

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7311846号

(P7311846)

(45)発行日 令和5年7月20日(2023.7.20)

(24)登録日 令和5年7月11日(2023.7.11)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 59/42 (2006.01)

C 0 8 G 59/42

C 0 8 L 63/00 (2006.01)

C 0 8 L 63/00

Z

G 0 2 B 3/00 (2006.01)

G 0 2 B 3/00

A

G 0 2 B 1/04 (2006.01)

G 0 2 B 1/04

C 0 8 F 220/32 (2006.01)

G 0 2 B 3/00

Z

請求項の数 11 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-554831(P2021-554831)

(86)(22)出願日 令和2年9月14日(2020.9.14)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/034727

(87)国際公開番号 WO2021/090576

(87)国際公開日 令和3年5月14日(2021.5.14)

審査請求日 令和5年3月29日(2023.3.29)

(31)優先権主張番号 特願2019-201726(P2019-201726)

(32)優先日 令和1年11月6日(2019.11.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(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

(74)代理人 110001999

弁理士法人はなぶさ特許商標事務所

(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

審査官 藤井 明子

最終頁に続く

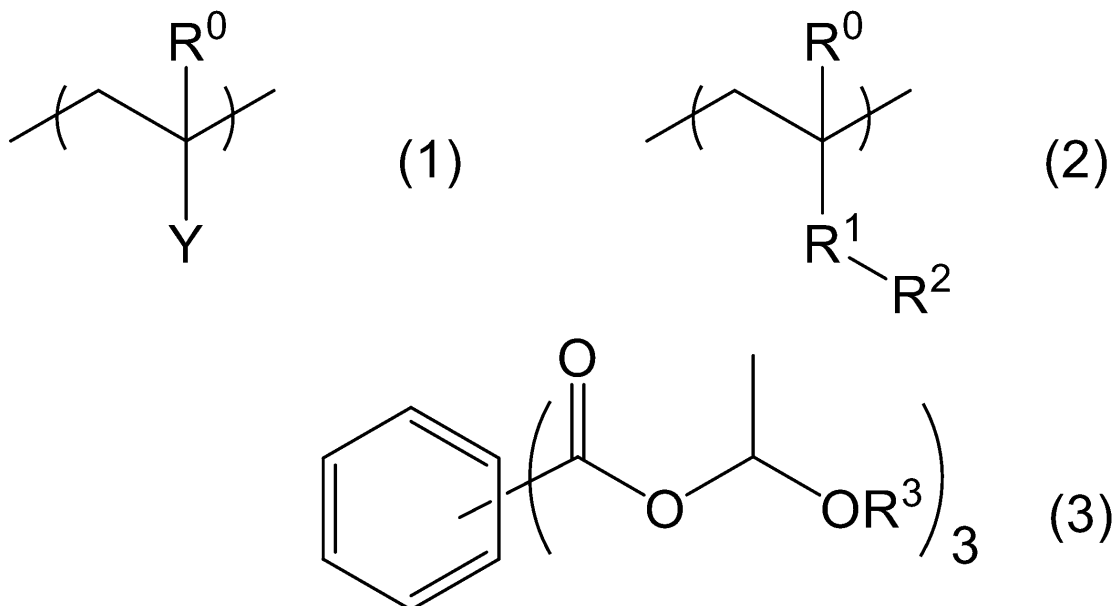
(54)【発明の名称】 非感光性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)及び式(2)で表される構造単位を有する共重合体、該共重合体100質量%に対して5質量%乃至90質量%の下記式(3)で表される化合物及び溶剤を含有するマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物。

【化 1】

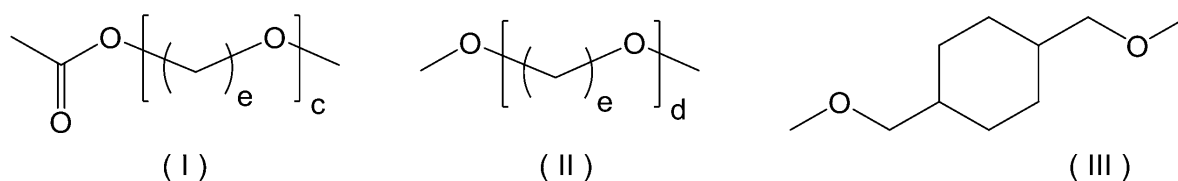


10

(式(1)、式(2)及び式(3)中、 R^0 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 Y は芳香族炭化水素基を表し、該芳香族炭化水素基は、水素原子の一部又は全てがアルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子で置換されていてもよく、 R^1 は下記式(I)、式(II)又は式(III)で表される2価の有機基を表し、 R^1 が下記式(I)で表される2価の有機基を表す場合、前記式(I)中のカルボニル基は上記式(2)で表される構造単位の主鎖と結合し、 R^2 はエポキシ基を有する有機基を表し、 R^3 はそれぞれ独立にアルキル基を表す。)

20

【化 2】



30

(式中、 c は0乃至3の整数を表し、 d は1乃至3の整数を表し、 e はそれぞれ独立に2乃至6の整数を表す。)

