



(21)申請案號：109131565

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C08F212/08 (2006.01)

C08F212/12 (2006.01)

C08F220/28 (2006.01)

C08F220/32 (2006.01)

C08L25/14 (2006.01)

C08L25/16 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

C08K5/12 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

G02B3/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/06 日本

2019-201726

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：安達勲 ADACHI, ISAO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2001-350010A

JP 2015-89916A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 33 頁

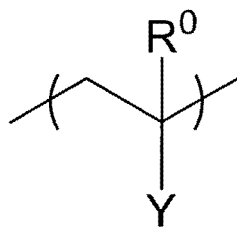
(54)名稱

非感光性樹脂組成物

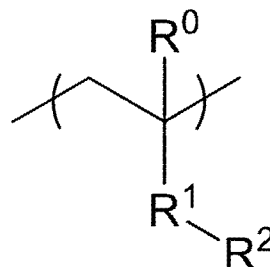
(57)摘要

本發明的課題為提供一種熱硬化性的非感光性樹脂組成物。

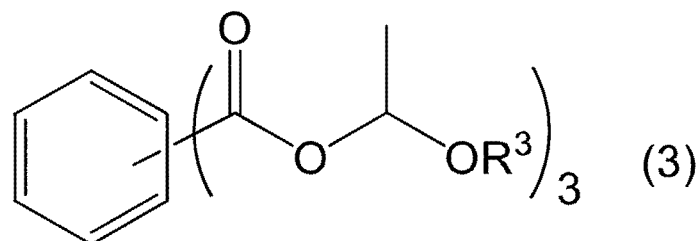
解決手段的本發明的非感光性樹脂組成物，含有：具有下述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物、下述式(3)所表示的化合物及溶劑，



(1)



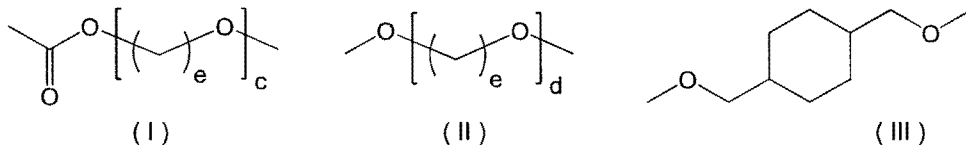
(2)



(3)

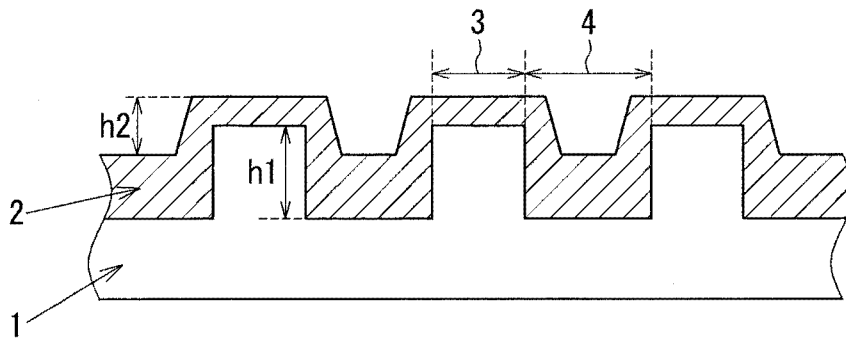
(式(1)、式(2)及式(3)中， $R^0$  分別獨立表示氫原子或甲基，Y 表示芳香族烴基，該芳香族烴基的氫原子的一部分或全部可被烷基、烷氧基、氟基或鹵素原子取代， $R^1$  表示下述式(I)、式(II)或式(III)

所表示的二價的有機基，當  $R^1$  為下述式(I)所表示的二價的有機基時，前述式(I)中的羰基與上述式(2)所表示的構造單位的主鏈鍵結， $R^2$  表示具有環氧基的有機基， $R^3$  表示烷基)



(式中， $c$  表示 0 至 3 的整數， $d$  表示 1 至 3 的整數， $e$  分別獨立表示 2 至 6 的整數)。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:高低差基板

2:硬化膜

3:線寬

4:線間間隔

$h1$ :高低差基板的高低差

$h2$ :硬化膜的膜厚差

【圖 1】



I858130

# 公告本

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

非感光性樹脂組成物

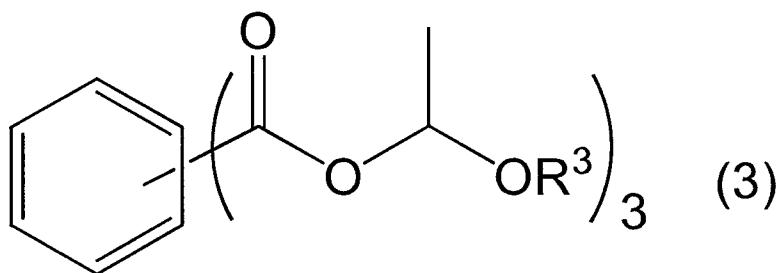
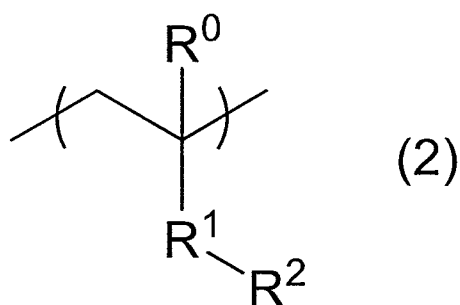
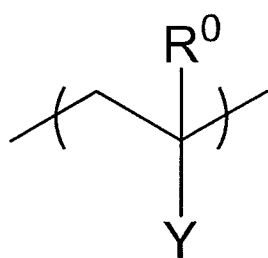
### 【英文發明名稱】

NON-PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

### 【中文】

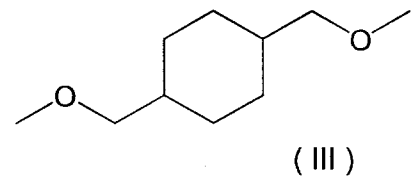
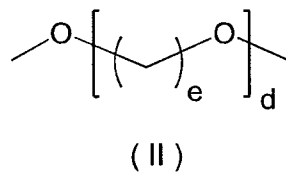
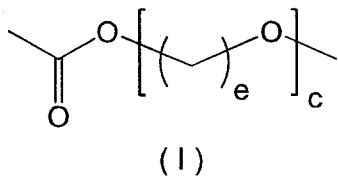
本發明的課題為提供一種熱硬化性的非感光性樹脂組成物。

解決手段的本發明的非感光性樹脂組成物，含有：具有下述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物、下述式(3)所表示的化合物及溶劑，



(式(1)、式(2)及式(3)中， $\text{R}^0$ 分別獨立表示氫原子或甲基， $\text{Y}$ 表示芳香族烴基，該芳香族烴基的氫原子的一部分

或全部可被烷基、烷氧基、氰基或鹵素原子取代， $R^1$ 表示下述式(I)、式(II)或式(III)所表示的二價的有機基，當 $R^1$ 為下述式(I)所表示的二價的有機基時，前述式(I)中的羰基與上述式(2)所表示的構造單位的主鏈鍵結， $R^2$ 表示具有環氧基的有機基， $R^3$ 表示烷基)



