第2液を添加し、上記温度を保持した状態で60分間攪拌した。これにより、上記ケイ素アルコキシド ( A ) と上記フルオロアルキル基含有のケイ素アルコキシド ( B ) との加水分解物を含む溶液 F を得た。この溶液 F の固形分濃度は、 $\text{SiO}_2$  換算で 10 質量% であった。次に、市販の平均直径 15 nm のコロイダルシリカ ( 日産化学社製、商品名 S T - 30 ) が 30 質量% 含まれる水分散液の 100 質量部に、30 質量% 濃度の硝酸カルシウム水溶液を 0.1 質量部加えた混合液を、ステンレス製オートクレーブ中で 120 5 時間加熱した。この混合液に対し、限外濾過法を用い、溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテルに置換し、更にホモキサ ( プライミクス社製 ) を用いて回転速度 14000 rpm にて 30 分間攪拌し、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、固形分濃度 15 質量% のコロイダルシリカ粒子液 G を得た。上記溶液 F の 30 質量部と、上記コロイダルシリカ粒子液 G の 70 質量部を混合し、更に 40 で 10 時間加熱し、1000 G で 10 分間遠心分離を行って沈降物を除去することで、球状シリカの平均粒子径 ( 透過型電子顕微鏡 ( T E M ) によって測定した球状部分の投影像における円相当直径 ) が 15 nm で、動的光散乱法により測定されたコロイダルシリカ粒子の平均粒子径が 80 nm であるコロイダルシリカ粒子液 P 1 を得た。

20

30

40

【 0 1 6 9 】

次に、上記で得られたコロイダルシリカ粒子液を用いて、以下の表に記載の組成となるように各成分を混合して隔壁形成用組成物を得た。なお、上記のコロイダルシリカ粒子液の調製後、及び隔壁形成用組成物の調製後それぞれについて、全て日本ポール製 D F A 4 2 0 1 N I E Y (  $0.45 \mu\text{m}$  ナイロンフィルター ) を用いてろ過を行った。

【 表 1 】

		コロイダルシリカ粒子液	界面活性剤	溶剤			
隔壁形成用組成物	種類	P1	F1	PGME	PGMEA	LC-OH	W
	配合量	10	0.02	50	35	4	1

50





- ・分散剤 1 . . . 4 . 7 質量部
- ・ P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) . . . 8 2 . 3 質量部

## 【0175】

続いて、下記原料を混合した混合液を攪拌した後、孔径 0 . 4 5  $\mu\text{m}$  のナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 製) でろ過して、緑色画素形成用組成物を得た。

- ・顔料分散液 G 1 . . . 6 9 . 0 質量部
- ・樹脂 1 の 4 0 質量 % P G M E A 溶液 . . . 1 . 2 質量部
- ・重合性モノマー 1 . . . 1 . 1 質量部
- ・光重合開始剤 1 . . . 0 . 5 質量部
- ・界面活性剤 1 の 1 質量 % P G M E A 溶液 . . . 4 . 2 質量部
- ・紫外線吸収剤 1 . . . 0 . 5 質量部
- ・エポキシ基を有する化合物 1 . . . 0 . 2 質量部
- ・ P G M E A . . . 2 3 . 3 質量部

10

## 【0176】

(赤色画素形成用組成物)

下記原料を、ビーズミル (ジルコニアビーズ 0 . 1 mm 径) を用いて 3 時間混合および分散した。その後、減圧機構付き高圧分散機 N A N O - 3 0 0 0 - 1 0 (日本ビーイーイー (株) 製) を用いて、圧力 2 0 0 0  $\text{kg} / \text{cm}^3$  および流量 5 0 0  $\text{g} / \text{min}$  の条件下、さらに分散処理を行なった。この分散処理を全 1 0 回まで繰り返して、顔料分散液 R 1 を得た。

20

- ・ P R 2 5 4 . . . 1 0 . 5 質量部
- ・ P Y 1 3 9 . . . 0 . 9 質量部
- ・顔料誘導体 1 . . . 1 . 6 質量部
- ・分散剤 1 . . . 4 . 7 質量部
- ・ P G M E A . . . 8 2 . 3 質量部

## 【0177】

続いて、下記原料を混合した混合液を攪拌した後、孔径 0 . 4 5  $\mu\text{m}$  のナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 製) でろ過して、赤色画素形成用組成物を得た。

組成物の原料：

30

- ・顔料分散液 R 1 . . . 5 8 . 9 質量部
- ・樹脂 1 の 4 0 質量 % P G M E A 溶液 . . . 2 . 0 質量部
- ・重合性モノマー 1 . . . 0 . 9 質量部
- ・光重合開始剤 1 . . . 0 . 5 質量部
- ・界面活性剤 1 の 1 質量 % P G M E A 溶液 . . . 4 . 2 質量部
- ・紫外線吸収剤 1 . . . 0 . 1 質量部
- ・エポキシ基を有する化合物 1 . . . 0 . 1 質量部
- ・ P G M E A . . . 3 3 . 3 質量部

## 【0178】

(青色画素形成用組成物)

40

下記原料を、ビーズミル (ジルコニアビーズ 0 . 1 mm 径) を用いて 3 時間混合および分散した。その後、減圧機構付き高圧分散機 N A N O - 3 0 0 0 - 1 0 (日本ビーイーイー (株) 製) を用いて、圧力 2 0 0 0  $\text{kg} / \text{cm}^3$  および流量 5 0 0  $\text{g} / \text{min}$  の条件下、さらに分散処理を行なった。この分散処理を全 1 0 回まで繰り返して、顔料分散液 B 1 を得た。

- ・ P B 1 5 : 6 . . . 9 . 6 質量部
- ・ P V 2 3 . . . 2 . 4 質量部
- ・顔料誘導体 1 . . . 1 . 0 質量部
- ・分散剤 1 . . . 4 . 7 質量部
- ・ P G M E A . . . 8 2 . 3 質量部

