



등록특허 10-2310794



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월12일

(11) 등록번호 10-2310794

(24) 등록일자 2021년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/022 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/022 (2013.01)

G02F 1/133345 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0039208

(22) 출원일자 2017년03월28일

심사청구일자 2020년03월26일

(65) 공개번호 10-2017-0131208

(43) 공개일자 2017년11월29일

(30) 우선권주장

1020160061371 2016년05월19일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문현

JP2015146332 A

KR1020080110537 A

US20130216952 A1

US20140335452 A1

(73) 특허권자

톰엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

양종한

경기도 화성시 삼성1로5길 20 (석우동)

허근

경기도 화성시 삼성1로5길 20 (석우동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이홍재

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 경화막

(57) 요 약

본 발명은 감광성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 경화막에 관한 것으로서, 상기 감광성 수지 조성물은 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머를 혼합 사용함으로써, 실록산 폴리머를 포함하는 조성물의 장점인 고투명성 및 고감도를 유지하면서 우수한 내화학성을 가져, 후 공정에서도 안정성이 뛰어난 경화막을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류
G03F 7/0392 (2013.01)
G03F 7/0757 (2013.01)
H01L 27/3258 (2013.01)

(72) 발명자
권진
경기도 화성시 삼성1로5길 20 (석우동)

나종호

경기도 화성시 삼성1로5길 20 (석우동)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머들의 혼합물,

(B) 1, 2-퀴논디아지드계 화합물, 및

(C) 에폭시 화합물을 포함하고,

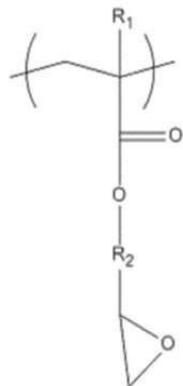
상기 실록산 폴리머 혼합물(A)이, (A-1) 예비경화되었을 때 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 400 내지 2,000 Å/초인 제1 실록산 폴리머; 및 (A-2) 예비경화되었을 때 1.5 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 1,900 내지 8,000 Å/초인 제2 실록산 폴리머를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에폭시 화합물(C)이 하기 화학식 1의 반복단위를 포함하는, 감광성 수지 조성물:

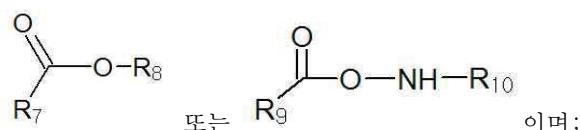
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬기이고;

R₂는 C₁₋₁₀ 알킬렌, C₆₋₁₀ 아릴렌, C₃₋₁₀ 시클로알킬렌, C₃₋₁₀ 헤테로시클로알킬렌, C₂₋₁₀ 헤테로알킬렌, R₅-O-R₆,



R₅ 내지 R₁₀는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

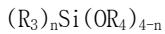
상기 실록산 폴리머 혼합물(A)이 실록산 폴리머 혼합물 총 중량에 대하여 상기 제2 실록산 폴리머(A-2)를 1 내지 40 중량%의 양으로 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실록산 폴리머가 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물로부터 유도되는 구성 단위를 포함하는, 감광성 수지 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_3 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기 또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기이고, 복수개의 R_3 가 동일한 문자 내에 존재할 경우 각각의 R_3 은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 상기 R_3 가 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기인 경우 수소 원자는 일부 또는 전부가 치환될 수 있으며, R_3 는 헤테로 원자를 갖는 구조 단위를 포함할 수 있고;

R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 아실기 또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기이고, 복수개의 R_4 가 동일한 문자 내에 존재할 경우 각각의 R_4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 상기 R_4 가 알킬기, 아실기 또는 아릴기인 경우 수소 원자는 일부 또는 전부가 치환될 수 있으며;

n 은 0 내지 3의 정수이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 실록산 폴리머가 상기 화학식 2에서 n 이 0인 실란 화합물로부터 유도되는 구성단위를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 경화막에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 고투명 성과 우수한 내화학성을 갖는 감광성 수지 조성물, 및 이로부터 제조되며 액정표시장치 및 유기EL표시장치 등에 사용되는 경화막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 액정표시장치나 유기EL표시장치 등에 있어서, 박막트랜지스터(TFT) 기판의 상부에 투명 전극과 데이터 라인의 혼선을 막는 절연 용도로서 투명한 평탄화막을 사용하고 있는데, 이에 따라 데이터 라인 근처에 위치한 투명한 픽셀 전극을 통하여 패널의 개구율을 향상시킬 수 있어서 고화도/고해상도 구현이 가능하다. 이러한 투명 평탄화막에는 특정 패턴 형상을 갖도록 여러 단계의 공정이 적용되는데, 이 중 공정수가 적은 포지티브형 감광성 수지 조성물이 널리 이용되고 있다. 특히 고내열성, 고투명성 및 저유전율을 동시에 갖는 재료로서, 실록산 폴리머를 이용한 포지티브형 감광성 수지 조성물이 알려져 있다.

[0003] 한국 공개특허공보 제 2006-059202 호는 폐놀성 수산기가 20 몰% 이하인 실록산 폴리머, 폐놀성 수산기의 오르토 또는 파라 위치에 메틸기가 없는 구조의 쿤디아지드 화합물, 및 용매로서 알콜성 수산기를 갖는 화합물 및/또는 카보닐기를 갖는 환상 화합물을 포함하는 조성물로서, 이 조성물에 의하여 만들어진 경화막이 95% 이상의 투과율 및 특정 색도좌표를 만족하는 것을 개시하고 있다.

[0004] 그러나, 이와 같은 실록산 폴리머를 포함하는 종래 포지티브형 감광성 조성물을 사용한 평탄화막이나 표시소자는, 후공정에서 사용되는 용매, 산, 알칼리 등에 침지되거나 접촉하는 경우, 기판 표면에서 박리되거나 막의 표

면이 부풀어오르는 등의 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 최근에는 고감도에 대한 요구가 커지고 공정 시간을 단축시키고자, 후공정에서 사용하는 용매, 산, 알칼리 등을 이전보다 높은 농도로 사용하고 있어 더욱 우수한 내화학성을 갖는 경화막을 형성하는 감광성 수지 조성물에 대한 요구가 커지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 2006-059202 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 후공정에서 사용되는 화학 물질(용매, 산, 알칼리 등)에 대해서 우수한 내화학성을 갖는 고 투명성의 경화막을 형성하는 감광성 수지 조성물, 및 이로부터 제조되며 액정표시장치나 유기EL표시장치 등에 사용되는 경화막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머들의 혼합물,

[0008] (B) 1, 2-퀴논디아지드계 화합물, 및

[0009] (C) 에폭시 화합물을 포함하고,

[0010] 상기 실록산 폴리머 혼합물(A)이, (A-1) 예비경화되었을 때 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 400 내지 2,000 Å/초인 제1 실록산 폴리머; 및 (A-2) 예비경화되었을 때 1.5 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 1,900 내지 8,000 Å/초인 제2 실록산 폴리머를 포함하는, 감광성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 서로 상이한 2종 이상의 실록산 폴리머의 혼합물을 포함함으로써, 동일 수준의 용해 속도를 지닌 단일 실록산 폴리머 사용시보다 고감도의 기준 특성을 유지하면서 우수한 내화학성을 만족시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머의 사용에 기인하여 우수한 잔막률 및 고해상성을 유도할 수 있어, 내화학성(chemical resistance) 및 고감도를 갖는 경화막을 형성할 수 있다.

