

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7208593号
(P7208593)

(45)発行日 令和5年1月19日(2023.1.19)

(24)登録日 令和5年1月11日(2023.1.11)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 33/14 (2006.01)	C 0 8 L 33/14	
C 0 8 F 120/36 (2006.01)	C 0 8 F 120/36	
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20	1 0 1
C 0 8 K 5/16 (2006.01)	C 0 8 K 5/16	

請求項の数 8 (全15頁)

(21)出願番号	特願2021-511311(P2021-511311)	(73)特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和2年3月9日(2020.3.9)	(74)代理人	110001999 弁理士法人はなぶさ特許商標事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/010051	(72)発明者	大竹 陽介 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産 化学株式会社材料科学研究所内
(87)国際公開番号	WO2020/203074	(72)発明者	安達 勲 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産 化学株式会社材料科学研究所内
(87)国際公開日	令和2年10月8日(2020.10.8)	(72)発明者	坂口 崇洋 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産 化学株式会社材料科学研究所内
審査請求日	令和4年9月29日(2022.9.29)	審査官	松元 洋
(31)優先権主張番号	特願2019-65796(P2019-65796)		
(32)優先日	平成31年3月29日(2019.3.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

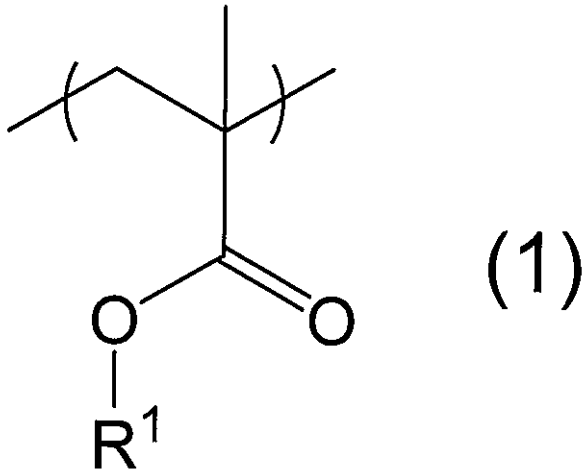
(54)【発明の名称】 低温硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される構造単位を有するホモポリマー、アルコキシアルキル基を1分子中に少なくとも2個有する架橋性化合物であって、該架橋性化合物はアルコキシアルキル化された窒素原子を有する化合物、光酸発生剤、界面活性剤、及び有機溶剤を含有し、前記架橋性化合物の含有量は前記ホモポリマーの含有量に対し40質量%乃至60質量%であり、前記光酸発生剤の含有量は前記ホモポリマー及び前記架橋性化合物の含有量の和に対し少なくとも0.8質量%である、樹脂組成物。

【化 1】



10

(前記式中、 R^1 は置換基としてヒドロキシ基を少なくとも1つ有する炭素原子数1乃至6のアルキル基を表す。)

【請求項 2】

前記光酸発生剤から発生する酸は超酸であり、その酸解離定数 pK_a は -7 より小さい、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

20

【請求項 3】

前記光酸発生剤から発生する酸はブレンステッド酸である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記光酸発生剤は N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 1, 8 - ナフタリイミド又はその誘導体である、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記光酸発生剤はジフェニル [4 - (フェニルチオ) フェニル] スルホニウム塩化合物である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

基材上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する工程、該樹脂組成物を 75 乃至 110 でプリベークし、近紫外線で露光後、75 乃至 110 でポストベークしてカラーフィルター下層膜を形成する工程、及び前記カラーフィルター下層膜上にカラーレジストを用いてカラーフィルターを形成する工程を有する、カラーフィルターを備えたデバイスの作製方法。

30

【請求項 7】

前記カラーフィルター上に前記樹脂組成物を塗布する工程、及び該樹脂組成物を 75 乃至 110 でプリベークし、近紫外線で露光後、75 乃至 110 でポストベークしてカラーフィルター上層膜を形成する工程をさらに有する、請求項 6 に記載のカラーフィルターを備えたデバイスの作製方法。

40

【請求項 8】

前記プリベーク及びポストベークは 100 以下で行う、請求項 6 又は請求項 7 に記載のカラーフィルターを備えたデバイスの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イメージセンサ、ディスプレイデバイス等のカラーフィルターを備えたデバイスにおいて、該カラーフィルターの下層及び上層に形成される硬化膜を形成するために用いられる樹脂組成物に関する。特に、110 を超えないベーク温度で硬化膜を形成可能な低温硬化性樹脂組成物に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、CCDイメージセンサ、CMOSイメージセンサ、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等のデバイスは、カラーフィルタが欠かせない構成部品の一つになっている。

