



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월07일
(11) 등록번호 10-1019068
(24) 등록일자 2011년02월24일

(51) Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7024274
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년06월05일
심사청구일자 2010년12월17일
(85) 번역문제출일자 2009년11월20일
(65) 공개번호 10-2010-0017219
(43) 공개일자 2010년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/060388
(87) 국제공개번호 WO 2008/149947
국제공개일자 2008년12월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-149217 2007년06월05일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004264623 A
JP2003222999 A
JP2002202603 A
JP2002508774 A

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이사
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
타키타 사토시
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000 후지필름 가부시킴가이사 나이
(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 권도훈

(54) 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 산 분해성기가 해리됨으로써 카르복실기가 발생하는 특성의 아크릴산계 구성 단위와 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위를 함유하고, 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성이며 또한 산 해리성기가 해리되었을 때에 알칼리 가용성이 되는 수지, 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물, 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법을 제공한다. 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 감도, 잔막물, 보존 안정성이 우수하고, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 경화막 형성 방법에 의해 내열성, 밀착성, 투과율 등이 우수한 경화막을 제공할 수 있다.

(30) 우선권주장

JP-P-2007-249785 2007년09월26일 일본(JP)

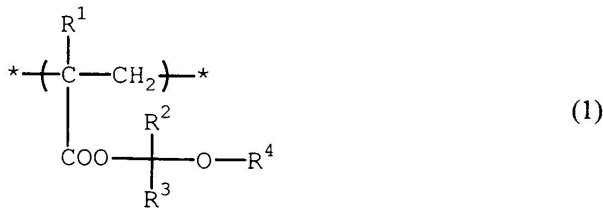
JP-P-2008-146385 2008년06월04일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 산 해리성기를 갖는 하기 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위와 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기로서 옥세탄기를 갖는 구성 단위를 함유하고, 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성이며, 또한 상기 산 해리성기가 해리되었을 때에 알칼리 가용성이 되는 수지; 및

(B) 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 하기 일반식(2)로 나타내어지는 옥심술포네이트기를 포함하는 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.



[일반식(1)에 있어서,

R^1 은 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자 또는 시아노기를 나타낸다.

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R^2 및 R^3 중 하나 이상은 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

R^4 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아릴킬기를 나타낸다.

R^2 또는 R^3 과 R^4 는 연결되어 환상 에테르를 형성해도 좋다.]



[일반식(2)에 있어서,

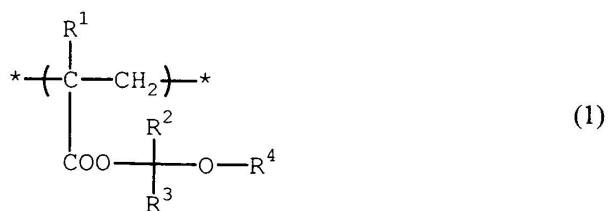
R^5 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.]

청구항 2

(A) 산 해리성기를 갖는 하기 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위와 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위를 함유하고, 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성이며, 또한 상기 산 해리성기가 해리되었을 때에 알칼리 가용성이 되는 수지; 및

(B) 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 하기 일반식(2)로 나타내어지는 옥심술포네이트기를 포함하는 화합물을 적어도 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물로서:

상기 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위는 하기 일반식(4)로 나타내어지는 라디칼 중합성 단량체를 사용하여 형성되고, 관능기로서 에폭시기를 함유하는 구성 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.



[일반식(1)에 있어서,

R^1 은 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자 또는 시아노기를 나타낸다.

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R^2 및 R^3 중 하나 이상은 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

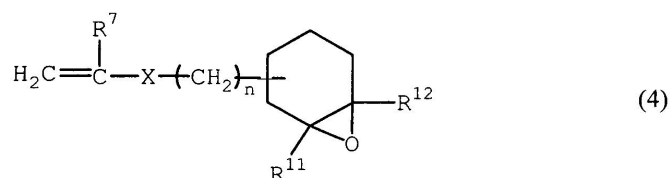
R^4 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아랄킬기를 나타낸다.

R^2 또는 R^3 과 R^4 는 연결되어 환상 에테르를 형성해도 좋다.]



[일반식(2)에 있어서,

R^5 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.]



[X는 2가의 유기기를 나타내고,

R^7 은 수소 원자, 메틸기 또는 할로젠 원자를 나타내며,

R^{11} 과 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

n은 1~10의 정수이다.]

청구항 3

제 2 항에 있어서,

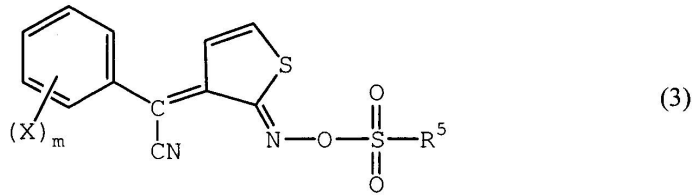
상기 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위는 3,4-에폭시시클로헥실메틸 아크릴레이트 또는 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트를 이용하여 형성되는 구성 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (B)성분은 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지

조성물.



[일반식(3)에 있어서,

R^5 는 일반식(2)에 있어서의 R^5 와 같다.

X는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 알콕시기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

m은 0~3의 정수를 나타낸다. m이 2 또는 3일 때, 복수의 X는 동일하거나 상이해도 좋다.]

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

(C) 밀착 조제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포, 건조함으로써 도막을 형성하고, 상기 도막을 마스크를 통해서 활성광선 또는 방사선을 이용하여 노광하고, 알칼리 현상액을 이용하여 현상함으로써 패턴을 형성하고, 상기 패턴을 가열 처리하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막 형성 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 패턴을 형성한 후 상기 패턴을 가열처리하기 전에 전면 노광하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막 형성 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

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

배경기술

[0002] 종래, 액정 표시 소자, 집적 회로 소자, 고체 촬상 소자, 유기 EL 등의 전자 부품에 있어서는 일반적으로 전자 부품 표면에 평탄성을 부여하기 위한 평탄화막, 전자 부품의 열화나 손상을 막기 위한 보호막이나 절연성을 유

지하기 위한 층간 절연막을 형성할 때에 감광성 수지 조성물이 사용된다. 예를 들면, TFT형 액정 표시 소자는 유리 기판 상에 편광판을 설치하고, ITO 등의 투명 도전 회로층 및 박막 트랜지스터(TFT)를 형성하고, 층간 절연막으로 피복하여 배면판으로 하는 한편, 유리 기판 상에 편광판을 설치하고, 필요에 따라서 블랙 매트릭스층 및 컬러 필터층의 패턴을 형성하고, 또한 투명 도전 회로층, 층간 절연막을 순차적으로 더 형성하여 상면판으로 하고, 이 배면판과 상면판을 스페이서를 통해 대향시켜서 양판 간에 액정을 봉입하여 제조되지만, 이 중에서 층간 절연막을 형성할 때에 사용되는 감광성 수지 조성물로서는 감도, 잔막률, 내열성, 밀착성, 투명성이 우수한 것이 요구된다. 또한, 상기 감광성 수지 조성물은 보존시의 경시 안정성이 우수한 것이 요구된다.

[0003] 감광성 수지 조성물로서, 예를 들면 특허 문헌 1에는 (A) (a) 불포화 카르복실산 또는 불포화 카르복실산 무수물, (b) 에폭시기를 갖는 라디칼 중합성 화합물 및 (c) 다른 라디칼 중합성 화합물의 중합체인 알칼리 수용액에 가용인 수지, (B) 감방사선성 산 생성 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물, 특허 문헌 2에는 알칼리 가용성 아크릴계 고분자 바인더, 퀴논디아지드기 함유 화합물, 가교제 및 광산 발생제를 함유하여 이루어지는 감광성 수지 조성물이 각각 제안되어 있다. 그러나, 이들은 모두 감도, 미노광부 잔막률, 해상성, 경시 안정성이 충분하지 않아 고품질의 액정 표시 소자를 제조하기 위해서는 만족할 수 있는 것은 아니었다. 특허 문헌 3에는 가교제, 산 발생제 및 그 자체는 알칼리 수용액에 불용 또는 난용이지만, 산의 작용에 의해 해열될 수 있는 보호기를 갖고, 상기 보호기가 해열된 후에는 알칼리 수용액에 가용성이 되는 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 화학 증폭 레지스트 조성물이 제안되어 있다. 그러나, 밀착성이나 투과율이 충분하지 않아 고품질의 액정 표시 소자를 제조하기 위해서는 만족할 수 있는 것은 아니었다. 특허 문헌 4에는 아세탈 구조 및/또는 케탈 구조 및 에폭시기를 함유하는 수지, 산 발생제를 함유하는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물이 제안되어 있지만, 감도가 낮아 만족할 수 있는 것은 아니었다.

[0004] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 평 5-165214호 공보

[0005] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 평 10-153854호 공보

[0006] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 2004-4669호 공보

[0007] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 2004-264623호 공보

발명의 상세한 설명

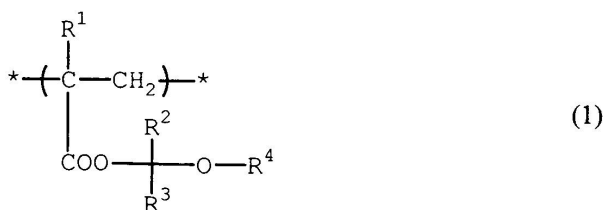
[0008] 여기에서, 본 발명의 과제는 감도, 잔막률, 보존 안정성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법으로서, 경화시킴으로써 내열성, 밀착성, 투과율 등이 우수한 경화막이 얻어지는 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 본 발명에 도달했다.

