(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0128119
(43) 공개일자 2023년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 120/32 (2006.01) *C08F 290/12* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) *C08F 8/30* (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01) *C08F 8/46* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 120/32 (2013.01)
C08F 290/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7026699
(22) 출원일자(국제) 2022년02월07일
심사청구일자 2023년08월04일
(85) 번역문제출일자 2023년08월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/004685
(87) 국제공개번호 WO 2022/168974
국제공개일자 2022년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-018060 2021년02월08일 일본(JP)

(71) 출원인
오사카 유키가가쿠고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 츄오쿠 아즈치마치 1쵸메 8방 15고
(72) 발명자
이토, 사치호
일본국 5820020 오사카후 가시와라시 가타야마초 18-8, 오사카유키가가쿠고교 가부시키가이샤 내
아와, 시게키
일본국 5820020 오사카후 가시와라시 가타야마초 18-8, 오사카유키가가쿠고교 가부시키가이샤 내
모리모토, 류키
일본국 5820020 오사카후 가시와라시 가타야마초 18-8, 오사카유키가가쿠고교 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **알칼리 가용성 수지, 감광성 수지 조성물, 경화물,및 화상표시장치**

(57) 요 약

본 발명은, 후막화한 경우에도 현상 밀착성 및 해상도가 뛰어난 경화막을 형성할 수 있는 알칼리 가용성 수지, 및 상기 알칼리 가용성 수지를 함유하는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 특성에 더하여, 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상 가능한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 알칼리 가용성 수지는, 하기 일반식 (1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하는 것이다. (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, R^3은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식 (2)로 나타나는 유기기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.) (식 중, R^5는 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

(52) CPC특허분류
C08F 8/00 (2013.01)
C08F 8/30 (2013.01)
C08F 8/34 (2013.01)
C08F 8/46 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/033 (2013.01)
G03F 7/038 (2013.01)

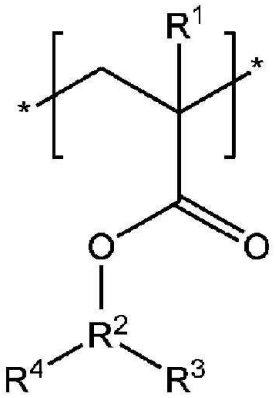
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하는 알칼리 가용성 수지:

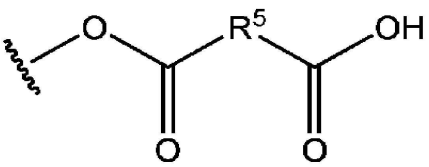
[화학식 1]



(1)

(식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, R^3은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식 (2)로 나타나는 유기기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.)

[화학식 2]



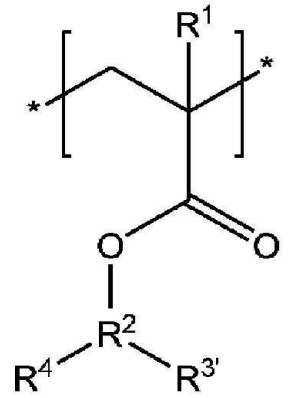
(2)

(식 중, R^5는 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

청구항 2

하기 일반식 (1')로 나타나는 반복 구조 단위 X'를 1종 이상 포함하는, 다만, 각각이 라디칼 중합성 치환기로 끝나는 2~3개의 말단을 가지는 분기한 측쇄를 갖춘 반복 구조 단위를 포함하지 않는, 알칼리 가용성 수지:

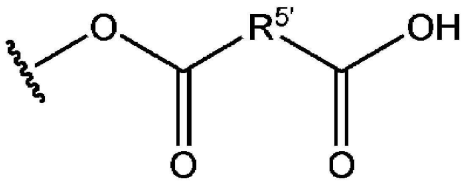
[화학식 3]



(1')

(식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, $R^{3'}$은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식 (2')로 나타나는 유기기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.)

[화학식 4]



(2')

(식 중, $R^{5'}$는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 R^2의 연결기는 모체의 탄소수가 1~10의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~10이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기인, 알칼리 가용성 수지.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 R^4의 유기기는 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아실옥시기, 아미드옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기, 및 함질소 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함하는 유기기인, 알칼리 가용성 수지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 R^2의 연결기는 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이고,

상기 R^4는 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 또는 메타크릴로일옥시기인, 알칼리 가용성 수지.

청구항 6

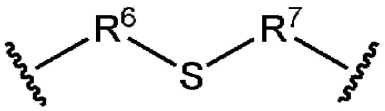
제1항에 있어서,

상기 R^2의 연결기는 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이고,

상기 R^5는 하기 일반식 (3)으로 나타나는 유기기이며,

상기 R^4는, 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 또는 하기 일반식 (4)로 나타나는 유기기인, 알칼리 가용성 수지:

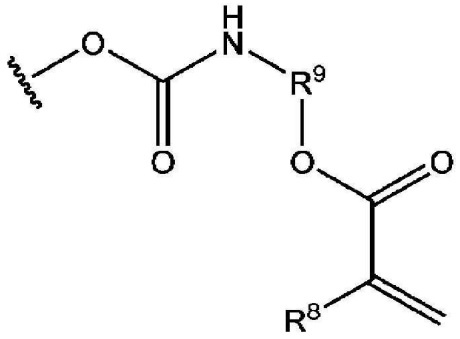
[화학식 5]



(3)

(식 중, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~6의 탄화수소기이고, R^6 및 R^7의 모체의 합계 탄소수가 3~8이다.)

[화학식 6]



(4)

(식 중, R^8은 수소 또는 메틸기이고, R^9는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이다.)

청구항 7

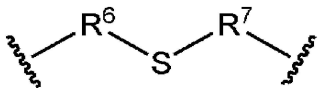
제2항에 있어서,

상기 R^2의 연결기는, 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이고,

상기 $R^{5'}$는, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 유기기이며,

상기 R^4는, 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 또는 하기 일반식 (4)로 나타나는 유기기인, 알칼리 가용성 수지:

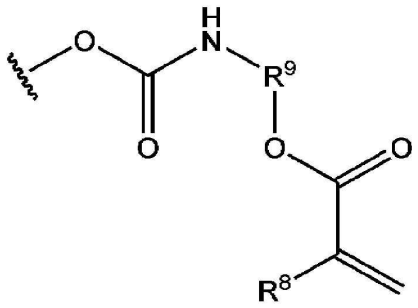
[화학식 7]



(3)

(식 중, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~6의 탄화수소기이고, R^6 및 R^7의 모체의 합계 탄소수가 3~8이다.)

[화학식 8]



(4)

(식 중, R^8은 수소 또는 메틸기이고, R^9는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이다.)

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반복 구조 단위 X 또는 X'의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중에 5~50 mol%인, 알칼리 가용성 수지.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는, 산가가 20~120 mgKOH/g인, 알칼리 가용성 수지.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는, 중량 평균 분자량이 5000~40000인, 알칼리 가용성 수지.

청구항 11

적어도 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 알칼리 가용성 수지, 중합성 모노머, 및 광중합 개시제를 함유하는 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제11항에 기재된 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 경화물은, 포토 스페이서, 격벽재, 렌즈재, 층간 절연막재, 보호막재, 광도파로재, 또는 평탄화막재인 경화물.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 기재된 경화물을 포함하는 화상표시장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 알칼리 가용성 수지, 감광성 수지 조성물, 경화물, 및 화상표시장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정 표시 소자에서는, 컬러 필터측 기판과 박막 트랜지스터(TFT)측 기판 사이에 끼워지는 액정층의 두께를 유지하기 위해서, 포토 스페이서가 이용되고 있다.