[0012] 따라서, 이로부터 제조된 경화막은 액정표시장치 및 유기EL표시장치의 구성층으로서 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 (A) 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머들의 혼합물, (B) 1, 2-퀴논디아지드계 화합물, 및 (C) 에폭시 화합물을 포함하고, 선택적으로, (D) 용매, 및/또는 (E) 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

[0014] 이하, 상기 감광성 수지 조성물에 대해 구성 성분별로 구체적으로 설명한다.

[0015] 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및/또는 "메타크릴"을 의미하고, "(메트)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및/또는 "메타크릴레이트"를 의미한다.

(A) 실록산 폴리머 혼합물

[0017] 상기 실록산 폴리머(폴리실록산) 혼합물은 예비경화 후 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액에 대한 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머들의 혼합물이다. 이러한 실록산 폴리머는 노광에서 현상으로 이어지는 공정에 의한 포지티브형 패턴 형성이 가능하다. 상기 실록산 폴리머의 용해도는 TMAH 수용액에 대

한 용해도를 기준으로 비교될 수 있는데, TMAH에 대한 용해도가 높은 실록산 폴리머는 고감도 실록산 수지의 제조에 있어서 원료로 사용할 수 있다.

[0018] 한편, 실록산 폴리머를 포함하는 감광성 수지 조성물을 230 °C 정도의 조건에서 후경화 후 형성되는 경화막에는 유기막을 형성한 후 사용되는 IZO 등의 식각액이나 후공정 사용액(rework solution)에 대한 내화학성이 요구된다. 내화학성이 확보되지 않은 경우, 경화막에 식각액이나 후공정 사용액의 침투가 일어나 경화막이 부풀어 오르게 되는 팽윤(swelling) 현상이 나타난다. 이후, 추가 후경화를 진행할 경우 그 경화막의 두께가 돌아오지만, 유기막 위에 증착되는 IZO 등의 무기막에 크랙(crack)이 생기는 문제가 발생할 수 있다. 이와 같이, TMAH 수용액에 대한 용해도가 높은 실록산 폴리머로부터 형성된 경화막은 식각액이나 후공정 사용액의 침투 역시 용이하게 일어날 수 있으므로 고감도와 내화학성을 모두 만족하기가 어렵다.

[0019] 본 발명에서는, 2 종 이상의 실록산 폴리머를 사용하되, 1.5 중량% TMAH 수용액에 상대적으로 상당히 빠른 용해 속도를 갖는 실록산 폴리머와, 2.38 중량% TMAH 수용액에 일반적인 용해 속도를 갖는 실록산 폴리머를 각각 1종 이상 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 예를 들어, 상기 실록산 폴리머 혼합물(A)은, (A-1) 예비경화되었을 때 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 400 내지 2,000 Å/초인 제1 실록산 폴리머; 및 (A-2) 예비경화되었을 때 1.5 중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 1,900 내지 8,000 Å/초인 제2 실록산 폴리머를 포함한다.

[0021] 실록산 폴리머 단독 및 이의 혼합물 각각의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도는 다음과 같이 측정한다: 실록산 폴리머 시료를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA, 용매)에 고형분의 농도가 17 중량%가 되도록 첨가하고, 실온에서 교반기로 1 시간 교반시키면서 용해시켜 실록산 폴리머 용액을 제조한다. 이후 온도 23.0±0.5 °C, 습도 50±5.0 % 분위기하의 클린룸 내에서, 상기에서 제조한 실록산 폴리머 용액 3 cc를 6 인치, 두께 525 μm 의 실리콘 웨이퍼의 중앙부 위에 피펫을 사용하여 적하하고, 2±0.1 μm 의 두께가 되도록 스펀 코팅한다. 그 후 105 °C의 핫플레이트 위에서 90 초간 가열함으로써 용매를 제거하고, 분광 에립소미터(Woollam사)로 도포막의 막 두께를 측정한다. 다음으로, 이 경화막을 갖는 실리콘 웨이퍼를 2.38 중량% TMAH 수용액 또는 1.5 중량% TMAH 수용액을 이용해 Thin film analyzer(TFA-11CT, Shinyoung 코퍼레이션사)로 용해 시간 대비 두께를 측정하여 용해 속도를 측정한다.

[0022] 상기 실록산 폴리머(제1 실록산 폴리머, 제2 실록산 폴리머 등)는 실란 화합물 및/또는 이의 가수분해물의 축합물을 포함한다. 이때 상기 실란 화합물 또는 이의 가수분해물은 1 내지 4 관능성의 실란 화합물일 수 있다. 그 결과, 상기 실록산 폴리머는 아래의 Q, T, D 및 M 타입 중에서 선택되는 실록산 구성단위들을 포함할 수 있다:

[0023] - Q 타입의 실록산 구성단위: 실리콘 원자 및 이에 인접하는 4 개의 산소 원자를 포함하는 실록산 구성단위를 의미하며, 예를 들어 4 관능성의 실란 화합물 또는 4 개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물의 가수분해물로부터 유도될 수 있다.

[0024] - T 타입의 실록산 구성단위: 실리콘 원자 및 이에 인접하는 3 개의 산소 원자를 포함하는 실록산 구성단위를 의미하며, 예를 들어 3 관능성의 실란 화합물 또는 3 개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물의 가수분해물로부터 유도될 수 있다.

[0025] - D 타입의 실록산 구성단위: 실리콘 원자 및 이에 인접하는 2 개의 산소 원자를 포함하는 실록산 구성단위(즉, 직쇄상 실록산 구성단위)를 의미하며, 예를 들어 2 관능성의 실란 화합물 또는 2 개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물의 가수분해물로부터 유도될 수 있다.

[0026] - M 타입의 실록산 구성단위: 실리콘 원자 및 이에 인접하는 1 개의 산소 원자를 포함하는 실록산 구성단위를 의미하며, 예를 들어 1 관능성의 실란 화합물 또는 1 개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물의 가수분해물로부터 유도될 수 있다.

[0027] 예를 들어, 상기 실록산 폴리머는 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물로부터 유도되는 구성 단위를 1종 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 실록산 폴리머 및 제2 실록산 폴리머 각각은 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물 및/또는 이의 가수분해물의 축합물일 수 있다.