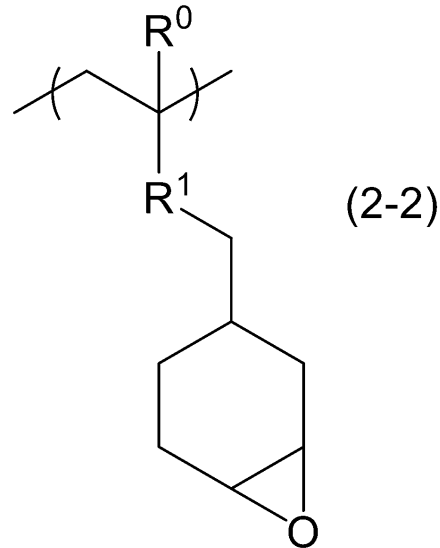
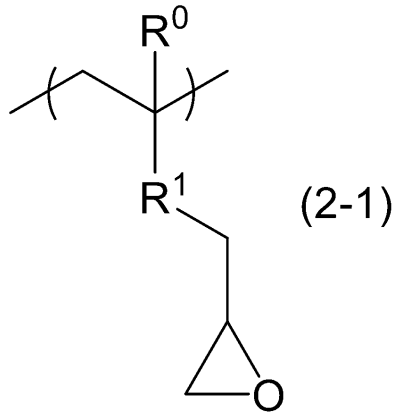
【請求項 2】

前記式(2)で表される構造単位は下記式(2-1)又は式(2-2)で表される構造単位である、請求項1に記載のマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物。

40

50

【化 3】



(式中、R⁰及びR¹は請求項1に記載の定義と同義である。)

【請求項3】

前記共重合体の重量平均分子量は1,000乃至100,000である、請求項1又は請求項2に記載のマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物。

【請求項4】

前記式(3)中、R³は炭素原子数1乃至4のアルキル基を表す、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作製用非感光性樹脂組成物。

【請求項5】

界面活性剤をさらに含有する請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載のマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物。

【請求項6】

前記界面活性剤以外の添加剤を含有しない、請求項5に記載のマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載のマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物から得られる硬化膜。

【請求項8】

請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載のマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物から作製されるマイクロレンズ。

【請求項9】

請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載のマイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物を基材上に塗布し80乃至200の温度でバークして硬化膜を形成する工程、該硬化膜上にレジストパターンを形成し、加熱処理によって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工程、及び

該レンズパターンをマスクとして前記硬化膜をエッチバックして該レンズパターンの形状を該硬化膜へ転写する工程を含む、マイクロレンズの作製方法。

【請求項10】

前記硬化膜は、前記マイクロレンズ作製用非感光性樹脂組成物から溶剤を蒸発させるために80乃至150の温度でバークした後、160乃至200の温度でバークすることにより形成される、請求項9に記載のマイクロレンズの作製方法。

【請求項11】

前記基材はカラーフィルターが形成された基板である請求項9又は請求項10に記載のマイクロレンズの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非感光性樹脂組成物、及び該非感光性樹脂組成物より形成される硬化膜、保護膜、平坦化膜及びマイクロレンズに関するものである。本発明の非感光性樹脂組成物は、キノンジアジド化合物などの感光剤を含有しない組成物であり、本発明の非感光性樹脂組成物に含まれる共重合体は、保護されたカルボキシ基を有する化合物と熱架橋し、硬化膜を形成するものである。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ、CCD/CMOSイメージセンサ等の電子デバイスは、その製造工程において、酸又はアルカリ溶液、溶剤等の薬液に曝される処理や、スパッタリング、ドライエッチング、半田リフロー等の高温に曝される処理が行われる。このような処理によって、素子が劣化又は損傷することを防止するために、このような処理に対して耐性を有する硬化膜を保護膜として素子上に形成することが行われている。このような保護膜には、耐薬品性、高透明性及び耐熱性等が要求される。

【0003】

カラーフィルタのような凹凸が形成された表面上に前記硬化膜を形成する場合、後に続く工程でのプロセスマージンの確保、デバイス特性の均一性の確保等の観点から、平坦化性の高い硬化膜が必要となる。また、このような硬化膜からマイクロレンズを作製すること

【0004】

も行われている。CCD/CMOSイメージセンサ用マイクロレンズの作製方法の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、カラーフィルタ上に形成したマイクロレンズ用樹脂膜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、前記レンズパターン下層のマイクロレンズ用樹脂膜をエッチバックし、前記レンズパターンの形状をマイクロレンズ用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。

【0005】

例えば特許文献3乃至特許文献5には、マイクロレンズの作製に用いられる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、いずれも感光性（感放射線性）樹脂組成物であって、上記のエッチバック法によってマイクロレンズを形成するのに好適な材料とはいえない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開平1-10666号公報

