



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085900
(43) 공개일자 2020년07월15일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 77/52</i> (2006.01) <i>C08G 77/14</i> (2006.01)
 <i>C08G 77/18</i> (2006.01) <i>C08G 77/26</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/23</i> (2006.01) <i>C08L 83/14</i> (2006.01)
 <i>C09D 183/14</i> (2006.01) <i>G03F 7/023</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/038</i> (2006.01) <i>G03F 7/075</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 77/52</i> (2013.01)
 <i>C08G 77/14</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7018815
 (22) 출원일자(국제) 2018년11월29일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2020년06월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/082943
 (87) 국제공개번호 WO 2019/106064
 국제공개일자 2019년06월06일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2017-231770 2017년12월01일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250</p> <p>(72) 발명자
 요시다 나오후미
 일본 236-0016 가나가와켄 요코하미시 가나자와쿠 야쓰초 65-1-529
 다카하시 메구미
 일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330 머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 장훈</p> |
|--|--|

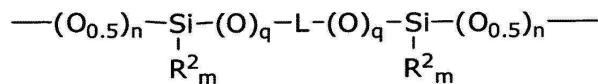
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **폴리실록산, 이를 포함하는 조성물 및 이를 사용하는 경화 필름**

(57) 요약

[과제] 높은 내열성을 갖는 후막의 경화 필름을 형성할 수 있는 폴리실록산을 제공하기 위한, 폴리실록산을 포함하는 조성물, 및 상기 조성물을 사용하는 경화 필름의 제작 방법. [해결방법] 하기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 포함하는 폴리실록산을 제공하기 위한, 폴리실록산을 포함하는 조성물, 및 상기 조성물을 사용하는 경화 필름의 제작 방법:

화학식 (Ib)



상기 화학식 (Ib)에서,

R²는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 알케닐 등이다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/18 (2013.01)

C08G 77/26 (2013.01)

C08K 5/235 (2013.01)

C08L 83/14 (2013.01)

C09D 183/14 (2013.01)

G03F 7/0233 (2013.01)

G03F 7/0388 (2013.01)

G03F 7/0757 (2013.01)

(72) 발명자

시바야마 세이시

일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드

다니구치 가쓰토

일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드

하야시 마사노부

일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330
머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드

노나카 도시아키

일본 153-8605 도쿄도 메구로구 시모메구로 1-8-1
아르코 타워 머크 퍼포먼스 머티리얼즈 리미티드

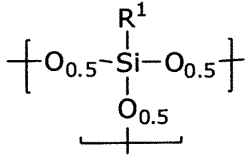
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (Ia)로 나타낸 반복 단위 및 하기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 포함하는 폴리실록산 (Pa):

화학식 (Ia)



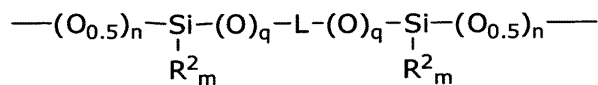
상기 화학식 (Ia)에서,

R¹은 수소, 1가 내지 3가, 선형, 분지형 또는 사이클릭, 포화 또는 불포화 C₁₋₃₀ 지방족 탄화수소 그룹, 또는 1가 내지 3가, C₆₋₃₀ 방향족 탄화수소 그룹이고,

상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹에서, 하나 이상의 메틸렌은 치환되지 않거나, 옥시, 이미드 또는 카보닐로 치환되고, 하나 이상의 수소는 치환되지 않거나, 불소, 하이드록시 또는 알콕시로 치환되고, 하나 이상의 탄소는 치환되지 않거나, 규소로 치환되고,

R¹이 2가 또는 3가인 경우, R¹은 다수의 반복 단위에 포함된 Si 원자를 연결한다;

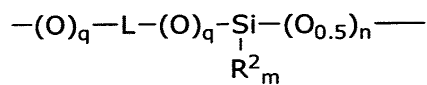
화학식 (Ib)



상기 화학식 (Ib)에서,

R²는 각각 독립적으로 수소, 치환되지 않거나 산소 또는 질소로 치환된, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴 또는 C₂₋₁₀ 알케닐 이거나, 화학식 (Ib')로 나타낸 링크(linking) 그룹이고:

화학식 (Ib')



여기서,

L은 각각 독립적으로 C₆₋₂₀ 아릴렌이고, 이는 치환되지 않거나, 산소 또는 질소로 치환되고,

m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,

n은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

q는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

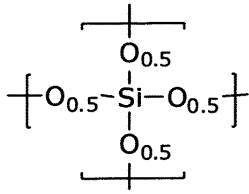
하나의 Si에 결합하는, O_{0.5}의 수 n과 R²의 수 m의 총 개수는 3이고,

상기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위에 포함된 q의 총 개수는 1 이상이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위를 추가로 포함하는, 폴리실록산 (Pa):

화학식 (Ic)



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위가, 상기 폴리실록산의 반복 단위의 총 개수를 기준으로 하여, 0.5 내지 50 mol%인, 폴리실록산 (Pa).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위에 포함된 모든 q가 1인, 폴리실록산 (Pa).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (Ib)에서 m이 2이고, n이 1인, 폴리실록산 (Pa).

