



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월26일
(11) 등록번호 10-1258704
(24) 등록일자 2013년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/075 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0025991
(22) 출원일자 2006년03월22일
심사청구일자 2010년10월11일
(65) 공개번호 10-2006-0103132
(43) 공개일자 2006년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00083940 2005년03월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005344076 A
JP2006218472 A
W02004024798 A1

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
나카니시, 테즈오
일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미 1반지 10신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리 콘 텐시 자이료 기쥬쓰겐꾸쇼 내
야마모토, 아끼라
일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미 1반지 10신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리 콘 텐시 자이료 기쥬쓰겐꾸쇼 내
스고, 미찌히로
일본 군마켄 우스이군 마쓰이다마찌 오아자히또미 1반지 10신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리 콘 텐시 자이료 기쥬쓰겐꾸쇼 내
(74) 대리인
구영창, 박보현, 김영, 김성완, 장수길

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김광철

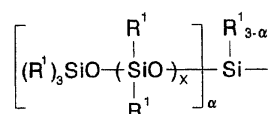
(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물

(57) 요약

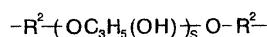
감광성 수지 조성물용 용제와의 상용성이 우수하고, 표면 장력 저하능, 표면 평활능이 높으며, 또한 안정성이 높은 감광성 수지 조성물용 레벨링제를 함유한 감광성 수지 조성물을 제공한다.

하기 화학식 1로 표시되는 오르가노폴리실록산 잔기인 구성 단위 A와 하기 화학식 2로 표시되는 (폴리)글리세린 유도체 잔기인 구성 단위 B가, A-B-A로 결합되어 이루어지는 (폴리)글리세린 변성 실리콘을 0.01 내지 20 중량% 함유한다.

<화학식 1>



<화학식 2>



[식 중,

R¹은 서로 독립적으로, 할로겐으로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 10의, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이고,

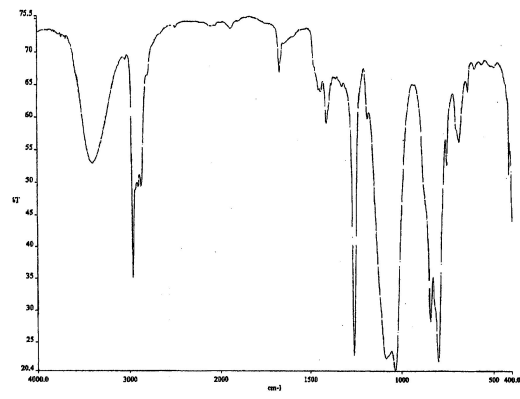
x는 0 내지 100의 정수이고,

a는 1 또는 2이고,

R²는 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 11의 알킬렌기이고,

s는 1 내지 11의 정수이다.]

대표도 - 도1

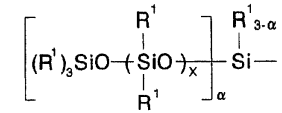


특허청구의 범위

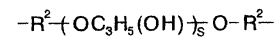
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 오르가노폴리실록산 잔기인 구성 단위 A와 하기 화학식 2로 표시되는 (폴리)글리세린 유도체 잔기인 구성 단위 B가, A-B-A로 결합되어 이루어지는 (폴리)글리세린 변성 실리콘을 0.01 내지 20 중량 % 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물.

<화학식 1>



<화학식 2>



[식 중,

R^1 은 서로 독립적으로, 할로겐으로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 10의, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이고,

x는 0 내지 100의 정수이고,

a는 1 또는 2이고,

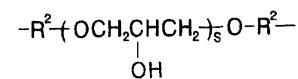
R^2 는 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 11의 알킬렌기이고,

s는 1 내지 11의 정수이다.]

청구항 2

제1항에 있어서, 구성 단위 B가 하기 화학식 3으로 표시되는 (폴리)글리세린 유도체 잔기인 포지티브형 레지스트 조성물.

<화학식 3>



[식 중, R^2 는 트리메틸렌기이고, s는 1 내지 8의 정수이다.]

청구항 3

제1항에 기재된 포지티브형 레지스트 조성물을 도포하여 이루어지는 기판.

청구항 4

제1항에 기재된 (폴리)글리세린 변성 실리콘을 성분으로 하는 포지티브형 레지스트 조성물용 레벨링제.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0002] <특허 문헌 1> 일본 특허 공개 제2004-87900호 공보

[0003] <특허 문헌 2> 일본 특허 공개 제2004-4531호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0004] 본 발명은 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서 유용한 (폴리)글리세린 변성 실리콘을 함유하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 포토레지스트, 에칭 레지스트, 안료 분산 레지스트 등의 각종 레지스트에 적용 가능한 감광성 수지 조성물용 레벨링제를 함유하며, 전자 산업, 인쇄 산업 등의 각종 분야에서 널리 사용되는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0005] 종래 전자 산업, 인쇄 산업, 도료·잉크 산업, 금속 가공 산업 등의 각종 분야에서 수지 성분, 광개시제, 증감제, 가교제 등을 포함하는 감광성 수지 조성물이 폭넓게 사용되어 왔다. 그의 구체적인 용도의 주된 것은, 금속의 부분 에칭용 포토레지스트, LSI 등의 정밀 전자 회로 제조용 포토레지스트, 인쇄용 수지판 제조용 재료, 스크린 인쇄용 잉크, 컬러 필터 제조용 착색 포토레지스트 등이다. 최근 정밀 전자 회로의 미세화·고밀도화 등에 따라서, 감광성 수지 조성물에 대하여 보다 한층 고감도, 고해상도를 목적으로 한 제품 개발이 진행되고 있다.