特開平6-112459号公報

特開2006-251464号公報

特開2007-033518号公報

特開2007-171572号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

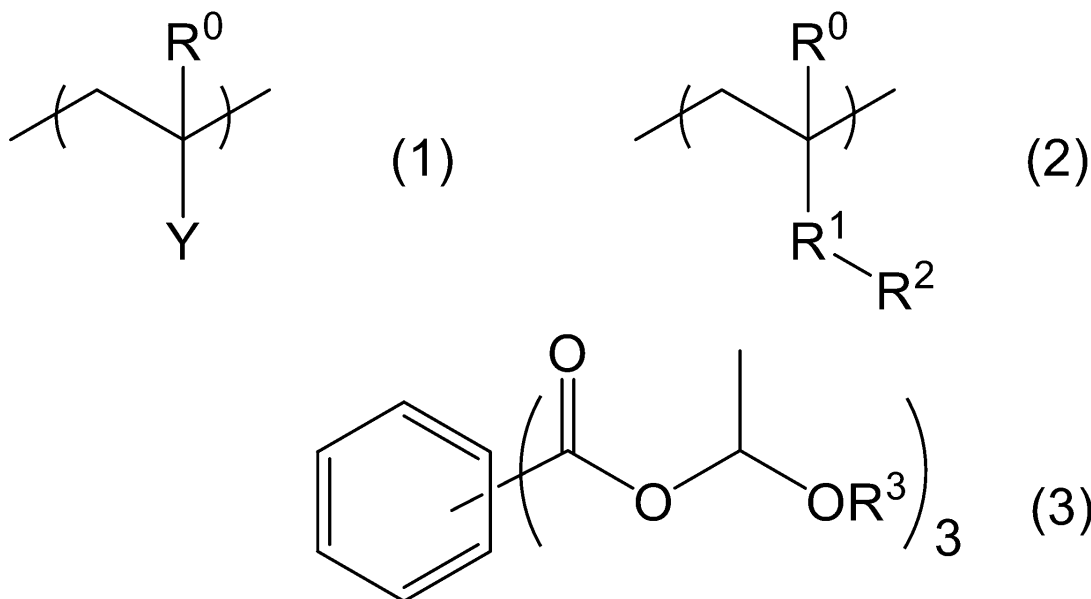
本発明は、前記の事情に基づいてなされたものであり、その目的は、優れた耐薬品性、耐熱性、透明性及び平坦化性を有する硬化膜を形成できる樹脂組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、優れた耐薬品性及び透明性を有するマイクロレンズを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

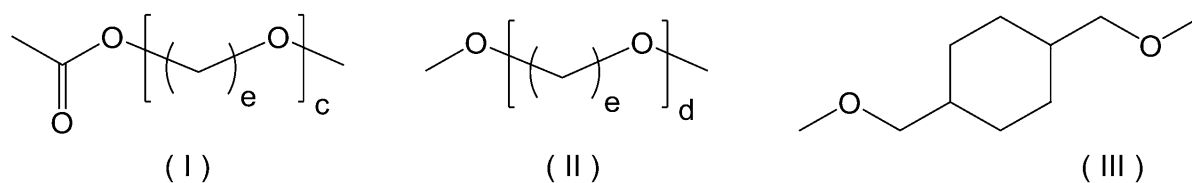
本発明者らは、前記の課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記式(1)及び式(2)で表される構造単位を有する共重合体、該共重合体100質量%に対して5質量%乃至90質量%の下記式(3)で表される化合物及び溶剤を含有する非感光性樹脂組成物である。

【化1】



(式(1)、式(2)及び式(3)中、 R^0 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 Y は芳香族炭化水素基を表し、該芳香族炭化水素基は、水素原子の一部又は全てがアルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子で置換されていてもよく、 R^1 は下記式(I)、式(II)又は式(III)で表される2価の有機基を表し、 R^1 が下記式(I)で表される2価の有機基を表す場合、前記式(I)中のカルボニル基は上記式(2)で表される構造単位の主鎖と結合し、 R^2 はエポキシ基を有する有機基を表し、 R^3 はアルキル基を表す。)

【化2】



(式中、 c は0乃至3の整数を表し、 d は1乃至3の整数を表し、 e はそれぞれ独立に2乃至6の整数を表す。)

【0009】

前記式(2)で表される構造単位は、例えば下記式(2-1)又は式(2-2)で表される構造単位である。

10

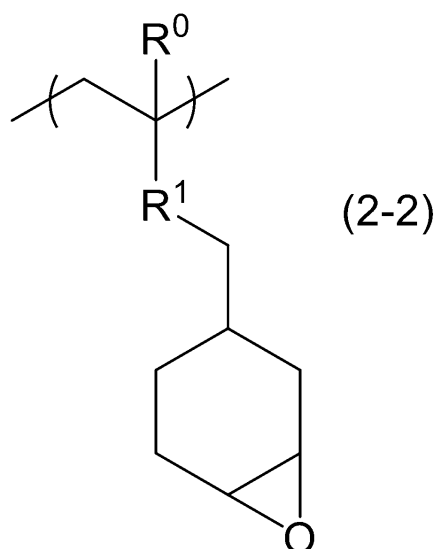
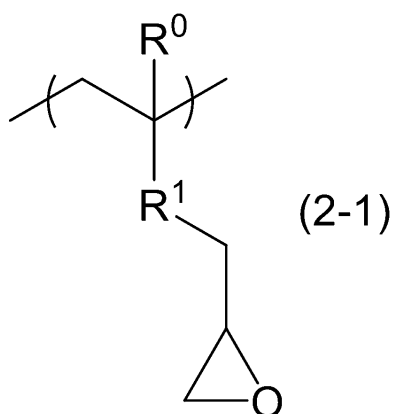
20

