



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093557
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/0757 (2013.01)
G03F 7/0007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7015573
(22) 출원일자(국제) 2022년08월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/039032
(87) 국제공개번호 WO 2023/064023
국제공개일자 2023년04월20일

(30) 우선권주장
63/255,974 2021년10월15일 미국(US)

(71) 출원인
다우 실리콘즈 코포레이션
미국 미시간 미들랜드 웨스트 잘츠부르크 로드
2200 (우:48686)

(72) 발명자
푸, 평-페이
미국 48686-0994 미시간, 미들랜드 웨스트 잘츠부르크 로드 2200
장, 원범
충청북도 진천군 광혜원면 광혜원산단길 24
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **고굴절률 포토레지스트 조성물**

(57) 요약

3000 내지 50,000 달톤 범위의 중량 평균 분자량, 적어도 섭씨 100도의 유리 전이 온도를 갖고, 하기 실록산 단위: 50 내지 80 몰 퍼센트의 (HSiO₃/2), 10 내지 30 몰 퍼센트의 (R*SiO₃/2), 10 내지 40 몰 퍼센트의 (Ar*SiO₃/2), 및 20.0 몰 퍼센트 이하의 Si-OZ 함량을 함유하는 광경화성 수지를 함유하는 조성물로서, 여기서 몰 퍼센트 값은 광경화성 수지 내의 규소 원자의 몰수에 대한 값이고, R*은 광경화성 기이고, Ar*은 각각의 경우에 할로젠 치환된 아릴기 및 폴리아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; Z는 각각의 경우에 수소 및 알킬기로 부터 선택되며, 아래첨자 x 및 y는 독립적으로 각각의 경우에 1 또는 2인, 광경화성 수지를 포함하는 조성물.

(52) CPC특허분류

G03F 7/038 (2013.01)

G03F 7/162 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/322 (2013.01)

(72) 발명자

엘, 존

미국 48686-0994 미시간, 미들랜드 웨스트 잘즈부
르크 로드 2200

정, 면화

충청북도 진천군 광혜원면 광혜원산단길 24

명세서

청구범위

청구항 1

광경화성 수지를 포함하는 조성물로서, 상기 광경화성 수지는 3,000 내지 50,000 달톤 범위의 중량 평균 분자량, 적어도 섭씨 100도의 유리 전이 온도를 갖고, 하기 실록산 단위: 50 내지 80 몰 퍼센트의 (HSiO_{3/2}), 10 내지 30 몰 퍼센트의 (R*SiO_{3/2}), 10 내지 40 몰 퍼센트의 (Ar*SiO_{3/2}), 및 20.0 몰 퍼센트 이하의 Si-OZ 함량을 포함하며, 여기서 몰 퍼센트 값은 광경화성 수지 내의 규소 원자의 몰수에 대한 값이고, R*은 광경화성 기이고, Ar*은 각각의 경우에 할로젠 치환된 아릴기 및 폴리아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; Z는 각각의 경우에 수소 및 알킬기로부터 선택되며, 아래첨자 x 및 y는 독립적으로 각각의 경우에 1 또는 2인, 조성물.

청구항 2

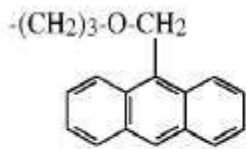
제1항에 있어서, 상기 수지는, 각각의 경우에 상기 광경화성 기가 에폭시-함유 기, 아크릴레이트-함유 기, 아크릴옥시기, 비닐에테르기, 및 비닐기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것을 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 3

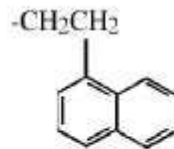
제2항에 있어서, 상기 광경화성 기는 독립적으로 각각의 경우에 에폭시사이클로헥실에틸기, 글리시독시프로필기 및 메타크릴옥소프로필기로부터 선택되는, 조성물.

청구항 4

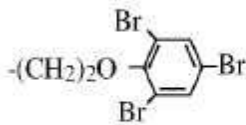
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 -Ar* 기는 각각의 경우에 하기 화학 구조 (i) 내지 (iv)를 갖는 것들로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는, 조성물:



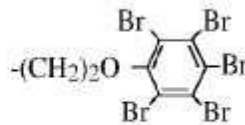
(i)



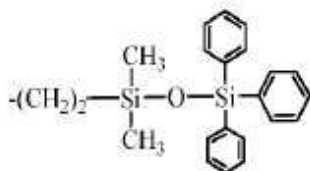
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 10 내지 50 중량 퍼센트의 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 포토

레지스트 수지, 특정 농도의 1 내지 3 중량 퍼센트의 광개시제, 및 49 내지 89 중량 퍼센트의 용매를 포함하는 네거티브 포토레지스트 조성물(negative photoresist composition)이고, 여기서 상기 중량 백분율은 상기 포토레지스트 조성물 중량에 대한 것인, 조성물.

청구항 6

제5항의 네거티브 포토레지스트 조성물을 사용하여 광학 발광 다이오드 디스플레이를 제조하는 방법으로서:

- (a) 다수의 다이오드를 포함하는 기관을 제공하는 단계;
- (b) 제5항의 네거티브 포토레지스트 조성물을 다수의 다이오드 픽셀을 포함하는 기관 상에 코팅하는 단계;
- (c) 상기 다이오드 픽셀 위에 존재하는 상기 네거티브 포토레지스트 조성물을 광에 노출시켜 상기 네거티브 포토레지스트 조성물 내의 포토레지스트 레지스트 수지를 경화시켜 상기 다이오드 픽셀 위에 렌즈 패치(lens patch)를 형성하는 단계;
- (d) 노출되지 않은/경화되지 않은 네거티브 포토레지스트 조성물을 알칼리 수용액으로 행구는 단계;
- (e) 상기 기관 및 렌즈 패치 상에 평탄화 중합체를 적용하는 단계; 및
- (f) 상기 평탄화 중합체를 경화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단계 (b)는 상기 기관 상에 제5항의 네거티브 포토레지스트 조성물을 스핀 코팅하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 단계 (c)는 상기 네거티브 포토레지스트 조성물을 마스크를 통해 광에 노출시켜 상기 네거티브 포토레지스트 조성물의 특정 부분을 광에 선택적으로 노출시켜 광에 노출된 네거티브 포토레지스트 조성물 내의 포토레지스트를 경화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리 수용액은 테트라메틸암모늄 하이드록사이드를 포함하는, 방법.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 평탄화 중합체는 상기 경화된 포토레지스트 수지보다 적어도 0.1 이상 더 낮은 굴절률을 갖는 경화성 중합체인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포토레지스트 수지, 포토레지스트 수지를 포함하는 네거티브 포토레지스트 조성물(negative photoresist composition) 및 네거티브 포토레지스트 조성물을 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광 발광 다이오드(OLED: optical light emitting diode) 디스플레이를 생성하는 방법으로 두 가지 접근 방법이 있다. 첫 번째 접근 방법은 상대적으로 낮은 굴절률(RI: refractive index) 네거티브 포토레지스트 조성물을 패터닝하여 다이오드 픽셀 상에 렌즈 패치(lens patch)를 생성한 다음, 상대적으로 높은 RI 평탄화 중합체(planarization polymer)로 렌즈 패치 주위를 충전하는 것이다. 두 번째로 가능한 접근 방법은 상대적으로 높은 RI 포토레지스트 조성물을 패터닝하여 RGB 다이오드 픽셀 상에 렌즈 패치를 생성한 다음, 더 낮은 RI 평탄화 중합체로 렌즈 패치 주위를 충전하는 것이다. 기업들은 이러한 두 번째 접근 방법을 사용하여 OLED 디스플레이를 제조하기 위한 포토레지스트 조성물을 요구하고 있지만, 이러한 두 번째 접근 방법에는 해결해야 할 과제가 있다.

