(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월01일
(11) 등록번호 10-0984905
(24) 등록일자 2010년09월27일

(51) Int. Cl.
G03F 7/023 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-0032114
(22) 출원일자 2004년05월07일
심사청구일자 2008년09월04일
(65) 공개번호 10-2004-0095703
(43) 공개일자 2004년11월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00131114 2003년05월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11052560 A*
JP11174673 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1죠오메 9반 2고오
(72) 발명자
사노,기미야스
일본104-0045도꾜도쥬오꾸쯔끼지5쪼메6반10고제이에스알가부시끼가이샤내
미노와,다까끼
일본104-0045도꾜도쥬오꾸쯔끼지5쪼메6반10고제이에스알가부시끼가이샤내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
주성민, 위혜숙

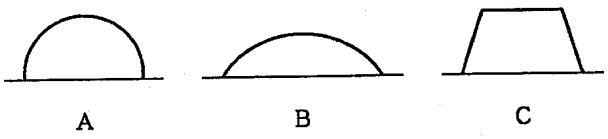
전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 권도훈

(54) 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 또는 스페이서를형성하기 위한 감방사선성 수지 조성물

(57) 요 약

본 발명은 포토레지스트로서 해상도 및 잔막률이 우수하고, 패턴 형상, 내열성, 내용제성, 투명성 등이 우수한 돌기 및 스페이서를 형성할 수 있고, 또한 배향성, 전압 유지율 등이 우수한 수직 배향형 액정 표시 소자를 제조할 수 있는 감방사선성 수지 조성물을 제공한다. 이 수지 조성물은 (a) 알칼리 가용성 수지 및 (b) 1,2-퀴논 디아지드 화합물을 함유한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

사이또,치에

일본104-0045도꾜도쥬오꾸쯔끼지5쪼메6반10고제이에스알가부시끼가이샤내

니시까와,미치노리

일본104-0045도꾜도쥬오꾸쯔끼지5쪼메6반10고제이에스알가부시끼가이샤내

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 페놀성 수산기 또는 카르복실기, 또는 이들 둘 다를 갖는 라디칼 중합성 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체를 포함하는 알칼리 가용성 수지, (b) 1,2-퀴논 디아지드 화합물, 및 (c) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 피막을 형성하는 공정,

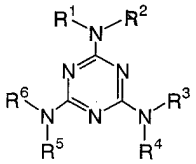
돌기 부분과 스페이서 부분의 양쪽 패턴을 갖는 1종류의 포토마스크를 이용하여 상기 피막에 방사선을 1회 노광하는 공정,

노광 후의 피막을 알칼리 현상액에 의해 현상하여 패턴을 형성하는 공정, 및

상기 패턴에 방사선을 노광하는 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는, 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및 스페이서의 형성 방법.

<화학식 1>



식 중, R^1 내지 R^6은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 $-CH_2OR$기를 나타내고, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타낸다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0007] 본 발명은 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서를 형성하기 위한 감방사선성 수지 조성물, 이로부터 형성된 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및 스페이서, 돌기 및(또는) 스페이서를 구비한 수직 배향형 액정 표시 소자, 및 돌기 및(또는) 스페이서의 형성 방법에 관한 것이다.

[0008] 액정 표시 소자는 평면 디스플레이 중에서 가장 널리 사용되고 있고, 최근에 개인용 컴퓨터, 워드 프로세서와 같은 OA 기기나 액정 텔레비젼 등의 보급에 따라, TFT (박막 트랜지스터) 방식의 액정 디스플레이 (TFT-LCD)의 표시 품질에 대한 요구 성능이 점점 더 엄격해지고 있다.

[0009] TFT-LCD 중에서 현재 가장 널리 이용되는 방식은 TN (Twisted Nematic)형 LCD이고, 이 방식은 2매의 투명한 전극을 갖는 기판 (이하, 「투명 전극 기판」이라 함)의 양쪽 외측에 배향 방향이 90도 다른 편광막을 각각 배치하고, 2매의 투명 전극 기판의 내측에 배향막을 배치함과 동시에 양쪽 배향막 사이에 네마틱형 액정을 배치하여, 액정의 배향 방향이 한쪽 전극측으로부터 다른쪽 전극측에 걸쳐 90도 비틀어지도록 한 것이다. 이 상태에서 무편광의 빛이 입사하면, 한쪽 편광판을 투과한 직선 편광이 액정 사이를 편광 방향이 어긋나면서 투과하기 때문에, 다른쪽 편광판을 투과할 수 있어, 밝은 상태가 된다. 다음으로, 양쪽 전극에 전압을 인가하여 액정 분자를 직립시키면, 액정에 도달한 직선 편광이 그대로 투과하기 때문에 다른쪽 편광판을 투과할 수 없어, 어두운 상태가 된다. 그 후, 다시 전압을 인가하지 않는 상태로 만들면, 밝은 상태로 되돌아가게 된다.

[0010] 이러한 TN형 LCD는 최근의 기술 개량에 의해, 정면에서의 콘트라스트나 색재현성 등은 브라운관(CRT)과 동등하거나 또는 그 이상으로 되어 있다. 그러나, TN형 LCD에는 시야각이 좁다고 하는 큰 문제가 있다.

[0011] 이러한 문제를 해결하는 것으로서, MVA (Multi-domain Vertically Aligned)형 LCD (수직 배향형 액정 디스플레이)가 개발되어 있다.

[0012] 이 MVA형 LCD는 문헌[「액정」 Vol.3, No.2, p.117(1999)] 및 일본 특허 공개 (평)11-258605호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, TN형 LCD의 선광 모드가 아니라, 음의 유전율 이방성을 갖는 네가티브형 액정과 수직 방향의 배향막을 조합한 복굴절 모드를 이용한 것이고, 전압을 인가하지 않은 상태에서도 배향막에 가까운 위치에 있는 액정의 배향 방향이 거의 수직으로 유지되기 때문에, 콘트라스트, 시야각 등이 우수하고, 액정을 배향시키기 위한 연마 처리를 행하지 않아도 양호한 등, 제조 공정의 면에서도 우수하다.

[0013] MVA형 LCD에서는, 1개의 화소 영역에서 액정이 복수의 배향 방향을 취할 수 있도록 하기 위한 도메인 규제 수단으로서, 표시측의 전극을 1개의 화소 영역 내에 슬릿을 갖게 함과 동시에, 빛의 입사측 전극 기판 상의 동일한 화소 영역 내에 전극의 슬릿과는 다른 위치에 사면(斜面)을 갖는 돌기, 예를 들면 삼각 송곳상, 반볼록 렌즈형상 등을 형성하고 있다.

[0014] 또한, 일반적으로 종래의 액정 디스플레이에서는, 2매의 투명 전극 기판 사이의 셀 간극을 일정하게 유지하기 위해서, 수지나 세라믹 등의 구형 또는 막대 형상의 스페이서가 사용되고 있다. 이 스페이서는 2매의 투명 전극 기판을 접합시킬 때, 어느 한쪽 기판 위에 산포되어 셀 간극을 스페이서의 직경에 의해 규정하고 있다.

[0015] 또한, 스페이서의 직경의 변동에서 기인하는 셀 간극의 불균일 등의 결점 발생을 피하기 위해서, 일본 특허 공개 2001-201750호 공보에 포토레지스트를 이용하여 돌기 및 스페이서를 형성하는 방법이 제안되어 있다. 이 방법은 미세 가공이 가능하며 형상의 제어도 용이하다는 이점을 갖는다. 그러나, 일본 특허 공개 2001-201750호 공보에는 포토레지스트의 조성이 구체적으로는 기재되어 있지 않고, 형성된 돌기 및 스페이서의 성능도 분명하지 않다.

[0016] 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및 스페이서의 형성에 이용되는 포토레지스트에 요구되는 성능으로서는, 그의 단면 형상이 적절한 것에 더하여, 이후의 배향막 형성 공정에서 사용되는 용제에 대한 내성, 배향막 형성 공정에서 가해지는 열에 대한 내성, 투명성, 해상도, 잔막률 등에 높은 성능이 있음을 들 수 있다. 또한, 얻어지는 수직 배향형 액정 표시 소자에는 배향성, 전압 유지율 등이 우수한 것도 요구된다.