【0003】

一般に、カラーフィルタの保護及びカラーフィルタ表面の凹凸を平滑化することを目的として、カラーフィルタ上層には保護膜、平坦化膜といった透明樹脂膜が形成される。また、カラーフィルタと下地基板との密着性を向上させること、及び回路配線部、遮光膜、インナーレンズ等の存在に起因する凹凸を平滑化することを目的として、カラーフィルタ下層にも透明樹脂膜が形成される。このような透明樹脂膜を形成するための組成物は、例えば特許文献1乃至特許文献4に開示されている。

10

【0004】

カラーフィルタの形成には、例えば、顔料又は染料を含有する、赤、緑及び青の3色のカラーレジストが一般的に用いられる。3色のカラーレジストを用いたカラーフィルタの形成方法は、まず第1色目のカラーレジストを塗布し、露光、現像、及び加熱処理を行い、第1色目のカラーレジストパターンを形成する。その後、第1色目のカラーレジストパターンと同様にして、第2色目及び第3色目のカラーレジストパターンを形成し、カラーフィルタを形成する。

【0005】

このようなカラーフィルタ形成方法において、カラーフィルタの色再現性の劣化及びカラーフィルタを備えたデバイスの歩留まり低下を抑制するために、カラーレジストパターン形成時にカラーレジストの残渣の発生を抑えることが重要となる。

20

【0006】

前記有機ELディスプレイデバイスは、他のデバイスと比較して低温でのプロセスによって製造されることが望ましい。例えば、特許文献5に開示されているように、有機EL素子の特性維持の為、110よりも高い温度を掛けないことが要求される。したがって、前記カラーフィルタの上下層に形成する前記透明樹脂膜は、110以下の温度で樹脂組成物を硬化して形成できることが必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【文献】特開2000-344866号公報

特開2008-031370号公報

特許第4222457号

国際公開第2013/005619号

国際公開第2017/203885号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前記透明樹脂膜上にカラーフィルタを形成する場合、前記のようなカラーレジストの残渣の発生を抑える特性が前記透明樹脂膜に要求される。しかしながら、従来の低温硬化性材料から形成される透明樹脂膜では、カラーレジストの残渣発生の十分な抑制効果と、永久膜としての十分な信頼性とを併せ持たないという問題があった。

40

【0009】

本発明は、前記の事情に基づいてなされたものであり、その目的は、110を超えない、好ましくは100以下の温度で、優れた耐溶剤性及び信頼性を有する硬化膜を形成でき、該硬化膜上にカラーフィルタを形成する際にカラーレジストの残渣の発生を抑えることができると共に、該カラーフィルタ上に該硬化膜を形成できる、樹脂組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、優れた耐溶剤性及び信頼性を有するカラーフィルタ下層膜及び/又はカラーフィルタ上層膜を有する、カラーフィルタを備え

50

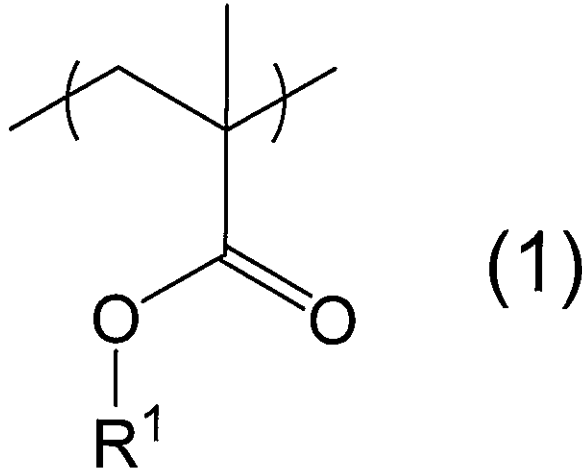
たデバイスの作製方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記の課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、下記式(1)で表される構造単位を有するホモポリマー、アルコキシアルキル基を1分子中に少なくとも2個有する架橋性化合物、光酸発生剤、界面活性剤、及び有機溶剤を含有し、前記架橋性化合物の含有量は前記ホモポリマーの含有量に対し40質量%乃至60質量%であり、前記光酸発生剤の含有量は前記ホモポリマー及び前記架橋性化合物の含有量の和に対し少なくとも0.8質量%である、樹脂組成物である。

【化1】



(前記式中、 R^1 は置換基としてヒドロキシ基を少なくとも1つ有する炭素原子数1乃至6のアルキル基を表す。)

【0011】

前記光酸発生剤から発生する酸は例えば超酸であり、その酸解離定数 pK_a は例えば-7より小さい。

【0012】

前記光酸発生剤から発生する酸は、例えばプレンステッド酸である。

【0013】

前記光酸発生剤は、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタリイミド又はその誘導体、又はジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩化合物である。