[0003] 포토 스페이서는 일반적으로 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 건조한 후에 소정의 미세 패턴을 가지는 포토 마스크를 통과시킨 빛으로 노광하여, 현상함으로써 형성된다.

[0004] 최근, 액정표시장치 등의 화상표시장치의 고기능화(예를 들면, 3D 입체시화, 시야각 확대화 등)에 따라서, 포토 스페이서의 후막화(10㎛ 이상)가 요구되고 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 막 두께 10㎛ 이상의 후막 가공을 실시해도 현상 밀착성 및 해상도가 뛰어나고, 형상이 양호한 미세 포토 스페이서를 형성할 수 있는 네거티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하여,

[0006] (A) 알칼리 가용성 수지, (B) 광라디칼 중합 개시제 및 (C) 광중합성 모노머를 함유하고, 상기 (C) 광중합성 모노머가, (C-1) 이소시아누르산 골격을 가지는 광중합성 모노머 및 (C-2) 플루오렌 골격을 가지는 광중합성 모노머를 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물이 제안되어 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 2에는, 10㎛ 이상의 갭이 형성 가능하고, 기판과의 밀착성이 양호하며, 또한 노광 후의 투명성을 확보할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하여,

[0008] (A) 성분: 바인더 폴리머, (B) 성분: 광중합성 화합물, (C) 성분: 광중합 개시제, 및 (D) 성분: 메르캅토기 함유 수소 공여체를 포함하고, 상기 (B) 광중합성 화합물이, 에틸렌성 불포화기 및 이소시아누르환 구조를 가지는 광중합성 화합물을 포함하는 스페이서 형성 재료로서 이용되는 감광성 수지 조성물이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 특개 2019-124929호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제공개 제2013/115262호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 그러나 특허문헌 1 또는 2에 기재된 감광성 수지 조성물은, 포토 스페이서의 후막화에 즈음하여 현상 밀착성 및 해상도에 대해서 개선의 여지가 있었다. 또한, 환경면에서 희박한 약알칼리성 수용액으로 현상 가능한 감광성 수지 조성물이 요구되지만, 특허문헌 1 또는 2에 기재된 감광성 수지 조성물은 약알칼리성 수용액으로 현상하면 현상 시간이 길어지고, 생산성이 저하된다고 하는 문제가 우려된다.

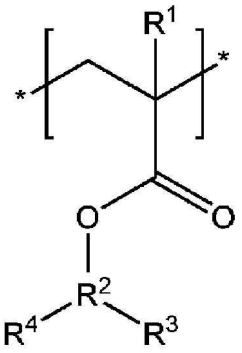
[0011] 본 발명은, 후막화한 경우에도 현상 밀착성 및 해상도가 뛰어난 경화막을 형성할 수 있는 알칼리 가용성 수지, 및 상기 알칼리 가용성 수지를 함유하는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 특성에 더하여, 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상 가능한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물, 및 상기 경화물을 포함하는 화상표시장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 하기 알칼리 가용성 수지, 및 당해 알칼리 가용성 수지를 함유하는 감광성 수지 조성물을 이용함으로써 상기 목적을 달성할 수 있다는 점을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 본 발명은, 하기 일반식 (1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하는 알칼리 가용성 수지(이하, '알칼리 가용성 수지 A'라고도 한다.)에 관한 것이다.

[0014] [화학식 1]

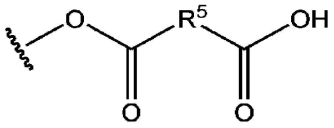


(1)

[0015]

[0016] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, R^3은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식 (2)로 나타나는 유기기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.)

[0017] [화학식 2]



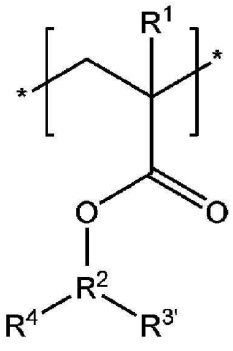
(2)

[0018]

[0019] (식 중, R^5는 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

[0020] 또한, 본 발명은 하기 일반식 (1')로 나타나는 반복 구조 단위 X'를 1종 이상 포함하는, 다만, 각각이 라디칼 중합성 치환기로 끝나는 2~3개의 말단을 가지는 분기한 측쇄를 갖춘 반복 구조 단위를 포함하지 않는, 알칼리 가용성 수지(이하, '알칼리 가용성 수지 B'라고도 한다.)에 관한 것이다.

[0021] [화학식 3]



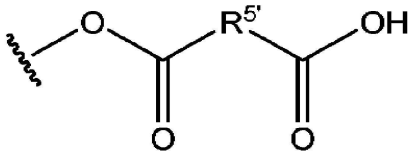
(1')

[0022]

[0023] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, $R^{3'}$은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식 (2')로 나타나는 유기기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유

기기이다.)

[0024] [화학식 4]



(2')

[0025]

[0026] (식 중, $R^{5'}$는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

[0027] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B에 있어서, 상기 R^{2}의 연결기는 모체의 탄소수가 1~10의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~10이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기인 것이 바람직하다.

[0028] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B에 있어서, 상기 R^{4}의 유기기는 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아실옥시기, 아미드옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기, 및 함질소 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함하는 유기기인 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B에 있어서, 상기 R^{2}의 연결기는 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이고,

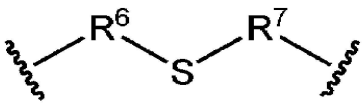
[0030] 상기 R^{4}는 상기 R^{2}의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 또는 메타크릴로일옥시기인 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B에 있어서, 상기 R^{2}의 연결기는 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이고,

[0032] 상기 R^{5} 또는 상기 $R^{5'}$는 하기 일반식 (3)으로 나타나는 유기기이며,

[0033] 상기 R^{4}는, 상기 R^{2}의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 또는 하기 일반식 (4)로 나타나는 유기기인 것이 바람직하다.

[0034] [화학식 5]

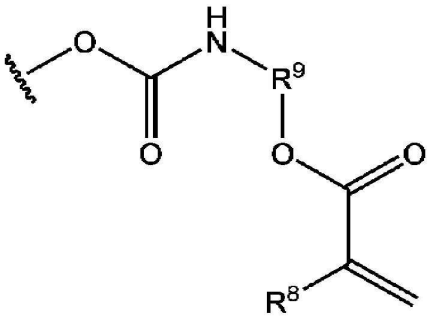


(3)

[0035]

[0036] (식 중, R^{6} 및 R^{7}은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~6의 탄화수소기이고, R^{6} 및 R^{7}의 모체의 합계 탄소수가 3~8이다.)

[0037] [화학식 6]



(4)

[0038]

[0039] (식 중, R^8은 수소 또는 메틸기이고, R^9는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이다.)

[0040] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B에 있어서, 상기 반복 구조 단위 X 또는 X'의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중에 5~50 mol%인 것이 바람직하다.

[0041] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는, 산가가 20~120 mgKOH/g인 것이 바람직하다.