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 (Ib)에서 L이 치환되지 않은 C₆₋₂₀ 아릴렌인, 폴리실록산 (Pa).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 500 내지 25,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 폴리실록산 (Pa).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 프리베이킹(prebaking) 후 2.38 질량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에서 50 내지 20,000 Å/sec의 용해 속도를 갖는, 폴리실록산 (Pa)

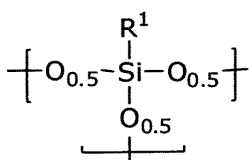
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 폴리실록산 (Pa) 및 용매를 포함하는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 하기 화학식 (Ia)로 나타낸 반복 단위를 포함하고, 하기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 포함하지 않는 폴리실록산 (Pb)를 추가로 포함하는 조성물:

화학식 (Ia)



상기 화학식 (Ia)에서,

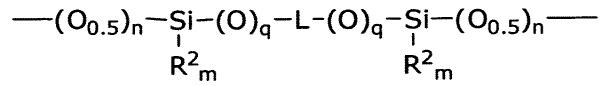
R¹은 수소, 1가 내지 3가, 선형, 분지형 또는 사이클릭, 포화 또는 불포화 C₁₋₃₀ 지방족 탄화수소 그룹, 또는 1가 내지 3가, C₆₋₃₀ 방향족 탄화수소 그룹이고,

상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹에서, 하나 이상의 메틸렌은 치환되지 않거나, 옥시,

이미드 또는 카보닐로 치환되고, 하나 이상의 수소는 치환되지 않거나, 불소, 하이드록시 또는 알콕시로 치환되고, 하나 이상의 탄소는 치환되지 않거나, 규소로 치환되고,

R¹이 2가 또는 3가인 경우, R¹은 다수의 반복 단위에 포함된 Si 원자를 연결한다;

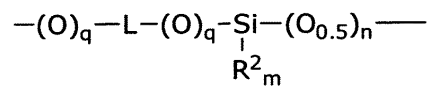
화학식 (Ib)



상기 화학식 (Ib)에서,

R²는 각각 독립적으로 수소, 치환되지 않거나 산소 또는 질소로 치환된, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴 또는 C₂₋₁₀ 알케닐 이거나, 화학식 (Ib')로 나타낸 링크 그룹이고:

화학식 (Ib')



여기서,

L은 각각 독립적으로 C₆₋₂₀ 아릴렌이고, 이는 치환되지 않거나, 산소 또는 질소로 치환되고,

m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,

n은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

q는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

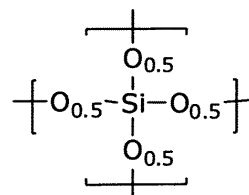
하나의 Si에 결합하는, O_{0.5}의 수 n과 R²의 수 m의 총 개수는 3이고,

상기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위에 포함된 q의 총 개수는 1 이상이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 폴리실록산 (Pb)가 하기 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위를 추가로 포함하는, 조성물:

화학식 (Ic)



청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 실란올 축합 촉매를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 디아조나프토퀸은 유도체(derivative)를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판 상에 도포하고, 이를 가열하여 제작된 경화 필름의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 가열이 450℃ 이상에서 수행되는, 경화 필름의 제작 방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 따른 방법에 의해 제작된 경화 필름으로서, 400 nm 파장을 갖는 광에 대한 상기 경화 필름의 투과율(transmittance)이 90% 이상인, 경화 필름.

청구항 17

제14항 또는 제15항에 따른 방법에 의해 제작된 경화 필름을 포함하는 전자 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리실록산 및 폴리실록산을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 또한 폴리실록산을 포함하는 조성물을 사용하여 제작된 경화 필름 및 이를 사용하는 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 몇년 동안, 광학 디바이스, 예를 들면, 디스플레이, 발광 다이오드 및 태양전지에서 광 이용 효율 및 에너지 절약을 추가로 개선시키기 위한 다양한 제안이 이루어졌다. 예를 들면, 액정 디스플레이에서, 투명한 평탄화 필름을 TFT 디바이스 상 코팅에 의해 형성하고, 화소 전극을 평탄화 필름 상에 형성시켜 디스플레이 디바이스의 개구비(aperture ratio)를 증가시키는 방법이 공지되어 있다.

[0003] TFT 기판 상 이러한 평탄화 필름을 위한 물질로서, 아크릴 수지 및 퀴논디아지드 화합물의 조합을 포함하는 물질이 공지되어 있다. 이들 물질은 평탄화 성질 및 감광성을 갖기 때문에, 콘택트 홀(contact hole) 및 다른 패턴이 만들어질 수 있다. 그러나, 해상도 및 프레임 주파수(frame frequency)가 개선됨에 따라, 배선(wiring)은 더 복잡해지고, 이에 따라, 평탄화는 더 엄격해서, 이들 물질로는 대응이 어려워진다.