[0006] 상기 감광성 수지 조성물에는, 현상 처리시에 노광부가 제거되어 포지티브 패턴이 얻어지는 포지티브형과, 현상 처리시에 미노광부가 제거되어 네가티브 패턴이 얻어지는 네가티브형의 2종이 있다. 일반적으로, 네가티브형은 포지티브형보다 감도, 기관과의 밀착성, 내약품성이 우수하고, 포지티브형은 네가티브형보다 해상도, 건식 에칭 내성이 우수하다.

[0007] 레지스트 패턴의 제작은 통상, 기관의 표면 처리, 레지스트의 도포, 프리베이킹, 노광, 현상, 포스트베이킹, 바탕(下地) 기관의 에칭 및 레지스트의 박리(세정)의 공정을 포함하지만, 각 공정의 조건에 따라서는 레지스트의 해상성, 잔막 특성, 치수 제어성, 밀착성 등이 크게 변화한다.

[0008] 레지스트의 도포 방법으로서, 스핀 코팅, 분무 코팅, 롤 코터 코팅, 딥코팅 등의 방법이 있지만, 도포 막 두께의 균일성, 안정성에 있어서, 현재 스핀 코팅법이 가장 바람직하다.

[0009] 레지스트의 도포 막 두께는 레지스트 용액 중의 용제의 종류, 용제 함유량, 레지스트 고형분의 종류와 함유량, 상기 고형분의 점도 등에 따라서 크게 변동한다. 또한, 레지스트의 도포 막 두께의 변동은, 직접적으로 제품의 치수에 영향을 준다. 또한, 레지스트의 도포 막 표면의 균일성은 레지스트 용액의 표면 장력, 점도, 용제의 휘발성 등에 의해서 영향을 받는다.

[0010] 최근에는, 레지스트의 도포 막 두께를 보다 고도로 제어하여 도포 막 두께의 균일성을 개량하기 위해서, 레지스트 도포 공정의 환경의 제평가와 동시에, 고비점 용제의 사용이나 레벨링제(평활제)의 첨가가 검토되고 있다. 레지스트를 도포하는 경우, 레벨링제로서는, 주로 비이온성 계면활성제, 또는 폴리에테르 변성 실리콘이나 불소 폴리에테르 공변성 실리콘 등의 실리콘계 계면활성제가 사용된다.

[0011] 관련된 기술 문헌, 예를 들어 특허 문헌 1에는, 알콕실레이트계, 지방산 에스테르계, 아미드계 등의 비이온성 계면활성제를 함유하는 레지스트 패턴 평활화 재료가 기재되어 있다.

[0012] 또한, 특허 문헌 2에는, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 불소 원자를 갖는 실리콘계 계면활성제로부터 선택되는 계면활성제를 포함하는 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0013] 그러나, 기존의 비이온성 계면활성제나 폴리에테르 변성 실리콘은, 감광성 수지 조성물용 용제와의 상용성이 불충분하고, 또한 레벨링제로서 감광성 수지 조성물에 사용한 경우, 충분한 표면 장력 저하능, 표면 평활능을 발휘할 수도 없었다.

[0014] 그 때문에, 이들을 대신하는 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서, 불소 폴리에테르 공변성 실리콘이

사용되지만, 이것은 불소 치환 알킬기의 안전성에 문제가 있기 때문에, 대체품이 요구되었다.

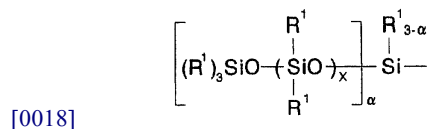
[0015] 따라서, 본 발명은, 감광성 수지 조성물용 용제와의 상용성이 우수하고, 표면 장력 저하능, 표면 평활능이 높으며, 또한 안정성이 높은 감광성 수지 조성물용 레벨링제를 함유한 감광성 수지 조성물, 즉, 기재 상에 퍼지기 쉬운 전연성(展延性)이 우수하고, 도포 불균일을 발생시키지 않고 균일하게 도포할 수 있으며, 또한 안정성이 높은 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

발명의 구성 및 작용

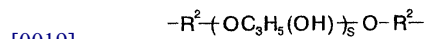
[0016] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, (폴리)글리세린 구조를 실리콘의 주쇄에 도입하고, 이것을 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 이러한 발견에 기초하여 다양한 검토를 거듭하여, 본 발명을 완성하였다.

[0017] 즉, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 오르가노폴리실록산 잔기인 구성 단위 A 및 하기 화학식 2로 표시되는 (폴리)글리세린 유도체 잔기인 구성 단위 B가, A-B-A로 결합되어 이루어지는 (폴리)글리세린 변성 실리콘을 0.01 내지 20 중량% 함유하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



화학식 2



[0020] [식 중,

[0021] R^1 은 서로 독립적으로, 할로겐으로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 10의, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이고,

[0022] x 는 0 내지 100의 정수이고,

[0023] a 는 1 또는 2이고,

[0024] R^2 는 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 11의 알킬렌기이고,

[0025] s 는 1 내지 11의 정수이다.]

[0026] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0027] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서, 상기 구성 단위 A와 구성 단위 B가 A-B-A로 결합되어 이루어지는 (폴리)글리세린 변성 실리콘(이하, ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘이라 함)을 함유하는 것을 특징으로 한다. ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘의 구성 단위 A는, 상기 화학식 1로 표시되는 오르가노폴리실록산 잔기이다.

[0028] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 은 서로 독립적으로, 할로겐으로 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 10의, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기이다. 이들의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기; 트리플루오로프로필기나 노나플루오로옥틸기 등과 같이, 상기 탄화수소기의 일부의 수소를 할로겐으로 치환한 기를 들 수 있고, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기이다.

[0029] 상기 화학식 1에 있어서, x 는 0 내지 100의 정수이고, 바람직하게는 0 내지 20의 정수, 더욱 바람직하게는 0 내지 10의 정수이다. a 는 1 또는 2이다.