[0003] 두 번째 접근 방법과 관련한 과제는 렌즈 패치를 생성하기에 적합할 정도로 충분히 높은 RI를 갖는 네거티브 포토레지스트 조성물을 형성하기에 충분히 높은 RI를 갖는 포토레지스트 수지를 찾는 것이다. 렌즈 물질에 대한 상대적으로 높은 RI 네거티브 포토레지스트 조성물과 상대적으로 낮은 평탄화 중합체 사이의 RI 차이는 적어도 0.10 이상이어야 한다. 전형적인 평탄화 중합체는 1.45의 RI(본원에서 RI 값은 632 nm 및 섭씨 21도 내지 23도에서 측정됨)를 가지며, 따라서 네거티브 포토레지스트 조성물은 적어도 1.55 이상의 RI를 가져야만 한다. 허용 가능한 네거티브 포토레지스트 조성물로 제형화될 수 있는 적합한 포토레지스트 수지는 기판 위에 스핀 코팅될 수 있으며, 따라서 이러한 포토레지스트 수지는 균일한 코팅을 형성할 수 있도록 3,000 달톤 이상 내지 100,000 달톤 이하, 바람직하게는 5,000 내지 20,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가져야 한다. 또한, 포토레지스트 수지는 포토레지스트에 대한 베이킹 온도(baking temperature)보다 적어도 섭씨 10도(°C) 이상 높은 유리전이 온도(Tg)를 가져야만 포토레지스트 수지가 끈적거리지 않고 원하는 기계적 특성이 부족해지지 않을 것이며, 이는 포토레지스트 수지의 유리 전이 온도는 100°C 이상이 되어야 한다는 것을 의미한다. 포토레지스트 수지는 광경화성, 특히 포토마스크를 통해 패턴으로 광경화 가능해야 하며, 또한 미경화 물질을 제거되어 패턴 경화된 물질이 남을 수 있도록 테트라메틸암모늄 수산화물(TMAH: tetramethylammonium hydroxide) 용액과 같은 현상액 물질에 가용화되어야 한다.

[0004] 두 번째 접근 방법에 따라 OLED 디스플레이를 제조할 때 포토레지스트로서 사용하기 위한 요건을 충족하는 포토레지스트 수지를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 일차적으로 네거티브 포토레지스트 조성물(negative photoresist composition)을 RGB 다이오드 픽셀 상에 렌즈 패치(lens patch)로서 패턴화한 다음 더 낮은 RI 평탄화 중합체로 평탄화함으로써 OLED 디스플레이를 제조할 때 포토레지스트로서 사용하기 위한 요건을 충족하는 네거티브 포토레지스트 조성물을 제조하는데 적합한 포토레지스트 수지, 및 이러한 OLED 디스플레이를 제조하는 방법을 제공한다.

[0006] 본 발명은 1.55 이상의 RI를 갖는 네거티브 포토레지스트 조성물에서 포토레지스트 수지로서 적합할 만큼 충분히 높은 RI를 갖는 포토레지스트 수지를 제조하는 방법을 발견한 결과이며, 여기서 포토레지스트 수지는 3,000 내지 50,000 달톤 범위의 중량 평균 분자량 및 적어도 100°C의 Tg를 가지며 TMAH 용액에서 용해도를 나타낸다. 더욱이, 포토레지스트 수지(및 네거티브 포토레지스트 조성물)는 규소 원자 함량에 대해 20.0 몰 퍼센트(mol%) 미만의 Si-OZ 함량을 함유하면서 이러한 특성을 달성하며, 심지어 1.0 mol% 이하의 Si-OZ 함량을 갖는 경우에도 이러한 특성을 달성할 수 있으며, 여기서 "Si-OZ"는 규소 원자에 결합된 하이드록실기 및 알콕실기를 지칭한다. 다른 포토레지스트 수지는 기본 현상제 용액에서의 용해도를 달성하기 위해 더 많은 양의 Si-OH를 함유한다. 본 발명은 이러한 포토레지스트 수지를 제조하기 위해 어떤 작용기의 조합이 필요한지, 특히, 이러한 특성을 달성하기 위해서는 각각의 작용기의 농도 범위가 얼마가 필요한지를 찾아낸 결과이다. 특히, 기본 현상제 용액 용해도를 달성하기 위해서는 SiH 함량이 필요한 것으로 밝혀졌다.

[0007] 또한, 작은 실란 분자(500 달톤 미만의 중량 평균 분자량) 및/또는 유기 중합체 골격 상에 펜던트 실릴기를 갖는 유기 수지를 조성물에서 사용하지 않아 이러한 분자와 관련된 잠재적인 가스 방출 문제로 인하여 광학 렌즈가 오염되는 것을 방지할 수 있다. 작은 실란 분자는 경화 도중 베이킹하는 동안 또는 광에 노출되는 동안 가스를 배출할 수 있다. 마찬가지로, 펜던트 실릴기를 갖는 유기 수지는 경화 도중 베이킹하는 동안 또는 광에 노출되는 동안 실릴기가 절단될 수 있으며, 절단된 기는 가스를 방출할 수 있다. 가스 방출 분자는 그들이 공정에서 다른 구성요소를 오염시킬 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 다행스럽게도, 본 발명의 수지 및 조성물은 작은 실란 분자 및/또는 펜던트 실릴기를 갖는 유기 수지로 이루어질 수 있다.

[0008] 제1 양태에서, 본 발명은 광경화성 수지를 포함하는 조성물로서, 상기 광경화성 수지는 3,000 내지 50,000 달톤 범위의 중량 평균 분자량, 적어도 섭씨 100도의 유리 전이 온도를 갖고, 하기 실록산 단위: 50 내지 80 몰 퍼센트의 (HSiO_{3/2}), 10 내지 30 몰 퍼센트의 (R*SiO_{3/2}), 10 내지 40 몰 퍼센트의 (Ar*SiO_{3/2}), 및 20.0 몰 퍼센트 미만의 Si-OZ 함량을 포함하며, 여기서 몰 퍼센트 값은 광경화성 수지 내의 규소 원자의 몰수에 대한 값이고, R*은 광경화성 기이고, Ar*은 각각의 경우에 할로젠 치환된 아릴기 및 폴리아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; Z는 각각의 경우에 수소 및 알킬기로부터 선택되며, 아래첨자 x 및 y는 독립적으로 각각의 경우에 1 또는 2이다. 조성물은 10 내지 50 중량 퍼센트의 전술한 청구항 중 어느 한 항의 포토레지스트 수지, 특정 농도의 1 내지 3 중량 퍼센트의 광개시제, 및 49 내지 89 중량 퍼센트의 용매를 포함하는 네거티브 포토레지스트 조성물일 수 있으며, 여기서 중량 백분율은 포토레지스트 조성물 중량에 대한 것이다. 광경화성 수지는 1.0 몰 퍼센트

트 이하의 Si-OZ 함량을 가질 수 있다.

[0009] 제2 양태에서, 본 발명은 제1 양태의 네거티브 포토레지스트 조성물 버전을 사용하여 광학 발광 다이오드 디스플레이를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다: (a) 다수의 다이오드를 포함하는 기판을 제공하는 단계; (b) 네거티브 포토레지스트 조성물을 다수의 다이오드 픽셀을 포함하는 기판 상에 코팅하는 단계; (c) 다이오드 픽셀 위에 존재하는 네거티브 포토레지스트 조성물을 광에 노출시켜 네거티브 포토레지스트 조성물 내의 포토레지스트 레지스트 수지를 경화시켜 다이오드 픽셀 위에 렌즈 패치를 형성하는 단계; (d) 노출되지 않은/경화되지 않은 네거티브 포토레지스트 조성물을 알칼리 수용액으로 행구는 단계; (e) 기판 및 렌즈 패치 상에 평탄화 중합체를 적용하는 단계; 및 (f) 평탄화 중합체를 경화시키는 단계.

[0010] 본 발명의 포토레지스트 수지 및 네거티브 포토레지스트 조성물은 본 발명의 방법에 따라 OLED 물품을 제조하는데 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 테스트 방법은, 날짜가 테스트 방법 번호와 함께 명시되지 않은 경우, 본 문서의 우선일 현재 가장 최근의 테스트 방법을 지칭한다. 테스트 방법에 대한 참조에는, 테스트 협회에 대한 참조 및 테스트 방법 번호 둘 모두가 포함된다. 하기의 테스트 방법 약어 및 식별자가 본원에 적용된다: ASTM은 ASTM 국제 방법을 지칭하고; EN은 유럽 표준을 지칭하고; DIN은 독일 표준화 협회를 지칭하고; ISO는 국제 표준화 기구를 지칭하고; UL은 미국 보험협회 안전시험소(Underwriters Laboratory)를 지칭한다.

[0012] 상표명에 의해 식별되는 제품은 본 문서의 우선일에 이들 상표명으로 입수 가능한 조성물을 지칭한다.

[0013] "다수의"는 둘 이상을 의미한다. "및/또는"은 "그리고, 또는 대안으로서"를 의미한다. 모든 범위는 달리 제시되지 않는 한 말단점을 포함한다. 달리 명시되지 않는 한, 모든 중량 퍼센트(중량%) 값은 조성물 중량에 대한 상대적인 값이며, 모든 부피 퍼센트(부피%) 값은 조성물 부피에 대한 상대적인 값이다.