(式中， $c$ 表示0至3的整數， $d$ 表示1至3的整數， $e$ 分別獨立表示2至6的整數)。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1:高低差基板

2:硬化膜

3:線寬

4:線間間隔

h1:高低差基板的高低差

h2:硬化膜的膜厚差

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

非感光性樹脂組成物

## 【英文發明名稱】

NON-PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

## 【技術領域】

【0001】本發明為關於非感光性樹脂組成物，以及藉由該非感光性樹脂組成物所形成的硬化膜、保護膜、平坦化膜及微透鏡。本發明的非感光性樹脂組成物係不含有醌二疊氮化合物(quinonediazide compound)等的感光劑的組成物，本發明的非感光性樹脂組成物中所包含的共聚物藉由與具有被保護的羧基的化合物進行熱交聯，而形成硬化膜。

## 【先前技術】

【0002】液晶顯示器、CCD/CMOS影像感測器等的電子裝置，於其製造步驟中進行著下述的處理：曝露於酸或鹼溶液、溶劑等的藥液的處理、或曝露於濺鍍、乾式蝕刻、焊錫回焊等的高溫下的處理。為了防止因如此般的處理而造成的元件劣化或損傷，故在元件上形成對於如此般的處理具有耐性的硬化膜，來作為保護膜。對於如此般的保護膜，要求耐藥品性、高透明性及耐熱性等。

【0003】當在如彩色濾光片之類的形成有凹凸的表面上來形成前述硬化膜時，就確保在後續的步驟中的製程裕度、確保裝置特性的均勻性等的觀點而言，需要平坦化性為高的硬化膜。又，亦可從如此般的硬化膜來進行製作微透鏡(microlens)。

【0004】作為CCD/CMOS影像感測器用微透鏡的製作方法之一，已知有回蝕(etch back)法(專利文獻1及專利文獻2)。即，在彩色濾光片上所形成的微透鏡用樹脂膜上來形成阻劑圖型，藉由熱處理使得該阻劑圖型回焊而形成透鏡圖型。將使該阻劑圖型回焊而形成的透鏡圖型作為蝕刻遮罩，回蝕前述透鏡圖型下層的微透鏡用樹脂膜，藉由將前述透鏡圖型的形狀轉印至微透鏡用樹脂膜而製作微透鏡。

【0005】例如專利文獻3至專利文獻5中揭示著一種使用於微透鏡的製作的樹脂組成物。然而，皆為感光性(感放射線性)樹脂組成物，不能說是適合於藉由上述的回蝕法來形成微透鏡的材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開平1-10666號公報

[專利文獻2]日本特開平6-112459號公報

[專利文獻3]日本特開2006-251464號公報

[專利文獻4]日本特開2007-033518號公報

[專利文獻5]日本特開2007-171572號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0007】**本發明為依據前述情形而完成的發明，目的在於提供一種可形成具有優異的耐藥品性、耐熱性、透明性及平坦化性的硬化膜的樹脂組成物。又，本發明的其他目的在於提供一種具有優異的耐藥品性及透明性的微透鏡。

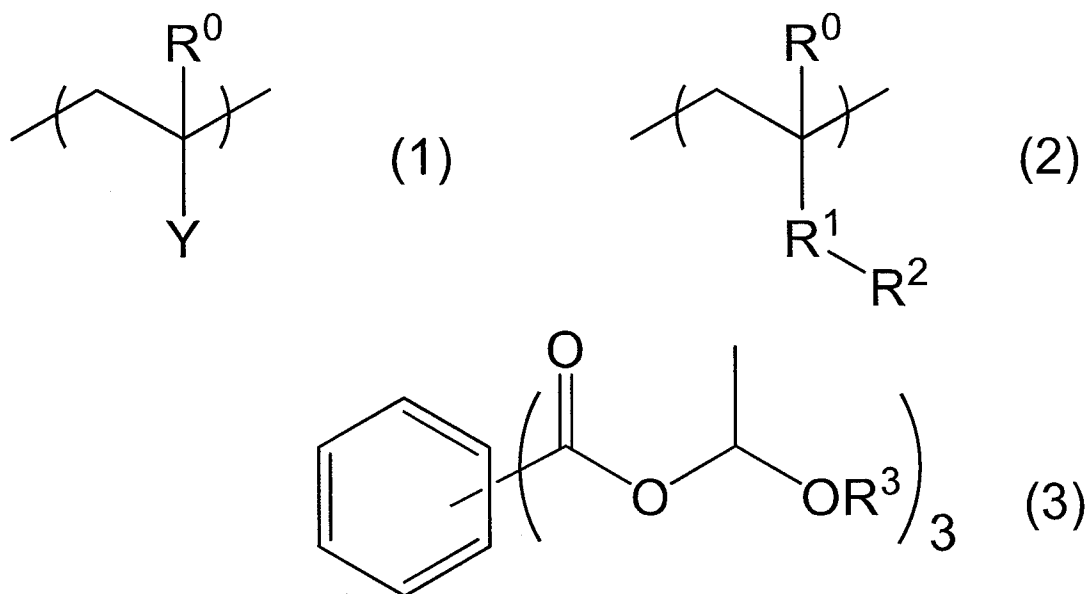
[解決課題之手段]

**【0008】**本發明人們為了解決前述的課題經深入研究之結果，進而完成了本發明。即，本發明為一種非感光性樹脂組成物，含有：

具有下述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物、  
下述式(3)所表示的化合物及  
溶劑，

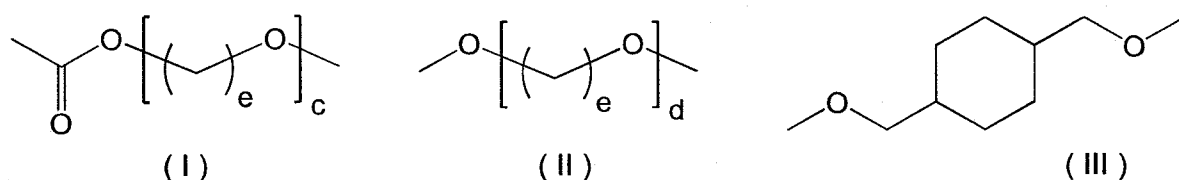
相對於該共聚物100質量%，該式(3)所表示的化合物為5質量%~90質量%，

【化1】



(式(1)、式(2)及式(3)中， $R^0$ 分別獨立表示氫原子或甲基， $Y$ 表示芳香族烴基，該芳香族烴基的氫原子的一部分或全部可被烷基、烷氧基、氰基或鹵素原子取代， $R^1$ 表示下述式(I)、式(II)或式(III)所表示的二價的有機基，當 $R^1$ 為下述式(I)所表示的二價的有機基時，前述式(I)中的羰基與上述式(2)所表示的構造單位的主鏈鍵結， $R^2$ 表示具有環氧基的有機基， $R^3$ 表示烷基)。