[0030] 이 구성 단위 A의 오르가노폴리실록산 잔기는, ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘의 제조 방법에 대하여 후술하

는 바와 같이, 예를 들면 한쪽 말단에 히드로실릴기(Si-H기)를 갖는 α -오르가노히드로젠폴리실록산으로부터 유도될 수 있다.

[0031] ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘의 구성 단위 B는, 상기 화학식 2로 표시되는 (폴리)글리세린 유도체 잔기이다.

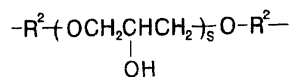
[0032] 상기 화학식 2에 있어서, R^2 는 서로 독립적으로, 탄소수 2 내지 11의 알킬렌기이고, 예를 들면 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기 등의 직쇄 알킬렌기; 프로필렌기, 에틸에틸렌기, 2-메틸트리메틸렌기, 2-메틸테트라메틸렌기 등의 분지쇄 알킬렌기를 들 수 있고, 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서의 효과, 제조 용이성 등의 이유 때문에, 바람직하게는 탄소수 2 내지 5의 직쇄 알킬렌기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 3, 즉, 트리메틸렌기이다.

[0033] 또한, s는 1 내지 11의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 8의 정수, 더욱 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다.

[0034] 상기 화학식 2의 (폴리)글리세린 유도체 잔기의 골격 구조는, 전체 글리세린이 말단 OH기에서 중합된 직쇄상의 것일 수도 있고, 또는 글리세린의 2급 탄소에 결합된 OH기에서 중합된 분지상의 것일 수도 있다.

[0035] 그러나, 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서의 효과, 제조 용이성 등을 고려하면, 구성 단위 B는, 특히 하기 화학식 3으로 표시되는 직쇄상의 (폴리)폴리글리세린 유도체 잔기인 것이 바람직하다. 또한, 화학식 3에 있어서, R^2 는 트리메틸렌기이고, s는 1 내지 8의 정수이다.

화학식 3



[0036]

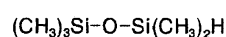
[0037] 상기 화학식 1 중의 x와 화학식 2 및 3 중의 s의 조합은 특별히 한정되지 않고, 임의의 조합일 수 있지만, 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서는, α 가 1인 경우에는, x가 0 내지 10의 정수이며, s가 3 또는 4인 조합이고, α 가 2인 경우에는, x가 0 내지 5의 정수이며, s가 3 또는 4인 조합인 것이 특히 바람직하다.

[0038] 구성 단위 B의 (폴리)글리세린 유도체 잔기는, 후술하는 바와 같이, 1 분자 중에 2개의 알케닐기(탄소수 2 내지 11), 특히 알릴기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체로부터 유도될 수 있다.

[0039] ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘은, 한쪽 말단에 히드로실릴기를 갖는 α -오르가노히드로젠폴리실록산과, 1 분자 중에 2개의 알케닐기(탄소수 2 내지 11)를 갖는 (폴리)글리세린 유도체를, 상기 α -오르가노히드로젠폴리실록산의 히드로실릴기와 상기 (폴리)글리세린 유도체의 알케닐기의 몰비(SiH기/알케닐기)가 0.5 이상 1.5 미만, 바람직하게는 0.8 이상 1.2 미만이도록 부가 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

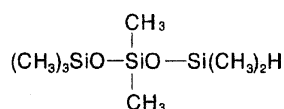
[0040] 한쪽 말단에 히드로실릴기를 갖는 α -오르가노히드로젠폴리실록산으로서, 위에서 서술한 오르가노폴리실록산 잔기인 구성 단위 A에 H가 결합한, AH로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 하기 화학식 4 내지 8로 표시되는, 순서대로 MM^H , MD_1M^H , MD_3M^H , $M^{C_4H_9}D_9M^H$, $M^{C_4H_9}D_{18}M^H$ 를 사용할 수 있다. 단, 본 명세서에 있어서 $(H_3C)_3SiO_{1/2}$ 기를 M으로, $(H_3C)_2SiO$ 기를 D로, M 및 D 중의 메틸기 중 1개가 수소인 단위를 각각 M^H 및 D^H 라고 표기한다. 또한, M 및 D 중의 메틸기 중 1개를 치환기 R로 치환한 단위를 각각 M^R 및 D^R 이라고 표기한다.

화학식 4



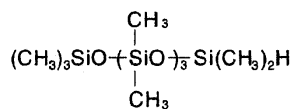
[0041]

화학식 5



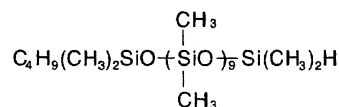
[0042]

화학식 6



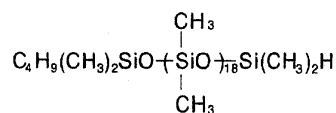
[0043]

화학식 7



[0044]

화학식 8

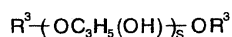


[0045]

[0046]

한편, 1 분자 중에 2개의 알케닐기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체로서는, 상기 구성 단위 B에서, R²의 알킬렌기 대신에, 비닐기, 알릴기, 이소프로페닐기, 2-메틸알릴기, 3-부테닐기 등의 탄소수 2 내지 11의 알케닐기로 한 것, 즉, 하기 화학식 9로 표시되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 화학식 9 중, R³은 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 11의 알케닐기이고, s는 1 내지 11의 정수이다.

화학식 9



[0047]

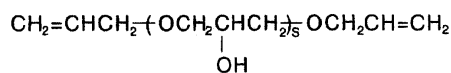
[0048]

이 알케닐기의 이중 결합은, 구성 단위 A와의 반응성을 높이고, 또한 부생물의 생성을 억제한다는 점에서 말단에 있는 것이 바람직하고, 특히 알릴기가 바람직하다.

