

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/162489 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 81/02 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08K 5/04 (2006.01) G02B 3/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000323

(22) 国際出願日: 2023年1月10日(10.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-025906 2022年2月22日(22.02.2022) JP
特願 2022-158355 2022年9月30日(30.09.2022) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 今井 翔太(IMAI Shota); 〒2740052 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 Chiba (JP). 安達 勲(ADACHI Isao); 〒2740052 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 Chiba (JP). 加藤 拓(KATO Taku); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日

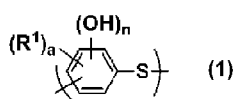
産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 神山 利彦(KAMIYAMA Toshihiko); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 首藤 圭介(SHUTO Keisuke); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 菅原 峻(SUGAWARA Shun); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 武山 敏明(TAKEYAMA Toshiaki); 〒2740052 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 Chiba (JP). 坂口 崇洋(SAKAGUCHI Takahiro); 〒2740052 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 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (PATENT ATTORNEY CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物



(57) Abstract: Provided is a resin composition from which a resin film that can undergo EBR, that has high refractive index, transparency, heat resistance, light resistance, moisture resistance, and chemical resistance, and that has a dry etching rate comparable to that of a resist can be formed. The resin composition contains (A) a polymer and (B) an organic solvent. The component (A) is a polymer including a structural unit represented by formula (1). The component (B) is an organic solvent that has a melting point of 15 ° C or lower and a boiling point of 85 ° C or higher. (In the formula, each R¹ independently represents a hydroxy group, a methyl group, an ethyl group, a methoxy group, or an ethoxy group, a represents an integer of 0-3, and n represents an integer of 1-4. However, a and n satisfy 1≤a+n≤4.)

(57) 要約: EBRが可能であり、高い屈折率、透明性、耐熱性、耐光性、耐湿性、耐薬品性及びレジストと同等のドライエッチングレートを有する樹脂膜を形成可能な樹脂組成物として、(A) 重合体及び(B) 有機溶剤を含有し、前記(A)成分が、下記式(1)で表される構造単位を含む重合体であり、前記(B)成分が、融点が15℃以下であり、且つ沸点が85℃以上である有機溶剤である樹脂組成物を提供する。(式中、R¹は、互いに独立して、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、aは、0～3の整数を表し、nは、1～4の整数を表す。ただし、前記a及びnは、1≤a+n≤4を満たす。)

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、当該樹脂組成物から得られる樹脂膜、光学部材及びマイクロレンズに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、発光ダイオード、太陽電池、ＣＣＤ／ＣＭＯＳイメージセンサ等の電子デバイスの分野において、保護膜、平坦化膜、絶縁膜、反射防止膜、屈折率制御膜、マイクロレンズ、層内レンズ、光導波路、フィルム基材等の光学部材向けに、可視光域の透明性に優れた高分子材料を採用した樹脂組成物が多用されている。このような光学部材は、透明性だけでなく、優れた耐熱性、耐光性、耐湿性等の長期信頼性及び耐薬品性も要求される。さらに、該光学部材は、光取り出し効率の向上及び集光性の向上のために、高い屈折率も要求される場合が多い。

[0003] 一般に、高分子材料を高屈折率化する手段としては、該高分子材料の分子中に、芳香環、フッ素原子以外のハロゲン原子、硫黄原子、金属原子又は水素結合等を導入することが知られている。例えば、最近、フェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンスルフィドが、芳香環、硫黄原子及び水素結合を導入した効果により、高い屈折率を有する高分子材料であることが見出された（非特許文献１～３）。

[0004] 一方、ＣＣＤ／ＣＭＯＳイメージセンサ用マイクロレンズの製造方法の１つとして、エッチバック法が知られている（特許文献１及び特許文献２）。すなわち、カラーフィルター層上に形成したマイクロレンズ用樹脂層上にレジストパターンを形成し、熱処理によってこのレジストパターンをリフローしてレンズパターンを形成する。このレジストパターンをリフローして形成したレンズパターンをエッチングマスクとして、下層のマイクロレンズ用樹脂層をエッチバックし、レンズパターン形状をマイクロレンズ用樹脂層に転

写することによってマイクロレンズを作製する。エッチバック法では、レンズパターン形状を忠実に下層のマイクロレンズ用樹脂層へ転写するにあたり、レジストパターンのドライエッチングレートXとマイクロレンズ用樹脂層のドライエッチングレートYが同等（ $X : Y = 1 : 0.8 \sim 1.2$ ）であることが求められる（特許文献3）。

[0005] また、エッチバック法によるマイクロレンズ製造は一般的にウエハ上で行われるため、ウエハプロセスに適した材料、例えば、ウエハ搬送アームの汚染を防ぐ目的で実施されるEBR（Edge Bead Removal又はEdge Bead Rinse：ウエハ上に樹脂を成膜後、ウエハ端部を溶剤でリンスし、ウエハ端部の樹脂膜のみ除去する工程）が可能であることが要求される。

[0006] 高い屈折率を示すとともに、優れた透明性、長期信頼性、耐薬品性及びマイクロレンズ作製に適切なドライエッチングレートを有し、さらにEBRが可能であるような材料は未だ無く、その開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平1－10666号公報
特許文献2：特開平6－112459号公報
特許文献3：国際公開第2013／005619号
特許文献4：特開2015－168790号公報
特許文献5：特開2017－52834号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：早稲田大学 理工学術院総合研究所 プロジェクト研究 研究番号18P05『高性能光学ポリマーの創製と屈折率制御』2020年次報告；<https://www.waseda.jp/fsci/wise/prj/2020/05/19/4586/>；https://www.waseda.jp/fsci/wise/assets/uploads/2020/05/18P05_2020_0yaizu.pdf
非特許文献2：日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021 予稿集 講演番号P2－068

非特許文献3：日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021予稿集 講演番号P8-056

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記の事情に基づいてなされたものであり、EBRが可能であり、高い屈折率、透明性、耐熱性、耐光性、耐湿性、耐薬品性及びレジストと同等のドライエッチングレートを有する樹脂膜を形成可能な樹脂組成物を提供することを目的とする。

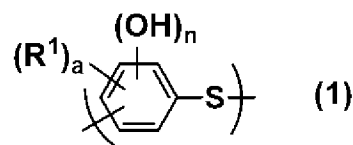
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、フェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンスルフィドと特定の有機溶剤とを含む組成物により上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、以下の樹脂組成物を提供する。