[0010] 본 발명은 하기와 같다.

[0011] (1) (A) 산 해리성기를 갖는 하기 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위와 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기로서 옥세탄기를 갖는 구성 단위를 함유하고, 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성이며, 또한 상기 산 해리성기가 해리되었을 때에 알칼리 가용성이 되는 수지; 및

(B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 하기 일반식(2)로 나타내어지는 옥심술포네이트기를 포함하는 화합물을 적어도 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.



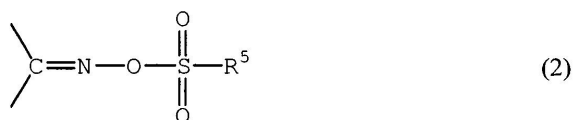
[일반식(1)에 있어서,

R¹은 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자 또는 시아노기를 나타낸다.

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R^2 및 R^3 중 하나 이상은 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

R^4 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아랄킬기를 나타낸다.

R^2 또는 R^3 과 R^4 는 연결되어 환상 에테르를 형성해도 좋다.]



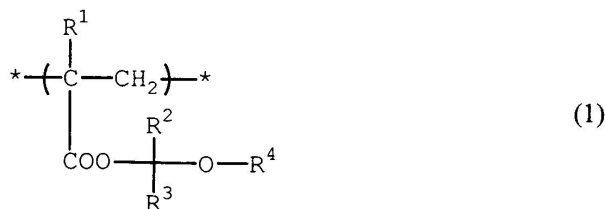
[일반식(2)에 있어서,

R^5 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.]

(2) (A) 산 해리성기를 갖는 하기 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위와 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위를 함유하고, 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성이며, 또한 상기 산 해리성기가 해리되었을 때에 알칼리 가용성이 되는 수지; 및

(B) 활성광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 하기 일반식(2)로 나타내어지는 옥심술포네이트기를 포함하는 화합물을 적어도 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물로서:

상기 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위는 하기 일반식(4)로 나타내어지는 라디칼 중합성 단량체를 사용하여 형성되고, 관능기로서 에폭시기를 함유하는 구성 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.



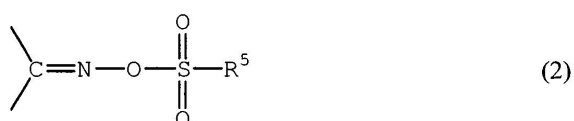
[일반식(1)에 있어서,

R^1 은 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자 또는 시아노기를 나타낸다.

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R^2 및 R^3 중 하나 이상은 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

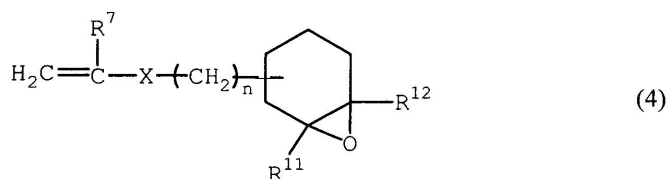
R^4 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아랄킬기를 나타낸다.

R^2 또는 R^3 과 R^4 는 연결되어 환상 에테르를 형성해도 좋다.]



[일반식(2)에 있어서,

R⁵는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.]



[X는 2개의 유기기를 나타내고,

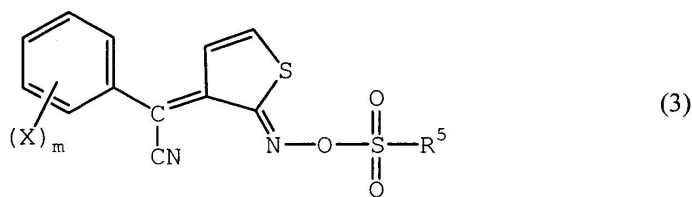
R⁷은 수소 원자, 메틸기 또는 할로젠 원자를 나타내며,

R¹¹과 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

n은 1~10의 정수이다.]

(3) 상기 (2)에 있어서, 상기 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위는 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트 또는 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트를 이용하여 형성되는 구성 단위인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

(4) 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 (B)성분은 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.



[일반식(3)에 있어서,

R⁵는 일반식(2)에 있어서의 R⁵와 같다.

X는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 알콕시기 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

m은 0~3의 정수를 나타낸다. m이 2 또는 3일 때, 복수의 X는 동일하거나 상이해도 좋다.]

(5) 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 있어서, (C) 밀착 조제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

(6) 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포, 건조함으로써 도막을 형성하고, 상기 도막을 마스크를 통해서 활성광선 또는 방사선을 이용하여 노광하고, 알칼리 현상액을 이용하여 현상함으로써 패턴을 형성하고, 상기 패턴을 가열 처리하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막 형성 방법.

(7) 상기 (6)에 있어서, 상기 패턴을 형성한 후 상기 패턴을 가열처리하기 전에 전면 노광하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 경화막 형성 방법.

[0012]

삭제

[0013]

삭제

[0014]	삭제
[0015]	삭제
[0016]	삭제
[0017]	삭제
[0018]	삭제
[0019]	삭제
[0020]	삭제
[0021]	삭제
[0022]	삭제
[0023]	삭제
[0024]	삭제
[0025]	삭제
[0026]	삭제
[0027]	삭제
[0028]	삭제
[0029]	삭제
[0030]	삭제
[0031]	삭제

[0032] 삭제

[0033] 삭제

[0034] 삭제

[0035] 삭제

[0036] (발명의 효과)

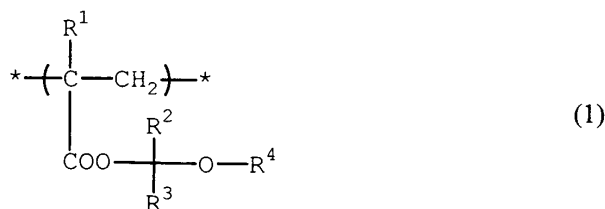
[0037] 본 발명에 의해 감도, 잔막물, 보존 안정성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법으로서, 경화시킴으로써 내열성, 밀착성, 투과율 등이 우수한 경화막이 얻어지는 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법을 제공할 수 있다.

실시예

[0038] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0039] 또한, 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] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 산 해리성기를 갖고, 하기 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위와 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위를 함유하고, 알칼리 불용성 또는 알칼리 난용성이며, 또한 상기 산 해리성기가 해리되었을 때에 알칼리 가용성이 되는 수지(「(A)성분」이라고도 함)를 함유하지만, 그 이외의 수지를 더 함유해도 좋다. 여기에서, 산 해리성기란 산의 존재 하에서 해리되는 것이 가능한 관능기를 나타낸다.



[0041]

[0042] 일반식(1)에 있어서,

[0043] R^1 은 수소 원자, 메틸기, 할로젠 원자 또는 시아노기를 나타낸다.

[0044] R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 또는 시클로알킬기를 나타낸다. 단, R^2 및 R^3 중 적어도 하나는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.

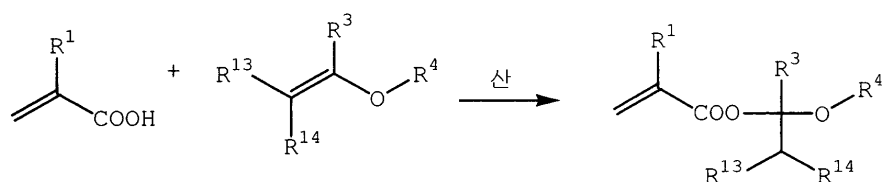
[0045] R^4 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기 또는 아랄킬기를 나타낸다.

[0046] R^2 또는 R^3 과 R^4 가 연결되어 환상 에테르를 형성해도 좋다.

[0047] 일반식(1)에 있어서의 R^1 은 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0048] R^2 및 R^3 으로서의 알킬기는 탄소수 1~6개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.