[0004] 폴리실록산은 높은 내열성, 높은 투명도 및 높은 해상도를 갖는 경화 필름을 형성하기 위한 물질로서 공지되어 있다. 특히, 실세스퀴옥산 유도체는 이들의 낮은 유전율, 높은 투과율, 높은 내열성, UV 저항성, 및 코팅 균일성이 우수하기 때문에 광범위하게 사용되어 왔다. 실세스퀴옥산은 삼관능성 실록산 구조 단위 $RSi(O_{1.5})$ 로 구성된 중합체이고, 이는 화학적 구조의 측면에서 무기 실리카 (SiO_2)와 유기 실리콘 (R_2SiO) 사이의 중간체이지만, 동시에 유기 용매에 가용성이고, 이로부터 수득된 경화된 생성물은 무기 실리카와 유사하게 고유한 높은 내열성을 나타내는 특이적 화합물이다. 추가로, 요철이 큰 기판 상에 도포되거나 경화되는 경우 평탄성(planarity)을 개선시키기 위해 후막을 형성할 수 있는 폴리실록산에 대한 수요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] JP-A 1994-057160

발명의 내용

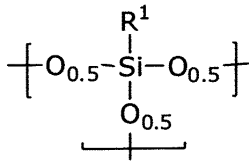
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 후막화(thickened)하였을 때 크랙(cracks)이 발생하지 않는 것과 같은 탁월한 특징을 갖는 경화 필름을 제조하는데 적합한 폴리실록산을 제공하는 것이다. 추가로, 본 발명의 목적은 탁월한 특징을 갖는 패턴을 형성할 수 있는 폴리실록산 조성물 및 상기 조성물을 사용하는 경화 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 하기 화학식 (Ia)로 나타낸 반복 단위 및 하기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 포함하는 본 발명에 따른 폴리실록산 (Pa):

[0008] 화학식 (Ia)



[0009]

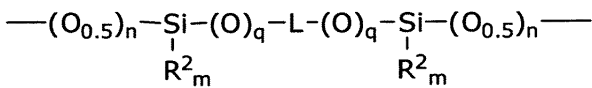
[0010] 상기 화학식 (Ia)에서,

[0011] R¹은 수소, 1가 내지 3가, 선형, 분지형 또는 사이클릭, 포화 또는 불포화 C₁₋₃₀ 지방족 탄화수소 그룹, 또는 1가 내지 3가, C₆₋₃₀ 방향족 탄화수소 그룹이고,

[0012] 상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹에서, 하나 이상의 메틸렌은 치환되지 않거나, 옥시, 이미드 또는 카보닐로 치환되고, 하나 이상의 수소는 치환되지 않거나, 불소, 하이드록시 또는 알콕시로 치환되고, 하나 이상의 탄소는 치환되지 않거나, 규소로 치환되고,

[0013] R¹이 2가 또는 3가인 경우, R¹은 다수의 반복 단위에 포함된 Si 원자를 연결한다;

[0014] 화학식 (Ib)

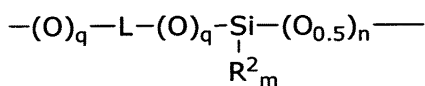


[0015]

[0016] 상기 화학식 (Ib)에서,

[0017] R²는 각각 독립적으로 수소, 치환되지 않거나 산소 또는 질소로 치환된, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴 또는 C₂₋₁₀ 알케닐 이거나, 화학식 (Ib')로 나타낸 링크 그룹이고:

[0018] 화학식 (Ib')



[0019]

[0020] 여기서,

[0021] L은 각각 독립적으로 C₆₋₂₀ 아릴렌이고, 이는 치환되지 않거나, 산소 또는 질소로 치환되고,

[0022] m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,

[0023] n은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

[0024] q는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[0025] 하나의 Si에 결합하는, O_{0.5}의 수 n과 R²의 수 m의 총 개수는 3이고,

[0026] 상기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위에 포함된 q의 총 개수는 1 이상이다.

[0027] 추가로, 본 발명에 따른 조성물은 상기 언급된 폴리실록산 (Pa) 및 용매를 포함한다.

[0028] 추가로, 본 발명에 따른 경화 필름의 제조 방법은 상기 언급된 조성물을 기판에 도포하고 이를 가열함을 포함한다.

[0029] 추가로, 본 발명에 따른 전자 디바이스는 상기 언급된 경화 필름을 포함한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 폴리실록산 (Pa)에 따라서, 후막화하였을 때 경우 거의 크랙이 발생하지 않는 고 내열성인 경화 필름을 형성할 수 있고, 양호한 패턴을 형성할 수 있다. 추가로, 수득한 경화 필름은 탁월한 투과 성질을 갖는다. 본 발명의 폴리실록산을 포함하는 조성물 (Pa)은 감광성을 부여하여 포지티브형 또는 네거티브형 패턴을 형성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 실시형태는 하기에 상세하게 기재된다. 이후에, 기호, 단위, 약어 및 용어는 달리 명시되지 않는 한 하기 의미를 갖는다.

[0032] 본원 명세서에서, 수치 범위가 "내지(to)"를 사용하여 나타내는 경우 수치 범위가 둘 다의 종점을 포함하고, 이의 단위는 공통이다. 예를 들면, 5 내지 25 mol%는 5 mol% 이상이고 25 mol% 이하를 의미한다.