30

40

50

【化 3】



(式中、 R^0 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に前記式 (I)、式 (II) 又は式 (III) で表される 2 価の有機基を表す。)

【0010】

前記共重合体の重量平均分子量は、例えば 1,000 乃至 100,000 である。

【0011】

前記式 (3) 中、 R^3 は例えば炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基を表す。

【0012】

本発明の非感光性樹脂組成物は、界面活性剤をさらに含有することができる。本発明の非感光性樹脂組成物は、前記界面活性剤以外の添加剤を含有しなくてもよい。

【0013】

本発明の非感光性樹脂組成物は、例えば保護膜形成用樹脂組成物、平坦化膜形成用樹脂組成物又はマイクロレンズ作製用樹脂組成物である。本発明はまた、前記非感光性樹脂組成物から得られる硬化膜である。さらに本発明は、前記非感光性樹脂組成物から作製される保護膜、平坦化膜又はマイクロレンズである。前記マイクロレンズは、前記のエッチバック法によって作製される。すなわち、前記非感光性樹脂組成物を基材上に塗布し 80 乃至 200 の温度でベークして硬化膜を形成する工程、該硬化膜上にレジストパターンを形成し、加熱処理によって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工程、及び該レンズパターンをマスクとして前記硬化膜をエッチバックして該レンズパターンの形状を該硬化膜へ転写する工程によって、マイクロレンズは作製される。

【0014】

前記硬化膜は、例えば、前記非感光性樹脂組成物から溶剤を蒸発させるために 80 乃至 150 の温度でベークした後、160 乃至 200 の温度でベークすることにより形成される。前記基材は、例えばカラーフィルターが形成された基板である。

【発明の効果】

【0015】

本発明の非感光性樹脂組成物から形成される硬化膜は、優れた耐薬品性、耐熱性、透明性及び平坦化性を有する。これにより、前記硬化膜は、その形成工程、又は配線等の周辺装置の形成工程において、酸又はアルカリ溶液、溶剤等の薬液に曝される処理や、スパッタリング、ドライエッチング、半田リフロー等の高温に曝される処理が行われる場合に、素子が劣化又は損傷する可能性を著しく減少できる。また、本発明の非感光性樹脂組成物から保護膜、平坦化膜又はマイクロレンズを形成し、その上にレジストを塗布する場合、及び電極 / 配線形成工程を行う場合には、レジストとのミキシングの問題、及び薬液による保護膜、平坦化膜又はマイクロレンズの変形及び剥離といった問題も著しく減少できる。さらに、本発明の非感光性樹脂組成物は、保護されたカルボキシ基を有する化合物を含有

10

20

30

40

50

するため、室温での保存安定性に優れる。本発明の非感光性樹脂組成物を用いることにより、保護膜、平坦化膜又はマイクロレンズを80乃至200の温度で形成できる。また、本発明の非感光性樹脂組成物は、界面活性剤以外の添加剤を必要としない。そのため、保護されていないカルボキシ基を有する化合物を含有しない本発明の非感光性樹脂組成物は保存安定性が損なわれず、硬化膜を形成するベーク時に該硬化膜の表面に添加剤が浮き出すブリードアウトが発生せず、形成された硬化膜が溶剤と接触する際に添加剤の染み出しが発生しない。したがって、本発明の非感光性樹脂組成物は、保護膜、平坦化膜及びマイクロレンズを形成する材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

10

【図1】図1は、段差基板上に本発明の非感光性樹脂組成物を塗布し、ベークして形成される硬化膜を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、共重合体、保護されたカルボキシ基を有する化合物及び溶剤を含有する非感光性樹脂組成物である。以下、本発明の非感光性樹脂組成物に含まれる各成分の詳細を説明する。本発明の非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。

【0018】

< 共重合体 >

20

本発明の非感光性樹脂組成物に含まれる共重合体は、前記式(1)及び式(2)で表される構造単位を有する共重合体である。

【0019】

前記式(1)において、芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基が挙げられる。前記式(1)で表される構造単位を形成する化合物(モノマー)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-シアノスチレン、4-フルオロスチレン、4-クロロスチレン、4-ブロモスチレン、4-ビニルピフェニル、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンが挙げられる。これらの化合物は1種を単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

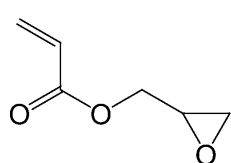
【0020】

前記式(2)で表される構造単位は、前記式(2-1)又は式(2-2)で表される構造単位であり、前記式(2-1)又は式(2-2)で表される構造単位を形成する化合物(モノマー)の具体例としては、下記式(2-1-1)乃至式(2-1-8)及び式(2-2-1)乃至式(2-2-8)で表されるモノマーが挙げられる。なお、これらのモノマーは1種を単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

