



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월11일
(11) 등록번호 10-1725810
(24) 등록일자 2017년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) C08F 20/28 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/039 (2013.01)
C08F 20/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7006403
(22) 출원일자(국제) 2013년09월17일
심사청구일자 2015년03월12일
(85) 번역문제출일자 2015년03월12일
(65) 공개번호 10-2015-0043440
(43) 공개일자 2015년04월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/074977
(87) 국제공개번호 WO 2014/050627
국제공개일자 2014년04월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-217499 2012년09월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009288343 A*
JP2011227449 A*
KR1020110042006 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
시모야마 타츠야
일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이
히키타 마사노리
일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 13 항

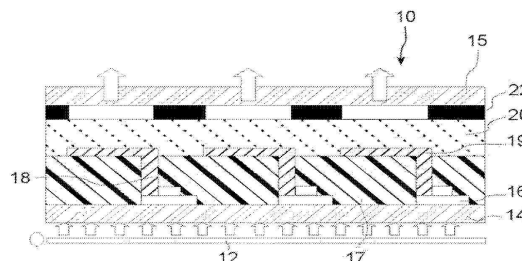
심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 이것을 사용한 경화막의 제조 방법, 경화막, 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치

(57) 요약

높은 감도를 유지하면서 내약품성이 우수한 감광성 수지 조성물의 제공. (a1) 산기가 산분해성기로 보호된 기를 갖는 구성단위 및 (a2) 가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체, (2) (a1) 산기가 산분해성기로 보호된 기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체 및 (a2) 가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체, (B) 광산발생제, 분자량이 1000이하이며, 방향환중에 적어도 하나의 질소원자를 포함하고, 또한 방향환중에 적어도 2개의 배위원자를 포함하는 방향족 복소환 화합물, 및 (D) 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02F 1/1333 (2013.01)

G03F 7/0045 (2013.01)

H01L 27/3258 (2013.01)

(72) 발명자

사타케 료

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

카시와기 다이스케

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

하기 1 및 2 중 적어도 한쪽을 만족시키는 중합체를 포함하는 중합체 성분 A,

1: 산기가 산분해성기로 보호된 잔기를 갖는 구성단위 a1 및 가교성기를 갖는 구성단위 a2를 갖는 중합체,

2: 산기가 산분해성기로 보호된 잔기를 갖는 구성단위 a1를 갖는 중합체 및 가교성기를 갖는 구성단위 a2를 갖는 중합체,

광산발생제 B,

피라졸계 화합물, 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 티아졸계 화합물, 이소티아졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸계 화합물, 피리미딘계 화합물, 트리아진계 화합물, 퀴나졸린계 화합물, 프탈라진계 화합물, 페난트롤린계 화합물 및 비피리딘계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 방향족 복소환 화합물 C, 및

용제 D를 포함하고,

상기 방향족 복소환 화합물 C는 분자량이 1000이하이고, 무치환이거나, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 티오알콕시기, 히드록실기, 카르복실기, 아세틸기, 시아노기 및 할로겐 원자에서 선택된 기로 치환된 방향족 복소환 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 성분 A의 중합체에 있어서 가교성기를 갖는 구성단위 a2에 포함되는 가교성기는 에폭시기, 옥세타닐기, 및 $-NH-CH_2-O-R$ 로 나타내어지는 기로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물; R은 수소원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기이다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산분해성기가 아세탈의 형태로 보호된 구조를 갖는 기인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체 성분 A의 중합체 중 어느 하나가 산기를 더 함유하는 중합체인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 중합체 성분 A의 중합체 중 어느 하나가 산기를 더 함유하는 중합체인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광산발생제 B가 옥심술포네이트 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방향족 복소환 화합물 C에 있어서의 방향환이 갖는 치환기로서 아미노기를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정,

도포된 감광성 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정,

용제가 제거된 감광성 수지 조성물을 활성 광선에 의해 노광하는 노광 공정,

노광된 감광성 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정, 및

현상된 감광성 수지 조성물을 열경화하는 포스트 베이킹 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막의 형성 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 현상 공정 후 상기 포스트 베이킹 공정 전에, 현상된 감광성 수지 조성물을 전면 노광하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막의 형성 방법.

청구항 10

제 8 항에 기재된 경화막의 형성 방법에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 경화막.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

층간 절연막인 것을 특징으로 하는 경화막.

청구항 12

제 10 항에 기재된 경화막을 구비하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 표시 장치.

청구항 13

제 10 항에 기재된 경화막을 구비하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포지티브형 감광성 수지 조성물, 경화막의 형성 방법, 경화막, 액정 표시 장치, 및 유기 EL 표시 장치에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 액정 표시 장치, 유기 EL 표시 장치, 집적 회로 소자, 고체 촬상 소자 등의 전자부품의 평탄화막, 보호막이나 층간 절연막의 형성에 바람직한 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 박막 트랜지스터(이하, 「TFT」라고 기재한다.)형 액정 표시 소자나 자기 헤드 소자, 집적 회로 소자, 고체 촬상 소자 등의 전자부품에는 일반적으로 층상으로 배치되는 배선 사이를 절연하기 위해서 층간 절연막이 형성되어 있다. 층간 절연막을 형성하는 재료로서는 필요로 하는 패턴 형상을 얻기 위한 공정수가 적고 또한 충분한 평탄성을 갖는 것이 바람직한 점에서 감광성 수지 조성물이 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 감광성 수지 조성물로서는 예를 들면 특허문헌 1을 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2011-209681호 공보

발명의 내용

- [0004] 이러한 표시 장치 등의 전자부품의 제조에는 다양한 약액이 사용되고, 이들 약액에 대한 내성이 필수가 된다. 또한 고온도, 고습도, 고압력 조건하에서의 높은 패널 신뢰성이 요구되고, 최근의 표시 장치의 고선명화에 따라 그 요구는 점점 높아지고 있다.
- [0005] 또한 전자부품에 있어서의 층간 절연막을 형성하기 위해서 사용되는 감광성 수지 조성물에는 증감제나 광개시조제로서 방향족 복소환 화합물이 첨가되는 일이 있다. 그러나, 본원 발명자가 검토한 결과, 이들 감광성 수지 조성물은 막경화후의 내약품성이 낮아 이들 감광성 수지 조성물을 사용하면 패널 신뢰성 시험에 있어서 패널 표시 불균일이 생기기 쉬워지는 경우가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0006] 본 발명은 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 한 것으로서, 감도가 높고, 경화막의 내약품성이 우수하고, 패널 신뢰성 시험에 있어서 패널 표시 불균일의 발생을 억제한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이러한 감광성 수지 조성물을 사용한 경화막의 형성 방법, 경화막, 유기 EL 표시 장치, 및 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 이러한 상황 하에서 본원 발명자가 예의 검토를 행하여 검토를 행한 결과, 소정의 분자량을 갖고, 방향환중에 적어도 1개의 질소원자를 포함하고, 또한 방향환중에 적어도 2개의 배위원자를 포함하는 방향족 복소환 화합물을 사용함으로써, 높은 감도를 유지하면서, 내약품성이 우수한 것을 찾아냈다. 이 메커니즘은 확실하지 않지만, 저분자량의 방향족 복소환 화합물은 기관측으로 용이하게 이동하고, 방향족 복소환 화합물중의 배위원자가 하지 기관과 상호작용하고, 고온도, 고습도, 고압력 조건하에서 발생하는 감광성 수지 조성물로부터의 분해물이 하지 기관에 침입하는 것을 억제하여 패널 신뢰성의 향상에 기여하고 있다고 생각된다. 또한 방향족 복소환 화합물이 경화막의 가교를 촉진시키고 있다라고 추정되어 내약품성의 향상에 기여하고 있는 것이라고 생각된다.
- [0008] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 하기 <1>의 수단이며, 바람직하게는 하기 <2>~<16>의 수단이다.
- [0009] <1> (A) 하기 (1) 및 (2) 중 적어도 한쪽을 만족시키는 중합체를 포함하는 중합체 성분,
- [0010] (1) (a1) 산기가 산분해성기로 보호된 잔기를 갖는 구성단위, 및 (a2) 가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체,
- [0011] (2) (a1) 산기가 산분해성기로 보호된 잔기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체, 및 (a2) 가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체,
- [0012] (B) 광산발생제,
- [0013] (C) 방향족 복소환 화합물, 및
- [0014] (D) 용제,
- [0015] 를 포함하고, 상기 (C)방향족 복소환 화합물은 분자량 1000이하이며, 방향환중에 적어도 1개의 질소원자를 포함하고, 또한 방향환중에 적어도 2개의 배위원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [0016] <2> 상기 (C)의 방향족 복소환 화합물은 5원환 방향족 복소환 화합물, 6원환 방향족 복소환 화합물, 5원환 방향족 복소환 구조 및 6원환 방향족 복소환 구조 중 적어도 한쪽을 포함하는 다환식 방향족 복소환 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 <1>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0017] <3> 상기 배위원자가 질소원자, 황원자, 산소원자 중 어느 하나인 <1> 또는 <2>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0018] <4> 상기 (A)의 중합체에 있어서, (a2) 가교성기를 갖는 구성단위에 포함되는 가교성기는 에폭시기, 옥세타닐기, 및 $-NH-CH_2-O-R$ (R은 수소원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기)로 나타내어지는 기에서 선택되는 적어도 1종인 <1>~<3> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

- [0019] <5> 상기 산분해성기가 아세탈의 형태로 보호된 구조를 갖는 기인 <1>~<4> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0020] <6> 상기 (A)의 중합체 성분 중 어느 하나는 산기를 더 함유하는 중합체인 <1>~<5> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0021] <7> 상기 (B)의 광산발생제는 옥심술포네이트 화합물인 <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0022] <8> 상기 (C)의 방향족 복소환 화합물은 방향환중에 2~3개의 배위원자를 포함하는 <1>~<7> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0023] <9> 상기 (C)의 방향족 복소환 화합물은 방향환중에 적어도 2개의 질소원자를 포함하는 <1>~<8> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0024] <10> 상기 (C)방향족 복소환 화합물이 갖는 환은 단환 및/또는 2개 또는 3개의 환의 축합환인 <1>~<9> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0025] <11> 상기 (C)방향족 복소환 화합물에 있어서의 방향환이 갖는 치환기로서 아미노기를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 <1>~<10> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0026] <12> (1) <1>~<11> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정,
- [0027] (2) 도포된 감광성 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정,
- [0028] (3) 용제가 제거된 감광성 수지 조성물을 활성 광선에 의해 노광하는 노광 공정,
- [0029] (4) 노광된 감광성 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정, 및
- [0030] (5) 현상된 감광성 수지 조성물을 열경화하는 포스트 베이킹 공정을 포함하는 경화막의 형성 방법.
- [0031] <13> 상기 현상 공정후, 상기 포스트 베이킹 공정전에 현상된 감광성 수지 조성물을 전면 노광하는 공정을 포함하는 <12>에 기재된 경화막의 형성 방법.
- [0032] <14> <12> 또는 <13>에 기재된 방법에 의해 형성된 경화막.
- [0033] <15> 층간 절연막인 <14>에 기재된 경화막.
- [0034] <16> <14> 또는 <15>에 기재된 경화막을 구비하는 유기 EL 표시 장치 또는 액정 표시 장치.
- [0035] (발명의 효과)
- [0036] 본 발명에 의하면, 높은 감도를 유지하면서 내약품성이 우수한 감광성 수지 조성물, 패턴의 제조 방법, 유기 EL 표시 장치, 액정 표시 장치의 제조 방법 및 경화막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 액정 표시 장치의 일례의 구성 개념도를 나타낸다. 액정 표시 장치에 있어서의 액티브 매트릭스 기판의 모식적인 단면도를 나타내고, 층간 절연막인 경화막(17)을 갖고 있다.
- 도 2는 유기 EL 표시 장치의 일례의 구성 개념도를 나타낸다. 보텀 이미션형의 유기 EL 표시 장치에 있어서의 기판의 모식적 단면도를 나타내고, 평탄화막(4)을 갖고 있다.

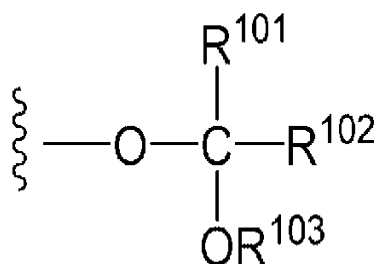
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대해서 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은 본 발명의 대표적인 실시형태에 의거해서 이루어지는 일이 있지만, 본 발명은 그러한 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본원 명세서에 있어서 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0039] 또, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면 「알킬기」란 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0040] 또한, (메타)아크릴산이란 아크릴산 및/또는 메타아크릴산을 의미한다.

- [0041] 본 발명의 감광성 수지 조성물(이하, 「본 발명의 조성물」이라고 하는 일이 있다.)은 (A)하기 (1) 및 (2) 중 적어도 한쪽을 만족시키는 중합체를 포함하는 중합체 성분,
- [0042] (1) (a1)산기가 산분해성기로 보호된 잔기를 갖는 구성단위, 및 (a2)가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체,
- [0043] (2) (a1)산기가 산분해성기로 보호된 잔기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체, 및 (a2)가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체,
- [0044] (B) 광산발생제,
- [0045] (C)방향족 복소환 화합물, 및
- [0046] (D) 용제,
- [0047] 를 포함하고, 상기 (C)방향족 복소환 화합물이 분자량 1000이하이며, 방향환중에 적어도 1개의 질소원자를 포함하고, 또한 방향환중에 적어도 2개의 배위원자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한 본 발명의 감광성 수지 조성물은 화학종족 포지티브형 감광성 수지 조성물인 것이 바람직하다.
- [0048] 이하, 본 발명의 조성물에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0049] <(A) 중합체 성분>
- [0050] 본 발명의 조성물은 중합체 성분으로서, (1) (a1)산기가 산분해성기로 보호된 기를 갖는 구성단위 및 (a2)가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체, 및 (2) (a1)산기가 산분해성기로 보호된 기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체 및 (a2)가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체 중 적어도 한쪽을 포함한다. 또한, 이들 이외의 중합체를 포함하고 있어도 좋다. 본 발명에 있어서의 (A) 중합체 성분(이하, 「(A)성분」이라고 한다)은 특별히 서술하지 않는 한 상기 (1) 및/또는 (2)에 추가해서 필요에 따라 첨가되는 다른 중합체를 포함한 것을 의미한다.
- [0051] <<구성단위(a1)>>
- [0052] 성분 A는 (a1)산기가 산분해성기로 보호된 기를 갖는 구성단위를 적어도 갖는다. (A)성분이 구성단위(a1)를 가짐으로써 매우 고감도의 감광성 수지 조성물로 할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서의 「산기가 산분해성기로 보호된 기」는 산기 및 산분해성기로써 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 구체적인 산기로서는 카르복실기, 및 페놀성 수산기를 바람직하게 들 수 있다. 또한 산분해성기로써는 산에 의해 비교적 분해되기 쉬운 기(예를 들면 후술하는 식(A1)으로 나타내어지는 기의 에스테르 구조, 테트라히드로피라닐에스테르기, 또는 테트라히드로푸라닐에스테르기 등의 아세탈계 관능기)나 산에 의해 비교적 분해되기 어려운 기(예를 들면 tert-부틸에스테르기 등의 제3급 알킬기, tert-부틸카보네이트기 등의 제3급 알킬카보네이트기)를 사용할 수 있다.
- [0054] (a1)산기가 산분해성기로 보호된 기를 갖는 구성단위는 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위, 또는 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위인 것이 바람직하다.
- [0055] 이하, 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)와, 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)에 대해서 순차적으로 각각 설명한다.
- [0056] <<<(a1-1)산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위>>>
- [0057] 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)는 카르복실기를 갖는 구성단위의 카르복실기가, 이하에서 상세하게 설명하는 산분해성기에 의해 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위이다.
- [0058] 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)에 사용할 수 있는 상기 카르복실기를 갖는 구성단위로서는 특별히 제한되지 않고 공지의 구성단위를 사용할 수 있다. 예를 들면 불포화 모노 카르복실산, 불포화 디카르복실산, 불포화 트리카르복실산 등의 분자중에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 카르복실산 등에 유래하는 구성단위(a1-1-1)나, 에틸렌성 불포화기와 산무수물 유래의 구조를 함께 갖는 구성단위(a1-1-2)를 들 수 있다.
- [0059] 이하, 상기 카르복실기를 갖는 구성단위로서 사용되는 (a1-1-1)분자중에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 카르복실산 등에 유래하는 구성단위와, (a1-1-2)에틸렌성 불포화기와 산무수물 유래의 구조를 함께 갖는 구성단위에 대해서 각각 순서대로 설명한다.

- [0060] <<<<(a1-1-1)분자중에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 카르복실산 등에 유래하는 구성단위>>>>
- [0061] 상기 분자중에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 카르복실산 등에 유래하는 구성단위(a1-1-1)로서 본 발명에서 사용되는 불포화 카르복실산으로서는 이하에 열거하는 것이 사용된다. 즉, 불포화 모노 카르복실산으로서는 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α-클로로아크릴산, 계피산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-숙신산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-프탈산 등을 들 수 있다. 또한 불포화 디카르복실산으로서는 예를 들면 말레산, 푸말산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 등을 들 수 있다. 또한 카르복실기를 갖는 구성단위를 얻기 위해서 사용되는 불포화 다가 카르복실산은 그 산무수물이어도 좋다. 구체적으로는 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등을 들 수 있다. 또한 불포화 다가 카르복실산은 다가 카르복실산의 모노(2-메타크릴로일옥시알킬)에스테르이어도 이여도 좋고, 예를 들면 숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸) 등을 들 수 있다. 또한, 불포화 다가 카르복실산은 그 양 말단 디카르복시폴리머의 모노(메타)아크릴레이트이어도 좋고, 예를 들면 ω-카르복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트, ω-카르복시폴리카프로락톤모노메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한 불포화 카르복실산으로서는 아크릴산-2-카르복시에틸에스테르, 메타크릴산-2-카르복시에틸에스테르, 말레산 모노알킬에스테르, 푸말산 모노알킬에스테르, 4-카르복시스티렌 등도 사용할 수 있다.
- [0062] 그 중에서도, 현상성의 관점으로부터 상기 분자중에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 카르복실산 등에 유래하는 구성단위(a1-1-1)를 형성하기 위해서는 아크릴산, 메타크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-숙신산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-프탈산, 또는 불포화 다가 카르복실산의 무수물 등을 사용하는 것이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 상기 분자 중에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 카르복실산 등에 유래하는 구성단위(a1-1-1)는 1종 단독으로 구성되어 있어도 좋고, 2종이상으로 구성 되어 있어도 좋다.
- [0064] <<<<(a1-1-2)에틸렌성 불포화기와 산무수물 유래의 구조를 함께 갖는 구성단위>>>>
- [0065] 에틸렌성 불포화기와 산무수물 유래의 구조를 함께 갖는 구성단위(a1-1-2)는 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성단위 중에 존재하는 수산기와 산무수물을 반응시켜서 얻어진 모노머에 유래하는 단위인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 산무수물로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 무수 말레산, 무수 숙신산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 무수 클로렌드산 등의 이염기산 무수물; 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 비페닐테트라카르복실산 무수물 등의 산 무수물을 들 수 있다. 이들 중에서는 현상성의 관점으로부터 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 또는 무수 숙신산이 바람직하다.
- [0067] 상기 산무수물의 수산기에 대한 반응율은 현상성의 관점으로부터 바람직하게는 10~100몰%, 보다 바람직하게는 30~100몰%이다.
- [0068] <<<<구성단위(a1-1)에 사용할 수 있는 산분해성기>>>>
- [0069] 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)에 사용할 수 있는 상기 산분해성기로서는 상술의 산분해성기를 사용할 수 있다.
- [0070] 이들 산분해성기 중에서도 카르복실기가 아세탈의 형태로 보호된 보호 카르복실기인 것이 감광성 수지 조성물의 기본물성, 특히 감도나 패턴 형상, 컨택트홀의 형성성, 감광성 수지 조성물의 보존 안정성의 관점으로부터 바람직하다. 또한 산분해성기 중에서도 카르복실기가 하기 일반식(a1-10)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 보호 카르복실기인 것이 감도의 관점으로부터 보다 바람직하다. 또, 카르복실기가 하기 일반식(a1-10)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 보호 카르복실기인 경우, 보호 카르복실기의 전체로서는 $-(C=O)-O-CR^{101}R^{102}(OR^{103})$ 의 구조로 되어 있다.

[0071] 일반식(a1-10)



[0072]

[0073] (식(a1-10) 중, R^{101} 및 R^{102} 는 각각 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, 단, R^{101} 과 R^{102} 가 모두 수소원자인 경우를 제외한다. R^{103} 은 알킬기를 나타낸다. R^{101} 또는 R^{102} 와, R^{103} 이 연결해서 환상 에테르를 형성해도 좋다.)

[0074] 상기 일반식(a1-10) 중, $\text{R}^{101} \sim \text{R}^{103}$ 은 각각 수소원자 또는 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기는 직쇄상, 분기 쇄상, 환상 중 어느 것이라도 좋다. 여기에서, R^{101} 및 R^{102} 의 쌍방이 수소원자를 나타내지 않고, R^{101} 및 R^{102} 중 적어도 한쪽은 알킬기를 나타낸다.

[0075] 상기 일반식(a1-10)에 있어서, R^{101} , R^{102} 및 R^{103} 이 알킬기를 나타낼 경우, 상기 알킬기는 직쇄상, 분기 쇄상 또는 환상 중 어느 것이어도 좋다.

[0076] 상기 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알킬기로서는 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 탄소수 1~6인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1~4인 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 텍실기(2,3-디메틸-2-부틸기), n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.

[0077] 상기 환상 알킬기로서는 탄소수 3~12인 것이 바람직하고, 탄소수 4~8인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 4~6인 것이 더욱 바람직하다. 상기 환상 알킬기로서는 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기 등을 들 수 있다.

[0078] 상기 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 할로겐 원자, 아릴기, 알콕시기를 예시할 수 있다. 치환기로서 할로겐 원자를 갖는 경우, R^{101} , R^{102} , R^{103} 은 할로알킬기가 되고, 치환기로서 아릴기를 갖는 경우, R^{101} , R^{102} , R^{103} 은 아랄킬기가 된다.

[0079] 상기 할로겐 원자로서는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자가 예시되고, 이들 중에서도 불소원자 또는 염소원자가 바람직하다.

[0080] 또한 상기 아릴기로서는 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 6~12이며, 구체적으로는 페닐기, α-메틸페닐기, 나프틸기 등을 예시할 수 있고, 아릴기로 치환된 알킬기 전체, 즉, 아랄킬기로서는 벤질기, α-메틸벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 등을 예시할 수 있다.

[0081] 상기 알콕시기로서는 탄소수 1~6의 알콕시기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4이며, 메톡시기 또는 에톡시기가 보다 바람직하다.

[0082] 또한 상기 알킬기가 시클로알킬기인 경우, 상기 시클로알킬기는 치환기로서 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알킬기를 갖고 있어도 좋고, 알킬기가 직쇄상 또는 분기 쇄상의 알킬기인 경우에는 치환기로서 탄소수 3~12의 시클로알킬기를 갖고 있어도 좋다.

[0083] 이들 치환기는 상기 치환기로 더 치환되어 있어도 좋다.

[0084] 상기 일반식(a1-10)에 있어서, R^{101} , R^{102} 및 R^{103} 이 아릴기를 나타낼 경우, 상기 아릴기는 탄소수 6~12인 것이 바람직하고, 탄소수 6~10인 것이 보다 바람직하다. 상기 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 상기 치환기로서는 탄소수 1~6의 알킬기를 바람직하게 예시할 수 있다. 아릴기로서는 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 쿠메닐기, 1-나프틸기 등을 예시할 수 있다.

