



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월12일  
(11) 등록번호 10-2683968  
(24) 등록일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 220/32 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 220/32 (2022.08)  
G02B 1/041 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7013538  
(22) 출원일자(국제) 2020년09월14일  
심사청구일자 2023년07월14일  
(85) 번역문제출일자 2022년04월22일  
(65) 공개번호 10-2022-0098133  
(43) 공개일자 2022년07월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/034727  
(87) 국제공개번호 WO 2021/090576  
국제공개일자 2021년05월14일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-201726 2019년11월06일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2001350010 A\*  
KR1020140047683 A  
KR1020150079674 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
닛산 가가쿠 가부시킴가이샤  
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고  
(72) 발명자  
아다치, 이사오  
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초,  
488-6, 닛산 가가쿠 가부시킴가이샤 재료 과학 연구소내  
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

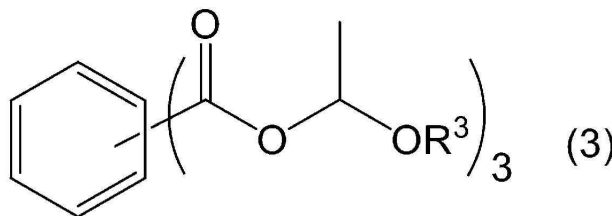
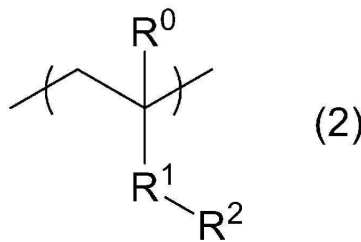
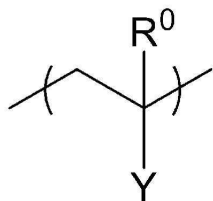
심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 비감광성 수지 조성물

(57) 요약

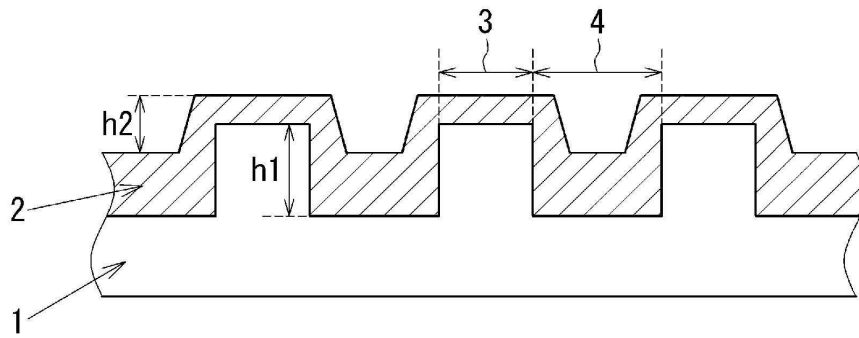
[과제] 열경화성의 비감광성 수지 조성물을 제공한다.

[해결수단] 하기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체, 하기 식(3)으로 표시되는 화합물 및 용제를 함유하는 비감광성 수지 조성물.

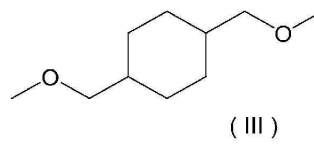
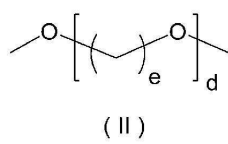
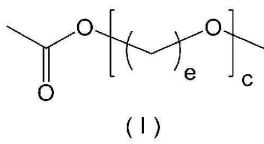


(식(1), 식(2) 및 식(3) 중, R<sup>0</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, Y는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이 방향족 탄화수소기는, 수소원자의 일부 또는 전부가 알킬기, 알콕시기, 시아노기 또는 할로젠원자로 치환되어 있을 수도 있고, R<sup>1</sup>은 하기 식(I), 식(II) 또는 식(III)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타내고, R<sup>1</sup> (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이 하기 식(I)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 상기 식(I) 중의 카르보닐기는 상기 식(2)로 표시되는 구조단위의 주쇄와 결합하고, R<sup>2</sup>는 에폭시기를 갖는 유기기를 나타내고, R<sup>3</sup>은 알킬기를 나타낸다.)



(식 중, c는 0 내지 3의 정수를 나타내고, d는 1 내지 3의 정수를 나타내고, e는 각각 독립적으로 2 내지 6의 정수를 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

G02B 3/0018 (2013.01)

G02B 2003/0093 (2013.01)

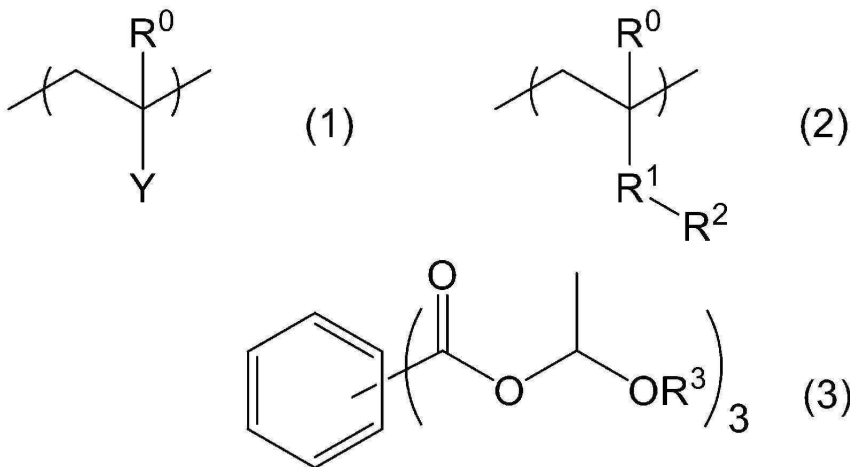
명세서

청구범위

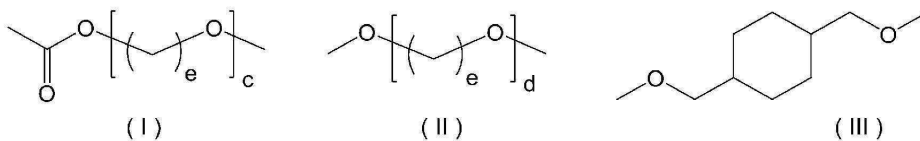
청구항 1

마이크로렌즈 제작용 비감광성 수지 조성물로 제작되는 마이크로렌즈로서,

상기 마이크로렌즈 제작용 비감광성 수지 조성물은 하기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체, 이 공중합체 100질량%에 대해 5질량% 내지 90질량%의 하기 식(3)으로 표시되는 화합물 및 용제를 함유하는, 마이크로렌즈.



