

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7445198号  
(P7445198)

(45)発行日 令和6年3月7日(2024.3.7)

(24)登録日 令和6年2月28日(2024.2.28)

(51)国際特許分類	F I
G 0 2 B 1/04 (2006.01)	G 0 2 B 1/04
G 0 2 B 3/00 (2006.01)	G 0 2 B 3/00 A
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039 6 0 1
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 0 1
C 0 8 F 220/10 (2006.01)	C 0 8 F 220/10

請求項の数 9 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-501826(P2021-501826)	(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2月4日(2020.2.4)	(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/JP2020/004145	(72)発明者	鈴木 朋哉 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	WO2020/175036	(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9月3日(2020.9.3)	審査官	小西 隆
審査請求日	令和4年12月19日(2022.12.19)		
(31)優先権主張番号	特願2019-32076(P2019-32076)		
(32)優先日	平成31年2月25日(2019.2.25)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マイクロレンズ用感光性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

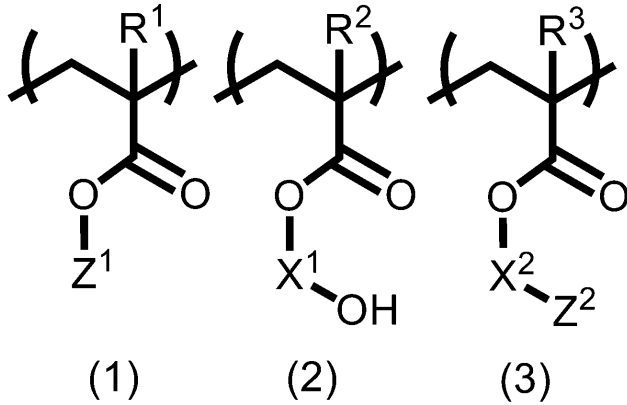
下記(A)成分、下記(B)成分及び下記(C)成分を含有し、該(A)成分100質量%に対し該(B)成分を少なくとも0.5質量%含有するマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

(A)：下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位及び下記式(3)で表される構造単位を有し、下記式(4a)で表される構造単位及び下記式(4b)で表される構造単位のうち少なくとも一方をさらに有し、前記式(1)で表される構造単位、前記式(2)で表される構造単位、前記式(3)で表される構造単位、前記式(4a)で表される構造単位及び前記式(4b)で表される構造単位の和100mol%に対し、前記式(1)で表される構造単位の含有率は12mol%乃至30mol%、前記式(2)で表される構造単位の含有率は5mol%乃至40mol%、前記式(3)で表される構造単位の含有率は5mol%乃至40mol%、前記式(4a)で表される構造単位の含有率は0mol%乃至60mol%、前記式(4b)で表される構造単位の含有率は0mol%乃至60mol%である(但し、前記式(4a)で表される構造単位の含有率及び前記式(4b)で表される構造単位の含有率がいずれも0mol%である場合を除く。)、重量平均分子量5000乃至25000の共重合体

(B)：光酸発生剤

(C)：溶剤

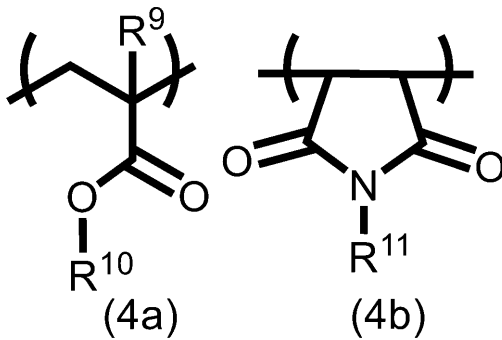
【化 1】



10

[ 式 ( 1 ) 乃至式 ( 3 ) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 $\text{X}^1$  及び  $\text{X}^2$  はそれぞれ独立に炭素原子数 2 乃至 4 のアルキレン基を表し、 $\text{Z}^1$  は酸解離性基を表し、 $\text{Z}^2$  はブロックイソシアネート基を表す。 ]

【化 2】



20

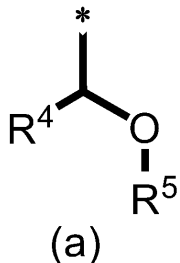
[ 式 ( 4 a ) 及び式 ( 4 b ) 中、 $\text{R}^9$  は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{10}$  は炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が 3 乃至 6 の場合、分岐構造又は環構造を有してもよく、 $\text{R}^{11}$  はシクロヘキシル基又はフェニル基を表す。 ]

30

【請求項 2】

前記酸解離性基は下記式 ( a ) で表される基である、請求項 1 に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

【化 3】



40

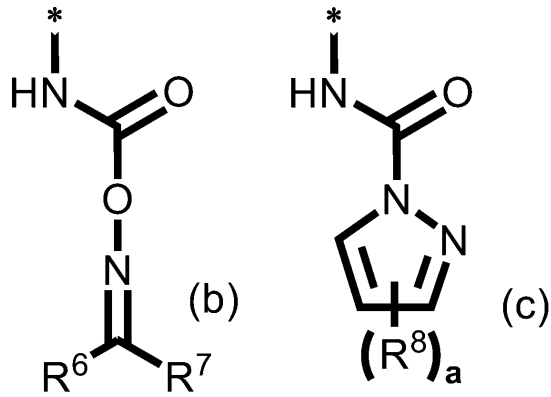
( 式中、\* は酸素原子との結合手を表し、 $\text{R}^4$  はメチル基を表し、 $\text{R}^5$  は炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が 3 乃至 6 の場合分岐構造を有してもよく、 $\text{R}^5$  は  $\text{R}^4$  と連結して環状エーテル構造を形成してもよい。 )

【請求項 3】

前記ブロックイソシアネート基は下記式 ( b ) 又は下記式 ( c ) で表される基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

50

【化 4】



10

【式 (b) 及び式 (c) 中、\* は前記 X<sup>2</sup> で表されるアルキレン基との結合手を表し、R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、R<sup>8</sup> はメチル基を表し、a は 0 乃至 3 の整数を表す。】

【請求項 4】

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 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

