(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114599694 B
(45)授权公告日 2024.03.22

(21)申请号 202080074452.8
(22)申请日 2020.09.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114599694 A
(43)申请公布日 2022.06.07
(30)优先权数据
2019-201726 2019.11.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/034727 2020.09.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/090576 JA 2021.05.14
(73)专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 安达勋
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
C08F 212/08(2006.01)
C08F 220/32(2006.01)
C08F 212/12(2006.01)
C08G 59/68(2006.01)
G02B 3/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 2001350010 A,2001.12.21
CN 1837283 A,2006.09.27
CN 101466756 A,2009.06.24
CN 1743913 A,2006.03.08
JP 2007332200 A,2007.12.27
JP 2013166872 A,2013.08.29
JP 2015089916 A,2015.05.11
JP 2016071244 A,2016.05.09
JP 2018021174 A,2018.02.08
JP H0578453 A,1993.03.30
WO 2013005619 A1,2013.01.10
WO 2019198378 A1,2019.10.17

审查员 强虹

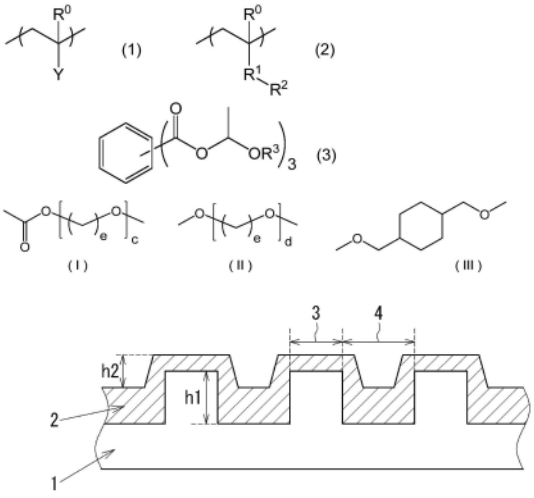
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

非感光性树脂组合物

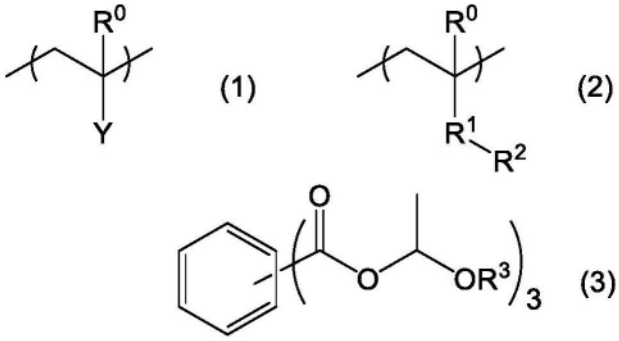
(57)摘要

本发明的课题是提供一种热固化性的非感光性树脂组合物。作为解决手段是一种非感光性树脂组合物,其含有:具有下述式(1)和式(2)所示的结构单元的共聚物、下述式(3)所示的化合物和溶剂。(式(1)、式(2)和式(3)中,R^0各自独立地表示氢原子或甲基,Y表示芳香族烃基,该芳香族烃基的氢原子的一部分或全部可以被烷基、烷氧基、氰基或卤素原子取代,R^1表示下述式(I)、式(II)或式(III)所示的2价有机基团,在R^1表示下述式(I)所示的2价有机基团的情况下,所述式(I)中的羰基与上述式(2)所示的结构单元的主链结合,R^2表示具有环氧基的有机基团,R^3表示烷基。)(式中,c表示整数0~3,d表示整数1~3,e各自独立地表示整数2~6。)

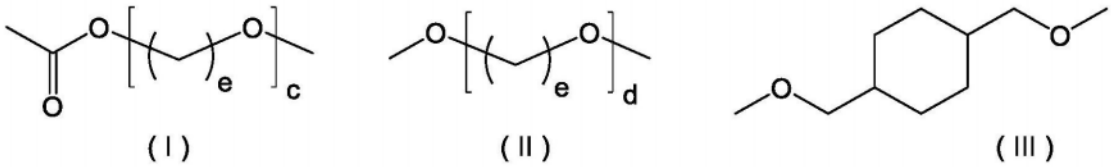


CN 114599694 B

1.一种非感光性树脂组合物,其含有:具有下述式(1)和式(2)所示的结构单元的共聚物;相对于该共聚物100质量%为5质量%～90质量%的下述式(3)所示的化合物;和溶剂,



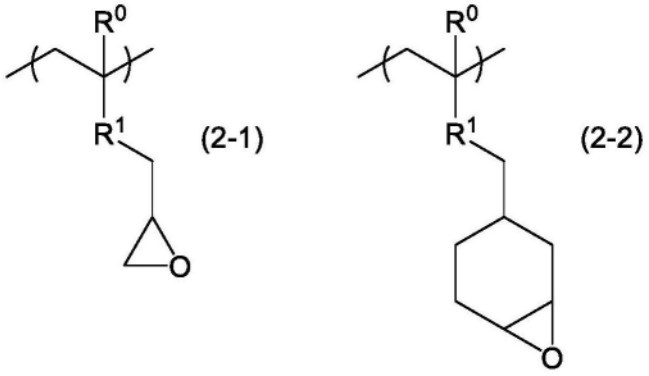
式(1)、式(2)和式(3)中,R^0各自独立地表示氢原子或甲基,Y表示芳香族烃基,该芳香族烃基的氢原子的一部分或全部可以被烷基、烷氧基、氰基或卤素原子取代,R^1表示下述式(I)、式(II)或式(III)所示的2价有机基团,在R^1表示下述式(I)所示的2价有机基团的情况下,所述式(I)中的羰基与上述式(2)所示的结构单元的主链结合,R^2表示具有环氧基的有机基团,R^3各自独立地表示烷基,



