(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0090789
(43) 공개일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *C08F 290/12* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 290/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7017038
(22) 출원일자(국제) 2022년11월14일
심사청구일자 2024년05월22일
(85) 번역문제출일자 2024년05월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/042219
(87) 국제공개번호 WO 2023/090286
국제공개일자 2023년05월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-186260 2021년11월16일 일본(JP)

(71) 출원인
오사카 유키가가쿠고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 츄오쿠 아즈치마치 1쵸메 8방 15고
(72) 발명자
다케우치, 유타로
일본국 5820020 오사카후 가시와라시 가타야마초 18-8, 오사카 유키가가쿠고교 가부시키가이샤 내
아와, 시게키
일본국 5410052 오사카후 오사카시 쥬오쿠 아즈치마치 1-8-15, 오사카 유키가가쿠고교 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물, 경화물 및 화상 표시 장치**

(57) 요 약

본 발명은 내상성이 뛰어난 경화물을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 특성에 더하여, 저온 경화성 및 포토리소그래피성이 뛰어난 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물 및 상기 경화물을 포함하는 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 하기 일반식(1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하는 알칼리 가용성 수지 및 가교제를 포함한다. (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1이상의 연결기이며, R^3은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식(2)로 나타나는 유기기 또는 히드록시기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.) (식 중, R^5는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이며 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이고 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

(52) CPC특허분류
G03F 7/038 (2013.01)

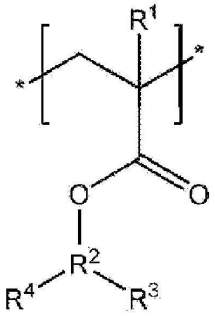
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하는 알칼리 가용성 수지, 및 가교제를 포함하는 감광성 수지 조성물.

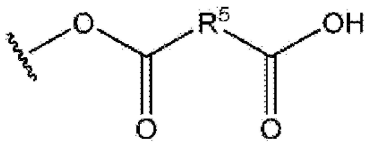
[화학식 1]



(1)

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

[화학식 2]



(2)

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

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R^2의 연결기는, 모체의 탄소수가 1~10의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~10이고 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

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

청구항 4

제1항에 있어서,

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

상기 R^4는, 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기이고,

상기 R^5는, 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이며 또한 카르복시기를 가지는 유기기인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

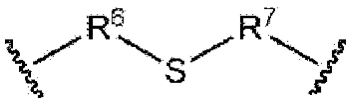
제1항에 있어서,

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

상기 R^5는, 하기 일반식(3)으로 나타나는 유기기이고,

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

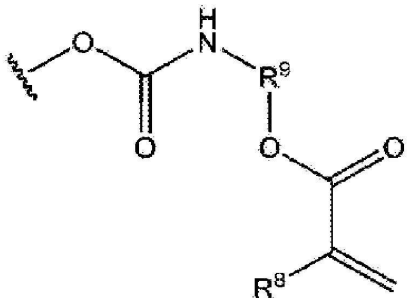
[화학식 3]



(3)

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

[화학식 4]



(4)

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

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지에 있어서, 상기 반복 구조 단위 X의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중에 5~50 mol%인, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는 산가가 10~120 mgKOH/g인, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

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

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가교제는 질소 원자를 2개 이상 포함하는 복소환을 가지는 복소환식 화합물인, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 복소환식 화합물은, 트리아진계 화합물 및/또는 그 축합체, 글리콜우릴계 화합물 및/또는 그 축합체, 및 이미다졸리디논계 화합물 및/또는 그 축합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 복소환식 화합물은, 아미노기, N-(히드록시알킬)기 및 N-(알콕시알킬)기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 1종 이상 가지는, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 가교제의 함유량은, 상기 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대해서 10~100 질량부인, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

산 촉매를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물은 레지스트 재료인, 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물.

청구항 16

제15항에 있어서,

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

청구항 17

제15항에 기재된 경화물을 포함하는 화상 표시 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물, 경화물 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 전자기기의 소형화나 기술의 발전에 따라서, 대규모 집적회로(LSI)의 고집적화나 다층화가 진행되고 있다. 이러한 LSI나 각종 정밀 부품을 얻기 위해서, 정밀 미세 가공 기술로서 포토리소그래피 기술이 많이 이용되고 있다. 해당 기술에서는, 감광성 수지 조성물(레지스트 재료)을 이용해서 화학 에칭이나 전해 에칭 등에 의해서 미세한 패턴을 대상물에 형성할 수 있다.

[0003] 또한, 액정 표시 소자에서는, 컬러 필터측 기판과 박막 트랜지스터(TFT)측 기판 사이에 끼워지는 액정층의 두께를 유지하기 위해서 포토 스페이서가 이용되고 있다.

[0004] 포토 스페이서는 일반적으로 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 건조한 후에 소정의 미세 패턴을 가지는 포토마스크를 통과한 빛으로 노광하고, 현상함으로써 형성된다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1에는, (A) 알칼리 가용성 수지, (B) 광라디칼 중합 개시제 및 (C) 광중합성 모노머를 함유하고, 상기 (C) 광중합성 모노머가 (C-1) 이소시아누르산 골격을 가지는 광중합성 모노머 및 (C-2) 플루오렌 골격을 가지는 광중합성 모노머를 함유하는 네거티브형 감광성 수지 조성물이 제안되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는, (A)성분: 바인더 폴리머, (B)성분: 광중합성 화합물, (C)성분: 광중합 개시제, 및 (D)성분: 메르캅토기 함유 수소 공여체를 포함하고, 상기 (B) 광중합성 화합물이 에틸렌성 불포화기 및 이소시아누르환 구조를 가지는 광중합성 화합물을 포함하는 스페이서 형성 재료로서 이용되는 감광성 수지 조성물이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 특개 2019-124929호 공보

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 근년, 제품 제작시의 제품 수율 향상의 관점에서, 내상성(耐傷性)이 뛰어난 경화물을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물이 요구되고 있다. 또한, 디바이스의 내열성 관점에서, 감광성 수지 조성물의 도포→(프리베이크)→노광→현상→(포스트베이크)의 일련의 공정(이하, 포토리소그래피(photolithography) 공정이라고 한다.)을 저온(예를 들면, 150℃ 이하) 환경하에서 실시할 수 있는, 즉 저온 경화성이 뛰어난 감광성 수지 조성물이 요구되고 있다. 또한, 감광성 수지 조성물은 선폭이 가는 패턴이나, 개구 지름이 작은 스루홀(through hole)을 결함 없이 형성할 수 있는, 뛰어난 포토리소그래피성이 요구되고 있다.

[0009] 그러나, 특허문헌 1 및 2에 기재된 감광성 수지 조성물은 상기 특성을 충분히 만족하는 것은 아니다.

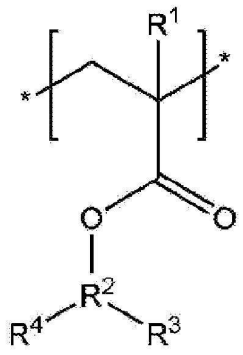
[0010] 본 발명은, 내상성이 뛰어난 경화물을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 특성에 더하여 저온 경화성 및 포토리소그래피성이 뛰어난 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물, 및 상기 경화물을 포함하는 화상 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 열심히 검토를 거듭한 결과, 하기 알칼리 가용성 수지 및 가교제를 함유하는 감광성 수지 조성물을 이용함으로써 상기 목적을 달성할 수 있는 점을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 본 발명은, 하기 일반식(1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하는 알칼리 가용성 수지, 및 가교제를 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0013] [화학식 1]

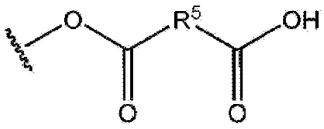


(1)

[0014]

[0015] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, R^3은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식(2)로 나타나는 유기기 또는 히드록시기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.)