[0017] 본 출원인은 이미, [A] (a1) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물, (a2) 에폭시기 함유 불포화 화합물, 및 (a3) 이들 이외의 불포화 화합물의 공중합체, [B] 불포화 중합성 화합물 및 [C] 감방사선 중합 개시제를 함유하는, 돌기 및 스페이서를 동시에 형성하기 위한 감방사선성 수지 조성물, 이로부터 형성된 돌기 및 스페이서, 및 상기 돌기 및 스페이서를 구비하는 액정 표시 소자를 제안하고 있다 (일본 특허 공개 2003-29405호 공보 참조).

[0018] 그러나, 수직 배향형 액정 표시 소자의 돌기 및 스페이서의 형성에 유용한 감방사선성 수지 조성물의 개발은 초기 단계이 있고, TFT-LCD의 급속한 보급 및 점점 더 엄격해지는 요구 성능에 대응하여, 우수한 성능을 갖는 돌기 및 스페이서를 형성할 수 있는 새로운 감방사선성 수지 조성물의 개발은 중요한 기술 과제로 되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0019] 본 발명의 목적은 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서를 형성하기 위한 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 포토레지스트로서 해상도 및 잔막률이 우수하고, 패턴 형상, 내열성, 내용제성, 투명성 등이 우수한 돌기 및 스페이서를 형성할 수 있으며, 또한 배향성, 전압 유지율 등이 우수한 수직 배향형 액정 표시 소자를 제조할 수 있는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 상기 감방사선성 수지 조성물을 이용하는 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서의 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 이하의 설명으로부터 명백해질 것이다.

[0023] 본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 첫째로 (a) 알칼리 가용성 수지 및 (b) 1,2-퀴논 디아지드 화합물을 함유하며, 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서의 형성용인 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물에 의해서 달성된다.

[0024] 본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 둘째로 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 형성된 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기에 의해서 달성된다.

[0025] 본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 셋째로 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 형성된 수직 배향형 액정 표시 소자용 스페이서에 의해서 달성된다.

[0026] 또한, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 본 발명에 따르면, 넷째로 본 발명의 상기 돌기 및(또는) 스페이서를 구비하는 수직 배향형 액정 표시 소자에 의해서 달성된다.

[0027] 마지막으로, 본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 다섯째로 기판에 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 피막을 형성하는 공정, 포토마스크를 통해 상기 피막에 방사선을 노광하는 공정, 노광 후의 피막을 알칼리 현상액에 의해 현상하여 패턴을 형성하는 공정 및 상기 패턴에 방사선을 노광하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서의 형성 방법에 의해서 달성된다.

발명의 구성 및 작용

[0028] <발명의 바람직한 실시 양태>

[0029] 이하, 본 발명에 있어서의 감방사선성 수지 조성물의 각 성분에 대하여 상세히 설명한다.

[0030] (a) 알칼리 가용성 수지

[0031] 본 발명에서 사용되는 알칼리 가용성 수지에 대하여 말하는 「알칼리 가용성」이란 후술하는 돌기 및(또는) 스페이서의 형성 방법에 의해, 기판에 본 발명에서의 감방사선성 수지 조성물의 피막을 형성하고, 노광한 후, 노광 후의 상기 피막을 알칼리 현상액에 의해 현상하였을 때, 노광 후의 상기 피막의 노광부를 실질상 전부 용해 제거할 수 있는 성질을 의미한다.

[0032] 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지로서는, 상기 성질을 갖는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면 페놀성 수산기 및(또는) 카르복실기를 갖는 라디칼 중합성 단량체 (이하, 「산성 라디칼 중합성 단량체」라 함)의 단독 중합체, 산성 라디칼 중합성 단량체끼리의 공중합체 또는 산성 라디칼 중합성 단량체와 그것 이외의 라디칼 중합성 단량체 (이하, 「다른 라디칼 중합성 단량체」라 함)와의 공중합체 (이하, 이들 단독 중합체 및 공중합체를 통합하여 「알칼리 가용성 수지 (a1)」이라 함)가 바람직하다.

[0033] 산성 라디칼 중합성 단량체로서는, 예를 들면

[0034] o-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, p-히드록시스티렌, o-히드록시-α-메틸스티렌, m-히드록시-α-메틸스티렌, p-히드록시-α-메틸스티렌, 및 이들의 화합물중의 벤젠환이 카르복실기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실기, 탄소수 1 내지 4의

직쇄상 또는 분지상의 할로겐화 알킬기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 아미드기 및 탄소수 2 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상으로 치환된 치환 히드록시스티렌;

[0035] 비닐히드로퀴논, 5-비닐피로갈롤, 6-비닐피로갈롤, 1-비닐플루오로글리시놀과 같은 비닐기 함유 폴리페놀;

[0036] o-비닐벤조산, m-비닐벤조산, p-비닐벤조산, 및 이들의 화합물 중의 벤젠환이 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 할로겐화 알킬기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 아미드기 및 탄소수 2 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상으로 치환되는 치환 비닐벤조산;

[0037] 아크릴산, 메타크릴산 및 아크릴산의 α위치를, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 할로겐화 알킬기, 할로겐 원자, 니트로기 및 시아노기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환된 α-치환 불포화 모노카르복실산;

[0038] 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 무수 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산, 1,4-시클로헥센 디카르복실산과 같은 불포화 디카르복실산, 및 이들 불포화 디카르복실산 중 한쪽 카르복실기가 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기 또는 p-톨릴기로 에스테르화된 하프 에스테르, 이들 불포화 디카르복실산 중 한쪽 카르복실기가 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 아미드기로 변환된 하프 아미드와 같은 불포화 디카르복실산 유도체

[0039] 등을 들 수 있다.

[0040] 이들 산성 라디칼 중합성 단량체 중, m-히드록시스티렌, p-히드록시스티렌, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산 등이 바람직하다.

[0041] 상기 산성 라디칼 중합성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0042] 또한, 다른 라디칼 중합성 단량체로서는, 예를 들면

[0043] 스티렌, α-메틸스티렌, 및 이들의 화합물 중의 벤젠환이 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 할로겐화 알킬기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 또는 분지상의 아미드기 및 탄소수 2 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 에스테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상으로 치환된 치환 스티렌;

[0044] 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌과 같은 공액 디올레핀;

[0045] 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, i-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, i-부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, n-펜틸 (메트)아크릴레이트, 네오펜틸 (메트)아크릴레이트, i-펜틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 프로파르길(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 나프틸 (메트)아크릴레이트, 안트라세닐(메트)아크릴레이트, 안트라퀴노닐(메트)아크릴레이트, 피페로닐(메트)아크릴레이트, 살리실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페네틸 (메트)아크릴레이트, 크레실(메트)아크릴레이트, 트리페닐메틸 (메트)아크릴레이트, 쿠밀(메트)아크릴레이트, 아다만틸 (메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 (메트)아크릴레이트, 펜타플루오로에틸 (메트)아크릴레이트, 헵타플루오로-n-프로필(메트)아크릴레이트, 헵타플루오로-i-프로필(메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 2-(N,N-디메틸아미노)에틸 (메트)아크릴레이트, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필 (메트)아크릴레이트, 푸릴(메트)아크릴레이트, 푸르푸릴(메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴산 에스테르;

[0046] (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디-n-프로필(메트)아크릴아미드, N,N-디-i-프로필(메트)아크릴아미드, N-페닐(메트)아크릴아미드, N-안트라닐(메트)아크릴아미드와 같은 (메트)아크릴아미드;

[0047] (메트)아크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, 시안화비닐리덴과 같은 불포화 니트릴 화합물;

[0048] 아크롤레인, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐, 불화비닐리덴, N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 아세트산 비닐,

N-페닐말레이미드, N-(p-히드록시페닐)말레이미드, N-시클로헥실 말레이미드, N-(메트)아크릴로일 프탈이미드, N-아크릴로일 프탈이미드, p-비닐벤질 글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0049] 이러한 다른 라디칼 중합성 단량체 중, 스티렌, 1,3-부타디엔, 페닐(메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, N-시클로헥실 말레이미드, p-비닐벤질 글리시딜에테르 등이 바람직하다.

[0050] 상기 다른 라디칼 중합성 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0051] 알칼리 가용성 수지 (a1)에 있어서, 다른 라디칼 중합성 단량체의 공중합 비율은 전체 단량체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 60 내지 95 중량부, 더욱 바람직하게는 65 내지 90 중량부이다. 이 경우, 다른 라디칼 중합성 단량체의 공중합 비율이 60 중량부 미만이면, 얻어지는 수지의 알칼리 현상액에 대한 용해성이 너무 높아져서 알칼리 현상 후의 피막이 적절한 막두께를 유지하기가 곤란해질 우려가 있고, 한편 95 중량부를 초과하면 얻어지는 수지의 알칼리 현상액으로의 용해성이 불충분해질 우려가 있다.