[0049]

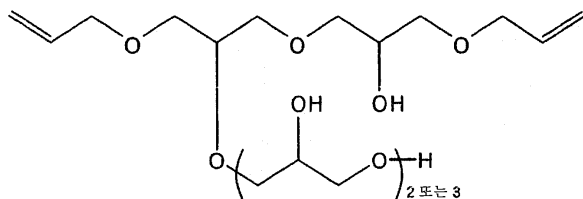
구체적으로는, 1 분자 중에 2개의 알케닐기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체로서, 하기 화학식 10(s는 1 내지 11의 정수)으로 표시되는 (폴리)글리세린 유도체, 및 하기 화학식 11 및 하기 화학식 12로 표시되는 디글리세린 골격 및 트리글리세린 골격을 갖는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 10



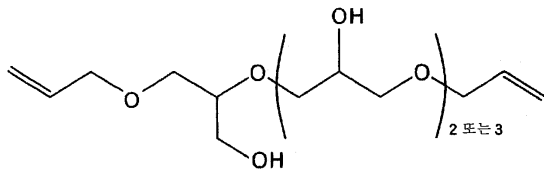
[0050]

화학식 11



[0051]

화학식 12



[0052]

[0053]

1 분자 중에 2개의 알케닐기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체는, 예를 들면 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리 촉매의 존재하에, 글리세린 또는 디글리세린, 트리글리세린 등의 폴리글리세린과 알릴글리시딜에테르 등을 반응시키고, 반응 후, 알칼리 촉매를 중화한 후, 저비점 분획을 증류 제거함으로써 얻을 수 있다. 그 경우의 반응 온도는 60 내지 120 °C로 제어하는 것이 바람직하다.

[0054]

α -오르가노히드로젠폴리실록산의 히드로실릴기와, (폴리)글리세린 유도체의 2개의 알케닐기를 용이하게 반응시키기 위해서, α -오르가노히드로젠폴리실록산과 (폴리)글리세린 유도체와의 부가 반응은, 백금계 촉매 또는 로듐계 촉매의 존재하에 행하는 것이 바람직하다. 바람직한 촉매의 예로서는, 염화백금산, 알코올 변성 염화백금산, 염화백금산-비닐실록산 착체 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량은, 촉매로서 효과적인 최소량으로 할 수 있지만, 백금 또는 로듐 양으로 50 ppm 이하인 것이 바람직하고, 특히 20 ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0055]

상기 부가 반응은, 필요에 따라서 유기 용제 중에서 행할 수도 있다. 유기 용제로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 부탄올 등의 지방족 알코올, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소, n-펜탄, n-헥산, 시클로헥산 등의 지방족 또는 지환식 탄화수소, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠화 탄화수소 등을 들 수 있다.

[0056]

상기 부가 반응에 있어서, 토코페롤이나 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸(BHT) 등의 산화 방지제를 첨가할 수도 있다. 또한, 히드로실릴기와 OH기 사이의 부반응을 억제하기 위해서, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨 등의 pH 조정제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 부가 반응 후에, 공지된 방법에 의해 약염산에 의한 알릴에테르기의 제거 또는 수소 첨가 반응에 의한 알킬화를 행할 수도 있다.

[0057]

상기 부가 반응의 반응 조건은 특별히 한정되지 않지만, 환류하에서 1 내지 10 시간 반응시키는 것이 바람직하다. 또한, 반응 온도는 50 내지 120 °C인 것이 바람직하다. 상기 부가 반응의 반응물은, 상기 반응계에서의 수소 가스 발생량이나 적외 흡수 스펙트럼에 의해 용이하게 확인할 수 있다. 상기한 바와 같이 하여 부가 반응을 행하여, 목적하는 부가 반응물에 도달하였다면, 필요에 따라서 반응 용매를 통상법에 의해 증류 제거함으로써 목적으로 하는 ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘이 얻어진다.

[0058]

본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감광성 수지 조성물용 레벨링제인 상기 ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘과, 수지 성분, 광개시제, 증감제, 가교제 등 외에도, 필요에 따라서 염료, 안료, 계면활성제, 안정제 등의 각종 첨가물을 함유하는 것이다.

[0059]

상기 수지 성분으로서, 특별히 한정되지 않고, 노블락 수지, 폴리이미드 실리콘 수지, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀술폰, 폴리비닐페놀, 폴리비닐아세테이트 등, 종래 공지된 것으로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0060]

상기 광개시제, 증감제로서는, 특별히 한정되지 않고, 안트라퀴논계 화합물, 벤조페논, 아세토펜계 화합물, 벤조인계 화합물, 티오크산톤계 화합물, 쿠마린계 화합물, 벤조산 에스테르류 등, 종래 공지된 것으로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0061]

상기 가교제로서는, 특별히 한정되지 않고, 멜라민계 화합물, 요소계 화합물 등, 종래 공지된 것으로부터 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0062]

본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하는 데 있어서는, 상기 조성물을 유기 용제에 용해시켜 사용한다. 이러한 유기 용제로서는, 상기 조성물에 대하여 충분한 용해도를 가지고, 양호한 도막성을 제공하는 용매라면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트 등의 셀로솔브계 용매, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트 등의 프로필렌글리콜계 용매, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 락트산메틸, 락트산에틸, 3-메톡시프로피온산에

틸, 3-에톡시프로피온산에틸 등의 에스테르계 용매, 헥산을, 디아세톤알코올 등의 알코올계 용매, 시클로헥산, 메틸아밀케톤 등의 케톤계 용매, 메틸페닐에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 등의 에테르계 용매, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 고극성 용매 또는 이들의 혼합 용매 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 유기 용제의 사용량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에서의 고형분(노볼락 수지 등)의 총량에 대하여, 중량비로 1 내지 20배, 특히 1 내지 15배의 범위가 바람직하다.