[0033] 본원 명세서에서, 탄화수소는 탄소 및 수소를 포함하고, 산소 또는 질소를 임의로 포함하는 것을 의미한다. 탄화수소 그룹은 1가 또는 2가 이상의 원자가 탄화수소를 의미한다.

[0034] 본원 명세서에서, 지방족 탄화수소는 선형, 분지형 또는 사이클릭 지방족 탄화수소를 의미하고, 지방족 탄화수소 그룹은 1가 또는 2가 이상의 원자가 지방족 탄화수소를 의미한다. 방향족 탄화수소는 치환체로서 지방족 탄화수소 그룹을 가질 수 있거나 지방족 환으로 임의로 축합될 수 있는 방향족 환을 포함하는 탄화수소를 의미한다. 방향족 탄화수소 그룹은 1가 또는 2가 이상의 원자가 방향족 탄화수소를 의미한다. 이들 지방족 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹은 불소, 옥시, 하이드록시, 아미노, 카보닐 또는 실릴 등을 임의로 포함한다. 추가로, 방향족 환은 접합된 불포화 환 구조를 갖는 탄화수소를 의미하고, 지방족 환은 환 구조를 갖지만 접합된 불포화 환 구조가 없는 탄화수소를 의미한다.

[0035] 본원 명세서에서, 알킬은 선형 알킬 및 분지형 알킬을 포함하는 선형 또는 분지형 포화된 탄화수소로부터 자유롭게 선택된 1개의 수소를 제거하여 수득된 그룹을 의미하고, 사이클로알킬은 사이클릭 구조를 포함하고 사이클릭 구조에서 측쇄로서 선형 또는 분지형 알킬을 임의로 포함하는 포화된 탄화수소로부터 하나의 수소를 제거하여 수득된 그룹을 의미한다.

[0036] 본원 명세서에서, 아릴은 방향족 탄화수소로부터 자유롭게 선택된 1개의 수소를 제거하여 수득된 그룹을 의미한다. 알킬렌은 선형 또는 분지형 포화된 탄화수소로부터 자유롭게 선택된 2개의 수소를 제거하여 수득된 그룹을 의미한다. 아릴렌은 방향족 탄화수소로부터 자유롭게 선택된 2개의 수소를 제거하여 수득된 탄화수소 그룹을 의미한다.

[0037] 본원 명세서에서, "C_{x-y}", "C_x-C_y" 및 "C_x"와 같은 기체는 분자 또는 치환체에서 탄소의 수를 의미한다. 예를 들면, C₁₋₆ 알킬은 1 이상 6 이하의 탄소를 갖는 알킬을 의미한다 (메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등). 본원 명세서에서, 플루오로알킬은 알킬에서 하나 이상의 수소가 불소로 대체된 것을 언급하고, 플루오로아릴은 아릴에서 하나 이상의 수소가 불소로 대체된 것을 언급한다.

[0038] 본원 명세서에서, 중합체가 다수의 종류의 반복 단위를 갖는 경우, 이들 반복 단위는 공중합체된다. 이들 공중합은 대안적인 공중합, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합, 또는 이의 혼합물 중 어느 것이다.

[0039] 본원 명세서에서, %는 질량%를 나타내고, 비는 질량 비를 나타내었다.

[0040] 본원 명세서에서, 섭씨는 온도 단위로서 사용된다. 예를 들면, 20 도는 20 섭씨 온도를 의미한다.

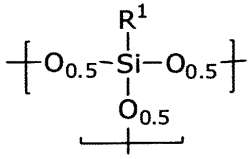
[0041] < 폴리실록산 >

[0042] 폴리실록산은 Si-O-Si 결합 (실록산 결합)의 주쇄를 갖는 중합체를 언급한다. 본원 명세서에서, 일반적인 폴리실록산은 또한 화학식: (RSiO_{1.5})_n으로 나타내는 실세스퀴옥산 중합체를 포함하여야 한다.

[0043] [폴리실록산 (Pa)]

[0044] 하기 화학식 (Ia)로 나타낸 반복 단위 및 하기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 포함하는 본 발명의 폴리실록산 (Pa):

[0045] 화학식 (Ia)



[0046]

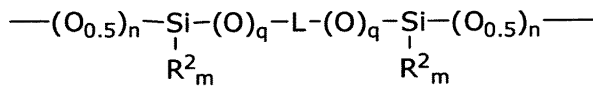
[0047] 상기 화학식 (Ia)에서 ,

[0048] R¹은 수소, 1가 내지 3가, 선형, 분지형 또는 사이클릭, 포화 또는 불포화 C₁₋₃₀ 지방족 탄화수소 그룹, 또는 1가 내지 3가, C₆₋₃₀ 방향족 탄화수소 그룹이고,

[0049] 상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹에서, 하나 이상의 메틸렌은 치환되지 않거나, 옥시, 이미드 또는 카보닐로 치환되고, 하나 이상의 수소는 치환되지 않거나, 불소, 하이드록시 또는 알콕시로 치환되고, 하나 이상의 탄소는 치환되지 않거나, 규소로 치환되고,