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 - ナフタル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マイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、該感光性樹脂組成物をプリベークして樹脂膜を形成する工程、マスクを通して前記樹脂膜を露光する露光工程、前記露光工程後の樹脂膜をベークするベーク工程、前記ベーク工程後の樹脂膜を、アルカリ性現像液を用いて現像する現像工程、前記現像工程後得られたパターンをリフローさせるリフロー工程、及び前記リフロー工程後のパターンを硬化させてレンズパターンを形成する工程を有する、マイクロレンズの作製方法。

30

【請求項 7】

前記リフロー工程は、前記現像工程後得られたパターンを 120 乃至 200 の温度で加熱する工程である、請求項 6 に記載のマイクロレンズの作製方法。

【請求項 8】

前記共重合体において、前記式 (1) で表される構造単位の含有率は 1.7 mol % 乃至 2.5 mol % である、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記共重合体は前記式 (4a) で表される構造単位及び前記式 (4b) で表される構造単位を有し、該式 (4a) で表される構造単位の含有率及び該式 (4b) で表される構造単位の含有率のいずれかが 0 mol % である場合をさらに除くものである、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のアルカリ可溶性ポリマー、光酸発生剤、及び溶剤を含有する、マイクロレンズ形成用の感光性樹脂組成物に関する。特にリフロー法により作製されるマイクロレンズ用の感光性樹脂組成物に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

固体撮像素子として、CCD/CMOSイメージセンサが知られている。近年、新たなイメージセンサとして、三次元(3D)カメラに使用されるTOF(Time of Flight)方式の距離画像センサが開発されている。TOF方式とは、光源から発生した光が、測定対象で反射し、センサで受光するまでの飛行時間を検出することで、測定対象までの距離を測定する方式である。このTOF方式を採用したイメージセンサは、画素ごとに距離情報を検出することで、高精度な三次元距離画像を取得できる。

## 【0003】

従来より、CCD/CMOSイメージセンサには、集光効率を向上させるためにマイクロレンズが設けられている。前記マイクロレンズの作製方法の1つとして、リフロー法が知られている(例えば、特許文献1を参照)。すなわち、感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、フォトリソグラフィー法により断面形状が矩形状のパターンを形成した後、該矩形状のパターンを熱処理により溶融し流動させて、表面張力によりレンズ形状を作製する方法である。

10

## 【0004】

一方、重合体、光酸発生剤、溶剤、及びチタンブラックを含む感光性樹脂組成物が知られている(特許文献2を参照)。特許文献2に記載の感光性樹脂組成物中の重合体は、酸基が酸分解性基で保護された基を有する第1の構成単位及び架橋性基を有する第2の構成単位を有する重合体、並びに第1の構成単位を有する重合体及び第2の構成単位を有する重合体のうち、少なくとも一方を満たす。しかし、上記感光性樹脂組成物が、マイクロレンズ形成用であること、特にリフロー法により作製されるマイクロレンズ形成用であることは、特許文献2に記載も示唆もない。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【文献】特開2006-337956号公報

【文献】国際公開第2015/125870号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0006】

前記TOF方式の距離画像センサ、及び有機ELディスプレイ等の電子表示デバイスに、マイクロレンズを搭載することで、センサへの集光効率向上及びディスプレイの輝度向上が期待される。

## 【0007】

マイクロレンズ形成用感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィー法により所望の形状のパターンを形成できることが要求される。そして、所望の形状のパターンを形成するために、アルカリ性現像液を用いて現像した後、残渣の発生が抑制されることが要求される。さらに、リフロー法によりマイクロレンズを作製するためには、前記パターンがリフロー可能であることが必要である。また、作製されたマイクロレンズ上に、平坦化膜等の被覆膜を塗布法により形成する際、使用する膜形成用組成物は通常溶剤を含むため、作製されたマイクロレンズが耐溶剤性を具備することが要求される。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、前記の課題を全て解決するものである。すなわち本発明は、下記(A)成分、下記(B)成分及び下記(C)成分を含有し、該(A)成分100質量%に対し該(B)成分を少なくとも0.5質量%含有するマイクロレンズ用感光性樹脂組成物である。

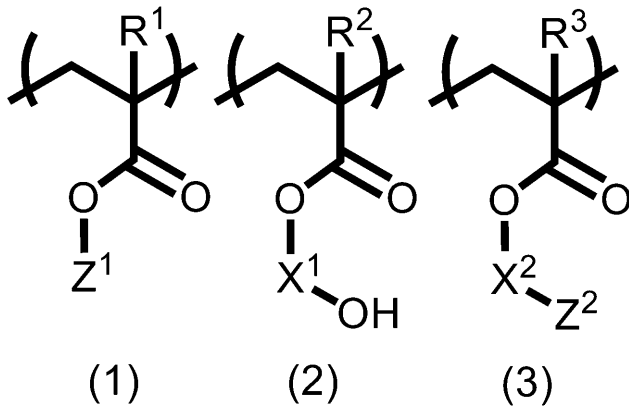
(A): 下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位及び下記式(3)で表される構造単位を有する、重量平均分子量5000乃至25000の共重合体

(B): 光酸発生剤

50

(C) : 溶剤

【化1】



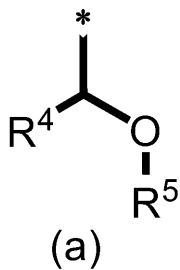
10

〔式(1)乃至式(3)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ はそれぞれ独立に炭素原子数2乃至4のアルキレン基を表し、 $\text{Z}^1$ は酸解離性基を表し、 $\text{Z}^2$ はブロックイソシアネート基を表す。〕

【0009】

前記酸解離性基は、例えば下記式(a)で表される基である。

【化2】



20

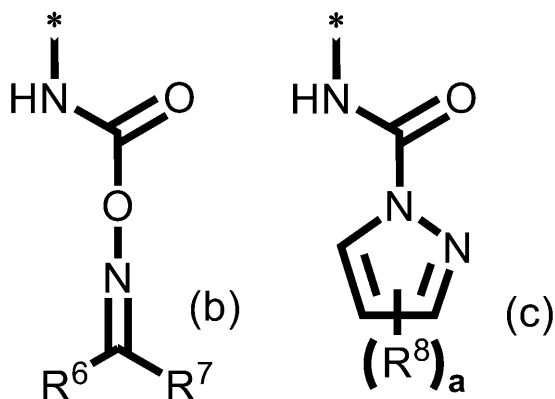
(式中、\*は酸素原子との結合手を表し、 $\text{R}^4$ はメチル基を表し、 $\text{R}^5$ は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が3乃至6の場合分岐構造を有してもよく、 $\text{R}^5$ は $\text{R}^4$ と連結して環状エーテル構造を形成してもよい。)