[0028] [화학식 2]

(R₃)_nSi(OR₄)_{4-n}

- [0030] 상기 화학식 2에서, R_3 는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기 또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기이고, 복수개의 R_3 가 동일한 문자 내에 존재할 경우 각각의 R_3 은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 상기 R_3 가 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기인 경우 수소 원자는 일부 또는 전부가 치환될 수 있으며, R_3 는 헤테로 원자를 갖는 구조 단위를 포함할 수 있고;
- [0031] R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 아실기 또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기이고, 복수개의 R_4 가 동일한 문자 내에 존재할 경우 각각의 R_4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 상기 R_4 가 알킬기, 아실기 또는 아릴기인 경우 수소 원자는 일부 또는 전부가 치환될 수 있으며;
- [0032] n 는 0 내지 3의 정수이다.
- [0033] 상기 R_3 의 헤테로 원자를 갖는 구조 단위의 예로는 에테르, 에스테르 및 살파이드가 포함될 수 있다.
- [0034] $n = 0$ 인 경우에는 4 관능성 실란 화합물, $n = 1$ 인 경우에는 3 관능성 실란 화합물, $n = 2$ 인 경우에는 2 관능성 실란 화합물, $n = 3$ 인 경우에는 1 관능성 실란 화합물일 수 있다.
- [0035] 이러한 실란 화합물의 구체예로는, 예를 들면, 4 관능성 실란 화합물로서, 테트라아세톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라부톡시실란, 테트라페녹시실란, 테트라벤질옥시실란 및 테트라프로폭시실란; 3 관능성 실란 화합물로서, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리부톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 펜타플로오로페닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, d3-메틸트리메톡시실란, 노나플루오로부틸에틸트리메톡시실란, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, p-히드록시페닐트리메톡시실란, 1-(p-히드록시페닐)에틸트리메톡시실란, 2-(p-히드록시페닐)에틸트리메톡시실란, 4-히드록시-5-(p-히드록시페닐카르보닐옥시)펜틸트리메톡시실란, 트리플루오로메틸트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, [(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]프로필트리메톡시실란, [(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 및 3-트리메톡시실릴프로필숙신산; 2 관능성 실란 화합물로서, 디메틸디아세톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디페녹시실란, 디부틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, (3-글리시독시프로필)메틸디메톡시실란, (3-글리시독시프로필)메틸디에톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필디메톡시메틸실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, 3-클로로프로필디메톡시메틸실란, 3-메르캅토프로필디메톡시메틸실란, 시클로헥실디메톡시메틸실란, 디에톡시메틸비닐실란, 디메톡시메틸비닐실란 및 디메톡시디-p-톨릴실란; 1 관능성 실란 화합물로서, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리부틸메톡시실란, (3-글리시독시프로필)디메틸메톡시실란 및 (3-글리시독시프로필)디메틸에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0036] 이들 중에서, 4 관능성 실란 화합물로서 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 및 테트라부톡시실란이 바람직하고; 3 관능성 실란 화합물로서 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리부톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란이 바람직하고; 2 관능성 실란 화합물로서 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디페녹시실란, 디부틸디메톡시실란 및 디메틸디에톡시실란이 바람직하다.
- [0037] 이러한 실란 화합물들은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0038] 상기 화학식 2의 실란 화합물의 가수분해물 또는 이의 축합물을 얻는 조건은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면 화학식 2의 실란 화합물을 필요에 따라서 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 초산부틸 등의 용매에 희석하고, 반응에 필요한 물과 축매로서의 산(염산, 초산, 질산, 옥살산 등) 또는 염기(암모니아, 트리에틸아민, 시클로헥실아민, 수산화테트라메틸암모늄 등)를 가한 후 교반하여 가수분해 중합반응을 완결함으

로써 목적하는 가수분해물 또는 이의 축합물을 얻을 수 있다.

[0039] 상기 화학식 2의 실란 화합물의 가수분해 종합에 의해 수득되는 축합물(실록산 폴리머)의 중량평균분자량은 500 내지 50,000인 것이 바람직하며, 상기 범위 내일 때 막 형성 특성, 용해성 및 현상액에 대한 용해 속도 등에서 보다 유리할 수 있다.

[0040] 상기 가수분해물 또는 이의 축합물의 제조에 사용되는 용매, 산 또는 염기 축매의 종류나 양은 제한 없이 임의로 선택하여도 무방하다. 가수분해 종합반응은 20 °C 이하의 저온에서도 진행하지만, 가열이나 환류 조작에 의해 반응을 촉진할 수도 있으며, 필요한 반응 시간은 실란 단량체의 종류나 농도, 반응 온도 등에 따라서 다양하나, 얻어지는 축합물의 분자량이 대략 500 내지 50,000가 될 때까지 반응을 진행하기 위해서는 통상 15 분 내지 30 일의 시간을 요한다. 그러나, 반응시간이 이러한 범위로 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 실록산 폴리머는 직쇄상 실록산 구성단위(즉 D 타입의 실록산 구성단위)를 포함할 수 있다. 상기 직쇄상 실록산 구성단위는 2 관능성 실란 화합물로부터 유도될 수 있으며, 예를 들어 상기 화학식 2에서 $n = 2$ 인 실란 화합물로부터 유도될 수 있다. 구체적으로, 상기 실록산 폴리머는 상기 화학식 2에서 $n = 2$ 인 실란 화합물로부터 유도된 구성단위를, Si 원자 몰수 기준으로, 0.5 내지 50 몰%, 바람직하게는 1 내지 30 몰%로 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내일 때, 경화막이 일정한 경도를 유지하면서도 유연한 특성을 발휘하여 외부 자극(stress)에 대한 내크랙성이 보다 향상될 수 있다.

[0042] 상기 실록산 폴리머는 상기 화학식 2에서 $n = 1$ 인 실란 화합물로부터 유도된 구성단위(즉 T 타입의 단위)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 실록산 폴리머는 상기 화학식 2에서 $n = 1$ 인 실란 화합물로부터 유도된 구성단위를, Si 원자 몰수 기준으로, 40 내지 85 몰%, 바람직하게는 50 내지 80 몰%로 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내일 때, 정확한 패턴 형성이 보다 유리할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 실록산 폴리머는 아릴기를 갖는 실란 화합물로부터 유도되는 구성 단위를 포함하는 것이, 경화막의 경도, 감도 및 잔막률의 관점에서 바람직하다. 예를 들어, 상기 실록산 폴리머는 아릴기를 갖는 실란 화합물로부터 유도되는 구성단위를, Si 원자 몰수 기준으로, 30 내지 70 몰%, 바람직하게는 35 내지 50 몰% 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내일 때, 실록산 폴리머와 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B)과의 상용성이 우수하여 경화막의 투명성 면에서 보다 유리하고, 감도가 너무 느려지는 것도 방지할 수 있다. 상기 아릴기를 갖는 실란 화합물로부터 유도되는 구성 단위는, 예를 들어 상기 화학식 2에서 R_3 이 아릴기인 실란 화합물, 바람직하게는 상기 화학식 2에서 $n = 1$ 이고 R_3 이 아릴기인 실란 화합물, 특히 상기 화학식 2에서 $n = 1$ 이고 R_3 이 페닐기인 실란 화합물로부터 유도되는 구성단위(즉 T-페닐 타입의 단위)일 수 있다.

[0044] 상기 실록산 폴리머는 상기 화학식 2에서 $n = 0$ 인 실란 화합물로부터 유도된 구성단위(즉 Q 타입의 단위)를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 실록산 폴리머는 상기 화학식 2에서 $n = 0$ 인 실란 화합물로부터 유도된 구성 단위를, Si 원자 몰수 기준으로, 10 내지 40 몰%, 바람직하게는 15 내지 35 몰%로 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내일 때, 감광성 수지 조성물의 패턴 형성 시 알칼리 수용액에 대한 용해성이 적정 수준을 유지하여 용해성 저하로 인한 불량 발생 또는 용해성의 지나친 상승을 방지할 수 있다.

