



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0007429
(43) 공개일자 2023년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) C08F 299/02 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01) C08G 63/676 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/064 (2013.01)
C08F 299/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7041182
(22) 출원일자(국제) 2021년05월12일
심사청구일자 2022년11월24일
(85) 번역문제출일자 2022년11월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/018120
(87) 국제공개번호 WO 2021/235299
국제공개일자 2021년11월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-087317 2020년05월19일 일본(JP)

(71) 출원인
넛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시기가이샤
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 1초메 13방 1고
국도화학 주식회사
서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동)
(72) 발명자
소 마사히로
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 1초메 13방 1고
넛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시기가이샤 나이
이시하라 카즈오
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 1초메 13방 1고
넛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시기가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 6 항

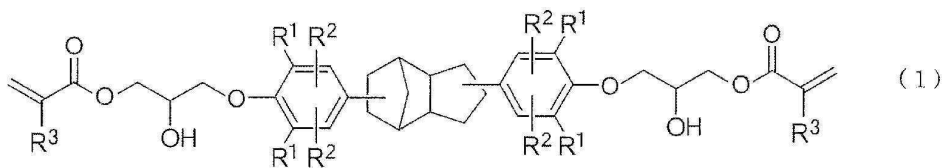
(54) 발명의 명칭 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지 및 그 제조 방법, 및 감광성 수지 조성물 및 그 경화물

(57) 요약

알칼리 현상에 의한 해상도가 우수한 패터닝이 가능한 감광성 수지 조성물로서, 내약품성도 우수하고, 게다가 심폴딩 내성과 같은 신뢰성도 우수한 절연막 등에 적용할 수 있는 경화물을 부여하는 감광성 수지 조성물 및 그것에 사용되는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지 및 그 제조 방법을 제공하는 것.

하기 일반식(1)으로 나타내어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지와, 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 및 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조 방법.

여기서, R¹은 탄소수 1~8개의 알킬기, 페닐기 또는 알릴기를 나타내고, R²는 수소원자 또는 디시클로펜테닐기를 나타내고, R³은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.



(52) CPC특허분류

C08G 59/14 (2013.01)

C08G 63/676 (2013.01)

G03F 7/004 (2013.01)

(72) 발명자

유기환

서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동) 국
도화학 주식회사 내

임청래

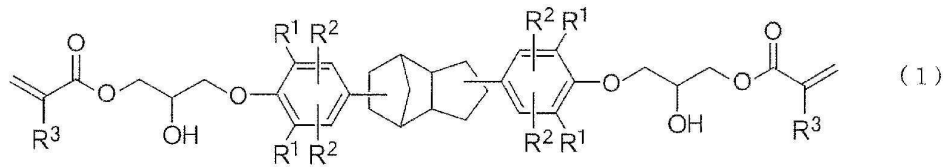
서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동) 국
도화학 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)으로 나타내어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지와, 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 및 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조 방법.



[여기에서,

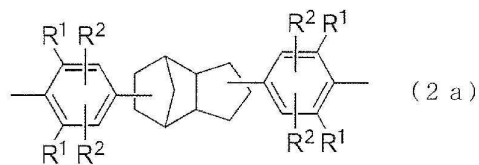
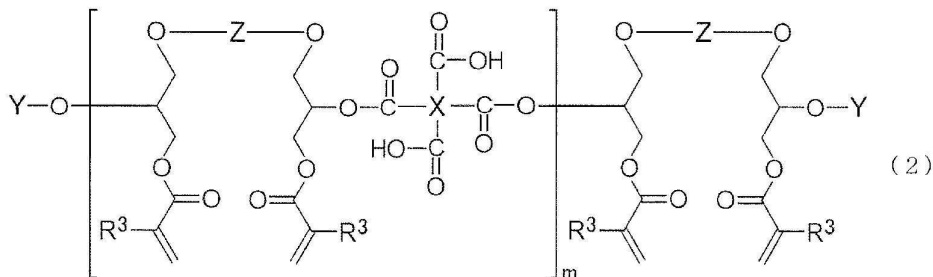
R^1 은 독립적으로 탄소수 1~8개의 알킬기, 페닐기 또는 알릴기를 나타내고,

R^2 는 독립적으로 수소원자, 디시클로펜테닐기를 나타내고, 1 이상은 디시클로펜테닐기이다.

R^3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다]

청구항 2

일반식(2)으로 나타내어지는 구조를 갖는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지.



[여기에서,

X는 4가의 카르복실산 잔기를 나타내고,

Y는 식(3)으로 나타내어지는 카르복실기 함유기 또는 수소원자를 나타내고,

Z는 식(2a)으로 나타내어지는 구조를 나타내고,

m은 평균값이 1~20의 수이다.

R^1 은 탄소수 1~8개의 알킬기, 페닐기 또는 알릴기를 나타내고,

R^2 는 독립적으로 수소원자, 디시클로펜테닐기를 나타내고, 1 이상은 디시클로펜테닐기이다.

R^3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

M은 p+1가의 카르복실산 잔기를 나타내고, p는 1 또는 2이다]

청구항 3

제 2 항에 기재된 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지, 적어도 2개의 중합성 불포화기를 갖는 광중합성 모노머, 광중합개시제, 및 용제를 필수 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지와 광중합성 모노머의 합계 100질량부에 대하여, 광중합개시제를 0.1~30질량부, 용제를 10~40질량부 함유하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화시켜서 얻어지는 경화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조 방법, 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지, 그것을 필수 성분으로 하는 감광성 수지 조성물, 및 상기 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막에 관한 것이다. 본 발명의 특정 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물 및 그 경화물은, 솔더 레지스트층, 도금 레지스트층, 에칭 레지스트층 등의 레지스트층, 다층 프린트 배선판 등의 층간 절연층, 가스 배리어용의 필름, 렌즈 및 발광 다이오드(LED) 등의 반도체 발광 소자용의 밀봉재, 도료나 잉크의 탑코트, 플라스틱류의 하드코트, 금속류의 방청막 등으로서 적용가능하다.

배경 기술

[0002]

최근의 전자 기기나 표시 부재 등의 고성능화, 고세밀화에 따라서, 거기에 사용되는 전자 부품에 있어서는 소형화나 고밀도화가 요구되고 있다. 그리고, 그것들에 사용되고 있는 절연 재료의 가공성에 있어서도 미세화 및 가공한 패턴의 단면 형상의 적정화가 요구되도록 되어 있다. 절연 재료의 미세 가공의 유효한 수단으로서 노광, 현상에 의해 패턴닝하는 방법이 알려져 있고, 거기에는 감광성 수지 조성물이 사용되어 왔지만, 고감도화, 기관에 대한 밀착성, 신뢰성, 내열성, 내약품성 등의 많은 여러 특성이 요구되도록 되어 있다. 또한, 유기 TFT용의 게이트 절연막에 있어서 유기 절연 재료를 사용하는 검토도 여러가지 행해져 오고 있지만, 게이트 절연막을 박막화하여 유기 TFT의 동작 전압을 저감할 필요성이 있고, 절연 내압이 일반적으로 1MV/cm 정도인 유기 절연 재료에서는 0.2 μ m 정도의 박막의 적용이 검토되고 있다.

[0003]

중래의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 절연 재료는, 광반응성을 갖는 알칼리 가용성 수지와 광중합개시제의 반응에 의한 광경화 반응이 이용되고 있으며, 광경화시키기 위한 노광 파장으로서 주로 수은등의 선 스펙트럼 중 하나인 i선(365nm)이 사용되고 있다. 그러나, 이 i선은 감광성 수지 바로 그 자신이나 착색제에 의해 흡수되어 광경화도의 저하가 발생한다. 게다가, 후막이면 그 흡수량은 증대한다. 그 때문에, 노광된 부분으로 막두께 방향에 대한 가교 밀도의 차가 발생하고, 도막 표면에서 10분 광경화해도, 도막 저면에서는 광경화하기 어렵기 때문에 노광 부분과 미노광 부분에 있어서의 가교 밀도의 차를 붙이는 것이 현저하게 곤란해지고, 패턴 치수 안정성, 현상 마진, 패턴 밀착성, 패턴의 에지 형상 및 단면 형상이 악화되어, 고해상도로 현상할 수 있는 감광성 절연 재료를 얻는 것이 곤란했다.