30

【0010】

前記ブロックイソシアネート基は、例えば下記式(b)又は下記式(c)で表される基である。

【化3】



40

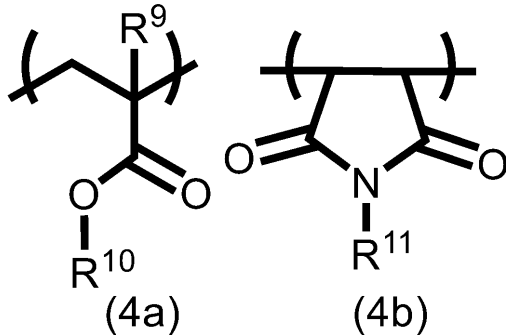
〔式(b)及び式(c)中、\*は前記 $\text{X}^2$ で表されるアルキレン基との結合手を表し、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $\text{R}^8$ はメチル基を表し、 $a$ は0乃至3の整数を表す。〕

50

## 【 0 0 1 1 】

前記共重合体は、下記式(4a)で表される構造単位及び下記式(4b)で表される構造単位のうち少なくとも一方をさらに有してもよい。

## 【化4】



10

[式(4a)及び式(4b)中、 $R^9$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^{10}$ は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が3乃至6の場合、分岐構造又は環構造を有してもよく、 $R^{11}$ はシクロヘキシル基又はフェニル基を表す。]

## 【 0 0 1 2 】

前記光酸発生剤は、例えば、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、又はN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミドもしくはその誘導体である。

20

## 【 0 0 1 3 】

本発明の他の態様は、前記マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、該感光性樹脂組成物をプリベークして樹脂膜を形成する工程、マスクを通して前記樹脂膜を露光する露光工程、前記露光工程後の樹脂膜をベークするベーク工程、前記ベーク後の樹脂膜を、アルカリ性現像液を用いて現像する現像工程、前記現像工程後得られたパターンをリフローさせるリフロー工程、及び前記リフロー工程後のパターンを硬化させてレンズパターンを形成する工程を有する、マイクロレンズの作製方法である。

## 【 0 0 1 4 】

前記リフロー工程は、前記現像後得られたパターンを例えば120乃至200の温度で加熱する工程である。

30

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 5 】

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィー法により断面形状が矩形状のパターンを形成できると共に、現像後にパターンが形成されていない露光部において残渣が発生することなく、形成されたパターンの裾部においても残渣が発生しないようにできる。さらに、前記パターンはリフロー可能であり、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物を用いて、耐溶剤性を具備する、厚膜(最大高さ10 $\mu$ m乃至20 $\mu$ m)のマイクロレンズを作製することができる。

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を含有し、該(A)成分100質量%に対し該(B)成分を少なくとも0.5質量%含有するマイクロレンズ用感光性樹脂組成物である。本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物である。以下、本発明の各成分の詳細を説明する。本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から溶剤を除いた固形分は、通常1質量%乃至50質量%である。本明細書において、溶剤を除く本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の成分を、固形分と定義する。

## 【 0 0 1 7 】

<(A)成分>

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物における(A)成分は、前記式(1)で表さ

50

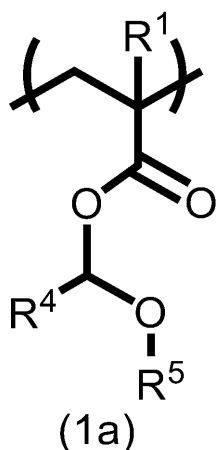
れる構造単位、前記式(2)で表される構造単位及び前記式(3)で表される構造単位を有する、重量平均分子量5000乃至25000の共重合体である。該共重合体は、3種のモノマーから得られるターポリマー(三元共重合体)に限定されず、4種のモノマーから得られる共重合体、又は5種のモノマーから得られる共重合体であってもよい。前記共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準試料としてポリスチレンを用いて得られる値である。

【0018】

前記式(1)で表される構造単位は、例えば下記式(1a)で表される。該式(1)で表される構造単位は、酸解離性基を有する構造単位であれば下記式(1a)で表される構造単位に限定されない。ここで、酸解離性基とは、酸により解離してアルカリ可溶性基となる基である。本発明において、前記酸は、露光により(B)成分の光酸発生剤から発生する酸であり、前記アルカリ可溶性基はカルボキシ基である。

10

【化5】



20

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>4</sup>はメチル基を表し、R<sup>5</sup>は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が3乃至6の場合分岐構造を有してもよく、R<sup>5</sup>はR<sup>4</sup>と連結して環状エーテル構造を形成してもよい。)

【0019】

30

前記式(1)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、1-メトキシエチル(メタ)アクリレート、1-エトキシエチル(メタ)アクリレート、1-プロポキシエチル(メタ)アクリレート、1-イソプロポキシエチル(メタ)アクリレート、1-n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-tert-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-n-ヘキシルオキシエチル(メタ)アクリレート、1-シクロヘキシルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。本明細書において、(メタ)アクリレートはメタクリレート及びアクリレートを意味する。

【0020】

40

前記式(2)で表される構造単位は、架橋性基としてヒドロキシ基を有する構造単位である。該式(2)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

