



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월13일
(11) 등록번호 10-1173708
(24) 등록일자 2012년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7020216
(22) 출원일자(국제) 2005년03월22일
심사청구일자 2010년03월18일
(85) 번역문제출일자 2006년09월28일
(65) 공개번호 10-2006-0130691
(43) 공개일자 2006년12월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/005094
(87) 국제공개번호 WO 2005/098539
국제공개일자 2005년10월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00104226 2004년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003156838 A
JP평성10065116 A
JP평성11065116 A
JP2003307847 A
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
니폰 제온 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
(72) 발명자
히가시 히로카즈
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 제온가부시키키가이샤 내
테라다 가즈요
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 제온가부시키키가이샤 내
기우치 다카시
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 제온가부시키키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인

심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **감방사선 조성물, 적층체 및 그의 제조방법, 및 전자 부품**

(57) 요약

[과제] 전기 특성이 우수하고, 용해 안정성이 양호하며, 도포 불균일이 없고, 안전성이 높은 감방사선 조성물, 이 감방사선 조성물을 이용하여 이루어진 수지막을 기판 상에 형성한 적층체, 및 이 적층체의 제조방법을 제공한다.

[해결수단] 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체, 감방사선 화합물, 가교제 및 용매를 함유하는 감방사선 조성물로서, 상기 용매가, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르를 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선 조성물. 기판, 및 그 위에 상기 감방사선 조성물을 이용하여 형성된 수지막으로 이루어진 적층체.

특허청구의 범위

청구항 1

양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체, 감방사선 화합물, 가교제 및 용매를 함유하여 이루어지는 감방사선 조성물로서, 상기 용매가, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 감방사선 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

기관, 및 그 위에 제 1 항에 따른 감방사선 조성물을 이용하여 형성된 수지막으로 이루어진 적층체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
수지막이 패턴화 수지막인 적층체.

청구항 6

제 1 항에 따른 감방사선 조성물을 이용하여 수지막을 기관 상에 형성하는 것으로 이루어지는, 기관 및 그 위에 형성된 수지막으로 이루어진 적층체의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
수지막을 기관 상에 형성한 후, 수지를 가교시키는 것으로 이루어지는 적층체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 따른 감방사선 조성물을 이용하여 수지막을 기관 상에 형성하고, 이 수지막에 활성 방사선을 조사하여 수지막 중에 잠상 패턴을 형성하고, 이어서 수지막에 현상액을 접촉시켜 잠상 패턴을 현재화시켜, 기관 상에 패턴화 수지막을 형성하는 것으로 이루어지는, 기관 및 그 위에 형성된 패턴화 수지막으로 이루어진 적층체의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
기관 상에 패턴화 수지막을 형성한 후에, 수지의 가교 반응을 행하는 것으로 이루어지는 적층체의 제조방법.

청구항 10

제 4 항에 따른 적층체로 이루어진 전자 부품.

명세서

기술분야

본 발명은 감방사선 조성물 및 이 감방사선 조성물로부터 얻어지는 수지막을 기관 상에 갖는 적층체에 관한 것이고, 더욱 상세하게는, 표시 소자, 집적회로 소자, 고체 촬상 소자 등의 전자 부품의 제조에 바람직한 감방사

[0001]

선 조성물, 이 감방사선 조성물로부터 얻어지는 수지막을 기판 상에 갖는 적층체, 그의 제조방법 및 이 적층체로 이루어진 전자 부품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 표시 소자, 집적회로 소자, 고체 촬상 소자, 컬러 필터, 블랙 매트릭스 등의 전자 부품에는, 그 열화나 손상을 방지하기 위한 보호막, 소자 표면이나 배선을 평탄화하기 위한 평탄화막, 전기 절연성을 유지하기 위한 전기 절연막 등으로서 여러 가지 수지막이 설치되어 있다. 또한, 박막 트랜지스터형 액정 표시 소자나 집적회로 소자 등의 소자에는, 층상으로 배치되는 배선 사이를 절연하기 위해서 층간 절연막으로서의 수지막이 설치되어 있다. 이러한 수지막에는, 절연성, 내열성, 투명성, 내습수성, 내약품성 등의 여러 가지 특성이 요구된다.
- [0003] 최근에는, 이러한 전자 부품에 있어서 다층 배선이 행하여지게 되어, 각 층간에서의 고도의 절연성을 유지할 수 있고, 더구나 충분한 평탄성을 갖는 수지막을 형성하기 위한 재료가 요청되고 있다.
- [0004] 이 때문에, 에스터기를 갖는 알칼리 가용성 환상 올레핀 수지와, 퀴논 다이아자이드 화합물과, 메틸올 펠라민 등의 가교제를 함유하는 감방사선 수지 조성물이 제안되어 있다(특허문헌 1). 그러나 이 감방사선 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 수지막은, 저유전율, 내열성, 평탄성, 투명성 및 내용제성이라는 절연막으로서의 성질은 우수하지만, 기판 전체를 보았을 때에, 형성된 수지막의 두께가 반드시 균일하지 않고, 또한 보존 중에 폴리머가 석출하는 등, 보존 안정성에 문제가 있음을 알았다.
- [0005] 특허문헌 2에는, 지환식 골격을 갖고 산의 작용에 의해 알칼리 가용성으로 되는 수지, 감방사선 산발생제 및 특정한 용매로 이루어진 감방사선 수지 조성물이 개시되어 있다. 이 발명은, 특정한 수지와 특정한 용매의 조합에 의해, 감도, 해상도, 현상성 등의 특성이 우수하고, 특히 방사선에 대한 투명성 등이 우수한 레지스트막을 균일한 두께로 형성하고자 하는 것이다.
- [0006] 또한, 특허문헌 3에는, 지환식 올레핀 수지, 산발생제, 가교제 및 용매로 이루어진 감방사선 수지 조성물로서, 상기 용매가 적어도 특정한 글라이콜계 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선 수지 조성물이 제안되어 있다.
- [0007] 그러나 이들 감방사선 수지 조성물은, 최근의 소자의 소형·박형화 및 고성능화에 수반하여 감방사선 수지 조성물에 요구되는 보다 높은 성능, 구체적으로는 수지막의 균일성에 영향을 주는 용해 안정성이나 광 간섭에 영향을 주는 도포 불균일의 저감 등에 충분히 대응할 수 없게 되어 있다. 또한, 그와 동시에, 환경에 대한 배려로부터 보다 안전한 화합물을 사용하는 것이 필요하게 되고 있다. 특히, 감방사선 수지 조성물에 다량 포함되는 용매에 관해서는, 보다 낮은 독성의 용매의 사용이 요청되고 있다.
- [0008] 특허문헌 1: 일본 특허공개 제1998-307388호 공보
- [0009] 특허문헌 2: 일본 특허공개 제1998-254139호 공보
- [0010] 특허문헌 3: 일본 특허공개 2003-156838호 공보