[0052] 본 발명에 있어서의 바람직한 알칼리 가용성 수지 (a1)로서는, 예를 들면 폴리(p-히드록시스티렌), p-히드록시스티렌/p-히드록시-α-메틸스티렌 공중합체, p-히드록시스티렌/스티렌 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/글리시딜 (메트)아크릴레이트 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/글리시딜 (메트)아크릴레이트/N-시클로헥실 말레이미드 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/글리시딜 (메트)아크릴레이트/N-시클로헥실 말레이미드/p-비닐벤질 글리시딜에테르 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트/1,3-부타디엔 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트/p-비닐벤질 글리시딜에테르 공중합체, (메트)아크릴산/2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트/트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트/p-비닐벤질 글리시딜에테르 공중합체, (메트)아크릴산/라우릴 (메트)아크릴레이트/트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트/p-비닐벤질 글리시딜에테르 공중합체, (메트)아크릴산/스티렌/트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 (메트)아크릴레이트/글리시딜 (메트)아크릴레이트/N-시클로헥실 말레이미드/1,3-부타디엔 공중합체 등을 들 수 있다.

[0053] 알칼리 가용성 수지 (a1)은, 예를 들면 산성 라디칼 중합성 단량체를, 경우에 따라서 다른 라디칼 중합성 단량체와 함께 적당한 용매 중에서 라디칼 중합 개시제를 이용하여 중합함으로써 제조할 수 있다.

[0054] 중합에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 디아세톤 알코올과 같은 알코올; 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산과 같은 에테르; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르와 같은 에틸렌글리콜에테르; 에틸렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트와 같은 에틸렌글리콜 알킬에테르 아세테이트; 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르와 같은 디에틸렌글리콜에테르;

[0055] 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-부틸에테르와 같은 프로필렌글리콜에테르; 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 n-프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 n-부틸에테르 아세테이트와 같은 프로필렌글리콜 알킬에테르 아세테이트; 프로필렌글리콜 메틸에테르 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 n-프로필에테르 프로피오네이트, 프로필렌글리콜 n-부틸에테르 프로피오네이트와 같은 프로필렌글리콜 알킬에테르 프로피오네이트; 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논과 같은 케톤;

[0056] 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 n-부틸, 히드록시아세트산 메틸, 히드록시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 n-부틸, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 n-프로필, 메톡시아세트산 n-부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸, 에톡시아세트산 n-프로필, 에톡시아세트산 n-부틸, n-프로폭시아세트산 메틸, n-프로폭시아세트산 에틸, n-프로폭시아세트산 n-프로필, n-프로폭시아세트산 n-부틸, n-부톡시아세트산 메틸, n-부톡시아세트산 에틸, n-부톡시아세트산 n-프로필, n-부톡시아세트산 n-부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 n-프로필, 락트산 n-부틸, 3-히드록시프로피온산 메틸, 3-히드록시프

로피온산 에틸, 3-히드록시프로피온산 n-프로필, 3-히드록시프로피온산 n-부틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 n-프로필, 2-메톡시프로피온산 n-부틸, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸, 2-에톡시프로피온산 n-프로필, 2-에톡시프로피온산 n-부틸, 2-n-프로폭시프로피온산 메틸, 2-n-프로폭시프로피온산 에틸, 2-n-프로폭시프로피온산 n-프로필, 2-n-프로폭시프로피온산 n-부틸, 2-n-부톡시프로피온산 메틸, 2-n-부톡시프로피온산 에틸, 2-n-부톡시프로피온산 n-프로필, 2-n-부톡시프로피온산 n-부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 n-프로필, 3-메톡시프로피온산 n-부틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 n-프로필, 3-에톡시프로피온산 n-부틸, 3-n-프로폭시프로피온산 메틸, 3-n-프로폭시프로피온산 에틸, 3-n-프로폭시프로피온산 n-프로필, 3-n-프로폭시프로피온산 n-부틸, 3-n-부톡시프로피온산 메틸, 3-n-부톡시프로피온산 에틸, 3-n-부톡시프로피온산 n-프로필, 3-n-부톡시프로피온산 n-부틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸 등의 다른 에스테르류 등을 들 수 있다.

[0057] 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0058] 중합시의 용매의 사용량은 전체 라디칼 중합성 단량체 100 중량부당 바람직하게는 20 내지 1,000 중량부이다.

[0059] 중합에 사용되는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)과 같은 아조 화합물; 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1'-비스-(t-부틸퍼옥시)시클로헥산과 같은 유기 과산화물; 과산화수소; 이들 과산화물과 환원제로 이루어지는 레독스계 개시제 등을 예로 들 수 있다.

[0060] 또한, 알칼리 가용성 수지 (a1)의 다른 제조법으로서는, 상기 산성 라디칼 중합성 단량체의 페놀성 수산기 및 (또는) 카르복실기를 알킬기, 아세틸기, 펜아실기 등의 보호기로 보호한 단량체를 (공)중합한 후, 가수분해 등에 의해 상기 보호기를 이탈시키는 방법을 들 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명에 있어서는, 알칼리 가용성 수지가 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 경우, 수소 첨가하여 사용할 수 있고, 이에 의해 투명성이나 연화점을 조정할 수 있다.

[0062] 알칼리 가용성 수지의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (이하, 「Mw」라 함)은 바람직하게는 2,000 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 50,000, 특히 바람직하게는 5,000 내지 30,000이다. 이 범위의 Mw를 갖는 알칼리 가용성 수지를 사용함으로써, 해상도, 현상성 및 감도가 우수한 감방사선성 수지 조성물이 얻어지고, 형상 및 내열성이 우수한 돌기 및 스페이서를 형성할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지로서, 상품명으로 예를 들면 마루카 링커 M, 동 PHM-C (이상, 마루젠 세끼유 가가꾸 (주) 제조), VP-15000 (니혼 소다(주) 제조) 등의 히드록시스티렌 (공)중합체 또는 그의 부분 수소 첨가물 등의 시판품을 사용할 수도 있다.

[0064] 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0065] (b) 1,2-퀴논 디아지드 화합물

[0066] 본 발명에서 사용되는 1,2-퀴논 디아지드 화합물로서는, 방사선의 노광에 의해 카르복실산을 생성하는 화합물, 예를 들면 1,2-벤조퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 1,2-벤조퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 1,2-벤조퀴논 디아지드-4-술폰산 아미드, 1,2-벤조퀴논 디아지드-5-술폰산 아미드, 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 아미드, 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 아미드 등이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르이다.

[0067] 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르 및 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르의 구체예로서는,

[0068] 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,4,6-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,4,6-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르와 같은 트리히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논 디아지드 술폰산 에스테르;

[0069] 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조

페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,3,4,3'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4,3'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,3,4,2'-테트라히드록시-4'-메틸벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4,2'-테트라히드록시-4'-메틸벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시-3'-메톡시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시-3'-메톡시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르와 같은 테트라히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논 디아지드 술폰산 에스테르;

[0070] 2,3,4,2',6'-펜타히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,3,4,2',6'-펜타히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르와 같은 펜타히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논 디아지드 술폰산 에스테르;

[0071] 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 3,4,5,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 3,4,5,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르와 같은 헥사히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논 디아지드 술폰산 에스테르;

[0072] 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 비스(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 비스(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 트리(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 트리(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,2,2-트리(p-히드록시페닐)에탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,2,2-트리(p-히드록시페닐)에탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 4,4'-〔1-{4-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)페닐}에틸리덴〕비스페놀-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 4,4'-〔1-{4-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)페닐}에틸리덴〕비스페놀-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)(2-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)(2-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥산올-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥산올-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시플라반-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시플라반-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2-메틸-2-(2,4-디히드록시페닐)-4-(4-히드록시페닐)-7-히드록시크로만-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2-메틸-2-(2,4-디히드록시페닐)-4-(4-히드록시페닐)-7-히드록시크로만-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르,

[0073] 2-〔비스(5-i-프로필-4-히드록시-2-메틸페닐)메틸〕페놀-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 2-〔비스(5-i-프로필-4-히드록시-2-메틸페닐)메틸〕페놀-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 1-〔1-{3-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)-4,6-디히드록시페닐}-1-메틸에틸〕-3-〔1-{3-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)-4,6-디히드록시페닐}-1-메틸에틸〕벤젠-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 1-〔1-{3-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)-4,6-디히드록시페닐}-1-메틸에틸〕-3-〔1-{3-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)-4,6-디히드록시페닐}-1-메틸에틸〕벤젠-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 4,6-비스〔1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸〕-1,3-디히드록시벤젠-1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르, 4,6-비스〔1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸〕-1,3-디히드록시벤젠-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르와 같은 폴리(히드록시페닐)알칸의 1,2-나프토퀴논 디아지드 술폰산 에스테르 등을 들 수 있다.