【化2】

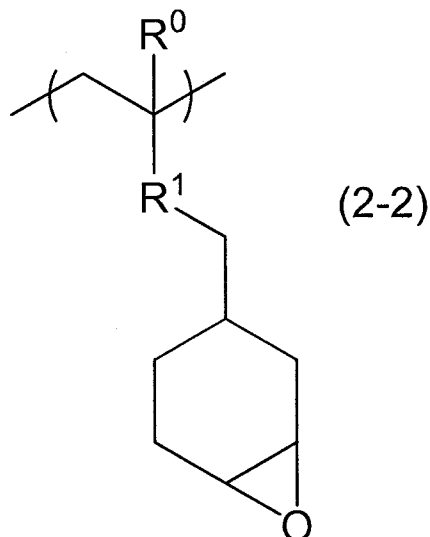
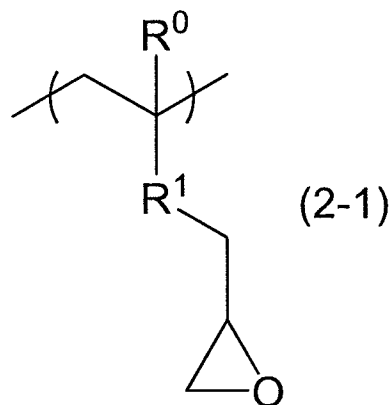


(式中， $c$ 表示0至3的整數， $d$ 表示1至3的整數， $e$ 分別獨立表示2至6的整數)。

【0009】前述式(2)所表示的構造單位係例如下述式

(2-1)或式(2-2)所表示的構造單位。

【化3】



(式中，R<sup>0</sup>分別獨立表示氫原子或甲基，R<sup>1</sup>分別獨立表示前述式(I)、式(II)或式(III)所表示的二價的有機基)。

【0010】前述共聚物的重量平均分子量為例如1,000至100,000。

【0011】前述式(3)中的R<sup>3</sup>表示例如碳原子數1~4的烷基。

【0012】本發明的非感光性樹脂組成物，可進而含有界面活性劑。本發明的非感光性樹脂組成物可不包含前述界面活性劑以外的添加劑。

【0013】本發明的非感光性樹脂組成物為例如保護膜形成用樹脂組成物、平坦化膜形成用樹脂組成物或微透鏡製作用樹脂組成物。本發明亦為由前述非感光性樹脂組成物所得到的硬化膜。進而，本發明係由前述非感光性樹脂組成物所製作的保護膜、平坦化膜或微透鏡。前述微透鏡

為藉由前述的回蝕法來製作。即，藉由下述之步驟來製作微透鏡：

將前述非感光性樹脂組成物塗佈在基材上，並以 80°C 至 200°C 的溫度進行烘烤來形成硬化膜之步驟；

在該硬化膜上形成阻劑圖型，藉由加熱處理使得前述阻劑圖型回焊來形成透鏡圖型之步驟；及

將該透鏡圖型作為遮罩並回蝕前述硬化膜，來將該透鏡圖型的形狀轉印至該硬化膜之步驟。

【0014】前述硬化膜係例如藉由以 80°C 至 150°C 的溫度進行烘烤而使得溶劑從前述非感光性樹脂組成物中蒸發後，再以 160°C 至 200°C 的溫度進行烘烤來形成。前述基材係例如形成有彩色濾光片的基板。

[發明的效果]

【0015】由本發明的非感光性樹脂組成物所形成的硬化膜具有優異的耐藥品性、耐熱性、透明性及平坦化性。因此，於該形成步驟、或配線等的周邊裝置的形成步驟中，即使是進行曝露於酸或鹼溶液、溶劑等的藥液的處理、或曝露於濺鍍、乾式蝕刻、焊錫回焊等的高溫下的處理時，前述硬化膜能顯著減少使元件劣化或損傷的可能性。又，由本發明的非感光性樹脂組成物來形成保護膜、平坦化膜或微透鏡，並在其上塗佈阻劑時，及進行電極/配線形成步驟時，亦能顯著地減少與阻劑的混合的問題、及因藥液而造成的保護膜、平坦化膜或微透鏡的變形及剝

離之類的問題。進而，由於本發明的非感光性樹脂組成物含有具有被保護的羧基的化合物，故在室溫下的保存穩定性為優異。藉由使用本發明的非感光性樹脂組成物，能以80°C至200°C的溫度來形成保護膜、平坦化膜或微透鏡。又，本發明的非感光性樹脂組成物不需要界面活性劑以外的添加劑。因此，不含有具有未被保護的羧基的化合物之本發明的非感光性樹脂組成物，保存穩定性不會受損，於形成硬化膜的烘烤時不會產生添加劑在該硬化膜的表面滲出(bleeds out)，且當所形成的硬化膜與溶劑接觸之際亦不會產生添加劑的滲出。因此，本發明的非感光性樹脂組成物係可適合作為形成保護膜、平坦化膜及微透鏡的材料。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0016】

[圖1]圖1表示將本發明的非感光性樹脂組成物塗佈在高低差基板上並進行烘烤所形成的硬化膜之示意圖。

### 【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0017】本發明為一種非感光性樹脂組成物，含有：共聚物、具有被保護的羧基的化合物及溶劑。以下，說明本發明的非感光性樹脂組成物中所包含的各成分的詳細。從本發明的非感光性樹脂組成物中將溶劑除去後的固形分，通常而言為1質量%~50質量%。