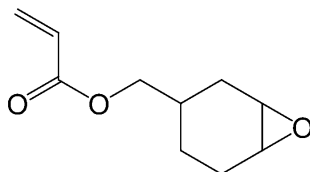
40

50

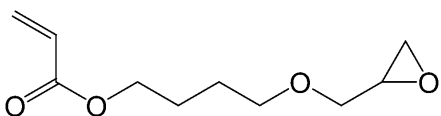
【化 4】



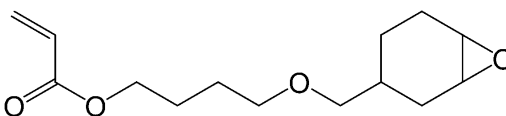
(2-1-1)



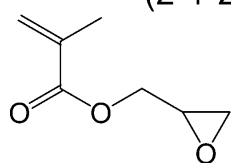
(2-2-1)



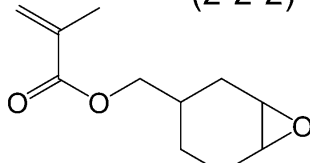
(2-1-2)



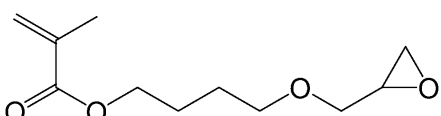
(2-2-2)



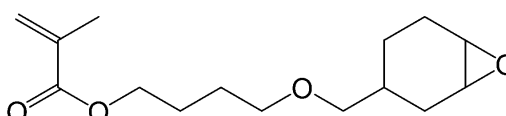
(2-1-3)



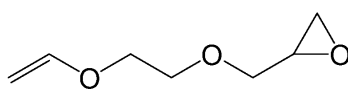
(2-2-3)



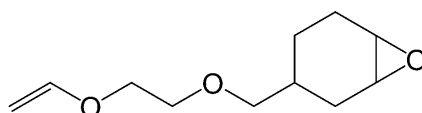
(2-1-4)



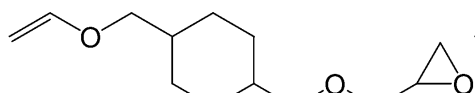
(2-2-4)



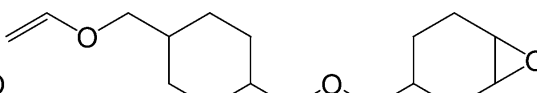
(2-1-5)



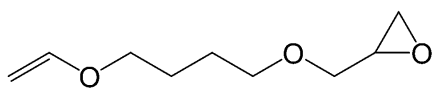
(2-2-5)



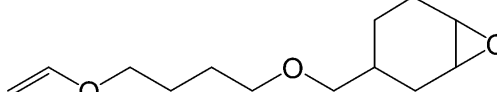
(2-1-6)



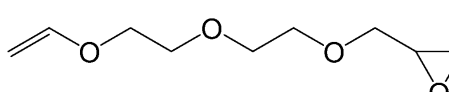
(2-2-6)



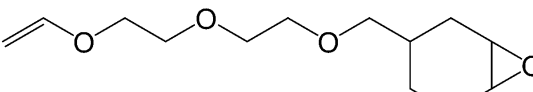
(2-1-7)



(2-2-7)



(2-1-8)



(2-2-8)

【 0 0 2 1 】

前記式(1)及び式(2)で表される構造単位を有する共重合体において、前記式(1)で表される構造単位及び前記式(2)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20mol%乃至95mol%であり、好ましくは50mol%乃至90mol%であり、より好ましくは65mol%乃至85mol%であり、前記式(2)で表される構造単位の含有率は5mol%乃至80mol%であり、好ましくは10mol%乃至50mol%であり、より好ましくは15mol%乃至35mol%である。

【 0 0 2 2 】

10

20

30

40

50

前記共重合体の重量平均分子量は通常、1,000乃至100,000であり、好ましくは3,000乃至50,000である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、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。

【0023】

また、本発明の非感光性樹脂組成物における前記共重合体の含有量は、前記非感光性樹脂組成物の固形分中の含有量に基づいて通常、1質量%乃至99質量%であり、好ましくは5質量%乃至95質量%である。

【0024】

本発明において、前記共重合体を得る方法は特に限定されないが、一般的には、前記式（1）及び式（2）で表される構造単位を形成する化合物（モノマー）を、重合開始剤存在下の溶剤中において、通常50乃至120の温度下で重合反応させることにより得られる。このようにして得られる共重合体は、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、本発明の非感光性樹脂組成物に用いることもできる。

【0025】

また、上記のようにして得られた共重合体の溶液を、攪拌させたヘキサン、ジエチルエーテル、メタノール、水等の貧溶媒に投入して前記共重合体を再沈殿させ、生成した沈殿物をろ過・洗浄後、常圧又は減圧下で常温乾燥又は加熱乾燥することで、前記共重合体を粉体とすることができる。このような操作により、前記共重合体と共存する重合開始剤や未反応化合物を除去することができる。本発明においては、前記共重合体の粉体をそのまま用いてもよく、あるいはその粉体を、例えば後述する溶剤に再溶解して溶液の状態として用いてもよい。

【0026】

< 溶剤 >

前記溶剤としては、前記共重合体を溶解するものであれば特に限定されない。そのような溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルピン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトンを挙げることができる。これらの溶剤は、1種を単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0027】