- [0049] R^2 및 R^3 으로서의 시클로알킬기는 탄소수 3~6개의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0050] R^4 로서의 알킬기는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.
- [0051] R^4 로서의 시클로알킬기는 탄소수 3~10개의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0052] R^4 로서의 아랄킬기는 탄소수 7~10개의 아랄킬기가 바람직하다.
- [0053] R^2 와 R^4 가 연결되어 환상 에테르를 형성할 경우에는 R^1 과 R^3 이 연결되어 탄소수 2~5개의 알킬렌쇄를 형성하는 것이 바람직하다.
- [0054] R^4 로서의 알킬기, 시클로알킬기, 아랄킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 예를 들면, 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자가 열거되며, 탄소수 6개 이하가 바람직하다.
- [0055] 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위를 형성하는데 사용되는 라디칼 중합성 단량체로서는 예를 들면 1-알콕시알킬아크릴레이트, 1-알콕시알킬메타크릴레이트, 1-(할로알콕시)알킬아크릴레이트, 1-(할로알콕시)알킬메타크릴레이트, 1-(아랄킬옥시)알킬아크릴레이트, 1-(아랄킬옥시)알킬메타크릴레이트, 테트라히드로피라닐아크릴레이트, 테트라히드로피라닐메타크릴레이트 등이 열거된다. 이들 중에서도 1-알콕시알킬아크릴레이트, 1-알콕시알킬메타크릴레이트, 테트라히드로피라닐아크릴레이트, 테트라히드로피라닐메타크릴레이트가 바람직하고, 1-알콕시알킬아크릴레이트, 1-알콕시알킬메타크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0056] 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위를 형성하는데 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 구체예로서는 예를 들면 1-에톡시에틸메타크릴레이트, 1-에톡시에틸아크릴레이트, 1-메톡시에틸메타크릴레이트, 1-메톡시에틸아크릴레이트, 1-n-부톡시에틸메타크릴레이트, 1-n-부톡시에틸아크릴레이트, 1-이소부톡시에틸메타크릴레이트, 1-(2-클로로에톡시)에틸메타크릴레이트, 1-(2-에틸헥실옥시)에틸메타크릴레이트, 1-n-프로폭시에틸메타크릴레이트, 1-시클로헥실옥시에틸메타크릴레이트, 1-(2-시클로헥실에톡시)에틸메타크릴레이트, 1-벤질옥시에틸메타크릴레이트 등이 열거될 수 있고, 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.
- [0057] 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위를 형성하는데 사용되는 라디칼 중합성 단량체는 시판되는 것을 사용해도 좋고, 공지의 방법으로 합성한 것을 사용할 수도 있다. 예를 들면, 하기에 나타낸 바와 같이 (메타)아크릴산을 산촉매의 존재 하에서 비닐에테르와 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

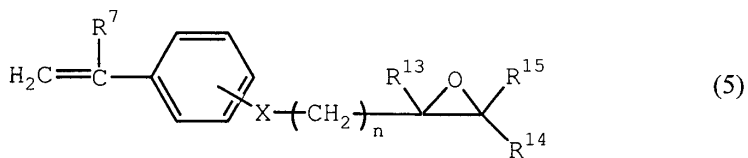
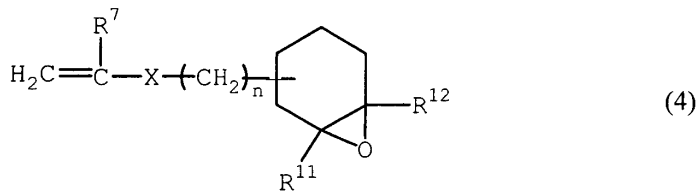
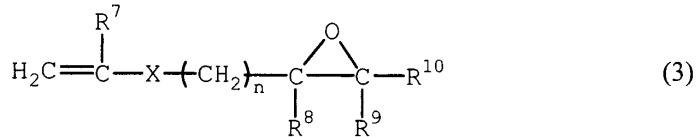


- [0058]
- [0059] 여기에서, R^1 , R^3 및 R^4 는 일반식(1)에 있어서의 R^1 , R^3 및 R^4 에 대응하고, R^{13} 및 R^{14} 는 $-\text{CH}(\text{R}^{13})(\text{R}^{14})$ 로서 일반식(1)에 있어서의 R^2 에 대응한다.
- [0060] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 기판 상에 도포, 건조하여 도막을 형성하는 공정, 마스크를 통해서 활성광선 또는 방사선을 이용하여 노광하는 공정, 알칼리 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 공정, (필요에 따라서 전면 노광하는 공정) 및 얻어진 패턴을 가열 처리하는 공정을 포함하는 프로세스를 거쳐서 경화막을 형성하지만, 전면 노광 또는 가열 처리의 공정에서 (A)성분에 있어서의 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위로부터 산 해리성기($-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{OR}^4$)가 해리되어 (A)성분의 측쇄에 카르복실기가 생성된다.
- [0061] 본 발명의 (A)성분 중에 포함되는 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구조 단위에 있어서의 「카르복실과 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기」란 상기한 바와 같이 (A)성분의 측쇄에 생성되는 카르복실기와 가열 처리에 의해 반응하여 공유 결합을 형성하는 관능기를 의미한다.
- [0062] 상기한 바와 같이, (A)성분의 측쇄에 생성되는 카르복실기와 (A)성분 중의 「카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기」가 가열 처리에 의해 공유 결합을 형성하여 가교함으로써 양호한 경화막을 형성하게

된다.

[0063] 이러한 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기로서는 예를 들면 에폭시기, 옥세탄기 등이 열거되고, 특히 에폭시기가 바람직하다.

[0064] 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위로서는 하기 일반식(3)~(5) 중 어느 하나로 나타내어지는 라디칼 중합성 단량체를 이용하여 형성되고 관능기로서 에폭시기를 함유하는 구성 단위가 바람직하다. 일반식(3)~(5) 중 어느 하나로 나타내어지는 라디칼 중합성 단량체의 분자량은 바람직하게는 100~500이고, 보다 바람직하게는 120~200이다.



[0065]

[0066] 일반식(3)~(5) 중 X는 2가의 유기기를 나타내고, 예를 들면 -O-, -S- 또는 -COO-, -OCH₂COO- 등의 유기기가 열거된다.

[0067] R⁷은 수소 원자, 메틸기 또는 할로겐 원자를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0068] R⁸-R¹⁵는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기를 나타낸다. 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0069] n은 1~10의 정수이다.

[0070] 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기로서 에폭시기를 함유하는 구성 단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체를 구체적으로 예시하면, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, 아크릴산 3,4-에폭시부틸, 메타크릴산 3,4-에폭시부틸, 아크릴산 4,5-에폭시펜틸, 메타크릴산 4,5-에폭시펜틸, 아크릴산 6,7-에폭시헥틸, 메타크릴산 6,7-에폭시헥틸 등의 (메타)아크릴레이트류; o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-o-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-m-비닐벤질글리시딜에테르, α-메틸-p-비닐벤질글리시딜에테르 등의 비닐벤질글리시딜에테르류; p-비닐페닐글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트가 열거된다. 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, p-비닐페닐글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트가 바람직하고, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜이 특히 바람직하다.

[0071] 또한, 상기 관능기로서 에폭시기를 갖는 화합물의 구체예에 있어서의 에폭시기를 옥세탄기로 치환한 화합물을 이용하여 관능기로서 옥세탄기를 갖는 구성 단위를 형성할 수 있다.

[0072] 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위를 형성하는데 사용되는 라디칼 중합성 단량체는 시판되는 것을 이용해도, 공지의 방법으로 합성한 것을 사용해도 좋다.

[0073] 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위의 함유율은 수지를 구성하는 전체 반복 단위 중 10~90몰%가 바람직하고, 20~50몰%가 보다 바람직하다.

[0074] 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위의 함유율은 수지를 구성하는 전체

반복 단위 중 5~50몰%가 바람직하고, 10~40몰%가 보다 바람직하다.

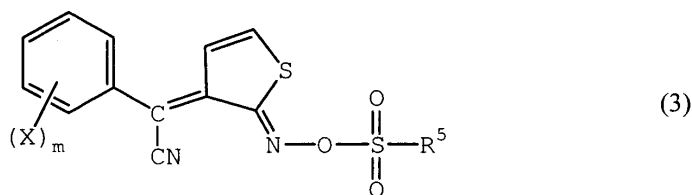
- [0075] (A)성분에 있어서, 필요에 따라 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위 및 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위 이외의 구성 단위를 공중합할 수 있다.
- [0076] 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위 및 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위 이외의 구성 단위로서는 스티렌, tert-부톡시스티렌, 메틸스티렌, 히드록시스티렌, α-메틸스티렌, 아세톡시스티렌, α-메틸-아세톡시스티렌, 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐벤조산 메틸, 비닐벤조산 에틸, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 메틸, 메타크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 메타크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 메타크릴산 n-프로필, 아크릴산 이소프로필, 메타크릴산 이소프로필, 아크릴산 tert-부틸, 메타크릴산 tert-부틸, 아크릴산 2-히드록시에틸, 메타크릴산 2-히드록시에틸, 아크릴산 2-히드록시프로필, 메타크릴산 2-히드록시프로필, 아크릴산 벤질, 메타크릴산 벤질, 아크릴산 이소보르닐, 메타크릴산 이소보르닐, 글리시딜메타크릴레이트, 아크릴로니트릴 등으로부터 유도된 구성 단위를 열거할 수 있고, 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.
- [0077] 이들 구성 단위의 함유율은 총량으로서 수지를 구성하는 전체 반복 단위 중 90몰% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 60몰% 이하이다.
- [0078] (A)성분의 분자량은 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량으로 바람직하게는 1,000~200,000이고, 보다 바람직하게는 2,000~50,000의 범위이다.
- [0079] (A)성분은 다른 구성 단위를 포함하는 수지를 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있고, 또한 동일한 구성 단위로 이루어지고 조성이 다른 2종 이상의 수지를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0080] 또한, (A)성분의 합성법에 관해서도 여러가지 방법이 공지되어 있지만, 일례를 들면, 적어도 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체와 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체를 포함하는 라디칼 중합성 단량체 혼합물을 유기 용제 중 라디칼 중합 개시제를 이용하여 중합함으로써 합성할 수 있다.
- [0081] (B) 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물
- [0082] 본 발명에서 사용되는 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(「(B)성분」이라고도 함)로서는 예를 들면, 술포늄염이나 요오드늄염, 디아조메탄 화합물, 이미도술포네이트 화합물, 옥심술포네이트 화합물 등을 열거할 수 있고, 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다.
- [0083] 발생산으로서는 pKa가 3 이하인 산을 발생하는 화합물이 바람직하고, 술포산을 발생하는 화합물이 특히 바람직하다.
- [0084] (B)성분은 파장 300nm 이상의 활성화광선에 감광하여 산을 발생하는 화합물이 바람직하고, 일반식(2)로 나타내어지는 옥심술포네이트기를 함유하는 화합물이 더욱 바람직하다.