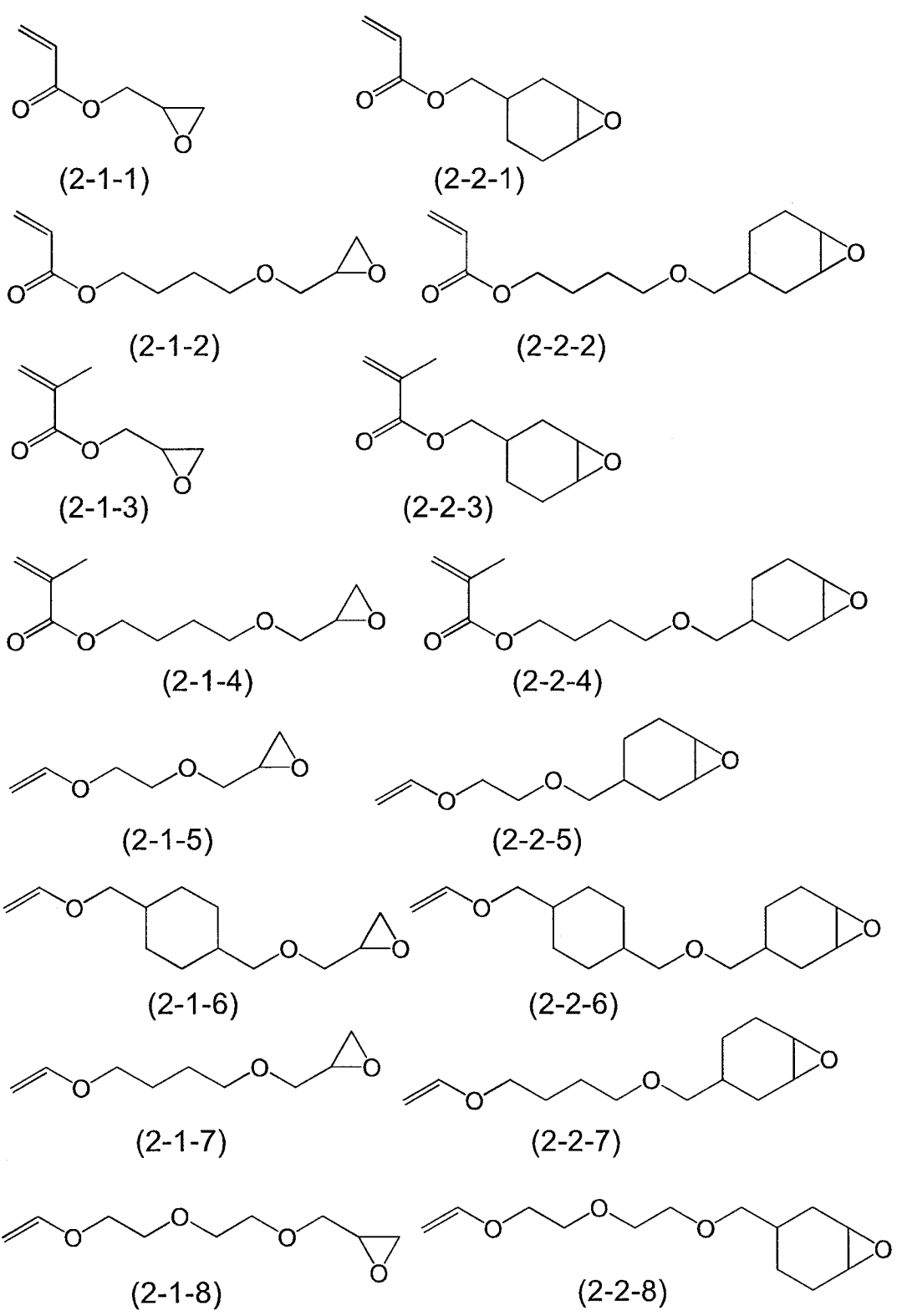
**【 0018 】****< 共聚物 >**

本發明的非感光性樹脂組成物中所包含的共聚物係具有前述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物。

**【 0019 】** 於前述式(1)中，作為芳香族烴基之具體例，可舉出苯基、聯苯基、萘基。作為形成前述式(1)所表示的構造單位的化合物(單體)之具體例，可舉出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-tert-丁基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-氰基苯乙烯、4-氟苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯、4-乙烯基聯苯基、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘。該等的化合物可使用單獨1種、或者可組合2種以上來使用。

**【 0020 】** 前述式(2)所表示的構造單位係前述式(2-1)或式(2-2)所表示的構造單位，作為形成前述式(2-1)或式(2-2)所表示的構造單位的化合物(單體)之具體例，可舉出下述式(2-1-1)~式(2-1-8)及式(2-2-1)~式(2-2-8)所表示的單體。尚，該等的單體可使用單獨1種、或者可組合2種以上來使用。

【化4】



【0021】具有前述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物中，相對於前述式(1)所表示的構造單位及前述式(2)所表示的構造單位的總和100mol%，前述式(1)所表示的構造單位的含有率為20mol%~95mol%，較佳為50mol%~90mol%，又較佳為65mol%~85mol%，前述式(2)所表示的構造單位的含有率為5mol%~80mol%，較佳為10mol%~50mol%，又較佳為15mol%~35mol%。

【0022】前述共聚物的重量平均分子量，通常而言為1,000至100,000，較佳為3,000~50,000。尚，重量平均分子量為藉由凝膠滲透層析法(GPC)，使用作為標準樣品的聚苯乙烯而得到的值。

【0023】又，以前述非感光性樹脂組成物的固形分中的含有量為基準，本發明的非感光性樹脂組成物中的前述共聚物的含有量，通常而言為1質量%~99質量%，較佳為5質量%~95質量%。

【0024】本發明中，得到前述共聚物的方法並無特別限定，一般為藉由於聚合起始劑存在下的溶劑中，通常以50℃~120℃的溫度下來使形成前述式(1)及式(2)所表示的構造單位的化合物(單體)進行聚合反應而得到。以如此般之方式所得到的共聚物，通常而言為溶解於溶劑中的溶液狀態，故亦能以該狀態下使用於本發明的非感光性樹脂組成物中，而不用進行離析。

【0025】又，可藉由將依據如上述般之方式所得到的共聚物的溶液投入至攪拌的己烷、二乙基醚、甲醇、水等

的不良溶劑中，使前述共聚物再沈澱，並將生成的沈澱物進行過濾・洗淨後，以常壓或減壓下來進行常溫乾燥或加熱乾燥來將前述共聚物製成粉體。藉由如此般的操作，可去除與前述共聚物共存的聚合起始劑或未反應化合物。本發明中可直接使用前述的共聚物的粉體，或者亦可將該粉體再溶解於例如後述的溶劑中，而以溶液的狀態來使用。

### 【0026】

#### <溶劑>

作為前述溶劑，只要是可溶解前述共聚物的溶劑即可並無特別限定。作為如此般的溶劑，可舉例如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙酸甲賽珞蘇(methyl cellosolve acetate)、乙酸乙賽珞蘇(ethyl cellosolve acetate)、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇單丁基醚、丙二醇單丁基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、 $\gamma$ -丁內酯。該等的溶劑可使用單獨1種、或者可組合2種以上來使用。

【0027】就提升將本發明的非感光性樹脂組成物塗佈

在基材上所形成的塗膜的調平性之觀點而言，該等的溶劑之中，以丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、2-庚酮、乳酸乙酯、乳酸丁酯、環戊酮及環己酮為較佳。

### 【0028】

<具有被保護的羧基的化合物>

以形成硬化膜之目的下，本發明的非感光性樹脂組成物含有就保存穩定性之觀點為優異的具有被保護的羧基的化合物。相對於前述非感光性樹脂組成物中所包含的共聚物100質量%，該具有被保護的羧基的化合物的含有量為5質量%~90質量%，較佳為15質量%~70質量%。當具有被保護的羧基的化合物的含有量未滿5質量%時，所形成的膜的硬化為不足，而有無法得到耐藥品性之虞；當超過90質量%時，於形成硬化膜之際的烘烤時，因為脫保護的保護基而有產生空孔等的不良之虞。

【0029】作為前述具有被保護的羧基的化合物，可舉出分子內具有3個被烷基乙烯基醚保護的羧基的前述式(3)所表示的化合物。作為前述式(3)所表示的化合物，只要是將塗佈在基材上的非感光性樹脂組成物進行烘烤之際烷基乙烯基醚會解離、且該烷基乙烯基醚會揮發者即可，並無特別限定。於前述式(3)所表示的化合物中，以 $R^3$ 表示碳原子數1~4的烷基(甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、異丁基、tert-丁基)的化合物為又較佳。