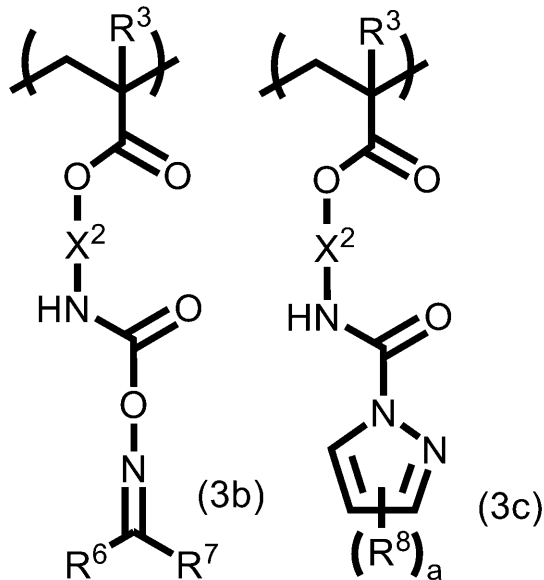
【0021】

前記式(3)で表される構造単位は、例えば下記式(3b)又は下記式(3c)で表される。該式(3)で表される構造単位は、ブロックイソシアネート基を有する構造単位であれば下記式(3b)又は下記式(3c)で表される構造単位に限定されない。ここで、ブロックイソシアネート基とは、イソシアネート基(-NCO)が熱脱離可能な保護基によ

50

りブロックされた基、すなわち、イソシアネート基にブロック剤を反応させた基である。

【化 6】



〔式(3b)及び式(3c)中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表し、 $X^2$ は炭素原子数2乃至4のアルキレン基を表し、 $R^6$ 及び $R^7$ はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $R^8$ はメチル基を表し、 $a$ は0乃至3の整数を表す。〕

【0022】

前記式(3)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート等のイソシアネート含有(メタ)アクリレートに、メチルエチルケトンオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、3,5-ジメチルピラゾール、マロン酸ジエチル等のブロック剤を付加した化合物が挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0023】

前記(A)成分の共重合体は、前記式(4a)で表される構造単位及び前記式(4b)で表される構造単位のうち少なくとも一方をさらに有してもよい。該式(4a)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $tert$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ペンチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。前記式(4b)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミドが挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0024】

前記(A)成分の共重合体において、前記式(1)で表される構造単位、前記式(2)で表される構造単位、前記式(3)で表される構造単位、前記式(4a)で表される構造単位及び前記式(4b)で表される構造単位の和100mol%に対し、前記式(1)で表される構造単位の含有率は例えば12mol%乃至30mol%であり、好ましくは17mol%乃至25mol%、前記式(2)で表される構造単位の含有率は例えば5mol%乃至40mol%であり、好ましくは10mol%乃至30mol%、前記式(3)で表される構造単位の含有率は例えば5mol%乃至40mol%であり、好ましくは10mol%乃至30mol%、前記式(4a)で表される構造単位の含有率は例えば0mol%乃至60mol%、前記式(4b)で表される構造単位の含有率は例えば0mol%乃至60mol%である。

10

20

30

40

50

## 【0025】

前記式(1)で表される構造単位の含有率が下限値よりも小さい場合、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、現像液に対する露光部の溶解性が不足し、所望の形状のパターンが得られない虞がある。前記式(1)で表される構造単位の含有率が上限値よりも大きい場合、作製されたマイクロレンズの耐溶剤性が得られない虞がある。前記式(2)で表される構造単位及び前記式(3)で表される構造単位の含有率が下限値よりも小さい場合、作製されたマイクロレンズの耐溶剤性が得られない虞がある。前記式(2)で表される構造単位及び前記式(3)で表される構造単位の含有率が上限値よりも多い場合、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、現像液に対する露光部の溶解性が不足し、所望の形状のパターンが得られない虞がある。前記(A)成分の共重合体は、前記式(2)で表される構造単位及び前記式(3)で表される構造単位を有することにより、ベークにより架橋反応が進行する。そのため、前記式(2)で表される構造単位及び前記式(3)で表される構造単位の含有率は、等モルであることが好ましい。前記式(4a)で表される構造単位及び前記式(4b)で表される構造単位は、その含有率により前記共重合体のガラス転移点(T<sub>g</sub>)を調整することができるため、パターンのリフロー性を容易に制御することができる。

10

## 【0026】

前記(A)成分の共重合体を得る方法は特に限定されない。一般的には、前記式(1)で表される構造単位を形成するモノマー、前記式(2)で表される構造単位を形成するモノマー及び前記式(3)で表される構造単位を形成するモノマー、並びに、任意で前記式(4a)で表される構造単位形成するモノマー及び前記式(4b)で表される構造単位を形成するモノマーのうち少なくとも一方を、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共重合体は、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、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物に用いることができる。

20

## 【0027】

## &lt;(B)成分&gt;

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物における(B)成分は、光酸発生剤である。該光酸発生剤は、露光により酸が発生する化合物であれば特に限定されない。該化合物の具体例として、オニウム塩化合物、スルホニイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物が挙げられる。

30

## 【0028】

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(365nm)を用いた露光により酸が発生する化合物として

40

50

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。

【 0 0 2 9 】

前記スルホン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。該スルホン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。

10

【 0 0 3 0 】

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、ビス ( シクロヘキシルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( フェニルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( p - トルエンスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( 2 , 4 - ジメチルベンゼンスルホニル ) ジアゾメタン、及びメチルスルホニル - p - トルエンスルホニルジアゾメタンが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

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 ) S P - 0 5 6、同 S P - 0 6 6、同 S P - 1 4 0、同 S P - 1 4 1、同 S P - 0 8 2、同 S P - 6 0 1、同 S P - 6 0 6、同 S P - 7 0 1、同 S P - 1 5 0、同 S P - 1 7 0、同 S P - 1 7 1 ( 以上、( 株 ) A D E K A 製 )、C P I ( 登録商標 ) - 1 1 0 P、同 - 1 1 0 B、同 - 3 1 0 B、同 - 2 1 0 S、同 - 1 0 0 P、同 - 1 0 1 A、同 - 2 0 0 K ( 以上、サンアプロ ( 株 ) 製 )、D P I - 1 0 5、D P I - 1 0 6、D P I - 1 0 9、D P I - 2 0 1、B I - 1 0 5、M P I - 1 0 5、M P I - 1 0 6、M P I - 1 0 9、B B I - 1 0 2、B B I - 1 0 3、B B I - 1 0 5、B B I - 1 0 6、B B I - 1 0 9、B B I - 1 1 0、B B I - 2 0 0、B B I - 2 0 1、B B I - 3 0 0、B B I - 3 0 1、T P S - 1 0 2、T P S - 1 0 3、T P S - 1 0 5、T P S - 1 0 6、T P S - 1 0 9、T P S - 2 0 0、T P S - 3 0 0、T P S - 1 0 0 0、H D S - 1 0 9、M D S - 1 0 3、M D S - 1 0 5、M D S - 2 0 5、M D S - 2 0 9、B D S - 1 0 9、M N P S - 1 0 9、D T S - 1 0 2、D T S - 1 0 3、D T S - 1 0 5、D T S - 2 0 0、N D S - 1 0 3、N D S - 1 0 5、N D S - 1 5 5、N D S - 1 6 5、S I - 1 0 5、N D I - 1 0 5、N D I - 1 0 9、N A I - 1 0 5、N A I - 1 0 9 ( 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 種単独で使用しても、或いは 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

