



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월15일
 (11) 등록번호 10-1021725
 (24) 등록일자 2011년03월04일

(51) Int. Cl.

G03F 7/022 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0060105

(22) 출원일자 2004년07월30일

심사청구일자 2008년12월18일

(65) 공개번호 10-2005-0014742

(43) 공개일자 2005년02월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00283291 2003년07월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP06136239 A*

KR1020010111629 A*

KR1020010062002 A

KR1019990037992 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

제이에스알 가부시끼가이샤

일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메
9반 2고오

(72) 발명자

니시무라, 히데끼

일본 104- 0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠
오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
미노와, 다까끼일본 104- 0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠
오메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

주성민, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 권도훈

(54) 감방사선성 수지 조성물, 충간 절연막 및 마이크로렌즈 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 [A] (a1) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물, (a2) 에폭시기 함유 불포화 화합물, (a3) 수산기 또는 카르복실기를 함유하는 말레이미드계 단량체, 및 (a4) (a1), (a2) 및 (a3) 이외의 불포화 화합물의 공중합체, 및 [B] 1,2-퀴논디아지드 화합물을 함유하는 감방사선성 수지 조성물, 이를 사용하여 형성된 충간 절연막 및 마이크로렌즈를 제공한다. 이 감방사선성 수지 조성물은, 높은 감방사선 감도를 가지고, 현상 공정에 있어서 최적 현상 시간을 초과해도 또한 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있는 것과 같은 현상 마진을 가지고, 밀착성이 우수한 패턴형 박막을 쉽게 형성할 수가 있다.

대 표 도 - 도1

(a)

(b)

(72) 발명자

우루시하라, 에이이찌로

일본 104- 0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오
메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

다카모또, 에이지

일본 104- 0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오
메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

니시가와, 미찌노리

일본 104- 0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오
메 6반 10고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

- [A] (a1) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물,
(a2) 에폭시기 함유 불포화 화합물,
(a3) 수산기 또는 카르복실기를 함유하는 말레이미드계 단량체, 및
(a4) (a1), (a2) 및 (a3) 이외의 불포화 화합물의 공중합체, 및
[B] 1,2-퀴논디아지드 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 충간 절연막 형성용인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

이하의 공정을 이하에 기재순으로 포함하는 것을 특징으로 하는 충간 절연막의 형성 방법.

- (1) 제1항에 기재된 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
- (2) 이 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- (3) 현상 공정, 및
- (4) 가열 공정.

청구항 4

제3항의 방법에 의해 형성된 충간 절연막.

청구항 5

제1항에 있어서, 마이크로렌즈 형성용인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 6

이하의 공정을 이하에 기재순으로 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로렌즈의 형성 방법.

- (1) 제1항에 기재된 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판상에 형성하는 공정,
- (2) 이 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- (3) 현상 공정, 및
- (4) 가열 공정.

청구항 7

제6항의 방법에 의해 형성된 마이크로렌즈.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0002] 본 발명은, 감방사선성 수지 조성물, 충간 절연막 및 마이크로렌즈 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

[0003] 박막 트랜지스터 (이하, 「TFT」라고 한다)형 액정 표시 소자나 자기 헤드 소자, 접촉 회로 소자, 고체 콜상 소

자 등의 전자 부품에는 일반적으로 층상으로 배치되는 배선의 사이를 절연하기 위해서 층간 절연막이 설치된다. 층간 절연막을 형성하는 재료로서는, 필요로 하는 패턴 형상을 얻기 위한 공정수가 적어도 충분한 평탄성을 갖는 것이 바람직하므로, 감방사선성 수지 조성물이 폭 넓게 사용되고 있다 (예를 들면, 일본 특허 공개 2001-354822호 공보 및 일본 특허 공개 2001-343743호 공보 참조).

[0004] 상기 전자 부품 중, 예를 들면 TFT형 액정 표시 소자는, 상기한 층간 절연막의 위에, 투명 전극막을 형성하고, 또한 그 위에 액정 배향막을 형성하는 공정을 거쳐 제조되기 때문에 층간 절연막은, 투명 전극막의 형성 공정에서 고온 조건에 노출되거나 전극의 패턴 형성에 사용되는 레지스트의 박리 액에 노출되기 때문에 이들에 대한 충분한 내성이 필요하다.

[0005] 또한 최근, TFT형 액정 표시 소자에 있어서는, 대화면화, 고휘도화, 고정밀화, 고속 응답화, 박형화 등의 동향에 있고 그에 사용하는 층간 절연막 형성용 조성물로서는 고감도이고, 형성되는 층간 절연막에는 고내열성, 고내용제성 등이 종래보다 증가한 고성능이 요구되고 있다.

[0006] 한편, 팩시밀리, 전자 복사기, 고체 활상 소자 등의 온침 칼라 필터의 결상 광학계 또는 광 파이버 커넥터의 광학계 재료로서 3 내지 100 μm 정도의 렌즈 직경을 갖는 마이크로렌즈, 또는 마이크로렌즈를 규칙적으로 배열한 마이크로렌즈 어레이가 사용되고 있다.

[0007] 마이크로렌즈 또는 마이크로렌즈 어레이의 형성에는, 렌즈에 상당하는 레지스트 패턴을 형성한 후, 가열 처리함으로써 멜트플로우시켜, 그대로 렌즈로서 사용하는 방법이나, 멜트플로우시킨 렌즈 패턴을 마스크로 하여 건식에칭에 의해 바탕에 렌즈 형상을 전사시키는 방법 등이 알려져 있다. 상기 렌즈 패턴의 형성에는, 감방사선성 수지 조성물이 폭 넓게 사용되고 있다 (일본 특허 공개 평 6-18702호 공보 및 일본 특허 공개 평 6-136239호 공보 참조).

[0008] 그런데, 상기와 같은 마이크로렌즈 또는 마이크로렌즈 어레이가 형성된 소자는 그 후, 배선 형성 부분인 본딩 패드 상의 각종 절연막을 제거하기 위해서 평탄화막 및 에칭용 레지스트막을 도포하고, 원하는 마스크를 사용하여 노광, 현상하여 본딩 패드 부분의 에칭 레지스트를 제거하고, 계속해서, 에칭에 의해 평탄화막이나 각종 절연막을 제거하여 본딩 패드 부분을 노출시키는 공정에 제공된다. 그 때문에 마이크로렌즈 또는 마이크로렌즈 어레이에는, 평탄화막 및 에칭 레지스트의 도막 형성 공정 및 에칭 공정에 있어서, 내용제성이나 내열성이 필요해진다.

[0009] 이러한 마이크로렌즈를 형성하기 위해서 사용되는 감방사선성 수지 조성물은, 고감도이고, 또한 그로부터 형성되는 마이크로렌즈가 원하는 곡률 반경을 갖는 것으로 고내열성, 고투과율인 것 등이 요구된다.

[0010] 또한, 이와 같이 하여 얻어지는 층간 절연막이나 마이크로렌즈는, 이들을 형성할 때의 현상 공정에서, 현상 시간이 최적 시간보다 조금이라도 과잉이 되면 패턴과 기판 사이에 현상액이 침투하여 박리가 발생되기 쉽기 때문에, 현상 시간을 엄밀히 제어할 필요가 있고, 제품의 수율에 있어서 문제가 있었다.

[0011] 이와 같이, 층간 절연막이나 마이크로렌즈를 감방사선성 수지 조성물로부터 형성하는데 있어서는, 조성물로서는 고감도인 것이 요구되고, 또한 형성 공정 중의 현상 공정에서 현상 시간이 소정 시간을 초과한 경우라도 패턴의 박리가 생기지 않고 양호한 밀착성을 나타내고, 또한 그것으로부터 형성되는 층간 절연막에는 고내열성, 고내용제성, 저유전율, 고투과율 등이 요구되고, 한편 마이크로렌즈를 형성할 경우에는 마이크로렌즈로서 양호한 멜트 형상 (원하는 곡률 반경), 고내열성, 고내용제성, 고투과율이 요구되지만, 그와 같은 요구를 만족하는 감방사선성 수지 조성물은 종래 알려져 있지 않았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0012] 본 발명은 이상과 같은 사정에 의하여 이루어진 것이다. 그 때문에, 본 발명의 목적은 높은 감방사선 감도를 가지고, 현상 공정에서 최적 현상 시간을 초과해도 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있는 것과 같은 현상 마진을 가지고, 밀착성이 우수한 패턴상 박막을 쉽게 형성할 수 있는 감방사선성 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은, 층간 절연막의 형성에 사용할 경우에 있어서는 고내열성, 고내용제성, 고투과율, 저유전율의 층간 절연막을 형성할 수 있고, 또한 마이크로렌즈의 형성에 이용할 경우에 있어서는 높은 투과율과 양호한 멜트 형상을 갖는 마이크로렌즈를 형성할 수 있는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 층간 절연막 및 마이크로렌즈를 형성하는 방법을 제공하는 것에 있다.

- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은, 본 발명의 방법에 의해 형성된 충간 절연막 및 마이크로렌즈를 제공하는 것에 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은, 이하의 설명으로부터 명백하게 될 것이다. 본 발명에 의하면 본 발명의 상기 목적 및 이점은 첫째,
- [0017] [A] (a1) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물 (이하, 「화합물 (a1)」이라는 경우가 있다),
- [0018] (a2) 에폭시기 함유 불포화 화합물 (이하, 「화합물 (a2)」이라는 경우가 있다),
- [0019] (a3) 수산기 또는 카르복실기를 함유하는 말레이미드계 단량체 (이하, 「화합물 (a3)」이라는 경우가 있다), 및
- [0020] (a4) (a1), (a2) 및 (a3) 이외의 불포화 화합물 (이하, 「화합물 (a4)」라는 경우가 있다)의 공중합체 (이하, 「공중합체 [A]」라는 경우가 있다), 및
- [0021] [B] 1,2-퀴논디아지드 화합물 (이하, 「[B] 성분」이라는 경우가 있다.)를 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물에 의해서 달성된다.
- [0022] 본 발명의 목적 및 이점은 둘째,
- [0023] 이하의 공정을 이하에 기재순으로 포함하는 것을 특징으로 하는 충간 절연막 또는 마이크로렌즈의 형성 방법에 의해서 달성된다.
- [0024] (1) 상기한 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
- [0025] (2) 이 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- [0026] (3) 현상 공정, 및
- [0027] (4) 가열 공정.
- [0028] 또한 본 발명의 목적 및 이점은 셋째,
- [0029] 상기 방법에 의해서 형성된 충간 절연막 또는 마이크로렌즈에 의해서 달성된다.
- [0030] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 높은 감방사선 감도를 가지고, 현상 공정에서 최적 현상 시간을 넘어서도 또한 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있는 것과 같은 현상 마진을 가지고, 밀착성이 우수한 패턴형 박막을 쉽게 형성할 수가 있다.
- [0031] 상기 조성물로부터 형성된 본 발명의 충간 절연막은, 기판으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하고, 높은 투과율을 가지고, 유전율이 낮은 것이고, 전자 부품의 충간 절연막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 조성물로부터 형성된 본 발명의 마이크로렌즈는, 기판에의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하고, 또한 높은 투과율과 양호한 멜트형상을 가지는 것이고, 고체 활상 소자의 마이크로렌즈로서 바람직하게 사용할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

- [0033] 이하, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 대해서 상술한다.
- [0034] 공중합체 [A]
- [0035] 공중합체 [A]는, 화합물 (a1), 화합물 (a2), 화합물 (a3) 및 화합물 (a4)을 용매 중, 중합 개시제의 존재하에서 라디칼 중합함으로써 제조할 수가 있다. 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 화합물 (a1)로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2), (a3) 및 (a4)로부터 유도되는 반복 단위의 합계에 대하여, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 30 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 5 중량% 미만인 공중합체를 사용하면 현상 공정시에 알칼리 수용액에 용해하기 어렵고, 한편 40 중량%를 초과하는 공중합체는 알칼리 수용액에 대한 용해성이 지나치게 커지는 경향이 있다.
- [0036] 화합물 (a1)은 라디칼 중합성을 갖는 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물이고, 예를 들면 모노 카르복실산, 디카르복실산, 디카르복실산의 무수물, 다가카르복실산의 모노[(메트)아크릴로일옥시알킬]에스테르, 양 말단에 카르복실기와 수산기를 갖는 중합체형 모노(메트)아크릴레이트, 카르복실기를 갖는 다환식

화합물 및 그 무수물 등을 들 수 있다.

로헥실)말레이미드, N-(2-카르복시메틸시클로헥실)말레이미드, N-(3-카르복시메탈시클로헥실)말레이미드, N-(4-카르복시메탈시클로헥실)말레이미드 등을 들 수 있다.

[0048] 이들 중에서, N-(4-히드록시시클로헥실)말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드가 얻어지는 보호막의 또는 절연막의 내열성 및 현상 마진을 높힌다는 점에서 바람직하게 사용된다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.

[0049] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는 화합물 (a4)로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2), (a3) 및 (a4)로부터 유도되는 반복 단위의 합계를 기준으로 하여, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 50 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 10 중량% 미만인 경우에는 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성이 저하되는 경향이 있고, 한편 70 중량%를 초과하면 충간 절연막 또는 마이크로렌즈의 형성에 있어서의 현상 공정에서 알칼리 수용액에 용해되기 어렵게 되는 경우가 있다.

[0050] 화합물 (a4)는 라디칼 중합성을 갖는 불포화 화합물이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면 (메트)아크릴산알킬에스테르, (메트)아크릴산 환상 알킬에스테르, 수산기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴산아릴에스테르, 불포화 디카르복실산디에스테르, 비시클로 불포화 화합물, 말레이미드 화합물, 불포화 방향족 화합물, 공액 디엔을 들 수 있다.

[0051] 이들의 구체예로서는 예를 들면, 메타크릴산알킬에스테르로서 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, n-라우릴메타크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, n-스테아릴메타크릴레이트 등;

[0052] 아크릴산알킬에스테르로서 메틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트 등;

[0053] 메타크릴산 환상 알킬에스테르로서 시클로헥실메타크릴레이트, 2-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일옥시에틸메타크릴레이트, 이소보로닐메타크릴레이트 등;

[0054] 수산기를 갖는 메타크릴산에스테르로서 히드록시메틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트, 2-메타크릴옥시에틸글리코사이드, 4-히드록시페닐메타크릴레이트 등;

[0055] 수산기를 갖는 아크릴산에스테르로서 히드록시메틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 3-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필아크릴레이트, 2-아크릴옥시에틸글리코사이드, 4-히드록시페닐아크릴레이트 등;

[0056] 아크릴산 환상 알킬에스테르로서 시클로헥실아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일옥시에틸아크릴레이트, 이소보로닐아크릴레이트 등;

[0057] 메타크릴산아릴에스테르로서 폐닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 등;

[0058] 아크릴산아릴에스테르로서 폐닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트 등;

[0059] 불포화 디카르복실산디에스테르로서는 말레산디에틸, 푸마르산디에틸, 이타콘산디에틸 등;

[0060] 비시클로 불포화 화합물로서는 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-t-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-시클로헥실옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(t-부톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디히드록시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(히드록시메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시-5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등;

[0061] 말레이미드 화합물로서는 폐닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드, 벤질말레이미드, N-숙신이미딜-3-말레이미드 벤조에이트, N-숙신이미딜-4-말레이미드부틸레이트, N-숙신이미딜-6-말레이미드카프로에이트, N-숙신이미딜-3-말레이미드프로피오네이트, N-(9-아크리디닐)말레이미드 등;