[0064] ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘의 함유량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 대하여 0.01 내지 20 중량%로 한다. ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘의 함유량이 0.01 중량% 미만이면, ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘의 계면 장력 저하 효과가 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 20 중량%를 초과하면, ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘을 충분히 용해시킬 수 없는 경우가 있다.

[0065] 상기 ABA형 (폴리)글리세린 변성 실리콘은, 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서, 포지티브형 및 네가티브형 중 어느 감광성 수지 조성물에도 적용할 수 있다.

[0066] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 레지스트 패턴을 형성하기 위해서는, 공지된 리소그래피 기술을 채용하여 행할 수 있다. 그의 일례를 들면, 우선 실리콘 웨이퍼 또는 스퍼터링나 도금에 의해서 금속막을 형성한 실리콘 웨이퍼 등의 기판 상에, 유기 용제에 용해시킨 본 발명의 감광성 수지 조성물을 스핀 코팅 등의 수법으로 도포하고, 80 내지 130 °C, 50 내지 600 초 정도의 조건에서 프리베이킹하여, 두께 1 내지 50 μm, 바람직하게는 5 내지 30 μm, 더욱 바람직하게는 10 내지 25 μm의 레지스트 막을 형성한다.

[0067] 이어서, 목적하는 패턴을 형성하기 위한 마스크를 상기 레지스트 막 상에 덮고, i선, g선 등의 파장 500 nm 이하의 고에너지선 또는 전자선을 노광량 1 내지 5,000 mJ/cm² 정도, 바람직하게는 100 내지 2,000 mJ/cm² 정도가 되도록 조사한다. 그 후, 필요에 따라서 핫 플레이트 상에서 60 내지 150 °C, 1 내지 10 분간, 바람직하게는 80 내지 120 °C, 1 내지 5 분간, 레지스트 막에 대하여 포스트익스포저 베이킹(PEB)을 행할 수도 있다.

[0068] 이어서, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 2 내지 3 중량% 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 등의 알칼리 수용액의 현상액을 사용하여 0.5 내지 20 분간, 바람직하게는 1 내지 10 분간, 침지(dip)법, 패들(puddle)법, 분무(spray)법 등의 통상법으로 현상함으로써 기판 상에 목적하는 레지스트 패턴이 형성된다. 또한, 현상 후에는 50 내지 100 °C, 10 내지 600 초 정도의 포스트베이킹을 행할 수도 있다.

[0069] 이어서, 레지스트 패턴을 형성한 기판을 산소 플라즈마 등에 의한 애싱(ashing)을 행함으로써, 레지스트 패턴 상의 미소한 레지스트 잔사를 제거함과 동시에, 레지스트 표면을 친수화 처리하고, 계속해서 전해 또는 무전해 도금을 행함으로써, 기판 상에 금속 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 도금의 종류로서는, Au, Cu, Fe, Ni 등을 들 수 있으며, 또한 그의 막 두께는 1 내지 40 μm, 특히 5 내지 20 μm로 하는 것이 바람직하다.

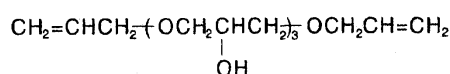
[0070] <실시예>

[0071] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들로 전혀 제약되지 않는다.

[0072] [1 분자 중에 2개의 알릴기를 갖는 폴리글리세린 유도체의 제조]

[0073] 상술한 방법에 의해, 1 분자 중에 2개의 알릴기를 갖는 폴리글리세린 유도체(이하, 디알릴화 폴리글리세린이라 함)를 제조하였다. 즉, 수산화칼륨 촉매의 존재하에 모노글리세린 1 ml와 알릴글리시딜에테르 2 ml를 60 내지 120 °C에서 반응시키고, 이어서 상기 촉매를 중화한 후, 저비점 분획을 증류 제거함으로써, 하기 화학식 13으로 표시되는 1 분자 중에 2개의 알릴기를 갖는 트리글리세린 디알릴에테르를 제조하였다.

화학식 13



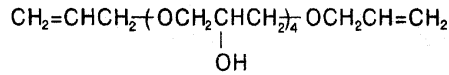
[0074]

[0075] 얻어진 트리글리세린 디알릴에테르는 점도 330 mm²/s이고, 수산기가 523 KOH mg/g, 불포화도 6.13 meq/g의 담황색 액상물이었다. 상기 수산기가 및 불포화도는 거의 이론치(각각 525, 6.24)와 같았다.

[0076] 또한, 모노글리세린 대신에 디글리세린을 사용한 것 이외에는, 상기과 동일하게 하여, 하기 화학식 14로 표시되는 1 분자 중에 2개의 알릴기를 갖는 테트라글리세린 디알릴에테르를 제조하였다. 얻어진 테트라글리세린 디알

릴에테르는 점도 1,397 mm²/s이고, 수산기가 533 KOH mg/g, 불포화도 5.05 meq/g의 담황색 액상물이었다.

화학식 14



[0077]

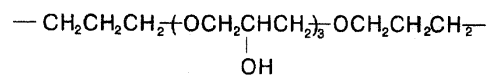
[0078]

[0079]

[ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘의 제조]

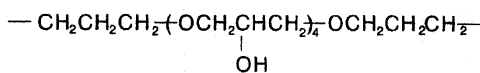
제조한 디알릴화 폴리글리세린을 사용하여, 표 1에 나타내는 No.1 내지 11의 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘을 제조하였다. 그의 제조는, 교반기, 온도계 및 환류관을 구비한 반응기에, α-오르가노히드로젠폴리실록산의 히드로실릴기와 디알릴화폴리글리세린 유도체의 알릴기의 몰비(SiH기/알릴기)가 1.0이 되는 양의 디알릴화폴리글리세린과 용제(이소프로필알코올)와, 유효량의 촉매(염화백금산)를 넣고, 표 1에 나타낸 각 α-오르가노히드로젠폴리실록산을 적하하면서 부가 반응시킨 후, 반응액을 감압하에 100 ℃에서 증류하고, 용제를 증류 제거하여 행하였다. 또한, 제조한 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.1 내지 11에 있어서, 각각의 구성 단위 A는, 표 1에 나타낸 각 α-오르가노히드로젠폴리실록산으로부터 수소 1 원자를 잃어 생기는 1가의 기이고, 구성 단위 B는, No.1 내지 7의 경우에는 하기 화학식 15로 표시되는 기이고, No.8 내지 11의 경우에는 하기 화학식 16으로 표시되는 기이다.