발명의 상세한 설명

- [0011] 발명의 개시
- [0012] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0013] 본 발명은 최근의 소자의 소형·박형화 및 안전성의 향상에 대응하기 위해 이루어진 것으로, 전기 특성이 우수하고, 용해 안정성이 양호하며, 도포 불균일이 없고, 더구나 안전성이 높고 실용적인 감방사선 조성물, 이 감방사선 조성물을 이용하여 이루어진 수지막을 기판 상에 형성한 적층체, 및 이 적층체의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0014] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0015] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체, 감방사선 화합물, 가교제 및 용매를 포함하는 감방사선 조성물에 있어서, 용매로서 2-헵탄온, 사

이클로헥산온, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 또는 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에테르 등의 종래 알려져 있는 용매를 이용하면, 용해 안정성이 충분하지 않아 도포 불균일이 보인다는 것, 및 용매로서 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르를 사용하면, 고도로 용해 안정성이 양호하고, 도포 불균일이 없고, 더구나 안정성이 높은 감방사선 조성물이 얻어진다는 것을 알아내고, 이들 지견에 따라서 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0016] 이에 본 발명에 의하면, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체, 감방사선 화합물, 가교제 및 용매를 함유하는 감방사선 조성물로서, 상기 용매가, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이에틸렌 글라이콜 다이알킬 에테르를 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선 조성물이 제공된다.

[0017] 본 발명의 감방사선 조성물에 있어서는, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르가 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이에틸렌 글라이콜 다이알킬 에테르인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 감방사선 조성물에 있어서는, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이에틸렌 글라이콜 다이알킬 에테르가, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르인 것이 특히 바람직하다.

[0019] 또한, 본 발명에 의하면, 기관, 및 그 위에 상기 감방사선 조성물을 이용하여 형성된 수지막으로 이루어진 적층체가 제공된다.

[0020] 이 적층체는 상기 감방사선 조성물을 이용하여 수지막을 기관 상에 형성하고, 이어서 필요에 따라 수지를 가교시키는 것에 의해 얻을 수 있다.

[0021] 본 발명의 적층체에 있어서, 수지막은 패턴화 수지막이더라도 좋다.

[0022] 또한, 본 발명에 의하면, 감방사선 조성물을 이용하여 수지막을 기관 상에 형성하고, 이 수지막에 활성 방사선을 조사하여 수지막 중에 잠상(潛像) 패턴을 형성하고, 이어서 수지막에 현상액을 접촉시켜 잠상 패턴을 현재화(顯在化)시켜, 기관 상에 패턴화 수지막을 형성하는 것으로 이루어진, 기관 및 그 위에 형성된 패턴화 수지막으로 이루어진 적층체의 제조방법이 제공된다.

[0023] 본 발명의 적층체의 제조방법에 있어서, 기관 상에 패턴화 수지막을 형성한 후에, 수지의 가교 반응을 행할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 적층체로 이루어진 전자 부품이 제공된다.

[0025] 발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, 용해 안정성이 우수하고, 더구나 도포 불균일이 매우 적은 수지막을 제공할 수 있는 감방사선 조성물이 얻어진다. 이 감방사선 조성물을 이용하여 기관 상에 수지막을 형성한 적층체는 수지막의 전기 특성이 우수하고, 도포 불균일이 매우 적기 때문에, 예컨대 표시 소자, 집적회로 소자, 고체 촬상 소자, 컬러 필터, 블랙 매트릭스 등의 소자 등의 보호막, 소자 표면이나 배선을 평탄화하기 위한 평탄화막, 전기 절연성을 유지하기 위한 절연막(박형 트랜지스터형 액정 표시 소자나 집적회로 소자의 전기 절연막인 층간 절연막이나 솔더 레지스트막 등을 포함함), 마이크로렌즈, 스페이서 등의 전자 부품용 재료로서 적합하다.

[0027] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0028] 본 발명의 감방사선 조성물은 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체, 감방사선 화합물, 가교제 및 용매를 함유하는 감방사선 조성물로서, 용매로서 특정한 화합물을 이용하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명에 사용되는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체에 있어서, 양성자성 극성기는 헤테로원자, 바람직하게는 주기율표 제15족 및 제16족의 원자, 더욱 바람직하게는 주기율표 제15족 및 제16족 제1 및 제2주기의 원자, 특히 바람직하게는 산소 원자에 수소 원자가 직접 결합한 원자단이다.

[0030] 양성자성 극성기의 구체예로서는, 카복실기, 설포산기, 인산기, 하이드록실기 등의 산소 원자를 갖는 극성기; 제1급 아미노기, 제2급 아미노기, 제1급 아미도기, 제2급 아미도기(이미도기) 등의 질소 원자를 갖는 극성기; 티올기 등의 황 원자를 갖는 극성기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 산소 원자를 갖는 것이 바람직하고, 카복실기가 보다 바람직하다.

[0031] 본 발명에 있어서, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체에 포함되는 양성자성 극성기는 그 수에 특별히 한정은 없고, 또한 종류가 다른 양성자성 극성기가 포함되어 있더라도 좋다.

- [0032] 본 발명에 있어서, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체에 포함되는 양성자성 극성기는 환상 올레핀 단량체 단위에 결합하고 있더라도, 환상 올레핀 단량체 이외의 단량체 단위에 결합하고 있더라도 좋지만, 환상 올레핀 단량체 단위에 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체의 양성자성 극성기 이외의 부분(이하, 「기체(基體; base) 부분」이라고 하는 경우가 있음)을 구성하는 환상 올레핀계 중합체는 환상 올레핀의 단독중합체 및 공중합체, 및 환상 올레핀과 다른 단량체 공중합체 중 어느 것이더라도 좋고, 또한 이들의 수소첨가물이더라도 좋다.
- [0034] 이들 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체는 조성 등이 다른 것을 각각 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 이용할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서 사용하는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(a)로부터 유도되는 단량체 단위만으로 이루어진 중합체이더라도, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(a)로부터 유도되는 단량체 단위 및 상기 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(a)와 공중합가능한 다른 단량체로부터 유도되는 단량체 단위로 이루어진 공중합체이더라도 좋다.
- [0036] 본 발명에서 사용하는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체에 있어서, 양성자성 극성기를 함유하는 단량체 단위와 이외의 단량체 단위의 비율(양성자성 극성기를 함유하는 단량체 단위/이외의 단량체 단위)은 중량비로 통상 100/0 내지 10/90, 바람직하게는 90/10 내지 20/80, 보다 바람직하게는 80/20 내지 30/70의 범위가 되도록 선택된다.
- [0037] 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(a)의 구체예로서는, 5-하이드록시카보닐바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메틸-5-하이드록시카보닐바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카복시메틸-5-하이드록시카보닐바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-엑소-6-엔도-다이하이드록시카보닐바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 8-하이드록시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-하이드록시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-엑소-9-엔도-다이하이드록시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 등의 카복실기 함유 환상 올레핀; 5-(4-하이드록시페닐)바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메틸-5-(4-하이드록시페닐)바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 8-(4-하이드록시페닐)테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-(4-하이드록시페닐)테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 등의 하이드록시기 함유 환상 올레핀 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 카복실기 함유 환상 올레핀이 바람직하다. 이들 양성자성 극성기 함유 환상 올레핀은 각각 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0038] 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(a)와 공중합가능한 단량체로서는, 양성자성 극성기 이외의 극성기를 갖는 환상 올레핀 단량체(b), 극성기를 일절 갖지 않는 환상 올레핀 단량체(「극성기 비함유 환상 올레핀 단량체」라고 하는 경우가 있음)(c), 및 환상 올레핀 이외의 단량체(d)가 있다.
- [0039] 이들 중, 양성자성 극성기 이외의 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(b) 및 극성기 비함유 환상 올레핀 단량체(c)가 바람직하고, 양성자성 극성기 이외의 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(b)가 보다 바람직하다.
- [0040] 양성자성 극성기 이외의 극성기의 구체예로서는, 에스터기(알콕시카보닐기 및 아릴옥시카보닐기를 총칭하여 말함), N-치환 이미도기, 에폭시기, 할로젠 원자, 사이아노기, 카보닐옥시카보닐기(다이카복실산의 산무수물 잔기), 알콕시기, 카보닐기, 제3급 아미노기, 설폰기, 아크릴로일기 등을 들 수 있다.
- [0041] 이들 중, 에스터기, N-치환 이미도기 및 사이아노기가 바람직하고, 에스터기 및 N-치환 이미도기가 보다 바람직하고, N-치환 이미도기가 특히 바람직하다.
- [0042] 에스터기 함유 환상 올레핀으로서, 예컨대 5-아세톡시바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메톡시카보닐바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메틸-5-메톡시카보닐바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 8-아세톡시테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-메톡시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-에톡시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-n-프로폭시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-아이소프로폭시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-n-부톡시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-메톡시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-에