[0016] [화학식 2]



(2)

[0017]

[0018] (식 중, R^5는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이고 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이며 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

[0019] 상기 R^2의 연결기는, 모체의 탄소수가 1~10의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~10이고 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 R^4의 유기기는, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아실옥시기, 아미드옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기, 및 함질소 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함하는 유기기인 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 상기 R^2의 연결기는, 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이고 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이며,

[0022] 상기 R^4는, 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 또는 메타크릴로일옥시기이고,

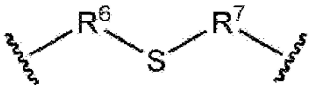
[0023] 상기 R^5는, 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이며 또한 카르복시기를 가지는 유기기인 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 상기 R^2의 연결기는, 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이고 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이며,

[0025] 상기 R^5는, 하기 일반식(3)으로 나타나는 유기기이고,

[0026] 상기 R^4는, 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 또는 하기 일반식(4)로 나타나는 유기기인 것이 바람직하다.

[0027] [화학식 3]

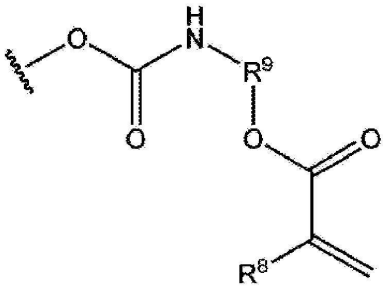


(3)

[0028]

[0029] (식 중, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~6의 탄화수소기이고, R^6 및 R^7의 모체의 합계 탄소수가 3~8이다.)

[0030] [화학식 4]



(4)

[0031]

[0032] (식 중, R^8은 수소 또는 메틸기이고, R^9는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이며 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이다.)

[0033] 상기 알칼리 가용성 수지에 있어서, 상기 반복 구조 단위 X의 함유량은, 전체 반복 구조 단위 중에 5~50 mol%인 것이 바람직하다.

[0034] 상기 알칼리 가용성 수지는 산가가 10~120 mgKOH/g인 것이 바람직하다.

[0035] 상기 알칼리 가용성 수지는 중량 평균 분자량이 5000~40000인 것이 바람직하다.

[0036] 상기 가교제는 질소 원자를 2개 이상 포함하는 복소환을 가지는 복소환식 화합물인 것이 바람직하다.

[0037] 상기 복소환식 화합물은, 트리아진계 화합물 및/또는 그 축합체, 글리콜우릴계 화합물 및/또는 그 축합체, 및 이미다졸리디논계 화합물 및/또는 그 축합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0038] 상기 복소환식 화합물은, 아미노기, N-(히드록시알킬)기 및 N-(알콕시알킬)기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 1종 이상 가지는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 가교제의 함유량은, 상기 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대해서 10~100 질량부인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 감광성 수지 조성물은 산 촉매를 함유하는 것이 바람직하다.

[0041] 상기 감광성 수지 조성물은 레지스트 재료인 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명의 경화물은 상기 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 것이다.

[0043] 상기 경화물은, 포토 스페이서, 격벽재, 렌즈재, 층간 절연막재, 보호막재, 광도파로재(光導波路材), 또는 평탄화막재인 것이 바람직하다.

[0044] 또한, 본 발명은 상기 경화물을 포함하는 화상 표시 장치에 관한 것이다.

발명의 효과

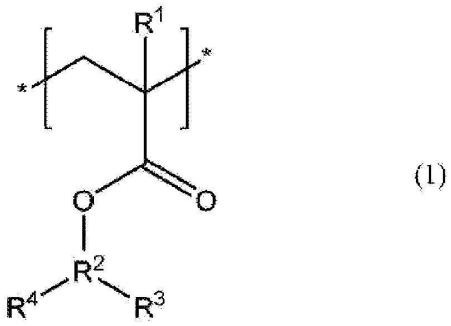
[0045] 본 발명의 알칼리 가용성 수지는, 상기 일반식(1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하고 있고, 상기 반복 구조 단위 X에서 측쇄의 길이가 일정 이상의 길이이며, 그 측쇄의 말단에 카르복시기를 가지는 구조를 가지는 점을 주된 특징으로 한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상기 알칼리 가용성 수지와 가교제를 함유하고, 상기 알칼리 가용성 수지의 특징이 있는 구조와 가교제에 의한 가교 구조에 의해서, 내상성이 뛰어난 경화물을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 목표 온도에서 높은 반응성을 나타내는 상기 알칼리 가용성 수지, 나아가서 반응성이 높은 가교제를 이용하고 있기 때문에, 저온 경화성이 뛰어나고, 포토리소

그래피 공정을 150℃ 이하, 혹은 120℃ 이하, 나아가서는 100℃ 이하의 저온 환경하에서 실시할 수 있다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 선 폭이 가는 패턴이나, 개구 지름이 작은 스루홀을 문제없이 형성할 수 있고, 포토리소그래피성이 뛰어나다. 또한, 상기 알칼리 가용성 수지는, 상온에서는 반응성이 낮기 때문에, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 시간의 경과에 따라서 점도가 잘 증가하지 않고, 보존 안정성이 뛰어나다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 하기 일반식(1)로 나타나는 반복 구조 단위 X를 1종 이상 포함하는 알칼리 가용성 수지 및 가교제를 포함한다.

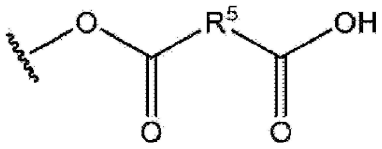
[0047] [화학식 5]

[0048] 

(1)

[0049] (식 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이며, R^3은 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 하기 일반식(2)로 나타나는 유기기 또는 히드록시기이고, R^4는 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다.)

[0050] [화학식 6]

[0051] 

(2)

[0052] (식 중, R^5는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이고 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이며 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다.)

[0053] 본 발명에 있어서, (메타)아크릴이란 아크릴 또는 메타크릴을, (메타)아크릴로일이란 아크릴로일 또는 메타크릴로일을, (메타)아크릴산이란 아크릴산 또는 메타크릴산을, (메타)아크릴레이트란 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 각각 의미한다. 또한, 본 발명에서 모체의 탄소수란, 치환기를 제외한 주골격이 되는 기(基)의 탄소수를 의미한다.

[0054] 상기 일반식(1)에 있어서, 상기 R^2는 탄소수가 1 이상의 연결기이고, 상기 R^3 및 상기 R^4를 에스테르 결합의 산소 원자에 연결시킬 수 있는 탄소수가 1 이상의 기이면 특별히 제한되지 않는다. 상기 R^3 및 상기 R^4는, 상기 R^2의 동일한 원자에 결합하고 있어도 좋고, 다른 원자에 결합하고 있어도 좋다. 상기 연결기로서는, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기(가교환, 축합환을 포함한다), 방향족 탄화수소기, 상기 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자 등)로 치환된 유기기, 및 이들의 2종 이상이 결합한 유기기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는, 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다.

