



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0142489
(43) 공개일자 2023년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/023 (2006.01) C08F 220/20 (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01) C08F 220/52 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) C08G 77/24 (2006.01)
G02F 1/1335 (2019.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/0233 (2013.01)
C08F 220/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7026446
(22) 출원일자(국제) 2022년01월27일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2023년08월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/003127
(87) 국제공개번호 WO 2022/168732
국제공개일자 2022년08월11일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-015970 2021년02월03일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2초메 5반 1고

(72) 발명자
오오무라, 히로유키
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
이나미, 카요
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
하타나카, 타다시
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **포지티브형 감광성 수지 조성물**

(57) 요약

[과제] 본 발명은 액정표시소자, 유기EL표시소자 등에 사용되고, 경화막 표면에 높은 발수성과 높은 발유성을 갖고, 고농도 현상액이 사용되어도 패턴형성 후의 잔사가 적으며, 고온소성시의 아웃가스발생이 적은 경화막의 화상을 형성가능한 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻는 것이다.

[해결수단] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (A)성분: 발액성기를 갖는 중합체, (B)성분: N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지, (C)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물, (D)성분: 가교제 및 (E)용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/24 (2013.01)

C08F 220/52 (2013.01)

C08G 77/14 (2013.01)

C08G 77/24 (2013.01)

G02F 1/1335 (2019.01)

G03F 7/039 (2013.01)

G03F 7/0757 (2013.01)

Y10S 430/128 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, (D)성분 및 (E)용제를 함유하는 열경화가능한 포지티브형 감광성 수지 조성물.

(A)성분: 발액성기를 갖는 중합체,

(B)성분: N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지,

(C)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물,

(D)성분: 가교제

(E)용제

청구항 2

제1항에 있어서,

(B)성분은 N-(하이드록시페닐)아크릴아미드, N-(하이드록시페닐)메타크릴아미드, 또는 N-(하이드록시페닐)말레이미드로부터 선택되는 적어도 1종의 모노머에서 유래하는 구성단위를 포함하는 중합체인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(A)성분의 상기 발액성기가 탄소원자수 3 내지 10의 플루오로알킬기, 폴리플루오로에테르기 및 폴리실록산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(A)성분의 중합체를 구성하는 모노머단위가 상기 발액성기를 갖는 불포화탄화수소유래의 단위인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(A)성분의 중합체를 구성하는 모노머단위가 상기 발액성기를 갖는 알콕시란 화합물유래의 단위인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

(A)성분이 상기 발액성기 및 열경화성기를 갖는 중합체인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

(D)성분의 가교제가 에폭시기 또는 메톡시메틸기를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

(B)성분의 알칼리 가용성 수지의 수평균분자량이 폴리스티렌 환산으로 2,000 내지 60,000인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

(B)성분 100질량부에 대하여, (A)성분이 0.1 내지 20질량부 포함되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

(B)성분 100질량부에 대하여, (C)성분이 5 내지 100질량부 포함되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

(B)성분 100질량부에 대하여, (D)성분이 5 내지 50질량부 포함되는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화막.

청구항 13

제12항에 기재된 경화막을 갖는 표시소자.

청구항 14

제12항에 기재된 경화막을 화상형성용 बैं크로서 갖는 표시소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그로부터 얻어지는 경화막에 관한 것이다.

[0002] 보다 상세하게는, 패턴형성시의 잔사가 발생하기 어렵고, 고온소성시의 아웃가스의 발생이 적으며, 높은 발수성과 발유성을 경화막 표면에 갖는 화상을 형성가능한 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그의 경화막, 그리고 이 경화막을 이용한 각종 재료에 관한 것이다. 이 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 특히 액정디스플레이나 EL디스플레이, 마이크로 LED디스플레이 등의 디스플레이소자에 있어서의 층간절연막, 잉크젯방식에 대응한 차광재료나 격벽재료로서 이용하기에 호적하다.

배경 기술

[0003] 일반적으로, 박막트랜지스터(TFT)형 액정표시소자, 유기EL(electroluminescent)소자 등의 디스플레이소자에 있어서는, 패턴형성된 전극보호막, 평탄화막, 절연막 등이 마련되어 있다. 이들 막을 형성하는 재료로는, 감광성 수지 조성물 중에서도, 필요로 하는 패턴형상을 얻기 위한 공정수가 적고 게다가 충분한 평탄성을 갖는다는 특징을 갖는 감광성 수지 조성물이, 종래부터 폭넓게 사용되고 있다.

[0004] 또한, 디스플레이 표시소자의 제작공정에 있어서 잉크젯을 이용한 풀컬러 표시기판 제작기술도 최근 활발하게 검토되고 있다. 예를 들어 액정표시소자에 있어서의 컬러필터 제작에 관해서는, 종래의 인쇄법, 전착법, 염색법 또는 안료분산법에 대하여, 미리 패턴닝된 화소를 규정하는 구획(이하 बैं크라고 한다)을, 광을 차단하는 감광성 수지층으로 형성하고, 이 बैं크에 둘러싸인 개구부 내에 잉크방울을 적하하는 컬러필터 및 그의 제조방법(특허문헌 1) 등이 제안되어 있다. 또한 유기EL표시소자에 있어서도 미리 बैं크를 제작하고, 마찬가지로 발광층

이 되는 잉크를 적하하여, 유기EL표시소자를 제작하는 방법(특허문헌 2)이 제안되어 있다.

[0005] 그러나 잉크젯법으로 बैं크에 둘러싸인 잉크방울을 적하하는 경우, बैं크를 넘어 옆의 화소에 잉크방울이 넘치는 사태를 방지하기 위해, 기관에는 친잉크성(친수성)을 갖게 하고, बैं크 표면에는 발수성을 갖게 할 필요가 있다.

[0006] 상기 목적을 달성하기 위해, 감광성 유기박막에 불소계 계면활성제나 불소계 폴리머를 배합한 네거티브형 감광성 수지 조성물의 제안이 이루어져 있는데(특허문헌 3), 해상도 향상은 어려우며, 디스플레이소자의 고정세화에 는 포지티브형 감광성 수지의 적용이 요구되고 있다.

[0007] 한편, 포지티브형인 것으로는 알칼리 가용성 폴리머로서 카르복실기를 갖는 폴리머를 이용한 국제공개 2007-132890호 공보(특허문헌 4)가 있는데, 사용하는 알칼리 현상액 중의 수산화테트라에틸암모늄이 고농도인 경우, 패턴 사이에 잔사가 발생하기 쉬우며 모든 제조라인에 대응하는 것은 어려웠다. 또한, 고농도 현상액을 이용해도 패턴형성가능한 포지티브형 재료로는 페놀성 수산기를 갖는 알칼리 가용성 폴리머를 이용한 일본특허공개 2009-251327호 공보나 일본특허공개 2015-215449호 공보(특허문헌 5, 6)가 있는데, 내열성이 낮고, 소성시에 발생하는 아웃가스에 의해 디스플레이소자의 수명저하가 일어나는 등의 문제가 있었다. 고농도 현상액을 사용할 수 있으면 TFT형성용 레지스트, TFT평탄화층 등의 현상액과 공용할 수 있어, 비용저감 및 프로세스의 최적화로 이어질 수 있지만, 현상황은 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2000-187111호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 H11-54270호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2015-172742호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 2007-132890호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 2009-251327호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 2015-215449호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 해결하고자 하는 과제는, 액정표시소자, 유기EL표시소자 등에 사용되고, 경화막 표면에 높은 발수성과 높은 발유성을 가지며, 고농도 현상액이 사용되어도 패턴형성 후의 잔사가 적고, 고온소성시의 아웃가스발생이 적은 경화막의 화상을 형성가능한 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제안하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지를 이용함으로써, 고농도의 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 현상액으로서 이용한 경우의 현상성이 향상되고, 패턴 사이의 잔사발생을 억제, 나아가 페놀성 수산기함유 수지에서 볼 수 있는 아웃가스가 대폭 저감되는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0011] 본 발명의 제1 형태는, 하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, (D)성분 및 (E)용제를 함유하는 열경화가능한 포지티브형 감광성 수지 조성물이고,