50

## 【 0 1 7 9 】

続いて、下記原料を混合した混合液を攪拌した後、孔径 0.45 μm のナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、青色画素形成用組成物を得た。

- ・顔料分散液 B 1 . . . 54.1 質量部
- ・樹脂 1 の 40 質量% P G M E A 溶液 . . . 1.0 質量部
- ・重合性モノマー 1 . . . 0.9 質量部
- ・光重合開始剤 1 . . . 0.6 質量部
- ・界面活性剤 1 の 1 質量% P G M E A 溶液 . . . 4.2 質量部
- ・紫外線吸収剤 1 . . . 0.1 質量部
- ・エポキシ基を有する化合物 1 . . . 0.1 質量部
- ・ P G M E A . . . 39.0 質量部

10

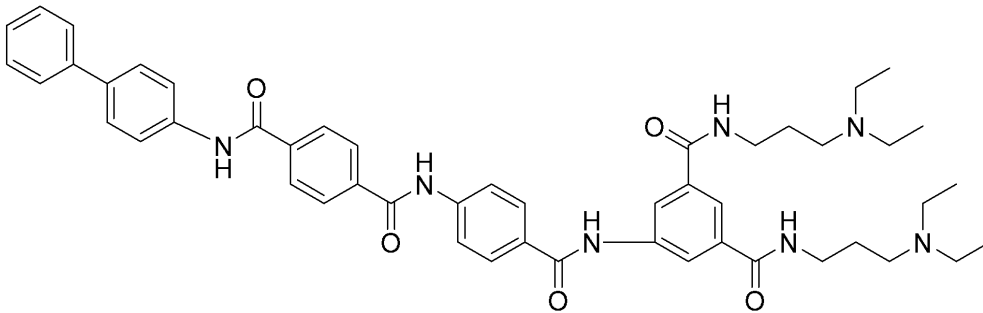
## 【 0 1 8 0 】

着色画素形成用組成物に使用した略語で示した原料の詳細は以下の通りである。

- ・ P G 5 8 : C . I . P i g m e n t G r e e n 5 8
- ・ P Y 1 8 5 : C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 5
- ・ P R 2 5 4 : C . I . P i g m e n t R e d 2 5 4
- ・ P Y 1 3 9 : C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 3 9
- ・ P B 1 5 : 6 : C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 6
- ・ P V 2 3 : C . I . P i g m e n t V i o l e t 2 3
- ・顔料誘導体 1 : 下記構造の化合物

20

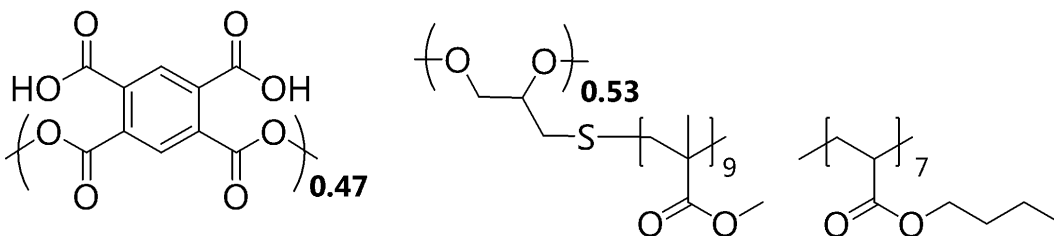
## 【化 3】



30

・分散剤 1 : 下記構造の樹脂。主鎖に付記された数値は繰り返し単位のリモル比であり、側鎖に付記された数値は繰り返し単位の数である。M w = 2 0 0 0 0

