

(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  
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175036 A1

(51) 国際特許分類:  
G02B 1/04 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)  
C08F 220/10 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G02B 3/00 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004145

(22) 国際出願日: 2020年2月4日(04.02.2020)

(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 2019-032076 2019年2月25日(25.02.2019) 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: 鈴木 朋哉 (SUZUKI, Tomoya); 〒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).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK

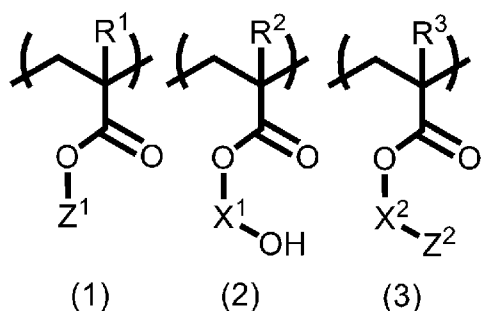
OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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.

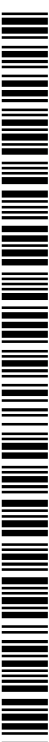
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR MICROLENSSES

(54) 発明の名称: マイクロレンズ用感光性樹脂組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel photosensitive resin composition for microlenses. [Solution] This photosensitive resin composition for microlenses contains the following components (A), (B), and (C), wherein the component (B) is contained in an amount of at least 0.5 mass% with respect to 100 mass% of the component (A). The component (A) is a copolymer having a weight average molecular weight of 5,000 to 25,000 and having a structural unit represented by formula (1), a structural unit represented by formula (2), and a structural unit represented by formula (3); the component (B) is a photoacid generator; and the component (C) is a solvent [in formulae (1) to (3), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> each independently represent a hydrogen atom or a methyl group, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> each independently represent an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, Z<sup>1</sup> represents an acid-dissociable group, and Z<sup>2</sup> represents a block isocyanate group.]



WO 2020/175036 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

---

(57) 要約：【課題】 新規なマイクロレンズ用感光性樹脂組成物を提供すること。【解決手段】 下記（A）成分、下記（B）成分及び下記（C）成分を含有し、該（A）成分100質量％に対し該（B）成分を少なくとも0.5質量％含有するマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。（A）：下記式（1）で表される構造単位、下記式（2）で表される構造単位及び下記式（3）で表される構造単位を有する、重量平均分子量5000乃至25000の共重合体（B）：光酸発生剤（C）：溶剤 [式（1）乃至式（3）中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ独立に炭素原子数2乃至4のアルキレン基を表し、 $Z^1$ は酸解離性基を表し、 $Z^2$ はブロックイソシアネート基を表す。]

## 明 細 書

発明の名称：マイクロレンズ用感光性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、特定のアルカリ可溶性ポリマー、光酸発生剤、及び溶剤を含有する、マイクロレンズ形成用の感光性樹脂組成物に関する。特にリフロー法により作製されるマイクロレンズ用の感光性樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 固体撮像素子として、CCD/CMOSイメージセンサが知られている。近年、新たなイメージセンサとして、三次元(3D)カメラに使用されるTOF(Time of Flight)方式の距離画像センサが開発されている。TOF方式とは、光源から発生した光が、測定対象で反射し、センサで受光するまでの飛行時間を検出することで、測定対象までの距離を測定する方式である。このTOF方式を採用したイメージセンサは、画素ごとに距離情報を検出することで、高精度な三次元距離画像を取得できる。

[0003] 従来より、CCD/CMOSイメージセンサには、集光効率を向上させるためにマイクロレンズが設けられている。前記マイクロレンズの作製方法の1つとして、リフロー法が知られている(例えば、特許文献1を参照)。すなわち、感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、フォトリソグラフィー法により断面形状が矩形状のパターンを形成した後、該矩形状のパターンを熱処理により溶融し流動させて、表面張力によりレンズ形状を作製する方法である。

[0004] 一方、重合体、光酸発生剤、溶剤、及びチタンブラックを含む感光性樹脂組成物が知られている(特許文献2を参照)。特許文献2に記載の感光性樹脂組成物中の重合体は、酸基が酸分解性基で保護された基を有する第1の構成単位及び架橋性基を有する第2の構成単位を有する重合体、並びに第1の構成単位を有する重合体及び第2の構成単位を有する重合体のうち、少なくとも一方を満たす。しかし、上記感光性樹脂組成物が、マイクロレンズ形成用であること、特にリフロー法により作製されるマイクロレンズ形成用である

ことは、特許文献2に記載も示唆もない。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2006-337956号公報  
特許文献2：国際公開第2015/125870号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

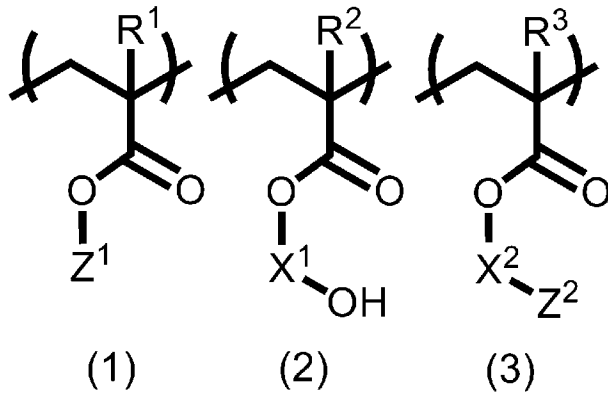
- [0006] 前記TOF方式の距離画像センサ、及び有機ELディスプレイ等の電子表示デバイスに、マイクロレンズを搭載することで、センサへの集光効率向上及びディスプレイの輝度向上が期待される。
- [0007] マイクロレンズ形成用感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィー法により所望の形状のパターンを形成できることが要求される。そして、所望の形状のパターンを形成するために、アルカリ性現像液を用いて現像した後、残渣の発生が抑制されることが要求される。さらに、リフロー法によりマイクロレンズを作製するためには、前記パターンがリフロー可能であることが必要である。また、作製されたマイクロレンズ上に、平坦化膜等の被覆膜を塗布法により形成する際、使用する膜形成用組成物は通常溶剤を含むため、作製されたマイクロレンズが耐溶剤性を具備することが要求される。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、前記の課題を全て解決するものである。すなわち本発明は、下記
- (A) 成分、下記(B)成分及び下記(C)成分を含有し、該(A)成分100質量%に対し該(B)成分を少なくとも0.5質量%含有するマイクロレンズ用感光性樹脂組成物である。
- (A)：下記式(1)で表される構造単位、下記式(2)で表される構造単位及び下記式(3)で表される構造単位を有する、重量平均分子量5000乃至25000の共重合体
- (B)：光酸発生剤