- [0004] 일반적으로, 이러한 용도에 있어서의 감광성 수지 조성물에는, 중합성 불포화 결합을 가진 다관능 광경화성 모노머, 알칼리 가용성의 바인더 수지, 광중합개시제 등을 포함한 것이 사용되고 있으며, 컬러필터용 재료로서의 응용으로서 기술 개시되어 있는 감광성 수지 조성물을 적용할 수 있다. 예를 들면, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에는, 바인더 수지로서 소정의 불포화 유기산 에스테르와 불포화 유기산을 구성 성분으로 한 공중합체가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는 1분자 중에 중합성 불포화 이중 결합과 카르복실기를 갖는 알칼리 가용성 불포화 화합물이, 컬러필터 등의 네거티브형 패턴 형성에 유효한 것에 대해서 개시되어 있다.
- [0005] 한편, 특허문헌 4, 특허문헌 5, 특허문헌 6 및 특허문헌 7에는, 비스페놀 플루오렌 구조를 갖는 에폭시(메타)아크릴레이트와 산무수물의 반응 생성물을 사용한 액상 수지가 개시되어 있다.
- [0006] 그렇지만, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에 개시된 공중합체는, 그것이 랜덤 공중합체이기 때문에, 광조사 부분 내 및 광미조사 부분 내에서 알칼리 용해 속도의 분포가 생기고, 현상 조작시의 마진이 좁고, 예각의 패턴 형상이나 미세 패턴을 얻는 것이 곤란하다. 특히, 고농도의 안료를 포함하는 경우에는 노광 감도가 현저하게 저하하고, 미세한 네거티브형 패턴을 얻을 수 없다.
- [0007] 또한, 특허문헌 3에 기재된 알칼리 가용성 불포화 화합물은, 광조사에 의해 불용화되기 때문에, 상술의 바인더 수지와 다관능 중합성 모노머의 조합에 비해 고감도가 되는 것이 예측되지만, 여기에서 예시되고 있는 화합물은 페놀 올리고머의 수산기에 중합성 불포화 결합인 아크릴산과 산무수물을 임의로 부가시킨 것이며, 이러한 제안의 경우도 각 분자의 분자량이나 카르복실기의 양에 넓은 분포가 가능하기 때문에, 알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해 속도의 분포가 넓어져, 미세한 네거티브형 패턴을 형성하는 것은 곤란하다.
- [0008] 또한, 특허문헌 4, 특허문헌 5, 특허문헌 6 및 특허문헌 7에 예시되어 있는 수지는, 에폭시(메타)아크릴레이트와 산무수물의 반응 생성물이기 때문에 분자량이 작다. 그 때문에, 노광부와 미노광부의 알칼리 용해도차를 크게 하는 것이 곤란하여, 미세한 패턴을 형성할 수 없다.
- [0009] 이와 같이 절연 재료의 미세 가공법으로서 다양한 감광성 수지 조성물을 사용한 포토리소그래피법이 사용되고 있지만, 패턴의 미세화, 형상의 적정화가 이루어진 후에, 형성한 절연막에 대하여는 기판에 대한 밀착성, 신뢰성, 내열성, 내약품성 등 많은 여러 특성이 요구되도록 되어 있다. 예를 들면, 플렉시블 디스플레이나 터치패널에서 사용하는 경우와 같이, 심 풀딩 내성이 필요하게 되는 경우도 있고, 절연막 형성 후의 전극 가공 프로세스 등에서 요구되는 내약품성에도 우수한 재료를 제공하는 것이 필요해지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소61-213213호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평1-152449호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평4-340965호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평4-345673호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 공개 평4-345608호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 평4-355450호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 평4-363311호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

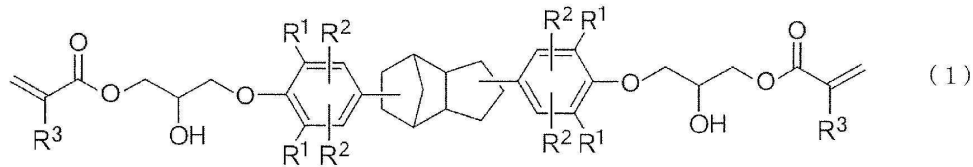
- [0011] 본 발명은, 알칼리 현상에 의한 해상도가 우수한 패턴닝이 가능하고, 또한 터치패널 제조 프로세스 등으로 절연막을 형성한 후에 전극 형성 등의 가공 프로세스를 거칠 필요성이 있는 경우에 우수한 내약품성도 우수한 감광성 수지 조성물로서, 게다가 심 풀딩 내성과 같은 신뢰성도 우수한 절연막 등에 적용할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 다른 목적은, 이 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조 방법, 및 이 제조 방법이 의해 제조되는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지, 및

이 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서, 특정 지환 구조를 갖는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지를 사용한 감광성 수지 조성물을 사용하는 것이 유효하다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

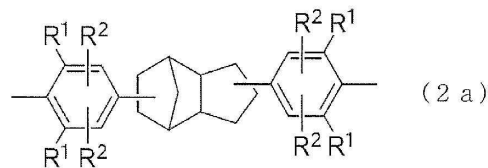
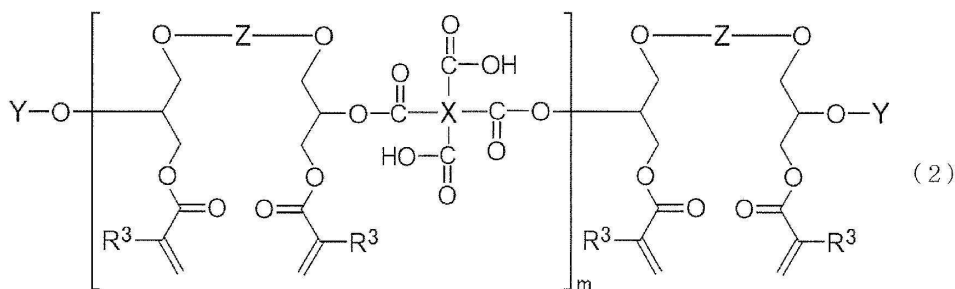
본 발명은, 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에 대하여, (a) 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 및 (b) 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.



여기에서,

R^1 은 독립적으로 탄소수 1~8개의 알킬기, 페닐기 또는 알릴기를 나타내고, R^2 는 독립적으로 수소원자, 디시클로펜테닐기를 나타내고, 1 이상은 디시클로펜테닐 기다. R^3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

또한, 본 발명의 다른 실시형태는, 상기 제조 방법으로 얻어지는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지로서, 일반식(2)으로 나타내어지는 구조를 갖는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지에 관한 것이다.



여기에서,

X는 4가의 카르복실산 잔기를 나타내고,

Y는 상기 식(3)으로 나타내어지는 카르복실기 함유기 또는 수소원자를 나타내고,

Z는 상기 식(2a)으로 나타내어지는 구조를 나타내고,

m은 평균값이 1~20의 수이다.

R^1 은 탄소수 1~8개의 알킬기, 페닐기 또는 알릴기를 나타내고,

R^2 는 독립적으로 수소원자, 디시클로펜테닐기를 나타내고, 1 이상은 디시클로펜테닐기이다.

- [0026] R^3 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- [0027] M은 p+1가의 카르복실산 잔기를 나타내고, p는 1 또는 2이다.
- [0028] 또한, 본 발명의 다른 실시형태는,
- [0029] (A) 상기 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지,
- [0030] (B) 적어도 2개의 중합성 불포화기를 갖는 광중합성 모노머,
- [0031] (C) 광중합개시제, 및
- [0032] (D) 용제
- [0033] 를 필수 성분으로서 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0034] 또한, 본 발명의 다른 실시형태는, 상기 감광성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물에 관한 것이다.

발명의 효과

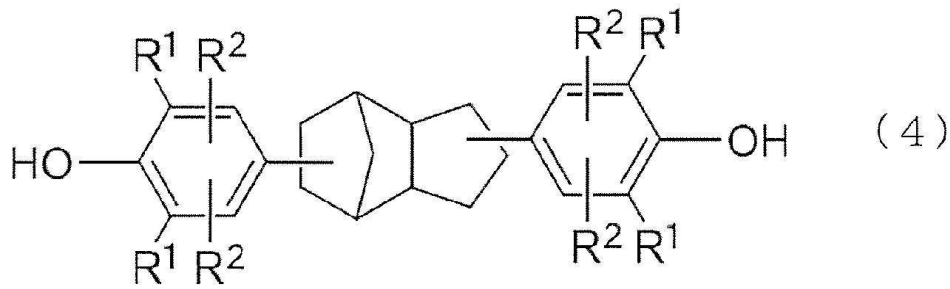
- [0035] 본 발명의 특정 지환 구조를 갖는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지를 사용한 감광성 수지 조성물은, 알칼리 현상에 의한 패터닝이 가능하고, 경화물은 저탄성율이며 심 폴딩 특성이 우수하고, 플렉시블 디스플레이 나 터치패널 절연막으로서 사용할 수 있다. 또한, 터치패널 제조 프로세스 등으로 절연막을 형성한 후에 전극 형성 등의 가공 프로세스를 거칠 필요성이 있는 경우에 우수한 내약품성을 갖는 경화물 패턴을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0037] 본 발명의 일실시형태는, 일반식(1)으로 나타내어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에 대하여, (a) 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 및 (b) 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물을 반응시키는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 제조 방법, 및 상기 방법으로 제조되는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지에 관한 것이다.
- [0038] 일반식(1)에 있어서, R^1 은 독립적으로 탄소수 1~8개의 알킬기, 페닐기 또는 알릴기를 나타낸다. 탄소수 1~8개의 알킬기로서는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 상관없고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 메틸시클로헥실기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들의 치환기 중에서는, 입수의 용이성 및 경화물로 할 때의 반응성의 관점에서, 페닐기, 메틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0039] R^2 는 독립적으로 수소원자, 디시클로펜테닐기를 나타내고, 1 이상은 디시클로펜테닐기이다. 디시클로펜테닐기는 디시클로펜타디엔에 유래하는 기이며, 하기 식(1a) 또는 식(1b)로 나타내어진다.



