



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092542
(43) 공개일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/022 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7013575
(22) 출원일자(국제) 2015년12월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년05월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/083771
(87) 국제공개번호 WO 2016/088757
국제공개일자 2016년06월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-245972 2014년12월04일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤
일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1
(72) 발명자
타케다, 카요
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-쵸,
488-6, 닛산 가가쿠 고교 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
하타나카, 타다시
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-쵸,
488-6, 닛산 가가쿠 고교 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **포지티브형 감광성 수지 조성물**

(57) 요약

[과제] 현상시의 밀착성을 유지한 채 고감도로 패턴 형성 가능하며, 패턴 내 잔사가 적은 경화막을 형성할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[해결수단] 하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, 및 (D)용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

(A)성분: 하기 (A1)~(A4)를 공중합시켜 얻어지는 알칼리가용성 아크릴 공중합체 (A1)불포화카르본산 및/또는 불포화카르본산 무수물, (A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A3)하이드록시알킬기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A4)N치환 말레이미드 화합물; (B)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물, (C)성분: 가교제; (D)용제.

(52) CPC특허분류

G03F 7/022 (2013.01)

H01L 21/027 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

H05B 33/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, 및 (D)용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

(A)성분: 하기 (A1)~(A4)를 공중합시켜 얻어지는 알칼리가용성 아크릴 공중합체

(A1)불포화카르본산 및/또는 불포화카르본산 무수물, (A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A3)하이드록시알킬기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A4)N치환 말레이미드 화합물;

(B)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물,

(C)성분: 가교제

(D)용제.

청구항 2

제1항에 있어서,

(A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머가, p-하이드록시페닐(메트)아크릴레이트인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(A)성분인 알칼리가용성 아크릴 중합체의 수평균분자량이 폴리스티렌 환산으로 2,000 내지 30,000인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(A)성분의 100질량부에 대하여, (B)성분이 5 내지 100질량부인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

(A)성분의 100질량부에 대하여, (C)성분이 5 내지 50질량부인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

(E)성분으로서, 계면활성제를 추가로 (A)성분의 100질량부에 대하여 0.01 내지 1.0질량부 함유하는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

(F)성분으로서, 밀착촉진제를 추가로 (A)성분의 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부 함유하는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막.

청구항 9

제8항에 기재된 경화막을 가지는 표시소자.

청구항 10

제8항에 기재된 경화막을 디스플레이용 어레이평탄화막으로서 가지는 표시소자.

청구항 11

제8항에 기재된 경화막을 층간절연막으로서 가지는 표시소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 이로부터 얻어지는 경화막에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은, 디스플레이재료의 용도에 있어서 호적한 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그의 경화막, 그리고 이 경화막을 이용한 각종 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 박막 트랜지스터(TFT)형 액정표시소자, 유기EL(electroluminescent)소자 등의 디스플레이소자에 있어서는, 패턴 형성된 전극보호막, 평탄화막, 절연막 등이 마련되어 있다. 이들 막을 형성하는 재료로는, 감광성 수지 조성물 중에서도, 필요로 하는 패턴형상을 얻기 위한 공정수(工程數)가 적을 뿐 아니라 충분한 평탄성을 가진다는 특징을 갖는 감광성 수지 조성물이, 종래부터 폭넓게 사용되고 있다.

[0003] 그리고, 상기 서술한 이들 막에는, 내열성, 내용제성, 장시간 소성 내성, 메탈스퍼터 내성 등의 프로세스 내성이 우수할 것, 하지(下地)와의 밀착성이 양호할 것, 사용목적에 맞춘 여러 가지 프로세스 조건으로 패턴을 형성할 수 있는 넓은 프로세스마진(マージン)을 가질 것, 이에 더하여, 고감도이면서 고투명성일 것 그리고 현상 후의 막 얼룩(ムラ)이 적을 것 등의 여러 특성이 요구된다. 이에, 이러한 요구특성의 점으로부터, 지금까지, 상기의 감광성 수지 조성물로는, 나프토퀴논디아지드 화합물을 포함하는 수지가 범용되어 왔다.