【0030】作為前述式(3)所表示的化合物的市售品，

可舉例如下述的製品。Nofcure[註冊商標]TN-1、同TN-4、同TN-5(以上為日油(股)製)。

### 【0031】

<界面活性劑>

又，以提升塗佈性之目的下，本發明的非感光性樹脂組成物亦可含有界面活性劑。作為前述界面活性劑，可舉例如聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯鯨蠟醚、聚氧乙烯油基醚等的聚氧乙烯烷基醚類、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等的聚氧乙烯烷基芳基醚類、聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段聚合物類、去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單棕櫚酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇單油酸酯、去水山梨醇三油酸酯、去水山梨醇三硬脂酸酯等的去水山梨醇脂肪酸酯類、聚氧乙烯去水山梨醇單月桂酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇三硬脂酸酯等的聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯類等的非離子系界面活性劑、F-Top[註冊商標]EF301、同EF303、同EF352(以上為Mitsubishi Materials Electronic Chemicals(股)製)、Megaface[註冊商標]F-171、同F-173、同R-30、同R-40、同R-40-LM(以上為DIC(股)製)、Fluorad FC430、同FC431(以上為Sumitomo 3M(股)製)、AashiGuard[註冊商標]AG710、Surflon[註冊商標]S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(AGC(股)製)、FTX-206D、FTX-

212D、FTX-218、FTX-220D、FTX-230D、FTX-240D、FTX-212P、FTX-220P、FTX-228P、FTX-240G 等的 Ftergent series((股)Neos製)等的氟系界面活性劑、有機矽氧聚合物 KP341(信越化學工業(股)製)。該等的界面活性劑可使用單獨1種、亦可組合2種以上來使用。

【0032】又，當使用前述界面活性劑時，以前述非感光性樹脂組成物的固形分中的含有量為基準，本發明的非感光性樹脂組成物中的該界面活性劑的含有量為0.0001質量%~3質量%，較佳為0.001質量%~1質量%，又較佳為0.01質量%~0.5質量%。

【0033】本發明的非感光性樹脂組成物，可不含有上述具有被保護的羧基的化合物以外的硬化劑。又，本發明的非感光性樹脂組成物可不含有硬化助劑、紫外線吸收劑、增感劑、可塑劑、抗氧化劑、密著助劑等的添加劑。

#### 【0034】

<非感光性樹脂組成物的調製方法>

本發明的非感光性樹脂組成物的調製方法並無特別限定，可舉例如下述的方法：將具有前述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物、及前述式(3)所表示的化合物溶解於溶劑中來製成均勻的溶液的方法。

#### 【0035】

<硬化膜、保護膜及平坦化膜的製作方法>

對於使用本發明的非感光性樹脂組成物而得的硬化膜、保護膜及平坦化膜的製作方法來進行說明。藉由旋轉

器、塗佈機等的適當的塗佈方法，將本發明的非感光性樹脂組成物塗佈在基材(例如：半導體基板、玻璃基板、石英基板、矽晶圓及在該等的表面上形成有各種的金屬膜或彩色濾光片等而成的基板)上後，使用加熱板或烘箱等的加熱方法進行烘烤來使其硬化，而製成硬化膜、保護膜、或平坦化膜。

**【0036】** 烘烤條件可從烘烤溫度為 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $260^{\circ}\text{C}$ (較佳為 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $200^{\circ}\text{C}$ )、烘烤時間0.3分鐘至60分鐘之中來進行適當選擇。由於可得到平坦的膜，因此烘烤係以採取2階段以上來進行實施為較佳。當採取2階段以上來實施烘烤時，最初的烘烤係為了使溶劑從塗佈在前述基材上的非感光性樹脂組成物中蒸發而進行。又，作為由本發明的非感光性樹脂組成物所形成的膜的膜厚，例如為 $0.001\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ ，較佳為 $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。

### **【0037】**

<微透鏡的製作方法>

對於使用本發明的非感光性樹脂組成物的微透鏡的製作方法來進行說明。藉由旋轉器、塗佈機等的適當的塗佈方法，將本發明的非感光性樹脂組成物塗佈在基材(例如：半導體基板、玻璃基板、石英基板、矽晶圓及在該等的表面上形成有各種的金屬膜或彩色濾光片等而成的基板)上後，使用加熱板、烘箱等的加熱方法進行烘烤來使其硬化，而製作硬化膜。

**【0038】** 烘烤條件可從烘烤溫度為 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $260^{\circ}\text{C}$ (較佳

為 80°C 至 200°C )、烘烤時間 0.3 分鐘 ~60 分鐘之中來進行適當選擇。由於可得到平坦的膜，因此烘烤係以採取 2 階段以上來進行實施為較佳。當採取 2 階段以上來實施烘烤時，最初的烘烤係為了使溶劑從塗佈在前述基材上的非感光性樹脂組成物中蒸發而進行。又，作為由本發明的非感光性樹脂組成物所形成的硬化膜的膜厚，例如為 0.1 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ ，較佳為 0.5 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ 。

【0039】之後，藉由將阻劑塗佈在所製作的硬化膜之上，通過指定的遮罩來進行曝光，因應所需來進行曝光後加熱(PEB)，並進行鹼液顯影、淋洗及乾燥來形成指定的阻劑圖型。曝光係可使用例如 g 線、i 線、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射。接下來，藉由加熱處理，使得前述阻劑圖型回焊來形成透鏡圖型。藉由將該透鏡圖型作為蝕刻遮罩並回蝕下層的硬化膜，將前述透鏡圖型的形狀轉印至前述硬化膜而製作微透鏡。

#### [實施例]

【0040】以下為依據實施例及比較例來更詳細地說明本發明，但本發明並非限定於該等實施例。

[下述合成例所得到的共聚物的重量平均分子量的測量]

裝置：日本分光(股)製 GPC 系統

管柱：Shodex[註冊商標]KF-804L 及 KF-803L

管柱烘箱：40°C

流量：1 mL/分

溶離液：四氫呋喃

**【0041】**

[共聚物的合成]

<合成例 1>

使前述式(2-1-3)所表示的單體 10.2g、苯乙烯 25.0g 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 0.77g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 53.9g 中後，以 4 小時將該溶液滴下至已將丙二醇單甲基醚乙酸酯 12.8g 保持在 70°C 的燒瓶中。滴下結束後，進而使其反應 18 小時，而得到共聚物的溶液(固形分濃度 35 質量%)。所得到的共聚物的重量平均分子量  $M_w$  為 30,000(聚苯乙烯換算)。

**【0042】**

<合成例 2>

使前述式(2-1-3)所表示的單體 9.0g、4-甲基苯乙烯 25.0g 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 0.68g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 52.0g 中，以 4 小時將該溶液滴下至已將丙二醇單甲基醚乙酸酯 12.4g 保持在 70°C 的燒瓶中。滴下結束後，進而使其反應 18 小時，而得到共聚物的溶液(固形分濃度 35 質量%)。所得到的共聚物的重量平均分子量  $M_w$  為 22,000(聚苯乙烯換算)。