(C) : 溶剤

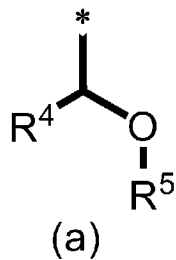
[化1]



[式(1)乃至式(3)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ独立に炭素原子数2乃至4のアルキレン基を表し、 $Z^1$ は酸解離性基を表し、 $Z^2$ はブロックイソシアネート基を表す。]

[0009] 前記酸解離性基は、例えば下記式(a)で表される基である。

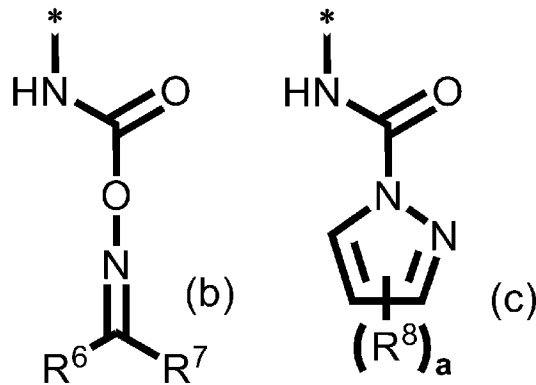
[化2]



(式中、\*は酸素原子との結合手を表し、 $R^4$ はメチル基を表し、 $R^5$ は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が3乃至6の場合分岐構造を有してもよく、 $R^5$ は $R^4$ と連結して環状エーテル構造を形成してもよい。)

[0010] 前記ブロックイソシアネート基は、例えば下記式(b)又は下記式(c)で表される基である。

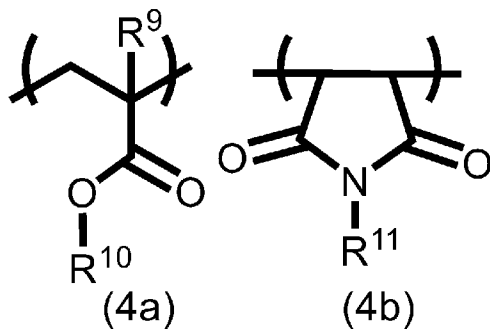
[化3]



[式 (b) 及び式 (c) 中、\*は前記 $X^2$ で表されるアルキレン基との結合手を表し、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $\text{R}^8$ はメチル基を表し、 $a$ は0乃至3の整数を表す。]

[0011] 前記共重合体は、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のうち少なくとも一方をさらに有してもよい。

[化4]



[式 (4 a) 及び式 (4 b) 中、 $\text{R}^9$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{10}$ は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が3乃至6の場合、分岐構造又は環構造を有してもよく、 $\text{R}^{11}$ はシクロヘキシル基又はフェニル基を表す。]

[0012] 前記光酸発生剤は、例えば、ジフェニル [4-(フェニルチオ)フェニル] スルホニウム塩化合物、又はN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1, 8-ナフタルイミドもしくはその誘導体である。

[0013] 本発明の他の態様は、前記マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を基板上に塗

布し、該感光性樹脂組成物をプリベークして樹脂膜を形成する工程、マスクを通して前記樹脂膜を露光する露光工程、前記露光工程後の樹脂膜をベークするベーク工程、前記ベーク後の樹脂膜を、アルカリ性現像液を用いて現像する現像工程、前記現像工程後得られたパターンをリフローさせるリフロー工程、及び前記リフロー工程後のパターンを硬化させてレンズパターンを形成する工程を有する、マイクロレンズの作製方法である。

[0014] 前記リフロー工程は、前記現像後得られたパターンを例えば120℃乃至200℃の温度で加熱する工程である。

### 発明の効果

[0015] 本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィー法により断面形状が矩形状のパターンを形成できると共に、現像後にパターンが形成されていない露光部において残渣が発生することなく、形成されたパターンの裾部においても残渣が発生しないようにできる。さらに、前記パターンはリフロー可能であり、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物を用いて、耐溶剤性を具備する、厚膜（最大高さ10 $\mu$ m乃至20 $\mu$ m）のマイクロレンズを作製することができる。

### 発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を含有し、該(A)成分100質量%に対し該(B)成分を少なくとも0.5質量%含有するマイクロレンズ用感光性樹脂組成物である。本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物である。以下、本発明の各成分の詳細を説明する。本発明のマイクロレンズ用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。本明細書において、溶剤を除く本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の成分を、固形分と定義する。

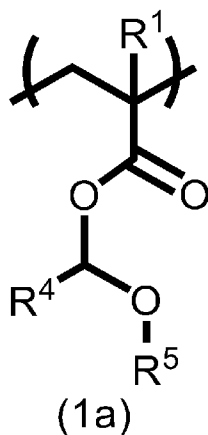
[0017] <(A)成分>

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物における(A)成分は、前記式(1)で表される構造単位、前記式(2)で表される構造単位及び前記式(

3) で表される構造単位を有する、重量平均分子量5000乃至25000の共重合体である。該共重合体は、3種のモノマーから得られるターポリマー（三元共重合体）に限定されず、4種のモノマーから得られる共重合体、又は5種のモノマーから得られる共重合体であってもよい。前記共重合体の重量平均分子量は、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。

[0018] 前記式（1）で表される構造単位は、例えば下記式（1a）で表される。該式（1）で表される構造単位は、酸解離性基を有する構造単位であれば下記式（1a）で表される構造単位に限定されない。ここで、酸解離性基とは、酸により解離してアルカリ可溶性基となる基である。本発明において、前記酸は、露光により（B）成分の光酸発生剤から発生する酸であり、前記アルカリ可溶性基はカルボキシ基である。

[化5]



（式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>4</sup>はメチル基を表し、R<sup>5</sup>は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が3乃至6の場合分岐構造を有してもよく、R<sup>5</sup>はR<sup>4</sup>と連結して環状エーテル構造を形成してもよい。）