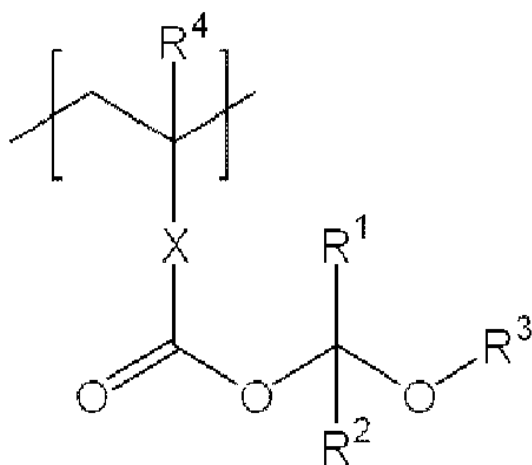
[0085] 또한 R^{101} , R^{102} 및 R^{103} 은 서로 결합해서 이들이 결합하고 있는 탄소원자와 하나로 합쳐져서 환을 형성할 수 있다. R^{101} 과 R^{102} , R^{101} 과 R^{103} 또는 R^{102} 와 R^{103} 이 결합했을 경우의 환구조로서는 예를 들면 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 테트라히드로푸라닐기, 아다만틸기 및 테트라히드로피라닐기 등을 들 수 있다.

[0086] 또, 상기 일반식(a1-10)에 있어서, R^{101} 및 R^{102} 중 어느 한쪽이 수소원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0087] 상기 일반식(a1-10)으로 나타내어지는 보호 카르복실기를 갖는 구성단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중 합성 단량체는 시판되는 것을 사용해도 좋고, 공지의 방법으로 합성한 것을 사용할 수도 있다. 예를 들면 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0037~0040에 기재된 합성 방법 등으로 합성할 수 있다.

[0088] 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)의 제1의 바람직한 형태는 하기 일반식(A2')으로 나타내어지는 구성단위이다.

[0089] 일반식(A2')



[0090]

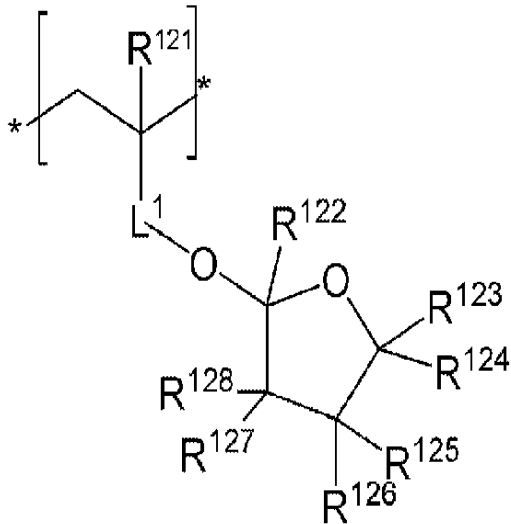
[0091] (식 중, R^1 및 R^2 는 각각 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 적어도 R^1 및 R^2 중 어느 한쪽이 알킬기 또는 아릴기이며, R^3 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^1 또는 R^2 와, R^3 이 연결해서 환상 에테르를 형성해도 좋고, R^4 는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, X 는 단결합 또는 아릴렌기를 나타낸다.)

[0092] R^1 및 R^2 가 알킬기인 경우, 탄소수는 1~10의 알킬기가 바람직하다. R^1 및 R^2 가 아릴기인 경우, 페닐기가 바람직하다. R^1 및 R^2 는 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기가 바람직하다.

[0093] R^3 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 1~6의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0094] X 는 단결합 또는 아릴렌기를 나타내고, 단결합이 바람직하다.

[0095] 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)의 제2의 바람직한 형태는 하기 일반식의 구조단위이다.



[0096]

[0097] (식 중, R^{121} 은 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, L^1 은 카르보닐기 또는 페닐렌기를 나타내고, $R^{122} \sim R^{128}$ 은 각각 수소원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

[0098]

R^{121} 은 수소원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0099]

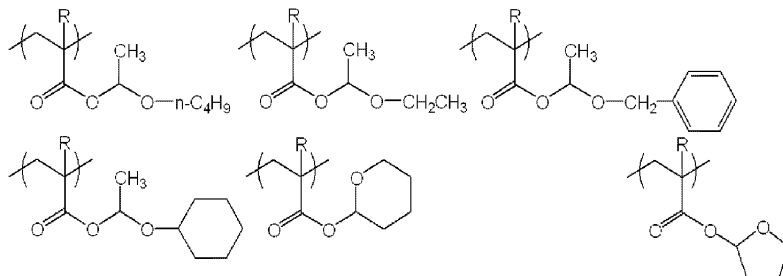
L^1 은 카르보닐기가 바람직하다.

[0100]

$R^{122} \sim R^{128}$ 은 수소원자가 바람직하다.

[0101]

상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)의 바람직한 구체예로서는 하기의 구성단위를 예시할 수 있다. 또, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.



[0102]

[0103]

<<<(a1-2)산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위>>>

[0104]

상기 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)는 페놀성 수산기를 갖는 구성단위가 이하에서 상세하게 설명하는 산분해성기에 의해 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위이다.

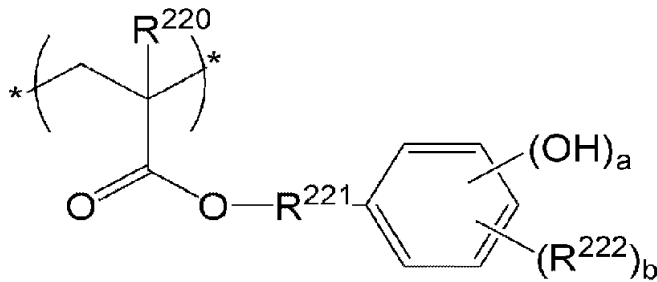
[0105]

<<<<(a1-2-1)페놀성 수산기를 갖는 구성단위>>>>

[0106]

상기 페놀성 수산기를 갖는 구성단위로서는 히드록시스티렌계 구성단위나 노불락계의 수지에 있어서의 구성단위를 들 수 있지만, 이들 중에서는 히드록시스티렌, 또는 α -메틸히드록시스티렌에 유래하는 구성단위가 감도의 관점으로부터 바람직하다. 또 페놀성 수산기를 갖는 구성단위로서 하기 일반식(a1-20)으로 나타내어지는 구성단위도 감도의 관점으로부터 바람직하다.

[0107] 일반식(a1-20)



[0108]

[0109] (일반식(a1-20) 중, R^{220} 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{221} 은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, R^{222} 는 할로겐 원자 또는 탄소수 1~5의 직쇄 또는 분기 쇠상의 알킬기를 나타내고, a는 1~5의 정수를 나타내고, b는 0~4의 정수를 나타내고, a+b는 5이하이다. 또, R^{222} 가 2이상 존재할 경우, 이들 R^{222} 는 서로 달라도 좋고 같아도 좋다.)

[0110] 상기 일반식(a1-20) 중, R^{220} 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기인 것이 바람직하다.

[0111] 또한 R^{221} 은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 단결합인 경우에는 감도를 향상시킬 수 있고, 또한 경화막의 투명성을 향상시킬 수 있으므로 바람직하다. R^{221} 의 2가의 연결기로서는 알킬렌기를 예시할 수 있고, R^{221} 이 알킬렌기인 구체예로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 이소펜틸렌기, 네오펜틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, R^{221} 이 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기인 것이 바람직하다. 또한 상기 2가의 연결기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 할로겐 원자, 수산기, 알콕시기 등을 들 수 있다. 또한 a는 1~5의 정수를 나타내지만, 본 발명의 효과의 관점이나, 제조가 용이하다고 하는 점으로부터 a는 1 또는 2인 것이 바람직하고, a가 1인 것이 보다 바람직하다.

[0112] 또한 벤젠환에 있어서의 수산기의 결합 위치는 R^{221} 과 결합하고 있는 탄소원자를 기준(1위치)으로 했을 때, 4위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0113] R^{222} 는 할로겐 원자 또는 탄소수 1~5의 직쇄 또는 분기 쇠상의 알킬기이다. 구체적으로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 제조가 용이하다고 하는 점으로부터 염소원자, 브롬원자, 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

[0114] 또한 b는 0 또는 1~4의 정수를 나타낸다.

[0115] <<<<구성단위(a1-2)에 사용할 수 있는 산분해성기>>>>

[0116] 상기 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)에 사용할 수 있는 상기 산분해성기로서는 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)에 사용할 수 있는 상기 산분해성기와 마찬가지로 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 산분해성기 중에서도 아세탈로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위인 것이 감광성 수지 조성물의 기본물성, 특히 감도나 패턴 형상, 감광성 수지 조성물의 보존 안정성, 컨택트홀의 형성성의 관점으로부터 바람직하다. 또한, 산분해성기 중에서도 페놀성 수산기가 상기 일반식(a1-10)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 보호 페놀성 수산기인 것이 감도의 관점으로부터 보다 바람직하다. 또, 페놀성 수산기가 상기 일반식(a1-10)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 보호 페놀성 수산기인 경우, 보호 페놀성 수산기의 전체로서는 $-Ar-O-CR^{101,102}(OR^{103})$ 의 구조로 되어 있다. 또, Ar은 아릴렌기를 나타낸다.

[0117] 페놀성 수산기의 아세탈에스테르 구조의 바람직한 예는 $R^{101}=R^{102}=R^{103}$ =메틸기나 $R^{101}=R^{102}$ =메틸기이며 R^{103} =벤질기의 조합을 예시할 수 있다.

[0118] 또한 페놀성 수산기가 아세탈의 형태로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위를 형성하기 위해서 사용되

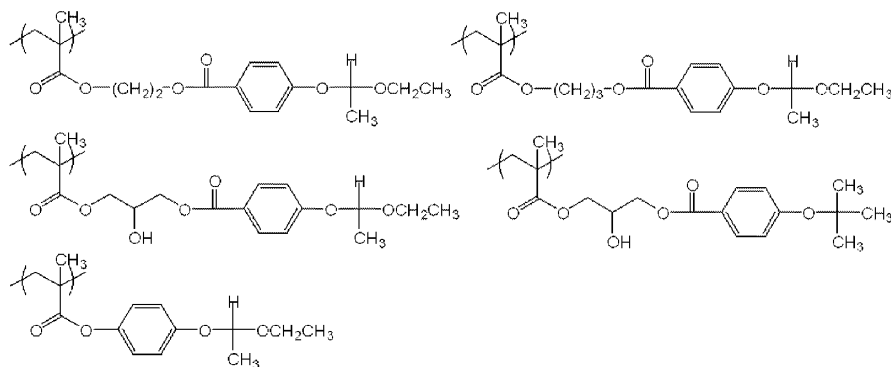
는 라디칼 중합성 단량체로서는 예를 들면 일본 특허 공개 2011-215590호 공보의 단락번호 0042에 기재된 것 등을 들 수 있다.

[0119] 이들 중에서 4-히드록시페닐메타크릴레이트의 1-알콕시알킬보호체, 4-히드록시페닐메타크릴레이트의 테트라히드로피라닐 보호체가 투명성의 관점으로부터 바람직하다.

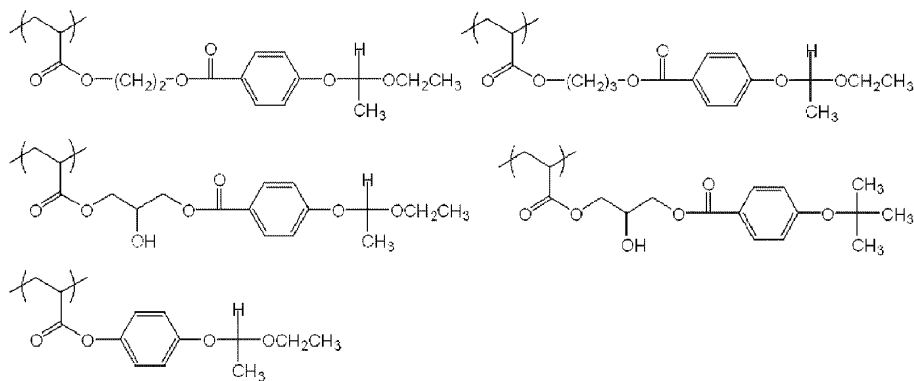
[0120] 페놀성 수산기의 아세탈 보호기의 구체예로서는 1-알콕시알킬기를 들 수 있고, 예를 들면 1-에톡시에틸기, 1-메톡시에틸기, 1-n-부톡시에틸기, 1-이소부톡시에틸기, 1-(2-클로로에톡시)에틸기, 1-(2-에틸헥실옥시)에틸기, 1-n-프로폭시에틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기, 1-(2-시클로헥실에톡시)에틸기, 1-벤질옥시에틸기 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2종류이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0121] 상기 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체는 시판의 것을 사용해도 좋고, 공지의 방법으로 합성한 것을 사용할 수도 있다. 예를 들면 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 산촉매의 존재 하에서 비닐에테르와 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 상기의 합성은 페놀성 수산기를 갖는 모노머를 그 밖의 모노머와 미리 공중합시켜 놓고, 그 후에 산촉매의 존재 하에서 비닐에테르와 반응시켜도 좋다.

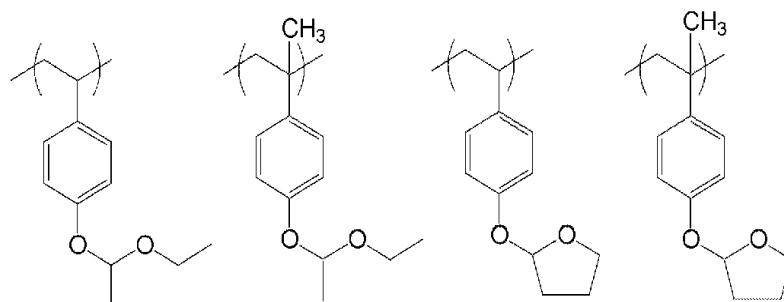
[0122] 상기 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)의 바람직한 구체예로서는 하기의 구성단위를 예시할 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0123]



[0124]

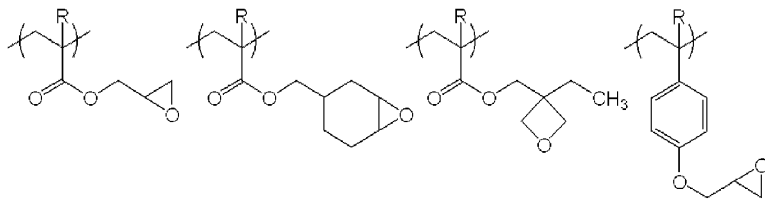


[0125]

- [0126] <<<구성단위(a1)의 바람직한 형태>>>
- [0127] 상기 구성단위(a1)를 함유하는 중합체가 실질적으로 구성단위(a2)를 포함하지 않는 경우, 구성단위(a1)는 상기 구성단위(a1)를 함유하는 중합체 중 20~100몰%가 바람직하고, 30~90몰%가 보다 바람직하다.
- [0128] 상기 구성단위(a1)를 함유하는 중합체가 하기 구성단위(a2)를 함유할 경우, 구성단위(a1)는 상기 구성단위(a1)와 구성단위(a2)를 함유하는 중합체 중 감도의 관점으로부터 3~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하다. 또한 특히 상기 구성단위(a1)에 사용할 수 있는 상기 산분해성기가 카르복실기가 아세트알의 형태로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위일 경우, 20~50몰%가 바람직하다.
- [0129] 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)는 상기 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)와 비교하면, 현상이 빠르다고 하는 특징이 있다. 따라서, 빠르게 현상하고 싶은 경우에는 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)가 바람직하다. 반대로 현상을 느리게 하고 싶은 경우에는 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0130] 상기 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)는 상기 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)와 비교하면, 현상이 빠르다고 하는 특징이 있다. 따라서, 빠르게 현상하고 싶은 경우에는 산분해성기로 보호된 보호 카르복실기를 갖는 구성단위(a1-1)가 바람직하다. 반대로 현상을 느리게 하고 싶은 경우에는 산분해성기로 보호된 보호 페놀성 수산기를 갖는 구성단위(a1-2)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0131] <<(a2)가교성기를 갖는 구성단위>>
- [0132] (A)성분은 가교성기를 갖는 구성단위(a2)를 갖는다. 상기 가교성기는 가열 처리에서 경화 반응을 일으키는 기이면 특별히 한정은 되지 않는다. 바람직한 가교성기를 갖는 구성단위의 형태로서는 에폭시기, 옥세타닐기, -NH-CH₂-O-R(R은 탄소수 1~20의 알킬기)로 나타내어지는 기 및 에틸렌성 불포화기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1개를 포함하는 구성단위를 들 수 있고, 에폭시기, 옥세타닐기, 및 -NH-CH₂-O-R(R은 탄소수 1~20의 알킬기)로 나타내어지는 기에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상기 (A)성분이 에폭시기 및 옥세타닐기 중 적어도 1개를 포함하는 구성단위를 포함하는 것이 바람직하다. 보다 상세하게는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0133] <<<(a2-1)에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성단위>>>
- [0134] 상기 (A) 중합체는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성단위(구성단위(a2-1))를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 3원환의 환상 에테르기는 에폭시기라고도 불리며, 4원환의 환상 에테르기는 옥세타닐기라고도 불린다.
- [0135] 상기 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성단위(a2-1)는 1개의 구성단위중에 에폭시기 또는 옥세타닐기를 적어도 1개 갖고 있으면 좋고, 1개이상의 에폭시기 및 1개이상 옥세타닐기, 2개이상의 에폭시기, 또는 2개이상의 옥세타닐기를 갖고 있어도 좋고, 특별히 한정되지 않지만, 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 함께 1~3개 갖는 것이 바람직하고, 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 함께 1 또는 2개 갖는 것이 보다 바람직하고, 에폭시기 또는 옥세타닐기를 1개 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- [0136] 에폭시기를 갖는 구성단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 구체예로서는 예를 들면 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, α-에틸 아크릴산 글리시딜, α-n-프로필아크릴산 글리시딜, α-n-부틸아크릴산 글리시딜, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-3,4-에폭시시클로헥실메틸, 메타크릴산-3,4-에폭시시클로헥실메틸, α-에틸아크릴산-3,4-에폭시시클로헥실메틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 일본 특허 제4168443호 공보의 단락번호 0031~0035에 기재된 지환식 에폭시 골격을 함유하는 화합물 등을 들 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다.
- [0137] 옥세타닐기를 갖는 구성단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 구체예로서는 예를 들면 일본 특허 공개 2001-330953호 공보의 단락번호 0011~0016에 기재된 옥세타닐기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 등을 들 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다.
- [0138] 상기 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성단위(a2-1)를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 구체예로서는 메타크릴산 에스테르 구조를 함유하는 모노머, 아크릴산 에스테르 구조를 함유하는 모노머인 것이 바람직하다.
- [0139] 이들 중에서도 바람직한 것은 메타크릴산 글리시딜, 아크릴산 3,4-에폭시시클로헥실메틸, 메타크릴산 3,4-에폭

시시클로헥실메틸, 아크릴산 (3-에틸옥세탄-3-일)메틸, 및 메타크릴산 (3-에틸옥세탄-3-일)메틸이다. 이들의 구성단위는 1종 단독 또는 2종류이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

[0140] 상기 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성단위(a2-1)의 바람직한 구체예로서는 하기의 구성단위를 예시할 수 있다. 또, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.

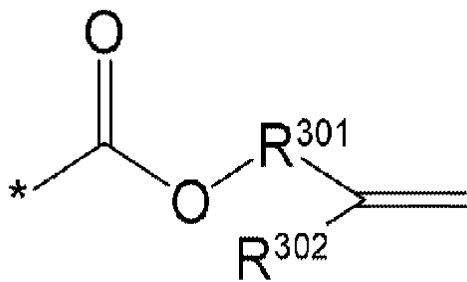


[0141]

[0142] <<<(a2-2)에틸렌성 불포화기를 갖는 구성단위>>>

[0143] 상기 가교성기를 갖는 구성단위(a2)의 하나로서 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성단위(a2-2)를 들 수 있다(이하, 「구성단위(a2-2)」라고도 한다.). 상기 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성단위(a2-2)로서는 측쇄에 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성단위가 바람직하고, 말단에 에틸렌성 불포화기를 갖고, 탄소수 3~16의 측쇄를 갖는 구성단위가 보다 바람직하고, 하기 일반식(a2-2-1)으로 나타내어지는 측쇄를 갖는 구성단위가 더욱 바람직하다.

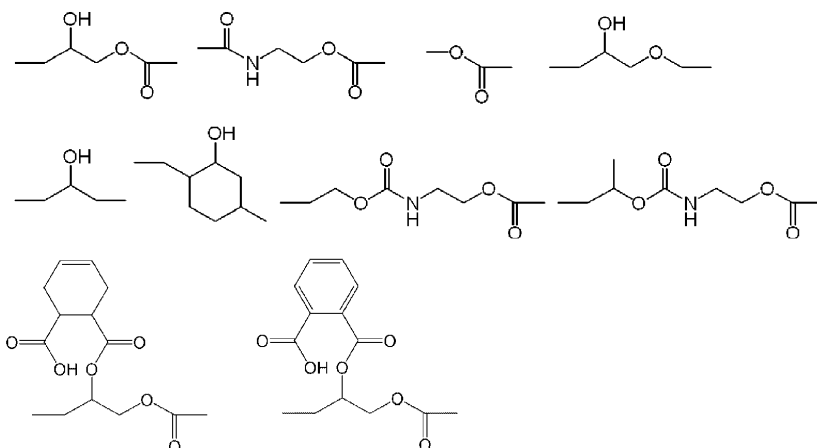
[0144] 일반식(a2-2-1)



[0145]

[0146] (일반식(a2-2-1) 중, R³⁰¹은 탄소수 1~13의 2가의 연결기를 나타내고, R³⁰²는 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, *은 가교성기를 갖는 구성단위(a2)의 주쇄에 연결하는 부위를 나타낸다.)

[0147] R³⁰¹은 탄소수 1~13의 2가의 연결기이며, 알케닐기, 시클로알케닐기, 아릴렌기 또는 이들을 조합시킨 기를 포함하고, 에스테르 결합, 에테르 결합, 아마이드 결합, 우레탄 결합 등의 결합을 포함하고 있어도 좋다. 또한 2가의 연결기는 임의의 위치에 히드록시기, 카르복실기 등의 치환기를 갖고 있어도 좋다. R³⁰¹의 구체예로서는 하기의 2가의 연결기를 들 수 있다.



[0148]

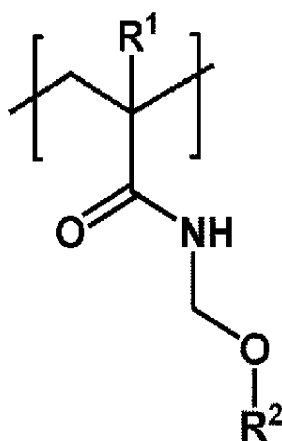
[0149] 상기 일반식(a2-2-1)으로 나타내어지는 측쇄 중에서도 상기 R^{301} 로 나타내어지는 2가의 연결기를 포함해서 지방족의 측쇄가 바람직하다.

[0150] 기타 (a2-2)에틸렌성 불포화기를 갖는 구성단위에 대해서는 일본 특허 공개 2011-215580호 공보의 단락번호 0072~0090의 기재를 참작할 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다.