화학식 15



[0080]

화학식 16



[0081]

[0082]

여기서, ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.3의 제조에 대하여 구체적으로 서술하면, 트리글리세린 디알릴에테르 100 g과 이소프로필알코올 300 g 및 0.5 중량%의 염화백금산의 이소프로필알코올 용액 0.05 g을 넣고, 교반하면서 60 ℃에서 오르가노히드로젠폴리실록산(MD₃M^H) 210 g을 적하하여 반응시킨 후, 3 시간 가열 숙성 후, 반응 혼합물을 감압하에 100 ℃에서 증류하고, 이소프로필알코올의 증류 제거를 행함으로써 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.3을 제조하였다. 동일하게 하여, 실록산 중합도 및 글리세린 중합도가 상이한, 다른 번호의 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘을 제조하였다.

[0083]

얻어진 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.3에 대하여, 중클로로포름을 용제로 하여 ²⁹Si-NMR에서 분석한 결과, 7.52 ppm과 7.11 ppm에 1:1의 비로 Me₃SiO-기와 -CH₂Me₂SiO-기에 의한 시그널이 관측되고, -21.4 ppm과 -21.6 ppm에 2:1의 비로 -OMe₂SiO-기에 의한 시그널이 관측되었기 때문에, 실록산 구조는, 표 1에 나타낸 α-오르가노히드로젠폴리실록산(MD₃M^H)으로부터 수소 1 원자를 잃어 생기는 1가의 기인 것이 확인되었다.

[0084]

또한, ¹H-NMR에서 분석한 결과, -CH₂Me₂SiO-기에 의한 0.5 ppm 시그널의 적분치 2H에 대한 Me₃SiO-기 및 -Me₂SiO-기에 의한 0.1 ppm 시그널의 적분치는 33H이기 때문에, 알릴기 1 몰에 대하여 MD₃M^H 1 몰이 결합되어 있는 것이 확인되었다.

[0085]

또한, -CH₂Me₂SiO-기에 의한 0.5 ppm 시그널의 적분치 2H에 대한 수산기의 수소를 포함시킨 폴리글리세린쇄의 시그널(m, 3.3 내지 3.9 ppm)의 적분치는 11H 이기 때문에, 폴리글리세린쇄에 대하여 2 몰의 실록산이 결합되어 있는 것이 확인되었다.

[0086]

No.3 이외의 번호의 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘에 대해서도 동일하게 분석한 결과, 실록산 구조는, 표 1에 나타낸 각 α-오르가노히드로젠폴리실록산으로부터 수소 1 원자를 잃어 생기는 1가의 기이고, 각 α-오르가노히

드로젠폴리실록산은, 알릴기 1 몰에 대하여 1 몰이 결합되어 있고, 또한 폴리글리세린쇄에 대하여 2 몰의 실록산이 결합되어 있는 것이 확인되었다.

[0087] 또한, KBr 판법에 의한 IR 측정 결과, $3,400\text{ cm}^{-1}$ 부근에 OH 신축 진동에 의한 강한 흡수가 보였기 때문에, 제조한 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.3이 폴리글리세린기를 갖는 화합물인 것이 확인되었다(도 1 참조). No.3 이외의 번호의 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘에 대해서도, 폴리글리세린기를 갖는 화합물인 것이 동일하게 확인되었다.

[0088] [ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.1 내지 11]

[0089] 제조한 11 종류의 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘의 특성을 측정한 결과를 표 1에 나타내었다.

[0090] 또한, 동점도는 캐논 펜스케 점도계에 의해, 비중은 부력을 이용한 측정법에 의해, 굴절률은 Abbe 굴절계에 의해 각각 측정하였다.

표 1

ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.	α -오르가노 히드로젠 폴리실록산	디알킬화 폴리글리세린	글리세린 함유 (중량 %)	동점도 (25°C, $\text{mm}^2/\text{초}$)	비중 (25°C)	굴절률 (25°C)
1	MM ^H	트리글리세린 디알릴에테르	52	487	1.0040	1.4513
2	MD ₁ M ^H	↑	42	310	0.9960	1.4378
3	MD ₃ M ^H	↑	33	160	0.9850	1.4193
4	MD ₉ M ^H	↑	17	142	0.9772	1.4195
5	M ^{n-Bu} D ₁₈ M ^H	↑	10	83	0.9732	1.4120
6	M ^{n-Bu} D ₄₀ M ^H	↑	5	211	0.9750	1.4098
7	M ^{n-Bu} D ₆₀ M ^H	↑	3	279	0.9750	1.4072
8	MM ^H	테트라글리세린 디알릴에테르	57	1710	1.0310	1.4564
9	MD ₃ M ^H	↑	38	829	1.0090	1.4362
10	MD ₉ M ^H	↑	20	456	0.9865	1.4223
11	M ^{n-Bu} D ₁₈ M ^H	↑	12	149	0.9780	1.4131

[0091]

[0092] [표면 장력 저하능 및 상용성의 확인]

[0093] 얻어진 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘의 표면 장력 저하능을 조사하기 위해서, 레지스트용 용제로서 사용되는 소르파인-MP(3-메톡시프로피온산메틸, 상품명, 쇼와 덴코사 제조)에, 표 2에 나타낸 양(0.1 중량%, 1 중량%, 10 중량%)의 상기 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.1, No.4, No.8, No.10을 첨가한 경우의 25 °C에 있어서의 표면 장력을 윌헬미(Wilhelmy)식 표면 장력계로써 측정하였다(교와 카이텐 가가꾸사 제조, 전자동 계면 장력계 CBVP-Z형).