式中,c表示整数0～3,d表示整数1～3,e各自独立地表示整数2～6,

所述非感光性树脂组合物进一步含有表面活性剂,并且不含有所述表面活性剂以外的添加剂。

2.根据权利要求1所述的非感光性树脂组合物,所述式(2)所示的结构单元为下述式(2-1)或(2-2)所示的结构单元,



式中,R^0和R^1与权利要求1所述的定义含义相同。

3.根据权利要求1或2所述的非感光性树脂组合物,所述共聚物的重均分子量为1,000～100,000。

4.根据权利要求1或2所述的非感光性树脂组合物,所述式(3)中,R^3表示碳原子数1～4的烷基。

5.根据权利要求1或2所述的非感光性树脂组合物,其为保护膜形成用。

6.根据权利要求1或2所述的非感光性树脂组合物,其为平坦化膜形成用。

7.根据权利要求1或2所述的非感光性树脂组合物,其为微透镜制作用。

8.一种固化膜,其是由权利要求1～4中任一项所述的非感光性树脂组合物获得的。

9.一种保护膜,其是由权利要求5所述的非感光性树脂组合物制作的。

10.一种平坦化膜,其是由权利要求6所述的非感光性树脂组合物制作的。

11.一种微透镜,其是由权利要求7所述的非感光性树脂组合物制作的。

12.一种微透镜的制作方法,其包括下述工序:将权利要求7所述的非感光性树脂组合物涂布于基材上并在80℃～200℃的温度下进行烘烤而形成固化膜的工序;在该固化膜上形成抗蚀剂图案,通过加热处理将所述抗蚀剂图案进行回流而形成透镜图案的工序;以及将该透镜图案作为掩模对所述固化膜进行回蚀而将该透镜图案的形状向该固化膜转印的工序。

13.根据权利要求12所述的微透镜的制作方法,所述固化膜是通过在80℃～150℃的温度下进行烘烤以使溶剂从所述非感光性树脂组合物中蒸发,然后在160℃～200℃的温度下进行烘烤而形成的。

14.根据权利要求12或13所述的微透镜的制作方法,所述基材为形成有滤色器的基板。

非感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及非感光性树脂组合物,以及由该非感光性树脂组合物形成的固化膜、保护膜、平坦化膜和微透镜。本发明的非感光性树脂组合物为不含有醌重氮化合物等感光剂的组合物,本发明的非感光性树脂组合物中包含的共聚物,与具有被保护的羧基的化合物热交联,形成固化膜。

背景技术

[0002] 液晶显示器、CCD/CMOS图像传感器等电子器件,在其制造工序中,进行暴露于酸或碱溶液、溶剂等化学试液的处理,溅射、干蚀刻、焊料回流等暴露于高温的处理。为了防止由于这样的处理而导致元件劣化或损伤,在元件上形成对这样的处理具有耐性的固化膜作为保护膜。对这样的保护膜要求耐化学品性、高透明性和耐热性等。

[0003] 在滤色器那样的形成有凹凸的表面上形成上述固化膜的情况下,从确保之后接下来的工序中的工艺裕量、确保器件特性的均匀性等观点考虑,需要平坦化性高的固化膜。此外,也进行由这样的固化膜制作微透镜。

[0004] 作为CCD/CMOS图像传感器用微透镜的制作方法之一,已知有回蚀法(专利文献1和专利文献2)。即,在形成于滤色器上的微透镜用树脂膜上形成抗蚀剂图案,通过热处理将该抗蚀剂图案进行回流而形成透镜图案。以将该抗蚀剂图案进行回流而形成的透镜图案作为蚀刻掩模,对所述透镜图案下层的微透镜用树脂膜进行回蚀,将所述透镜图案的形状转印至微透镜用树脂膜来制作微透镜。

[0005] 例如专利文献3～专利文献5中公开了微透镜的制作所使用的树脂组合物。然而,都是感光性(放射线敏感性)树脂组合物,不能说是适合于通过上述回蚀法形成微透镜的材料。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平1-10666号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平6-112459号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2006-251464号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2007-033518号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2007-171572号公报