1. (A) 重合体及び(B) 有機溶剤を含有し、
前記(A)成分が、下記式(1)で表される構造単位を含む重合体であり、
前記(B)成分が、融点が15℃以下であり、且つ沸点が85℃以上である有機溶剤である樹脂組成物。

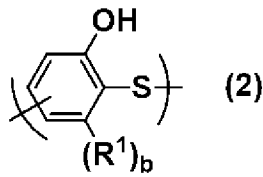
[化1]



(式中、R¹は、互いに独立して、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、aは、0～3の整数を表し、nは、1～4の整数を表す。ただし、前記a及びnは、1 ≤ a + n ≤ 4を満たす。)

2. 前記式(1)で表される構造単位が、下記式(2)で表される構造単位である1の樹脂組成物。

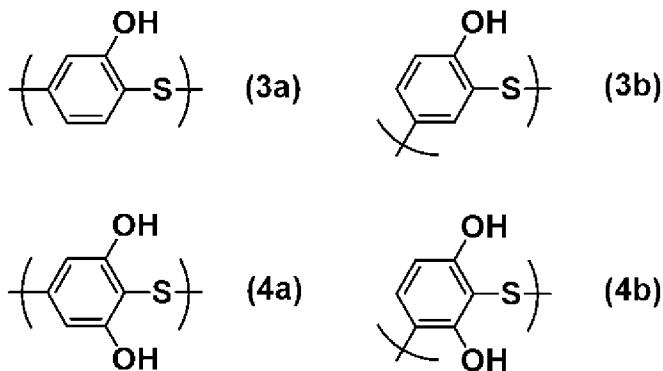
[化2]



(式中、bは、0又は1である。R¹は、前記式(1)の定義と同義である。)

3. 前記(A)成分が、下記式(3a)で表される構造単位、下記式(3b)で表される構造単位、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からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含む重合体である1又は2の樹脂組成物。

[化3]



4. 前記(B)成分が、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、エチ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチルラクタート、n-ブチルラクタート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN

ーエチルー２－ピロリドンからなる群より選択される少なくとも１種の有機溶剤を含む１～３のいずれかの樹脂組成物。

５． さらに、（Ｃ）多官能エポキシ化合物を含有する１～４のいずれかの樹脂組成物。

６． マイクロレンズ作製用である１～５のいずれかの樹脂組成物。

７． １～６のいずれかの樹脂組成物から得られる樹脂膜。

８． １～６のいずれかの樹脂組成物から得られる光学部材。

９． １～６のいずれか樹脂組成物から得られるマイクロレンズ。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、フェノール性ヒドロキシ基を有するポリフェニレンスルフィドを特定の有機溶剤に溶解することで、ＥＢＲが可能となり、形成される樹脂膜が高屈折率・高透明性を示し、長期信頼性や耐薬品性にも優れる、光学部材用途に好適な樹脂組成物を提供することができる。また、該樹脂膜は適切なドライエッチングレートを有するため、特にマイクロレンズ用途に好適である。

発明を実施するための形態

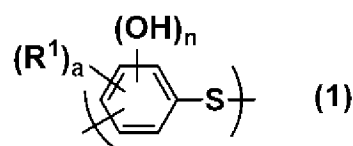
[0013] 以下、本発明の樹脂組成物について、より詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、後述する（Ａ）重合体及び（Ｂ）有機溶剤を含有することを特徴とする。なお、以下の説明において、固形分とは、樹脂組成物を構成する溶剤以外の成分を意味する。

[0014] [（Ａ）重合体]

（Ａ）重合体は、下記式（１）で表される構造単位を含む重合体であれば特に限定されない。

[0015] [化４]



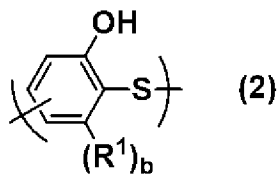
[0016] 式中、 R^1 は、互いに独立して、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、メト

キシ基又はエトキシ基を表し、 a は、0～3の整数を表し、 n は、1～4の整数を表す。ただし、前記 a 及び n は、 $1 \leq a + n \leq 4$ を満たす。

[0017] 前記 R^1 は、ヒドロキシ基が好ましい。前記 a は、0又は1が好ましく、前記 n は、1が好ましい。

[0018] 前記式(1)で表される構造単位としては、下記式(2)で表される構造単位が好ましい。

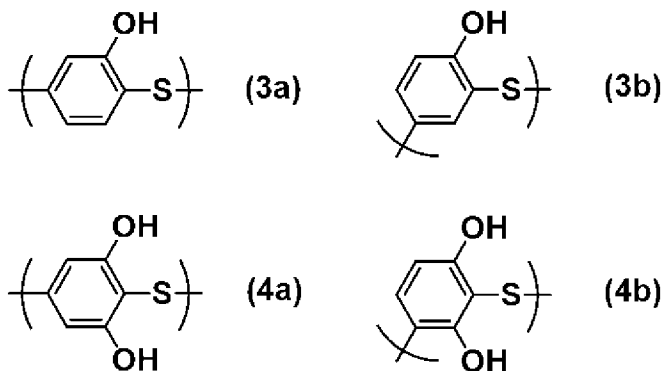
[0019] [化5]



(式中、 b は、0又は1である。 R^1 は、前記式(1)の定義と同義である。)

[0020] 前記式(1)で表される構造単位的具体例としては、下記式(3a)で表される構造単位、下記式(3b)で表される構造単位、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が挙げられる。

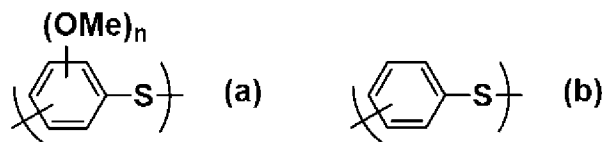
[0021] [化6]



[0022] また、前記(A)成分には、本発明の効果を損なわない範囲において、前記式(1)で表される構造単位以外のその他の構造単位を含んでもよい。その他の構造単位としては、例えば、下記式(a)で表される構造単位及び下記式(b)で表される構造単位が挙げられる。

[0023]

[化7]



(式中、nは、1～4の整数を表す。)

[0024] 該重合体中における前記式(1)で表される構造単位の割合は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、より一層好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上であり、100モル%が最適である。

[0025] 該重合体の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって算出されるポリスチレン換算重量平均分子量として、好ましくは500～100,000、より好ましくは1,000～30,000、より一層好ましくは1,500～10,000である。