[0042] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는, 중량 평균 분자량이 5000~40000인 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 적어도 상기 알칼리 가용성 수지 A 및/또는 B, 중합성 모노머, 및 광중합 개시제를 함유한다.

[0044] 본 발명의 경화물은, 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 것이다.

[0045] 상기 경화물은, 포토 스페이서, 격벽재, 렌즈재, 층간 절연막재, 보호막재, 광도파로재, 또는 평탄화막재인 것이 바람직하다.

[0046] 또한, 본 발명은, 상기 경화물을 포함하는 화상표시장치에 관한 것이다.

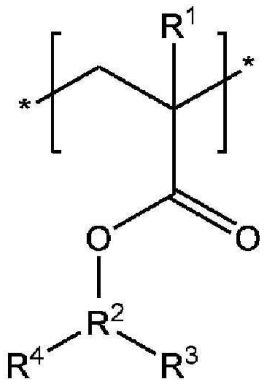
발명의 효과

[0047] 본 발명의 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는, 상기 일반식 (1) 또는 (1')로 나타나는 반복 구조 단위 X 또는 X'를 1종 이상 포함하고 있고, 상기 반복 구조 단위 X 또는 X'에서 측쇄의 길이가 일정 이상의 길이이며, 그 측쇄의 말단에 카르복시기를 가지는 구조를 가지고 있는 점을 주된 특징으로 한다. 본 발명의 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는, 그 특징 있는 구조에 의해서, 후막화 한 경우에도 현상 밀착성 및 해상도가 뛰어난 경화막을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는, 연결기 R^2의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기를 가지기 때문에, 이들 기에 유래하는 특성을 추가로 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 알칼리 가용성 수지 A 및/또는 B를 포함하는 감광성 수지 조성물은, 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상할 수 있기 때문에, 포토 스페이서 등의 경화물의 생산성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상기 R^4가 유기기인 경우, 본 발명의 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는 측쇄가 분기한 구조를 가지기 때문에, 후막화 한 경우에도 현상 밀착성 및 해상도가 더욱 뛰어난 경화막을 얻을 수 있다. 이 이유로서는, 반드시 이론에 구속되는 것은 아니지만, 상기 R^3 또는 $R^{3'}$가 어느 정도 길어서(원자수가 많다), 말단의 카르복시기가 주쇄와 대향하는 방향으로 향하기 쉽기 때문에, 기재와의 밀착에 관여할 수 있는 카르복시기의 수가 많아지기 때문이라고 생각할 수 있다. 또한, 상기 R^4가 유기기인 경우, 알칼리 가용성 수지 A 또는 B의 측쇄는 분기한 구조가 되기 때문에, 상기 R^3 또는 $R^{3'}$의 말단의 카르복시기가 주쇄와 대향하는 방향으로 더욱 향하기 쉬워지고, 기재와의 밀착에 관여할 수 있는 카르복시기의 수가 더욱 많아지기 때문이라고 생각할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명의 알칼리 가용성 수지 A는, 하기 일반식 (1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함한다.

[0049] [화학식 7]

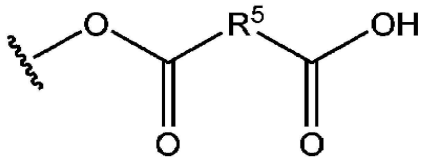


(1)

[0050]

[0051] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, R^3은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식 (2)로 나타나는 유기기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.)

[0052] [화학식 8]



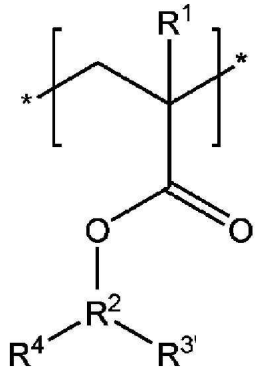
(2)

[0053]

[0054] (식 중, R^5는 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

[0055] 또한, 본 발명의 알칼리 가용성 수지 B는, 하기 일반식 (1')로 나타나는 반복 구조 단위 X'를 1종 이상 포함하고, 다만, 각각이 라디칼 중합성 치환기로 끝나는 2~3개의 말단을 가지는 분기한 측쇄를 갖춘 반복 구조 단위를 포함하지 않는다.

[0056] [화학식 9]

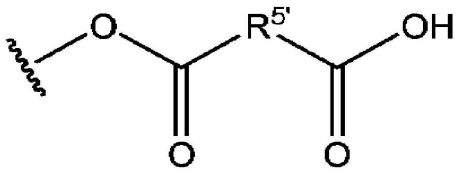


(1')

[0057]

[0058] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, $R^{3'}$은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식 (2')로 나타나는 유기기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.)

[0059] [화학식 10]



(2')

[0060]

[0061] (식 중, $R^{5'}$는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

[0062] 본 발명에서 (메타)아크릴이란 아크릴 또는 메타크릴을, (메타)아크릴로일이란 아크릴로일 또는 메타크릴로일을, (메타)아크릴산이란 아크릴산 또는 메타크릴산을, (메타)아크릴레이트란 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 각각 의미한다. 또한, 본 발명에서 모체의 탄소수란, 치환기를 제외한 주골격이 되는 기의 탄소수를 의미한다.

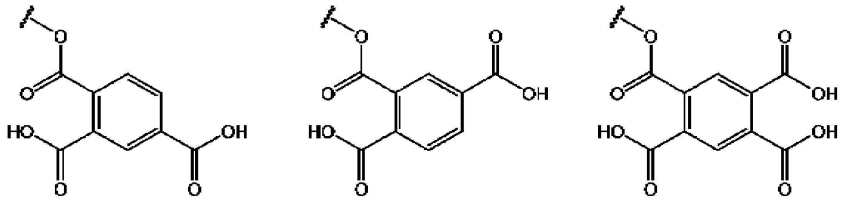
[0063] 상기 일반식 (1) 또는 (1')에 있어서, 상기 R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이고, 상기 R^3 및 상기 R^4, 또는 상기 $R^{3'}$ 및 상기 R^4를 에스테르 결합의 산소 원자에 연결시킬 수 있는 탄소수가 1 이상의 기이면 특별히 제한되지 않는다. 상기 연결기로서는, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기(가교환, 축합환을 포함한다), 방향족 탄화수소기, 상기 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자 등)로 치환된 유기기, 및 이들의 2종 이상이 결합한 유기기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는, 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0064] 상기 연결기는 모체의 탄소수가 1~10의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~10이면서 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기인 것이 바람직하다. 또한, 상기 연결기는 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이면서 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 연결기가 헤테로 원자를 포함하는 경우, 상기 연결기가 가지는 헤테로 원자는, 상기 일반식 (1) 또는 (1')에 있어서, 상기 R^3 또는 $R^{3'}$과의 결합부 이외의 부분, 상기 R^4와의 결합부 이외의 부분, 및 에스테르 결합 산소 원자와의 결합부 이외의 부분에 가진다. 또한, 상기 연결기는 모체의 탄소수가 2~7인 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~7의 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기, 모체의 탄소수가 4~7이면서 또한 메틸렌기와 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기가 결합한 탄화수소기, 모체의 탄소수가 5~7이면서 또한 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기와 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기가 결합한 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 에테르 결합을 포함하는 유기기인 것이 더욱 바람직하다.