[0151] <<<(a2-3)-NH-CH₂-O-R(R은 탄소수 1~20의 알킬기)로 나타내어지는 기를 갖는 구성단위>>>

[0152] 본 발명에서 사용하는 중합체는 -NH-CH₂-O-R(R은 탄소수 1~20의 알킬기)로 나타내어지는 기를 갖는 구성단위(a2-3)도 바람직하다. 구성단위(a2-3)를 가짐으로써 완전한 가열 처리에서 경화 반응을 일으킬 수 있고, 여러가지 특성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다. 여기에서, R은 탄소수 1~9의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직하다. 또한 알킬기는 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기 중 어느 것이어도 좋지만, 바람직하게는 직쇄 또는 분기의 알킬기이다. 구성단위(a2)는 보다 바람직하게는 하기 일반식(a2-30)으로 나타내어지는 기를 갖는 구성단위이다.

[0153] 일반식(a2-30)



[0154]

[0155] (일반식(a2-30) 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2 는 탄소수 1~20의 알킬기를 나타낸다.)

[0156] R^2 는 탄소수 1~9의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 더욱 바람직하다. 또한 알킬기는 직쇄, 분기 또는 환상의 알킬기 중 어느 것이어도 좋지만, 바람직하게는 직쇄 또는 분기의 알킬기이다.

[0157] R^2 의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-부틸기, i-부틸기, 시클로헥실기, 및 n-헥실기를 들 수 있다. 그 중에서도 i-부틸기, n-부틸기, 메틸기가 바람직하다.

[0158] <<<구성단위(a2)의 바람직한 형태>>>

[0159] 상기 구성단위(a2)를 함유하는 중합체가 실질적으로 구성단위(a1)를 포함하지 않을 경우, 구성단위(a2)는 상기 구성단위(a2)를 함유하는 중합체 중 5~90몰%가 바람직하고, 20~80몰%가 보다 바람직하다.

[0160] 상기 구성단위(a2)를 함유하는 중합체가 상기 구성단위(a1)를 함유할 경우, 단구성단위(a2)는 상기 구성단위(a1)와 구성단위(a2)를 함유하는 중합체 중 약품내성의 관점으로부터 3~70몰%가 바람직하고, 10~60몰%가 보다 바람직하다.

[0161] 본 발명에서는 또한, 어느 쪽의 형태에 관계 없이 (A)성분의 전체 구성단위 중, 구성단위(a2)를 3~70몰% 함유하는 것이 바람직하고, 10~60몰% 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0162] 상기의 수치의 범위내이면 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막의 투명성 및 약품내성이 양호하게 된다.

[0163] <<(a3)기타의 구성단위>>

[0164] 본 발명에 있어서, (A)성분은 상기 구성단위(a1) 및/또는 (a2)에 추가해서 이들 이외의 다른 구성단위(a3)를 갖

고 있어도 좋다. 이들 구성단위는 상기 중합체 성분 (1) 및/또는 (2)를 포함하고 있어도 좋다. 또한 상기 중합체 성분 (1) 또는 (2)와는 별도로 실질적으로 (a1) 및 (a2)를 포함하지 않고 다른 구성단위(a3)를 갖는 중합체 성분을 갖고 있어도 좋다. 상기 중합체 성분 (1) 또는 (2)와는 별도로 실질적으로 (a1) 및 (a2)를 포함하지 않고 다른 구성단위(a3)를 갖는 중합체 성분을 포함할 경우, 상기 중합체 성분의 배합량은 전체 중합체 성분 중 60질량%이하인 것이 바람직하고, 40질량%이하인 것이 보다 바람직하고, 20질량%이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0165] 기타의 구성단위(a3)가 되는 모노머로서는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 스티렌류, (메타)아크릴산 알킬에스테르, (메타)아크릴산 환상 알킬에스테르, (메타)아크릴산 아릴에스테르, 불포화 디카르복실산 디에스테르, 비시클로 불포화 화합물류, 말레이미드 화합물류, 불포화 방향족 화합물, 공역 디엔계 화합물, 불포화 모노카르복실산, 불포화 디카르복실산, 불포화 디카르복실산 무수물, 그 밖의 불포화 화합물을 들 수 있다. 또한 후술하는 바와 같이 산기를 갖는 구성단위를 갖고 있어도 좋다. 기타 구성단위(a3)가 되는 모노머는 단독 또는 2종류이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0166] 이하에, 본 발명의 중합체 성분의 바람직한 실시형태를 열거하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0167] (제1실시형태)

[0168] 중합체 성분 (1)이 1종 또는 2종이상의 기타 구성단위(a3)를 더 갖는 형태.

[0169] (제2실시형태)

[0170] 중합체 성분(2)의 (a1)산기가 산분해성기로 보호된 기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체가 1종 또는 2종이상의 기타 구성단위(a3)를 더 갖는 형태.

[0171] (제3실시형태)

[0172] 중합체 성분(2)의 (a2)가교성기를 갖는 구성단위를 갖는 중합체가 1종 또는 2종이상의 기타 구성단위(a3)를 더 갖는 형태.

[0173] (제4실시형태)

[0174] 상기 제1~제3실시형태 중 어느 하나에 있어서, 기타 구성단위(a3)로서 적어도 산기를 포함하는 구성단위를 포함하는 형태.

[0175] (제5실시형태)

[0176] 상기 중합체 성분 (1) 또는 (2)와는 별도로 실질적으로 (a1) 및 (a2)를 포함하지 않고 다른 구성단위(a3)를 더 갖는 중합체를 갖는 형태.

[0177] (제6실시형태)

[0178] 상기 제1~제5실시형태의 2이상의 조합으로 이루어지는 형태.

[0179] (제7실시형태)

[0180] 중합체 성분(2)을 적어도 포함하는 형태. 특히, 상기 제1~제6실시형태에 있어서, 적어도 중합체 성분(2)을 포함하는 형태.

[0181] 구성단위(a3)는 구체적으로는 스티렌, tert-부톡시스티렌, 메틸스티렌, 히드록시스티렌, α-메틸스티렌, 아세톡시스티렌, 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 클로로 스티렌, 비닐벤조산 메틸, 비닐벤조산 에틸, 4-히드록시벤조산 (3-메타크릴로일옥시프로필)에스테르, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 2-히드록시프로필, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산 이소보르닐, 아크릴로니트릴, 에틸렌글리콜모노아세트 아세테이트모노(메타)아크릴레이트 등에 의한 구성단위를 들 수 있다. 이밖에, 일본 특허 공개 2004-264623호 공보의 단락번호 0021~0024에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0182] 또한 기타 구성단위(a3)로서 스티렌류, 지환식 골격을 갖는 기가 전기 특성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로는 스티렌, tert-부톡시스티렌, 메틸스티렌, 히드록시스티렌, α-메틸스티렌, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0183] 또한 기타 구성단위(a3)로서 (메타)아크릴산 알킬에스테르가 밀착성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로는 (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산 n-부틸 등을 들 수 있고, (메

타)아크릴산 메틸이 보다 바람직하다. 중합체(A)를 구성하는 구성단위 중 산기 구성단위(a3)의 함유율은 60몰% 이하가 바람직하고, 50몰%이하가 보다 바람직하고, 40몰%이하가 더욱 바람직하다. 하한값으로서는 0몰%이어도 좋지만, 예를 들면 1몰%이상으로 할 수 있고, 또한 5몰%이상으로 할 수 있다. 산기 수치의 범위내이면 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막의 여러가지 특성이 양호하게 된다.

[0184] 기타의 구성단위(a3)로서 산기를 포함하는 것이 바람직하다. 산기를 포함함으로써 알칼리성의 현상액에 녹기 쉬워져서 본 발명의 효과가 보다 효과적으로 발휘된다. 본 발명에 있어서의 산기란 pKa가 7보다 작은 프로톤 해리 성기를 의미한다. 산기는 통상 산기를 형성할 수 있는 모노머를 이용하여 산기를 포함하는 구성단위로서 중합체에 포함된다. 이러한 산기를 포함하는 구성단위를 중합체중에 포함함으로써, 알칼리성의 현상액에 대하여 녹기 쉬워지는 경향이 있다.

[0185] 본 발명에서 사용되는 산기로서는 카르복실산기 유래의 것, 술폰아미드기 유래의 것, 포스폰산기 유래의 것, 술폰산기 유래의 것, 페놀성 수산기 유래의 것, 술폰아미드기, 술폰아미드기 등이 예시되고, 카르복실산기 유래의 것 및/또는 페놀성 수산기 유래의 것이 바람직하다.

[0186] 본 발명에서 사용되는 산기를 포함하는 구성단위는 스티렌에 유래하는 구성단위나, 비닐 화합물에 유래하는 구성단위, (메타)아크릴산 및/또는 그 에스테르에 유래하는 구성단위인 것이 보다 바람직하다.

[0187] 본 발명에서는 특히, 카르복실기를 갖는 구성단위, 또는 페놀성 수산기를 갖는 구성단위를 함유하는 것이 감도의 관점에서 바람직하다.

[0188] 산기를 포함하는 구성단위는 전체 중합체 성분의 구성단위의 1~80몰%가 바람직하고, 1~50몰%가 보다 바람직하고, 5~40몰%가 더욱 바람직하고, 5~30몰%가 특히 바람직하고, 5~20몰%가 특히 바람직하다.

[0189] 본 발명에서는 산기 중합체 성분 (1) 또는 (2)와는 별도로, 실질적으로 (a1) 및 (a2)를 포함하지 않고 다른 구성단위(a3)를 갖는 중합체를 포함하고 있어도 좋다.

[0190] 이러한 중합체로서는 측쇄에 카르복실기를 갖는 수지가 바람직하다. 예를 들면 일본 특허 공개 소 59-44615호, 일본 특허 공고 소 54-34327호, 일본 특허 공고 소 58-12577호, 일본 특허 공고 소 54-25957호, 일본 특허 공고 소 59-53836호, 일본 특허 공고 소 59-71048호의 각 공보에 기재되어 있는 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 공중합체, 부분 에스테르화 말레산 공중합체 등, 및 측쇄에 카르복실기를 갖는 산성 셀룰로오스 유도체, 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것 등을 들 수 있고, 또한 측쇄에 (메타)아크릴로일기를 갖는 고분자 중합체도 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0191] 예를 들면 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트/벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 공중합체, 일본 특허 공개 평 7-140654호 공보에 기재된 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/메틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다.

[0192] 그 밖에도, 일본 특허 공개 평 7-207211호 공보, 일본 특허 공개 평 8-259876호 공보, 일본 특허 공개 평 10-300922호 공보, 일본 특허 공개 평 11-140144호 공보, 일본 특허 공개 평 11-174224호 공보, 일본 특허 공개 2000-56118호 공보, 일본 특허 공개 2003-233179호 공보, 일본 특허 공개 2009-52020호 공보 등에 기재된 공지의 고분자 화합물을 사용할 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다.

[0193] 이들 중합체는 1종류만 포함하고 있어도 좋고, 2종류이상 포함하고 있어도 좋다.

[0194] 이들 중합체로서 시판되고 있는 SMA 1000P, SMA 2000P, SMA 3000P, SMA 1440F, SMA 17352P, SMA 2625P, SMA 3840F(이상, 사토마사 제품), ARUFON UC-3000, ARUFON UC-3510, ARUFON UC-3900, ARUFON UC-3910, ARUFON UC-3920, ARUFON UC-3080(이상, 도아 고세이(주) 제품), Joncryl 690, Joncryl 678, Joncryl 67, Joncryl 586(이상, BASF 제품) 등을 사용할 수도 있다.

[0195] <<(A) 중합체의 분자량>>

[0196] (A) 중합체의 분자량은 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이며, 바람직하게는 1,000~200,000, 보다 바람직하게는 2,000~50,000의 범위이다. 상기의 수치의 범위내이면 여러가지 특성이 양호하다. 수 평균 분자량과 중량 평균 분자량의 비(분산도)는 1.0~5.0이 바람직하고, 1.5~3.5가 보다 바람직하다.

[0197] <<(A) 중합체의 제조 방법>>

[0198] 또한 (A)성분의 합성법에 관해서도 여러가지 방법이 알려져 있지만, 일례를 들면, 적어도 상기 (a1) 및 상기 (a3)으로 나타내어지는 구성단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 라디칼 중합성 단량체 혼합물을 유기용제 중 라디칼 중합 개시제를 이용하여 중합함으로써 합성할 수 있다. 또한 소위 고분자 반응으로 합성할 수도 있다.

[0199] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 전체 고형분 100질량부에 대해서 (A)성분을 50~99.9질량부의 비율로 포함하는 것이 바람직하고, 70~98질량부의 비율로 포함하는 것이 보다 바람직하다.

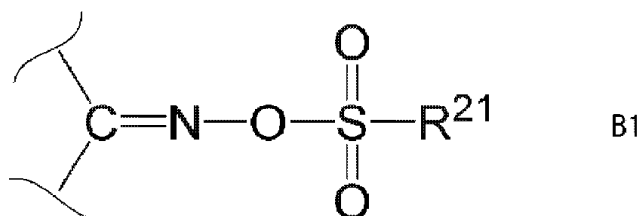
[0200] <(B) 광산발생제>

[0201] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (B) 광산발생제를 함유한다. 본 발명에서 사용되는 광산발생제(「(B)성분」이라고도 한다.)로서는 파장 300nm이상, 바람직하게는 파장 300~450nm의 활성 광선에 감응하고, 산을 발생하는 화합물이 바람직하지만, 그 화학구조에 제한되는 것은 아니다. 또한 파장 300nm이상의 활성 광선에 직접 감응하지 않는 광산발생제에 관해서도 증감제와 병용함으로써 파장 300nm이상의 활성 광선에 감응하고, 산을 발생하는 화합물이면 증감제와 조합해서 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 광산발생제로서는 pKa가 4이하인 산을 발생하는 광산발생제가 바람직하고, pKa가 3이하인 산을 발생하는 광산발생제가 보다 바람직하고, 2이하인 산을 발생하는 광산발생제가 가장 바람직하다.

[0202] 광산발생제의 예로서, 트리클로로메틸-s-트리아진류, 술포늄염이나 요오드늄염, 제4급 암모늄염류, 디아조메탄 화합물, 이미드술포네이트 화합물, 및 옥심술포네이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 절연성의 관점으로부터 옥심술포네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 광산발생제는 1종 단독 또는 2종류이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 트리클로로메틸-s-트리아진류, 디아릴요오드늄염류, 트리아릴술포늄염류, 제4급 암모늄염류, 및 디아조메탄 유도체의 구체예로서는 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0083~0088에 기재된 화합물을 예시할 수 있다.

[0203] 옥심술포네이트 화합물, 즉, 옥심술포네이트 구조를 갖는 화합물로서는 하기 일반식(B1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 구조를 함유하는 화합물을 바람직하게 예시할 수 있다.

[0204] 일반식(B1)



[0205]

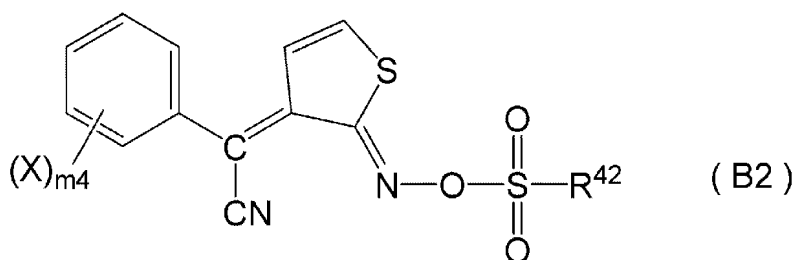
[0206] (일반식(B1) 중, R^{21} 은 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. 파선은 다른 기와의 결합을 나타낸다.)

[0207] 어느 기나 치환되어도 좋고, R^{21} 에 있어서의 알킬기는 직쇄상이어도 분기상이어도 환상이어도 좋다. 허용되는 치환기는 이하에 설명한다.

[0208] R^{21} 의 알킬기로서는 탄소수 1~10의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다. R^{21} 의 알킬기는 탄소수 6~11의 아릴기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 또는 시클로알킬기(7,7-디메틸-2-옥소노르보르닐기 등의 유교식 치환기를 포함하는 바람직하게는 비시클로알킬기 등)로 치환되어도 좋다.

[0209] R^{21} 의 아릴기로서는 탄소수 6~11의 아릴기가 바람직하고, 페닐기 또는 나프틸기가 보다 바람직하다. R^{21} 의 아릴기는 저급 알킬기, 알콕시기 또는 할로젠 원자로 치환되어도 좋다.

[0210] 상기 일반식(B1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 구조를 함유하는 상기 화합물은 하기 일반식(B2)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 화합물인 것도 바람직하다.



[0211]

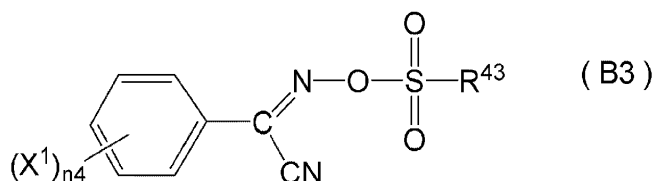
[0212] (식(B2) 중, R^{42} 는 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, X는 알킬기, 알콕시기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, m_4 는 0~3의 정수를 나타내고, m_4 가 2 또는 3일 때, 복수의 X는 동일해도 달라도 좋다.)

[0213] X로서의 알킬기는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.

[0214] X로서의 알콕시기는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기가 바람직하다.

[0215] X로서의 할로젠 원자는 염소원자 또는 불소원자가 바람직하다. m_4 는 0 또는 1이 바람직하다. 상기 일반식(B2) 중, m_4 가 1이며, X가 메틸기이며, X의 치환 위치가 오르토 위치이며, R^{42} 가 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기, 7,7-디메틸-2-옥소노르보르닐메틸기, 또는 p-톨루일기인 화합물이 특히 바람직하다.

[0216] 상기 일반식(B1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 구조를 함유하는 화합물은 하기 일반식(B3)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 화합물인 것도 바람직하다.



[0217]

[0218] (식(B3) 중, R^{43} 은 식(B2)에 있어서의 R^{42} 와 동의이며, X^1 은 할로젠 원자, 수산기, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고, n_4 는 0~5의 정수를 나타낸다.)

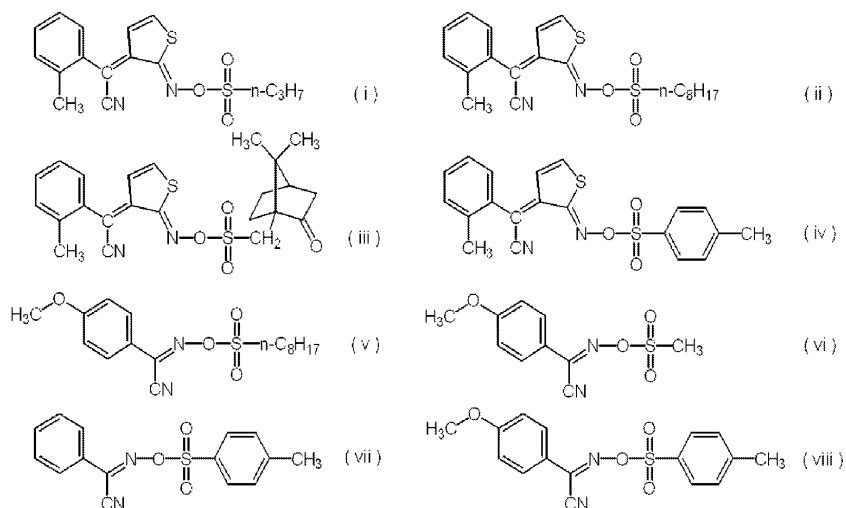
[0219] 상기 일반식(B3)에 있어서의 R^{43} 으로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-옥틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, p-톨릴기, 4-클로로페닐기 또는 펜타플루오로페닐기가 바람직하고, n-옥틸기가 특히 바람직하다.

[0220] X^1 으로는 탄소수 1~5의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다.

[0221] n_4 로서는 0~2가 바람직하고, 0~1이 특히 바람직하다.

[0222] 상기 일반식(B3)으로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는 α-(메틸술포닐옥시이미노)벤질시아니드, α-(에틸술포닐옥시이미노)벤질시아니드, α-(n-프로필술포닐옥시이미노)벤질시아니드, α-(n-부틸술포닐옥시이미노)벤질시아니드, α-(4-톨루엔술포닐옥시이미노)벤질시아니드, α-[(메틸술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α-[(에틸술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α-[(n-프로필술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α-[(n-부틸술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴, α-[(4-톨루엔술포닐옥시이미노)-4-메톡시페닐]아세토니트릴을 들 수 있다.

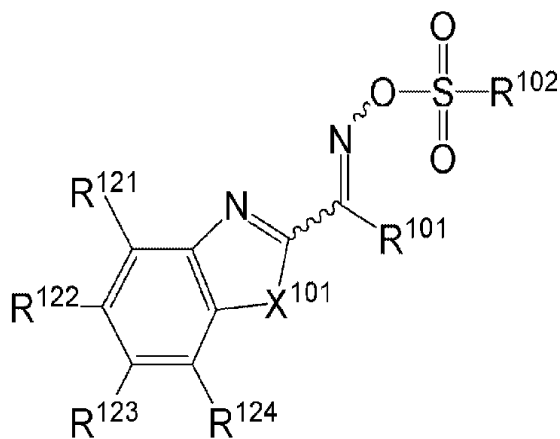
[0223] 바람직한 옥심술포네이트 화합물의 구체예로서는 하기 화합물(i)~(viii) 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 사용, 또는 2종류이상을 병용할 수 있다. 화합물(i)~(viii)은 시판품으로서 입수할 수 있다. 또한 다른 종류의 (B) 광산발생제와 조합해서 사용할 수도 있다.



[0224]

[0225]

상기 일반식(B1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 구조를 함유하는 화합물로서는 하기 일반식(OS-1)으로 나타내어지는 화합물인 것도 바람직하다.



(OS-1)

[0226]

[0227]

상기 일반식(OS-1) 중, R^{101} 은 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 아실기, 카르바모일기, 술포카르보닐기, 시아노기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{102} 은 알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.

[0228]

X^{101} 은 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-NR^{105}-$, $-CH_2-$, $-CR^{106}H-$, 또는 $-CR^{105}R^{107}-$ 을 나타내고, $R^{105} \sim R^{107}$ 은 알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.

[0229]

$R^{121} \sim R^{124}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아미노기, 알콕시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 아마이드기, 술포기, 시아노기, 또는 아릴기를 나타낸다. $R^{121} \sim R^{124}$ 중 2개는 각각 서로 결합해서 환을 형성해도 좋다.

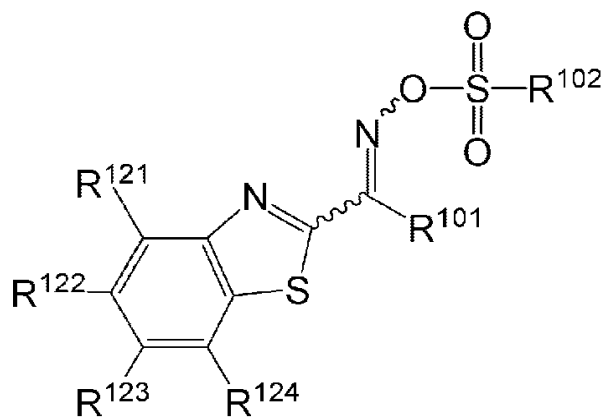
[0230]

$R^{121} \sim R^{124}$ 로서는 수소원자, 할로젠 원자, 및 알킬기가 바람직하고, 또한 $R^{121} \sim R^{124}$ 중 적어도 2개가 서로 결합해서 아릴기를 형성하는 형태도 또한 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도, $R^{121} \sim R^{124}$ 가 모두 수소원자인 형태가 감도의 관점으로부터 바람직하다.