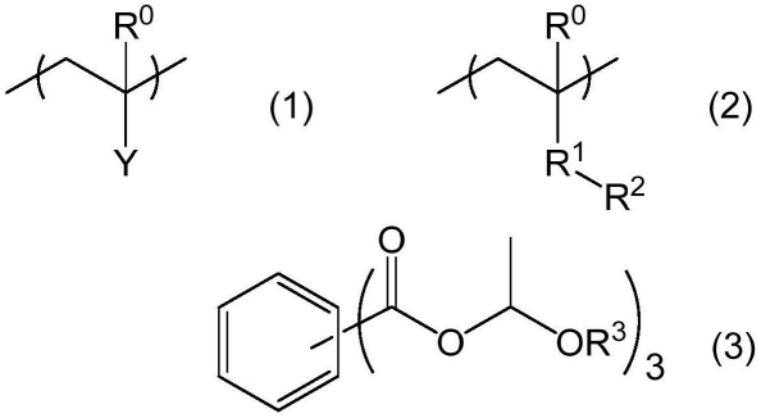
发明内容

[0013] 发明要解决的课题

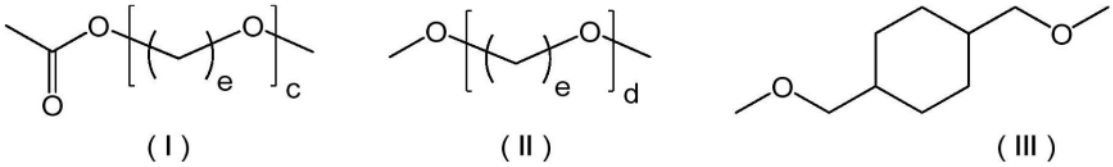
[0014] 本发明是基于上述情况而提出的,其目的在于提供能够形成具有优异的耐化学品性、耐热性、透明性和平坦化性的固化膜的树脂组合物。此外,本发明的其它目的在于提供具有优异的耐化学品性和透明性的微透镜。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明为一种非感光性树脂组合物,其含有:具有下述式(1)和式(2)所示的结构单元的共聚物;相对于该共聚物100质量%为5质量%～90质量%的下述式(3)所示的化合物;和溶剂。

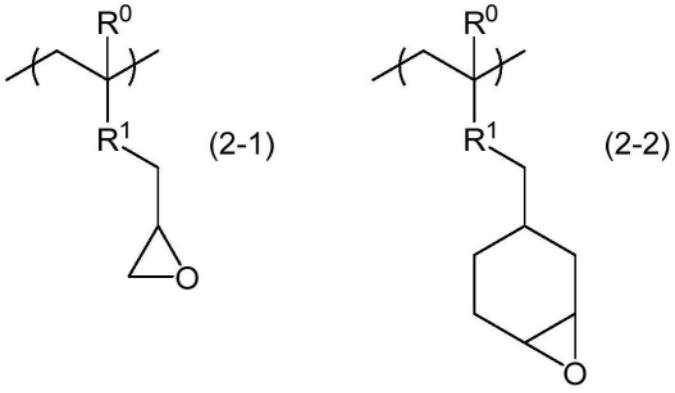
[0017] 

[0018] (式(1)、式(2)和式(3)中,R^0各自独立地表示氢原子或甲基,Y表示芳香族烃基,该芳香族烃基的氢原子的一部分或全部可以被烷基、烷氧基、氰基或卤素原子取代,R^1表示下述式(I)、式(II)或式(III)所示的2价有机基团,在R^1表示下述式(I)所示的2价有机基团的情况下,所述式(I)中的羰基与上述式(2)所示的结构单元的主链结合,R^2表示具有环氧基的有机基团,R^3表示烷基。)

[0019] 

[0020] (式中,c表示整数0～3,d表示整数1～3,e各自独立地表示整数2～6。)

[0021] 上述式(2)所示的结构单元为例如下述式(2-1)或(2-2)所示的结构单元。

[0022] 

[0023] (式中,R^0各自独立地表示氢原子或甲基,R^1各自独立地表示上述式(I)、式(II)或式(III)所示的2价有机基团。)

[0024] 上述共聚物的重均分子量为例如1,000～100,000。

[0025] 上述式(3)中,R^3表示例如碳原子数1～4的烷基。

[0026] 本发明的非感光性树脂组合物可以进一步含有表面活性剂。本发明的非感光性树脂组合物可以不含有上述表面活性剂以外的添加剂。

[0027] 本发明的非感光性树脂组合物为例如保护膜形成用树脂组合物、平坦化膜形成用

树脂组合物或者微透镜制作用树脂组合物。此外,本发明为由上述非感光性树脂组合物获得的固化膜。进一步,本发明为由上述非感光性树脂组合物制作的保护膜、平坦化膜或微透镜。上述微透镜通过上述回蚀法制作。即,通过下述工序来制作微透镜:将上述非感光性树脂组合物涂布于基材上并在80℃～200℃的温度下进行烘烤而形成固化膜的工序;在该固化膜上形成抗蚀剂图案,通过加热处理将上述抗蚀剂图案进行回流而形成透镜图案的工序;以及将该透镜图案作为掩模将上述固化膜进行回蚀而将该透镜图案的形状向该固化膜转印的工序。

[0028] 上述固化膜是,例如通过在80℃～150℃的温度下进行烘烤以使溶剂从上述非感光性树脂组合物中蒸发,然后在160℃～200℃的温度下进行烘烤而形成的。上述基材为例如形成有滤色器的基板。