**【0043】**

<合成例 3>

使前述式(2-1-3)所表示的單體 6.3g、苯乙烯 18.0g、甲基丙烯酸 1-n-丁氧基乙酯 8.3g 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 1.1g 溶

解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 50.5g 中後，以 4 小時將該溶液滴下至已將丙二醇單甲基醚乙酸酯 12.0g 保持在 70°C 的燒瓶中。滴下結束後，進而使其反應 18 小時，而得到共聚物的溶液(固形分濃度 35 質量%)。所得到的共聚物的重量平均分子量  $M_w$  為 15,000(聚苯乙烯換算)。

#### 【0044】

##### <合成例 4>

使前述式(2-1-3)所表示的單體 19.9g、苯乙烯 38.0g、甲基丙烯酸 4-羥基苯酯 10.0g 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 2.3g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 105g 中後，以 4 小時將該溶液滴下至已將丙二醇單甲基醚乙酸酯 25.1g 保持在 70°C 的燒瓶中。滴下結束後，進而使其反應 18 小時，而得到共聚物的溶液(固形分濃度 35 質量%)。所得到的共聚物的重量平均分子量  $M_w$  為 22,000(聚苯乙烯換算)。

#### 【0045】

[非感光性樹脂組成物的調製]

##### <實施例 1>

使合成例 1 所得到的共聚物的溶液 50.0g、作為前述式(3)所表示的化合物的 Nofcure[註冊商標]TN-1(固形分濃度 60 質量%的 PGMEA 溶液)(日油(股)製)9.3g 及作為界面活性劑的 Megaface[註冊商標]R-30(DIC(股)製)0.01g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.5g 中來製成溶液。之後，使用孔徑 0.10 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器進行過濾來調製非感光性樹脂組成物。

**【 0046】**

## &lt;實施例 2&gt;

使合成例 2 所得到的共聚物的溶液 50.0g、作為前述式 (3) 所表示的化合物的 Nofcure[註冊商標]TN-1(固形分濃度 60 質量 % 的 PGMEA 溶液)(日油(股)製)8.5g 及作為界面活性劑的 Megaface[註冊商標]R-30(DIC(股)製)0.01g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 28.4g 中來製成溶液。之後，使用孔徑 0.10 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器進行過濾來調製非感光性樹脂組成物。

**【 0047】**

## &lt;比較例 1&gt;

使合成例 3 所得到的共聚物的溶液 50.0g 及作為界面活性劑的 Megaface[註冊商標]R-30(DIC(股)製)0.01g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 17.3g 及丙二醇單甲基醚 16.8g 中來製成溶液。之後，使用孔徑 0.10 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器進行過濾來調製非感光性樹脂組成物。本比較例未使用前述式 (3) 所表示的化合物。

**【 0048】**

## &lt;比較例 2&gt;

使合成例 4 所得到的共聚物的溶液 50.0g、作為硬化劑的參(4-羥基苯基)甲烷 2.2g 及作為界面活性劑的 Megaface[註冊商標]R-30(DIC(股)製)0.01g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 6.8g 及丙二醇單甲基醚 16.8g 中來製成溶液。之後，使用孔徑 0.10 $\mu$ m 的聚乙烯製微濾器進行過濾來調製

非感光性樹脂組成物。本比較例中，使用的硬化劑不相當於前述式(3)所表示的化合物。

### 【0049】

#### [耐藥品性試驗]

使用旋轉塗佈機，將實施例1及實施例2、以及比較例1及比較例2所調製的非感光性樹脂組成物分別塗佈於矽晶圓上，在加熱板上以100℃進行1分鐘，進而以180℃進行烘烤5分鐘，形成膜厚2 $\mu$ m的膜。對於該等的膜，分別以23℃的溫度下，於丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、2-丙醇、2-庚酮及2.38質量%濃度的氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液中進行5分鐘的浸漬試驗。進行浸漬前及浸漬後的膜厚測量，並算出浸漬前後的膜厚變化。相對於浸漬前的膜厚，若具有5%以上的膜厚增減時，即便是前述浸漬膜的溶劑當中的1種的溶劑，亦標記為“x”；相對於全部的溶劑，若膜厚增減為未滿5%時，則標記為“○”，來進行耐藥品性的評估。將評估結果表示於表1。

### 【0050】

#### [透射率測量]

使用旋轉塗佈機，將實施例1及實施例2、以及比較例1及比較例2所調製的非感光性樹脂組成物分別塗佈於石英基板上，在加熱板上以100℃進行1分鐘，進而以180℃進行烘烤5分鐘，形成膜厚2 $\mu$ m的膜。對於該等的膜，使用紫外線可見分光光度計UV-2550((股)島津製作所製)，在波

長400nm~800nm的範圍內使波長每次變化2nm並測量透射率。將在波長400nm~800nm的範圍內所測量的最低透射率的值表示於表1。

### 【0051】

[交聯反應率測量]

使用旋轉塗佈機，將實施例1及實施例2、以及比較例1及比較例2所調製的非感光性樹脂組成物分別塗佈於石英基板上，在加熱板上以100℃進行烘烤1分鐘，形成膜厚2μm的膜。對於該等的膜，使用傅立葉轉換紅外分光光度計 Nicolet6700(Thermo Scientific (股)製)來測量紅外線吸收頻譜。進而，對於該膜以180℃進行烘烤5分鐘，並對於所得到的膜再次測量紅外線吸收頻譜。將依據在906cm<sup>-1</sup>的波峰強度所算出的交聯反應率表示於表1。將以100℃進行烘烤1分鐘所形成的膜在906cm<sup>-1</sup>的波峰強度定義為反應率0%，將波峰強度0定義為反應率100%，並由對於前述膜以180℃進行烘烤5分鐘所得到的膜在906cm<sup>-1</sup>的波峰強度來算出前述交聯反應率。

### 【0052】

[高低差平坦化性]

使用旋轉塗佈機，將實施例1及實施例2所調製的非感光性樹脂組成物分別塗佈於高度0.5μm、線寬10μm、線間間隔10μm的高低差基板上，在加熱板上以100℃進行1分鐘，進而以180℃進行烘烤5分鐘，形成膜厚2μm的膜。使用“式： $(1-(h2/h1))\times 100$ ”，由圖1所表示的h1(高低差基

板的高低差)與 $h_2$ (硬化膜的膜厚差)來求出平坦化率。將評估結果表示於表1。

### 【0053】

[乾式蝕刻速率的測量]

使用於乾式蝕刻速率的測量的蝕刻機台及蝕刻氣體係如以下般。

蝕刻機台：RIE-10NR(samco(股)製)

