



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월10일

(11) 등록번호 10-0757648

(24) 등록일자 2007년09월04일

(51) Int. Cl.

G03F 7/023(2006.01)

(21) 출원번호 10-2001-0032438

(22) 출원일자 2001년06월11일

심사청구일자 2006년04월13일

(65) 공개번호 10-2001-0111629

공개일자 2001년12월19일

(30) 우선권주장

2000-174948 2000년06월12일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP07005302 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

제이에스알 가부시끼가이샤

일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반
10고오

(72) 발명자

다께우찌, 노부히로

일본도쿄도쥬오꾸쓰끼지2조메11방24고 제이에스알
가부시끼가이샤내

니와, 가즈아끼

일본도쿄도쥬오꾸쓰끼지2조메11방24고 제이에스알
가부시끼가이샤내

엔도, 마사유끼

일본도쿄도쥬오꾸쓰끼지2조메11방24고 제이에스알
가부시끼가이샤내

(74) 대리인

위혜숙, 주성민

심사관 : 오현식

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 감방사선성 수지 조성물, 충간 절연막 및 마이크로 렌즈의 제조 방법, 및 충간 절연막 및 마이크로 렌즈

(57) 요 약

본 발명은 감방사선성 수지 조성물, 자세하게는 [A] (a1) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물, (a2) 에폭시기 함유 불포화 화합물, (a3) 말레이미드계 단량체 및 (a4) 그 밖의 올레핀계 불포화 화합물의 공중합체, 및 [B] 1,2-퀴논디아지드 화합물이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는, 포트리소그래피법에 의한 충간 절연막이나 마이크로 렌즈의 제조에 적합한 포지티브형 감방사선성 수지 조성물, 충간 절연막 및 마이크로 렌즈, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 고감방사선성을 얻을 수 있으며 내용매성, 투명성 및 내열성이 우수한 패턴상 박막을 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 충간 절연막은, TFT형 액정 표시 소자나 접적 회로 소자에 설치되는 충간 절연막으로서 적합하며, 본 발명의 마이크로 렌즈는 온칩 컬러 필터의 결상 광학계 또는 광섬유 커넥터의 광학계 재료로서 적합하다.

(56) 선 행 기술 조사 문현
JP10300922 A
JP11174673 A

특허청구의 범위

청구항 1

[A] (a1) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물, (a2) 애폴시기 함유 불포화 화합물, (a3) 말레이미드계 단량체 및 (a4) 그 밖의 올레핀계 불포화 화합물의 공중합체, 및

[B] 1,2-퀴논디아지드 화합물이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는, 충간 절연막 형성용 또는 마이크로렌즈 형성용 감방사선성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체 [A] 중에, (a3) 성분으로부터 유도되는 구성 단위를 2 내지 50 중량% 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

(1) 기판상에 제1항 또는 제2항에 기재된 조성물의 도막을 형성하는 공정, 및

(2) 형성된 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하고 계속해서 현상 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 충간 절연막의 제조 방법.

청구항 6

(1) 기판상에 제1항 또는 제2항에 기재된 조성물의 도막을 형성하는 공정, 및

(2) 형성된 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하고 이어서 현상 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로 렌즈의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 감방사선성 조성물로부터 형성된 충간 절연막.

청구항 8

제7항에 있어서, 파장 영역 400 내지 800 nm의 광선의 최저 투과율이 80 % 이상인 것을 특징으로 하는 충간 절연막.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 감방사선성 조성물로부터 형성된 마이크로 렌즈.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이며, 자세하게는 포트리소그래피법에 의한 충간 절연막이나 마이크로 렌즈의 제조에 적합한 포지티브형 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.