[0012] (A)성분: 발액성기를 갖는 중합체,

[0013] (B)성분: N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지,

[0014] (C)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물,

- [0015] (D)성분: 가교제
- [0016] (E)용제;
- [0017] 본 발명의 제2 형태는, (B)성분은 N-(하이드록시페닐)아크릴아미드, N-(하이드록시페닐)메타크릴아미드, 또는 N-(하이드록시페닐)말레이미드로부터 선택되는 적어도 1종의 모노머에서 유래하는 구성단위를 포함하는 중합체인 제1 형태에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0018] 본 발명의 제3 형태는, (A)성분의 상기 발액성기가 탄소원자수 3 내지 10의 플루오로알킬기, 폴리플루오로에테르기 및 폴리실록산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기인 제1 형태 또는 제2 형태에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0019] 본 발명의 제4 형태는, (A)성분의 중합체를 구성하는 모노머단위가 상기 발액성기를 갖는 불포화탄화수소유래의 단위인 제1 형태 내지 제3 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0020] 본 발명의 제5 형태는, (A)성분의 중합체를 구성하는 모노머단위가 상기 발액성기를 갖는 알콕시란 화합물유래의 단위인 제1 형태 내지 제3 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0021] 본 발명의 제6 형태는, (A)성분이 상기 발액성기 및 열경화성기를 갖는 중합체인 제1 형태 내지 제5 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0022] 본 발명의 제7 형태는, (D)성분의 가교제가 에폭시기 또는 메톡시메틸기를 포함하는 제1 형태 내지 제6 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0023] 본 발명의 제8 형태는, (B)성분의 알칼리 가용성 수지의 수평균분자량이 폴리스티렌 환산으로 2,000 내지 60,000인 제1 형태 내지 제7 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0024] 본 발명의 제9 형태는, (B)성분 100질량부에 대하여, (A)성분이 0.1 내지 20질량부 포함되는 것을 특징으로 하는 제1 형태 내지 제8 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0025] 본 발명의 제10 형태는, (B)성분 100질량부에 대하여, (C)성분이 5 내지 100질량부 포함되는 것을 특징으로 하는 제1 형태 내지 제9 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0026] 본 발명의 제11 형태는, (B)성분 100질량부에 대하여, (D)성분이 5 내지 50질량부 포함되는 것을 특징으로 하는 상기 제1 형태 내지 제10 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물이다;
- [0027] 본 발명의 제12 형태는, 제1 형태 내지 제11 형태 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화막이다;
- [0028] 본 발명의 제13 형태는, 제12 형태에 기재된 경화막을 갖는 표시소자이다;
- [0029] 본 발명의 제14 형태는, 제12 형태에 기재된 경화막을 화상형성용 बैं크로서 갖는 표시소자이다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 경화막 표면에 높은 발수성과 높은 발유성을 갖고, 패턴형성 후의 잔사가 적으며, 고온소성시의 아웃가스발생이 적은 경화막을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, (D)성분 및 (E)용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이다.
- [0032] (A)성분: 발액성기를 갖는 중합체,
- [0033] (B)성분: N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지,
- [0034] (C)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물,
- [0035] (D)성분: 가교제
- [0036] (E)용제
- [0037] 이하, 각 성분의 상세를 설명한다.

- [0038] <(A)성분>
- [0039] (A)성분은, 발액성기를 갖는 중합체이다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 중합체란 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 스티렌, 말레이미드 등의 중합성 불포화기, 즉, 구조 중에 불포화탄화수소(C=C이중결합)를 포함하는 중합성기를 갖는 모노머를 이용하여 얻어지는 아크릴 중합체, 또는 다관능 알콕시실란 모노머의 가수분해 중축합에 의해 얻어지는 폴리실세스퀴옥산을 가리킨다.
- [0041] 상기 발액성기로는, 예를 들어, 탄소원자수 3 내지 10의 플루오로알킬기, 폴리플루오로에테르기 및 폴리실록산기로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 들 수 있다.
- [0042] 상기 플루오로알킬기의 탄소원자수는 3 내지 10이고, 바람직하게는, 탄소원자수 4 내지 10의 플루오로알킬기인 것이 바람직하다.
- [0043] 이러한 플루오로알킬기로는, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필기, 2-(퍼플루오로부틸)에틸기, 3-퍼플루오로부틸-2-하이드록시프로필기, 2-(퍼플루오로헥실)에틸기, 3-퍼플루오로헥실-2-하이드록시프로필기, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸기, 3-퍼플루오로옥틸-2-하이드록시프로필기, 2-(퍼플루오로데실)에틸기, 2-(퍼플루오로-3-메틸부틸)에틸기, 3-(퍼플루오로-3-메틸부틸)-2-하이드록시프로필기, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)에틸기, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)-2-하이드록시프로필기, 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)에틸기, 및 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)-2-하이드록시프로필기 등을 들 수 있다.
- [0044] 본 발명의 (A)성분인 중합체에 탄소원자수 3 내지 10의 플루오로알킬기를 도입하려면, 탄소원자수 3 내지 10의 플루오로알킬기를 갖는 모노머를 공중합시킬 수 있다. 또한, 반응부위를 갖는 중합체에 탄소원자수 3 내지 10의 플루오로알킬기와 중합체의 반응부위와 반응하는 관능기를 갖는 화합물을 반응시킬 수도 있다.
- [0045] 상기 폴리플루오로에테르기로는, 하기 식 1로 표시되는 폴리플루오로에테르구조로 이루어지는 Rf기(a)를 들 수 있다.
- [0046] $-(X-O)_n-Y \cdots$ 식 1
- [0047] 식 1 중, X는, 탄소수 1~10의 2가 포화탄화수소기 또는 탄소수 1~10의 플루오로화된 2가 포화탄화수소기이며, n으로 묶인 단위마다 동일한 기 또는 상이한 기를 나타내고, Y는, 수소원자(Y에 인접하는 산소원자에 인접하는 탄소원자에 불소원자가 결합되어 있지 않은 경우에 한한다), 탄소수 1~20의 1가 포화탄화수소기 또는 탄소수 1~20의 플루오로화된 1가 포화탄화수소기를 나타내고, n은 2~50의 정수를 나타낸다. 단, 식 1에 있어서의 불소원자의 총수는 2 이상이다.
- [0048] 식 1에 있어서의 X, Y의 태양으로서, 바람직하게는, X는, 탄소수 1~10의 수소원자 1개를 제거하고 플루오로화된 알킬렌기 또는 탄소수 1~10의 퍼플루오로화된 알킬렌기이며, n으로 묶인 단위마다 동일한 기 또는 상이한 기를 나타내고, Y는, 탄소수 1~20의 수소원자 1개를 제거하고 플루오로화된 알킬기 또는 탄소수 1~20의 퍼플루오로화된 알킬기를 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0049] 식 1에 있어서의 X, Y의 태양으로서, 보다 바람직하게는, X는, 탄소수 1~10의 퍼플루오로화된 알킬렌기이며, n으로 묶인 단위마다 동일한 기 또는 상이한 기를 나타내고, Y는, 탄소수 1~20의 퍼플루오로화된 알킬기를 나타내는 것을 들 수 있다.
- [0050] 식 1에 있어서 n은 2~50의 정수를 나타낸다. n은 2~30이 바람직하고, 2~15가 보다 바람직하다. n이 2 이상이면, 발액성이 양호하다. n이 50 이하이면, (A)성분인 중합체를, Rf기(a)를 갖는 모노머와 기타 모노머의 공중합에 의해 합성하는 경우에, 모노머의 상용성이 양호해진다.
- [0051] 또한, 식 1로 표시되는 폴리플루오로에테르구조로 이루어지는 Rf기(a)에 있어서의 탄소원자의 총수는 2~50이 바람직하고, 2~30이 보다 바람직하다. 해당 범위에서는, (A)성분인 중합체는 양호한 발액성을 나타낸다.
- [0052] X의 구체예로는, $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF(CF_3)-$, $-CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CF(CF_3)-$, 및 $CF_2CF(CF_3)CF_2-$ 를 들 수 있다.
- [0053] Y의 구체예로는, $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CHF_2$, $-(CF_2)_2CF_3$, $-(CF_2)_3CF_3$, $-(CF_2)_4CF_3$, $-(CF_2)_5CF_3$, $-(CF_2)_6CF_3$, $-(CF_2)_7CF_3$, $-(CF_2)_8CF_3$, $-(CF_2)_9CF_3$, 및 $(CF_2)_{11}CF_3$, $-(CF_2)_{15}CF_3$ 을 들 수 있다.

- [0054] 식 1로 표시되는 폴리플루오로에테르구조로 이루어지는 Rf기(a)의 바람직한 태양으로는, 식 2로 표시되는 Rf기(a)를 들 수 있다.
- [0055] $-C_{p-1}F_{2(p-1)}-O-(C_pF_{2p}-O)_{n-1}-C_qF_{2q+1} \dots$ 식 2
- [0056] 식 2 중, p는 2 또는 3의 정수를 나타내고, n으로 묶인 단위마다 동일한 기이고, q는 1~20의 정수, n은 2~50의 정수를 나타낸다.
- [0057] 식 2로 표시되는 Rf기(a)로서, 구체적으로는,
- [0058] $-CF_2O(CF_2CF_2O)_{n-1}CF_3$ (n은 2~9),
- [0059] $-CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_{n-1}C_6F_{13}$ (n은 2~6),
- [0060] $-CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_{n-1}C_3F_7$ (n은 2~6)
- [0061] 을 합성의 용이함의 점에서 바람직하게 들 수 있다.
- [0062] (A)성분인 중합체 내의 Rf기(a)는, 모두 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0063] 상기 폴리실록산기로는, 식 3으로 표시되는 폴리실록산구조를 갖는 기(b)를 들 수 있다. 이하, 식 3으로 표시되는 폴리실록산구조를 갖는 기(b)를 pSi기(b)라고 한다.
- [0064] $-(SiR^1R^2-O)_n-SiR^1R^2R^3 \dots$ 식 3
- [0065] (단, R^1 , R^2 는 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^3 은 수소 또는 탄소수 1~10의 유기기를 나타내고, n은 1~200의 정수를 나타낸다.).
- [0066] R^1 , R^2 는 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 또한 실록시단위마다 동일해도 상이해도 된다. (A)성분인 중합체가 양호한 발액성을 나타내는 점에서, R^1 , R^2 는 수소, 메틸기 또는 페닐기인 경우가 바람직하고, 나아가서는, 모든 실록시단위의 R^1 , R^2 가 메틸기인 경우가 바람직하다. 또한, R^3 에는, 질소원자, 산소원자 등이 포함되어 있을 수도 있다.
- [0067] (A)성분인 중합체에 대한 pSi기(b)의 도입방법으로는, pSi기(b)를 갖는 모노머를 공중합시키는 방법, 반응부위를 갖는 중합체에 pSi기(b)를 갖는 화합물을 반응시키는 각종 변성방법, pSi기(b)를 갖는 중합개시제를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0068] pSi기(b)를 갖는 모노머로는, $CH_2=CHCOO(pSi)$, $CH_2=C(CH_3)COO(pSi)$ 등을 들 수 있다. 단, pSi는 pSi기(b)를 나타낸다. pSi기(b)를 갖는 모노머는 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0069] 반응부위를 갖는 중합체에 pSi기(b)를 갖는 화합물을 반응시키는 각종 변성방법으로는, 예를 들어, 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0070] 에폭시기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 카르복실기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법; 에폭시기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 아미노기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법; 에폭시기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 메르캡토기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법; 및 아미노기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 카르복실기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법이 있다.
- [0071] 또한, 아미노기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 에폭시기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법; 카르복실기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 에폭시기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법; 카르복실기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 아미노기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법; 카르복실기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 염화실릴기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법; 및 수산기를 갖는 모노머를 미리 공중합시키고, 이후에 편말단에 염화실릴기를 갖고 편말단에 pSi기를 갖는 화합물을 반응시키는 방법이 있다.
- [0072] pSi기(b)를 갖는 중합개시제로는, 개시제 분자 주쇄 중에 2가의 폴리실록산구조를 갖는 기가 포함되어 있을 수