【0014】

本発明の他の態様は、基材上に本発明の樹脂組成物を塗布する工程、該樹脂組成物を75乃至110でプリベークし、近紫外線で露光後、75乃至110でポストベークしてカラーフィルター下層膜を形成する工程、及び前記カラーフィルター下層膜上にカラーレジストを用いてカラーフィルターを形成する工程を有する、カラーフィルターを備えたデバイスの作製方法である。

【0015】

前記カラーフィルターを備えたデバイスの作製方法は、前記カラーフィルター上に前記樹脂組成物を塗布する工程、及び該樹脂組成物を75乃至110でプリベークし、近紫外線で露光後、75乃至110でポストベークしてカラーフィルター上層膜を形成する工程をさらに有してもよい。

【0016】

前記プリベーク及びポストベークは、100以下で行うことが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

10

20

30

40

50

本発明の樹脂組成物から形成されるカラーフィルター下層膜又はカラーフィルター上層膜は、優れた耐薬品性、耐熱性及び透明性を有する。これにより、本発明の樹脂組成物から形成されるカラーフィルター下層膜又はカラーフィルター上層膜は、その形成工程、又は配線等の周辺装置の形成工程において、酸もしくはアルカリ溶液等の薬液、又は溶剤に曝される処理や、スパッタリング、及びドライエッチングに曝される処理が行われる場合に、素子が劣化もしくは損傷する可能性を著しく減少できる。また、本発明の樹脂組成物からカラーフィルター下層膜を形成し、その上にカラーレジストを塗布する場合には、該カラーレジストとのミキシングの問題、該カラーレジストの残渣発生の問題、及び上記薬液によるカラーフィルター下層膜の変形及び剥離といった問題も著しく減少できる。さらに、本発明の樹脂組成物から形成されるカラーフィルター下層膜又はカラーフィルター上層膜は、露光後、アルカリ性現像液を用いて現像することによって、所望のパターンを形成することができる。したがって、本発明の樹脂組成物は、カラーフィルター下層膜又はカラーフィルター上層膜を形成する材料として好適である。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、特定のホモポリマー、アルコキシアルキル基を1分子中に少なくとも2個有する架橋性化合物、光酸発生剤、界面活性剤及び有機溶剤を含有する樹脂組成物である。以下、各成分の詳細を説明する。本発明の樹脂組成物から有機溶剤を除いた固形分は通常、0.01質量%乃至50質量%である。

【0019】

<ホモポリマー>

本発明の樹脂組成物に含まれるホモポリマーは、前記式(1)で表される構造単位を有するポリマーである。前記式(1)において、 R^1 で表される基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ジヒドロキシプロピル基、及びジヒドロキシブチル基が挙げられる。

20

【0020】

前記式(1)で表される構造単位を形成する化合物(モノマー)としては、例えば、ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、3,4-ジヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、及びジプロピレングリコールモノメタクリレートが挙げられる。本発明の樹脂組成物に該式(1)で表される構造単位を有するホモポリマーを用いることによって、該樹脂組成物から形成されるカラーフィルター下層膜上にカラーフィルターを形成後、該カラーフィルター下層膜上に発生するカラーレジストの残渣を抑制できる。

30

【0021】

前記ホモポリマーの重量平均分子量は通常、1,000乃至200,000であり、好ましくは3,000乃至100,000である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により得られる値である。

【0022】

また、本発明の樹脂組成物における前記ホモポリマーの含有量は、該樹脂組成物の固形分中の含有量に基づいて通常、30質量%乃至99質量%であり、好ましくは60質量%乃至75質量%である。

40

【0023】

本発明において、前記ホモポリマーを得る方法は特に限定されないが、一般的には、前記式(1)で表される構造単位を形成する化合物(モノマー)を、重合開始剤存在下の溶剤中において、通常50乃至120の温度下で重合反応させることにより得られる。このようにして得られるホモポリマーは、通常、溶剤に溶解した溶液状態であり、この状態で単離することなく、本発明の樹脂組成物に用いることもできる。

【0024】

50

また、上記のようにして得られたホモポリマーの溶液を、攪拌させたヘキサン、ジエチルエーテル、トルエン、メタノール、水等の貧溶媒に投入して該ホモポリマーを再沈殿させ、生成した沈殿物をデカンテーション又はろ過し、必要に応じて洗浄後、常圧又は減圧下で常温乾燥又は加熱乾燥することで、該ホモポリマーをオイル状物又は粉体とすることができる。このような操作により、前記ホモポリマーと共存する重合開始剤や未反応化合物を除去することができる。本発明においては、該ホモポリマーのオイル状物又は粉体をそのまま用いてもよく、あるいはそのオイル状物又は粉体を、例えば後述する有機溶剤に再溶解して溶液の状態として用いてもよい。

【0025】

<架橋性化合物>

本発明の樹脂組成物に含まれる架橋性化合物は、アルコキシアルキル基を1分子中に少なくとも2個有する。該架橋性化合物として、例えば、アルコキシアルキル化された窒素原子を有する化合物を挙げることができる。