톡시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-n-프로폭시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-아이소프로폭시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-n-부톡시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-(2,2,2-트라이플루오로에톡시카보닐)테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-(2,2,2-트라이플루오로에톡시카보닐)테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔 등을 들 수 있다.

[0043] N-치환 이미도기 함유 환상 올레핀으로서는, 예컨대 N-페닐-(5-노보넨-2,3-다이카복시이미드) 등을 들 수 있다.

[0044] 사이아노기 함유 환상 올레핀으로서는, 예컨대 8-사이아노테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-사이아노테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 5-사이아노바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔 등을 들 수 있다.

[0045] 할로겐 원자 함유 환상 올레핀으로서는, 예컨대 8-클로로테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-클로로테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔 등을 들 수 있다.

[0046] 이들 양성자성 극성기 이외의 극성기를 갖는 환상 올레핀은 각각 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0047] 극성기 비함유 환상 올레핀 단량체(c)의 구체예로서는, 바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔(관용명: 노보넨), 5-에틸-바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-부틸-바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에틸리덴-바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메틸리덴-바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-바이닐-바이사이클로[2.2.1]헵트-2-엔, 트라이사이클로[4.3.0.1^{2.5}]데크-3,7-다이엔(관용명: 다이사이클로펜타다이엔), 테트라사이클로[8.4.0.1^{11,14}.0^{3,7}]펜타데카-3,5,7,12,11-펜타엔, 테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]데크-3-엔(관용명: 테트라사이클로도데센), 8-부틸-테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-에틸-테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-메틸리덴-테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-에틸리덴-테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-바이닐-테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 8-프로펜일-테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 펜타사이클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]펜타데카-3,10-다이엔, 사이클로펜텐, 사이클로펜타다이엔, 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사하이드로안트라센, 8-페닐-테트라사이클로[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]도데크-3-엔, 테트라사이클로[9.2.1.1.0^{2,10}.0^{3,8}]-테트라데크-3,5,7,12-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로-9H-플루오렌이라고도 함), 펜타사이클로[7.4.0.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}]펜타데카-4,11-다이엔, 펜타사이클로[9.2.1.1^{4,7}.0^{2,10}.0^{3,8}]펜타데카-5,12-다이엔 등을 들 수 있다. 이들 비극성 환상 올레핀은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0048] 환상 올레핀 이외의 단량체(d)의 대표예로서 쇠상 올레핀을 들 수 있다. 쇠상 올레핀으로서는, 예컨대 에틸렌; 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-다이메틸-1-헥센, 4,4-다이메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등의 탄소수 2 내지 20의 α-올레핀; 1,4-헥사다이엔, 4-메틸-1,4-헥사다이엔, 5-메틸-1,4-헥사다이엔, 1,7-옥타다이엔 등의 비공액 다이엔 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0049] 본 발명에 있어서 사용하는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체의 바람직한 제조방법으로서, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(a)를 중합하고, 필요에 따라 수소첨가를 행하는 방법을 들 수 있다.

[0050] 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀 단량체(a)는 필요에 따라 이것과 공중합가능한 단량체(상술의 단량체(b), (c) 또는 (d))와 공중합할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명에 있어서 사용하는 양성자성 극성기 함유 환상 올레핀계 중합체는 양성자성 극성기를 함유하지

않는 환상 올레핀계 중합체에 공지된 방법에 의해 양성자성 극성기를 도입한 후, 필요에 따라 수소첨가를 하는 방법에 의해서도 얻을 수 있다. 수소첨가는 양성자성 극성기 도입 전의 중합체에 대하여 행하더라도 좋다.