[0050] R¹이 2가 또는 3가인 경우, R¹은 다수의 반복 단위에 포함된 Si 원자를 연결한다;

[0051] 화학식 (Ib)

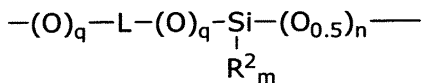


[0052]

[0053] 상기 화학식 (Ib)에서 ,

[0054] R²는 각각 독립적으로 수소, 치환되지 않거나 산소 또는 질소로 치환된, C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴 또는 C₂₋₁₀ 알케닐 이거나, 화학식 (Ib')로 나타낸 링크 그룹이고:

[0055] 화학식 (Ib')



[0056]

[0057] 여기서,

[0058] L은 각각 독립적으로 C₆₋₂₀ 아릴렌이고, 이는 치환되지 않거나, 산소 또는 질소로 치환되고,

[0059] m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,

[0060] n은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

[0061] q는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

[0062] 하나의 Si에 결합하는, O_{0.5}의 수 n과 R²의 수 m의 총 개수는 3이고,

[0063] 상기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위에 포함된 q의 총 개수는 1 이상이다.

[0064] 화학식 (Ia)에서, R¹이 1가 그룹인 경우, R¹의 예는 (i) 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 및 데실, (ii) 아릴, 예를 들면, 페닐, 톨릴 및 벤질, (iii) 플루오로알킬, 예를 들면, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸 및 3,3,3-트리플루오로프로필, (iv) 플루오로아릴, (v) 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로헥실, (vi) 아미노 또는 이미드 구조를 갖는 N-함유 그룹, 예를 들면, 이소시아네이트 및 아미노, (vii) 에폭시 구조를 갖는 O-함유 그룹, 예를 들면, 글리시딜, 또는 아크릴로일 또는 메타크릴로일 구조를 포함한다. 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 페닐, 톨릴, 글리시딜 및 이소시아네이트를 제공하는 것이 바람직하다. 플루오로알킬로서, 퍼플루오로알킬이 바람직하고, 특히 트리플루오로메틸 및 펜타플루오로에틸이 바람직하다. R¹이 메틸인 화합물이 바람직하는데, 이는 이의 원료 물질이 용이하게 수득되고, 이들이 경화 후

높은 필름 경도를 갖고, 높은 내화화성을 갖기 때문이다. 추가로, 페닐이 바람직한데, 이는 페닐이 용매 중 폴리실록산의 용해도를 증가시키고, 경화 필름이 크래킹이 덜 발생하는 경향이 있기 때문이다. R¹이 하이드록시, 글리시딜, 이소시아네이트, 또는 아미노를 갖는 경우, 기관과의 밀착성은 개선되고, 이는 바람직하다.

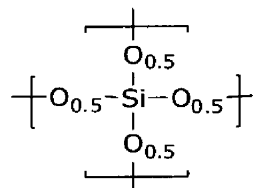
[0065] 추가로, R¹이 2가 또는 3가 그룹인 경우, R¹은 바람직하게는, 예를 들면, (i) 알칸, 예를 들면, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 데칸으로부터 2 또는 3개의 수소를 제거하여 수득된 그룹, (ii) 사이클로알칸, 예를 들면, 사이클로헵탄, 사이클로헥산 및 사이클로옥탄으로부터 2 또는 3개의 수소를 제거하여 수득된 그룹, (iii) 단지 탄화수소만으로 구성된 방향족 화합물, 예를 들면, 벤젠 및 나프탈렌으로부터 2 또는 3개의 수소를 제거하여 수득된 그룹, 및 (iv) 아미노 그룹, 이미노 그룹 및/또는 카보닐 그룹을 포함하는 N- 및/또는 O-함유 지환족 탄화수소 화합물, 예를 들면, 피페리딘, 피롤리돈 및 이소시아누레이트로부터 2 또는 3개의 수소를 제거하여 수득된 그룹이다. (iv)가 보다 바람직한데, 그 이유는 패턴 리플로우(pattern reflow)를 개선시키고 기관에 대한 밀착성을 증가시키기 때문이다.

[0066] 화학식 (Ib) 및 (Ib')에서, R²는 바람직하게는 치환되지 않은 C₁₋₁₀ 알킬, 보다 바람직하게는 치환되지 않은 C₁₋₃ 알킬이다. m은 2이고, n은 1인 것이 또한 바람직하다. 보다 바람직하게는, R²는 치환되지 않은 C₁₋₁₀ 알킬, 추가로 바람직하게는 치환되지 않은 C₁₋₃ 알킬이다. 화학식 (Ib) 및 (Ib')에서, L은 바람직하게는 치환되지 않은 C₆₋₂₀ 아릴렌, 보다 바람직하게는 페닐렌, 나프틸렌 및 비페닐렌이다. 모든 q가 1인 것이 또한 바람직하다.

[0067] 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위가 높은 혼합 비를 갖는 경우, 경화 필름의 강도 및 내열성은 저하되고, 이에 따라, 폴리실록산 (Pa)의 반복 단위의 총 개수를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.5 내지 50 mol%이다.