[0231]

전술의 관능기는 모두 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

[0232] 상기 일반식(OS-1)으로 나타내어지는 화합물은 하기 일반식(OS-2)으로 나타내어지는 화합물인 것이 보다 바람직하다.



(OS-2)

[0233]

[0234] 상기 일반식(OS-2) 중, R^{101} , R^{102} , $R^{121} \sim R^{124}$ 는 각각식 (OS-1)에 있어서의 것과 동의이며, 바람직한 예도 또 같다.

[0235]

이들 중에서도, 상기 일반식(OS-1) 및 상기 일반식(OS-2)에 있어서의 R^{101} 이 시아노기, 또는 아틸기인 형태가 보다 바람직하고, 상기 일반식(OS-2)으로 나타내어지며, R^{101} 이 시아노기, 페닐기 또는 나프틸기인 형태가 가장 바람직하다.

[0236]

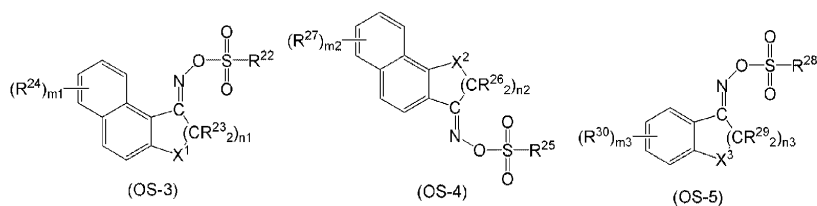
또한 상기 옥심술포네이트 화합물에 있어서 옥심이나 벤조티아졸환의 입체구조(E, Z 등)에 대해서는 각각 어느 한쪽이어도 혼합물이어도 좋다.

[0237]

본 발명에 적합하게 사용할 수 있는 상기 일반식(OS-1)으로 나타내어지는 화합물의 구체예로서는 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0128~0132에 기재된 화합물(예시 화합물 b-1~b-34)을 들 수 있지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

[0238]

본 발명에서는 상기 일반식(B1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 구조를 함유하는 화합물로서는 하기 일반식(OS-3), 하기 일반식(OS-4) 또는 하기 일반식(OS-5)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 화합물인 것이 바람직하다.



[0239]

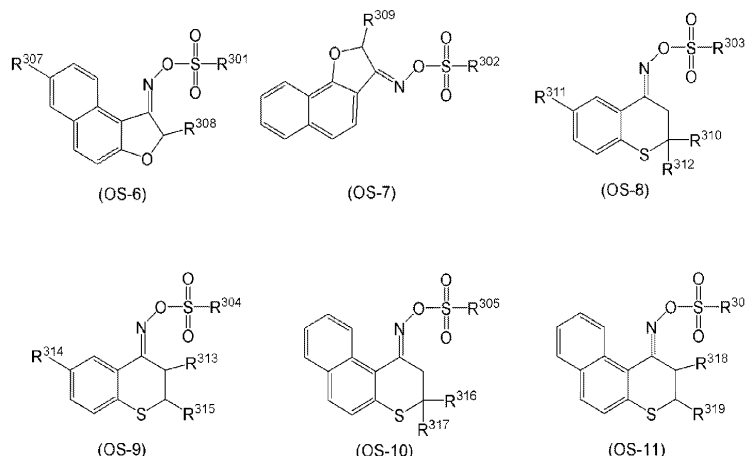
[0240] (일반식(OS-3)~일반식(OS-5) 중, R^{22} , R^{25} 및 R^{28} 은 각각 독립적으로 알킬기, 아틸기 또는 헤테로아틸기를 나타내고, R^{23} , R^{26} 및 R^{29} 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 아틸기 또는 할로젠 원자를 나타내고, R^{24} , R^{27} 및 R^{30} 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 술폰산기, 아미노술폰닐기 또는 알콕시술폰닐기를 나타내고, $X^1 \sim X^3$ 은 각각 독립적으로 산소원자 또는 황원자를 나타내고, $n^1 \sim n^3$ 은 각각 독립적으로 1 또는 2를 나타내고, $m^1 \sim m^3$ 은 각각 독립적으로 0~6의 정수를 나타낸다.)

[0241]

상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{22} , R^{25} 및 R^{28} 에 있어서의 알킬기, 아틸기 또는 헤테로아틸기는 치환기를 갖고

있어도 좋다.

- [0242] 상기 식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{22} , R^{25} 및 R^{28} 에 있어서의 알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋은 총탄소수 1~30의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0243] 또한 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{22} , R^{25} 및 R^{28} 에 있어서의 아릴기로서는 치환기를 가져도 좋은 총탄소수 6~30의 아릴기가 바람직하다.
- [0244] 또한 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^1 에 있어서의 헤테로아릴기로서는 치환기를 가져도 좋은 총탄소수 4~30의 헤테로아릴기가 바람직하다.
- [0245] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{22} , R^{25} 및 R^{28} 에 있어서의 헤테로아릴기는 적어도 1개의 환이 복소 방향환이면 좋고, 예를 들면 복소 방향환과 벤젠환이 축환되어 있어도 좋다.
- [0246] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{23} , R^{26} 및 R^{29} 는 수소원자, 알킬기 또는 아릴기인 것이 바람직하고, 수소원자 또는 알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [0247] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, 화합물중에 2이상 존재하는 R^{23} , R^{26} 및 R^{29} 중, 1개 또는 2개가 알킬기, 아릴기 또는 할로겐 원자인 것이 바람직하고, 1개가 알킬기, 아릴기 또는 할로겐 원자인 것이 보다 바람직하고, 1개가 알킬기이며, 또한 나머지가 수소원자인 것이 특히 바람직하다.
- [0248] R^{23} , R^{26} 및 R^{29} 에 있어서의 알킬기로서는 치환기를 가져도 좋은 총탄소수 1~12의 알킬기인 것이 바람직하고, 치환기를 가져도 좋은 총탄소수 1~6의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [0249] R^{23} , R^{26} 및 R^{29} 에 있어서의 아릴기로서는 치환기를 가져도 좋은 총탄소수 6~30의 아릴기인 것이 바람직하다.
- [0250] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, $X^1 \sim X^3$ 은 각각 독립적으로 0 또는 S를 나타내고, 0인 것이 바람직하다.
- [0251] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5)에 있어서, $X^1 \sim X^3$ 을 환원으로서 포함하는 환은 5원환 또는 6원환이다.
- [0252] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, $n^1 \sim n^3$ 은 각각 독립적으로 1 또는 2를 나타내고, $X^1 \sim X^3$ 이 0일 경우, $n^1 \sim n^3$ 은 각각 독립적으로 1인 것이 바람직하고, 또한 $X^1 \sim X^3$ 이 S일 경우, $n^1 \sim n^3$ 은 각각 독립적으로 2인 것이 바람직하다.
- [0253] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{24} , R^{27} 및 R^{30} 은 각각 독립적으로 할로겐 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 술폰산기, 아미노술폰닐기 또는 알콕시술폰닐기를 나타낸다. 그 중에서도, R^{24} , R^{27} 및 R^{30} 은 각각 독립적으로 알킬기 또는 알킬옥시기인 것이 바람직하다.
- [0254] R^{24} , R^{27} 및 R^{30} 에 있어서의 알킬기, 알킬옥시기, 술폰산기, 아미노술폰닐기 및 알콕시술폰닐기는 치환기를 갖고 있어도 좋다.
- [0255] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{24} , R^{27} 및 R^{30} 에 있어서의 알킬기로서는 치환기를 갖고 있어도 되는 총탄소수 1~30의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0256] 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, R^{24} , R^{27} 및 R^{30} 에 있어서의 알킬옥시기로서는 치환기를 가져도 좋은 총탄소수 1~30의 알킬옥시기인 것이 바람직하다.
- [0257] 또한 상기 일반식(OS-3)~(OS-5) 중, $m^1 \sim m^3$ 은 각각 독립적으로 0~6의 정수를 나타내고, 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하고, 0인 것이 특히 바람직하다.
- [0258] 또한 상기 (OS-3)~(OS-5)의 각각의 치환기에 대해서, 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0092~0109에 기재된 (OS-3)~(OS-5)의 치환기의 바람직한 범위도 마찬가지로 바람직하다.
- [0259] 또한 상기 일반식(B1)으로 나타내어지는 옥심술폰네이트 구조를 함유하는 화합물은 하기 일반식(OS-6)~(OS-11) 중 어느 하나로 나타내어지는 옥심술폰네이트 화합물인 것이 특히 바람직하다.



[0260]

[0261] (식(OS-6)~(OS-11) 중, $R^{301} \sim R^{306}$ 은 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R^{307} 은 수소원자 또는 브롬 원자를 나타내고, $R^{308} \sim R^{310}$, R^{313} , R^{316} 및 R^{318} 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로겐 원자, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 메톡시메틸기, 페닐기 또는 클로로페닐기를 나타내고, R^{311} 및 R^{314} 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타내고, R^{312} , R^{315} , R^{317} 및 R^{319} 는 각각 독립적으로는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0262] 상기 일반식(OS-6)~(OS-11)에 있어서의 바람직한 범위는 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0110~0112에 기재되는 (OS-6)~(OS-11)의 바람직한 범위와 같다.

[0263] 상기 일반식(OS-3)~상기 일반식(OS-5)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 화합물의 구체예로서는 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0114~0120에 기재된 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0264] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, (B) 광산발생제는 감광성 수지 조성물 중의 전체 수지 성분(바람직하게는 고형분, 보다 바람직하게는 공중합체의 합계) 100질량부에 대해서 0.1~10질량부 사용하는 것이 바람직하고, 0.5~10질량부 사용하는 것이 보다 바람직하다. 2종이상을 병용할 수도 있다.

[0265] <(C)방향족 복소환 화합물>

[0266] 본 발명의 조성물은 (C)방향족 복소환 화합물을 함유한다. (C)방향족 복소환 화합물은 분자량이 1000이하이며, 방향환중에 적어도 1개의 질소원자를 포함하고, 또한 방향환중에 적어도 2개의 배위원자를 포함한다. 방향족 복소환 화합물을 함유시킴으로써, 감도를 유지하면서, 내약품성을 향상시킬 수 있다. 또한 본 발명의 조성물로 형성된 경화막을 표시 장치에 사용하면, 표시 장치의 패널 표시 불균일을 개선할 수 있다.

[0267] (C)방향족 복소환 화합물의 분자량은 1000이하이며, 750이하가 바람직하고, 500이하가 보다 바람직하다. 분자량을 저분자로 함으로써, 기관측으로 분자가 이동하기 쉬워진다. 하한값으로서는 1 이상이 바람직하고, 50 이상이 보다 바람직하다.

[0268] 방향족 복소환을 구성하는 배위원자란 배위결합능을 갖는 원자를 말하고, 예를 들면 질소원자, 산소원자, 황원자, 인원자 등이 예시되고, 질소원자, 산소원자, 황원자가 보다 바람직하다. (C)방향족 복소환 화합물은 배위원자를 적어도 2개 포함하고 있고, 그 중 적어도 1개는 질소원자이다. 배위원자는 (C)방향족 복소환 화합물 1분자의 방향환에 2~3개 포함하는 것이 바람직하다. 배위원자 중, 적어도 1개는 질소원자이며, 적어도 2개가 질소원자인 것이 바람직하다. 또한 배위원자에 수소원자가 결합되어 있는 형태이어도 좋다. 또한 (C)방향족 복소환 화합물은 염기성기를 포함하지 않는 것이 바람직하고, 또한 아미노기를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0269] (C)방향족 복소환 화합물은 방향환에 치환기T를 갖고 있어도 좋다. 치환기T로서는 예를 들면 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~10의 티오알콕시기, 히드록실기, 카르복실기, 아세틸기, 시아노기, 할로겐 원자(불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자) 등을 들 수 있다. 이들 치환기는 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 그러나, 본 발명에서 사용하는 (C)방향족 복소환 화합물은 무치환 또는 메틸기로 치환된 화합물인

것이 바람직하다.

- [0270] 또, 감도의 저하를 억제하는 관점으로부터 방향환의 치환기로서 아미노기를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0271] (C)방향족 복소환 화합물은 방향족환이면 특별히 한정되지 않지만, 5원환 방향족 복소환 화합물, 5원환 방향족 복소환 화합물, 5원환 방향족 복소환 구조 및 6원환 방향족 복소환 구조 중 적어도 한쪽을 포함하는 다환식 방향족 복소환 화합물이 바람직하다.
- [0272] 다환식 방향족 복소환 화합물이란 2개이상의 독립된 방향족환이 서로 결합자에 의해 결합되어 있는 화합물(예를 들면 비피리딘 등), 또는 1개이상의 방향환과 1개이상의 지방족환 및/또는 방향족환이 축합되어 있는 화합물(예를 들면 페난트롤린 등)을 말한다. 본 발명에서는 다환식 방향족 복소환 화합물을 구성하는 적어도 1개의 환이 5원환 방향족 복소환 구조 또는 6원환 방향족 복소환 구조이면, 다른 환은 어떤 환이어도 좋지만, 다른 환은 벤젠환, 5원환 방향족 복소환 및 6원환 방향족 복소환으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 벤젠환 및 6원환 방향족 복소환으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다. 다환식 방향족 복소환 화합물을 형성하는 환의 수는 1분자 중 2개 또는 3개인 것이 바람직하고, 2개가 보다 바람직하다.
- [0273] 5원환 방향족 복소환 화합물로서는 이미다졸계 화합물, 피라졸계 화합물, 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 티아졸계 화합물, 이소티아졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸계 화합물 등이 바람직하다.
- [0274] 이미다졸계 화합물로서는 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-에틸이미다졸, 1-n-프로필이미다졸, 1-이소프로필이미다졸, 1-부틸이미다졸, 1-데실-2-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1-(헵타플루오로부틸)이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 4-페닐이미다졸, 1-벤질이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸, 1-아세틸이미다졸, 1-이미다졸아세트산, 4-이미다졸카르복실산, 4,5-이미다졸디카르복실산 등이 바람직하다.
- [0275] 피라졸계 화합물로서는 피라졸, 1-메틸피라졸, 3-메틸피라졸, 4-메틸피라졸, 1-에틸피라졸, 3-에틸피라졸, 4-에틸피라졸, 1-페닐피라졸, 3-페닐피라졸, 4-페닐피라졸, 3,5-디이소프로필피라졸, 3-(트리플루오로메틸)피라졸, 4-브로모피라졸, 4-클로로피라졸, 3,5-디메틸피라졸, 1,3,5-트리메틸피라졸, 3,5-디메틸-1-페닐피라졸, 3-(4-톨릴)피라졸, 3-(4-메톡시페닐)피라졸, 3-(4-브로모페닐)피라졸, 3-메틸-1-페닐피라졸, 4-브로모-3-메틸피라졸, 3-(4-브로모페닐)피라졸, 3-(4-플루오로페닐)피라졸, 4-브로모-3,5-디메틸피라졸, 4-브로모-1-페닐피라졸, 3-(4-클로로페닐)피라졸, 3,5-디메틸-1-히드록시메틸피라졸, 피라졸-3-카르복실산, 피라졸-4-카르복실산 등이 바람직하다.
- [0276] 옥사졸계 화합물로서는 옥사졸, 2,4-디메틸옥사졸, 4-페닐옥사졸, 5-페닐옥사졸, 2,4-디페닐옥사졸, 2,5-디페닐옥사졸, 2,4,5-트리메틸옥사졸, 5-[3-(트리플루오로메틸)페닐]옥사졸, 2-메틸-4,5-디페닐옥사졸, 5-에톡시-4-메틸옥사졸, 4-옥사졸카르복실산, 4-옥사졸카르복실산 에틸 등이 바람직하다.
- [0277] 이소옥사졸계 화합물로서는 이소옥사졸, 5-메틸이소옥사졸, 3,5-디메틸이소옥사졸, 4-브로모-3,5-디메틸이소옥사졸, 3-클로로메틸-5-메틸이소옥사졸, 4-(클로로메틸)-3,5-디메틸이소옥사졸, 4-요오드-3,5-디메틸이소옥사졸, 3-히드록시-5-메틸이소옥사졸, 5-메틸-3-이소옥사졸카르복실산, 5-메틸이소옥사졸-4카르복실산 등이 바람직하다.
- [0278] 티아졸계 화합물로서는 티아졸, 2-메틸티아졸, 2-에틸티아졸, 2-n-프로필티아졸, 2-이소프로필티아졸, 2-n-부틸티아졸, 2-이소부틸티아졸, 2-페닐티아졸, 4-메틸티아졸, 5-메틸티아졸, 2,4-디메틸티아졸, 4,5-디메틸티아졸, 2-에틸-4-메틸티아졸, 2-에틸-4,5-디메틸티아졸, 2-이소프로필-4-메틸티아졸, 2-이소부틸-4-메틸티아졸, 4-메틸-2-페닐티아졸, 4-메틸-5-비닐티아졸, 2-이소부틸-4,5-디메틸티아졸, 2-메틸-4,5-디페닐티아졸, 2,4,5-트리메틸티아졸, 2-(o-톨릴)벤조티아졸, 2-(트리메틸실릴)티아졸, 2-브로모티아졸, 4-브로모티아졸, 5-브로모티아졸, 2-브로모-4-메틸티아졸, 4-tert-부틸-2-메틸티아졸, 2-s-부틸티아졸, 2,4-디브로모티아졸, 2,5-디브로모티아졸, 2,4-디클로로티아졸, 4,5-디메틸-2-에틸티아졸, 4,5-디메틸-2-이소프로필티아졸, 2-아세틸티아졸, 2-아세틸-4,5-디메틸티아졸 등, 2-에톡시티아졸, 5-히드록시메틸티아졸, 2-히드록시-4-페닐티아졸, 2-메톡시티아졸이 바람직하다.
- [0279] 이소티아졸계 화합물로서는 이소티아졸이 바람직하다.
- [0280] 트리아졸계 화합물로서는 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 3-메틸-1H-1,2,4-트리아졸 등이 바람직하다.
- [0281] 옥사디아졸계 화합물로서는 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 2-클로

로메틸-5-(4-메틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 3-(클로로메틸)-1,2,4-옥사디아졸, 3-(클로로메틸)-5-페닐-1,2,4-옥사디아졸, 2,5-디페닐-1,3,4-옥사디아졸, 5-메틸-3-페닐-1,2,4-옥사디아졸, 2-(2-메톡시페닐)-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸, 에틸-1,2,4-옥사디아졸-3-카르복실산 등이 바람직하다.

[0282] 티아디아졸계 화합물로서는 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 2,5-디메틸-1,3,4-티아디아졸, 4-페닐-1,2,3-티아디아졸, 4,5-디페닐-1,2,3-티아디아졸, 3-브로모-5-클로로-1,2,4-티아디아졸, 2-브로모-5-페닐-1,3,4-티아디아졸, 2-클로로메틸-5-시클로프로필-1,3,4-티아디아졸, 3,4-디클로로-1,2,5-티아디아졸, 3,5-디클로로-1,2,4-티아디아졸 등이 바람직하다.

[0283] 6원환 방향족 복소환 화합물로서는 피리미딘계 화합물, 피리다진계 화합물, 피라진계 화합물, 트리아진계 화합물 등이 바람직하다.

[0284] 피리미딘계 화합물로서는 피리미딘, 2-클로로피리미딘, 2-브로모피리미딘, 5-브로모피리미딘, 5-브로모-2-클로로피리미딘, 2-클로로-4-메틸피리미딘, 2-클로로-5-에틸피리미딘, 5-브로모-2,4-디클로로피리미딘, 5-브로모-4,6-디클로로피리미딘, 2-클로로-5-n-데실피리미딘, 2-클로로-4,6-디메틸피리미딘, 4-클로로-2,6-디메틸피리미딘, 피리미딘-5-카르복실산, 5-브로모-2-히드록시피리미딘, 5-브로모-2-메톡시피리미딘, 4,6-디히드록시피리미딘, 4,6-디메톡시피리미딘, 4-히드록시피리미딘, 2,4,5-트리히드록시피리미딘 등이 바람직하다.

[0285] 피리다진계 화합물로서는 3-메틸피리다진, 4-메틸피리다진, 3,6-디클로로피리다진, 3,6-디클로로-4-메틸피리다진, 3,4,6-트리클로로피리다진, 피리다진-4-카르복실산, 피리다진-4,5-디카르복실산, 3,6-디히드록시-4-메틸피리다진, 3-메톡시피리다진 등이 바람직하다.

[0286] 피라진계 화합물로서는 피라진, 2-메틸피라진, 2-에틸피라진, 2-n-프로필피라진, 2-이소프로필피라진, 2-이소부틸피라진, 2-tert-부틸피라진, 2-비닐피라진, 2-클로로피라진, 2,3-디메틸피라진, 2,5-디메틸피라진, 2,6-디메틸피라진, 2,3-디에틸피라진, 2,3-디페닐피라진, 2-메틸-3-n-프로필피라진, 2-에틸-3-메틸피라진, 2-이소부틸-3-메틸피라진, 5-이소부틸-2,3-디메틸피라진, 2,3-디에틸-5-메틸피라진, 3,5-디메틸-2-에틸피라진, 2,3,5-트리메틸피라진, 2,3,5,6-테트라메틸피라진, 2,3-디메틸-5-이소프로필피라진, 2,3-디클로로피라진, 2,6-디클로로피라진, 2-아세틸-3-메틸피라진, 2-메톡시피라진, 2-에톡시피라진, 2-에톡시-3-메틸피라진, 2-에틸-3-메톡시피라진, 2-이소프로필-3-메톡시피라진, 2-이소부틸-3-메톡시피라진, 2-아세틸피라진, 2-아세틸-3-에틸피라진, 피라진카르복실산, 피라진-2-카르복실산 메틸 등이 바람직하다.

[0287] 트리아진계 화합물로서는 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(트리플루오로메틸)-1,3,5-트리아진 등, 2,4-디메톡시-1,3,5-트리아진이 바람직하다.

[0288] 다환식 방향족 복소환 화합물로서는 벤조이미다졸계 화합물, 벤조피라졸계 화합물, 벤조옥사졸계 화합물, 벤조이소옥사졸계 화합물, 벤조티아졸계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 벤조옥사디아졸계 화합물, 벤조티아디아졸계 화합물, 퀴나졸린계 화합물, 프탈라진계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 비피리딘계 화합물이 바람직하다.

[0289] 벤조이미다졸계 화합물의 구체예로서는 벤조이미다졸, 4-메틸벤조이미다졸, 5-메틸벤조이미다졸, 6-메틸벤조이미다졸, 7-메틸벤조이미다졸, 4-에틸벤조이미다졸, 5-에틸벤조이미다졸, 6-에틸벤조이미다졸, 7-에틸벤조이미다졸, 4-n-프로필벤조이미다졸, 5-n-프로필벤조이미다졸, 6-n-프로필벤조이미다졸, 7-n-프로필벤조이미다졸, 4-이소프로필벤조이미다졸, 5-이소프로필벤조이미다졸, 6-이소프로필벤조이미다졸, 7-이소프로필벤조이미다졸, 1-부틸벤조이미다졸, 2-아세틸벤조이미다졸, 2-클로로벤조이미다졸, 2-(클로로메틸)벤조이미다졸, 2,5-디메틸벤조이미다졸, 5-벤조이미다졸카르복실산, 2-히드록시벤조이미다졸, 2-(히드록시메틸)벤조이미다졸, 2-(3-히드록시프로필)벤조이미다졸, 2-(1-히드록시에틸)벤조이미다졸, 5-벤조이미다졸카르복실산, 2-히드록시벤조이미다졸 등이 바람직하다.

[0290] 벤조피라졸계 화합물의 구체예로서는 1,2-벤조피라졸, 3-클로로-1H-벤조피라졸 등이 바람직하다.