(식(1), 식(2) 및 식(3) 중, R<sup>0</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, Y는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이 방향족 탄화수소기는, 수소원자의 일부 또는 전부가 알킬기, 알콕시기, 시아노기 또는 할로젠원자로 치환되어 있을 수도 있고, R<sup>1</sup>은 하기 식(I), 식(II) 또는 식(III)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타내고, R<sup>1</sup>이 하기 식(I)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 상기 식(I) 중의 카르보닐기는 상기 식(2)로 표시되는 구조단위의 주쇄와 결합하고, R<sup>2</sup>는 에폭시기를 갖는 유기기를 나타내고, R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 알킬기를 나타낸다.)

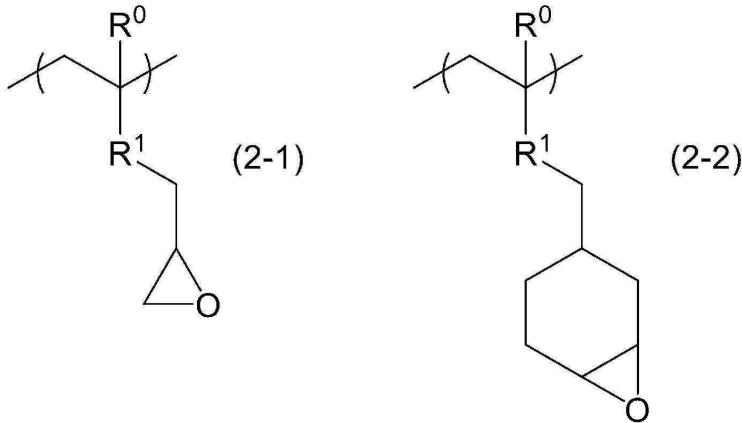


(식 중, c는 0 내지 3의 정수를 나타내고, d는 1 내지 3의 정수를 나타내고, e는 각각 독립적으로 2 내지 6의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식(2)로 표시되는 구조단위는 하기 식(2-1) 또는 식(2-2)로 표시되는 구조단위인, 마이크로렌즈.



(식 중,  $R^0$  및  $R^1$ 은 제1항에 기재된 정의와 동의이다.)

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 공중합체의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000인, 마이크로렌즈.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 식(3) 중,  $R^3$ 은 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기를 나타내는, 마이크로렌즈.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 마이크로렌즈 제작용 비감광성 수지 조성물은 계면활성제를 추가로 함유하는, 마이크로렌즈.

**청구항 6**

제5항에 있어서,  
상기 마이크로렌즈 제작용 비감광성 수지 조성물은 상기 계면활성제 이외의 첨가제를 함유하지 않는, 마이크로렌즈.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

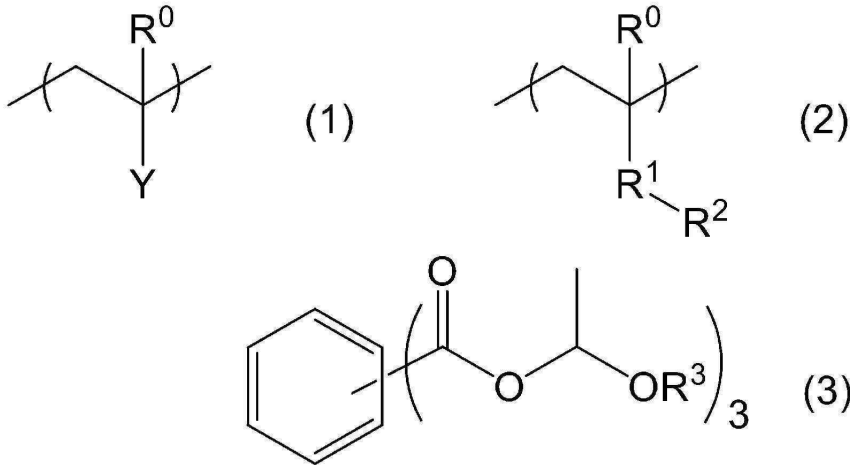
**청구항 9**

마이크로렌즈 제작용 비감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하고 80℃ 내지 200℃의 온도에서 베이킹하여 경화막을 형성하는 공정, 이 경화막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 가열처리에 의해 상기 레지스트패턴을 리플로우하여 렌즈패턴을 형성하는 공정, 및

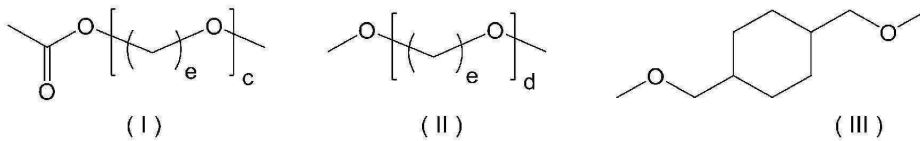
이 렌즈패턴을 마스크로 하여 상기 경화막을 에치백하여 이 렌즈패턴의 형상을 이 경화막에 전사하는 공정을 포함하는, 마이크로렌즈의 제작방법으로서,

상기 마이크로렌즈 제작용 비감광성 수지 조성물은 하기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체, 이 공중합체 100질량%에 대해 5질량% 내지 90질량%의 하기 식(3)으로 표시되는 화합물 및 용제를 함유하는, 마

이크로렌즈의 제작방법.



(식(1), 식(2) 및 식(3) 중,  $\text{R}^0$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, Y는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이 방향족 탄화수소기는, 수소원자의 일부 또는 전부가 알킬기, 알콕시기, 시아노기 또는 할로젠원자로 치환되어 있을 수도 있고,  $\text{R}^1$ 은 하기 식(I), 식(II) 또는 식(III)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타내고,  $\text{R}^1$ 이 하기 식(I)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 상기 식(I) 중의 카르보닐기는 상기 식(2)로 표시되는 구조단위의 주쇄와 결합하고,  $\text{R}^2$ 은 에폭시기를 갖는 유기기를 나타내고,  $\text{R}^3$ 은 각각 독립적으로 알킬기를 나타낸다.)