도 있고, 개시제 분자의 말단부분 또는 측쇄에 1가의 폴리실록산구조를 갖는 기가 포함되어 있을 수도 있다. 개시제 분자 주쇄 중에 2가의 폴리실록산구조를 갖는 기가 포함되어 있는 개시제로는, 2가의 폴리실록산구조를 갖는 기와 아조기를 교호로 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 시판품으로는, VPS-1001, VPS-0501(이상, 와코순약공업사제)을 들 수 있다.

[0073] 상기 (A)성분의 중합체에 있어서, 상기 발액성기의 도입량은, 전체 반복단위에 대하여 5 내지 60몰%인 것이 바람직하다. 5몰%보다 과소인 경우에는, 발액성의 효과를 나타내지 않는 경우가 있다. 60몰%보다도 과대인 경우는, 응집 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0074] (A)성분의 중합체는, 열경화성을 갖는 관능기를 공중합함으로써, 열경화시의 (A)성분의 개구부로의 스며나옴이나 분해를 억제할 수 있다. 열경화성을 갖는 관능기로는, 가열에 의해 공유결합을 형성하는 기이면 특별히 한정은 없고, (B)성분이나 (D)성분과 반응하는 관능기여도, (A)성분끼리 자기가교하는 관능기여도 된다. 그러한 열경화성을 갖는 관능기(열경화성기)로는 하이드록시기, 카르복실기, 아미드기, 아미노기, N-알콕시메틸기, N-하이드록시메틸기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 옥세탄기, 비닐기, 메르캡토기, 및 블록이소시아네이트기 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 (A)성분의 아크릴 중합체의 제조방법으로는 특별히 한정되지 않는데, 발액성기를 갖는 모노머, 예를 들어, 탄소원자수 3 내지 10의 플루오로알킬기를 갖는 모노머, 폴리플루오로에테르기를 갖는 모노머 및 폴리실록산기를 갖는 모노머 중 적어도 1종, 상기 열경화성기를 갖는 모노머 그리고 필요에 따라 상기 이외의 모노머(이하 기타 모노머라고도 한다)를, 중합개시제 존재하의 용제 중에 있어서, 50 내지 110℃의 온도하에서 중합반응시킴으로써 얻어진다. 그때, 이용되는 용제는, 알칼리 가용성 아크릴 중합체를 구성하는 모노머 및 특정 관능기를 갖는 아크릴 중합체를 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 후술하는 (E)용제에 기재하는 용제를 들 수 있다.

[0076] 발액성기를 갖는 라디칼 중합성을 갖는 모노머의 구체예로는, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸메타크릴레이트, 3-퍼플루오로부틸-2-하이드록시프로필아크릴레이트, 3-퍼플루오로부틸-2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트, 3-퍼플루오로헥실-2-하이드록시프로필아크릴레이트, 3-퍼플루오로헥실-2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸메타크릴레이트, 3-퍼플루오로옥틸-2-하이드록시프로필아크릴레이트, 3-퍼플루오로옥틸-2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로데실)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오로데실)에틸메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로-3-메틸부틸)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-3-메틸부틸)에틸메타크릴레이트, 3-(퍼플루오로-3-메틸부틸)-2-하이드록시프로필아크릴레이트, 3-(퍼플루오로-3-메틸부틸)-2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)에틸메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)-2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-5-메틸헥실)-2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)에틸아크릴레이트, 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)에틸메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)-2-하이드록시프로필아크릴레이트, 및 2-(퍼플루오로-7-메틸옥틸)-2-하이드록시프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0077] 열경화성기를 갖는 라디칼 중합성을 갖는 모노머의 구체예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 모노-(2-(아크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, 모노-(2-(메타크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, N-(카르복시페닐)말레이미드, N-(카르복시페닐)메타크릴아미드, N-(카르복시페닐)아크릴아미드, 하이드록시스티렌, N-(하이드록시페닐)아크릴아미드, N-(하이드록시페닐)메타크릴아미드, N-(하이드록시페닐)말레이미드, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 5-아크릴로일옥시-6-하이드록시노보넨-2-카르복실릭-6-락톤, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 5-메타크릴로일옥시-6-하이드록시노보넨-2-카르복실릭-6-락톤, 2-아미노에틸아크릴레이트, 2-아미노메틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, α-에틸아크릴산글리시딜, α-n-프로필아크릴산글리시딜, α-n-부틸아크릴산글리시딜, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-6,7-에폭시헵틸, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, α-에틸아크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐-옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-페닐-옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)-4-트리플루

오로메틸옥세탄, 2-(아크릴로일옥시메틸)-4-트리플루오로메틸옥세탄, N-부톡시메틸아크릴아미드, N-이소부톡시메틸아크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드, N-메톡시메틸메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-하이드록시메틸아크릴아미드, N-하이드록시메틸메타크릴아미드, N-하이드록시에틸아크릴아미드, N-하이드록시에틸메타크릴아미드, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,7-옥타디엔모노에폭사이, 메타크릴산2-(0-(1'-메틸프로필렌아미노)카르복시아미노)에틸, 메타크릴산2-(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노)에틸, 3-아크릴로일옥시트리메톡시실란, 3-아크릴로일옥시트리에톡시실란, 3-메타크릴로일옥시트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0078] 기타 모노머A의 구체예로는, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 안트릴메타크릴레이트, 안트릴메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 2-아미노메틸메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, γ -부티로락톤메타크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸메타크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 8-에틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 안트릴아크릴레이트, 안트릴메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-아미노메틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, γ -부티로락톤아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸아크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 8-에틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, N-시클로헥실말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 및 비닐비페닐 등을 들 수 있다.

[0079] 이와 같이 하여 얻어지는 특정 관능기를 갖는 아크릴 중합체는, 통상, 용제에 용해된 용액의 상태이다.

[0080] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 아크릴 중합체의 용액을, 디에틸에테르나 물 등의 교반하에 투입하여 재침전시키고, 생성된 침전물을 여과·세정한 후, 상압 또는 감압하에서, 상온 혹은 가열건조함으로써, 특정 공중합체의 분체로 할 수 있다. 이러한 조작에 의해, 특정 공중합체와 공존하는 중합개시제나 미반응 모노머를 제거할 수 있고, 그 결과, 정제된 특정 공중합체의 분체를 얻을 수 있다. 한 번의 조작으로 충분히 정제할 수 없는 경우는, 얻어진 분체를 용제에 재용해하고, 상기 조작을 반복하여 행하면 된다.

[0081] 본 발명에 있어서는, 상기 특정 공중합체의 분체를 그대로 이용해도 되고, 혹은 그 분체를, 예를 들어 후술하는 (E)용제에 재용해하여 용액의 상태로 이용해도 된다.

[0082] 상기 (A)성분의 폴리실세스퀴옥산을 얻는 방법은 특별히 한정되지 않는데, 발액성기를 갖는 알콕시실란과 열경화성기를 갖는 알콕시실란과 필요에 따라 기타 유기기를 갖는 알콕시실란을 중축합하여 얻어지는 폴리실세스퀴옥산이 바람직하다.

[0083] 발액성기를 갖는 알콕시실란 모노머의 구체예로서, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리에톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란, 2-(피플루오로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(피플루오로헥실)에틸트리에톡시실란, 2-(피플루오로부틸)에틸트리메톡시실란, 2-(피플루오로부틸)에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0084] 본 발명에 있어서 발액성기를 갖는 알콕시실란 중 적어도 1종을 이용하면 되는데, 필요에 따라 복수종을 이용해도 된다.

[0085] 열경화성기를 갖는 알콕시실란 모노머의 구체예로서, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 디에톡시메틸비닐실란, 디메톡시메틸비닐실란, 트리에톡시비닐실란, 트리메톡시비닐실란, 비닐트리스(2-에톡시)실란, 비닐트리스(2-메톡시)실란, m-스티릴트리에톡시실란, m-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-(N-스티릴메틸-2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란, 디에톡시(3-글리시딜옥시프로필)메틸실란, 3-글리시딜옥시프로필(디메톡시)메틸실란, 3-글리시딜옥시프로필(디에톡시)메틸실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)프로필디메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)프로필디에톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 트리메톡시[3-(페닐아미노)프로필]실란, 3-메르캅토프로필(디메톡시)메틸실란, (3-메르캅토프로필)트리에톡시실란, (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란, 3-(트리에톡시

실릴)프로필이소시아네이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필메타크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필아크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필아크릴레이트, 2-(트리에톡시실릴)에틸메타크릴레이트, 2-(트리메톡시실릴)에틸메타크릴레이트, 2-(트리에톡시실릴)에틸아크릴레이트, 2-(트리메톡시실릴)에틸아크릴레이트, (트리에톡시실릴)메틸메타크릴레이트, (트리메톡시실릴)메틸메타크릴레이트, (트리에톡시실릴)메틸아크릴레이트, (트리메톡시실릴)메틸아크릴레이트, γ -우레이도프로필트리에톡시실란, γ -우레이도프로필트리메톡시실란, γ -우레이도프로필트리프로폭시실란, (R)-N-1-페닐에틸-N'-트리메톡시실릴프로필우레아, (R)-N-1-페닐에틸-N'-트리메톡시실릴프로필우레아, 1-[3-(트리메톡시실릴)프로필]우레아 등을 들 수 있다.

