



(52) CPC특허분류

*C08F 299/02* (2013.01)

*G03F 7/029* (2013.01)

*G03F 7/038* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006106530 A

JP2006139284 A

KR1020190101460 A

KR1020140140496 A

---

**명세서**

**청구범위**

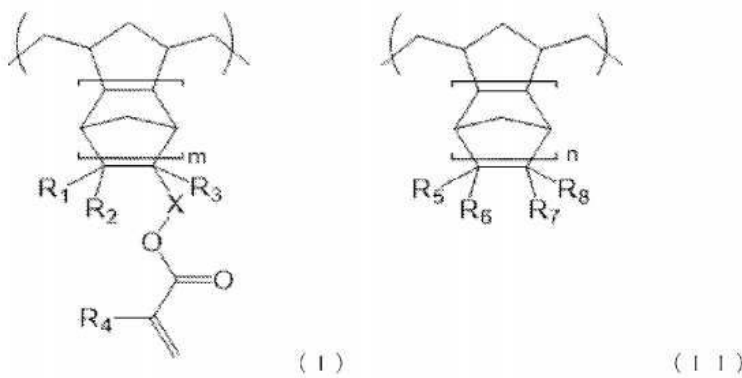
**청구항 1**

중합체와,

광 라디칼 발생제를 포함하고,

상기 중합체는 하기 식(I)으로 나타내어지는 구조 단위(I)와, 하기 식(II)으로 나타내어지는 구조 단위(II)를 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[화학식 1]



(식(I) 중, R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 방향고리기를 나타내고, R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>은 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, R<sub>4</sub>는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, X는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, m은 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

(식(II) 중, R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 방향고리기를 나타내고, R<sub>5</sub>~R<sub>8</sub>은 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, n은 0, 1 또는 2를 나타낸다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 광 라디칼 발생제가 아실포스핀옥사이드계 또는 옥시메스테르계 광 라디칼 발생제인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 광 라디칼 발생제의 함유량이 상기 중합체 100 질량부당 0.5 질량부 초과 25 질량부 이하인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 중의 상기 구조 단위(I)의 함유 비율이 3 몰% 이상 70 몰% 이하인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 네거티브형 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 근년, 집적 회로 소자나 유기 EL 소자 등의 전자 부품에는, 부품 자체의 열화나 손상을 방지하기 위한 보호막, 소자 표면이나 배선을 평탄화하기 위한 평탄화막, 전기 절연성을 유지하기 위한 전기 절연막, 발광부를 분리하는 화소 분리막, 광을 집광, 확산시키는 광학막 등으로서 여러 수지막이 형성되어 있다.

[0003] 종래, 상술한 바와 같은 수지막을 형성 가능한 감광성 수지 조성물로서, 예를 들어 특허문헌 1에는, 측쇄에 중합성 이중 결합을 갖는 관능기를 갖는 고리형 올레핀계 수지와 중합 개시제를 포함하는 수지 조성물이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-156821호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 여기서, 감광성 수지 조성물은, 현상에 의한 패턴 형성성이 우수한 것이 요구되고 있다. 또한, 감광성 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 수지막은, 유전 정접 등의 전기적 특성이나, 내약품성, 신장성 등의 특성이 우수한 것이 요구되고 있다.

[0006] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 바와 같은 종래의 감광성 수지 조성물은, 현상에 의한 패턴 형성성을 향상시키는 동시에, 얻어지는 수지막의 유전 정접을 저하시키고, 나아가서는 내약품성 및 신장성을 향상시키는 점에 있어서 개선의 여지가 있었다.

[0007] 이에, 본 발명은, 현상에 의한 패턴 형성성을 향상시킬 수 있는 동시에, 얻어지는 수지막의 유전 정접을 저하시키고, 나아가서는 내약품성 및 신장성을 향상시키는 것이 가능한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 소정의 구조 단위를 포함하는 중합체와, 광 라디칼 발생제를 포함하는 수지 조성물을 네거티브형 감광성 수지 조성물로서 사용함으로써, 현상에 의한 패턴 형성성을 향상시키는 것이 가능한 것을 알아냈다. 또한, 당해 수지 조성물을 사용하여 수지막을 형성함으로써, 얻어지는 수지막의 유전 정접을 저하시킬 수 있고, 또한, 내약품성 및 신장성을 향상시킬 수 있는 것을 알아냈다. 그리고 이들 지견에 기초하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 중합체와, 광 라디칼 발생제를 포함하고, 상기 중합체는, 하기 식(I)으로 나타내어지는 구조 단위(I)와, 하기 식(II)으로 나타내어지는 구조 단위(II)를 포함하는 것을 특징으로 한다.