## 【化 4】

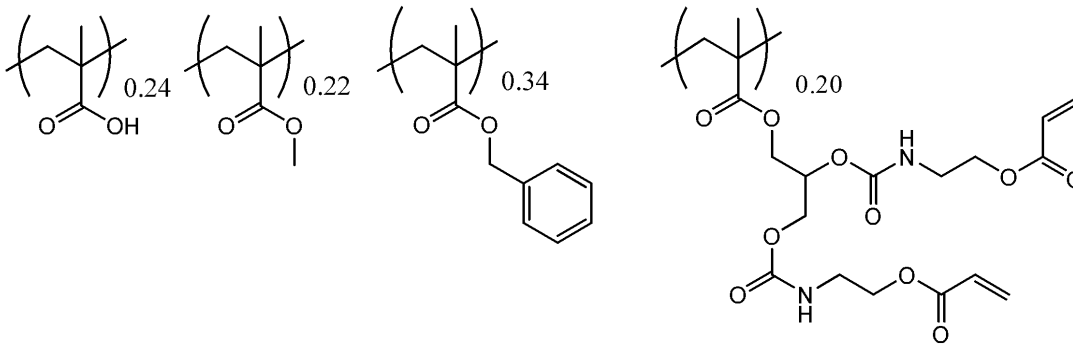


40

## 【 0 1 8 1 】

・樹脂 1 : 下記構造の樹脂。主鎖に付記された数値は、繰り返し単位のリモル比である。M w = 6 0 0 0 0

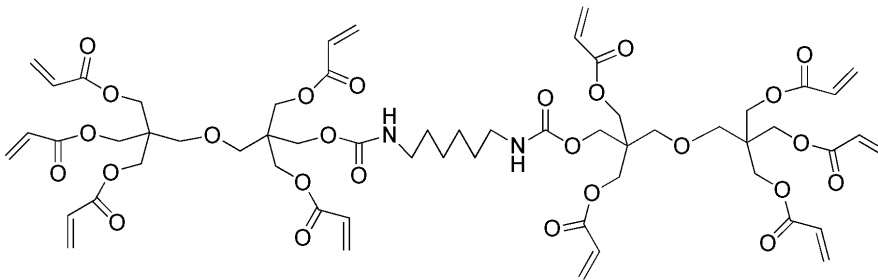
## 【化 5】



10

・重合性モノマー 1：下記構造の化合物

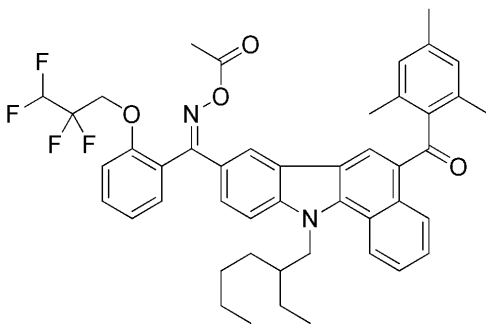
## 【化 6】



20

・光重合開始剤 1：下記構造の化合物

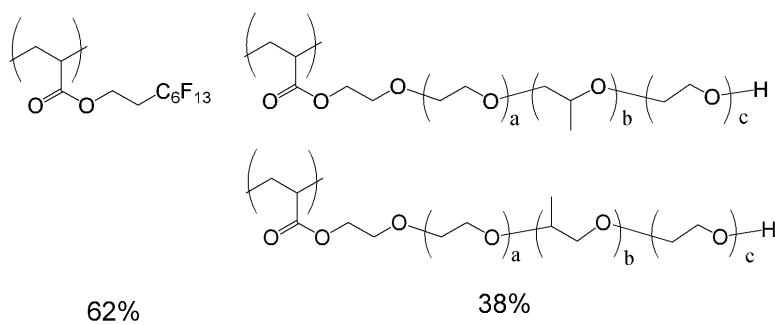
## 【化 7】



30

・界面活性剤 1：下記構造の化合物（ $M_w = 14000$ 、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である）

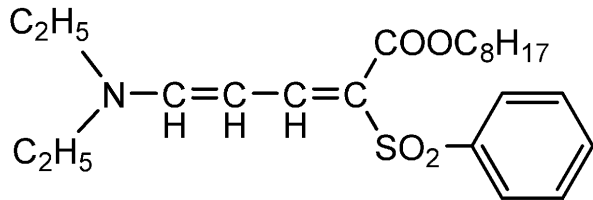
## 【化 8】



40

・紫外線吸収剤 1：下記構造の化合物

## 【化 9】



## 【0182】

・エポキシ基を有する化合物 1：EHPE3150（（株）ダイセル製、2,2'-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物） 10

## 【0183】

< 構造体の製造 >

（実施例 1）

上記のようにして用意した隔壁を有する支持体上に、緑色画素形成用組成物をスピンコート法で塗布し、その後、ホットプレートを用いて100 で2分間加熱して、厚さ0.6 μmの緑色組成物層を得た。次に、i線ステッパー露光装置（FPA-3000i5+、Canon（株）製）を使用し、1.0 μm四方の開口部（1.0 μmピクセル、画素間の隔壁幅0.12 μm、隔壁内径0.88 μm）がベイヤー配列されたマスクを介して、150 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で上記緑色組成物層を露光した。次に、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、緑色組成物層に対し23 で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーによるリンス、純水を用いた水洗を実施し、さらに、ホットプレートを用いて200 で5分間を加熱して、厚さ0.5 μmおよび1.0 μm四方の緑色画素（1.0 μmピクセル、画素間の隔壁幅0.12 μm、隔壁内径0.88 μm）を、支持体上の隔壁で囲まれた領域内に形成した。赤色画素形成用組成物および青色画素形成用組成物についても同様の操作を行い、緑色画素パターンの抜け部に赤色画素および青色画素をそれぞれ形成して、緑色画素、赤色画素および青色画素からなる色分離層を形成した。 20

## 【0184】

次に、色分離層の表面に平坦化層形成用組成物をスピン塗布し、ホットプレートを用いて100 で2分間加熱し、次いで、200 で5分加熱して、膜厚0.1 μmの平坦化層を形成した。 30

## 【0185】

次に、平坦化層の表面にマグネトロンスパッタ装置を用いてSiO<sub>2</sub>をスパッタリングして、厚さ0.9 μmの光導波路層を形成して構造体を製造した。この光導波路層は、SiO<sub>2</sub>の柱状構造体が、支持体の受光面の法線に対して0~0.5°の角度で複数配列した層であった。また、柱状構造体の平均直径は50 nmで、柱状構造体間の隙間は1 nmであった。 40

## 【0186】

この構造体は、光検出層（シリコンフォトダイオード）への光の集光性に優れていた。この構造体を固体撮像素子や画像表示装置に組み込むことで、優れた受光感度が得られた。

## 【0187】

（実施例 2）

実施例 1と同様にして、上記のようにして用意した隔壁を有する支持体上に、色分離層を形成した。

次に、色分離層の表面に平坦化層形成用組成物をスピン塗布し、ホットプレートを用いて100 で2分間加熱し、次いで、200 で5分加熱して、膜厚0.1 μmの平坦化層を形成した。次に、平坦化層の表面に、マグネトロンスパッタ装置を用いてSiO<sub>2</sub>を 50

スパッタリングして、厚さ  $0.9 \mu\text{m}$  の光導波路層を形成した。この光導波路層は、 $\text{SiO}_2$  の柱状構造体が、支持体の受光面の法線に対して  $0 \sim 0.5^\circ$  の角度で複数配列した層であった。また、柱状構造体の平均直径は  $50 \text{ nm}$  で、柱状構造体間の隙間は  $1 \text{ nm}$  以下であった。

【0188】

次に、光導波路層上に、ポジ型フォトレジスト (FFPS-0283、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製) をスピン塗布し、 $90^\circ$  で1分間加熱して厚さ  $0.8 \mu\text{m}$  のフォトレジスト層を形成した。次に、KrF スキャナー露光機 (FPA6300ES6a、キヤノン(株)製) を用い、マスクを介して  $17 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  の露光エネルギーで露光したのち、 $90^\circ$  で1分間の加熱処理を実施した。マスクとしては、 $1.0 \mu\text{m}$  のセルサイズで、現像後に勾配ができるような3Dグレースケールマスクを使用した。