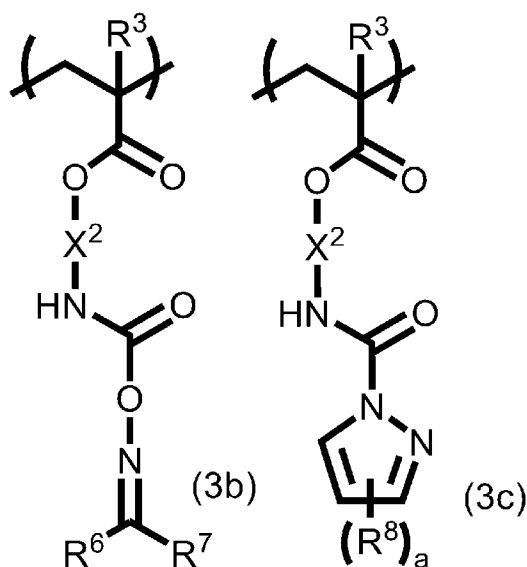
[0019] 前記式（1）で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、1-メトキシエチル（メタ）アクリレート、1-エトキシエチル（メタ）アクリレート、1-プロポキシエチル（メタ）アクリレート、1-イソプロポキシエチル（メタ）アクリレート、1-n-ブトキシエチル（メタ）アクリレー

ト、1-tert-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-n-ヘキシルオキシエチル(メタ)アクリレート、1-シクロヘキシルオキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせて使用してもよい。本明細書において、(メタ)アクリレートはメタクリレート及びアクリレートを意味する。

[0020] 前記式(2)で表される構造単位は、架橋性基としてヒドロキシ基を有する構造単位である。該式(2)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0021] 前記式(3)で表される構造単位は、例えば下記式(3b)又は下記式(3c)で表される。該式(3)で表される構造単位は、ブロックイソシアネート基を有する構造単位であれば下記式(3b)又は下記式(3c)で表される構造単位に限定されない。ここで、ブロックイソシアネート基とは、イソシアネート基(-NCO)が熱脱離可能な保護基によりブロックされた基、すなわち、イソシアネート基にブロック剤を反応させた基である。

[化6]



[式(3b)及び式(3c)中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表し、 $X^2$ は炭素原子数2乃至4のアルキレン基を表し、 $R^6$ 及び $R^7$ はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $R^8$ はメチル基を表し、 $a$ は0乃至3の整数を表す。]

[0022] 前記式(3)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート等のイソシアネート含有(メタ)アクリレートに、メチルエチルケトンオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、3,5-ジメチルピラゾール、マロン酸ジエチル等のブロック剤を付加した化合物が挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0023] 前記(A)成分の共重合体は、前記式(4a)で表される構造単位及び前記式(4b)で表される構造単位のうち少なくとも一方をさらに有してもよい。該式(4a)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ペンチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。前記式(4b)で表される構造単位を形成するモノマーの具体例として、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミドが挙げられる。これらのモノマーは、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0024] 前記(A)成分の共重合体において、前記式(1)で表される構造単位、前記式(2)で表される構造単位、前記式(3)で表される構造単位、前記式(4a)で表される構造単位及び前記式(4b)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例えば12mol%乃至30mol%であり、好ましくは17mol%乃至25mol%、前記式(2)で表される構造単位の含有率は例えば5mol%乃至4

0 m o l % であり、好ましくは 1 0 m o l % 乃至 3 0 m o l %、前記式 ( 3 ) で表される構造単位の含有率は例えば 5 m o l % 乃至 4 0 m o l % であり、好ましくは 1 0 m o l % 乃至 3 0 m o l %、前記式 ( 4 a ) で表される構造単位の含有率は例えば 0 m o l % 乃至 6 0 m o l %、前記式 ( 4 b ) で表される構造単位の含有率は例えば 0 m o l % 乃至 6 0 m o l % である。

[0025] 前記式 ( 1 ) で表される構造単位の含有率が下限値よりも小さい場合、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、現像液に対する露光部の溶解性が不足し、所望の形状のパターンが得られない虞がある。前記式 ( 1 ) で表される構造単位の含有率が上限値よりも大きい場合、作製されたマイクロレンズの耐溶剤性が得られない虞がある。前記式 ( 2 ) で表される構造単位及び前記式 ( 3 ) で表される構造単位の含有率が下限値よりも小さい場合、作製されたマイクロレンズの耐溶剤性が得られない虞がある。前記式 ( 2 ) で表される構造単位及び前記式 ( 3 ) で表される構造単位の含有率が上限値よりも多い場合、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、現像液に対する露光部の溶解性が不足し、所望の形状のパターンが得られない虞がある。前記 ( A ) 成分の共重合体は、前記式 ( 2 ) で表される構造単位及び前記式 ( 3 ) で表される構造単位を有することにより、ベークにより架橋反応が進行する。そのため、前記式 ( 2 ) で表される構造単位及び前記式 ( 3 ) で表される構造単位の含有率は、等モルであることが好ましい。前記式 ( 4 a ) で表される構造単位及び前記式 ( 4 b ) で表される構造単位は、その含有率により前記共重合体のガラス転移点 ( T g ) を調整することができるため、パターンのリフロー性を容易に制御することができる。

[0026] 前記 ( A ) 成分の共重合体を得る方法は特に限定されない。一般的には、前記式 ( 1 ) で表される構造単位を形成するモノマー、前記式 ( 2 ) で表される構造単位を形成するモノマー及び前記式 ( 3 ) で表される構造単位を形成するモノマー、並びに、任意で前記式 ( 4 a ) で表される構造単位形成するモノマー及び前記式 ( 4 b ) で表される構造単位を形成するモノマーのうち少なくとも一方を、重合開始剤存在下の溶剤中において、通常 5 0 ° C 乃至 1

20℃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、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物に用いることができる。

[0027] < (B) 成分 >

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物における (B) 成分は、光酸発生剤である。該光酸発生剤は、露光により酸が発生する化合物であれば特に限定されない。該化合物の具体例として、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物が挙げられる。

[0028] 前記オニウム塩化合物の具体例として、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等のスル

