

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4336094号
(P4336094)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 3 F 7/023 (2006.01)

G O 3 F 7/023

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-317448 (P2002-317448)
 (22) 出願日 平成14年10月31日(2002.10.31)
 (65) 公開番号 特開2003-207891 (P2003-207891A)
 (43) 公開日 平成15年7月25日(2003.7.25)
 審査請求日 平成17年7月7日(2005.7.7)
 (31) 優先権主張番号 2002-001138
 (32) 優先日 平成14年1月9日(2002.1.9)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 390019839
 三星電子株式会社
 SAMSUNG ELECTRONICS
 CO., LTD.
 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞416
 416, Maetan-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si,
 Gyeonggi-do 442-742
 (KR)

(74) 代理人 100094145
 弁理士 小野 由己男

(74) 代理人 100106367
 弁理士 稲積 朋子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを利用したパターンの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ可溶性アクリル共重合体100重量部、1、2-キノンジアジド化合物5～100重量部、窒素含有架橋剤2～35重量部及び熱により酸を発生させる熱酸発生剤0.1～10重量部とを含み、

前記熱酸発生剤がシクロヘキサントルエンスルホン酸エステル(cyclohexane toluene sulfonic ester)、シクロヘキサンプロピルスルホン酸エステル(cyclohexane propyl sulfonic ester)、シクロヘキサンメチルスルホン酸エステル(cyclohexane methyl sulfonic ester)、シクロヘキサンオクチルスルホン酸エステル(cyclohexane octyl sulfonic ester)及びシクロヘキサンショウノウスルホン酸エステル(cyclohexane camphor sulfonic ester)よりなる群から選択された少なくともいずれか一つである感光性樹脂組成物。

【請求項2】

前記アルカリ可溶性アクリル共重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の範囲である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

前記アルカリ可溶性アクリル共重合体が不飽和カルボン酸(unsaturated carbonic acid)、不飽和カルボン酸無水物(unsaturated carbonic acid anhydride)又はこれらの混合物5～40重量%、エポキシ基含有不飽和化合物10～70重量%及びオレフィン系不飽和化合物10～70重量%を溶媒及び重合開始剤の存在下で共重合して製造される請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

10

20

【請求項 4】

前記 1、2 - キノンジアジド化合物がナフトキノンジアジドスルホン酸ハロゲン化合物及びフェノール化合物を塩基存在下で反応させて製造される請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ナフトキノンジアジドスルホン酸ハロゲン化合物及びフェノール化合物の反応時にエステル化度が 50 ~ 85 % 範囲である請求項 4 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 1、2 - キノンジアジド化合物が 1、2 - キノンジアジド 4 - スルホン酸エステル、1、2 - キノンジアジド 5 - スルホン酸エステル及び 1、2 - キノンジアジド 6 - スルホン酸エステルよりなる群から選択された少なくともいずれか一つである請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項 7】

前記窒素含有架橋剤が尿素とホルムアルデヒドの縮合生成物とアルコール類から製造されたメチロール尿素アルキルエーテル類及びメラミンとホルムアルデヒドの縮合生成物とアルコールから製造されたメチロールメラミンアルキルエーテル類よりなる群から選択された少なくともいずれか一つである請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記メチロール尿素アルキルエーテル類は、モノメチロール尿素メチルエーテル及びジメチロール尿素メチルエーテルから選択された少なくともいずれか一つを含み、

20

前記メチロールメラミンアルキルエーテル類は、ヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテル及びヘキサメチロールメラミンヘキサブチルエーテルから選択された少なくともいずれか一つを含む請求項 7 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記感光性樹脂組成物は、前記アルカリ可溶性アクリル共重合体 100 重量部に対して 50 重量部以下のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物と、前記感光性樹脂組成物の固形分 100 重量部に対して 2 重量部以下の界面活性剤と、接着剤成分と、をさらに含む請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

固形分濃度が 30 ~ 70 重量 % 範囲である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項 11】

基材上に請求項 1 の感光性樹脂組成物を塗布し乾燥して、感光性膜を製造する段階と、所定形状のマスクを介し前記感光性膜を露光する段階と、露光された感光性膜をアルカリ水溶液に現像して感光膜パターンを製造する段階と、得られる感光膜パターンを加熱して硬化する段階とを含むパターンの形成方法。

【請求項 12】

前記加熱が 100 ~ 250 温度範囲で実施される請求項 11 に記載のパターンの形成方法。

【請求項 13】

前記感光膜パターンが液晶表示装置のエンボシングパターンである請求項 11 に記載のパターンの形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感光性樹脂組成物及びこれを利用したパターンの形成方法に関するものであり、より詳細には、硬化膜の製造時に熱硬化システムが導入される場合、熱酸発生剤を添加して硬化反応を促進させることができる感光性樹脂組成物及びこれを利用したパターンの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

50

最近、情報化社会において、電子ディスプレイ装置の役割はますます大事になり、各種電子ディスプレイ装置が多様な産業分野に広範囲に使用されている。このような電子ディスプレイ分野は発展を重ねて、多様化した情報化社会の要求に適合する新しい機能の電子ディスプレイ装置が続けて開発されている。

【 0 0 0 3 】

一般的に電子ディスプレイ装置というものは多様な情報などを視覚を通じて人間に伝達する装置をいう。即ち、電子ディスプレイ装置とは各種電子機器から出力される電氣的な情報信号を人間の視覚により認識可能である光情報信号へ変換する電子装置であり、人間と電子機器を連結する架橋的な役割を担当する装置と言える。