10

【0189】

次に、現像液 (FHD-5、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) を用いて30秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーによるリンス、純水を用いた水洗を実施し、さらに、ホットプレートを用いて  $100^\circ$  で1分間加熱処理を実施して階段状のフォトマスクを形成した。このフォトマスクは、構造体の中央部には階段を有しておらず、構造体の中央からの距離に従い階段状のパターンが形成されていた。フォトマスクの膜厚は構造体の中央部で  $0.2 \mu\text{m}$ 、最外周部では  $0.8 \mu\text{m}$  であった。また、階段状パターンの傾斜面の高低差は  $0.4 \mu\text{m}$  であった。このフォトマスクを用い、以下の条件でドライエッチングを行い、光導波路層の表面に階段状に傾斜したパターンを形成して図

20

【0190】

この構造体は、光検出層 (シリコンフォトダイオード) への光の集光性に優れていた。この構造体を固体撮像素子や画像表示装置に組み込むことで、より鮮明な画像などを得ることができる。

【0191】

(ドライエッチング条件)

装置: AMAT社製 Centura DPS

使用ガス:  $\text{CHF}_3 / \text{SF}_6 / \text{Ar} = 38 / 5 / 57 \text{ sccm}$

温度:  $40^\circ$

Power (source / bias) =  $200 / 20 \text{ W}$

圧力:  $8.0 \text{ Pa}$

時間:  $210 \text{ 秒}$

30

【0192】

(実施例3)

実施例2において、光導波路層上に形成したフォトレジスト層を露光する際に用いるマスクの種類を変えて、構造体の中央部に向かって湾曲したフォトマスクを形成した。フォトマスクの膜厚は構造体の中央部で  $0.2 \mu\text{m}$ 、最外周部では  $0.8 \mu\text{m}$  であった。このフォトマスクを用い、実施例2と同じ条件でドライエッチングを行い、光導波路層の表面に中央へ向かって傾斜したパターンを形成して図7に示す構造体を製造した。この構造体は、光検出層 (シリコンフォトダイオード) への光の集光性に優れていた。この構造体を固体撮像素子や画像表示装置に組み込むことで、より鮮明な画像などを得ることができる。

40

【0193】

(実施例4)

実施例1と同様にして、上記のようにして用意した隔壁を有する支持体上に、色分離層を形成した。

次に、色分離層の表面に平坦化層形成用組成物をスピン塗布し、ホットプレートを用いて  $100^\circ$  で2分間加熱し、次いで、 $200^\circ$  で5分加熱して、膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  の平坦化層を形成した。

50

次に、特開 2014-029524 号公報の段落番号 0315 に記載の硬化性組成物を平坦化層上に塗布し、ホットプレートを用いて 100 で 2 分間加熱し、次いで、220 で 5 分加熱して厚さ 1.0  $\mu\text{m}$  のレンズ材料層を形成した。

次に、このレンズ材料層上に GKR-5113 (商品名; 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) を塗布し、ホットプレートを用いて 120 で 90 秒間加熱して感光性フォトレジスト層を形成し、露光および現像を行って、高さ 0.40  $\mu\text{m}$  ~ 1.0  $\mu\text{m}$ 、レンズ母型間のギャップ寸法 0.2 ~ 0.3  $\mu\text{m}$  の半円状のフォトレジストパターンを形成した。フォトレジストパターンをマスクとして用い、以下の条件でドライエッチングを行い、マスク形状が転写されたマイクロレンズ (半円状のギャップレスマイクロレンズ) を、色分離層の各色の画素の真上に形成した。

#### 【0194】

(ドライエッチング条件)

装置: U-621 (株) 日立ハイテクノロジーズ社製)

使用ガス:  $\text{CF}_4$  と  $\text{C}_4\text{F}_6$  との混合ガス

ガス流量:  $\text{CF}_4 / \text{C}_4\text{F}_6 = 350 \text{ ml} / 50 \text{ ml} / \text{分}$

高周波 (RF) パワー: 1000 W

アンテナバイアス: 400 W

ウエハバイアス: 400 W

電極高さ: 68 mm

圧力: 2.0 Pa

エッチング時間: 500 秒

基板温度: 20

#### 【0195】

次に、このマイクロレンズの表面に、実施例 1 と同様の方法で厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  の光導波路層を形成して構造体を製造した。

#### 【0196】

この構造体は、光検出層 (シリコンフォトダイオード) への光の集光性に優れていた。また、中央近傍の光検出層と、周辺部近傍の光検出層とで感度特性のばらつき (感度不均一性) が小さいものであった。この構造体を固体撮像素子や画像表示装置に組み込むことで、より鮮明な画像などを得ることができる。

#### 【0197】

実施例 4 において、台形型のマイクロレンズを色分離層の各色の画素の真上に形成し、このマイクロレンズの表面に、実施例 1 と同様の方法で厚さ 0.2  $\mu\text{m}$  の光導波路層を形成して構造体を製造した場合であっても、実施例 4 と同様の効果が得られた構造体を形成することができた。

#### 【0198】

(実施例 5)

支持体として、Deep Trench によって 1.0  $\mu\text{m}$  セルに対応した素子分離構造を有するシリコンフォトダイオードが形成された直径 8 インチ (20.32 cm) のシリコンウエハを用いた。シリコンウエハのシリコンフォトダイオードが形成された側の表面上に中間層 (高屈折率材、 $\text{HfO}_2$ 、膜厚 0.10  $\mu\text{m}$ ) を形成し、この中間層上に上述した隔壁形成用組成物をスピン塗布し、ホットプレートを用いて 100 で 2 分間加熱し、さらに 230 で 2 分間加熱して、膜厚 0.5  $\mu\text{m}$  の隔壁材料層を形成した。上記隔壁材料層上に、更に反射防止膜用組成物 (Brewer サイエンス製、DUV42P) をベーク後の膜厚が 64 nm になるようにスピン塗布し、200 で 1 分間で加熱し、23 まで冷却して反射防止膜を形成した。次いでポジ型フォトレジスト (FFPS-0283、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ (株) 製) をスピン塗布し、90 で 1 分間加熱して厚さ 0.8  $\mu\text{m}$  のフォトレジスト層を形成した。次に、KrF スキャナー露光機 (FPA6300ES6a、キヤノン (株) 製) を用い、ウエハアライメントで位置検出した後、マスクを介して 16  $\text{J}/\text{cm}^2$  の露光エネルギーで露光したのち、100 で