[0026] 前記重合体は、例えば、フェノール誘導体に対して各種公知のポリアリーレンスルフィド製造方法(芳香族ハロゲン化合物と硫化ナトリウムによる重縮合や、芳香族チオール化合物又は芳香族ジスルフィド化合物の酸化重合等)を適用することによって、或いは、ヒドロキシ基が保護されたフェノール誘導体に対して各種公知のポリアリーレンスルフィド製造方法を適用したのち、保護基の一部又は全部を脱保護することによって合成することができる。

[0027] 金属触媒を用いずに常温常圧下で製造が可能であるという観点からすると、特許文献4及び特許文献5に記載の、キノン系酸化剤と酸を用いた酸化重合法が好ましく用いられる。その具体的な製造方法としては、ヒドロキシ基を含有する芳香族チオール化合物又はヒドロキシ基を含有する芳香族ジスルフィド化合物をモノマーとして、キノン系酸化剤と酸を用いて酸化重合する方法や、保護されたヒドロキシ基を含有する芳香族チオール化合物又は保護されたヒドロキシ基を含有する芳香族ジスルフィド化合物をモノマーとして、キノン系酸化剤と酸を用いて酸化重合したのち、保護基の一部又は全部を

脱保護する方法が挙げられる。保護されたヒドロキシ基としては、重合が進行する限り特に限定されないが、キノン系酸化剤や酸と干渉しない安定性の観点からアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基の場合、より容易に脱保護反応を進行させることができるため特に好ましい。該アルコキシ基は、酸を作用させる等してアルキル基を脱離することによってヒドロキシ基に変換することが可能となる。前記酸としては、例えば、三置換ホウ素化合物（三臭化ホウ素等）及び塩化アルミニウム等のルイス酸、並びにチオール化合物（ドデカンチオール等）及び臭化水素等のブレンステット酸が挙げられるが、ヒドロキシ基に変換可能な酸であれば特に限定されない。保護基は全て脱保護しても一部残してもよい。脱保護率を適宜調整することで、光学特性や溶解性を制御することができる。

[0028] (A) 成分の合成に用いるモノマーは、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。光学特性や溶解性の調整等の観点から、必要に応じて、ヒドロキシ基を含有しない芳香族チオール化合物又は芳香族ジスルフィド化合物、或いは、保護されたヒドロキシ基を含有しない芳香族チオール化合物又は芳香族ジスルフィド化合物をコモノマーとして用いて重合してもよい。すなわち、該重合体は、前記式(1)で表される構造単位を少なくとも1種含んでいればよく、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。該重合体が共重合体である場合、その繰り返し構造は特に限定されず、交互共重合体、ブロック共重合体、グラジエント共重合体及びランダム共重合体のいずれであってもよい。また、該重合体は、重合条件によっては分岐鎖状となり得る。

[0029] [(B) 有機溶剤]

(B) 有機溶剤は、融点が15℃以下であり、且つ沸点が85℃以上である有機溶剤である。ここで、融点及び沸点とは1気圧下におけるものをいう。融点が15℃以下であることにより、該樹脂組成物は常温におけるハンドリング性に優れる。前記融点は、冷所での保管性の観点から、10℃以下が好ましく、5℃以下がより好ましい。また、融点の下限は、特に限定される

ものではないが、例えば、 -150°C 以上が好ましい。一方、沸点が 85°C 以上であることにより、該樹脂組成物を基板上に塗布して形成される塗膜が白化しにくくなる。前記沸点は、特に均質な塗膜を形成しやすい観点から、 100°C 以上が好ましく、 115°C 以上がより好ましい。また、沸点の上限は、有機溶剤除去性の観点から、 300°C 以下が好ましく、 250°C 以下がより好ましく、 220°C 以下がさらに好ましい。

[0030] (B) 成分の具体例としては、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、アニソール、フェネトール、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-*n*-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、*n*-ブチルエチルエーテル、メチル-*n*-ペンチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、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、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、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、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ジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレング

リコールジメチルエーテル、*n*-ブチルホルマート、イソブチルホルマート、*n*-ペンチルホルマート、イソペンチルホルマート、*n*-プロピルアセタート、イソプロピルアセタート、*n*-ブチルアセタート、イソブチルアセタート、*tert*-ブチルアセタート、*n*-ペンチルアセタート、イソペンチルアセタート、*n*-ヘキシルアセタート、イソヘキシルアセタート、*n*-ヘプチルアセタート、イソヘプチルアセタート、*n*-オクチルアセタート、イソオクチルアセタート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセタート、プロピレングリコールジアセタート、トリアセチン、エチルプロピオナート、*n*-プロピルプロピオナート、イソプロピルプロピオナート、*n*-ブチルプロピオナート、イソブチルプロピオナート、*tert*-ブチルプロピオナート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオナート、メチルブチラート、エチルブチラート、*n*-プロピルブチラート、イソプロピルブチラート、*n*-ブチルブチラート、イソブチルブチラート、*tert*-ブチルブチラート、メチルイソブチラート、エチルイソブチラート、*n*-プロピルイソブチラート、イソプロピルイソブチラート、*n*-ブチルイソブチラート、イソブチルイソブチラート、*tert*-ブチルイソブチラート、メチルラクタート、エチルラクタート、*n*-プロピルラクタート、イソプロピルラクタート、*n*-ブチルラクタート、イソブチルラクタート、*tert*-ブチルラクタート、メチルアセトアセタート、エチルアセトアセタート、*n*-プロピルアセトアセタート、イソプロピルアセトアセタート、*n*-ブチルアセトアセタート、イソブチルアセトアセタート、*tert*-ブチルアセトアセタート、ジメチルマロナート、ジエチルマロナート

、メチルグリコラート、エチルグリコラート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロペンタノン、2, 4-ペンタンジオン、4-メチル-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、3-メチル-2-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、2-メチル-3-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン、シクロヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びN-エチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

[0031] 前記(B)成分としては、該樹脂組成物を基板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、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、エチ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチルラクタート、n-ブチルラクタート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -

ブチロラクトン、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン及びN－エチル－2－ピロリドンが好ましく、（A）成分の溶解性を考慮すると、特に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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルラクタート、シクロペンタノン及びγ－ブチロラクトンが好ましい。

[0032] 前記（B）成分は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。また、（B）成分以外の溶剤と適宜混合してもよく、その場合、（B）成分の含有量は、（B）成分及びその他の溶剤を含む溶剤全体の50～100質量%が好ましく、より好ましくは60～100質量%、より一層好ましくは70～100質量%である。

[0033] 前記その他の溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、2－プロパノール、ジクロロメタン、1，2－ジクロロエタン、クロロホルム、アセトン、2－ブタノン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン、エチルアセタート、及びアセトニトリル等が挙げられる。