- [0062] 불포화 방향족 화합물로서는 스티렌, α -메틸스티렌, m -메틸스티렌, p -메틸스티렌, 비닐톨루엔, p -메톡시스티렌 등;
- [0063] 공액 디엔으로서는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등;
- [0064] 그 밖의 불포화 화합물로서는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산비닐을 각각 들 수 있다.
- [0065] 이들 중에서, 메타크릴산알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 비시클로불포화 화합물, 불포화 방향족 화합물, 공액 디엔이 바람직하게 이용되고, 특히 스티렌, t -부틸메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트, p -메톡시스티렌, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, 1,3-부타디엔, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔이 공중합 반응성 및 알칼리 수용액에 대한 용해성의 관점에서 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 이용된다.
- [0066] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 메타크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트/메타크릴산글리시딜/N-(4-히드록시페닐)말레이미드 공중합체, 메타크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트/메타크릴산글리시딜/p-비닐벤질글리시딜에테르/N-(4-히드록시페닐)말레이미드 공중합체, 메타크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트/메타크릴산글리시딜/2-히드록시에틸메타크릴레이트/N-(4-히드록시페닐)말레이미드 공중합체, 메타크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트/메타크릴산글리시딜/n-스테아릴메타크릴레이트/N-(4-히드록시페닐)말레이미드 공중합체, 메타크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트/메타크릴산글리시딜/N-(4-카르복시페닐)말레이미드 공중합체, 메타크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트/메타크릴산글리시딜/N-(4-히드록시시클로헥실)말레이미드 공중합체를 들 수 있다.
- [0067] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (이하, 「 M_w 」라 한다)이 통상 2×10^3 내지 1×10^5 , 바람직하게는 5×10^3 내지 5×10^4 인 것이 바람직하다. M_w 가 2×10^3 미만이면 현상 마진이 충분하지 않을 경우가 있고, 얻어지는 피막의 잔막률 등이 저하되거나 또한 얻어지는 충간 절연막 또는 마이크로렌즈의 패턴 형상, 내열성 등이 떨어지는 경우가 있고, 한편 1×10^5 를 초과하면, 감도가 저하되거나 패턴 형상이 떨어지는 경우가 있다. 또한, 분자량 분포 (이하, 「 M_w/M_n 」이라 한다)는 통상 5.0 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하인 것이 바람직하다. M_w/M_n 이 5.0을 초과하면 얻어지는 충간 절연막 또는 마이크로렌즈의 패턴 형상이 떨어지는 경우가 있다. 상기한 공중합체 [A]를 포함하는 감방사선성 수지 조성물은, 현상할 때에 현상 잔기가 생기는 일 없이 쉽게 소정 패턴 형상을 형성할 수가 있다.
- [0068] 공중합체 [A]의 제조에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 알코올, 에테르, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜알킬에테르프로피오네이트, 방향족 탄화수소, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0069] 이들의 구체예로서는 예를 들면, 알코올류로서 메탄올, 에탄올 등;
- [0070] 에테르류로서는 테트라하이드로푸란 등;
- [0071] 글리콜에테르로서는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등;
- [0072] 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류로서 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등;
- [0073] 디에틸렌글리콜로서는 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 등;
- [0074] 프로필렌글리콜모노알킬에테르로서는 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노 부틸에테르 등;
- [0075] 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트로서는 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등;
- [0076] 프로필렌글리콜알킬에테르프로피오네이트로서는 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜에틸에

테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트 등;

[0077] 방향족 탄화수소로서는 톨루엔, 크실렌 등;

[0078] 케톤으로서는 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논 등;

[0079] 에스테르로서는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 히드록시아세트산메틸, 히드록시아세트산에틸, 히드록시아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 3-히드록시프로피온산메틸, 3-히드록시프로피온산에틸, 3-히드록시프로피온산프로필, 3-히드록시프로피온산부틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 메톡시아세트산메틸, 메톡시아세트산에틸, 메톡시아세트산프로필, 메톡시아세트산부틸, 에톡시아세트산메틸, 에톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산프로필, 에톡시아세트산부틸, 프로폭시아세트산메틸, 프로폭시아세트산에틸, 프로폭시아세트산프로필, 프로폭시아세트산부틸, 부폭시아세트산메틸, 부폭시아세트산에틸, 부폭시아세트산프로필, 부폭시아세트산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸, 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산프로필, 2-에톡시프로피온산부틸, 2-부폭시프로피온산메틸, 2-부폭시프로피온산에틸, 2-부폭시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산프로필, 3-에톡시프로피온산부틸, 3-프로폭시프로피온산메틸, 3-프로폭시프로피온산에틸, 3-프로폭시프로피온산프로필, 3-프로폭시프로피온산부틸, 3-부폭시프로피온산메틸, 3-부폭시프로피온산에틸, 3-부폭시프로피온산프로필, 3-부폭시프로피온산부틸 등의 에스테르를 각각 들 수 있다.

[0080] 이들 중에서, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트가 바람직하고, 특히, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0081] 공중합체 [A]의 제조에 사용되는 중합 개시제로서는, 일반적으로 라디칼 중합 개시제로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물; 벤조일페옥시드, 라우로일페옥시드, t-부틸페옥시피발레이트, 1,1'-비스-(t-부틸페옥시)시클로헥산 등의 유기 과산화물; 및 과산화 수소가 사용된다. 라디칼 중합 개시제로서 과산화물을 사용하는 경우에는 과산화물을 환원제와 동시에 사용하여 레독스형 개시제로 할 수도 있다.

[0082] 공중합체 [A]의 제조에 있어서는, 분자량을 조정하기 위해서 분자량 조정제를 사용할 수가 있다. 그 구체적인 예로서는 클로로포름, 사브롬화탄소 등의 할로겐화탄화수소; n-헥실머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-도데실머캅탄, tert-도데실머캅탄, 티오글리콜산 등의 머캅탄류; 디메틸크산토젠헬피드, 디이소프로필크산토젠헬피드 등의 크산토겐류; 타피노렌, α -메틸스티렌 이랑체 등을 들 수 있다.

[0083] [B] 성분

[0084] 본 발명에서 사용되는 1,2-퀴논디아지드 화합물 [B]로서는, 예를 들면 1,2-벤조퀴논디아지드술폰산에스테르, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르, 1,2-벤조퀴논디아지드술폰산아미드 및 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산아미드 등을 들 수 있다.

[0085] 이들의 구체예로서는 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,4,6-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,4,6-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 트리히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르류;

[0086] 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,3'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,3'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르,
2,3,4,2'-테트라히드록시-4'-메틸벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,2'-테트라히드록시-4'-메틸벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시-3'-메톡시벤조페논-1,2-

나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시-3'-메톡시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 테트라히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르;

[0087] 2,3,4,2',6'-펜타히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,2',6'-펜타히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 펜타히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르; 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 3,4,5,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 헥사히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르;

[0088] 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 비스(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 트리(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 1,1,1-트리(p-히드록시페닐)에탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 1,1,1-트리(p-히드록시페닐)에탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르,

[0089] 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]-1-페닐]에틸리덴]비스페놀-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]-1-페닐]에틸리덴]비스페놀-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-히드록시페닐메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-히드록시페닐메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스페로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥산올-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스페로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥산올-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시프라반-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시프라반-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 (폴리히드록시페닐)알칸의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르를 들 수 있다.

[0090] 또한, 상기 예시한 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르류의 에스테르 결합을 아미드 결합으로 변경한 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산아미드류, 예를 들면 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산아미드 등도 바람직하게 사용된다.

[0091] 이러한 모핵중, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]-1-페닐]에틸리덴]비스페놀이 바람직하다.

[0092] 또한, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산할라이드로서는, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산클로라이드가 바람직하고, 그의 구체예로서는 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산클로라이드 및 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산클로라이드를 들 수 있고, 이 중 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0093] 축합 반응에 있어서는, 폐놀성 화합물 또는 알코올성 화합물 중의 OH 기수에 대하여, 바람직하게는 30 내지 85 몰%, 보다 바람직하게는 50 내지 70 몰%에 상당하는 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산할라이드를 사용할 수 있다.

[0094] 축합 반응은 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0095] 이들 1,2-퀴논디아지드 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0096] [B] 성분의 사용 비율은 [A] 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 5 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 50 중량부이다.

[0097] 이 비율이 5 중량부 미만인 경우에는, 방사선의 조사에 의해 생성하는 산의 양이 적지 않으므로 방사선의 조사 부분과 미조사 부분과의 혼상액이 되는 알칼리 수용액에 대한 용해도의 차가 작고, 패터닝이 곤란하게 된다. 또한 에폭시기의 반응에 관여하는 산의 양이 적게 되므로 내열성 및 내용제성이 불충분해진다. 한편, 이 비율

이 100 중량부를 초과할 경우에는, 단시간의 방사선의 조사로는 미반응의 [B] 성분이 다량으로 잔존하므로 상기 알칼리 수용액으로의 불용화 효과가 지나치게 높아 현상하는 것이 곤란해진다.

[0098] 그 밖의 성분

본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 상기한 공중합체 [A] 및 [B] 성분을 필수 성분으로서 함유하지만, 기타 필요에 따라서 [C] 감열성 산 생성 화합물, [D] 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 화합물, [E] 공중합체 [A] 이외의 에폭시 수지, [F] 계면 활성제, 또는 [G] 접착 조제를 함유할 수가 있다.