【 0 0 0 4 】

このような電子ディスプレイ装置において、光情報信号が発光現象によって表示される場合には発光型表示 (e m i s s i v e d i s p l a y) 装置で言われ、反射、散乱、干渉現象などによって光変調で表示される場合には受光型表示 (n o n - e m i s s i v e d i s p l a y) 装置で言われる。能動型表示装置とも言われる前記発光型表示装置としては、陰極線管 (C R T)、プラズマディスプレイパネル (P D P)、発光ダイオード (L E D) 及びエレクトロルミネセント (e l e c t r o l u m i n e s c e n t d i s p l a y : E L D) などを挙げることができる。かつ、受動型表示装置である前記受光型表示装置としては、液晶表示装置 (L C D 又は e l e c t r o c h e m i c a l d i s p l a y : E C D) 及び電気泳動表示装置 (e l e c t r o p h o r e t i c i m a g e d i s p l a y : E P I D) などを挙げることができる。

【 0 0 0 5 】

テレビやコンピュータ用モニターなどのような画像表示装置に使用される一番長い歴史を有するディスプレイ装置である陰極線管 (C R T) は表示品質及び経済性などの面で一番高い占有率を有しているが、大きい重量、大きい容積及び高い消費電力などのような多い短所を有している。

【 0 0 0 6 】

しかし、半導体技術の急速な進歩によって各種電子装置の固体化、低電圧及び低電力化と共に電子機器の小型及び軽量化に従って新しい環境に適合する電子ディスプレイ装置、即ち薄くて軽くかつ低い駆動電圧及び低い消費電力の特性を備えた平板パネル型ディスプレイ装置に対する要求が急激に増大している。

【 0 0 0 7 】

現在開発されたいろいろの平板ディスプレイ装置のうちで、液晶表示装置は異なるディスプレイ装置に比べて薄くて軽く、低い消費電力及び低い駆動電圧を備えていると同時に、陰極線管に近い画像表示が可能であるので、多様な電子装置に広範囲に使用されている。かつ、液晶表示装置は、製造が容易であるために、さらにその適用範囲を拡張している。

【 0 0 0 8 】

このような、液晶表示装置は外部光源を利用して画像を表示する透過型液晶表示装置と外部光源の代わりに自然光を利用する反射型液晶表示装置で区分されることができる。

【 0 0 0 9 】

前記反射型液晶表示装置は、透過型液晶表示装置に比べて消費電力が低いのと同時に、屋外での画像表示品質が優れるという長所がある。また、反射型液晶表示装置はバックライトアセンブリのような別途の光源を必要としないために、薄くて軽い装置を具現することができるという利点もある。

【 0 0 1 0 】

しかし、現在の反射型液晶表示装置はその表示画面が暗くて高精細表示及びカラー表示に適切に対応することが困難であるために、数字とか簡単な文字の表示のみを要求する限定的な装置にのみ使用されている。従って、反射型液晶表示装置が多様な電子ディスプレイ装置として利用されるためには、反射効率の向上と高精細化及びカラー化が要求される。かつ、これと共に、適切な明るさと速い応答速度及び画像コントラストの向上も要求される。

10

20

30

40

50

【0011】

現在、反射型液晶表示装置において、その明るさを向上させる技術は大きく反射電極の反射効率を高くする方向と、超開口率技術を組合う方向へ進行されている。このように、反射電極に微細な凹凸を形成して反射効率を向上させる技術は、Naofumi Kimuraに許与された米国特許第5,610,741号(発明の名称; Reflection type Liquid Crystal Display Device with bumps on the reflector)に提示されている。

【0012】

上述した微細な凹凸を形成するために、有機絶縁膜にエンボシングパターンを具現することが重要である課題である。エンボシングパターンは硬化温度によって形成される様相が異なり、材料の特性自体によっても多い影響を受ける。従って、温度による流体性を制御して与えることができれば、得たい形状のパターンを具現することができる。

10

【0013】

このような、エンボシングパターンの形成方法は次のとおりである。まず、感光性樹脂組成物を沈積、噴霧、回転及びスピンコーティングを含む通常の方法により記載上に塗布して感光性膜を形成する。

【0014】

塗布された感光性膜は80～130の温度に加熱処理(ソフトベーク)して溶媒を蒸発させる。形成された感光性膜をマスクなどを使用して光、特に紫外線に選択的に露光させることにより、露光された部位が光反応により以後に実施される現像工程で溶解される可溶性樹脂になるようにする。露光された膜をアルカリ性現像水溶液に沈積させた後、光に露出された部位の感光膜の露光された部分が全て又は殆ど大部分溶解されるまで放置する。適合した現像水溶液としてはアルカリ水酸化物、水酸化アンモニウム又は水酸化テトラメチルアンモニウムを含有する水溶液などが使用されることができる。

20

【0015】

露光された部位が溶解され除去された基板を現像液から取り出した後、再び熱処理して感光性膜の接着性及び耐化学性を増進させることができるが、これを一般にハードベーク(hard bake)工程という。このような熱処理は、100～250の温度で行うことができる。熱処理が終わると、目的とする形態のエンボシングパターンを形成することになる。

30

【0016】

このような、エンボシングパターンの上部にアルミニウム、ニッケルなどを真空蒸着して反射膜を形成することになる。そうすると、反射膜は下部のエンボシングパターンの形状により屈曲を有しながら形成されるために、これによる反射効率を極大化させることができる。

【0017】

しかし、前記エンボシングパターンをなす有機絶縁膜は高温での硬化反応の実施時に熱によりパターンが流れる現象が示され、現像後のパターンをそのままに維持されずに、屈曲がほとんど失われる。