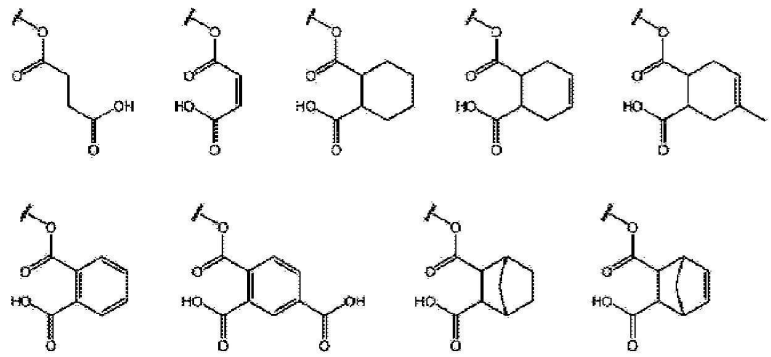
[0055] 상기 연결기는 모체의 탄소수가 1~10의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~10이고 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기인 것이 바람직하다. 또한, 상기 연결기는 모체의 탄소수가 1~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~7이고 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자

및 황 원자 등)를 포함하는 유기기인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 연결기가 헤테로 원자를 포함하는 경우, 상기 연결기가 가지는 헤테로 원자는, 상기 일반식(1)에서 상기 R^3과의 결합부 이외의 부분, 상기 R^4와의 결합부 이외의 부분 및 에스테르 결합의 산소 원자와의 결합부 이외의 부분에 가진다. 또한, 상기 연결기는 모체의 탄소수가 2~7인 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~7의 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기, 모체의 탄소수가 4~7이고 또한 메틸렌기와 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기가 결합한 탄화수소기, 모체의 탄소수가 5~7이며 또한 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기와 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기가 결합한 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이고 또한 에테르 결합을 포함하는 유기기인 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 상기 일반식(1)에 있어서, 상기 R^3은, 상기 R^2의 연결기가 가지는 탄소 원자에 결합하는 상기 일반식(2)로 나타나는 유기기 또는 히드록시기이다. 상기 일반식(2)에 있어서, 상기 R^5는 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 모체의 탄소수가 3~8이고 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이며 또한 카르복시기를 가지는 유기기이다. 상기 R^5는, 모체의 탄소수가 2~7의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 2~7이고 또한 카르복시기를 가지는 유기기인 것이 바람직하다. 상기 R^5가 카르복시기를 가지는 경우, 카르복시기의 수는 특별히 제한되지 않지만, 1~2인 것이 바람직하다. 상기 탄화수소기로서는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기(가교환, 축합환을 포함한다), 방향족 탄화수소기, 및 이들의 2종 이상이 결합한 탄화수소기 등을 들 수 있다. 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는, 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다.

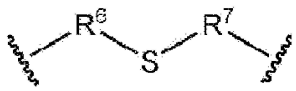
[0057] 상기 일반식(2)로 나타나는 유기기는, 내상성이 뛰어난 경화물을 얻는 관점, 및 감도 및 현상성의 관점에서 하기의 어느 하나의 유기기인 것이 바람직하다.

[0058] [화학식 7]

[0059] 

[0060] 또한, 상기 일반식(2)에 있어서, 내상성이 뛰어난 경화물을 얻는 관점, 및 감도 및 현상성의 관점에서, 상기 R^5는, 하기 일반식(3)으로 나타나는 유기기인 것이 바람직하다.

[0061] [화학식 8]

[0062] 

(3)

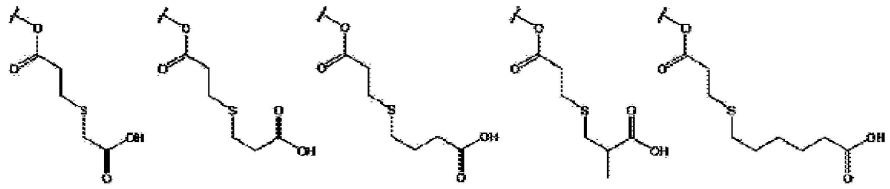
[0063] (식 중, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~6의 탄화수소기이고, R^6 및 R^7의 모체의 합계 탄소수가 3~8이다.)

[0064] 상기 탄화수소기로서는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다. 상기 탄화수소기는, 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 아릴기 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0065] 상기 R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기이고, R^6 및 R^7의 모체의 합계 탄소수가 3~7인 것이 바람직하다.

[0066] 상기 일반식(2)로 나타나는 유기기는, 내상성이 뛰어난 경화물을 얻는 관점, 및 감도 및 현상성의 관점에서, 하기의 어느 하나의 유기기인 것이 바람직하다.

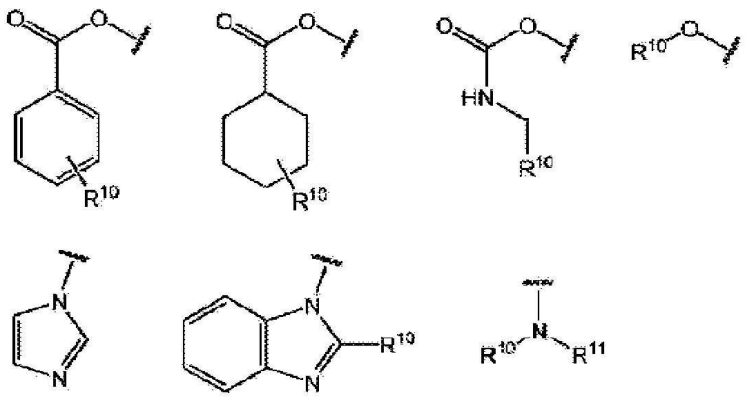
[0067] [화학식 9]

[0068] 

[0069] 상기 일반식(1)에 있어서, 상기 R^4는, 상기 R^2의 연결기가 가지는 탄소 원자에 결합하는 히드록시기 또는 유기기이다. 상기 R^4가 히드록시기인 경우, 더욱 현상성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 R^4가 유기기인 경우, 그 유기기에 유래하는 특성(예를 들면, 현상성, 밀착성 및 용해성 등)을 추가로 부여할 수 있다. 상기 유기기는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기, 지환식 포화 또는 불포화 탄화수소기(가교환, 축합환을 포함한다), 방향족 탄화수소기, 상기 탄화수소기를 구성하는 탄소 원자의 일부가 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자 등)로 치환된 유기기, 및 이들의 2종 이상이 결합한 유기기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다.

[0070] 상기 R^4의 유기기는, 고굴절률, 고소수성(疏水性) 및 내약품성 등의 관점에서, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 아실옥시기, 아미드옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 및 함질소 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함하는 유기기인 것이 바람직하고, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 또는 하기 식의 어느 하나로 나타나는 유기기인 것이 보다 바람직하다.

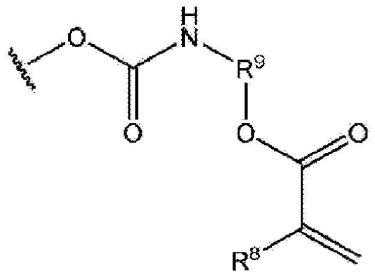
[0071] [화학식 10]

[0072] 

[0073] (식 중, R^{10} 및 R^{11}은 각각 독립적으로 단락 [0034]에 기재된 유기기이다.)