[0034] [（C）多官能エポキシ化合物]

本発明の樹脂組成物は、耐薬品性を向上させる目的で、さらに（C）多官能エポキシ化合物を含有してもよい。前記（C）成分は、オキシラン環を分子中に少なくとも2つ有する化合物であれば特に限定されず、例えば、以下に示す商品及び化合物を用いることができる。

TEPIC（登録商標）－G、同－L、同－VL、同－S、同－SP、同－SS、同－HP（以上、日産化学（株）製）、マープルフ（登録商標）G－01100、同G－0105SA、同G－0130SF、同G－0130SP、同G－0150M、同G－0250SF、同G－0250SP、同G－05100、同G－2050M、同G－017581（以上、日油（株）製）、OGSOL（登録商標）PG－100、同CG－500、同EG－200、同EG－280（以上、大阪ガスケミカル（株）製）、GTR－1800（以上、日本化薬（株）製）、EPICLON（登録商標）830、同830－S、同835、同840、同840－S、同850、同850－

S、同850-LC、同HP-820（以上、DIC（株）製）、DENACOL（登録商標）EX-201、同EX-211、同EX-212、同EX-252、同EX-810、同EX-811、同EX-821、同EX-830、同EX-832、同EX-841、同EX-850、同EX-851、同EX-861、同EX-920、同EX-931、同EX-991L、同EX-313、同EX-314、同EX-321、同EX-321L、同EX-411、同EX-421、同EX-512、同EX-521、同EX-612、同EX-614、同EX-614B、同EX-622（以上、ナガセケムテックス（株）製）、JER（登録商標）152、同604、同630、同806、同806H、同807、同825、同827、同828、同828EL、同828US、同828XA、同834、同890、同1031S、同1032H60、同1750、同YL980、同YL983U、同YL6121HA、同YL6677、同YL6810、同YX4000、同YX4000H、同YX4000HS、同YX7700、同YX8000、同YX8034、同YX8800（以上、三菱ケミカル（株）製）、TETRAD（登録商標）-C、同-X（以上、三菱ガス化学（株）製）、セロキサイド（登録商標）2021P、同2081、エポリード（登録商標）GT401、EHPE（登録商標）3150、同3150CE（以上、（株）ダイセル製）、エポトート（登録商標）YD-115、同YD-115CA、同YD-127、同YD-128、同YD-128G、同YD-128S、同YD-128CA、同YD-8125、同YD-825GS、同YDF-170、同YDF-170N、同YDF-8170C、同YDF-870GS、同ZX-1059、同YH-404、同YH-434、同YH-434L、同YH-513、同YH-523、同ST-3000（以上、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）、アデカレジン（登録商標）EP-4100、同EP-4100G、同EP-4100E、同EP-4100TX、同EP-4300E、同EP-4100、同EP-4400、同EP-4520S、同EP-4530、同EP-4901、同EP-4901E、同EP

ー4000、同EP-4005、同EP-7001、同EP-4080E、同EPU-6、同EPU-7N、同EPU-11F、同EPU-15F、同EPU-1395、同EPU-73B、同EPU-17、同EPU-17T-6、同EPR-1415-1、同EPR-2000、同EPR-2007、アデカグリシロール（登録商標）ED-503、同ED-503G、同ED-506、同ED-523T、同ED-505（以上、（株）ADEKA製）、スミエポキシ（登録商標）ELM-434、同ELM-434L、同ELM-434VL、同ELM-100、同ELM-100H（以上、住友化学（株）製）、エポライトM-1230、同40E、同100E、同200E、同400E、同70P、同200P、同400P、同1500NP、同1600、同80MF、同4000、同3002（N）（以上、共栄社化学（株）製）及びTHI-DE（ENEOS（株）製）等の多官能エポキシ樹脂。

[0035] 前記（C）成分は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。本発明の樹脂組成物が（C）成分を含む場合、（C）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、好ましくは5～50質量部、より好ましくは10～30質量部である。（C）成分の含有量を前記範囲内とすることで、屈折率を損なうことなく、さらなる耐薬品性向上が可能となる。

[0036] [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、任意で界面活性剤を含有することもできる。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及び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ート、ソルビタントリオレート、及びソルビタントリス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ート、及びポリオキシエチレンソルビタントリス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）E F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2（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－1 7 1、同F－1 7 3、同R－3 0、同R－4 0、同R－4 0－L M（以上、D I C（株）製）、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1（以上、住友スリーエム（株）製）、アサヒガード（登録商標）A G 7 1 0、サーフロン（登録商標）S－3 8 2、同S C 1 0 1、同S C 1 0 2、同S C 1 0 3、同S C 1 0 4、同S C 1 0 5、同S C 1 0 6（A G C（株）製）、F T X－2 0 6 D、F T X－2 1 2 D、F T X－2 1 8、F T X－2 2 0 D、F T X－2 3 0 D、F T X－2 4 0 D、F T X－2 1 2 P、F T X－2 2 0 P、F T X－2 2 8 P、F T X－2 4 0 G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K P 3 4 1（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。

[0037] 本発明の樹脂組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、全固形分100質量部に対し、好ましくは0.001～3質量部、より好ましくは0.005～1質量部、より一層好ましくは0.01～0.5質量部である。

[0038] [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、必要に応じて硬化助剤、酸化防止剤、光安定剤（H A L S）、紫外線吸収剤、可塑剤及び密着助剤等の添加剤をさらに含むことができる。

[0039] [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、(A)成分及び(B)成分、さらに任意で(C)成分やその他成分を混合し、均一な溶液とする方法が挙げられる。また、必要に応じて、得られた溶液を孔径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて濾過してもよい。このようにして得られる樹脂組成物の固形分濃度は、基板に対する塗布性の観点から、通常 $1 \sim 50$ 質量%である。

[0040] [樹脂膜の作製方法]

基材（例えば、PETフィルム、TACフィルム、半導体基板、ガラス基板、石英基板、シリコンウエハ及びこれらの表面に各種金属膜又はカラーフィルター等が形成された基板）上に、スピナー又は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後、ホットプレート又はオーブン等の加熱手段を用いてベークすることにより樹脂膜を作製する。ベーク条件は、ベーク温度 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、ベーク時間 $0.1 \sim 360$ 分間の中から適宜選択される。前記樹脂膜を作製する際のベークは2ステップ以上処理してもよい。形成される樹脂膜の膜厚としては、 $0.001 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0041] [マイクロレンズの作製方法]