[0014] 실록산 단위는 본 출원에서 하기 용어를 사용하며, 여기서 각각의 $O_{1/2}$ 은 다른 실록산 단위와 공유되고 다른 실록산 단위에서도 또한 $O_{1/2}$ 로 식별되는 산소에 해당한다. 예를 들어, 화학 구조 $(R_3SiO_{1/2})_2$ 를 갖는 분자는 $R_3SiOSiR_3$ 에 해당하며, 여기서 각각의 실록산 단위의 $O_{1/2}$ 은 단일 산소 원자에 해당한다. "Q" 유형 실록산 단위는 화학 구조 $(SiO_{4/4})$ 를 가지며, 이는 산소를 통해 4개의 다른 실록산 단위에 부착된 규소 원자임을 의미한다. "T" 유형 실록산 단위는 화학 구조 $(RSiO_{3/4})$ 를 가지며, 여기서 R은 수소, 하이드로카빌, 또는 산소 원자를 통해 3개의 다른 실록산 단위에 부착된 규소 원자에 부착된 다른 기이다. "D" 유형 실록산 단위는 화학 구조 $(RR'SiO_{3/4})$ 를 가지며, 여기서 R 및 R'은 각각 수소, 하이드로카빌, 또는 산소 원자를 통해 2개의 다른 실록산 단위에 부착된 규소 원자에 부착된 다른 기이다. "M" 유형 실록산 단위는 화학 구조 $(RR'R''SiO_{1/2})$ 를 가지며, 여기서 R, R' 및 R''은 각각 수소, 하이드로카빌, 또는 산소 원자를 통해 또 다른 실록산 단위에 부착된 규소 원자에 부착된 다른 기이다.

[0015] 수지 구조는 핵자기공명(NMR) 스펙트럼 분석을 사용하여 결정한다. NMR 스펙트럼은 Varian XL-400 분광계를 사용하여 기록한다. 1H , ^{13}C 및 ^{29}Si 스펙트럼에 대한 화학적 이동은 내부 용매 공명을 기준으로 하고, 테트라메틸실란에 대해 기록한다.

[0016] "분자량"은 본원에서 달리 명시되지 않는 한 중량 평균 분자량을 지칭한다. 중량 평균 분자량 및 다분산도(PDI: polydispersity)는 Waters 600 펌프, Waters 717 오토샘플러 및 Waters 410 시차 굴절계를 사용하여 겔 투과 크로마토그래프(GPC)에 의해 측정한다.

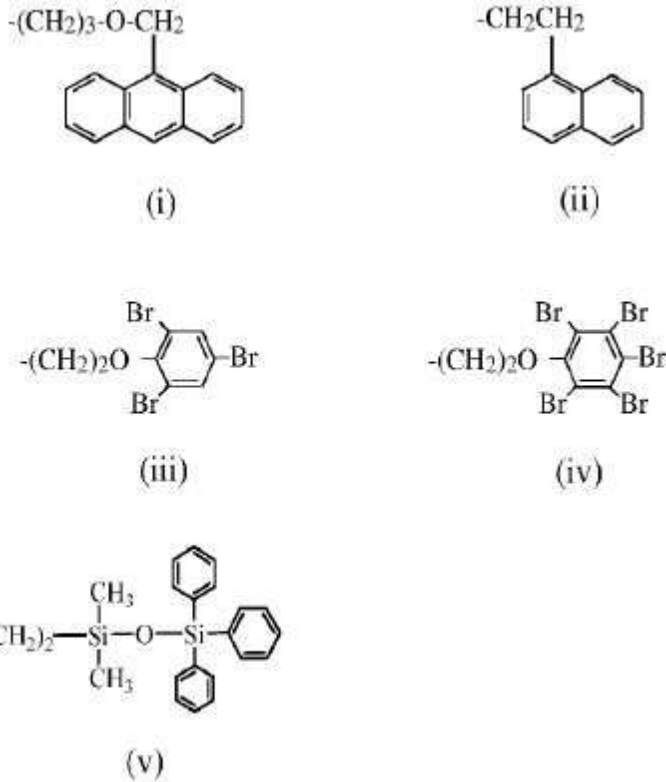
[0017] 수지에 대한 유리 전이 온도(Tg)는 DSC-Q2000 기기를 사용하여 6 내지 10 밀리그램의 건조 수지(80°C 및 133 파스칼(1 밀리미터 수은)의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조시킨 수지)를 샘플 접시에 로딩한 다음 23°C에서 200°C까지 분당 10°C의 속도로 온도를 램핑함으로써 측정한다.

[0018] 본 발명의 조성물은 광경화성 수지를 포함하고 이로 이루어질 수 있다. 광경화성 수지는 하기 실록산 단위: $(HSiO_{3/2})$, $(R'SiO_{3/2})$, $(Ar'SiO_{3/2})$ 및 선택적으로 $(ZO)_x(R'')SiO_{(3-x)/2}$ 및/또는 $(ZO)_y(Ar'')SiO_{(3-y)/2}$ 단위를 포함하고 이로 이루어질 수 있으며, 여기서:

[0019] R*은 광경화성 기이며, 바람직하게는 각각의 경우에 에폭시-함유 기, 아크릴레이트-함유 기, 아크릴옥시기, 비

닐에테르기, 및 비닐기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 각각의 R* 기는 독립적으로 각각의 경우에 에폭시사이클로헥실에틸기("CHEp" 기), 글리시독시프로필기("Ep" 기), 및 메타크릴옥시프로필기("MA" 기)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 동일한 분자 내에서, 각각의 R* 기는 동일할 수 있거나 또는 상이할 수 있다.

[0020] Ar*은 할로젠-치환된 아릴기 및 폴리아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 각각의 Ar* 기는 독립적으로 각각의 경우에 하기 화학 구조 (i) 내지 (v)를 갖는 것들로 이루어진 군으로부터 선택된다:

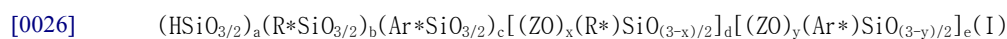


[0021] 본원에서의 편의를 위해, 화학 구조는 상기 Ar* 기에 대해 하기 약어를 사용한다: (i)은 "An"이고, (ii)는 "Naph"이고, (iii)은 "TBP"이고, (iv)는 "PBP"이며; (v)는 "TPS"이다.

[0023] Z는 독립적으로 각각의 경우에 수소 및 알킬기로부터 선택된다. 바람직하게는, 알킬기는 하나 이상의 탄소 원자를 가지며, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상, 심지어 6개 이상의 탄소 원자를 갖는 동시에, 전형적으로는 8개 이하, 7개 이하, 6개 이하, 5개 이하, 4개 이하, 3개 이하, 심지어 2개 이하의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 바람직하게는, Z는 독립적으로 각각의 경우에 수소, 메틸기, 및 에틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0024] 아래첨자 x 및 y는 독립적으로 각각의 경우에 1 또는 2이다.

[0025] 본 발명의 포토레지스트 수지는 바람직하게는 하기 평균 화학 구조 (I)를 갖는다:



[0027] 상기 식에서,

[0028] R*, Ar*, Z 및 아래첨자 x 및 y는 상기에서 정의된 바와 같다.

[0029] 아래첨자 a는 수지 내의 (HSiO_{3/2}) 실록산 단위의 평균 몰비이며, 수지 내의 실록산 단위의 총 몰수에 대해 0.50 이상의 값을 갖고 0.60 이상, 심지어 0.70 이상일 수 있지만, 동시에 전형적으로는 0.80 이하이며, 0.70 이하, 또는 심지어 0.60 이하일 수 있다.

[0030] 아래첨자 b는 수지 내의 (R*SiO_{3/2}) 실록산 단위의 평균 몰비이며, 수지 내의 실록산 단위의 총 몰수에 대해 0.10 이상의 값을 갖고 0.15 이상, 0.20 이상, 심지어 0.25 이상일 수 있지만, 동시에 전형적으로는 0.30 이하, 0.25 이하, 0.20 이하, 또는 심지어 0.15 이하이다.