(식 중, c는 0 내지 3의 정수를 나타내고, d는 1 내지 3의 정수를 나타내고, e는 각각 독립적으로 2 내지 6의 정수를 나타낸다.)

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 경화막은, 상기 마이크로렌즈 제작용 비감광성 수지 조성물로부터 용제를 증발시키기 위해 80℃ 내지 150℃의 온도에서 베이킹한 후, 160℃ 내지 200℃의 온도에서 베이킹 함으로써 형성되는, 마이크로렌즈의 제작방법.

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 기재는 컬러필터가 형성된 기판인, 마이크로렌즈의 제작방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 비감광성 수지 조성물, 및 이 비감광성 수지 조성물로 형성되는 경화막, 보호막, 평탄화막 및 마이크로렌즈에 관한 것이다. 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 퀴논디아지드 화합물 등의 감광제를 함유하지 않는 조성물이며, 본 발명의 비감광성 수지 조성물에 포함되는 공중합체는, 보호된 카르복시기를 갖는 화합물과 열가교하여, 경화막을 형성하는 것이다.

**배경 기술**

[0002] 액정 디스플레이, CCD/CMOS 이미지센서 등의 전자디바이스는, 그의 제조공정에 있어서, 산 또는 알칼리용액, 용제 등의 약액에 노출되는 처리나, 스퍼터링, 드라이에칭, 뎀납리플로우 등의 고온에 노출되는 처리가 행해진다. 이러한 처리에 의해, 소자가 열화 또는 손상되는 것을 방지하기 위해, 이러한 처리에 대해 내성을 갖는 경화막을 보호막으로 하여 소자 상에 형성하는 것이 행해지고 있다. 이러한 보호막에는, 내약품성, 고투명성 및 내열성 등이 요구된다.

[0003] 컬러필터와 같은 요철이 형성된 표면 상에 상기 경화막을 형성하는 경우, 뒤에 이어지는 공정에서의 프로세스마진의 확보, 디바이스특성의 균일성의 확보 등의 관점으로부터, 평탄화성이 높은 경화막이 필요해진다. 또한, 이러한 경화막으로부터 마이크로렌즈를 제작하는 것도 행해지고 있다.

[0004] CCD/CMOS 이미지센서용 마이크로렌즈의 제작방법 중 하나로서, 에치백법이 알려져 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2). 즉, 컬러필터 상에 형성한 마이크로렌즈용 수지막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 열처리에 의해 이 레지스트패턴을 리플로우하여 렌즈패턴을 형성한다. 이 레지스트패턴을 리플로우하여 형성한 렌즈패턴을 에칭마스크로 하여, 상기 렌즈패턴 하층의 마이크로렌즈용 수지막을 에치백하고, 상기 렌즈패턴의 형상을 마이크로렌즈용 수지막에 전사함으로써 마이크로렌즈를 제작한다.

[0005] 예를 들어 특허문헌 3 내지 특허문헌 5에는, 마이크로렌즈의 제작에 이용되는 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 모두 감광성(감방사선성) 수지 조성물로서, 상기의 에치백법에 의해 마이크로렌즈를 형성하는데 호적한 재료라고는 할 수 없다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H1-10666호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 H6-112459호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2006-251464호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 2007-033518호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 2007-171572호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

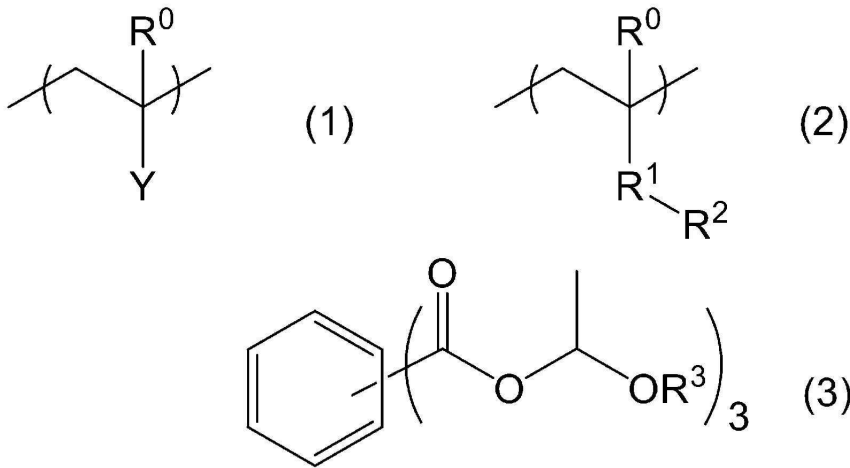
[0007] 본 발명은, 상기의 사정에 기초하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 우수한 내약품성, 내열성, 투명성 및 평탄화

성을 갖는 경화막을 형성할 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 우수한 내약품성 및 투명성을 갖는 마이크로렌즈를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의검토를 행한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은, 하기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체, 이 공중합체 100질량%에 대해 5질량% 내지 90질량%의 하기 식(3)으로 표시되는 화합물 및 용제를 함유하는 비감광성 수지 조성물이다.

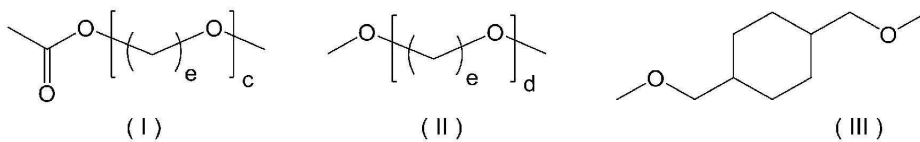
[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] (식(1), 식(2) 및 식(3) 중,  $R^0$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, Y는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 이 방향족 탄화수소기는, 수소원자의 일부 또는 전부가 알킬기, 알콕시기, 시아노기 또는 할로젠원자로 치환되어 있을 수도 있고,  $R^1$ 은 하기 식(I), 식(II) 또는 식(III)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타내고,  $R^1$ 이 하기 식(I)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는 경우, 상기 식(I) 중의 카르보닐기는 상기 식(2)로 표시되는 구조단위의 주쇄와 결합하고,  $R^2$ 는 에폭시기를 갖는 유기기를 나타내고,  $R^3$ 은 알킬기를 나타낸다.)