[0045] 여기서 "Si 원자 몰수 기준의 몰%"라 함은, 실록산 폴리머를 이루는 전체 구성단위에 포함된 Si 원자의 총 몰수에 대한, 특정 구성단위에 포함된 Si 원자의 몰수의 백분율을 의미한다.

[0046] 상기 실록산 폴리머 내의 실록산 단위의 몰 함량은, Si-NMR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, TOF-MS, 원소분석법, 회분 측정 등을 조합하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 페닐기를 갖는 실록산 단위의 몰 함량을 측정하고자 할 경우, 전체 실록산 폴리머에 대해 Si-NMR 분석을 실시한 뒤, 페닐기가 결합한 Si의 피크 면적과 페닐기가 결합하지 않은 Si의 피크 면적을 분석한 뒤 이들간의 비율로부터 산출할 수 있다.

[0047] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 이의 용매를 제외한 고형분 총 중량에 대하여, 상기 실록산 폴리머를 50 내지 95 중량%로 포함할 수 있고, 바람직하게는 65 내지 90 중량%로 포함할 수 있다. 상기 함량 범위 내에서, 현상성이 적절히 조절되어 잔막 형성과 패턴의 해상도가 우수한 장점이 있다.

[0048] 상기 실록산 폴리머 혼합물은 실록산 폴리머 혼합물 총 중량에 대하여 상기 제2 실록산 폴리머(A-2)를 1 내지 40 중량%의 양으로 포함할 수 있고, 바람직하게는, 1 내지 20 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서, 현상성이 적절히 조절되어 잔막 형성과 패턴의 해상도가 우수한 장점이 있다.

[0049] 상기 실록산 폴리머 혼합물은 실록산 폴리머 혼합물 총 중량에 대하여 상기 제1 실록산 폴리머(A-1)를 60 내지

99 중량%의 양으로 포함할 수 있고, 바람직하게는, 80 내지 99 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서, 현상성이 적절히 조절되어 잔막 형성이 유지되며 패턴의 해상도가 우수한 장점이 있다.

(B) 1, 2-퀴논디아지드계 화합물

본 발명에 따른 상기 감광성 수지 조성물은 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B)을 포함한다.

상기 1,2-퀴논디아지드계 화합물로는 포토레지스트 분야에서 감광제로서 사용되는 화합물을 이용할 수 있다.

상기 1,2-퀴논디아지드계 화합물의 예로는 폐놀 화합물과 1,2-벤조퀴논디아지드-4-설폰산 또는 1,2-벤조퀴논디아지드-5-설폰산의 에스테르; 폐놀 화합물과 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰산 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰산의 에스테르; 폐놀 화합물의 수산기를 아미노기로 치환한 화합물과 1,2-벤조퀴논디아지드-4-설폰산 또는 1,2-벤조퀴논디아지드-5-설폰산과의 설폰아미드; 폐놀 화합물의 수산기를 아미노기로 치환한 화합물과 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰산 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰산의 설폰아미드; 2-디아조-1-나프톤-5-술포닐 클로라이드의 에스테르 등을 들 수 있다. 상기의 물질들은 단독으로 사용되거나 둘 이상을 혼합하여 사용될 수도 있다.

상기 폐놀 화합물의 예로는 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,4,6-트리히드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,3',4-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 트리(p-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리(p-히드록시페닐)에탄, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판, 4,4'-[1-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-히드록시페닐메탄, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스페로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥사놀, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시플라반 등을 들 수 있다.

상기 1,2-퀴논디아지드계 화합물의 보다 구체적인 예로는 2,3,4-트리히드록시벤조페논과 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰산의 에스테르, 2,3,4-트리히드록시벤조페논과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰산의 에스테르, 4,4'-[1-[4-1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀과 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰산의 에스테르, 4,4'-[1-[4-1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰산과의 에스테르, 2-디아조-1-나프톤-5-술포닐 클로라이드와 4,4'-[1-[4-1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스[페놀]의 에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 1,2-퀴논디아지드계 화합물로 이들 바람직한 화합물을 사용할 경우, 감광성 수지 조성물의 투명성이 향상될 수 있다.

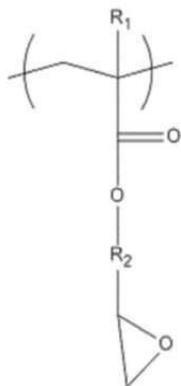
상기 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B)은 상기 실록산 폴리머 혼합물(A) 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부로 감광성 수지 조성물 내에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내에서, 패턴 형성이 보다 용이할 수 있고, 도막 형성 후 도막 표면이 거칠어지거나 현상시 하단부에 스cum (scum) 등의 패턴 형상이 발생하는 문제를 억제할 수 있다.

(C) 에폭시 화합물

본 발명의 감광성 수지 조성물은 실록산 폴리머와 함께 에폭시 화합물을 사용함으로써, 실록산 바인더의 내부 밀도를 증대시켜 이로부터 형성된 경화막의 내화학성을 향상시킬 수 있다.

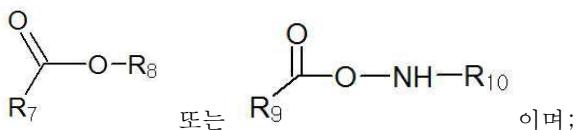
상기 에폭시 화합물(C)은 하기 화학식 1의 반복단위를 포함할 수 있다:

화학식 1



[0060]

상기 화학식 1에서,

R₁은 수소 또는 C₁₋₄ 알킬기이고;R₂는 C₁₋₁₀ 알킬렌, C₆₋₁₀ 아릴렌, C₃₋₁₀ 시클로알킬렌, C₃₋₁₀ 헤테로시클로알킬렌, C₂₋₁₀ 헤테로알킬렌, R₅-O-R₆,R₅ 내지 R₁₀는 각각 독립적으로 C₁₋₁₀ 알킬렌이다.상기 화학식 1에서 R₁의 구체적인 예로는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 수소 또는 메틸일 수 있다.상기 R₂의 구체적인 예로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 웬틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 테실렌, 페닐렌, -C₂H₄-O-C₂H₄- , -C₄H₈-O-C₄H₈- , -C₄H₈-O-CH₂- , -C₄H₈-O-C₂H₄- , -C₂H₄-O-CH₂- , -C₂H₄-COO-C₂H₄- , -C₄H₈-COO-C₄H₈- , -C₄H₈-COO-CH₂- , -C₄H₈-COO-C₂H₄- , -C₂H₄-COO-CH₂- , -C₂H₄-COONH-C₂H₄- , 및 -C₂H₄-CH(OH)-C₂H₄- 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 메틸렌 또는 -C₄H₈-O-CH₂-일 수 있다.