[0068] 추가로, 본 발명에 따른 폴리실록산 (Pa)은 임의로 하기 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위를 갖는다.

[0069] 화학식 (Ic)



[0070]

[0071] 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위가 높은 혼합 비를 갖는 경우, 조성물의 감광성은 감소될 수 있고, 용매, 첨가제 등과의 상용성(compatibility)은 감소될 수 있고, 높은 필름 응력으로 인해 크랙이 생성되기 용이할 수 있다. 따라서, 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위는, 폴리실록산 (Pa)의 반복 단위의 총 개수를 기준으로 하여, 바람직하게는 40 mol% 이하, 보다 바람직하게는 20 mol% 이하이다.

[0072] 폴리실록산 (Pa)은 상기 언급된 반복 단위 또는 블록이 결합된 구조를 갖고, 바람직하게는 말단에 실란올 그룹을 갖는다. 이러한 실란올 그룹은 상기 반복 단위 또는 블록의 결합손(bonding hand)이 -O_{0.5}H에 결합된 그룹이다.

[0073] [폴리실록산 (Pb)]

[0074] 본 발명에 따른 조성물은 폴리실록산 (Pa) 및 용매를 포함한다. 본 발명에 따른 조성물은 폴리실록산 (Pa)와 상이한 폴리실록산 (Pb)를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 폴리실록산 (Pb)는 바람직하게는 상기 화학식 (Ia)로 나타낸 반복 단위를 포함하고 상기 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위는 부재한다. 다시 말해, 폴리실록산 (Pa)은 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 포함하는 것을 특징으로 하고, 폴리실록산 (Pb)는 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 포함하지 않는 것을 특징으로 한다. 폴리실록산 (Pa)에서 화학식 (Ib)로 나타낸 반복 단위를 제외한 구조 및 폴리실록산 (Pb)에서의 구조는 서로 반드시 일치할 필요는 없다. 특히, 폴리실록산 (Pb)의 분자량, 반복 단위 (Ia)의 비, R¹ 등은 폴리실록산 (Pa)에서와 독립적으로 결정될 수 있다.

[0075] 추가로, 폴리실록산 (Pb)는 화학식 (Ia) 이외의 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위를 임의로 가질 수 있다. 폴리실록산 (Pb)는 바람직하게는 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위를 포함한다. 화학식 (Ia)로 나타낸 반복 단위는 바람직하게는 60 내지 100 mol%, 보다 바람직하게는 80 내지 90 mol%이고, 화학식 (Ic)로 나타낸 반복 단위는,

폴리실록산 (Pb)의 반복 단위의 총 개수를 기준으로 하여, 바람직하게는 40 mol% 이하, 보다 바람직하게는 10 내지 20 mol%이다.

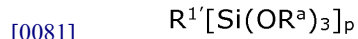
[0076] 폴리실록산 (Pb)는 상기 언급된 반복 단위 또는 블록이 결합되고, 바람직하게는 말단에 실란올 그룹을 갖는 구조를 갖는다. 이러한 실란올 그룹은 상기 반복 단위 또는 블록의 결합손이 $-O_{0.5}H$ 에 결합된 그룹이다.

[0077] 본 발명에 따른 조성물은 폴리실록산 (Pa) 또는 폴리실록산의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 효과를 강하게 나타내기 위해, 반복 단위 (Ib)의 비는, 모든 폴리실록산에 포함된 반복 단위의 총 개수를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.5 내지 50 mol%, 보다 바람직하게는 3 내지 30 mol%이다. 추가로, 폴리실록산 (Pa) : 폴리실록산 (Pb)의 혼합 비는, 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 5 : 95 내지 100 : 0이다. 혼합 비는 (Pa)에 포함된 반복 단위 (Ia) 및 (Ib)의 혼합 비에 좌우되어 조정된다. 폴리실록산이 혼합물인 경우, 유기 용매 중 용해도 및 알칼리 현상 용액 중 용해도의 관점에서, 혼합물의 중량 평균 분자량은 보통 500 내지 25,000이고, 바람직하게는 1,000 이상이고 20,000 이하이다.

[0078] [폴리실록산 (Pa) 및 폴리실록산 (Pb)의 합성 방법]

[0079] 이러한 폴리실록산 (Pa)을 임의로 산성 촉매 또는 염기성 촉매의 존재하에 하기 화학식 (ia)로 나타낸 규소 화합물 및 하기 화학식 (ib)로 나타낸 규소 화합물의 가수분해 및 축합을 통해 얻을 수 있다:

[0080] 화학식 (ia)



[0082] 상기 화학식 (ia)에서,

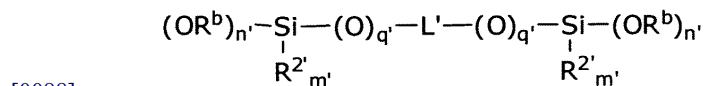
[0083] p는 1 내지 3의 정수이고,

[0084] R^1 는 수소, 1가 내지 3가, 선형, 분지형 또는 사이클릭, 포화 또는 불포화 C_{1-30} 지방족 탄화수소 그룹, 또는 1가 내지 3가, C_{6-30} 방향족 탄화수소 그룹이고,