- [0052] 상기 양성자성 극성기 함유 환상 올레핀계 중합체의 제법에 있어서, 양성자성 극성기는 그 전구체인더라도 좋고, 이 전구체를 빛이나 열에 의한 분해, 가수분해 등의 화학 반응에 의해서 양성자성 극성기로 변환할 수 있다. 예컨대 양성자성 극성기가 카복실기인 경우에, 양성자성 극성기 대신에 에스터기를 사용할 수도 있다.
- [0053] 양성자성 극성기를 함유하지 않는 환상 올레핀계 중합체는 상기 단량체 (b) 내지 (d)를 사용하여 얻을 수 있다. 이 때, 양성자성 극성기를 함유하는 단량체를 병용하더라도 물론 상관없다.
- [0054] 양성자성 극성기를 도입하기 위한 변성제로서는, 통상적으로 1분자 내에 양성자성 극성기와 반응성의 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 화합물이 사용된다. 이러한 화합물의 구체예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 안젤(angeli c)산, 티글(tiglic)산, 올레산, 엘라이드(elaidic)산, 에루크(erucic)산, 브라시드(brassicidic)산, 말레산, 푸 마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산, 아트로프(atropic)산, 신남산 등의 불포화 카복실산; 알릴 알콜, 메 틸바이닐-메탄올, 크로틸 알콜, 메탈릴 알콜, 1-페닐에텐-1-올, 2-프로펜-1-올, 3-부텐-1-올, 3-부텐-2-올, 3-메틸-3-부텐-1-올, 3-메틸-2-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2-메틸-3-부텐-1-올, 4-펜텐-1-올, 4-메틸-4-펜 텐-1-올, 2-헥센-1-올 등의 불포화 알콜 등을 들 수 있다. 변성 반응은 통상적인 방법에 따르면 되고, 통상적 으로 라디칼 발생제의 존재 하에서 실시된다.
- [0055] 상기 각 단량체의 중합 방법은 통상적 방법에 따르면 되고, 예컨대 개환 중합법이나 부가 중합법이 채용된다.
- [0056] 중합 촉매로서는, 예컨대 몰리브덴, 루테튬, 오스뮴 등의 금속 착체가 적합하게 사용된다. 이들 중합 촉매는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 중합 촉매의 양은 중합 촉매 중의 금속 화합물:환상 올레핀의 몰비로 통상 1:100 내지 1:2,000,000, 바람직하게는 1:500 내지 1:1,000,000, 보다 바람직하게는 1:1,000 내지 1:500,000의 범위이다.
- [0057] 상기 중합체의 수소첨가는 통상적으로 수소첨가 촉매를 이용하여 실시된다.
- [0058] 수소첨가 촉매로서는, 예컨대 올레핀 화합물의 수소첨가에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 것을 이용할 수 있 다. 구체적으로는, 지글러(Ziegler)형 균일계 촉매, 귀금속 착체 촉매, 및 담지형 귀금속계 촉매 등이 이용될 수 있다. 이들 수소첨가 촉매 중, 작용기가 변성되는 등의 부반응이 일어나지 않고, 중합체 중의 탄소-탄소 불 포화 결합을 선택적으로 수소첨가할 수 있는 점에서, 로듐, 루테튬 등의 귀금속 착체 촉매가 바람직하고, 전자 공여성이 높은 질소함유 헤테로환식 카벤 화합물 또는 포스핀류가 배위한 루테튬 촉매가 특히 바람직하다.
- [0059] 본 발명에서 사용되는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 통상적으로 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 1,500 내지 100,000, 보다 바람직하게는 2,000 내지 10,000의 범위이다.
- [0060] 본 발명에서 사용되는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체의 분자량 분포는 중량평균 분자량/수 평균 분자량(Mw/Mn)비로 통상적으로 4 이하, 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하이다.
- [0061] 본 발명에서 사용되는 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체의 요오드가(價)는 통상적으로 200 이 하, 바람직하게는 50 이하, 보다 바람직하게는 10 이하이다. 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합 체의 요오드가가 이 범위에 있을 때에 특히 내열성이 우수하여 적합하다.
- [0062] 본 발명에서 사용되는 감방사선 화합물은 자외선이나 전자선 등의 방사선을 흡수하여 화학 반응을 야기할 수 있 는 화합물이며, 또한 본 발명에서 사용되는 양성자성 극성기를 갖는 환상 올레핀계 중합체의 알칼리 용해성을 제어할 수 있는 것이다.
- [0063] 이러한 감방사선 화합물로서는, 예컨대 아세토페논 화합물, 트리아릴설포늄염, 퀴논다이아자이드 화합물 등의 아자이드 화합물 등을 들 수 있지만, 바람직하게는 아자이드 화합물, 특히 바람직하게는 퀴논다이아자이드 화합 물이다.
- [0064] 퀴논다이아자이드 화합물로서는, 예컨대 퀴논다이아자이드설포산 할라이드와 페놀성 하이드록실기를 갖는 화합 물과의 에스터 화합물을 이용할 수 있다.
- [0065] 퀴논다이아자이드설포산 할라이드로서는, 1,2-나프토퀴논다이아자이드-5-설포산 클로라이드, 1,2-나프토퀴논다 이아자이드-4-설포산 클로라이드, 1,2-벤조퀴논다이아자이드-5-설포산 클로라이드 등을 들 수 있다.

- [0066] 페놀성 하이드록실기를 갖는 화합물의 대표예로서는, 1,1,3-트리스(2,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)-3-페닐프로판, 4,4'-[1-[4-[1-[4-하이드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀 등을 들 수 있다.
- [0067] 이들 이외의 페놀성 하이드록실기를 갖는 화합물로서는, 2,3,4-트라이하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4-하이드록시-3-메틸페닐)에탄, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 노볼락 수지의 올리고머, 페놀성 하이드록실기를 하나 이상 갖는 화합물과 다이사이클로펜타다이엔을 공중합하여 얻어지는 올리고머 등을 들 수 있다.
- [0068] 이들 감방사선 화합물은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0069] 감방사선 화합물의 사용량은 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여 통상적으로 1 내지 100중량부, 바람직하게는 5 내지 50중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 40중량부의 범위이다. 감방사선 화합물의 사용량이 이 범위에 있으면, 기관 상에 형성시킨 수지막을 패터닝할 때에, 방사선 조사부와 방사선 미조사부의 용해도 차이가 커져, 현상에 의한 패터닝이 용이하고, 또한 방사선 감도도 높아지기 때문에 바람직하다.
- [0070] 본 발명에 있어서, 가교제로서는, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체의 양성자성 극성기와 반응할 수 있는 작용기를 분자내에 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상 갖는 것이 사용된다. 양성자성 극성기와 반응할 수 있는 작용기로서는, 예컨대 아미노기, 카복실기, 하이드록실기, 에폭시기, 아이소시아아네이트기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 아미노기, 에폭시기, 아이소시아아네이트기이며, 더욱 바람직하게는 에폭시기이다.
- [0071] 이러한 가교제의 구체예로서는, 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 폴리아민류; 4,4'-다이아미노다이페닐 에테르, 다이아미노다이페닐설폰 등의 방향족 폴리아민류; 2,6-비스(4'-아지도벤잘)사이클로헥산온, 4,4'-다이아지도다이페닐설폰 등의 아자이드류; 나일론, 폴리헥사메틸렌디아민테레프탈아마이드, 폴리헥사메틸렌아이스토탈아마이드 등의 폴리아마이드류; N,N,N',N',N'',N''-(헥사알콕시메틸)멜라민 등의 멜라민류; N,N',N'',N''-(테트라알콕시메틸)글라이콜우릴 등의 글라이콜우릴류; 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트 등의 아크릴레이트 화합물; 헥사메틸렌 다이아이소시아아네이트계 폴리아이소시아아네이트, 아이소포론 다이아이소시아아네이트계 폴리아이소시아아네이트, 툴릴렌 다이이소시아아네이트계 폴리아이소시아아네이트, 수침 다이페닐메탄 다이아이소시아아네이트 등의 아이소시아아네이트계 화합물; 1,4-다이-(하이드록시메틸)사이클로헥산, 1,4-다이-(하이드록시메틸)노보난; 1,3,4-트라이하이드록시사이클로헥산; 지환식 골격을 갖고 또한 에폭시기를 2개 이상 갖는 에폭시 화합물, 크레졸-노볼락 골격을 갖고 또한 에폭시기를 2개 이상 갖는 에폭시 화합물, 페놀-노볼락 골격을 갖고 또한 에폭시기를 2개 이상 갖는 에폭시 화합물, 비스페놀 A 골격을 갖고 또한 에폭시기를 2개 이상 갖는 에폭시 화합물, 나프탈렌 골격을 갖고 또한 에폭시기를 2개 이상 갖는 에폭시 화합물 등의 다작용 에폭시 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 다작용 에폭시 화합물이 바람직하고, 특히, 도막 형성성이 좋기 때문에, 지환식 골격을 갖고 또한 에폭시기를 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상 갖는 다작용 에폭시 화합물이 바람직하다.
- [0072] 이들 가교제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 가교제의 사용량은 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여 통상적으로 1 내지 100중량부, 바람직하게는 10 내지 70중량부, 보다 바람직하게는 20 내지 50중량부의 범위이다. 가교제가 이 범위에 있을 때에 내열성이 고도로 개선된다.
- [0073] 본 발명의 감방사선 조성물은, 용매로서, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르를 이용하는 것이 필수적이다. 용매로서, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르를 사용함으로써, 용해 안정성이 향상되어, 도포 불균일을 저감시키는 것이 가능해진다.
- [0074] 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르에 있어서의 알킬기는 탄소수가 1 내지 4의 범위에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 범위이다.
- [0075] 또한, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르에 있어서의 하나의 알킬렌쇄의 탄소수는 1 내지 4의 범위에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 내지 3의 범위이다.
- [0076] 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이에틸렌 글라이콜 다이알킬 에테르의 구체예로서는, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르, 다이에틸렌글라이콜 메틸 프로필 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 부틸 메틸 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 프로필 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 부틸 에틸 에테르, 다이에틸렌 글라이콜