본 발명에 사용되는 "호모 올리고머"라는 용어는 다른 언급이 없으면 중합의 반복단위가 동일한 올리고머를 의미하고, 2 종 이상의 화학식 1의 반복 단위를 포함하고 있는 경우를 포함하며, 또한 화학식 1의 반복단위를 90 중량% 이상 함유하는 경우도 포함한다. 본 발명의 예폭시 화합물(C)은 화학식 1의 반복단위를 형성하는 단량체들간의 호모 올리고머일 수 있다.

본 발명에 사용되는 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 화합물은 이미 알려져 있는 방법으로 합성될 수 있다.

상기 예폭시 화합물은 상기 화학식 1의 구성단위(반복단위) 이외의 단량체로부터 유도되는 구성단위를 추가로 포함할 수 있다.

이와 같은 화학식 1의 구성단위 이외의 단량체로부터 유도되는 구성단위의 구체적인 예로는, 스티렌; 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 디에틸스티렌, 트리에틸스티렌, 프로필스티렌, 부틸스티렌, 헥실스티렌, 헵틸스티렌, 옥틸스티렌 등의 알킬 치환기를 갖는 스티렌; 플루오로스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 요오도스티렌 등의 할로겐을 갖는 스티렌; 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 프로폭시스티렌 등의 알콕시 치환기를 갖는 스티렌; p-히드록시-a-메틸 스티렌, 아세틸스티렌; 디비닐벤젠, 비닐페놀, o-비닐벤질메틸에테르, m-비닐벤질메틸에테르, p-비닐벤질메틸에테르 등의 방향족환 함유 에틸렌성 불포화 화합물; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 에틸헥실(메트)아크릴레이트, 테트라히드로페프릴(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트,

2-히드록시-3-클로로프로필(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 메틸 a-히드록시메틸아크릴레이트, 에틸 a-히드록시메틸아크릴레이트, 프로필 a-히드록시메틸아크릴레이트, 부틸 a-히드록시메틸아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜)메틸에테르(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, p-노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, p-노닐페녹시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 1,1,1,3,3,3-헥소플루오로이소프로필(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실(메트)아크릴레이트, 트리브로모페닐(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테타닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메트)아크릴레이트 등의 불포화 카복실산 에스테르류; N-비닐피롤리돈, N-비닐카바졸, N-비닐모폴린 등의 N-비닐을 갖는 삼차 아민류; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르 등의 불포화 에테르류; 알릴글리시딜에테르, 2-메틸알릴글리시딜에테르 등의 불포화 에테르류; N-페닐말레이미드, N-(4-클로로페닐)말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 불포화 이미드류 등으로부터 유도되는 구성단위를 들 수 있다. 상기 예시된 화합물로부터 유도되는 구성단위는 단독으로 또는 2종 이상 조합되어 에폭시 화합물에 포함될 수 있다. 바람직하게는 이를 중 스티렌계 화합물인 것이 중합성 측면에서 보다 유리하다. 특히, 이를 중 카르복실기를 갖는 단량체로부터 유도되는 구성단위를 사용하지 않음으로써, 상기 에폭시 화합물이 카르복실기를 포함하지 않는 것이 내화학성 측면에서 보다 바람직하다.

[0071] 상기 화학식 1의 구성단위 이외의 단량체로부터 유도되는 구성단위는, 상기 에폭시 화합물을 구성하는 전체 구성단위에 대해서 1 내지 70 몰%의 함량으로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 10 내지 60 몰%로 포함될 수 있다. 상기 바람직한 함량 범위 내일 때 막강도 측면에서 보다 유리할 수 있다.

[0072] 상기 에폭시 화합물은, 중량평균분자량이 100 내지 30,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 중량평균분자량이 1,000 내지 15,000일 수 있다. 상기 에폭시 화합물의 중량평균분자량이 100 이상일 때 박막의 경도가 보다 우수해질 수 있으며, 30,000 이하일 때 박막의 두께가 균일해져서 단차의 평탄화에 적합할 수 있다. 상기 중량평균분자량은 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography; GPC, 테트라히드록ью란을 용출용매로 함)로 측정한 폴리스티렌 환산의 중량평균분자량을 말한다.

[0073] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 에폭시 화합물(C)은 상기 실록산 폴리머 혼합물(A) 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부로 감광성 수지 조성물 내에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 27 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내에서, 감광성 수지 조성물의 감도 및 내화학성이 보다 우수해질 수 있다.

(D) 용매

[0075] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상기 성분들을 용매와 혼합한 액상 조성물로 제조될 수 있다. 상기 용매는 예를 들어 유기 용매일 수 있다.

[0076] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물 내의 용매의 함량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 감광성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 60 중량%가 되도록 용매를 포함할 수 있다.

[0077] 상기 고형분은 본 발명의 수지 조성물 중에서 용매를 제외한 조성 성분을 의미한다. 용매의 함량이 상기 함량 범위 내일 때 코팅이 용이하면서도 적정 수준의 흐름성을 유지할 수 있다.

[0078] 본 발명의 용매는 각 성분을 용해시킬 수 있고 화학적으로 안정한 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 알코올, 에테르, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜알킬에테르프로피오네이트, 방향족 탄화수소, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.

[0079] 구체적인 용매의 예로서, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 에틸아세토아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에

틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-헵타논, γ-부티로락톤, 2-히드록시프로파온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로파온산에틸, 에톡시초산에틸, 히드록시초산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 2-메톡시프로파온산메틸, 3-메톡시프로파온산메틸, 3-메톡시프로파온산에틸, 3-에톡시프로파온산에틸, 3-에톡시프로파온산메틸, 피루빈산메틸, 피루빈산에틸, 초산에틸, 초산부틸, 젖산에틸, 젖산부틸, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸파롤리돈 등을 들 수 있다.

[0080] 이들 중에서, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 디에틸렌글리콜류, 프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 케톤류 등이 바람직하고, 특히, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 2-메톡시프로파온산메틸, γ-부티로락톤, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등이 바람직하다.

[0081] 상기 예시한 용매들은 단독으로 또는 2 종 이상 배합하여 사용될 수 있다.

(E) 계면활성제

[0083] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 필요에 따라, 조성물의 도포 성능을 향상시키기 위해 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

[0084] 이러한 계면활성제의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 비이온계 계면활성제 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 계면활성제의 구체적인 예로는, 다우 코닝 도레이사의 FZ-2122, BM CHEMIE사의 BM-1000 및 BM-1100, 다이닛쁜잉크 가가꾸고교 가부시키가이사의 메가팩 F-142 D, F-172, F-173 및 F-183, 스미또모 쓰리엠 리미티드의 플로라드 FC-135, FC-170 C, FC-430 및 FC-431, 아사히 가라스 가부시키가이사의 서프론 S-112, S-113, S-131, S-141, S-145, S-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105 및 SC-106, 신아끼따 가세이 가부시키가이사의 에프톱 EF301, EF303 및 EF352, 도레이 실리콘 가부시키가이사의 SH-28 PA, SH-190, SH-193, SZ-6032, SF-8428, DC-57 및 DC-190 등의 불소계 및 실리콘계 계면활성제; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르 및 폴리옥시에틸렌올레일에테르와 같은 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 및 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르와 같은 폴리옥시에틸렌아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌디라우레이트 및 폴리옥시에틸렌디스테아레이트와 같은 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류 등의 비이온계 계면활성제; 유기실록산 폴리미 KP341(신에쓰 가가꾸고교 가부시키가이사 제조), (메트)아크릴산계 공중합체 폴리플로우 No. 57 및 95(교에이샤 유지 가가꾸고교 가부시키가이사 제조) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0086] 상기 계면활성제(E)는 상기 실록산 폴리머 혼합물(A) 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부의 양으로 감광성 수지 조성물 내에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.05 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내에서 조성물의 코팅 및 레밸링 특성이 원활해진다.