- [0031] 아래첨자 c는 수지 내의 (Ar*SiO_{3/2}) 실록산 단위의 평균 몰비이며, 수지 내의 실록산 단위의 총 몰수에 대해 0.10 이상의 값을 갖고 0.20 이상, 심지어 0.30 이상의 값을 가질 수 있지만, 동시에 전형적으로는 0.40 이하, 0.30 이하, 또는 심지어 0.20 이하의 값을 갖는다.
- [0032] 아래첨자 d는 수지 내의 (ZO)_x(R*)SiO_(3-x/2) 실록산 단위의 평균 몰비이고, 아래첨자 e는 수지 내의 (ZO)_y(Ar*)SiO_(3-y/2) 실록산 단위의 평균 몰비이며, 여기서 아래첨자 d 및 e의 합은 0 이상의 값을 갖고 0 초과, 0.001 이상, 심지어 0.005 이상일 수 있으며, 동시에 전형적으로는 총 Si-OZ 함량이 수지 내의 Si 원자의 몰수를 기준으로 20 몰% 이하, 18 몰% 이하, 16 몰% 이하, 14 몰% 이하, 12 몰% 이하, 10 몰% 이하, 8 몰% 이하, 6 몰% 이하, 4 몰% 이하, 2.0 몰% 이하, 바람직하게는 1.0 몰% 이하, 심지어 0.5 몰% 이하 또는 심지어 0.1 몰% 이하가 되도록 충분히 낮다. 일반적으로, 아래첨자 d 및 e의 합은 수지 내의 실록산 단위의 총 몰수에 대해 0.20 이하, 0.18 이하, 0.16 이하, 0.15 이하, 0.12 이하, 0.10 이하, 0.08 이하, 0.06 이하, 0.04 이하, 0.03 이하, 0.02 이하, 바람직하게는 0.01 이하이며, 0.005 이하, 심지어 0.001 이하일 수 있다. 아래첨자 x 및 y는 독립적으로 각각의 경우에 1 또는 2이다.
- [0033] 아래첨자 a, b, c, d, 및 e에 대한 값의 합은 1.00(즉, 바람직하게는 a+b+c+d+e=1.00)이다.
- [0034] 포토레지스트 수지, 및 조성물은 전체적으로 불포화 탄소-탄소 결합(즉, 탄소-탄소 이중 결합 및 삼중 결합)이 없을 수 있다.
- [0035] 바람직하게는, 조성물은 포토레지스트, 광개시제, 용매, 및 선택적으로 2 중량% 이하의 추가의 첨가제를 포함하거나 이로 이루어진 네거티브 포토레지스트 조성물이다.
- [0036] 네거티브 포토레지스트 조성물은 전형적으로는 포토레지스트 수지를 네거티브 포토레지스트 조성물 중량에 대해 10 중량% 이상의 농도로 포함하고, 20 중량% 이상, 30 중량% 이상, 심지어 40 중량% 이상을 함유할 수 있지만, 동시에 전형적으로는 50 중량% 이하를 포함하고, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 심지어 20 중량% 이하를 포함할 수 있다.
- [0037] 네거티브 포토레지스트 조성물은 전형적으로는 광개시제를 네거티브 포토레지스트 조성물 중량에 대해 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상의 농도로 포함하는 동시에 전형적으로는 3 중량% 이하의 농도로 포함하며, 2 중량% 이하일 수 있다.
- [0038] 광경화성 기 R*가 에폭시-함유 기 또는 비닐에테르기인 경우, 광개시제는 양이온성 광개시제(광산 발생제(photoacid generator) 또는 PAG라고도 지칭됨)이다. 양이온성 광개시제는 광에 노출될 때 화학선 분해(actinic decomposition)를 일으키는 화학 물질이다. 분해 시에, 활성 양이온성 종 및 음이온성 종이 생성된다. 즉, 양이온성 광개시제는 활성 양이온성 종 및 음이온성 종을 포함한다. 일부 실시형태에서, 양이온성 종은 오늄 염을 포함한다. 오늄 염은 디아릴요오도늄 염, 트리아릴설포늄 염, 또는 테트라아릴 포스포늄 염을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 음이온성 종은 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, 및 (C₆F₅)₄B⁻로 이루어진 군으로부터 선택된다. PAG의 예는 비스(4-도데실페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트; (p-도데실페닐)(p-메틸페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트; (p-이소프로필페닐)(p-메틸페닐) 요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트; 디페닐요오도늄 니트레이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, (4-플루오로페닐)디페닐설포늄 트리플레이트, N-하이드록시나프탈이미드 트리플레이트, (4-요오도페닐)디페닐설포늄 트리플레이트, (4-메톡시페닐)디페닐설포늄 트리플레이트, (4-페녹시페닐)디페닐설포늄 트리플레이트, 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트, 트리페닐 설포늄 퍼플루오로-1-부탄설포네이트, 트리페닐 설포늄 트리플레이트, 트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄 퍼플루오로-1-부탄설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 퍼플루오로-1-부탄설포네이트, 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 p-톨루엔설포네이트를 포함한다.
- [0039] 광경화성 기 R*가 아크릴레이트-함유 기, 아크릴옥시기 또는 비닐기인 경우, 광개시제는 자유 라디칼 광개시제이다. 자유 라디칼 광개시제는 광에 노출될 때 화학선 분해를 일으키는 화학 물질이다. 이러한 분해 시에, 활성 자유 라디칼이 생성되어 아크릴레이트-함유 기, 아크릴옥시기, 또는 비닐기의 중합을 유도한다. 자유 라디칼 광개시제는 제한되지 않으며, 가교결합 반응을 촉진하는데 효과적인 임의의 공지된 자유 라디칼 유형의 광개시제로부터 선택될 수 있다. (b) 광개시제의 예는 디에톡시아세토페논(DEAP), 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 디에톡시아산톤, 클로로-티오산톤, 아조-비스이소부티로니트릴, N-메틸 디에탄올아민벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실-페닐-케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-

1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0040] 네거티브 포토레지스트 조성물은 용매를 네거티브 포토레지스트 조성물 중량에 대한 중량%로 전형적으로는 49 중량% 이상이고, 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 심지어 80 중량% 이상일 수 있는 동시에, 전형적으로 89 중량% 이하, 또는 심지어 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 60 중량% 이하, 또는 심지어 50 중량% 이하의 농도로 포함한다. 적합한 용매의 예는 메틸에틸 케톤(MEK), 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 2-헥타논, 메틸 펜틸 케톤(MAK), 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 에틸 락테이트와 같은 락테이트 알킬 에스테르, 1,2-프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 모노아세테이트(PGMEA), 알킬렌 글리콜 모노알킬 에스테르, 부틸 아세테이트, 2-에톡시 에탄올, 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트를 포함한다.

[0041] 네거티브 포토레지스트 조성물은 감광제, 계면활성제, 및 켄처(quencher)로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제 중 임의의 하나 또는 임의의 조합과 같은 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 감광제는 제1 파장의 방사선을 흡수하고 제2 파장의 방사선을 방출하여 방출된 양(emitted ration)을 광개시제에 전달함으로써 광개시제의 활성을 향상시키는 데 유용하다. 계면활성제는 기관 상의 조성물의 코팅 또는 기관 상의 하부층의 균일성을 개선하는 데 유용하다. 켄처는 유기 아민과 같은 염기성 물질을 포함한다. 적합한 켄처는 미국 특허출원 제 2003/0017415호의 단락 306 내지 315에 나열된 화합물, 미국 특허 제8148043호에 언급된 유기 염기 첨가제, 및 미국 특허 제10990012호에서 확인되는 옥사아민을 포함한다. 구체적인 예로는 2-(2-아미노페닐)-이소인돌-1,3-디온과 같은 3차 아릴아민; 1-(2-((1H-1,2,3-벤조트리아졸-1-일메틸)아미노)페닐)에타논; 1-((2,3-디메틸-페닐아미노)-메틸)-피롤리딘-2,5-디온; 1-(2-메틸-4-페닐아미노-3,4-디하이드로-2H-퀴놀린-1-일)-헥탄-1-온; 2-((3-플루오로-4-메틸-페닐아미노)-메틸)-페놀, N,N-디에틸아닐린; 트리(1-메틸-에탄올-2-일)-아민; 트리(2-(3'-메틸부틸옥시)에틸)-아민; 트리(2-(헥실옥시)에틸)-아민; 트리(2-(메톡시메톡시)에틸 1)-아민을 포함한다. 추가의 첨가제의 조합 농도는 네거티브 포토레지스트 조성물 중량에 대해 0 중량% 이상, 심지어 1 중량% 이상인 동시에, 전형적으로 2 중량% 이하, 또는 심지어 1 중량% 이하일 수 있다.