- [0085]
- [0086] 일반식(2)에 있어서,
- [0087] R^5 는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아릴기를 나타낸다.
- [0088] R^5 로서는 치환되어 있어도 좋은 직쇄상 또는 분기상 알킬기 또는 아릴기가 바람직하다.
- [0089] R^5 의 알킬기로서는 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다. 시클로알킬기로서는 탄소수 3~10개의 시클로알킬기가 바람직하다.
- [0090] R^5 의 알킬기 및 시클로알킬기는 예를 들면 탄소수 1~10개의 알콕시기 또는 지환식기(7,7-디메틸-2-옥소노르보르닐기 등의 가교식 지환기를 포함하고, 바람직하게는 비시클로알킬기 등)로 치환되어도 좋다.

[0091] R^5 의 아릴기로서는 탄소수 6~11개의 아릴기가 바람직하고, 페닐기 또는 나프틸기가 더욱 바람직하다. R^5 의 아릴기는 예를 들면 탄소수 1~5개의 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐 원자로 치환되어도 좋다.

[0092] 일반식(2)로 나타내어지는 옥심술포네이트기를 함유하는 상기 화합물은 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 화합물인 것이 더욱 바람직하다.



[0093]

[0094] 일반식(3)에 있어서,

[0095] R^5 는 일반식(2)에 있어서의 R^5 와 같다.

[0096] X는 직쇄상 또는 분기상 알킬기, 알콕시기 또는 할로겐 원자를 나타낸다.

[0097] m은 0~3의 정수를 나타낸다. m이 2 또는 3일 때, 복수의 X는 동일하거나 상이해도 좋다.

[0098] X로서의 알킬기는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다.

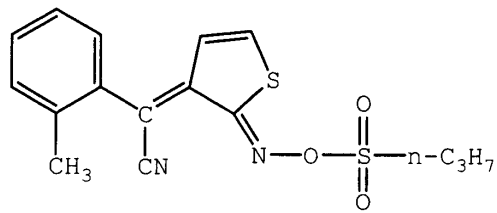
[0099] X로서의 알콕시기는 탄소수 1~4개의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기가 바람직하다.

[0100] X로서의 할로겐 원자는 염소 원자 또는 불소 원자가 바람직하다.

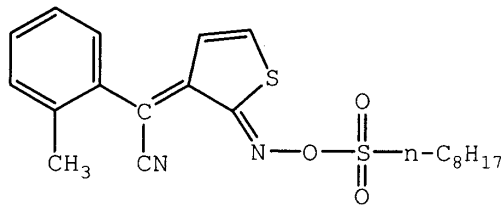
[0101] m은 0 또는 1이 바람직하다.

[0102] 특히, 일반식(3)에 있어서 m이 1이고, X가 메틸기이며, X의 치환 위치가 오르토인 화합물이 바람직하다.

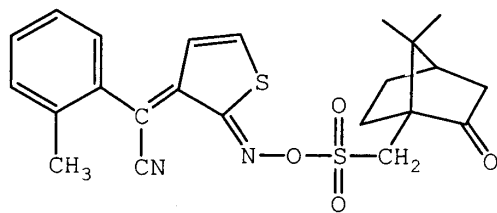
[0103] 옥심술포네이트 화합물의 구체예로서는 예를 들면 하기 화합물(i), 화합물(ii), 화합물(iii), 화합물(iv), 화합물(v) 등이 열거되고, 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 또한, 다른 종류의 (B)성분과 조합시켜 사용할 수도 있다.



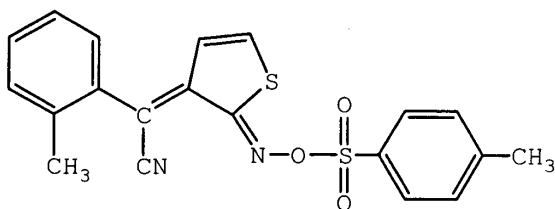
(i)



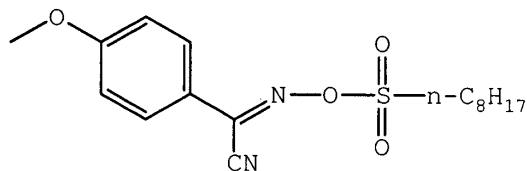
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

[0104]

[0105]

화합물(i)~(v)는 시판품으로서 입수할 수 있다.

[0106]

(C) 밀착 조제

[0107]

본 발명에 사용되는 밀착 조제(C)로서는 기제가 되는 무기물, 예를 들면 실리콘, 산화 실리콘, 질화 실리콘 등의 실리콘 화합물, 금, 구리, 알루미늄 등의 금속과 절연막의 밀착성을 향상시키는 화합물이다. 구체적으로는 실란 커플링제, 티올계 화합물 등이 열거된다.

[0108]

본 발명에서 사용되는 밀착 조제로서의 실란 커플링제는 계면의 개질을 목적으로 하는 것이고, 특별하게 한정되지 않으며, 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0109]

바람직한 실란 커플링제로서는 예를 들면 γ -글리시독시프로필트리알콕시실란, γ -글리시독시프로필알킬디알콕시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리알콕시실란, γ -메타크릴옥시프로필알킬디알콕시실란, γ -클로로프로필트리알콕시실란, γ -메르캅토프로필트리알콕시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리알콕시실란이 열거된다.

[0110]

γ -글리시독시프로필트리알콕시실란이나 γ -메타크릴옥시프로필트리알콕시실란이 보다 바람직하고, γ -글리시독시프로필트리알콕시실란이 더욱 바람직하다.

[0111]

이들은 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 이들은 기관과의 밀착성 향상에 유효함과 아울러 기관과의 테이퍼각의 조정에도 유효하다.

[0112]

본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 (A)성분, (B)성분, (C)성분의 혼합비는 (A)성분 100질량

부에 대하여 (B)성분은 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.5~5질량부가 보다 바람직하다. 또한, (C)성분은 0.1~20질량부가 바람직하고, 0.5~10질량부가 보다 바람직하다.

[0113] <기타의 성분>

[0114] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에는 (A)성분, (B)성분, (C)성분 이외에, 필요에 따라 염기성 화합물, 계면활성제, 자외선 흡수제, 증감제, 가소제, 증점제, 유기 용제, 유기 또는 무기의 침전 방지제 등을 첨가할 수 있다.

[0115] <염기성 화합물>

[0116] 염기성 화합물로서는 화학 증폭 레지스트에 사용되는 것 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 지방족 아민, 방향족 아민, 복소환식 아민, 4급 암모늄히드록시드, 카르복실산 4급 암모늄염 등이 열거된다.

[0117] 지방족 아민으로서는 예를 들면 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 디-n-펜틸아민, 트리-n-펜틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디시클로헥실아민, 디시클로헥실메틸아민 등이 열거된다.

[0118] 방향족 아민으로서는 예를 들면 아닐린, 벤질아민, N,N-디메틸아닐린, 디페닐아민 등이 열거된다.

[0119] 복소환식 아민으로서는 예를 들면 피리딘, 2-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, N-메틸-4-페닐피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 4-메틸이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 니코틴, 니코틴산, 니코틴산아미드, 퀴놀린, 8-옥시퀴놀린, 피라진, 피라졸, 피리다진, 푸린, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 4-메틸모르폴린, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5,3,0]-7운데센 등이 열거된다.

[0120] 4급 암모늄히드록시드로서는 예를 들면 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라-n-부틸암모늄히드록시드, 테트라-n-헥실암모늄히드록시드 등이 열거된다.

[0121] 카르복실산 4급 암모늄염으로서는 예를 들면 테트라메틸암모늄아세테이트, 테트라메틸암모늄벤조에이트, 테트라-n-부틸암모늄아세테이트, 테트라-n-부틸암모늄벤조에이트 등이 열거된다.

[0122] 염기성 화합물의 배합량은 (A)성분 100질량부당 0.001~1질량부로 하는 것이 바람직하고, 0.005~0.2질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0123] <계면활성제>

[0124] 계면활성제로서는 음이온계, 양이온계, 비이온계 또는 양성 중 어느 것이라도 사용할 수 있지만, 바람직한 계면활성제는 비이온계 계면활성제이다. 비이온계 계면활성제의 예로서는 폴리옥시에틸렌 고급 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 고급 알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌글리콜의 고급 지방산 디에스테르류, 실리콘계, 불소계 계면활성제를 사용할 수 있다. 또한, 이하 상품명으로 KP(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제품), Polyflow(Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 제품), Eftop(JEMCO 제품), Megaface(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품), Florad(Sumitomo 3M, Ltd. 제품), Asahi Guard, Surflon(Asahi Glass Co., Ltd. 제품), PolyFox(OMNOVA 제품) 등의 각 시리즈를 열거할 수 있다.