- <2> 또한 본 발명은 상기 감방사선성 조성물을 사용한 충간 절연막 및 마이크로 렌즈의 제조 방법에 관한 것이다.
- <3> 또한 본 발명은 상기 감방사선성 조성물로부터 형성된 충간 절연막 및 마이크로 렌즈에 관한 것이다.
- <4> 일반적으로, 박막 트랜지스터 (이하, 「TFT」라고 한다)형 액정 표시 소자나 자기 헤드 소자, 집적 회로 소자, 고체 활상 소자 등의 전자 부품에는 충상으로 배치되는 배선의 사이를 절연하기 위해서 충간 절연막이 설치된다. 충간 절연막을 형성하는 재료로서는 필요로 하는 패턴 형상의 충간 절연막을 얻기 위한 공정수가 적고 또한 충분한 평탄성을 갖는 충간 절연막이 얻어진다는 특징을 갖는 감방사선성 수지 조성물이 폭넓게 사용되고 있다.
- <5> TFT형 액정 표시 소자는, 상기 충간 절연막상에, 투명 전극막을 형성하고 또한 그 위에 액정 배향막을 형성하는 공정을 거쳐 제조된다.
- <6> 그 때 투명 전극막을 형성하는 공정 및 액정 배향막을 형성하는 공정에서 가열되기 때문에, 충간 절연막의 내열성이 충분하지 않을 경우에는 투명 전극막 중에 절연막으로부터의 증발물이 혼입되고 투명 전극막의 전기 저항을 올려 도통을 저하시키거나 또는 충간 절연막 자체가 착색하여 투명성이 저하된다는 문제가 생긴다.
- <7> 또한 절연막이 내용매성이 낮은 것일 경우에는 절연막 형성 후의 전극 형성 공정에서 전극의 패터닝을 위한 에칭액, 레지스트 박리액 등의 유기 용매와 접촉함으로써 해당 절연막이 팽윤, 변형하거나 기판으로부터 박리하는 등의 장해가 생길 경우가 있다.
- <8> 한편 팩시밀리, 전자 복사기, 고체 활상 소자 등의 온칩 컬러 필터의 결상 광학계 또는 광섬유 커넥터의 광학계 재료로서 3 내지 100 μm 정도의 렌즈 직경을 갖는 마이크로 렌즈 또는 이들 마이크로 렌즈를 규칙적으로 배열한 마이크로 렌즈 어레이가 사용되고 있다.
- <9> 마이크로 렌즈 또는 마이크로 렌즈 어레이의 형성에는 렌즈 패턴을 형성한 후, 가열 처리함으로써 패턴을 용융 유동시켜 그대로 렌즈로서 이용하는 방법이나 용융 유동시킨 렌즈 패턴을 마스크로 하여 드라이 에칭에 의해 바탕에 렌즈 형상을 전사시키는 방법 등이 알려져 있다. 상기 렌즈 패턴의 형성에는 희망하는 곡률 반경을 갖는 마이크로 렌즈가 얻어진다는 특징을 갖는 감방사선성 수지 조성물이 폭넓게 사용되고 있다.
- <10> 이러한 마이크로 렌즈는 그 형성 공정 또는 배선 등의 주변 장치의 형성 공정에 있어서 고온에서의 가열 처리가 행하여 진다. 이 때 마이크로 렌즈용 재료의 내열성이 불충분한 경우에는 마이크로 렌즈가 착색되거나 렌즈 형상이 변형하는 등, 마이크로 렌즈로서의 기능을 다하지 않게 될 경우가 있다.
- <11> 또한 마이크로 렌즈 형성 후에 전극, 배선 형성 공정이 행해질 경우가 있으며 마이크로 렌즈 재료의 내용매성이 불충분한 경우에는 에칭액이나 레지스트 박리액 등의 유기 용매에 의한 마이크로 렌즈의 변형, 박리라는 문제가 생기는 일이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <12> 본 발명은 이상과 같은 사정에 의해 이루어진 것으로 그 목적은 고감방사선성을 가지며 또한 내열성, 내용매성이 우수한 패턴상 박막을 용이하게 형성할 수 있는 충간 절연막이나 마이크로 렌즈의 형성에 알맞는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.
- <13> 또한 본 발명의 별도의 목적은, 상기 감방사선성 수지 조성물을 사용한 충간 절연막 및 마이크로 렌즈의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- <14> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 감방사선성 수지 조성물로부터 형성된 충간 절연막 및 마이크로 렌즈를 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

- <15> 본 발명의 상기 목적 및 이점은, 본 발명에 따르면, 첫째
- <16> [A] (a1) 불포화 카르복실산 및(또는) 불포화 카르복실산 무수물, (a2) 에폭시기 함유 불포화 화합물, (a3) 말레이미드계 단량체 및 (a4) 그 밖의 올레핀계 불포화 화합물의 공중합체, 및
- <17> [B] 1,2-퀴논디아지드 화합물

- <18> 이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물에 의해서 달성된다.
- <19> 본 발명의 목적 및 이점은, 둘째 상기 감방사선성 조성물을 사용한 층간 절연막 및 마이크로 렌즈의 제조 방법에 의해서 달성된다.
- <20> 본 발명의 목적 및 이점은 세째 상기 감방사선성 조성물로부터 형성된 층간 절연막 및 마이크로 렌즈에 의해서 달성된다.
- <21> 이하, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 관하여 상술한다.
- <22> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 공중합체 [A] 및 1,2-퀴논디아지드 화합물 [B]를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <23> 공중합체 [A]
- <24> 공중합체 [A]는, 화합물 (a1), 화합물 (a2), 화합물 (a3) 및 화합물 (a4)를 용매 중에서 중합 개시제의 존재하면서 라디칼 중합함으로써 제조할 수가 있다.
- <25> 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는 화합물 (a1)에서 유도되는 구성 단위를 화합물 (a1), (a2), (a3) 및 (a4)로부터 유도되는 반복 단위의 합계를 기준으로 하여, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 30 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 5 중량% 미만인 공중합체는 알칼리 수용액에 용해하기 어려워지고, 한편 40 중량%를 초과하는 공중합체는 알칼리 수용액에 대한 용해성이 지나치게 커지는 경향이 있다. 화합물 (a1)로서는 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 폐사콘산, 이타콘산 등의 디카르복실산,
- <26> 및 이들 디카르복실산의 무수물,
- <27> 숙신산 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 등의 2가 이상의 다가 카르복실산의 모노[(메트)아크릴로일옥시알킬]에스테르류,
- <28> ω -카르복시폴리카프롤اكت모노(메트)아크릴레이트 등의 양말단에 카르복실기와 수산기를 갖는 중합체의 모노(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다. 이들 중, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레인산 등이 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수가 용이한 점에서 바람직하게 사용된다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- <29> 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 화합물 (a2)에서 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2), (a3) 및 (a4)에서 유도되는 반복 단위의 합계를 기준으로 하여, 바람직하게는 10 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 60 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 10 중량% 미만인 경우는 얻어지는 보호막 또는 절연막의 내열성, 표면 경도가 저하되는 경향이 있으며, 한편 70 중량%를 초과할 경우는 공중합체의 보존 안정성이 저하되는 경향이 있다.
- <30> 화합물 (a2)로서는, 예를 들면 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, 0-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 이들 중, 메타크릴산글리시딜, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등이 공중합 반응성 및 얻어지는 보호막 또는 절연막의 내열성, 표면 경도를 높이는 점에서 바람직하게 사용된다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- <31> 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 화합물 (a3)으로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2), (a3) 및 (a4)로부터 유도되는 반복 단위의 합계를 기준으로 하여, 바람직하게는 2 내지 50 중량, 특히 바람직하게는 5 내지 40 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 2 중량% 미만인 경우는 내열성, 내약품성, 표면 경도가 저하되는 경향이 있고 한편 50 중량%를 초과하는 경우는 도막의 막형성성이 저하되는 경향이 있다.
- <32> 말레이미드계 단량체 (a3)로서는, 폐닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드, 벤질말레이미드, N-숙신이미딜-3-말레이미드벤조에이트, N-숙신이미딜-4-말레이미드부틸레이트, N-숙신이미딜-6-말레이미드카프로에이트, N-숙신이미딜-3-말레이미드프로피오네이트, N-(9-아크리디닐)말레이미드를 예로 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