- [0033] 또한, 식(I) 중,  $m$ 은 0, 1 또는 2를 나타내고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다.
- [0034] 그리고, 식(I) 중,  $R_4$ 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. 여기서,  $R_4$ 를 구성할 수 있는 알킬기로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 비치환의 탄소수 1~5의 알킬기를 들 수 있다. 그 중에서도,  $R_4$ 를 구성할 수 있는 알킬기로는, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다.
- [0035] 그리고, 구조 단위(I)는, 식(I)에 나타내는 바와 같이, 관능기로서 치환 또는 비치환의 아크릴로일기가 X로 나타내어지는 알킬렌기를 통하여 고리형 올레핀 구조에 결합하고 있기 때문에, 관능기의 운동성이 높아져 있다. 따라서, 이러한 관능기를 갖는 구조 단위(I)를 포함하는 중합체는, 라디칼의 존재 하, 관능기의 가교 반응성이 향상된다. 이에 의해, 구조 단위(I) 및 상기한 구조 단위(II)를 포함하는 중합체와, 광 라디칼 발생체를 포함하는 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 현상에 의한 패턴 형성성을 향상시킬 수 있는 동시에, 얻어지는 수지막의 유전 정점을 저하시키고, 수지막의 신장성을 향상시킬 수 있다.
- [0036] 그리고, 중합체 중의 구조 단위(I)의 함유 비율은, 구조 단위(I)와 구조 단위(II)의 합계 100 몰%에 대하여, 3 몰% 이상인 것이 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 70 몰% 이하인 것이 바람직하고, 50 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중합체 중의 구조 단위(I)의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 얻어지는 수지막의 신장성이 우수한 것이 된다. 또한, 중합체 중의 구조 단위(I)의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 수지막의 내약품성을 향상시킬 수 있고, 상기 상한 이하이면, 수지막의 유전 정점의 상승을 억제할 수 있다.
- [0037] [구조 단위(II)]
- [0038] 또한, 구조 단위(II)에 있어서, 상기 식(II) 중,  $R_5$ ~ $R_8$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 방향고리기를 나타내고,  $R_4$ ~ $R_8$ 은 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.
- [0039] 여기서,  $R_4$ ~ $R_8$ 을 구성할 수 있는 알킬기로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어,  $R_1$ ~ $R_3$ 을 구성할 수 있는 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0040] 또한,  $R_4$ ~ $R_8$ 을 구성할 수 있는 방향고리기로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어,  $R_1$ ~ $R_3$ 을 구성할 수 있는 방향고리기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0041] 또한,  $R_4$ ~ $R_8$ 이 결합하여 형성되는 고리로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어,  $R_1$ ~ $R_3$ 이 결합함으로써 형성되는 고리와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0042] 또한, 식(II) 중,  $n$ 은 0, 1 또는 2를 나타내고, 0 또는 1인 것이 바람직하다.
- [0043] 그리고, 중합체 중의 구조 단위(II)의 함유 비율은, 구조 단위(I)와 구조 단위(II)의 합계 100 몰%에 대하여, 3 몰% 이상인 것이 바람직하고, 5 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60 몰% 이상인 것이 특히 바람직하며, 97 몰% 이하인 것이 바람직하고, 90 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0044] [중합체의 성상]
- [0045] -중량 평균 분자량-
- [0046] 또한, 상술한 중합체의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은, 3000 이상인 것이 바람직하고, 5000 이상인 것이 보다 바람직하고, 10000 이상인 것이 더욱 바람직하며, 500000 이하인 것이 바람직하고, 300000 이하인 것이 보다 바람직하고, 100000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중합체의 중량 평균 분자량이 상기 하한 이상이면, 기계 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 중합체의 중량 평균 분자량이 상기 상한 이하이면, 용제 용해성을 향상시킬 수 있다.
- [0047] -분자량 분포-
- [0048] 상술한 중합체의 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 4 이하가 바람직하고, 3 이하가 보다 바람직하며, 2 이하가 더욱 바람직하다. 중합체의 분자량 분포가 상한 이하이면 해상성을 향상시킬 수 있다. 한편, 발명에 있어서, 「분자량 분포( $M_w/M_n$ )」란, 수평균 분자량( $M_n$ )에 대한 중량 평균 분자량( $M_w$ )의 비를 가리킨다. 그리고, 본 발명에 있어서, 중합체의 중량 평균 분자량은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)에 의해, 폴리스티렌 환산값으로서 구해진다.