[0065] 상기 일반식 (1)에 있어서, 상기 R^3은, 상기 R^2의 연결기가 가지는 탄소 원자에 결합하는 상기 일반식 (2)로 나타나는 유기기이다. 상기 일반식 (2)에 있어서, 상기 R^5는, 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다. 상기 R^5는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기인 것이 바람직하다. 상기 R^5가 카르복시기를 가지는 경우, 카르복시기의 수는 특별히 제한되지 않지만, 1~2인 것이 바람직하다. 상기 유기기는 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0066] 상기 일반식 (2)로 나타나는 유기기는 하기 중 어느 하나의 유기기인 것이 바람직하다.

[0067] [화학식 11]

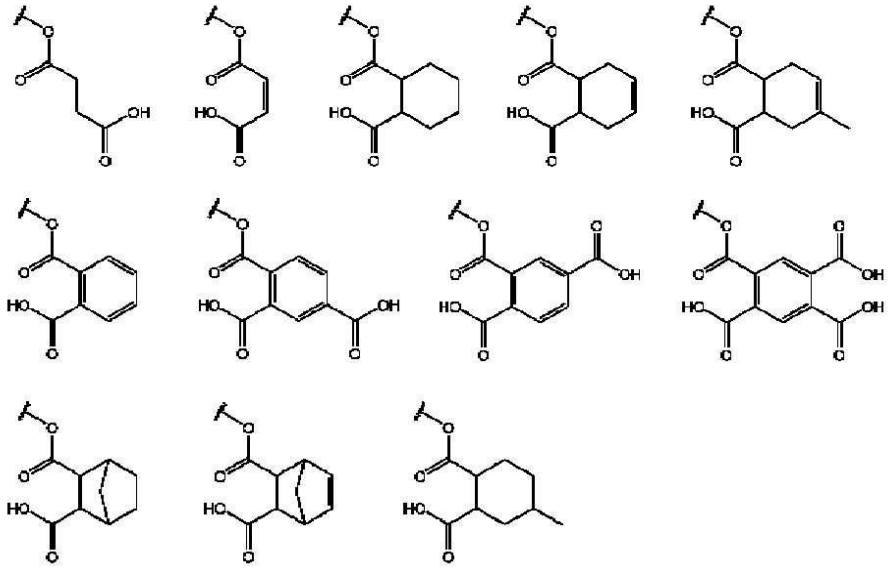


[0068]

[0069] 상기 일반식 (1')에 있어서, 상기 $R^{3'}$은 상기 R^{2}의 연결기가 가지는 탄소 원자에 결합하는 상기 일반식 (2')로 나타나는 유기기이다. 상기 일반식 (2')에 있어서, 상기 $R^{5'}$는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이면서 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다. 상기 $R^{5'}$는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이면서 또한 카르복시기를 가지는 유기기인 것이 바람직하다. 상기 $R^{5'}$가 카르복시기를 가지는 경우, 카르복시기의 수는 특별히 제한되지 않지만, 1~2인 것이 바람직하다. 상기 탄화수소기로서는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기(가교환, 축합환을 포함한다), 방향족 탄화수소기, 및 이들의 2종 이상이 결합한 탄화수소기 등을 들 수 있다. 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는, 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0070] 상기 일반식 (2')로 나타나는 유기기는 하기 중 어느 하나의 유기기인 것이 바람직하다.

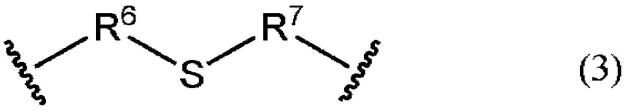
[0071] [화학식 12]



[0072]

[0073] 또한, 상기 일반식 (2) 또는 (2')에 있어서, 상기 R^{5} 또는 $R^{5'}$는 하기 일반식 (3)으로 나타나는 유기기인 것이 바람직하다.

[0074] [화학식 13]



(3)

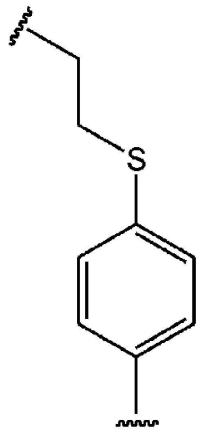
[0075]

[0076] (식 중, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~6의 탄화수소기이고, R^6 및 R^7의 모체의 합계 탄소수가 3~8이다.)

[0077] 상기 탄화수소기로서는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다. 상기 탄화수소기는 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 및 아릴기 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0078] 상기 일반식 (3)으로 나타나는 유기기의 일례로서는, 하기의 것을 들 수 있다.

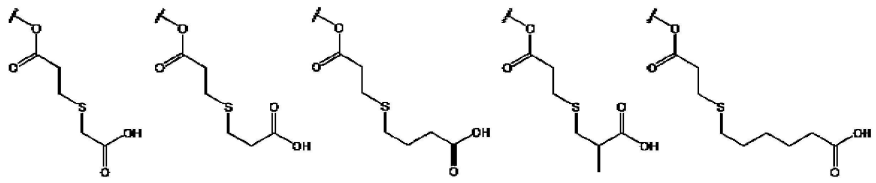
[0079] [화학식 14]

[0080] 

[0081] 상기 R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기이고, R^6 및 R^7의 모체의 합계 탄소수가 3~7인 것이 바람직하다.

[0082] 상기 일반식 (2) 또는 (2')로 나타나는 유기기는 하기의 어느 하나의 유기기인 것이 바람직하다.

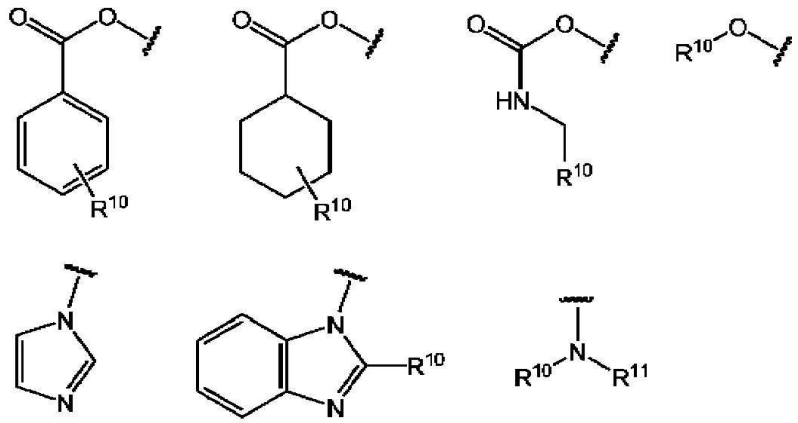
[0083] [화학식 15]

[0084] 

[0085] 상기 일반식 (1) 또는 (1')에 있어서, 상기 R^4는 상기 R^2의 연결기가 가지는 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다. 상기 R^4가 히드록시기인 경우, 더욱 현상성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 R^4가 유기기인 경우, 그 유기기에 유래하는 특성(예를 들면, 현상성, 밀착성, 및 용해성 등)을 추가로 부여할 수 있다. 상기 유기기는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기(가교환, 축합환을 포함한다), 방향족 탄화수소기, 상기 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자 등)로 치환된 유기기, 및 이들의 2종 이상이 결합한 유기기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0086] 상기 R^4의 유기기는, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아실옥시기, 아미드옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기, 및 함질소 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함하는 유기기인 것이 바람직하고, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 또는 하기 식의 어느 하나로 나타나는 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0087] [화학식 16]

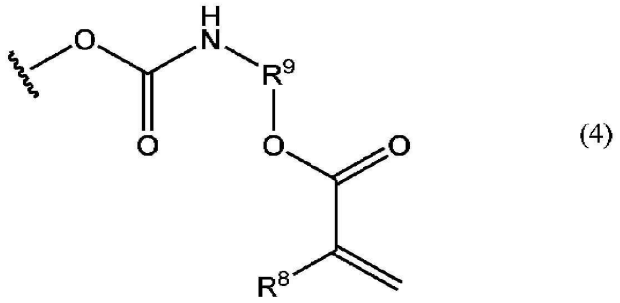


[0088]

[0089] (식 중, R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 단락 [0039]에 기재된 유기기이다.)