30

【 0 0 3 2 】

前記 ( B ) 成分の光酸発生剤は、前記 ( A ) 成分 1 0 0 質量 % に対し少なくとも 0 . 5 質量 % 含有する。該光酸発生剤の含有量が 0 . 5 質量 % より少ないと、前記 ( A ) 成分の酸解離性基が解離せず、アルカリ可溶性基が発現しない。そのため、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、露光部の現像液に対する溶解性が不足し、所望の形状のパターンが得られない虞がある。前記光酸発生剤の含有量の上限は、露光により発生する酸の強さによって変化する。例えば、露光により光酸発生剤から発生する酸が強酸であるほど、該光酸発生剤の含有量の上限を小さくすることができる。該光酸発生剤として前記アデカアークルズ ( 登録商標 ) S P - 6 0 6 を採用する場合、その含有量の上限は、前記 ( A ) 成分 1 0 0 質量 % に対し、例えば 5 質量 % である。該光酸発生剤の含有量が多すぎると、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、現像後の露光部に該光酸発生剤が残渣として残りやすい。

40

【 0 0 3 3 】

< ( C ) 成分 >

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物における ( C ) 成分は、溶剤である。前記 ( A ) 成分、前記 ( B ) 成分、及び後述するその他成分を溶解する溶剤であれば、特に限定

50

されない。該溶剤の具体例として、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、ピルビン酸メチル、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、 $\epsilon$ -ブチロラクトンが挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせで使用してもよい。

#### 【0034】

##### <界面活性剤>

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、基板に対する塗布性を向上させる目的で、界面活性剤を含有してもよい。該界面活性剤の具体例として、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シルエーテル、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、スリーエムジャパン（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等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、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

#### 【0035】

前記界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物が該界面活性剤を含有する場合、その含有量は、該組成物の固形分中の含有量に基づいて、3質量%以下であり、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下である。

#### 【0036】

##### <その他添加剤>

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、硬化助剤、紫外線吸収剤、増感剤、可塑剤、酸化防止剤、密着助剤、又は多価フェノール、多価カルボン酸等の溶解促進剤をその他添加剤として含むことができる。なお、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、前記(A)成分の共重合体が

自己架橋性であるため、架橋剤を必要としない。

【0037】

<マイクロレンズ用感光性組成物調製方法>

本発明のマイクロレンズ用感光性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(A)成分の共重合体の溶液及び前記(B)成分の光酸発生剤を、前記(C)成分の溶剤に所定の割合で混合し、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、任意で、前記界面活性剤及び前記その他添加剤を更に添加して混合する方法が挙げられる。

【0038】

<マイクロレンズの作製>

基板〔例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されていてもよいシリコン等の半導体基板、カラーフィルター、平坦化膜等の有機膜で被覆されていてもよいシリコン等の半導体基板、窒化ガリウム(GaN)、砒化ガリウム(GaAs)、リン化ガリウム(GaP)、リン化インジウム(InP)等の化合物半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板(無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む)、ITO膜が形成されたガラス基板〕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マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を塗布し、その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてプリベークすることにより、樹脂膜を形成する。前記プリベーク条件としては、ベーク温度80乃至150、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択され、好ましくは、ベーク温度80乃至120、ベーク時間0.5分乃至5分間である。

【0039】

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される樹脂膜の膜厚としては、0.005µm乃至30µmであり、好ましくは0.01µm乃至20µmである。

【0040】

次に、得られた前記樹脂膜に対し、所望の形状のパターンを形成するためのマスク(レチクル)を通して露光する。露光には、g線、i線、KrFエキシマレーザー等の近紫外線又は可視光線を使用することができる。さらに、露光後の樹脂膜に対しベーク(Post Exposure Bake)を行う。露光後のベーク条件としては、ベーク温度80乃至120、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択される。

【0041】

その後、前記樹脂膜を、アルカリ性現像液を用いて現像する。その結果、前記基板上に所望の形状のパターンが形成される。該アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤を加えることもできる。

【0042】

前記現像の条件としては、現像温度5乃至50、現像時間10秒乃至300秒から適宜選択される。前記樹脂膜は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、室温で容易に現像を行うことができる。現像後、リンス液として例えば超純水を用いて、適宜リンスを行う。

【0043】

さらに、形成された前記パターンを1回目のポストベークによりリフローさせる。前記1回目のポストベーク条件としては、ベーク温度120乃至200、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択される。その後、g線、i線、KrFエキシマレーザー等の近紫外線又は可視光線を用い、リフロー後の前記パターンを全面露光してもよい。さらに、全面露光の後に、前記パターンに対して再び露光後ベークを行ってもよい。この露光後ベーク条件として例えば、ベーク温度120乃至200、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択される。最後に、前記リフロー後のパターンを2回目のポストベーク

10

20

30

40

50

により硬化させてレンズパターンを形成する。前記 2 回目のポストベーク条件としては、ベーク温度 150 乃至 250、ベーク時間 0.3 分乃至 60 分間から適宜選択される。

【実施例】

【0044】

以下、合成例及び実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0045】

[重量平均分子量の測定]