[0085] 상기 지방족 탄화수소 그룹 및 상기 방향족 탄화수소 그룹에서, 하나 이상의 메틸렌은 치환되지 않거나, 옥시, 이미드 또는 카보닐로 치환되고, 하나 이상의 수소는 치환되지 않거나, 불소, 하이드록시 또는 알콕시로 치환되고, 하나 이상의 탄소는 치환되지 않거나, 규소로 치환되고,

[0086] R^a 는 C_{1-10} 알킬을 나타낸다:

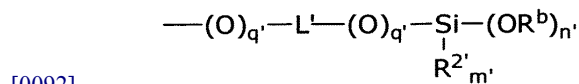
[0087] 화학식 (ib)



[0089] 상기 화학식 (ib)에서,

[0090] $R^{2'}$ 는 각각 독립적으로 수소, 치환되지 않거나 산소 또는 질소로 치환된, C_{1-10} 알킬, C_{6-20} 아릴 또는 C_{2-10} 알케닐 이거나, 화학식 (ib')로 나타낸 링크 그룹이고:

[0091] 화학식 (ib')



[0093] 여기서,

[0094] R^b 는 각각 독립적으로 C_{1-10} 알킬이고,

[0095] L'는 각각 독립적으로 C_{6-20} 아릴렌이고, 이는 치환되지 않거나, 산소 또는 질소에 의해 치환되고,

- [0096] m'는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,
- [0097] n'는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,
- [0098] q'는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,
- [0099] 하나의 Si에 결합하는, OR^b의 수 n'와, R^{2'}의 수 m'의 총 개수는 3이고,
- [0100] 상기 화학식 (ib)로 나타낸 반복 단위에 포함된 q의 총 개수는 1 이상이다.
- [0101] 화학식 (ia)에서, 바람직한 R^{1'}는 상기한 바람직한 R¹과 동일하다.
- [0102] 화학식 (ia)에서, R^a의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 등을 포함한다. 화학식 (ia)에서, R^a는 복수로 포함되지만, 각각의 R^a는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0103] 화학식 (ia)로 나타낸 규소 화합물의 구체적인 예는, 예를 들면, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 메틸트리-n-부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리-n-부톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, 트리플루오로메틸트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리스-(3-트리메톡시실릴 프로필)이소시아누레이트, 트리스-(3-트리에톡시실릴 프로필)이소시아누레이트, 트리스-(3-트리메톡시실릴에틸)이소시아누레이트 등을 포함한다. 이들 중에서, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란 및 페닐트리메톡시실란이 바람직하다.
- [0104] 화학식 (ib)에서,
- [0105] R^{2'}는 바람직하게는 C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₂₀ 아릴, 또는 C₂₋₁₀ 알케닐, 보다 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬 또는 C₆₋₁₁ 아릴이고,
- [0106] R^b는 R^a와 동일하고,
- [0107] L'는 바람직하게는 치환되지 않은 C₆₋₂₀ 아릴렌, 보다 바람직하게는 페닐렌, 나프틸렌, 또는 비페닐렌이고,
- [0108] m'는 바람직하게는 2이고,
- [0109] 바람직하게는 모든 q'는 1이다.
- [0110] 화학식 (ib)로 나타낸 규소 화합물의 바람직한 구체적인 예는 1,4-비스(디메틸에톡시실릴옥시)벤젠 및 1,4-비스(메틸디에톡시실릴옥시)벤젠을 포함한다.
- [0111] 여기에서, 2개 이상의 종류의 실란 화합물 (ia) 및 (ib)는 또한 조합하여 사용할 수 있다.
- [0112] 하기 화학식 (ic)로 나타낸 실란 화합물을 상기 화학식 (ia) 및 (ib)로 나타낸 실란 화합물과 합하여 폴리실록산을 수득할 수 있다. 화학식 (ic)로 나타낸 실란 화합물이 이러한 방식으로 사용되는 경우, 반복 단위 (Ia), (Ib) 및 (Ic)를 포함하는 폴리실록산을 수득할 수 있다.
- [0113] 화학식 (ic)
- [0114] $\text{Si}(\text{OR}^c)_4$
- [0115] 상기 화학식 (ic)에서,
- [0116] R^c는 C₁₋₁₀ 알킬을 나타낸다. 바람직한 R^c는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸 등이다.
- [0117] 유사하게는, 폴리실록산 (Pb)는 임의로 산성 촉매 또는 염기성 촉매의 존재하에 적합한 규소 화합물의 가수분해 및 축합을 통해 수득할 수 있다.
- [0118] 폴리실록산 (Pa) 및 (Pb)의 분자량은 보통 제한되지 않지만, 고 분자량을 갖는 폴리실록산은 도포성 (coatibility)을 개선시키는 경향이 있다. 반면, 저 분자량은 합성 조건에 대한 제한이 거의 없고, 용이하게 합성될 수 있다. 매우 고분자량을 갖는 폴리실록산은 합성하기가 어렵다. 이러한 이유로, 폴리실록산의 중량 평균

분자량은 보통 유기 용매 중 용해도 및 알칼리 현상 용액 중 용해도의 관점에서 500 이상이고 25,000 이하, 바람직하게는 1,000 이상이고 20,000 이하이다. 여기에서, 중량 평균 분자량은 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이고, 폴리스티렌을 기준으로 한 겔침투 크로마토그래피에 의해 측정할 수 있다.