[0087] 이 외에도, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 물성을 해하지 않는 범위 내에서 기타 첨가제 성분을 추가로 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 포지티브형 감광성 수지 조성물로서 사용될 수 있다.

[0089] 특히, 본 발명은 TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머들을 혼합 사용함으로써, 동일 수준의 용해 속도를 지닌 단일 실록산 폴리머 사용시와 비교하여 감도면에서는 기준 특성을 유지하면서, 우수한 내화학성도 만족시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 용해 속도가 서로 상이한 2 종 이상의 실록산 폴리머의 사용에 기인하여 우수한 잔막률 및 고해상성을 유도할 수 있어, 내화학성(chemical resistance) 및 고감도를 갖는 경화막을 형성할 수 있다.

[0090] 본 발명은 또한 상기 감광성 수지 조성물로부터 제조된 경화막을 제공한다.

[0091] 상기 경화막은 당 기술분야에 알려져 있는 방법, 예컨대 기재 위에 상기 감광성 수지 조성물을 도포한 후 경화하는 과정을 거쳐 제조할 수 있다.

[0092] 이때 상기 도포는 스판 코팅법, 슬릿 코팅법, 롤 코팅법, 스크린 인쇄법, 어플리케이터법 등의 방법을 사용하여

원하는 두께, 예를 들어 2 내지 25 μm 의 두께로 수행할 수 있다.

[0093] 구체적으로, 상기 경화는 기재 위에 도포된 감광성 수지 조성물을 예컨대 60 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 예비경화(pre-bake)하여 용매를 제거한 후, 원하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 노광하고 현상액(예: 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 용액)으로 현상함으로써 코팅층에 패턴을 형성할 수 있다. 이때 상기 노광은 200 내지 500 nm의 광장대에서 365 nm 기준으로 10 내지 200 mJ/cm²의 노광량으로 수행할 수 있다. 또한, 노광(조사)에 사용되는 광원으로는 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 금속 할로겐화물 램프, 아르곤 가스 레이저 등을 사용할 수 있으며, 경우에 따라 X선, 전자선 등도 이용할 수 있다.

[0094] 이후, 패턴화된 코팅층을 필요에 따라 예컨대 10 분 내지 5 시간 동안 150 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 후 경화(post-bake)하여 목적하는 경화막을 제조할 수 있다.

[0095] 이렇게 제조된 경화막은 내화학성, 밀착성, 내열성, 투명성, 유전율, 내용제성, 내산성 및 내알칼리성 측면에서 우수한 물성을 갖는다.

[0096] 따라서, 상기 경화막은 용매, 산, 알칼리 용액 등을 이용한 침지, 접촉 또는 열처리 등에 의해서도 표면이 거칠어지지 않고 광 투과율이 높아 액정표시장치나 유기EL표시장치 등의 박막 트랜지스터(TFT) 기판용 평탄화막, 유기EL표시장치의 격벽, 반도체 소자의 층간 절연막, 및 광도파로의 코어나 클래딩재로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0097] 나아가, 본 발명은 상기 경화막을 보호막으로서 포함하는 전자부품을 제공한다.

[실시예]

[0099] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 좀 더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0100] 하기 합성예에 기재된 중량평균분자량은 젤 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 폴리스티렌 환산값이다.

합성예 1: 제1 실록산 폴리머(A-1-1)의 합성

[0102] 환류 냉각장치가 갖추어진 반응기에 페닐트리메톡시실란 20 중량%, 메틸트리메톡시실란 30 중량%, 테트라에톡시실란 20 중량%, 순수 15 중량%를 넣고 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 15 중량%를 투입한 후 0.1 중량%의 옥살산 촉매 하에서 8 시간 동안 환류 교반한 뒤 냉각하였다. 이후 고형분 함량이 30 중량%가 되도록 PGMEA로 희석하고 GPC로 분석하였다. 그 결과, 합성된 제1 실록산 폴리머(A-1-1)의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 9,000 내지 13,000 Da로 나타났다.

[0103] 합성된 실록산 폴리머의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 앞서 명세서 중에 언급한 방법으로 측정한 결과, 예비 경화되었을 때, 2.38 중량% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 1,959.5 \AA/sec 로 나타났다.

합성예 2: 제1 실록산 폴리머(A-1-2)의 합성

[0105] 환류 냉각장치가 갖추어진 반응기에 페닐트리메톡시실란 40 중량%, 메틸트리메톡시실란 15 중량%, 테트라에톡시실란 20 중량%, 순수 20 중량%를 넣고 PGMEA 5 중량%를 투입한 후 0.1 중량%의 옥살산 촉매 하에서 8 시간 동안 격렬히 환류 교반한 뒤 냉각하였다. 이후 고형분 함량이 40 중량%가 되도록 PGMEA로 희석하고 GPC로 분석하였다. 그 결과, 합성된 제1 실록산 폴리머(A-1-2)의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 5,000 내지 10,000 Da로 나타났다.

[0106] 합성된 실록산 폴리머의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 앞서 명세서 중에 언급한 방법으로 측정한 결과, 예비 경화되었을 때, 2.38 중량% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 1,483.8 \AA/sec 로 나타났다.

합성예 3: 제2 실록산 폴리머(A-2-1)의 합성

[0108] 환류 냉각장치가 갖추어진 반응기에 페닐트리메톡시실란 20 중량%, 메틸트리메톡시실란 30 중량%, 테트라에톡시실란 20 중량%, 순수 15 중량%를 넣고 PGMEA 15 중량%를 투입한 다음 0.1 중량%의 옥살산 촉매 하에서 7 시간 동안 격렬히 환류 교반한 후 냉각하였다. 그 다음 고형분 함량이 30 중량%가 되도록 PGMEA로 희석하고 GPC로 분석하였다. 그 결과, 합성된 제2 실록산 폴리머(A-2-1)의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 8,000 내지 14,000 Da으로 나타났다.

[0109] 합성된 실록산 폴리머의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 앞서 명세서 중에 언급한 방법으로 측정한 결과, 예비

경화되었을 때, 1.5 중량% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 1,921.7 Å/sec로 나타났다.

[0110] 합성 예 4: 제2 실록산 폴리머(A-2-2)의 합성

환류 냉각장치가 갖추어진 반응기에 페닐트리메톡시실란 20 중량%, 메틸트리메톡시실란 30 중량%, 테트라에톡시실란 20 중량%, 순수 15 중량%를 넣고 PGMEA 15 중량%를 투입한 다음 0.1 중량%의 옥살산 촉매 하에서 9 시간 동안 격렬히 환류 교반한 후 냉각하였다. 이후 고형분 함량이 30 중량%가 되도록 PGMEA로 희석하고 GPC로 분석하였다. 그 결과, 합성된 제2 실록산 폴리머(A-2-2)의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량이 13,000 내지 19,000 Da으로 나타났다.