【0018】

図1及び図2には、従来の感光性樹脂組成物を使用してエンボシングパターンを製造する時、現像後に得られるパターン1aと熱硬化後に得られるパターン1bに対する写真を断面図に示した。基板10の上部には現像後のパターン12及び硬化後のパターン12aが図示されている。硬化は110で2分間実施し、220で30分間実施した。写真を見ると、現像後に維持されたパターンが硬化工程の実施後には熱によるパターンの流れ現象によりそのままに維持されないことが分かる。これは、エンボシング形態がそのままに維持されないことを意味である。

40

【特許文献1】

米国特許第5,610,741号明細書

【0019】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱硬化工程の実施による有機絶縁膜の流れを抑制して所望であるパターンを製造することができる感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0020】

本発明の他の目的は、上述した樹脂組成物を利用して製造することにより、熱硬化工程の実施後にもプロファイルが良好なパターンの製造方法を提供することにある。

【0021】**【発明の解決するための手段】**

上述した目的を達成するための本発明は、アルカリ可溶性アクリル共重合体 100 重量部、1、2 - キノンジアジド化合物 5 ~ 100 重量部、窒素含有架橋剤 2 ~ 35 重量部及び熱により酸を発生させる熱酸発生剤 0.1 ~ 10 重量部とを含む感光性樹脂組成物を提供する。ここで、前記熱酸発生剤がシクロヘキサントルエンスルホン酸エステル(cyclohexane toluene sulfonic ester)、シクロヘキサンプロピルスルホン酸エステル(cyclohexane propyl sulfonic ester)、シクロヘキサンメチルスルホン酸エステル(cyclohexane methyl sulfonic ester)、シクロヘキサンオクチルスルホン酸エステル(cyclohexane octyl sulfonic ester)及びシクロヘキサンショウノウスルホン酸エステル(cyclohexane camphor sulfonic ester)よりなる群から選択された少なくともいずれか一つである。

10

【0022】

上述した他の目的を達成するための本発明は、記載上に請求項1の感光性樹脂組成物を塗布し乾燥して、感光性膜を製造する段階と、所定形状のマスクを介し前記感光性膜を露光する段階と、露光された感光性膜をアルカリ水溶液に現像して感光膜パターンを製造する段階と、

20

得られる感光膜パターンを加熱して硬化する段階とを含む。

【0023】

特に、前記加熱は 100 ~ 250 温度範囲で実施されることが望ましく、前記感光膜パターンとしては液晶表示装置のエンボシングパターンが容易に適用される。

【0024】

本発明では、熱硬化を必要とする感光性樹脂組成物に熱により酸を発生する物質を添加することにより、この熱による硬化工程の実施時に発生された酸により硬化反応が促進され、熱流れ性が抑制されることができるようにしたものである。

30

【0025】**【発明の実施の形態】**

以下、図面を参照して本発明の望ましい一実施形態をより詳細に説明する。

【0026】

本発明では、主成分としてアルカリ可溶性アクリル共重合体、1、2 - キノンジアジド化合物、窒素含有架橋剤及び熱酸発生剤を含むポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【0027】

まず、アルカリ可溶性アクリル共重合体について説明する。

【0028】

共重合体は不飽和カルボン酸(unsaturated carbonic acid)及び/又は不飽和カルボン酸無水物(unsaturated carbonic acid anhydride) (a1)、エポキシ基含有不飽和化合物(a2)及びオレフィン系不飽和化合物(a3)などを反応させ製造され、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)を溶媒中で、重合開始剤の存在下でラジカル反応により得ることができる。

40

【0029】

このような共重合体は、ポリスチレン換算平均分子量(Mw)が $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 範囲であることが望ましい。これは、万一Mwが 5×10^3 未満であると、現像性、残膜率などが低下したり、パターン形状、耐熱性などが低下される傾向があり、一方、 3×10^4 を越えると、感度が低下したりパターン形状が低下される傾向があるためである。

【0030】

50

前記不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物（a 1）としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、メサコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びこれら不飽和ジカルボン酸の無水物などを挙げることができる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性が優れて主に使用される。これらは単独又は二種以上混合して使用されることができる。

【0031】

このような、不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸無水物（a 1）は望ましく5～40重量%を使用するようにする。万一、これの使用量が5重量%未満である場合には、得られる共重合体がアルカリ水溶液に溶解されることが困難であり、一方、40重量%を越える場合には得られる共重合体のアルカリ水溶液に対する溶解性が非常に大きくなる傾向があるためである。さらに望ましくは、10～30重量%使用するようにする。

10

【0032】

エポキシ基含有不飽和化合物（a 2）としては、グリシジルアクリル酸、グリシジルメタクリル酸、 α -エチルグリシジルアクリル酸、 α -n-プロピルグリシジルアクリル酸、 α -n-ブチルグリシジルアクリル酸、アクリル酸- β -メチルグリシジル、メタクリル酸- β -メチルグリシジル、アクリル酸- β -エチルグリシジル、メタクリル酸- β -エチルグリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、0-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテルなどを挙げることができる。これらのうち、グリシジルメタクリル酸、メタクリル酸- β -メチルグリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、0-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテルなどが共重合反応性及び得られるパターンの耐熱性を高くする点で望ましく使用される。これらは、単独又は二種以上混合して使用されることができる。

20

【0033】

エポキシ基含有不飽和化合物（a 2）の使用量は10～70重量%範囲になるようにする。これは、万一、これの使用量が10重量%未満である場合には、得られるパターンの耐熱性が低下される傾向があり、一方、70重量%を超過する場合には製造される共重合体の保存安定性が低下する傾向があるためである。さらに、望ましくは20～60重量%範囲になるようにする。