[0029] 发明的效果

[0030] 由本发明的非感光性树脂组合物形成的固化膜具有优异的耐化学品性、耐热性、透明性和平坦化性。由此,上述固化膜在其形成工序、或配线等周边装置的形成工序中,在进行暴露于酸或碱溶液、溶剂等化学试液的处理,溅射、干蚀刻、焊料回流等暴露于高温的处理的情况下,能够显著减少元件劣化或损伤的可能性。此外,在由本发明的非感光性树脂组合物形成保护膜、平坦化膜或微透镜,在其上涂布抗蚀剂的情况下,以及在进行电极/配线形成工序的情况下,也能够显著减少与抗蚀剂的混合的问题,以及由化学试液引起的保护膜、平坦化膜或微透镜的变形和剥离这样的问题。进一步,由于本发明的非感光性树脂组合物含有具有被保护的羧基的化合物,因此在室温下保存稳定性优异。通过使用本发明的非感光性树脂组合物,可以在80℃～200℃的温度下形成保护膜、平坦化膜或微透镜。此外,本发明的非感光性树脂组合物不需要表面活性剂以外的添加剂。因此,不含有具有未被保护的羧基的化合物的本发明的非感光性树脂组合物的保存稳定性不会受损,在形成固化膜的烘烤时不会发生添加剂浮出在该固化膜的表面的渗出,在所形成的固化膜与溶剂接触时不会发生添加剂的渗出。因此,本发明的非感光性树脂组合物适合作为形成保护膜、平坦化膜和微透镜的材料。

附图说明

[0031] 图1为显示在高低差基板上涂布本发明的非感光性树脂组合物并进行烘烤而形成的固化膜的示意图。

具体实施方式

[0032] 本发明为含有共聚物、具有被保护的羧基的化合物和溶剂的非感光性树脂组合物。以下,说明本发明的非感光性树脂组合物中包含的各成分的详细情况。从本发明的非感光性树脂组合物除去溶剂后的固体成分通常为1质量%～50质量%。

[0033] ＜共聚物＞

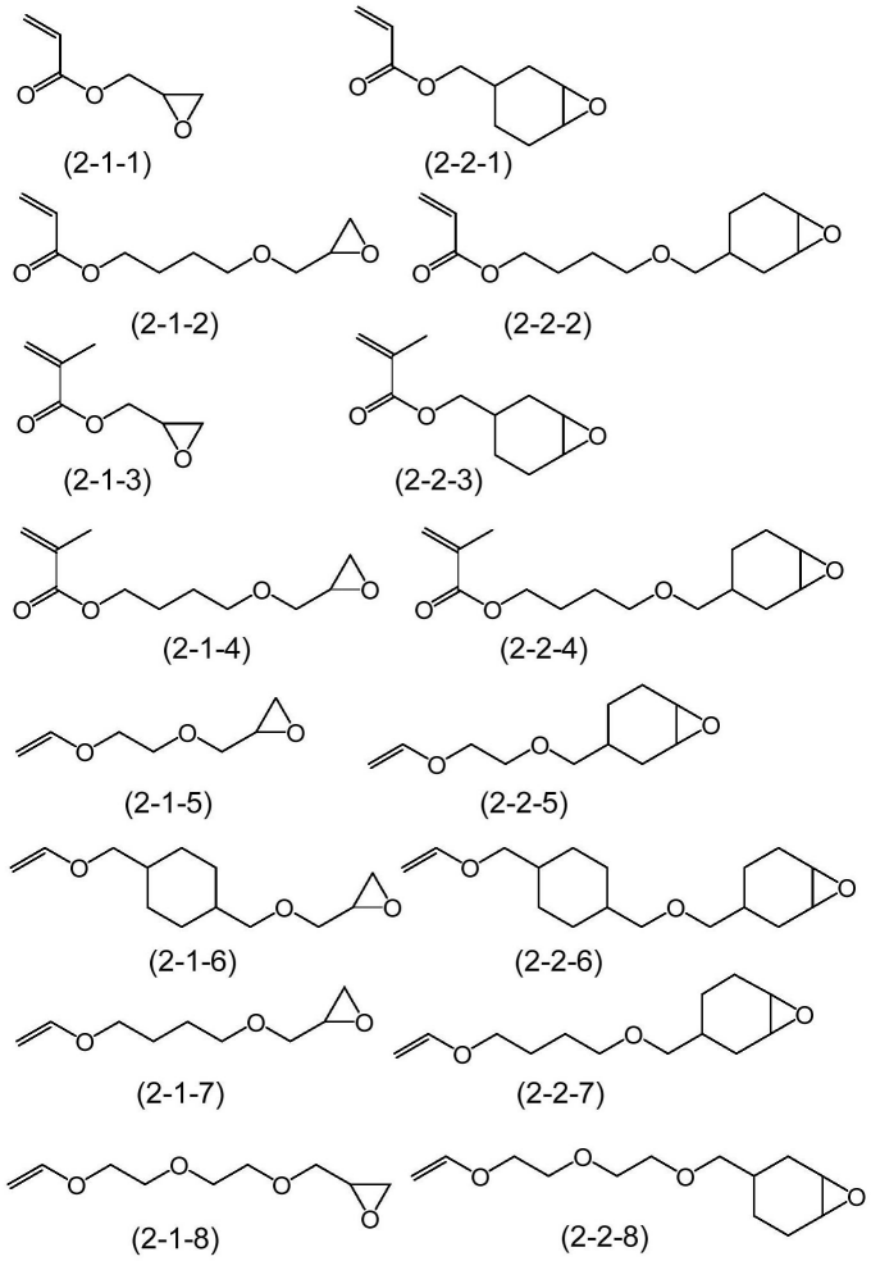
[0034] 本发明的非感光性树脂组合物中包含的共聚物为具有上述式(1)和式(2)所示的结构单元的共聚物。