[0042] 본 발명의 방법은 광학 발광 다이오드 디스플레이를 제조하는 방법으로서, 방법은 하기 단계를 포함한다: (a) 다수의 다이오드 픽셀을 포함하는 기관, 예를 들어 실리콘 웨이퍼를 제공하는 단계; (b) 본원에서 기술되는 네거티브 포토레지스트 조성물을 다수의 다이오드 픽셀을 포함하는 기관 상에 코팅하는 단계; (c) 다이오드 픽셀 위에 존재하는 네거티브 포토레지스트 조성물을 광에 노출시켜 네거티브 포토레지스트 조성물 내의 포토레지스트 수지를 경화시켜 다이오드 픽셀 위에 렌즈 패치를 형성하는 단계; (d) 노출되지 않은/경화되지 않은 네거티브 포토레지스트 조성물을 알칼리 수용액으로 행구는 단계; (e) 기관 및 렌즈 패치 상에 평탄화 중합체를 적용하는 단계; 및 (f) 평탄화 중합체를 경화시키는 단계.

[0043] 단계 (b)는 바람직하게는 본 발명의 네거티브 포토레지스트 조성물을 기관 상에 스핀 코팅하는 단계를 포함한다. 네거티브 포토레지스트 조성물을 기관 상에 적용하기 위한 대안적인 적합한 방법은 분무 코팅, 딥 코팅, 슬릿 코팅 및 그레이버리 코팅(gravity coating)을 포함한다.

[0044] 단계 (c)는 바람직하게는 네거티브 포토레지스트 조성물을 마스크를 통해 광에 노출시켜 네거티브 포토레지스트 조성물의 특정 부분을 광에 선택적으로 노출시켜 광에 노출된 네거티브 포토레지스트 조성물 내의 포토레지스트를 경화시키는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 마스크는 포토레지스트가 다이오드 픽셀 위의 렌즈 패치로 경화되도록 다이오드 픽셀 위에 존재하는 네거티브 포토레지스트 조성물 부분의 노출만을 허용한다.

[0045] 단계 (d)는 단계 (c) 이후에 발생하며, 미경화된 네거티브 포토레지스트 조성물을 기관으로부터 행구어냄으로써 경화된 부분만을 남겨 두는 단계를 포함한다. 알칼리 수용액으로 행구를 수행한다. 바람직하게는, 알칼리 수용액은 물 중의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(2.35 내지 2.62 중량% 농도)를 포함한다. 알칼리 수용액의 다른 예는 콜린, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 나트륨 메타실리케이트, 암모니아, 에틸아민, 프로필아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]-7-운데센, 및 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]-5-노넨이다.

[0046] 평탄화 중합체는 기관 상의 경화된 포토레지스트 위에 적용하고 경화된 포토레지스트 부분 사이의 공간을 충전하여 기관 위에 평면 표면을 형성하는 경화성 중합체이다. 평탄화 중합체는 스핀 코팅, 분무 코팅, 딥 코팅, 슬릿 코팅, 또는 그레이버리 코팅으로 적용할 수 있다. 평탄화 중합체를 적용한 후, 이를 경화시켜 기관 상에

경화된 중합체 코팅을 형성한다.

[0047] 경화된 평탄화 중합체는 바람직하게는 네거티브 포토레지스트 조성물의 RI보다 적어도 0.1 이상 더 낮은 RI를 갖는다. 경화 또는 미경화된 네거티브 포토레지스트 조성물 및 포토레지스트 수지는 1.55 이상의 RI를 가지며, 1.60 이상, 또는 1.65 이상일 수 있다. RI는 21 내지 23°C에서 632 나노미터의 광을 사용하여 타원편광 반사법(ellipsometry)으로 측정한다.

[0048] 실시예

[0049] 표 1은 하기 실시예를 제조하는 데 사용되는 물질을 나타낸다.

[0050] [표 1]

성분	공급처
알릴 글리시딜 에테르	Sigma-Aldrich
4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드	Sigma-Aldrich
9-(하이드록시메틸)안트라센	Sigma-Aldrich
수산화나트륨	Sigma-Aldrich
3-브로모프로펜	Sigma-Aldrich
비닐나프탈렌	Sigma-Aldrich
9-비닐안트라센	Sigma-Aldrich
1,1-디메틸-3,3,3-트리페닐-1-비닐디실록산	Gelest
트리클로로실란	Sigma-Aldrich
2,4,6-트리브로모페닐알릴 에테르	Sigma-Aldrich
펜타브로모페닐 알릴 에테르	Sigma-Aldrich
1,4-부탄디올 비닐 에테르	Sigma-Aldrich
톨루엔	Sigma-Aldrich
프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트("PGMEA")	Sigma-Aldrich
카르스테트 백금 촉매	Gelest
(p-이소프로필페닐)(p-메틸페닐)요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트	Gelest
트리에톡시실란	Gelest
1-나프틸트리메톡시실란	Gelest
디부틸주석 디라우레이트 ("DBTDL")	Gelest
광개시제 I (C ₂₆ H ₂₇ O ₃ P)	BASF로부터 IRGACURE™ 819 로 입수 가능
(3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란	The Dow Chemical Company로부터 DOWSIL™ Z-6040 으로 입수 가능
메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란	The Dow Chemical Company로부터 DOWSIL™ Z-6030 으로 입수 가능
(p-이소프로필페닐)(p-메틸페닐)요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트	Gelest

[0051] IRGACURE는 BASF SE Company의 상표이다. DOWSIL은 The Dow Chemical Company의 상표이다.

[0052] **하이드로실세스퀴옥산(HSQ) 수지 합성**

[0053] 문헌[Frye, C.L.; Collins, W.T.; J. Am. Chem. Soc. 92(19); 1970, 5586-5588]의 교시내용에 따라 톨루엔 중진한 황산의 존재 하에 트리클로로실란의 제어된 가수분해를 이용하여 HSQ 수지를 제조한다. HSQ 수지는 2,200의 중량 평균 분자량 및 2.78의 다분산도 지수를 갖는다. 규소의 몰수에 대한 하이드록시 및 알콕시의 몰수는 0.1 중량% 미만이다.

[0054] **9-알릴옥시안트라센 합성**

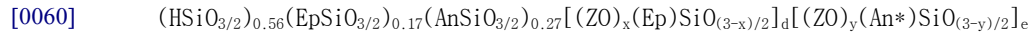
[0055] 208.3 g의 9-(하이드록시메틸)안트라센(Sigma-Aldrich), 121.0 g의 2-브로모프로펜(Sigma-Aldrich) 및 1.5 g의 수산화나트륨을 500 g의 톨루엔 중 70°C에서 6시간 동안 반응시켜 9-알릴옥시안트라센 (CAS #125340-11-6)을 제조한다. 6시간 후, 혼합물을 25°C로 냉각하고 아세트산으로 중화시킨 다음 여과한다. 40°C에서 회전 증발시켜 휘발성 물질을 제거한다. 에탄올 중에서 재결정화하여 황색 결정성 분말을 얻는다. ¹H-NMR (CDCl₃): d 8.42 (m, 3H), 8.02 (d, 2H), 7.50 (m, 4H), 6.10 (m, 1H), 5.41 (s, 2H), 5.38 (d, 1H), 5.25 (d, 1H), 4.20 (d, 2H).

[0056] **(3-(안트라센-9-일메톡시)프로필)트리에톡시실란 합성**

[0057] 9-알릴옥시안트라센(22.2 g) 및 트리에톡시실란(16.5 g)을 톨루엔(100 g) 중 카르스테트 백금 촉매(0.02 g)의 존재 하에 60°C에서 3시간 동안 반응시켜 (3-(안트라센-9-일메톡시)프로필)트리에톡시실란을 제조한다. 반응 완결 후, 0.5 g의 활성탄을 첨가하고 30분 동안 교반한다. 25°C로 냉각한 다음, 0.4 마이크로미터 멤브레인 필터를 통해 여과한다. 회전 증발(40°C/100 파스칼)에 의해 휘발성 물질을 제거하여 투명하고 연한 황갈색 액체를 수득한다. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.61 (s, 2H), 8.45 (d, 2H), 8.20 (d, 2H), 7.70 (m, 4H), 5.68 (s, 2H), 4.62 (m, 8H), 4.05 (2H), 1.42 (2H), 1.28 (9H), 0.56 (2H).

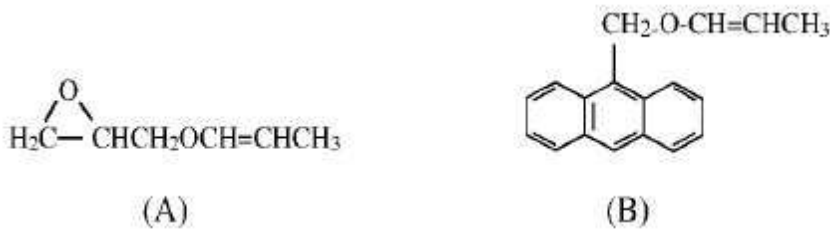
[0058] **실시예 1:**

[0059] 실시예(Ex) 1은 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:



[0061] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 4,920의 중량 평균 분자량 및 3.05의 다분산도(PDI)를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.