[0094] 또한, ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘의 레지스트용 용제와의 상용성을 조사하기 위해서, 레지스트용 용제로서 사용되는 락트산에틸 중에, 상기 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.1, No.4, No.8, No.10을 각각 20 중량% 첨가하고, 락트산에틸에 대한 용해성을 육안으로 판정하였다. 또한, 비교 화합물 1로서, 불소 폴리에테르 공변성 실리콘: X-70-193(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명), 비교 화합물 2로서, 하기 화학식 17로 표시되는 화합물을 사용하여 동일한 조건에서 측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

화학식 17

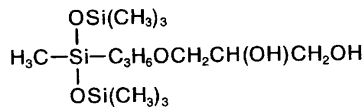


표 2

샘플	소르파인-MP (29.6mN/m) 의 표면 장력(mN/m)			락트산에틸에 대한 용해성
	0.1중량%	1중량%	10중량%	
비교 화합물1	25.0	-	20.7	투명 용해
비교 화합물2	29.5	29.7	26.9	↑
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.1	28.5	26.2	24.3	↑
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.4	23.1	21.9	21.2	↑
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.8	29.0	26.7	24.9	↑
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.10	23.4	22.2	21.4	↑

표 2에 나타난 결과로부터, ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.1, No.4, No.8, No.10은 모두, 소르파인-MP의 표면 장력을 현저히 저하시키고, 레벨링성을 부여하는 것을 알 수 있었다. 특히 폴리글리세린 변성 실리콘 No.10은, 불소 관능기를 갖지 않음에도 불구하고, 높은 표면 장력 저하능을 갖는 불소 폴리에테르 공변성 실리콘인 비교 화합물 1과, 거의 필적하는 표면 장력 저하능을 나타내었다. 또한, 폴리글리세린 변성 실리콘 No.1, No.4, No.8, No.10은 모두, 락트산에틸에 대한 상용성이 양호하였다.

이하, 실제 레지스트 용액을 제조하여, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 효과를 확인하였다.

[1,2-나프토퀴논디아지드 술폰에스테르기로 치환된 노볼락 수지(X)의 합성]

교반기, 컨테이너, 온도계를 장착한 3구 플라스크에 p-크레졸 75.7 g(0.7 몰), m-크레졸 32.5 g(0.3 몰), 37 중량% 포름알데히드 수용액 52.3 g(0.59 몰) 및 중축합 촉매인 옥살산 2수화물 0.30 g(2.40×10^{-3} 몰)을 넣고, 상기 플라스크를 오일욕에 침지하며, 내부 온도를 100 ℃로 유지하여 1 시간 중축합을 행하였다. 반응 종료 후, 500 ml의 메틸이소부틸케톤을 첨가하여 30 분간 교반한 후, 수층을 분리하고, 메틸이소부틸케톤층에 추출된 생성물을 300 ml의 순수한 물로 5회 수세, 분액하며, 증발기로써 4 mmHg에서 150 ℃의 감압 스트립을 행하여 중량 평균 분자량(Mw) 6,200의 노볼락 수지(X)(87 g)를 얻었다.

또한, 중량 평균 분자량의 측정은 GPC 칼럼(도소사 제조, G-2000H6 · 2개, G-3000H6 · 1개, G-4000H6 · 1개)를 사용하고, 유량 1.5 ml/분, 용출 용매 THF, 칼럼 온도 40 ℃에서 행하였다.

이어서, 차광하에서 교반기, 적하 깔때기, 컨테이너, 온도계를 장착한 3구 플라스크에, 상기 노볼락 수지(X) 120 g(1 몰), 1,2-나프토퀴논디아지드 술폰클로라이드 26.8 g(0.10 몰), 디옥산 400 ml를 용해시킨 후, 트리에틸아민 10.1 g(0.10 몰)을 내부 온도가 30 ℃를 초과하지 않도록 적하하였다. 그 후, 1 시간 숙성시키고, 0.1 N 염산수 5,000 ml 중에 부어 재침전물을 여과, 분별하며, 또한 800 g의 아세트산에틸에 용해시키고, 수세, 분액한 후, 40 ℃에서 감압 스트립을 행하여 용제를 제거하고, 진공 건조시켜 1,2-나프토퀴논디아지드 술폰에스테르화 노볼락 수지(Y)(140 g)를 얻었다.

얻어진 노볼락 수지(Y)는, NMR의 분석 결과로부터, 노볼락 수지에 있어서의 수산기의 수소 원자의 10 %가 1,2-나프토퀴논디아지드 술폰에스테르화되어 있는 것을 확인하였다.

[메틸비닐에테르-말레산 모노알킬에스테르 공중합체 (Z)의 합성]

교반기, 적하 깔때기, 컨테이너, 온도계를 장착한 3구 플라스크에, 중량 평균 분자량(Mw) 약 150,000의 메틸비닐에테르/무수 말레산 공중합체: Gantrez(ISP 사제, 상품명) 100 g을 메탄올 4,000 g에 용해시킨 후, 60 내지 65 ℃에서 환류하에 약 2 시간 반응시켰다. 반응 후, 메탄올을 증류 제거하여 중량 평균 분자량(Mw) 약 200,000의

메틸비닐에테르-말레산 모노메틸에스테르 공중합체(Z) 135 g을 얻었다.