前記[樹脂膜の作製方法]を経て作製された樹脂膜の上にレジストを塗布し、該レジストを所定のマスクを通して露光し、必要に応じて露光後加熱（PEB）を行い、さらにアルカリ現像、リンス及び乾燥を行うことにより、該樹脂膜上にレジストパターンを形成する。露光する光線としては、例えば、g線、i線、KrFエキシマレーザー及びArFエキシマレーザーを使用することができる。次いで、加熱処理することにより、前記レジストパターンをリフローしてレンズパターンを形成する。該レンズパターンをエッチングマスクとして、該レンズパターンの下層の前記樹脂膜をエッチバックして、該レンズパターンの形状を前記樹脂膜に転写することによってマイクロレンズを作製する。この方法では、レンズパターン形状を忠実に下層の樹脂膜

(マイクロレンズ用樹脂層)へ転写するにあたり、レジストパターンのドライエッチングレートXとマイクロレンズ用樹脂層のドライエッチングレートYとを同等($X:Y=1:0.8\sim1.2$)にすることを要する。

実施例

[0042] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0043] [重合体又は共重合体のポリスチレン換算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)KF-804L及びKF-803L

カラムオーブン：40℃

流量：1 mL/分

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：10 mg/mL

試料注入量：20 μ L

標準物質：単分散ポリスチレン

検出器：示差屈折計

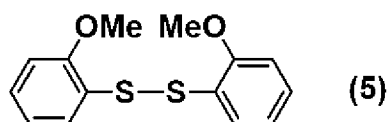
[0044] [重合体又は共重合体の合成]

<合成例1>

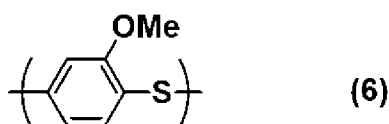
撈拌子の入ったフラスコ内に、窒素雰囲気下で、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン4.6 g (20 mmol)、トリフルオロ酢酸0.8 g (7 mmol)、クロロホルム7 mLを入れて撈拌した後、モノマーとして下記式(5)で表されるビス(2-メトキシフェニル)ジスルフィド5.6 g (20 mmol)を加え、40時間撈拌した。次いで、反応溶液にクロロホルム73 mLを加え、沈殿物を濾過により除去した後、撈拌されたエタノール/12N塩酸=95/5(体積比)800 mL内に濾液を滴下した。滴下により生成した沈殿物を回収し、エタノール、メタノール、3質量%濃度の水酸化カリウム水溶液、純水の順で洗浄した。次に、得られた沈殿物を再度クロロホルム80 mLに溶解し、撈拌されたメタノール

／ 12 N 塩酸 = 95 / 5 (体積比) 800 mL 内に滴下した。滴下により生成した沈殿物を回収し、エタノール、メタノール、3 質量%濃度の水酸化カリウム水溶液、純水の順で洗浄した後、減圧下 80℃にて乾燥させることで、下記式 (6) で表される構造単位を含む重合体 4 g を得た (収率 72%)。得られた重合体のポリスチレン換算重量平均分子量 Mw は 3,000 であった。

[0045] [化8]



[化9]



[0046] <合成例 2>

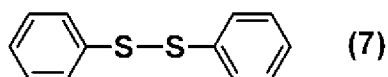
撹拌子の入ったフラスコ内に、窒素雰囲気下で、前記合成例 1 で得られた重合体 4 g、ジクロロメタン 86 mL を入れ、氷浴で 0℃に冷却した後、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液 (1 mmol / L) 86 mL を滴下し、18 時間撹拌した。その後、純水 100 mL を滴下して反応をクエンチし、沈殿物をジクロロメタン及び純水で洗浄した後、減圧下 50℃にて乾燥させることで、前記式 (3a) で表される構造単位を含む重合体 3.6 g を得た (収率 90%)。

[0047] <合成例 3>

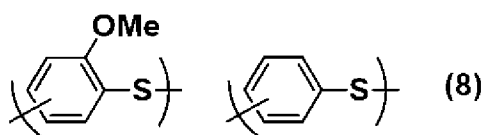
撹拌子の入ったフラスコ内に、窒素雰囲気下で、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノー-1,4-ベンゾキノン 4.6 g (20 mmol)、トリフルオロ酢酸 0.8 g (7 mmol)、クロロホルム 7 mL を入れて撹拌した後、モノマーとして前記式 (5) で表されるビス (2-メトキシフェニル) ジスルフィド 1.4 g (5 mmol) と下記式 (7) で表されるジフェニルジスルフィド 3.3 g (15 mmol) とを加え、40 時間撹拌した。次いで

、反応溶液にクロロホルム 73 mL を加え、沈殿物を濾過により除去した後、攪拌されたエタノール／12 N 塩酸＝95／5（体積比）800 mL 内に濾液を滴下した。滴下により生成した沈殿物を回収し、エタノール、メタノール、3 質量％濃度の水酸化カリウム水溶液、純水の順で洗浄した。次に、得られた沈殿物を再度クロロホルム 80 mL に溶解し、攪拌されたメタノール／12 N 塩酸＝95／5（体積比）800 mL 内に滴下した。滴下により生成した沈殿物を回収し、エタノール、メタノール、3 質量％濃度の水酸化カリウム水溶液、純水の順で洗浄した後、減圧下 80℃にて乾燥させることで、下記式（8）で表される 2 種の構造単位を含む共重合体 3.5 g を得た（収率 74％）。得られた共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量 M_w は 2,500 であった。

[0048] [化10]



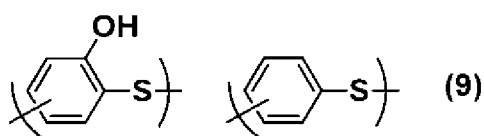
[化11]



[0049] <合成例 4>

攪拌子の入ったフラスコ内に、窒素雰囲気下で、前記合成例 3 で得られた重合体 4 g、ジクロロメタン 86 mL を入れ、氷浴で 0℃に冷却した後、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液（1 mol/L）17 mL を滴下し、18 時間攪拌した。その後、純水 10 mL を滴下して反応をクエンチし、エバポレーターにより溶媒を留去し、沈殿物を純水で洗浄した後、減圧下 50℃にて乾燥させることで、下記式（9）で表される 2 種の構造単位を含む共重合体 3.8 g を得た（収率 95％）。

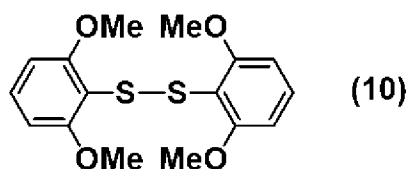
[0050] [化12]