[0074] 또한, 상기 R^4는, 내상성이 뛰어난 경화물을 얻는 관점 및 저온 경화성의 관점에서, 상기 R^2의 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기 또는 하기 일반식(4)로 나타나는 유기기인 것이 바람직하다.

[0075] [화학식 11]



(4)

[0076]

[0077] (식 중, R^8은 수소 또는 메틸기이고, R^9는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이며 또한 헤테로 원자를 포함하는 유기기이다.)

[0078] 상기 일반식(4)에 있어서, 상기 R^9는, 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기, 또는 모체의 탄소수가 1~5이고 또한 헤테로 원자(예를 들면, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자 등)를 포함하는 유기기이다. 또한, 상기 유기기가 헤테로 원자를 포함하는 경우, 상기 유기기가 가지는 헤테로 원자는, 상기 일반식(4)에 있어서, 우레탄 결합의 질소 원자와의 결합부 이외의 부분, 및 (메타)아크릴로일옥시기의 산소 원자와의 결합부 이외의 부분에 가진다. 상기 탄화수소기로서는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 포화 또는 불포화 탄화수소기를 들 수 있다. 상기 탄화수소기 또는 상기 유기기는, 여러 가지 치환기(예를 들면, 할로겐기, 히드록시기, 카르복시기, 아미노기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 아릴기 등)나 관능기(예를 들면, 에스테르 결합, 아미드 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합 및 우레탄 결합 등)를 가지고 있어도 좋다. 상기 R^9는, 바람직하게는 모체의 탄소수가 1~5의 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 에틸렌기 또는 프로필렌기이다.

[0079] 상기 알칼리 가용성 수지를 구성하는 상기 반복 구조 단위 X 이외의 반복 구조 단위의 기본이 되는 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸 숙신산, 말레산 및 이타콘산 등의 카르복실기 함유 모노머; 무수 말레산 및 무수 이타콘산 등의 카르본산 무수물기 함유 모노머; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 에톡시에틸(메타)아크릴레이트 및 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트; 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트 및 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트 등의 지환식 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 스티렌, 시클로헥실말레이미드, 페닐말레이미드, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, n-부틸말레이미드, 라우릴말레이미드 및 실리콘 함유 모노머 등을 공중합 모노머로서 이용해도 좋다. 이들 모노머는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0080] 본 발명의 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 에폭시기 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는 모노머 조성물을 중합해서 얻어지는 측쇄에 에폭시기를 가지는 중합체에, 카르복시기 함유 화합물을 반응시켜서 히드록시기를 가지는 측쇄로 변환하고, 그리고 상기 히드록시기에 카르본산 무수물을 반응시키는 방법(1), 혹은 에폭시기 함유 (메타)아크릴레이트를 포함하는 모노머 조성물을 중합해서 얻어지는 측쇄에 에폭시기를 가지는 중합체에, 에틸렌성 불포화기와 카르복시기를 가지는 화합물을 반응시켜서 히드록시기와 에틸렌성 불포화기를 가지는 측쇄로 변환하며, 그리고 상기 히드록시기에 이소시아네이트기 등의 히드록시기와 반응하는 관능기를 가지는 화합물을 반응시키고, 추가로 상기 에틸렌성 불포화기에, 히드록시기, 티올기 및 아미노기 등의 에틸렌성 불포화기와 반응하는 관능기와 카르복시기를 가지는 화합물을 반응시키는 방법(2) 등에 의해 합성할 수 있다.

[0081] 상기 알칼리 가용성 수지는, 상기 반복 구조 단위 X로 구성되는 호모 폴리머여도 좋고, 2종류 이상의 상기 반복 구조 단위 X로 구성되는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 교대 공중합체 또는 주기적 공중합체여도 좋으며, 또한, 1종류 이상의 상기 반복 구조 단위 X와 다른 반복 구조 단위로 구성되는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 교대 공중합체, 또는 주기적 공중합체여도 좋다. 본 발명의 알칼리 가용성 수지는 저온 경화성, 감도 및 현상성, 및 보존 안정성의 관점에서, R^3이 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 상기 일반식(2)로 나타나는 유기기인 반복 구조 단위 X1과, R^3이 상기 연결기의 탄소 원자에 결합하는 히드록시기인 반복 구조 단위 X2를 적어도 포함하는 랜덤 공중합체인 것이 바람직하다.

[0082] 상기 알칼리 가용성 수지에 있어서, 상기 반복 구조 단위 X의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 감도 및 현상

성의 관점에서, 전체 반복 구조 단위 중에 5~50 mol%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~25 mol%이다.

[0083] 상기 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 감도 및 현상성의 관점에서, 5000~40000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6000~30000이다. 상기 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 이용해서 측정한 폴리스티렌 환산에 따른 수치이고, JIS 7252-4에 준거하여 측정한 수치이다. 후술하는 실시예에 기재된 중량 평균 분자량도, 본 항의 기재에 따라서 구한 수치이다.

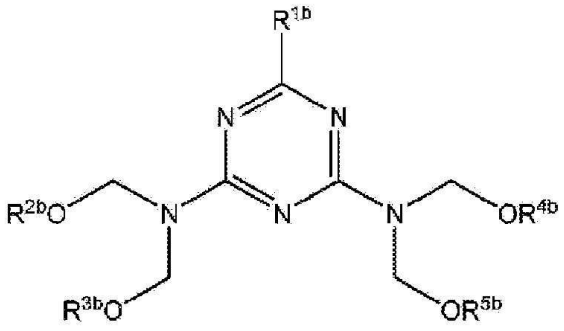
[0084] 상기 알칼리 가용성 수지의 산가는 특별히 제한되지 않지만, 약알칼리성 현상액을 이용한 경우에도 단시간에 현상 가능하도록 하는 관점에서, 10~120 mgKOH/g인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~80 mgKOH/g이다.

[0085] 상기 가교제는 상기 알칼리 가용성 수지와 반응하여 가교 구조를 형성할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 내상성이 뛰어난 경화물을 얻는 관점, 저온 경화성 및 포토리소그래피성을 향상시키는 관점에서, 질소 원자를 2개 이상 포함하는 복소환을 가지는 복소환식 화합물인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 트리아진계 화합물 및/또는 그 축합체, 글리콜 우릴계 화합물 및/또는 그 축합체, 및 이미다졸리디논계 화합물 및/또는 그 축합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. 또한, 상기 화합물이나 그 축합체는, 내상성이 뛰어난 경화물을 얻는 관점, 저온 경화성 및 포토리소그래피성을 향상시키는 관점에서, 아미노기, N-(히드록시알킬)기, 및 N-(알콕시알킬)기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 1종 이상 가지는 것이 바람직하고, N-(히드록시알킬)기 및/또는 N-(알콕시알킬)기를 가지는 것이 보다 바람직하다.