蝕刻氣體： $CF_4$

【0054】使用旋轉塗佈機，將實施例1及實施例2所調製的非感光性樹脂組成物分別塗佈於矽晶圓上，在加熱板上以 $100^\circ C$ 進行1分鐘，進而以 $180^\circ C$ 進行烘烤5分鐘，形成膜厚 $2\mu m$ 的膜。使用前述蝕刻機台及蝕刻氣體，測量該等的膜的乾式蝕刻速率。相同地，使用旋轉塗佈機將阻劑溶液(THMR-iP1800(東京應化工業(股)製)塗佈於矽晶圓上，在加熱板上以 $90^\circ C$ 進行烘烤1.5分鐘，形成膜厚 $1\mu m$ 的阻劑膜，並測量乾式蝕刻速率。又，求出由實施例1及實施例2所調製的非感光性樹脂組成物所得到的膜相對於前述阻劑的乾式蝕刻速率比。將評估結果表示於表1。

### 【0055】

【表 1】

	耐藥品性	最低透射率	交聯反應率	平坦化率	乾式蝕刻 速率比 (對阻劑)
實施例 1	○	97%	73%	71%	1.1
實施例 2	○	97%	72%	74%	1.1
比較例 1	○	97%	28%	—	—
比較例 2	○	95%	53%	—	—

【0056】根據表 1 的結果可得知，由本發明的非感光性樹脂組成物所形成的膜，係具有高耐藥品性、高透明性之同時，交聯反應率為 70% 以上的硬化性優異的硬化膜。尚，交聯反應率的值越高越較佳。又，由本發明的非感光性樹脂組成物所形成的膜具有平坦化率為 70% 以上的高低差平坦化性。進而，藉由回蝕法之微透鏡的製作中，當將透鏡圖型的形狀如實地轉印至該透鏡圖型的下層的樹脂膜上時，要求阻劑膜的乾式蝕刻速率 X 與前述透鏡圖型的下層的樹脂膜的乾式蝕刻速率 Y 為同等 ( $X : Y = 1 : 0.8 \sim 1.2$ )，由本發明的非感光性樹脂組成物所形成的膜為滿足此之結果。另一方面，關於由比較例 1 及比較例 2 所調製的非感光性樹脂組成物所形成的膜，相較於由本發明的非感光性樹脂組成物所形成的膜，交聯反應率為不足，在之後的步驟中因曝露於高溫的處理而造成膜特性的變化的可能性為高，故得知不適合作為保護膜、平坦化膜及微透鏡用。

## 【符號說明】

## 【0057】

1:高低差基板

2:硬化膜

3:線寬

4:線間間隔

h1:高低差基板的高低差

h2:硬化膜的膜厚差

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種微透鏡，其係由微透鏡製作用非感光性樹脂組成物來製作的微透鏡，

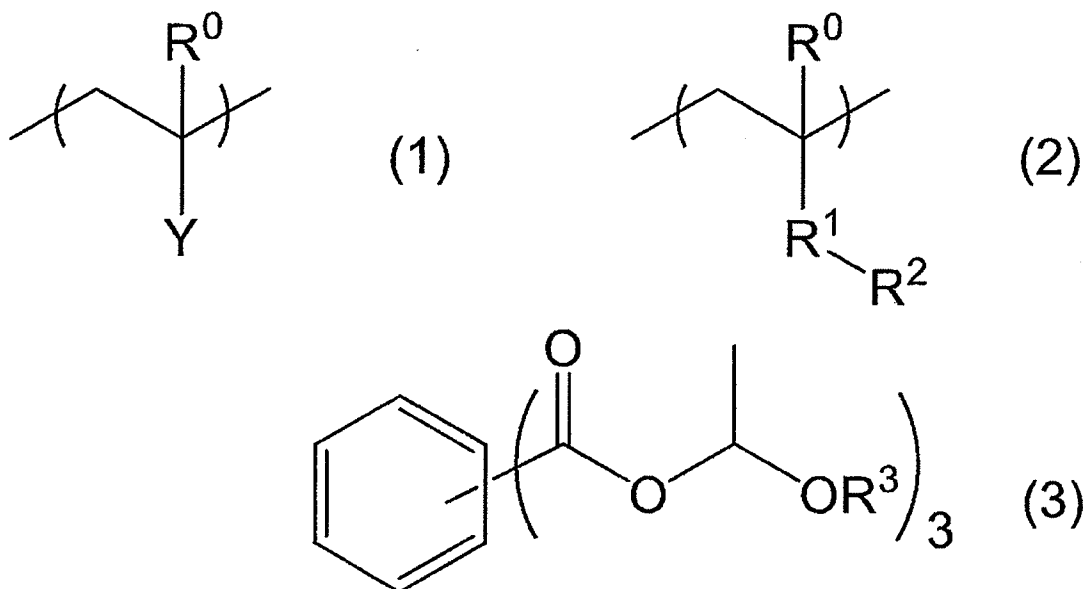
前述微透鏡製作用非感光性樹脂組成物含有：

具有下述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物、

下述式(3)所表示的化合物及

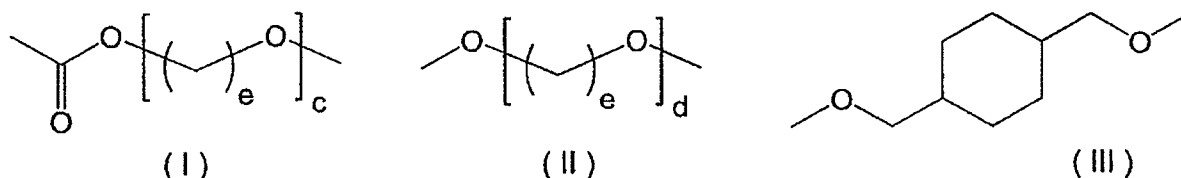
溶劑，

相對於該共聚物 100 質量%，該式(3)所表示的化合物為 5 質量%~90 質量%，



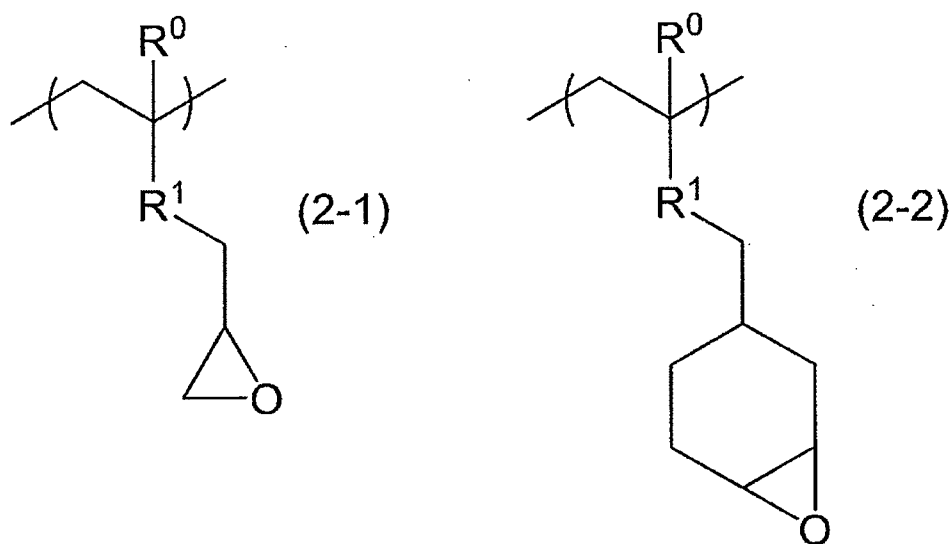
(式(1)、式(2)及式(3)中， $\text{R}^0$ 分別獨立表示氫原子或甲基， $\text{Y}$ 表示芳香族烴基，該芳香族烴基的氫原子的一部分或全部可被烷基、烷氧基、氰基或鹵素原子取代， $\text{R}^1$ 表示下述式(I)、式(II)或式(III)所表示的二價的有機基，當 $\text{R}^1$ 為下述式(I)所表示的二價的有機基時，前述式(I)中的羰基與上述式(2)所表示的構造單位的主鏈鍵結， $\text{R}^2$ 表示具