[0004] 이들 재료는 에폭시교제를 첨가하거나, 아크릴 수지 중에 카르복실기와 에폭시기를 함유시킴으로써, 형성된 패턴을 열가교시키고 경화시키는 것이 제안되어 있다(특허문헌 1 및 2). 그러나, 이러한 수지를 이용한 경우 충분한 감도를 얻지 못해, 디스플레이 제조시의 스루풋(スループット) 저하로 이어진다. 또한 포스트베이킹시의 베이킹온도에 의해 패턴형상이 쉽게 변화하여 정밀한 온도제어가 필요해졌다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2000-103937호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허공개 H4-352101호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 현상시의 밀착성을 유지한 채 고감도로 패턴 형성 가능하며, 패턴 내 잔사가 적은 경화막을 형성할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 행한 결과, 본 발명을 발견하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 하기에 관한 것이다.
- [0008] 1. 하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, 및 (D)용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0009] (A)성분: 하기 (A1)~(A4)를 공중합시켜 얻어지는 알칼리가용성 아크릴 공중합체
- [0010] (A1)불포화카르본산 및/또는 불포화카르본산 무수물, (A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A3)하이드록시알킬기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A4)N치환 말레이미드 화합물;
- [0011] (B)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물,
- [0012] (C)성분: 가교제
- [0013] (D)용제.
- [0014] 2. (A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머가, p-하이드록시페닐(메트)아크릴레이트인 상기 1에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0015] 3. (A)성분인 알칼리가용성 아크릴 중합체의 수평균분자량이 폴리스티렌 환산으로 2,000 내지 30,000인 상기 1 또는 2에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0016] 4. (A)성분의 100질량부에 대하여, (B)성분이 5 내지 100질량부인 것을 특징으로 하는 상기 1 내지 3에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0017] 5. (A)성분의 100질량부에 대하여, (C)성분이 5 내지 50질량부인 것을 특징으로 하는 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0018] 6. (E)성분으로서, 계면활성제를 추가로 (A)성분의 100질량부에 대하여 0.01 내지 1.0질량부 함유하는, 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0019] 7. (F)성분으로서, 밀착촉진제를 추가로 (A)성분의 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부 함유하는, 상기 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0020] 8. 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막.
- [0021] 9. 상기 8에 기재된 경화막을 가지는 표시소자.
- [0022] 10. 상기 8에 기재된 경화막을 디스플레이용 어레이평탄화막으로서 가지는 표시소자.
- [0023] 11. 상기 8에 기재된 경화막을 층간절연막으로서 가지는 표시소자.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 현상시의 밀착성을 유지한 채 고감도로 패턴 형성 가능하며, 패턴 잔사가 적은 경화막을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, 및 (D)용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이다.
- [0026] (A)성분: 하기 (A1)~(A4)를 공중합시켜 얻어지는 알칼리가용성 아크릴 공중합체
- [0027] (A1)불포화카르본산 및/또는 불포화카르본산 무수물, (A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A3)하이드록시알킬기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A4)N치환 말레이미드 화합물;
- [0028] (B)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물,
- [0029] (C)성분: 가교제
- [0030] (D)용제.
- [0031] 이하, 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0032] <(A)성분>
- [0033] (A)성분은, (A1)불포화카르본산 및/또는 불포화카르본산 무수물, (A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A3)하이드록시알킬기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A4)N치환 말레이미드 화합물을 공중합하여 얻어진 알칼리가용성 아크릴 중합체이다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 아크릴 중합체란 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 스티렌, 말레이미드 등의 중합성 불포화기, 즉, 구조 중에 C=C 이중결합을 포함하는 중합성기를 가지는 모노머를 이용하여 얻어지는 중합체를 말한다.
- [0035] (A)성분인 알칼리가용성 아크릴 중합체는, 알칼리가용성 아크릴 중합체이면 되고, 아크릴 중합체를 구성하는 고분자의 주쇄의 골격 및 측쇄의 종류 등에 대하여 특별히 한정되지 않는다.
- [0036] (A)성분인 알칼리가용성 아크릴 중합체는, 수평균분자량이 30,000을 초과하여 과대한 것이면, 단차에 대한 평탄화능이 저하되는 한편, 수평균분자량이 2,000 미만으로 과소한 것이면, 열경화시에 경화부족이 되어 용제내성이 저하되는 경우가 있다. 따라서, 수평균분자량이 2,000 내지 30,000의 범위 내에 있는 것이다.
- [0037] 상기 서술한 바와 같이, (A)성분의 알칼리가용 아크릴 중합체의 합성방법은, (A1)카르복실기 및/또는 산 무수물기를 가지는 모노머, (A2)페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, (A3)하이드록시알킬기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머, 및 (A4)N치환 말레이미드를 포함하는 모노머 혼합물을 공중합하는 방법이 간편하다.
- [0038] 이하, (A)성분의 구성 모노머의 구체예를 드나, 이것들로 한정되는 것은 아니다.
- [0039] (A1)성분의 불포화카르본산을 가지는 모노머로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 모노-(2-(아크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, 모노-(2-(메타크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, N-(카르복시페닐)말레이미드, N-(카르복시페닐)메타크릴아미드, N-(카르복시페닐)아크릴아미드 등, 또한 불포화카르본산 무수물을 가지는 모노머로는, 무수말레산, 무수이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0040] (A2)성분의 페놀성 수산기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머로는, 예를 들어, p-하이드록시스티렌, α-메틸-p-하이드록시스티렌, N-하이드록시페닐말레이미드, N-하이드록시페닐아크릴아미드, N-하이드록시페닐메타크릴아미드, p-하이드록시페닐아크릴레이트, p-하이드록시페닐메타크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이 중에서도, p-하이드록시페닐아크릴레이트와 p-하이드록시페닐메타크릴레이트로부터 선택되는 모노머가 바람직하다.
- [0041] (A3)하이드록시알킬기와 중합성 불포화기를 가지는 모노머로는, 예를 들어, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 글리세린모노메타크릴레이트, 5-아크릴로일옥시-6-하이드록시노보넨-2-카르복시락-6-락톤 등을 들 수 있다.
- [0042] (A4)N치환 말레이미드 화합물로는, 예를 들어, N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드, 및 N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다.

- [0043] 또한, 본 발명에 있어서는, (A)성분의 아크릴 중합체를 얻을 때에, 상기 모노머(A1)~(A4)와 공중합 가능한, 기타 모노머를 병용할 수 있다. 이러한 모노머의 구체예로는, 아크릴산에스테르 화합물, 메타크릴산에스테르 화합물, 말레이미드, 아크릴아미드 화합물, 아크릴로니트릴, 스티렌 화합물 및 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 이하, 해당 기타 모노머의 구체예를 드나, 이것들로 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 아크릴산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 안트릴아크릴레이트, 안트릴메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-아미노에틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸아크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 및, 8-에틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트, 카프로락톤2-(아크릴로일옥시)에틸에스테르, 폴리(에틸렌글리콜)에틸에테르아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0045] 상기 메타크릴산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 안트릴메타크릴레이트, 안트릴메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 2-아미노메틸메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트, γ-부티로락톤메타크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸메타크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 및, 8-에틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 카프로락톤2-(메타크릴로일옥시)에틸에스테르, 폴리(에틸렌글리콜)에틸에테르메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0046] 상기 아크릴아미드 화합물로는, 예를 들어, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드, N-메톡시메틸메타크릴아미드, N-부톡시메틸아크릴아미드, N-부톡시메틸메타크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 비닐 화합물로는, 예를 들어, 메틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 비닐카바졸, 알릴글리시딜에테르, 3-에틸렌-7-옥사비시클로[4.1.0]헵탄, 1,2-에폭시-5-헥센, 및, 1,7-옥타디엔모노에폭사이드 등을 들 수 있다.
- [0048] 상기 스티렌 화합물로는, 하이드록시기를 가지지 않는 스티렌, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌 등을 들 수 있다.
- [0049] 본 발명에 이용하는 알칼리가용성 아크릴 중합체를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 알칼리가용성 모노머(A1)~(A4), 그 이외의 공중합 가능한 모노머 및 필요에 따라 중합개시제 등을 공존시킨 용제 중에 있어서, 50 내지 110℃의 온도하에서 중합반응시킴으로써, 얻어진다. 이때, 이용되는 용제는, 알칼리가용성 아크릴 중합체를 구성하는 모노머 및 특정 관능기를 가지는 아크릴 중합체를 용해하는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 구체예로는, 후술하는 (D)용제에 기재하는 용제를 들 수 있다.
- [0050] 이렇게 하여 얻어지는 특정 관능기를 가지는 아크릴 중합체는, 통상, 용제에 용해한 용액의 상태이다.
- [0051] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 특정 공중합체의 용액을, 디에틸에테르나 물 등의 교반 하에 투입하여 재침전시키고, 생성된 침전물을 여과·세정한 후, 상압 또는 감압하에서, 상온 혹은 가열건조함으로써, 특정 공중합체의 분체로 할 수 있다. 이러한 조작을 통해, 특정 공중합체와 공존하는 중합개시제나 미반응모노머를 제거할 수 있고, 그 결과, 정제한 특정 공중합체의 분체를 얻을 수 있다. 한번의 조작으로 충분히 정제할 수 없는 경우에는, 얻어진 분체를 용제에 재용해하여, 상기 조작을 반복 행하면 된다.
- [0052] 본 발명에 있어서는, 상기 특정 공중합체의 분체를 그대로 이용할 수도 있고, 혹은 그 분체를, 예를 들어 후술하는 (D)용제에 재용해하여 용액의 상태로 하여 이용할 수도 있다.
- [0053] 또한, 본 발명에 있어서는, (A)성분의 아크릴 중합체는, 복수종의 특정 공중합체의 혼합물일 수도 있다.
- [0054] <(B)성분>
- [0055] (B)성분인 1,2-퀴논디아지드 화합물로는, 수산기 또는 아미노기 중 어느 일방이거나, 수산기 및 아미노기의 양