- [0049] (중합체의 합성 방법)
- [0050] 상술한 중합체의 조제 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 노르보르넨계 단량체의 개환 중합 반응에 의해 개환 중합체를 합성하고, 얻어지는 개환 중합체에 수소 첨가 반응을 행함으로써 개환 중합체 수소 첨가물을 얻는 공정(이하, 「개환 중합 공정」이라고 칭한다.)과, 얻어진 개환 중합체 수소 첨가물에 대하여 변성 반응을 행함으로써, 개환 중합체 수소 첨가물의 변성물을 얻는 공정(이하, 「변성 공정」이라고 칭한다.)을 포함하는 방법에 의해 효율적으로 합성할 수 있다. 이하, 각 공정에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0051] <개환 중합 공정>
- [0052] 개환 중합 공정에서는, 처음에, 상기한 구조 단위(I)를 형성할 수 있는 노르보르넨계 단량체(I)와, 상기한 구조 단위(II)를 형성할 수 있는 노르보르넨계 단량체(II)의 개환 중합 반응에 의해 개환 중합체를 합성한다.
- [0053] [노르보르넨계 단량체(I)]
- [0054] 여기서, 노르보르넨계 단량체(I)로는, 예를 들어, 2-노르보르넨-5-메탄올, 2-메틸-2-하이드록시메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔, 2,3-디하이드록시메틸비시클로[2.2.1]헵토-5-엔, 3-하이드록시트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카-4,8-디엔, 3-하이드록시메틸트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카-4,8-디엔, 4-하이드록시테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-9-엔, 4-하이드록시메틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-9-엔, 4,5-디하이드록시메틸테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-9-엔 등을 들 수 있다. 노르보르넨계 단량체(I)는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0055] [노르보르넨계 단량체(II)]
- [0056] 노르보르넨계 단량체(II)로는, 예를 들어, 테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데카-3-엔(관용명: 테트라시클로도데센), 8-에틸리덴-테트라시클로[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]도데카-3-엔(관용명: 에틸리덴테트라시클로도데센), 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데카-3,8-디엔(관용명: 디시클로펜타디엔), 1,4-메타노-1,4,4a-9a-테트라하이드로플루오렌(관용명: 메타노테트라하이드로플루오렌), 5-에틸리덴비시클로[2.2.1]헵토-2-엔(관용명: 에틸리덴노르보르넨), 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔(「노르보르넨」이라고도 한다.), 5-에틸-비시클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-부틸-비시클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-메틸리덴-비시클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-비닐-비시클로[2.2.1]헵토-2-엔, 테트라시클로[10.2.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]펜타데카-4,6,8,13-테트라엔, 9-메틸-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-4-엔, 9-에틸-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-4-엔, 9-메틸리덴-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-4-엔, 9-에틸리덴-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-4-엔, 9-비닐-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-4-엔, 9-프로페닐-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-4-엔, 펜타시클로[9.2.1.1<sup>3,9</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>]펜타데카-5,12-디엔, 9-페닐-테트라시클로[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]도데카-4-엔, 테트라시클로[9.2.1.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,8</sup>]테트라데카-3,5,7,12-테트라엔, 펜타시클로[9.2.1.1<sup>3,9</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>]펜타데카-12-엔 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 한편, 유도체란, 고리 구조 중에 치환기를 갖는 것을 가리킨다. 그리고, 고리 구조 중에 가질 수 있는 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알킬렌기, 비닐기, 알콕시카르보닐기, 알킬리덴기를 들 수 있다. 그리고, 유도체의 고리 구조는, 이들 치환기를 1종 갖고 있어도 되고, 2종 이상 갖고 있어도 된다.
- [0057] 그리고, 노르보르넨계 단량체(II)는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0058] 개환 중합 반응은, 용매 중, 공지의 방법에 따라 행할 수 있다. 그 때, 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 테트라하이드로푸란, 톨루엔 등의 유기 용매를 사용할 수 있다. 또한, 분자량 조정체로서, 에틸렌; 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-헥센, 4,4-디메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등의 탄소 원자수 3 이상 20 이하의  $\alpha$ -올레핀; 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔 등의 비공액 디엔, 및 이들의 유도체; 등을 사용해도 된다. 또한, 개환 중합 촉매로는, 몰리브덴, 텅스텐, 루테튬 등의 금속을 포함하는 금속 촉매를 사용할 수 있고, 그 중에서도, 루테튬을 포함하는 금속 촉매가 바람직하다. 또한, 개환 중합 시간은, 통상은, 1시간 이상 10시간 이하이고, 2시간 이상 5시간 이하인 것이 바람직하다. 그리고, 개환 중합 온도

는, 통상은, 20℃ 이상 100℃ 이하이고, 90℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0059] 그리고 나서, 얻어진 개환 중합체에 대하여 수소 첨가 반응을 행하여, 개환 중합체 수소 첨가물을 합성한다.

[0060] 그 때, 수소 첨가 반응은, 공지의 방법에 따라 행할 수 있다. 또한, 수소화 반응에 있어서의 수소화 반응 시간, 수소화 반응 온도 및 수소화 압력은, 특별히 한정되지 않지만, 수소화 반응 시간은, 통상 1시간 이상 10시간이고, 5시간 이하인 것이 바람직하다. 또한, 수소화 반응 온도는, 통상 100℃ 이상 200℃ 이하이고, 180℃ 이하인 것이 바람직하다. 그리고, 수소화 압력은, 통상 1 MPa 이상 10 MPa 이하이고, 5 MPa 이하인 것이 바람직하다.