- [0040]
- [0041] 상기 에폭시(메타)아크릴레이트 수지의 원료는, 디시클로펜타디엔형의 에폭시 수지와 (메타)아크릴산(아크릴산, 메타아크릴산 또는 양자를 말함)의 반응에 의해 얻어진다. 이 에폭시 수지는, 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 디페놀 화합물과 에피클로로히드린 등의 에피할로히드린과 반응시켜 에폭시화함으로써 얻을 수 있다. 이 디페놀 화합물은, 2,6-디치환 페놀 화합물과 디시클로펜타디엔을 3불화 붕소·에테르 착체 등의 촉매의 존재 하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.



[0042]

[0043]

[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

여기에서,

R^1 및 R^2 는 각각 상기 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이다.

상기 디페놀 화합물은 2,6-디치환 페놀 화합물 1몰에 대하여, 디시클로펜타디엔을 바람직하게는 0.28~2.0몰, 보다 바람직하게는 0.28~1.0몰, 더욱 바람직하게는 0.3~0.5몰 추가하고, 촉매의 존재 하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

상기 2,6-디치환 페놀 화합물로서는 2,6-디메틸페놀, 2,6-디에틸페놀, 2,6-디프로필페놀, 2,6-디이소프로필페놀, 2,6-디(n-부틸)페놀, 2,6-디(t-부틸)페놀, 2,6-디헥실페놀, 2,6-디시클로헥실페놀, 2,6-디페닐페놀 등을 들 수 있지만, 입수의 용이성 및 경화물로 할 때의 반응성의 관점에서, 2,6-디메틸페놀이 바람직하다.

2,6-디치환 페놀 화합물과 디시클로펜타디엔을 반응시킬 때에 사용되는 산 촉매는 루이스산이며, 구체적으로는 3불화붕소, 3불화붕소·페놀 착체, 3불화붕소·에테르 착체 등의 3불화붕소 화합물이나, 염화알루미늄, 염화주석, 염화아연, 사염화티타늄, 염화철 등의 금속 염화물이나, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산 등의 유기술폰산 등이지만, 그 중에서도 취급의 용이함으로부터 3불화붕소·에테르 착체가 바람직하다. 산 촉매의 사용량은 3불화붕소·에테르 착체의 경우에서, 디시클로펜타디엔 100질량부에 대하여, 0.001~20질량부이며, 바람직하게는 0.5~10질량부이다.

반응 방법으로서 2,6-디치환 페놀 화합물과 촉매를 반응기에 투입하고, 디시클로펜타디엔을 1~10시간 걸쳐서 적하해 가는 방식이 좋다.

반응 온도로서는 50~200℃가 바람직하고, 100~180℃가 보다 바람직하고, 120~160℃가 더욱 바람직하다. 반응 시간은 1~10시간이 바람직하고, 3~10시간이 보다 바람직하고, 4~8시간이 더욱 바람직하다.

반응 종료 후, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리를 추가하여 촉매를 실효시킨 후, 미반응의 2,6-디치환 페놀 화합물을 감압 회수한다.

그 후, 반응 생성물을 분리 정제하기 위해서, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 용매를 추가하여 용해하고, 수세한 후, 감압 하에서 용매와 미반응 원료를 회수함으로써, 목적으로 하는 디페놀 화합물을 얻을 수 있다.

또한, 반응 시에서도, 점도 조정 등 필요에 따라서 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 용매를 사용해도 좋다.

상기 디페놀 화합물 중에, 상기 디시클로펜타디엔기가 도입된 것을 확인하는 방법으로서, 질량분석법과 FT-IR 측정법을 사용할 수 있다.

질량분석 방법을 사용하는 경우, 전기분사 질량분석법(ESI-MS)이나 전계 탈리법(FD-MS) 등을 사용할 수 있다. GPC 등으로 핵체수가 상이한 성분을 분리한 샘플을 질량 분석법에 인가함으로써, 디시클로펜타디엔기가 도입된 것을 확인할 수 있다.

FT-IR 측정법을 사용하는 경우, 테트라히드로푸란 등의 유기 용매에 용해시킨 샘플을 KRS-5 셀 상에 도포하고, 유기 용매를 건조시켜 얻어진 샘플 박막 부착 셀을 FT-IR로 측정하면, 페놀핵에 있어서의 C-O 신축 진동에 유래하는 피크가 1210cm⁻¹ 부근에 나타나고, 디시클로펜타디엔기가 도입되어 있는 경우에만 디시클로펜타디엔 골격의 올레핀 부위의 C-H 신축 진동에 유래하는 피크가 3040cm⁻¹ 부근에 나타난다. 목적의 피크의 시작과 끝을 직선적으로 연결시킨 것을 베이스라인으로 하고, 피크의 정점에서 베이스라인까지의 길이를 피크 높이로 했을 때,

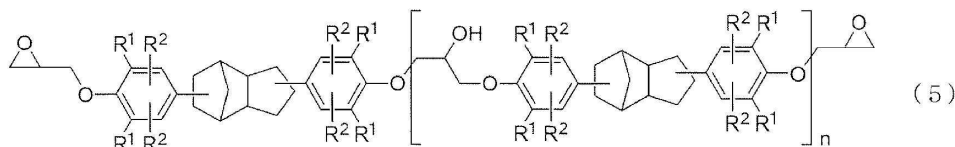
3040cm⁻¹ 부근의 피크(A₃₀₄₀)과 1210cm⁻¹ 부근의 피크(A₁₂₁₀)의 비율(A₃₀₄₀/A₁₂₁₀)에 의해 디시클로펜타닐기의 도입량을 정량할 수 있다. 그 비율은 클수록 물성값이 좋아지는 것을 확인할 수 있으며, 목적의 물성을 만족시키기 위한 바람직한 비율(A₃₀₄₀/A₁₂₁₀)은 0.05 이상이며, 보다 바람직하게는 0.1 이상이다.

[0056] 상기 방법으로 얻어진 디페놀 화합물에 에피할로히드린을 반응시킴으로써, 디시클로펜타디엔형의 에폭시 수지가 얻어진다. 이 반응은 종래 공지의 방법을 따라서 행해진다.

[0057] 예를 들면, 디페놀 화합물과, 디페놀 화합물의 수산기에 대하여 과잉 몰의 에피할로히드린의 혼합물에, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물을 고형 또는 농후 수용액으로서 첨가하고, 30~120℃의 반응 온도에서 0.5~10시간 반응시키거나, 혹은 디페놀 화합물과 과잉 몰의 에피할로히드린에 테트라에틸암모늄 클로라이드 등의 4급 암모늄염을 촉매로서 첨가하고, 50~150℃의 온도에서 1~5시간 반응하여 얻어지는 폴리할로히드린 에테르에 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물을 고형 또는 농후 수용액으로서 첨가하고, 30~120℃의 온도에서 1~10시간 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0058] 상기 반응에 있어서, 에피할로히드린의 사용량은 디페놀 화합물의 수산기에 대하여 1~10배 몰로, 바람직하게는 2~5배 몰의 범위이며, 또한 알칼리 금속 수산화물의 사용량은 디페놀 화합물의 수산기에 대하여 0.85~1.1배 몰의 범위이다.

[0059] 이들의 반응으로 얻어진 에폭시 수지는, 미반응의 에피할로히드린과 알칼리 금속의 할로겐화물을 함유하고 있으므로, 반응 혼합물보다 미반응의 에피할로히드린을 증발 제거하고, 알칼리 금속의 할로겐화물을 물에 의한 추출, 여과 선별 등의 방법에 의해 더 제거하여, 목적으로 하는 에폭시 수지를 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 에폭시 수지는 디시클로펜타디엔형의 에폭시 수지이며, 하기 일반식(5)으로 나타내어진다.



[0060]

[0061] 여기에서,

[0062] R¹ 및 R²는 각각 상기 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이며,

[0063] n은 반복수이고, 평균값으로 0~5의 수를 나타낸다.