방을 가지는 화합물로서, 이들의 수산기 또는 아미노기(수산기와 아미노기의 양방을 가지는 경우에는, 이들의 합계량) 중, 바람직하게는 10 내지 100몰%, 특히 바람직하게는 20 내지 95몰%가 1,2-퀴논디아지드설폰산으로 에스테르화, 또는 아마이드화된 화합물을 이용할 수 있다.

[0056] 상기 수산기를 가지는 화합물로는 예를 들어, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜, 갈산메틸, 갈산에틸, 1,3,3-트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산, 4,4'-디하이드록시페닐설폰, 4,4'-헥사플루오로이소프로필렌디페놀, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 4,4'-[1-[4-[1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸렌]비스페놀, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',3,4,4'-펜타하이드록시벤조페논, 2,5-비스(2-하이드록시-5-메틸벤질)메틸 등의 페놀화합물, 에탄올, 2-프로판올, 4-부탄올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-메톡시프로판올, 2-부톡시프로판올, 유산에틸, 유산부틸 등의 지방족 알코올류를 들 수 있다.

[0057] 또한, 상기 아미노기를 함유하는 화합물로는, 아닐린, o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘, 4-아미노디페닐메탄, 4-아미노디페닐, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 등의 아닐린류, 아미노시클로헥산을 들 수 있다.

[0058] 나아가, 수산기와 아미노기 양방을 함유하는 화합물로는, 예를 들어, o-아미노페놀, m-아미노페놀, p-아미노페놀, 4-아미노레조르시놀, 2,3-디아미노페놀, 2,4-디아미노페놀, 4,4'-디아미노-4''-하이드록시트리페닐메탄, 4-아미노-4',4''-디하이드록시트리페닐메탄, 비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판 등의 아미노페놀류, 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판올, 4-아미노시클로헥산을 등의 알칸올아민류를 들 수 있다.

[0059] 이들 1,2-퀴논디아지드 화합물은 단독 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0060] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 (B)성분의 함유량은, (A)성분의 100질량부에 대하여, 바람직하게는 5 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 8 내지 50질량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 40질량부이다. 5질량부 미만인 경우, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해속도차가 작아지고, 현상에 의한 패터닝이 곤란한 경우가 있다. 또한, 100질량부를 초과하면, 단시간으로의 노광으로 1,2-퀴논디아지드 화합물이 충분히 분해되지 않으므로 감도가 저하되는 경우나, (B)성분이 광을 흡수해 버려 경화막의 투명성을 저하시키는 경우가 있다.

[0061] <(C)성분>

[0062] (C)성분은 가교제이며, 보다 구체적으로는, (A)성분과 열반응에 의해 가교구조를 형성할 수 있는 구조를 가지는 화합물이다. 이하, 구체예를 드나 이들로 한정되는 것은 아니다. 열가교제는, 예를 들어, (C1)알콕시메틸기 및 하이드록시메틸기로부터 선택되는 치환기를 2개 이상 가지는 가교성 화합물이나 (C2) 후술하는 식(2)로 표시되는 가교성 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 가교제는 단독 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0063] (C1)성분의 알콕시메틸기 및 하이드록시메틸기로부터 선택되는 치환기를 2개 이상 가지는 가교성 화합물은, 열경화시 고온에 노출되면, 탈수축합반응에 의해 가교반응이 진행되는 것이다. 이러한 화합물로는, 예를 들어, 알콕시메틸화글리콜우릴, 알콕시메틸화벤조구아나민, 및 알콕시메틸화멜라민 등의 화합물, 및 페노플라스트계 화합물을 들 수 있다.

[0064] 알콕시메틸화글리콜우릴의 구체예로는, 예를 들어, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(하이드록시메틸)글리콜우릴, 1,3-비스(하이드록시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(부톡시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(메톡시메틸)요소, 1,3-비스(하이드록시메틸)-4,5-디하이드록시-2-이미다졸리논, 및 1,3-비스(메톡시메틸)-4,5-디메톡시-2-이미다졸리논 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 미쯔이사이텍(주)제 글리콜우릴 화합물(상품명: 사이멜(등록상표)1170, 파우다링크(등록상표)1174) 등의 화합물, 메틸화요소 수지(상품명: UFR(등록상표)65), 부틸화요소 수지(상품명: UFR(등록상표)300, U-VAN10S60, U-VAN10R, U-VAN11HV), DIC(주)제 요소/포름알데히드계 수지(고축합형, 상품명: 베카민(등록상표)J-300S, 동 P-955, 동 N) 등을 들 수 있다.