- <33> 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 화합물 (a4)로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2), (a3) 및 (a4)으로부터 유도되는 반복 단위의 합계를 기준으로 하여, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 10 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 1 중량% 미만인 경우는 공중합체 [A]의 보존 안정성이 저하되는 경향이 있으며 한편 50 중량%를 초과하는 경우는 공중합체 [A]가 알칼리 수용액에 용해되기 어려워지는 경향이 있다.
- <34> 화합물 (a4)로서는 예를 들면 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르, 메틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일 메타크릴레이트 (해당 기술분야에서 관용명으로서 디시클로펜타닐메타크릴레이트라고 되어 있다), 디시클로펜타닐옥시에틸메타크릴레이트, 이소보로닐메타크릴레이트 등의 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 시클로헥실아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2.6}]데칸-8-일 아크릴레이트 (해당 기술분야에서 관용명으로서 디시클로펜타닐아크릴레이트라고 되고 있다), 디시클로펜타닐옥시에틸아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트 등의 아크릴산환상 알킬에스테르, 페닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 등의 메타크릴산아릴에스테르, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트 등의 아크릴산아릴에스테르, 말레인산디에틸, 푸마르산디에틸, 이타콘산디에틸 등의 불포화 디카르복실산디에스테르, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트 등의 히드록시알킬에스테르,
- <35> 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <36> 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <37> 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <38> 5-히드록시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <39> 5-카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <40> 5-히드록시메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <41> 5-(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <42> 5-메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <43> 5-에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <44> 5,6-디히드록시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <45> 5,6-디카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <46> 5,6-디(히드록시메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <47> 5,6-디(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <48> 5,6-디메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <49> 5,6-디에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <50> 5-히드록시-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <51> 5-히드록시-5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <52> 5-카르복시-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <53> 5-카르복시-5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <54> 5-히드록시메틸-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <55> 5-카르복시-6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <56> 5-카르복시-6-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <57> 5,6-디카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 무수물 (하이믹산 무수물),

- <58> 5-t-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <59> 5-시클로헥실옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <60> 5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <61> 5,6-디(t-부톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- <62> 5,6-디(시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등의 비시클로 불포화 화합물류,
- <63> 및 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p -메틸스티렌, 비닐톨루엔, p -메톡시스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산비닐, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- <64> 이들 중, 스티렌, t-부틸메타크릴레이트, 디시클로펜타닐메타크릴레이트, p -메톡시스티렌, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, 1,3-부타디엔, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등이 공중합 반응성 및 알칼리 수용액에 대한 용해성의 관점에서 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- <65> 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (이하, 「 M_w 」라 한다)이 통상 2×10^3 내지 1×10^5 , 바람직하게는 5×10^3 내지 5×10^4 인 것이 바람직하다. M_w 가 2×10^3 미만이면 얻어지는 꾀막은 현상성, 잔막률 등이 저하되거나 또한 패턴 형상, 내열성 등이 저하될 수 있으며, 한편 1×10^5 을 초과하면, 감도가 저하하되나 패턴 형상이 저하될 수 있다.
- <66> 상기와 같이 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 카르복실기 및(또는) 카르복실산 무수물기 및 에폭시기를 갖고 있고, 알칼리 수용액에 대하여 적절한 용해성을 가짐과 동시에, 특별한 경화제를 병용하지 않아도 가열에 의해 용이하게 경화시킬 수 있다.
- <67> 상기 공중합체 [A]를 포함하는 감방사선성 수지 조성물은, 현상할 때에 현상잔류가 생기는 일이 없고 또한 막이 닳지 않으며, 용이하게 소정 패턴 형상을 형성할 수가 있다.
- <68> 공중합체 [A]의 제조에 사용되는 용매로서는 구체적으로는 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라하드로푸란 등의 에테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류; 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류,
- <69> 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논 등의 케톤류; 및 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 히드록시아세트산메틸, 히드록시아세트산에틸, 히드록시아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 3-히드록시프로피온산메틸, 3-히드록시프로피온산에틸, 3-히드록시프로피온산프로필, 3-히드록시프로피온산부틸, 2-히드록시프로피온산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 메톡시아세트산메틸, 메톡시아세트산에틸, 메톡시아세트산프로필, 메톡시아세트산부틸, 메톡시아세트산메틸, 에톡시아세트산메틸, 에톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산프로필, 에톡시아세트산부틸, 프로폭시아세트산메틸, 프로폭시아세트산에틸, 프로폭시아세트산프로필, 프로폭시아세트산부틸, 부폭시아세트산메틸, 부폭시아세트산에틸, 부폭시아세트산프로필, 부폭시아세트산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸, 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산프로필, 2-에톡시프로피온산부틸, 2-부폭시프로피온산메틸, 2-부폭시프로피온산에틸, 2-부폭시프로피온산프로필, 2-부폭시프로피온산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산프로필, 3-에톡시프로피온산부틸, 3-프로폭시프로피온산메틸, 3-프로폭시프로피온산에틸, 3-프로폭시프로피온산프로필, 3-프로폭시프로피온산부틸, 3-부폭시프로피온산메틸, 3-부폭시프로피온산에틸, 3-부폭시프로피온산프로필, 3-부폭시프로피온산부틸 등의 에스테르류를 들 수 있다.