[0012] [화학식 2]

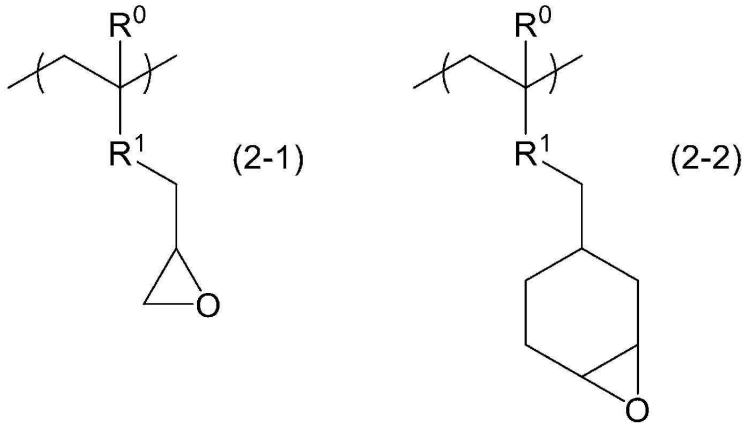


[0013]

[0014] (식 중, c는 0 내지 3의 정수를 나타내고, d는 1 내지 3의 정수를 나타내고, e는 각각 독립적으로 2 내지 6의 정수를 나타낸다.)

[0015] 상기 식(2)로 표시되는 구조단위는, 예를 들어 하기 식(2-1) 또는 식(2-2)로 표시되는 구조단위이다.

[0016] [화학식 3]



[0017]

[0018] (식 중, R<sup>0</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 상기 식(I), 식(II) 또는 식(III)으로 표시되는 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0019] 상기 공중합체의 중량평균분자량은, 예를 들어 1,000 내지 100,000이다.

[0020] 상기 식(3) 중, R<sup>3</sup>은 예를 들어 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기를 나타낸다.

[0021] 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 계면활성제를 추가로 함유할 수 있다. 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 상기 계면활성제 이외의 첨가제를 함유하지 않을 수도 있다.

[0022] 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 예를 들어 보호막 형성용 수지 조성물, 평탄화막 형성용 수지 조성물 또는 마이크로렌즈 제작용 수지 조성물이다. 본 발명은 또한, 상기 비감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막이다. 나아가 본 발명은, 상기 비감광성 수지 조성물로 제작되는 보호막, 평탄화막 또는 마이크로렌즈이다. 상기 마이크로렌즈는, 상기의 에치백법에 의해 제작된다. 즉, 상기 비감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하고 80℃ 내지 200℃의 온도에서 베이킹하여 경화막을 형성하는 공정, 이 경화막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 가열처리에 의해 상기 레지스트패턴을 리플로우하여 렌즈패턴을 형성하는 공정, 및 이 렌즈패턴을 마스크로 하여 상기 경화막을 에치백하여 이 렌즈패턴의 형상을 이 경화막에 전사하는 공정에 의해, 마이크로렌즈는 제작된다.

[0023] 상기 경화막은, 예를 들어, 상기 비감광성 수지 조성물로부터 용제를 증발시키기 위해 80℃ 내지 150℃의 온도에서 베이킹한 후, 160℃ 내지 200℃의 온도에서 베이킹함으로써 형성된다. 상기 기재는, 예를 들어 컬러필터가 형성된 기판이다.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명의 비감광성 수지 조성물로 형성되는 경화막은, 우수한 내약품성, 내열성, 투명성 및 평탄화성을 갖는다. 이에 따라, 상기 경화막은, 그의 형성공정, 또는 배선 등의 주변장치의 형성공정에 있어서, 산 또는 알칼리용액, 용제 등의 약액에 노출되는 처리나, 스퍼터링, 드라이에칭, 땀납리플로우 등의 고온에 노출되는 처리가 행해지는 경우에, 소자가 열화 또는 손상될 가능성을 현저히 감소할 수 있다. 또한, 본 발명의 비감광성 수지 조성물로부터 보호막, 평탄화막 또는 마이크로렌즈를 형성하고, 그 위에 레지스트를 도포하는 경우, 및 전극/배선 형성공정을 행하는 경우에는, 레지스트와의 믹싱의 문제, 및 약액에 의한 보호막, 평탄화막 또는 마이크로렌즈의 변형 및 박리와 같은 문제도 현저히 감소할 수 있다. 나아가, 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 보호된 카르복시기를 갖는 화합물을 함유하므로, 실온에서의 보존안정성이 우수하다. 본 발명의 비감광성 수지 조성물을 이용함으로써, 보호막, 평탄화막 또는 마이크로렌즈를 80℃ 내지 200℃의 온도에서 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 계면활성제 이외의 첨가제를 필요로 하지 않는다. 이에 따라, 보호되어 있지 않은 카르복시기를 갖는 화합물을 함유하지 않는 본 발명의 비감광성 수지 조성물은 보존안정성이 손상되지 않고, 경화막을 형성하는 베이킹시에 이 경화막의 표면에 첨가제가 떠오르는(浮き出す) 블리드아웃이 발생하지 않고, 형성된 경화막이 용제와 접촉할 때에 첨가제의 스며나오미 발생하지 않는다. 따라서, 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 보호막, 평탄화막 및 마이크로렌즈를 형성하는 재료로서 호적하다.

**도면의 간단한 설명**

[0025] [도 1] 도 1은, 단차기판 상에 본 발명의 비감광성 수지 조성물을 도포하고, 베이킹하여 형성되는 경화막을 나타내는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 본 발명은, 공중합체, 보호된 카르복시기를 갖는 화합물 및 용제를 함유하는 비감광성 수지 조성물이다. 이하, 본 발명의 비감광성 수지 조성물에 포함되는 각 성분의 상세를 설명한다. 본 발명의 비감광성 수지 조성물로부터 용제를 제외한 고형분은 통상, 1질량% 내지 50질량%이다.