装置：日本分光（株）製GPCシステム

カラム：Shodex〔登録商標〕GPC KF-804L及びGPC KF-803L

10

カラムオープン：40

流量：1ml/分

溶離液：テトラヒドロフラン

標準試料：ポリスチレン

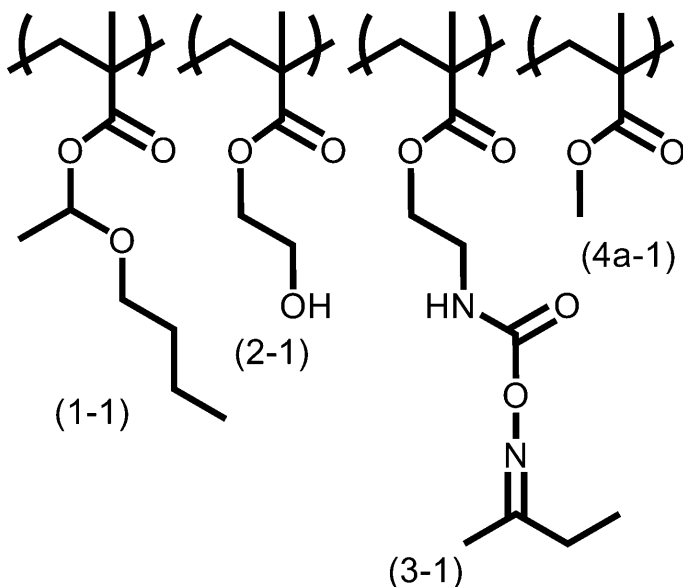
【0046】

[合成例1]

1-ブトキシエチルメタクリレート7.0g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.9g、2-[0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルメタクリレート〔カレンズMOI-BM（登録商標）（昭和電工（株）製）〕9.1g、メチルメタクリレート7.5g、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.4gをプロピレングリコールモノメチルエーテル89.8g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79.8gを70に保持したフラスコ中に3時間かけて滴下した。滴下終了後、18時間反応させた。反応溶液を冷却後、多量のヘキサン溶液に投入してポリマーを再沈殿し、加熱乾燥して、下記式(1-1)で表される構造単位、下記式(2-1)で表される構造単位、下記式(3-1)で表される構造単位及び下記式(4a-1)で表される構造単位を有する共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量Mwは16,000（ポリスチレン換算）であった。

20

【化7】



30

40

【0047】

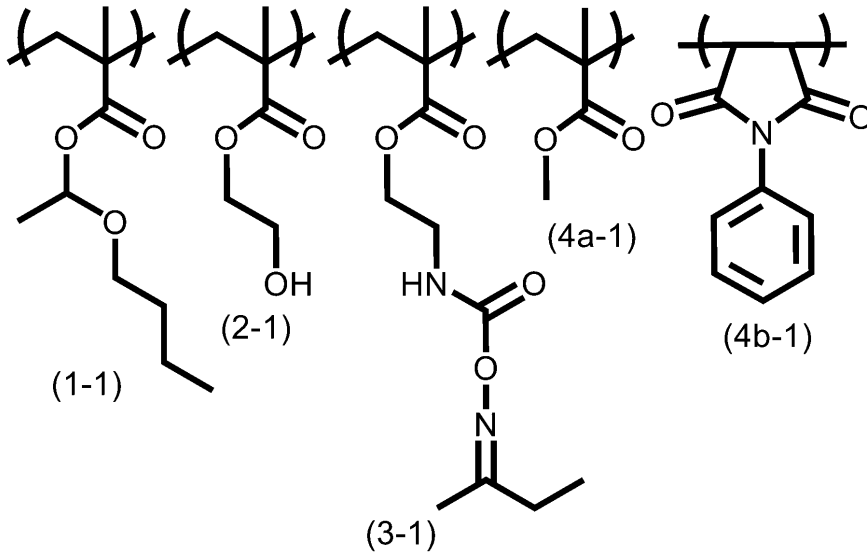
[合成例2]

1-ブトキシエチルメタクリレート9.0g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.1g、2-[0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルメタクリレート〔カレンズMOI-BM（登録商標）（昭和電工（株）製）〕5.9g、メチルメタクリレート12.1g、N-フェニルマレイミド4.2g、及び2,2'-アゾビスイソブ

50

チロニトリル 1.7 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 36.0 g 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 18.0 g を 70 に保持したフラスコ中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、18 時間反応させることにより、下記式 (1-1) で表される構造単位、下記式 (2-1) で表される構造単位、下記式 (3-1) で表される構造単位、下記式 (4a-1) で表される構造単位及び下記式 (4b-1) で表される構造単位を有する共重合体の溶液 (固形分濃度 40 質量%) を得た。得られた共重合体の重量平均分子量 Mw は 22,000 (ポリスチレン換算) であった。

【化 8】



10

20

【0048】

[合成例 3]

1 - ブトキシエチルメタクリレート 8.5 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 3.0 g、2 - [0 - (1' - メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルメタクリレート [カレンズ MOI - BM (登録商標) (昭和電気 (株) 製)] 5.5 g、メチルメタクリレート 9.1 g、N - フェニルマレイミド 7.9 g、及び 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 1.7 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 35.7 g 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 17.9 g を 70 に保持したフラスコ中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、18 時間反応させることにより、前記式 (1-1) で表される構造単位、前記式 (2-1) で表される構造単位、前記式 (3-1) で表される構造単位、前記式 (4a-1) で表される構造単位及び前記式 (4b-1) で表される構造単位を有する共重合体の溶液 (固形分濃度 40 質量%) を得た。得られた共重合体の重量平均分子量 Mw は 19,000 (ポリスチレン換算) であった。

30

【0049】

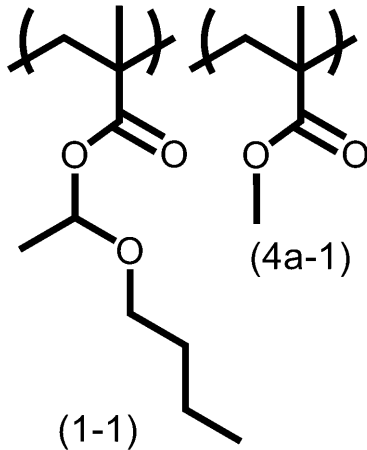
[合成例 4]