[0090] 또한, 상기 R^4는 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 또는 하기 일반식 (4)로 나타나는 유기기인 것이 바람직하다.

[0091] [화학식 17]



(4)

[0092]

[0093] (식 중, R^8은 수소 또는 메틸기이고, R^9는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이면서 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이다.)

[0094] 상기 일반식 (4)에 있어서, 상기 R^9는, 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이면서 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기이다. 또한, 상기 유기기가 헤테로 원자를 포함하는 경우, 상기 유기기가 가지는 헤테로 원자는, 상기 일반식 (4)에서 우레탄 결합의 질소 원자와의 결합부 이외의 부분, 및 (메타)아크릴로일옥시기의 산소 원자와의 결합부 이외의 부분에 가진다. 상기 탄화수소기로서는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기를 들 수 있다. 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는, 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다. 상기 R^9는, 바람직하게는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 에틸렌기, 또는 프로필렌기이다.

[0095] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B를 구성하는 상기 반복 구조 단위 X 또는 X' 이외의 반복 구조 단위의 기초가 되는 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸숙신산, 말레산, 및 이타콘산 등의 카르복실기 함유 모노머; 무수 말레산, 및 무수 이타콘산 등의 카르본산 무수물기 함유 모노머; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 및 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트; 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 및 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트 등의 지환식 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 스티렌, 시클로헥실말레이미드, 페닐말레이미드, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, n-

부틸말레이미드, 라우릴말레이미드, 및 실리콘 함유 모노머 등을 공중합 모노머로서 이용해도 좋다. 이들 모노머는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0096] 다만, 상기 알칼리 가용성 수지 B는, 각각이 라디칼 중합성 치환기로 끝나는 2~3개의 말단을 가지는 분기한 측쇄를 갖춘 반복 구조 단위(이하, '반복 구조 단위 Y'라고도 한다.)를 포함하지 않는다. 상기 반복 구조 단위 Y는 국제공개 제2018/169036호에 기재되어 있는 모노머 단위(1)이고, 자세하게는, 상기 각각의 라디칼 중합성 치환기는, 예를 들면, 탄화수소쇄(L) 상에 각각 치환하고 있으며, 당해 탄화수소쇄(L)는 예를 들면, -COO-기를 통해서 폴리머의 주쇄에 결합하고 있다. 당해 탄화수소쇄(L)를 구성하는 탄소수는, 예를 들면, 3~5개, 3 또는 4개, 혹은 3개이다. 상기 라디칼 중합성 치환기는, 예를 들면, (메타)아크릴로일옥시기이다.

[0097] 본 발명의 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는, 예를 들면, 에폭시기 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는 모노머 조성물을 중합하여 얻어지는 측쇄에 에폭시기를 가지는 중합체에, 카르복시기 함유 화합물을 반응시켜서 히드록시기를 가지는 측쇄로 변환하고, 그리고 상기 히드록시기에 카르본산 무수물을 반응시키는 방법(1), 혹은 에폭시기 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는 모노머 조성물을 중합해서 얻어지는 측쇄에 에폭시기를 가지는 중합체에, 에틸렌성 불포화기와 카르복시기를 가지는 화합물을 반응시켜서 히드록시기와 에틸렌성 불포화기를 가지는 측쇄로 변환하고, 그리고 상기 히드록시기에 이소시아네이트기 등의 히드록시기와 반응하는 관능기를 가지는 화합물을 반응시키며, 추가로 상기 에틸렌성 불포화기에 수산기, 티올기, 및 아미노기 등의 에틸렌성 불포화기와 반응하는 관능기와 카르복시기를 가지는 화합물을 반응시키는 방법(2) 등에 의해 합성할 수 있다.

[0098] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B는, 상기 반복 구조 단위 X 또는 X'로 구성되는 호모 폴리머여도 좋고, 또한, 상기 반복 구조 단위 X 또는 X'와 다른 반복 구조 단위로 구성되는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 교대 공중합체, 또는 주기적 공중합체여도 좋다.

[0099] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B에 있어서, 상기 반복 구조 단위 X 또는 X'의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 후막화 한 경우에도 현상 밀착성 및 해상도가 뛰어난 경화막을 형성하는 관점, 및 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상 가능하게 하는 관점에서, 전체 반복 구조 단위 중에 5~50 mol%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~25 mol%이다.

[0100] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B의 중량 평균 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 감도 및 현상성의 관점에서, 5000~40000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5000~20000이다. 상기 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 이용해서 측정한 폴리스티렌 환산에 따른 값이고, JIS 7252-4에 준거하여 측정한 값이다. 후술하는 실시예에서 기재된 중량 평균 분자량도 본 항의 기재에 따라서 구한 값이다.

[0101] 상기 알칼리 가용성 수지 A 또는 B의 산가는 특별히 제한되지 않지만, 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상 가능하도록 하는 관점에서, 20~120 mgKOH/g인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~80 mgKOH/g이다.

[0102] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 적어도 상기 알칼리 가용성 수지 A 및/또는 B, 중합성 모노머, 및 광중합 개시제를 함유한다.

[0103] 상기 감광성 수지 조성물 중의 전고형분의 함유량에 대한 상기 알칼리 가용성 수지 A 및/또는 B의 함유 비율(병용하는 경우는 합계이다.)은 특별히 제한되지 않지만, 후막화 한 경우에도 현상 밀착성 및 해상도가 뛰어난 경화막을 형성하는 관점, 및 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상 가능하도록 하는 관점에서, 통상 40~90 질량% 정도이고, 바람직하게는 40~80 질량%이며, 보다 바람직하게는 50~70 질량%이다.

[0104] 상기 중합성 모노머는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 노닐페닐카르비톨(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 및 N-비닐피롤리돈 등의 단관능 모노머나, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 및 디알릴벤젠포스포네이트 등의 다관능 방향족 비닐계 모노머; (디)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 및 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리(메타)아크릴레이트 등의 다관능 (메타)아크릴레이트 등의 다관능 모노머를 들 수 있다. 이들 중합성 모노머는, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0105] 상기 중합성 모노머의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과를 충분히 얻는 관점에서, 상기 알칼리

가용성 수지 A 및/또는 B 100 질량부(병용하는 경우는 합계이다.)에 대해서 30~100 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40~80 질량부이며, 더욱 바람직하게는 50~70 질량부이다.