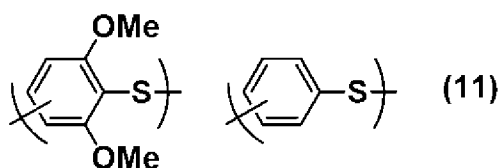
[0051] <合成例 5>

攪拌子の入ったフラスコ内に、窒素雰囲気下で、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン 4.6 g (20 mmol)、トリフルオロ酢酸 2.3 g (20 mmol)、ジクロロメタン 38 mL を入れて攪拌した後、モノマーとして前記式 (7) で表されるジフェニルジスルフィド 2.2 g (10 mmol) と下記式 (10) で表されるビス (2,6-ジメトキシフェニル) ジスルフィド 3.4 g (10 mmol) とを加え、40 時間攪拌した。次いで、反応溶液にクロロホルム 42 mL を加え、沈殿物を濾過により除去した後、攪拌されたエタノール / 12 N 塩酸 = 95 / 5 (体積比) 800 mL 内に濾液を滴下した。滴下により生成した沈殿物を回収し、エタノール、メタノール、3 質量%濃度の水酸化カリウム水溶液、純水の順で洗浄した。次に、得られた沈殿物を再度クロロホルム 80 mL に溶解し、攪拌されたメタノール / 12 N 塩酸 = 95 / 5 (体積比) 800 mL 内に滴下した。滴下により生成した沈殿物を回収し、エタノール、メタノール、3 質量%濃度の水酸化カリウム水溶液、純水の順で洗浄した後、減圧下 80℃ にて乾燥させることで、下記式 (11) で表される 2 種の構造単位を含む共重合体 1.8 g を得た (収率 33%)。得られた共重合体のポリスチレン換算重量平均分子量 M_w は 6,300 であった。

[0052] [化13]



[化14]

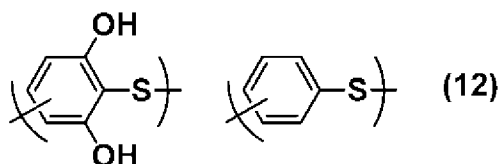


[0053] <合成例 6>

攪拌子の入ったフラスコ内に、窒素雰囲気下で、前記合成例 5 で得られた

重合体 4 g、ジクロロメタン 86 mL を入れ、氷浴で 0℃ に冷却した後、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液（1 mol/L）86 mL を滴下し、18 時間攪拌した。その後、純水 100 mL を滴下して反応をクエンチし、沈殿物をジクロロメタン及び純水で洗浄した後、減圧下 50℃ にて乾燥させることで、下記式（12）で表される 2 種の構造単位を含む共重合体 3.8 g を得た（収率 95%）。

[0054] [化15]



[0055] [樹脂組成物の調製]

<実施例 1>

(A) 成分として前記合成例 2 で得られた重合体を 3.6 g、(B) 成分としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを 8.2 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタートを 8.2 g、界面活性剤として R-40 (DIC (株) 製) を 0.001 g 配合し、均一溶液とした。その後、孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、樹脂組成物（固形分濃度 18 質量%）を得た。

[0056] <実施例 2>

(B) 成分として γ-ブチロラクトンを 9.8 g 及びピルビン酸メチルを 6.6 g 用いた以外は実施例 1 と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度 18 質量%）を得た。

[0057] <実施例 3>

(B) 成分としてエチルラクタートを 8.2 g 及び 3-エトキシプロピオン酸エチルを 8.2 g 用いた以外は実施例 1 と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度 18 質量%）を得た。

[0058] <実施例 4>

(B) 成分としてエチレングリコールモノエチルエーテルを 13.1 g 及

びN-エチル-2-ピロリドンを用いた以外は実施例1と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度18質量%）を得た。

[0059] <実施例5>

(B)成分としてシクロペンタノンを16.4g用いた以外は実施例1と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度18質量%）を得た。

[0060] <実施例6>

(B)成分としてシクロペンタノンを20.5g、(C)成分としてエチレングリコールジグリシジルエーテルを0.9g（(A)成分100質量部に対して25質量部）を用いた以外は実施例1と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度18質量%）を得た。

[0061] <実施例7>

(B)成分としてシクロペンタノンを23.0g、(C)成分としてレゾルシノールジグリシジルエーテルを1.4g（(A)成分100質量部に対して40質量部）を用いた以外は実施例1と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度18質量%）を得た。

[0062] <実施例8>

(B)成分としてシクロペンタノンを19.7g、(C)成分としてトリグリシジルイソシアヌレートを用いた以外は実施例1と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度18質量%）を得た。

[0063] <実施例9>

界面活性剤を含まないこと以外は実施例5と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度18質量%）を得た。

[0064] <実施例10>

(A)成分として前記合成例4で得られた共重合体を3.6g、(B)成分としてシクロペンタノンを16.4g用いた以外は実施例1と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度18質量%）を得た。

[0065] <実施例11>

(A) 成分として前記合成例 6 で得られた共重合体を 3.0 g、(B) 成分としてシクロペンタノンを 17.0 g 用いた以外は実施例 1 と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度 15 質量%）を得た。

[0066] <比較例 1>

(A) 成分に該当しない重合体として前記合成例 1 で得られた重合体を 3.6 g、(B) 成分としてシクロペンタノンを 16.4 g 用いた以外は実施例 1 と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度 18 質量%）を得た。

[0067] <比較例 2>

(A) 成分に該当しない重合体として前記合成例 1 で得られた重合体を 3.6 g、(B) 成分としてシクロペンタノンを 20.5 g、(C) 成分としてエチレングリコールジグリシジルエーテルを 0.9 g 用いた以外は実施例 1 と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度 18 質量%）を得た。

[0068] <比較例 3>

(A) 成分として前記合成例 2 で得られた重合体を 3.6 g、(B) 成分に該当しない有機溶剤として 2-プロパノール（融点 -90℃、沸点 82℃）を 16.4 g 用いた以外は実施例 1 と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度 18 質量%）を得た。得られた樹脂組成物をシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて塗布したが、塗膜が白化した。

[0069] <比較例 4>

(A) 成分として前記合成例 2 で得られた重合体を 3.6 g、(B) 成分に該当しない有機溶剤としてジメチルスルホキシド（融点 18℃、沸点 189℃）を 16.4 g 用いた以外は実施例 1 と同様の手順にて、樹脂組成物（固形分濃度 18 質量%）を得た。得られた樹脂組成物を、庫内が 5℃の冷蔵庫にて保管したところ、凝固した。

[0070] [E B R 評価]