[0086] 나아가 열에 의한 가교반응이 일어나는 3-글리시딜옥시프로필(디메톡시)메틸실란, 3-글리시딜옥시프로필(디에톡시)메틸실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 또는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란을 이용하는 것도 바람직하다.

[0087] 그때, 열경화성기를 갖는 유기기를 갖는 알콕시실란을 복수종 이용해도 된다.

[0088] 기타 유기기를 갖는 알콕시실란의 예로는 테트라메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 펜틸트리메톡시실란, 펜틸트리에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 도데실트리에톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 옥타데실트리에톡시실란 등의 알킬트리알콕시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 벤질트리메톡시실란, 벤질트리에톡시실란 등의 방향족기를 갖는 트리알콕시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란 등의 디알콕시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0089] 상기 (A)성분의 폴리실세스퀴옥산은 발액성기를 포함하는 알콕시실란을 전체 알콕시실란 중의 바람직하게는 5~50몰% 포함하고, 열경화성기를 포함하는 알콕시실란을 전체 알콕시실란 중의 바람직하게는 10~95몰% 포함하고, 잔여는 기타 알콕시실란을 중축합하여 얻어진다.

[0090] 피막의 발액성 및 용제 내성을 고려하면, 발액성기를 포함하는 알콕시실란의 함유량은 10~40몰%가 보다 바람직하다. 열경화성기를 포함하는 알콕시실란의 함유량은 전체 알콕시실란 중의 30 내지 80몰%가 보다 바람직하다.

[0091] 상기 (A)성분의 폴리실세스퀴옥산을 얻는 방법으로는, 예를 들어 발액성기를 포함하는 알콕시실란과, 열경화성기를 갖는 알콕시실란과, 필요에 따라 기타 알콕시실란과, 유기용매를 수산화테트라에틸암모늄 수용액의 존재하에 가열하여 중축합하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 미리 유기용매에 수산화테트라에틸암모늄 수용액을 첨가하여 수산화테트라에틸암모늄 수용액의 용액으로 한 후, 이 용액을 가열한 상태에서, 상기 각종 알콕시실란을 혼합하는 방법이다. 상기 수산화테트라에틸암모늄 수용액의 존재량은, 사용하는 알콕시실란이 갖는 전체 알콕시기량의 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.01~0.2몰로 된다. 상기 가열은, 액온이 바람직하게는 0~100℃에서 행할 수 있고, 또한, 액의 증발, 휘산 등이 일어나지 않도록, 바람직하게는 환류관을 설치한 용기 중의 환류하에서 수십 분~십수 시간 행해진다.

[0092] 알콕시실란을 복수종 이용하는 경우는, 알콕시실란을 미리 혼합한 혼합물로서 혼합해도 되고, 복수종의 알콕시실란을 순차 혼합해도 된다. 알콕시실란을 중축합할 때에는, 투입한 알콕시실란의 전체 규소원자를 산화물로 환산한 농도(이하, SiO₂ 환산농도라고 칭한다)가, 40질량% 이하, 특히 바람직하게는 10~30질량%의 범위에서 가열되는 것이 바람직하다. 이러한 농도범위에서 임의의 농도를 선택함으로써, 겔의 생성을 억제하고, 균질한 폴리실세스퀴옥산함유 용액을 얻을 수 있다.

[0093] 알콕시실란을 중축합할 때에 이용되는 유기용매(이하, 중합용매라고도 한다)는, 발액성기를 갖는 알콕시실란과 열경화성기를 갖는 알콕시실란과 필요에 따라 기타 알콕시실란을 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는데, 용제(E)의 사용이 바람직하다. 그 중에서도, 알콕시실란의 중축합반응에 의해 알코올이 생성되기 때문에, 알코올류나 알코올류와 상용성이 양호한 유기용매가 이용된다.

[0094] 상기 중합용매의 구체예로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올 등의 알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르를 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 유기용매를 복수종 혼합하여 이용해도 된다.

[0095] 본 발명에 있어서는, 상기 방법으로 얻어진 특정 폴리실세스퀴옥산의 용액을 그대로 본 발명의 감광성 수지 조

성물에 이용해도 되고, 필요에 따라, 상기 방법으로 얻어진 특정 폴리실세스퀴옥산의 용액을 농축하거나, 용매를 첨가하여 희석하거나, 다른 용매로 치환하여 이용할 수도 있다.

- [0096] 상기 용매를 첨가하여 희석할 때에 이용하는 용매(첨가용매라고도 한다)는, 중축합반응에 이용하는 용매나 기타 용매여도 된다. 이 첨가용매는, 폴리실세스퀴옥산이 균일하게 용해되어 있는 한은 특별히 한정되지 않고, 1종류 또는 2종류 이상을 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 이러한 첨가용매로는, 상기 중축합반응에 이용하는 용매에 더하여, 아세톤, 메틸에틸케톤, 또는 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 또는 유산에틸 등의 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0097] 나아가, 본 발명에 있어서, 감광성 수지 조성물 중에 폴리실세스퀴옥산 이외의 중합체를 이용하는 경우, 폴리실세스퀴옥산 이외의 중합체를 혼합하기 전에 폴리실세스퀴옥산의 중축합반응시에 발생하는 알코올을 상압 또는 감압에서 유거(留去)해 두는 것이 바람직하다.
- [0098] 또한, (A)성분인 중합체로는, 상기 아크릴 중합체, 폴리실세스퀴옥산 이외에, 폴리아미드, 폴리아믹산, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄, 페놀, 에폭시, 폴리실록산, 폴리에스테르 및 아크릴 중합체에, 퀴논디아지드기를 도입한 중합체를 들 수 있다.
- [0099] 폴리아믹산, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리우레아로는, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기를 갖는 디아민과 하이드록시기를 갖는 디아민을, 산이무수물과 반응시킨 폴리아믹산과, 폴리아믹산을 이미드화하여 얻어지는 폴리아미드, 상기 디아민을 디카르본산무수물과 반응시켜 얻어지는 폴리아미드 또는 상기 디아민을 디이소시아네이트와 반응시켜 얻어지는 폴리우레아를 들 수 있다.
- [0100] 폴리우레탄으로는, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기를 갖는 디올과 아미노기를 갖는 디올을 디이소시아네이트와 반응시켜 얻어지는 폴리우레탄을 들 수 있다.
- [0101] 페놀 수지로는, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기를 갖는 페놀과, 포름알데히드를 중합시켜 얻어지는 노블락 수지를 들 수 있다.
- [0102] 에폭시 수지로는, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기를 갖는 비스페놀A 및/또는 비스페놀F와, 해당 비스페놀A 및/또는 비스페놀F일 때 글리시딜에테르와 반응시켜 얻어지는 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0103] 폴리실록산으로는, 플루오로알킬기를 갖는 트리알콕시실란 또는 플루오로알킬기를 갖는 디알콕시실란실란과, 아미노기를 갖는 트리알콕시실란 또는 아미노기를 갖는 디알콕시실란실란을 포함하는 실란 모노머 혼합물을 중합시켜 얻어지는 중합체를 들 수 있다.
- [0104] 폴리에스테르로는, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기를 갖는 디카르본산과 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기를 갖는 디올을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르를 들 수 있다.
- [0105] 또한, 본 발명에 있어서는, (A)성분의 아크릴 중합체는, 복수종의 특정 공중합체의 혼합물이어도 된다.
- [0106] <(B)성분>
- [0107] 본 발명의 (B)성분은, N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지이다.
- [0108] 상기 (B)성분의 알칼리 가용성 수지는, 이러한 구조를 갖는 알칼리 가용성 수지이면 되고, 수지를 구성하는 고분자의 주쇄의 골격 및 측쇄의 종류 등에 대하여 특별히 한정되지 않는다.
- [0109] (B)성분의 알칼리 가용성 수지는, 수평균분자량이 2,000 내지 60,000의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 수평균분자량이 60,000을 초과하여 과대인 것이면, 현상 잔사가 발생하기 쉬워져, 감도가 크게 저하되는 한편, 수평균분자량이 2,000 미만으로 과소인 것이면, 현상시, 노광부의 막감소가 상당량 발생하여, 경화부족이 되는 경우가 있다.
- [0110] (B)성분의 N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지로는, 예를 들어 아크릴계 수지, 혹은 폴리말레이미드계 수지 등을 들 수 있다.
- [0111] 또한, 본 발명에 있어서는, 복수종의 모노머를 중합하여 얻어지는 공중합체(이하, 특정 공중합체라고 칭한다.)로 이루어지는 알칼리 가용성 수지를 (B)성분으로서 이용할 수도 있다. 이 경우, (B)성분의 알칼리 가용성 수지는, 복수종의 특정 공중합체의 블렌드물이어도 된다.
- [0112] 즉, 상기 특정 공중합체는, N-하이드록시페닐기를 갖는 모노머와, 이들 모노머와 공중합가능한 모노머의 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 모노머를, 필수 구성단위로 하여 형성된 공중합체로서, 그 수평균분자량이 2,000

내지 60,000인 것이다. 수평균분자량이 60,000보다 과대이면, 잔사가 생기는 경우가 있다.