- <70> 공중합체 [A]의 제조에 사용되는 중합 개시제로서는, 일반적으로 라디칼 중합 개시제로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물, 벤조일페옥시드, 라우로일페옥시드, t-부틸페옥시피발레이트, 1,1'-비스-(t-부틸페옥시)시클로헥산 등의 유기과산화물, 및 과산화수소를 들 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서 과산화물을 사용할 경우에는, 과산화물을 환원제와 함께 사용하고 태독스형 개시제로서도 좋다.
- <71> 1.2-퀴논디아지드 화합물 [B]
- <72> 본 발명에서 사용되는 1,2-퀴논디아지드 화합물 [B]로서는 예를 들면 1,2-벤조퀴논디아지드술폰산에스테르, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르, 1,2-벤조퀴논디아지드술폰산아미드 및 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산아미드 등을 들 수 있다.
- <73> 이들의 구체적인 예로서는, 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,4,6-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,4,6-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르등의 트리히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르류, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,3'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,3'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,2'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,2'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,2'-테트라히드록시-4'-메틸벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,2'-테트라히드록시-4'-메틸벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,3,4,4'-테트라하드록시-3'-메톡시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 테트라히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르,
- <74> 2,3,4,2',6'-펜타히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,3,4,2',6'-펜타히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 펜타히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르, 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 3,4,5,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 3,4,5,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 헥사히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르,
- <75> 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 비스(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 비스(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 트리(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 트리(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 1,1,1-트리(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 1,1,1-트리(p-히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르,
- <76> 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-히드록시페닐 메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-히드록시페닐메탄-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스페로비인텐-5,6,7,5',6',7'-헥사놀-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스페로비인텐-5,6,7,5',6',7'-헥사놀-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시플라반-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시플라반-1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산에스테르 등의 (폴리히드록시페닐)알칸의 1,2-나프토퀴논디아지드술폰

산에스테르를 들수 있다.

<77> 또한, 상기 예시한 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르류의 에스테르 결합을 아미드 결합으로 변경한 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산아미드류, 예를 들면 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산아미드 등도 적합하게 사용된다.

<78> 이들의 1,2-퀴논디아지드 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<79> [B] 성분의 사용 비율은, [A]성분 100 중량부에 대하여 바람직하게는 5 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 50 중량부이다.

<80> 이 비율이 5 중량부 미만인 경우에는, 방사선의 조사에 의해서 생성되는 산량이 적기 때문에, 방사선의 조사 부분과 미조사 부분과의 현상액이 되는 알칼리 수용액에 대한 용해도의 차가 작고, 패터닝이 곤란해진다. 또한 에폭시기의 반응에 관여하는 산의 양이 적어지기 때문에 충분한 내열성 및 내용매성이 얻어지지 않는다. 한편 이 비율이 100 중량부를 초과할 경우에는 단시간의 방사선의 조사로는 미반응의 [B] 성분이 다량으로 잔존하기 때문에 상기 알칼리 수용액으로의 불용화효과가 너무 높아 현상이 곤란해진다.

<81> <그 밖의 성분>

<82> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 있어서는 상기 [A] 성분 및 [B] 성분 이외에, 필요에 따라 [C] 감열성 산 생성 화합물, [D] 적어도 1 개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 화합물, [E] 에폭시 수지, [F] 밀착제조, 및 [G] 계면활성제를 함유시킬 수 있다.

<83> 상기 [C] 감열성 산생성 화합물을, 내열성이나 경도를 향상시키기 위해서 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로서는, 플루오르화 안티몬류를 들 수 있으며, 시판품으로서는 선에이드 SI-L80, 선에이드 SI-L110, 선에이드 SI-L150 (이상, 산신 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

<84> [C] 성분의 사용 비율은, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 20 중량부 이하, 보다 바람직하게는 특히 5 중량부 이하이다.

<85> 이 비율이 20 중량부를 초과할 경우에는, 석출물이 발생하고 패터닝이 곤란해지는 경우가 있다.

<86> [D] 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들면 단관능성 (메트)아크릴레이트, 2관능성 (메트)아크릴레이트 또는 3관능성 이상의 (메트)아크릴레이트를 적합하게 사용할 수 있다.

<87> 상기 단관능성 (메트)아크릴레이트로서는 예를 들면 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 카르비톨(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트 등을 들 수 있다.