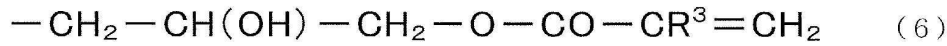
[0064] 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량(g/eq.)은 244~3700이 바람직하고, 260~2000이 보다 바람직하고, 270을 초과하고, 700 미만인 것이 더욱 바람직하다.

[0065] 얻어지는 에폭시 수지의 분자량 분포는, 에폭시화 반응 시의 디페놀 화합물과 에피할로히드린의 투입 비율을 변경함으로써 변경가능하며, 에피할로히드린의 사용량을 디페놀 화합물의 수산기에 대하여 등 몰에 가까이 할수록 고분자량 분포가 되고, 20배 몰에 가까이 할수록 저분자량 분포가 된다. 또한, 얻어진 에폭시 수지에 대하여, 재차 디페놀 화합물을 작용시킴으로써, 고분자량화시키는 것도 가능하다.

[0066] 단, 본 발명의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 분자량을 적절하게 제어하기 위해서는, 일반식(5)에 있어서, n=0체의 함유율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 70% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, n은 평균값으로 0~5의 범위 내이며, 0~2의 범위 내인 것이 바람직하고, 0~1의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 0~0.5의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 이 범위 내이면, 산 2무수물의 부가에 의한 과잉한 분자량의 증대를 억제하기 쉬워진다.

[0067] 상기 에폭시 수지는 (메타)아크릴산이과 반응시켜, 중합성 불포화기를 갖는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지로 한다.

[0068] 에폭시 수지와 (메타)아크릴산은, 공지의 방법에 의해 반응시킬 수 있다. 예를 들면, 상기 에폭시 수지의 에폭시기 1몰에 대하여, 등 몰의 (메타)아크릴산을 사용하지만, 모든 에폭시기에 (메타)아크릴산을 반응시키기 때문에, 에폭시기와 카르실기의 등 몰보다 약간 과잉으로 (메타)아크릴산을 사용해도 좋다. 이 반응에 의해, 일반식(5)에 있어서, 글리시딜기를 하기 식(6)으로 나타내어지는 기로 치환된 에폭시(메타)아크릴레이트 수지가 얻어진다.



[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

여기에서,

R^3 은 상기 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이다.

이 반응에 사용하는 용매 및 촉매나, 기타 반응 조건은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 용매로서는 수산기를 갖지 않고, 반응 온도보다 높은 비점을 갖는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 용매의 예에는 에틸셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브계 용매, 디글라임, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 등의 고비점의 에테르계 또는 에스테르계의 용매, 또한 시클로헥산온, 디이소부틸케톤 등의 케톤계 용매 등이 있다.

상기 촉매의 예에는 테트라에틸암모늄 브로마이드 및 트리에틸벤질암모늄 클로라이드 등을 포함하는 암모늄염, 및 트리페닐포스핀, 트리스(2,6-디메톡시페닐)포스핀 등의 포스핀류 등의 공지의 촉매가 포함된다.

이 반응에 의해 일반식(1)으로 나타내어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지가 얻어진다. 이 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에는 부반응에 유래하는 부생물이나, 원료의 합성 중에 포함되는 부생물에 유래하는 부생물이 포함되어지만, 이들을 정제 제거하여 사용해도 좋고, 제품의 품질 또는 용도에 지장을 주지 않는 범위이면, 부생물의 일부가 남은 상태로 사용해도 좋다.

상기 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에, 카르복실산류를 반응시켜 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지를 얻을 수 있다.

카르복실산류로서는 (a) 디카르복실산류 또는 트리카르복실산류와, (b) 테트라카르복실산류가 사용된다. 디카르복실산류 또는 트리카르복실산류로서는, 디카르복실산 또는 트리카르복실산이어도, 이들의 산무수물이어도 좋지만, 반응성의 점에서 산무수물이 적합하다. 마찬가지로, 테트라카르복실산류로서는 테트라카르복실산이어도, 이들의 산 2무수물이어도 좋지만, 반응성의 점에서 산 2무수물이 적합하다.

상기 (a) 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물의 예에는, 포화 쇠식 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 포화 환식 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 불포화 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 방향족 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물 등이 포함된다. 또한, 이들의 디카르복실산 또는 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물의 각 탄화수소 잔기(카르복실기를 제외한 구조)는, 알킬기, 시클로알킬기, 방향족기 등의 치환기에 의해 더 치환되어 있어도 좋다.

포화 쇠식 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 예에는, 숙신산, 아세틸숙신산, 아디프산, 아젤라산, 시트랄린산, 말론산, 글루타르산, 시트르산, 주석산, 옥소글루타르산, 피멜린산, 세바신산, 수베르산, 및 디글리콜산 등이 포함된다. 포화 환식 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 예에는, 헥사히드로프탈산, 시클로부탄 디카르복실산, 시클로펜탄 디카르복실산, 노르보르난 디카르복실산, 및 헥사히드로 트리멜리트산 등이 포함된다. 불포화 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 예에는, 말레산, 이타콘산, 테트라히드로프탈산, 메틸렌 엔도 메틸렌테트라히드로프탈산, 및 클로렌드산 등이 포함된다. 방향족 탄화수소 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 예에는, 프탈산 및 트리멜리트산 등이 포함된다. 이들의 디카르복실산 또는 트리카르복실산의 산무수물도 사용할 수 있다. 이들 중에서, 숙신산, 이타콘산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로트리멜리트산, 프탈산 및 트리멜리트산 또는 이들의 무수물이 바람직하고, 숙신산, 이타콘산 및 테트라히드로프탈산 또는 이들의 산무수물이 보다 바람직하다.

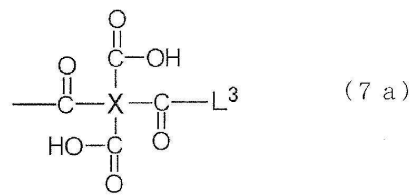
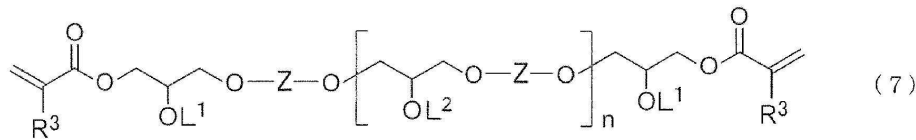
상기 (b) 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물의 예에는, 쇠식 탄화수소 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물, 지환식 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물, 및 방향족다가 카르복실산 또는 그 산 2무수물 등이 포함된다. 또한, 이들의 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물의 각 탄화수소 잔기(카르복실기를 제외한 구조)는 알킬기, 시클로알킬기, 방향족기 등의 치환기에 의해 더 치환되어 있어도 좋다.

구체적인 테트라카르복실산으로서, 쇠식 탄화수소 테트라카르복실산의 예에는 부탄 테트라카르복실산, 펜탄 테트라카르복실산, 및 헥산 테트라카르복실산 등이 포함된다. 지환식 테트라카르복실산의 예에는, 시클로부탄 테트라카르복실산, 시클로펜탄 테트라카르복실산, 시클로헥산 테트라카르복실산, 시클로헵탄 테트라카르복실산, 및 노르보르난 테트라카르복실산 등이 포함된다. 방향족 다가 카르복실산의 예에는, 피로멜리트산, 벤조페논 테

트라카르복실산, 비페닐 테트라카르복실산, 및 비페닐에테르 테트라카르복실산 등이 포함된다. 이들의 테트라카르복실산 화합물의 산 2무수물도 사용할 수 있다.