[0112] 합성된 실록산 폴리머의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 앞서 명세서 중에 언급한 방법으로 측정한 결과, 예비 경화되었을 때, 1.5 중량% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 7,648.3 Å/sec로 나타났다.

[0113] 합성 예 5: 제1 실록산 폴리머(A-1-3)의 합성

환류 냉각장치가 갖추어진 반응기에 페닐트리메톡시실란 40 중량%, 메틸트리메톡시실란 15 중량%, 테트라에톡시실란 20 중량%, 순수 20 중량%를 넣고 PGMEA 5 중량%를 투입한 다음 0.1 중량%의 옥살산 촉매 하에서 6 시간 동안 격렬히 환류 교반한 후 냉각하였다. 이후 고형분 함량이 40 중량%가 되도록 PGMEA로 희석하고 GPC로 분석하였다. 그 결과, 합성된 제1 실록산 폴리머(A-1-3)의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 5,500 내지 10,000 Da으로 나타났다.

[0115] 합성된 실록산 폴리머의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 앞서 명세서 중에 언급한 방법으로 측정한 결과, 예비 경화되었을 때, 2.38 중량% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 480 Å/sec로 나타났다.

[0116] 합성 예 6: 실록산 폴리머의 합성

환류 냉각장치가 갖추어진 반응기에 페닐트리메톡시실란 40 중량%, 메틸트리메톡시실란 15 중량%, 테트라에톡시실란 20 중량%, 순수 20 중량%를 넣고 PGMEA 5 중량%를 투입한 다음 0.1 중량%의 옥살산 촉매 하에서 5 시간 동안 격렬히 환류 교반한 후 냉각하였다. 이후 고형분 함량이 40 중량%가 되도록 PGMEA로 희석하고 GPC로 분석하였다. 그 결과, 합성된 실록산 폴리머의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 5,000 내지 10,000 Da으로 나타났다.

[0118] 합성된 실록산 폴리머의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 앞서 명세서 중에 언급한 방법으로 측정한 결과, 예비 경화되었을 때, 2.38 중량% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 100 Å/sec이하로 나타났다.

[0119] 합성 예 7: 제2 실록산 폴리머(A-2-3)의 합성

환류 냉각장치가 갖추어진 반응기에 페닐트리메톡시실란 20 중량%, 메틸트리메톡시실란 30 중량%, 테트라에톡시실란 20 중량%, 순수 15 중량%를 넣고 PGMEA 15 중량%를 투입한 다음 0.1 중량%의 옥살산 촉매 하에서 7 시간 동안 격렬히 환류 교반한 후 냉각하였다. 이후 고형분 함량이 30 중량%가 되도록 PGMEA로 희석하고 GPC로 분석하였다. 그 결과, 합성된 제2 실록산 폴리머(A-2-3)의 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량은 10,000 내지 15,000 Da으로 나타났다.

[0121] 합성된 실록산 폴리머의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 앞서 명세서 중에 언급한 방법으로 측정한 결과, 예비 경화되었을 때, 1.5 중량% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 4,358.4 Å/sec로 나타났다.

[0122] 합성 예 8: 에폭시 화합물(C)의 합성

삼구 플라스크에 냉각관을 설치하고, 온도 자동조절기가 달린 교반기 상에 배치한 뒤, 여기에 글리시딜메타크릴레이트 100 몰%로 이루어진 단량체 100 중량부, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로나이트릴) 10 중량부, 및 프로필렌 글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 100 중량부를 넣고, 질소를 투입하였다. 이후 서서히 교반하면서 용액의 온도를 80 °C로 상승시키고 이 온도를 5 시간 유지하여, 중량평균분자량 약 6,000 내지 10,000Da인 에폭시화합물을 합성한 뒤, 고형분 농도가 20 중량%가 되도록 PGMEA를 가하였다.

[0124] 실시예 및 비교예: 감광성 수지 조성물의 제조

[0125] 상기 합성예에서 제조된 화합물들을 이용하여 하기 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[0126] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 그 외 성분으로는 하기 화합물을 사용하였다:

- 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B): TPA-517(2-디아조-1-나프تون-5-솔포닐 클로라이드의 에스테르 화합물), 미원

상사 주식회사

[0128] - 용매(D-1): 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 캠트로닉스사

[0129] - 용매(D-2): 감마-부티로락톤(GBL), 바스프사

[0130] - 계면활성제(E): 실리콘계 레벨링 계면활성제, FZ-2122, 다우코닝도레이사

실시예 1

[0132] 합성예 1의 제1 실록산 폴리머(A-1-1) 95 중량% 및 합성예 3의 제2 실록산 폴리머(A-2-1) 5 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 20.8 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.8 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고, 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

실시예 2

[0134] 합성예 2의 제1 실록산 폴리머(A-1-2) 90 중량% 및 합성예 3의 제2 실록산 폴리머(A-2-1) 10 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 26.5 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 6.1 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

실시예 3

[0136] 합성예 1의 제1 실록산 폴리머(A-1-1) 97 중량% 및 합성예 4의 제2 실록산 폴리머(A-2-2) 3 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 20.8 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.7 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

실시예 4

[0138] 합성예 2의 제1 실록산 폴리머(A-1-2) 92 중량% 및 합성예 4의 제2 실록산 폴리머(A-2-2) 8 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 26.5 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 6.1 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

실시예 5

[0140] 합성예 5의 제1 실록산 폴리머(A-1-3) 82 중량% 및 합성예 4의 제2 실록산 폴리머(A-2-2) 18 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 26.1 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 6.0 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

실시예 6

[0142] 합성예 1의 제1 실록산 폴리머(A-1-1) 94 중량% 및 합성예 7의 제2 실록산 폴리머(A-2-3) 6 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 20.8 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.7 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

비교예 1

[0144] 합성예 1의 제1 실록산 폴리머(A-1-1) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 20.7 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.7 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

브레인 필터로 여과하여 고형분 함량 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0145] 비교예 2

합성예 1의 제1 실록산 폴리머(A-1-1) 100 중량부 기준, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.1 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA:(D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0147] 비교예 3

합성예 6의 실록산 폴리머 79 중량% 및 합성예 4의 제2 실록산 폴리머(A-2-2) 21 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 합성예 8의 에폭시 화합물(C) 20.9 중량부, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.8 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0149] 비교예 4

합성예 6의 실록산 폴리머 79 중량% 및 합성예 4의 제2 실록산 폴리머(A-2-2) 21 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.2 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0151] 비교예 5

합성예 1의 제1 실록산 폴리머(A-1-1) 95 중량% 및 합성예 3의 제2 실록산 폴리머(A-2-1) 5 중량%의 혼합물(바인더) 100 중량부 기준, 1,2-퀴논디아지드계 화합물(B) 4.2 중량부, 계면활성제(E) 0.1 중량부를 균일하게 혼합하고 고형분 함량이 17 중량%가 되도록 용매((D-1)PGMEA : (D-2)GBL = 93:7 중량비)로 용해시켰다. 이를 1 내지 2 시간 교반 후 공경 0.2 μm 의 맴브레인 필터로 여과하여 고형분 함량이 17 중량%인 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0153] 시험예 1: 감도 평가