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

【0028】

< 保護されたカルボキシ基を有する化合物 >

本発明の非感光性樹脂組成物は、硬化膜を形成させる目的で、保存安定性の観点で優れる、保護されたカルボキシ基を有する化合物を含有する。その含有量は、前記非感光性樹脂

10

20

30

40

50

組成物に含まれる共重合体 100 質量%に対して 5 質量%乃至 90 質量%であり、好ましくは 15 質量%乃至 70 質量%である。保護されたカルボキシ基を有する化合物の含有量が 5 質量%未満の場合は、形成される膜の硬化が不十分となり耐薬品性が得られないおそれがあり、90 質量%を超える場合は、硬化膜を形成する際のベーク時に、脱保護した保護基によってボイド等の不良が発生するおそれがある。

【0029】

前記保護されたカルボキシ基を有する化合物としては、アルキルビニルエーテルで保護されたカルボキシ基を分子内に 3 個有する前記式(3)で表される化合物を挙げることができる。前記式(3)で表される化合物としては、基材上に塗布した非感光性樹脂組成物をベークした際にアルキルビニルエーテルが解離し、かつそのアルキルビニルエーテルが揮発するものであれば特に限定されない。前記式(3)で表される化合物において、R³が炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基)を表す化合物がより好ましい。

10

【0030】

前記式(3)で表される化合物の市販品としては、例えば、下記製品を挙げることができる。ノフキュアー〔登録商標〕TN-1、同 TN-4、同 TN-5(以上、日油(株)製)。

【0031】

<界面活性剤>

20

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

30

40

【0032】

また、前記界面活性剤が使用される場合、本発明の非感光性樹脂組成物におけるその界面活性剤の含有量は、前記非感光性樹脂組成物の固形分中の含有量に基づいて、0.0001 質量%乃至 3 質量%であり、好ましくは 0.001 質量%乃至 1 質量%であり、より好ましくは 0.01 質量%乃至 0.5 質量%である。

【0033】

50

本発明の非感光性樹脂組成物は、上記保護されたカルボキシ基を有する化合物以外に硬化剤を含有しなくてよい。また、本発明の非感光性樹脂組成物は、硬化助剤、紫外線吸収剤、増感剤、可塑剤、酸化防止剤、密着助剤等の添加剤を含有しなくてよい。

【 0 0 3 4 】

< 非感光性樹脂組成物の調製方法 >

本発明の非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、前記式 (1) 及び式 (2) で表される構造単位を有する共重合体、及び前記式 (3) で表される化合物を溶剤に溶解し、均一な溶液とする方法が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

< 硬化膜、保護膜及び平坦化膜の作製方法 >

本発明の非感光性樹脂組成物を用いた硬化膜、保護膜及び平坦化膜の作製方法について説明する。基材（例えば、半導体基板、ガラス基板、石英基板、シリコンウエハー及びこれらの表面に各種金属膜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、コーター等の適当な塗布方法により本発明の非感光性樹脂組成物を塗布後、ホットプレートやオーブン等の加熱手段を用いてベークして硬化させて硬化膜、保護膜、又は平坦化膜を作製する。

【 0 0 3 6 】

ベーク条件は、ベーク温度 8 0 乃至 2 6 0 、好ましくは 8 0 乃至 2 0 0 、ベーク時間 0 . 3 分乃至 6 0 分間の中から適宜選択される。ベークは 2 ステップ以上で実施するのが、平坦な膜が得られるため好ましい。ベークを 2 ステップ以上で実施する場合、最初のベークは、前記基材上に塗布された非感光性樹脂組成物から溶剤を蒸発させるために行う。また、発明の非感光性樹脂組成物から形成される膜の膜厚としては、例えば 0 . 0 0 1 μm 乃至 1 0 0 μm であり、好ましくは 0 . 0 1 μm 乃至 1 0 μm である。

【 0 0 3 7 】

< マイクロレンズの作製方法 >

本発明の非感光性樹脂組成物を用いたマイクロレンズの作製方法について説明する。基材（例えば、半導体基板、ガラス基板、石英基板、シリコンウエハー及びこれらの表面に各種金属膜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、コーター等の適当な塗布方法により本発明の非感光性樹脂組成物を塗布後、ホットプレート、オーブン等の加熱手段を用いてベークして硬化させて硬化膜を作製する。

【 0 0 3 8 】

ベーク条件は、ベーク温度 8 0 乃至 2 6 0 、好ましくは 8 0 乃至 2 0 0 、ベーク時間 0 . 3 分乃至 6 0 分間の中から適宜選択される。ベークは 2 ステップ以上で実施するのが、平坦な膜が得られるため好ましい。ベークを 2 ステップ以上で実施する場合、最初のベークは、前記基材上に塗布された非感光性樹脂組成物から溶剤を蒸発させるために行う。また、本発明の非感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の膜厚としては、例えば 0 . 1 μm 乃至 1 0 0 μm であり、好ましくは 0 . 5 μm 乃至 1 0 μm である。

【 0 0 3 9 】

その後、作製された硬化膜の上にレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、必要に応じて露光後加熱 (P E B) を行い、アルカリ現像、リンス、及び乾燥することにより、所定のレジストパターンを形成する。露光には、例えば、g 線、i 線、K r F エキシマレーザー、A r F 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。このレンズパターンをエッチングマスクとして下層の硬化膜をエッチバックして、前記レンズパターンの形状を前記硬化膜に転写することによってマイクロレンズを作製する。