[0100] 상기 [C] 감열성 산 생성 화합물은, 내열성이나 경도를 향상시키기 위해서 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로서는, 술포늄염, 벤조티아조늄염, 암모늄염, 포스포늄염 등의 오늄염을 들 수 있다.

[0101] 상기 술포늄염의 구체적인 예로서는, 알킬술포늄염, 벤질술포늄염, 디벤질술포늄염, 치환 벤질술포늄염 등을 들 수 있다.

[0102] 이들의 구체적인 예로서는, 예를 들면 알킬술포늄염으로서는 4-아세토페닐디메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐디메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 디메틸-4-(벤질옥시카르보닐옥시)페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸-4-(벤조일옥시)페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸-4-(벤조일옥시)페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트, 디메틸-3-클로로-4-아세톡시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트 등:

[0103] 벤질술포늄염으로서는 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트, 4-아세톡시페닐벤질메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-메톡시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-2-메틸-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-3-클로로-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트 등;

[0104] 디벤질술포늄염으로서는 디벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 4-아세톡시페닐디벤질술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-메톡시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-3-클로로-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 디벤질-3-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-메톡시벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로포스페이트 등;

[0105] 치환 벤질술포늄염으로서는 p-클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, p-니트로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, p-클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트, p-니트로벤질-3-메틸-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 3,5-디클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, o-클로로벤질-3-클로로-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트 등을 각각 들 수 있다.

[0106] 상기 벤조티아조늄염의 구체적인 예로서는 3-벤질벤조티아조늄헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질벤조티아조늄헥사플루오로포스페이트, 3-벤질벤조티아조늄테트라플루오로보레이트, 3-(p-메톡시벤질)벤조티아조늄헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질-2-메틸티오벤조티아조늄헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질-5-클로로벤조티아조늄헥사플루오로안티모네이트 등의 벤질벤조티아조늄염을 들 수 있다.

[0107] 이를 중에서, 술포늄염 및 벤조티아조늄염이 바람직하게 사용되고, 특히 4-아세톡시페닐디메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐벤질메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐벤질술포늄헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질벤조티아졸륨헥사플루오로안티모네이트가 바람직하게 사용된다.

[0108] 이들의 시판품으로서는, 산에이드 SI-L85, 동 SI-L110, 동 SI-L145, 동 SI-L150, 동 SI-L160 (산신 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0109] [C] 성분의 사용 비율은, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 20 중량부 이하, 보다 바람직하게는 5 중량부 이하이다. 이 사용량이 20 중량부를 초과할 경우에는, 도막 형성 공정에서 석출물이 석출하여, 도막 형성에 지장을 초래할 경우가 있다.

[0110] 상기 [D] 성분인 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 화합물 (이하, 「D 성분」이라 할 경우가 있다)로서는, 예를 들면 단관능 (메트)아크릴레이트, 2관능 (메트)아크릴레이트 또는 3관능 이상의(메트)아크릴레이트를 바람직하게 들 수 있다.

- [0111] 상기 단관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 카르비톨(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서는, 예를 들면 알로닉스 M-101, 동 M-111, 동 M-114 (이상, 도아 고세이(주) 제조), KAYARAD TC-110 S, 동 TC-120 S (이상, 낫본 가야꾸(주) 제조), 비스코트 158, 동 2311 (이상, 오사카 유기 가가꾸 고교 (주) 등을 들 수 있다.
- [0112] 상기 2 관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이러한 시판품으로서는 예를 들면 알로닉스 M-210, 동 M-240, 동 M-6200 (이상, 도아 고세이(주) 제조), KAYARAD HDDA, 동 HX-220, 동 R-604 (이상, 낫본 가야꾸(주) 제조), 비스코트 260, 동 312, 동 335 HP (이상, 오사카 유기 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0113] 상기 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면 트리 메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리((메트)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 웬타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨웬타(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 그 시판품으로서는 예를 들면 알로닉스 M-309, 동 M-400, 동 M-405, 동 M-450, 동 M-7100, 동 M-8030, 동 M-8060 (이상, 도아 고세이(주) 제조), KAYARAD TMPTA, 동 DPHA, 동 DPCA-20, 동 DPCA-40, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120 (이상, 낫본 가야꾸(주) 제조), 비스코트 295, 동 300, 동 360, 동 GPT, 동 3PA, 동 400 (이상, 오사카 유기 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0114] 이들 중, 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트가 바람직하게 사용되고, 그 중에서도 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0115] 이러한 단관능, 2 관능 또는 3 관능 이상의 (메트)아크릴레이트는 단독으로 또는 조합하여 이용된다.
- [0116] [D] 성분의 사용 비율은 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여 바람직하게는 50 중량부 이하, 보다 바람직하게는 30 중량부 이하이다.
- [0117] 이러한 비율로 [D] 성분을 함유시키킴으로써 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 총간 절연막 또는 마이크로렌즈의 내열성 및 표면 경도 등을 향상시킬 수 있다. 이 사용량이 50 중량부를 초과하면 기판 상에 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성하는 공정에서 막 거칠음이 생길 경우가 있다.
- [0118] 상기 [E] 성분인 공중합체 [A] 이외의 에폭시 수지 (이하, 「E 성분」이라 하기도 한다)로서는 상용성에 영향이 없는 한 한정되는 것이 아니지만 바람직하게는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 폐놀노불락형 에폭시 수지, 크레졸 노불락형 에폭시수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 글리시딜메타크릴레이트를 (공)중합한 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 크레졸 노불락형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지 등이 바람직하다.
- [0119] [E] 성분의 사용 비율은, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 30 중량부 이하이다. 이러한 비율로 [E] 성분이 함유됨으로써, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 보호막 또는 절연막의 내열성 및 표면 경도 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 이 비율이 30 중량부를 초과하면, 기판 상에 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성할 때, 도막의 막 두께 균일성이 불충분해지는 경우가 있다.
- [0120] 또한 공중합체 [A]도 「에폭시 수지」라고 할 수 있지만 알칼리 가용성을 갖는다는 관점에서 [E] 성분과는 다르다.
- [0121] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에는, 또한 도포성을 향상하기 위해서 상기 [F] 성분인 계면활성제를 사용할 수가 있다. 여기서 사용할 수 있는 [F] 계면활성제는 바람직하게는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 비이온계 계면활성제이다.
- [0122] 불소계 계면활성제의 구체적인 예로서는 1,1,2,2-테트라플로로옥틸(1,1,2,2-테트라플로로프로필)에테르, 1,1,2,2-테트라플로로옥틸헥실에테르, 옥타에틸렌글리콜디(1,1,2,2-테트라플로로부틸)에테르, 헥사에틸렌글리콜(1,1,2,2,3,3-헥사플로로펜틸)에테르, 옥타프로필렌글리콜디(1,1,2,2-테트라플로로부틸)에테르, 헥사프로필렌글리콜디(1,1,2,2,3,3-헥사플로로펜틸)에테르, 페플로로도데실슬픈산나트륨, 1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-데카플로로도데칸, 1,1,2,2,3,3-헥사플로로데칸 등 이외에, 플루오로알킬벤젠슬픈산나트륨류; 플루오로알킬옥시에틸

렌에테르류; 플루오로알킬암모늄요오드류, 플루오로알킬폴리옥시에틸렌에테르류, 퍼플루오로알킬폴리옥시에탄올류; 퍼플루오로알킬알록시레이트류; 불소계 알킬에스테르류 등을 들 수 있다. 이러한 시판품으로서는 BM-1000, BM-1100 (이상, BM Chemie사 제조), 메가팩 F142D, 동 F172, 동 F173, 동 F183, 동 F178, 동 F191, 동 F471 (이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), 플로우라이드 FC-170C, 동 FC-171, 동 FC-430, 동 FC-431 (이상, 스미또모 쓰리엠(주) 제조), 서프론 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동 S-145, 동 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106 (아사히 가라스(주) 제조), 에프톱 EF301, 동 303, 동 352 (신아끼다 가세이(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0123] 상기 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 DC3PA, DCTPA, FS-1265, SF-8428, SH11PA, SH21PA, SH28PA, SH29PA, SH30PA, SH-190, SH-193, SZ-6032 (이상, 도레이·다우코닝·실리콘(주) 제조), TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4446, TSF-4460, TSF-4452 (이상, GE 도시바 실리콘(주) 제조) 등의 상품명으로 시판되고 있는 것을 들 수 있다.