[0065] 알콕시메틸화벤조구아나민의 구체예로는 테트라메톡시메틸벤조구아나민 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 미쯔

이사이텍(주)제(상품명: 사이멜(등록상표)1123), (주)산와케미컬제(상품명: 니카락(등록상표)BX-4000, 동 BX-37, 동 BL-60, 동 BX-55H) 등을 들 수 있다.

[0066] 알콕시메틸화멜라민의 구체예로는, 예를 들어, 헥사메톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 미쯔이사이텍(주)제 메톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 사이멜(등록상표)300, 동 301, 동 303, 동 350), 부톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 마이코트(등록상표)506, 동 508), 산와케미컬제 메톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 니카락(등록상표)MW-30, 동 MW-22, 동 MW-11, 동 MW-100LM, 동 MS-001, 동 MX-002, 동 MX-730, 동 MX-750, 동 MX-035), 부톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 니카락(등록상표)MX-45, 동 MX-410, 동 MX-302) 등을 들 수 있다.

[0067] 또한, 이러한 아미노기의 수소원자가 메틸올기 또는 알콕시메틸기로 치환된 멜라민 화합물, 요소 화합물, 글리콜우릴 화합물 및 벤조구아나민 화합물을 축합시켜 얻어지는 화합물일 수도 있다. 예를 들어, 미국특허 제 6323310호에 기재되어 있는 멜라민 화합물 및 벤조구아나민 화합물로부터 제조되는 고분자량의 화합물을 들 수 있다. 상기 멜라민 화합물의 시판품으로는, 상품명: 사이멜(등록상표)303(미쯔이사이텍(주)제) 등을 들 수 있으며, 상기 벤조구아나민 화합물의 시판품으로는, 상품명: 사이멜(등록상표)1123(미쯔이사이텍(주)제) 등을 들 수 있다.

[0068] 페노플라스트계 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 2,6-비스(하이드록시메틸)페놀, 2,6-비스(하이드록시메틸)크레졸, 2,6-비스(하이드록시메틸)-4-메톡시페놀, 3,3',5,5'-테트라키스(하이드록시메틸)비페닐-4,4'-디올, 3,3'-메틸렌비스(2-하이드록시-5-메틸벤젠메탄올), 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2-메틸-6-하이드록시메틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[2-메틸-6-하이드록시메틸페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2,6-비스(하이드록시메틸)페놀], 4,4'-메틸렌비스[2,6-비스(하이드록시메틸)페놀], 2,6-비스(메톡시메틸)페놀, 2,6-비스(메톡시메틸)크레졸, 2,6-비스(메톡시메틸)-4-메톡시페놀, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)비페닐-4,4'-디올, 3,3'-메틸렌비스(2-메톡시-5-메틸벤젠메탄올), 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2-메틸-6-메톡시메틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[2-메틸-6-메톡시메틸페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀], 4,4'-메틸렌비스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀] 등을 들 수 있다. 시판품으로도 입수가 가능하며, 그 구체예로는, 26DMPC, 46DMOC, DM-BIPC-F, DM-BIOC-F, TM-BIP-A, BISA-F, BI25X-DF, BI25X-TPA(이상, 아사히유기재공업(주)제) 등을 들 수 있다.

[0069] 나아가, (C1)성분으로는, N-하이드록시메틸아크릴아미드, N-메톡시메틸메타크릴아미드, N-에톡시메틸아크릴아미드, N-부톡시메틸메타크릴아미드 등의 하이드록시메틸기 또는 알콕시메틸기로 치환된 아크릴아미드 화합물 또는 메타크릴아미드 화합물을 사용하여 제조되는 폴리머도 이용할 수 있다.

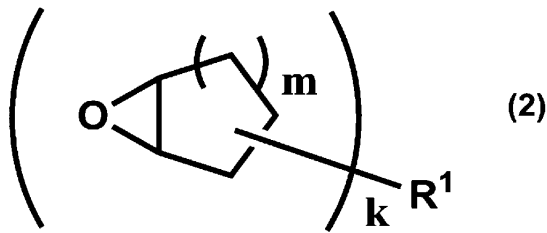
[0070] 이러한 폴리머로는, 예를 들어, 폴리(N-부톡시메틸아크릴아미드), N-부톡시메틸아크릴아미드와 스티렌의 공중합체, N-하이드록시메틸메타크릴아미드와 메틸메타크릴레이트의 공중합체, N-에톡시메틸메타크릴아미드와 벤질메타크릴레이트의 공중합체, 및 N-부톡시메틸아크릴아미드와 벤질메타크릴레이트와 2-하이드록시프로필메타크릴레이트의 공중합체 등을 들 수 있다. 이러한 폴리머의 중량평균분자량은, 1,000 내지 50,000이고, 바람직하게는, 1,500 내지 20,000이고, 보다 바람직하게는 2,000 내지 10,000이다.

[0071] 이들 가교성 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0072] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 가교제로서 (C1)성분을 선택한 경우의 함유량은, (A)성분의 100질량부에 대하여, 바람직하게는 5 내지 50질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 40질량부이다. 5질량부 미만인 경우, 메탈스퍼터 후의 내열성이 저하되거나, 단차평탄화성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 50질량부를 초과하면, 현상시의 밀착성이 저하되거나, 감도가 저하될 가능성이 있다.

[0073] 또한 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (C2)성분으로서, 식(2)로 표시되는 가교성 화합물을 함유할 수 있다.