[0291] 벤조옥사졸계 화합물의 구체예로서는 벤조옥사졸, 2-메틸벤조옥사졸, 5-메틸벤조옥사졸, 2,6-디클로로벤조옥사졸, 2,5-디메틸벤조옥사졸, 5-플루오로-2-메틸벤조옥사졸, 2,5,6-트리메틸벤조옥사졸, 2-클로로벤조옥사졸, 2-메틸-5-페닐벤조옥사졸, 2-(2-히드록시페닐)벤조옥사졸 등이 바람직하다.

[0292] 벤조이소옥사졸계 화합물의 구체예로서는 1,2-벤조이소옥사졸, 1,2-벤조이소옥사졸-3-아세트산 등이 바람직하다.

[0293] 벤조티아졸계 화합물의 구체예로서는 벤조티아졸, 2-메틸벤조티아졸, 2-에틸벤조티아졸, 2-n-프로필벤조티아졸,

2-이소프로필벤조티아졸, 2-n-부틸벤조티아졸, 2-페닐벤조티아졸, 2,5-디메틸벤조티아졸, 2,6-디메틸벤조티아졸, 2,5,6-트리메틸벤조티아졸, 2-클로로벤조티아졸, 2-클로로-5-클로로메틸티아졸, 6-브로모-2-클로로벤조티아졸, 5-브로모-2-메틸벤조티아졸, 2,6-디클로로벤조티아졸, 2-플루오로벤조티아졸, 5-클로로-2-메틸벤조티아졸, 5-플루오로-2-메틸벤조티아졸, 2-(4-브로모 페닐)벤조티아졸, 2-아세틸벤조티아졸, 2-히드록시벤조티아졸, 5-메톡시-2-메틸벤조티아졸, 2-(2-히드록시페닐)벤조티아졸, 벤조티아졸-6-카르복실산 등이 바람직하다.

[0294] 벤조트리아졸계 화합물로서는 1,2,3-벤조트리아졸, 4-메틸벤조트리아졸, 1-클로로벤조트리아졸, 5-클로로벤조트리아졸, 1-메틸-1H-벤조트리아졸, 2-메틸-2H-벤조트리아졸, 5-메틸-1H-벤조트리아졸 1-(클로로메틸)-1H-벤조트리아졸, 4-히드록시벤조트리아졸, 1-(메톡시메틸)-1H-벤조트리아졸, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 1H-벤조트리아졸-1-메탄올, 1,2,3-벤조트리아졸-5-카르복실산 메틸, 1,2,4-벤조트리아졸-3-카르복실산 메틸, 4-메틸-2-페닐-1,2,3-트리아졸-5-카르복실산, 1-이소프로필벤조트리아졸-5-카르복실산, 1-아미노벤조트리아졸 등이 바람직하다.

[0295] 벤조옥사디아졸계 화합물로서는 2,1,3-벤조옥사디아졸, 4-플루오로-2,1,3-벤조옥사디아졸, 4-클로로-2,1,3-벤조옥사디아졸 등이 바람직하다.

[0296] 벤조티아디아졸계 화합물로서는 2,1,3-벤조티아디아졸, 4,7-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸, 5,6-디브로모-2,1,3-벤조티아디아졸, 2,1,3-벤조티아디아졸-5-카르복실산, 2-메르캅토벤조티아졸, 6-아미노-2-메르캅토벤조티아졸 등이 바람직하다.

[0297] 퀴나졸린계 화합물로서는 퀴나졸린, 4-클로로퀴나졸린, 2,4-디클로로퀴나졸린, 4-히드록시퀴나졸린, 5-플루오로-4-히드록시퀴나졸린 등이 바람직하다.

[0298] 프탈라진계 화합물로서는 프탈라진, 6-메틸프탈라진, 1-클로로프탈라진, 1,4-디클로로프탈라진 등이 바람직하다.

[0299] 페난트롤린계 화합물로서는 1,10-페난트롤린, 5-메틸-1,10-페난트롤린, 2-클로로-1,10-페난트롤린, 5-클로로-1,10-페난트롤린, 3,8-디메틸-1,10-페난트롤린, 4,7-디메틸-1,10-페난트롤린, 5,6-디메틸-1,10-페난트롤린, 2,9-디부틸-1,10-페난트롤린, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, 4,7-디클로로-1,10-페난트롤린, 3-브로모-1,10-페난트롤린, 3,4,7,8-테트라메틸-1,10-페난트롤린, 4,7-디히드록시-1,10-페난트롤린, 1,10-페난트롤린-2,9-디카르복실산 등이 바람직하다.

[0300] 비피리딘계 화합물로서는 2,2'-비피리딘, 2,4'-비피리딘, 4,4'-비피리딘, 5-페닐-2,2'-비피리딘, 5-페닐-2,3'-비피리딘, 5-페닐-2,4'-비피리딘, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딘, 5,5'-디메틸-2,2'-비피리딘, 6,6'-디메틸-2,2'-비피리딘, 4,4'-디노닐-2,2'-비피리딘, 4,4'-디브로모-2,2'-비피리딘, 6,6'-디브로모-2,2'-비피리딘, 4,4'-비스(클로로메틸)-2,2'-비피리딘, 5,5'-디클로로-2,2'-비피리딘, 5-브로모-2,2'-비피리딘, 5-브로모-2,3'-비피리딘, 5-브로모-2,4'-비피리딘, 6-브로모-2,2'-비피리딘, 4,4'-비스(히드록시메틸)-2,2'-비피리딘, 2,2'-비피리딘-3,3'-디카르복실산, 2,2'-비피리딘-4,4'-디카르복실산, 2,2'-비피리딘-5,5'-디카르복실산 등이 바람직하다.

[0301] 이들 중에서도 방향족 복소환 화합물로서는 옥사졸, 2,4,5-트리메틸옥사졸, 이소옥사졸, 5-메틸이소옥사졸, 티아졸, 5-메틸티아졸, 이소티아졸, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 피리미딘, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 1,2-벤조피라졸, 벤조옥사졸, 5-메틸벤조옥사졸, 1,2-벤조이소옥사졸, 벤조티아졸, 2,6-디메틸벤조티아졸, 2,1,3-벤조옥사디아졸, 2,1,3-벤조티아디아졸, 1,2,3-벤조트리아졸, 퀴나졸린, 프탈라진, 1,10-페난트롤린, 5-메틸-1,10-페난트롤린, 2,2'-비피리딘, 4,4'-비피리딘, 5,5'-디메틸-2,2'-비피리딘, 2-메르캅토벤조티아졸, 1-아미노벤조트리아졸, 6-아미노-2-메르캅토벤조티아졸이 바람직하고, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 피리미딘, 1,2,3-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,3,5-트리아진, 1,2-벤조피라졸, 2,1,3-벤조옥사디아졸, 2,1,3-벤조티아디아졸, 1,2,3-벤조트리아졸, 퀴나졸린, 프탈라진, 1,10-페난트롤린, 5-메틸-1,10-페난트롤린, 2,2'-비피리딘, 4,4'-비피리딘, 5,5'-디메틸-2,2'-비피리딘이 보다 바람직하다.

[0302] 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 방향족 복소환 화합물의 첨가량은 감광성 수지 조성물의 전체 고형분 100질량부에 대해서 0.01~10질량부인 것이 바람직하고, 0.01~8질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.01~5

질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0303] <(D) 용제>

[0304] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (D) 용제를 함유한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 본 발명의 필수성분과, 또한 후술의 임의의 성분을 (D) 용제에 용해한 용액으로서 조제되는 것이 바람직하다.

[0305] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용되는 (D) 용제로서는 공지의 용제를 사용할 수 있고, 에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 에틸렌글리콜디알킬에테르류, 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 프로필렌글리콜디알킬에테르류, 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 디프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 디프로필렌글리콜디알킬에테르류, 디프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 에스테르류, 케톤류, 아미드류, 락톤류 등을 예시할 수 있다. 또한 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용되는 (D) 용제의 구체예로서는 일본 특허 공개 2011-221494 호 공보의 단락번호 0174~0178에 기재된 용제도 들 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다.

[0306] 또한 이들의 용제에 필요에 따라서, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥타놀, 1-노날, 벤질알콜, 아니졸, 아세트산 벤질, 벤조산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레산 디에틸, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌 등의 용제를 더 첨가할 수도 있다. 이들 용제는 1종 단독으로 또는 2종이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 본 발명에 사용할 수 있는 용제는 1종 단독, 또는 2종을 병용하는 것이 바람직하고, 2종을 병용하는 것이 보다 바람직하고, 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류 또는 디알킬에테르류, 디아세테이트류와 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 또는 에스테르류와 부틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류를 병용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0307] 또한 성분 D로서는 비점 130℃이상 160℃미만의 용제, 비점 160℃이상의 용제, 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0308] 비점 130℃이상 160℃미만의 용제로서는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(비점 146℃), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(비점 158℃), 프로필렌글리콜메틸-n-부틸에테르(비점 155℃), 프로필렌글리콜메틸-n-프로필에테르(비점 131℃)를 예시할 수 있다.

[0309] 비점 160℃이상의 용제로서는 3-에톡시프로피온산 에틸(비점 170℃), 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르(비점 176℃), 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트(비점 160℃), 디프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(비점 213℃), 3-메톡시부틸에테르아세테이트(비점 171℃), 디에틸렌글리콜디에틸에테르(비점 189℃), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(비점 162℃), 프로필렌글리콜디아세테이트(비점 190℃), 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트(비점 220℃), 디프로필렌글리콜디메틸에테르(비점 175℃), 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트(비점 232℃)를 예시할 수 있다.

[0310] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (D) 용제의 함유량은 감광성 수지 조성물 중의 전체 수지 성분 100질량부당 50~95질량부인 것이 바람직하고, 60~90질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0311] <기타의 성분>

[0312] 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 상기 성분에 추가해서 필요에 따라서 (E) 알콕시실란 화합물, (F) 가교제, (G) 증감제, (H) 염기성 화합물, (I) 계면활성제, (J) 산화방지제를 바람직하게 첨가할 수 있다. 또한 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 산증식제, 현상 촉진제, 가소제, 열 라디칼 발생제, 열산발생제, 자외선흡수제, 증점제, 및 유기 또는 무기의 침전 방지제 등의 공지의 첨가제를 첨가할 수 있다.

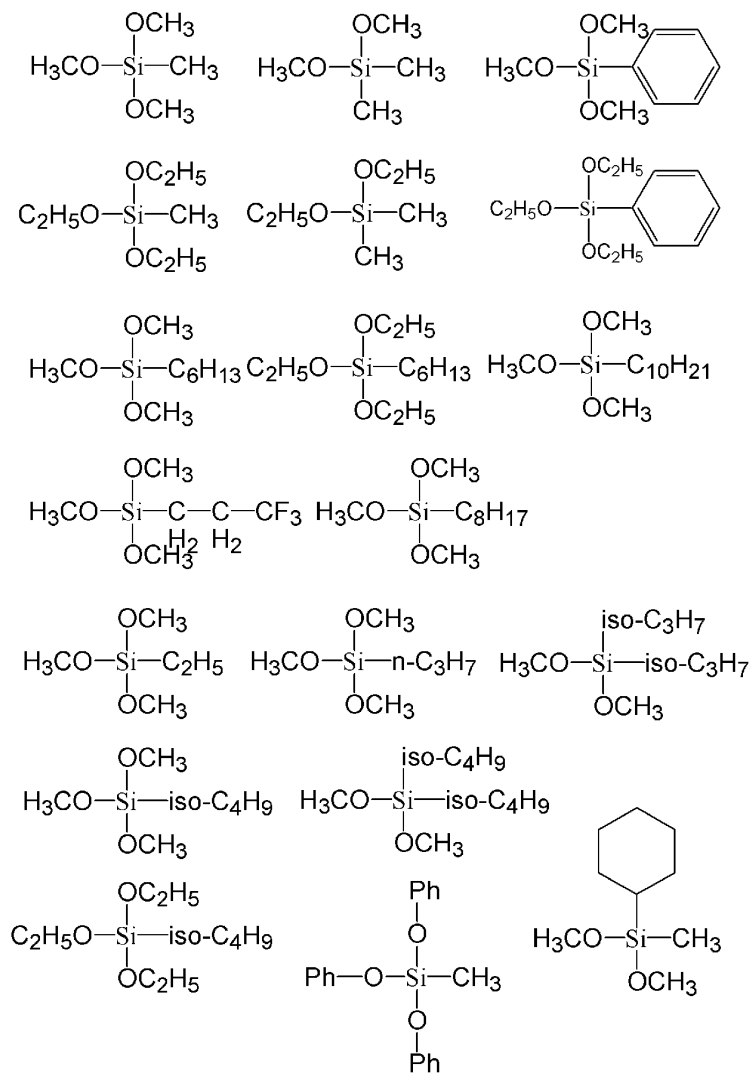
[0313] (E) 알콕시실란 화합물

[0314] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (E) 알콕시실란 화합물(「(E) 성분」이라고도 한다)을 함유하는 것을 특징으로 한다. 알콕시실란 화합물을 사용하면, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의해 형성된 막과 기관의 밀착성을 향상시킬 수 있거나, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의해 형성된 막의 성질을 조정할 수 있다. 알콕시실란 화합물로서는 디알콕시실란 화합물 또는 트리알콕시실란 화합물이 바람직하고, 트리알콕시실란 화합물이 보다 바람직하다. 알콕시실란 화합물이 갖는 알콕시기의 탄소수는 1~5가 바람직하다.

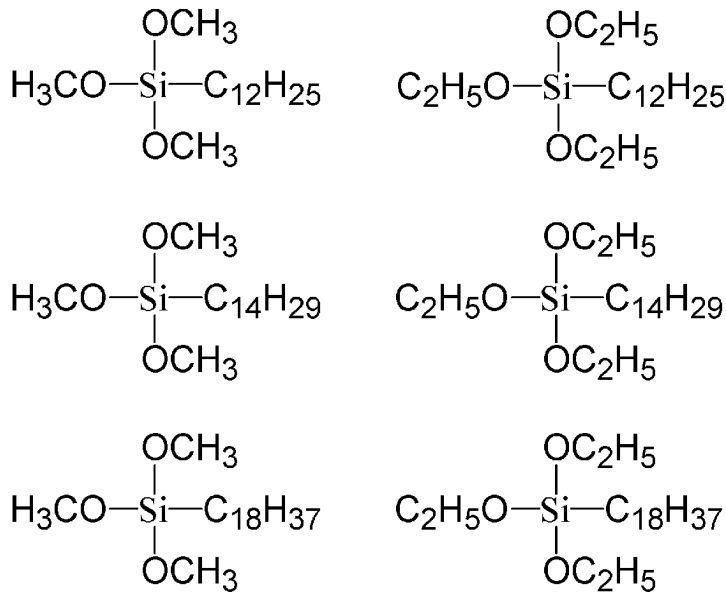
[0315] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있는 (E) 알콕시실란 화합물은 기체가 되는 무기물, 예를 들면 실리콘, 산화 실리콘, 질화 실리콘 등의 실리콘 화합물, 금, 구리, 몰리브덴, 티타늄, 알루미늄 등의 금속과 절연막의 밀착성을 향상시키는 화합물인 것이 바람직하다. 구체적으로는 공지의 실란커플링제 등도 유효하다.

[0316] 실란커플링제로서는 예를 들면 γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리알콕시실란, γ -글리시독시프로필알킬디알콕시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리알콕시실란, γ -메타크릴옥시프로필알킬디알콕시실란, γ -클로로프로필트리알콕시실란, γ -메르캅토프로필트리알콕시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리알콕시실란, 비닐트리알콕시실란을 들 수 있다. 이들 중, γ -글리시독시프로필트리알콕시실란이나 γ -메타크릴옥시프로필트리알콕시실란이 보다 바람직하고, γ -글리시독시프로필트리알콕시실란이 더욱 바람직하고, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란이 보다 더욱 바람직하다. 이들은 1종 단독 또는 2종이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0317] 또한 하기의 화합물도 바람직하게 채용할 수 있다.



[0318]



- [0319]
- [0320] 상기에 있어서, Ph는 페닐기이다.
- [0321] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (E) 알콕시실란 화합물은 특별히 이들에 한정되지 않고, 공지의 것을 사용할 수 있다.
- [0322] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (E) 알콕시실란 화합물의 함유량은 감광성 조성물 중의 전체 고형분 100질량부에 대해서 0.1~30질량부가 바람직하고, 0.5~20질량부가 보다 바람직하다.
- [0323] (F) 가교제
- [0324] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 가교제를 함유하는 것이 바람직하다. 가교제를 첨가함으로써 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의해 얻어지는 경화막을 보다 강고한 막으로 할 수 있다.
- [0325] 가교제로서는 열에 의해 가교반응이 일어나는 것이면 제한은 없다. (A성분을 제외한다). 예를 들면 이하에 서술하는 분자내에 2개이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물, 알콕시메틸기 함유 가교제, 또는 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 등을 첨가할 수 있다.
- [0326] 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 가교제의 첨가량은 감광성 수지 조성물의 전체 고형분 100질량부에 대해서 0.01~50질량부인 것이 바람직하고, 0.1~30질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.5~20질량부인 것이 더욱 바람직하다. 이 범위로 첨가함으로써, 기계적 강도 및 내용제성이 우수한 경화막이 얻어진다. 가교제는 복수를 병용할 수도 있고, 그 경우는 가교제를 모두 합산해서 함유량을 계산한다.
- [0327] <분자내에 2개이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 화합물>
- [0328] 분자내에 2개이상의 에폭시기를 갖는 화합물의 구체예로서는 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0329] 이들은 시판품으로서 입수할 수 있다. 예를 들면 JER157S70, JER157S65((주)미즈비시 케미컬 홀딩스 제품) 등, 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0189에 기재된 시판품 등을 들 수 있다.
- [0330] 그 밖에도, ADEKA RESIN EP-4000S, 동 EP-4003S, 동 EP-4010S, 동 EP-4011S(이상, (주)ADEKA 제품), NC-2000, NC-3000, NC-7300, XD-1000, EPPN-501, EPPN-502(이상, (주)ADEKA 제품), 데나콜 EX-611, EX-612, EX-614, EX-614B, EX-622, EX-512, EX-521, EX-411, EX-421, EX-313, EX-314, EX-321, EX-211, EX-212, EX-810, EX-811, EX-850, EX-851, EX-821, EX-830, EX-832, EX-841, EX-911, EX-941, EX-920, EX-931, EX-212L, EX-214L, EX-216L, EX-321L, EX-850L, DLC-201, DLC-203, DLC-204, DLC-205, DLC-206, DLC-301, DLC-402(이상 나가세켄 테크 제품), YH-300, YH-301, YH-302, YH-315, YH-324, YH-325(이상 신닛테츠 카가쿠 제품) 셀록사이드 2021P, 2081, 3000, EHPE3150, 에포리드 GT400, 셀비나스 B0134, B0177((주)다이셀) 등을 들 수 있다.

- [0331] 이들은 1종 단독 또는 2종이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0332] 이들 중에서도 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지 및 지방족 에폭시, 지방족 에폭시 수지를 보다 바람직하게 들 수 있고, 비스페놀A형 에폭시 수지를 특히 바람직하게 들 수 있다.
- [0333] 분자내에 2개이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물의 구체예로서는 얼론옥세탄 OXT-121, OXT-221, OX-SQ, PNOX(이상, 도아 고세이(주) 제품)를 사용할 수 있다.
- [0334] 또한 옥세타닐기를 포함하는 화합물은 단독으로 또는 에폭시기를 포함하는 화합물과 혼합해서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0335] 또한 그 밖의 가교제로서는 일본 특허 공개 2012-8223호 공보의 단락번호 0107~0108에 기재된 알콕시메틸기 함유 가교제, 및 적어도 1개의 에틸렌성 불포화이중결합을 갖는 화합물 등도 바람직하게 사용할 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다. 알콕시메틸기 함유 가교제로서는 알콕시메틸화 글리콜우릴이 바람직하다.
- [0336] <블록 이소시아네이트 화합물>
- [0337] 본 발명의 감광성 수지 조성물에서는 가교제로서 블록 이소시아네이트계 화합물도 바람직하게 채용할 수 있다. 블록 이소시아네이트 화합물은 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 경화성의 관점으로부터 1분자내에 2이상의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0338] 또, 본 발명에 있어서의 블록 이소시아네이트기란 열에 의해 이소시아네이트기를 생성하는 것이 가능한 기이며, 예를 들면 블록제와 이소시아네이트기를 반응시켜서 이소시아네이트기를 보호한 기를 바람직하게 예시할 수 있다. 또한 상기 블록 이소시아네이트기는 90℃~250℃의 열에 의해 이소시아네이트기를 생성하는 것이 가능한 기인 것이 바람직하다.
- [0339] 또한 블록 이소시아네이트 화합물로서는 그 골격은 특별히 한정되는 것은 아니고, 1분자중에 이소시아네이트기를 2개 갖는 것이면 어떤 것이라도 좋고, 지방족, 지환족 또는 방향족의 폴리이소시아네이트이어도 좋지만, 예를 들면 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,3-트리메틸렌다이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,9-노나메틸렌다이소시아네이트, 1,10-데카메틸렌다이소시아네이트, 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 2,2'-디에틸에테르다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, o-크실렌다이소시아네이트, m-크실렌다이소시아네이트, p-크실렌다이소시아네이트, 메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 시클로헥산-1,3-디메틸렌다이소시아네이트, 시클로헥산-1,4-디메틸렌다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 3,3'-메틸렌디톨릴렌-4,4'-다이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르다이소시아네이트, 테트라크로페닐렌다이소시아네이트, 노르보르난다이소시아네이트, 수소화 1,3-크실렌렌다이소시아네이트, 수소화 1,4-크실렌렌다이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화합물 및 이들의 화합물로부터 파생하는 프리폴리머형의 골격의 화합물을 적합하게 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 톨릴렌다이소시아네이트(TDI)나 디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 헥사메틸렌다이소시아네이트(NDI), 이소포론다이소시아네이트(IPDI)가 특히 바람직하다.
- [0340] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 블록 이소시아네이트 화합물의 모구조로서는 뷰렛형, 이소시아누레이드형, 어덕트형, 2관능 프리폴리머형 등을 들 수 있다.
- [0341] 상기 블록 이소시아네이트 화합물의 블록구조를 형성하는 블록제로서는 옥심 화합물, 락탐 화합물, 페놀 화합물, 알콜 화합물, 아민 화합물, 활성 메틸렌 화합물, 피라졸 화합물, 메르캅탄 화합물, 이미다졸계 화합물, 이미드계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 옥심 화합물, 락탐 화합물, 페놀 화합물, 알콜 화합물, 아민 화합물, 활성 메틸렌 화합물, 피라졸 화합물에서 선택되는 블록제가 특히 바람직하다.
- [0342] 상기 옥심 화합물로서는 옥심, 및 케톡심을 들 수 있고, 구체적으로는 아세톡심, 포름알독심, 시클로헥산옥심, 메틸에틸케톤옥심, 시클로헥사논옥심, 벤조페논옥심, 아세톡심 등을 예시할 수 있다.
- [0343] 상기 락탐 화합물로서는 ε-카프로락탐, γ-부틸로락탐 등을 예시할 수 있다.
- [0344] 상기 페놀 화합물로서는 페놀, 나프톨, 크레졸, 크실레놀, 할로겐 치환 페놀 등을 예시할 수 있다.
- [0345] 상기 알콜 화합물로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 시클로헥사놀, 에틸렌글리콜모노알킬에테르, 프로

필렌글리콜모노알킬에테르, 락트산 알킬 등을 예시할 수 있다.