【0026】

前記アルコキシアルキル化された窒素原子を有する化合物としては、例えば、(ポリ)メチロール化メラミン、(ポリ)メチロール化グリコールウリル、(ポリ)メチロール化ベンゾグアナミン、(ポリ)メチロール化ウレア等の、一分子内に複数個の活性メチロール基を有する含窒素化合物であって、そのメチロール基中のヒドロキシ基の水素原子の少なくとも一つが、メチル基、ブチル基等のアルキル基によって置換された化合物を挙げることができる。

【0027】

前記アルコキシアルキル化された窒素原子を有する化合物は、複数の置換化合物を混合した混合物である場合があり、一部自己縮合してなるオリゴマー成分を含む混合物も存在し、そのような混合物も使用することができる。より具体的には、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン(日本サイテックインダストリーズ(株)製、CYMEL〔登録商標〕303)、テトラプトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ(株)製、CYMEL〔登録商標〕1170)、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン(日本サイテックインダストリーズ(株)製、CYMEL〔登録商標〕1123)等のCYMELシリーズの商品、テトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ(株)製、POWDERLINK〔登録商標〕1174)等のPOWDERLINKシリーズの商品、及びメチル化メラミン樹脂((株)三和ケミカル製、ニカラック〔登録商標〕MW-30HM、同MW-390、同MW-100LM、同MX-750LM)、メチル化尿素樹脂((株)三和ケミカル製、ニカラック〔登録商標〕MX-270、同MX-280、同MX-290)等のニカラックシリーズの商品、を挙げることができる。これらの架橋性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0028】

本発明の樹脂組成物における架橋性化合物の含有量は、該樹脂組成物中の前記ホモポリマーの含有量に基づいて、好ましくは40質量%乃至60質量%である。本発明の樹脂組成物において前記架橋性化合物の含有量が過剰又は過少な場合、該樹脂組成物から形成されるカラーフィルター下層膜上にカラーフィルターを形成後、該カラーフィルター下層膜上に観察されるカラーレジストの残渣が多くなる虞がある。

【0029】

<光酸発生剤>

本発明の樹脂組成物に含まれる光酸発生剤は、露光により強酸、好ましくは酸解離定数 pK_a が-7より小さい超酸が発生する化合物である。該化合物の具体例として、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物が挙げられる。

【0030】

前記オニウム塩化合物の具体例として、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、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

10

20

30

40

50

ムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4 - 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等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル[4 - (フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル[4 - (フェニルチオ)フェニル]スルホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、ジフェニル[4 - (フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル[4 - (フェニルチオ)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等のスルホニウム塩化合物が挙げられる。該オニウム塩化合物の中で、スルホニウム塩化合物が好ましく、i 線(365 nm)を用いた露光により酸が発生する化合物としてはジフェニル[4 - (フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩化合物がより好ましい。

【0031】

前記スルホニイミド化合物の具体例として、N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 1, 8 - ナフタルイミド、N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 2 - アルキル - 1, 8 - ナフタルイミド、N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 3 - アルキル - 1, 8 - ナフタルイミド及びN - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 4 - アルキル - 1, 8 - ナフタルイミドが挙げられる。該スルホニイミド化合物の中で、N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) - 1, 8 - ナフタルイミド、及びその誘導体が好ましい。

【0032】

前記ジスルホニルジアゾメタン化合物の具体例として、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタンが挙げられる。

【0033】

前記光酸発生剤の具体例として、アデカアークルズ(登録商標)SP - 056、同SP - 066、同SP - 140、同SP - 141、同SP - 082、同SP - 601、同SP - 606、同SP - 701、同SP - 150、同SP - 170、同SP - 171(以上、(株)ADEKA製)、CPI(登録商標) - 110P、同 - 110B、同 - 310B、同 - 210S、同 - 100P、同 - 101A、同 - 200K(以上、サンアプロ(株)製)、DPI - 105、DPI - 106、DPI - 109、DPI - 201、BI - 105、MPI - 105、MPI - 106、MPI - 109、BBI - 102、BBI - 103、BBI - 105、BBI - 106、BBI - 109、BBI - 110、BBI - 200、BBI - 201、BBI - 300、BBI - 301、TPS - 102、TPS - 103、TPS - 105、TPS - 106、TPS - 109、TPS - 200、TPS - 300、TPS - 1000、HDS - 109、MDS - 103、MDS - 105、MDS - 205、MDS - 209、BDS - 109、MNPS - 109、DTS - 102、DTS - 103、DTS - 105、DTS - 200、NDS - 103、NDS - 105、NDS - 155、NDS - 165、SI - 105、NDI - 105、NDI - 109、NAI - 105、NAI - 109(以上、みどり化学(株)製)が挙げられる。これらの光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0034】