[0074] [화학식 1]

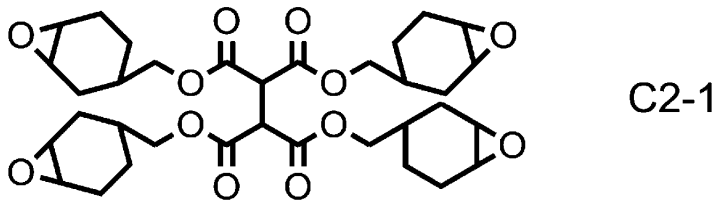


[0075]

[0076] (식 중, k는 2~10의 정수, m은 0~4의 정수를 나타내고, R¹은 k개의 유기기를 나타낸다)

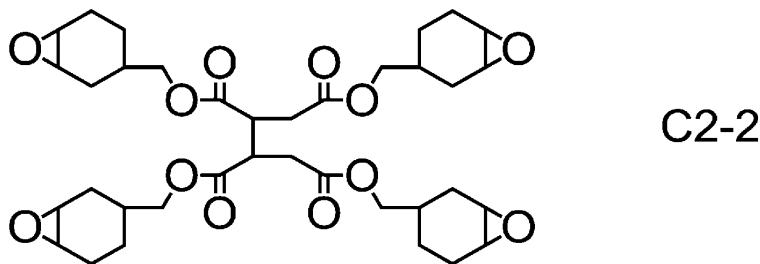
[0077] (C2)성분은, 식(2)로 표시되는 시클로알켄옥사이드 구조를 가지는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, 하기 식 C2-1 및 C2-2나, 이하에 나타내는 시판품 등을 들 수 있다.

[0078] [화학식 2]



[0079]

[0080] [화학식 3]



[0081]

[0082] 시판품으로는, 에폴리드GT-401, 동 GT-403, 동 GT-301, 동 GT-302, 셀록사이드2021, 셀록사이드3000(다이셀화학공업(주)제 상품명), 지환식 에폭시 수지인 테나콜EX-252(나가세켄텍스(주)제 상품명), CY175, CY177, CY179(이상, CIBA-GEIGY A.G.제 상품명), 아랄다이트CY-182, 동 CY-192, 동 CY-184(이상, CIBA-GEIGY A.G.제 상품명), 에피클론200, 동 400(이상, DIC(주)제 상품명), 에피코트871, 동 872(이상, 유화셀에폭시(주)제 상품명), ED-5661, ED-5662(이상, 셀라니스코팅(주)제 상품명) 등을 들 수 있다. 또한, 이들 가교성 화합물은, 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0083] 이들 중, 내열성, 내용제성, 내장시간 소성 내성 등의 내프로세스성, 및 투명성의 관점으로부터 시클로알켄옥사이드 구조를 가지는, 상기 식 C2-1 및 식 C2-2로 표시되는 화합물, 에폴리드GT-401, 동 GT-403, 동 GT-301, 동 GT-302, 셀록사이드2021, 셀록사이드3000이 바람직하다.

[0084] 상기 가교제로서 (C2)성분을 선택한 경우의 함유량은, (A)성분의 100질량부에 대하여 3 내지 50질량부, 바람직하게는 7 내지 40질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 30질량부이다. 가교성 화합물의 함유량이 적은 경우에는, 가교성 화합물에 의해 형성되는 가교의 밀도가 충분하지 않으므로, 패틴 형성 후의 내열성, 내용제성, 장시간의 소성에 대한 내성 등을 향상시키는 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 50질량부를 초과하는 경우에는, 미가교의 가교성 화합물이 존재하여, 패틴 형성 후의 내열성, 내용제성, 장시간의 소성에 대한 내성 등이 저하되고, 또한, 감광성 수지 조성물의 보존안정성이 나빠지는 경우가 있다.

[0085] <(D)용제>

[0086] 본 발명에 이용하는 (D)용제는, (A)성분, (B)성분 및 (C)성분을 용해하고, 또한 필요에 따라 첨가되는 후술하는

(E)성분 내지 (F)성분 등을 용해하는 것이며, 이러한 용해능을 가지는 용제이면, 그 종류 및 구조 등은 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0087] 이러한 (D)용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 2-부탄온, 3-메틸-2-펜탄온, 2-펜탄온, 2-헥탄온, γ -부티로락톤, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 및 N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0088] 이들 용제는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0089] 이들 (D)용제 중, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 2-헥탄온, 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸 등이, 도막성이 양호하고 안전성이 높다는 관점으로부터 바람직하다. 이들 용제는, 일반적으로 포토레지스트재료를 위한 용제로서 이용되고 있다.

[0090] <(E)성분>

[0091] (E)성분은, 계면활성제이다. 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서는, 그 도포성을 향상시킨다는 목적으로, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 추가로 계면활성제를 함유할 수 있다.

[0092] (E)성분의 계면활성제로는, 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다. 이러한 종류의 계면활성제로는, 예를 들어, 스미토모쓰리엠(주)제, DIC(주)제 혹은 AGC세이미케미컬(주)제 등의 시판품을 이용할 수 있다. 이들 시판품은, 용이하게 입수할 수 있으므로, 적합하다. 그 구체적인 예로는, 폴리폭스PF-136A, 151, 156A, 154N, 159, 636, 6320, 656, 6520(Omnova 사제), 메가팍 R30, R08, R40, R41, R43, F251, F477, F552, F553, F554, F555, F556, F557, F558, F559, F560, F561, F562, F563, F565, F567, F570(DIC(주)제), FC4430, FC4432(스미토모쓰리엠(주)제), 아사히가드 AG710, 사프론 S-386, S-611, S-651, (AGC세이미케미컬(주)제), 프터전트FTX-218, DFX-18, 220P, 251, 212M, 215M((주)네오스제) 등의 불소계 계면활성제, BYK-300, 302, 306, 307, 310, 313, 315, 320, 322, 323, 325, 330, 331, 333, 342, 345, 346, 347, 348, 349, 370, 377, 378, 3455(빅케미재팬(주)제), SH3746, SH3749, SH3771, SH8400, SH8410, SH8700, SF8428(도레이·다우코닝·실리콘(주)제), KF-351, KF-352, KF-353, KF-354L, KF-355A, KF-615A, KF-945, KF-618, KF-6011, KF-6015(신에쓰화학공업(주)제) 등의 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.

[0093] (E)성분의 계면활성제는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0094] 계면활성제가 사용되는 경우, 그 함유량은, (A)성분 100질량부에 기초하여 통상 0.01 내지 1.0질량부이고, 바람직하게는 0.02 내지 0.8질량부이다. (E)성분의 계면활성제의 사용량이 1.0질량부를 초과하는 양으로 설정되어도, 상기 도포성의 개량효과는 둔해지고, 경제적이지 못하게 된다. 0.01질량부 이하인 경우, 도포성 개선의 효과가 발현되지 않는 경우가 있다.