[0074] 또한, 이들 화합물 이외에, 문헌[J. Kosar 저서 「Light-Sensitive Systems」(John Wiley & Sons사, 1965년 발행) p.339] 및 [W. S. De Fores 저서 「Photoresist」(McGraw-Hill사, 1975년 발행) p.50]에 기재되어 있는 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르나 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르를 사용할 수 있다.

[0075] 이들 1,2-나프토퀴논 디아지드-4-술폰산 에스테르 및 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르 중 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르가 바람직하고, 특히 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 4,4'-4,4'-〔1-{4-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)페닐}에틸리덴〕 비스페놀-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시플라반-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2,2,2-트리(p-히드록시페닐)에탄-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르, 2-메틸-2-(2,4-디히드록시페닐)-4-(4-히드록시페닐)-7-히드록시크로만-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르 등이, (a) 알칼리 가용성 수지의 알칼리 현상액에의 용해 억제 효과의 관점에서 바람직하다.

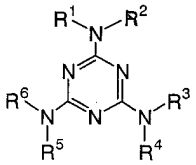
[0076] 상기 1,2-퀴논 디아지드 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0077] 1,2-퀴논 디아지드 화합물의 사용량은 (a) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 5 내지 50 중량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 중량부이다. 이 경우, 1,2-퀴논 디아지드 화합물의 사용량이 5 중량부 미만이면, 노광에 의해 생성되는 카르복실산량이 적어지고, 패턴 형성이 곤란해지기 쉽고, 한편 50 중량부를 초과하면, 단시간의 노광에서는 첨가한 1,2-퀴논 디아지드 화합물 전부를 분해시키는 것이 곤란해지고, 알칼리 현상액에 의한 현상이 곤란해질 우려가 있다.

[0078] 첨가제

[0079] 본 발명에 있어서의 감방사선성 수지 조성물에는, (c) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 (이하, 「화합물 (c)」라 함) 및(또는) (d) 에폭시기를 분자 내에 2개 이상 갖는 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성의 화합물 (이하, 「화합물 (d)」라 함)를 첨가하는 것이 바람직하다.

화학식 1

[0080] 

[0081] 식 중, R^1 내지 R^6은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 $-CH_2OR$기를 나타내고, R은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타낸다.

[0082] -화합물 (c)-

[0083] 화합물 (c)로서는, 예를 들면 헥사메틸올멜라민, 헥사부틸올멜라민, 부분 메틸올화 멜라민, 및 이들의 화합물 중 1개 이상의 히드록실기의 수소 원자를 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로 치환한 화합물 등을 들 수 있다.

[0084] 또한, 화합물 (c)의 시판품으로서는, 예를 들면 사이멜 202, 동 238, 동 266, 동 267, 동 272, 동 300, 동 301, 동 303, 동 325, 동 327, 동 370, 동 701, 동 1141, 동 1156, 동 1158 (이상, 미쓰이 사이아나미드(주) 제조), 니카락 Mx-31, 동 40, 동 45, 동 032, 동 706, 동 708, 동 750, 니카락 Ms-11, 동 001, 니카락 Mw-22, 동 30 (이상, 산와 케미컬(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 화합물 (c)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0086] 화합물 (c)를 사용할 때의 첨가량은 (a) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 50 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 40 중량부이다. 화합물 (c)를 상기 범위의 양으로 첨가함으로써, 양호한 형상의 돌기 및 스페이서를 형성할 수 있고, 알칼리 현상액에 대하여 적절한 용해성을 나타내는 감방사선성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0087] -화합물 (d)-

[0088] 화합물 (d)로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수

지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 환식 지방족 폴리글리시딜에테르, 지방족 폴리글리시딜에테르, 비스페놀 A의 글리시딜에테르, 비스페놀 F의 글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0089] 이들 화합물 (d) 중, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 지방족 폴리글리시딜에테르가, 감방사선성 수지 조성물의 알칼리 현상성 및 얻어지는 돌기 및 스페이서의 형상 제어의 관점에서 바람직하다.

[0090] 또한, 화합물 (d)의 시판품으로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지로서 에피코트 828, 동 1001, 동 1002, 동 1003, 동 1004, 동 1007, 동 1009, 동 1010 (이상, 유까 셀 에폭시(주) 제조) 등; 비스페놀 F형 에폭시 수지로서 에피코트 807 (유까 셀 에폭시(주) 제조) 등; 페놀 노볼락형 에폭시 수지로서 에피코트 152, 동 154 (이상, 유까 셀 에폭시(주) 제조), EPPN201, 동 202 (이상, 닛본 가야꾸(주) 제조) 등; 크레졸 노볼락형 에폭시 수지로서 EOCN-102, 동 103S, 동 104S, 동 1020, 동 1025, 동 1027 (이상, 닛본 가야꾸(주) 제조), 에피코트 180S75 (유까 셀 에폭시(주) 제조) 등; 환식 지방족 폴리글리시딜에테르로서 CY-175, 동 177, 동 179 (이상, 시바·가이기사 제조), ERL-4206, 동 4221, 동 4234, 동 4299 (이상, U.C.C.사 제조), 쇼다인 509 (쇼와 덴꼬(주) 제조), 알다라이트 CY-182, 동 184, 동 192 (이상, 시바·가이기사 제조), 에피크론 200, 동 400 (이상, 다이니폰 잉크(주) 제조), 에피코트 871, 동 872 (이상, 유까 셀 에폭시(주) 제조), ED-5661, 동 5662 (이상, 세라니즈 코팅(주) 제조) 등; 지방족 폴리글리시딜에테르로서 에포라이트 100MF (교에이샤 가가꾸(주) 제조), 에피올 TMP (닛본 유지(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 화합물 (d)는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하고 사용할 수 있다.

[0092] 화합물 (d)를 사용할 때의 첨가량은 (a) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 50 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 중량부이다. 화합물 (d)를 상기 범위의 양으로 첨가함으로써 내열성 및 내연마성이 우수한 돌기 및 스페이서를 형성할 수 있다. 또한, 화합물 (d)의 첨가량이 1 중량부 미만이면, (b) 1,2-퀴논 디아지드 화합물에의 노광에 의해서 생성된 카르복실산과의 반응이 충분하게 진행되기 어렵고, 형성된 돌기 및 스페이서의 내열성이나 내용제성이 불충분해질 우려가 있으며, 한편 50 중량부를 초과하면, 형성되는 돌기 및 스페이서의 연화점이 저하되어, 이들 형성 공정에서의 가열 처리 중에 형상을 유지하기 어려워질 우려가 있다.

[0093] 다른 첨가제

[0094] 본 발명에 있어서의 감방사선성 수지 조성물에는, 필요에 따라서 하기 다른 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0095] -증감제-

[0096] 증감제는 감방사선성 수지 조성물의 감도를 더욱 향상시키는 작용을 갖는 성분이다.

[0097] 이러한 증감제로서는, 예를 들면 2H-피리드-(3,2-b)-1,4-옥사진-3(4H)-온류, 10H-피리드-(3,2-b)-(1,4)-벤조티아진류, 우라졸류, 히단토인류, 바르비투르산류, 글리신 무수물류, 1-히드록시벤조트리아졸류, 알록산류, 말레이미드류, 플라본류, 디벤잘아세톤류, 디벤잘시클로헥산류, 칼콘류, 크산틴류, 티오크산틴류, 포르피린류, 프탈로시아닌류, 아크리딘류, 안트라센류, 벤조페논류, 아세토페논류, 3-위치 및(또는) 7-위치에 치환기를 갖는 쿠마린류 등을 들 수 있다.

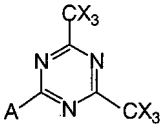
[0098] 이들 증감제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0099] 증감제의 첨가량은 (a) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 30 중량부 이하, 보다 바람직하게는 0 내지 20 중량부이다.