- [0346] 상기 아민 화합물로서는 1급 아민 및 2급 아민을 들 수 있고, 방향족 아민, 지방족 아민, 지환족 아민 어느 것 이어도 좋고, 아닐린, 디페닐아민, 에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 등을 예시할 수 있다.
- [0347] 상기 활성 메틸렌 화합물로서는 말론산 디에틸, 말론산 디메틸, 아세트아세트산 에틸, 아세트아세트산 메틸 등을 예시할 수 있다.
- [0348] 상기 피라졸 화합물로서는 피라졸, 메틸피라졸, 디메틸피라졸 등을 예시할 수 있다,
- [0349] 상기 메르캅탄 화합물로서는 알킬메르캅탄, 아릴메르캅탄 등을 예시할 수 있다.
- [0350] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용할 수 있는 블록 이소시아네이트 화합물은 시판품으로서 입수 가능하며, 예를 들면 코로네이트 AP 스테이블 M, 코로네이트 2503, 2515, 2507, 2513, 2555, 미리오네이트 MS-50(이상, 니폰 폴리우레탄 고교(주) 제품), 타케네이트 B-830, B-815N, B-820NSU, B-842N, B-846N, B-870N, B-874N, B-882N(이상, 미즈이 카가쿠(주) 제품), 듀라네이트 17B-60PX, 17B-60P, TPA-B80X, TPA-B80E, MF-B60X, MF-B60B, MF-K60X, MF-K60B, E402-B80B, SBN-70D, SBB-70P, K6000(이상, 아사히 카세이 케미컬(주) 제품), 테스모듀어 BL1100, BL1265 MPA/X, BL3575/1, BL3272MPA, BL3370MPA, BL3475BA/SN, BL5375MPA, VPLS2078/2, BL4265SN, PL340, PL350, 스미줄 BL3175(이상, 스미카 바이엘우레탄(주) 제품) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0351] (G) 증감제
- [0352] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (B) 광산발생제와의 조합에 있어서 그 분해를 촉진시키기 위해서 증감제를 함유하는 것이 바람직하다. 증감제는 활성 광선 또는 방사선을 흡수해서 전자여기상태가 된다. 전자여기상태가 된 증감제는 광산발생제와 접촉하고, 전자이동, 에너지이동, 발열 등의 작용이 생긴다. 이에 따라 광산발생제는 화학변화를 일으켜서 분해되어 산을 생성한다. 바람직한 증감제의 예로서는 이하의 화합물류에 속하고 있고, 또한 350nm~450nm의 파장 영역 중 어느 하나에 흡수 파장을 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0353] 다핵 방향족류(예를 들면 피렌, 페틸렌, 트리페닐렌, 안트라센, 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 3,7-디메톡시안트라센, 9,10-디프로필옥시안트라센), 크산텐류(예를 들면 플루오레세인, 에오신, 에리스로신, 로다민B, 로즈 벵갈), 크산톤류(예를 들면 크산톤, 티오크산톤, 디메틸티오크산톤, 디에틸티오크산톤), 시아닌류(예를 들면 티아카르보시아닌, 옥사카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 로더시아닌류, 옥소놀류, 티아진류(예를 들면 티오닌, 메틸렌 블루, 톨루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 아크리돈류(예를 들면 아크리돈, 10-부틸-2-클로로아크리돈, 10-부틸아크리돈), 안트라퀴논류(예를 들면 안트라퀴논), 스쿠알론류(예를 들면 스쿠알론), 스티릴류, 베이스 스티릴류(예를 들면 2-[2-[4-(디메틸아미노)페닐]에틸]벤조옥사졸), 쿠마린류(예를 들면 7-디에틸아미노-4-메틸 쿠마린, 7-히드록시-4-메틸쿠마린, 2,3,6,7-테트라히드로-9-메틸-1H,5H,11H[1]벤조피라노[6,7,8-i j]퀴놀리딘-11-논).
- [0354] 이들 증감제 중에서도 다핵 방향족류, 아크리돈류, 스티릴류, 베이스 스티릴류, 쿠마린류가 바람직하고, 다핵 방향족류가 보다 바람직하다. 다핵 방향족류 중에서도 안트라센 유도체가 가장 바람직하다.
- [0355] 본 발명의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 증감제의 첨가량은 감광성 수지 조성물의 광산발생제 100질량부에 대해서 0~1000질량부인 것이 바람직하고, 10~500질량부인 것이 보다 바람직하고, 50~200질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0356] 2종이상을 병용할 수도 있다.
- [0357] (H) 염기성 화합물
- [0358] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (H) 염기성 화합물을 함유해도 좋다. (H) 염기성 화합물로서는 화학중폭 레지스터에서 사용되는 것 중에서 임의로 선택해서 사용할 수 있다. 예를 들면 지방족 아민, 방향족 아민, 복소환식 아민, 제4급 암모늄 히드록시드, 카르복실산의 제4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 이들의 구체예로서는 일본 특허 공개 2011-221494호 공보의 단락번호 0204~0207에 기재된 화합물을 들 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다. 또한 N-시클로헥실-N'-[2-(4-모르폴리닐)에틸]티오요소 등의 티오요소류를 사용해도 좋다.
- [0359] 본 발명에 사용할 수 있는 염기성 화합물은 1종 단독으로 사용해도, 2종이상을 병용해도 좋다.
- [0360] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (H) 다른 염기성 화합물의 함유량은 다른 염기성 화합물을 포함할 경

우, 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분 100질량부에 대해서 0.001~3질량부인 것이 바람직하고, 0.005~1질량부인 것이 보다 바람직하다.

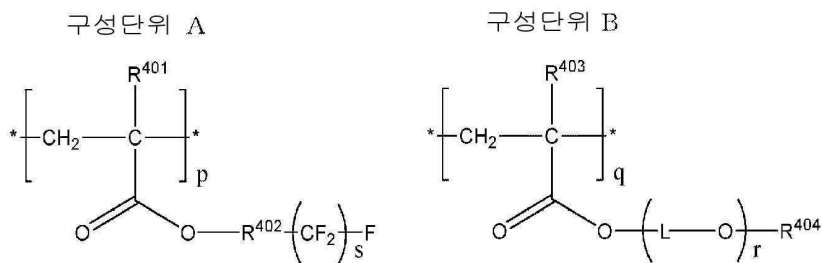
[0361] (I) 계면활성제

[0362] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (I) 계면활성제를 함유해도 좋다. (I) 계면활성제로서는 음이온계, 양이온계, 비이온계, 또는 양성 중 어느 것이라도 사용할 수 있지만, 바람직한 계면활성제는 비이온 계면활성제이다.

[0363] 비이온계 계면활성제의 예로서는 폴리옥시에틸렌 고급 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 고급 알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌글리콜의 고급 지방산 디에스테르류, 실리콘계, 불소계 계면활성제를 들 수 있다. 또한 이하 상품명에서 KP(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품), POLYFLOW(교에이샤 카가쿠(주) 제품), 에프톱(JEMCO사 제품), 메가팩(DIC Corporation 제품), 플루오라드(스미토모스리엠(주) 제품), 아사히가드, 서폴론(아사히가라스(주) 제품), PolyFox(OMNOVA사 제품), SH-8400(도레이 다우코닝 실리콘) 등의 각 시리즈를 들 수 있다.

[0364] 또한 계면활성제로서 하기 일반식(I-1)으로 나타내어지는 구성단위A 및 구성단위B를 포함하고, 테트라히드로푸란(THF)을 용제로 했을 경우의 겔투과 크로마토그래피로 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000이상 10,000이하인 공중합체를 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0365] 일반식(I-1)

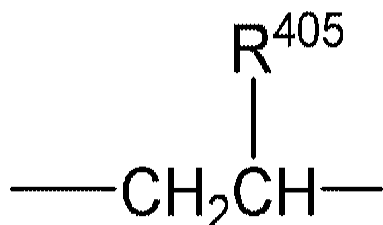


[0366]

[0367] (식(I-1) 중, R⁴⁰¹ 및 R⁴⁰³은 각각 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁴⁰²는 탄소수 1이상 4이하의 직쇄 알킬렌기를 나타내고, R⁴⁰⁴는 수소원자 또는 탄소수 1이상 4이하의 알킬기를 나타내고, L은 탄소수 3이상 6이하의 알킬렌기를 나타내고, p 및 q는 중합비를 나타내는 질량백분율이며, p는 10질량%이상 80질량%이하의 수치를 나타내고, q는 20질량%이상 90질량%이하의 수치를 나타내고, R은 1이상 18이하의 정수를 나타내고, s는 1이상 10이하의 정수를 나타낸다.)

[0368] 상기 L은 하기 일반식(I-2)으로 나타내어지는 분기 알킬렌기인 것이 바람직하다. 일반식(I-2)에 있어서의 R⁴⁰⁵는 탄소수 1이상 4이하의 알킬기를 나타내고, 상용성과 피도포면에 대한 젖음성의 점에서 탄소수 1이상 3이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 2 또는 3의 알킬기가 보다 바람직하다. p와 q의 합(p+q)은 p+q=100, 즉, 100질량%인 것이 바람직하다.

[0369] 일반식(I-2)



[0370]

[0371] 상기 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 1,500이상 5,000이하가 보다 바람직하다.

[0372] 이들 계면활성제는 1종 단독으로 또는 2종이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

[0373] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 (I)계면활성제의 첨가량은 감광성 수지 조성물 중의 전체 고형분 100질량부에 대해서 10질량부이하인 것이 바람직하고, 0.001~10질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.01~3질량부인

것이 더욱 바람직하다.

[0374] (J) 산화방지제

[0375] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 산화방지제를 함유해도 좋다. 산화방지제로서는 공지의 산화방지제를 함유할 수 있다. 산화방지제를 첨가함으로써, 경화막의 착색을 방지할 수 있거나 또는 분해에 의한 막두께감소를 저감할 수 있고, 또한 내열투명성이 우수하다는 이점이 있다.

[0376] 이러한 산화방지제로서는 예를 들면 인계 산화방지제, 아미드류, 히드라지드류, 힌다드아민계 산화방지제, 황계 산화방지제, 페놀계 산화방지제, 아스코르브산류, 황산아연, 당류, 아질산염, 아황산염, 티오황산염, 히드록실아민 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 경화막의 착색, 막두께 감소의 관점으로부터 특히 페놀계 산화방지제, 아미드계 산화방지제, 히드라지드계 산화방지제, 황계 산화방지제가 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종이상을 혼합해도 좋다.

[0377] 페놀계 산화방지제의 시판품으로서의 예를 들면 아데카스타브 AO-15, 아데카스타브 AO-18, 아데카스타브 AO-20, 아데카스타브 AO-23, 아데카스타브 AO-30, 아데카스타브 AO-37, 아데카스타브 AO-40, 아데카스타브 AO-50, 아데카스타브 AO-51, 아데카스타브 AO-60, 아데카스타브 AO-70, 아데카스타브 AO-80, 아데카스타브 AO-330, 아데카스타브 AO-412S, 아데카스타브 AO-503, 아데카스타브 A-611, 아데카스타브 A-612, 아데카스타브 A-613, 아데카스타브 PEP-4C, 아데카스타브 PEP-8, 아데카스타브 PEP-8W, 아데카스타브 PEP-24G, 아데카스타브 PEP-36, 아데카스타브 PEP-36Z, 아데카스타브 HP-10, 아데카스타브 2112, 아데카스타브 260, 아데카스타브 522A, 아데카스타브 1178, 아데카스타브 1500, 아데카스타브 C, 아데카스타브 135A, 아데카스타브 3010, 아데카스타브 TPP, 아데카스타브 CDA-1, 아데카스타브 CDA-6, 아데카스타브 ZS-27, 아데카스타브 ZS-90, 아데카스타브 ZS-91(이상, (주)ADEKA제품), 일가녹스 245FF, 일가녹스 1010FF, 일가녹스 1010, 일가녹스 MD1024, 일가녹스 1035FF, 일가녹스 1035, 일가녹스 1098, 일가녹스 1330, 일가녹스 1520L, 일가녹스 3114, 일가녹스 1726, 일가포스 168, 일가모드 295(BASF(주) 제품) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아데카스타브 AO-60, 아데카스타브 AO-80, 일가녹스 1726, 일가녹스 1035, 일가녹스 1098을 적합하게 사용할 수 있다.

[0378] 산화방지제의 함유량은 감광성 수지 조성물의 전체 고형분에 대해서 0.1~10질량%인 것이 바람직하고, 0.2~5질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.5~4질량%인 것이 특히 바람직하다. 이 범위로 함으로써 형성된 막의 충분한 투명성이 얻어지고, 또한, 패턴 형성시의 감도도 양호하게 된다.

[0379] 또한 산화방지제 이외의 첨가제로서 "고분자 첨가제의 새전개((주)닛칸 고교 신봉사)"에 기재된 각종 자외선흡수제나, 금속 불활성화제 등을 본 발명의 감광성 수지 조성물에 첨가해도 좋다.

[0380] [산증식제]

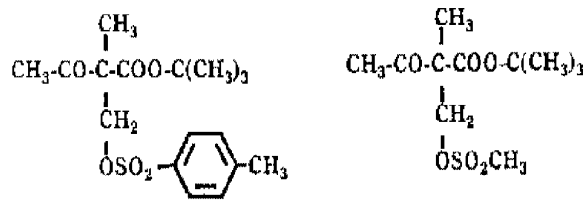
[0381] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감도 향상을 목적으로 산증식제를 사용할 수 있다.

[0382] 본 발명에 사용할 수 있는 산증식제는 산촉매반응에 의해 산을 발생해서 반응계내의 산농도를 더욱 상승시킬 수 있는 화합물이며, 산이 존재하지 않는 상태에서는 안정되게 존재하는 화합물이다. 이러한 화합물은 1회의 반응에서 1개이상의 산이 증가하므로 반응의 진행에 따라 가속적으로 반응이 진행되지만, 발생한 산자체가 자기분해를 유기하므로 여기에서 발생하는 산의 강도는 산해리정수, pKa로서 3이하인 것이 바람직하고, 특히 2이하인 것이 바람직하다.

[0383] 산증식제의 구체예로서는 일본 특허 공개 평 10-1508호 공보의 단락번호 0203~0223, 일본 특허 공개 평 10-282642호 공보의 단락번호 0016~0055, 및 일본 특허 공표 평 9-512498호 공보 제39쪽 12줄째~제47쪽 2줄째에 기재된 화합물을 들 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다.

[0384] 본 발명에서 사용할 수 있는 산증식제로서는 산발생제로부터 발생한 산에 의해 분해되어 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 페닐포스폰산 등의 pKa가 3이하인 산을 발생시키는 화합물을 들 수 있다.

[0385] 구체적으로는,



[0386]

[0387] 등을 들 수 있다.

[0388] 산증식제의 감광성 조성물에서의 함유량은 광산발생제 100질량부에 대해서 10~1,000질량부로 하는 것이 노광부와 미노광부의 용해 콘트라스트의 관점으로부터 바람직하고, 20~500질량부로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0389] [현상 촉진제]

[0390] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 현상 촉진제를 함유할 수 있다.

[0391] 현상 촉진제로서는 일본 특허 공개 2012-042837호 공보의 단락번호 0171~0172의 기재를 참조할 수 있고, 이러한 내용은 본원 명세서에 포함된다.

[0392] 현상 촉진제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종이상을 병용하는 것도 가능하다.

[0393] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 현상 촉진제의 첨가량은 감도와 잔막율의 관점으로부터 감광성 조성물의 전체 고형분 100질량부에 대해서 0~30질량부가 바람직하고, 0.1~20질량부가 보다 바람직하고, 0.5~10질량부인 것이 가장 바람직하다.

[0394] 또한 그 밖의 첨가제로서는 일본 특허 공개 2012-8223호 공보의 단락번호 0120~0121에 기재된 열 라디칼 발생제, WO2011/136074A1에 기재된 질소 함유 화합물 및 열산발생제도 사용할 수 있고, 이들의 내용은 본원 명세서에 포함된다.

[0395] <감광성 수지 조성물의 조제 방법>

[0396] 각 성분을 소정의 비율로 또한 임의의 방법으로 혼합하고, 교반 용해해서 감광성 수지 조성물을 조제한다. 예를 들면 성분을 각각 미리 용제에 용해시킨 용액으로 한 후, 이들을 소정의 비율로 혼합해서 수지 조성물을 조제할 수도 있다. 이상과 같이 조제한 조성물 용액은 구멍지름 0.2 μ m의 필터 등을 이용하여 여과한 후에 사용에 제공할 수도 있다.

[0397] [경화막의 제조 방법]

[0398] 다음에 본 발명의 경화막의 제조 방법을 설명한다.

[0399] 본 발명의 경화막의 제조 방법은 이하의 (1)~(5)의 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0400] (1)본 발명의 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 공정;

[0401] (2)도포된 감광성 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정;

[0402] (3)용제가 제거된 감광성 수지 조성물을 활성 광선에 의해 노광하는 공정;

[0403] (4)노광된 감광성 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 공정;

[0404] (5)현상된 감광성 수지 조성물을 열경화하는 포스트 베이킹 공정.

[0405] 이하에 각 공정을 순차적으로 설명한다.

[0406] (1)의 도포 공정에서는 본 발명의 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포해서 용제를 포함하는 습윤막으로 하는 것이 바람직하다. 감광성 수지 조성물을 기판에 도포하기 전에 알칼리 세정이나 플라즈마 세정이라는 기판의 세정을 행하는 것이 바람직하고, 또한 기판 세정후에 헥사메틸디실라잔으로 기판표면을 처리하는 것이 보다 바람직하다. 이 처리를 행함으로써, 감광성 수지 조성물의 기판에의 밀착성이 향상되는 경향이 있다. 헥사메틸디실라잔으로 기판 표면을 처리하는 방법으로서 특히 한정되지 않지만, 예를 들면 헥사메틸디실라잔 증기 중에 기판을 노출시켜 두는 방법 등을 들 수 있다.

- [0407] 상기 기관으로서서는 무기 기관, 수지, 수지 복합재료 등을 들 수 있다.
- [0408] 무기 기관으로서서는 예를 들면 유리, 석영, 실리콘, 실리콘나이트라이드, 및 그것들과 같은 기관 상에 몰리브덴, 티타늄, 알루미늄, 구리 등을 증착한 복합 기관을 들 수 있다.
- [0409] 수지로서는 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트, 알릴디글리콜카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리벤즈아졸, 폴리페닐렌설파이드, 폴리시클로올레핀, 노르보르넨 수지, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 등의 불소 수지, 액정 폴리머, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 아이오노머 수지, 시아네이트 수지, 가교 푸말산 디에스테르, 환상 폴리올레핀, 방향족 에테르, 마레이미드-올레핀, 셀룰로오스, 에피술퍼드 화합물 등의 합성 수지로 이루어지는 기관을 들 수 있다.
- [0410] 이들 기관은 상기 형태인 채로 사용되는 경우는 적고, 통상 최종제품의 형태에 의해, 예를 들면 TFT 소자와 같은 다층 적층 구조가 형성되어 있다.
- [0411] 기관에의 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 슬릿 코팅법, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법, 유연 도포법, 슬릿앤스핀법 등의 방법을 사용할 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 2009-145395호 공보에 기재되어 있는 소위 프리 웨트법을 적용하는 것도 가능하다.
- [0412] 도포했을 때의 웨트막 두께는 특별히 한정되는 것은 아니고, 용도에 따른 막두께로 도포할 수 있지만, 통상은 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 범위에서 사용된다.
- [0413] (2)의 용제 제거 공정에서는 도포된 상기 막으로부터 감압(버쿰) 및/또는 가열에 의해 용제를 제거해서 기관 상에 건조 도막을 형성시킨다. 용제 제거 공정의 가열 조건은 바람직하게는 $70 \sim 130^\circ\text{C}$ 에서 30~300초간 정도이다. 온도와 시간이 상기 범위일 경우, 패턴의 밀착성이 보다 양호하며, 또한 잔사도 보다 저감시킬 수 있는 경향이 있다.
- [0414] (3)의 노광 공정에서는 도막을 형성한 기관에 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 활성 광선을 조사한다. 이 공정에서는 광산발생제가 분해되어 산이 발생한다. 발생한 산의 촉매작용에 의해 도막성분중에 포함되는 산분해성기가 가수분해되어서 카르복실기 또는 페놀성 수산기가 생성된다.
- [0415] 활성 광선에 의한 노광 광원으로서서는 저압수은등, 고압수은등, 초고압수은등, 케미컬 램프, LED 광원, 엑시머 레이저 발생 장치 등을 사용할 수 있고, g선(436nm), i선(365nm), h선(405nm) 등의 파장 300nm이상 450nm이하의 파장을 갖는 활성 광선을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한 필요에 따라서 장파장 차단 필터, 단파장 차단 필터, 밴드패스 필터와 같은 분광 필터를 통과시켜서 조사광을 조정할 수도 있다.
- [0416] 노광 장치로서는 미리 프로젝션 얼라이너, 스텝퍼, 스캐너, 프록시미티, 콘택트, 마이크로렌즈 어레이, 레이저 노광 등 각종 방식의 노광기를 사용할 수 있다.
- [0417] 산촉매가 생성된 영역에 있어서 상기 가수분해반응을 가속시키기 위해서 노광후 가열 처리: Post Exposure Bake(이하, 「PEB」라고도 한다.)를 행할 수 있다. PEB에 의해, 산분해성기로부터의 카르복실기 또는 페놀성 수산기의 생성을 촉진시킬 수 있다. PEB를 행하는 경우의 온도는 30°C 이상 130°C 이하인 것이 바람직하고, 40°C 이상 110°C 이하가 보다 바람직하고, 50°C 이상 100°C 이하가 특히 바람직하다.
- [0418] 단, 본 발명에 있어서의 산분해성기는 산분해의 활성화 에너지가 낮고, 노광에 의한 산발생제 유래의 산에 의해 용이하게 분해되고, 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 발생시키므로 반드시 PEB를 행하지 않고, 현상에 의해 포지티브 화상을 형성할 수도 있다.
- [0419] (4)의 현상 공정에서는 유리된 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 갖는 중합체를 알칼리성 현상액을 이용하여 현상한다. 알칼리성 현상액에 용해되기 쉬운 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 갖는 수지 조성물을 포함하는 노광부 영역을 제거 함으로써 포지티브 화상이 형성된다.
- [0420] 현상 공정에서 사용하는 현상액에는 염기성 화합물이 포함되는 것이 바람직하다. 염기성 화합물로서는 예를 들면 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속수산화물류; 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속탄산염류; 중탄산나트륨, 중탄산칼륨 등의 알칼리 금속중탄산염류; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린히드록시드 등의 암모늄히드록시드류; 규산 나트륨, 메타 규산 나트륨 등의 수용액을 사용할 수 있다. 또한 상기 알칼리류의 수용액에 메탄올이나 에탄올 등의 수용성 유기용제나 계면활성제를 적당량 첨가한 수용액을 현상액으로서 사용할 수도 있다.