[0106] 상기 광중합 개시제는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인과 그 알킬에테르류; 아세트페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세트페논, 1,1-디클로로아세트페논 등의 아세트페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등의 티오크산톤류; 아세트페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논 등의 벤조페논류; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온이나 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1; 아실포스핀옥사이드류 및 크산톤류 등을 들 수 있다. 이들 광중합 개시제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0107] 상기 광중합 개시제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 상기 알칼리 가용성 수지 A 및/또는 B 100 질량부(병용하는 경우는 합계이다.)에 대해서, 0.1~5 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~4 질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5~3 질량부이다.

[0108] 상기 감광성 수지 조성물에는 광중합 개시조제를 첨가해도 좋다. 광중합 개시조제로서는, 예를 들면, 1,3,5-트리스(3-메르캅토프로피오닐옥시에틸)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-이소시아누레이트(쇼와덴코사 제조, 카렌즈 MT(등록상표) NR1), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트) 등의 3관능 티올 화합물; 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부틸레이트)(쇼와덴코사 제조, 카렌즈 MT(등록상표) PEI) 등의 4관능 티올 화합물; 디펜타에리트리톨헥사키스(3-프로피오네이트) 등의 6관능 티올 화합물 등의 다관능 티올을 들 수 있다. 이들 광중합 개시조제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0109] 상기 감광성 수지 조성물에는 열중합 개시제를 첨가해도 좋다. 열중합 개시제로서는, 예를 들면, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기과산화물; 2,2'-아조비스(이소부틸로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 이들 열중합 개시제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0110] 상기 감광성 수지 조성물에는, 불포화 폴리에스테르, 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트 등의 라디칼 중합성 올리고머; 에폭시 수지 등의 경화성 수지를 첨가해도 좋다.

[0111] 상기 감광성 수지 조성물은 용매를 함유해도 좋다. 용매로서는, 예를 들면, 테트라히드로푸란, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트 등의 에스테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류; 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 클로로포름, 디메틸술폭시드 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 용매의 함유량은 당해 조성물을 사용할 때의 최적의 점도에 따라서 적당히 설정하면 좋다.

[0112] 상기 감광성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 수산화 알루미늄, 활석, 점토, 황산 바륨 등의 충전재, 염료, 안료, 소포제, 커플링제, 레벨링제, 증감제, 이형제, 활제, 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 중합 억제제, 증점제 및 분산제 등의 공지의 첨가제를 함유하고 있어도 좋다.

[0113] 본 발명의 경화물은 상기 감광성 수지 조성물을 경화함으로써 얻어진다. 상기 경화물의 제조 방법으로서는, 예를 들면, 상기 감광성 수지 조성물을 성형 금형(수지 금형)에 주입하거나, 혹은 상기 감광성 수지 조성물을 기재(기판)나 각종 기능층 위에 코팅하여 원하는 형상으로 한 후에, 빛(예를 들면, 자외선)을 조사하여 상기 감광성 수지 조성물을 경화하는 방법을 들 수 있다. 경화의 조건은, 사용하는 상기 감광성 수지 조성물에 따라서 적당히 조정한다.

[0114] 상기 경화물은, 포토 스페이서, 격벽재, 렌즈재, 층간 절연막재, 보호막재, 광도파로재, 또는 평탄화막재로서 바람직하게 이용되고, 특히 포토 스페이서로서 바람직하게 이용된다.

[0115] 포토 스페이서의 형성 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 감광성 수지 조성물을 유리 또는 투명 플라스틱 필름 등의 기판에 도포하고, 건조하여 도막을 형성하며, 그 다음, 포토리소그래피에 의해 형성할 수 있다. 포토리소그래피에 있어서는, 예를 들면, 도막 위에 포토 마스크를 배치하고, 자외선을 조사함으로써 도막을

광경화시키며, 자외선 조사 후의 도막에 알칼리 수용액을 산포하고, 미노광부를 용해, 제거하고 남은 노광부를 수세하여 현상함으로써 포토 스페이서를 형성한다. 그 후, 포스트 베이크를 실시해도 좋다.

[0116] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용함으로써, 막 두께가 10㎛ 이상, 20㎛ 이상, 30㎛ 이상, 또 50㎛ 이상의 포토 스페이서를 높은 현상 밀착성, 그리고 고해상도로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용함으로써, 종횡비가 4.0 이상의 포토 스페이서를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상할 수 있기 때문에, 포토 스페이서를 생산성 좋게 제조할 수 있다.

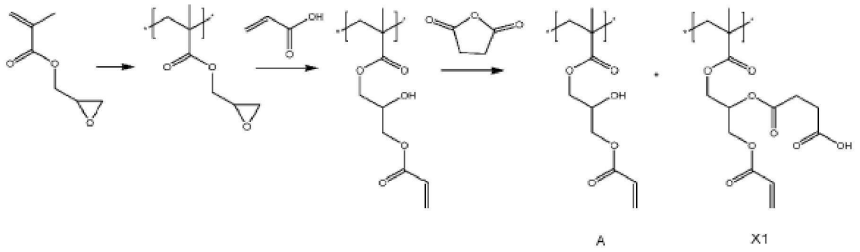
[0117] 실시예

[0118] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해서 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0119] [합성예 1] 알칼리 가용성 수지 1의 합성

[0120] 하기 제조 방법에 따라서, 하기 반복 구조 단위 A 및 X1을 포함하는 알칼리 가용성 수지 1을 합성하였다.

[0121] [화학식 18]



[0122]

[0123] 가열 냉각·교반장치, 환류 냉각관 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 글리시딜메타크릴레이트 100 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 212 g을 넣었다. 계내의 기상 부분을 질소로 치환한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 17 g을 첨가하고, 80℃에서 가열하여, 동일한 온도에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에, 추가로 아크릴산 53.2 g, 트리페닐포스핀 1.0 g, 하이드로퀴논 0.02 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 6.0 g을 첨가하고, 100℃에서 16시간 반응시켰다. 반응 후, 반응 용액에 추가로 무수 숙신산 3.7 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 13.0 g을 첨가하고, 65℃에서 6시간 반응시켜서, 알칼리 가용성 수지 1을 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 1의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000이었다. 또한, 분자량 측정은, 겔 투과 크로마토그래피(도소사 제조, 품번: HLC-8120, 컬럼: G-5000HXL 및 G-3000HXL의 2연결, 검출기: RI, 이동상: 테트라히드로푸란)로 실시하였다. 이하에서도 동일한 방법으로 중량 평균 분자량을 측정하였다. 또한, 알칼리 가용성 수지 1의 산가는 21 mgKOH/g이었다.

[0124] [합성예 2] 알칼리 가용성 수지 2의 합성

[0125] 반응 용액으로의 무수 숙신산의 첨가량을 11.0 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 첨가량을 22.0 g으로 변경한 것 외에는, 합성예 1과 동일한 제조 방법으로 알칼리 가용성 수지 2를 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 2의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 2의 산가는 54 mgKOH/g이었다.