ホニウム塩化合物が挙げられる。該オニウム塩化合物の中で、スルホニウム塩化合物が好ましく、i線(365nm)を用いた露光により酸が発生する化合物としてはジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩化合物がより好ましい。

[0029] 前記スルホンイミド化合物の具体例として、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-2-アルキル-1,8-ナフタルイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-3-アルキル-1,8-ナフタルイミド及びN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-4-アルキル-1,8-ナフタルイミドが挙げられる。該スルホンイミド化合物の中で、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミド、及びその誘導体が好ましい。

[0030] 前記ジスルホニルジアゾメタン化合物の具体例として、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタンが挙げられる。

[0031] 前記光酸発生剤の具体例として、アデカアークルズ(登録商標)SP-056、同SP-066、同SP-140、同SP-141、同SP-082、同SP-601、同SP-606、同SP-701、同SP-150、同SP-170、同SP-171(以上、(株)ADEKA製)、CPI(登録商標)-110P、同-110B、同-310B、同-210S、同-100P、同-101A、同-200K(以上、サンアプロ(株)製)、DPI-105、DPI-106、DPI-109、DPI-201、BI-105、MPI-105、MPI-106、MPI-109、BBI-102、

BBI-103、BBI-105、BBI-106、BBI-109、BBI-110、BBI-200、BBI-201、BBI-300、BBI-301、TPS-102、TPS-103、TPS-105、TPS-106、TPS-109、TPS-200、TPS-300、TPS-1000、HDS-109、MDS-103、MDS-105、MDS-205、MDS-209、BDS-109、MNPS-109、DTS-102、DTS-103、DTS-105、DTS-200、NDS-103、NDS-105、NDS-155、NDS-165、SI-105、NDI-105、NDI-109、NAI-105、NAI-109（以上、みどり化学（株）製）が挙げられる。これらの光酸発生剤は、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0032] 前記（B）成分の光酸発生剤は、前記（A）成分100質量%に対し少なくとも0.5質量%含有する。該光酸発生剤の含有量が0.5質量%より少ないと、前記（A）成分の酸解離性基が解離せず、アルカリ可溶性基が発現しない。そのため、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、露光部の現像液に対する溶解性が不足し、所望の形状のパターンが得られない虞がある。前記光酸発生剤の含有量の上限は、露光により発生する酸の強さによって変化する。例えば、露光により光酸発生剤から発生する酸が強酸であるほど、該光酸発生剤の含有量の上限を小さくすることができる。該光酸発生剤として前記アデカアークルズ（登録商標）SP-606を採用する場合、その含有量の上限は、前記（A）成分100質量%に対し、例えば5質量%である。該光酸発生剤の含有量が多すぎると、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成する際、現像後の露光部に該光酸発生剤が残渣として残りやすい。

[0033] <（C）成分>

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物における（C）成分は、溶剤である。前記（A）成分、前記（B）成分、及び後述するその他成分を溶解する溶剤であれば、特に限定されない。該溶剤の具体例として、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、ピルビン酸メチル、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、 $\gamma$ -ブチロラクトンが挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で使用しても、或いは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0034] <界面活性剤>

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、基板に対する塗布性を向上させる目的で、界面活性剤を含有してもよい。該界面活性剤の具体例として、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アルエーテル類、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、スリーエムジャパン（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）が挙げられる。

[0035] 前記界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物が該界面活性剤を含有する場合、その含有量は、該組成物の固形分中の含有量に基づいて、3質量%以下であり、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下である。

[0036] <その他添加剤>

本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、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、紫外線吸収剤、増感剤、可塑剤、酸化防止剤、密着助剤、又は多価フェノール、多価カルボン酸等の溶解促進剤をその他添加剤として含むことができる。なお、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物は、前記（A）成分の共重合体が自己架橋性であるため、架橋剤を必要としない。

[0037] <マイクロレンズ用感光性組成物調製方法>

本発明のマイクロレンズ用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（A）成分の共重合体の溶液及び前記（B）成分の光酸発生剤を、前記（C）成分の溶剤に所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法が挙げられる。さらに、この調製方法の適当な段階において、任意で、前記界面活性剤及び前記その他添加剤を更に添加して混合する方法が挙げられる。

[0038] <マイクロレンズの作製>

基板 [例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されていてもよいシリコン等の半導体基板、カラーフィルター、平坦化膜等の有機膜で被覆されていてもよいシリコン等の半導体基板、窒化ガリウム（GaN）、砒化ガリウム（GaAs）、リン化ガリウム（GaP）、リン化インジウム（InP）等の化合物半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板（無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む）、ITO膜が形成されたガラス基板] 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マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を塗布し、その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてプリベークすることにより、樹脂膜を形成する。前記プリベーク条件としては、ベーク温度80℃乃至150℃、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択され、好ましくは、ベーク温度80℃乃至120℃、ベーク時間0.5分乃至5分間である。

[0039] 本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される樹脂膜の膜厚としては、0.005 $\mu$ m乃至30 $\mu$ mであり、好ましくは0.01 $\mu$ m乃至20 $\mu$ mである。

[0040] 次に、得られた前記樹脂膜に対し、所望の形状のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して露光する。露光には、g線、i線、KrFエキシマレーザー等の近紫外線又は可視光線を使用することができる。さらに、露光後の樹脂膜に対しベーク（Post Exposure Bake）を行う。露光後のベーク条件としては、ベーク温度80℃乃至120℃、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択される。

[0041] その後、前記樹脂膜を、アルカリ性現像液を用いて現像する。その結果、前記基板上に所望の形状のパターンが形成される。該アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤を加えることもできる。

[0042] 前記現像の条件としては、現像温度5℃乃至50℃、現像時間10秒乃至300秒から適宜選択される。前記樹脂膜は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、室温で容易に現像を行うことができる。現像後、リンス液として例えば超純水を用いて、適宜リンスを行う。

[0043] さらに、形成された前記パターンを1回目のポストベークによりリフローさせる。前記1回目のポストベーク条件としては、ベーク温度120℃乃至200℃、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択される。その後、g線、i線、KrFエキシマレーザー等の近紫外線又は可視光線を用い、リフロー後の前記パターンを全面露光してもよい。さらに、全面露光の後に、前記パターンに対して再び露光後ベークを行ってもよい。この露光後ベーク条件として例えば、ベーク温度120℃乃至200℃、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択される。最後に、前記リフロー後のパターンを2回目のポストベークにより硬化させてレンズパターンを形成する。前記2回目のポストベーク条件としては、ベーク温度150℃乃至250℃、ベーク時間0.3分乃至60分間から適宜選択される。