[0061] <변성 공정>

[0062] 변성 공정에서는, 개환 중합 공정에서 얻어진 개환 중합체 수소 첨가물의 말단부에 대하여, 변성제를 사용하여 변성 반응을 행함으로써, 개환 중합체 수소 첨가물의 변성물(즉, 상기한 구조 단위(I) 및 구조 단위(II)를 포함하는 중합체)을 합성한다. 여기서, 변성제로는, 예를 들어, 메타크릴로일기 또는 아크릴로일기를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 메타크릴로일기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 메타크릴산클로라이드, 메타크릴산 무수물 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴로일기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 아크릴산클로라이드, 아크릴산 무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 변성 반응을 효율적으로 행하는 관점에서는, 메타크릴산클로라이드 또는 아크릴산클로라이드를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0063] 여기서, 변성 반응은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 변성 반응 촉매의 존재 하, 개환 중합체 수소 첨가물과, 변성제를 용매 중에서 반응시켜 행할 수 있다. 그 때, 변성 반응 촉매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 트리에틸아민, 피리딘 등을 사용할 수 있다. 또한, 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 개환 중합 반응에서 사용한 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 또한, 변성 반응 온도 및 변성 반응 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 변성 반응 온도는, 통상 -10℃ 이상 15℃ 이하이고, 변성 반응 시간은, 통상 1시간 이상 15시간 이하이다.

[0064] <광 라디칼 발생제>

[0065] 광 라디칼 발생제로는, 아실포스핀옥사이드계, 옥시메스테르계, 또는 방향족 케톤계 광 라디칼 발생제 등을 사용할 수 있다. 광 라디칼 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 현상에 의한 패턴 형성성을 보다 향상시키는 동시에, 얻어지는 수지막의 유전 정점을 더욱 저하시킬 수 있는 관점에서, 광 라디칼 발생제로서, 아실포스핀옥사이드계 또는 옥시메스테르계 광 라디칼 발생제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0066] 그리고, 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 발생제로는, 예를 들어, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐에톡시포스핀옥사이드 등을 사용할 수 있다.

[0067] 또한, 옥시메스테르계 광 라디칼 발생제로는, 예를 들어, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)페닐]-, 2-(o-벤조일옥시), 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(O-아세틸옥시) 등을 사용할 수 있다.

[0068] 또한, 방향족 케톤계 라디칼 발생제로는, 벤조페논, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 2-메틸-1[4-메틸티오]페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, o-벤조일벤조산메틸, [4-(메틸페닐티오)페닐]페닐메탄, 1,4-디벤조일벤젠, 2-벤조일나프탈렌, 4-벤조일비페닐, 4-벤조일디페닐에테르, 벤질 등을 사용할 수 있다.

[0069] [광 라디칼 발생제의 함유량]

[0070] 그리고, 광 라디칼 발생제의 함유량은, 중합체 100 질량부당, 통상은 0.3 질량부 이상이고, 0.5 질량부 초과인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 통상은 25 질량부 이하이고, 20 질량부 미만인 것이 바람직하고, 15 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 광 라디칼 발생제의 함유량이 상기 하한 이상이면, 상기한 구조 단위(I) 중의 관능기의 가교 반응을 충분히 진행시킬 수 있기 때문에, 현상에 의한 패턴 형성성을 더욱 우수한 것으로 할 수 있다. 또한, 네거티브형 감광성 수지 조성물 중의 광 라디칼 발생제의 함유량이 상기 상한 이하이면, 얻어지는 수지막의 유전 정점을 보다 한층 더 저하시킬 수 있다.