実施例 1 ～ 11 並びに比較例 1 及び 2 で調製した樹脂組成物を、それぞれシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて膜厚 1 μm となるように塗布した後、該ウエハを 1,000 rpm で回転させながら、ウエハ端部をプロピ

レングリコールモノメチルエーテルアセタート（PGMEA）で10秒間リンスした。その後リンス部を目視観察し、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

《評価基準》

○：残渣が確認されなかった

×：残渣が確認された

[0071] [屈折率評価]

実施例1～11並びに比較例1及び2で調製した樹脂組成物を、それぞれシリコンウエハ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分間ベークした。その後、実施例1～4については260℃で5分間、実施例5～11並びに比較例1及び2については200℃で5分間ベークし、膜厚200nmの樹脂膜を形成した。これらの樹脂膜に対して、分光エリプソメーターM-2000（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン（株）製）を用いて波長550nmにおける屈折率を測定した。結果を表1に示す。

[0072] [透明性評価]

実施例1～11並びに比較例1及び2で調製した樹脂組成物を、それぞれ石英基板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分間ベークした。その後、実施例1～4については260℃で5分間、実施例5～11並びに比較例1及び2については200℃で5分間ベークし、膜厚1μmの樹脂膜を形成した。これらの樹脂膜に対して、紫外可視分光光度計UV-2600（（株）島津製作所製）を用いて、波長400nmにおける透過率を測定し、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

《評価基準》

○：透過率90%以上

×：透過率90%未満

[0073] [耐熱性評価]

実施例1～9で調製した樹脂組成物を用い、前記[屈折率評価]及び前記

〔透明性評価〕に記載の手順により、それぞれシリコンウエハ上及び石英基板上に樹脂膜を形成した後、内部の温度が100℃に保たれた恒温槽内で1,000時間保管し、同様に屈折率及び透明性を測定し、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

《評価基準》

○：保管前後における屈折率増減が0.01未満且つ透過率増減が5%未満である

×：保管前後における屈折率増減が0.01以上または透過率増減が5%以上である

[0074] 〔耐光性評価〕

実施例1～9で調製した樹脂組成物を用い、前記〔屈折率評価〕及び前記〔透明性評価〕に記載の手順により、それぞれシリコンウエハ上及び石英基板上に樹脂膜を形成した後、UVカットフィルター（L38、（株）渋谷光学製）を装着し、キセノンアーク試験機（Q-SUN Xe-1、Q-Lab社製）内で200万[h]露光した後、同様に屈折率及び透明性を測定し、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

《評価基準》

○：露光前後における屈折率増減が0.01未満且つ透過率増減が5%未満である

×：露光前後における屈折率増減が0.01以上又は透過率増減が5%以上ある

[0075] 〔耐湿性評価〕

実施例1～9で調製した樹脂組成物を用い、前記〔屈折率評価〕及び前記〔透明性評価〕に記載の手順により、それぞれシリコンウエハ上及び石英基板上に樹脂膜を形成した後、さらに、内部の温度が85℃及び相対湿度が85%に保たれた恒温恒湿槽内で1,000時間保管し、同様に屈折率及び透明性を測定し、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

《評価基準》

○：保管前後における屈折率増減が0.01未満且つ透過率増減が5%未満である

×：保管前後における屈折率増減が0.01以上または透過率増減が5%以上ある

[0076] [耐薬品性評価]

実施例1～11並びに比較例1及び2で調製した樹脂組成物を、それぞれシリコンウエハ上にスピncerを用いて塗布し、ホットプレート上において100℃で1分間ベークした。その後、実施例1～4については260℃で5分間、実施例5～11並びに比較例1及び2については220℃で5分間ベークし、膜厚1μmの樹脂膜を形成した。これら樹脂膜が形成されたシリコンウエハを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート（PGMEA）、アセトン及び2.38質量%濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（TMAH）に、それぞれ23℃にて5分間浸漬した後、100℃で30秒間ベークして乾燥させた。浸漬前及び乾燥後の前記樹脂膜の膜厚を測定し、膜厚変化を算出した。膜厚変化に基づいて以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

《評価基準》

耐薬品性有り：PGMEA、アセトン及びTMAHのうちの少なくとも1つについて膜厚増減が5%以内である

耐薬品性無し：PGMEA、アセトン及びTMAHの全てについて膜厚増減が5%以上ある

また、耐薬品性有りとみなした中で、

○：PGMEAのみについて膜厚増減が5%以内である

◎：PGMEA、アセトン及びTMAHの全てについて膜厚増減が5%以内である

[0077] [ドライエッチングレート評価]

レジスト溶液THMR-iP1800（東京応化工業（株）製）を、シリコンウエハ上にスピncerを用いて塗布し、ホットプレート上において

90℃で1.5分間、110℃で1.5分間、さらに180℃で1分間ベークし、膜厚1 μ mのレジスト膜を形成した。該レジスト膜に対して、ドライエッチング装置RIE-10NR（サムコ（株）製）（エッチングガス：CF₄）を用いてドライエッチングし、該レジスト膜のドライエッチングレートを測定した。次いで、実施例1～11で調製した樹脂組成物を、それぞれシリコンウエハ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分間ベークした。その後、実施例1～4については260℃で5分間、実施例5～11については200℃で5分間ベークし、膜厚1 μ mの樹脂膜を形成し、同様にドライエッチングレートを測定した。そして、実施例1～11で調製した樹脂組成物から得られた樹脂膜の、前記レジスト膜に対するドライエッチングレート比を算出した。結果を表1に示す。

[0078] [表1]

	EBR	屈折率	透明性	耐熱性	耐光性	耐湿性	耐薬品性	ドライエッチング レート (対レジスト比)
実施例1	○	1.787	○	○	○	○	○	1.1
実施例2	○	1.786	○	○	○	○	○	1.1
実施例3	○	1.787	○	○	○	○	○	1.1
実施例4	○	1.786	○	○	○	○	○	1.1
実施例5	○	1.785	○	○	○	○	○	1.1
実施例6	○	1.753	○	○	○	○	◎	1.2
実施例7	○	1.753	○	○	○	○	◎	1.2
実施例8	○	1.751	○	○	○	○	◎	1.2
実施例9	○	1.785	○	○	○	○	○	1.1
実施例10	○	1.790	○	-	-	-	○	1.1
実施例11	○	1.792	○	-	-	-	○	1.1
比較例1	×	1.743	○	-	-	-	○	-
比較例2	×	1.737	○	-	-	-	○	-