[0035] 上述式(1)中,作为芳香族烃基的具体例,可举出苯基、联苯基、萘基。作为形成上述式(1)所示的结构单元的化合物(单体)的具体例,可举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、2-甲基

苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、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-乙烯基联苯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘。这些化合物可以单独使用1种,或者也可以组合2种以上使用。

[0036] 上述式(2)所示的结构单元为上述式(2-1)或(2-2)所示的结构单元,作为形成上述式(2-1)或(2-2)所示的结构单元的化合物(单体)的具体例,可举出下述式(2-1-1)～式(2-1-8)和式(2-2-1)～式(2-2-8)所示的单体。需要说明的是,这些单体可以单独使用1种,或者也可以组合2种以上使用。

[0037]



[0038] 在具有上述式(1)和式(2)所示的结构单元的共聚物中,相对于上述式(1)所示的结构单元和上述式(2)所示的结构单元之和100mol%,上述式(1)所示的结构单元的含有率为20mol%～95mol%,优选为50mol%～90mol%,更优选为65mol%～85mol%,上述式(2)所示的结构单元的含有率为5mol%～80mol%,优选为10mol%～50mol%,更优选为15mol%～35mol%。

[0039] 上述共聚物的重均分子量通常为1,000～100,000,优选为3,000～50,000。需要说明的是,重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC),使用聚苯乙烯作为标准试样而获得的值。

[0040] 此外,本发明的非感光性树脂组合物中的上述共聚物的含量,基于上述非感光性树脂组合物的固体成分中的含量通常为1质量%～99质量%,优选为5质量%～95质量%。

[0041] 在本发明中,获得上述共聚物的方法没有特别限定,但一般而言可以通过使形成上述式(1)和式(2)所示的结构单元的化合物(单体),在聚合引发剂存在下的溶剂中,通常在50℃～120℃的温度下进行聚合反应来获得。这样获得的共聚物通常是溶解于溶剂的溶液状态,也可以以该状态不进行分离地用于本发明的非感光性树脂组合物。

[0042] 此外,将上述那样获得的共聚物的溶液投入到搅拌的己烷、乙醚、甲醇、水等不良溶剂中而使上述共聚物再沉淀,将生成的沉淀物过滤、洗涤,然后在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥,从而可以将上述共聚物制成粉体。通过这样的操作,可以除去与上述共聚物共存的聚合引发剂、未反应化合物。在本发明中,可以直接使用上述共聚物的粉体,或者也可以将该粉体例如再溶解于后述的溶剂中而制成溶液的状态使用。

[0043] ＜溶剂＞

[0044] 作为上述溶剂,只要是溶解上述共聚物的溶剂,就没有特别限定。作为那样的溶剂,可以举出例如,乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丙基醚、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚、丙二醇单丁基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-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、γ-丁内酯。这些溶剂可以单独使用1种,或者也可以组合2种以上使用。

[0045] 这些溶剂中,从提高将本发明的非感光性树脂组合物涂布于基材上而形成的涂膜的流平性的观点考虑,优选为丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、2-庚酮、乳酸乙酯、乳酸丁酯、环戊酮和环己酮。

[0046] ＜具有被保护的羧基的化合物＞

[0047] 出于使固化膜形成的目的,本发明的非感光性树脂组合物含有在保存稳定性的观点上优异的、具有被保护的羧基的化合物。其含量相对于上述非感光性树脂组合物中包含的共聚物100质量%为5质量%～90质量%,优选为15质量%～70质量%。在具有被保护的羧基的化合物的含量小于5质量%的情况下,所形成的膜的固化变得不充分,有可能无法获得耐化学品性,在超过90质量%的情况下,在形成固化膜时的烘烤时,有可能因脱保护了的保护基而产生空隙等不良。

[0048] 作为上述具有被保护的羧基的化合物,可举出分子内具有三个被烷基乙烯基醚保护的羧基的上述式(3)所示的化合物。作为上述式(3)所示的化合物,只要是在对涂布于基材上的非感光性树脂组合物进行烘烤时,烷基乙烯基醚解离且该烷基乙烯基醚挥发的化合物,就没有特别限定。上述式(3)所示的化合物中,更优选为R^3表示碳原子数1～4的烷基(甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基)的化合物。