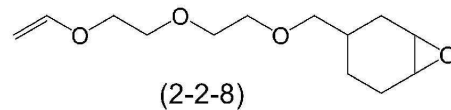
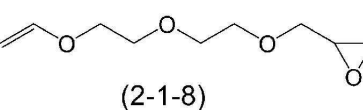
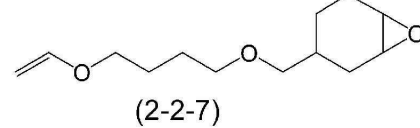
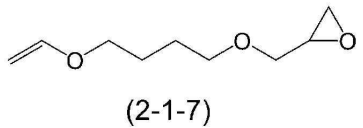
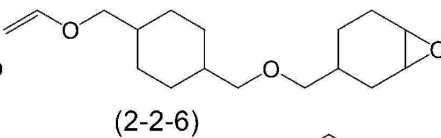
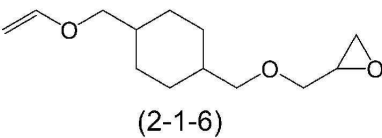
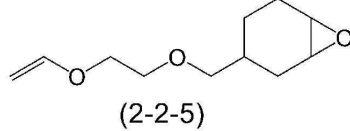
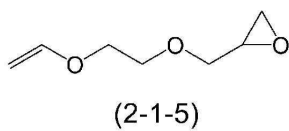
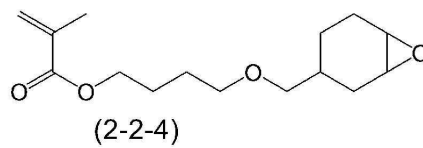
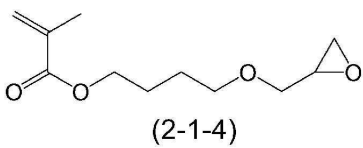
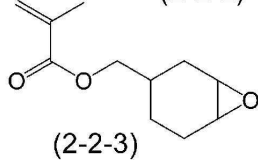
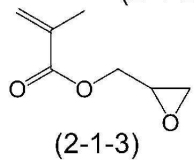
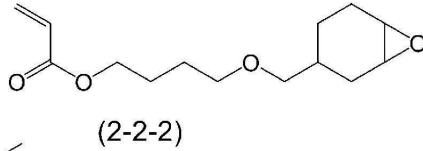
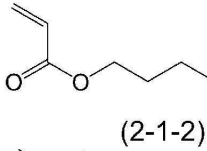
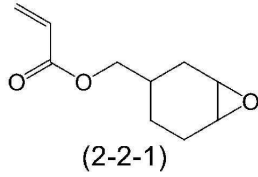
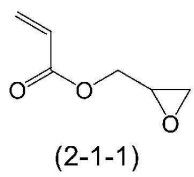
[0027] <공중합체>

[0028] 본 발명의 비감광성 수지 조성물에 포함되는 공중합체는, 상기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체이다.

[0029] 상기 식(1)에 있어서, 방향족 탄화수소기의 구체예로는, 페닐기, 비페닐틸기, 나프틸기를 들 수 있다. 상기 식(1)로 표시되는 구조단위를 형성하는 화합물(모노머)의 구체예로는, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-시아노스티렌, 4-플루오로스티렌, 4-클로로스티렌, 4-브로모스티렌, 4-비닐비페닐, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종을 단독으로 사용할 수도, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0030] 상기 식(2)로 표시되는 구조단위는, 상기 식(2-1) 또는 식(2-2)로 표시되는 구조단위이고, 상기 식(2-1) 또는 식(2-2)로 표시되는 구조단위를 형성하는 화합물(모노머)의 구체예로는, 하기 식(2-1-1) 내지 식(2-1-8) 및 식(2-2-1) 내지 식(2-2-8)로 표시되는 모노머를 들 수 있다. 한편, 이들 모노머는 1종을 단독으로 사용할 수도, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0031] [화학식 4]



[0032]

[0033]

상기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체에 있어서, 상기 식(1)로 표시되는 구조단위 및 상기 식(2)로 표시되는 구조단위의 합 100mol%에 대해, 상기 식(1)로 표시되는 구조단위의 함유율은 20mol% 내지 95mol%이고, 바람직하게는 50mol% 내지 90mol%이고, 보다 바람직하게는 65mol% 내지 85mol%이고, 상기 식(2)로 표시되는 구조단위의 함유율은 5mol% 내지 80mol%이고, 바람직하게는 10mol% 내지 50mol%이고, 보다 바람직하게는 15mol% 내지 35mol%이다.

[0034]

상기 공중합체의 중량평균분자량은 통상, 1,000 내지 100,000이고, 바람직하게는 3,000 내지 50,000이다. 한편, 중량평균분자량은, 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)에 의해, 표준시료로서 폴리스티렌을 이용하여 얻어지는 값이다.

[0035]

또한, 본 발명의 비감광성 수지 조성물에 있어서의 상기 공중합체의 함유량은, 상기 비감광성 수지 조성물의 고형분 중의 함유량에 기초하여 통상, 1질량% 내지 99질량%이고, 바람직하게는 5질량% 내지 95질량%이다.

[0036]

본 발명에 있어서, 상기 공중합체를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 일반적으로는, 상기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 형성하는 화합물(모노머)을, 중합개시제 존재하의 용제 중에 있어서, 통상 50℃ 내지 120℃의 온도하에서 중합반응시킴으로써 얻어진다. 이와 같이 하여 얻어지는 공중합체는, 통상, 용제에 용해된 용액상태이며, 이 상태로 단리하는 일 없이, 본 발명의 비감광성 수지 조성물에 이용할 수도 있다.

[0037] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 공중합체의 용액을, 교반시킨 헥산, 디에틸에테르, 메탄올, 물 등의 비용매에 투입하여 상기 공중합체를 재침전시키고, 생성된 침전물을 여과·세정 후, 상압 또는 감압하에서 상온건조 또는 가열건조함으로써, 상기 공중합체를 분체로 할 수 있다. 이러한 조작에 의해, 상기 공중합체와 공존하는 중합 개시제나 미반응 화합물을 제거할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 공중합체의 분체를 그대로 이용할 수도 있고, 혹은 그 분체를, 예를 들어 후술하는 용제에 재용해하여 용액의 상태로 이용할 수도 있다.