また、本発明の樹脂組成物における前記光酸発生剤の含有量は、該樹脂組成物中の前記ホモポリマー及び前記架橋性化合物の含有量の和に基づいて通常、0.8質量%乃至20質

10

20

30

40

50

量%であり、好ましくは1.0質量%乃至15質量%である。本発明の樹脂組成物において前記光酸発生剤の含有量が過少な場合、該樹脂組成物から形成される膜の耐溶剤性又は信頼性が不十分となる虞がある。

【0035】

<界面活性剤>

本発明の樹脂組成物は、塗布性を向上させる目的で、界面活性剤を含有する。該界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352（以上、三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック〔登録商標〕F-171、同F-173、同R-30、同R-40、同R-40-LM（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕AG710、サーフロン〔登録商標〕S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（AGC（株）製）、FTX-206D、FTX-212D、FTX-218、FTX-220D、FTX-230D、FTX-240D、FTX-212P、FTX-220P、FTX-228P、FTX-240G、DFX-18等のフタージェントシリーズ（（株）ネオス製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0036】

本発明の樹脂組成物における界面活性剤の含有量は、該樹脂組成物中の前記ホモポリマーの含有量に基づいて、通常0.001質量%乃至3質量%であり、好ましくは0.01質量%乃至2質量%であり、より好ましくは0.1質量%乃至1質量%である。

【0037】

<有機溶剤>

本発明の樹脂組成物に含まれる有機溶剤としては、該樹脂組成物に含まれる固形分を溶解するものであれば特に限定されない。そのような有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルピン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、及びN

- エチルピロリドンを挙げることができる。これらの有機溶剤は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0038】

前記有機溶剤の中でも、本発明の樹脂組成物を基材上に塗布して形成される塗膜のレベリング性の向上の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、2-ヘプタノン、乳酸エチル、乳酸ブチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びγ-ブチロラクトンが好ましい。

【0039】

<その他添加剤>

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、光安定剤、紫外線吸収剤、増感剤、可塑剤、酸化防止剤、密着助剤、消泡剤等の添加剤を含むことができる。

【0040】

<樹脂組成物の調製方法>

本発明の樹脂組成物の調製方法は、特に限定されないが、例えば、前記式(1)で表される構造単位を有するホモポリマーの溶液、架橋性化合物、光酸発生剤及び界面活性剤を所定の割合で有機溶剤に溶解し、均一な溶液とする方法が挙げられる。さらに、この調製方法の適当な段階において、必要に応じて、その他の添加剤を更に添加して混合する方法が挙げられる。

【0041】

<カラーフィルター下層膜又はカラーフィルター上層膜の作製方法>

本発明の樹脂組成物を用いたカラーフィルター下層膜又はカラーフィルター上層膜の作製方法について説明する。基材(例えば、半導体基板、ガラス基板、石英基板、シリコンウエハー、及びこれらの表面に各種金属膜、平坦化膜、カラーフィルター、有機EL素子等が形成された基板)上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明の樹脂組成物を塗布し、その後、ホットプレート、オープン等の加熱手段を用いてプリベークすることにより、塗膜が形成される。続いて露光機を用いて塗膜を露光する。さらにホットプレート、オープン等の加熱手段を用いてポストベークして硬化させて、カラーフィルター下層膜又はカラーフィルター上層膜を作製する。前記樹脂組成物を塗布後又はプリベーク後に現像処理を含んでもよい。前記プリベーク及びポストベーク条件は、ベーク温度75乃至110、ベーク時間0.3分乃至60分間の中から適宜選択される。該ポストベークは2ステップ以上処理してもよい。前記露光には、例えば、近紫外線(例えばi線)を使用することができる。また、本発明の樹脂組成物から形成されるカラーフィルター下層膜の膜厚は例えば0.06μm乃至0.5μmであり、本発明の樹脂組成物から形成されるカラーフィルター上層膜の膜厚は例えば0.3μm乃至1.0μmである。

【実施例】

【0042】

以下に実施例及び比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでない。

【0043】

〔下記合成例で得られたホモポリマーの重量平均分子量の測定〕

ホモポリマーの分子量はGPC装置によって測定し、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算値として重量平均分子量(Mw)を算出した。

GPC装置：昭和電工(株)製GPCシステム(Shodex〔登録商標〕GPC-101)

カラム：Shodex〔登録商標〕KD-800RH、KD-800RL、KD-803及びKD-805

カラム温度：50

溶離液：N,N-ジメチルホルムアミド〔添加剤として、臭化リチウム-水和物(LiB

10

20

30

40

50

r · H₂O) 30 mmol/L、リン酸・無水結晶 (o-リン酸) 30 mmol/L、及びテトラヒドロフラン (THF) 10 ml/Lを含む。]