- [0081] 상기 반응에 사용되는 (a) 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물의 카르복실기(산무수물기는 2몰의 카르복실기로 계산)와, (b) 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물의 카르복실기(산무수물기는 2몰의 카르복실기로 계산)의 몰비 (a)/(b)는, 0.01~0.5가 바람직하고, 0.02~0.3이 보다 바람직하고, 0.03 이상 0.1 미만인 더욱 바람직하다. 몰비 (a)/(b)가 상기 범위이면, 양호한 광 패터닝성을 갖는 감광성 수지 조성물로 하기 위한 최적 분자량을 얻기 쉬워진다. 또한, 몰비 (a)/(b)가 작을수록 알칼리 용해성이 크게 되고, 분자량이 커지는 경향이 있다.
- [0082] 상기의 중합성 불포화기를 함유하는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지(c)와 카르복실산 성분(a) 및 (b)를 반응시키는 비율에 대해서는, 바람직하게는 화합물의 말단이 카르복실기가 되도록 각 성분 (c):(a):(b)=1:0.2~1.0:0.01~1.0, 바람직하게는 1:0.2~0.4:0.4~0.8이 되도록 정량적으로 반응시키는 것이 바람직하다. 이 경우, 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에 대한 산 성분의 총량의 몰비 (c)/[(a)/2+(b)] =0.5~1.0이 되도록 정량적으로 반응시키는 것이 바람직하다. 이 몰비가 0.5 미만인 경우는, 알칼리 가용성 수지의 말단이 산무수물이 되고, 또한 미반응 산 2무수물의 함유량이 증대하여 알칼리 가용성 수지 조성물의 경시 안정성 저하가 우려된다. 한편, 몰비가 1.0을 초과하는 경우는, 미반응의 중합성 불포화기를 함유하는 수산기 함유 화합물의 함유량이 증대하여 알칼리 가용성 수지 조성물의 경시 안정성 저하가 우려된다. (a), (b) 및 (c)의 각 성분의 몰비는 알칼리 가용성 수지의 산가, 분자량을 조정할 목적으로, 상술의 범위에서 임의로 변경할 수 있다.
- [0083] 또한 다른 관점에서의 바람직한 형태는, 에폭시(메타)아크릴레이트 수지(c)의 수산기 1몰에 대하여, 카르복실산 성분 [(a)+(b)]의 카르복실기(산무수물기는 2몰의 카르복실기와 계산)의 총량이 0.1~1.0몰, 바람직하게는 0.5~1.0몰이 되도록 정량적으로 반응시키는 것이다.
- [0084] 상기 (a) 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 산무수물, 및 (b) 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물과의 반응은, 예를 들면 트리에틸아민, 브롬화 테트라에틸암모늄 및 트리페닐포스핀 등의 촉매의 존재 하, 90~130℃에서 가열하고, 교반하여 반응시킬 수 있다.
- [0085] 상술한 제조 방법으로 제조되는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는, 산가가 30~200mgKOH/g인 것이 바람직하고, 50~150mgKOH/g인 것이 보다 바람직하다. 상기 산화가 30mgKOH/g보다 작으면 알칼리 현상 시에 잔사가 남기 쉬워지고, 200mgKOH/g을 초과하면 알칼리 현상액의 침투가 너무 빨라져, 박리 현상이 일어나는 경우가 있다.
- [0086] 상술한 제조 방법에 있어서는, 제조되는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 점도를 낮게 하는 관점에서, 일반식(5)에 있어서, n=0체의 함유율이 50% 이상인 것이 바람직하고, 70% 이상인 것이 보다 바람직하고, 85% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, n은 평균값으로 0~5의 범위 내이며, 0~2의 범위 내인 것이 바람직하고, 0~1의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 0~0.5의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.
- [0087] 또한, 상술한 제조 방법으로 제조되는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는, 가수분해성 할로겐 함유량이 0.2질량% 이하인 것이 바람직하다. 가수분해성 할로겐 함유량이 0.2질량% 이하이면, 가수분해성 할로겐에 의한 경화 반응의 저해가 생기기 어렵고, 경화물의 물성, 특히 절연 신뢰성이 저하하기 어렵기 때문에, 전기·전자분야에서의 용도에 바람직하다. 가수분해성 할로겐 함유량은 0.1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 상술한 제조 방법에서는, 예를 들면 일반식(5)에 있어서, n=0일 때, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지가 얻어지고, 상기 일반식(2)으로 나타내어지는 구조를 갖는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지가 더 제조된다.
- [0089] 본 발명의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는, 일반식(2)으로 나타내어지는 구조의 수지뿐만 아니라, 상기 제조 방법의 각 단계에서 생기는 중합도가 상이한 수지 또는 이것에 유래하는 수지가 포함되는 수지일 수도 있다.
- [0090] 일반식(2)에 있어서, m은 1~20의 수이지만, 평균값으로서 1.5~10의 범위가 바람직하고, 2~5의 범위가 보다 바람직하다.
- [0091] 그런데, 상기의 제법으로 얻어지는 에폭시 수지에는, 일반식(5)에 있어서의 n=1 이상의 성분도 포함될 것이 있

다. 이들 $n=1$ 이상의 에폭시 수지로부터 얻어지는 에폭시(메타)아크릴레이트 수지에는 수산기가 3개 이상 포함되기 때문에, 무수물과의 반응, 특히 (b) 테트라카르복실산 또는 그 산 2무수물과의 반응에 의해, 고분자량화의 제어가 어렵게 될 우려가 있다. 또한, 이 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는 하기 식(7)으로 나타내어진다. 이 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지는 다양한 분자량의 올리고머의 혼합물이며, 하기 식(7a)의 L^3 은 타분자의 L^1 또는 L^2 중 어느 하나로서 결합하기 때문에, 상기 일반식(2) 이외의 구조로 고분자화가 진행된다. 그러나, 상술한 에폭시 수지의 $n=0$ 체의 함유량의 범위 내이면, 이들의 성분이 함유하고 있어도 본원 발명의 효과에 영향은 끼치지 않는다.



[0092]

[0093] 여기에서,

[0094] R^3 은 상기 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이며,

[0095] X 및 Z는 각각 상기 일반식(2)에 있어서의 정의와 동의이며,

[0096] n은 상기 일반식(5)에 있어서의 정의와 동의이며,

[0097] L^1 및 L^2 는 독립적으로 수소원자, 상기 식(7a) 또는 식(3) 중 어느 하나이지만, 모두가 수소원자는 아니다. 식(3)은 상기 식(2)에 있어서의 것과 같다.

[0098] L^3 은 타분자의 L^1 또는 L^2 로서 결합한다.

[0099] [감광성 수지 조성물]

[0100] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 하기 (A)~(D) 성분을 포함한다.

[0101] (A) 일반식(2)으로 나타내어지는 구조를 갖는 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지,

[0102] (B) 적어도 2개의 중합성 불포화기를 갖는 광중합성 모노머,

[0103] (C) 광중합개시제, 및

[0104] (D) 용제

[0105] (B) 적어도 2개의 중합성 불포화기를 갖는 광중합성 모노머의 예에는, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메티올에탄 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 글리세롤 (메타)아크릴레이트, 소르비톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 또는 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 소르비톨 헥사(메타)아크릴레이트, 포스포젠의 알킬렌옥사이드 변성 헥사(메타)아크릴레이트, 및 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트 등을 포함하는 (메타)아크릴산 에스테르류, 펜타에리스리톨 및 디펜타에리스리톨 등을 포함하는 다가 알코올류, 페놀노블락 등의 다가 페놀류의 비

닐벤질에테르 화합물, 디비닐벤젠 등의 디비닐 화합물류의 부가 중합체 등이 포함된다. 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지의 분자끼리의 가교 구조를 형성할 필요성이 있는 경우에는, 3개 이상의 중합성 불포화기를 갖는 광중합성 모노머를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이들의 광중합성 모노머는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, (B) 적어도 2개의 중합성 불포화기를 갖는 광중합성 모노머는 유리의 카르복시기를 갖지 않는다.

[0106] (B)성분의 배합 비율은, (A)성분 100질량부에 대하여 5~400질량부인 것이 좋고, 바람직하게는 10~150질량부인 것이 좋다. (B)성분의 배합 비율이 (A)성분 100질량부에 대하여 400질량부보다 많으면, 광경화 후의 경화물이 물러지고, 또한 미노광부에 있어서 도막의 산가가 낮기 때문에 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하하고, 패턴 엣지가 날카로운 샤프로 안된다는 문제가 생긴다. 한편, (B)성분의 배합 비율이 (A)성분 100질량부에 대하여 5질량부보다 적으면, 수지에 차지하는 광반응성 관능기의 비율이 적고 가교 구조의 형성이 충분하지 않고, 또한 수지 성분에 있어서의 산가가 높기 때문에, 노광부에 있어서의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 높아지기 때문에, 형성된 패턴이 목표로 하는 선폭보다 가늘어지거나, 패턴의 결락이 생기자마자 쉬워진다는 문제가 생길 우려가 있다.