[0095] <(F)성분>

[0096] (F)성분은, 밀착촉진제이다. 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 현상 후의 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 밀착촉진제를 첨가할 수도 있다. 이러한 밀착촉진제의 구체예로는, 트리메틸클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸비닐에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리클로로실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, γ -메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -(N-피페리디닐)프로필트리에톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 메르캅토이미다졸, 메르캅토피리미딘 등의 복소환상 화합물이나, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레

아 등의 요소, 또는 티오요소 화합물을 들 수 있다.

- [0097] 상기 밀착촉진제는, 예를 들어, 신에쓰화학공업(주)제, Momentive Performance Materials Worldwide Inc.제나 도레이·다우코닝·실리콘(주)제 등의 시판품의 화합물을 이용할 수 있으며, 이들 시판품은 용이하게 입수 가능하다.
- [0098] (F)성분으로서, 상기 밀착성촉진제 중 1종 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0099] 이들 (F)성분 중, 알콕시실란류(즉, 실란커플링제)가 양호한 밀착성이 얻어지는 점에서 바람직하다.
- [0100] 이들 밀착촉진제의 첨가량은, (A)성분의 100질량부에 대하여, 통상, 0.1 내지 20질량부, 바람직하게는 0.5 내지 10질량부이다. 20질량부 이상 이용하면 감도가 저하되는 경우가 있고, 또한, 0.1질량부 미만이면 밀착촉진제의 충분한 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0101] <기타 첨가제>
- [0102] 추가로, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 필요에 따라, 레올로지조절제, 안료, 염료, 보존안정제, 소포제, 또는 다가페놀, 다가카르본산 등의 용해촉진제 등을 함유할 수 있다.
- [0103] <포지티브형 감광성 수지 조성물>
- [0104] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (A)성분의 (A1)~(A4)를 공중합시켜 얻어지는 공중합체, (B)성분의 1,2-퀴논디아지드 화합물, (C)성분의 가교제가 (D)용제에 용해된 것이며, 또한, 각각 필요에 따라, (E)성분의 계면활성제, (F)성분의 밀착촉진제, 및 기타 첨가제 중 1종 이상을 추가로 함유할 수 있는 조성물이다.
- [0105] 이 중에서도, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바람직한 예는, 이하와 같다.
- [0106] [1]: (A)성분 100질량부에 기초하여, 5 내지 100질량부의 (B)성분, 5 내지 50질량부의 (C)성분을 함유하고, 이들 성분이 (D)용제에 용해된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0107] [2]: 상기 [1]의 조성물에 있어서, 추가로 (E)성분을 (A)성분 100질량부에 기초하여, 0.01 내지 1.0질량부 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0108] [3]: 상기 [1] 또는 [2]의 조성물에 있어서, 추가로 (F)성분을 (A)성분 100질량부에 기초하여 0.1 내지 20질량부 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0109] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 고형분의 비율은, 각 성분이 균일하게 용제에 용해되어 있는 한, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 1 내지 80질량%이고, 또한 예를 들어 5 내지 60질량%이고, 또는 10 내지 50질량%이다. 여기서, 고형분이란, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전체성분으로부터 (D)용제를 제외한 것을 말한다.
- [0110] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 조제방법은, 특별히 한정되지 않으나, 그 조제법으로는, 예를 들어, (A)성분(알칼리가용성 수지)을 (D)용제에 용해하고, 이 용액에 (B)성분의 1,2-퀴논디아지드 화합물, (C)성분의 가교제를 소정의 비율로 혼합하여, 균일한 용액으로 하는 방법, 혹은, 이 조제법의 적당한 단계에 있어서, 필요에 따라 (E)성분(계면활성제), (F)성분(밀착촉진제) 및 기타 첨가제를 추가로 첨가하여 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0111] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 조제시에는, (D)용제 중에 있어서의 중합반응에 의해 얻어지는 공중합체의 용액을 그대로 시용할 수 있고, 이 경우, 이 (A)성분의 용액에 상기와 동일하게 (B)성분, (C)성분 등을 넣어 균일한 용액으로 할 때에, 농도 조절을 목적으로 (D)용제를 더 추가 투입할 수도 있다. 이때, 특정 공중합체의 형성 과정에서 이용되는 (D)용제와, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 조제시에 농도 조절을 위해 이용되는 (D)용제는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [0112] 그리하여, 조제된 포지티브형 감광성 수지 조성물의 용액은, 구멍직경이 0.2 μ m 정도인 필터 등을 이용하여 여과한 후, 사용하는 것이 바람직하다.
- [0113] <도막 및 경화막>
- [0114] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 반도체 기관(예를 들어, 실리콘/이산화실리콘 피복 기관, 실리콘나이트라이드 기관, 금속 예를 들어 알루미늄, 몰리브덴, 크롬 등이 피복된 기관, 유리 기관, 석영 기관, ITO 기

판 등) 상에, 회전 도포, 흘림 도포, 롤 도포, 슬릿 도포, 슬릿에 이은 회전 도포, 잉크젯 도포 등에 의해 도포하고, 그 후, 핫플레이트 또는 오븐 등에서 예비건조함으로써, 도막을 형성할 수 있다. 그 후, 이 도막을 가열 처리함으로써, 포지티브형 감광성 수지막이 형성된다.