30

【0034】

オレフィン系不飽和化合物（a 3）としては、ベンジルメタクリル酸、メチルメタクリル酸、エチルメタクリル酸、n-ブチルメタクリル酸、sec-ブチルメタクリル酸、t-ブチルメタクリル酸、メチルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、シクロヘキシルメタクリル酸、2-メチルシクロヘキシルメタクリル酸、ジシクロペンタニルオキシメタクリル酸、イソボロニルメタクリル酸、シクロヘキシルアクリル酸、2-メチルシクロヘキシルアクリル酸、ジシクロペンタニルオキシアクリル酸、イソボロニルアクリル酸、フェニルメタクリル酸、フェニルアクリル酸、ベンジルアクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸、スチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル1,3-ブタジエンなどを使用することができる。

40

【0035】

これらのうち、ベンジルメタクリル酸、スチレン、ジシクロペンタニルメタクリル酸、p-メトキシスチレンなどが共重合体反応性及びアルカリ水溶液に対しては溶解性側面に有利である。これらは単独又は二種以上混合し使用されることができる。

【0036】

オレフィン系不飽和化合物（a 3）の使用量は10～70重量%範囲になるようにする。万一、これの使用量が10重量%未満である場合には、製造される共重合体の保存安定性

50

が低下する傾向があり、一方70重量%を超える場合には、製造される共重合体がアルカリ水溶液に溶解することが困難であるためである。さらに、望ましくは、これの使用量が20～50重量%範囲になるようにする。

【0037】

共重合体の合成に使用される溶媒としては、例えば、メタノール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ(methyl cellosolve)アセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエチルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエチルエーテルプロピオン酸、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオン酸、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオン酸、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオン酸、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ4-メチル2-ペンタノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエーテル類を挙げることができる。これらは単独又は二種以上混合して使用することができる。

【0038】

共重合体の製造に使用される重合開始剤としては、一般にラジカル重合開始剤として、2、2'-アゾビスイソブチルニトリル、2，2'-アゾビス(2，4-ジメチルバレロ(barellor)ニトリル)、2，2'-アゾビス(4-メトキシ2，4-ジメチルバレロニトリル)、1，1'-アゾビスシクロヘキサノ-1-カボンニトリル、ジメチル2，2'-アゾビスイソブチル酸などを使用することができる。

【0039】

次、1，2-キノンジアジド化合物について説明する。

【0040】

10

20

30

40

50

本発明に使用される 1, 2 - キノンジアジド化合物としては、1, 2 - キノンジアジド 4 - スルホン酸エステル、1, 2 - キノンジアジド 5 - スルホン酸エステル、1, 2 - キノンジアジド 6 - スルホン酸エステルなどの 1, 2 - キノンジアジド化合物を挙げることができる。このようなキノンジアジド化合物はナフトキノンジアジドスルホン酸ハロゲン化合物とフェノール化合物を弱塩基下で反応させることにより得られる。

【0041】

使用されるフェノール化合物の具体的な例としては、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - 、4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2' - テトラヒドロキシ 4' - メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ 3' - メトキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、トリ(p - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1 - トリ(p - ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン、2, 2ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1] - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、ビス(2, 5 - ジメチル 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタンなどを挙げることができる。

【0042】

これらの合成時にエステル化度は 50 ~ 85 % が望ましい。エステル化度が 50 % 未満である場合は残膜率が悪くなる傾向があり、85 % より高い場合は保管安定性が低下される傾向がある。これら 1, 2 - キノンジアジド化合物は単独又は二つ以上混合して使用することができる。

【0043】

1, 2 - キノンジアジド化合物の使用比率は、共重合体 100 重量部に対して、5 ~ 100 重量部、望ましくは 10 ~ 50 重量部である。使用比率が 5 重量部未満である場合には、露光部と非露光部の溶解度の差が小さくなって、パターン形成が困難である。一方、この比率が 100 重量部を超える場合には、短時間の間に光が照射される場合、未反応の 1, 2 - キノンジアジド化合物が多量残存することになる。この場合、露光部分のアルカリ水溶液に対する溶解度が激しく低下されて現像が困難になる問題がある。

【0044】

本発明の樹脂組成物の製造のために使用される第三成分として、窒素含有架橋剤について説明する。

【0045】

前記窒素含有架橋剤成分は、アルカリ可溶性樹脂の分子と架橋構造を形成する。このような、窒素含有架橋剤としては、尿素とホルムアルデヒドの縮合生成物とアルコール類から製造されたメチロール尿素アルキルエーテル類、メラミンとホルムアルデヒドの縮合生成物とアルコールから製造されたメチロールメラミンアルキルエーテル類などを使用することができる。

【0046】

前記尿素 - ホルムアルデヒドの縮合生成物の具体的な例としては、モノメチロール尿素、ジモノメチロール尿素などがある。メラミン - ホルムアルデヒドの縮合生成物の具体的な例としては、ヘキサメチロールメラミンがあり、その他のメラミンとホルムアルデヒドの縮合生成物も使用することができる。

【0047】

前記メチロール尿素アルキルエーテル類は尿素 - ホルムアルデヒドの縮合生成物にメチロール基の部分又は全てにアルコール類を反応させて得られ、具体的な例としてはモノメ