[0086] 상기 가교제의 바람직한 구체적인 예로서는, 완전 또는 부분 알콕시(예를 들면, 메톡시, 에톡시) 메틸화 멜라민 및/또는 그 축합체, 완전 또는 부분 알콕시(예를 들면, 메톡시, 에톡시) 메틸화 구아나민 및/또는 그 축합체, 완전 또는 부분 알콕시(예를 들면, 메톡시, 에톡시) 메틸화 아세토구아나민 및/또는 그 축합체, 완전 또는 부분 알콕시 메틸화 벤조구아나민 및/또는 그 축합체, 완전 또는 부분 알콕시(예를 들면, 메톡시, 에톡시) 메틸화 글리콜우릴 및/또는 그 축합체, 완전 또는 부분 알콕시 메틸화 이미다졸리디논 및/또는 그 축합체를 들 수 있다. 상기 '알콕시'는 탄소 원자수 1~4인 것이 바람직하다. 그러한 가교제의 바람직한 구체적인 예로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸메틸올멜라민, 테트라메톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸구아나민, 테트라메톡시메틸아세토구아나민, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 트리메톡시메틸벤조구아나민, 테트라에톡시메틸벤조구아나민, 테트라메틸올벤조구아나민, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 4,5-디히드록시-1,3-디메톡시메틸-2-이미다졸리디논, 4,5-디메톡시-1,3-디메톡시메틸-2-이미다졸리디논 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 이용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다.

[0087] 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 상기 가교제는 식 B1로 나타나는 화합물 및/또는 그 축합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이다.

[0088] [화학식 12]

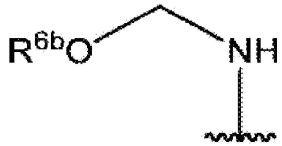


B1

[0089]

[0090] (식 B1 중, R^{1b}는, 탄소 원자 1~25개를 가지고, 치환 또는 비치환 알킬기, 치환 또는 비치환 알케닐기, 치환 또는 비치환 방향족기, 치환 또는 비치환 헤테로 방향족기,

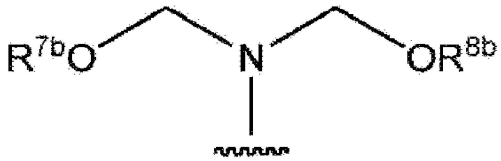
[0091] [화학식 13]



[0092]

[0093] 로 나타나는 1치환 아민, 및

[0094] [화학식 14]

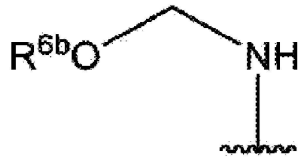


[0095]

[0096] 로 나타나는 2치환 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되며, R^{2b}~R^{8b}는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자 1~10개를 가지고, 치환 또는 비치환 알킬기, 및 치환 또는 비치환 알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택된다.)

[0097] 보다 바람직하게는, 상기 가교제는 식 B1에 있어서, R^{1b}는, 치환 또는 비치환 알킬기, 치환 또는 비치환 방향족기,

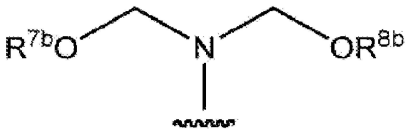
[0098] [화학식 15]



[0099]

[0100] 로 나타나는 1치환 아민, 및

[0101] [화학식 16]

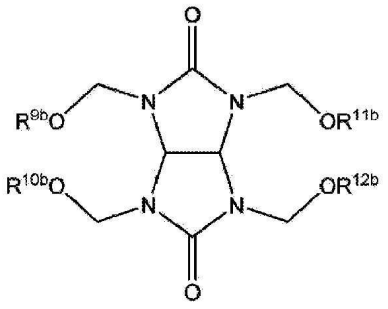


[0102]

[0103] 로 나타나는 2치환 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, R^{2b}~R^{8b}는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 치환 또는 비치환 알킬기로부터 선택되는 화합물 및/또는 그 축합체이다.

[0104] 다른 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 상기 가교제는 식 B2로 나타나는 화합물 및/또는 그 축합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이다.

[0105] [화학식 17]



B2

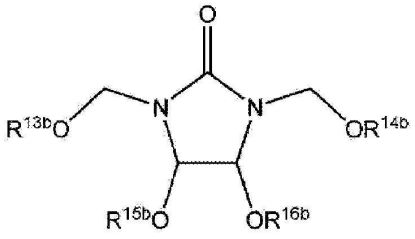
[0106]

[0107] (식 B2 중, R^{9b}~R^{12b}는, 서로 독립적으로, 탄소 원자 1~10개를 가지고, 치환 또는 비치환 알킬기, 및 치환 또는 비치환 알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택된다.)

[0108] 보다 바람직하게는, 상기 가교제는 식 B2에 있어서, R^{9b}~R^{12b}는, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환 알킬기로부터 선택되는 화합물 및/또는 그 축합체이다.

[0109] 또한, 다른 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 상기 가교제는 식 B3으로 나타나는 화합물 및/또는 그 축합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이다.

[0110] [화학식 18]



B3

[0111]

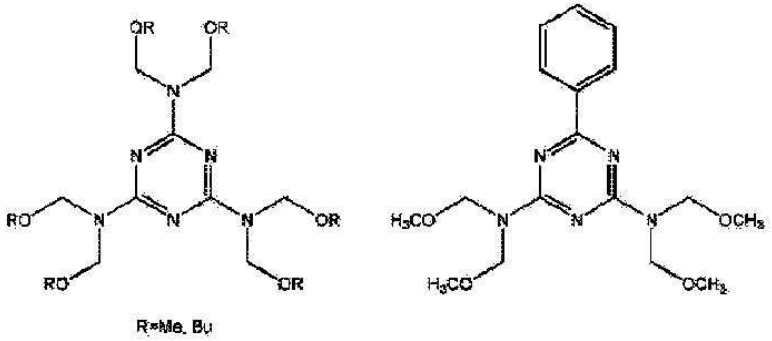
[0112] (식 B3 중, R^{13b} 및 R^{14b}는, 서로 독립적으로, 탄소 원자 1~10개를 가지고, 치환 또는 비치환 알킬기, 및 치환 또는 비치환 알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되며, R^{15b} 및 R^{16b}는, 서로 독립적으로, 수소이거나, 또는 탄소 원자 1~10개를 가지고, 치환 또는 비치환 알킬기, 및 치환 또는 비치환 알케닐기로 이루어지는 군으로부터 선택된다.)

[0113] 보다 바람직하게는, 상기 가교제는, 식 B3에 있어서, R^{13b} 및 R^{14b}는, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환 알킬기로부터 선택되고, R^{15b} 및 R^{16b}는, 서로 독립적으로, 수소, 및 치환 또는 비치환 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물 및/또는 그 축합체이다.

[0114] 더욱 바람직하게는, 식 B3에 있어서, R^{15b} 및 R^{16b}는, 서로 독립적으로 수소이다.

[0115] 상기 가교제의 구체적인 예로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 4,5-디히드록시-1,3-비스(알콕시메틸)이미다졸리딘-2-온, 및 이하의 구조식으로 나타나는 화합물 및/또는 그것들의 축합체를 들 수 있다.