[0124] 상기 비이온계 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류; 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌아릴에테르류; 폴리옥시에틸렌디라우레이트, 폴리옥시에틸렌디스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌디알킬에스테르류 등; (메트)아크릴산계 공중합체 폴리플로우 No. 57, 95 (교에이샤 가가꾸(주) 제조) 등을 사용할 수가 있다.

[0125] 이들 계면활성제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다.

[0126] 이들 [F] 계면 활성제는 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 5 중량부 이하, 보다 바람직하게는 2 중량부 이하로 사용된다. [F] 계면활성제의 사용량이 5 중량부를 초과하면 기판 상에 도막을 형성할 때, 도막의 막 거칠음이 발생되거나 쉬워지는 경우가 있다.

[0127] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 있어서는, 또한 기체와의 접착성을 향상시키기 위해서 [G] 성분인 접착조제를 사용할 수도 있다. 이러한 [G] 접착 조제로서는, 관능성 실란 커플링제가 바람직하게 사용되고, 예를 들면 카르복실기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기, 에폭시기 등의 반응성 치환기를 갖는 실란 커플링제를 들 수 있다. 구체적으로는 트리메톡시실릴벤조산, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이러한 [G] 접착 조제는, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여 바람직하게는 20 중량부 이하, 보다 바람직하게는 10 중량부 이하의 양으로 사용된다. 접착 조제의 양이 20 중량부를 초과할 경우는 현상 공정에서 현상 잔기가 생기거나 쉬워지는 경우가 있다.

감방사선성 수지 조성물

[0129] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 상기한 공중합체 [A] 및 [B] 성분 및 상기한 바와 같은 임의적으로 첨가하는 그 밖의 성분을 균일하게 혼합함으로써 제조된다. 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 바람직하게는 적당한 용매에 용해되어 용액 상태로 사용된다. 예를 들면 공중합체 [A] 및 [B] 성분 및 임의적으로 첨가되는 그 밖의 성분을, 소정의 비율로 혼합함으로써 용액 상태의 감방사선성 수지 조성물을 제조할 수가 있다.

[0130] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 제조에 사용되는 용매로서는, 공중합체 [A] 및 [B] 성분 및 임의적으로 배합되는 그 밖의 성분의 각 성분을 균일하게 용해하고, 각 성분과 반응하지 않는 것이 사용된다.

[0131] 이러한 용매로서는, 상술한 공중합체 [A]를 제조하기 위해서 사용할 수 있는 용매로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0132] 이들 용매 중, 각 성분의 용해성, 각 성분과의 반응성, 도막 형성의 용이함 등의 점에서, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 에스테르 및 디에틸렌글리콜이 바람직하게 사용된다. 이들 중에서, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메톡시프로파온산메틸, 에톡시프로파온산에틸을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0133] 또한 상기 용매와 동시에 막 두께의 면내 균일성을 높이기 위해서 고비점 용매를 병용할 수 있다. 병용할 수 있는 고비점 용매로서는, 예를 들면 N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술포시드, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알코올, 아세트산벤질, 벤조산에틸, 옥살산디

에틸, 말레산디에틸, γ -부티로락톤, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 페닐셀로솔브아세테이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서, N-메틸파롤리돈, γ -부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드가 바람직하다.

[0134] 본 발명의 감방사성 수지 조성물의 용매로서, 고비점 용매를 병용할 경우, 그 사용량은 용매 전량에 대하여 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하로 할 수 있다. 고비점 용매의 사용량이 이 사용량을 초과하면 도막의 막 두께 균일성, 감도 및 잔막률이 저하되는 경우가 있다.

[0135] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물을 용액 상태로서 제조할 경우, 용액 중에 차지하는 용매 이외의 성분(즉, 공중합체 [A] 및 [B] 성분 및 임의적으로 첨가되는 그 밖의 성분의 합계량)의 비율은 사용 목적이나 원하는 막 두께의 값 등에 따라서 임의로 설정할 수가 있지만, 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 35 중량%이다.

[0136] 이렇게 하여 제조된 조성물 용매는 공경 0.2 μm 정도의 미리포아 필터 등을 사용하여 여과한 후, 사용에 제공할 수도 있다.

층간 절연막 및 마이크로렌즈의 형성

[0138] 다음에 본 발명의 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 본 발명의 층간 절연막, 마이크로렌즈를 형성하는 방법에 대해서 진술한다. 본 발명의 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 형성 방법은 이하의 공정을 이하에 기재한 순으로 포함할 수 있다.

[0139] (1) 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,

[0140] (2) 이 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,

[0141] (3) 현상 공정, 및

[0142] (4) 가열 공정.

(1) 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정

[0144] 상기 (1)의 공정에서는, 본 발명의 수지 조성물의 용액을 기판 표면에 도포하고, 예비 베이킹을 행함으로써 용제를 제거하여 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성한다.

[0145] 사용할 수 있는 기판의 종류로서는 예를 들면, 유리 기판, 실리콘 웨이퍼 및 이들 표면에 각종 금속이 형성된 기판을 들 수 있다.

[0146] 조성물 용액의 도포 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법, 바도포법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있고, 예비 베이킹의 조건은 각 성분의 종류, 사용 비율 등에 달려있다. 예를 들면, 60 내지 110 °C에서 30 초간 내지 15 분간 정도로 할 수 있다.

[0147] 형성되는 도막의 막 두께는, 예비 베이킹 후의 값으로서, 층간 절연막을 형성하는 경우에 있어서는, 예를 들면 3 내지 6 μm , 마이크로렌즈를 형성하는 경우에 있어서는 예를 들면 0.5 내지 3 μm 가 바람직하다.

(2) 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정

[0149] 상기 (2)의 공정에서는, 형성된 도막에 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해, 방사선을 조사한 후, 현상액을 사용하여 현상 처리하여 방사선의 조사 부분을 제거함으로써 패터닝을 행한다. 이 때 사용되는 방사선으로서는, 예를 들면 자외선, 원자외선, X선, 하전입자선 등을 들 수 있다.

[0150] 상기 자외선으로서는 예를 들면 g선 (파장 436 nm), i선 (파장 365 nm) 등을 들 수 있다. 원자외선으로서는 예를 들면 KrF 엑시머 레이저 등을 들 수 있다. X선으로서는 예를 들면 싱크로트론 방사선 등을 들 수 있다. 하전입자선으로서 예를 들면 전자선 등을 들 수 있다.

[0151] 이들 중, 자외선이 바람직하고, 특히 g선 및(또는) i선을 포함하는 방사선을 바람직한 것으로 들 수 있다.

[0152] 노광량으로서는 층간 절연막을 형성하는 경우에 있어서는 50 내지 1,500 J/m^2 , 마이크로렌즈를 형성할 경우에 있어서는 50 내지 2,000 J/m^2 로 하는 것이 바람직하다.