10

20

30

40

50

チロール尿素メチルエーテル、ジメチロール尿素メチルエーテルがある。

【 0 0 4 8 】

前記メチロールメラミンアルキルエーテル類は、メラミン・ホルムアルデヒドの縮合生成物にメチロール基の部分または全てにアルコール類を反応させ得られ、その具体的な例はヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテル、ヘキサメチロールメラミンヘキサブチルエーテルがある。メラミンのアミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基およびメトキシメチル基に置換された構造の化合物、メラミンのアミノ基の水素原子がブトキシメチル基およびメトキシメチル基に置換された構造の化合物などを挙げることができる。これらのうち、メチロールメラミンアルキルエーテル類を使用することが望ましい。市販品として、C y m e l - 3 0 0、C y m e l - 3 0 3 (C y t e c I n d u s t r i e s I N C .)、ニカラク (N i k a l a c) M w - 3 0、M w - 1 0 0 L M、M w - 7 5 0 L M、M x - 2 9 0、M x - 2 8 0、N 2 7 0 2 (三和ケミカル社) などがある。

10

【 0 0 4 9 】

このような、窒素含有架橋剤成分の使用量は共重合体成分 1 0 0 重量部に対して 2 ~ 3 5 重量部、特に 5 ~ 2 5 重量部が望ましい。万一、これの使用量が 2 重量部未満である場合、十分な架橋構造を得ることができず、また、3 5 重量部を超過する場合、非露光部の厚さ減少が激しく透過率が低下されるなどの問題がある。

【 0 0 5 0 】

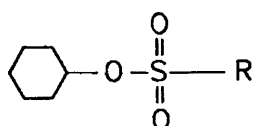
本発明の樹脂組成物を構成する第四成分として、熱酸発生剤について説明する。

【 0 0 5 1 】

本発明に使用される熱酸発生剤は過熱により、酸を発生させ酸触媒重合反応を促進する。望ましく使用される熱酸発生剤としては、次一般式に表現されるスルホン酸エステル化合物を挙げることができる。式のうち、R はアルキル基を意味である。

20

【 化 1 】



30

【 0 0 5 2 】

具体的に、次化学式 (1) 乃至 (5) に示したシクロヘキサントルエンスルホン酸エステル (1)、シクロヘキサンプロピルスルホン酸エステル (2)、シクロヘキサンメチルスルホン酸エステル (3)、シクロヘキサンオクチルスルホン酸エステル (4) 及びシクロヘキサンショウノウスルホン酸エステル (5) などを挙げることができる。望ましくは、化学式 (1) 及び (2) に示したシクロヘキサントルエンスルホン酸エステル、シクロヘキサンプロピルスルホン酸エステルを使用すると、硬化反応が促進され熱によるパターンの流れが防止される。これらの使用比率は共重合体細分 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量部であり、より望ましくは 0 . 5 ~ 5 重量部である。使用比率が 0 . 1 重量部未満の場合には、熱酸発生剤の効果が示されずに、1 0 重量部を超える場合には流れ性の調節が困難であり、また接着性が悪くなる。

40

【 0 0 5 3 】

前記多様な成分を含む感光性樹脂組成物のうち、熱酸発生剤は熱硬化のための熱処理工程の実施時に酸を発生させることにより、膜の硬化を促進させる作用をする。これを添付された図面を参照して、さらに詳細に説明する。

【 0 0 5 4 】

図 3 及び図 4 には、本発明による感光性樹脂組成物で熱酸発生剤が熱硬化システムに介入する反応メカニズムを説明するための反応式を示した。

50

【0055】

図3に示すように、まず、現像後にハードベーク工程の実施のための熱処理時、熱酸発生剤(TAG)は酸を発生することになる。このような酸は窒素含有架橋剤、例えば、メラミン架橋剤(III)と結合して化合物(IV)を形成することになる。加えられる熱により前記化合物(IV)からアルコールが分離され、化合物(IV)に表現される活性化合物が生成される。

【0056】

図4に示すように、製造された化合物(V)で活性化された位置に樹脂のカルボキシル基が結合され、硬化された化合物(VI)を生成することになる。このような化合物(VI)の生成により膜は完全に硬化されるものである。

10

【0057】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、前記した成分以外も必要によりエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物、界面活性剤、接着性成分などが含まれることができる。

【0058】

前記エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、例えば単官能メタクリル酸、2官能メタクリル酸又は3官能以上のメタクリル酸を使用することができる。

【0059】

具体的な例として、2-ヒドロキシエチルメタクリル酸、イソボロニルメタクリル酸、3-メトキシブチルメタクリル酸、2-メタアクリルイロイルオキシエチル(methacryloyl oxyethyl)2-ヒドロキシプロピルフタル酸などの単官能メタクリル酸、エチレングリコールメタクリル酸、1,6-ヘキサンジオールジメタクリル酸(hexanediol dimethacrylate)、1,9-ノナンジオールジメタクリル酸(nonanediol dimethacrylate)、プロピレングリコールメタクリル酸、テトラエチレングリコールメタクリル酸、ビスフェノキシエタノールフルオロジアクリル酸などの2官能メタクリル酸、トリメチルプロパントリメタクリル酸、ペンタエリトリールトリメタクリル酸、トリ((メタ)アクリルイロイルオキシエチル)リン酸(tri((meta)acryloyl oxyethyl)phosphate)、ペンタエリトリールテトラメタクリル酸、ジペンタエリトリールペンタメタクリル酸、ジペンタエリトリールヘキサメタクリル酸などの3官能以上のメタクリル酸などを挙げることができ、単独又は混合して使用することができる。市販品として、アロニックス(Aronix)M-210、M-240、M-6200(東亜合成(株))、KAYARAD、HDDA、HX-220、TMPTA、DPHA、DPCA(日本火薬(株))、ビスコート260、312、295、300(大阪有機化学工業(株))などがある。