[0116] [화학식 19]



[0117]

[0118] 상기 축합체로서는, 바람직하게는 상기 화합물의 중합체를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 상기 화합물의 2량체, 3량체 또는 보다 고차의 중합체를 들 수 있다. 상기 가교제는 상기 화합물 및 그 축합체여도 좋고, 즉, 상기 화합물과 상기 화합물의 중합체(즉, 2량체, 3량체 또는 보다 고차의 중합체)와의 혼합물이어도 좋다. 다른 실시형태에서는, 상기 축합체가 상기 화합물의 2량체, 3량체, 및 보다 고차의 중합체 중 적어도 1개를 포함해도 좋다. 다른 관점에서는, 상기 가교제가 상기 화합물에 대해서 1보다 크고, 3 또는 그보다 큰 중량 평균 중합도를 가지는 것이어도 좋고, 바람직하게는 1보다 크고 1.8 이하, 보다 바람직하게는 1.3~1.8, 더욱 바람직하게는 1.5의 중량 평균 중합도를 가지는 것이어도 좋지만, 이것들로 한정되지 않는다. 또한, 상기 화합물의 축합체에서의 중량 평균 중합도가 1인 경우, 그 축합체는 그 화합물 자체인 것을 의미한다. 중량 평균 중합도는 상기 범위 내의 임의의 수치로서, 바람직하게는, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 3, 4 또는 그보다 큰 수치이고, 보다 바람직하게는, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8이며, 더욱 바람직하게는 1.5이다.

[0119] 상기 가교제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 효과를 충분히 얻는 관점에서, 상기 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대해서 10~100 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~80 질량부이며, 더욱 바람직하게는 30~50 질량부이다.

[0120] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 상기 알칼리 가용성 수지와 상기 가교제의 반응을 촉진시키는 관점에서, 추가로 산 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 산 촉매는 브뢴스테드산(Brønsted acid) 및/또는 루이스산으로부터 선택되는 화합물, 혹은 그 염, 또는 그 용매화물이어도 좋다. 산 촉매로서는, 예를 들면, 디노닐나프탈렌디술폰산, 디노닐나프탈렌(모노)술폰산, 도데실벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산(PTS), 인산, 황산 및 아세트산 등의 프로톤산 혹은 그 염, 또는 그 용매화물을 들 수 있고, 바람직하게는 p-톨루엔술폰산, 피리디늄-p-톨루엔술폰산, 또는 그 수화물이다. 이들은 1종을 이용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 또한, 산 촉매에는 빛이나 열에 의해 산을 발생시키는 화합물(이른바 산 발생제)도 포함된다. 산 발생제로서는 시판하는 것을 이용할 수 있고, 대표적으로는, 술포늄 이온이나 요오도늄 이온을 양이온부로 하는 오늄염을 들 수 있다.

[0121] 상기 산 촉매의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 고형분 중에 0.1~5 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~3 질량%이며, 더욱 바람직하게는 1~2 질량%이다.

[0122] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 중합성 모노머를 함유해도 되지만, 보존 안정성의 관점에서, 중합성 모노머를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0123] 상기 중합성 모노머는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 노닐페닐카르비톨(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실카르비톨(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 및 N-비닐피롤리돈 등의 단관능 모노머나, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트 및 디알릴벤젠포스포네이트 등의 다관능 방향족 비닐계 모노머; (디)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리

메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 및 트리스(히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리(메타)아크릴레이트 등의 다관능(메타)아크릴레이트 등의 다관능 모노머를 들 수 있다. 이들 중합성 모노머는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0124] 감광성 수지 조성물이 상기 중합성 모노머를 함유하는 경우, 그 함유량은 상기 알칼리 가용성 수지 100 질량부에 대해서 30~100 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40~90 질량부이며, 더욱 바람직하게는 50~80 질량부이다.

[0125] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 광중합 개시제를 함유해도 좋다. 상기 광중합 개시제는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르 등의 벤조인과 그것의 알킬에테르류; 아세트페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세트페논, 1,1-디클로로아세트페논 등의 아세트페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤 등의 티옥산톤류; 아세트페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논 등의 벤조페논류; 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온이나 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1; 아실포스핀옥사이드류 및 키산톤류 등을 들 수 있다. 이들 광중합 개시제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0126] 상기 광중합 개시제의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 고형분 중에 0.1~10 질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~9 질량%이며, 더욱 바람직하게는 1~8 질량%이다.

[0127] 상기 감광성 수지 조성물에는 광중합 개시 조제(助劑)를 첨가해도 좋다. 광중합 개시 조제로서는, 예를 들면, 1,3,5-트리스(3-메르캅토프로피오닐옥시에틸)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3-메르캅토부틸옥시에틸)-이소시아누레이트(쇼와덴코사 제조, 카렌즈 MT(등록상표) NR1), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트) 등의 3관능 티올 화합물; 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토부틸레이트)(쇼와덴코사 제조, 카렌즈 MT(등록상표) PEI) 등의 4관능 티올 화합물; 디펜타에리트리톨헥사키스(3-프로피오네이트) 등의 6관능 티올 화합물 등의 다관능 티올을 들 수 있다. 이들 광중합 개시 조제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0128] 상기 감광성 수지 조성물에는 열중합 개시제를 첨가해도 좋다. 열중합 개시제로서는, 예를 들면, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 유기과산화물; 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 이들 열중합 개시제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0129] 상기 감광성 수지 조성물에는 불포화 폴리에스테르, 에폭시아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트 등의 라디칼 중합성 올리고머; 에폭시 수지 등의 경화성 수지를 첨가해도 좋다.

[0130] 상기 감광성 수지 조성물은 용매를 함유해도 좋다. 용매로서는, 예를 들면, 테트라히드로푸란, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트 등의 에스테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류; 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 클로로포름, 디메틸술폭시드 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 용매의 함유량은 당해 조성물을 사용할 때의 최적 점도에 따라서 적절하게 설정하면 좋다.

[0131] 상기 감광성 수지 조성물은 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 수산화 알루미늄, 탈크, 진흙, 황산 바륨 등의 충진재, 표면 조정제(계면활성제), 염료, 안료, 소포제(消泡劑), 커플링제, 레벨링제, 증감제, 이형제, 활제(滑劑), 가소제(可塑劑), 산화 방지제, 자외선 흡수제, 난연제, 중합 억제제, 증점제 및 분산제 등 공지의 첨가제를 함유하고 있어도 좋다.

[0132] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 내상성이 뛰어난 경화물을 형성할 수 있고, 저온 경화성 및 포토리소그래피성이 뛰어나기 때문에 레지스트 재료로서 바람직하게 이용된다.

[0133] 본 발명의 경화물은 상기 감광성 수지 조성물을 경화함으로써 얻을 수 있다. 상기 경화물의 제조 방법으로서는, 예를 들면, 상기 감광성 수지 조성물을 성형 금형(수지 금형)에 주입하거나, 혹은 상기 감광성 수지 조성물을 기재(基材)(기판)나 각종 기능층 위에 코팅해서 원하는 형상으로 한 후, 빛(예를 들면, 자외선)을 조사하여 상기 감광성 수지 조성물을 경화하는 방법을 들 수 있다. 경화의 조건은, 사용하는 상기 감광성 수지 조성물에 따라서 적절하게 조정한다.

[0134] 상기 경화물은, 포토 스페이서, 격벽재, 렌즈재, 층간 절연막재, 보호막재, 광도파로재, 또는 평탄화막재로서 바람직하게 이용되고, 특히 포토 스페이서로서 바람직하게 이용된다.

[0135] 포토 스페이서의 형성 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 감광성 수지 조성물을 유리 또는 투명 플라스틱 필름 등의 기판에 도포하고, 건조하여 도막을 형성하며, 그 다음, 포토리소그래피에 의해서 형성할 수 있다. 포토리소그래피에 있어서는, 예를 들면, 도막 위에 포토마스크를 배치하고, 자외선을 조사함으로써 도막을 광경화시켜서, 자외선 조사 후의 도막에 알칼리 수용액을 산포하고, 미노광부(未露光部)를 용해, 제거하고 남은 노광부를 수세(水洗)하여 현상함으로써 포토 스페이서를 형성한다. 그 후, 포스트베이크를 실시해도 좋다.