[0107] (C) 광중합개시제의 예에는, 아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, p-디메틸아세토페논, p-디메틸아미노프로피오페논, 디클로로아세토페논, 트리클로로아세토페논, 및 p-t-부틸아세토페논 등을 포함하는 아세토페논류, 벤조페논, 2-클로로벤조페논, 및 p,p'-비스디메틸아미노벤조페논 등을 포함하는 벤조페논류, 벤질, 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 및 벤조인 이소부틸에테르 등을 포함하는 벤조인 에테르류, 2-(o-클로로페닐)-4,5-페닐비이미다졸, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐)비이미다졸, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐비이미다졸, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐비이미다졸, 및 2,4,5-트리아릴비이미다졸 등을 포함하는 비이미다졸계 화합물류, 2-트리클로로메틸-5-스티릴-1,3,4-옥사디아졸, 2-트리클로로메틸-5-(p-시아노스티릴)-1,3,4-옥사디아졸, 및 2-트리클로로메틸-5-(p-메톡시스티릴)-1,3,4-옥사디아졸 등을 포함하는 할로메틸 디아졸 화합물류, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(4-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-(3,4,5-트리에톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(4-메틸티오스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진 등을 포함하는 할로메틸-s-트리아진계 화합물류, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(0-벤조일옥심), 1-(4-페닐술파닐페닐)부탄-1,2-디온-2-옥심-0-벤조에이트, 1-(4-메틸술파닐페닐)부탄-1,2-디온-2-옥심-0-아세테이트, 1-(4-메틸술파닐페닐)부탄-1-온옥심-0-아세테이트, 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 메탄온, (9-에틸-6-니트로-9H-카르바졸-3-일)[4-(2-메톡시-1-메틸에톡시)-2-메틸페닐]-, 0-아세틸옥심, 메탄온, (2-메틸페닐)(7-니트로-9,9-디프로필-9H-플루오렌-2-일)-, 아세틸옥심, 에탄온, 1-[7-(2-메틸벤조일)-9,9-디프로필-9H-플루오렌-2-일]-, 1-(0-아세틸 옥심), 및 에탄온, 1-(9,9-디부틸-7-니트로-9H-플루오렌-2-일)-, 1-0-아세틸옥심 등을 포함하는 0-아실옥심계 화합물류, 벤질디메틸케탈, 티옥산손, 2-클로로티옥산손, 2,4-디에틸티옥산손, 2-메틸티옥산손, 및 2-이소프로필티옥산손 등을 포함하는 황 화합물, 2-에틸안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논 등의 안트라퀴논류, 아조비스이소부틸니트릴, 벤조일퍼옥사이드, 및 쿠멘퍼옥사이드 등을 포함하는 유기 과산화물, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 및 2-메르캅토벤조티아졸 등을 포함하는 티올 화합물 등이 포함된다. 이들의 광중합개시제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 본 발명에서 말하는 광중합개시제란, 증감제를 포함하는 의미로 사용된다.

[0108] 또한, (C) 광중합개시제로서, 그 자체에서는 광중합개시제나 증감제로서 작용하지 않지만, 조합시켜 사용함으로써 광중합개시제나 증감제의 능력을 증대시킬 수 있도록 화합물을 첨가할 수도 있다. 이러한 화합물의 예에는, 벤조페논과 조합시켜 사용하면 효과가 있는 트리에탄올아민 및 트리에틸아민 등의 제3급 아민 등이 포함된다.

[0109] (C)성분의 배합 비율은, (A)성분과 (B)성분의 합계 100질량부를 기준으로 0.1~30질량부인 것이 좋고, 바람직하게는 1~25질량부인 것이 좋다. (C)성분의 배합 비율이 0.1질량부 미만인 경우에는, 광중합의 속도가 늦어져 감도가 저하되고, 한편 30질량부를 초과하는 경우에는, 감도가 너무 강하여 패턴 선폭이 패턴 마스크에 대하여 두꺼워진 상태가 되어, 마스크에 대하여 충실한 선폭을 재현할 수 없거나, 또는 패턴 엣지가 들쭉날쭉하고 샤프하게 안된다는 문제가 생길 우려가 있다.

[0110] (D) 용제의 예에는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 3-메톡시-1-부탄올, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 3-히드록시-2-부탄올, 및 디아세톤 알코올 등을 포함하는 알코올류, α-

또는 β -테르피네올 등을 포함하는 테르펜류 등, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 및 N-메틸-2-피롤리돈 등을 포함하는 케톤류, 톨루엔, 크실렌, 및 테트라메틸벤젠 등을 포함하는 방향족 탄화수소류, 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 에틸셀로솔브, 카르비톨 모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 및 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 등을 포함하는 글리콜 에테르류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 에틸, 3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메톡시-3-부틸 아세테이트, 셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브 아세테이트, 카르비톨 아세테이트, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 및 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등을 포함하는 에스테르류 등이 포함된다. 이들의 용제는 단독으로 사용해도 좋고, 도포성 등의 특성을 충족시키기 위해 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0111] 또한, 상기 감광성 수지 조성물에는, 필요에 따라서 경화 촉진제, 열중합 금지제 및 산화 방지제, 가소제, 충전제, 레벨링제, 소포제, 커플링제, 계면활성제, 착색제 등의 첨가제를 배합할 수 있다. 경화 촉진제로서는, 예를 들면 에폭시 수지에 통상 적용되는 경화 촉진제, 경화 촉매, 잠재성 경화제 등으로서 알려진 공지의 화합물을 이용할 수 있고, 3급 아민, 4급 암모늄염, 3급 포스핀, 4급 포스포늄염, 붕산 에스테르, 루이스산, 유기 금속 화합물, 이미다졸류, 디아자비시클로계 화합물 등이 포함된다. 열중합 금지제 및 산화 방지제의 예에는, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸에테르, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 페노티아진, 힌더드 페놀계 화합물, 인계 열안정제 등이 포함된다. 가소제의 예에는, 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 및 인산 트리크레실 등이 포함된다. 충전제의 예에는 유리 화이버, 실리카, 마이카, 및 알루미늄이 포함된다. 레벨링제 및 소포제의 예에는, 실리콘계, 불소계, 및 아크릴계의 화합물 등이 포함된다. 커플링제의 예에는, 비닐 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-(글리시딜옥시)프로필 트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필 트리에톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란, 3-(페닐아미노)프로필 트리메톡시실란, 3-우레이도프로필 트리에톡시실란 등의 실란 커플링제 등이 포함된다. 계면활성제의 예에는, 불소계 계면활성제, 및 실리콘계 계면활성제 등이 포함된다. 착색제로서는, 공지의 안료나 염료 등을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0112] 상기 감광성 수지 조성물은, (E) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 (A)~(D)에 추가하여 사용할 수도 있다. 이러한 에폭시 수지의 예에는, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비스페놀 플루오렌형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 다가 알코올의 글리시딜에테르, 다가 카르복실산의 글리시딜에스테르, (메타)아크릴산 글리시딜을 유닛으로서 포함하는 중합체, 3,4-에폭시시클로헥산 카르복실산 [(3,4-에폭시시클로헥실)메틸]로 대표되는 지환식 에폭시 수지, 2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥시라닐)시클로헥산 부가물(예를 들면, 「EHPE3150」, Daicel Corporation제), 페닐글리시딜에테르, p-부틸페놀글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트, 디글리시딜이소시아누레이트, 에폭시화 폴리부타디엔(예를 들면, 「NISO-PB·JP-100」, Nippon Soda Co., Ltd.제), 실리콘 골격을 갖는 에폭시 수지가 포함된다. 이들의 성분은, 에폭시 당량이 100~300g/eq이며, 또한 수 평균 분자량이 100~5000의 화합물인 것이 바람직하다. (E)성분은 1종류의 화합물만을 사용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다. 알칼리 가용성 수지의 가교 밀도를 올릴 필요성이 있는 경우에는, 에폭시기를 적어도 2개 이상을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0113] (E)의 에폭시 수지를 사용하는 경우의 첨가량은, (A)성분과 (B)성분의 합계100질량부에 대하여 10~40질량부인 것이 바람직하다. 여기에서, 에폭시 수지를 첨가하는 1개의 목적으로서는, 경화막의 신뢰성을 높이기 위해 패터닝 후 경화막을 형성했을 때에 잔존하는 카르복실기의 양을 적게 하는 경우가 있고, 이 목적의 경우는 에폭시 수지의 첨가량이 10질량부보다 적으면, 예를 들면 절연막으로서 사용할 때의 내습신뢰성을 확보할 수 없을 우려가 있다. 또한, 에폭시 수지의 배합량이 40질량부보다 많은 경우에는, 감광성 수지 조성물 중의 수지 성분에 있어서의 감광성기의 양이 감소하여, 패터닝하기 위한 감도가 충분히 얻을 수 없게 될 우려가 있다.

[0114] 상기 감광성 수지 조성물은, 상기 (A)~(D)성분 또는 (A)~(E)성분을 주성분으로서 함유한다. 상기 고형분 중에는, (A)~(C) 및 (E)성분이 합계로 70질량%, 바람직하게는 80질량% 이상 포함되는 것이 바람직하다. (D)용제의 양은, 목표로 하는 점도에 의해 변화되지만, 감광성 수지 조성물 중에 60~90질량%의 범위로 포함되도록 하는 것이 좋다.

[0115] [경화물]

[0116] 상기 감광성 수지 조성물은, 예를 들면 기관 등에 도포하고, 건조하고, 광(자외선, 방사선 등을 포함)을 조사(노광)하고, 이것을 경화시킴으로써 경화물(도막)로 할 수 있다. 이 때, 포토마스크 등을 사용하여 광이 닿는

부분과 닿지 않는 부분을 설치하여, 광이 닿는 부분만을 경화시키고, 다른 부분을 알칼리 용액으로 용해시키면, 소망의 패턴의 경화물(도막)이 얻어진다.