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

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

〔 下記合成例で得られた共重合体の重量平均分子量の測定 〕

10

20

30

40

50

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

カラムオープン：40

流量：1mL/分

溶離液：テトラヒドロフラン

【0041】

[共重合体の合成]

<合成例1>

前記式(2-1-3)で表されるモノマー10.2g、スチレン25.0g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.77gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート53.9gに溶解させた後、この溶液を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート12.8gを70に保持したフラスコ中に4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに18時間反応させて、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30,000(ポリスチレン換算)であった。

10

【0042】

<合成例2>

前記式(2-1-3)で表されるモノマー9.0g、4-メチルスチレン25.0g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.68gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート52.0gに溶解させた後、この溶液を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート12.4gを70に保持したフラスコ中に4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに18時間反応させて、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22,000(ポリスチレン換算)であった。

20

【0043】

<合成例3>

前記式(2-1-3)で表されるモノマー6.3g、スチレン18.0g、1-n-ブトキシエチルメタクリレート8.3g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50.5g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アセテート12.0gを70に保持したフラスコ中に4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに18時間反応させて、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15,000(ポリスチレン換算)であった。

30

【0044】

<合成例4>

前記式(2-1-3)で表されるモノマー19.9g、スチレン38.0g、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート10.0g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2.3gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート105g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アセテート25.1gを70に保持したフラスコ中に4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに18時間反応させて、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22,000(ポリスチレン換算)であった。

40

【0045】

[非感光性樹脂組成物の調製]

<実施例1>

合成例1で得られた共重合体の溶液50.0g、前記式(3)で表される化合物としてノフキュアー〔登録商標〕TN-1(固形分濃度60質量%のPGMEA溶液)(日油(株)製)9.3g及び界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-30(DIC(株)製)0.01gを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.5gに溶解させて溶液とした。その後、孔径0.10μm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、非感光性樹脂組成物を調製した。

50

【 0 0 4 6 】

< 実施例 2 >

合成例 2 で得られた共重合体の溶液 5 0 . 0 g、前記式 (3) で表される化合物としてノフキュアー〔登録商標〕TN - 1 (固形分濃度 6 0 質量 % の P G M E A 溶液) (日油 (株) 製) 8 . 5 g 及び界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R - 3 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2 8 . 4 g に溶解させて溶液とした。その後、孔径 0 . 1 0 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、非感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 0 4 7 】

< 比較例 1 >

合成例 3 で得られた共重合体の溶液 5 0 . 0 g、及び界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R - 3 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 7 . 3 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 1 6 . 8 g に溶解させて溶液とした。その後、孔径 0 . 1 0 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非感光性樹脂組成物を調製した。本比較例は、前記式 (3) で表される化合物を用いない。

【 0 0 4 8 】

< 比較例 2 >

合成例 4 で得られた共重合体の溶液 5 0 . 0 g、硬化剤としてトリス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン 2 . 2 g 及び界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R - 3 0 (D I C (株) 製) 0 . 0 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6 . 8 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 1 6 . 8 g に溶解させて溶液とした。その後、孔径 0 . 1 0 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非感光性樹脂組成物を調製した。本比較例で用いた硬化剤は、前記式 (3) で表される化合物に該当しない。

【 0 0 4 9 】

[耐薬品性試験]

実施例 1 及び実施例 2、並びに比較例 1 及び比較例 2 で調製した非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ンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において 1 0 0 $^{\circ}$ C で 1 分間、さらに 1 8 0 $^{\circ}$ C で 5 分間ベークを行い、膜厚 2 μ m の膜を形成した。これらの膜に対して、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン、 γ - ブチロラクトン、2 - プロパノール、2 - ヘプタノン及び 2 . 3 8 質量 % 濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム (T M A H) 水溶液に、それぞれ 2 3 $^{\circ}$ C の温度下、5 分間浸漬する試験を行った。浸漬前及び浸漬後の膜厚測定を行い、浸漬前後での膜厚変化を算出した。前記膜を浸漬した溶剤のうち 1 つでも、浸漬前の膜厚に対して 5 % 以上の膜厚増減があった場合は “ $\times$ ”、全ての溶剤について膜厚増減が 5 % 未満であった場合は “ $\circ$ ” として耐薬品性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

[透過率測定]

実施例 1 及び実施例 2、並びに比較例 1 及び比較例 2 で調製した非感光性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 1 0 0 $^{\circ}$ C で 1 分間、さらに 1 8 0 $^{\circ}$ C で 5 分間ベークを行い、膜厚 2 μ m の膜を形成した。これらの膜に対して、紫外線可視分光光度計 U V - 2 5 5 0 ((株) 島津製作所製) を用いて、波長 4 0 0 n m 乃至 8 0 0 n m の範囲で波長を 2 n m ずつ変化させて透過率を測定した。波長 4 0 0 n m 乃至 8 0 0 n m の範囲で測定された最低透過率の値を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

[架橋反応率測定]