## 実施例

[0044] 以下、合成例及び実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0045] [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〕GPC KF-804L及びGPC KF-803L

カラムオーブン：40℃

流量：1ml/分

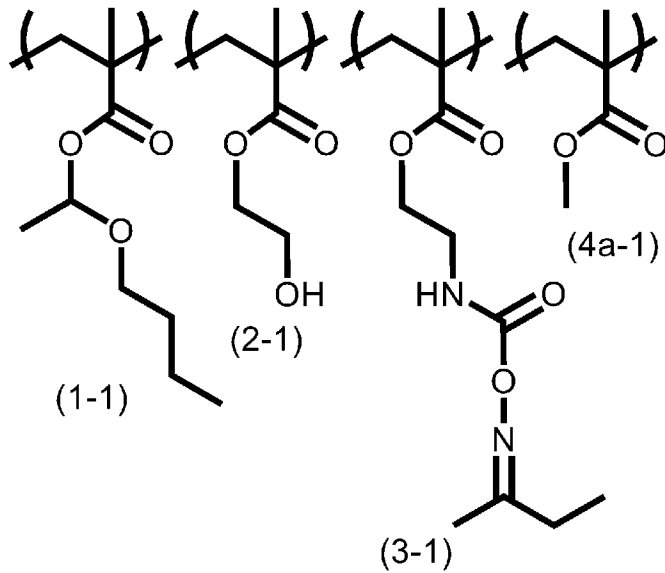
溶離液：テトラヒドロフラン

標準試料：ポリスチレン

[0046] [合成例1]

1-ブトキシエチルメタクリレート7.0g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.9g、2-[0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルメタクリレート〔カレンズMOI-BM（登録商標）（昭和電工（株）製）〕9.1g、メチルメタクリレート7.5g、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.4gをプロピレングリコールモノメチルエーテル89.8g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79.8gを70℃に保持したフラスコ中に3時間かけて滴下した。滴下終了後、18時間反応させた。反応溶液を冷却後、多量のヘキサン溶液に投入してポリマーを再沈殿し、加熱乾燥して、下記式（1-1）で表される構造単位、下記式（2-1）で表される構造単位、下記式（3-1）で表される構造単位及び下記式（4a-1）で表される構造単位を有する共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量Mwは16,000（ポリスチレン換算）であった。

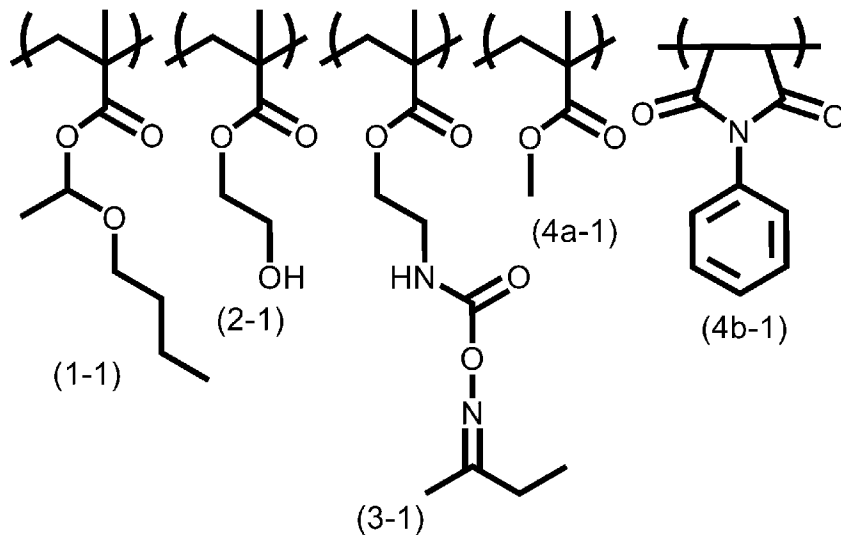
[化7]



[0047] [合成例2]

1-ブトキシエチルメタクリレート9.0g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.1g、2-[0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルメタクリレート[カレンズMOI-BM(登録商標)(昭和電工(株)製)5.9g、メチルメタクリレート12.1g、N-フェニルマレイミド4.2g、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.7gをプロピレングリコールモノメチルエーテル36.0g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18.0gを70℃に保持したフラスコ中に3時間かけて滴下した。滴下終了後、18時間反応させることにより、下記式(1-1)で表される構造単位、下記式(2-1)で表される構造単位、下記式(3-1)で表される構造単位、下記式(4a-1)で表される構造単位及び下記式(4b-1)で表される構造単位を有する共重合体の溶液(固形分濃度40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。

[化8]



[0048] [合成例3]

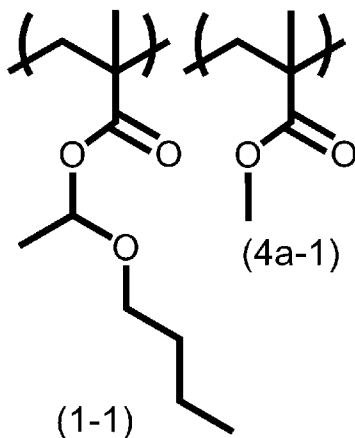
1-ブトキシエチルメタクリレート8.5g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.0g、2-[0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルメタクリレート[カレンズMOI-BM(登録商標)(昭和電工(株)製)5.5g、メチルメタクリレート9.1g、N-フェニルマレイミド7.9g、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.7gをプロピレングリコールモノメチルエーテル35.7gに溶解させた後、この溶液を、プロピレングリコールモノメチルエーテル17.9gを70℃に保持したフラスコ中に3時間かけて滴下した。滴下終了後、18時間反応させることにより、前記式(1-1)で表される構造単位、前記式(2-1)で表される構造単位、前記式(3-1)で表される構造単位、前記式(4a-1)で表される構造単位及び前記式(4b-1)で表される構造単位を有する共重合体の溶液(固形分濃度40質量%)を得た。得られた共重合体の重量平均分子量Mwは19,000(ポリスチレン換算)であった。