1 - ブトキシエチルメタクリレート 9.5 g、メチルメタクリレート 20.4 g、及び 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 31.4 g 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 26.9 g を 70 に保持したフラスコ中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、18 時間反応させることにより、下記式 (1-1) で表される構造単位及び下記式 (4a-1) で表される構造単位を有する共重合体の溶液 (固形分濃度 35 質量%) を得た。得られた共重合体の重量平均分子量 Mw は 16,000 (ポリスチレン換算) であった。

40

50

## 【化 9】



10

## 【 0 0 5 0 】

## [ 合成例 5 ]

1 - ブトキシエチルメタクリレート 5 . 1 g、メチルメタクリレート 2 4 . 7 g、及び 2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル 1 . 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 3 1 . 3 g 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 2 6 . 8 g を 7 0 ℃ に保持したフラスコ中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 8 時間反応させることにより、前記式 ( 1 - 1 ) で表される構造単位及び前記式 ( 4 a - 1 ) で表される構造単位を有する共重合体の溶液 ( 固形分濃度 3 5 質量 % ) を得た。得られた共重合体の重量平均分子量 M w は 2 0 , 0 0 0 ( ポリスチレン換算 ) であった。

20

## 【 0 0 5 1 】

## [ 合成例 6 ]

1 - ブトキシエチルメタクリレート 8 . 4 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 5 . 9 g、2 - [ 0 - ( 1 ' - メチルプロピリデンアミノ ) カルボキシアミノ ] エチルメタクリレート [ カレンズ M O I - B M ( 登録商標 ) ( 昭和電工 ( 株 ) 製 ) ] 1 0 . 9 g、メチルメタクリレート 9 . 0 g、及び 2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル 1 . 7 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 3 5 . 9 g 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 1 8 . 0 g を 7 0 ℃ に保持したフラスコ中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 8 時間反応させることにより、前記式 ( 1 - 1 ) で表される構造単位、前記式 ( 2 - 1 ) で表される構造単位、前記式 ( 3 - 1 ) で表される構造単位及び前記式 ( 4 a - 1 ) で表される構造単位を有する共重合体の溶液 ( 固形分濃度 4 0 質量 % ) を得た。得られた共重合体の重量平均分子量 M w は 2 8 , 0 0 0 ( ポリスチレン換算 ) であった。

30

## 【 0 0 5 2 】

## [ 実施例 1 ]

合成例 1 で得られた ( A ) 成分である共重合体 1 6 . 6 g、( B ) 成分である光酸発生剤として S P - 6 0 6 ( ( 株 ) A D E K A 製 ) 0 . 8 3 g、及び界面活性剤として D F X - 1 8 ( ネオス ( 株 ) 製 ) 0 . 0 0 5 2 g を、( C ) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 9 . 1 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 . 2 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例、及び後述する実施例 2 乃至 4、8 及び 9 で使用した光酸発生剤は、N - ( トリフルオロメタンスルホニルオキシ ) - 1 , 8 - ナフタルイミドの誘導体に該当する。

40

## 【 0 0 5 3 】

## [ 実施例 2 ]

合成例 1 で得られた ( A ) 成分である共重合体 1 8 . 6 g、( B ) 成分である光酸発生剤として S P - 6 0 6 ( ( 株 ) A D E K A 製 ) 0 . 3 7 g、及び界面活性剤として D F X -

50

18 (ネオス(株)製) 0.0057 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 µmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

【0054】

[実施例3]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体 18.8 g、(B)成分である光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製) 0.19 g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製) 0.0057 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 µmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

10

【0055】

[実施例4]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体 18.9 g、(B)成分である光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製) 0.095 g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製) 0.0057 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 µmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

20

【0056】

[実施例5]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体 18.1 g、(B)成分である光酸発生剤としてCPI-110B(サンアプロ(株)製) 0.91 g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製) 0.0057 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 µmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例で使用した光酸発生剤は、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に該当する。

30

【0057】

[実施例6]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体 18.1 g、(B)成分である光酸発生剤としてCPI-110P(サンアプロ(株)製) 0.91 g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製) 0.0057 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 µmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例で使用した光酸発生剤は、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に該当する。

40

【0058】

[実施例7]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体 18.1 g、(B)成分である光酸発生剤としてCPI-210S(サンアプロ(株)製) 0.91 g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製) 0.0057 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 µmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例で使用した光酸発生剤は、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に該当する。

50

## 【 0 0 5 9 】

## [ 実施例 8 ]

合成例 2 で得られた ( A ) 成分である共重合体の溶液 ( 固形分濃度 4 0 質量 % ) 4 4 . 0 g、( B ) 成分である光酸発生剤として S P - 6 0 6 ( ( 株 ) A D E K A 製 ) 0 . 8 8 g、及び界面活性剤として D F X - 1 8 ( ネオス ( 株 ) 製 ) 0 . 0 0 5 5 g を、( C ) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 1 . 9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 . 1 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

## 【 0 0 6 0 】

## [ 実施例 9 ]

合成例 3 で得られた ( A ) 成分である共重合体の溶液 ( 固形分濃度 4 0 質量 % ) 4 4 . 0 g、( B ) 成分である光酸発生剤として S P - 6 0 6 ( ( 株 ) A D E K A 製 ) 0 . 8 8 g、及び界面活性剤として D F X - 1 8 ( ネオス ( 株 ) 製 ) 0 . 0 0 5 5 g を、( C ) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 1 . 9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 . 1 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

## 【 0 0 6 1 】

## [ 比較例 1 ]

合成例 4 で得られた共重合体の溶液 ( 固形分濃度 3 5 質量 % ) 4 3 . 5 g、( B ) 成分である光酸発生剤として S P - 6 0 6 ( ( 株 ) A D E K A 製 ) 0 . 7 6 g、及び界面活性剤として D F X - 1 8 ( ネオス ( 株 ) 製 ) 0 . 0 0 4 8 g を、( C ) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 . 3 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 . 4 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例で用いた共重合体は、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の ( A ) 成分に該当しない。