- [0071] <용매>
- [0072] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물이 포함할 수 있는 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 1,2,4-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠, 테트라린 등의 방향족계 용매, 시클로헥산, 테칼린 등의 탄화수소, 디부틸에테르, 디이소아밀에테르, 테트라하이드로푸란, 시클로펜틸메틸에테르 등의 에테르계 용매, 아세트산부틸, 아세트산헥실, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르계 용매, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜탄온 등의 케톤계 용매 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0073] 그리고, 네거티브형 감광성 수지 조성물 중의 용매의 함유량은, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대하여 용매 이외의 합계가, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다.
- [0074] <첨가 성분>
- [0075] 또한, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물이 포함할 수 있는 첨가 성분으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 계면 활성제, 산화 방지제, 증감제, 밀착 조제 등을 들 수 있다. 이들 첨가 성분은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 도공성을 향상시켜, 얻어지는 수지막의 막두께의 균일성을 보다 한층 더 향상시키는 관점에서, 첨가 성분으로서, 계면 활성제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0076] 계면 활성제로는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 실리콘계 계면 활성제, 불소계 계면 활성제 등을 사용할 수 있다. 그리고, 네거티브형 감광성 수지 조성물 중의 계면 활성제의 함유 비율은, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대하여 0.1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.05 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0077] <네거티브형 감광성 수지 조성물의 조제 방법>
- [0078] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 상술한 필수적인 각 성분 및 각종 임의 성분을 기지의 방법에 의해 혼합함으로써 조제할 수 있다. 여기서, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 예를 들어, 각 성분을 용매에 대하여 용해하고, 여과하여 얻어지는 네거티브형 감광성 수지 조성물로서 사용에 제공된다. 용매에 대한 용해시, 스테러, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 너케기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플래네티리믹서, 필 믹스 등의 기지의 혼합기를 사용할 수 있다. 또한, 여과시, 필터 등의 여과재를 사용한 일반적인 여과 방법을 채용할 수 있다.
- [0079] <수지막의 제조 방법>
- [0080] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 기지의 막 형성 방법(예를 들어, 국제 공개 제2015/033901호 참조)에서 사용함으로써, 수지막을 형성할 수 있다. 그리고, 얻어진 수지막에 대하여, 특별히 한정되지 않고, 임의의 활성 에너지선, 예를 들어, 파장 200 nm 이상 500 nm 이하의 노광광을 조사하는 노광 공정과, 현상 공정을 행함으로써, 원하는 패턴을 갖는 수지막을 형성할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 노광 공정에 앞서 프리베이크 공정을 실시하거나, 혹은 노광 공정의 개시 후 원하는 타이밍에 있어서 노광 후 베이킹(PEB) 공정을 실시해도 된다. 또한, 필요에 따라, 현상 공정의 종료 후에, 포스트베이킹 공정을 실시해도 된다.
- [0081] 여기서, 상기한 현상 공정에 있어서 사용되는 현상액으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물이 포함할 수 있는 용매로서 거론한 것 등을 현상액으로서 사용할 수 있다. 이들 현상액은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0082] [실시예]
- [0083] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.
- [0084] 실시예 및 비교예에 있어서, 유전 정점, 현상 잔막물, 내약품성 및 인장 신장율, 그리고, 중합체의 중량 평균 분자량 및 분자량 분포는, 각각 이하의 방법을 사용하여 측정 또는 평가하였다.
- [0085] <유전 정점>
- [0086] 스퍼터링 장치(시바우라 일렉트릭사 제조, 「i-Miller CFS-4EP-LL」)를 사용하여 50 nm 막두께의 알루미늄막을 형

성한 4 인치 실리콘 웨이퍼 상에, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물을 스핀 코트한 후, 핫 플레이트를 사용해 90℃에서 2분간 프리베이크하여, 수지 조성물로 이루어지는 수지막을 형성하였다. 이어서 마스크 얼라이너(캐논사 제조, 「PLA501F」)로 g-h-i 혼합선을 사용하여 1000 mJ/cm<sup>2</sup>의 조사량으로 노광 후, 질소 중에 있어서 180℃에서 1시간 가열함으로써 수지막을 경화하여, 10 μm 두께의 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 얻었다. 얻어진 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 0.1 mol%의 염산 수용액에 12시간 침지하여 알루미늄의 에칭을 행함으로써, 실리콘 웨이퍼로부터 수지막을 박리시켰다. 110℃의 오븐으로 1시간 건조시킨 후, 건조 후의 수지막을 폭 2 mm, 길이 50 mm의 직사각형상으로 잘라내어 시험편으로 하고, 이 시험편에 대하여 공동 공진기법에 의해 10 GHz에서의 유전 정접의 측정을 행하였다.

[0087] A: 유전 정접이 0.0075 미만

[0088] B: 유전 정접이 0.0075 이상 0.01 미만

[0089] C: 유전 정접이 0.01 이상

[0090] <현상 잔막률>

[0091] 실리콘 웨이퍼 상에, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물을 스핀 코트법에 의해 도포하고, 핫 플레이트를 사용해 90℃에서 2분간 가열 건조(프리베이크)하여, 막두께 5.0 μm의 수지막을 형성하였다. 이어서, 마스크 얼라이너(캐논사 제조, 「PLA501F」)를 사용하여, 100 μm의 라인 앤드 스페이스 패턴을 갖는 포토 마스크를 통하여 g-h-i 혼합선을 1000 mJ/cm<sup>2</sup>의 조사량으로 노광하였다.

[0092] 이어서, 현상액으로서 톨루엔을 사용하여, 60초간, 현상 처리를 행한 후, 떨어내기 건조함으로써, 라인 앤드 스페이스 패턴을 갖는 수지막과, 실리콘 웨이퍼로 이루어지는 적층체를 얻었다. 현상 처리 후의 수지막의 라인 패턴부의 막두께를 광 간섭식 막두께 측정 장치(다이닛폰 스크린사 제조, 「람다 에이스 VM-1210」)를 사용하여 측정하고, 이하의 식에 따라 현상 잔막률(%)을 산출하였다. 현상 잔막률의 값이 클수록, 현상에 의한 패턴 형성성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0093] 현상 잔막률(%) = (현상 처리 후의 수지막의 라인 패턴부의 막두께)/(현상 전의 수지막의 막두께) × 100