<88> 이들 시판품으로서는 예를 들면 아로닉스 M-101, 동 M-111, 동 M-114 (도아고세이(주) 제조), KAYRAD TC-110S, 동 TC-120S (니흔 가야꾸 (주) 제조), 비스코트 158, 동 2311 (오사카 유기 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

<89> 상기 2관능성 (메트)아크릴레이트로서는 예를 들면 에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<90> 이들 시판품으로서는 예를 들면 아로닉스 M-210, 동 M-240, 동 M-6200 (도아 고세이 (주) 제조), KAYRAD HDDA, 동 HX-220, 동 R-604 (니흔 가야꾸(주) 제조), 비스코트 260, 동 312, 동 335 HP (오사카 유기 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

<91> 상기 3관능성 이상의 (메트)아크릴레이트로서는 예를 들면 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 웬타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리((메트)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 웬타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디웬타에리스리톨웬타(메트)아크릴레이트, 디웬타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 그 시판품으로서는 예를 들면 아로닉스 M-309, 동 M-400, 동 M-405, 동 M-450, 동 M-7100, 동 M-8030, 동 M-8060 (도아 고세이(주) 제조), KAYRAD TMPTA, 동 DPHA, 동 DPCA-20, 동 DPCA-30, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120 (니흔 가야꾸(주) 제조), 비스코트 295, 동 300, 동 360, 동 GPT, 동 3PA, 동 400 (오사카 유기가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

- <92> 이들의 단관능성, 2관능성 또는 3관능성 이상의 (메트)아크릴레이트는 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- <93> [D] 성분의 사용 비율은, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 50 중량부 이하, 보다 바람직하게는 30 중량부 이하이다.
- <94> 이러한 비율로 [D] 성분을 함유시킴으로써 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 보호막 또는 절연막의 내열성 및 표면 경도 등을 향상시킬 수 있다. 이 비율이 50 중량부를 초과할 경우에는, 공중합체 [A]인 알칼리 가용성 수지에 대한 상용성이 불충분하고 도포시에 막의 거칠음이 생길 수 있다.
- <95> 상기 [E] 에폭시 수지로서는 상용성에 영향이 없는 한 한정되는 것은 아니지만 바람직하게는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 폐놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 환상 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 글리시딜메타크릴레이트를 (공)중합한 수지 등을 들 수 있다.
- <96> 이들 중, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지 등이 바람직하다.
- <97> [E] 성분의 사용 비율은, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여 바람직하게는 30 중량부 이하이다.
- <98> 이러한 비율로 [E] 성분이 함유됨으로써 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 보호막 또는 절연막의 내열성 및 표면 경도 등을 더욱 향상시킬 수 있다.
- <99> 이 비율이 30 중량부를 초과할 경우에는, 공중합체 [A]인 알칼리 가용성 수지에 대한 상용성이 불충분해지며 충분한 도막 형성능이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- <100> 또한 공중합체 [A]도 「에폭시 수지」라고 할 수 있으나 알칼리 가용성을 갖는 점, 비교적 고분자량이 요구되는 점에서 [E] 성분과는 다르다.
- <101> 도포성을 향상하기 위해 [F] 계면활성제를 사용할 수 있다. 그 시판품으로서는 예를 들면 BM-1000, BM-1100 (BM CHEMIE사 제조), 메가팩 F142 D, 동 F172, 동 F173, 동 F183 (다이닛쁜 잉크 가가꾸 고교(주)제조), 플로라드 FC-135, 동 FC-170 C, 동 FC-430, 동 FC-431 (스미또모 스리엠(주) 제조), 서프론 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동 S-145, 동 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106 (아사히 가라스(주) 제조), 에프톱 EF301, 동 303, 동 352 (신아끼따 가세이(주) 제조), SH-28 PA, SH-190, SH-193, SZ-6032, SF-8428, DC-57, DC-190 (도례 실리콘(주) 제조) 등의 불소계 및 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.
- <102> 그 밖에도, [F] 성분으로서는 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르등의 폴리옥시에틸렌아릴에테르류; 폴리옥시에틸렌디라우레이트, 폴리옥시에틸렌디스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌디알킬에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 오르가노실록산 폴리머 KP341 (신에쓰 가가꾸 고교(주) 제조), (메트)아크릴산계 공중합체 폴리플로우 No. 57, 95 (교에이샤 유지 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 사용할 수 있다.
- <103> 이들 계면활성제는, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 5 중량부 이하, 보다 바람직하게는 2 중량부 이하로 사용된다. 계면활성제의 양이 5 중량부를 초과할 경우는 도포시의 막 거칠음이 생기기 쉬워질 수 있다.
- <104> 또한 기체와의 접착성을 향상시키기 위해서 [G] 접착 제조를 사용할 수도 있다. 이러한 접착 제조로서는 관능성 실란 커플링제가 바람직하게 사용되며, 예를 들면 카르복실기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기, 에폭시기 등의 반응성 치환기를 갖는 실란커플링제를 들 수 있다. 구체적으로는 트리메톡시실릴벤조산, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, β-이소시아네이토프로필트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- <105> 이러한 접착 제조는 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 20 중량부 이하, 보다 바람직하게는 10 중량부 이하의 양으로 사용된다. 접착 제조의 양이 20 중량부를 초과할 경우는, 현상 잔류가 생기기 쉬워질 경우가 있다.
- <106> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 상기 공중합체 [A] 및 1,2-퀴논디아지드 화합물 [B] 및 상기와 같이 임의

적으로 첨가하는 그 밖의 배합제를 균일하게 혼합함으로써 제조된다. 통상 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 적당한 용매에 용해되어 용액 상태로 사용된다. 예를 들면 공중합체 [A], 1,2-퀴논디아지드 [B] 및 임의적으로 첨가되는 그 밖의 배합제를, 소정의 비율로 혼합함으로써 용액 상태의 감방사선성 수지 조성물을 제조할 수 있다.

<107> 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 제조에 사용되는 용매로서는 공중합체 [A], 1,2-퀴논디아지드 화합물 [B] 및 임의적으로 배합되는 그 밖의 배합제의 각 성분을 균일하게 용해하고 각 성분과 반응하지 않는 것이 사용된다.