流速：1.0 ml/分

検量線作成用標準サンプル：東ソー(株)製 TSK 標準ポリエチレンオキシド [重量平均分子量 (Mw) 900,000、150,000、100,000、30,000]、及びポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール [ピークトップ分子量 (Mp) 12,000、4,000、1,000]

ピークが重なるのを避けるため、Mwが900,000、100,000である標準ポリエチレンオキシド及びMpが12,000、1,000であるポリエチレングリコールの4種を混合したサンプル、並びにMwが150,000、30,000である標準ポリエチレンオキシド及びMpが4,000であるポリエチレングリコールの3種を混合したサンプル、すなわち2サンプルを別々に測定した。

10

【0044】

[ポリマーの合成]

<合成例1>

2-ヒドロキシエチルメタクリレート40.0g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル80.0gに溶解させた後、この溶液を、プロピレングリコールモノメチルエーテル49.0gを70℃に保持したフラスコ中に4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに18時間反応させて、ホモポリマーの溶液(固形分濃度25質量%)を得た。得られたホモポリマーの重量平均分子量Mwは24,200であった。

20

【0045】

<合成例2>

2-ヒドロキシプロピルアクリレート30.2g、ベンジルアクリレート10.0g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.4gをプロピレングリコールモノメチルエーテル80.9gに溶解させた後、この溶液を、プロピレングリコールモノメチルエーテル49.8gを70℃に保持したフラスコ中に4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに18時間反応させて、コポリマーの溶液(固形分濃度25.0質量%)を得た。得られたコポリマーの重量平均分子量Mwは13,500であった。

【0046】

[樹脂組成物の調製]

<実施例1>

合成例1で得られたホモポリマーの溶液8.0g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル(POWDERLINK〔登録商標〕1174(日本サイテックインダストリーズ(株)製)0.8g、光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製)0.028g及びメガファック〔登録商標〕R-40(DIC(株)製)0.002gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル13.9g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル26.3gに溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径1.0µmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

30

【0047】

<実施例2>

合成例1で得られたホモポリマーの溶液8.0g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル(POWDERLINK〔登録商標〕1174(日本サイテックインダストリーズ(株)製)0.8g、光酸発生剤としてCPI-210S(サンアプロ(株)製)0.14g及びメガファック〔登録商標〕R-40(DIC(株)製)0.002gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル13.9g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル26.3gに溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径1.0µmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

40

【0048】

<実施例3>

50

合成例 1 で得られたホモポリマーの溶液 8 . 0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (P O W D E R L I N K [登録商標] 1 1 7 4 (日本サイテックインダストリーズ (株) 製)) 0 . 8 g、光酸発生剤として C P I - 1 1 0 B (サンアプロ (株) 製) 0 . 1 4 g 及びメガファック [登録商標] R - 4 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 0 2 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 1 3 . 9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 6 . 3 g に溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 . 0 μ m の P T F E 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

【 0 0 4 9 】

< 実施例 4 >

合成例 1 で得られたホモポリマーの溶液 8 . 0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (P O W D E R L I N K [登録商標] 1 1 7 4 (日本サイテックインダストリーズ (株) 製)) 1 . 2 g、光酸発生剤として S P - 6 0 6 ((株) A D E K A 製) 0 . 0 3 2 g 及びメガファック [登録商標] R - 4 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 0 2 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 1 5 . 8 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 3 0 . 9 g に溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 . 0 μ m の P T F E 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

【 0 0 5 0 】

< 比較例 1 >

合成例 1 で得られたホモポリマーの溶液 8 . 0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (P O W D E R L I N K [登録商標] 1 1 7 4 (日本サイテックインダストリーズ (株) 製)) 0 . 8 g、熱酸発生剤として T A G 2 6 8 9 (K I N G I N D U S T R I E S 社製) 0 . 0 2 8 g 及びメガファック [登録商標] R - 4 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 0 2 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 1 3 . 9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 6 . 3 g に溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 . 0 μ m の P T F E 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

【 0 0 5 1 】

< 比較例 2 >

合成例 1 で得られたホモポリマーの溶液 8 . 0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (P O W D E R L I N K [登録商標] 1 1 7 4 (日本サイテックインダストリーズ (株) 製)) 0 . 8 g、酸化合物として p - トルエンスルホン酸 (東京化成工業 (株) 製) 0 . 0 2 8 g 及びメガファック [登録商標] R - 4 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 0 2 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 1 3 . 9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 6 . 3 g に溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 . 0 μ m の P T F E 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

【 0 0 5 2 】

< 比較例 3 >

合成例 1 で得られたホモポリマーの溶液 8 . 0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (P O W D E R L I N K [登録商標] 1 1 7 4 (日本サイテックインダストリーズ (株) 製)) 0 . 8 g、酸化合物としてピリジニウム p - トルエンスルホナート (東京化成工業 (株) 製) 0 . 0 2 8 g 及びメガファック [登録商標] R - 4 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 0 2 g を、プロピレングリコールモノエチルエーテル 1 3 . 9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 6 . 3 g に溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 . 0 μ m の P T F E 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