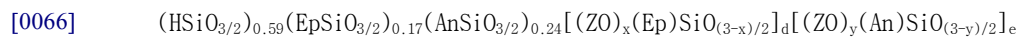
[0062] 실시예 1은 하기 방식으로 제조한다: (HSQ 수지 용액 중량에 대한 중량%) 25 중량% 톨루엔 중 75 중량% HSQ 수지로 이루어진 1000 그램(g)의 HSQ 수지를 3 리터 플라스크에 첨가한다. 107.8 g의 알릴 글리시딜 에테르, 331.6 g의 9-(하이드록시메틸)안트라센, 및 0.080 g의 카르스테트 백금 촉매를 첨가한다. 혼합물을 80°C에서 교반한 다음, ¹H 핵자기공명(NMR) 분광법으로 반응을 모니터링한다. 80°C에서 6시간 동안 교반한 후, 10 g의 활성탄을 용액에 첨가하고, 80°C에서 추가로 1시간 동안 교반한 다음, 25°C로 냉각한다. 0.45 마이크로미터 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필터를 통해 용액을 여과한 다음, 회전 증발(40°C/133 파스칼)을 이용하여 PGMEA로 용매 교환한다. 생성된 PGMEA 용액을 30 중량% 고형분(비휘발성 함량, "NVC", 120°에서 30분)으로 희석한 다음, 0.2 마이크로미터 PTFE 필터를 통해 여과하여 최종 생성물을 얻는다. 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다. 용액은 주로 실시예 1이지만, 소량의 하기 유리 이성체화 단량체 - ¹H NMR로 측정하였을 때 0.6 중량%의 A 및 1.5 중량%의 B - 를 함유한다:



[0063]

[0064] **실시예 2:**

[0065] 실시예 2는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:



[0067] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 4,857의 중량 평균 분자량 및 3.03의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.

[0068] 100 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 10.78 g의 알릴 글리시딜 에테르, 33.16 g의 9-(하이드록시메틸)안트라센, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 2를 제조한다.

[0069] 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다. 용액은 주로 실시예 2이지만, ¹H NMR로 측정하였을 때 소량의 유리 이성체화 단량체 A(0.5 중량%) 및 B(1.3 중량%)를 또한 함유한다.

[0070] **실시예 3:**

[0071] 실시예 3은 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

- [0072] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.68}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.15}[(\text{ZO})_x(\text{Ep})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0073] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 5,554의 중량 평균 분자량 및 3.12의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.
- [0074] 500 밀리리터 플라스크에 100 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 10.78 g의 알릴 글리시딜 에테르, 19.91 g의 9-(하이드록시메틸)안트라센, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 3를 제조한다.
- [0075] 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다. 용액은 주로 실시예 2이지만, ^1H NMR로 측정하였을 때 소량의 유리 이성체 화 단량체 A(0.5 중량%) 및 B(1.0 중량%)를 또한 함유한다.
- [0076] **실시예 4:**
- [0077] 실시예 4는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:
- [0078] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.53}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.27}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0079] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 7,821의 중량 평균 분자량 및 4.50의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.
- [0080] 500 밀리리터 플라스크에 100 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 10.78 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 33.16 g의 9-(하이드록시메틸)안트라센, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 4를 제조한다.
- [0081] 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다. 용액은 주로 실시예 2이지만, ^1H NMR로 측정하였을 때 소량의 유리 이성체 화 단량체 B(1.7 중량%)를 또한 함유한다.
- [0082] **실시예 5:**
- [0083] 실시예 5는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:
- [0084] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.63}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.17}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0085] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 33,966의 중량 평균 분자량 및 18.65의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.
- [0086] 500 밀리리터 플라스크에 100 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 10.78 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 22.12 g의 9-(하이드록시메틸)안트라센, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 5를 제조한다.
- [0087] 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다. 용액은 주로 실시예 2이지만, ^1H NMR로 측정하였을 때 소량의 유리 이성체 화 단량체 B(1.0 중량%)를 또한 함유한다.
- [0088] **실시예 6:**
- [0089] 실시예 6은 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:
- [0090] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{Naph})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0091] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 9,538의 중량 평균 분자량 및 3.31의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.
- [0092] 250 밀리리터 플라스크에 100 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 8.79 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 9-(하이드록시메틸)안트라센 대신에 21.84 g의 비닐 나프탈렌, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 6을 제조한다. 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다.
- [0093] **실시예 7:**
- [0094] 실시예 7은 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

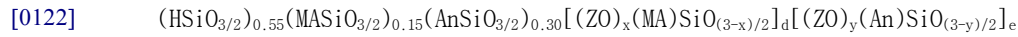
- [0095] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0096] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 9,264의 중량 평균 분자량 및 9.00의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.
- [0097] 250 밀리리터 플라스크에 50.00 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 8.84 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 9-(하이드록시메틸)안트라센 대신에 25.51 g의 1,1-디메틸-3,3,3-트리페닐-1-비닐디실록산, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 7을 제조한다. 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다.
- [0098] **실시예 8:**
- [0099] 실시예 8은 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:
- [0100] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.20}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0101] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 13,538의 중량 평균 분자량 및 5.98의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.
- [0102] 250 밀리리터 플라스크에 50.00 그램(g)의 HSQ 수지 용액, 알릴 글리시딜 에테르 대신에 5.84 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 9-(하이드록시메틸)안트라센 대신에 17.02 g의 1,1-디메틸-3,3,3-트리페닐-1-비닐디실록산, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 8을 제조한다. 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다.
- [0103] **실시예 9:**
- [0104] 실시예 9는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:
- [0105] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.35}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0106] 29.80 g의 1,1-디메틸-3,3,3-트리페닐-1-비닐디실록산, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 8과 같은 방식으로 실시예 9를 제조한다. 실시예 9는 9562의 중량 평균 분자량 및 4.32의 다분산도를 가지며, 규소 원자 농도에 대한 Si-OZ 함량은 1.0 몰% 미만이다.
- [0107] **실시예 10:**
- [0108] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.40}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0109] 34.04 g의 1,1-디메틸-3,3,3-트리페닐-1-비닐디실록산, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 8과 같은 방식으로 실시예 10을 제조한다. 실시예 9는 9728의 중량 평균 분자량 및 4.56의 다분산도를 가지며, 규소 원자 농도에 대한 Si-OZ 함량은 1.0 몰% 미만이다.
- [0110] **실시예 11:**
- [0111] 실시예 11은 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:
- [0112] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{TBPSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TBP})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$
- [0113] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 8,350의 중량 평균 분자량 및 3.12의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.
- [0114] 250 밀리리터 플라스크에 100.00 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 8.79 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 9-(하이드록시메틸)안트라센 대신에 54.40 g의 2,4,6-트리브로모페닐 알릴 에테르, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 11을 제조한다. 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다.
- [0115] **실시예 12:**
- [0116] 실시예 12는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:
- [0117] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{PBPSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{PBP})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0118] 여기서, 물질은 GPC로 측정하였을 때 8,215의 중량 평균 분자량 및 3.08의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 1 몰% 미만이다.

[0119] 250 밀리리터 플라스크에 100.00 그램(g)의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 8.79 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 9-(하이드록시메틸)안트라센 대신에 74.85 g의 펜타브로모페닐 알릴 에테르, 0.024 g의 카르스테트 백금 촉매, 및 2.0 g의 활성탄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방식으로 실시예 12를 제조한다. 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다.

[0120] **실시예 13:**

[0121] 실시예 13은 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

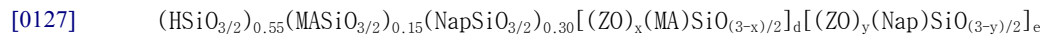


[0123] 여기서, SiOZ 함량은 12.5 몰%이고, 물질은 GPC로 측정하였을 때 17,027의 중량 평균 분자량 및 5.89의 PDI를 갖는다.