[0038] <용제>

[0039] 상기 용제로는, 상기 공중합체를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그러한 용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, 2-헵탄온,  $\gamma$ -부티로락톤을 들 수 있다. 이들 용제는, 1종을 단독으로 사용할 수도, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0040] 이들 용제 중에서도, 본 발명의 비감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하여 형성되는 도막의 레벨링성의 향상의 관점에서부터, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 2-헵탄온, 유산에틸, 유산부틸, 시클로펜탄온 및 시클로헥사논이 바람직하다.

[0041] <보호된 카르복시기를 갖는 화합물>

[0042] 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 경화막을 형성시킬 목적으로, 보존안정성의 관점에서 우수한, 보호된 카르복시기를 갖는 화합물을 함유한다. 그 함유량은, 상기 비감광성 수지 조성물에 포함되는 공중합체 100질량%에 대해 5질량% 내지 90질량%이고, 바람직하게는 15질량% 내지 70질량%이다. 보호된 카르복시기를 갖는 화합물의 함유량이 5질량% 미만인 경우는, 형성되는 막의 경화가 불충분해져 내약품성을 얻지 못할 우려가 있고, 90질량%를 초과하는 경우는, 경화막을 형성할 때의 베이킹시에, 탈보호한 보호기에 의해 보이드 등의 불량 발생 우려가 있다.

[0043] 상기 보호된 카르복시기를 갖는 화합물로는, 알킬비닐에테르로 보호된 카르복시기를 분자 내에 3개 갖는 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 상기 식(3)으로 표시되는 화합물로는, 기재 상에 도포한 비감광성 수지 조성물을 베이킹했을 때에 알킬비닐에테르가 해리되고, 또한 그 알킬비닐에테르가 휘발되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 식(3)으로 표시되는 화합물에 있어서,  $R^3$ 이 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기(메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기)를 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0044] 상기 식(3)으로 표시되는 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, 하기 제품을 들 수 있다. 노프큐어 [등록상표] TN-1, 동(同) TN-4, 동 TN-5(이상, 니찌유(주)제).

[0045] <계면활성제>

[0046] 또한, 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 도포성을 향상시킬 목적으로, 계면활성제를 함유할 수도 있다. 상기 계면활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌도닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 [등록상표] EF301, 동 EF303, 동 EF352(이상, 미쯔비시머테리얼전자화학(주)제), 메가팍 [등록상표] F-171, 동 F-173, 동 R-30, 동 R-40, 동 R-40-LM(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431(이상, 스미토모쓰리엠(주)제), 아사히가드 [등록상표] AG710, 서플론 [등록상표] S-382, 동 SC101, 동 SC102, 동 SC103,

동 SC104, 동 SC105, 동 SC106(AGC(주)제), FTX-206D, FTX-212D, FTX-218, FTX-220D, FTX-230D, FTX-240D, FTX-212P, FTX-220P, FTX-228P, FTX-240G 등의 프터젬트시리즈((주)네오스제) 등의 불소계 계면활성제, 오가노 실록산폴리머 KP341(신에쓰화학공업(주)제)을 들 수 있다. 이들 계면활성제는, 1종 단독으로 사용할 수도, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0047] 또한, 상기 계면활성제가 사용되는 경우, 본 발명의 비감광성 수지 조성물에 있어서의 그의 계면활성제의 함유량은, 상기 비감광성 수지 조성물의 고형분 중의 함유량에 기초하여, 0.0001질량% 내지 3질량%이고, 바람직하게는 0.001질량% 내지 1질량%이고, 보다 바람직하게는 0.01질량% 내지 0.5질량%이다.

[0048] 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 상기 보호된 카르복시기를 갖는 화합물 이외에 경화제를 함유하지 않을 수 있다. 또한, 본 발명의 비감광성 수지 조성물은, 경화조제, 자외선흡수제, 증감제, 가소제, 산화방지제, 밀착조제 등의 첨가제를 함유하지 않을 수 있다.

[0049] <비감광성 수지 조성물의 조제방법>

[0050] 본 발명의 비감광성 수지 조성물의 조제방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 상기 식(1) 및 식(2)로 표시되는 구조단위를 갖는 공중합체, 및 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 용제에 용해하여, 균일한 용액으로 하는 방법을 들 수 있다.

[0051] <경화막, 보호막 및 평탄화막의 제작방법>

[0052] 본 발명의 비감광성 수지 조성물을 이용한 경화막, 보호막 및 평탄화막의 제작방법에 대하여 설명한다. 기재(예를 들어, 반도체기판, 유리기판, 석영기판, 실리콘웨이퍼 및 이들의 표면에 각종 금속막 또는 컬러필터 등이 형성된 기판) 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 비감광성 수지 조성물을 도포 후, 핫플레이트나 오븐 등의 가열수단을 이용해 베이킹하여 경화시켜 경화막, 보호막, 또는 평탄화막을 제작한다.

[0053] 베이킹조건은, 베이킹온도 80℃ 내지 260℃, 바람직하게는 80℃ 내지 200℃, 베이킹시간 0.3분 내지 60분간 내에서 적당히 선택된다. 베이킹은 2스텝 이상으로 실시하는 것이, 평탄한 막이 얻어지므로 바람직하다. 베이킹을 2스텝 이상으로 실시하는 하는 경우, 최초의 베이킹은, 상기 기재 상에 도포된 비감광성 수지 조성물로부터 용제를 증발시키기 위해 행한다. 또한, 발명의 비감광성 수지 조성물로 형성되는 막의 막두께로는, 예를 들어 0.001 μm 내지 100 μm이고, 바람직하게는 0.01 μm 내지 10 μm이다.

[0054] <마이크로렌즈의 제작방법>

[0055] 본 발명의 비감광성 수지 조성물을 이용한 마이크로렌즈의 제작방법에 대하여 설명한다. 기재(예를 들어, 반도체기판, 유리기판, 석영기판, 실리콘웨이퍼 및 이들 표면에 각종 금속막 또는 컬러필터 등이 형성된 기판) 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 비감광성 수지 조성물을 도포 후, 핫플레이트, 오븐 등의 가열수단을 이용해 베이킹하여 경화시켜 경화막을 제작한다.