【 0 0 5 3 】

< 比較例 4 >

合成例 1 で得られたホモポリマーの溶液 8 . 0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (P O W D E R L I N K [登録商標] 1 1 7 4 (日本サイテックインダストリーズ (株) 製)) 0 . 8 g、酸化合物としてピリジニウム p - トルエンスルホ

10

20

30

40

50

ナート（東京化成工業（株）製）0.14 g及びメガファック〔登録商標〕R-40（DIC（株）製）0.002 gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル14.4 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル27.6 gに溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径1.0 μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

【0054】

<比較例5>

合成例1で得られたホモポリマーの溶液8.0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（POWDERLINK〔登録商標〕1174（日本サイテックインダストリーズ（株）製））0.2 g、光酸発生剤としてSP-606（（株）ADEKA製）0.022 g及びメガファック〔登録商標〕R-40（DIC（株）製）0.002 gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル10.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル19.4 gに溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径1.0 μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。本比較例は、架橋性化合物の含有量が過少な例である。

10

【0055】

<比較例6>

合成例1で得られたホモポリマーの溶液8.0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（POWDERLINK〔登録商標〕1174（日本サイテックインダストリーズ（株）製））1.6 g、光酸発生剤としてSP-606（（株）ADEKA製）0.036 g及びメガファック〔登録商標〕R-40（DIC（株）製）0.002 gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル17.8 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル35.6 gに溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径1.0 μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。本比較例は、架橋性化合物の含有量が過剰な例である。

20

【0056】

<比較例7>

合成例1で得られたホモポリマーの溶液8.0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（POWDERLINK〔登録商標〕1174（日本サイテックインダストリーズ（株）製））0.4 g、光酸発生剤としてSP-606（（株）ADEKA製）0.024 g及びメガファック〔登録商標〕R-40（DIC（株）製）0.002 gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル11.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル21.7 gに溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径1.0 μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。本比較例は、架橋性化合物の含有量が過少な例である。

30

【0057】

<比較例8>

合成例2で得られたコポリマーの溶液8.0 g、架橋性化合物としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（POWDERLINK〔登録商標〕1174（日本サイテックインダストリーズ（株）製））0.8 g、光酸発生剤としてSP-606（（株）ADEKA製）0.028 g及びメガファック〔登録商標〕R-40（DIC（株）製）0.002 gを、乳酸エチル13.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル26.3 gに溶解させて溶液とした。その後、該溶液を孔径1.0 μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂組成物を調製した。

40

【0058】

[耐溶剤性試験]

実施例1乃至実施例4及び比較例1乃至比較例8で調製した樹脂組成物をそれぞれ、シリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において100で1分間ベークし、i線ステッパーNSR-2205i12D（NA=0.63）（（株）ニコン製）を用いて500 mJ/cm²で露光し、さらに100で9分間ベークし、膜

50

厚 $0.2 \mu\text{m}$ の膜を形成した。これらの膜に対して、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-エトキシプロピオン酸エチル、シクロヘキサノン及び 2.38 質量%濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAHと略称する。）水溶液に、それぞれ 23 の温度条件下、5分間浸漬した後、 100 で1分間乾燥ベークを行った。浸漬前の膜及び乾燥ベーク後の膜の膜厚測定を行い、下記式から膜厚変化率を算出した。

$$[1 - (\text{乾燥ベーク後の膜厚} / \text{浸漬前の膜厚})] \times 100 (\%)$$

前記浸漬溶剤のうち1つでも膜厚変化率が 10% 以上あった場合は“×”、全ての溶剤について膜厚変化率が 10% 未満であった場合は“ ”として耐溶剤性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0059】

[透過率測定]

実施例1乃至実施例4及び比較例1乃至比較例8で調製した樹脂組成物をそれぞれ、石英基板上にスピコート用いて塗布し、ホットプレート上において 100 で1分間ベークし、i線ステッパーNSR-2205i12D (NA = 0.63) ((株)ニコン製)を用いて $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で露光し、さらに 100 で9分間ベークし、膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ の膜を形成した。これらの膜に対して、紫外線可視分光光度計UV-2550 ((株)島津製作所製)を用いて、波長 $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の範囲で波長を 2 nm ずつ変化させて透過率を測定した。波長 $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ の範囲で測定された最低透過率の値を表1に示す。

【0060】

[信頼性試験]