[0049] [合成例4]

1-ブトキシエチルメタクリレート9.5g、メチルメタクリレート20.4g、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル31.4g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 26.9 g を 70℃ に保持したフラスコ中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、18 時間反応させることにより、下記式 (1-1) で表される構造単位及び下記式 (4a-1) で表される構造単位を有する共重合体の溶液 (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  $M_w$  は 16,000 (ポリスチレン換算) であった。

[化9]



[0050] [合成例 5]

1-ブトキシエチルメタクリレート 5.1 g、メチルメタクリレート 24.7 g、及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 31.3 g 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 26.8 g を 70℃ に保持したフラスコ中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、18 時間反応させることにより、前記式 (1-1) で表される構造単位及び前記式 (4a-1) で表される構造単位を有する共重合体の溶液 (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  $M_w$  は 20,000 (ポリスチレン換算) であった。

[0051] [合成例 6]

1-ブトキシエチルメタクリレート 8.4 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 5.9 g、2-[0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ]エチルメタクリレート [カレンズ MOI-BM (登録商標)] (

昭和電工（株）製] 10.9 g、メチルメタクリレート9.0 g、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.7 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル35.9 g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18.0 gを70℃に保持したフラスコ中に3時間かけて滴下した。滴下終了後、18時間反応させることにより、前記式（1-1）で表される構造単位、前記式（2-1）で表される構造単位、前記式（3-1）で表される構造単位及び前記式（4a-1）で表される構造単位を有する共重合体の溶液（固形分濃度40質量%）を得た。得られた共重合体の重量平均分子量M<sub>w</sub>は28,000（ポリスチレン換算）であった。

[0052] [実施例1]

合成例1で得られた（A）成分である共重合体16.6 g、（B）成分である光酸発生剤としてSP-606（（株）ADEKA製）0.83 g、及び界面活性剤としてDFX-18（ネオス（株）製）0.0052 gを、（C）成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル29.1 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.2 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 μm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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例、及び後述する実施例2乃至4、8及び9で使用した光酸発生剤は、N-（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）-1, 8-ナフタルイミドの誘導体に該当する。

[0053] [実施例2]

合成例1で得られた（A）成分である共重合体18.6 g、（B）成分である光酸発生剤としてSP-606（（株）ADEKA製）0.37 g、及び界面活性剤としてDFX-18（ネオス（株）製）0.0057 gを、（C）成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル27.9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 μm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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

## [0054] [実施例3]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体18.8g、(B)成分である光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製)0.19g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製)0.0057gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル27.9g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.1gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

## [0055] [実施例4]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体18.9g、(B)成分である光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製)0.095g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製)0.0057gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル27.9g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.1gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

## [0056] [実施例5]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体18.1g、(B)成分である光酸発生剤としてCPI-110B(サンアプロ(株)製)0.91g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製)0.0057gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル27.9g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.1gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例で使用した光酸発生剤は、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩化合物に該当する。

## [0057] [実施例6]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体18.1g、(B)成分であ

る光酸発生剤としてC P I - 1 1 0 P (サンアプロ (株) 製) 0. 9 1 g、及び界面活性剤としてD F X - 1 8 (ネオス (株) 製) 0. 0 0 5 7 gを、(C) 成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル27. 9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3. 1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1  $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例で使用した光酸発生剤は、ジフェニル [4 - (フェニルチオ) フェニル] スルホニウム塩化合物に該当する。

[0058] [実施例7]

合成例1で得られた(A)成分である共重合体18. 1 g、(B)成分である光酸発生剤としてC P I - 2 1 0 S (サンアプロ (株) 製) 0. 9 1 g、及び界面活性剤としてD F X - 1 8 (ネオス (株) 製) 0. 0 0 5 7 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル27. 9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3. 1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1  $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本実施例で使用した光酸発生剤は、ジフェニル [4 - (フェニルチオ) フェニル] スルホニウム塩化合物に該当する。

[0059] [実施例8]

合成例2で得られた(A)成分である共重合体の溶液(固形分濃度40質量%) 44. 0 g、(B)成分である光酸発生剤としてS P - 6 0 6 ((株) A D E K A製) 0. 8 8 g、及び界面活性剤としてD F X - 1 8 (ネオス (株) 製) 0. 0 0 5 5 gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル1. 9 g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3. 1 gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1  $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

[0060] [実施例9]

合成例3で得られた(A)成分である共重合体の溶液(固形分濃度40質量%)44.0g、(B)成分である光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製)0.88g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製)0.0055gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル1.9g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.1gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。

[0061] [比較例1]

合成例4で得られた共重合体の溶液(固形分濃度35質量%)43.5g、(B)成分である光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製)0.76g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製)0.0048gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル2.3g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.4gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例で用いた共重合体は、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の(A)成分に該当しない。

[0062] [比較例2]

合成例5で得られた共重合体の溶液(固形分濃度35質量%)43.5g、(B)成分である光酸発生剤としてSP-606((株)ADEKA製)0.76g、及び界面活性剤としてDFX-18(ネオス(株)製)0.0048gを、(C)成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル2.3g及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート3.4gに溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径1 $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例で用いた共重合体は、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の(A)成分に該当しない。

## [0063] [比較例 3]

合成例 6 で得られた共重合体の溶液（固形分濃度 35 質量%）43.5 g、（B）成分である光酸発生剤として SP-606（（株）ADEKA 製）0.76 g、及び界面活性剤として DFX-18（ネオス（株）製）0.0048 g を、（C）成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 2.3 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.4 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1  $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例で用いた共重合体は、本発明のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の（A）成分に該当しない。

## [0064] [比較例 4]

合成例 1 で得られた（A）成分である共重合体 19.0 g、（B）成分である光酸発生剤として SP-606（（株）ADEKA 製）0.019 g、及び界面活性剤として DFX-18（ネオス（株）製）0.0057 g を、（C）成分であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 27.9 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.1 g に溶解させ溶液とした。その後、該溶液を孔径 1  $\mu$ 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、マイクロレンズ用感光性樹脂組成物を調製した。本比較例のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物の（B）成分の含有量は、（A）成分 100 質量% に対し 0.5 質量% より少ない。