상기 실시예 및 비교예에서 얻은 각각의 조성물을, 유리 기판에 스판 코팅한 후에 110 °C로 유지되는 고온 플레이트 위에서 90 초간 예비경화하여 용매를 제거하여 건조막을 형성하였다. 이 건조막에 2 μm 에서 25 μm 까지의 정사각형 홀 패턴을 갖는 마스크를 적용한 후, 200 nm에서 450 nm의 과장을 내는 어라이너(aligner, 모델명 MA6)를 이용하여, 365 nm 기준으로 200 mJ/cm²이 되도록 일정시간 노광하고, 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드 수용성 현상액으로 23 °C에서 퍼들 노즐을 통해 현상하였다. 얻은 노광막을 컨백션 오븐에서 230 °C에서 30 분 동안 가열하여 3.0 μm 두께의 경화막을 얻었다.

상기 과정에 의해 노광 에너지 40 mJ로 마스크 크기 10 μm 에 대해서 패터닝된 홀 패턴(hole pattern)의 CD(critical dimension, 선폭, μm)가 구현하는 홀의 크기를 측정하여 10 μm 에 가깝거나 10 μm 보다 크면 감도가 좋고, 10 μm 보다 작으면 감도가 좋지 않은 것으로 평가하였다.

[0156] 시험예 2: 내화학성 평가(팽윤 두께)

상기 실시예 및 비교예에서 얻은 각각의 조성물을 유리 기판 상에 스판 코팅한 후에, 110 °C로 유지되는 고온 플레이트 위에서 90 초간 예비경화하여 두께 3.1 μm 의 건조막을 형성하고, 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드 수용성 현상액으로 23 °C에서 퍼들 노즐을 통해 60 초 동안 현상하였다. 이후, 상기 현상막에 패턴 마스크를 적용하지 않고 200 nm에서 450 nm의 과장을 내는 어라이너(aligner, 모델명 MA6)를 이용하여, 365 nm 기준으로 200 mJ/cm²이 되도록 일정시간 노광한 뒤(bleaching 공정), 컨백션 오븐에서 230 °C에서 30 분간 가열하여 경화막을 얻었다. 이 경화막을 비접촉식 막두께 측정기(SNU Precision)를 이용하여 두께(T1)를 측정하였다. 이후 항온조에 후공정 화합물(rework chemical, 제품명: LT-360)을 담아 50 °C로 유지하면서 여기에 상기 경화막을 2 분간 담근 후 D.I water로 세정하고, 공기로 후공정 화합물을 제거한 후 막두께(T2)를 측정하였다.

이들 측정값으로부터 하기 수학식 1을 통해 내화학성을 계산하였다(내화학성 평가실험 후 팽윤 두께 계산):

[수학식 1]

[0160] 팽윤 두께(Å) = 후공정 화합물 침지 후 막 두께 (T2) - 후공정 화합물 침지 전 막두께(T1)

[0161] 상기 팽윤 두께 값이 1000 Å보다 작으면 내화학성이 우수하다고 할 수 있다.

시험예 3: 밀착성 평가

[0163] 실시예 또는 비교예에서 제조된 감광성 수지 조성물을 유리 기판에 스판 코팅한 후에 110 °C로 유지되는 고온플레이트 위에서 90 초간 예비경화하여 용매를 건조시킴으로써 건조막을 형성하였다. 이 막에 1 μm에서 25 μm까지의 막대형 홀 패턴을 갖는 마스크를 적용한 후, 200 nm에서 450 nm의 파장을 내는 어라이너(aligner, 모델명 MA6)를 이용하여, 365 nm 기준으로 하여 200 mJ/cm²이 되도록 일정시간 노광하고, 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드로옥사이드 수용성 현상액으로 23 °C에서 퍼들 노즐을 통해 현상하였다. 얻어진 노광막을 컨백션 오븐에서 230 °C에서 30 분 동안 가열하여 두께 3.0 μm의 경화막을 얻었다.

[0164] 제조된 경화막 패턴에 대한 밀착성 측정을 위해서 마이크로 광학 현미경(STM6-LM, 제조사 OLYMPUS)을 이용하여 패턴과 여백의 간격 비율이 1:1인 가로폭 1 내지 10 μm 막대 패턴의 모양을 관찰하여 밀착성을 측정하였다. 즉, 패터닝된 막대패턴의 패턴 간의 간격이 깔끔하고 일정하게 유지되는 경우 밀착성이 확보된 패턴이라 할 수 있다. 관찰된 패턴의 사이즈가 작을수록 밀착성이 높다.

[0165] 참고로, 밀착성이 확보된 가장 작은 패턴의 사이즈가 4 μm 이하 일 때 ○, 6 μm 이하는 △, 8 μm 이하는 밀착성이 X이다.

표 1

[0166]	(A) 실록산 폴리머(중량%)							TMAH에 대한 용해 속도 (Å/sec)	(C) 에폭시 화합물(중량부)	(B) 1,2-퀴논디아지드계 화합물(중량부)	(D) 용매 (중량비)		밀착성(μm)	감도(μm)	내화학성(팽윤두께)(Å)
	합성예 1	합성예 2	합성예 3	합성예 4	합성예 5	합성예 6	합성예 7				D-1	D-2			
실시예 1	95	0	5	0	0	0	0	2211.5	20.8	4.8	93	7	4	10.26	350.3
실시예 2	0	90	10	0	0	0	0	2035.4	26.5	6.1	93	7	3	10.06	450.3
실시예 3	97	0	0	3	0	0	0	2200.7	20.8	4.7	93	7	4	10.32	675.7
실시예 4	0	92	0	8	0	0	0	2165.1	26.5	6.1	93	7	3	10.24	840.0
실시예 5	0	0	0	18	82	0	0	2193.6	26.1	6.0	93	7	4	9.92	575.3
실시예 6	94	0	0	0	0	0	6	2261.9	20.8	4.7	93	7	4	10.04	464.7
비교예 1	100	0	0	0	0	0	0	1959.5	20.7	4.7	93	7	4	6.62	1929.7
비교예 2	100	0	0	0	0	0	0	1959.5	0	4.1	93	7	8	11.90	2666.3
비교예 3	0	0	0	21	0	79	0	2179	20.9	4.8	93	7	6	10.94	1339.3
비교예 4	0	0	0	21	0	79	0	2179	0	4.2	93	7	패턴 없음	패턴 없음	패턴 없음
비교예 5	95	0	5	0	0	0	0	2211.5	0	4.2	93	7	패턴 없음	패턴 없음	패턴 없음

[0167] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 범위에 속하는 실시예의 조성물들은 내화학성, 감도 및 밀착성 면에서 끌고루 우수하게 나타난 반면, 본 발명의 범위에 속하지 않는 비교예의 조성물들은 이들 중 어느 하나 이상의 결과가 저조하였다.