[0049] 作为上述式(3)所示的化合物的市售品,可举出例如下述制品。ノフキュアー〔注

册商标)TN-1、ノフキュアーTN-4、ノフキュアーTN-5(以上,日油(株)制)。

[0050] ＜表面活性剂＞

[0051] 此外,出于使涂布性提高的目的,本发明的非感光性树脂组合物也可以含有表面活性剂。作为上述表面活性剂,可以举出例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、エフトップ〔注册商标〕EF301、エフトップEF303、エフトップEF352(以上,三菱マテリアル電子化成(株)制)、メガファック〔注册商标〕F-171、メガファックF-173、メガファックR-30、メガファックR-40、メガファックR-40-LM(以上,DIC(株)制)、フロラードFC430、フロラードFC431(以上,住友スリーエム(株)制)、アサヒガード〔注册商标〕AG710、サーフロン〔注册商标〕S-382、サーフロンSC101、サーフロンSC102、サーフロンSC103、サーフロンSC104、サーフロンSC105、サーフロンSC106(AGC(株)制)、FTX-206D、FTX-212D、FTX-218、FTX-220D、FTX-230D、FTX-240D、FTX-212P、FTX-220P、FTX-228P、FTX-240G等フタージェント系列((株)ネオス制)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)。这些表面活性剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0052] 此外,在使用上述表面活性剂的情况下,本发明的非感光性树脂组合物中的该表面活性剂的含量基于所述非感光性树脂组合物的固体成分中的含量为0.0001质量%～3质量%,优选为0.001质量%～1质量%,更优选为0.01质量%～0.5质量%。

[0053] 除了上述具有被保护的羧基的化合物以外,本发明的非感光性树脂组合物可以不含有固化剂。此外,本发明的非感光性树脂组合物可以不含有固化助剂、紫外线吸收剂、敏化剂、增塑剂、抗氧化剂、密合助剂等添加剂。

[0054] ＜非感光性树脂组合物的调制方法＞

[0055] 本发明的非感光性树脂组合物的调制方法没有特别限定,但可举出例如,将上述具有式(1)和式(2)所示的结构单元的共聚物、和上述式(3)所示的化合物溶解于溶剂,制成均匀的溶液的方法。

[0056] ＜固化膜、保护膜和平坦化膜的制作方法＞

[0057] 对使用了本发明的非感光性树脂组合物的固化膜、保护膜和平坦化膜的制作方法进行说明。在基材(例如,半导体基板、玻璃基板、石英基板、硅晶片和在它们的表面形成有各种金属膜或滤色器等的基板)上,通过旋涂器、涂布机等适当涂布方法涂布本发明的非感光性树脂组合物,然后使用电热板、烘箱等加热手段进行烘烤使其固化来制作固化膜、保护膜或平坦化膜。

[0058] 烘烤条件可以从烘烤温度80℃～260℃、优选80℃～200℃、烘烤时间0.3分钟～60分钟之中适当选择。优选烘烤以2步以上来实施,因为可以获得平坦的膜。在烘烤以2步以上来实施的情况下,进行最初的烘烤是为了使溶剂从涂布于上述基材上的非感光性树脂组合

物中蒸发。此外,由本发明的非感光性树脂组合物形成的膜的膜厚,例如为0.001μm～100μm,优选为0.01μm～10μm。

[0059] ＜微透镜的制作方法＞

[0060] 对使用了本发明的非感光性树脂组合物的微透镜的制作方法进行说明。在基材(例如,半导体基板、玻璃基板、石英基板、硅晶片和在它们的表面形成有各种金属膜或滤色器等的基板)上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法涂布本发明的非感光性树脂组合物,然后使用电热板、烘箱等加热手段进行烘烤使其固化来制作固化膜。

[0061] 烘烤条件可以从烘烤温度80℃～260℃、优选80℃～200℃、烘烤时间0.3分钟～60分钟之中适当选择。优选烘烤以2步以上来实施,因为可以获得平坦的膜。在烘烤以2步以上来实施的情况下,进行最初的烘烤是为了使溶剂从涂布于上述基材上的非感光性树脂组合物中蒸发。此外,由本发明的非感光性树脂组合物形成的固化膜的膜厚,例如为0.1μm～100μm,优选为0.5μm～10μm。

[0062] 然后,在所制作的固化膜上涂布抗蚀剂,通过规定的掩模进行曝光,根据需要进行曝光后加热(PEB),进行碱显影、冲洗和干燥,从而形成规定的抗蚀剂图案。曝光时,可以使用例如g射线、i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光。接着,通过进行加热处理,将上述抗蚀剂图案进行回流而形成透镜图案。将该透镜图案作为蚀刻掩模对下层的固化膜进行回蚀,将上述透镜图案的形状转印至上述固化膜,从而制作微透镜。

[0063] 实施例

[0064] 以下基于实施例和比较例更详细地说明本发明,但本发明不限定于这些实施例。

[0065] 〔下述合成例中获得的共聚物的重均分子量的测定〕

[0066] 装置:日本分光(株)制GPC系统

[0067] 柱:Shodex〔注册商标〕KF-804L和KF-803L

[0068] 柱温箱:40℃

[0069] 流量:1mL/分钟

[0070] 洗脱液:四氢呋喃

[0071] [共聚物的合成]

[0072] ＜合成例1＞

[0073] 使上述式(2-1-3)所示的单体10.2g、苯乙烯25.0g和2,2'-偶氮二异丁腈0.77g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯53.9g,然后将该溶液经4小时滴加到将丙二醇单甲基醚乙酸酯12.8g保持于70℃的烧瓶中。滴加结束后,再使其反应18小时,获得了共聚物的溶液(固体成分浓度35质量%)。所得的共聚物的重均分子量Mw为30,000(聚苯乙烯换算)。