10

20

30

40

50

1分間の加熱処理を実施した。その後、現像液（FHD-5、富士フイルムエレクトロニクス材料ズ社製）で1分間の現像処理後、100で1分間の加熱処理を実施して、線幅0.10 $\mu\text{m}$ 、ピッチ幅2.0 $\mu\text{m}$ のメッシュ状のパターンを形成した。このパターンをフォトマスクとして用い、特開2016-014856号公報の段落番号0129~0130に記載された条件にてドライエッチング法でパターンングして、幅0.10 $\mu\text{m}$ 、高さ0.5 $\mu\text{m}$ の隔壁を2.0 $\mu\text{m}$ 間隔で格子状に形成して隔壁を形成した。シリコンウエハ上の隔壁の開口の寸法は、縦1.90 $\mu\text{m}$ ×横1.90 $\mu\text{m}$ であった。また、シリコンウエハ上の隔壁で区切られた1区画分の領域には、Deep Trenchによって分離された4画素分のシリコンフォトダイオードを有していた。

#### 【0199】

次に、この隔壁を有する支持体上に、緑色画素形成用組成物をスピンコート法で塗布し、その後、ホットプレートを用いて100で2分間加熱して、厚さ0.6 $\mu\text{m}$ の緑色組成物層を得た。次に、i線ステッパー露光装置（FPA-3000i5+、Canon（株）製）を使用し、2.0 $\mu\text{m}$ 四方の開口部（画素間の隔壁幅0.10 $\mu\text{m}$ 、隔壁内径1.90 $\mu\text{m}$ ）がベイヤー配列されたマスクを介して、150 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で上記緑色組成物層を露光した。次に、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、緑色組成物層に対し23で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーによるリンス、純水を用いた水洗を実施し、さらに、ホットプレートを用いて200で5分間を加熱して、厚さ0.5 $\mu\text{m}$ および2.0 $\mu\text{m}$ 四方の緑色画素（画素間の隔壁幅0.10 $\mu\text{m}$ 、隔壁内径1.9 $\mu\text{m}$ ）を、支持体上の隔壁で囲まれた領域内に形成した。この緑色画素は、4画素分のシリコンフォトダイオード上に形成されていた。赤色画素形成用組成物および青色画素形成用組成物についても同様の操作を行い、緑色画素パターンの抜け部に赤色画素および青色画素をそれぞれ形成して、緑色画素、赤色画素および青色画素からなる色分離層を形成した。

#### 【0200】

次に、色分離層の表面に平坦化層形成用組成物をスピン塗布し、ホットプレートを用いて100で2分間加熱し、次いで、200で5分加熱して、膜厚0.1 $\mu\text{m}$ の平坦化層を形成した。

#### 【0201】

次に、平坦化層の表面にマグネトロンスパッタ装置を用いて $\text{SiO}_2$ をスパッタリングして、厚さ0.9 $\mu\text{m}$ の光導波路層を形成して図12に示す構造の構造体を製造した。この光導波路層は、 $\text{SiO}_2$ の柱状構造体が、支持体の受光面の法線に対して0~0.5°の角度で複数配列した層であった。また、柱状構造体の平均直径は50 $\text{nm}$ で、柱状構造体間の隙間は1 $\text{nm}$ であった。

#### 【0202】

この構造体は、光検出層（シリコンフォトダイオード）への光の集光性に優れていた。この構造体を固体撮像素子や画像表示装置に組み込むことで、優れた受光感度が得られた。

#### 【0203】

なお、本実施例では、色分離層間にコロイダルシリカ粒子を含む隔壁形成用組成物を用いて形成された隔壁を設けた構造体を示したが、本発明は、この隔壁のかわりに、金属（タンゲステン、アルミニウムなど）と低屈折率材とが積層された隔壁、金属隔壁、ブラックマトリクスなどの有機顔料を含んだ隔壁を用いた構造体にも適用することができる。また、本発明は、色分離層間に隔壁を設けない構造体にも適用することができる。