## [0065] [パターン矩形性評価]

実施例 1 乃至実施例 9 及び比較例 1 乃至比較例 4 で調製したマイクロレンズ用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配置し 100℃ で 90 秒間プリベークすることにより、膜厚 10  $\mu$ m の樹脂膜を形成した。前記プリベークは、大気中で実施した。次いで、i 線ステッパー NSR-2205i12D（NA=0.63）（（株）ニコン製）により、バイナリーマスクを介して前記樹脂膜を露光し、次いでホットプレート上に配置し 100℃ で 90 秒間露光後加熱

(Post Exposure Bake)を行った。その後、前記樹脂膜を、2.38質量%濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液を用い50秒間現像し、超純水で20秒間リンスし、乾燥した。その結果、パターンが前記シリコンウエハー上に形成された。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡S-4800 ((株)日立ハイテクノロジーズ製)を用いて観察した。前記パターンの断面形状が矩形でない場合は“×”、前記パターンの断面形状が10 $\mu$ m×10 $\mu$ mの矩形である場合は“○”として、パターンの矩形性を評価した。その結果を表1に示す。

[0066] [現像後残渣評価]

前記シリコンウエハー上に形成されたパターン周辺の露光部を観察することにより、現像後の残渣を評価した。前記パターンが形成されていない露光部に残渣が多く観察される場合は“×”、該パターンが形成されていない露光部に残渣は観察されないが該パターンの裾部に残渣が観察される場合は“△”、該パターンが形成されていない露光部及び該パターンの裾部に全く残渣が観察されない場合は“○”として、現像後残渣を評価した。評価結果を表1に示す。

[0067] [パターンリフロー性評価]

実施例1乃至実施例9、比較例1及び比較例3で調製したマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から矩形パターンが形成されたシリコンウエハーを、ホットプレート上に配置し140℃で5分間ポストベークを行った。前記ポストベーク後、得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡S-4800 ((株)日立ハイテクノロジーズ製)を用いて観察した。パターンの断面形状が全く変化しない場合は“×”、パターンの断面形状が変化し半円形となる場合は“○”として、パターンのリフロー性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0068] [耐溶剤性評価]

実施例1乃至実施例9、比較例1及び比較例3で調製したマイクロレンズ用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90秒間プリベークすることにより、膜厚10μmの樹脂膜を形成した。次いで、ホットプレート上において100℃で90秒間ベークした後、続けて140℃で5分間、さらに220℃で5分間ポストベークすることにより、前記シリコンウエハー上に硬化膜を形成した。前記プリベーク及びポストベークはいずれも、大気中で実施した。これらの硬化膜に対して、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、及び2.38質量%濃度の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液それぞれに、23℃の温度条件下、5分間浸漬する試験を行った。浸漬前後において前記硬化膜の膜厚変化を測定した。浸漬試験に使用した上記溶剤のうち1つでも、浸漬前の該硬化膜の膜厚に対して5%以上の膜厚増減があった場合は“×”、全ての溶剤について膜厚増減が5%未満であった場合は“○”として、耐溶剤性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0069] [表1]

表1

	パターン矩形性	現像後残渣	パターンリフロー性	耐溶剤性
実施例1	○	△	○	○
実施例2	○	△	○	○
実施例3	○	△	○	○
実施例4	○	△	○	○
実施例5	○	△	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	△	○	○
実施例9	○	△	○	○
比較例1	○	○	○	×
比較例2	×	×	-	-
比較例3	○	△	×	○
比較例4	×	×	-	-

[0070] 表 1 に示すように、実施例 1 乃至実施例 9 で調製したマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される樹脂膜は、パターン矩形性、現像後残渣の程度及びパターンリフロー性の点で、優れた結果が得られ、該樹脂膜から形成される硬化膜は、優れた耐溶剤性を示した。

一方、比較例 2 乃至比較例 4 で調製したマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される樹脂膜は、パターン矩形性、現像後残渣の程度及びパターンリフロー性のいずれかの点で良好な結果が得られず、比較例 1 のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物から形成される硬化膜は、耐溶剤性が低いことが確認され、本発明の優位性が示された。

## 請求の範囲

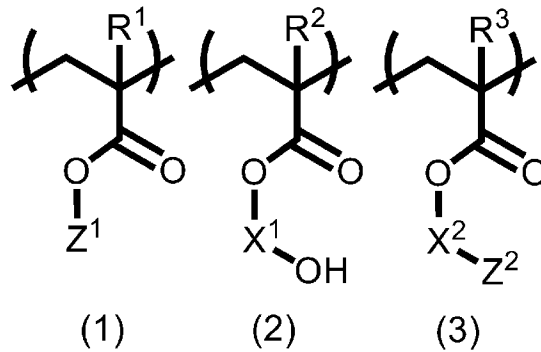
[請求項1] 下記（A）成分、下記（B）成分及び下記（C）成分を含有し、該（A）成分100質量%に対し該（B）成分を少なくとも0.5質量%含有するマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

（A）：下記式（1）で表される構造単位、下記式（2）で表される構造単位及び下記式（3）で表される構造単位を有する、重量平均分子量5000乃至25000の共重合体

（B）：光酸発生剤

（C）：溶剤

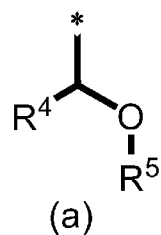
[化1]



[式（1）乃至式（3）中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ独立に炭素原子数2乃至4のアルキレン基を表し、 $Z^1$ は酸解離性基を表し、 $Z^2$ はブロックイソシアネート基を表す。]

[請求項2] 前記酸解離性基は下記式（a）で表される基である、請求項1に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

[化2]

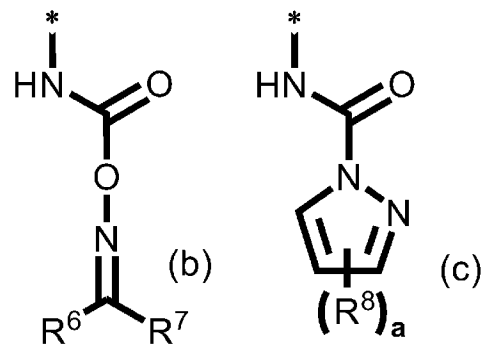


（式中、\*は酸素原子との結合手を表し、 $R^4$ はメチル基を表し、 $R$

<sup>5</sup>は炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が 3 乃至 6 の場合分岐構造を有してもよく、R<sup>5</sup>はR<sup>4</sup>と連結して環状エーテル構造を形成してもよい。）