<108> 구체적으로는 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류,

<109> 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜에틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논 등의 캐톤류;

<110> 및 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 히드록시아세트산메틸, 히드록시아세트산에틸, 히드록시아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 3-히드록시프로피온산메틸, 3-히드록시프로피온산에틸, 3-히드록시프로피온산프로필, 3-히드록시프로피온산부틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 메톡시아세트산메틸, 메톡시아세트산에틸, 메톡시아세트산프로필, 메톡시아세트산부틸, 에톡시아세트산메틸, 에톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산프로필, 에톡시아세트산부틸, 프로폭시아세트산메틸, 프로폭시아세트산에틸, 프로폭시아세트산프로필, 프로폭시아세트산부틸, 부폭시아세트산메틸, 부폭시아세트산에틸, 부폭시아세트산프로필, 부폭시아세트산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸, 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산프로필, 2-에톡시프로피온산부틸, 2-부폭시프로피온산메틸, 2-부폭시프로피온산에틸, 2-부폭시프로피온산프로필, 2-부폭시프로피온산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산프로필, 3-에톡시프로피온산부틸, 3-프로폭시프로피온산메틸, 3-프로폭시프로피온산에틸, 3-프로폭시프로피온산프로필, 3-프로폭시프로피온산부틸, 3-부폭시프로피온산메틸, 3-부폭시프로피온산에틸, 3-부폭시프로피온산프로필, 3-부폭시프로피온산부틸 등의 에스테르류를 들 수 있다.

<111> 이들 용매 중에서 용해성, 각 성분과의 반응성 및 도막 형성의 용이성으로 인해 글리콜에테르류, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 에스테르류 및 디에틸렌글리콜류가 바람직하게 사용된다.

<112> 또한 상기 용매와 함께 고비점 용매를 병용할 수도 있다. 병용할 수 있는 고비점 용매로서는 예를 들면 N-메틸포름아미, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피리돈, 디메틸술폭시드, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소포론, 카푸론산, 카푸릴산, 1-옥타놀, 1-노나놀, 벤질알코올, 아세트산벤질, 벤조산에틸, 옥살산디에틸, 말레인산디에틸, γ-부티로락톤, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 페닐셀로솔브아세테이트 등을 들 수 있다.

<113> 또한 상기와 같이 제조된 조성물 용액은, 공경 0.2 μm 정도의 미세공 필터 등을 사용하여 여과한 후, 사용에 제공할 수 있다.

패턴상 박막의 형성

<115> 다음으로 본 발명의 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 본 발명의 충간 절연막, 마이크로 렌즈를 형성하는 방법에 관하여 기술한다.

<116> 본 발명의 충간 절연막 및 마이크로 렌즈는 이하와 같은 공정에 의해서 제조할 수 있다.

<117> (1) 기판상에 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성하는 공정.

- <118> (2) 형성된 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사한 후, 현상 처리를 하는 공정.
- <119> (3) 필요에 따라, 또한 방사선을 조사한 후, 후베이킹하는 공정.
- <120> 상기 (1)의 공정에 있어서, 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성하는 방법으로서는 적절한 방법을 사용할 수 있지만 예를 들면 감방사선성 수지 조성물의 용액을 기판 표면에 도포하고 예비 베이킹을 행함으로써 용매를 제거하는 방법에 의할 수 있다. 조성물 용액의 도포 방법으로서는 특히 한정되지 않고, 예를 들면 분무법, 롤 코팅법, 회전 도포법, 바 도포법 등의 각종 방법을 채용할 수 있다.
- <121> 예비 베이킹의 조건으로서는 각 성분의 종류, 사용 비율 등에 의해서도 다르지만 통상 60 내지 110 °C 30 초간 내지 15 분간 정도이다.
- <122> 상기 (2)의 공정에 있어서 사용되는 방사선으로서는 예를 들면 g선 (파장 436 nm), i선 (파장 365 nm) 등의 자외선, KrF 액시머 레이저 등의 원자외선, 신크로트론 방사선 등의 X선, 전자선 등의 하전 입자선을 들 수 있으며 이들 중에서는 g선 및 i선을 바람직한 것으로 들 수 있다.
- <123> 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사할 때, 필요에 따라 소정의 패턴 마스크를 통해 행할 수 있다. 또한 현상 처리에 있어서는, 하기하는 현상액을 사용하여 방사선의 조사 부분을 제거함으로써 원하는 패턴을 형성할 수 있다.
- <124> 현상 처리에 사용되는 현상액으로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디에틸아미노에탄올, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운테센, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노난 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다.
- <125> 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매나 계면활성제를 적당량 첨가한 수용액 또는 본 발명의 조성물을 용해하는 각종 유기 용매를 현상액으로서 사용할 수가 있다.
- <126> 또한, 현상 방법으로서는, 함침법, 침지법, 요동 침지법 등을 이용할 수 있다.
- <127> (3) 또한 필요에 따라 현상 처리 후에, 패터닝된 박막에 대하여 예를 들면 유수 세정에 의한 린스 처리를 하고 또한 고압 수은등 등에 의한 방사선을 전면에 조사함으로써 해당 박막 중에 잔존하는 1,2-퀴논디아지드 화합물의 분해 처리를 행한 후, 이 박막을 핫 플레이트, 오븐 등의 가열 장치에 의해 소성함으로써 해당 박막의 경화 처리를 한다.
- <128> 이 경화 처리에 있어서의 소성 온도는 예를 들면 150 내지 250 °C이며 소성 시간은 예를 들면 5 내지 90 분간 (핫 플레이트상에서 소성하는 경우에는 5 내지 30 분간, 오븐 속에서 소성하는 경우에는 30 내지 90 분간)이다.
- <129> 이렇게 하여 목적으로 하는 충간 절연막 또는 마이크로 렌즈에 대응하는 우수한 패턴상 박막 (경화막)을 기판의 표면상에 형성할 수 있다.
- <130> 상기와 같이 하여 형성된 충간 절연막, 또는 마이크로 렌즈는 고투명성을 갖는 것으로, 막 두께를 1.0 μm 로 하였을 때의, 파장 영역 400 내지 800 nm의 광선의 최저 투과율을 80 이상으로 할 수 있고 또한 85 % 이상으로 할 수 있으며 특히 90 % 이상으로 할 수도 있다.
- <131> 상기와 같이 형성된 충간 절연막, 마이크로 렌즈는 후술하는 실시예로부터 명백해지는 바와 같이 투명성이외에, 내열성, 내용매성 등이 우수한 것이다.
- <132> <실시예>
- <133> 이하에 합성예, 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.
- <134> <합성예 1>
- <135> 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8 중량부, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 배합하였다. 계속해서 스티렌 20 중량부, 메타크릴산 20 중량부, 메타크릴산글리시딜 40 중량부 및 폐닐말레이미드 20 중량부를 배합하여 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시켜, 이 온도를 5 시간 유지하여 공중합체 [A-1]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 얻어진