[0094] A: 현상 잔막률이 80% 이상

[0095] B: 현상 잔막률이 50% 이상 80% 미만

[0096] C: 현상 잔막률이 50% 미만

[0097] <내약품성>

[0098] 실리콘 웨이퍼 상에, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물을 스핀 코트한 후, 핫 플레이트를 사용해 90℃에서 2분간 프리베이크하여 수지 조성막으로 이루어지는 수지막을 형성하였다. 이어서, 마스크 얼라이너(캐논사 제조, 「PLA501F」)를 사용하여, g-h-i 혼합선을 1000 mJ/cm<sup>2</sup>의 조사량으로 노광 후, 질소 중에 있어서 180℃에서 1시간 가열함으로써 수지막을 경화하여, 10 μm 두께의 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 얻었다.

[0099] 얻어진 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 23℃에서 플렉스 세정액(토소사 제조 HC-FX-50)에 15분 침지하고, 이하의 식에 따라 막두께 변화를 산출하였다.

[0100] (막두께 변화(%) = (침지 후의 수지막의 막두께 - 침지 전의 수지막의 막두께)/침지 전의 막두께 × 100)

[0101] 산출한 막두께 변화의 값(%)에 기초하여, 하기의 기준에 따라 수지막의 내약품성을 평가하였다. 막에 크랙이나 박리가 없고, 막두께 변화가 작을수록, 수지막은 내약품성이 우수하다.

[0102] A: 막에 크랙이나 박리가 없고, 막두께 변화가 3% 미만

[0103] B: 막에 크랙이나 박리가 없고, 막두께 변화가 3% 이상

[0104] C: 막에 크랙이나 박리가 발생

[0105] <인장 신장율>

[0106] 스퍼터링 장치(시바우라 일렉텍사 제조, 「i-Miller CFS-4EP-LL」)를 사용하여 50 nm 막두께의 알루미늄막을 형성한 4 인치 실리콘 웨이퍼 상에, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물을 스핀 코트한 후, 핫

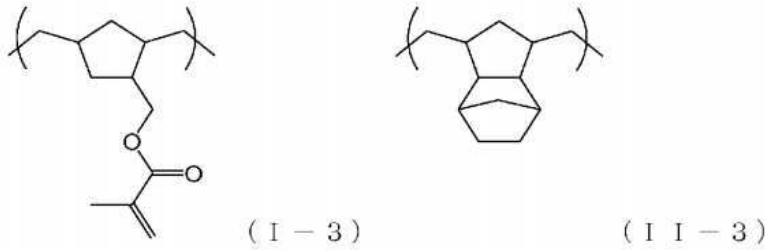
플레이트를 사용해 90℃에서 2분간 프리베이크하여, 수지 조성물로 이루어지는 수지막을 형성하였다. 이어서, 마스크 얼라이너(캐논사 제조, 「PLA501F」)를 사용하여, g-h-i 혼합선을 1000 mJ/cm<sup>2</sup>의 조사량으로 노광하였다. 이어서, 질소 중에 있어서 180℃에서 1시간 가열함으로써 수지막을 경화하여, 10 μm 두께의 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 얻었다. 얻어진 수지막 형성 실리콘 웨이퍼를 0.1 mol%의 염산 수용액에 12시간 침지하여 알루미늄의 에칭을 행함으로써, 수지막 형성 웨이퍼로부터 수지막을 박리시킨 후, 110℃의 오븐으로 1시간 건조시켰다.