[0124] 500 밀리리터 플라스크에서 50 g의 PGMEA, 20.0 g의 (3-(안트라센-9-일메톡시)프로필)트리메톡시실란, 12.4 g의 트리클로로실란 및 6.21 g의 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란을 조합하여 실시예 13을 제조한다. 교반하면서, 이 혼합물에 200 그램의 PGMEA 및 6.61 g의 물의 용액을 20°C에서 1시간에 걸쳐 첨가한다. 첨가가 완료된 후에 20°C에서 2시간 동안 교반을 지속한다. 생성된 수지 용액을 1 리터 분리 깔대기로 옮긴 다음, 100 밀리리터의 탈이온수로 세척한다. 상 분리된 물을 폐기한다. 남아 있는 탁한 용액을 1 리터 배형 플라스크(pear flask)로 옮긴 다음, 약 20 g의 에탄올을 첨가한다. 40°C 및 500 파스칼 압력에서 회전 증발기를 사용하여 용액을 스트리핑하여 제거하고, PGMEA를 사용하여 30 중량% 고형물로 희석한 다음, 0.20 마이크로미터 PTFE 필터를 통해 여과하여 실시예 13을 얻는다. HDPE 병에 보관한다.

[0125] **실시예 14:**

[0126] 실시예 14는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

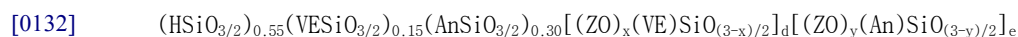


[0128] 여기서, Si-OZ 함량은 10.9 몰%이고, 물질은 GPC로 측정하였을 때 11,884의 중량 평균 분자량 및 6.53의 PDI를 갖는다.

[0129] 500 밀리리터 플라스크에서 50 g의 PGMEA, 5.0 g의 1-나프틸트리메톡시실란, 9.93 g의 트리클로로실란 및 10.0 g의 메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란을 조합하여 실시예 14를 제조한다. 교반하면서, 이 혼합물에 200 그램의 PGMEA 및 5.27 g의 물의 용액을 20°C에서 1시간에 걸쳐 첨가한다. 첨가가 완료된 후에 20°C에서 2시간 동안 교반을 지속한다. 생성된 수지 용액을 1 리터 분리 깔대기로 옮긴 다음, 100 밀리리터의 탈이온수로 세척한다. 상 분리된 물을 폐기한다. 남아 있는 탁한 용액을 1 리터 배형 플라스크로 옮긴 다음, 약 20 g의 에탄올을 첨가한다. 40°C 및 500 파스칼 압력에서 회전 증발기를 사용하여 용액을 스트리핑하여 제거하고, PGMEA를 사용하여 30 중량% 고형물로 희석한 다음, 0.20 마이크로미터 PTFE 필터를 통해 여과하여 실시예 14를 얻는다. HDPE 병에 보관한다.

[0130] **실시예 15:**

[0131] 실시예 15는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

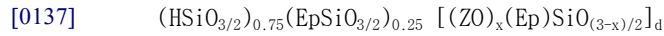


[0133] 여기서, "VE"는 CH₂=CH-O(CH₂)₄-O-에 해당하고, Si-OZ 함량은 7.8 몰%이고, 물질은 GPC로 측정하였을 때 5,946의 중량 평균 분자량 및 3.34의 PDI를 갖는다.

[0134] 500 밀리리터 플라스크에 100 g의 HSQ 수지(톨루엔 중 25 중량%), 33.16 g의 9-알릴옥시안트라센, 및 0.016 g의 카르스테트 백금 촉매를 조합하여 실시예 15를 제조한다. 혼합물을 80°C에서 4시간 동안 교반한 다음, 23°C로 냉각한다. 용액을 여과한 다음, 8.22 g의 1,4-부탄디올 비닐 에테르 및 0.5 g의 DBTDL을 첨가한다. 60°C에서 3시간 동안 교반한 다음, 2.0 g의 활성탄을 첨가한다. 추가로 1시간 동안 교반한 다음, 25°C로 냉각한다. 용액을 여과하고 진공 스트리핑한다. PGMEA를 첨가하여 PGMEA 중 30 중량% 고형분 용액을 형성한다. 0.2 마이크로미터 PTFE 필터를 통해 용액을 여과하여 실시예 15를 얻는다. HDPE 병에 보관한다.

[0135] **비교예 A:**

[0136] 비교예(Comp Ex) A는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:



[0138] 여기서, 아래첨자 d는 x의 모든 값에 대해 0.01 미만이며, 물질은 GPC로 측정하였을 때 7,034의 중량 평균 분자량 및 3.21의 PDI를 갖는다.

[0139] 1 리터 플라스크에 200 g의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 32.3 g의 알릴 글리시딜 에테르, 및 0.24 g의 카르스테트 백금 촉매를 첨가하여 비교예 A를 제조한다. 혼합물을 80°C에서 2시간 동안 교반한다. 5 중량% 활성탄을 용액에 첨가하고, 23°C에서 1시간 동안 계속 혼합한다. 용액을 여과하여 진공 스트리핑한 다음, 용매를 PGMEA로 교환하여 30 중량% 수지 용액을 형성한다. 0.2 마이크로미터 PTFE 필터를 통해 수지 용액을 여과하고, 고밀도 폴리에틸렌 병에 보관한다.

[0140] **비교예 B**

[0141] 비교예 B는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

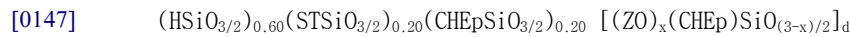


[0143] 여기서, 아래첨자 d는 x의 모든 값에 대해 0.01 미만이며, 물질은 GPC로 측정하였을 때 10,520의 중량 평균 분자량 및 4.76의 PDI를 갖는다.

[0144] 500 밀리리터 플라스크에 100 g의 HSQ 수지 용액(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 14.6 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 및 0.12 g의 카르스테트 백금 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 비교예 A와 같은 방식으로 비교예 B를 제조한다.

[0145] **비교예 C**

[0146] 비교예 C는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

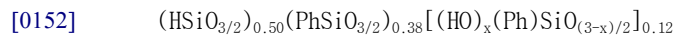


[0148] 여기서, "ST"는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ 이며 Ph는 페닐이고, 아래첨자 d는 x의 모든 값에 대해 0.01 미만이며, 물질은 GPC로 측정하였을 때 7,520의 중량 평균 분자량 및 4.76의 PDI를 갖는다.

[0149] 500 밀리리터 플라스크에 100 g의 HSQ 수지(톨루엔 중 25 중량%), 알릴 글리시딜 에테르 대신에 11.7 g의 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드, 및 9.82 g의 스티렌, 및 0.12 g의 카르스테트 백금 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 비교예 A와 같은 방식으로 비교예 C를 제조한다.

[0150] **비교예 D:**

[0151] 비교예 D는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:

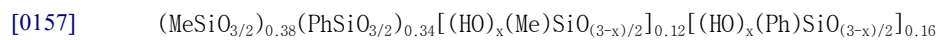


[0153] 여기서, "Ph"는 페닐기를 지칭하고, 비교예 D는 GPC로 측정하였을 때 21,800의 중량 평균 분자량 및 3.16의 PDI를 가지며, Si-OZ 함량은 12.0 몰%이다.

[0154] 미국 특허 제7756384호의 교시내용에 따라 클로로실란을 가수분해하여 비교예 D를 제조한다.

[0155] **비교예 E:**

[0156] 비교예 E는 하기 구조식 (I) 형태의 평균 화학 구조를 갖는다:



[0158] 여기서, "Ph"는 페닐기를 지칭하고, 비교예 E는 GPC로 측정하였을 때 2,430의 중량 평균 분자량 및 1.55의 PDI를 가지며, SiOOZ 함량은 28.0 몰%이다.

[0159] 미국 특허 제7,756,384호의 교시내용에 따라 18.69 g의 메틸트리클로로실란 및 26.44 g의 페닐트리클로로실란을 가수분해하여 비교예 E를 제조한다.