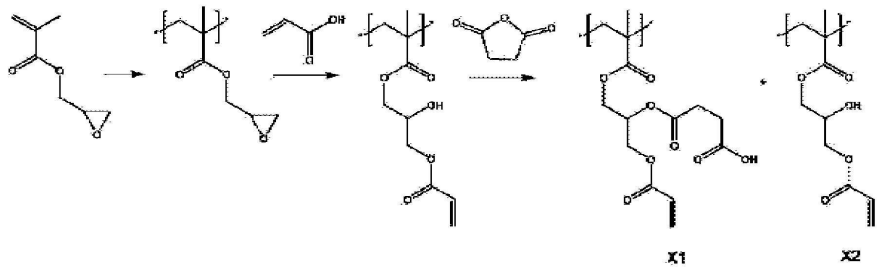
[0136] 실시예

[0137] 이하에 실시예를 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해서 전혀 한정되지 않는다.

[0138] [합성예 1] 알칼리 가용성 수지 1의 합성

[0139] 하기 제조 방법에 따라서, 하기 반복 구조 단위 X1 및 X2를 포함하는 알칼리 가용성 수지 1을 합성하였다.

[0140] [화학식 20]



[0141]

[0142] 가열 냉각·교반 장치, 환류 냉각관 및 질소 도입관을 구비한 유리제 플라스크에, 글리시딜메타크릴레이트 100 g, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 212 g을 넣었다. 계(系)내의 기상 부분을 질소로 치환한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 17 g을 첨가하고, 80℃에서 가열해서, 이 온도에서 8시간 반응시켰다. 얻어진 용액에 추가로 아크릴산 53.2 g, 트리페닐포스핀 1.0 g, 하이드로퀴논 0.02 g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 6.0 g을 첨가하고, 100℃에서 16시간 반응시켰다. 반응 후, 반응 용액에 추가로 무수 숙신산 3.7 g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 13.0 g을 첨가하고, 65℃에서 6시간 반응시켜서, 알칼리 가용성 수지 1을 45 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 1의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000이었다. 또한, 분자량 측정은 겔 침투 크로마토그래피(도소사 제조, 품번: HLC-8120, 컬럼: G-5000HXL 및 G-3000HXL의 2연결, 검출기: RI, 이동상: 테트라히드로푸란)로 실시하였다. 이하에서도 동일한 방법으로 중량 평균 분자량을 측정하였다. 또한, 알칼리 가용성 수지 1의 산가는 21 mgKOH/g이었다. X1과 X2의 몰비(이론값)는 15:85이다.

[0143] [합성예 2] 알칼리 가용성 수지 2의 합성

[0144] 교반 장치, 환류 냉각관, 질소 도입관 및 온도계를 구비한 반응 용기에, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 20.0 g, 프로필렌글리콜 60.0 g을 넣고, 질소를 불어넣으면서 용해시켰다. 65℃까지 가열한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN) 2.4 g을 첨가하고, 65℃로 가열하여, 이 온도에서 8시간 반응시켜서 알칼리 가용성 수지 2를 25 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 2의 중량 평균 분자량(Mw)은 6,000이었다.

[0145] [합성예 3] 알칼리 가용성 수지 3의 합성

[0146] 교반 장치, 환류 냉각관, 질소 도입관 및 온도계를 구비한 반응 용기에, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 18.4 g, 메타크릴산 1.6 g 및 프로필렌글리콜 60.0 g을 넣고, 질소를 불어넣으면서 용해시켰다. 65℃까지 가열한 후,

2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN) 2.4 g을 첨가하고, 65℃로 가열하여, 이 온도에서 8시간 반응시켜서 알칼리 가용성 수지 3을 25 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 3의 중량 평균 분자량(Mw)은 6,000이었다.

[0147] [합성예 4] 알칼리 가용성 수지 4의 합성

[0148] 교반 장치, 환류 냉각관, 질소 도입관 및 온도계를 구비한 반응 용기에, 4-히드록시페닐메타크릴레이트 20.0 g, 프로필렌글리콜 60.0 g을 넣고, 질소를 불어넣으면서 용해시켰다. 65℃까지 가열한 후, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN) 2.4 g을 첨가하고, 65℃로 가열하여, 이 온도에서 8시간 반응시켜서 알칼리 가용성 수지 4를 25 질량% 포함하는 용액을 얻었다. GPC로 분자량을 측정한 결과, 알칼리 가용성 수지 4의 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000이었다.

[0149] 실시예 1~8 및 비교예 1~10

[0150] [감광성 수지 조성물의 조제]

[0151] 알칼리 가용성 수지 1, 2, 3 또는 4를 포함하는 상기 각 용액에 대해서, 표 1에 기재한 각 원료를 표 1에 기재한 비율로 혼합하여 감광성 수지 조성물을 조제하였다. 또한, 표 1 중의 각 성분에서의 수치의 단위는 질량부이다. 혼합은 실온에서 실시하고, 중합 반응이 개시되지 않도록 자외선을 차단하여 실시하였다. 표 1에 기재한 각 원료는 이하와 같다.

[0152] <아크릴 모노머>

[0153] 모노머 1: 아로닉스 MT-3545(도아고세이 제조, 주성분이 아크릴기를 5개 가지는 모노머)

[0154] 모노머 2: 아로닉스 M-923(도아고세이 제조, 주성분이 아크릴기를 2개 가지는 이소시아누르 골격을 가지는 모노머)

[0155] 모노머 3: 비스코트 #802(오사카 유기화학공업 제조, 주성분에 아크릴기를 7~9개 가지는 모노머)

[0156] 모노머 4: 라이트 아크릴레이트 DCP-A(교에이샤 화학 제조, 트리시클로환을 가지는 2관능 모노머)

[0157] <가교제>

[0158] 가교제 1: MX-750(산와 케미컬 제조, 이미노기와 메틸올기를 가지는 멜라민)

[0159] 가교제 2: MX-730(산와 케미컬 제조, 이미노기와 에테르 보호 메틸올기를 가지는 멜라민)

[0160] 가교제 3: MW-30(산와 케미컬 제조, 에테르 보호 메틸올기를 가지는 멜라민)

[0161] 가교제 4: MW-270(산와 케미컬 제조, 에테르 보호 메틸올기를 가지는 글리콜우릴)

[0162] 가교제 5: MX-002(산와 케미컬 제조, 이미노기와 메틸올기를 가지는 멜라민)

[0163] <산 촉매>

[0164] p-톨루엔술폰산

[0165] SP-606(ADEKA 제조, 광산(光酸) 발생제)

[0166] <광중합 개시제>

[0167] Irgacure OXE01(BASF 재팬 제조, 광라디칼 개시제)

[0168] <표면 조정제(계면활성제)>

[0169] DOWSIL™ FZ-2122(도레 · 다우코닝 제조, 계면활성제)

[0170] <평가방법>

[0171] [연필 경도]

[0172] 10cm×10cm 사방의 각 유리 기판 위에, 스핀 코터를 이용해서 실시예 1~8 및 비교예 1~10에서 조제한 각 감광성 수지 조성물을, 완성된 막 두께가 2.0㎛가 되도록 도포하고, 진공 건조 장치(VCD)를 이용하여 실온에서 감압 건조시켰다. 당해 도막을 90℃의 핫 플레이트 위에서 2분간 가열하여 용제를 완전히 제거하였다. 그 후, 얻어진

도막에 대해서, 초고압 수은등의 빛을 60 mJ/cm^2로 조사하였다(365 nm에서의 조도: 20mW/cm^2). 그 후, 120℃에서 30분간 포스트베이크 함으로써, 경화막 부착 기판을 제작하였다. 얻어진 경화막 부착 기판 위에, 연필을 45도의 각도로 750 g의 가중을 가하여 1 cm 정도 긁고, 흠집이 생기지 않는 가장 단단한 것을 연필 경도로 하였다. 연필 경도는, B 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 HB 이상이며, 더욱 바람직하게는 F 이상이다.