(3) 현상 공정

- [0154] 현상 처리에 사용되는 현상액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디에틸아미노에탄올, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노난 등의 알칼리 (염기성 화합물)의 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기한 알칼리의 수용액에 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기용매나 계면활성제를 적당량 첨가한 수용액, 또는 본 발명의 조성물을 용해하는 각종 유기용매를 현상액으로서 사용할 수가 있다. 또한, 현상 방법으로서는 패들법, 디핑법, 요동 침지법, 샤크법 등의 적절한 방법을 이용할 수가 있다. 이 때의 현상 시간은 조성물의 조성에 따라 다르지만, 예를 들면 30 내지 120 초간으로 할 수 있다.
- [0155] 또한, 종래 알려져 있는 감방사선성 수지 조성물은, 현상 시간이 최적치로부터 20 내지 25초 정도 초과하면 형성한 패턴에 박리가 생기기 때문에 현상 시간을 염밀히 제어할 필요가 있었지만, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 경우, 최적현상 시간으로부터 초과 시간이 30 초 이상이 되어도 양호한 패턴 형성이 가능하고, 제품 수율 상의 이점이 있다.
- [0156] (4) 가열 공정
- [0157] 상기한 바와 같이 실시한 (3) 현상 공정 후에, 패터닝된 박막에 대하여 바람직하게는 예를 들면 유수 세정에 의한 린스 처리를 행하고, 또한, 바람직하게는 고압 수은등 등에 의한 방사선을 전체 면에 조사 (후 노광)함으로써, 해당 박막 중에 잔존하는 1,2-퀴논디아지드 화합물의 분해 처리를 행한 후, 이 박막을, 핫 플레이트, 오븐 등의 가열 장치에 의해 가열 처리 (후 베이킹 처리)함으로써, 해당 박막의 경화 처리를 행할 수 있다. 상기 후 노광 공정에 있어서의 노광량은 바람직하게는 2,000 내지 5,000 J/m^2 정도이다. 또한, 이 경화 처리에 있어서의 소성 온도는 예를 들면 120 내지 250 °C이다. 가열 시간은, 가열 기기의 종류에 따라 다르지만 예를 들면 핫 플레이트 상에서 가열 처리를 행할 경우에는 5 내지 30 분간, 오븐 중에서 가열 처리를 행할 경우에는 30 내지 90 분간으로 할 수 있다. 이 때에, 2회 이상의 가열 공정을 행하는 스텝 베이킹법 등을 사용할 수 있다.
- [0158] 이와 같이 하여, 목적으로 하는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈에 대응하는, 패턴상 박막을 기판의 표면 상에 형성할 수가 있다.
- [0159] 상기한 바와 같이하여 형성된 층간 절연막 및 마이크로렌즈는, 후술하는 실시예로부터 자명하듯이 밀착성, 내열성, 내용제성 및 투명성 등이 우수한 것이다.
- [0160] 층간 절연막
- [0161] 상기와 같이 하여 형성된 본 발명의 층간 절연막은, 기판으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하고, 높은 투과율을 가지고, 유전율이 낮은 것이고, 전자 부품의 층간 절연막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0162] 마이크로렌즈
- [0163] 상기한 바와 같이 하여 형성된 본 발명의 마이크로렌즈는, 기판으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하고, 또한 높은 투과율과 양호한 멜트 형상을 갖는 것으로, 고체 활상 소자의 마이크로렌즈로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0164] 또한 본 발명의 마이크로렌즈의 형상은, 도 1의 (a)에 나타낸 바와 같이, 반볼록 렌즈 형상이 된다.
- [0165] 실시예
- [0166] 이하에 합성예, 실시예를 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.
- [0167] 공중합체 [A]의 합성예
- [0168] <합성예 1>
- [0169] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레노니트릴) 10 중량부, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 250 중량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 15 중량부, 스티렌 10 중량부, 메타크릴산글리시딜 40 중량부, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일메타크릴레이트 10 중량부, N-(4-히드록시페닐)말레이미드 25 중량부 및 α-메틸스티렌 이량체 5 중량부를 넣고 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C

로 상승시켜, 이 온도를 5 시간 동안 유지하여 공중합체 [A-1]을 포함하는 중합체 용액을 얻었다.

[0170] 공중합체 [A-1]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (M_w)은 8,000이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)은 2.1이었다. 또한, 여기에서 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 29.8 중량%였다.

<합성 예 2>

[0172] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 6 중량부, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 200 중량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 15 중량부, 스티렌 5 중량부, 메타크릴산글리시딜 30 중량부, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일메타크릴레이트 10 중량부, p-비닐벤질글리시딜에테르 30 중량부, N-(4-히드록시페닐)말레이미드 10 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 3 중량부를 넣고 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시켜, 이 온도를 5 시간 동안 유지하여 공중합체 [A-2]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다.

[0173] 공중합체 [A-2]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (M_w)은 13,000이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)은 2.2였다. 또한, 여기에서 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 32.7 중량%였다.

<합성 예 3>

[0175] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 10 중량부, 스티렌 5 중량부, 메타크릴산글리시딜 30 중량부, p-비닐벤질글리시딜에테르 20 중량부, 2-히드록시에틸메타크릴 30 중량부, N-(4-히드록시페닐)말레이미드 5 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 3 중량부를 넣고 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시키고, 이 온도를 5 시간 동안 유지하여 공중합체 [A-3]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다.

[0176] 공중합체 [A-3]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (M_w)은 11,000이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)은 2.4였다. 또한, 여기에서 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.5 중량%였다.

<합성 예 4>

[0178] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 10 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 10 중량부, 메타크릴산글리시딜 30 중량부, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일메타크릴레이트 20 중량부, p-비닐벤질글리시딜에테르 18 중량부, n-스테아릴메타크릴레이트 10 중량부, N-(4-히드록시페닐)말레이미드 12 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 5 중량부를 넣고 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시키고, 이 온도를 5 시간 동안 유지하여 공중합체 [A-4]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다.

[0179] 공중합체 [A-4]의 폴리스테렌 환산 중량 평균 분자량 (M_w)은 8,000이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)은 1.8이었다. 또한, 여기에서 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.5 중량%였다.

<합성 예 5>

[0181] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 10 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 250 중량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 15 중량부, 스티렌 10 중량부, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일메타크릴레이트 17 중량부, 메타크릴산글리시딜 50 중량부, N-(4-카르복시페닐)말레이미드 8 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 5 중량부를 넣고 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시키고, 이 온도를 5 시간 동안 유지하여 공중합체 [A-5]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다.

[0182] 공중합체 [A-5]의 폴리스테렌 환산 중량 평균 분자량 (M_w)은 8,000이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)은 2.0이었다. 또한, 여기에서 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 29.8 중량%였다.

<합성 예 6>

[0184] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 10 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 15 중량부, 스티렌 10 중량부, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일메타크릴레이트 10 중량부, 메타크릴산글리시딜 50 중량부, N-(4-히드록시시클

로헥실)말레이미드 15 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 5 중량부를 넣고 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시키고, 이 온도를 5 시간 동안 유지하여 공중합체 [A-6]을 포함하는 중합체 용액을 얻었다.

[0185] 공중합체 [A-6]의 폴리스테렌 환산 중량 평균 분자량 (M_w)은 8,000이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)은 2.4였다. 또한, 여기에서 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 29.8 중량%였다.

[0186] <비교 합성 예 1>

[0187] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 넣었다. 계속해서 메타크릴산 20 중량부, 스티렌 20 중량부, 메타크릴산글리시딜 40 중량부 및 페닐말레이미드 20 중량부를 넣고 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시키고, 이 온도를 5 시간 동안 유지하여 공중합체 [a-1]을 포함하는 중합체 용액을 얻었다.

[0188] 공중합체 [a-1]의 폴리스테렌 환산 중량 평균 분자량 (M_w)은 7,500이고, 분자량 분포 (M_w/M_n)은 2.4였다. 또한, 여기에서 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 30.6 중량%였다.

[0189] <실시 예 1>

[0190] [감방사선성 수지 조성물의 제조]

[0191] 합성 예 1에서 얻은 중합체 용액 (공중합체 [A-1] 100 중량부 (고형분)에 상당)과, 성분 [B]로서 4,4'-(1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴)비스페놀 (1.0 몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산클로라이드 (1.0 몰)의 축합물 (B-1) 30 중량부를 혼합하고, 고형분 농도가 30 중량%가 되도록 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르에 용해시킨 후, 공경 0.2 μm 의 밀리포어 필터로 여과하여, 감방사선성 수지 조성물의 용액 (S-1)을 제조하였다.

[0192] <실시 예 2 내지 9, 비교예 1>

[0193] [감방사선성 수지 조성물의 제조]

[0194] 실시 예 1에서, [A] 성분 및 [B] 성분으로서 하기 표 1에 기재된 종류, 양을 사용한 것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 실시하여, 감방사선성 수지 조성물의 용액 (S-2) 내지 (S-9) 및 (s-1)을 제조하였다.

[0195] 표 1 중, 성분의 약칭은 다음의 화합물을 나타낸다.