부틸 프로필 에테르 등의 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이에틸렌 글라이콜 다이알킬 에테르; 다이프로필렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르, 다이프로필렌 글라이콜 메틸 프로필 에테르, 다이프로필렌 글라이콜 부틸 메틸 에테르, 다이프로필렌 글라이콜 에틸 프로필 에테르, 다이프로필렌 글라이콜 부틸 에틸 에테르, 다이프로필렌 글라이콜 부틸 프로필 에테르 등의 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이프로필렌 글라이콜 다이알킬 에테르 등을 들 수 있다.

- [0077] 이들 중, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이에틸렌 글라이콜 다이알킬 에테르가 바람직하고, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르가 특히 바람직하다.
- [0078] 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르의 사용량은 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체 100중량부에 대하여 통상적으로 20 내지 10,000중량부, 바람직하게는 50 내지 5,000중량부, 보다 바람직하게는 100 내지 1,000중량부의 범위이다.
- [0079] 본 발명에 있어서, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르와 다른 용매를 병용할 수도 있다.
- [0080] 병용가능한 용매로서는, 예컨대 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥산온, 2-헥탄온, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온 등의 쇄상 및 환상 케톤류; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 3-메톡시-3-메틸부탄올 등의 알콜류; 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 환상 에테르류;
- [0081] 에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글라이콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에테르; 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글라이콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글라이콜 모노부틸 에테르 등의 모노알킬렌 글라이콜 모노알킬 에테르류;
- [0082] 에틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노부틸 에테르 아세테이트 등의 모노알킬렌 글라이콜 모노알킬 에테르 에스터(모노알킬렌 글라이콜 모노에테르 아세테이트)류;
- [0083] 에틸렌 글라이콜 다이메틸 에테르, 에틸렌 글라이콜 다이에틸 에테르; 프로필렌 글라이콜 다이메틸 에테르, 프로필렌 글라이콜 다이에틸 에테르 등의 모노알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르류; 다이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르; 다이프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 다이프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르 등의 다이알킬렌 글라이콜 모노알킬 에테르류; 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에테르, 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에테르; 다이프로필렌 글라이콜 다이메틸 에테르, 다이프로필렌 글라이콜 다이에틸 에테르 등의 동일 분자내에 동일한 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르류; 트라이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 트라이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르, 트라이프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르, 트라이프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르 등의 트라이알킬렌 글라이콜 모노알킬 에테르류; 트라이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에테르, 트라이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에테르, 트라이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르; 트라이프로필렌 글라이콜 다이메틸 에테르, 트라이프로필렌 글라이콜 다이에틸 에테르, 트라이프로필렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르 등의 트라이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르류 등;
- [0084] 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 하이드록시아세트산 에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, γ -부티로락톤 등의 에스터류; N-메틸폼아מיד, N,N-다이메틸폼아מיד, N-부틸-2-피롤리돈, N-메틸아세트아מיד, N,N-다이메틸아세트아מיד 등의 아마이드류; 다이메틸설폭사이드 등을 들 수 있다.
- [0085] 이들 기타 용매는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있고, 그 사용량은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적절히 선택된다.
- [0086] 본 발명의 감방사선 조성물은 필요에 따라, 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체 이외의 수지 성분이나, 그 밖의 배합제 등을 포함하고 있더라도 좋다.
- [0087] 기타 수지 성분으로서, 예컨대 양성자성 극성기를 갖지 않는 환상 올레핀계 중합체, 스타이렌계 수지, 염화바닐계 수지, 아크릴계 수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 폴리아릴렌 설파이드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리

에스터 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리에테르 설폰 수지, 폴리설폰 수지, 폴리이미드 수지, 고무 및 엘라스토머 등을 들 수 있다. 이들 기타 수지 성분은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있고, 그 배합량은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적절히 선택된다.