- [0421] 바람직한 현상액으로서 테트라에틸암모늄히드록시드의 0.4% 수용액, 0.5% 수용액, 0.7% 수용액, 2.38% 수용액을 들 수 있다.
- [0422] 현상액의 pH는 바람직하게는 10.0~14.0이다.
- [0423] 현상 시간은 바람직하게는 30~500초간이며, 또한 현상의 방법은 퍼들법, 딥법 등 어느 것이라도 좋다. 현상후에는 유수세정을 통상 30~300초간 행하여 소망의 패턴을 형성시킬 수 있다.
- [0424] 현상 후에 린스 공정을 행할 수도 있다. 린스 공정에서는 현상후의 기판을 순수 등으로 세정함으로써 부착되어 있는 현상액 제거, 현상 잔사 제거를 행한다. 린스 방법은 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면 샤워 린스나 딥 린스 등을 들 수 있다.
- [0425] (5)의 포스트 베이킹 공정에서는 얻어진 포지티브 화상을 가열함으로써, 산분해성기를 열분해해서 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 생성시키고, 가교성기, 가교제 등과 가교시킴으로써 경화막을 형성할 수 있다. 이 가열은 핫플레이트나 오븐 등의 가열 장치를 이용하여 소정의 온도, 예를 들면 180~250℃에서 소정의 시간, 예를 들면 핫플레이트 상이라면 5~90분간, 오븐이면 30~120분간, 가열 처리를 하는 것이 바람직하다. 이러한 가교반응을 진행시킴으로써 내열성, 경도 등이 보다 우수한 보호막이나 층간 절연막을 형성할 수 있다. 또한 가열 처리를 행할 때는 질소분위기 하에서 행함으로써 투명성을 보다 향상시킬 수도 있다.
- [0426] 포스트 베이킹 전에 비교적 저온에서 베이킹을 행한 후에 포스트 베이킹할 수도 있다(미들 베이킹 공정의 추가). 미들 베이킹을 행하는 경우에는 90~150℃에서 1~60분 가열한 후에, 200℃이상의 고온에서 포스트 베이킹 하는 것이 바람직하다. 또한 미들 베이킹, 포스트 베이킹을 3단계이상의 다단계로 나누어서 가열할 수도 있다. 이러한 미들 베이킹, 포스트 베이킹의 연구에 의해 패턴의 테이퍼 각을 조정할 수 있다. 이들 가열은 핫플레이트, 오븐, 적외선 히터 등 공지의 가열 방법을 사용할 수 있다.
- [0427] 또, 포스트 베이킹에 앞서 패턴을 형성한 기판에 활성 광선에 의해 전면 재노광(포스트 노광)한 후, 포스트 베이킹함으로써 미노광 부분에 존재하는 광산발생제로부터 산을 발생시켜 가교 공정을 촉진시키는 촉매로서 기능시킬 수 있고, 막의 경화 반응을 촉진시킬 수 있다. 포스트 노광 공정을 포함하는 경우의 바람직한 노광량으로서 100~3,000mJ/cm²가 바람직하고, 100~500mJ/cm²가 특히 바람직하다.
- [0428] 한편, 경화막으로서의 특성(투과율, 내약품성, 비유전률, 하지기판과의 밀착성, 드라이에칭 내성 등)이 전면 재노광을 행한 경우보다 우수한 경우에는 전면 재노광 공정을 생략하는 것도 가능하다. 전면 재노광 공정을 생략함으로써 생산성을 향상시키는 것도 가능하다.
- [0429] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 경화막은 드라이 에칭 레지스트로서 사용할 수도 있다. 포스트 베이킹 공정에 의해 열경화해서 얻어진 경화막을 드라이에칭 레지스트로서 사용할 경우, 에칭 처리로서는 애싱, 플라스마 에칭, 오존 에칭 등의 드라이 에칭 처리를 행할 수 있다.
- [0430] [경화막]
- [0431] 본 발명의 경화막은 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화해서 얻어진 경화막이다.
- [0432] 본 발명의 경화막은 층간 절연막으로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 경화막은 본 발명의 경화막의 형성 방법에 의해 얻어진 경화막인 것이 바람직하다.
- [0433] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의해 절연성이 우수하고, 고온에서 베이킹된 경우에 있어서는 높은 투명성을 갖는 층간 절연막이 얻어진다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 층간 절연막은 높은 투명성을 갖고, 경화막물성이 우수하므로 유기 EL 표시 장치나 액정 표시 장치의 용도에 유용하다.
- [0434] [액정 표시 장치]
- [0435] 본 발명의 액정 표시 장치는 본 발명의 경화막을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0436] 본 발명의 액정 표시 장치로서는 상기 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 평탄화막이나 층간 절연막을 갖는 것 외에는 특별히 제한되지 않고, 여러가지 구조를 취하는 공지의 액정 표시 장치를 들 수 있다.
- [0437] 예를 들면 본 발명의 액정 표시 장치가 구비하는 TFT(Thin-Film Transistor)의 구체예로서는 아모르포스 실리콘-TFT, 저온 폴리실리콘-TFT, 산화물 반도체 TFT 등을 들 수 있다. 본 발명의 경화막은 전기 특성이 우수하므로 이들 TFT에 조합해서 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0438] 또한 본 발명의 액정 표시 장치가 취할 수 있는 액정 구동 방식으로서 TN(TwistedHEMatic) 방식, VA(Virtical Alignment) 방식, IPS(In-Place-Switching) 방식, FFS(Frings Field Switching) 방식, OCB(Optical Compensated Bend) 방식 등을 들 수 있다.
- [0439] 패널 구성에 있어서는 COA(Color Filter on Allay) 방식의 액정 표시 장치에서도 본 발명의 경화막을 사용할 수 있고, 예를 들면 일본 특허 공개 2005-284291호 공보의 유기 절연막(115)이나, 일본 특허 공개 2005-346054호 공보의 유기 절연막(212)으로서 사용할 수 있다.
- [0440] 또한 본 발명의 액정 표시 장치가 취할 수 있는 액정 배향막의 구체적인 배향 방식으로서 러빙 배향법, 광 배향법 등을 들 수 있다. 또한 일본 특허 공개 2003-149647호 공보나 일본 특허 공개 2011-257734호 공보에 기재된 PSA(Polymer Sustained Alignment) 기술에 의해 폴리머 배향 지지되어 있어도 좋다.
- [0441] 또한 본 발명의 감광성 수지 조성물 및 본 발명의 경화막은 상기 용도에 한정되지 않고 여러가지 용도로 사용할 수 있다. 예를 들면 평탄화막이나 층간 절연막 이외에도 컬러 필터의 보호막이나, 액정 표시 장치에 있어서의 액정층의 두께를 일정하게 유지하기 위한 스페이서나 고체 활상 소자에 있어서 컬러 필터 상에 설치되는 마이크로렌즈 등에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0442] 도 1은 액티브 매트릭스 방식의 액정 표시 장치(10)의 일례를 나타내는 개념적 단면도이다. 이 컬러 액정 표시 장치(10)는 배면에 백라이트 유닛(12)을 갖는 액정 패널로서, 액정 패널은 편광 필름이 부착된 2매의 유리 기판(14,15) 사이에 배치된 모든 화소에 대응하는 TFT(16)의 소자가 배치되어 있다. 유리 기판 상에 형성된 각 소자에는 경화막(17) 중에 형성된 콘택트홀(18)을 통해 화소전극을 형성하는 ITO 투명전극(19)이 배선되어 있다. ITO 투명전극(19) 상에는 액정(20)의 층과 블랙 매트릭스를 배치한 RGB 컬러 필터(22)가 형성되어 있다.
- [0443] 백라이트의 광원으로서 특별히 한정되지 않고 공지의 광원을 사용할 수 있다. 예를 들면 백색 LED, 청색·적색·녹색 등의 다색 LED, 형광등(냉음극관), 유기 EL 등을 들 수 있다.
- [0444] 또한 액정 표시 장치는 3D(입체시)형의 것으로 하거나, 터치패널형의 것으로 하는 것도 가능하다. 또한 플렉시블형으로 하는 것도 가능하며, 일본 특허 공개 2011-145686호 공보의 제2상간 절연막(48)이나, 일본 특허 공개 2009-258758호 공보의 상간 절연막(520)으로서 사용할 수 있다.
- [0445] [유기 EL 표시 장치]
- [0446] 본 발명의 유기 EL 표시 장치는 본 발명의 경화막을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0447] 본 발명의 유기 EL 표시 장치로서는 상기 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 평탄화막이나 층간 절연막을 갖는 것 이외는 특별히 제한되지 않고, 여러가지 구조를 취하는 공지의 각종 유기 EL 표시 장치나 액정 표시 장치를 들 수 있다.
- [0448] 예를 들면 본 발명의 유기 EL 표시 장치가 구비하는 TFT(Thin-Film Transistor)의 구체예로서는 아모르포스 실리콘-TFT, 저온 폴리실리콘-TFT, 산화물반도체 TFT 등을 들 수 있다. 본 발명의 경화막은 전기 특성이 우수하므로 이들의 TFT에 조합해서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0449] 도 2는 유기 EL 표시 장치의 일례의 구성 개념도이다. 보텀 이미션형의 유기 EL 표시 장치에 있어서의 기관의 모식적인 단면도를 나타내고, 평탄화막(4)을 갖고 있다.
- [0450] 유리 기판(6) 상에 보텀 게이트형의 TFT(1)를 형성하고, 이 TFT(1)를 덮는 상태에서 Si_3N_4 로 이루어지는 절연막(3)이 형성되어 있다. 절연막(3)에 여기에서는 도시를 생략한 콘택트홀을 형성한 후, 이 콘택트홀을 통해 TFT(1)에 접속되는 배선(2)(높이 $1.0\mu m$)이 절연막(3) 상에 형성되어 있다. 배선(2)은 TFT(1)간 또는 후공정에서 형성되는 유기 EL 소자와 TFT(1)를 접속하기 위한 것이다.
- [0451] 또한, 배선(2)의 형성에 의한 요철을 평탄화하기 위해서 배선(2)에 의한 요철을 메워넣는 상태에서 절연막(3) 상에 평탄화층(4)이 형성되어 있다.
- [0452] 평탄화막(4) 상에는 보텀 이미션형의 유기 EL 소자가 형성되어 있다. 즉, 평탄화막(4) 상에 ITO로 이루어지는 제1전극(5)이 콘택트홀(7)을 통해 배선(2)에 접속시켜서 형성되어 있다. 또한 제1전극(5)은 유기 EL 소자의 양극에 해당된다.
- [0453] 제1전극(5)의 둘레가장자리를 덮는 형상의 절연막(8)이 형성되어 있고, 이 절연막(8)을 형성함으로써 제1전극(5)과 이 후의 공정에서 형성하는 제2전극 사이의 쇼트를 방지할 수 있다.

- [0454] 또한, 도 2에는 도시하지 않지만, 소망의 패턴 마스크를 통해 정공수송층, 유기발광층, 전자수송층을 순차적으로 증착해서 형성하고, 이어서, 기판 상방의 전면에서 Al로 이루어지는 제2전극을 형성하고, 밀봉용 유리판과 자외선 경화형 에폭시 수지를 이용하여 접합시킴으로써 밀봉하고, 각 유기 EL 소자에 이것을 구동하기 위한 TFT(1)가 접속되어서 이루어지는 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시 장치가 얻어진다.
- [0455] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 경화성 및 경화막 특성이 우수하므로 MEMS 디바이스의 구조부재로서 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 레지스트 패턴을 분리벽으로 하거나, 기계 구동 부품의 일부로서 장착해서 사용된다. 이러한 MEMS용 디바이스로서는 예를 들면 SAW 필터, BAW 필터, 자이로센서, 디스플레이용 마이크로 셔터, 이미지 센서, 전자 페이퍼, 잉크젯 헤드, 바이오칩, 밀봉제 등의 부품을 들 수 있다. 보다 구체적인 예는 일본 특허 공보 2007-522531호 공보, 일본 특허 공개 2008-250200호 공보, 일본 특허 공개 2009-263544호 공보 등에 예시되어 있다.
- [0456] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 평탄성이나 투명성이 우수하므로, 예를 들면 일본 특허 공개 2011-107476호 공보의 도 2에 기재된 뱅크층(16) 및 평탄화막(57), 일본 특허 공개 2010-9793호 공보의 도 4(a)에 기재된 격벽(12) 및 평탄화막(102), 일본 특허 공개 2010-27591호 공보의 도 10에 기재된 뱅크층(221) 및 제3층간 절연막(216b), 일본 특허 공개 2009-128577호 공보의 도 4(a)에 기재된 제2층간 절연막(125) 및 제3층간 절연막(126), 일본 특허 공개 2010-182638호 공보의 도 3에 기재된 평탄화막(12) 및 화소 분리 절연막(14) 등의 형성에 사용할 수도 있다.
- [0457] 실시예
- [0458] 이하에 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적당하게 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또, 특별히 기재하지 않는 한, 「부」, 「%」는 질량 기준이다.
- [0459] 이하의 합성예에 있어서 이하의 부호는 각각 이하의 화합물을 나타낸다.
- [0460] MATHF: 메타크릴산 테트라히드로푸란-2-일(합성품)
- [0461] MAEVE: 메타크릴산 1-에톡시에틸(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품)
- [0462] MACHOE: 1-(시클로헥실옥시)에틸메타크릴레이트(합성품)
- [0463] MATHP: 메타크릴산 테트라히드로-2H-피란-2-일(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 제품)
- [0464] GMA: 글리시딜메타크릴레이트(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0465] OXE-30: 메타크릴산 (3-에틸옥세탄-3-일)메틸(오사카 유카 카가쿠 고교(주) 제품)
- [0466] NBMA: n-부톡시메틸아크릴아미드(미츠비시 레이온(주) 제품)
- [0467] MAA: 메타크릴산(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0468] HEMA: 메타크릴산 2-히드록시에틸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0469] MMA: 메타크릴산 메틸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0470] St: 스티렌(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0471] DCPM: 디시클로펜타닐메타크릴레이트(히타치 카세이 고교(주) 제품)
- [0472] V-601: 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0473] V-65: 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0474] MEDG: 디에틸렌글리콜에틸메테테르(도호 카가쿠 고교(주)제, 하이솔브 EDM)
- [0475] PGMEA: 메톡시프로필아세테이트(쇼와 덴코사 제품)
- [0476] <MATHF의 합성>
- [0477] 메타크릴산(86g, 1mol)을 15℃로 냉각해 두고, 캠퍼 술폰산(4.6g, 0.02mol)을 첨가했다. 그 용액에 2-디히드로푸란(71g, 1mol, 1.0당량)을 적하했다. 1시간 교반한 후에, 포화 탄산수소나트륨(500mL)을 첨가하고, 아세트산

에틸(500mL)로 추출하고, 황산 마그네슘으로 건조후, 불용물을 여과후 40℃이하에서 감압 농축하고, 잔사인 황색 유상물을 감압증류해서 비점(b.p.) 54~56℃/3.5mmHg 증류분의 메타크릴산 테트라히드로-2H-푸란-2-일(MATHF) 125g을 무색 유상물로서 얻었다(수율 80%).

또, MACHOE는 2-디히드로푸란을 대응하는 화합물로 변경한 이외는 상기 MATHF와 동일한 방법으로 합성했다.

[중합체 A1의 합성]

3개구 플라스크에 MEDG(89g)를 넣고, 질소분위기 하에서 90℃로 승온했다. 그 용액에 MAA(전체 단량체 성분 중의 9.5mol%가 되는 양), MATHF(전체 단량체 성분 중의 43mol%가 되는 양), GMA(전체 단량체 성분 중의 47.5mol%에 상당), V-65(전체 단량체 성분의 합계 100mol%에 대하여 4mol%에 상당)를 용해시키고, 2시간에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료후 2시간 교반하고, 반응을 종료시켰다. 그것에 의해 중합체 A1을 얻었다. 또, MEDG와 그 밖의 성분의 합계량의 비를 60:40으로 했다. 즉 고형분 농도 40%의 중합체 용액을 조제했다.

사용하는 모노머의 종류, 중합개시제 등을 하기 표에 나타내는 바와 같이 변경하고, 다른 중합체를 합성했다.

표 1

			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
단량체성분	(a1)의 원료	MATHF	40	-	-	-	40	40	65	-	-	-
		MAEVE	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-
		MACHOE	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-
		MATHP	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-
	(a2)의 원료	GMA	35	35	35	35	-	-	-	70	-	-
		OXE-30	-	-	-	-	35	-	-	-	70	-
		NBMA	-	-	-	-	-	35	-	-	-	20
	(a3)기타 원료	MAA	10	10	10	10	10	10	15	15	15	15
		HEMA	15	15	15	15	15	15	-	-	-	-
		MMA	-	-	-	-	-	-	20	-	-	15
		St	-	-	-	-	-	-	-	10	10	50
		DCPM	-	-	-	-	-	-	-	5	5	-
개시제	V-601	-	3	3	3	3	3	3	-	3	3	
	V-65	3	-	-	-	-	-	-	-	3	-	
용매			MEDG	MEDG	MEDG	MEDG	PGMEA	PGMEA	PGMEA	MEDG	PGMEA	PGMEA
고형분 농도			40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
분자량 (Mw)			12000	12000	12000	12000	15000	15000	15000	12000	15000	10000

상기 표 중의 특히 단위가 부여되어 있지 않은 수치는 mol%를 단위로 한다. 또한, 중합개시제의 수치는 단량체 성분을 100mol%로 한 경우의 mol%이다.

고형분 농도는 이하의 식에 의해 산출할 수 있다.

고형분 농도:모노머 중량/(모노머 중량+용제 중량)×100(단위:질량%)

또한 개시제로서 V-601을 사용한 경우에는 반응온도를 90℃로 하고, V-65를 사용한 경우에는 반응온도를 70℃로 했다.

<실시에 및 비교예>

(1)감광성 수지 조성물의 조제

하기 표 2, 3에 나타내는 각 성분을 용제(PGMEA)에 고형분 농도 32%가 될 때까지 용해 혼합하여 균일한 용액으로 한 후, 0.1μm의 포어 사이즈를 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터를 이용하여 여과하고, 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물의 용액을 각각 조제했다. 또, 표 2, 3에 있어서의 각 성분량의 첨가량은 질량부를 나타낸다.

실시에 및 비교예에 사용한 각 화합물을 나타내는 약호의 상세는 이하와 같다.

<중합체>

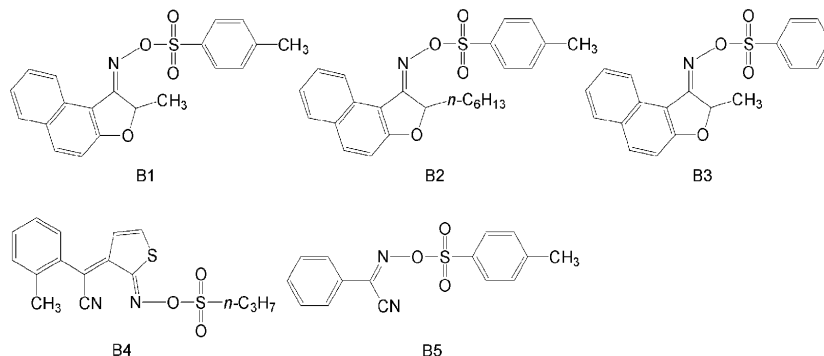
A1~A10:상기 합성예에 따라서 합성한 중합체

A11:Joncryl67(BASF사 제품)

<광산발생제>

B1:하기 구조의 화합물(합성품)

- [0496] B2: 하기 구조의 화합물(합성품)
- [0497] B3: 하기 구조의 화합물(합성품)
- [0498] B4: CGI-1397(BASF사 제품)
- [0499] B5: 하기 구조의 화합물(일본 특허 공표 2002-528451호 공보의 단락 0108에 기재된 방법에 따라서 합성했다)



[0500]

[0501] <B1의 합성>

[0502] 2-나프톨(10g), 클로로벤젠(30mL)의 현탁 용액에 염화알루미늄(10.6g), 2-클로로프로피오닐클로라이드(10.1g)를 첨가하고, 혼합액을 40℃로 가열해서 2시간 반응시켰다. 빙냉하, 반응액에 4N HCl 수용액(60mL)을 적하하고, 아세트산 에틸(50mL)을 첨가해서 분액했다. 유기층에 탄산칼륨(19.2g)을 첨가하고, 40℃에서 1시간 반응시킨 후, 2N HCl 수용액(60mL)을 첨가해서 분액하고, 유기층을 농축후, 결정을 디이소프로필에테르(10mL)로 리슬러리하고, 여과, 건조해서 케톤 화합물(6.5g)을 얻었다.

[0503] 얻어진 케톤 화합물(3.0g), 메탄올(18mL)의 현탁 용액에 아세트산(7.3g), 50중량% 히드록실아민 수용액(8.0g)을 첨가하고, 10시간 가열 환류했다. 방냉후, 물(50mL)을 첨가하고, 석출한 결정을 여과, 냉메탄올 세정후, 건조해서 옥심 화합물(2.4g)을 얻었다.

[0504] 얻어진 옥심 화합물(1.8g)을 아세톤(20mL)에 용해시키고, 빙냉하 트리에틸아민(1.5g), p-톨루엔술포닐클로라이드(2.4g)를 첨가하고, 실온으로 승온해서 1시간 반응시켰다. 반응액에 물(50mL)을 첨가하고, 석출한 결정을 여과후, 메탄올(20mL)로 리슬러리하고, 여과, 건조해서 B1(2.3g)을 얻었다.

[0505] 또, B1의 ¹H-NMR 스펙트럼(300MHz, CDC13)은 δ=8.3(d,1H), 8.0(d,2H), 7.9(d,1H), 7.8(d,1H), 7.6(dd,1H), 7.4(dd,1H), 7.3(d,2H), 7.1(d,1H), 5.6(q,1H), 2.4(s,3H), 1.7(d,3H)이었다.

[0506] <B2의 합성>

[0507] 2-나프톨(20g)을 N,N-디메틸아세트아미드(150mL)에 용해시키고, 탄산칼륨(28.7g), 2-브로모옥탄산 에틸(52.2g)을 첨가해서 100℃에서 2시간 반응시켰다. 반응액에 물(300mL), 아세트산 에틸(200mL)을 첨가해서 분액하고, 유기층을 농축후, 48중량% 수산화 나트륨 수용액(23g), 에탄올(50mL), 물(50mL)을 첨가하고, 2시간 반응시켰다. 반응액을 1N HCl 수용액(500mL)에 쏟고, 석출한 결정을 여과, 수세해서 카르복실산 조체를 얻은 후, 폴리 인산 30g을 첨가해서 170℃에서 30분 반응시켰다. 반응액을 물(300mL)에 쏟고, 아세트산 에틸(300mL)을 첨가해서 분액하고, 유기층을 농축한 후 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 케톤 화합물(10g)을 얻었다.

[0508] 얻어진 케톤 화합물(10.0g), 메탄올(100mL)의 현탁 용액에 아세트산 나트륨(30.6g), 염산 히드록실아민(25.9g), 황산 마그네슘(4.5g)을 첨가하고, 24시간 가열 환류했다. 방냉후, 물(150mL), 아세트산 에틸(150mL)을 첨가해서 분액하고, 유기층을 물 80mL로 4회 분액하고, 농축한 후 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제해서 옥심 화합물(5.8g)을 얻었다.


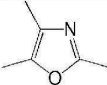













[0509] 얻어진 옥심(3.1g)에 대해서 B1과 마찬가지로 술포네이트화를 행하고, B2(3.2g)를 얻었다.

[0510] 또, B2의 ¹H-NMR 스펙트럼(300MHz, CDC13)은 δ=8.3(d,1H), 8.0(d,2H), 7.9(d,1H), 7.8(d,1H), 7.6(dd,1H), 7.5(dd,1H), 7.3(d,2H), 7.1(d,1H), 5.6(dd,1H), 2.4(s,3H), 2.2(ddt,1H), 1.9(ddt,1H), 1.4~1.2(m,8H), 0.8(t,3H)이었다.
