[0173] [패터닝 현상 특성(포토리소그래피성)]

[0174] 10cm×10cm 사방의 각 유리 기판 위에, 스핀 코터를 이용해서 실시예 1~8 및 비교예 1~10에서 조제한 각 감광성 수지 조성물을, 완성된 막 두께가 2.0㎛가 되도록 도포하고, 진공 건조 장치(VCD)를 이용하여 실온에서 감압 건조시켰다. 당해 도막을 90℃의 핫 플레이트 위에서 2분간 가열하여 용제를 완전히 제거하였다. 그 후, 얻어진 도막에 대해서, 아일랜드 형성용 마스크를 통해서 초고압 수은등의 빛을 60 mJ/cm^2로 조사하였다(365 nm에서의 조도: 20mW/cm^2). 또한, 마스크와 기판의 간격(노광 갭)은 200㎛로 노광을 실시하였다. 그 후, 0.5%의 수산화칼륨 수용액의 현상액을 이용하여 60초 알칼리 현상을 실시하였다. 수세한 후, 120℃에서 30분간 포스트베이크 함으로써 아일랜드 패턴을 형성하였다. 그리고, 레이저 현미경으로 현상 후의 기판 위에 형성된 아일랜드 패턴을 관찰하였다. 또한, 패터닝 현상 특성은 이하의 기준으로 평가하였다.

[0175] ○: 박리나 형상의 이상 없이 아일랜드 패턴을 작성할 수 있다.

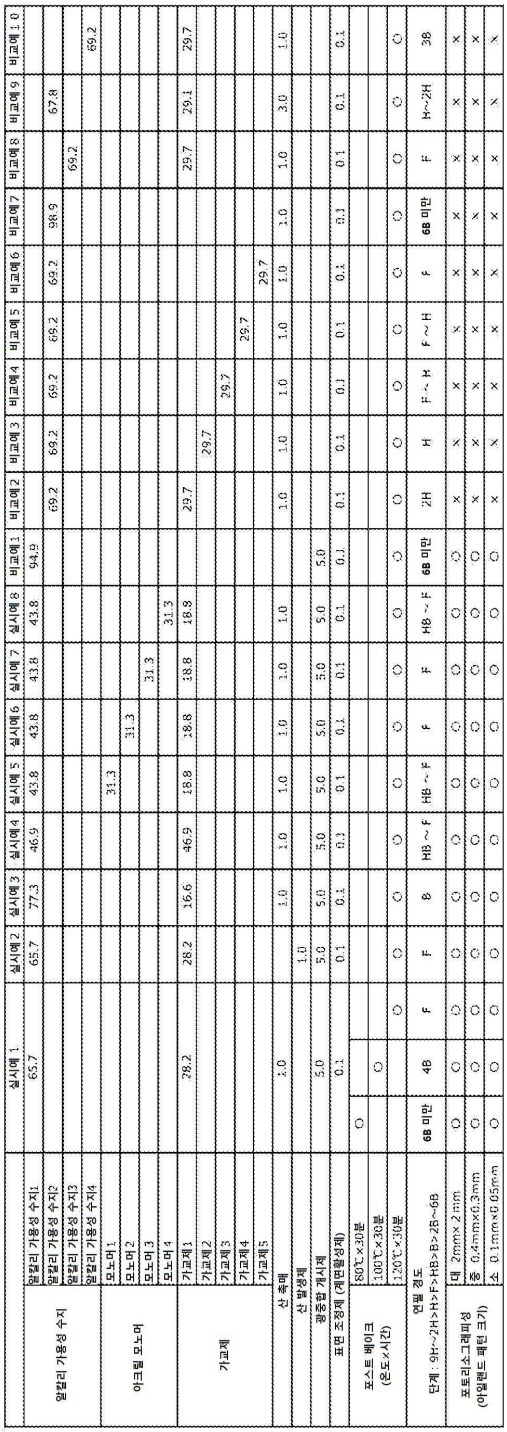
[0176] △: 아일랜드 패턴을 작성할 수 있지만, 아일랜드의 일부에 박리 또는 형상 이상이 생긴다.

[0177] ×: 아일랜드 패턴을 작성할 수 없다.

[0178] [보존 안정성]

[0179] 실시예 1 및 비교예 2에서 조제한 각 감광성 수지 조성물을 5℃ 보냉 하에, 8일 및 24일 경과하도록 한 후, 실온으로 되돌린 각 감광성 수지 조성물의 점도를 측정하여, 점도 증가율을 구했다. 실시예 1의 감광성 수지 조성물은, 8일 후의 점도 증가율이 2.5%, 24일 후의 점도 증가율이 3.4%였다. 비교예 2의 감광성 수지 조성물은, 8일 후의 점도 증가율이 12.9%, 24일 후의 점도 증가율이 15.7%였다.

[0180] [표 1]



		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
알칼리 가용성 수지	알칼리 가용성 수지1	65.7	65.7	77.3	46.9	43.8	43.8	43.8	43.8	94.9								67.8	
	알칼리 가용성 수지2										69.2								
	알칼리 가용성 수지3																69.2		
	알칼리 가용성 수지4																		69.2
아크릴 모노머	모노머1					31.3													
	모노머2						31.3												
	모노머3							31.3											
	모노머4								31.3										
	모노머5																		
가교제	가교제1	28.2	28.2	16.6	46.9	18.8	18.8	18.8	18.8		29.7						29.7	29.1	29.7
	가교제2											29.7							
	가교제3												29.7						
	가교제4													29.7					
	가교제5														29.7				
산 축매		1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0
산 발생제			1.0																
광중합 개시제		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0									
표면 조정제 (계면활성제)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
포스트 베이크 (온도×시간)	80℃×30분	○																	
	100℃×30분		○																
	120℃×30분			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
연필 경도 단계 : 9H~2H>H>F>HB>B>2B~6B		6B 미만	4B	F	B	HB ~ F	HB ~ F	F	HB ~ F	6B 미만	2H	H	F ~ H	F ~ H	F	6B 미만	F	H~2H	3B
포토리소그래피성 (아일랜드 패턴 크기)	대 2mm×2mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	중 0.4mm×0.3mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	소 0.1mm×0.05mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0181]

산업상 이용가능성

[0182] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 포토 스페이서, 격벽재, 렌즈재, 층간 절연막재, 보호막재, 광도파로재 또는 평탄화막재의 원료로서 바람직하게 이용된다.