- [0117] 구체적으로는, 감광성 수지 조성물을 기판에 도포할 때에는, 공지의 용액 침지법, 스프레이법, 롤러 코터기, 렌드 코터기, 슬릿 코터기나 스핀너기를 사용하는 방법 등의 어느 방법도 채용할 수 있다.
- [0118] 이들의 방법에 의해, 감광성 수지 조성물을 소망의 두께로 도포한 후, 용제를 제거(프레베이크)함으로써 피막이 형성된다. 프레베이크는, 오븐 및 핫플레이트 등에 의한 가열, 진공 건조, 및 이들이 조합시킴으로써 행해진다. 프레베이크에 있어서의 가열 온도 및 가열 시간은 사용하는 용제에 따라서 적당히 선택되고, 예를 들면 80~120℃의 온도에서 1~10분간 행해진다.
- [0119] 노광에 사용되는 방사선의 예에는, 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선 및 X선 등이 포함되지만, 파장이 250~450nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하다.
- [0120] 알칼리 현상은, 예를 들, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화칼륨, 디에탄올아민, 및 테트라메틸암모늄 히드록시드 등의 수용액을 현상액으로서 사용하여 행할 수 있다. 이들의 현상액은 수지층의 특성에 맞게 선택되지만, 필요에 따라서 계면활성제를 첨가해도 좋다. 현상은 20~35℃의 온도에서 행하는 것이 바람직하다. 시판의 현상기나 초음파 세정기 등을 사용함으로써, 미세한 화상을 정밀하게 형성할 수 있다. 또한, 알칼리 현상 후에는, 통상 수세한다. 현상 처리법의 예에는, 샤워 현상법, 스프레이 현상법, 딥 (침지)현상법, 및 패들(액충전) 현상법 등이 포함된다.
- [0121] 이와 같이 하여 현상한 후, 180~250℃의 온도 및 20~100분의 조건으로 열처리(포스트베이킹)가 행해진다. 이 포스트베이킹은, 패터닝된 도막과 기판의 밀착성을 향상시키기 위한 등의 목적으로 행해진다. 포스트베이킹은, 프레베이크와 마찬가지로, 오븐 및 핫플레이트 등에 의해 가열함으로써 행해진다.
- [0122] 그 후, 열에 의해 중합 또는 경화(양자를 맞추어 경화로 하는 경우가 있음)를 완결시켜, 절연막 등의 경화막을 얻을 수 있다. 이 때의 경화 온도는 160~250℃의 범위가 바람직하다.
- [0123] 상기 경화물은, 솔더 레지스트층, 도금 레지스트층, 에칭 레지스트층 등의 레지스트층, 다층 프린트 배선판 등의 층간 절연층, 가스 배리어용의 필름, 렌즈 및 발광 다이오드(LED) 등의 반도체 발광 소자용의 밀봉재, 도료나 잉크의 탑코트, 플라스틱류의 하드코트, 금속류의 방청막 등에도 사용할 수 있다.
- [0124] **실시예**
- [0125] 이하, 실시예 및 비교예에 근거하여, 본 발명의 실시형태를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 실시예에 있어서, 특별히 언급되지 않는 한 「부」는 질량부를 나타내고, 「%」은 질량%를 나타낸다. 또한, 합성예에 있어서의 수지의 평가는, 언급이 없는 한 이하와 같이 행했다.
- [0126] [고형분 농도]
- [0127] 합성예(및 비교 합성예) 중에서 얻어진 수지 용액, 감광성 수지 조성물 등의 1g을 유리 필터 [질량: W0(g)]에 함침시켜 칭량하고 [W1(g)], 160℃에서 2hr 가열한 후의 질량 [W2(g)] 으로부터 다음식으로부터 구했다.
- [0128]
$$\text{고형분 농도(질량\%)} = 100 \times (W2 - W0) / (W1 - W0)$$
- [0129] [산가]
- [0130] 수지 용액을 디옥산에 용해시키고, 전위차 적정 장치(Hiranuma Co., Ltd.제 COM-1600)를 사용하여, 0.1N-KOH 수용액으로 적정하고, 고형분 1g당에 필요하게 된 KOH의 양을 산가라고 했다.
- [0131] [분자량]
- [0132] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(Tosoh Corporation제 HLC-8220GPC, 용매: 테트라히드로푸란, 컬럼: TSKgelSuperH-2000(2개)+TSKgelSuperH-3000(1개)+TSKgelSuperH-4000(1개)+TSKgelSuper-H5000(1개)(Tosoh Corporation제), 온도: 40℃, 속도: 0.6mL/min)로 측정하고, 표준 폴리스티렌(Tosoh Corporation제 PS-올리고머 키트) 환산값으로서 중량 평균 분자량(Mw)을 구한 값이다.
- [0133] [IR]
- [0134] 푸리에 변환형 적외 분광 광도계(Perkin Elmer Precisely제, Spectrum One FT-IR Spectrometer 1760X)를 사용하고, 셀에는 KRS-5를 사용하고, THF에 용해시킨 샘플을 셀 상에 도포, 건조시킨 후, 파수 650~4000cm⁻¹의 흡광

도를 측정했다.

- [0135] [ESI-MS]
- [0136] 질량 분석계 (Shimadzu Corporation제, LCMS-2020)를 사용하고, 이동상으로서 아세토니트릴과 물을 사용하고, 아세토니트릴에 용해시킨 샘플을 측정함으로써 질량 분석을 행했다.
- [0137] 합성예 1
- [0138] 교반기, 온도계, 질소 취입관, 적하 로트, 및 냉각관을 구비한 유리제 세퍼러블 플라스크로 이루어지는 반응 장치에, 2,6-크실레놀 970부, 47% BF_3 에테르 착체 14.5부를 투입하고, 교반하면서 70℃로 가온했다. 동 온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔 300부(2,6-크실레놀에 대하여 0.29배몰)를 2시간에서 적하했다. 125~135℃의 온도에서 6시간 반응하고, 수산화칼슘 2.3부를 더 첨가했다. 10%의 옥살산수용액 4.6부를 더 첨가했다. 그 후, 160℃까지 가온하여 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온하여 미반응의 원료를 증발 제거했다. MIBK 1000부를 첨가하여 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 400부를 첨가하여 수세하여, 하층의 수조를 분리 제거했다. 그 후, 5mmHg의 감압 하, 160℃로 가온하여 MIBK를 증발 제거하고, 일반식(4)에 의한 적갈색의 폐놀 수지를 540부 얻었다. 수산기 당량은 213이며, 연화점은 71℃이며, FT-IR 측정에 의한 흡수비(A_{3040}/A_{1210})는 0.11이었다. ESI-MS(네거티브)에 의한 질량 스펙트럼을 측정한 바, $M^+=253, 375, 507, 629$ 가 확인되었다. 이들 FT-IR 측정의 흡수비와 ESI-MS 측정에 의해, 적어도 일반식(4)의 R^2 로서의 디시클로펜테닐기의 도입을 확인할 수 있다.
- [0139] 합성예 1과 같은 반응 장치에, 얻어진 폐놀 수지 250부, 에피클로로히드린544부와 디에틸렌글리콜디메틸에테르 163부를 첨가하여 65℃로 가온했다. 125mmHg의 감압 하, 63~67℃의 온도로 유지하면서, 49% 수산화나트륨 수용액 108부를 4시간에 적하했다. 이 동안, 에피클로로히드린은 물과 공비되어, 유출되는 물은 순차적으로 계외로 제거되었다. 반응 종료 후, 5mmHg, 180℃가 되는 조건으로 에피클로로히드린을 회수하고, MIBK 948부를 첨가하여 생성물을 용해했다. 그 후, 263부의 물을 첨가하여 부생한 식염을 용해하고, 정치하여 하층의 식염수를 분리 제거했다. 인산 수용액으로 중화한 후, 수세액이 중성이 될 때까지 수지 용액을 수세하고, 여과했다. 5mmHg의 감압 하, 180℃로 가온하고, MIBK를 증류 제거하여, 일반식(5)에 의한 적갈색 투명한 2,6-크실레놀·디시클로펜타디엔형 에폭시 수지를 298부 얻었다. 에폭시 당량은 282, 전체 염소 함유량 980ppm, 실온 반고형의 수지이며, 일반식(5)의 n (평균값)은 0.05이었다.
- [0140] 합성예 1과 같은 반응 장치에, 얻어진 2,6-크실레놀·디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 282부를 63부의 PGMEA에 용해하고, 아크릴산 72부, 트리페닐포스핀 3.5부, 하이드로퀴논 0.1부를 더 첨가하고, 공기를 불어넣으면서, 110℃에서 8시간 반응시킨 후, PGMEA 293부 첨가하여 에폭시아크릴레이트 수지(DPXLEA)의 PGMEA 용액을 얻었다. 얻어진 수지 용액의 고형분 농도는 50%이었다. 또한, 얻어진 DPXLEA에 대해서, 상기의 방법으로 GPC 측정을 행한 바, $n=0$ 체 함유량은 95면적%, $n=1$ 체 및 $n=2$ 체의 합계의 함유량은 5면적%이었다.
- [0141] 또한, 실시예 및 비교예에서 사용하는 약호는 다음과 같다.
- [0142] DPXLEA: 상기 합성예 1에서 얻어진 에폭시아크릴레이트 수지
- [0143] BPAAE: 비스페놀A형 에폭시 수지(에폭시 당량 182)와 아크릴산의 반응물(에폭시기와 카르복실기의 등당량 반응물)
- [0144] BPDA: 3,3', 4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물
- [0145] THPA: 1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물
- [0146] TEAB: 브롬화 테트라에틸암모늄
- [0147] MIBK: 메틸이소부틸케톤
- [0148] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트
- [0149] 실시예 1
- [0150] 교반기, 온도 조절 장치, 환류 냉각기, 및 공기 도입 장치를 구비한 반응 용기에, DPXLEA의 50% PGMEA용액을 450부, BPDA를 49부, THPA를 25부, TEAB를 0.69부, PGMEA를 20부 투입, 120~125℃로 가열 하에 6시간 교반하여, 알칼리 가용성 수지(A1)를 얻었다. 얻어진 수지의 고형분 농도는 55%, 산가(고형분 환산)는 92mgKOH/g, 및 분자량(M_w)은 3600이었다.