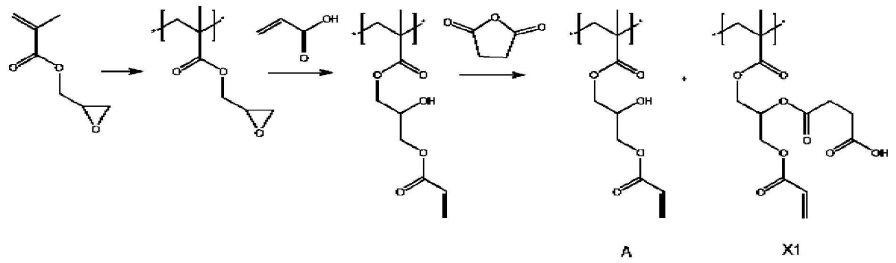
[0126] [합성예 3] 알칼리 가용성 수지 3의 합성

[0127] 반응 용액으로의 무수 숙신산의 첨가량을 18.5 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 첨가량을 31.0 g으로 변경한 것 외에는, 합성예 1과 동일한 제조 방법으로 알칼리 가용성 수지 3을 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 3의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 3의 산가는 66 mgKOH/g이었다.

[0128] [합성예 4] 알칼리 가용성 수지 4의 합성

[0129] 하기 제조 방법에 따라서, 하기 반복 구조 단위 A 및 X1을 포함하는 알칼리 가용성 수지 4를 합성하였다.

[0130] [화학식 19]



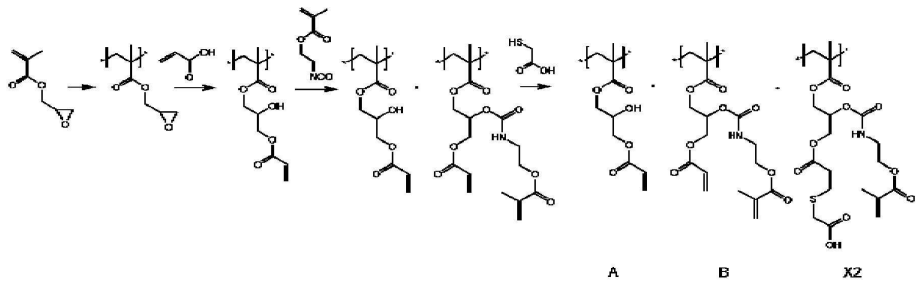
[0131]

[0132] 가열 냉각·교반장치, 환류 냉각관, 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 글리시딜메타크릴레이트 100 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 150 g을 넣었다. 계내의 기상 부분을 질소로 치환한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 5.2 g을 첨가하고, 80℃에서 가열하여, 동일한 온도에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에, 추가로 아크릴산 53.2 g, 트리페닐포스핀 2.0 g, 하이드로퀴논 0.02 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.0 g을 첨가하고, 100℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 후, 반응 용액에 추가로 무수 숙신산 11 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 9.3 g을 첨가하고, 65℃에서 6시간 반응시켜서, 알칼리 가용성 수지 4를 52 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 4의 중량 평균 분자량(Mw)은 13,000이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 4의 산가는 51 mgKOH/g이었다.

[0133] [합성예 5] 알칼리 가용성 수지 5의 합성

[0134] 하기 제조 방법에 따라서, 하기 반복 구조 단위 A, B 및 X2를 포함하는 알칼리 가용성 수지 5를 합성하였다.

[0135] [화학식 20]



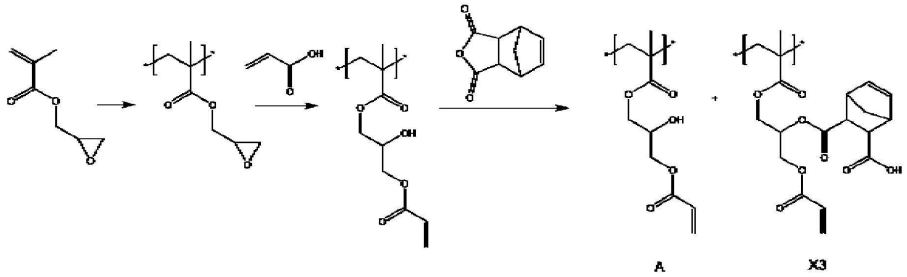
[0136]

[0137] 가열 냉각·교반장치, 환류 냉각관, 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 글리시딜메타크릴레이트 100 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 160 g을 넣었다. 계내의 기상 부분을 질소로 치환한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7.5 g을 첨가하고, 80℃에서 가열하여, 동일한 온도에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에, 추가로 아크릴산 53.2 g, 트리페닐포스핀 0.3 g, 및 하이드로퀴논 0.02 g을 첨가하고, 100℃에서 15시간 반응시켰다. 반응 후, 반응 용액에 추가로 2-이소시아네이트에틸메타크릴레이트(쇼와덴코사 제조, 카렌즈 MOI) 87 g, 하이드로퀴논 0.01 g, 및 N,N'-디메틸벤질아민 0.1 g을 첨가하고, 65℃에서 15시간 반응시켰다. 반응 후, 반응 용액에 추가로 티오글리콜산 26.0 g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 50 g, 하이드로퀴논 0.003 g, 메토퀴논 0.5 g, 및 N,N'-디메틸벤질아민 0.5 g을 첨가하고, 70℃에서 20시간 반응시켜서, 알칼리 가용성 수지 5를 50 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 5의 중량 평균 분자량(Mw)은 28,000이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 5의 산가는 59 mgKOH/g이었다.

[0138] [합성예 6] 알칼리 가용성 수지 6의 합성

[0139] 하기 제조 방법에 따라서, 하기 반복 구조 단위 A 및 X3을 포함하는 알칼리 가용성 수지 6을 합성하였다.

[0140] [화학식 21]



[0141]

[0142] 가열 냉각·교반장치, 환류 냉각관, 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 글리시딜메타크릴레이트 100 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 212 g을 넣었다. 계내의 기상 부분을 질소로 치환한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 17 g을 첨가하고, 80℃에서 가열하여, 동일한 온도에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에, 추가로 아크릴산 53.2 g, 트리페닐포스핀 1.0 g, 하이드로퀴논 0.02 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 6.0 g을 첨가하고, 100℃에서 16시간 반응시켰다. 반응 후, 반응 용액에 추가로 5-노보넨-2,3-디카르본산 무수물을 18.2 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 31.0 g을 첨가하고, 65℃에서 19시간 반응시켜서, 아크릴 가용성 수지 6을 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 6의 중량 평균 분자량(Mw)은 8,000이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 6의 산가는 58 mgKOH/g이었다.

[0143] [합성예 7] 알칼리 가용성 수지 7의 합성

[0144] 가열 냉각·교반장치, 환류 냉각관, 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 메타크릴산 25.0 g, 메타크릴산메틸 12.8 g, 디시클로펜타닐메타크릴레이트 20.2 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 94.6 g을 넣은 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 6.4 g을 첨가하고, 질소 분위기 하에, 80℃에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에, 추가로 글리시딜메타크릴레이트 12.3 g, 하이드로퀴논 0.2 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.5 g을 첨가하고, 100℃에서 19시간 반응시켜서, 알칼리 가용성 수지 7을 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 7의 중량 평균 분자량(Mw)은 11,800이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 7의 산가는 107 mgKOH/g이었다.

[0145] [합성예 8] 알칼리 가용성 수지 8의 합성

[0146] 가열 냉각·교반장치, 환류 냉각관, 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 메타크릴산 25.0 g, 메타크릴산메틸 22.6 g, 메타크릴산부틸 18.4 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 99.0 g을 넣은 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 5.6 g을 첨가하고, 질소 분위기 하에, 80℃에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에, 추가로 글리시딜메타크릴레이트 18.4 g, 하이드로퀴논 0.2 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 4.3 g을 첨가하고, 100℃에서 19시간 반응시켜서, 알칼리 가용성 수지 8을 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 8의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,800이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 8의 산가는 106 mgKOH/g이었다.