#### 【符号の説明】

#### 【0204】

- 1、1a：支持体
- 2、2a：隔壁
- 10、11：光検出層
- 10a、11a：受光面

10

20

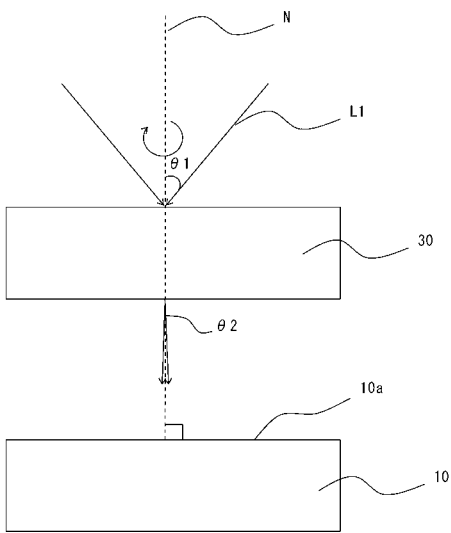
30

40

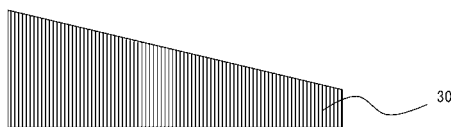
50

- 20a、20b、20c、21a、21b、21c：画素
- 20、21：色分離層
- 30：光導波路層
- 40：マイクロレンズ
- 101～107：構造体

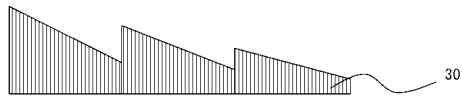
【図1】



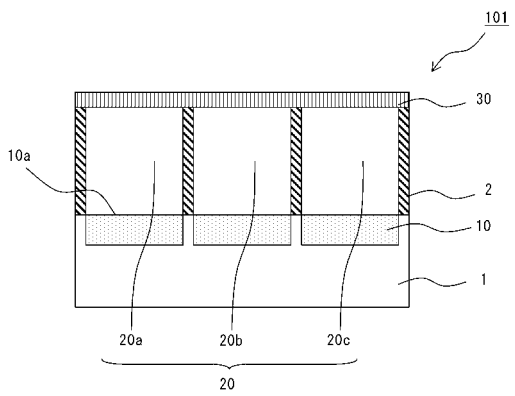
【図2】



【図3】

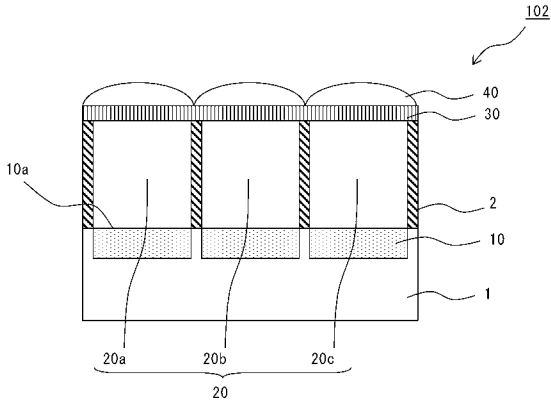


【図4】

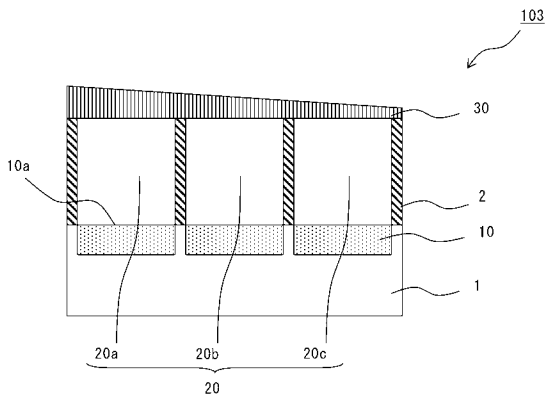




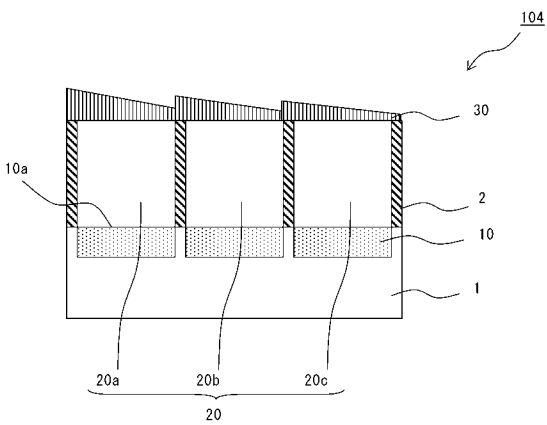
【 図 5 】



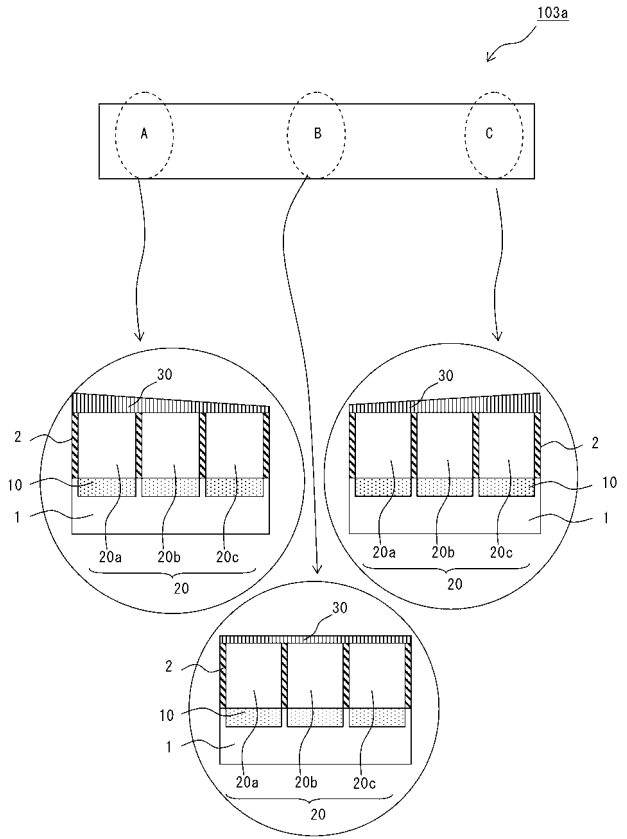
【 図 6 】



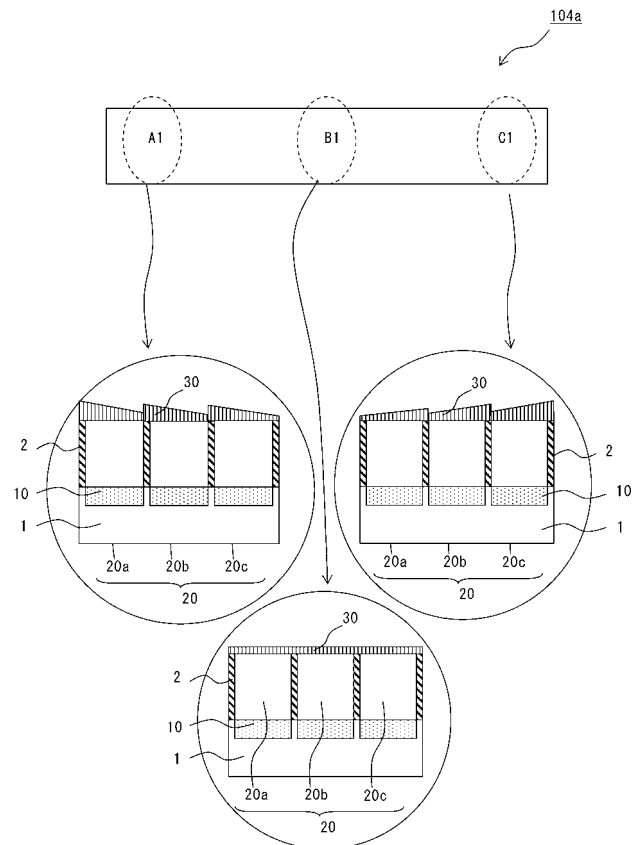
【 図 8 】



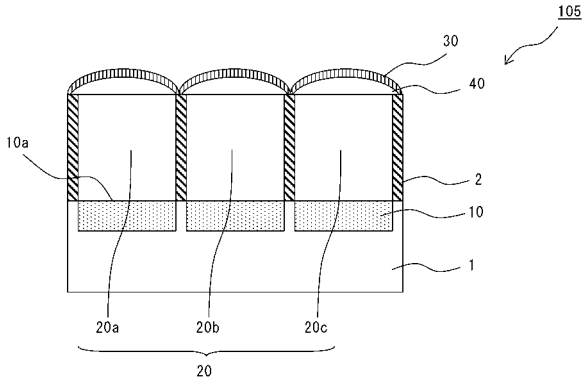
【 図 7 】



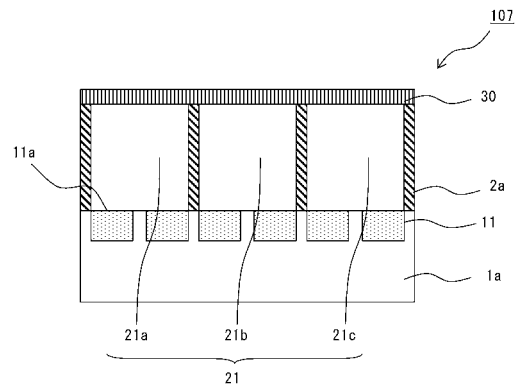
【 図 9 】



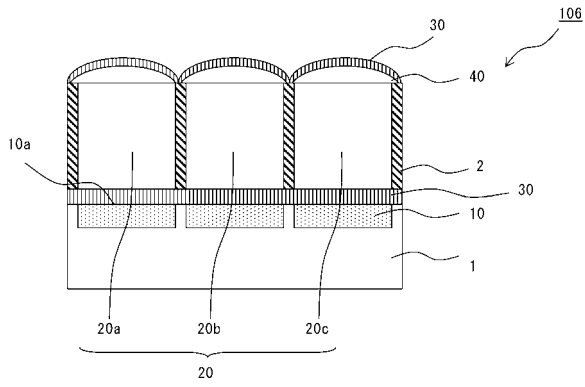
【 図 1 0 】



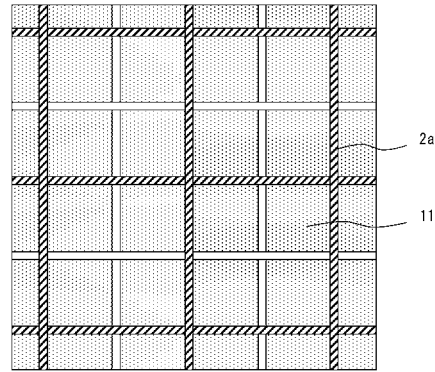
【 図 1 2 】



【 図 1 1 】



【 図 1 3 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2020/000007
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> G02B 5/20(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H04N 5/369(2011.01)i; H04N 9/07(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i; G02F 1/13357(2006.01)i FI: H01L27/146 D; G09F9/00 366Z; G02F1/1335; G02F1/13357; H04N9/07 D; H04N5/369; G02B5/20 101 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02B5/20; G09F9/00; H01L27/146; H04N5/369; H04N9/07; G02F1/1335; G02F1/13357 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-238942 A (SONY CORP.) 15.10.2009 (2009-10-15) paragraphs [0021]-[0058], [0065]-[0073], fig. 1-6, 9, 10	1, 2, 6, 9, 13, 16