- [0088] 기타 배합제로서는, 예컨대 증감제, 계면활성제, 잠재적 산발생제, 산화방지제, 광안정제, 접착조제, 대전방지제, 소포제, 안료, 염료 등을 들 수 있다.
- [0089] 증감제로서는, 예컨대 2H-피리도-(3,2-b)-1,4-옥사진-3(4H)-온류, 10H-피리도-(3,2-b)-1,4-벤조티아진류, 우라졸류, 히단토인류, 바르비투르(barbituric)산류, 글라이신 무수물류, 1-하이드록시벤조트리아졸류, 알록산류, 말레이미드류 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0090] 계면활성제는 스트리레이션(striation; 도포 줄무늬(coating streak))의 방지, 현상성의 향상 등의 목적으로 사용되고, 예컨대 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류; 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐 에테르 등의 폴리옥시에틸렌 아릴 에테르류; 폴리옥시에틸렌 다이라우레이트, 폴리옥시에틸렌 다이스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 다이알킬 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제; 불소계 계면활성제; 실리콘계 계면활성제; (메트)아크릴산 공중합체계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0091] 잠재적 산발생제는 본 발명의 감방사선 조성물의 내열성 및 내약품성을 향상시킬 목적으로 사용되고, 예컨대 가열에 의해 산을 발생하는 양이온 중합 촉매 이며, 설포늄염, 벤조티아졸륨염, 암모늄염, 포스포늄염 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 설포늄염 및 벤조티아졸륨염이 바람직하다.
- [0092] 산화방지제로서는, 통상의 중합체에 사용되고 있는 페놀계 산화방지제, 인계 산화방지제, 황계 산화방지제, 락톤계 산화방지제 등을 사용할 수 있다. 예컨대 페놀계 산화방지제로서, 2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀, p-메톡시페놀, 스타이렌화 페놀, n-옥타데실-3-(3',5'-다이-t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2-t-부틸-6-(3'-t-부틸-5'-메틸-2'-하이드록시벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트, 4,4'-부틸리텐-비스-(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오-비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 알킬화 비스페놀 등을 들 수 있다. 인계 산화방지제로서는, 아인산 트라이페닐, 아인산 트리소(노닐페닐) 등을 들 수 있다. 황계 산화방지제로서는, 티오다이프로피온산 다이라우릴 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 가열시의 황변의 관점에서, 페놀계 산화방지제가 바람직하고, 그 중에서도 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]가 바람직하다.
- [0093] 광안정제는 벤조페논계, 살리실산에스테르계, 벤조트리아졸계, 사이아노아크릴레이트계, 금속 착염계 등의 자외선흡수제, 장애(hindered) 아민계(HALS) 등, 빛에 의해 발생하는 라디칼을 포착하는 것 등의 어떤 것이더라도 좋다. 이들 중에서도, HALS는 피페리딘 구조를 갖는 화합물로서, 본 발명의 감방사선 조성물에 대하여 착색이 적고, 안정성이 좋기 때문에 바람직하다. 구체적인 화합물로서는, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜/트라이데실1,2,3,4-부탄-테트라카복실레이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트 등을 들 수 있다.
- [0094] 접착조제로서는, 예컨대 작용성 실레인 커플링제 등을 들 수 있고, 그 구체예로서는 트라이메톡시실릴벤조산, γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 바이닐트리아세톡시실레인, 바이닐트라이메톡시실레인, γ -아이소사이아나토프로필트라이메톡시실레인, γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0095] 본 발명의 감방사선 조성물은 양성자성 극성기를 함유하는 환상 올레핀계 중합체, 감방사선 화합물 및 가교제를 필수 성분으로 하고, 필요에 따라 그 밖의 성분을 가하여, 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르를 함유하는 용매에 분산 또는 용해시켜 제조할 수 있다. 용매 중에 각 성분을 용해 또는 분산시키는 방법은 통상적 방법에 따르면 되고, 예컨대 교반자와 마그네틱 스테러를 사용한 교반에 의해서, 또는 고속 균질화기, 디스퍼서, 행성 교반기, 2축 교반기, 볼 밀, 3볼 밀 등을 사용하여 행할 수 있다. 본 발명의 감방사선 조성물은 용매에 용해 또는 분산시킨 후에, 예컨대 공경(孔徑)이 0.5 μ m 정도인 필터 등을 이용하여 여과한 후, 사용에 제공하는 것이 바람직하다.
- [0096] 본 발명의 감방사선 조성물의 고형분 농도는 통상적으로 1 내지 70중량%, 바람직하게는 5 내지 50중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 40중량%이다. 고형분 농도가 이 범위에 있을 때에, 용해 안정성이 양호하고 더군다나 도포 불균일이 저감된다.

- [0097] 본 발명의 적층체는 기판 및 그 위에 본 발명의 감방사선 조성물을 이용하여 형성된 수지막으로 이루어진다.
- [0098] 본 발명에 있어서, 기판은, 예컨대 프린트 배선 기판, 실리콘 웨이퍼 기판, 유리 기판, 플라스틱 기판 등을 이용할 수 있다. 또한, 디스플레이 분야에서 사용되는 유리 기판이나 플라스틱 기판 등에 박형 트랜지스터형 액정 표시 소자, 컬러 필터, 블랙 매트릭스 등이 형성된 것도 적합하게 사용된다.
- [0099] 수지막의 두께는 통상적으로 0.1 내지 100 μm , 바람직하게는 0.5 내지 50 μm , 보다 바람직하게는 0.5 내지 30 μm 의 범위이다.
- [0100] 본 발명의 적층체는 본 발명의 감방사선 조성물을 이용하여 기판 상에 수지막을 형성시킨 후, 필요에 따라 수지막을 가교시켜 얻을 수 있다.
- [0101] 수지막을 기판 상에 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예컨대 도포법이나 필름 적층법 등의 방법을 이용할 수 있다. 도포법은, 예컨대 감방사선 조성물을 기판 상에 도포한 후, 가열 건조하여 용매를 제거하고, 이어서 필요에 따라 가교시키는 방법이다. 감방사선 조성물을 기판 상에 도포하는 방법으로는, 예컨대 스프레이법, 스핀 코팅법, 롤 코팅법, 다이 코팅법, 닥터 블레이드법, 회전 도포법, 바 도포법, 스크린 인쇄법 등의 각종 방법을 채용할 수 있다. 가열 건조 조건은 각 성분의 종류나 배합 비율에 따라 다르지만, 통상적으로 30 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 60 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 통상 0.5 내지 90분간, 바람직하게는 1 내지 60분간, 보다 바람직하게는 1 내지 30분간으로 할 수 있다.
- [0102] 필름 적층법은, 예컨대 감방사선 조성물을 수지 필름이나 금속 필름 등의 기재 상에 도포한 후에 가열 건조에 의해 용매를 제거하여 B 스테이지 필름을 얻고, 이어서 이 B 스테이지 필름을 기판 상에 적층하는 방법이다. 가열 건조 조건은 각 성분의 종류나 배합 비율에 따라 다르지만, 통상적으로 30 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 60 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 통상 0.5 내지 90분간, 바람직하게는 1 내지 60분간, 보다 바람직하게는 1 내지 30분간으로 할 수 있다. 필름 적층은 가압 라미네이터, 프레스, 진공 라미네이터, 진공 프레스, 롤 라미네이터 등의 압착기를 이용하여 행할 수 있다.
- [0103] 본 발명에 있어서 수지막은 패터화된 수지막(이하, 「패터화 수지막」이라고 함)이더라도 좋다.
- [0104] 본 발명의 적층체, 특히 기판 상에 패터화 수지막을 형성한 적층체는 각종 전자 부품으로서 유용하다.
- [0105] 기판 상에 패터화된 수지막은 이하와 같이 하여 형성할 수 있다.
- [0106] 우선, 상술한 바와 같이 하여 기판 상에 형성한 수지막에 활성 방사선을 조사하여 원하는 패터의 잠상을 형성한다. 활성 방사선으로서, 감방사선 화합물을 활성화시켜 감방사선 조성물의 알칼리 가용성을 변화시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 자외선, g선이나 i선 등의 단일 파장의 자외선, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광 등의 광선; 전자선과 같은 입자선 등을 이용할 수 있다. 이들 활성 방사선을 선택적으로 패터 형상으로 조사하여 잠상 패터를 형성하기 위해서는, 통상적 방법에 따르면 되고, 예컨대 축소 투영 노광 장치 등에 의해 자외선, g선, i선, KrF 엑시머 레이저광, ArF 엑시머 레이저광 등의 광선을 원하는 마스크 패터를 통해서 조사하는 방법, 또는 전자선 등의 입자선에 의해 묘화(描畵)하는 방법 등을 이용할 수 있다. 활성 방사선으로서 광선을 이용하는 경우는, 광선은 단일 파장광이더라도 혼합 파장광이더라도 좋다. 조사 조건은 사용하는 활성 방사선에 따라 적절히 선택되지만, 예컨대 파장 200 내지 450nm의 광선을 사용하는 경우, 조사량은 통상 10 내지 1,000mJ/cm², 바람직하게는 50 내지 500mJ/cm²의 범위이며, 조사 시간과 조도에 따라 결정된다. 이렇게 하여 활성 방사선을 조사한 후, 필요에 따라 수지막을 60 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도에서 1 내지 2분간 정도 가열 처리한다.
- [0107] 다음으로, 수지막에 형성된 잠상 패터를 현상하여 현재화시킨다. 본 발명에서는, 이러한 공정을 「패터화」라고 하고, 패터화된 수지막을 「패터화 수지막」이라고 한다. 현상액으로서 통상적으로 알칼리성 화합물의 수성 용액이 사용된다. 알칼리성 화합물은, 무기 화합물이더라도 유기 화합물이더라도 좋다. 이들 화합물의 구체예로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 등의 알칼리 금속염; 암모니아수; 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1급아민; 다이에틸아민, 다이-n-프로필아민 등의 제2급 아민; 트라이에틸아민, 메틸다이에틸아민 등의 제3급 아민; 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 콜린 등의 제4급 암모늄염; 다이메틸에탄올아민, 트라이에탄올아민 등의 알콜아민; 피롤, 피페리딘, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아민류 등을 들 수 있다. 이들 알칼리성 화합물은 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 알칼리 수성 용액의 수성 매체로서는, 물; 메탄올, 에탄올 등의