[0125] 계면활성제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0126] 계면활성제의 배합량은 (A)성분 100질량부당 바람직하게는 10질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.01~10질량부이며, 특히 바람직하게는 0.05~2질량부이다.

[0127] <가소제>

[0128] 가소제로서는 예를 들면 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디도데실프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 디메틸글리세린프탈레이트, 주석산 디부틸, 아디프산 디옥틸, 트리아세틸글리세린 등이 열거된다.

[0129] 가소제의 배합량은 (A)성분 100질량부당 0.1~30질량부로 하는 것이 바람직하고, 1~10질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0130] <용제>

[0131] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 상기 성분을 용제에 용해시켜 용액으로서 사용한다. 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 사용되는 용제로서는 예를 들면

- [0132] (a) 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류;
- [0133] (b) 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디프로필에테르 등의 에틸렌글리콜디아알킬에테르류;
- [0134] (c) 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;
- [0135] (d) 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류;
- [0136] (e) 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르 등의 프로필렌글리콜디아알킬에테르류;
- [0137] (f) 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;
- [0138] (g) 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 디에틸렌글리콜모노알킬에테르류;
- [0139] (h) 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 등의 디에틸렌글리콜디아알킬에테르류;
- [0140] (i) 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 디에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;
- [0141] (j) 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르 등의 디프로필렌글리콜모노알킬에테르류;
- [0142] (k) 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜에틸메틸에테르 등의 디프로필렌글리콜디아알킬에테르류;
- [0143] (l) 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 디프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류;
- [0144] (m) 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 n-프로필, 락트산 이소프로필, 락트산 n-부틸, 락트산 이소부틸, 락트산 n-아밀, 락트산 이소아밀 등의 락트산 에스테르류;
- [0145] (n) 아세트산 n-부틸, 아세트산 이소부틸, 아세트산 n-아밀, 아세트산 이소아밀, 아세트산 n-헥실, 아세트산 2-에틸헥실, 프로피온산 에틸, 프로피온산 n-프로필, 프로피온산 이소프로필, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 이소부틸, 부티르산 메틸, 부티르산 에틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 이소프로필, 부티르산 n-부틸, 부티르산 이소부틸 등의 지방족 카르복실산 에스테르류;
- [0146] (o) 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부티르산 에틸, 메톡시아세트산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸부티레이트, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸 등의 기타 에스테르류;
- [0147] (p) 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸 n-부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 시클로헥사논 등의 케톤류;
- [0148] (q) N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류;
- [0149] (r) γ -부티로락톤 등의 락톤류 등을 열거할 수 있다.
- [0150] 또한, 이들 용제에 필요에 따라 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노날, 벤

질알콜, 아니졸, 아세트산 벤질, 벤조산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레산 디에틸, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌 등의 용제를 더 첨가할 수도 있다.

[0151] 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0152] 용제의 배합량은 (A)성분 100질량부당 바람직하게는 50~3,000질량부이고, 보다 바람직하게는 100~2,000질량부이며, 특히 바람직하게는 100~500질량부이다.

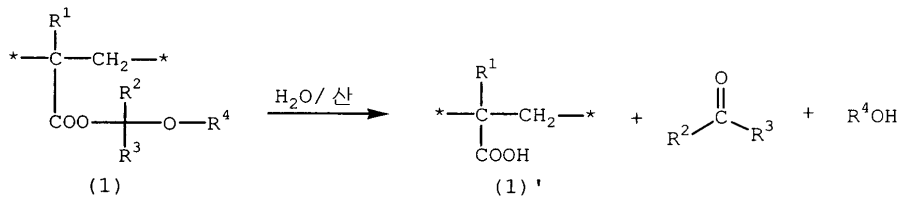
[0153] (A)성분, (B)성분을 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용함으로써 감도, 잔막률 및 경시 안정성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물로서, 경화시킴으로써 내열성, 밀착성, 투명성 등이 우수한 경화막이 얻어지는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0154] <경화막의 형성 방법>

[0155] 다음에, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 경화막의 형성 방법을 설명한다.

[0156] 본 발명에 의한 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 건조함으로써 기판 상에 도막을 형성시킨다.

[0157] 얻어진 도막에 활성화광선 또는 방사선을 조사함으로써 (B)성분이 분해되어 산이 발생한다. 발생한 산의 촉매 작용에 의해 (A)성분 중에 포함되는 일반식(1)로 나타내어지는 구성 단위 중의 산 해리성기가 가수 분해 반응에 의해 해리되어 카르복실기가 생성된다. 이 가수 분해 반응의 반응식을 이하에 나타낸다.



[0158]

[0159] 본 가수 분해 반응을 가속시키기 위해서, 필요에 따라 노광 후 가열 처리: Post Exposure Bake(이하, PEB라고 함)를 행할 수 있다. 그 가열 온도가 고온이 되면, 발생한 카르복실기가 카르복실기와 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 관능기를 갖는 구성 단위와 가교 반응을 일으키므로 현상할 수 없게 된다.

[0160] 실제로, tert-부틸메타크릴레이트를 일반식(1)로 나타내어지는 반복 단위 대신에 사용하면, 산 해리 반응의 활성화 에너지가 높기 때문에 산 해리성기를 해리시키기 위해서는 고온에서 PEB를 행할 필요가 있지만, 동시에 가교 반응이 일어나서 화상이 일어날 수 없다.

[0161] 한편, 본 발명의 일반식(1)로 나타내어지는 산 해리성기는 산 분해의 활성화 에너지가 낮고 노광에 의한 산 발생제 유래의 산의 존재 하에서 용이하게 분해되어 카르복실기를 생성하므로, PEB를 행할 필요가 없어 현상에 의해 포지티브 화상을 형성할 수 있다.

[0162] 또한, 비교적 저온에서 PEB를 행함으로써 가교 반응을 일으키지 않고 산 해리성기의 분해를 촉진해도 좋다.

[0163] PEB 온도는 130℃ 이하인 것이 바람직하고, 110℃ 이하가 더욱 바람직하며, 80℃ 이하가 특히 바람직하다.

[0164] 다음에, 얻어진 포지티브 화상을 가열함으로써 일반식(1) 중의 산 해리성기가 열분해되어 카르복실기를 생성하고, 카르복실기와 가교할 구조를 가교시킴으로써 경화막을 형성할 수 있다. 이 가열은 바람직하게는 150℃ 이상의 고온에서 가열하고, 보다 바람직하게는 180~250℃, 특히 바람직하게는 200~250℃에서 가열한다.

[0165] 가열 시간은 가열 온도 등에 따라 적당하게 설정할 수 있지만, 바람직하게는 10~90분이다.

[0166] 가열 공정 전에 활성화광선 또는 방사선을 전면 조사하는 공정을 더하면, 활성화광선 또는 방사선의 조사에 의해 발생하는 산에 의해 가교 반응을 촉진할 수 있다.

[0167] 다음에, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 경화막의 형성 방법을 구체적으로 설명한다.

[0168] 조성물 용액의 조제 방법: (A)성분, (B)성분 및 기타의 배합제를 소정의 비율로 또한 임의의 방법으로 혼합하고, 교반 용해시켜 조성물 용액을 조제한다. 예를 들면, 각각의 성분을 미리 용제에 용해시켜 용액으로 한 후, 이들을 소정의 비율로 혼합하여 조성물 용액을 조제할 수도 있다. 이상과 같이 조제한 조성물 용액은 포어 사이즈 0.2μm의 필터 등을 이용하여 여과한 후에 사용에 제공할 수도 있다.