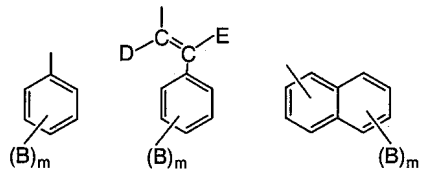
[0100] -트리할로메틸기 함유-s-트리아진-

[0101] 트리할로메틸기 함유-s-트리아진은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진다.

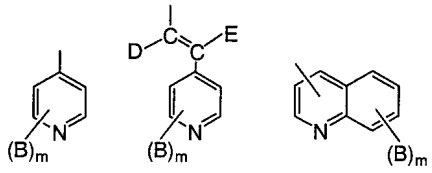
화학식 2

[0102] 

[0103] 식 중, X는 할로겐 원자를 나타내고, A는 $-CX_3$ 또는 하기 화학식 i 내지 vi으로 나타내지는 기를 나타내고, B, D 및 E는 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 카르복실기, 수산기, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알콕실기, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬티오기, 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴티오기, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 갖는 2급 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 케토알킬기, 탄소수 6 내지 12의 케토아릴기, 탄소수 2 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알콕시카르보닐기 또는 탄소수 2 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬카르보닐옥시기를 나타내고, m은 1 내지 5의 정수이다.



(i) (ii) (iii)



(iv) (v) (vi)

[0104]

[0105] 트리할로메틸기 함유-s-트리아진으로서는, 예를 들면 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메틸티오페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3-메틸티오페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-메틸티오페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3-메톡시-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-메톡시-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4,5-트리메톡시-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메틸티오-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3-메틸티오-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-메틸티오-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.

[0106] 이들 화합물 중, 2-(3-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메틸티오페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시-β-스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등이 바람직하다.

[0107] 상기 트리할로메틸기 함유-s-트리아진은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0108] 트리할로메틸기 함유-s-트리아진의 첨가량은 (a) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 10 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량부 이하이다.

[0109] -다른 페놀성 수산기 함유 저분자 화합물-

[0110] 다른 페놀성 수산기 함유 저분자 화합물로서는, 예를 들면 1,1-비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)아세톤, 1,1-비스(2,4-디히드록시페닐)아세톤, 1,1-비스(2,6-디메틸-4-히드록시페닐)아세톤, 4,6-비스〔1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸〕-1,3-디히드록시벤젠, 4,6-비스〔1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸〕-1,3-디히드록시-2-메틸벤젠 등을

들 수 있다.

[0111] 이러한 다른 페놀성 수산기 함유 저분자 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0112] 다른 페놀성 수산기 함유 저분자 화합물의 첨가량은 (a) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 50 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 45 중량부 이하이다.

[0113] -오늄염 화합물-

[0114] 오늄염 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물로 이루어진다.

화학식 3

[0115] $(A)_nZ^+Y^-$

[0116] 식 중, A는 상기 화학식 2에 있어서의 A와 동일한 의미이고, n은 2 또는 3이고, Z^+는 S^+ 또는 I^+를 나타내고, Y^-는 BF_4^- PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, p-톨루엔 술폰산 음이온, 트리플루오로메탄술폰산 음이온 또는 트리플루오로아세트산 음이온을 나타낸다.

[0117] 오늄염 화합물로서는, 예를 들면

[0118] 디페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스포네이트, 디페닐요오도늄 헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄 트리플루오로아세테이트, 디페닐요오도늄 p-톨루엔술포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 헥사플루오로포스포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 p-톨루엔술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 헥사플루오로포스포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 헥사플루오로아르세네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 트리플루오로아세테이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 p-톨루엔술포네이트 등의 디아릴요오도늄염;

[0119] 트리페닐술포늄 테트라플루오로보레이트, 트리페닐술포늄 헥사플루오로포스포네이트, 트리페닐술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로아세테이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 헥사플루오로포스포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 헥사플루오로포스포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 트리플루오로아세테이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트 등의 트리아릴술포늄염

[0120] 등을 들 수 있다.

[0121] 이들 화합물 중, 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오도늄 트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오도늄 트리플루오로아세테이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄 트리플루오로아세테이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄 트리플루오로아세테이트 등이 바람직하다.

[0122] 상기 오늄염 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0123] 오늄염 화합물의 첨가량은 (a) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 바람직하게는 10 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량부 이하이다.

[0124] -계면 활성제-

[0125] 계면 활성제는 도포성, 예를 들면 스트리에이션(striation)을 개선하거나 또는 피막 형성 후의 노광부의 알칼리 현상성을 개량하는 작용을 갖는 성분이다.

[0126] 이러한 계면 활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 알킬에테르; 폴리옥시에틸렌-n-옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌-n-노닐페닐에테르와 같은 폴리옥시에틸렌 아릴에테르; 폴리에틸렌글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트와 같은 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스테르 등의 비이온계 계면 활성제, 및 이하 상품명으로 에프톱 EF301, 동 303, 동 352 (이상, 신아끼다 가세이(주) 제조), 메가팩 F171, 동 172, 동 173 (이상, 다이니폰 잉크(주) 제조), 플로우라이드 FC430, 동 431 (이상, 스미토모 쓰리엠(주) 제조), 아사히가드 AG710, 서프론 S-382, 서프론 SC-101, 동 102, 동 103, 동 104, 동 105, 동 106 (이상, 아사히 글라스(주) 제조) 등의 불소계 계면 활성제; KP341 (신에츠 가가꾸 고교(주) 제조); 폴리플로우 No.57, 동 95 (이상, 교에이샤 가가꾸(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0127] 상기 계면 활성제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0128] 계면 활성제의 첨가량은 감방사선성 수지 조성물의 전체 고형분에 대하여 바람직하게는 0.5 중량부 이하, 보다 바람직하게는 0.2 중량부 이하이다.

[0129] 조성물 용액

[0130] 본 발명에 있어서의 감방사선성 수지 조성물은 적당한 용제에 용해시킨 용액 (이하, 「조성물 용액」이라 함)으로 만들어 사용하는 것이 바람직하다.

[0131] 조성물 용액에 사용되는 용제로서는, 감방사선성 수지 조성물의 각 성분을 용해시키고, 상기 각 성분과 반응하지 않고, 적당한 증기압을 갖는 것이 바람직하다.

[0132] 이러한 용제로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르와 같은 에틸렌글리콜 에테르; 에틸렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 에틸에테르 아세테이트와 같은 에틸렌글리콜 알킬에테르 아세테이트; 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르와 같은 디에틸렌글리콜 디알킬에테르; 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜-n-프로필에테르 아세테이트와 같은 프로필렌글리콜 알킬에테르 아세테이트; 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸에틸케톤, 2-헵타논, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논과 같은 케톤; 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 히드록시아세트산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 n-부틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메틸-3-메톡시부틸부티레이트와 같은 다른 에스테르류 등을 들 수 있다.

[0133] 이러한 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0134] 또한 필요에 따라서, 상기 용제와 함께 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 아세토닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질 알코올, 아세트산 벤질, 벤조산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레산 디에틸, γ-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 페닐셀로솔브 아세테이트, 카르비톨 아세테이트와 같은 고비점 용제를 첨가할 수도 있다.

[0135] 이들 고비점 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0136] 본 발명에 있어서의 조성물 용액은, 고형분 농도가 예를 들면 20 내지 40 중량%로 조정되고, 필요에 따라서 예를 들면 공경 0.2 ㎛ 정도의 필터로 여과하여 사용할 수도 있다.

[0137] 돌기 및(또는) 스페이서의 형성 방법

[0138] 다음으로, 본 발명에 있어서의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 기판에, 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 수직 배향형 액정 표시 소자용 스페이서, 바람직하게는 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기만, 또는 상기 돌기 및 수직 배향형 액정 표시 소자용 스페이서를 형성하는 방법에 대하여 설명한다.

[0139] 우선, 조성물 용액을 기판에 도포한 후, 프리베이킹함으로써 용제를 제거하여 피막을 형성한다.

[0140] 상기 기판으로서는, 예를 들면 유리, 석영, 실리콘, 투명 수지 등으로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.

[0141] 조성물 용액의 도포 방법으로서는, 예를 들면 분무법, 롤 코팅법, 회전 도포법 등의 각종 방법을 사용할 수 있

다.

[0142] 또한, 프리베이킹의 조건은 각 성분의 종류나 배합 비율 등에 의해서도 다르지만, 70 내지 90 ℃에서 1 내지 15 분간 정도의 조건이 적절하다.