有環氧基的有機基， $R^3$ 分別獨立表示烷基)



(式中， $c$ 表示0至3的整數， $d$ 表示1至3的整數， $e$ 分別獨立表示2至6的整數)。

【請求項2】如請求項1之微透鏡，其中，前述式(2)所表示的構造單位為下述式(2-1)或式(2-2)所表示的構造單位，



(式中， $R^0$ 及 $R^1$ 係與請求項1記載的定義為同義)。

【請求項3】如請求項1或請求項2之微透鏡，其中，前述共聚物的重量平均分子量為1,000至100,000。

【請求項4】如請求項1或請求項2之微透鏡，其中，前述式(3)中的 $R^3$ 表示碳原子數1~4的烷基。

【請求項5】如請求項1或請求項2之微透鏡，其中，

前述微透鏡製作用非感光性樹脂組成物進而含有界面活性劑。

【請求項 6】如請求項 5 之微透鏡，其中，前述微透鏡製作用非感光性樹脂組成物不含有前述界面活性劑以外的添加劑。

【請求項 7】一種微透鏡的製作方法，包含下述之步驟：

將微透鏡製作用非感光性樹脂組成物塗佈在基材上，並以 80°C 至 200°C 的溫度進行烘烤來形成硬化膜之步驟；

在該硬化膜上形成阻劑圖型，藉由加熱處理使得前述阻劑圖型回焊來形成透鏡圖型之步驟；及

將該透鏡圖型作為遮罩並回蝕前述硬化膜，來將該透鏡圖型的形狀轉印至該硬化膜之步驟，

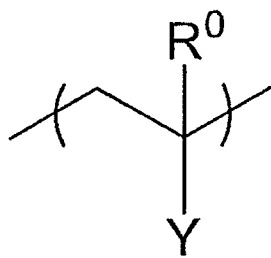
前述微透鏡製作用非感光性樹脂組成物含有：

具有下述式(1)及式(2)所表示的構造單位的共聚物、

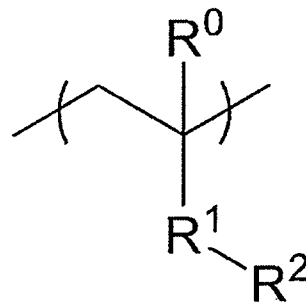
下述式(3)所表示的化合物及

溶劑，

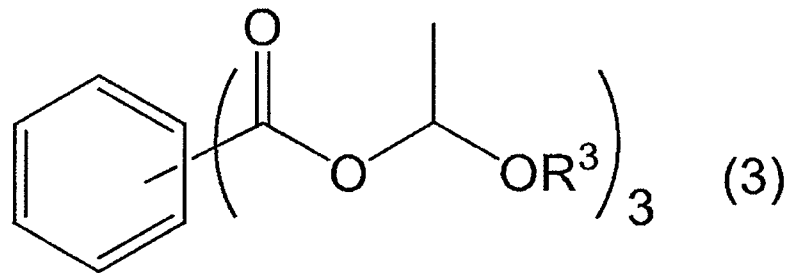
相對於該共聚物 100 質量%，該式(3)所表示的化合物為 5 質量%~90 質量%，



(1)

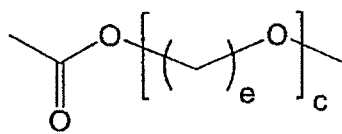


(2)

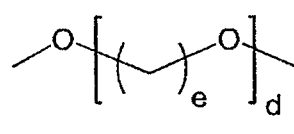


(3)

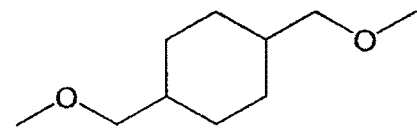
(式(1)、式(2)及式(3)中， $R^0$ 分別獨立表示氫原子或甲基， $Y$ 表示芳香族烴基，該芳香族烴基的氫原子的一部分或全部可被烷基、烷氧基、氰基或鹵素原子取代， $R^1$ 表示下述式(I)、式(II)或式(III)所表示的二價的有機基，當 $R^1$ 為下述式(I)所表示的二價的有機基時，前述式(I)中的羰基與上述式(2)所表示的構造單位的主鏈鍵結， $R^2$ 表示具有環氧基的有機基， $R^3$ 分別獨立表示烷基)



(I)



(II)



(III)

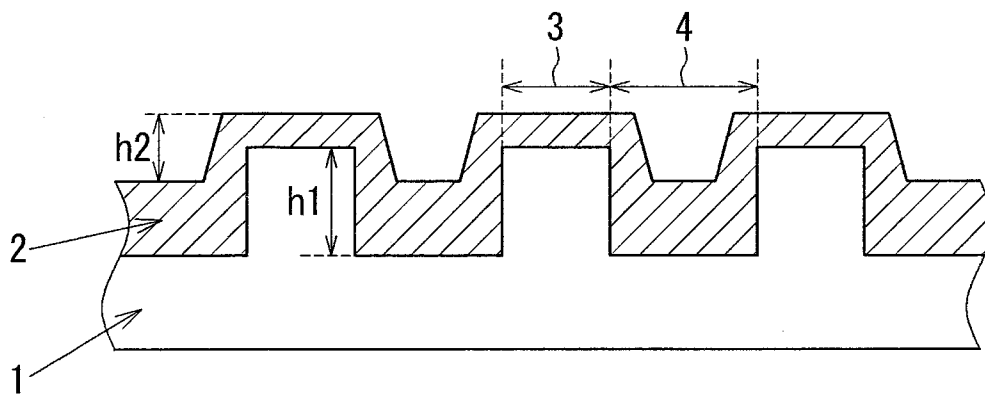
(式中， $c$ 表示0至3的整數， $d$ 表示1至3的整數， $e$ 分別獨立表示2至6的整數)。

【請求項8】如請求項7之微透鏡的製作方法，其中，前述硬化膜係藉由以 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 的溫度進行烘烤而使得

溶劑從前述微透鏡製作用非感光性樹脂組成物中蒸發後，再以 160°C 至 200°C 的溫度進行烘烤來形成。

【請求項 9】如請求項 7 或請求項 8 之微透鏡的製作方法，其中，前述基材係形成有彩色濾光片的基板。

【發明圖式】



【圖 1】