- [0169] <도막의 작성 방법>
- [0170] 조성물 용액을 소정의 기판에 도포하고, 가열에 의해 용매를 제거(이하, 프리베이킹이라고 함)함으로써 소망의 도막을 형성할 수 있다. 상기 기판으로서는 예를 들면 액정 표시 소자의 제조에 있어서는 편광판, 필요에 따라 블랙 매트릭스층, 컬러 필터층을 더 형성하고, 또한 투명 도전 회로층을 형성한 유리판 등이 열거된다. 기판에 의 도포 방법은 특별하게 한정되지 않고, 예를 들면 스프레이법, 롤 코트법, 회전 도포법 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0171] 또한, 프리베이킹시의 가열 조건은 미노광부에 있어서의 (A)성분 중의 일반식(1)로 나타내어지는 반복 단위 등에 있어서의 산 해리성기가 해리되고, (A)성분을 알칼리 현상액에 가용성으로 하지 않는 범위이며, 각 성분의 종류나 배합비에 따라라도 다르지만, 80~130℃에서 30~120초 사이 정도인 것이 바람직하다.
- [0172] <패턴 형성 방법>
- [0173] 도막을 형성한 기판에 소정의 패턴의 마스크를 통해서 활성광선 또는 방사선을 조사한 후, 필요에 따라서 가열 처리(PEB)를 행한 후 현상액을 이용하여 노광부를 제거하여 화상 패턴을 형성한다.
- [0174] 활성광선 또는 방사선의 방사에는 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 케미컬 램프, 엑시머 레이저 발생 장치 등을 사용할 수 있지만, g선, i선, h선 등의 300nm 이상의 파장의 활성 광선이 바람직하다. 또한, 필요에 따라 장파장 컷 필터(long wavelength cut filter), 단파장 컷 필터(short wavelength cut filter), 밴드 패스 필터와 같은 분광 필터를 통과시켜서 조사광을 조정할 수도 있다.
- [0175] 현상액으로서는 예를 들면 수산화 리튬, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물류; 탄산 나트륨, 탄산 칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염류; 중탄산 나트륨, 중탄산 칼륨 등의 알칼리 금속 중탄산염류; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린히드록시드 등의 암모늄히드록시드류; 규산 나트륨, 메타규산 나트륨 등의 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 메탄올이나 에탄올 등의 수용성 유기 용제나 계면활성제를 적당량 첨가한 수용액을 현상액으로서 사용할 수도 있다.
- [0176] 현상액의 pH는 10.0~14.0이 바람직하다.
- [0177] 현상 시간은 바람직하게는 30~180초 사이이고, 또한 현상의 방법은 퍼들링법(puddling), 디핑법(dipping) 등 어느 것이어도 좋다. 현상 후에는 유수 세정을 바람직하게는 30~90초간 행하여 소망의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0178] <가교 공정>
- [0179] 현상에 의해 얻어진 미노광부를 갖는 패턴에 대하여 핫플레이트나 오븐 등의 가열 장치를 이용하여 소정의 온도, 예를 들면 180~250℃에서 소정의 시간, 예를 들면 핫플레이트 상이라면 5~30분간, 오븐이면 30~90분간 가열 처리함으로써, (A)성분에 있어서의 산 해리성기를 해리시켜 카르복실기를 발생시키고, 카르복실기를 가교할 구조와 반응시켜 가교시켜서 내열성, 경도 등이 우수한 보호막이나 층간 절연막을 형성할 수 있다. 또한, 가열 처리를 행할 때에는 질소 분위기 하에서 행함으로써 투명성을 향상시킬 수도 있다.
- [0180] 또한, 가열 처리에 앞서 패턴이 형성된 기판에 활성광선 또는 방사선을 조사함으로써 미노광 부분에 존재하는 (B)성분으로부터 산을 발생시키는 것이 바람직하다.
- [0181] 실시예
- [0182] 다음 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0183] [합성예 1: A-1의 합성]
- [0184] 메타크릴산 1-n-부톡시에틸 67.1g(0.36몰), 메타크릴산 글리시딜 34.1g(0.24몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각 후, 대량의 헥산에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 걸정을 여과 수집한 후 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헥산과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써 폴리머 A-1(메타크릴산 1-n-부톡시에틸/메타크릴산 글리시딜)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액으로서 얻었다.
- [0185] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 1-n-부톡시에틸 단위와 메타크릴산 글리시딜 단위의 구성 몰 비율은 NMR 측정으로부터 약 60:40이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 8000이고, 분

자량 분포(Mw/Mn)는 1.8이었다.

[0186] [합성예 2: A-2의 합성]

[0187] 메타크릴산 1-에톡시에틸 47.5g(0.3몰), 메타크릴산 글리시딜 25.6g(0.18몰), 메타크릴산 벤질 21.2g(0.12몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각시킨 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 디에틸렌글리콜디메틸에테르에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써 폴리머 A-2(메타크릴산 1-에톡시에틸/메타크릴산 글리시딜/메타크릴산 벤질)을 디에틸렌글리콜디메틸에테르 용액으로서 얻었다.

[0188] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 1-에톡시에틸 단위, 메타크릴산 글리시딜 단위 및 메타크릴산 벤질 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 50:30:20이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 7000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.7이었다.

[0189] [합성예 3: A-3의 합성]

[0190] 메타크릴산 1-벤질옥시에틸 79.3g(0.36몰), 아크릴산 글리시딜 23.1g(0.18몰), 메타크릴산 2-히드록시에틸 7.8g(0.06몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각시킨 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써 폴리머 A-3(메타크릴산 1-벤질옥시에틸/아크릴산 글리시딜/메타크릴산 2-히드록시에틸)을 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 용액으로서 얻었다.

[0191] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 1-벤질옥시에틸 단위, 아크릴산 글리시딜 단위 및 메타크릴산 2-히드록시에틸 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 60:30:10이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 10000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.8이었다.

[0192] [합성예 4: A-4의 합성]

[0193] 아크릴산 1-에톡시에틸 43.3g(0.3몰), 메타크릴산 글리시딜 25.6g(0.18몰), 메타크릴산 벤질 21.2g(0.12몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 주입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각시킨 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A-4(아크릴산 1-에톡시에틸/메타크릴산 글리시딜/메타크릴산 벤질)를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액으로서 얻었다.

[0194] 얻어진 폴리머의 아크릴산 1-에톡시에틸 단위와 메타크릴산 글리시딜 단위와 메타크릴산 벤질 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 50:30:20이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 8000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.7이었다.

[0195] [합성예 5: A-5의 합성]

[0196] 메타크릴산 1-시클로헥실옥시에틸 76.4g(0.36몰), 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트(DaiceI Chemical Industries, Ltd. 제품 Cyclomer M100) 35.3g(0.18몰), 메타크릴산 2-히드록시에틸 7.8g(0.06몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각시킨 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 디에틸렌글리콜디메틸에테르에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A-5(메타크릴산 1-시클로헥실옥시에틸/3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트/메타크릴산 2-히드록시에틸)을 디에틸렌글리콜디메틸에테르 용액으로서 얻었다.

[0197] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 1-시클로헥실옥시에틸 단위, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 단위 및 메타크릴산 2-히드록시에틸 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 60:30:10이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 6000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.8이었다.

[0198] [합성에 6: A-6의 합성]

[0199] 메타크릴산 2-테트라히드로피라닐 57.0g(0.36몰), p-비닐페닐글리시딜에테르 31.7g(0.18몰), 메타크릴산 2-히드록시에틸 7.8g(0.06몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각시킨 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A-6(메타크릴산 2-테트라히드로피라닐/p-비닐페닐글리시딜에테르/메타크릴산 2-히드록시에틸)을 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 용액으로서 얻었다.

[0200] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 2-테트라히드로피라닐 단위, p-비닐페닐글리시딜에테르 단위 및 메타크릴산 2-히드록시에틸 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 60:30:10이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 7000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.8이었다.

[0201] [합성에 7: A-7의 합성]

[0202] 메타크릴산 1-에톡시에틸 38.0g(0.24몰), 메타크릴산 글리시딜 21.3g(0.15몰), 메타크릴산 벤질 26.4g(0.15몰), 메타크릴산 5.2g(0.06몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트와 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르의 혼합 용매에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A-7(메타크릴산 1-에톡시에틸/메타크릴산 글리시딜/메타크릴산 벤질/메타크릴산)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트와 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르의 혼합 용매의 용액으로서 얻었다.

[0203] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 1-에톡시에틸 단위, 메타크릴산 글리시딜 단위, 메타크릴산 벤질 단위 및 메타크릴산의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 40:25:25:10이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 7000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.7이었다.

[0204] [합성에 8: A-8의 합성]

[0205] 메타크릴산 1-에톡시에틸 47.5g(0.3몰), 메타크릴산 (1-에틸-3-옥사시클로부틸)메틸 33.2g(0.18몰), 메타크릴산 벤질 21.2g(0.12몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각시킨 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 디에틸렌글리콜디메틸에테르에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A-8(메타크릴산 1-에톡시에틸/메타크릴산 (1-에틸-3-옥사시클로부틸)메틸/메타크릴산 벤질)을 디에틸렌글리콜디메틸에테르 용액으로서 얻었다.

[0206] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 1-에톡시에틸 단위, 메타크릴산 (1-에틸-3-옥사시클로부틸)메틸 단위 및 메타크릴산 벤질 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 50:30:20이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 8000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.7이었다.

[0207] [합성 비교예 1: A'-9의 합성]

[0208] 메타크릴산 tert-부틸 42.7g(0.3몰), 메타크릴산 글리시딜 21.3g(0.15몰), 메타크릴산 벤질 26.4g(0.15몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A'-9(메타크릴산 tert-부틸/메타크릴산 글리시딜/메타크릴산 벤질)를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액으로서 얻었다.

[0209] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 tert-부틸 단위, 메타크릴산 글리시딜 단위 및 메타크릴산 벤질 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 50:25:25이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 7000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.7이었다.