- [0113] 상기 N-하이드록시페닐기를 갖는 모노머는 N-하이드록시페닐기를 1개 갖는 것으로 한정되지 않고, 복수개 갖는 것이어도 된다.
- [0114] 이하, 상기 모노머의 구체예를 드는데, 이들로 한정되는 것이 아니다.
- [0115] N-하이드록시페닐기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, N-(하이드록시페닐)아크릴아미드, N-(하이드록시페닐)메타크릴아미드, N-(하이드록시페닐)말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0116] N-하이드록시페닐기를 갖는 모노머와 공중합가능한 모노머로는, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 안트릴메타크릴레이트, 안트릴메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 2-아미노메틸메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, γ -부티로락톤메타크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸메타크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 8-에틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 안트릴아크릴레이트, 안트릴메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-아미노메틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, γ -부티로락톤아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸아크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 8-에틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 비닐비페닐, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 모노-(2-(아크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, 모노-(2-(메타크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, N-(카르복시페닐)말레이미드, N-(카르복시페닐)메타크릴아미드, N-(카르복시페닐)아크릴아미드, 하이드록시스티렌, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 5-아크릴로일옥시-6-하이드록시노보넨-2-카르복실릭-6-락톤, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 5-메타크릴로일옥시-6-하이드록시노보넨-2-카르복실릭-6-락톤, 2-아미노에틸아크릴레이트, 2-아미노메틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, α -에틸아크릴산글리시딜, α -n-프로필아크릴산글리시딜, α -n-부틸아크릴산글리시딜, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-6,7-에폭시헵틸, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, α -에틸아크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐-옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-페닐-옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)-4-트리플루오로메틸옥세탄, 2-(아크릴로일옥시메틸)-4-트리플루오로메틸옥세탄, N-부톡시메틸아크릴아미드, N-이소부톡시메틸아크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드, N-메톡시메틸메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-하이드록시메틸아크릴아미드, N-하이드록시메틸메타크릴아미드, N-하이드록시에틸아크릴아미드, N-하이드록시에틸메타크릴아미드, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,7-옥타디엔모노에폭사이드, 메타크릴산2-(0-(1'-메틸프로필렌아미노)카르복시아미노)에틸, 메타크릴산2-(3,5-디메틸피라졸릴)카르보닐아미노)에틸, 3-아크릴로일옥시트리메톡시실란, 3-아크릴로일옥시트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시트리메톡시실란, 및 3-메타크릴로일옥시트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0117] (B)성분의 알칼리 가용성 수지의 제조에 있어서의 N-하이드록시페닐기를 갖는 모노머의 비율은, (B)성분의 알칼리 가용성 아크릴 중합체의 제조에 이용하는 모든 모노머 중, 바람직하게는 10~90몰%, 보다 바람직하게는 20~85몰%, 가장 바람직하게는 30~80몰%이다. N-하이드록시페닐기를 갖는 모노머의 비율이 10몰% 미만인 경우에는, 중합체의 알칼리 용해성이 부족하다.
- [0118] (B)성분인 알칼리 가용성 수지의 제조에 있어서, 상기 기타 모노머의 비율은 80중량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50중량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 20중량% 이하이다. 80중량%보다도 많아지면 상대적으로 필수성분이 적어지기 때문에, 본 발명의 효과를 충분히 얻는 것이 곤란해진다.
- [0119] 본 발명에 이용하는 (B)성분인 알칼리 가용성 수지를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, N-하이드록시페닐기를 갖는 모노머, 필요에 따라 그 이외의 공중합가능한 모노머 및 필요에 따라 중합개시제 등을 공

존시킨 용제 중에 있어서, 50 내지 110℃의 온도하에서 중합반응시킴으로써, 얻어진다. 그때, 이용되는 용제는, 알칼리 가용성 아크릴 중합체를 구성하는 모노머 및 특정 관능기를 갖는 아크릴 중합체를 용해하는 것 이면 특별히 한정되지 않는다. 구체예로는, 후술하는 (E)용제에 기재하는 용제를 들 수 있다.

- [0120] 이와 같이 하여 얻어지는 아크릴 중합체는, 통상, 용제에 용해된 용액의 상태이다.
- [0121] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 특정 공중합체의 용액을, 디에틸에테르나 물 등의 교반하에 투입하여 재침전시키고, 생성된 침전물을 여과·세정한 후, 상압 또는 감압하에서, 상온 혹은 가열건조함으로써, 특정 공중합체의 분체로 할 수 있다. 이러한 조작에 의해, 특정 공중합체와 공존하는 중합개시제나 미반응 모노머를 제거할 수 있고, 그 결과, 정제된 특정 공중합체의 분체를 얻을 수 있다. 한 번의 조작으로 충분히 정제할 수 없는 경우는, 얻어진 분체를 용제에 재용해하고, 상기 조작을 반복하여 행하면 된다.
- [0122] 본 발명에 있어서는, 상기 특정 공중합체의 분체를 그대로 이용해도 되고, 혹은 그 분체를, 예를 들어 후술하는 (E)용제에 재용해하여 용액의 상태로써 이용해도 된다.
- [0123] 또한, 본 발명에 있어서는, (B)성분의 알칼리 가용성 수지는, 복수종의 알칼리 가용성 수지의 혼합물이어도 된다.
- [0124] (A)성분과 (B)성분의 비율은, (B)성분 100질량부에 대하여 (A)성분이 0.1~20질량부이다.
- [0125] <(C)성분>
- [0126] (C)성분인 1,2-퀴논디아지드 화합물로는, 수산기 또는 아미노기 중 어느 일방이나, 수산기 및 아미노기의 양방을 갖는 화합물로서, 이들 수산기 또는 아미노기(수산기와 아미노기의 양방을 갖는 경우는, 그들의 합계량) 중, 바람직하게는 10 내지 100몰%, 특히 바람직하게는 20 내지 95몰%가 1,2-퀴논디아지드설포산으로 에스테르화, 또는 아미드화된 화합물을 이용할 수 있다.
- [0127] 상기 수산기를 갖는 화합물로는 예를 들어, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜, 갈산메틸, 갈산에틸, 1,3,3-트리스(4-하이드록시페닐)부탄, 4,4-이소프로프리덴디페놀, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산, 4,4'-디하이드록시페닐설포, 4,4-헥사플루오로 이소프로필리덴디페놀, 4,4',4''-트리스하이드록시페닐에탄, 1,1,1-트리스하이드록시페닐에탄, 4,4'-[1-[4-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',3,4,4'-펜타하이드록시벤조페논, 2,5-비스(2-하이드록시-5-메틸벤질)메틸 등의 페놀 화합물, 에탄올, 2-프로판올, 4-부탄올, 시클로hex산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-메톡시프로판올, 2-부톡시프로판올, 유산에틸, 유산부틸 등의 지방족 알코올류를 들 수 있다.
- [0128] 또한, 상기 아미노기를 함유하는 화합물로는, 아닐린, o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘, 4-아미노디페닐메탄, 4-아미노디페닐, o-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르 등의 아닐린류, 아미노시클로hex산을 들 수 있다.
- [0129] 나아가, 수산기와 아미노기 양방을 함유하는 화합물로는, 예를 들어, o-아미노페놀, m-아미노페놀, p-아미노페놀, 4-아미노레조르시놀, 2,3-디아미노페놀, 2,4-디아미노페놀, 4,4'-디아미노-4''-하이드록시트리페닐메탄, 4-아미노-4',4''-디하이드록시트리페닐메탄, 비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)메탄, 2,2-비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-카르복시-5-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판 등의 아미노페놀류, 2-아미노에탄올, 3-아미노프로판올, 4-아미노시클로hex산올 등의 알칸올아민류를 들 수 있다.
- [0130] 이들 1,2-퀴논디아지드 화합물은 단독 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.
- [0131] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 (C)성분의 함유량은, (B)성분 100질량부에 대하여, 바람직하게는 5 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 8 내지 50질량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 40질량부이다. 5 질량부 미만인 경우, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해속도차가 작아져, 현상에 의한 패터닝이 곤란한 경우가 있다. 또한, 100질량부를 초과하면, 단시간에서의 노광으로 1,2-퀴논디아지드 화합물이 충분히 분해되지 않기 때문에 감도가 저하되는 경우나, 패턴 사이에 잔사가 발생하는 경우가 있다.
- [0132] <(D)성분>