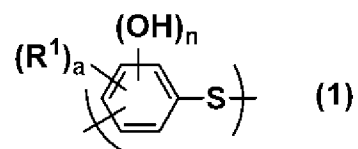
- [0079] 本発明の樹脂組成物は、PGMEAによるEBRが可能であり、それにも関わらず、ベーク後に得られる樹脂膜はPGMEAに対する耐性を有した。加えて、(C)成分を添加することでさらなる耐薬品性の向上が見られた（実施例6～8）。また、該樹脂膜は1.75以上の高い屈折率を持ちながら、優れた透明性、耐熱性、耐光性及び耐湿性を発現した。さらに、該樹脂膜はエッチバック法に適したドライエッチングレートを有し、マイクロレンズを作製することが可能であることが確認された。一方、(A)成分の代わりにフェノール性ヒドロキシ基を有しないポリフェニレンスルフィドを用いた比較例1及び2では、EBRが不可能であり、また、得られた樹脂膜の屈折率は1.75未満であった。加えて、(C)成分を添加しても耐薬品性向上効果は見られなかった（比較例2）。
- [0080] 以上の結果より、本発明の樹脂組成物は、保護膜、平坦化膜、絶縁膜、反射防止膜、屈折率制御膜、マイクロレンズ、層内レンズ、光導波路、フィルム基材等の光学部材を形成するための樹脂組成物として有用である。

請求の範囲

[請求項1]

(A) 重合体及び (B) 有機溶剤を含有し、
 前記 (A) 成分が、下記式 (1) で表される構造単位を含む重合体であり、
 前記 (B) 成分が、融点が 15℃以下であり、且つ沸点が 85℃以上である有機溶剤である樹脂組成物。

[化1]

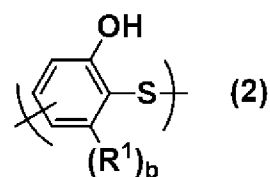


(式中、R¹は、互いに独立して、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、aは、0～3の整数を表し、nは、1～4の整数を表す。ただし、前記a及びnは、1 ≤ a + n ≤ 4を満たす。)

[請求項2]

前記式 (1) で表される構造単位が、下記式 (2) で表される構造単位である請求項1記載の樹脂組成物。

[化2]

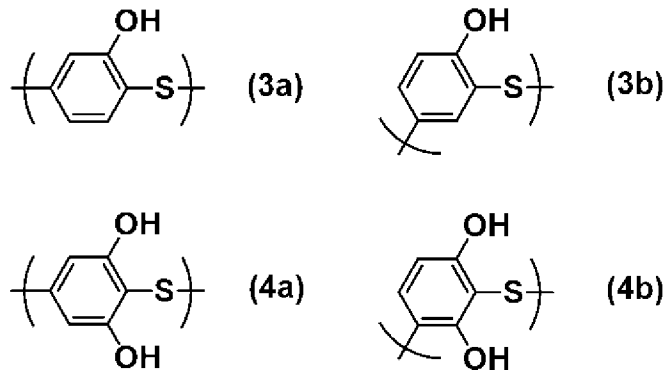


(式中、bは、0又は1である。R¹は、前記式 (1) の定義と同義である。)

[請求項3]

前記 (A) 成分が、下記式 (3 a) で表される構造単位、下記式 (3 b) で表される構造単位、下記式 (4 a) で表される構造単位及び下記式 (4 b) で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を含む重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

[化3]



[請求項4]

前記（B）成分が、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、エチ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチルラクタート、 n -ブチルラクタート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリドン及び N -エチル-2-ピロリドンからなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含む請求項1記載の樹脂組成物。

[請求項5]

さらに、（C）多官能エポキシ化合物を含有する請求項1記載の樹脂組成物。

[請求項6]

マイクロレンズ作製用である請求項1記載の樹脂組成物。

[請求項7]

請求項1～6のいずれか1項記載の樹脂組成物から得られる樹脂膜。

[請求項8]

請求項1～6のいずれか1項記載の樹脂組成物から得られる光学部材。

[請求項9]

請求項1～6のいずれか1項記載の樹脂組成物から得られるマイク

ロレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 81/02(2006.01)i; **C08K 5/04**(2006.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i; **G02B 1/04**(2006.01)i; **G02B 3/00**(2006.01)i
 FI: C08L81/02; C08K5/04; G02B1/04; C08L63/00 A; G02B3/00 Z; G02B3/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L81/02; C08K5/04; C08L63/00; G02B1/04; G02B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-84380 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD) 12 May 2014 (2014-05-12)	1-9
A	JP 2011-162602 A (TAOKA CHEMICAL CO LTD) 25 August 2011 (2011-08-25)	1-9
A	JP 8-511050 A (AKZO NOBEL N.V) 19 November 1996 (1996-11-19)	1-9
A	JP 52-104550 A (BRIDGESTONE TIRE CO LTD) 02 September 1977 (1977-09-02)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2023

Date of mailing of the international search report

28 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/000323

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2014-84380	A	12 May 2014	US	2014/0110031	A1
				CN	103772831	A
JP	2011-162602	A	25 August 2011	(Family: none)		
JP	8-511050	A	19 November 1996	US	5872188	A
				WO	1994/029380	A1
				EP	703943	A1
				KR	10-1996-0703152	A
				CN	1125458	A
				TW	253899	B
JP	52-104550	A	02 September 1977	US	4160757	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 81/02(2006.01)i; C08K 5/04(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i; G02B 3/00(2006.01)i FI: C08L81/02; C08K5/04; G02B1/04; C08L63/00 A; G02B3/00 Z; G02B3/00 A										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L81/02; C08K5/04; C08L63/00; G02B1/04; G02B3/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2014-84380 A（住友ゴム工業株式会社）12.05.2014（2014 - 05 - 12）	1-9								
A	JP 2011-162602 A（田岡化学工業株式会社）25.08.2011（2011 - 08 - 25）	1-9								
A	JP 8-511050 A（アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ）19.11.1996 （1996 - 11 - 19）	1-9								
A	JP 52-104550 A（ブリヂストンタイヤ株式会社）02.09.1977（1977 - 09 - 02）	1-9								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 14.03.2023	国際調査報告の発送日 28.03.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松元 洋 4J 4166 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/000323

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-84380	A	12.05.2014	US	2014/0110031	A1	
				CN	103772831	A	
JP	2011-162602	A	25.08.2011	(ファミリーなし)			
JP	8-511050	A	19.11.1996	US	5872188	A	
				WO	1994/029380	A1	
				EP	703943	A1	
				KR	10-1996-0703152	A	
				CN	1125458	A	
				TW	253899	B	
JP	52-104550	A	02.09.1977	US	4160757	A	