- [0107] 건조 후의 수지막을 폭 5 mm, 길이 40 mm의 직사각형상으로 잘라내어 시험편으로 하고, 이 시험편에 대하여 인장 시험을 행함으로써, 수지막의 인장 신장율을 측정하였다. 구체적으로는, 인장 시험기(시마즈 제작소사 제조, 「AGS-10kNX」)로 23℃에서, 그립구 간격 20 mm, 인장 속도 2 mm/분으로 인장 시험을 행하고, 파단점에 있어서의 신장율을 측정하였다. 8개의 시험편에 대하여 시험을 행하고, 상위 3점의 평균값을 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 수지 조성물을 사용하여 형성한 수지막의 인장 신장율로 하였다. 인장 신장율의 값이 클수록, 수지막의 신장성이 높은 것을 의미한다. 그리고, 수지막의 신장성이 높을수록, 온도 사이클 시험이나 낙하 충격 시험시에 크랙이나 박리를 일으키기 어렵기 때문에 바람직하다.
- [0108] A: 인장 신장율이 10% 이상
- [0109] B: 인장 신장율이 5% 이상 10% 미만
- [0110] C: 인장 신장율이 5% 미만
- [0111] <중량 평균 분자량 및 분자량 분포>
- [0112] 실시예 및 비교예에서 얻어진 중합체에 대하여 겔 침투 크로마토그래피를 사용하여 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 측정하고, 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출하였다.
- [0113] 구체적으로는, 겔 침투 크로마토그래프(토소 제조, HLC-8220)를 사용하고, 전개 용매로서 테트라하이드로푸란을 사용하여, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 표준 폴리스티렌 환산값으로서 구하였다. 그리고, 분자량 분포(Mw/Mn)를 산출하였다.
- [0114] (합성예 1)
- [0115] <개환 중합 공정>
- [0116] 노르보르넨계 단량체(I)로서의 2-노르보르넨-5-메탄올(이하, 「NBMOH」라고 약칭한다.) 65 몰%와, 노르보르넨계 단량체(II)로서의 테트라시클로데센(이하, 「TCD」라고 약칭한다.) 35 몰%로 이루어지는 단량체 혼합물 100 부, 분자량 조정제로서의 1,5-헥사디엔 3.0 부, 개환 중합 촉매로서의 (1,3-디메틸이미다졸린-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)벤질리텐루테튬디클로라이드](Org. Lett., 제1권, 953페이지, 1999년에 기재된 방법으로 합성하였다) 0.025 부, 및 용매로서의 테트라하이드로푸란 300 부를, 질소 치환한 유리제 내압 반응기에 투입하고, 교반하면서 80℃에서 4시간 반응시켜 중합 반응액을 얻었다.
- [0117] 얻어진 중합 반응액을 오토클레이브에 넣고, 150℃, 수소압 4 MPa로, 5시간 교반하여 수소 첨가 반응을 행한 후, 반응 용액에 용매로서의 테트라하이드로푸란 300 부를 첨가하였다. 이것을 메탄올 8000 부에 적하하고, 생성된 침전물을 여과에 의해 회수하여 50℃에서 감압 건조함으로써 개환 중합체 수소 첨가물(A-1)을 얻었다.
- [0118] <변성 공정>
- [0119] 교반 날개 및 온도계를 장착한 3구 플라스크를 질소 치환하고, 개환 중합체 수소 첨가물(A-1) 100 부, 변성 반응 촉매로서의 트리에틸아민 336.5 부, 및 용매로서의 테트라하이드로푸란 400 부를 투입하고, 반응 용액을 빙욕에서 0℃로 냉각하였다. 반응 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지하면서, 변성제로서의 메타크릴산클로라이드 298.0 부를 적하하여 2시간 교반하였다. 또한 반응 용액을 실온으로 승온하고, 12시간 교반을 계속하였다. 이어서 반응 용액에 용매로서의 테트라하이드로푸란 200 부를 첨가한 후, 0℃로 냉각하고, 메타크릴산클로라이드에 대하여 0.5배의 질량부의 메탄올을 반응 용액의 온도를 10℃ 이하로 유지하면서 첨가하고, 0℃에서 1시간, 실온으로 승온하여 다시 1시간 교반하였다.
- [0120] 반응액을 메탄올 8000 부에 적하하고, 생성된 침전물을 여과에 의해 회수하였다. 침전물을 메탄올로 3회 세정한 후, 50℃에서 감압 건조함으로써 개환 중합체 수소 첨가물의 변성물(이하, 「변성 개환 중합체 수소 첨가물」이라고 칭한다.)(B-1)을 얻었다. GPC 측정에 의한 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-1)의 중량 평균 분자량은



조 단위를 95 몰%를 포함하는 중합체인 것이 확인되었다.

[0134] [화학식 5]



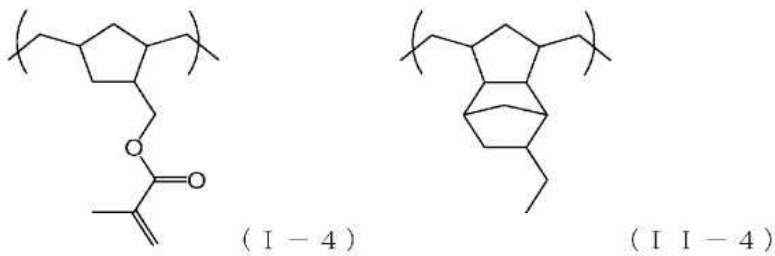
[0135] (합성예 4)  
[0136]

[0137] 합성예 1에 있어서 NBMOH를 15 몰%, 및 TCD를 90 몰%에서 에틸리덴테트라시클로도데센(이하, 「ETD」라고 약칭한다.) 85 몰%로 변경하고, 1,5-헥사디엔 3.0 부를 1.0 부로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 조작을 행하여, 개환 중합체 수소 첨가물(A-4)을 얻었다.

[0138] 그리고, 개환 중합체 수소 첨가물(A-1)을 개환 중합체 수소 첨가물(A-4)로 변경하고, 트리에틸아민을 60.0 부, 메타크릴산클로라이드를 53.2 부로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 조작을 행하여, 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-4)을 얻었다. GPC 측정에 의한 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-4)의 중량 평균 분자량은 29000, 분자량 분포는 1.4였다.