[0056] 베이킹조건은, 베이킹온도 80℃ 내지 260℃, 바람직하게는 80℃ 내지 200℃, 베이킹시간 0.3분 내지 60분간 내에서 적당히 선택된다. 베이킹은 2스텝 이상으로 실시하는 것이, 평탄한 막이 얻어지므로 바람직하다. 베이킹을 2스텝 이상으로 실시하는 경우, 최초의 베이킹은, 상기 기재 상에 도포된 비감광성 수지 조성물로부터 용제를 증발시키기 위해 행한다. 또한, 본 발명의 비감광성 수지 조성물로 형성되는 경화막의 막두께로는, 예를 들어 0.1 μm 내지 100 μm이고, 바람직하게는 0.5 μm 내지 10 μm이다.

[0057] 그 후, 제작된 경화막의 위에 레지스트를 도포하고, 소정의 마스크를 통해 노광하고, 필요에 따라 노광 후 가열(PEB)을 행하고, 알칼리현상, 린스, 및 건조함으로써, 소정의 레지스트패턴을 형성한다. 노광에는, 예를 들어, g선, i선, KrF엑시머레이저, ArF엑시머레이저를 사용할 수 있다. 이어서, 가열처리함으로써, 상기 레지스트패턴을 리플로우하여 렌즈패턴을 형성한다. 이 렌즈패턴을 에칭마스크로 하여 하층의 경화막을 에치백하여, 상기 렌즈패턴의 형상을 상기 경화막에 전사함으로써 마이크로렌즈를 제작한다.

[0058] 실시예

[0059] 이하에 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0060] [하기 합성예에서 얻어진 공중합체의 중량평균분자량의 측정]

[0061] 장치: 일본분광(주)제 GPC시스템

- [0062] 컬럼: Shodex [등록상표] KF-804L 및 KF-803L
- [0063] 컬럼온도: 40℃
- [0064] 유량: 1mL/분
- [0065] 용리액: 테트라하이드로푸란
- [0066] [공중합체의 합성]
- [0067] <합성예 1>
- [0068] 상기 식(2-1-3)으로 표시되는 모노머 10.2g, 스티렌 25.0g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.77g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 53.9g에 용해시킨 후, 이 용액을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 12.8g을 70℃로 유지한 플라스크 중에 4시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 18시간 반응시켜, 공중합체의 용액(고형분농도 35질량%)을 얻었다. 얻어진 공중합체의 중량평균분자량Mw는 30,000(폴리스티렌환산)이었다.
- [0069] <합성예 2>
- [0070] 상기 식(2-1-3)으로 표시되는 모노머 9.0g, 4-메틸스티렌 25.0g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.68g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 52.0g에 용해시킨 후, 이 용액을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 12.4g을 70℃로 유지한 플라스크 중에 4시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 18시간 반응시켜, 공중합체의 용액(고형분농도 35질량%)을 얻었다. 얻어진 공중합체의 중량평균분자량Mw는 22,000(폴리스티렌환산)이었다.
- [0071] <합성예 3>
- [0072] 상기 식(2-1-3)으로 표시되는 모노머 6.3g, 스티렌 18.0g, 1-n-부톡시에틸메타크릴레이트 8.3g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.1g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 50.5g에 용해시킨 후, 이 용액을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 12.0g을 70℃로 유지한 플라스크 중에 4시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 18시간 반응시켜, 공중합체의 용액(고형분농도 35질량%)을 얻었다. 얻어진 공중합체의 중량평균분자량Mw는 15,000(폴리스티렌환산)이었다.
- [0073] <합성예 4>
- [0074] 상기 식(2-1-3)으로 표시되는 모노머 19.9g, 스티렌 38.0g, 4-하이드록시페닐메타크릴레이트 10.0g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 2.3g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 105g에 용해시킨 후, 이 용액을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 25.1g을 70℃로 유지한 플라스크 중에 4시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 다시 18시간 반응시켜, 공중합체의 용액(고형분농도 35질량%)을 얻었다. 얻어진 공중합체의 중량평균분자량Mw는 22,000(폴리스티렌환산)이었다.
- [0075] [비감광성 수지 조성물의 조제]
- [0076] <실시예 1>
- [0077] 합성예 1에서 얻어진 공중합체의 용액 50.0g, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물로서 노프큐어 [등록상표] TN-1(고형분농도 60질량%의 PGMEA용액)(니찌유(주)제) 9.3g 및 계면활성제로서 메가팍 [등록상표] R-30(DIC(주)제) 0.01g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 29.5g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.10 μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여, 비감광성 수지 조성물을 조제하였다.
- [0078] <실시예 2>
- [0079] 합성예 2에서 얻어진 공중합체의 용액 50.0g, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물로서 노프큐어 [등록상표] TN-1(고형분농도 60질량%의 PGMEA용액)(니찌유(주)제) 8.5g 및 계면활성제로서 메가팍 [등록상표] R-30(DIC(주)제) 0.01g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 28.4g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.10 μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여, 비감광성 수지 조성물을 조제하였다.
- [0080] <비교예 1>
- [0081] 합성예 3에서 얻어진 공중합체의 용액 50.0g, 및 계면활성제로서 메가팍 [등록상표] R-30(DIC(주)제) 0.01g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 17.3g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 16.8g에 용해시켜 용액으로

하였다. 그 후, 구멍직경 0.10 μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 비감광성 수지 조성물을 조제하였다. 본 비교예는, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물을 이용하지 않는다.

[0082] <비교예 2>

[0083] 합성예 4에서 얻어진 공중합체의 용액 50.0g, 경화제로서 트리스(4-하이드록시페닐)메탄 2.2g 및 계면활성제로서 메가팍 [등록상표] R-30(DIC(주)제) 0.01g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 6.8g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 16.8g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.10 μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 비감광성 수지 조성물을 조제하였다. 본 비교예에서 이용한 경화제는, 상기 식(3)으로 표시되는 화합물에 해당하지 않는다.