[0151] 비교예 1

[0152] 실시예 1과 같은 장치에, BPAEA의 50% PGMEA 용액을 291부, 디메틸올프로피온산을 4부, 1,6-헥산디올을 11.8부, 및 PGMEA를 84부 투입, 45℃로 승온했다. 이어서, 이소포론다이소시아네이트 61.8부를 플라스크 내의 온도에 주 의하면서 적하했다. 적하 종료 후, 75~80℃의 가열 하에서 6시간 교반했다. 또한, THPA를 21부 투입, 90~95℃ 의 가열 하에 6시간 교반하여, 알칼리 가용성 수지 용액(HA1)을 얻었다. 얻어진 수지의 고형분 농도는 66.5%, 산가(고형분 환산)는 38.4mgKOH/g, 및 분자량(Mw)은 12220이었다.

[0153] 이어서, 감광성 수지 조성물 및 경화물에 의한 실시예 및 비교예에 근거하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 여기에서, 이후의 실시예 및 비교예에서 사용한 원료 및 약호는 이하와 같다.

[0154] A1: 상기 실시예 1에서 얻어진 알칼리 가용성 수지

[0155] HA1: 상기 비교예 1에서 얻어진 알칼리 가용성 수지

[0156] HA2: 크레졸 노볼락형 산변성 에폭시아크릴레이트 수지의 68.9% PGMEA 용액(CCR-1172, Nippon Kayaku Co., Ltd.제)

[0157] B: 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트

[0158] C1: Irgacure 184(BASF Corp.제)

[0159] C2: 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논(미힐러케톤)

[0160] D: 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트

[0161] E: 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.제, YDCN-700-3, 에폭시 당량 203g/eq., 연화점 73℃)

[0162] 상기의 배합 성분을 표 1에 나타내는 비율로 배합하여, 실시예 2 및 비교예 2~3의 감광성 수지 조성물을 조제 했다. 또한, 표 1 중의 수치는 모두 질량부를 나타낸다.

표 1

성분	실시예2	비교예2	비교예3
A1	38.9		
HA1		43.8	
HA2			42.3
B	12.5	12.5	12.5
C1	1.3	1.3	1.3
C2	0.2	0.2	0.2
D	27.6	35.9	37.4
E	6.3	6.3	6.3

[0163]

[0164] 표 1에 나타낸 감광성 수지 조성물을, 스핀코터를 사용하여 125mm×125mm의 유리 기판 상에 포스트베이킹 후의 막 두께가 30μm가 되도록 도포하고, 110℃에서 5분간 프리베이킹하여 도포판을 작성했다. 그 후, 패턴 형성용의 포토마스크를 통과시켜 500W/cm²의 고압수는 램프로 파장 365nm의 자외선을 조사하여, 노광 부분의 광경화 반응을 행했다. 이어서, 이 노광 완료된 도판을 0.8% 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 수용액, 23℃의 샤워 현상 으로 패턴이 나타나기 시작한 시간부터 30초간의 현상을 더 행하고, 스프레이 수세를 더 행하여, 도막의 미노광 부를 제거했다. 그 후, 열풍 건조기를 사용하여 230℃, 30분간 가열 경화 처리를 행하여, 실시예 2 및 비교예 2

~3에 의한 경화막을 얻었다.

- [0165] 상기의 조건으로 얻어진 경화막에 대해서 다음에 나타내는 평가를 행했다. 또한, 막 두께 시험, 알칼리 내성 시험, 산 내성 시험용의 경화막의 작성 시에는 포토마스크를 통과시키지 않는 전면 노광후, 현상, 수세, 가열 경화 처리를 행했다.
- [0166] (막 두께)
- [0167] 도포한 막의 일부를 깎고, 측정식 단차 형상 측정 장치(KLA-Tencor Corporation제 상품명 P-10)를 사용하여 측정했다.
- [0168] (밀착성)
- [0169] 경화막 부착 유리 기판의 막 상에 적어도 100개의 바둑판 무늬가 되도록 크로스킷을 넣고, 이어서 셀로판 테이프를 사용하여 필링 시험을 행하고, 바둑판의 상태를 목시에 의해 평가했다.
- [0170] ◎: 전혀 박리가 보여지지 않는 것
- [0171] ○: 약간 도막에 박리를 확인할 수 있는 것
- [0172] △: 일부 도막에 박리를 확인할 수 있는 것
- [0173] ×: 막이 대부분 박리해버리는 것
- [0174] (알칼리 내성)
- [0175] 경화막 부착 유리 기판을, 2-아미노에탄올 30질량부, 글리콜에테르 70질량부의 혼합액의 80℃로 유지한 용액에 침지하고, 10분 후에 끌어올려 순수로 세정, 건조하고,약품 침지한 샘플을 작성하여 밀착성을 평가했다.
- [0176] (산 내성)
- [0177] 경화막 부착 유리 기판을, 왕수(염산:질산=7:3)의 50℃로 유지한 용액에 침지하고, 10분 후에 끌어올려 순수로 세정, 건조하고,약품 침지한 샘플을 작성하여 밀착성을 평가했다.
- [0178] (폴딩 시험)
- [0179] 표 1에 나타난 감광성 수지 조성물을, 스핀코터를 사용하여 125mm×125mm의 박리 필름을 붙인 유리 기판 상에 포스트베이킹 후의 막 두께가 30 μ m가 되도록 도포하고, 110℃에서 5분간 프리베이킹하여 도포판을 작성했다. 그 후, 패턴 형성용의 포토마스크를 통과시켜 500W/cm²의 고압수는 램프로 파장 365nm의 자외선을 조사하여 노광 부분의 광경화 반응을 행했다. 이어서, 이 노광 완료된 도판을 0.8% 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH) 수용액, 23℃의 샤워 현상으로 패턴이 나타나기 시작한 시간부터 30초간의 현상을 더 행하고, 스프레이 수세를 더 행하여, 도막의 미노광부를 제거했다. 그 후, 열풍 건조기를 사용하여 230℃, 30분간 가열 경화 처리를 행하고, 얻어진 패턴을 박리 필름으로부터 박리하여 실시예 2 및 비교예 2~3에 의한 필름을 얻었다.
- [0180] 상기의 조건으로 얻어진 필름을 반분으로 폴딩한 후에, 접은 자국의 꼭대기부를 위로 하여 펴서 넓혔다. 이 시험을 반복하여, 크랙이나 파단이 관찰된 횟수로 평가했다.

표 2

	실시예2	비교예2	비교예3
막 두께(μ m)	30. 2	30. 1	30. 1
밀착성	◎	◎	◎
알칼리 내성	◎	×	○
산 내성	◎	×	○
폴딩 시험(회)	5	5	2

[0181]

[0182]

실시에 2과 비교예 2~3의 결과로부터, 본 발명의 중합성 불포화기 함유 알칼리 가용성 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물을 사용하면, 알칼리 현상에 의한 해상도가 우수한 패터닝이 가능하며, 내약품성도 우수하고, 게다가 심 폴딩 내성과 같은 신뢰성도 우수한 경화막을 제조할 수 있는 것을 알았다.