[0147] [합성예 9] 알칼리 가용성 수지 9의 합성

[0148] 가열 냉각·교반장치, 환류 냉각관, 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 글리시딜메타크릴레이트 100 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 212 g을 넣었다. 계내의 기상 부분을 질소로 치환한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 17 g을 첨가하고, 80℃에서 가열하여, 동일한 온도에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에, 추가로 아크릴산 53.2 g, 트리페닐포스핀 1.0 g, 하이드로퀴논 0.02 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 6.0 g을 첨가하고, 100℃에서 12시간 반응시켜서, 알칼리 가용성 수지 9를 44 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 9의 중량 평균 분자량(Mw)은 9,000이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 9의 산가는 12 mgKOH/g이었다.

[0149] [합성예 10] 알칼리 가용성 수지 10의 합성

[0150] 5-노보넨-2,3-디카르본산 무수물 18.2 g 대신에 트리멜리트산 무수물 14.2 g을 첨가하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 첨가량을 31.0 g에서 26.2 g으로 변경한 것 외에는, 합성예 6과 동일한 제조 방법으로 알칼리 가용성 수지 10을 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 10

의 중량 평균 분자량(Mw)은 16,000이었다. 또한, 알칼리 가용성 수지 10의 산가는 62 mgKOH/g이었다.

[0151] 실시예 1~7, 및 비교예 1~3

[0152] [감광성 수지 조성물의 조제]

[0153] 알칼리 가용성 수지 1을 45 질량% 포함하는 상기 용액 100 질량부, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(일본화약사 제조, KAYARAD DPHA) 60 질량부, 광중합 개시제(LAMBSON사 제조, SPEEDCURE TPO) 1.6 질량부, 광중합 개시제(BASF 재팬 주식회사, Irgacure OXE01) 1.0 질량부, 및 계면활성제(BYK 제조, BYK-307) 0.2 질량부를 혼합하고, 조성물 중의 고형분이 50%인 감광성 수지 조성물을 조제하였다(실시예 1). 알칼리 가용성 수지 1을 45 질량% 포함하는 상기 용액 100 질량부 대신에, 알칼리 가용성 수지 2~10을 상기 각 질량% 포함하는 상기 각 용액 100 질량부를 이용한 것 외에는, 상기와 동일한 방법으로 조성물 중의 고형분이 50%인 감광성 수지 조성물을 조제하였다(실시예 2~7 및 비교예 1~3).

[0154] [현상성의 평가]

[0155] 10cm X 10cm 사방의 각 유리 기판상에, 스핀 코터를 이용하여 실시예 1~7 및 비교예 1~3에서 조제한 감광성 수지 조성물을 각각 도포하여 막 두께 30㎛의 도막을 형성하고, 당해 도막을 90℃의 핫 플레이트상에서 2분간 가열하여 용제를 완전하게 제거하였다. 그 후, 얻어진 도막에 대해서, 0.3% Na_2CO_3 수용액을 이용하여 알칼리 현상을 실시하고, 도막이 용해 제거되는 시간을 최단 현상 시간으로 하여 현상성 평가를 실시하였다. 이 값이 작을 수록 현상성이 뛰어나다고 할 수 있다. 이하의 기준에 따라서 랭크를 분류하였다.

[0156] A: 최단 현상 시간이 60초 이내

[0157] B: 최단 현상 시간이 60초 초과 80초 이내

[0158] C: 최단 현상 시간이 80초 초과 100초 이내

[0159] F: 최단 현상 시간이 100초 초과

[0160] [포토 스페이서의 제작]

[0161] 10cm X 10cm 사방의 각 유리 기판상에, 스핀 코터를 이용하여 실시예 1~7 및 비교예 1~3에서 조제한 각 감광성 수지 조성물을, 스핀 코터의 회전수를 조정하여 형성한 후의 포토 스페이서의 높이가 30㎛가 되도록 도포하여 도막을 각각 형성하고, 각 도막을 100℃의 핫 플레이트상에서 2분간 가열하여 용제를 완전하게 제거하였다. 그 후, 얻어진 각 도막에 대해서, 1 cm^2당 100개, 직경 4~30㎛까지 1㎛ 마다 개구부를 가지는 포토 스페이서 형성용 마스크를 통해서, 초고압 수은등의 빛을 100 mJ/cm^2 조사하였다(i선 환산으로 조도 21 mW/cm^2). 또한, 마스크와 기판의 간격(노광 갭)은 100㎛로 노광을 실시하였다. 그 후, 0.3% Na_2CO_3 수용액을 이용하여 알칼리 현상을 실시하였다. 현상 시간은 상술한 방법으로 측정한 최단 현상 시간의 1.5배로 하였다. 수세한 후, 230℃에서 30분간 포스트 베이크를 실시하여 포토 스페이서를 형성하였다.

[0162] [현상 밀착성의 평가]

[0163] 상술한 방법으로 형성한 포토 스페이서 중, 현상으로 제거되지 않고 형성되어 있는 최소 패턴의 선 폭을 현상 밀착성으로 하여 평가를 실시하였다. 이 값이 작을 수록 현상 밀착성이 뛰어나다고 할 수 있다. 이하의 기준에 따라서 랭크를 분류하였다.

[0164] A: 최소 패턴이 15㎛ 미만

[0165] B: 최소 패턴이 15㎛ 이상 20㎛ 미만

[0166] C: 최소 패턴이 20㎛ 이상

[0167] F: 현상 불가

[0168] [표 1]

	알칼리 가용성 수지				최단 현상 시간	현상 밀착성
	종류	반복 구조 단위 X 또는 X'의 함유량 (mol%)	중량 평균 분자량	산가 (mgKOH/g)		
실시예1	1	5	7,000	21	B (70s)	A (10um)
실시예2	2	15	7,000	54	A (50s)	A (8um)
실시예3	3	25	7,000	66	B (70s)	A (10um)
실시예4	4	15	13,000	51	A (50s)	A (8um)
실시예5	5	40	28,000	59	B (70s)	A (12um)
실시예6	6	15	8,000	58	A (60s)	A (8um)
실시예7	10	10	16,000	62	B (80s)	B (15um)
비교예1	7	0	11,800	107	F (230s)	C (20um)
비교예2	8	0	10,800	106	F (180s)	C (20um)
비교예3	9	0	9,000	12	F (>>400s)	F

[0169]

[0170] 표 1의 결과로부터, 패턴의 높이가 30㎛ 정도인 후막 패턴 형성에서 약알칼리 현상액을 사용한 경우, 실시예 1~7의 감광성 수지 조성물은 비교예 1~3의 감광성 수지 조성물에 비해서 단시간에 현상되어 있고, 또한 현상 밀착성이 뛰어난 경화막을 형성할 수 있다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0171] 본 발명의 알칼리 가용성 수지, 및 당해 알칼리 가용성 수지를 함유하는 감광성 수지 조성물은, 포토 스페이서, 격벽재, 렌즈재, 층간 절연막재, 보호막재, 광도파로재, 또는 평탄화막재의 원료로서 바람직하게 이용된다.