[0074] ＜合成例2＞

[0075] 使上述式(2-1-3)所示的单体9.0g、4-甲基苯乙烯25.0g和2,2'-偶氮二异丁腈0.68g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯52.0g,然后将该溶液经4小时滴加到将丙二醇单甲基醚乙酸酯12.4g保持于70℃的烧瓶中。滴加结束后,再使其反应18小时,获得了共聚物的溶液(固体成分浓度35质量%)。所得的共聚物的重均分子量Mw为22,000(聚苯乙烯换算)。

[0076] ＜合成例3＞

[0077] 使上述式(2-1-3)所示的单体6.3g、苯乙烯18.0g、甲基丙烯酸1-正丁氧基乙酯8.3g和2,2'-偶氮二异丁腈1.1g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯50.5g,然后将该溶液经4小

时滴加到将丙二醇单甲基醚乙酸酯12.0g保持于70℃的烧瓶中。滴加结束后,再使其反应18小时,获得了共聚物的溶液(固体成分浓度35质量%)。所得的共聚物的重均分子量Mw为15,000(聚苯乙烯换算)。

[0078] ＜合成例4＞

[0079] 使上述式(2-1-3)所示的单体19.9g、苯乙烯38.0g、甲基丙烯酸4-羟基苯酯10.0g和2,2'-偶氮二异丁腈2.3g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯105g,然后将该溶液经4小时滴加到将丙二醇单甲基醚乙酸酯25.1g保持于70℃的烧瓶中。滴加结束后,再使其反应18小时,获得了共聚物的溶液(固体成分浓度35质量%)。所得的共聚物的重均分子量Mw为22,000(聚苯乙烯换算)。

[0080] [非感光性树脂组合物的调制]

[0081] ＜实施例1＞

[0082] 使合成例1中获得的共聚物的溶液50.0g、作为上述式(3)所示的化合物的ノフキュアー〔注册商标〕TN-1(固体成分浓度60质量%的PGMEA溶液)(日油(株)制)9.3g和作为表面活性剂的メガファック〔注册商标〕R-30(DIC(株)制)0.01g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯29.5g来制成溶液。然后,使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出非感光性树脂组合物。

[0083] ＜实施例2＞

[0084] 使合成例2中获得的共聚物的溶液50.0g、作为上述式(3)所示的化合物的ノフキュアー〔注册商标〕TN-1(固体成分浓度60质量%的PGMEA溶液)(日油(株)制)8.5g和作为表面活性剂的メガファック〔注册商标〕R-30(DIC(株)制)0.01g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯28.4g来制成溶液。然后,使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出非感光性树脂组合物。

[0085] ＜比较例1＞

[0086] 使合成例3中获得的共聚物的溶液50.0g和作为表面活性剂的メガファック〔注册商标〕R-30(DIC(株)制)0.01g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯17.3g和丙二醇单甲基醚16.8g来制成溶液。然后,使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,调制出非感光性树脂组合物。本比较例不使用上述式(3)所示的化合物。

[0087] ＜比较例2＞

[0088] 使合成例4中获得的共聚物的溶液50.0g、作为固化剂的三(4-羟基苯基)甲烷2.2g和作为表面活性剂的メガファック〔注册商标〕R-30(DIC(株)制)0.01g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯6.8g和丙二醇单甲基醚16.8g来制成溶液。然后,使用孔径0.10μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤而调制出非感光性树脂组合物。本比较例中使用的固化剂不属于上述式(3)所示的化合物。

[0089] [耐化学品性试验]

[0090] 使用旋转涂布机,在硅晶片上分别涂布实施例1和实施例2、以及比较例1和比较例2中调制的非感光性树脂组合物,在电热板上在100℃下进行1分钟烘烤,再在180℃下进行5分钟烘烤,形成了膜厚2μm的膜。对这些膜进行下述试验:在丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、环己酮、γ-丁内酯、2-丙醇、2-庚酮和2.38质量%浓度的氢氧化四甲铵(TMAH)水溶液中,分别在23℃的温度下浸渍5分钟。进行浸渍前和浸渍后的膜厚测定,算

出浸渍前后的膜厚变化。将即使浸渍了上述膜的溶剂中的一种相对于浸渍前的膜厚有5％以上的膜厚增减的情况设为“×”,将对于全部溶剂膜厚增减都小于5％的情况设为“○”来评价耐化学品性。将评价结果示于表1中。

[0091] [透射率测定]

[0092] 使用旋转涂布机,在石英基板上分别涂布实施例1和实施例2、以及比较例1和比较例2中调制的非感光性树脂组合物,在电热板上在100℃下进行1分钟烘烤,再在180℃下进行5分钟烘烤,形成了膜厚2μm的膜。对于这些膜,使用紫外可见分光光度计UV-2550((株)岛津制作所制),在波长400nm～800nm的范围使波长每次变化2nm测定了透射率。将在波长400nm～800nm的范围测得的最低透射率的值示于表1中。

[0093] [交联反应率测定]