20

30

【0060】

このような、エチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物成分を含有することにより、ポジ型感光性硬化膜組成物から得られるパターンの耐熱性、感度などを向上させることができるが、これの使用比率は共重合体成分100重量部に対して50重量部以下、特に30重量部以下であることが望ましい。

【0061】

また、本発明の組成物には、塗布性とか現像性を向上させるために界面活性剤を添加することができる、このような界面活性剤としてはポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、F171、F172、F173(商品名;大日本インク社)、FC430、FC431(商品名;スミモトリエム社)、KP341(商品名;シンエツ化学工業社)などを挙げるができる。このような界面活性剤の配合量は固形分100重量部に対して2重量部以下が適当である。

40

【0062】

基板との接着性を向上させるための接着調剤成分としては、カルボキシル基、メタアクリル基、イソシアヌ酸基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を使用することができる。具体的に、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ

50

- イソシアン酸プロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げる
ことができる。

【0063】

本発明の感光性樹脂組成物の調剤に使用される溶媒としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリ
10
コール類、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールメチルエチルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレ
20
ングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオン酸、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオン酸、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオン酸、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオン酸などのプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオン酸類、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ4-メチル2-ペン
30
タノンなどのケトン類及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピ
40
オン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロ
50
ピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピ
60
オン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロ
70
ピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロ
80
ピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシ
90
プロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロ
100
ピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類を
挙げる
ことができる。

【0064】

これら溶剤のうち、各成分との反応性及び塗布膜の形成が容易であるグリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類及びジエチレングリコール類が望ましく使用される。

【0065】

また、前記したような多様な成分を含むように調剤された組成物溶液は、塗布及びパターン形成特性を考慮する時、固形分濃度が30~70重量%であることが望ましい。また前

10

20

30

40

50

記組成物溶液は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度のミリポアフィルタなどを使用して濾過した後に使用することが望ましいが、これは組成物内に含有された粒子の粒度を均一にするためのものである。

【0066】

以下、本発明の感光性樹脂組成物を使用してパターンを形成する方法を添付された図を参照して説明する。

【0067】

図5乃至図7は、本発明による感光性樹脂組成物を使用してパターンを形成する方法を示す概略的な断面図である。

【0068】

図5に示すように、本発明の感光性樹脂組成物をスプレー法、ローラコーティング法、回転塗布法により基材20の表面に塗布してプリベークにより溶媒を除去して塗布膜22を形成する。プリベークの条件は、通常70～110℃で1～15分間程度である。このような、熱処理はフォトレジスト組成物のうちの固体成分を熱分解させずに、溶媒を蒸発させるために実施する。一般に、プリベーク工程を通じて溶媒の濃度を最少化することが望ましく、従って、このような熱処理は大部分の溶媒が蒸発されるまでなされる。

【0069】

図6に示すように、塗布膜22が形成された基材20を適当なマスク又はプレート26などを使用して可視光線、紫外線、原紫外線、電子線、X線などの光、特に紫外線24に選択的に露光させることにより、露光された部位が光反応により以後に実施される現像工程で溶解される可溶性樹脂になるようにする。

【0070】

図7に示すように、露光された基材20をアルカリ性現像水溶液に沈積させた後、光に露出された部位のフォトレジスト膜の露光された部分が全て又は殆ど溶解されるまで放置する。適合した現像水溶液としてはアルカリ水酸化物、水酸化アンモニウム又は水酸化テトラメチルアンモニウムを含有する水溶液などが使用されることが出来る。現像液により現像して不必要である部分を除去すると、所定のパターンが形成される。

【0071】

現像後、超純水に30～90秒程度洗浄して不必要である部分を除去し、乾燥してパターンを完成する。その後、得られたパターンをホットプレートとかオープンなどの加熱装置により100～250℃で加熱処理して完全に硬化させることにより、所望である有機絶縁膜パターン22aを得ることが出来る。

【0072】

以後、通常的な方法により適切な工程を実施することにより、有機絶縁膜パターンの上部に反射膜などを形成することができる。

【0073】

以下、本発明を具体的な実施形態を通じてさらに詳細に説明する。

【0074】

合成例1

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7重量部およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部、メタクリル酸15重量部、グリシジルメタクリル酸30重量部、スチレン20重量部、2-ヒドロキシエチルアクリル酸5重量部、ベンジルメタクリル酸30重量部を入れた後に、窒素置換した後に攪拌を始めた。反応溶液を62℃まで上昇させ、この温度を5時間間維持して、共重合体を含むアルカリ可溶性アクリル共重合体溶液を製造した。得られた共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析結果M_wは12800であった。

【0075】

合成例2

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに2,2'-アゾビス(2,3-ジメチルバレロニトリル

10

20

30

40

50

ル) 7 重量部およびテトラヒドロフラン 200 重量部、イタコンサン 15 重量部、グリシジルメタクリル酸 25 重量部、スチレン 20 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリル酸 5 重量部、ベンジルメタクリル酸 30 重量部を入れた後に、窒素置換した後に緩慢に攪拌を始めた。反応溶液を 62℃ まで上昇させ、この温度を 8 時間間維持して、共重合体を含むアルカリ可溶性アクリル共重合体溶液を製造した。得られた共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析結果 Mw は 9400 であった。