- [0115] 이 가열처리의 조건으로는, 예를 들어, 온도 70℃ 내지 160℃, 시간 0.3 내지 60분간의 범위 내로부터 적당히 선택된 가열온도 및 가열시간이 채용된다. 가열온도 및 가열시간은, 바람직하게는 80℃ 내지 140℃, 0.5 내지 10분간이다.
- [0116] 또한, 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 포지티브형 감광성 수지막의 막두께는, 예를 들면 0.1 내지 30 μm 이고, 또 예를 들면 0.2 내지 10 μm 이고, 추가로 예를 들면 0.3 내지 8 μm 이다.
- [0117] 상기에서 얻어진 도막 상에, 소정의 패턴을 가지는 마스크를 장착하여 자외선 등의 광을 조사하고, 알칼리현상액으로 현상함으로써, 노광부가 씻겨져 단면(端面)이 샤프한 릴리프패턴이 얻어진다.
- [0118] 사용될 수 있는 알칼리성 현상액으로는, 예를 들어, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속수산화물의 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화제4급암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민 수용액 등의 알칼리성 수용액을 들 수 있다. 나아가, 이들 현상액에는, 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다.
- [0119] 상기 중, 수산화테트라에틸암모늄 0.1 내지 2.38질량% 수용액은, 포토레지스트의 현상액으로서 일반적으로 사용되고 있으며, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서도, 이 알칼리성 현상액을 이용하여, 팽윤 등의 문제를 일으키는 일 없이 양호하게 현상할 수 있다.
- [0120] 또한, 현상방법으로는, 액성법(液盛り法), 디핑법, 요동침지법 등, 모두 이용할 수 있다. 이때의 현상시간은, 통상, 15 내지 180초간이다.
- [0121] 현상 후, 포지티브형 감광성 수지막에 대하여 유수에 의한 세정을 예를 들어 20 내지 120초간 행하고, 이어서 압축공기 또는 압축질소를 이용하거나 또는 스피닝에 의해 풍건(風乾)함으로써, 기관 상의 수분이 제거되고, 그리고 패턴 형성된 막이 얻어진다.
- [0122] 이어서, 이러한 패턴 형성막에 대하여, 열경화를 위해 포스트베이킹을 행함으로써, 구체적으로는 핫플레이트, 오븐 등을 이용하여 가열함으로써, 내열성, 투명성, 평탄화성, 저흡수성, 내약품성 등이 우수하고, 양호한 릴리프패턴을 가지는 막이 얻어진다.
- [0123] 포스트베이킹으로는, 일반적으로, 온도 140℃ 내지 270℃의 범위 내로부터 선택된 가열온도에서, 핫플레이트 상인 경우에는 5 내지 30분간, 오븐 내인 경우에는 30 내지 90분간 처리한다는 방법이 채용된다.
- [0124] 그리하여, 이러한 포스트베이킹에 의해, 목적으로 하는, 양호한 패턴형상을 가지는 경화막을 얻을 수 있다.
- [0125] 이상과 같이, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 의해, 보존안정성이 높고, 충분히 고감도이면서 현상시에 미노광부의 막감소가 매우 적으며, 미세한 패턴을 가지는 도막을 형성할 수 있다.
- [0126] 또한, 이 도막으로부터 얻어지는 경화막은 패턴 잔사가 적다는 특징을 갖는다. 그러므로, 액정디스플레이나 유기EL디스플레이에 있어서의 각종 막, 예를 들어 층간절연막, 보호막, 절연막 등과 함께, TFT형 액정소자의 어레이평탄화막 등의 용도에서 호적하게 이용할 수 있다.
- [0127] **실시예**
- [0128] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명은, 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0129] [실시예에서 사용하는 약기호]
- [0130] 이하의 실시예에서 사용하는 약기호의 의미는, 다음과 같다.
- [0131] MAA: 메타크릴산
- [0132] MMA: 메틸메타크릴레이트
- [0133] HEMA: 2-하이드록시에틸메타크릴레이트
- [0134] PQMA: 4-하이드록시페닐메타크릴레이트
- [0135] CHMI: N-시클로헥실말레이미드

- [0136] AIBN: 아조비스이소부티로니트릴
- [0137] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0138] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0139] QD: α , α , α' -트리스(4-하이드록시페닐)-1-에틸-4-이소프로필벤젠 1mol과 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-설폰닐 클로라이드 1.5mol의 축합반응에 의해 합성되는 화합물
- [0140] CEL-2021P: 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트
- [0141] GT-401: 부탄테트라카르본산 테트라(3,4-에폭시시클로헥실메틸) 수식 ϵ -카프로락톤
- [0142] MPTS: γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란
- [0143] R30: DIC(주)제 메가팩 R-30(상품명)
- [0144] [수평균분자량 및 중량평균분자량의 측정]
- [0145] 이하의 합성예에 따라 얻어진 특정 공중합체 및 특정 가교체의 수평균분자량 및 중량평균분자량을, 일본분광(주)제 GPC장치(Shodex(등록상표)컬럼KF803L 및 KF804L)를 이용하고, 용출용매테트라하이드로푸란을 유량 1ml/분으로 컬럼 중에 (컬럼온도 40℃) 흘려 용리시킨다는 조건으로 측정하였다. 한편, 하기의 수평균분자량(이하, Mn이라 칭함.) 및 중량평균분자량(이하, Mw라 칭함.)은, 폴리스티렌 환산값으로 표시된다.
- [0146] <합성예 1>
- [0147] 특정 공중합체를 구성하는 모노머성분으로서, MAA 12.0g, CHMI 21.0g, MMA 27.0g을 사용하고, 라디칼중합개시제로서 AIBN 3.8g을 사용하고, 이것들을 용제 PGMEA 95.8g 중에 있어서 온도 60℃ 내지 100℃에서 중합반응시킴으로써, Mn 4,500, Mw 7,800인 알칼리가용성 아크릴 중합체성분(특정 공중합체)의 용액(특정 공중합체농도: 40.0질량%)을 얻었다.(P1)
- [0148] <합성예 2>
- [0149] 특정 공중합체를 구성하는 모노머성분으로서, MAA 4.2g, CHMI 21.0g, HEMA 27.6g, MMA 7.2g을 사용하고, 라디칼중합개시제로서 AIBN 3.8g을 사용하고, 이것들을 용제 PGME 95.8g 중에 있어서 온도 60℃ 내지 100℃에서 중합반응시킴으로써, Mn 4,200, Mw 7,500인 알칼리가용성 아크릴 중합체성분(특정 공중합체)의 용액(특정 공중합체농도: 40.0질량%)을 얻었다.(P2)
- [0150] <합성예 3>
- [0151] 특정 공중합체를 구성하는 모노머성분으로서, MAA 11.0g, CHMI 20.9g, PQMA 15.0 g, MMA 12.9g을 사용하고, 라디칼중합개시제로서 AIBN 2.9g을 사용하고, 이것들을 용제 PGMEA 95.4g 중에 있어서 온도 60℃ 내지 100℃에서 중합반응시킴으로써, Mn 5,400, Mw 10,000인 알칼리가용성 아크릴 중합체성분(특정 공중합체)의 용액(특정 공중합체농도: 40.0질량%)을 얻었다.(P3)
- [0152] <합성예 4>
- [0153] 특정 공중합체를 구성하는 모노머성분으로서, MAA 7.8g, CHMI 21.0g, HEMA 15.0g, PQMA 1.2 g, MMA 15.0g을 사용하고, 라디칼중합개시제로서 AIBN 3.8g을 사용하고, 이것들을 용제 PGMEA 95.8g 중에 있어서 온도 60℃ 내지 100℃에서 중합반응시킴으로써, Mn 4,100, Mw 7,600인 알칼리가용성 아크릴 중합체성분(특정 공중합체)의 용액(특정 공중합체농도: 40.0질량%)을 얻었다.(P4)
- [0154] <실시에 1>
- [0155] 알칼리가용성 수지용액으로서, 상기 합성예 4로부터 얻어진 특정 공중합체용액(P4)에, QD(이하, 감광제라 칭함.), 가교성 화합물, 계면활성제, 밀착조제, 용제를 첨가한 후, 실온에서 8시간 교반하여 표 1에 나타내는 조성의 포지티브형 감광성 조성물을 조제하였다.
- [0156] <비교예 1 내지 비교예 3>
- [0157] 알칼리가용성 수지용액으로서, 상기 합성예 1~3에서 얻어진 특정 공중합체용액(P1~P3)에, 감광제, 가교성 화합물, 계면활성제, 밀착조제, 용제를 첨가한 후, 실온에서 8시간 교반하여 표 1에 나타내는 조성의 포지티브형 감광성 조성물을 조제하였다.