- [0160] **비교예 F:**
- [0161] 비교예 F는 비교예 D 및 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란의 블렌드이다. PGMEA 중 30 중량% 용액으로서의 8 g의 비교예 D 및 2 g의 (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란을 조합한 다음 25℃에서 혼합하여 균질 혼합물을 형성함으로써 제조한다.
- [0162] **실시예 16:**
- [0163] 100 밀리리터 고밀도 폴리에틸렌 병에서 40 g의 실시예 1 및 10 g의 비교예 1을 블렌딩하여 균질 혼합물을 형성함으로써 실시예 16을 제조한다.
- [0164] **실시예 및 비교예의 특성화**
- [0165] 네거티브 포토레지스트 조성물에서 각각의 실시예 및 비교예를 특성화한다.
- [0166] 각각의 실시예 및 비교예의 20 g 샘플을 광산 발생제(PAG)인 0.06 g의 (p-이소프로필페닐)(p-메틸페닐)오도도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트와 조합하여 각각의 실시예 1 내지 12 및 16과 각각의 비교예에 대한 네거티브 포토레지스트 조성물을 제조한다. PAG가 용해될 때까지 혼합한다. 0.2 마이크로미터 PTFE 필터를 통해 혼합물을 여과하여 PGMEA 용매 중 30 중량% 수지 및 1 중량% PAG를 포함하는 네거티브 포토레지스트 조성물을 얻는다.
- [0167] 30 중량%의 수지 용액에 3 중량%의 광개시제 1을 첨가하고 혼합하여 균일한 용액을 형성한 다음, 이를 0.2 마이크로미터 PTFE 필터를 통해 여과하여 PGMEA 중 30 중량% 수지 및 1 중량% 광개시제 1을 포함하는 네거티브 포토레지스트 조성물을 획득하여 조성물을 형성함으로써 실시예 13 내지 15에 대한 네거티브 포토레지스트 조성물을 제조한다.
- [0168] 각각의 네거티브 포토레지스트 조성물을 달리 명시되지 않는 한 표준 단면 4 인치 광택 저저항성 웨이퍼 또는 양면 광택 푸리에 변환 적외선(FTIR) 웨이퍼 상에 분당 1500 회전의 회전 속도, 5000회의 가속도 및 20초의 시간 동안 스핀 코팅한다. Karl Suss CT62 스핀 코팅기를 사용한다. 웨이퍼를 90℃에서 60초 동안 미리 베이킹한 다음, 용합 UV 장치를 사용하여 광대역 자외선(UV) 조사(평방 미터당 0.5 주울)한다. 스핀 코팅된 웨이퍼를 90℃에서 60초 동안 후-베이킹한다.
- [0169] UV 조사 전 "애즈 스펀(as spun)" 방식 및 UV 조사 및 후-베이킹에 의한 "후경화(after curing)" 방식 모두에서 네거티브 포토레지스트 조성물 코팅을 특성화한다.
- [0170] **유리 전이 온도 (T_g).** 건조 수지 샘플의 T_g를 측정한다. 80℃ 및 133 파스칼 압력의 진공에서 10시간 동안 수지를 건조시킴으로써 수지의 건조 수지 샘플을 제조한다. DSC-Q2000 기기를 사용하여 6 내지 10 mg의 수지 및 23℃ 내지 200℃의 범위에 걸쳐 분당 10℃의 램프 온도를 사용하여 건조된 수지의 T_g를 측정한다.
- [0171] **코팅 품질.** 코팅에 명백한 결함이 없고 균일한 경우, 이는 "좋음(good)"이다. 코팅이 가시적인 결함을 갖고 균일하지 않으며 점착성 표면을 갖는 경우, 이는 "나쁨(bad)"이다.
- [0172] **코팅 두께.** 200 내지 900 나노미터 범위에 걸친 파장을 갖는 광원을 사용하는 J.A. Woollam Company의 엘립소미터(ellipsometer)를 사용하여 타원편광 반사법으로 코팅 두께를 측정한다. 두께는 코팅된 웨이퍼에 대한 9회 측정값의 평균으로 측정한다. 또한, 9회 측정값의 표준편차(SD)를 측정한다.
- [0173] **굴절률.** 코팅 두께를 측정하는 동시에 타원편광 반사법으로 굴절률(RI)을 측정한다. 타원편광 반사법 측정 절차를 사용하여 경화 전후의 RI를 측정하지만, 632 나노미터의 광 파장에서 측정된 RI를 기록한다.
- [0174] **용매 및 현상액 용해도.** PGMEA 및 TMAH 모두에서 코팅의 용해도를 측정한다. PGMEA의 경우, 회전(Karl Suss CT62 스핀 코팅기 상에서 분당 1500 회전, 5000회 가속, 20초)하는 동안 코팅된 웨이퍼를 대략 20 밀리리터의 PGMEA로 행군다. 행군 전과 후에 코팅 두께를 측정하고 행군으로 인해 손실된 % 코팅 두께로서 용해도를 기록한다. TMAH의 경우, 코팅된 웨이퍼를 30℃에서 5분 동안 TMAH의 수용액(2.8 중량% TMAH)에 침지시킨다. 침지 전과 후에 코팅 두께를 측정하고 침지로 인해 손실된 % 코팅 두께로서 용해도를 기록한다. 적어도 98.0% 이상의 손실은 해당 용매에 대한 용해도를 나타낸다.
- [0175] 표 2는 실시예의 특성화를 나타내며, 표 3은 비교예의 특성화를 나타낸다. "ND"는 측정되지 않았음을 의미한다.

[0176] [표 2]

샘플	애즈스핀 또는 후경화	Tg (°C)	코팅 품질	두께 (Å)	SD	RI	PGMEA 용해도 (% 두께 손실)	TMAH 용해도 (% 두께 손실)
실시예 1	애즈스핀	>150	좋음	11,233	55	1.620	100	100
	후경화		좋음	11,076	102	1.621	0.00	0.21
실시예 2	애즈스핀	>150	좋음	11,159	12	1.598	100	100
	후경화		좋음	11,050	31	1.593	0.00	0.11
실시예 3	애즈스핀	>150	좋음	11,101	15	1.558	100	100
	후경화		좋음	10,338	127	1.558	0.00	0.00
실시예 4	애즈스핀	135	좋음	11,087	50	1.628	100	100
	후경화		좋음	10,896	36	1.633	0.00	0.00
실시예 5	애즈스핀	137	좋음	18,520	135	1.580	100	100
	후경화		좋음	20,756	462	1.584	0.00	19.80
실시예 6	애즈스핀	>150	좋음	11,245	37	1.575	100	100
	후경화		좋음	11,250	59	1.570	0.67	1.20
실시예 7	애즈스핀	150	좋음	12,950	56	1.570	100	97.00
	후경화		좋음	12,887	120	1.578	0.00	1.47
실시예 8	애즈스핀	150	좋음	12,976	34	1.551	100	100
	후경화		좋음	12,948	37	1.550	0.00	0.17
실시예 9	애즈스핀	>150	좋음	11,234	36	1.580	100	65.10
	후경화		좋음	11,248	40	1.578	0.00	0.45
실시예 10	애즈스핀	>150	좋음	11,356	46	1.585	100	20.10
	후경화		좋음	11,420	32	1.583	0.00	0.35
실시예 11	애즈스핀	>150	좋음	12,505	23	1.590	100	100
	후경화		좋음	11,950	45	1.595	0.00	1.50
실시예 12	애즈스핀	>150	좋음	10,235	28	1.620	100	100
	후경화		좋음	10,321	42	1.625	0.00	1.10
실시예 13	애즈스핀	>150	좋음	13,205	75	1.631	100	100
	후경화		좋음	13,256	89	1.628	0.00	1.20
실시예 14	애즈스핀	>150	좋음	10,546	45	1.584	100	100
	후경화		좋음	10,567	78	1.591	0.00	0.00
실시예 15	애즈스핀	>150	좋음	7,394	25	1.624	100	100
	후경화		좋음	7,422	43	1.638	0.00	2.70
실시예 16	애즈스핀	>150	좋음	11,101	15	1.577	100	100
	후경화		좋음	10,293	49	1.577	0.00	0.40

[0177]

[0178] [표 3]

샘플	애즈스핀 또는 후경화	Tg (°C)	코팅 품질	두께 (Å)	SD	RI	PGMEA 용해도 (% 두께 손실)	TMAH 용해도 (% 두께 손실)
비교예 A	애즈스핀	>150	좋음	9,484	32	1.456	100	100
	후경화		좋음	9,455	32	1.457	0.00	0.39
비교예 B	애즈스핀	>150	좋음	13,056	78	1.451	100	100
	후경화		좋음	12,890	67	1.452	0.00	0.36
비교예 C	애즈스핀	ND	좋음	13,100	56	1.497	100	100
	후경화		좋음	12,980	43	1.502	0.00	0.00
비교예 D	애즈스핀	ND	좋음	14,500	34	1.529	100	98.5
	후경화		좋음	14,356	45	1.529	100	98.0
비교예 E	애즈스핀	ND	좋음	6,200	15	1.515	100	2.5
	후경화		좋음	6,120	10	1.520	100	2.6
비교예 F	애즈스핀	ND	나쁨	12,350	630	1.510	100	100
	후경화		나쁨	12,210	436	1.510	12.50	63.5

[0179]