実施例1乃至実施例4及び比較例2乃至比較例6で調製した樹脂組成物をそれぞれ、シリコンウエハー上にスピコート用いて塗布し、ホットプレート上において 100 で1分間ベークし、i線ステッパーNSR-2205i12D (NA = 0.63) ((株)ニコン製)を用いて $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で露光し、さらに 100 で9分間ベークし、膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ の膜を形成した。得られた膜を空气中で 90 の条件に 240 時間曝し、信頼性試験を実施した。試験前後の膜の膜厚を、干渉膜厚計を用い測長した。下記式から膜厚変化率を算出し、膜厚変化率が 5% を超える場合は“×”、 5% 以下の場合は“ ”として評価した。評価結果を表1に示す。

$$[1 - (\text{試験後膜厚} / \text{試験前膜厚})] \times 100 (\%)$$

【0061】

[カラーレジスト残渣]

実施例1、実施例4及び比較例5乃至比較例8で調製した樹脂組成物をそれぞれ、シリコンウエハー上にスピコート用いて塗布し、ホットプレート上において 100 で1分間、i線ステッパーNSR-2205i12D (NA = 0.63) ((株)ニコン製)を用いて露光し、さらにホットプレート上において 100 で9分間ベークし、膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ のカラーフィルター下層膜を形成した。このカラーフィルター下層膜上に、顔料としてC.I. Pigment Red 254及びC.I. Pigment Red 177を含む、光ラジカル重合性顔料分散型赤色カラーレジスト液を塗布し、ホットプレート上において 100 で1分間ベークを行い、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の赤色カラーレジスト膜を形成した。次いで、i線ステッパーNSR-2205i12D (NA = 0.63) ((株)ニコン製)を用いて、前記赤色カラーレジスト膜を、マスクを介して露光し、 2.38 質量%のTMAH水溶液で 60 秒間現像し、超純水で 20 秒間リンス後、乾燥して、 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の矩形パターンを形成した。走査型電子顕微鏡S-9260 ((株)日立ハイテクノロジー製)を用いて、矩形パターン周囲のカラーフィルター下層膜上の赤色カラーレジストの残渣を観察した。比較例6を基準として比較した際の残渣レベルの評価結果を、表1に示す。前記カラーフィルター下層膜上に観察される赤色カラーレジスト残渣が、比較例6よりも“少ない”、“多い”、“同等”の3レベルで、残渣レベルを評価した。

【0062】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	耐溶剤性	最低透過率／％ (波長 400～ 800 nm)	信頼性	残渣レベル
実施例 1	○	98	○	少ない
実施例 2	○	98	○	—
実施例 3	○	98	○	—
実施例 4	○	98	○	少ない
比較例 1	×	98	—	—
比較例 2	○	98	×	—
比較例 3	○	98	×	—
比較例 4	○	98	×	—
比較例 5	○	98	○	多い
比較例 6	○	98	○	基準
比較例 7	○	98	—	同等
比較例 8	○	98	—	多い

【 0 0 6 3 】

表 1 の結果から、本発明の樹脂組成物から形成された膜は、高耐溶剤性かつ高透明性であった。また、本発明の樹脂組成物から形成された膜上では、カラーレジストの残渣が少なく、本発明の樹脂組成物から形成された膜はカラーレジストの残渣の発生を抑える効果に優れるものであった。一方、比較例 1 で調製した樹脂組成物から形成された膜については高透明性であったが、耐溶剤性が不十分だった。比較例 2 乃至比較例 4 で調製した樹脂組成物から形成された膜については高耐溶剤性かつ高透明性であったが、信頼性が不十分だった。比較例 5 及び比較例 6 で調製した樹脂組成物から形成された膜については高耐溶剤性、高透明性かつ高信頼性であったが、残渣レベルが基準又は基準よりも多かった。比較例 7 で調製した樹脂組成物から形成された膜については高耐溶剤性かつ高透明性であったが、残渣レベルが基準と同等だった。比較例 8 で調製した樹脂組成物から形成された膜については高溶解性かつ高透明性であったが、残渣レベルが基準よりも多かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 4 】

本発明の樹脂組成物は、CCD イメージセンサ、CMOS イメージセンサ、液晶ディスプレイ、有機 EL ディスプレイ等のデバイスにおける、カラーフィルター下層膜、カラーフィルター上層膜、フィラー分散レジスト下層膜等を形成する材料として好適である。また、本発明の樹脂組成物から形成されるカラーフィルター下層膜上にカラーレジストパターンを形成した場合、カラーレジストの残渣の発生を抑えることができ、カラーフィルターを備えたデバイスの品質及び歩留まりの向上に有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2015-232607(JP,A)
国際公開第2016/013344(WO,A1)
特開2005-275380(JP,A)
韓国公開特許第10-2015-0032418(KR,A)
国際公開第2018/033995(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/14
C08F 120/00 - 120/70
C08F 8/00 - 8/50
G02B 5/20
Caplus/REGISTRY(STN)