【0076】

実施形態 1

ポジ型感光性樹脂組成物の調剤

合成例 1 から得られた共重合体溶液 (固形分 100 重量部に相当) と、1, 2-キノンジアジド成分として、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1]-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール (1 モル) と、1, 2-ナフトキノンジアジド 5-スルホン酸エステル (2 モル) との縮合物である (4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1]-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール 1, 2-ナフトキノンジアジド 5-スルホン酸エステル) 25 重量部、窒素含有架橋剤としてメラミン樹脂ヘキサメチロールメラミンヘキサメチルエーテルを 10 重量部、熱発生剤成分にシクロヘキサントルエンスルホン酸エステル (化学式 1 の化合物) 5 重量部を混合して、固形分濃度が 35 重量% になるように、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させた後に、0.2 μm のミリポアフィルタに濾過し、ポジ型感光性樹脂組成物溶液を収得した。

【0077】

有機基板上にスピンコーティングを使用して、樹脂組成物溶液を塗布した後、90℃ に 2 分間ホットプレート上でプリバークして膜を形成した。得られた膜に所定パターンのマスクを使用して 365 nm での強度が 15 mW/cm² である紫外線を 20 秒間照射した。水酸化テトラメチルアンモニウム 0.4 重量% を水溶液に 25℃ で 1 分間現像した後、超純水に 1 分間洗浄した。

【0078】

実施形態 2

実施形態 1 と同様の方式により実施し、合成例 1 で収得した共重合体を含む重合体溶液の代りに合成例 2 で収得した共重合体を含む重合体溶液を使用して感光性樹脂組成物溶液を製造した。

【0079】

得られた樹脂組成物溶液を使用し、実施形態 1 と同様の方式により実施して有機絶縁膜パターンを製造した。

【0080】

実施形態 3

実施形態 1 と同様の方式により実施し、熱発生剤の成分にシクロヘキサントルエンスルホン酸エステルの代りに、シクロヘキサンプロピルスルホン酸エステル 5 重量部を使用して感光性樹脂組成物溶液を製造した。

【0081】

得られた樹脂組成物溶液を使用し、実施形態 1 と同様の方式により実施して有機絶縁膜パターンを製造した。

【0082】

実施形態 4

実施形態 1 と同様の方式により実施し、熱発生剤の成分にシクロヘキサントルエンスルホン酸エステル 5 重量部の代りに、10 重量部を使用して感光性樹脂組成物溶液を製造した。

【0083】

得られた樹脂組成物溶液を使用し、実施形態 1 と同様の方式により実施して有機絶縁膜パターンを製造した。

【 0 0 8 4 】

比較実施形態 1

実施形態 1 と同様の方式により実施し、熱発生剤成分を除外し、感光性樹脂組成物溶液を製造した。

【 0 0 8 5 】

得られた樹脂組成物溶液を使用し、実施形態 1 と同様の方式により実施して有機絶縁膜パターンを製造した。

【 0 0 8 6 】

比較実施形態 2

実施形態 2 と同様の方式により実施し、熱発生剤成分を除外し、感光性樹脂組成物溶液を製造した。

【 0 0 8 7 】

得られた樹脂組成物溶液を使用し、実施形態 1 と同様の方式により実施して有機絶縁膜パターンを製造した。

【 0 0 8 8 】

前記各実施形態及び比較実施形態を評価して表 1 に示した。各項目に対する評価は次の方式により実施した。

【 0 0 8 9 】

解像度の評価は得られたパターン膜において形成された最小の大きさを測定することにより行った。また、残膜率の評価は現像前後の膜厚さ変化率を評価することにより行った。耐熱性は評価測定基板を 1 1 0 の熱板で 3 分間加熱した前後において、パターンの熱流れ程度を評価した。この時の熱流れによるパターン大きさ変化率が 5 % 未満である場合を ○、5 ~ 1 0 % である場合を △、1 0 % を超える場合を X とした。

【表 1】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	残膜率 (%)	耐熱性
実施形態 1	2 0 0	3	9 3	○
実施形態 2	1 7 0	3	9 2	○
実施形態 3	2 0 0	3	9 4	○
実施形態 4	2 4 0	3	9 5	○
比較実施形態 1	1 9 0	3	9 0	X
比較実施形態 2	1 5 0	5	8 4	△

【 0 0 9 0 】

表 1 で、本発明による実施形態 1 乃至 4 により製造され熱酸発生剤を使用して製造された感光性樹脂組成物を使用した場合、特に残膜率、耐熱性が優れることを確認することができる。一方、比較例 1 及び 2 の場合残膜率がよくなく、特に耐熱性が低下されて厚い層間絶縁膜に適用することが困難であることを確認することができる。

【 0 0 9 1 】

図 8 及び図 9 には、本発明による感光性樹脂組成物を使用してエンボシングパターンを製造する時、現像後に得られるパターン 4 a と熱硬化後に得られるパターン 4 b に対する写真を示した。基板 3 0 上には現像後パターン 3 2 と硬化後パターン 3 2 a が形成されている。硬化は 1 1 0 で 2 分、2 2 0 で 3 0 分間実施した場合として、特に、図 1 及び図 2 に示した写真と比較する時、本発明の樹脂組成物を使用して製造されたパターンの場合、熱流れ性が防止されて熱硬化後にも良好な屈曲を維持することができる。

【 0 0 9 2 】

以上、本発明の実施例によって詳細に説明したが、本発明はこれに限定されず、本発明が属する技術分野において通常の知識を有するものであれば本発明の思想と精神を離れることなく、本発明を修正または変更できるであろう。