- [0133] (D)성분은 가교제이며, 보다 구체적으로는, (B)성분의 N-하이드록시페닐기와 열반응에 의해 가교구조를 형성할 수 있는 구조를 갖는 화합물이다. 이하, 구체예를 드는데 이들로 한정되는 것은 아니다. 열가교제는, 예를 들어, (D1)알콕시메틸기 및 하이드록시메틸기로부터 선택되는 치환기를 2개 이상 갖는 가교성 화합물이나 (D2)하기 식(3)으로 표시되는 가교성 화합물로부터 선택되는 것 및 (D3)이소시아네이트기를 2개 이상 갖는 가교제가 바람직하다. 이들 가교제는 단독 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.
- [0134] (D1)성분의 알콕시메틸기 및 하이드록시메틸기로부터 선택되는 치환기를 2개 이상 갖는 가교성 화합물은, 열경화시의 고온에 노출되면, 탈수축합반응에 의해 가교반응이 진행되는 것이다. 이러한 화합물로는, 예를 들어, 알콕시메틸화글리콜우릴, 알콕시메틸화벤조구아나민, 및 알콕시메틸화멜라민 등의 화합물, 및 페노플라스트계 화합물을 들 수 있다.
- [0135] 알콕시메틸화글리콜우릴의 구체예로는, 예를 들어, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(하이드록시메틸)글리콜우릴, 1,3-비스(하이드록시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(부톡시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(메톡시메틸)요소, 1,3-비스(하이드록시메틸)-4,5-디하이드록시-2-이미다졸리논, 및 1,3-비스(메톡시메틸)-4,5-디메톡시-2-이미다졸리논 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 미쯔이사이텍(주)제 글리콜우릴 화합물(상품명: 사이멜(등록상표) 1170, 파우더링크(등록상표) 1174) 등의 화합물, 메틸화요소 수지(상품명: UFR(등록상표) 65), 부틸화요소 수지(상품명: UFR(등록상표) 300, U-VAN10S60, U-VAN10R, U-VAN11HV), DIC(주)제 요소/포름알데히드계 수지(고축합형, 상품명: 백카민(등록상표) J-300S, 동 P-955, 동 N) 등을 들 수 있다.
- [0136] 알콕시메틸화벤조구아나민의 구체예로는 테트라메톡시메틸벤조구아나민 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 미쯔이사이텍(주)제(상품명: 사이멜(등록상표) 1123), (주)산와케미컬제(상품명: 니칼락(등록상표) BX-4000, 동 BX-37, 동 BL-60, 동 BX-55H) 등을 들 수 있다.
- [0137] 알콕시메틸화멜라민의 구체예로는, 예를 들어, 헥사메톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 미쯔이사이텍(주)제 메톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 사이멜(등록상표) 300, 동 301, 동 303, 동 350), 부톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 마이코트(등록상표) 506, 동 508), 산와케미컬제 메톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 니칼락(등록상표) MW-30, 동 MW-22, 동 MW-11, 동 MW-100LM, 동 MS-001, 동 MX-002, 동 MX-730, 동 MX-750, 동 MX-035), 부톡시메틸타입 멜라민 화합물(상품명: 니칼락(등록상표) MX-45, 동 MX-410, 동 MX-302) 등을 들 수 있다.
- [0138] 또한, 이러한 아미노기의 수소원자가 메틸올기 또는 알콕시메틸기로 치환된 멜라민 화합물, 요소 화합물, 글리콜우릴 화합물 및 벤조구아나민 화합물을 축합시켜 얻어지는 화합물이어도 된다. 예를 들어, 미국특허 제 6323310호에 기재되어 있는 멜라민 화합물 및 벤조구아나민 화합물로부터 제조되는 고분자량의 화합물을 들 수 있다. 상기 멜라민 화합물의 시판품으로는, 상품명: 사이멜(등록상표) 303(미쯔이사이텍(주)제) 등을 들 수 있고, 상기 벤조구아나민 화합물의 시판품으로는, 상품명: 사이멜(등록상표) 1123(미쯔이사이텍(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0139] 페노플라스트계 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 2,6-비스(하이드록시메틸)페놀, 2,6-비스(하이드록시메틸)크레졸, 2,6-비스(하이드록시메틸)-4-메톡시페놀, 3,3',5,5'-테트라키스(하이드록시메틸)비페닐-4,4'-디올, 3,3'-메틸렌비스(2-하이드록시-5-메틸벤젠메탄올), 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2-메틸-6-하이드록시메틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[2-메틸-6-하이드록시메틸페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2,6-비스(하이드록시메틸)페놀], 4,4'-메틸렌비스[2,6-비스(하이드록시메틸)페놀], 2,6-비스(메톡시메틸)페놀, 2,6-비스(메톡시메틸)크레졸, 2,6-비스(메톡시메틸)-4-메톡시페놀, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)비페닐-4,4'-디올, 3,3'-메틸렌비스(2-메톡시-5-메틸벤젠메탄올), 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2-메틸-6-메톡시메틸페놀], 4,4'-메틸렌비스[2-메틸-6-메톡시메틸페놀], 4,4'-(1-메틸에틸리덴)비스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀], 4,4'-메틸렌비스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀] 등을 들 수 있다. 시판품으로도 입수가 가능하며, 그 구체예로는, 26DMPC, 46DMOC, DM-BIPC-F, DM-BIOC-F, TM-BIP-A, BISA-F, BI25X-DF, BI25X-TPA(이상, 아사히유기재공업(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0140] 나아가, (D1)성분으로는, N-하이드록시메틸아크릴아미드, N-메톡시메틸메타크릴아미드, N-에톡시메틸아크릴아미드, N-부톡시메틸메타크릴아미드 등의 하이드록시메틸기 또는 알콕시메틸기로 치환된 아크릴아미드 화합물 또는 메타크릴아미드 화합물을 사용하여 제조되는 폴리머도 이용할 수 있다.
- [0141] 그러한 폴리머로는, 예를 들어, 폴리(N-부톡시메틸아크릴아미드), N-부톡시메틸아크릴아미드와 스티렌의 공중합체, N-하이드록시메틸메타크릴아미드와 메틸메타크릴레이트의 공중합체, N-에톡시메틸메타크릴아미드와 벤질메

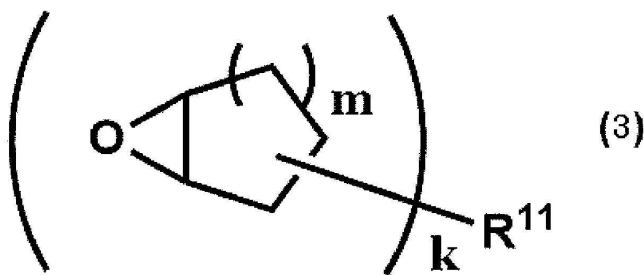
타크릴레이트의 공중합체, 및 N-부톡시메틸아크릴아미드와 벤질메타크릴레이트와 2-하이드록시프로필메타크릴레이트의 공중합체 등을 들 수 있다. 이러한 폴리머의 중량평균분자량은, 1,000 내지 50,000이고, 바람직하게는, 1,500 내지 20,000이고, 보다 바람직하게는 2,000 내지 10,000이다.

[0142] 이들 가교성 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0143] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 가교제로서 (D1)성분을 선택한 경우의 함유량은, (B)성분 100질량부에 대하여, 바람직하게는 5 내지 50질량부, 보다 바람직하게는 10 내지 40질량부이다. 5질량부 미만인 경우, 디스플레이소자 제작공정에서 아웃가스가 증가하거나, 다른 층에 포지티브형 감광성 수지 조성물의 성분이 용출되거나, 소자특성이나 신뢰성이 악화되는 경우가 있다. 또한, 50질량부를 초과하면, 보존안정성이 저하되거나, 현상시의 밀착성이 저하되거나, 감도가 저하될 가능성이 있다.

[0144] 또한 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (D2)성분으로서, 식(3)으로 표시되는 에폭시기를 갖는 가교성 화합물을 함유할 수 있다.

[0145] [화학식 1]



[0146]

[0147] (식 중, k는 2~10의 정수, m은 0~4의 정수를 나타내고, R¹¹은 k개의 유기기를 나타낸다)

[0148] 시판품으로는, 에포리드 GT-401, 동 GT-403, 동 GT-301, 동 GT-302, 셀록사이드 2021, 셀록사이드 3000(다이셀 화학공업(주)제 상품명), 지환식 에폭시 수지인 테나콜 EX-252(나가세켄텍스(주)제 상품명), CY175, CY177, CY179(이상, CIBA-GEIGY A. G제 상품명), 아랄다이트 CY-182, 동 CY-192, 동 CY-184(이상, CIBA-GEIGY A. G제 상품명), 에피클론 200, 동 400(이상, DIC(주)제 상품명), 에피코트 871, 동 872(이상, 유화셀에폭시(주)제 상품명), ED-5661, ED-5662(이상, 셀라니즈코팅(주)제 상품명) 등을 들 수 있다. 또한, 이들 가교성 화합물은, 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0149] 이들 중, 내열성, 내용제성, 및 내장시간소성 내성 등의 내프로세스성의 관점에서 시클로헥센옥사이드구조를 갖는 화합물, 에포리드 GT-401, 동 GT-403, 동 GT-301, 동 GT-302, 셀록사이드 2021, 셀록사이드 3000이 바람직하다.

[0150] 상기 가교제로서 (D2)성분을 선택한 경우의 함유량은, (B)성분 100질량부에 대하여 5~50질량부, 바람직하게는 7~40질량부, 보다 바람직하게는 10~30질량부이다. 가교성 화합물의 함유량이 5질량부보다 적은 경우에는, 가교성 화합물에 의해 형성되는 가교의 밀도가 충분하지 않기 때문에, 디스플레이소자 제작공정에서 아웃가스가 증가하거나, 다른 층에 포지티브형 감광성 수지 조성물의 성분이 용출되거나, 소자특성이나 신뢰성이 악화되는 경우가 있다. 한편, 50질량부를 초과하는 경우에는, 미가교의 가교성 화합물이 존재하여, 패턴형성 후의 내열성, 내용제성, 장시간의 소성에 대한 내성 등이 저하되고, 또한, 감광성 수지 조성물의 보존안정성이 나빠지는 경우가 있다.

[0151] <(E)용제>

[0152] 본 발명에 이용하는 (E)용제는, (A)성분, (B)성분, (C)성분, 및 (D)성분을 용해하고, 또한 필요에 따라 첨가되는 후술하는 기타 첨가제 등을 용해하는 것이고, 이러한 용해능을 갖는 용제이면, 그 종류 및 구조 등은 특별히 한정되는 것이 아니다.