[0084] [내약품성 시험]

[0085] 실시예 1 및 실시예 2, 그리고 비교예 1 및 비교예 2에서 조제한 비감광성 수지 조성물을 각각, 실리콘웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 1분간, 다시 180℃에서 5분간 베이킹을 행하여, 막두께 2 μm의 막을 형성하였다. 이들 막에 대해, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 시클로헥사논, γ-부티로락톤, 2-프로판올, 2-헥산올 및 2.38질량%농도의 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)수용액에, 각각 23℃의 온도하, 5분간 침지하는 시험을 행하였다. 침지 전 및 침지 후의 막두께 측정을 행하고, 침지 전후에서의 막두께변화를 산출하였다. 상기 막을 침지한 용제 중 1개라도, 침지 전의 막두께에 대해 5% 이상의 막두께 증감이 있던 경우는 “×”, 모든 용제에 대하여 막두께 증감이 5% 미만이었다는 경우는 “○”로 하여 내약품성을 평가하였다. 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0086] [투과율 측정]

[0087] 실시예 1 및 실시예 2, 그리고 비교예 1 및 비교예 2에서 조제한 비감광성 수지 조성물을 각각, 석영기판 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 1분간, 다시 180℃에서 5분간 베이킹을 행하여, 막두께 2 μm의 막을 형성하였다. 이들 막에 대해, 자외선가시분광광도계 UV-2550((주)시마즈제작소제)을 이용하여, 파장 400nm 내지 800nm의 범위에서 파장을 2nm씩 변화시켜 투과율을 측정하였다. 파장 400nm 내지 800nm의 범위에서 측정된 최저투과율의 값을 표 1에 나타낸다.

[0088] [가교반응률 측정]

[0089] 실시예 1 및 실시예 2, 그리고 비교예 1 및 비교예 2에서 조제한 비감광성 수지 조성물을 각각, 석영기판 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 1분간 베이킹을 행하여, 막두께 2 μm의 막을 형성하였다. 이들 막에 대해, 푸리에변환적외분광광도계 Nicolet 6700(써모피셔사이언티픽(주)제)을 이용하여 적외선흡수 스펙트럼을 측정하였다. 다시 이 막에 대해 180℃에서 5분간 베이킹을 행하고, 얻어진 막에 대해 재차 적외선흡수 스펙트럼을 측정하였다. 906cm<sup>-1</sup>에 있어서의 피크강도로부터 산출한 가교반응률을 표 1에 나타낸다. 상기 가교반응률은, 100℃에서 1분간 베이킹을 행해 형성된 막의 906cm<sup>-1</sup>에 있어서의 피크강도를 반응률 0%, 피크강도 0을 반응률 100%라 정의하고, 상기 막에 대해 180℃에서 5분간 베이킹을 행해 얻어진 막의 906cm<sup>-1</sup>에 있어서의 피크강도로부터 산출하였다.

[0090] [단차평탄화성]

[0091] 실시예 1 및 실시예 2에서 조제한 비감광성 수지 조성물을, 각각 높이 0.5 μm, 라인폭 10 μm, 라인간스페이스 10 μm의 단차기판 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 1분간, 다시 180℃에서 5분간 베이킹을 행하여, 막두께 2 μm의 막을 형성하였다. 도 1에 나타내는 h1(단차기판의 단차)과 h2(경화막의 막두께차)로부터, “식: (1-(h2/h1))×100”을 이용하여 평탄화율을 구하였다. 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0092] [드라이에칭레이트의 측정]

[0093] 드라이에칭레이트의 측정에 이용한 에치 및 에칭가스는, 이하와 같다.

[0094] 에치: RIE-10NR(삼코(주)제)

[0095] 에칭가스: CF<sub>4</sub>

[0096] 실시예 1 및 실시예 2에서 조제한 비감광성 수지 조성물을 각각, 실리콘웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포

하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 1분간, 다시 180℃에서 5분간 베이킹을 행하여, 막두께 2μm의 막을 형성하였다. 상기 에치 및 에칭가스를 이용하여, 이들 막의 드라이에칭레이트를 측정하였다. 마찬가지로, 레지스트용액(THMR-iP1800(동경응화공업(주)제)을, 실리콘웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 90℃에서 1.5분간 베이킹을 행하여, 막두께 1μm의 레지스트막을 형성하고, 드라이에칭레이트를 측정하였다. 그리고, 상기 레지스트막에 대한, 실시예 1 및 실시예 2에서 조제한 비감광성 수지 조성물로부터 얻어진 막의 드라이에칭레이트비를 구하였다. 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

표 1

	내약품성	최저투과율	가교반응률	평탄화율	드라이에칭 레이트비 (대(對) 레지스트)
실시예 1	○	97%	73%	71%	1.1
실시예 2	○	97%	72%	74%	1.1
비교예 1	○	97%	28%	—	—
비교예 2	○	95%	53%	—	—

표 1의 결과로부터, 본 발명의 비감광성 수지 조성물로 형성된 막은, 고내약품성, 고투명성임과 함께, 가교반응률 70% 이상의 우수한 경화성을 갖는 경화막이었다. 한편, 가교반응률은 높은 값일수록 바람직하다. 또한, 본 발명의 비감광성 수지 조성물로 형성된 막은, 평탄화율 70% 이상의 단차평탄화성을 갖는 것이었다. 나아가, 에치백법에 의한 마이크로렌즈의 제작에 있어서, 렌즈패턴의 형상을 충실히 이 렌즈패턴의 하층의 수지막에 전사하는데 있어, 레지스트막의 드라이에칭레이트X와 상기 렌즈패턴의 하층의 수지막의 드라이에칭레이트Y가 동등(X:Y=1:0.8 내지 1.2)한 것이 요구되며, 본 발명의 비감광성 수지 조성물로 형성된 막은, 이것을 만족하는 결과가 되었다. 한편, 비교예 1 및 비교예 2에서 조제한 비감광성 수지 조성물로 형성된 막에 대해서는, 본 발명의 비감광성 수지 조성물로 형성된 막과 비교하여 가교반응률이 불충분하고, 그 후의 공정에서의 고온에 노출되는 처리에 의해 막특성이 변화될 가능성이 높아, 보호막, 평탄화막 및 마이크로렌즈용으로서 적합하지 않음을 알 수 있었다.

**부호의 설명**

- 1: 단차기관
- 2: 경화막
- 3: 라인폭
- 4: 라인간스페이스
- h1: 단차기관의 단차
- h2: 경화막의 막두께차

도면

도면1