수용성 유기 용매를 사용할 수 있다. 알칼리 수성 용액은 계면활성제 등을 적당량 첨가한 것이더라도 좋다.

- [0108] 잠상 패턴을 갖는 수지막에 현상액을 접촉시키는 방법으로서, 예컨대 패들법, 스프레이법, 딥핑법 등의 방법이 사용된다. 현상 조건은 통상 0 내지 100℃, 바람직하게는 5 내지 55℃, 보다 바람직하게는 10 내지 30℃의 범위에서, 통상 30 내지 180초간의 범위로 적절히 선택된다.
- [0109] 이렇게 하여 목적으로 하는 패턴화 수지막을 기판 상에 형성한 후, 필요에 따라 기판 상, 기판 이면 및 기판 단부의 현상 잔사를 제거하기 위해서, 기판을 린스액으로 린스할 수 있다. 린스 처리 후, 잔존하고 있는 린스액을 압축 공기나 압축 질소에 의해 제거한다.
- [0110] 또한, 필요에 따라, 감방사선 화합물을 실활(失活)시키기 위해서, 패턴화 수지막을 갖는 기판 전면에 활성화 방사선을 조사할 수도 있다. 활성화 방사선의 조사에는, 상기 잠상 패턴의 형성에 예시한 방법을 이용할 수 있다. 조사와 동시에 또는 조사 후에 수지막을 가열할 수도 있다. 가열 방법으로서, 예컨대 기판을 핫 플레이트나 오븐 내에서 가열하는 방법을 들 수 있다. 온도는 통상 100 내지 300℃, 바람직하게는 120 내지 200℃의 범위이다.
- [0111] 기판 상에 패턴화 수지막을 형성한 후, 수지를 가교시킬 수도 있다.
- [0112] 기판 상에 형성된 패턴화 수지막의 가교는 가교제의 종류에 따라 적절히 방법을 선택하면 바람직하지만, 통상적으로 가열에 의해 행한다. 가열 방법은, 예컨대 핫 플레이트, 오븐 등을 이용하여 할 수 있다. 가열 온도는 통상 180 내지 250℃이며, 가열 시간은 수지막의 크기나 두께 및 사용 기기 등에 따라 적절히 선택되고, 예컨대 핫 플레이트를 이용하는 경우는 통상 5 내지 60분간, 오븐을 이용하는 경우는 통상 30 내지 90분간의 범위이다. 가열은 필요에 따라 불활성 가스 분위기 하에서 행하더라도 좋다. 불활성 가스로서는, 산소를 포함하지 않고 또한 수지막을 산화시키지 않는 것이면 되고, 예컨대 질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 제논, 크립톤 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 질소와 아르곤이 바람직하고, 특히 질소가 바람직하다. 특히, 산소 함유량이 0.1부피% 이하, 바람직하게는 0.01부피% 이하인 불활성 가스, 특히 질소가 적합하다. 이들 불활성 가스는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

실시예

- [0113] 이하에 합성에 및 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 한편, 각 예 중의 부 및 %는 특별히 예고하지 않은 한, 질량 기준이다.
- [0114] 한편, 각 특성은 이하의 방법에 의해 평가했다.
- [0115] [중합체의 중량평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)]
- [0116] 겔 투과크로마토그래피를 이용하여, 폴리아이소프렌 환산 분자량으로서 구한다.
- [0117] [수소화율]
- [0118] 수소화율은 ¹H-NMR 스펙트럼에 의해, 수소화된 탄소-탄소 2중 결합 몰수의 수소첨가 전의 탄소-탄소 2중 결합 몰수에 대한 비율로서 구한다.
- [0119] [요오드가]
- [0120] JIS K0070B에 따라서 측정한다.
- [0121] [용매의 안전성]
- [0122] 래트(rat)에의 용매의 경구 투여에 의한 급성 독성 시험으로 취득된 LD₅₀값에 의해 이하의 기준으로 판단한다. 한편, 수치는 제품 안전성 데이터 시트(프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트에 관해서는 다이셀(Daicel)화학공업사, 그 이외의 용체에 관해서는 도호화학공업사 발행의 것)에 근거한다.
- [0123] ○: 5,000mg/kg 이상
- [0124] ×: 5,000mg/kg 미만
- [0125] [용해 안정성]