- [0210] [합성 비교예 2: A'-10의 합성]
- [0211] 메타크릴산 1-에톡시에틸 66.4g(0.42몰), 메타크릴산 벤질 31.7g(0.18몰) 및 메틸이소부틸케톤 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 라디칼 중합 개시제로서 촉매량의 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산 메틸)을 첨가하고, 질소 기류 하 80℃에서 6시간 중합시켰다. 반응액을 냉각시킨 후 대량의 헵탄에 주입하여 폴리머를 석출시켰다. 결정을 여과 수집한 후 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 용해시키고, 용액 중에 포함되는 헵탄과 메틸이소부틸케톤을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A'-10(메타크릴산 1-에톡시에틸/메타크릴산 벤질)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액으로서 얻었다.
- [0212] 얻어진 폴리머의 메타크릴산 1-에톡시에틸 단위와 메타크릴산 벤질 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 70:30이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 7000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.7이었다.
- [0213] [합성 비교예 3: A'-11의 합성]
- [0214] 폴리-4-히드록시스티렌(Nippon Soda Co., Ltd. 제품 VP-8000) 72.1g과 에틸비닐에테르 16.4g 및 아세트산 에틸 300ml를 500ml의 3구 플라스크에 투입하고, 이것에 촉매량의 파라-톨루엔술포산을 첨가하고, 질소 기류 하 실온에서 3시간 반응시켰다. 소량의 트리에틸아민을 첨가한 후 순수로 수세한다. 아세트산 에틸층에 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 첨가하고, 아세트산 에틸을 감압 증류 제거함으로써, 폴리머 A'-11(p-1-에톡시에톡시스티렌/p-히드록시스티렌)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액으로서 얻었다.
- [0215] 얻어진 폴리머의 p-1-에톡시에톡시스티렌 단위와 p-히드록시스티렌 단위의 구성 비율은 NMR 측정으로부터 약 35:65이었다. 또한, 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 9000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.2이었다.
- [0216] [합성 비교예 4: A'-12의 합성]
- [0217] 일본 특허 공개 2004-264623의 합성예 1에 따라서 A'-12의 합성을 행했다.
- [0218] 3구 플라스크에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7질량부, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 200질량부를 투입하고, 이어서 1-(시클로헥실옥시)에틸메타크릴레이트 40질량부, 스티렌 5질량부, 메타크릴산 글리시딜 45질량부, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 10질량부 및 α-메틸스티렌 다이머 3질량부를 투입하고, 질소 치환한 후 완만하게 교반을 시작했다. 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 유지하여 공중합체(A'-12)를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머의 분자량은 폴리스티렌을 표준으로 한 GPC 측정의 결과, 중량 평균 분자량은 약 11000이고, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.9이었다.
- [0219] [실시에 1~10 및 비교예 1~5]
- [0220] (1) 포지티브형 감광성 수지 조성물 용액의 조제
- [0221] 하기 표 1에 나타내는 각 성분을 혼합하여 균일한 용액으로 한 후 0.2μm의 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터를 이용하여 여과하여 포지티브형 감광성 수지 조성물 용액을 조제했다. 또한, 실시에 1~4, 6, 7, 9 및 10은 참고예이다.
- [0222] (2) 보존 안정성의 평가
- [0223] 포지티브형 감광성 수지 조성물 용액의 23℃에 있어서의 점도를 Toki Sangyo Co., Ltd. 제품 E형 점도계를 사용하여 측정했다. 상기 조성물을 23℃의 항온조에 1달간 보존한 후의 점도를 측정했다. 조제 후의 점도에 대하여 실온에서 1달간 보존 후의 점도 상승이 5% 미만인 경우를 A, 5% 이상인 경우를 B로 했다. 그 결과를 하기 표 2에 나타냈다.
- [0224] (3) 감도 및 현상시의 잔막물의 평가
- [0225] 실리콘 산화막을 갖는 실리콘 웨이퍼 상에 포지티브형 감광성 수지 조성물 용액을 회전 도포한 후 100℃에서 60초간 핫플레이트 상에서 프리베이킹하여 막 두께 3μm의 도막을 형성했다.
- [0226] 이어서, i-선 스텝퍼(Canon Inc. 제품 FPA-3000i5+)를 이용하여 소정의 마스크를 통해서 노광했다. 그리고, 50℃에서 60초간 베이킹한 후 표 2에 기재된 알칼리 현상액(2.38질량% 또는 0.4질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액)으로 23℃에서 60초간 현상한 후, 초순수로 1분간 린스했다. 이들 조작에 의해 5μm의 라인앤드스페이스를 1:1로 해상할 때의 최적 노광량(Eopt)을 감도로 했다.

- [0227] 현상 후의 미노광부의 막 두께를 측정하고, 도포 후의 막 두께에 대한 비율(현상후의 미노광부 막 두께÷도포 후의 막 두께×100(%))을 구함으로써, 현상시의 잔막률을 평가했다.
- [0228] 감도 및 현상시의 잔막률의 평가 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0229] (4) 내열성, 투과율 및 밀착성의 평가
- [0230] 상기 (3)에 있어서, 실리콘 산화막을 갖는 실리콘 웨이퍼 대신에 투명 기판(Corning Inc. 제품 Corning 1737)을 사용한 것 이외에는 상기 (3)과 마찬가지로 도막을 형성하고, 프록시미터 노광 장치(Ushio Inc. 제품 UX-1000SM)를 이용하여, 소정의 마스크를 밀착시켜서 365nm에서의 광 강도가 18mW/cm²인 자외선을 이용하여 노광했다. 이어서, 표 2에 기재된 알칼리 현상액(2.38질량% 또는 0.4질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액)에서 23℃에서 60초간 현상한 후, 초순수로 1분간 린스했다. 이들 조작에 의해 10μm의 라인엔드스페이스가 1:1이 되는 패턴을 작성했다. 또한, 얻어진 패턴을 100초간 전면 노광하고, 오븐 중에서 220℃에서 1시간 가열하여 가열 경화막을 유리 기판 상에 형성했다.
- [0231] 가열 경화 전후의 저부 치수의 변화율(1-가열 경화막의 저부 치수÷현상 후의 저부 치수)×100(%)을 측정함으로써 내열성의 평가를 행했다. 이 변화율이 5% 미만인 경우를 A, 5% 이상인 경우를 C로서 평가했다.
- [0232] 얻어진 가열 경화막의 미노광부(마스크를 통해서 노광했을 때 미노광부이었던 부위)의 투과율을 분광 광도계(U-3000: Hitachi, Ltd. 제품)를 이용하여, 파장 400~800nm에서 측정했다. 최저 투과율이 95%를 초과했을 경우를 A, 90~95%인 경우를 B, 90% 미만인 경우를 C라고 했다.
- [0233] 가열 경화막에 커터를 이용하여 중형으로 1mm의 간격으로 칼자국을 넣고, 스카치 테이프를 이용하여 테이프 박리 시험을 행했다. 테이프 이면에 전사된 경화막의 면적으로부터 경화막과 기판 간의 밀착성을 평가했다. 그 면적이 1% 미만인 경우를 A, 1~5% 미만인 경우를 B, 5% 이상인 경우를 C라고 했다.
- [0234] 내열성, 투과율 및 밀착성의 평가 결과를 표 2에 나타냈다.

표 1

성분(A)		성분(B)		성분(C)		염기성 화합물		용제		계면활성제		
종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	
실시에 1	A-1	100	B1	2.5	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
실시에 2	A-2	100	B2	3.6	C2	2.1	D2	0.02	E2	160	F1	0.05
실시에 3	A-3	100	B3	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E3	160	F2	0.05
실시에 4	A-4	100	B4	3.3	C1	2.1	D2	0.02	E1	160	F2	0.05
실시에 5	A-5	100	B1+B4	B1:1.6+B4:1.6	C1	2.1	D1	0.02	E2	160	F3	0.05
실시에 6	A-6	100	B1	3.0	C3	2.1	D1	0.02	E3	160	F3	0.05
실시에 7	A-7	100	B1	2.5	C1	2.1	D1	0.02	E1+E3	E1:80+E3:80	F1	0.05
실시에 8	A-8	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E3	160	F1	0.05
실시에 9	A-1	100	B1	2.5	-	-	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
실시에 10	A-1	100	B5	3.5	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
비교예 1	A-9	100	B1	3.6	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
비교예 2	A-10	100	B1	3.6	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
비교예 3	A-11	100	B1	3.0	C1	2.1	D1	0.02	E1	160	F1	0.05
비교예 4	A-12	100	B6	10	-	-	-	-	E3	257	-	-
비교예 5	A-12	100	B6	5	-	-	-	-	E3	245	-	-

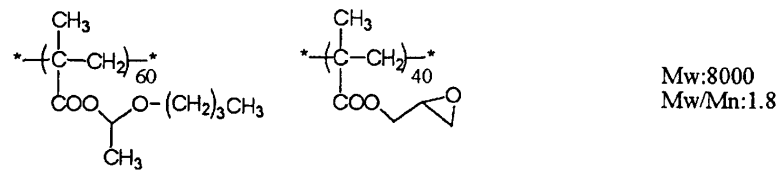
[0235] 표 1 중에 기재되어 있는 (A)성분, (B)성분, (C)성분, 염기성 화합물 및 용제는 하기와 같다.

[0236] (A)성분

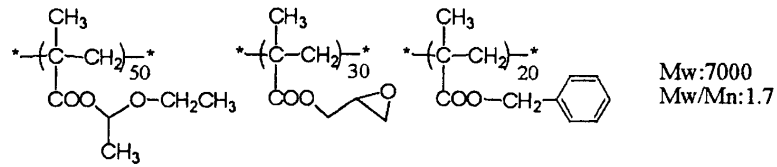
[0237]

[0238] 구성 단위의 우측의 수치는 구성 단위의 몰비를 나타낸다.