【 0 0 9 3 】

【発明の効果】

本発明によると、熱酸発生剤を添加して感光性樹脂組成物を製造し、これを使用して熱硬化性パターン形成時の現像工程の実施後に熱による硬化反応の実施の間に、高分子結合度が向上されるために、硬化反応が促進されて熱によるパターンの流れが防止される。従って、適切な形状の屈曲を維持すべきものである有機絶縁膜の形成のために、容易に適用されることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の感光性樹脂組成物を使用してエンボシングパターンを製造する時、現像後に得られるパターン1aの写真を示した断面図。

【図2】従来の感光性樹脂組成物を使用してエンボシングパターンを製造する時、熱硬化後に得られるパターン1bの写真を示した断面図。

10

【図3】本発明による感光性樹脂組成物で熱酸発生剤が熱硬化システムに介入する反応メカニズムの反応式。

【図4】本発明による感光性樹脂組成物で熱酸発生剤が熱硬化システムに介入する反応メカニズムの反応式。

【図5】本発明による感光性樹脂組成物を使用してパターンを形成する方法を示す概略的な断面図。

【図6】本発明による感光性樹脂組成物を使用してパターンを形成する方法を示す概略的な断面図。

【図7】本発明による感光性樹脂組成物を使用してパターンを形成する方法を示す概略的な断面図。

20

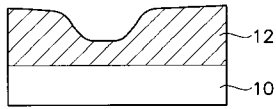
【図8】本発明による感光性樹脂組成物を使用してエンボシングパターンを製造する時、現像後に得られるパターン4aに対する写真を示す断面図。

【図9】本発明による感光性樹脂組成物を使用してエンボシングパターンを製造する時、熱硬化後に得られるパターン4bとに対する写真を示す断面図。

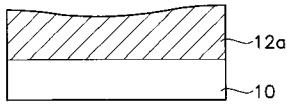
【符号の説明】

- 20 基材
- 22 塗布膜
- 32 パターン

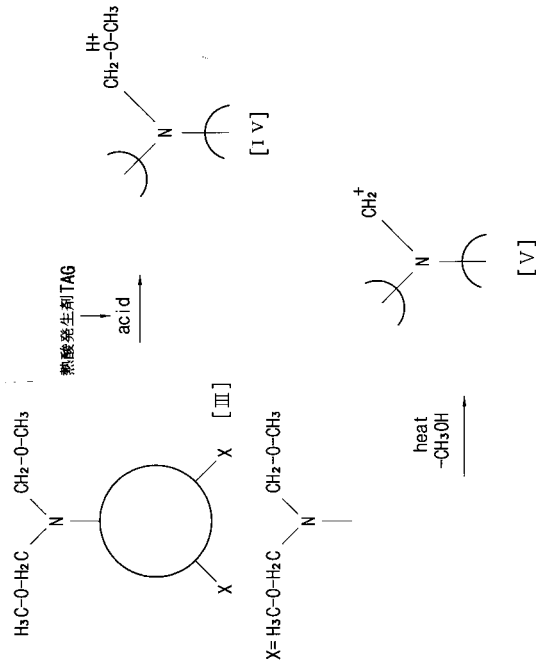
【図 1】



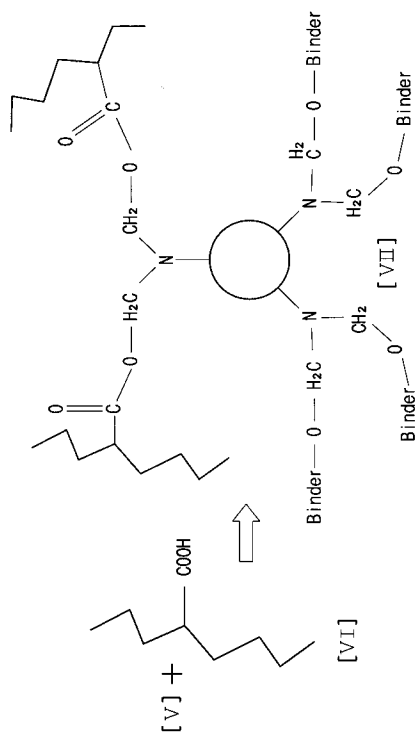
【図 2】



【図 3】



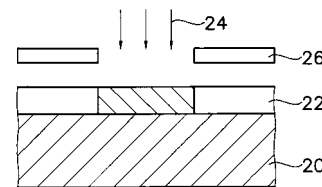
【図 4】



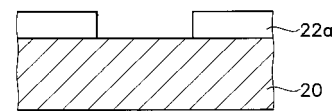
【図 5】



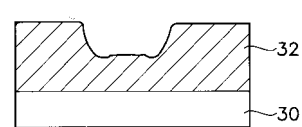
【図 6】



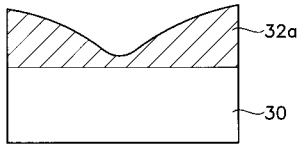
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 李 有 京
大韓民国京畿道水原市八達区霊通洞 1 0 5 1 - 7 番地 4 0 1 号
- (72)発明者 姜 聖 哲
大韓民国京畿道龍仁市樹脂邑上弦里現代聖宇 2 次アパート 1 6 4 棟 1 0 0 1 号
- (72)発明者 周 振 豪
大韓民国ソウル市麻浦区桃花 1 洞麻浦三星アパート 1 1 1 棟 1 5 0 3 号
- (72)発明者 李 東 基
大韓民国ソウル市城北区束仙洞 3 街 1 1 7 番地

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 5 3 8 5 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 5 2 5 6 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/004-7/18