[0153] 이러한 (E)용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 2-부탄온,

3-메틸-2-펜탄온, 2-펜탄온, 2-헥탄온, γ -부티로락톤, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 및 N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

- [0154] 이들 용제는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.
- [0155] 이들 (E)용제 중, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 2-헥탄온, 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸 등이, 도막성이 양호하고 안전성이 높다는 관점으로부터 바람직하다. 이들 용제는, 일반적으로 포토레지스트재료를 위한 용제로서 이용되고 있다.
- [0156] <기타 첨가제>
- [0157] 나아가, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 필요에 따라, 레올로지조절제, 안료, 염료, 보존안정제, 소포제, 밀착촉진제, 또는 다가 페놀, 다가 카르본산 등의 용해촉진제 등을 함유할 수 있다.
- [0158] <포지티브형 감광성 수지 조성물>
- [0159] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 하기 (A)성분, (B)성분, (C)성분, (D)성분 및 (E)용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이며, 또한, 각각 필요에 따라, 기타 첨가제 중 1종 이상을 추가로 함유할 수 있는 조성물이다.
- [0160] (A)성분: 발액성기를 갖는 중합체,
- [0161] (B)성분: N-하이드록시페닐기를 갖는 알칼리 가용성 수지,
- [0162] (C)성분: 1,2-퀴논디아지드 화합물,
- [0163] (D)성분: 가교제
- [0164] (E)용제
- [0165] 그 중에서도, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바람직한 예는, 이하와 같다.
- [0166] (B)성분 100질량부에 대하여 0.1~20질량부의 (A)성분, 5 내지 100질량부의 (C)성분, 5 내지 50질량부의 (D)성분을 함유하고, 이들 성분이 (E)용제에 용해된 포지티브형 감광성 수지 조성물.
- [0167] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 고형분의 비율은, 각 성분이 균일하게 용제에 용해되어 있는 한, 특별히 한정되는 것은 아닌데, 예를 들어 1 내지 80질량%이고, 또한 예를 들어 5 내지 60질량%이고, 또는 10 내지 50질량%이다. 여기서, 고형분이란, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전체성분으로부터 (E)용제를 제외한 것을 말한다.
- [0168] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 조제방법은, 특별히 한정되지 않는데, 그 조제법으로는, 예를 들어, (A)성분(특정 아크릴 공중합체)을 (E)용제에 용해하고, 이 용액에 (B)성분의 알칼리 가용성 수지, (C)성분의 1,2-퀴논디아지드 화합물, (D)성분의 가교제를 소정의 비율로 혼합하여, 균일한 용액으로 하는 방법, 혹은, 이 조제법의 적당한 단계에 있어서, 필요에 따라 기타 첨가제를 추가로 첨가하여 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0169] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 조제에 있어서는, (E)용제 중에 있어서의 중합반응에 의해 얻어지는 공중합체의 용액을 그대로 사용할 수 있고, 이 경우, 이 (A)성분의 용액에 상기와 마찬가지로 (B)성분, (C)성분, (D)성분 등을 넣어 균일한 용액으로 할 때에, 농도조정을 목적으로 하여 추가로 (E)용제를 추가투입해도 된다. 이때, 특정 공중합체의 형성과정에서 이용되는 (E)용제와, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 조제시에 농도조정을 위해 이용되는 (E)용제는 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0170] 그리고, 조제된 포지티브형 감광성 수지 조성물의 용액은, 구멍직경이 0.2 μ m 정도인 필터 등을 이용하여 여과한 후, 사용하는 것이 바람직하다.
- [0171] <도막 및 경화막>

- [0172] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 반도체 기판(예를 들어, 실리콘/이산화실리콘 피복기판, 실리콘나이트라이드 기판, 금속 예를 들어 알루미늄, 폴리브덴, 크롬 등이 피복된 기판, 유리 기판, 석영 기판, ITO 기판 등)의 위에, 회전도포, 흘림도포, 롤도포, 슬릿도포, 슬릿에 계속된 회전도포, 잉크젯도포 등에 의해 도포하고, 그 후, 핫플레이트 또는 오븐 등으로 예비건조함으로써, 도막을 형성할 수 있다. 그 후, 이 도막을 가열처리함으로써, 포지티브형 감광성 수지막이 형성된다.
- [0173] 이 가열처리의 조건으로는, 예를 들어, 온도 70℃ 내지 160℃, 시간 0.3 내지 60분간의 범위 중으로부터 적당히 선택된 가열온도 및 가열시간이 채용된다. 가열온도 및 가열시간은, 바람직하게는 80℃ 내지 140℃, 0.5 내지 10분간이다.
- [0174] 또한, 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 포지티브형 감광성 수지막의 막두께는, 예를 들어 0.1 내지 30 μm이고, 또한 예를 들어 0.2 내지 10 μm이고, 나아가 예를 들어 0.3 내지 5 μm이다.
- [0175] 상기에서 얻어진 도막 상에, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 장착하여 자외선 등의 광을 조사하고, 알칼리 현상액으로 현상함으로써, 노광부가 씻겨져 단면이 샤프한 릴리프패턴이 얻어진다.
- [0176] 사용될 수 있는 알칼리성 현상액으로는, 예를 들어, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리금속 수산화물의 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화 제4급 암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민 수용액 등의 알칼리성 수용액을 들 수 있다. 나아가, 이들 현상액에는, 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다.
- [0177] 상기 중, 수산화테트라에틸암모늄 0.1 내지 2.38질량% 수용액은, 포토레지스트의 현상액으로서 일반적으로 사용되고 있으며, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서도, 이 알칼리성 현상액을 이용하여, 팽윤 등의 문제를 일으키는 일 없이 양호하게 현상할 수 있다. 바람직하게는 1.0 내지 2.38질량% 수용액을 이용함으로써, 더욱 효과적으로 릴리프패턴을 얻을 수 있다.
- [0178] 또한, 현상방법으로는, 퍼들(液盛り)법, 디핑법, 요동침지법 등, 어느 것이나 이용할 수 있다. 그때의 현상시간은, 통상, 15 내지 180초간이다.
- [0179] 현상 후, 포지티브형 감광성 수지막에 대하여 유수에 의한 세정을 예를 들어 20 내지 120초간 행하고, 계속해서 압축공기 혹은 압축질소를 이용하거나 또는 스피닝에 의해 풍건(風乾)함으로써, 기판 상의 수분이 제거되고, 그리고 패턴형성된 막이 얻어진다.
- [0180] 계속해서, 이러한 패턴형성막에 대하여, 열경화를 위해 포스트베이킹을 행함으로써, 구체적으로는 핫플레이트, 오븐 등을 이용하여 가열함으로써, 내열성, 투명성, 평탄화성, 저흡수성, 내약품성 등이 우수하고, 양호한 릴리프패턴을 갖는 막이 얻어진다.
- [0181] 포스트베이킹로는, 일반적으로, 온도 140℃ 내지 270℃의 범위 중으로부터 선택된 가열온도에서, 핫플레이트 상인 경우에는 5 내지 30분간, 오븐 중인 경우에는 30 내지 90분간 처리한다는 방법이 채용된다.
- [0182] 그리고, 이러한 포스트베이킹에 의해, 목적으로 하는, 양호한 패턴형상을 갖는 경화막을 얻을 수 있다.
- [0183] 이상과 같이, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 의해, 보존안정성이 높고, 충분히 고감도이며 또한 현상시에 미노광부의 막감소가 매우 작고, 미세한 패턴을 갖는 도막을 형성할 수 있다.
- [0184] 또한 이와 같이 얻어지는 도막(경화막)은 표시소자의 화상형성용 백크로서 호적하게 이용할 수 있다.
- [0185] 실시예
- [0186] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하는데, 본 발명은, 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 한편, 수평균분자량 및 중량평균분자량의 측정은 이하와 같다.
- [0187] [수평균분자량 및 중량평균분자량의 측정]
- [0188] 이하의 합성예에 따라 얻어진 공중합체의 수평균분자량 및 중량평균분자량을, 시마즈제작소제 GPC장치(Shodex 칼럼 KF-804L 및 803L)를 이용하고, 용출용매 테트라하이드로푸란을 유량 1ml/분으로 칼럼 중에(칼럼온도 40℃) 흘려 용리시킨다는 조건으로 측정하였다. 한편, 하기 수평균분자량(이하, Mn이라고 칭한다.) 및 중량평균분자량(이하, Mw라고 칭한다.)은, 폴리스티렌 환산값으로 표시된다.
- [0189] 이하의 실시예에서 이용하는 약기호의 의미는, 다음과 같다.