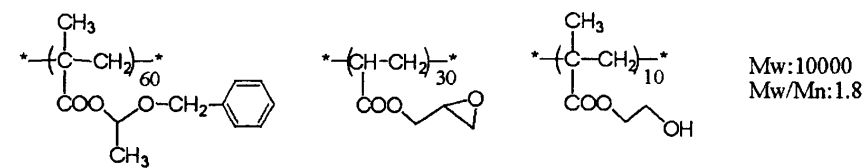
A-1 :



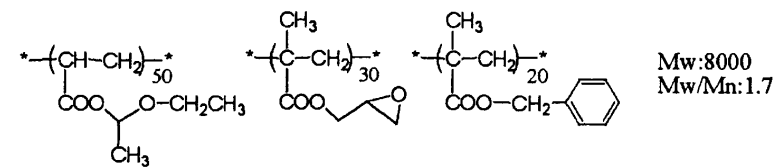
A-2 :



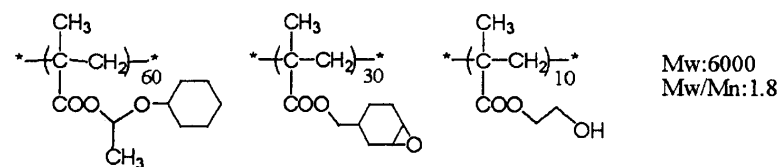
A-3 :



A-4 :

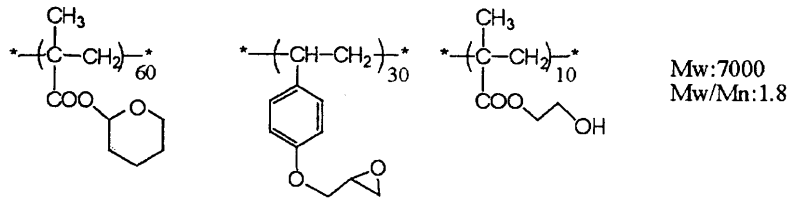


A-5 :

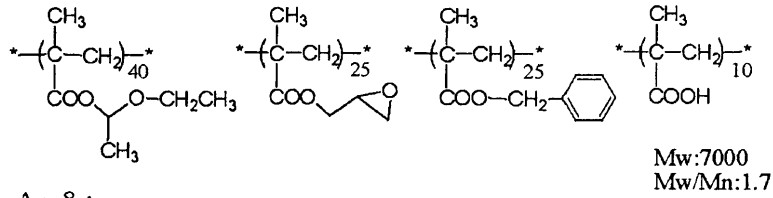


[0239]

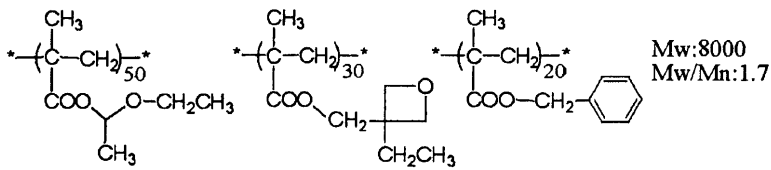
A-6 :



A-7 :

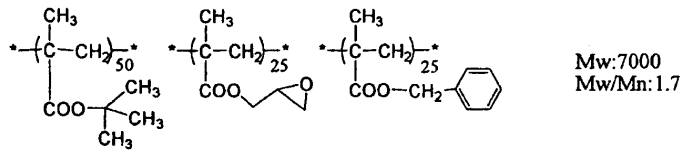


A-8 :

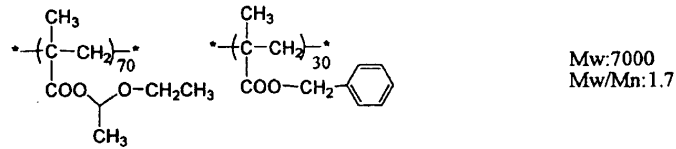


[0240]

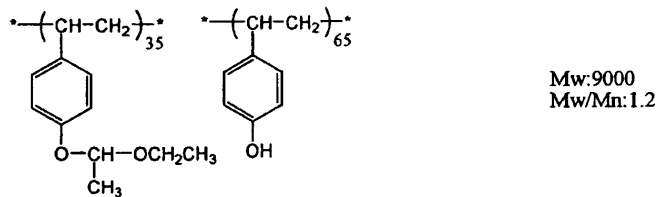
A'-9 :



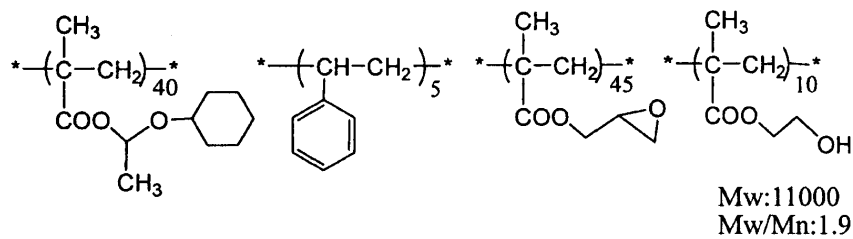
A'-10 :



A'-11 :



A'-12 :

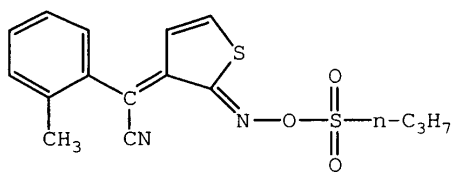


[0241]

[0242]

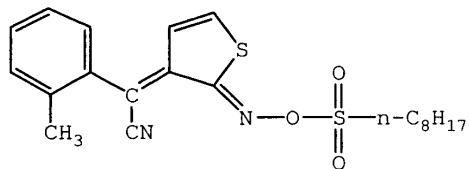
(B) 성분

[0243] B1: IRGACURE PAG 103(Ciba Specialty Chemicals Corp. 제품)



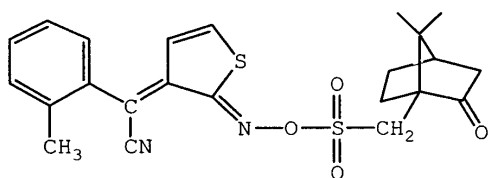
[0244]

[0245] B2: IRGACURE PAG 108(Ciba Specialty Chemicals Corp. 제품)



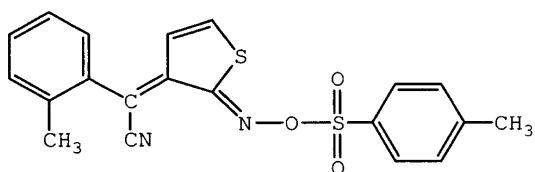
[0246]

[0247] B3: CGI 1380(Ciba Specialty Chemicals Corp. 제품)



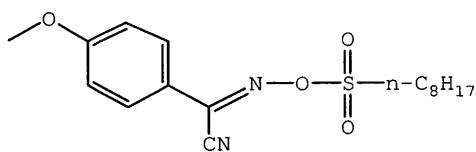
[0248]

[0249] B4: IRGACURE PAG 121(Ciba Specialty Chemicals Corp. 제품)



[0250]

[0251] B5: CGI 725(Ciba Specialty Chemicals Corp. 제품)



[0252]

[0253] B'6: 4,7-디-n-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오펜트립플루오로메탄술포네이트

[0254] (C) 성분

[0255] C1: γ-글리시독시프로필트리메톡시실란

[0256] C2: β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란

[0257] C3: γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란

[0258] [염기성 화합물]

[0259] D1: 4-디메틸아미노피리딘

[0260] D2: 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨

[0261] [용제]

- [0262] E1: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0263] E2: 디에틸렌글리콜디메틸에테르
- [0264] E3: 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르
- [0265] [계면활성제]
- [0266] F1: Florad F-430(Sumitomo 3M, Ltd. 제품)
- [0267] F2: Megaface R-08(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제품)
- [0268] F3: PolyFox PF-6320(OMNOVA 제품)

표 2

	현상액 농도 (질량%)	보존 안정성	감도(E _{opt}) (mJ/cm ²)	잔막률 (%)	내열성	밀착성	투과율
실시에 1	2.38	A	52	98	A	A	A
실시에 2	2.38	A	55	97	A	A	A
실시에 3	2.38	A	53	98	A	A	A
실시에 4	2.38	A	56	97	A	A	A
실시에 5	2.38	A	57	98	A	A	A
실시에 6	2.38	A	52	97	A	A	A
실시에 7	2.38	A	58	97	A	A	A
실시에 8	2.38	A	56	97	B	A	A
실시에 9	2.38	A	53	98	A	B	A
실시에 10	0.4	A	58	99	A	A	A
비교예 1	2.38	A	화상이 형성되지 않음				A
비교예 2	2.38	A					A
비교예 3	2.38	A					B
비교예 4	2.38	A	>800	99	A	C	A
비교예 5	0.4	A	>800	99	A	C	A

- [0269]
- [0270] 표 2로부터, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 감도, 잔막률, 보존 안정성이 우수하고, 또한 경화시킴으로써 내열성, 밀착성, 투과율 등이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

- [0271] 본 발명이 제공하는 감도, 잔막물, 보존 안정성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법, 그리고 경화시킴으로써 내열성, 밀착성, 투과율 등이 우수한 경화막이 얻어지는 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용한 경화막 형성 방법은 액정 표시 소자, 집적 회로 소자, 고체 촬상 소자, 유기 EL 등의 전자 부품의 평탄화막, 보호막이나 층간 절연막의 형성에 유용하다.
- [0272] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않는 여러가지 변경이나 수정을 더할 수 있는 것은 당업자에 있어서 명확하다.
- [0273] 본 출원은 2007년 6월 5일에 출원한 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2007-149217), 2007년 9월 26일에 출원한 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2007-249785), 2008년 6월 4일에 출원한 일본 특허 출원(일본 특허 출원 2008-146385)에 의거하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들인다.