実施例 1 及び実施例 2、並びに比較例 1 及び比較例 2 で調製した非感光性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 1 0 0 $^{\circ}$ C で 1 分間、さらに 1 8 0 $^{\circ}$ C で 5 分間ベークを行い、膜厚 2 μ m の膜を形成した。これらの膜に対して、紫外線可視分光光度計 U V - 2 5 5 0 ((株) 島津製作所製) を用いて、波長 4 0 0 n m 乃至 8 0 0 n m の範囲で波長を 2 n m ずつ変化させて透過率を測定した。波長 4 0 0 n m 乃至 8 0 0 n m の範囲で測定された最低透過率の値を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

で1分間ベークを行い、膜厚2 μm の膜を形成した。これらの膜に対して、フーリエ変換赤外分光光度計Nicolet 6700（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製）を用いて赤外線吸収スペクトルを測定した。さらにこの膜に対し180℃で5分間ベークを行い、得られた膜に対し再び赤外線吸収スペクトルを測定した。906 cm^{-1} におけるピーク強度から算出した架橋反応率を表1に示す。前記架橋反応率は、100℃で1分間ベークを行い形成された膜の906 cm^{-1} におけるピーク強度を反応率0%、ピーク強度0を反応率100%と定義し、前記膜に対し180℃で5分間ベークを行い得られた膜の906 cm^{-1} におけるピーク強度から算出した。

【0052】

[段差平坦化性]

実施例1及び実施例2で調製した非感光性樹脂組成物を、それぞれ高さ0.5 μm 、ライン幅10 μm 、ライン間スペース10 μm の段差基板の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℃で1分間、さらに180℃で5分間ベークを行い、膜厚2 μm の膜を形成した。図1に示すh1（段差基板の段差）とh2（硬化膜の膜厚差）から、“式：（1 - （h2 / h1））× 100”を用いて平坦化率を求めた。評価結果を表1に示す。

【0053】

[ドライエッチングレートの測定]

ドライエッチングレートの測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは、以下の通りである。

エッチャー：RIE-10NR（サムコ（株）製）

エッチングガス：CF₄

【0054】

実施例1及び実施例2で調製した非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℃で1分間、さらに180℃で5分間ベークを行い、膜厚2 μm の膜を形成した。前記エッチャー及びエッチングガスを用い、これらの膜のドライエッチングレートを測定した。同様に、レジスト溶液（THMR-iP1800（東京応化工業（株）製）を、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90℃で1.5分間ベークを行い、膜厚1 μm のレジスト膜を形成し、ドライエッチングレートを測定した。そして、前記レジスト膜に対する、実施例1及び実施例2で調製した非感光性樹脂組成物から得られた膜のドライエッチングレート比を求めた。評価結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

表1

	耐薬品性	最低透過率	架橋反応率	平坦化率	ドライエッチングレート比 (対レジスト)
実施例1	○	97%	73%	71%	1.1
実施例2	○	97%	72%	74%	1.1
比較例1	○	97%	28%	—	—
比較例2	○	95%	53%	—	—

【0056】

表1の結果から、本発明の非感光性樹脂組成物から形成された膜は、高耐薬品性、高透明性であると共に、架橋反応率70%以上の優れた硬化性を有する硬化膜であった。なお、架橋反応率は高い値ほど好ましい。また、本発明の非感光性樹脂組成物から形成された膜は、平坦化率70%以上の段差平坦化性を有するものであった。さらに、エッチバック法

によるマイクロレンズの作製において、レンズパターンの形状を忠実に該レンズパターン
の下層の樹脂膜へ転写するにあたり、レジスト膜のドライエッチングレートXと前記レン
ズパターンの下層の樹脂膜のドライエッチングレートYが同等（ $X : Y = 1 : 0.8$ 乃至
 1.2 ）であることが求められ、本発明の非感光性樹脂組成物から形成された膜は、これ
を満足する結果となった。一方、比較例1及び比較例2で調製した非感光性樹脂組成物か
ら形成された膜については、本発明の非感光性樹脂組成物から形成された膜と比較して架
橋反応率が不十分であり、その後の工程での高温に曝される処理によって膜特性が変化す
る可能性が高く、保護膜、平坦化膜及びマイクロレンズ用として適さないことが分かった。

【符号の説明】

【0057】

- 1：段差基板
- 2：硬化膜
- 3：ライン幅
- 4：ライン間スペース
- h1：段差基板の段差
- h2：硬化膜の膜厚差

10

20

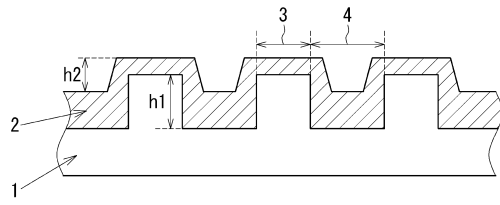
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
C 0 8 F 220/32

(56)参考文献

特開 2 0 0 1 - 3 5 0 0 1 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 7 8 4 5 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 7 6 0 4 8 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 8 9 9 1 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 0 5 6 1 9 (W O , A 1)
特開 2 0 0 7 - 3 3 2 2 0 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 9 8 3 7 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 L 6 3 / 0 0
G 0 2 B 1 / 0 0 - 1 / 1 8、3 / 0 0 - 3 / 1 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0、3 0 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)