- [0190] MMA: 메틸메타크릴레이트
- [0191] HEMA: 2-하이드록시에틸메타크릴레이트
- [0192] HPMA: 4-하이드록시페닐메타크릴레이트
- [0193] CHMI: N-시클로헥실말레이미드
- [0194] MAA: 메타크릴산
- [0195] AIBN: α, α' -아조비스이소부티로니트릴
- [0196] QD: α, α, α' -트리스(4-하이드록시페닐)-1-에틸-4-이소프로필벤젠 1mol과 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-설포닐클로라이드 2mol의 축합반응에 의해 합성되는 화합물
- [0197] GT-401: 부탄테트라카르보산 테트라(3,4-에폭시시클로헥실메틸) 수식 ϵ -카프로락톤
- [0198] 마루카링커 CST: 마루켄석유화학(주)제 마루카링커 CST8515와 7030을 2:8로 혼합한 스티렌 중합체의 30wt% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액(P2)
- [0199] HMM: 니칼락 MW-100LM((주)산와케미칼제 헥사메톡시메틸멜라민)
- [0200] PFHMA: 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트
- [0201] KBM-503: 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란
- [0202] NHPMA: N-(4-하이드록시페닐)메타크릴아미드
- [0203] NHPMI: N-(4-하이드록시페닐)말레이미드
- [0204] St: 스티렌
- [0205] PFHTMOS: 2-(퍼플루오로헥실)에틸트리메톡시실란
- [0206] KBM-303: 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란
- [0207] 35wt% TEAHaq.: 35wt% 수산화테트라에틸암모늄용액
- [0208] PTMOS: 페닐트리메톡시실란
- [0209] 15JWET: 오가노사제 이온교환수지
- [0210] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0211] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0212] THF: 테트라하이드로푸란
- [0213] <합성예 1>
- [0214] HPMA 5.00g, MMA 1.28g, CHMI 3.93g, AIBN 0.31g을 PGME 47.88g에 용해하고, 90℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분농도 18질량%)을 얻었다(P1). 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 6,000, Mw는 9,500이었다.
- [0215] <합성예 2>
- [0216] NHPMA 5.00g, MMA 1.28g, CHMI 3.93g, AIBN 0.31g을 PGME 47.88g에 용해하고, 90℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분농도 18질량%)을 얻었다(P3). 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 5,000, Mw는 8,100이었다.
- [0217] <합성예 3>
- [0218] NHPMA 5.00g, MMA 1.09g, CHMI 3.00g, AIBN 0.27g을 PGME 42.66g에 용해하고, 90℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분농도 18질량%)을 얻었다(P4). 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 4,500, Mw는 6,300이었다.
- [0219] <합성예 4>

- [0220] NHPMA 3.00g, HEMA 1.11g, CHMI 3.04g, AIBN 0.14g을 PGME 33.16g에 용해하고, 90℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분농도 18질량%)을 얻었다(P5). 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 5,600, Mw는 9,300이었다.
- [0221] <합성예 5>
- [0222] NHPMA 3.00g, HEMA 0.98g, CHMI 2.34g, AIBN 0.12g을 PGME 29.32g에 용해하고, 90℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분농도 18질량%)을 얻었다(P6). 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 6,200, Mw는 9,900이었다.
- [0223] <합성예 6>
- [0224] PFHMA 5.00g, KBM-503 3.83g, HEMA 1.51g, AIBN 0.52g을 PGME 25.32g에 용해하고, 80℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분농도 30질량%)을 얻었다(P7). 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 4800, Mw는 6700이었다.
- [0225] <합성예 7>
- [0226] PFHTMOS 2.34g, KBM-303 2.46g, PTMOS 1.98g, 35wt% TEAH 0.21g, H2O 0.68g을 THF 9.21g에 용해하고, 40℃에서 4시간 교반하였다. 계속해서, THF로 세정한 15JWET 0.48g을 첨가하고, 25℃에서 1시간 교반하였다. 이어서, 폐(廢)15JWET를 여과하여 실록산 중합체 용액을 얻었다(P8). 얻어진 실록산 중합체의 Mn은 1,900, Mw는 2,400이었다.
- [0227] <합성예 8>
- [0228] MAA 10.9g, CHMI 35.3g, HEMA 25.5g, MMA 28.3g을 사용하고, 라디칼 중합개시제로서 AIBN 5g을 사용하고, 이들을 용제 PGMEA 200g 중에 있어서 온도 90℃에서 중합반응시킴으로써, Mn 4,100, Mw 7,600인 (B)성분(특정 공중합체)의 용액(특정 공중합체농도: 27.5질량%)을 얻었다(P9). 얻어진 특정 공중합체의 Mn은 4,100, Mw는 7,100이었다.
- [0229] <합성예 9>
- [0230] NHPMI 3.00g, St 2.06g, CHMI 0.71g, AIBN 0.20g을 PGME 33.16g에 용해하고, 90℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분농도 18질량%)을 얻었다(P10). 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 6,200, Mw는 11,700이었다.
- [0231] <실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4>
- [0232] 다음의 표 1에 나타내는 조성에 따라, (A)성분의 용액, (B)성분의 용액, (C)성분, (D)성분을 소정의 비율로 (E)용제에 용해하고, 실온에서 3시간 교반하여 균일한 용액으로 함으로써, 각 실시예 및 각 비교예의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 조제하였다.

[0233] [표 1]

표 1

	(A)성분의 용액 (g)	(B)성분의 용액(g)		(C)성분 (g)	(D)성분 (g)	(E)성분 (g)	(E)성분 (g)
실시예 1	P8 0.05	P3 6.99	P4 0.78	QD 0.42	GT-401 0.21	PGMEA 2.95	PGME 0.61
실시예 2	P8 0.05	P5 6.21	P6 1.55	QD 0.42	GT-401 0.21	PGMEA 2.95	PGME 0.61
실시예 3	P7 0.07	P5 6.19	P6 1.55	QD 0.42	GT-401 0.21	PGMEA 2.99	PGME 0.58
실시예 4	P8 0.05	P5 6.21	P6 1.55	QD 0.42	HMM 0.21	PGMEA 2.95	PGME 0.61
실시예 5	P8 0.05	P10 7.76	-	QD 0.42	GT-401 0.21	PGMEA 2.95	PGME 0.61
비교예 1	P8 0.05	P1 7.76	-	QD 0.42	GT-401 0.21	PGMEA 2.95	PGME 0.61
비교예 2	P8 0.05	P2 5.01	-	QD 0.45	GT-401 0.07	PGMEA 5.94	PGME 0.47
비교예 3	P8 0.05	P9 5.08	-	QD 0.45	GT-401 0.07	PGMEA 1.30	PGME 4.94
비교예 4	-	P5 7.03	P6 0.78	QD 0.42	GT-401 0.21	PGMEA 2.99	PGME 0.56

[0234]

[0235] [개구부 잔사의 평가]

[0236] 포지티브형 감광성 수지 조성물을 ITO-유리 상에 스핀코터를 이용하여 도포한 후, 온도 80℃에서 120초간 핫플레이트 상에 있어서 프리베이크를 행하여, 막두께 1.2μm의 도막을 형성하였다. 이 도막에 10μm의 라인 앤드 스페이스 패턴의 마스크를 개재하여 캐논(주)제 자외선 조사장치 PLA-600FA에 의해 365nm에 있어서의 광강도가 5.5mW/cm²인 자외선을 일정시간 조사하였다. 그 후 2.38% TMAH 수용액에 60초간 침지함으로써 현상을 행한 후, 초순수로 30초간 유수세정을 행하였다. 이어서 이 라인 앤드 스페이스 패턴이 형성된 도막을 온도 230℃에서 30분간 가열함으로써 포스트베이크를 행하여 경화시켰다. 경화된 라인 앤드 스페이스 패턴의 개구부 잔사를 (주)히타치하이테크놀로지제 주사형 전자현미경 S-4800을 이용하여 관찰하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다. 이때, 패턴 내에 잔사가 남아 있지 않고 특히 양호한 것을 (◎), 패턴 내에 잔사가 남아 있지 않고 양호한 것을 (○), 잔사가 남아 있는 것을 불량(×)으로 판단하였다.

[0237] [탈가스 측정용 기관의 제작]

[0238] 포지티브형 감광성 수지 조성물을 ITO-유리 상에 스핀코터를 이용하여 도포한 후, 온도 80℃에서 120초간 핫플레이트 상에 있어서 프리베이크를 행하여, 막두께 1.2μm의 도막을 형성하였다. 이 도막을 2.38% TMAH 수용액에 60초간 침지함으로써 현상을 행한 후, 초순수로 30초간 유수세정을 행하였다. 이어서 이 도막을 온도 230℃에서 30분간 가열함으로써 포스트베이크를 행하여 경화시켰다.

[0239] [탈가스의 평가]

[0240] 제작한 탈가스 측정용 기관(10mm×50mm, 5매)을 가열로 내에서 250℃, 30분간 가열했을 때의 탈가스를 GC/MS(Agilent Technologies사제, GC: 7890A, MS: 5975C)로 분석하고, 검출된 피크 전체성분의 면적의 총합을 계산하였다. 면적이 8,000,000 미만인 것을 ○, 8,000,000 이상인 것을 ×로 판정하였다. 결과를 표 2에 나타

낸다.

[0241] [발액성의 평가]

[0242] 포지티브형 감광성 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 스펀코터를 이용하여 도포한 후, 온도 80℃에서 120초간 핫플레이트 상에 있어서 프리베이크를 행하여, 막두께 1.2 μm의 도막을 형성하였다. 이 도막을 2.38% TMAH 수용액에 60초간 침지함으로써 현상을 행한 후, 초순수로 30초간 유수세정을 행하였다. 이어서 이 도막을 온도 230℃에서 30분간 가열함으로써 포스트베이크를 행하여 경화시켰다. 이 경화막 상의 아니솔의 접촉각을 교와계 면과학(주)제 Drop Master를 이용하여 측정하였다. 접촉각이 50도 이상인 것을 ○, 50℃ 미만인 것을 ×로 판정하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

[0243] [표 2]

표 2

	개구부 잔사	탈가스	발액성
실시예 1	◎	○	○
실시예 2	◎	○	○
실시예 3	◎	○	○
실시예 4	◎	○	○
실시예 5	○	○	○
비교예 1	○	×	○
비교예 2	○	×	○
비교예 3	×	○	○
비교예 4	○	○	×

[0244]

[0245] 표 2에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5에 있어서는, 발액성을 유지하면서 양호한 개구부 잔사와 낮은 탈가스량을 나타냈다.