[0143] 계속해서, 피막에 자외선 등의 방사선을 노광한 후, 알칼리 현상액에 의해 현상함으로써 불필요한 부분을 제거하여 소정의 패턴을 형성한다.

[0144] 노광할 때에 사용하는 패턴 마스크 및 노광 조작으로서는, (가) 돌기 부분과 스페이서 부분의 양쪽 패턴을 갖는 1종류의 포토마스크를 이용하여 1회 노광시키는 방법, (나) 돌기 부분만을 갖는 포토마스크와 스페이서 부분만을 갖는 포토마스크의 2종류를 이용하여 2회 노광시키는 방법 중 어느 방법이라도 좋다. 또한, (가)의 방법에 사용되는 패턴 마스크로서, 돌기 부분과 스페이서 부분에서 다른 투과율을 갖는 것을 사용하는 것도 가능하다.

[0145] 또한, 기판에 돌기와 스페이서 중 어느 한쪽만을 형성하고자 경우에는, (다) 돌기 부분만을 갖는 포토마스크와 스페이서 부분만을 갖는 포토마스크 중 어느 것을 이용하여 1회 노광시키는 방법이 채용된다. 또한, 이 경우, 수직 배향형 액정 표시 소자에 필요한 나머지 돌기 또는 스페이서는 종래 공지된 방법에 의해 형성된다.

[0146] 노광에 사용되는 방사선으로서는 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 사용할 수 있지만, 자외선이 바람직하다.

[0147] 상기 알칼리 현상액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아와 같은 무기 알칼리; 에틸아민, n-프로필아민과 같은 1급 아민: 디에틸아민, 디-n-프로필아민과 같은 2급 아민; 트리메틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에틸아민, 트리에틸아민과 같은 3급 아민; 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민과 같은 알칸올아민; 피롤, 피페리딘, N-메틸피페리딘, N-메틸피롤리딘, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨과 같은 환상 3급 아민; 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 퀴놀린과 같은 방향족 3급 아민; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드와 같은 4급 암모늄염 등의 수용액을 사용할 수 있다.

[0148] 또한, 상기 알칼리 현상액에는 메탄올, 에탄올과 같은 수용성 유기 용매 및(또는) 계면 활성제를 적당량 첨가할 수도 있다.

[0149] 현상 방법으로서는, 예를 들면 패들법, 디핑법, 샤워법 등 중 어떤 방법도 좋다. 현상 시간은 바람직하게는 30 내지 180 초간이다.

[0150] 알칼리 현상 후, 예를 들면 흐르는 물에 30 내지 90 초간 세장하고, 예를 들면 압축 공기나 압축 질소로 건조시킴으로써 패턴을 형성한다.

[0151] 계속해서, 알칼리 현상 후의 패턴에 재차 방사선을 노광시킨 후, 바람직하게는 예를 들면 가열 플레이트, 오븐과 같은 가열 장치에서 소정 온도, 예를 들면 150 내지 250 ℃에서, 소정 시간, 예를 들면 가열 플레이트 상에서는 5 내지 30 분간, 오븐 중에서는 30 내지 90 분간, 포스트베이킹을 행함으로써 소정의 돌기 및(또는) 스페이서를 형성할 수 있다. 이 공정에서의 노광에는 포토마스크를 사용할 수도 있고, 사용하지 않을 수도 있다.

[0152] 이와 같이 하여 형성된 돌기의 높이는 바람직하게는 0.1 내지 3.0 ㎛, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2.0 ㎛, 특히 바람직하게는 1.0 내지 1.5 ㎛이다. 또한 스페이서의 높이는 바람직하게는 1 내지 10 ㎛, 보다 바람직하게는 2 내지 8 ㎛, 특히 바람직하게는 3 내지 5 ㎛이다.

[0153] 이러한 본 발명의 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서의 형성 방법에 따르면, 미세 가공이 가능하고, 형상 및 크기, 예를 들면 높이나 바닥부 치수의 제어도 용이하며, 패턴 형상, 내열성, 내용제성, 투명성 등이 우수한 미세한 돌기 및 스페이서를 안정적이며 양호한 생산성으로 형성할 수 있고, 또한 배향성, 전압 유지율 등이 우수한 수직 배향형 액정 표시 소자를 제조할 수 있다.

[0154] <실시예>

[0155] 이하, 본 발명의 실시 형태를 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 전혀 제약되지 않는다.

[0156] <합성예 1>

[0157] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 10 중량부 및 디에틸렌글리콜

에틸메틸에테르 250 중량부를 넣고, 메타크릴산 22 중량부, 스티렌 5 중량부, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 메타크릴레이트 28 중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 45 중량부 및 α-메틸스티렌 이량체 5 중량부를 더 넣어, 질소 치환한 후, 서서히 교반하면서 반응 용액의 온도를 70 ℃로 상승시키고, 이 온도를 유지하여 4 시간 중합을 행함으로써 알칼리 가용성 수지의 용액 (고형분 농도 29.8 중량%)을 얻었다.

[0158] 얻어진 알칼리 가용성 수지의 Mw는 8,000이었다. 이 알칼리 가용성 수지를 「수지 (a-1)」이라 한다.

[0159] <합성예 2>

[0160] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 10 중량부 및 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 250 중량부를 넣고, 메타크릴산 15 중량부, 스티렌 12 중량부, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 메타크릴레이트 28 중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 45 중량부 및 α-메틸스티렌 이량체 5 중량부를 더 넣어, 질소 치환한 후, 서서히 교반하면서 반응 용액의 온도를 70 ℃로 상승시키고, 이 온도를 유지하여 4 시간 중합을 행함으로써 알칼리 가용성 수지의 용액 (고형분 농도 29.0 중량%)을 얻었다.

[0161] 얻어진 알칼리 가용성 수지의 Mw는 7,800이었다. 이 알칼리 가용성 수지를 「수지 (a-2)」라 한다.

[0162] <합성예 3>

[0163] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7 중량부 및 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 200 중량부를 넣고, 메타크릴산 18 중량부, 스티렌 6 중량부, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 메타크릴레이트 10 중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 33 중량부, p-비닐벤질 글리시딜에테르 33 중량부 및 α-메틸스티렌 이량체 3 중량부를 넣어, 질소 치환한 후, 서서히 교반하면서 반응 용액의 온도를 70 ℃로 상승시키고, 이 온도를 유지하여 5 시간 중합을 행함으로써 알칼리 가용성 수지의 용액 (고형분 농도 31.5 중량%)을 얻었다.

[0164] 얻어진 알칼리 가용성 수지의 Mw는 11,000이었다. 이 알칼리 가용성 수지를 「수지 (a-3)」이라 한다.

[0165] <합성예 4>

[0166] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 6 중량부 및 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 200 중량부를 넣고, 메타크릴산 12 중량부, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 25 중량부, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 메타크릴레이트 6 중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 27 중량부, p-비닐벤질 글리시딜에테르 30 중량부 및 α-메틸스티렌 이량체 3 중량부를 더 넣어, 질소 치환한 후, 서서히 교반하면서 반응 용액의 온도를 70 ℃로 상승시키고, 이 온도를 유지하고 4.5 시간 중합을 행함으로써 알칼리 가용성 수지의 용액 (고형분 농도 32.7 중량%)을 얻었다.

[0167] 얻어진 알칼리 가용성 수지의 Mw는 13,000이었다. 이 알칼리 가용성 수지를 「수지 (a-4)」라 한다.

[0168] <합성예 5>

[0169] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8.5 중량부 및 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 220 중량부를 넣고, 메타크릴산 15 중량부, 라우릴메타크릴레이트 10 중량부, 트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데칸-8-일 메타크릴레이트 30 중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 35 중량부, p-비닐벤질 글리시딜에테르 10 중량부 및 α-메틸스티렌 이량체 3 중량부를 더 넣어, 질소 치환한 후, 서서히 교반하면서 반응 용액의 온도를 70 ℃로 상승시키고, 이 온도를 유지하여 4.5 시간 중합을 행함으로써 알칼리 가용성 수지의 용액 (고형분 농도 31.5 중량%)을 얻었다.

[0170] 얻어진 알칼리 가용성 수지의 Mw는 8,000이었다. 이 알칼리 가용성 수지를 「수지 (a-5)」라 한다.