[請求項3] 前記ブロックイソシアネート基は下記式 (b) 又は下記式 (c) で表される基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のマイクロレンズ用感光性樹脂組成物。

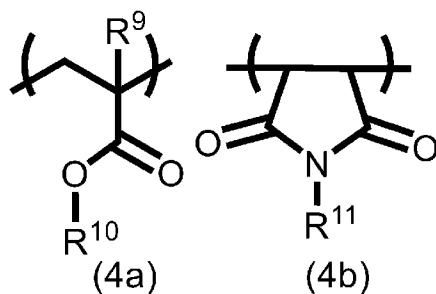
[化3]



[式 (b) 及び式 (c) 中、\*は前記X<sup>2</sup>で表されるアルキレン基との結合手を表し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、R<sup>8</sup>はメチル基を表し、aは0乃至3の整数を表す。]

[請求項4] 前記共重合体は下記式 (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のうち少なくとも一方をさらに有する、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用感光性樹脂組成物。

[化4]



[式 (4 a) 及び式 (4 b) 中、R<sup>9</sup>は水素原子又はメチル基を表し

、 $R^{10}$ は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、該アルキル基の炭素原子数が3乃至6の場合、分岐構造又は環構造を有してもよく、 $R^{11}$ はシクロヘキシル基又はフェニル基を表す。]

[請求項5] 前記光酸発生剤はジフェニル [4-(フェニルチオ)フェニル] スルホニウム塩化合物である、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用感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記光酸発生剤はN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタリイミド又はその誘導体である、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用感光性樹脂組成物。

[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用感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、該感光性樹脂組成物をプリベークして樹脂膜を形成する工程、  
マスクを通して前記樹脂膜を露光する露光工程、  
前記露光工程後の樹脂膜をベークするベーク工程、  
前記ベーク工程後の樹脂膜を、アルカリ性現像液を用いて現像する現像工程、  
前記現像工程後得られたパターンをリフローさせるリフロー工程、及び  
前記リフロー工程後のパターンを硬化させてレンズパターンを形成する工程を有する、マイクロレンズの作製方法。

[請求項8] 前記リフロー工程は、前記現像工程後得られたパターンを120℃乃至200℃の温度で加熱する工程である、請求項7に記載のマイクロレンズの作製方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004145

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
G02B 1/04(2006.01)i; C05F 220/10(2006.01)i; G02B 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i		
FI: G02B1/04; G02B3/00 Z; G03F7/039 601; G03F7/004 503A; G03F7/40 511; G03F7/20 501; C08F220/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02B1/04; C08F220/10; G02B3/00; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/20; G03F7/40		
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	1971-2020	
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/126088 A1 (FUJIFILM CORPORATION)	1-4, 7-8
Y	21.08.2014 (2014-08-21) paragraphs [0028], [0030]-[0031], [0058], [0068]-[0071], [0152]-[0159], [0160], [0164]-[0198]	5-6
Y	WO 2018/021049 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 01.02.2018 (2018-02-01) paragraphs [0021], [0056], [0062]	5-6
Y	JP 2009-075329 A (JSR CORPORATION) 09.04.2009 (2009-04-09) paragraphs [0064], [0126], [0129]	5-6
A	WO 2015/125870 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 27.08.2015 (2015-08-27) entire text	1-8
A	US 2018/0284609 A1 (PROMERUS, LLC) 04.10.2018 (2018-10-04) the whole document, all figures	1-8
<input type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 06 April 2020 (06.04.2020)	Date of mailing of the international search report 21 April 2020 (21.04.2020)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2020/004145

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014/126088 A1	21 Aug. 2014	CN 104995560 A TW 201437745 A	
WO 2018/021049 A1	01 Feb. 2018	CN 109476898 A KR 10-2019-0035615 A TW 201817754 A	
JP 2009-075329 A	09 Apr. 2009	(Family: none)	
WO 2015/125870 A1	27 Aug. 2015	US 2016/0327865 A1 the whole document KR 10-2016-0104021 A	
US 2018/0284609 A1	04 Oct. 2018	WO 2018/183413 A1 TW 201902959 A CN 110462512 A KR 10-2019-0126002 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 1/04(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; G02B 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i FI: G02B1/04; G02B3/00 Z; G03F7/039 601; G03F7/004 503A; G03F7/40 511; G03F7/20 501; C08F220/10		
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）） G02B1/04; C08F220/10; G02B3/00; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/20; G03F7/40 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使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
X	WO 2014/126088 A1 (富士フイルム株式会社) 21.08.2014 (2014 - 08 - 21) [0028], [0030]-[0031], [0058], [0068]-[0071], [0090], [0152]-[0159], [0160], [0164]-[0198]	1-4, 7-8
Y		5-6
Y	WO 2018/021049 A1 (日産化学工業株式会社) 01.02.2018 (2018 - 02 - 01) [0021], [0056], [0062]	5-6
Y	JP 2009-075329 A (J S R株式会社) 09.04.2009 (2009 - 04 - 09) [0064], [0126], [0129]	5-6
A	WO 2015/125870 A1 (富士フイルム株式会社) 27.08.2015 (2015 - 08 - 27) 全文	1-8
A	US 2018/0284609 A1 (PROMERUS, LLC) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) the whole document, all figures	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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 06.04.2020	国際調査報告の発送日 21.04.2020	
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） 小西 隆 20 4081 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

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/JP2020/004145

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2014/126088	A1	21.08.2014	CN	104995560	A	
				TW	201437745	A	
WO	2018/021049	A1	01.02.2018	CN	109476898	A	
				KR	10-2019-0035615	A	
				TW	201817754	A	
JP	2009-075329	A	09.04.2009	(ファミリーなし)			
WO	2015/125870	A1	27.08.2015	US	2016/0327865	A1	
				the whole document			
				KR	10-2016-0104021	A	
US	2018/0284609	A1	04.10.2018	WO	2018/183413	A1	
				TW	201902959	A	
				CN	110462512	A	
				KR	10-2019-0126002	A	