[0196] (B-1): 4,4'-(1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴)비스페놀 (1.0 몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산클로라이드 (1.0 몰)의 축합물

[0197] (B-2): 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 (1.0 몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르(2.5 몰)의 축합물

[0198] (B-3): 4,4'-(1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴)비스페놀 (1.0 몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산클로라이드 (2.0 몰)의 축합물

[0199] (B-4): 4,4'-(1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴)비스페놀 (1.0 몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산클로라이드 (2.0 몰)의 축합물

표 1

	조성물 종류	공중합체 A		B 성분	
		종류	양(중량부)	종류	양(중량부)
실시 예 1	(S-1)	A-1	100	B-1	35
실시 예 2	(S-2)	A-2	100	B-1	35
실시 예 3	(S-3)	A-3	100	B-1	35
실시 예 4	(S-4)	A-4	100	B-1	35
실시 예 5	(S-5)	A-5	100	B-1	35
실시 예 6	(S-6)	A-6	100	B-1	35
실시 예 7	(S-7)	A-1	100	B-2	30
실시 예 8	(S-8)	A-1	100	B-3	25
실시 예 9	(S-9)	A-1	100	B-4	25
비교 예 1	(s-1)	a-1	100	B-1	35

[0200]

- [0201] <실시예 10 내지 18, 비교예 2 내지 4>
- [0202] <충간 절연막으로서의 성능 평가>
- [0203] 상기한 바와 같이 제조한 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 이하와 같이 충간 절연막으로서의 각종의 특성을 평가하였다. 또한 비교예 3 및 4에서 사용한 조성물은 모두 m/p-크레졸 노블락과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-슬론산에스테르의 조성물의 시판품 (도쿄 오까(주) 제조)이다.
- [0204] [감도의 평가]
- [0205] 실리콘 기판 상에 스피너를 사용하여, 표 2에 기재의 조성물을 도포한 후, 90 °C에서 2 분간 핫 플레이트 상에서 예비 베이킹하고 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 소정의 패턴을 갖는 패턴마스크를 통해 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기 (초고압 수은 램프)로 노광 시간을 변화시켜 노광을 행한 후, 표 2에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 25 °C, 90 초간 패들 법으로 현상하였다. 초순수로 1 분간 유수 세정을 행하고 건조시켜 웨이퍼상에 패턴을 형성하였다. 3.0 μm 의 라인 · 앤드 · 스페이스 (10대 1)의 스페이스 · 패턴이 완전히 용해되는데 필요한 노광량을 측정하였다. 이 값을 감도로서, 표 2에 나타내었다. 이 값이 1000 J/m² 이하인 경우에 감도가 양호하다고 말할 수 있다.
- [0206] [현상 마진의 평가]
- [0207] 실리콘 기판 상에 스피너를 사용하여 표 2에 기재한 조성물을 도포한 후, 90 °C에서 2 분간 핫 플레이트 상에서 예비 베이킹하고 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 3.0 μm 의 라인 · 앤드 · 스페이스 (10대 1)의 패턴을 갖는 마스크를 통해 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기 (초고압 수은 램프)를 사용하여, 상기 「[감도의 평가]」에서 측정한 감도의 값에 상당하는 노광량으로 노광을 행하고 표 2에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄히드록시드 산화물 수용액으로 25 °C, 90 초간 패들법으로 현상하였다. 계속해서 초순수로 1 분간 유수 세정을 행하고, 건조시켜 웨이퍼 상에 패턴을 형성하였다. 이 때, 라인 선폭이 3 μm 가 되는데 필요한 현상 시간을 최적 현상 시간으로서 표 2에 나타내었다. 또한, 최적 현상 시간으로부터 또한 현상을 계속하였을 때 3.0 μm 의 라인 · 패턴이 박리되기 까지의 시간을 측정하여 현상 마진으로서 표 2에 나타내었다. 이 값이 30 초 이상일 때, 현상마진은 양호하다고 말할 수 있다.
- [0208] [내용제성의 평가]
- [0209] 실리콘 기판 상에 스피너를 사용하여, 표 2에 기재한 조성물을 도포한 후, 90 °C에서 2 분간 핫 플레이트 상에서 예비 베이킹하고 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 캐논(주) 제조 PLA-501 F 노광기 (초고압 수은 램프)로 적산 조사량이 3,000 J/m²가 되도록 노광하고, 이 실리콘 기판을 청정 오븐 내에서 220 °C에서 1 시간 가열하여 경화막을 얻었다. 얻어진 경화막의 막 두께 (T1)를 측정하였다. 그리고, 이 경화막이 형성된 실리콘 기판을 70 °C로 온도 제어된 디메틸술록시드 중에 20 분간 침지시킨 후, 해당 경화막의 막 두께 (t1)를 측정하여, 침지에 의한 막 두께 변화율 $\{ | t1-T1 | /T1 \} \times 100 [\%]$ 을 산출하였다. 결과를 표 2에 나타내었다. 이 값이 5 % 이하일 때, 내용제성은 양호하다고 할 수 있다.
- [0210] 또한 내용제성의 평가에 있어서는 형성하는 막의 패터닝이 불필요하기 때문에 방사선 조사 공정 및 현상 공정은 생략하고, 도막 형성 공정, 포스트베이크 공정 및 가열 공정만 행하여 평가에 사용하였다.
- [0211] [내열성의 평가]
- [0212] 상기한 내용제성의 평가와 동일하게 하여 경화막을 형성하고, 얻어진 경화막의 막 두께 (T2)를 측정하였다. 계속해서, 이 경화막 기판을 청정 오븐 내에서 240 °C에서 1 시간 추가 베이킹한 후, 해당 경화막의 막 두께 (t2)를 측정하여, 추가 베이킹에 의한 막 두께 변화율 $\{ | t2-T2 | /T2 \} \times 100 [\%]$ 을 산출하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 이 값이 5 % 이하일 때, 내열성은 양호하다고 할 수 있다.
- [0213] [투명성의 평가]
- [0214] 상기한 내용제성의 평가에 있어서, 실리콘 기판 대신에 유리 기판 「코닝 7059 (코닝사 제조)」를 사용한 것 이외에는 동일하게 하여 유리 기판 상에 경화막을 형성하였다. 이 경화막을 갖는 유리 기판의 광선 투과율을 분광 광도계 「150-20형 더블 베이스((주)히타치 세이사구쇼 제조)」를 사용하여 400 내지 800 nm의 범위의 광장으로 측정하였다. 그 때의 최저 광선 투과율의 값을 표 2에 나타내었다.
- [0215] [비유전율의 평가]

[0216] 연마된 SUS 304 제의 기판상에 스피너를 사용하여 표 2에 기재된 조성물을 도포한 후, 90 °C로 2 분간 핫 플레이트상에서 예비 베이킹하여 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)로 적산 조사량이 3,000 J/m²가 되도록 노광하고, 이 기판을 청정 오븐내에서 220 °C로 1 시간 동안 소성함으로써, 경화막을 얻었다.

[0217] 이 경화막에 대해서, 증착법에 의해 Pt/Pd 전극 패턴을 형성시켜 유전율 측정용 샘플을 제조하였다. 이 기판을 주파수 10 kHz의 주파수로, 요코가와·휴렛팩커드(주) 제조 HP16451B 전극 및 HP4284A 프리시즌 LCR 미터를 사용하여 CV법에 의해 해당 기판의 비유전율을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다. 이 값이 3.6 이하일 때에 유전율은 양호하다고 할 수 있다.

[0218] 또한, 유전율의 평가에 있어서는 막의 패턴화가 불필요하기 때문에 방사선 조사 공정 및 현상 공정은 생략하고, 도막 형성 공정, 후 베이킹 공정 및 가열 공정만 행하여 평가에 사용하였다.

표 2

조성물 종류	각도의 평가	현상 마진	내용제성	내열성	투명성 (%)	비유전율
실시 예10	(S1)	0.4	700	60	35	2.4
실시 예11	(S2)	0.5	600	60	30	2.3
실시 예12	(S3)	0.4	600	60	30	2.4
실시 예13	(S4)	2.38	800	70	30	2.3
실시 예14	(S5)	0.4	700	60	30	2.4
실시 예15	(S6)	0.4	750	60	35	2.4
실시 예16	(S7)	0.4	800	60	35	2.4
실시 예17	(S8)	0.5	700	70	35	2.4
실시 예18	(S9)	0.5	550	70	30	2.4
비교 예 2	(S1)	0.5	700	60	15	2.4
비교 예 3	OPPR-900	2.38	200	60	25	2.0
비교 예 4	OPPR-5000	2.38	200	60	20	1.9

[0219]

<실시예 19 내지 27, 비교예 5 내지 7>

[0220]

<마이크로렌즈로서의 성능 평가>

[0221]

상기한 바와 같이 제조한 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 이하와 같이 마이크로렌즈로서의 각종의 특성을 평가하였다. 또한 내열성의 평가, 투명성의 평가는 상기 충간 절연막으로서의 성능 평가에 있어서의 결과를 참조하기 바란다.