Y		3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2012-204354 A (SONY CORP.) 22.10.2012 (2012-10-22) paragraphs [0024]-[0042], [0055]-[0059], fig. 2, 3, 6, 7	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 4-199874 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 21.07.1992 (1992-07-21) page 3, lower left column, line 20 to page 4, upper left column, line 12, fig. 2	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2006-245101 A (CANON INC.) 14.09.2006 (2006-09-14) fig. 1, 7	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 05 March 2020 (05.03.2020)		Date of mailing of the international search report 17 March 2020 (17.03.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-84608 A (SONY CORP.) 26.04.2012 (2012-04-26) fig. 1	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2004-253568 A (SONY CORP.) 09.09.2004 (2004-09-09) paragraph [0032], fig. 9	7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	WO 2016/012911 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 28.01.2016 (2016-01-28) paragraphs [0129]-[0131], [0359]-[0365], fig. 11, 39	7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2010-204154 A (FUJIFILM CORPORATION) 16.09.2010 (2010-09-16) paragraphs [0020]-[0044], fig. 2	10-12, 15, 17
Y	JP 2010-263228 A (SONY CORP.) 18.11.2010 (2010-11-18) paragraphs [0179]-[0205], fig. 27	10-12, 15, 17
Y	JP 2014-165907 A (PANASONIC CORP.) 08.09.2014 (2014-09-08) paragraphs [0015]-[0030], fig. 3, 6, 7	10-12, 15, 17
A	JP 2009-15315 A (SONY CORP.) 22.01.2009 (2009-01-22) entire text, all drawings	1-17
A	JP 2007-180156 A (FUJIFILM CORPORATION) 12.07.2007 (2007-07-12) entire text, all drawings	1-17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/000007