[0094] 使用旋转涂布机,在石英基板上分别涂布实施例1和实施例2、以及比较例1和比较例2中调制的非感光性树脂组合物,在电热板上在100℃下进行1分钟烘烤,形成了膜厚2μm的膜。对这些膜,使用傅里叶变换红外分光光度计Nicolet6700(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)制)测定了红外线吸收光谱。进而,对该膜在180℃下进行烘烤5分钟,对所得的膜再次测定了红外线吸收光谱。将由906cm^{-1}处的峰强度算出的交联反应率示于表1中。上述交联反应率是将在100℃下进行烘烤1分钟形成的膜在906cm^{-1}处的峰强度定义为反应率0％,将峰强度0定义为反应率100％,由对上述膜在180℃下进行烘烤5分钟所得的膜在906cm^{-1}处的峰强度算出的。

[0095] [高低差平坦化性]

[0096] 使用旋转涂布机,在高度0.5μm、线宽10μm、线间间隙10μm的高低差基板上分别涂布实施例1和实施例2中调制的非感光性树脂组合物,在电热板上在100℃下进行1分钟烘烤,再在180℃下进行5分钟烘烤,形成了膜厚2μm的膜。由图1示出的h1(高低差基板的高低差)与h2(固化膜的膜厚差),使用“式:(1-(h2/h1))×100”来求出平坦化率。将评价结果示于表1中。

[0097] [干蚀刻速率的测定]

[0098] 干蚀刻速率的测定所使用的蚀刻器和蚀刻气体如下所述。

[0099] 蚀刻器:RIE-10NR(サムコ(株)制)

[0100] 蚀刻气体:CF_4

[0101] 使用旋转涂布机,在硅晶片上分别涂布实施例1和实施例2中调制的非感光性树脂组合物,在电热板上在100℃下进行1分钟烘烤,再在180℃下进行5分钟烘烤,形成了膜厚2μm的膜。使用上述蚀刻器和蚀刻气体,测定了这些膜的干蚀刻速率。同样地,使用旋转涂布机,在硅晶片上涂布抗蚀剂溶液(THMR-iP1800(东京应化工业(株)制),在电热板上在90℃下进行1.5分钟烘烤,形成了膜厚1μm的抗蚀剂膜,测定了干蚀刻速率。并且,求出由实施例1和实施例2中调制的非感光性树脂组合物获得的膜相对于上述抗蚀剂膜的干蚀刻速率比。将评价结果示于表1中。

[0102] [表1]

[0103] 表1

[0104]

	耐化学品性	最低透射率	交联反应率	平坦化率	干蚀刻速率比（相对于抗蚀剂）
实施例1	○	97%	73%	71%	1.1
实施例2	○	97%	72%	74%	1.1
比较例1	○	97%	28%	-	-
比较例2	○	95%	53%	-	-

[0105] 根据表1的结果，由本发明的非感光性树脂组合物形成的膜为高耐化学品性、高透明性，并且具有交联反应率70％以上的优异的固化性的固化膜。需要说明的是，交联反应率的值越高越优选。此外，由本发明的非感光性树脂组合物形成的膜为具有平坦化率70％以上的高低差平坦化性的膜。进一步，在通过回蚀法制作微透镜中，将透镜图案的形状如实地向该透镜图案的下层的树脂膜转印时，要求抗蚀剂膜的干蚀刻速率X与上述透镜图案的下层的树脂膜的干蚀刻速率Y同等(X:Y＝1:0.8～1.2)，结果由本发明的非感光性树脂组合物形成的膜满足此要求。另一方面可知，关于由比较例1和比较例2中调制的非感光性树脂组合物形成的膜，与由本发明的非感光性树脂组合物形成的膜相比，交联反应率不充分，在之后的工序中由暴露于高温的处理导致膜特性变化的可能性高，不适合作为保护膜、平坦化膜和微透镜用。

[0106] 符号的说明

[0107] 1:高低差基板

[0108] 2:固化膜

[0109] 3:线宽

[0110] 4:线间间隙

[0111] h1:高低差基板的高低差

[0112] h2:固化膜的膜厚差。

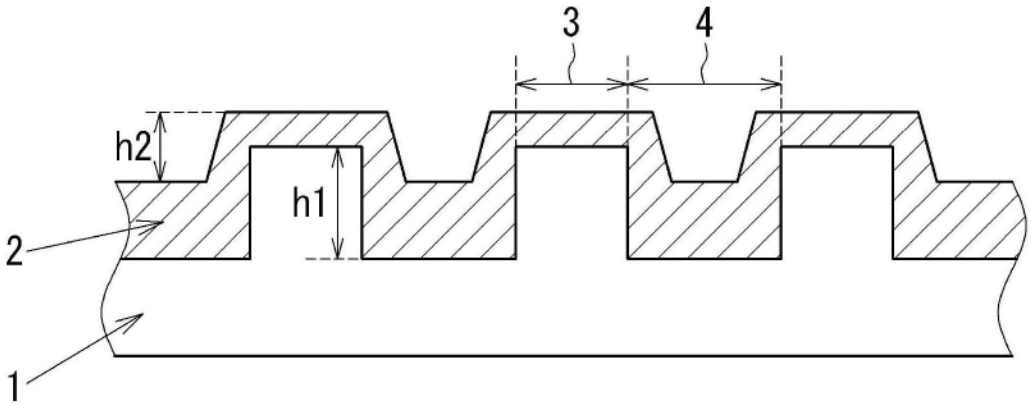


图1