중합체 용액의 고형분 농도는 30.6 중량% 이었다.

<136> <합성 예 2>

냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 배합하였다. 계속해서 스티렌 10 중량부, 메타크릴산 20 중량부, 메타크릴산글리시딜 40 중량부, 디시클로펜타닐메타크릴레이트 20 중량부 및 페닐말레이미드 10 중량부를 배합하여 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시켜, 이 온도를 5 시간 유지하여 공중합체 [A-2]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.0 중량%이었다.

<138> <합성 예 3>

냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 배합하였다. 계속해서 스티렌 10 중량부, 메타크릴산 20 중량부, 메타크릴산글리시딜 30 중량부, p-비닐벤질글리시딜에테르 15 중량부, 디시클로펜타닐메타크릴레이트 15 중량부 및 페닐말레이미드 10 중량부를 배합하여 질소 치환한 후, 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시켜 이 온도를 5 시간 유지하여 공중합체 [A-3]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.0 중량%이었다.

<140> <합성 예 4>

냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 220 중량부를 배합하였다. 계속해서 스티렌 10 중량부, 메타크릴산 20 중량부, 메타크릴산글리시딜 40 중량부, 디시클로펜타닐메타크릴레이트 15 중량부 및 페닐말레이미드 10 중량부를 배합하고 질소 치환한 후, 또한 1,3-부타디엔 5 중량부를 배합하여 완만하게 교반을 시작하였다. 용액의 온도를 70 °C로 상승시켜, 이 온도를 5 시간 유지하여 공중합체 [A-4]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.2 중량%이었다.

<142> <실시예 1>

[감방사선성 수지 조성물의 제조]

합성 예 1에서 얻어진 중합체 용액 (공중합체 [A-1] 100 중량부에 상당)과, 성분 [B]로서 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산에스테르30 중량부를 혼합하여, 고형분 농도가 30 중량%가 되도록 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르에 용해시킨 후, 공경 0.2 μm의 미세공 필터로 여과하여 감방사선성 수지 조성물의 용액 (S-1)을 제조하였다.

[감방사선성 수지 조성물의 평가]

상기 조성물 (S-1)에 대해서 감방사선성의 평가를 하고, 또한 (S-1)로부터 형성된 패턴상 박막에 대해 내용매성, 내열성, 투명성, 내열 변색성의 평가를 하였다.

[감방사선성의 평가]

실리콘 기판상에 스피너를 사용하여, 상기 조성물 (S-1)을 도포한 후, 90 °C에서 2 분간 핫 플레이트상에서 예비 베이킹하여 막 두께 3.0 μm의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 폭 3 μm의 패턴을 갖는 패턴 마스크를 통해 수은등에 의해서 소정량의 자외선을 조사하였다. 이어서 테트라메틸암모늄하이드록시드 0.4중량% 수용액으로 이루어지는 현상액을 사용하여 25 °C에서 90 초 현상 처리를 행한 후, 초순수로 1 분간 유수 세정하였다.

이 때, 폭 3 μm의 패턴이 현상액에 완전히 용해하기 위해서 필요한 최소 자외선 조사량 (이하, 「패턴 형성 최소 노광량」이라고 한다)를 측정하였다. 그의 결과를 표 1에 나타낸다. 패턴 형성 최소 노광량이 80 mJ/cm² 미만인 경우에 감방사선성은 우량, 80 내지 100 mJ/cm²의 경우에는 감방사선성은 양호, 100 mJ/cm²를 초과할 경우, 감방사선성은 불량으로 평가된다.

[내용매성의 평가]

실리콘 기판상에 스피너를 사용하여, 상기 조성물 (S-1)을 도포한 후, 90 °C에서 2 분간 핫 플레이트상에서 예비 베이킹하여 막 두께 3.0 μm의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 수은등에 의해서 적산 조사량이 300 mJ/cm² 가 되도록 자외선을 조사하고 이어서 이 실리콘 기판을 크린 오븐 내에서 220 °C에서 1 시간 소성함으로

써, 도막의 경화 처리를 하고 얻어진 경화막의 막 두께 (T_1)를 측정하였더니 $2.5 \mu\text{m}$ 이었다. 그리고, 이 경화막이 형성된 실리콘 기판을 70°C 로 온도 제어된 디메틸솔포시드 중에 20 분간 침지시킨 후, 해당 경화막의 막 두께 (t_1)를 측정하고, 침지에 의한 막 두께 변화율 $\{(t_1-T_1)/T_1\} \times 100[\%]$ 를 산출하였다.