[0171] <실시예 1>

[0172] (a) 성분으로서 수지 (a-1) 100 중량부, (b) 성분으로서 4,4'-〔1-{4-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)페닐}에틸리덴〕비스페놀 1.0 몰과 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 클로라이드 2.0 몰과의 축합물로 이루어지는 4,4'-〔1-{4-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)페닐}에틸리덴〕비스페놀-1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 에스테르 30 중량부, 및 계면 활성제로서 메가팩 F172 0.01 중량부를 혼합하여, 전체 고형분 농도가 25 중량%가 되도록 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르로 희석·용해시킨 후, 공경 0.2 ㎛의 멤브레인 필터로 여과하여 조성물 용

액 (S-1)을 제조하였다.

[0173] 계속해서, 하기 순서로 돌기 및 스페이서를 형성하여 각종 평가를 행하였다. 평가 결과를 하기 표 2 및 표 3에 나타낸다.

[0174] (1-1) 돌기 및 스페이서의 형성

[0175] 유리 기판 상에 스피너를 이용하여 조성물 용액 (S-1)을 도포한 후, 90 ℃의 가열 플레이트 상에서 2 분간 프리베이킹하고, 막두께 4.0 ㎛의 피막을 형성하였다. 그 후, 돌기 부분에 상당하는 5 ㎛ 폭의 나머지 패턴과 스페이서 부분에 상당하는 30 ㎛ 도트의 나머지 패턴을 갖는 포토마스크를 통해, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^2인 자외선을 10 초간 노광하였다. 그 후, 0.4 중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액에 의해 25 ℃에서 60 초간 현상한 후, 순수한 물로 1 분간 세정하였다. 그 후, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^2인 자외선을 30 초간 노광한 후, 오븐 중, 220 ℃에서 60 분간 포스트베이킹을 행하여 돌기 및 스페이서를 형성하였다.

[0176] (1-2) 돌기 및 스페이서의 형성

[0177] 유리 기판 상에 스피너를 이용하여 조성물 용액 (S-1)을 도포한 후, 90 ℃의 가열 플레이트 상에서 2 분간 프리베이킹하여 막두께 4.0 ㎛의 피막을 형성하였다. 그 후, 돌기 부분에 상당하는 5 ㎛ 폭의 나머지 패턴을 갖는 포토마스크를 통해, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^2인 자외선을 10 초간 노광하였다. 그 후, 스페이서 부분에 상당하는 30 ㎛ 도트의 나머지 패턴을 갖는 포토마스크를 통해, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^2인 자외선을 10 초간 노광하였다. 그 후, 0.4 중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액에 의해 25 ℃에서 60 초간 현상한 후, 순수한 물로 1 분간 세정하였다. 그 후, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^2인 자외선을 30 초간 노광한 후, 오븐 중, 220 ℃에서 60 분간 포스트베이킹을 행하여 돌기 및 스페이서를 형성하였다.

[0178] (2) 해상도의 평가

[0179] 상기 (1-1) 및 (1-2)의 순서에 의해 패턴을 형성하였을 때, 패턴이 해상되어있는 경우를 「양호」, 해상되지 않은 경우를 「불량」으로 하였다.

[0180] (3) 잔막률의 평가

[0181] 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 돌기 및 스페이서를 형성할 때에는, 일본 특허 공개 2001-201750호 공보에 개시되어 있는 바와 같이, 노광 에너지량 (노광 시간)을 변화시켰을 때, 알칼리 현상시의 막 감소량의 변화가 온화하며 높은 잔막률을 갖는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 따라서, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^2인 자외선을 4 초간, 5 초간 또는 6 초간 노광한 경우의 잔막률을 각각 측정하여, 4 초간 노광 및 6 초간 노광한 경우의 잔막률이 모두, 5 초간 노광한 경우의 잔막률에 대하여 90 내지 110 %의 범위 내에 있는 경우를 「양호」라 하였다.

[0182] (4-1) 돌기의 단면 형상의 평가

[0183] 돌기의 단면 형상 A, B 또는 C를 하기와 같이 정의하였을 때, 형성된 돌기의 단면 형상을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하고, A 또는 B의 경우를 「양호」, C의 경우를 「불량」이라 하였다. 돌기의 단면 형상 A, B 및 C의 모식도는 도 1에 예시하는 바와 같다.

[0184] A: 바닥부의 치수가 5 ㎛를 초과하고 7 ㎛ 이하인 경우,

[0185] B: 바닥부의 치수가 7 ㎛를 초과하는 경우,

[0186] C: 바닥부의 치수에 관계없이 사다리꼴 형상인 경우.

[0187] (4-2) 스페이서의 단면 형상의 평가

[0188] 스페이서의 단면 형상 A, B 및 C를 하기와 같이 정의하였을 때, 형성된 스페이서의 단면 형상을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하고, A 또는 C의 경우를 「양호」, B의 경우를 「불량」이라 하였다. 스페이서의 단면 형상 A, B 및 C의 모식도는 도 1에 예시하는 바와 같다.

[0189] A: 바닥부의 치수가 30 ㎛를 초과하고 36 ㎛ 이하인 경우,

[0190] B: 바닥부의 치수가 36 ㎛를 초과하는 경우,

[0191] C: 바닥부의 치수에 관계없이 사다리꼴 형상인 경우.

[0192] (5) 내열성의 평가

[0193] 실리콘 기판 상에 스피너를 이용하여 조성물 용액 (S-1)을 도포한 후, 90 ℃의 가열 플레이트 상에서 2 분간 프리베이킹하여 막두께 4.0 ㎛의 피막을 형성한 후, 얻어진 피막에 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기 (초고압 수은 램프)를 이용하여, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^2인 자외선을 10 초간 노광하였다. 그 후, 상기 기판을 깨끗한 오븐 내에서 220 ℃에서 1 시간 포스트베이킹을 행하여 경화막을 형성하고, 그의 막두께 (T1)를 측정하였다. 또한, 상기 경화막을 형성한 기판을 깨끗한 오븐 내에서 240 ℃에서 1 시간 더 포스트베이킹을 행한 후, 경화막의 막두께 (T2)를 측정하고, 추가 베이킹에 의한 막두께 변화율 (| T2-T1 | /T1)× 100 (%)을 산출하여 평가하였다. 그 값이 5 % 이하일 때에는 내열성이 양호하다고 할 수 있다.

[0194] (6) 내용제성의 평가

[0195] 상기 (5)의 순서와 같이 하여, 경화막의 막두께 (T2)를 측정하였다. 그 후, 경화막을 형성한 실리콘 기판을 70 ℃로 유지한 디메틸술폭시드 중에 20 분간 침지시킨 후, 경화막의 막두께 (t2)를 측정하고, 침지에 의한 막두께 변화율 (| t2-T2 | /T2)×100 (%)을 산출하여 평가하였다. 그 값이 5 % 이하일 때, 내용제성이 양호하다고 할 수 있다.

[0196] (7) 투명성의 평가

[0197] 실리콘 기판 대신에 유리 기판 「코닝 7059」(코닝사 제조)를 사용한 것 이외에는, 상기 (5)의 순서와 같이 하여 유리 기판 상에 경화막을 형성하였다. 그 후, 상기 기판에 대하여 400 내지 800 nm의 파장 범위의 광선 투과율을 분광 광도계 「150-20형 더블 빔」((주)히타치 세이사꾸쇼 제조)를 이용하고 측정하여 평가하였다. 그 값이 95 %이상일 때, 투명성이 양호하다고 할 수 있다.

[0198] (8) 배향성 및 전압 유지율의 평가

[0199] 조성물 용액 (S-1)을 이용하여, 전극인 ITO (주석을 도핑한 산화인듐)막을 갖는 유리 기판의 전극면에, 상기 (1-1)의 순서와 같이 하여 돌기 및 스페이서를 형성하였다. 그 후, 액정 배향제로서 AL1H659 (상품명, JSR(주) 제조)를 액정 배향막 도포용 인쇄기에 의해, 돌기 및 스페이서를 형성한 유리 기판에 도포한 후, 180 ℃에서 1 시간 건조시켜 막두께 0.05 ㎛의 피막을 형성하였다.

[0200] 또한, 액정 배향제로서 AL1H659를, 액정 배향막 도포용 인쇄기에 의해 ITO 막을 갖는 별도의 유리 기판의 전극면에 도포하고, 180 ℃에서 1 시간 건조시켜 막두께 0.05 ㎛의 피막을 형성하였다.