[0222]

또한, 비교예 5 및 6에서 사용한 조성물은, 모두 m/p-크레졸노볼락과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르와의 조성물의 시판품 (도쿄 오까(주) 제조)이다.

[0223]

[감도의 평가]

[0224]

실리콘 기판 상에 스피너를 사용하여 표 3에 기재된 조성물을 도포한 후, 90 °C에서 2 분간 핫 플레이트 상에서 예비 베이킹하여 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 소정의 패턴을 갖는 패턴 마스크를

통해 니콘(주) 제조 NSR 1755i7A 축소 투영 노광기 ($NA=0.50$, $\lambda=365\text{ nm}$)로 노광 시간을 변화시켜 노광하고, 표 3에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 분간 패들볍으로 현상하였다. 물로 린스하고 건조하여 웨이퍼 상에 패턴을 형성하였다. $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 라인·앤드·스페이스 패턴 (1대 1)의 스페이스 선폭이 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 가 되는데 필요한 노광 시간을 측정하였다. 이 값을 감도로서 표 3에 나타내었다. 이 값이 $2,500\text{ J/m}^2$ 이하인 경우에 양호하다고 말할 수 있다.

[0226] [현상 마진의 평가]

실리콘 기판 상에 스피너를 사용하여, 표 3에 기재한 조성물을 도포한 후, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간 핫 플레이트 상에서 예비 베이킹하여 막 두께 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 소정의 패턴을 갖는 패턴마스크를 통해 니콘(주) 제조 NSR 1755i7A 축소 투영 노광기 ($NA=0.50$, $\lambda=365\text{ nm}$)로 상기 「[감도의 평가]」로써 측정한 감도의 값에 상당하는 노광량으로 노광을 하고, 표 3에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 분간 패들볍으로 현상하였다. 물로 린스하고 건조하여 웨이퍼 상에 패턴을 형성하였다. $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 라인·앤드·스페이스 패턴 (1대 1)의 스페이스 선폭이 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 이 되는데 필요한 현상 시간을 최적 현상 시간으로서 표 3에 나타내었다. 또한, 최적 현상 시간으로부터 또한 현상을 계속하였을 때 폭 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 의 패턴이 박리되기까지의 시간 (현상 마진)을 측정하여 현상 마진으로서 표 3에 나타내었다. 이 값이 30 초 이상일 때, 현상마진은 양호하다고 말할 수 있다.

[0228] [내용제성의 평가]

실리콘 기판 상에 스피너를 이용하여, 표 3에 기재된 조성물을 도포한 후, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간 핫 플레이트 상에서 예비 베이킹하여 막 두께 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기 (초고압 수은 램프)로 적산 조사량이 $3,000\text{ J/m}^2$ 가 되도록 노광하여 이 실리콘 기판을 청정 오븐 내에서 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하여 경화막을 얻었다. 얻어진 경화막의 막 두께 (T_3)을 측정하였다. 그리고, 이 경화막이 형성된 실리콘 기판을 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 온도 제어된 이소프로필 알코올 중에 10 분간 침지시킨 후, 해당 경화막의 막 두께 (t_3)를 측정하여, 침지에 의한 막 두께 변화율 $\{ |t_3-T_3| / T_3 \} \times 100 [\%]$ 을 산출하였다. 결과를 표 3에 나타내었다. 이 값이 5 % 이하일 때, 내용제성은 양호라고 할 수 있다.

또한 내용제성의 평가에 있어서는 형성하는 막의 패터닝이 불필요하기 때문에, 방사선 조사 공정 및 현상 공정은 생략하고, 도막 형성 공정, 포스트 베이크 공정 및 가열 공정만 행하여 평가에 사용하였다.

[0231] [마이크로렌즈의 형성]

실리콘 기판 상에 스피너를 이용하여, 표 3에 기재한 조성물을 도포한 후, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2 분간 핫 플레이트 상에서 예비 베이킹하여 막 두께 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 도트· $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 스페이스 패턴을 갖는 패턴 마스크를 통해 니콘(주) 제조 NSR1755i7A 축소 투영 노광기 ($NA=0.50$, $\lambda=365\text{ nm}$)에서 상기 「[감도의 평가]」로 측정한 감도의 값에 상당하는 노광량으로 노광을 행하여 표 3의 감도의 평가에 있어서의 현상액 농도로서 기재한 농도의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 분간 패들볍으로 현상하였다. 물로 린스하고, 건조하여 웨이퍼 상에 패턴을 형성하였다. 그 후, 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기 (초고압 수은 램프)로 적산 조사량이 $3,000\text{ J/m}^2$ 가 되도록 노광하였다. 그 후 핫 플레이트로 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 가열 후 또한 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 가열하여 패턴을 멜트플로우시켜 마이크로렌즈를 형성하였다.

형성된 마이크로렌즈의 바닥부 (기판에 접하는 면)의 치수 (직경) 및 단면 형상을 표 3에 나타내었다. 마이크로렌즈 바닥부의 치수는 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 을 초과하고 $5.0\mu\text{m}$ 미만이면 양호하다고 할 수 있다. 또한 이 치수가 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상이 되면 인접하는 렌즈끼리가 접촉하는 상태여서 바람직하지 않다. 또한, 단면 형상은 도 1에 표시한 모식도에 있어서, (a)와 같은 반볼록 렌즈 형상일 때 양호하고, (b)와 같은 대략 사다리꼴 상의 경우는 불량이다.

표 3

조성물 종류	감도의 평가		현상 마진		내용제성		마이크로렌즈 형상	
	현상액 농도 (중량%)	감도 mJm^2	최적 현상 시간(초)	현상마진 (초)	경화후 막두께 μm	막두께 변화율 (%)	막두께 변화율 μm	단면 형상
실시예 19 (S·1)	0.4	840	60	35	2.4	1	4.2	(a)
실시예 20 (S·2)	0.5	720	60	30	-2.3	1	4.5	(a)
실시예 21 (S·3)	0.4	720	60	30	2.4	1	4.4	(a)
실시예 22 (S·4)	2.38	960	70	30	2.3	1	4.6	(a)
실시예 23 (S·5)	0.4	840	60	30	2.4	1	4.3	(a)
실시예 24 (S·6)	0.4	900	60	35	2.4	1	4.5	(a)
실시예 25 (S·7)	0.4	960	60	35	2.4	1	4.3	(a)
실시예 26 (S·8)	0.5	840	70	35	2.4	1	4.3	(a)
실시예 27 (S·9)	0.5	660	70	30	2.4	1	4.3	(a)
비교 예 5 (s·1)	0.5	840	60	15	2.4	2	4.4	(a)
비교 예 6 OFPR-800	2.38	2800	60	25	2.0	8	5.0 초과	*
비교 예 7 OFPR-5000	2.38	3000	60	20	2.0	10	5.0 초과	*

*) * : 인접하는 웨이퍼 접촉하여 형상 관찰 불가.

[0234]

발명의 효과

[0235]

본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 높은 감방사선 감도를 가지고, 현상 공정에서 최적 현상 시간을 넘어서도 또한 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있는 것과 같은 현상 마진을 가지고, 밀착성이 우수한 패턴형 박막을 쉽게 형성할 수가 있다.

[0236]

상기 조성물로부터 형성된 본 발명의 층간 절연막은, 기판으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하고, 높은 투과율을 가지고, 유전율이 낮은 것이고, 전자 부품의 층간 절연막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0237]

또한, 상기 조성물로부터 형성된 본 발명의 마이크로렌즈는, 기판에의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하고, 또한 높은 투과율과 양호한 멜트형상을 가지는 것이고, 고체 활성 소자의 마이크로렌즈로서 바람직하게 사용할 수 있다.

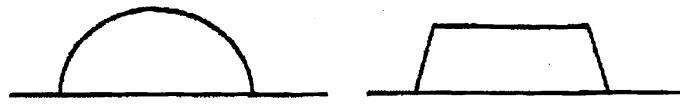
도면의 간단한 설명

[0001]

도 1은 마이크로렌즈의 단면 형상의 모식도.

도면

도면1



(a)

(b)