[실시예 1]

1,2-나프토퀴논디아지드 술폰에스테르기로 치환된 노불락 수지(Y) 10 g을 락트산에틸 40 g에 용해시키고, 이어서 중량 평균 분자량(Mw) 약 200,000의 메틸비닐에테르-말레산 모노메틸에스테르 공중합체(Z)를 2 g, 및 레벨링제로서 표 3에 나타내는 레벨링제를 0.05 g 혼합하고, 용해시킨 후, 0.2 μm 의 공경의 멤브레인 필터로써 여과하여 레지스트 용액을 제조하였다.

다음에, 6 인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코터로써 금을 증착한 기판 상에, 상기 레지스트 용액을 2,000 rpm/30 초의 조건에서 스핀너를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 120 $^{\circ}\text{C}$ /300 초로써 프리베이킹하여 두께 3 μm 의 레지스트 막을 형성하였다.

얻어진 레지스트 막의 막 두께 분포를, 막 두께 측정 시스템인 NanoSpec 6100(나노메트릭스·재팬사 제조, 상품명)에서 측정하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

이 결과로부터, ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘을 사용한 레지스트 막은 양호한 평탄성(막 두께 균일성)을 나타내었다.

표 3

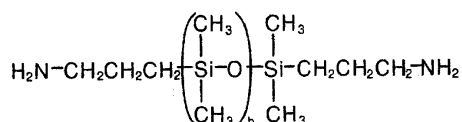
레벨링제	최소 막두께 (Å)	최대 막두께 (Å)	평균 막두께 (Å)	표준 편차 (Å)
KF-643	29202	29886	29565	298.5
X-70-193	30830	31234	31104	160.9
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.4, 5*	30002	30312	30097	125.9
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.10	28730	29055	28863	92

* ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No. 4, 5의 1:1(중량) 혼합물

[폴리이미드 실리콘 수지의 합성]

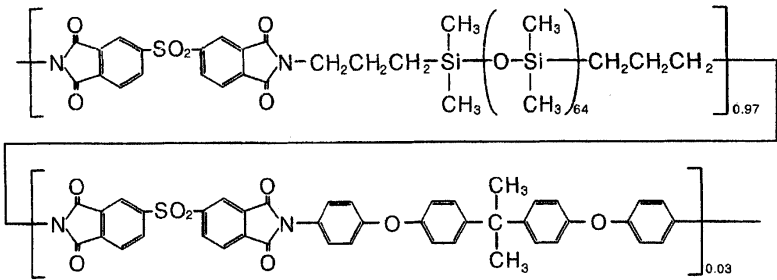
교반기, 온도계 및 질소 치환 장치를 구비한 플라스크 내에 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물 35.8 g(0.1 몰) 및 n-메틸-2-피롤리돈 300 g을 투입하였다. 이어서, 하기 화학식 18로 표시되는 디아미노실록산(단, b의 평균은 64) 14.7 g(0.003 몰) 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 39.8 g(0.097 몰)을 반응계의 온도가 50 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하지 않도록 조절하면서, 상기 플라스크 내에 첨가하였다. 첨가 후, 또한 실온에서 10 시간 교반하였다.

화학식 18



이어서, 상기 플라스크에 수분 수용기가 장착된 환류 냉각기를 부착한 후, 크실렌 30 g을 첨가하고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 승온하여 그 온도를 6 시간 유지한 결과, 황갈색의 용액이 얻어졌다. 이렇게 해서 얻어진 황갈색의 용액을 실온(25 $^{\circ}\text{C}$)까지 냉각시킨 후, 메탄올 중에 투입하여 재침전시켰다. 얻어진 침강물을 건조시켜, 하기 화학식 19에 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 실리콘 수지(수평균 분자량(Mn) 31,000)를 얻었다.

화학식 19



[실시예 2]

얻어진 폴리이미드 실리кон 수지 10 g을 시클로헥사논 30 g에 용해시키고, 이어서 표 4에 나타난 레벨링제를 0.04 g 첨가하여 혼합하고, 0.2 μm의 공경의 멤브레인 필터로써 여과하여 레지스트 용액을 제조하였다. 또한, 표 4 중, KF-643(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명)은 폴리에테르 변성 트리실록산, X-70-193(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명)은 불소 폴리에테르 공변성 실리콘이다.

다음에, 6 인치 실리кон 웨이퍼 상에, 상기 레지스트 용액을 1,500 rpm/60 초의 조건에서 스핀 코터를 사용하여 도포하고, 핫 플레이트 상에서 120 ℃/120 초로 열 처리함으로써 두께 약 9 μm의 레지스트 막을 형성하였다.

얻어진 레지스트 막의 막 두께 분포를 NanoSpec 6100(상기와 동일함)에서 측정한 결과를 표 4에 나타내었다. 이 결과로부터 알 수 있듯이, ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘을 사용한 레지스트 막은 양호한 평탄성(막 두께 균일성)을 나타내었다.

표 4

레벨링제	최소 막두께 (Å)	최대 막두께 (Å)	평균 막두께 (Å)	표준 편차 (Å)
KF-643	92741	93936	93403	431.1
X-70-193	87717	88687	88104	335.2
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.4, 5*	88410	89001	88782	264.8
ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.10	93176	93855	93469	192.2

* ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No. 4, 5의 1:1(중량) 혼합물

발명의 효과

본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감광성 수지 조성물용 용제와의 상용성이 양호하고, 높은 계면 활성 작용, 표면 평활 작용을 갖는 소정 구조의 (폴리)글리세린 변성 실리콘을 감광성 수지 조성물용 레벨링제로서 함유하기 때문에, 기재 상에 퍼지기 쉬운 전연성이 우수하고, 도포 불균일을 발생시키지 않고 균일하게 도포할 수 있으며, 또한 안전성도 높다는 우수한 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 ABA형 폴리글리세린 변성 실리콘 No.3의 IR 차트.

도면

도면1