[표 1]

		실시에 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
(A) 특정 공중합체 용액	P1 (g)		43.9		
	P2 (g)			49.1	
	P3 (g)				42.5
	P4 (g)	46.5			
(B) 감광제	QD (g)	5.6	5.3	5.9	5.1
(C) 가교성 화합물	GT-401 (g)	1.5	1.4	1.6	1.4
	CEL2021P (g)	1.5	1.4	1.6	1.4
(E) 계면활성제	R-30 (g)	0.01	0.01	0.01	0.01
(F) 밀착조제	MPTS (g)	0.8	0.8	0.9	0.8
(D) 용제	PGMEA (g)	24.1	25.9	20.9	28.9

[0158]

[0159]

얻어진 실시예 1 그리고 비교예 1 내지 비교예 3의 각 포지티브형 감광성 수지 조성물에 대하여, 각각, 감도, 현상시의 밀착성, 열경화시의 패턴 내 잔사의 평가를 하기에 나타내는 방법으로 행하였다.

[0160]

[감도의 평가]

[0161]

포지티브형 감광성 수지 조성물을 실리콘웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포한 후, 온도 110℃에서 120초간 핫플레이트 상에 있어서 프리베이크를 행하여 막두께 4.0 μm의 도막을 형성하였다. 막두께는 FILMETRICS제 F20을 이용하여 측정하였다. 이 도막에 캐논(주)제 자외선 조사장치 PLA-600FA에 의해 365nm에 있어서의 광강도가 5.5mW/cm²인 자외선을 일정시간 조사하였다. 그 후 0.4질량%의 수산화테트라메틸암모늄(이하, TMAH라 칭함)수용액에 90초간 침지함으로써 현상을 행한 후, 초순수로 20초간 유수세정을 행하였다. 노광부에 있어서 용해잔사가 없어지는 최저의 노광량(mJ/cm²)을 감도로 하였다.

[0162]

[밀착성의 평가]

[0163]

포지티브형 감광성 수지 조성물을 실리콘웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포한 후, 온도 110℃에서 120초간 핫플레이트 상에 있어서 프리베이크를 행하여 도막을 형성하였다. 이 도막에 365nm에 있어서의 광강도가 5.5mW/cm²인 자외선을 마스크를 통해 일정시간 조사하고, 10 μm×10 μm의 콘택트홀을 130 μm 간격으로 배치한 패턴을 제작하였다. 그 후 0.4질량%의 수산화테트라메틸암모늄(이하, TMAH라 칭함)수용액에 90초간 침지함으로써 현상을 행한 후, 초순수로 90초간 유수세정을 행하였다. 그 후, 에스팩(주)제 CLEANOVENPVHC-210을 이용하여 230℃에서 30분간 포스트베이크를 행하고, 막두께 약 4.0 μm의 경화막을 형성하였다. 그 후, 제작한 10 μm×10 μm의 보이드(抜き)패턴의 밀착성을, 히타치 전계방출형 주사전자현미경 S-4100을 이용하여 평가하였다. 보이드패턴의 끝이 뜨지 않고 밀착되어 있는 것을 양호(○), 끝이 떠 있는 것을 불량(×)이라 판단하였다.

[0164]

[패턴 내 잔사의 평가]

[0165]

상기, 밀착성의 평가에서 제작한 10 μm×10 μm의 보이드패턴 내의 잔사를 히타치 전계방출형 주사전자현미경 S-4100에 의해 확인하였다. 이때, 보이드패턴 내에 잔사가 남아있지 않은 것을 양호(○), 남아 있는 것을 불량(×)이라 판단하였다.

[0166]

[평가의 결과]

[0167]

이상의 평가를 행한 결과를, 다음의 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	감도 (mJ/cm ²)	밀착성	잔사
실시에 1	51.8	○	○
비교예 1	47.5	×	○
비교예 2	44.1	○	×
비교예 3	56	×	○

[0168]

[0169]

표 2에 나타내는 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 모두 고감도였으며, 현상시의 밀착성도 충분하였다. 나아가 패턴 형성 후의 패턴 내의 잔사가 전혀 없다는 우수한 특성을 나타내었다.

산업상 이용가능성

[0170] 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 박막 트랜지스터(TFT)형 액정표시소자, 유기EL소자 등의 각종 디스플레이에 있어서의 보호막, 평탄화막, 절연막 등의 경화막을 형성하는 재료로서 호적하고, 특히, TFT형 액정소자의 층간절연막, 컬러필터의 보호막, 어레이평탄화막, 반사형 디스플레이의 반사막 하층의 요철막, 유기EL소자의 절연막 등을 형성하는 재료로서도 호적할 뿐 아니라, 마이크로렌즈재료 등의 각종 전자재료로서도 호적하다.