[0139] <sup>1</sup>H-NMR 측정에 의해, 개환 중합체 수소 첨가물(A-4)의 메타크릴로일 변성물은 100%이고, 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-4) 중의 메타크릴로일 변성된 NBMOH의 함유량은 15 몰%인 것이 확인되었다. 또한, 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-4)은, 하기 식(I-4)으로 나타내어지는 구조 단위를 15 몰%와, 하기 식(II-4)으로 나타내어지는 구조 단위를 85 몰%를 포함하는 중합체인 것이 확인되었다.

[0140] [화학식 6]



[0141] (합성예 5)  
[0142]

[0143] 합성예 1에 있어서 NBMOH를 10 몰%에서 30 몰%로 변경하고, TCD 90 몰%를 ETD 70 몰%로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 조작을 행하여, 개환 중합체 수소 첨가물(A-5)을 얻었다.

[0144] 그리고, 개환 중합체 수소 첨가물(A-1)을 개환 중합체 수소 첨가물(A-5)로 변경하고, 트리에틸아민을 126.4 부, 메타크릴산클로라이드를 111.2 부로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 조작을 행하여, 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-5)을 얻었다. GPC 측정에 의한 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-5)의 중량 평균 분자량은 14700, 분자량 분포는 1.7이었다.

[0145] <sup>1</sup>H-NMR 측정에 의해, 개환 중합체 수소 첨가물(A-5)의 메타크릴로일 변성물은 100%이고, 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-5) 중의 메타크릴로일 변성된 NBMOH의 함유량은 30 몰%인 것이 확인되었다. 또한, 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-5)은, 하기 식(I-5)으로 나타내어지는 구조 단위를 30 몰%와, 하기 식(II-5)으로 나타내어지는 구조 단위를 70 몰%를 포함하는 중합체인 것이 확인되었다.







를 표 1에 나타낸다.

[0183] (실시예 3)

[0184] 합성예 3에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-3) 100 부와, 옥심에스테르계 광 라디칼 발생제(1) 5 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전체 중량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0185] (실시예 4)

[0186] 합성예 4에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-4) 100 부와, 옥심에스테르계 광 라디칼 발생제(BASF사 제조, 「IrgacureOEX02」, 화학식: 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심), 이하, 「옥심에스테르계 광 라디칼 발생제(2)」라고 칭한다.) 5 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0187] (실시예 5)

[0188] 합성예 5에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-5) 100 부와, 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 발생제(BASF사 제조, 「Omnirad819」, 화학식: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드) 10 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0189] (실시예 6)

[0190] 합성예 5에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-5) 100 부와, 옥심에스테르계 광 라디칼 발생제(1) 20 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0191] (실시예 7)

[0192] 합성예 6에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-6) 100 부와, 옥심에스테르계 광 라디칼 발생제(2) 5 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0193] (실시예 8)

[0194] 합성예 6에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-6) 100 부와, 옥심에스테르계 광 라디칼 발생제(2) 0.5 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0195] (실시예 9)

[0196] 합성예 7에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-7) 100 부와, 옥심에스테르계 광 라디칼 발생제(1) 3 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0197] (실시예 10)
- [0198] 합성예 2에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-2) 100 부와, 방향족 케톤계 광 라디칼 발생제로서의 벤조페논 5 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0199] (실시예 11)
- [0200] 합성예 8에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-8) 100 부와, 옥시메스테르계 광 라디칼 발생제(2) 5 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다.
- [0201] 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0202] (비교예 1)
- [0203] 합성예 9에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-9) 100 부와, 실시예 5에서 사용한 아실포스핀옥사이드계 광 라디칼 발생제 10 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0204] (비교예 2)
- [0205] 합성예 2에서 얻어진 변성 개환 중합체 수소 첨가물(B-2) 100 부와, 열 라디칼 발생제로서 피옥사이드계 열 라디칼 발생제인 디쿠밀퍼옥사이드 10 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0206] (비교예 3)
- [0207] 합성예 10에서 얻어진 변성 부가 중합체(B-10) 100 부와, 옥시메스테르계 광 라디칼 발생제(1) 5 부와, 용매로서의 톨루엔(수지 조성물의 전량에 대하여 용매 이외의 합계가 30%가 되는 양)을 혼합하고, 용해시켰다. 이어서, 수지 조성물의 전량에 대하여 0.03%가 되도록 계면 활성제(1)를 첨가한 후, 필터(1)로 여과하여 수지 조성물을 조제하였다. 그리고, 얻어진 수지 조성물을 사용하여 상기에 따라 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.



없었던 것을 알 수 있다.

[0213] [산업상 이용가능성]

[0214] 본 발명에 의하면, 현상에 의한 패턴 형성성을 향상시키는 것이 가능하고, 얻어지는 수지막의 유전 정접을 저하하고, 또한, 내약품성 및 신장성을 향상시키는 것이 가능한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.