- [0511] <B3의 합성>
- [0512] B1에 있어서의 p-톨루엔술폰닐클로라이드 대신에 벤젠술폰닐클로라이드를 사용한 이외는 B1과 동일하게 해서 B3을 합성했다.
- [0513] 또, B3의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(300MHz, CDCl_3)은 $\delta=8.3(\text{d}, 1\text{H})$, $8.1(\text{d}, 2\text{H})$, $7.9(\text{d}, 1\text{H})$, $7.8(\text{d}, 1\text{H})$, $7.7-7.5(\text{m}, 4\text{H})$, $7.4(\text{dd}, 1\text{H})$, $7.1(\text{d}, 1\text{H})$, $5.6(\text{q}, 1\text{H})$, $1.7(\text{d}, 3\text{H})$ 이었다.
- [0514] <방향족 복소환 화합물>
- [0515] C1: 옥사졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0516] C2: 2,4,5-트리메틸옥사졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0517] C3: 이소옥사졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0518] C4: 5-메틸이소옥사졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0519] C5: 티아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0520] C6: 5-메틸티아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0521] C7: 이소티아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0522] C8: 1,2,3-트리아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0523] C9: 1,2,4-트리아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0524] C10: 1,2,3-옥사디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0525] C11: 1,2,4-옥사디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0526] C12: 1,3,4-옥사디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0527] C13: 1,2,5-옥사디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0528] C14: 1,2,3-티아디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0529] C15: 1,2,4-티아디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0530] C16: 1,3,4-티아디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0531] C17: 1,2,5-티아디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0532] C18: 피리미딘(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0533] C19: 1,2,3-트리아진(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0534] C20: 1,2,4-트리아진(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0535] C21: 1,3,5-트리아진(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0536] C22: 1,2-벤조피라졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0537] C23: 벤조옥사졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0538] C24: 5-메틸벤조옥사졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0539] C25: 1,2-벤조이소옥사졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0540] C26: 벤조티아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0541] C27: 2,6-디메틸벤조티아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0542] C28: 2,1,3-벤조옥사디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0543] C29: 2,1,3-벤조티아디아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0544] C30: 1,2,3-벤조트리아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)

- [0545] C31:퀴나졸린(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0546] C32:프탈라진(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0547] C33:1,10-페난트롤린(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0548] C34:5-메틸-1,10-페난트롤린(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0549] C35:2,2'-비피리딘(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0550] C36:4,4'-비피리딘(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0551] C37:5,5'-디메틸-2,2'-비피리딘(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0552] C38:2-메르캅토벤조티아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0553] C39:1-아미노벤조트리아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0554] C40:6-아미노-2-메르캅토벤조티아졸(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0555] C41:피롤(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0556] C42:피리딘(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0557] C43:인돌(와코 준야쿠 고교(주) 제품)
- [0558] C44:이소 인돌(와코 준야쿠 고교(주) 제품)

[0559] 이하에, C1~C44의 구조를 나타낸다.

1	옥사졸	
2	2, 4, 5- 트리메틸옥사졸	
3	이소옥사졸	
4	5- 메틸이소옥사졸	
5	티아졸	
6	5- 메틸티아졸	
7	이소티아졸	
8	1,2,3- 트리아졸	
9	1,2,4-트리아졸	
10	1,2,3- 옥사디아졸	
11	1,2,4- 옥사디아졸	
12	1,3,4-옥사디아졸	
13	1,2,5-옥사디아졸	
14	1,2,3- 티아디아졸	
15	1,2,4- 티아디아졸	

[0560]

16	1,3,4- 티아디아졸	
17	1,2,5- 티아디아졸	
18	피리미딘	
19	1, 2, 3- 트리아진	
20	1, 2, 4- 트리아진	
21	1, 3, 5-트리아진	
22	1, 2- 벤조피라졸	
23	벤조옥사졸	
24	5- 메틸벤조옥사졸	
25	1, 2- 벤조이소옥사졸	
26	벤조티아졸	
27	2, 6- 디메틸벤조티아졸	
28	1, 2, 3- 벤조트리아졸	
29	2, 1, 3- 벤조옥사디아졸	
30	2, 1, 3- 벤조티아디아졸	

[0561]

[0562] <실란 화합물>

[0563] E1:3-글리시독시프로필트리메톡시실란(KBM-403(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품))

[0564] E2:비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드(KBE-846(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품))

[0565] E3:데실트리메톡시실란(KBM-3103(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품))

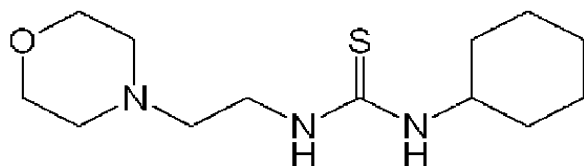
[0566] <중감제>

[0567] G1:DBA (9,10-디부톡시안트라센, 가와사키 카세이 고교(주) 제품)

[0568] <염기성 화합물>

[0569] H1:1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨(토코 카세이 고교(주) 제품)

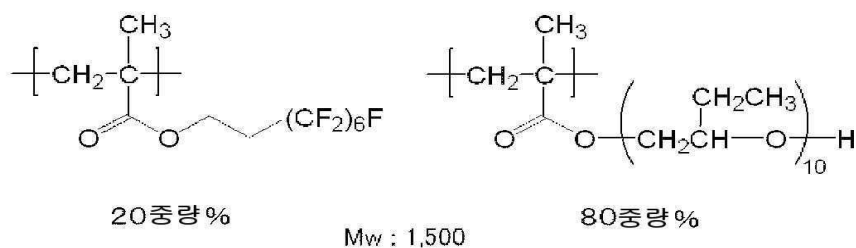
[0570] H2: 하기 구조의 화합물



[0571]

[0572] <계면활성제>

[0573] I1: 하기 구조의 화합물



[0574]

[0575] <가교제>

[0576] F1: JER157S65(Mitsubishi Chemical Corporation(주) 제품)

[0577] F2: 듀라네이트 17B-60P (아사히 카세이 케미컬(주) 제품)

[0578] F3: 데스모듀어 BL4265SN(스미카 바이엘우레탄(주) 제품)

[0579] <산화방지제>

[0580] J1: 일가녹스 1035FF(산화방지제, BASF사 제품)

[0581] J2: 일가녹스 1098(산화방지제, BASF사 제품)

[0582] J3: 아테카스타브 AO-60(산화방지제, (주)ADEKA제품)

표 2

			중형제 (A)			(B) 생산보합제			(C) 복소원 보합제			심단 보합제			중간제			연기성 보합제			계면활성제			기타 성분		
	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량	종류	적기량
심시제1	A1	10000	-	-	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제2	A2	10000	-	-	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제3	A3	10000	-	-	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제4	A4	10000	-	-	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제5	A5	10000	-	-	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제6	A6	10000	-	-	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제7	A5	9000	A6	1000	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제8	A5	8000	A10	2000	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제9	A7	5000	A6	5000	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제10	A7	5000	A9	5000	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제11	A7	5000	A10	5000	-	-	B1	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제12	A1	10000	-	-	-	-	B2	200	C35	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제13	A1	10000	-	-	-	-	B4	200	C35	100	E1	600	G1	200	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제14	A1	10000	-	-	-	-	B5	200	C35	100	E1	600	G1	200	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제15	A5	10000	-	-	-	-	B3	200	C35	100	E1	600	G1	200	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제16	A7	5000	A6	5000	-	-	B3	200	C35	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제17	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C35	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제18	A5	9000	A6	1000	-	-	B1	200	C9	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제19	A5	9000	A6	1000	-	-	B1	200	C33	100	E1	600	-	-	-	-	-	H1	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-
심시제20	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C1	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제21	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C2	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제22	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C3	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제23	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C4	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제24	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C3	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제25	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C6	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제26	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C7	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제27	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C8	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제28	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C9	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제29	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C10	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제30	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C11	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제31	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C12	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제32	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C13	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제33	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C14	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제34	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C15	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제35	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C16	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제36	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C17	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제37	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C18	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제38	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C19	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제39	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C20	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제40	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C21	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
심시제41	A7	5000	A6	4500	A11	500	B3	200	C22	100	E1	600	G1	200	H2	0.15	I1	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-

표 3

	종류	(A) 중합체										(B) 광안정제										(C) 복소원 화합물										(D) 산란 화합물										(E) 증감제										(F) 염기성 화합물										(G) 계면활성제										기타 성분																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
		중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량	중량

[0584]

[0585]

[0586]

[0587]

[0588]

(2)감광성 수지 조성물의 평가

(2-1)감도의 평가

유리 기판(EAGLE XG, 0.7mm 두께(코닝사 제품))을 헥사메틸디실라잔(NMDS) 증기하에 30초 노출시키고, 각 감광성 수지 조성물을 스핀코트 도포한 후, 90℃/120초 핫플레이트 상에서 프리베이킹해서 용제를 휘발시키고, 막두께 3.0μm의 감광성 수지 조성물층을 형성했다.

다음에 얻어진 감광성 수지 조성물층을 캐논(주)제 MPA 5500CF(고압 수은등)를 이용하여 소정의 마스크를 통해 노광했다. 그리고, 노광후의 감광성 수지 조성물층을 알칼리 현상액(0.4%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액)으로 23℃/60초간 현상한 후, 초순수로 20초 린스했다. 이들의 조작에 의해 5μm의 홀을 해상할 때의 최적 i선 노광량(Eopt)을 감도로 했다.

- [0589] A:20mJ/cm²미만
- [0590] B:20mJ/cm²이상, 40mJ/cm²미만
- [0591] C:40mJ/cm²이상, 80mJ/cm²미만
- [0592] D:80mJ/cm²이상, 160mJ/cm²미만
- [0593] E:160mJ/cm²이상
- [0594] (2-2)내약품성의 평가
- [0595] 유리 기판을 핵사메틸디실라잔(NMDS) 증기 하에 30초 노출시키고, 상기 기판에 각 감광성 수지 조성물을 스핀코트 도포한 후, 90℃/120초 핫플레이트 상에서 프리베이킹해서 용제를 휘발시키고, 막두께 3.0μm의 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 계속해서 초고압 수은등을 이용하여 적산 조사량이 300mJ/cm²(에너지 강도:20mW/cm², i선)이 되도록 노광하고, 이 기판을 오븐에서 230℃/60분간 가열한 후, 오븐에서 230℃/2시간 더 가열했다.
- [0596] 얻어진 경화막의 막두께(T1)를 측정했다. 그리고, 이 경화막이 형성된 기판을 60℃로 온도 제어된 디메틸술폭시드:모노에탄올아민=7:3 용액중에 10분간 침지시킨 후, 침지후의 경화막의 막두께(t1)를 측정하고, 침지에 의한 막두께 변화율 $\{|t1-T1|/T1\} \times 100$ [%] 을 산출했다.
- [0597] 작을수록 바람직하고, A, B가 실용상 문제가 없는 레벨이다.
- [0598] A:2%미만
- [0599] B:2%이상 3%미만
- [0600] C:3%이상 4%미만
- [0601] D:4%이상 6%미만
- [0602] E:6%이상
- [0603] (2-3)표시 장치에 있어서의 표시 불균일(패널 표시 불균일)의 평가
- [0604] 박막 트랜지스터(TFT)를 사용한 액정 표시 장치를 이하의 방법으로 제작했다(도 2 참조). 일본 특허 제3321003호 공보의 도 1 및 도 2에 기재된 액티브 매트릭스형 액정 표시 장치에 있어서, 층간 절연막으로서 경화막(17)을 이하와 같이 해서 형성하고, 액정 표시 장치를 얻었다.
- [0605] 즉, 유리 기판(6) 상에 보텀 게이트형의 TFT(1)를 형성하고, 이 TFT(1)를 덮는 상태로 Si₃N₄로 이루어지는 절연막(3)을 형성했다. 다음에 이 절연막(3)에 콘택트홀을 형성한 후, 이 콘택트홀을 통해 TFT(1)에 접속되는 배선(2)(높이 1.0μm)을 절연막(3) 상에 형성했다.
- [0606] 또한, 배선(2)의 형성에 의한 요철을 평탄화하기 위해서 배선(2)에 의한 요철을 메워넣는 상태에서 절연막(3) 상에 평탄화막(4)을 형성했다. 절연막(3) 상에의 평탄화막(4)의 형성은 실시예 및 비교예의 각 감광성 수지 조성물을 기판 상에 스핀 도포하고, 핫플레이트 상에서 프리베이킹(90℃×2분)한 후, 마스크 상으로부터 고압 수은등을 이용하여 i선(365nm)을 25mJ/cm²(에너지 강도 20mW/cm²) 조사한 후, 알칼리 수용액으로 현상해서 패턴을 형성하고, 230℃에서 60분간의 가열 처리를 행했다. 상기 감광성 수지 조성물을 도포할 때의 도포성은 양호하며, 노광, 현상, 소성 후에 얻어진 경화막에는 주름이나 크랙의 발생은 확인되지 않았다. 또한, 배선(2)의 평균 단차는 500nm, 제작한 평탄화막(4)의 막두께는 2,000nm였다.
- [0607] 얻어진 액정 표시 장치에 대하여 구동 전압을 인가하고, 그레이의 테스트 신호를 입력시키고, 60℃, 90%의 환경에서 패널을 연속 점등시키고, 1000시간 점등후의 그레이 표시를 육안으로 관찰하고, 표시 불균일의 발생의 유무를 하기 평가 기준에 따라서 평가했다.
- [0608] A:전혀 불균일이 보여지지 않는다(매우 좋음)
- [0609] B:유리 기판의 가장자리부분에 희미하게 불균일이 보여지지만, 표시부에 문제 없음(좋음)
- [0610] C:표시부에 희미하게 불균일이 보여지지만 실용 레벨(보통)
- [0611] D:표시부에 불균일이 있다(약간 나쁨)

[0612] E:표시부에 강한 불균일이 있다(매우 나쁨)

표 4

	감도	내약품성	패널 표시 불균일
실시예1	A	A	A
실시예2	A	A	A
실시예3	A	A	A
실시예4	A	A	A
실시예5	A	A	A
실시예6	A	A	A
실시예7	A	A	A
실시예8	A	A	A
실시예9	A	A	A
실시예10	A	A	A
실시예11	A	A	A
실시예12	A	A	A
실시예13	A	A	A
실시예14	A	A	A
실시예15	A	A	A
실시예16	A	A	A
실시예17	A	A	A
실시예18	A	A	A
실시예19	A	A	A
실시예20	A	B	B
실시예21	A	B	B
실시예22	A	B	B
실시예23	A	B	B
실시예24	A	B	B
실시예25	A	B	B
실시예26	A	B	B
실시예27	A	A	A
실시예28	A	A	A
실시예29	A	A	A
실시예30	A	A	A
실시예31	A	A	A
실시예32	A	A	A
실시예33	A	A	A
실시예34	A	A	A
실시예35	A	A	A
실시예36	A	A	A
실시예37	A	A	A
실시예38	A	A	A
실시예39	A	A	A
실시예40	A	A	A
실시예41	A	A	A

[0613]

표 5

	감도	내약품성	패널 표시 불균일
실시예 42	A	B	B
실시예 43	A	B	B
실시예 44	A	B	B
실시예 45	A	B	B
실시예 46	A	B	B
실시예 47	A	A	A
실시예 48	A	A	A
실시예 49	A	A	A
실시예 50	A	A	A
실시예 51	A	A	A
실시예 52	A	A	A
실시예 53	A	A	A
실시예 54	A	A	A
실시예 55	A	A	A
실시예 56	A	A	A
실시예 57	A	A	A
실시예 58	A	A	A
실시예 59	A	A	A
실시예 60	A	A	A
실시예 61	A	A	A
실시예 62	A	A	A
실시예 63	A	A	A
실시예 64	A	A	A
실시예 65	A	A	A
실시예 66	A	A	A
실시예 67	A	A	A
실시예 68	A	A	A
실시예 69	C	A	A
실시예 70	C	A	A
실시예 71	C	A	A
비교예 1	E	A	E
비교예 2	A	E	D
비교예 3	E	A	E
비교예 4	A	D	E
비교예 5	A	D	D
비교예 6	A	D	D
비교예 7	A	D	D
비교예 8	A	D	D

[0614]

[0615]

상기 결과로부터 분명한 바와 같이 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감도가 높고, 경화막의 내약품성이 우수하고, 패널 신뢰성 시험에 있어서 패널 표시 불균일의 발생이 억제되어 있는 것을 알 수 있었다. 이에 대하여 비교예의 감광성 수지 조성물은 감도, 내약품성 및 패널 표시 불균일의 모든 항목을 만족하는 것이 없는 것을 알 수 있었다.

[0616]

<실시예 74>

[0617]

실시예 74는 실시예 1에 있어서, 노광기를 캐논(주)제 MPA 5500CF로부터 Nikon(주)제 FX-803M(gh-Line 스테퍼)로 변경한 이외는 동일하게 행했다. 감도, 내약품성 및 패널 표시 불균일의 평가는 실시예 1과 동 레벨이었다.

[0618]

<실시예 75>

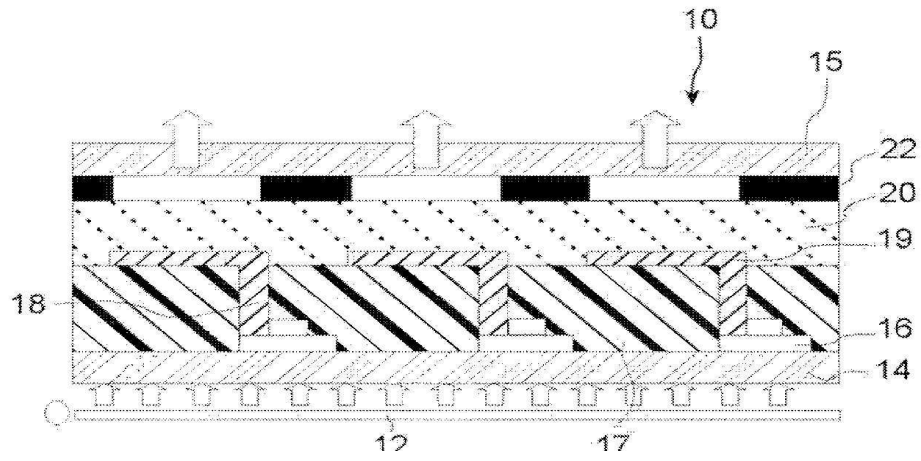
[0619]

실시예 75는 실시예 1에 있어서, 노광기를 캐논(주)제 MPA 5500CF로부터 355nm 레이저 노광기로 변경해서 355nm 레이저 노광을 행한 이외는 동일하게 행했다. 여기에서, 355nm 레이저 노광기로서는 가부시키가이샤 브이테크놀로지사의 「AEGIS」를 사용하고(파장 355nm, 펄스폭 6nsec), 노광량은 OPNIR사의 「PE10B-V2」를 사용해서 측정했다.

- [0620] 감도, 내약품성 및 패널 표시 불균일의 평가는 실시예 1과 동 레벨이었다.
- [0621] <실시예 76>
- [0622] 실시예 76은 실시예 1에 있어서, 노광기를 캐논(주)제 MPA 5500CF로부터 UV-LED 광원 노광기로 변경한 이외는 동일하게 행했다. 감도, 내약품성 및 패널 표시 불균일의 평가는 실시예 1과 동 레벨이었다.
- [0623] <실시예 77>
- [0624] 실시예 1과 이하의 도포 프로세스만 변경해서 같은 액정 표시 장치를 얻었다. 즉, 실시예 1의 감광성 수지 조성물을 슬릿 코팅법으로 도포한 후, 90℃/120초 핫플레이트 상에서 가열에 의해 용제를 제거하고, 막두께 3.0μm의 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 얻어진 도막은 평탄하며 불균일이 없는 양호한 면형상이었다. 또 액정 표시 장치로서의 성능도 실시예 1과 마찬가지로 양호했다.
- [0625] 상기한 바와 같이, 실시예의 감광성 수지 조성물은 노광기나 도포 방법 어느 것에나 상관없이 감도, 내약품성이 우수하고, 패널 신뢰성이 높은 액정 표시 장치가 얻어지는 것을 알 수 있었다.
- [0626] <실시예 78>
- [0627] 박막 트랜지스터(TFT)를 사용한 유기 EL 표시 장치를 이하의 방법으로 제작했다(도 2 참조).
- [0628] 유리 기판(6) 상에 보텀 게이트형의 TFT(1)를 형성하고, 이 TFT(1)를 덮는 상태에서 Si₃N₄로 이루어지는 절연막(3)을 형성했다. 다음에 이 절연막(3)에 여기에서는 도시를 생략한 콘택트홀을 형성한 후, 이 콘택트홀을 통해 TFT(1)에 접속되는 배선(2)(높이 1.0μm)을 절연막(3) 상에 형성했다. 이 배선(2)은 TFT(1) 사이 또는 후공정에서 형성되는 유기 EL 소자와 TFT(1)를 접속하기 위한 것이다.
- [0629] 또한, 배선(2)의 형성에 의한 요철을 평탄화하기 위해서 배선(2)에 의한 요철을 메워넣는 상태에서 절연막(3) 상에 평탄화막(4)을 형성했다. 절연막(3) 상에의 평탄화막(4)의 형성은 실시예 16의 감광성 수지 조성물을 기판 상에 스핀 도포하고, 핫플레이트 상에서 프리베이킹(90℃/120초)한 후, 마스크 상으로부터 고압 수은등을 이용하여 i선(365nm)을 45mJ/cm²(에너지 강도 20mW /cm²) 조사한 후, 알칼리 수용액으로 현상해서 패턴을 형성하고, 230℃/30분간의 가열 처리를 행했다.
- [0630] 감광성 수지 조성물을 도포할 때의 도포성은 양호하며, 노광, 현상, 소성 후에 얻어진 경화막에는 주름이나 크랙의 발생은 확인되지 않았다. 또한, 배선(2)의 평균 단차는 500nm, 제작한 평탄화막(4)의 막두께는 2,000nm이었다.
- [0631] 다음에 얻어진 평탄화막(4) 상에 보텀 이미션형의 유기 EL 소자를 형성했다. 우선, 평탄화막(4) 상에 ITO로 이루어지는 제1전극(5)을 콘택트홀(7)을 통해 배선(2)에 접속시켜서 형성했다. 그 후에 레지스트를 도포, 프리베이킹하고, 소망의 패턴의 마스크를 통해 노광하고, 현상했다. 이 레지스트 패턴을 마스크로 해서 ITO 애헤트를 사용한 웨트 에칭에 의해 패턴 가공을 행했다. 그 후에 레지스트 박리액(리무버 100, AZ 일렉트로닉스 마테리얼즈사 제품)을 이용하여 상기 레지스트 패턴을 50℃에서 박리했다. 이렇게 해서 얻어진 제1전극(5)은 유기 EL 소자의 양극에 해당된다.
- [0632] 다음에 제1전극(5)의 가장자리를 덮는 형상의 절연막(8)을 형성했다. 절연막(8)에는 실시예 1의 감광성 수지 조성물을 사용하고, 상기와 동일한 방법으로 절연막(8)을 형성했다. 이 절연막(8)을 형성함으로써 제1전극(5)과 이 후의 공정에서 형성하는 제2전극 사이의 쇼트를 방지할 수 있다.
- [0633] 또한, 진공 증착 장치내에서 소망의 패턴 마스크를 통해 정공수송층, 유기발광층, 전자수송층을 순차적으로 증착해서 형성했다. 이어서, 기판 상방의 전면에서 Al로 이루어지는 제2전극을 형성했다. 얻어진 상기 기판을 증착기로부터 꺼내고, 밀봉용 유리판과 자외선 경화형 에폭시 수지를 이용하여 접합함으로써 밀봉했다.
- [0634] 이상과 같이 해서, 각 유기 EL 소자에 이것을 구동하기 위한 TFT(1)가 접속되어 이루어지는 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시 장치가 얻어졌다. 구동회로를 통해 전압을 인가한 결과, 양호한 표시 특성을 나타내고, 신뢰성이 높은 유기 EL 표시 장치인 것을 알 수 있었다.

도면

도면1



도면2