[0201] 계속해서, 얻어진 양쪽 기판 각각의 액정 배향막 외면에, 직경 5 ㎛의 유리 섬유가 들어간 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄에 의해 도포하고, 양쪽 기판을 액정 배향막면이 마주 대하도록 겹쳐 압착시킨 후, 접착제를 경화시켰다. 그 후, 액정 주입구로부터 양쪽 기판 사이에 머크사 제조 액정 MLC-6608 (상품명)을 충전시키고, 에폭시계 접착제로 액정 주입구를 밀봉한 후, 양쪽 기판의 외면에 편광판을, 그 편광 방향이 직교하도록 접합시켜 수직 배향형 액정 표시 소자를 제조하였다. 얻어진 수직 배향형 액정 표시 소자의 종단면도를 모식적으로 도 2에 나타낸다. 도 2 중, 1은 스페이서, 2는 돌기, 3은 액정, 4는 액정 배향막, 5는 컬러 필터, 6은 유리 기판이다.

[0202] 계속해서, 얻어진 수직 배향형 액정 표시 소자의 배향성 및 전압 유지율을 하기와 같이 하여 평가하였다.

[0203] 배향성의 평가에 있어서는, 전압을 온·오프시켰을 때 액정 셀 중에 이상 도메인이 생기는 지 어떤 지를 편광 현미경으로 관찰하고, 이상 도메인이 확인되지 않는 경우를 「양호」라 하였다.

[0204] 또한, 전압 유지율의 평가에 있어서는, 액정 표시 소자에 5 V의 전압을 인가한 후, 회로를 열고, 그 후 16.7 밀리초 후의 유지 전압을 측정하여, 그의 인가 전압 (5 V)에 대한 비율을 산출하고, 그 값이 98 % 이상인 경우를 「양호」, 98 % 미만인 경우를 「불량」이라 하였다.

[0205] <실시예 2 내지 14>

[0206] 표 1에 나타내는 각 성분을 이용하고, 현상액인 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액의 농도를 표 1에 나타내는 바와 같이 한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 조성물 용액을 제조하고, 돌기 및 스페이서를 형성하여 각종

평가를 행하였다. 평가 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다.

표 1

	(a) 성분 (중량부)	(b) 성분 (중량부)	(c) 성분 (중량부)	(d) 성분 (중량부)	현상액 농도 (중량%)
실시예 1	a-1 (100)	b-1 (30)	-	-	0.4
실시예 2	a-1 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	-	1.5
실시예 3	a-2 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	-	2.38
실시예 4	a-3 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	-	0.4
실시예 5	a-4 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	-	0.4
실시예 6	a-5 (100)	b-1 (30)	c-1 (20)	-	2.38
실시예 7	a-1 (100)	b-2 (30)	c-1 (20)	-	0.4
실시예 8	a-1 (100)	b-3 (30)	c-1 (20)	-	0.4
실시예 9	a-1 (100)	b-4 (30)	c-1 (20)	-	0.4
실시예 10	a-1 (100)	b-5 (30)	c-1 (20)	-	0.4
실시예 11	a-1 (100)	b-1 (30)	c-2 (20)	-	0.4
실시예 12	a-1 (100)	b-1 (30)	c-3 (20)	-	0.4
실시예 13	a-1 (100)	b-1 (30)	-	d-1 (20)	0.4
실시예 14	a-1 (100)	b-1 (30)	-	d-2 (20)	0.4

[0207]

[0208] 표 1에 있어서의 (b) 내지 (d) 성분은 다음과 같다.

[0209] b-1: 4,4'-〔1-{4-(1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸)페닐}에틸리덴〕 비스페놀 1.0 몰과 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 클로라이드 2.0 몰과의 축합물

[0210] b-2: 2,3,4-트리히드록시벤조페논 1.0 몰과 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 클로라이드 2.6 몰과의 축합물

[0211] b-3: 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 1.0 몰과 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 클로라이드 2.5 몰과의 축합물

[0212] b-4: 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판 1.0 몰과 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 클로라이드 1.9 몰과의 축합물

[0213] b-5: 2-메틸-2-(2,4-디히드록시페닐)-4-(4-히드록시페닐)-7-히드록시크로만 1.0 몰과 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰산 클로라이드 3.0 몰과의 축합물

[0214] c-1: 사이멜 300

[0215] c-2: 사이멜 272

[0216] c-3: 니카락 Ms-11

[0217] d-1: 에피코트 828

[0218] d-2: 에포라이트 100MF

표 2

[0219]

	현상도	잔막률	단면 형상			
			돌기		스페이서	
			형상	판정	형상	판정
실시예 1	양호	양호	A	양호	C	양호
실시예 2	양호	양호	B	양호	C	양호
실시예 3	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 4	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 5	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 6	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 7	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 8	양호	양호	B	양호	C	양호
실시예 9	양호	양호	B	양호	C	양호
실시예 10	양호	양호	B	양호	C	양호
실시예 11	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 12	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 13	양호	양호	B	양호	A	양호
실시예 14	양호	양호	B	양호	A	양호

표 3

[0220]

	내열성 (%)	내용제성 (%)	투명성 (%)	배향성	전압유지율
실시예 1	3	3	97	양호	양호
실시예 2	2	2	96	양호	양호
실시예 3	3	3	98	양호	양호
실시예 4	3	3	95	양호	양호
실시예 5	3	3	96	양호	양호
실시예 6	2	2	96	양호	양호
실시예 7	3	3	96	양호	양호
실시예 8	3	3	95	양호	양호
실시예 9	3	3	96	양호	양호
실시예 10	2	3	97	양호	양호
실시예 11	4	4	96	양호	양호
실시예 12	3	3	95	양호	양호
실시예 13	3	3	97	양호	양호
실시예 14	3	3	95	양호	양호

[0221] <실시예 15>

[0222] 실시예 1에서 제조한 조성물 용액 (S-1)을 이용하여, 유리 기판 상에 스피너에 의해 조성물 용액 (S-1)을 도포한 후, 90 ℃의 가열 플레이트 상에서 2 분간 프리베이킹하여 막두께 4.0 ㎛의 피막을 형성하였다. 그 후, 돌기 부분에 상당하는 5 ㎛폭의 나머지 패턴을 갖는 포토마스크를 통해 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^{2}인 자외선을 10 초간 노광하였다. 그 후, 0.4 중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 의해 25 ℃에서 60 초간 현상한 후, 순수한 물로 1 분간 세정하였다. 그 후, 파장 365 nm에서의 강도가 100 W/m^{2}인 자외선을 30 초간 노광한 후, 오븐 중, 220 ℃에서 60 분간 포스트베이킹을 행하여 돌기를 형성하였다.

[0223] 얻어진 돌기에 대하여, 상기 (4-1)의 순서와 같이 하여 단면 형상을 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하여 평가한 결과, A이었다.

발명의 효과

[0224] 이상에 상술한 바와 같이, 본 발명의 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서를 형성하기 위한 감방사선성 수지 조성물은, 해상도 및 잔막률이 우수하고, 패턴 형상, 내열성, 내용제성, 투명성 등이 우수한 돌기 및(또는) 스페이서를 형성할 수 있으며, 또한 배향성, 전압 유지율 등이 우수한 수직 배향형 액정 표시 소자를 제조할 수 있다.

[0225] 또한, 본 발명의 수직 배향형 액정 표시 소자용 돌기 및(또는) 스페이서의 형성 방법은, 미세 가공이 가능하고, 형상 및 크기, 예를 들면 높이나 바닥부 치수 등의 제어도 용이하며, 패턴 형상, 내열성, 내용제성, 투명성 등이 우수한 미세한 돌기 및 스페이서를 안정적이며 양호한 생산성으로 형성할 수 있고, 또한 배향성, 전압 유지율 등이 우수한 수직 배향형 액정 표시 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 돌기 및 스페이서의 단면 형상의 모식도의 일례.

[0002] 도 2는 돌기 및 스페이서를 갖는 수직 배향형 액정 표시 소자의 단면 형상을 예시하는 모식도의 일례.

[0003] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

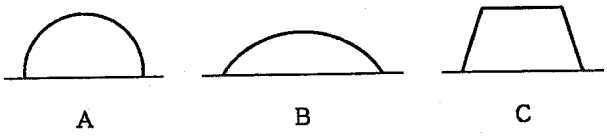
[0004] 1: 스페이서 2: 돌기

[0005] 3: 액정 4: 액정 배향막

[0006] 5: 컬러 필터 6: 유리 기판

도면

도면1



도면2