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-238942 A	15 Oct. 2009	US 2009/0242736 A1 paragraphs [0055]-[0135], [0153]-[0169], fig. 2-7, 10, 11 CN 101546778 A KR 10-2009-0102696 A TW 200950070 A	
JP 2012-204354 A	22 Oct. 2012	US 2014/0267847 A1 paragraphs [0038]-[0057], [0073]-[0078], fig. 2, 3, 6, 7 CN 102693997 A (Family: none)	
JP 4-199874 A	21 Jul. 1992	US 2006/0197097 A1 fig. 1, 7	
JP 2006-245101 A	14 Sep. 2006	US 2012/0086093 A1 fig. 1 CN 102446937 A KR 10-2012-0052856 A TW 201222798 A	
JP 2012-84608 A	26 Apr. 2012	US 2004/0159774 A1 paragraph [0057], fig. 14	
JP 2004-253568 A	09 Sep. 2004	US 2017/0207268 A1 paragraphs [0160]-[0162], [0390]-[0396], fig. 11, 39 CN 106537898 A (Family: none)	
WO 2016/012911 A1	28 Jan. 2016	US 2009/0303359 A1 paragraphs [0237]-[0266], fig. 27 CN 101588506 A KR 10-2009-0122128 A (Family: none)	
JP 2010-204154 A	16 Sep. 2010	US 2009/0020690 A1 entire text, all drawings CN 101320745 A KR 10-2008-0106854 A	
JP 2010-263228 A	18 Nov. 2010	US 2007/0146513 A1 entire text, all drawings	
JP 2014-165907 A	08 Sep. 2014		
JP 2009-15315 A	22 Jan. 2009		
JP 2007-180156 A	12 Jul. 2007		

## 国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2020/000007

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/20(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; H04N 5/369(2011.01)i; H04N 9/07(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i; G02F 1/13357(2006.01)i FI: H01L27/146 D; G09F9/00 366Z; G02F1/1335; G02F1/13357; H04N9/07 D; H04N5/369; G02B5/20 101		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02B5/20; G09F9/00; H01L27/146; H04N5/369; H04N9/07; G02F1/1335; G02F1/13357 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	JP 2009-238942 A (ソニー株式会社) 15.10.2009 (2009-10-15) [0021] - [0058], [0065] - [0073], 図1-6, 9, 10	1, 2, 6, 9, 13, 16
Y		3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2012-204354 A (ソニー株式会社) 22.10.2012 (2012-10-22) [0024] - [0042], [0055] - [0059], 図2, 3, 6, 7	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 4-199874 A (松下電器産業株式会社) 21.07.1992 (1992-07-21) 第3頁左下欄第20行-第4頁左上欄第12行, 図2	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2006-245101 A (キヤノン株式会社) 14.09.2006 (2006-09-14) 図1, 7	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
Y	JP 2012-84608 A (ソニー株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26) 図1	3-5, 7, 8, 10-12, 14, 15, 17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 05.03.2020	国際調査報告の発送日 17.03.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 柴山 将隆 5F 3035 電話番号 03-3581-1101 内線 3514	

## 国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2020/000007

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
Y	JP 2004-253568 A (ソニー株式会社) 09.09.2004 (2004-09-09) [0032], 図9	7,8,10-12,14,15,17
Y	WO 2016/012911 A1 (株式会社半導体エネルギー研究所) 28.01.2016 (2016-01-28) [0129] - [0131], [0359] - [0365], 図11, 39	7,8,10-12,14,15,17
Y	JP 2010-204154 A (富士フイルム株式会社) 16.09.2010 (2010-09-16) [0020] - [0044], 図2	10-12,15,17
Y	JP 2010-263228 A (ソニー株式会社) 18.11.2010 (2010-11-18) [0179] - [0205], 図27	10-12,15,17
Y	JP 2014-165907 A (パナソニック株式会社) 08.09.2014 (2014-09-08) [0015] - [0030], 図3, 6, 7	10-12,15,17
A	JP 2009-15315 A (ソニー株式会社) 22.01.2009 (2009-01-22) 全文, 全図	1-17
A	JP 2007-180156 A (富士フイルム株式会社) 12.07.2007 (2007-07-12) 全文, 全図	1-17

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/000007

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-238942 A	15.10.2009	US 2009/0242736 A1 [0055]-[0135], [0153]- [0169], Figs.2-7, 10, 11 CN 101546778 A KR 10-2009-0102696 A TW 200950070 A	
JP 2012-204354 A	22.10.2012	US 2014/0267847 A1 [0038]-[0057], [0073]- [0078], Figs.2, 3, 6, 7 CN 102693997 A	
JP 4-199874 A	21.07.1992	(ファミリーなし)	
JP 2006-245101 A	14.09.2006	US 2006/0197097 A1 Figs.1, 7	
JP 2012-84608 A	26.04.2012	US 2012/0086093 A1 Fig.1 CN 102446937 A KR 10-2012-0052856 A TW 201222798 A	
JP 2004-253568 A	09.09.2004	US 2004/0159774 A1 [0057], Fig.14	
WO 2016/012911 A1	28.01.2016	US 2017/0207268 A1 [0160]-[0162], [0390]- [0396], Figs.11, 39 CN 106537898 A	
JP 2010-204154 A	16.09.2010	(ファミリーなし)	
JP 2010-263228 A	18.11.2010	US 2009/0303359 A1 [0237]-[0266], Fig.27 CN 101588506 A KR 10-2009-0122128 A	
JP 2014-165907 A	08.09.2014	(ファミリーなし)	
JP 2009-15315 A	22.01.2009	US 2009/0020690 A1 全文, 全図 CN 101320745 A KR 10-2008-0106854 A	
JP 2007-180156 A	12.07.2007	US 2007/0146513 A1 全文, 全図	



---

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。