## 【 0 0 6 2 】

## [ 比較例 2 ]

合成例 5 で得られた共重合体の溶液 ( 固形分濃度 3 5 質量 % ) 4 3 . 5 g、( B ) 成分である光酸発生剤として S P - 6 0 6 ( ( 株 ) A D E K A 製 ) 0 . 7 6 g、及び界面活性剤として D F X - 1 8 ( ネオス ( 株 ) 製 ) 0 . 0 0 4 8 g を、( C ) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 . 3 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 . 4 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例で用いた共重合体は、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の ( A ) 成分に該当しない。

## 【 0 0 6 3 】

## [ 比較例 3 ]

合成例 6 で得られた共重合体の溶液 ( 固形分濃度 3 5 質量 % ) 4 3 . 5 g、( B ) 成分である光酸発生剤として S P - 6 0 6 ( ( 株 ) A D E K A 製 ) 0 . 7 6 g、及び界面活性剤として D F X - 1 8 ( ネオス ( 株 ) 製 ) 0 . 0 0 4 8 g を、( C ) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 2 . 3 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3 . 4 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例で用いた共重合体は、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の ( A ) 成分に該当しない。

## 【 0 0 6 4 】

## [ 比較例 4 ]

10

20

30

40

50

合成例 1 で得られた ( A ) 成分である共重合体 19.0 g、( B ) 成分である光酸発生剤として SP-606 ( (株) ADEKA 製 ) 0.019 g、及び界面活性剤として DF X-18 (ネオス (株) 製) 0.0057 g を、( C ) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の ( B ) 成分の含有量は、( A ) 成分 100 質量% に対し 0.5 質量% より少ない。

【0065】

[パターン矩形性評価]

実施例 1 乃至実施例 9 及び比較例 1 乃至比較例 4 で調製したマイクロレンズ用感光性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を用いて塗布し、ホットプレート上に配置し 100 °C で 90 秒間プリベークすることにより、膜厚 10 μm の樹脂膜を形成した。前記プリベークは、大気中で実施した。次いで、i 線ステッパー NSR-2205i12D (NA = 0.63) ( (株) ニコン製 ) により、バイナリーマスクを介して前記樹脂膜を露光し、次いでホットプレート上に配置し 100 °C で 90 秒間露光後加熱 ( Post Exposure Bake ) を行った。その後、前記樹脂膜を、2.38 質量% 濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム ( TMAH ) 水溶液を用い 50 秒間現像し、超純水で 20 秒間リンスし、乾燥した。その結果、パターンが前記シリコンウエハー上に形成された。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 S-4800 ( (株) 日立ハイテクノロジー製 ) を用いて観察した。前記パターンの断面形状が矩形でない場合は “ x ”、前記パターンの断面形状が 10 μm × 10 μm の矩形である場合は “ ” として、パターンの矩形性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【0066】

[現像後残渣評価]

前記シリコンウエハー上に形成されたパターン周辺の露光部を観察することにより、現像後の残渣を評価した。前記パターンが形成されていない露光部に残渣が多く観察される場合は “ x ”、該パターンが形成されていない露光部に残渣は観察されないが該パターンの裾部に残渣が観察される場合は “ ”、該パターンが形成されていない露光部及び該パターンの裾部に全く残渣が観察されない場合は “ ” として、現像後残渣を評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0067】

[パターンリフロー性評価]

実施例 1 乃至実施例 9、比較例 1 及び比較例 3 で調製したマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から矩形パターンが形成されたシリコンウエハーを、ホットプレート上に配置し 140 °C で 5 分間ポストベークを行った。前記ポストベーク後、得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 S-4800 ( (株) 日立ハイテクノロジー製 ) を用いて観察した。パターンの断面形状が全く変化しない場合は “ x ”、パターンの断面形状が変化し半円形となる場合は “ ” として、パターンのリフロー性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0068】

[耐溶剤性評価]

実施例 1 乃至実施例 9、比較例 1 及び比較例 3 で調製したマイクロレンズ用感光性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を用いて塗布し、ホットプレート上において 100 °C で 90 秒間プリベークすることにより、膜厚 10 μm の樹脂膜を形成した。次いで、ホットプレート上において 100 °C で 90 秒間ベークした後、続けて 140 °C で 5 分間、さらに 220 °C で 5 分間ポストベークすることにより、前記シリコンウエハー上に硬化膜を形成した。前記プリベーク及びポストベークはいずれも、大気中で実施した。これらの硬化膜に対して、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、乳酸エチル、及び 2.38 質量% 濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム ( TMAH ) 水溶液それぞれに、23 °C の温度条件下、5 分

10

20

30

40

50

間浸漬する試験を行った。浸漬前後において前記硬化膜の膜厚変化を測定した。浸漬試験に使用した上記溶剤のうち1つでも、浸漬前の該硬化膜の膜厚に対して5%以上の膜厚増減があった場合は“×”、全ての溶剤について膜厚増減が5%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。

【0069】

【表1】

表1

	パターン矩形性	現像後残渣	パターンリフロー性	耐溶剤性
実施例1	○	△	○	○
実施例2	○	△	○	○
実施例3	○	△	○	○
実施例4	○	△	○	○
実施例5	○	△	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	△	○	○
実施例9	○	△	○	○
比較例1	○	○	○	×
比較例2	×	×	-	-
比較例3	○	△	×	○
比較例4	×	×	-	-

【0070】

表1に示すように、実施例1乃至実施例9で調製したマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される樹脂膜は、パターン矩形性、現像後残渣の程度及びパターンリフロー性の点で、優れた結果が得られ、該樹脂膜から形成される硬化膜は、優れた耐溶剤性を示した。一方、比較例2乃至比較例4で調製したマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される樹脂膜は、パターン矩形性、現像後残渣の程度及びパターンリフロー性のいずれかの点で良好な結果が得られず、比較例1のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される硬化膜は、耐溶剤性が低いことが確認され、本発明の優位性が示された。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2014/126088(WO,A1)  
国際公開第2018/021049(WO,A1)  
特開2009-075329(JP,A)  
国際公開第2007/086249(WO,A1)  
米国特許出願公開第2018/0284609(US,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
G02B 1/00 - 1/18  
3/00 3/14