- [0126] 감방사선 조성물을 -20℃ 환경하 및 5℃ 환경하에 각각 별개로 1일간 보관하고, 침전물의 유무를 관찰하여 하기의 기준으로 판단한다.
- [0127] ○: -20℃ 및 5℃의 어느 쪽의 환경 조건하 보존 후에도 침전물이 보이지 않음.
- [0128] △: -20℃ 환경 조건하 보존 후에 침전물이 보이지만, 5℃ 환경 조건하 보존 후에는 침전물이 보이지 않음.
- [0129] ×: -20℃ 환경 조건하 보존 후 및 5℃ 환경 조건하 보존 후에 어느 것이나 침전물이 보임.
- [0130] [감방사선 조성물 수지막의 형성 및 도포 불균일]
- [0131] 550×650×0.7mm의 저반사 Cr막 부착 유리 기관 상에 감방사선 조성물을 50ml 적하하여 스핀 코팅한 후, 핫 플레이트 상에서 95℃에서 2분간 건조 처리를 하여, 막 두께 3 μ m의 도포 기관을 형성한다. 간섭무늬 검사등 HCN052NA(도시바사제)의 광을 도포 기관에 조사하여 간섭무늬의 상태에 의해, 용액을 적하한 흔적이 남는 「적하 흔적」 및 스핀 코팅시에 용액이 퍼질 때에 생성되는 줄무늬상의 불균일 「줄무늬 불균일」의 유무를 관찰하여, 이하의 기준으로 판정한다. 이들 불균일은 어느 것이나 막후계로서는 검출불능한 영역에서의 미소한 막 두께 차이를 나타내는 것이다.
- [0132] ○: 어느 쪽의 불균일도 관찰되지 않는다.
- [0133] △: 적하 흔적만이 관찰된다.
- [0134] ×: 적하 흔적 및 줄무늬 불균일의 양쪽이 관찰된다.
- [0135] [수지막의 유전 특성]
- [0136] 알루미늄 기관 상에 스피너(미카사사 제품)를 이용하여 감방사선 조성물을 도포한 후, 핫 플레이트로 95℃, 120초간의 건조 처리를 하여, 축침식막후계 P-10(텐코르(Tencor)사 제품)로 측정했을 때에 3 μ m가 되도록 성막한다. 이 막을 노광 처리하지 않고서, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 0.3% 수용액에 23℃에서 100초간 침지하여 현상 처리를 한 후, 초순수(超純水)로 1분간 린스 처리하고, 이어서 수지막 전면에서 365nm에서의 광 강도가 5mW/cm²인 자외선을 조사하여 감방사선 화합물을 실활시킨다. 그 후, 230℃의 핫 플레이트로 1시간 가열을 한다. 이 수지막 상에 0.3 μ m의 알루미늄막을 형성하고, 23℃의 환경하에서 1MHz의 유전율을 측정한다. 이 유전율에 따라서 하기의 기준으로 판정한다.
- [0137] ○: 유전율이 3 미만.
- [0138] ×: 유전율이 3 이상.
- [0139] [합성예 1]
- [0140] 8-하이드록시카보닐테트라사이클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 60부, N-페닐-(5-노보넨-2,3-다이카복시이미드) 40부, 1-헥센 1.3부, 1,3-다이메틸이미다졸리딘-2-일리텐(트라이사이클로헥실포스핀)벤질리덴 루테튬 다이클로라이드 0.05부, 및 테트라하이드로퓨란 400부를 질소 치환한 유리제 내압 반응기에 투입하고 교반하면서 70℃에서 2시간 반응시켜 중합체 용액 A(고형분 농도: 약 20%)를 수득했다.
- [0141] 이 중합체 용액 A의 일부를 교반기 부착 오토클레이브에 옮기고, 150℃에서 수소를 압력 4MPa로 용존시키고 5시간 반응시켜, 수소화된 중합체(수소화율 100%)를 포함하는 중합체 용액 B(고형분 농도: 약 20%)를 수득했다.
- [0142] 100부의 중합체 용액 B에 1부의 활성탄 분말을 첨가한 내열 용기를 오토클레이브에 넣고, 교반하면서 150℃에서 수소를 4MPa의 압력으로 3시간 용존시켰다. 이어서, 용액을 취출하여 공경 0.2 μ m의 불소 수지제 필터로 여과하여 활성탄을 분리하여 중합체 용액을 수득했다. 여과는 막힘 없이 할 수 있었다. 중합체 용액을 에틸 알콜 중에 부어 응고시켜, 생성한 크럼(crumb)을 건조시켜 중합체를 수득했다. 수득된 중합체의 폴리이소프렌 환산의 Mw는 5,500이며, Mn은 3,200였다. 또한 요오드가는 1이었다.
- [0143] [실시예 1]
- [0144] 합성예 1에서 얻은 중합체 100부, 용매로서 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르 550부, 1,2-퀴논다이아자이드 화합물로서 4,4'-[1-[4-[1-[4-하이드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀(1몰)과 1,2-나프토퀴논다이아자이드-5-설폰산 클로라이드(2.5몰)의 축합물 25중량부, 가교제로서 지환식 구조 함유 다작용 에폭시 화합물(분자량 2,700, 에폭시기수 15, 다이셀화학공업사 제품, EHPE3150) 20부, 접착조제로서 γ -글라이시독시프로

필트라이메톡시실레인 1부, 및 실리콘계 계면활성제(신에츠(Shin-etsu)화학공업사 제품, KP-341) 0.05부를 혼합하여 용해시킨 후, 공경 0.45 μ m의 폴리테트라플루오로에틸렌계 필터로 여과하여 감방사선 조성물을 조제했다. 이 감방사선 조성물에 대하여 용해 안정성, 도포 불균일 및 유전율을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0145] [비교예 1 내지 4]

[0146] 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르 대신에, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트(비교예 1), 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에테르(비교예 2), 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에테르(비교예 3), 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르와 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르의 1:4(중량비) 혼합 용매(비교예 4)를 각각 이용하는 이외에는 실시예 1과 같이 하여 감방사선 조성물을 조제했다. 이 감방사선 조성물에 대하여 용해 안정성, 도포 불균일 및 유전율을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	용매(※1)	안전성	용해 안정성	도포 불균일	유전 특성
실시예 1	DEGEME	○	○	○	○
비교예 1	PGMEA	○	×	× ※2	○
비교예 2	DEGDME	×	○	○	○
비교예 3	DEGDDEE	×	○	△	○
비교예 4	DEGEE	○	○	×	○
	PGEE	×			

[0147] [표 1의 각주]

[0148] ※1 DEGEME: 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르

[0149] PGMEA: 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에테르 아세테이트

[0150] DEGDME: 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에테르

[0151] DEGDDEE: 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에테르

[0152] DEGEE: 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에테르

[0153] PGEE: 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에테르

[0154] ※2 용해 안정성이 나빠, 도포막에 불용물이 존재했다.

[0155] 표 1의 결과로부터, 용매로서 동일 분자내에 서로 다른 두 개의 알킬기를 갖는 다이알킬렌 글라이콜 다이알킬 에테르인 다이에틸렌 글라이콜 에틸 메틸 에테르를 사용한 경우는, 안전성에 문제가 없고, 용해 안정성이 우수하며, 도포 불균일이 없는 감방사선 조성물이 얻어지고, 이것을 이용하여 얻은 수지막은 유전 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0156] 이와는 대조적으로, 그 이외의 용매를 사용한 경우에는, 얻어지는 감방사선 조성물은 안전성에 문제가 있거나, 용해 안정성 및 도포 불균일 중 어느 것인가가 불만족스러운 결과를 나타냄을 알 수 있다.