<152> 이 값의 절대치가 5% 미만인 경우에 내용매성은 우량, 5% 내지 10%인 경우에 내용매성은 양호, 10%를 초과할 경우, 내용매성은 불량이라고 할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[내열성의 평가]

<154> 상기 내용매성의 평가와 동일하게 하여 경화막을 형성하고, 얻어진 경화막의 막 두께 (T_2)를 측정하였더니 $2.5 \mu\text{m}$ 이었다. 이어서, 이 경화막 기판을 크린 오븐 내에서 240°C 로 1 시간 추가 베이킹한 후, 해당 경화막의 막 두께 (t_2)를 측정하고, 추가 베이킹에 의한 막 두께 변화율 $\{(t_2-T_2)/T_2\} \times 100[\%]$ 를 산출하였다. 이 값의 절대치가 5% 미만인 경우 내열성은 우량, 5% 내지 10%인 경우 내열성 양호, 10%를 초과할 경우를 내열성은 불량이라고 할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[투명성의 평가]

<155> 상기 내용매성의 평가에 있어서, 실리콘 기판 대신에 유리 기판 「코닝 7059 (코닝사 제조)」를 사용한 것, 및 예비 베이킹 후의 도막의 막 두께를 $1.2 \mu\text{m}$ 로 한 것 이외는 상기와 동일하게 하여, 유리 기판상에 막 두께 $1.0 \mu\text{m}$ 의 경화막을 형성하였다. 이 경화막을 갖는 유리 기판의 광선 투과율을 분광 광도계 「150-20형더블빔(히타치 세이사꾸쇼 제조)」을 사용하여 400 내지 800 nm의 범위의 파장으로 측정하였다. 이 때, 참조측의 셀에는 기판으로서 사용한 것과 동종의 유리, 「코닝 7059」를 장착하였다. 이 때의 최저 투과율이 90% 이상인 경우에 투명성은 매우 우량, 85% 이상 90% 미만인 경우 투명성은 우량, 80% 이상 85% 미만인 경우 투명성은 양호, 80% 미만인 경우, 투명성은 불량이라 할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[내열 변색성의 평가]

<157> 상기한 투명성의 평가와 동일하게 하여 유리 기판상에 경화막을 형성하였다. 계속해서 이 경화막 기판을, 또한 크린 오븐 내에서 240°C 에서 1 시간 추가 베이킹하였다. 이 경화막을 갖는 유리 기판의 추가 베이킹 후의 광선 투과율을 분광 광도계 「150-20 형 더블 빔(히타치 세이사꾸쇼 제조)」을 사용하여 400 내지 800 nm의 범위의 파장으로 측정하였다. 이 때, 참조 측의 셀에는 기판으로서 사용한 것과 동종의 유리, 「코닝 7059」를 장착하였다. 이 때의 최저 투과율이 90% 이상인 경우, 내열 변색성은 매우 우량, 85% 이상이며 90% 미만인 경우 내열 변색성은 우량, 80% 이상 85% 미만인 경우 내열 변색성은 양호, 80% 미만인 경우 내열 변색성은 불량이라 할 수 있다. 결과를 표 1에 나타낸다.

<실시예 2>

<160> 실시예 1에 있어서, 공중합체 [A-1]를 포함하는 중합체 용액 대신에 공중합체 [A-2]를 포함하는 중합체 용액을 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 조성물 용액 (S-2)를 제조하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

<실시예 3>

<162> 실시예 1에 있어서, 공중합체 [A-1]을 포함하는 중합체 용액 대신에 공중합체 [A-3]을 포함하는 중합체 용액을 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 조성물 용액 (S-3)을 제조하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

<실시예 4>

<164> 실시예 1에 있어서, 공중합체 [A-1]을 포함하는 중합체 용액 대신에 공중합체 [A-4]를 포함하는 중합체 용액을 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 조성물 용액 (S-4)를 제조하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

<실시예 5>

<166> 실시예 4에 있어서, 성분 [B]로서 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐-3-페닐)프로판(1몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-솔폰산 클로라이드 (1.9 몰)과의 축합물 (1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판-1,2-나프토퀴논디아지드-4-솔폰산에스테르)을 30 중량부 사용한 것 이외는 실시예 4와 동일하게 하여 조성물 용액 (S-5)를 제조하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

【표 1】

<167>

	감방사선성	내용매성	내열성	투명성	내열 변색성
	패턴 형성 최소 노광량 (mJ/cm ²)	막 두께 변화율 (%)	막 두께 변화율 (%)	400-800 nm의 최저 투과율 (%)	400-800 nm의 최저 투과율 (%)
실시예 1	100	+2.5	-2.0	94	91
실시예 2	90	+3.0	-3.0	93	90
실시예 3	60	+3.5	-3.0	89	87
실시예 4	50	+4.0	-4.0	88	86
실시예 5	75	+4.0	-3.5	92	90

발명의 효과

<168>

본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 고감방사선성을 얻을 수 있으며 내용매성, 투명성 및 내열성이 우수한 패턴상 박막을 용이하게 형성할 수 있다.

<169>

또한 본 발명의 충간 절연막은, TFT형 액정 표시 소자나 집적 회로 소자에 설치되는 충간 절연막으로서 적합하다.

<170>

또한 본 발명의 마이크로 렌즈는 온칩 컬러 필터의 결상 광학계 또는 광섬유 커넥터의 광학계 재료로서 적합하다.