- [0119] 본 발명에 따른 폴리실록산 (Pa)이 감광성 조성물에 포함되는 경우, 경화 필름은 기관 상에 도포하고, 이미지와 이즈(image wise) 노광하고, 현상하여 형성된다. 이러한 경우에, 용해도 차이가 노광된 부분과 노광되지 않은 부분 사이에 생성되는 것이 필수적이다. 포지티브형 조성물의 경우, 노광된 부분에서 코팅 필름 (네거티브형 조성물의 경우에, 노광되지 않은 부분에서 코팅 필름)은 어느 정도 수준 이상의 현상 용액 중 용해도를 가져야 한다. 예를 들면, 프리베이킹 후 코팅 필름의 2.38% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (하기에 때때로 TMAH로서 언급됨) 수용액 중 용해 속도 (하기에 때때로 알칼리 용해 속도 또는 ADR로서 언급됨, 하기에 상세하게 기술됨)가 50 Å/sec 이상인 경우, 노광-현상에 의한 패턴 형성은 가능한 것으로 고려된다. 그러나, 요구되는 용해도가 형성될 경화 필름의 필름 두께 및 현상 조건에 좌우되어 다양하기 때문에, 현상 조건에 따른 폴리실록산은 적합하게 선택되어야 한다. 감광제 또는 조성물에 포함된 실란을 촉합 촉매의 종류 및 양에 좌우되어 가변적이지만, 예를 들면, 필름 두께가 0.1 내지 100 μm (1,000 내지 1,000,000 Å)인 경우, 포지티브형 조성물의 경우에, 2.38% TMAH 수용액 중 용해 속도는 바람직하게는 50 내지 5,000 Å/sec, 보다 바람직하게는 200 내지 3,000 Å/sec이다. 네거티브형 조성물의 경우에, 2.38% TMAH 수용액 중 용해 속도는 바람직하게는 50 내지 20,000 Å/sec, 보다 바람직하게는 1,000 내지 10,000 Å/sec이다.
- [0120] 본 발명의 폴리실록산 (Pa)에 대해, 상기 언급된 범위 내에 임의의 ADR를 갖는 폴리실록산은 적용 및 요구되는 성질에 따라 선택될 수 있다. 추가로, 목적하는 ADR을 갖는 혼합물을 얻기 위해 상이한 ADR를 갖는 폴리실록산을 조합할 수도 있다.
- [0121] 상이한 알칼리 용해 속도 및 중량 평균 분자량을 갖는 폴리실록산은 촉매, 반응 온도, 반응 시간 또는 중합체를 변화시켜 제조할 수 있다. 상이한 알칼리 용해 속도를 갖는 조합된 폴리실록산을 사용하여, 현상 후 불용성 잔기 감소, 패턴 리플로우 감소, 패턴 안정성 등을 개선시킬 수 있다.
- [0122] 이러한 폴리실록산은, 예를 들면, 이의 프리-베이킹 후 필름이 2.38 질량% TMAH 수용액에 가용성이고, 200 내지 3,000 Å/sec의 용해 속도를 갖는, (M) 폴리실록산을 포함한다.
- [0123] 추가로, 목적하는 용해 속도를 갖는 조성물을 (L) 폴리실록산 (이의 프리-베이킹 후 필름은 5 질량% TMAH 수용액에 가용성이고, 1,000 Å/sec 이하의 용해 속도를 갖는다)과 혼합하여 임의로 수득할 수 있거나, 또는 (H) 폴리실록산 (이의 프리-베이킹 후 필름은 2.38 질량% TMAH 수용액에서 4,000 Å/sec 이상의 용해 속도를 갖는다)과 혼합하여 임의로 수득할 수 있다.
- [0124] 본 발명에 사용되는 폴리실록산은 원료 물질로서 화학식 (Ia)로 나타낸 규소 화합물의 사용으로 인한 분지형 구조를 갖는 것이다. 여기에서, 임의로 이관능성 실란 화합물을 폴리실록산의 원료 물질로서 조합하여, 폴리실록산은 부분적으로 직쇄 구조를 갖도록 만들 수 있다. 그러나, 내열성이 낮아지기 때문에, 직쇄 구조 부분이 더 적은 것이 바람직하다. 특히, 폴리실록산의 이관능성 실란으로부터 유도되는 직쇄 구조는 바람직하게는 총 폴리실록산 구조의 30 mol% 이하이다.
- [0125] [알칼리성 용해 속도 (ADR)의 측정 및 이의 계산 방법]
- [0126] 알칼리성 용액으로서 TMAH 수용액을 사용하여, 폴리실록산 또는 이의 혼합물의 알칼리 용해 속도를 측정하고 하기와 같이 계산한다.
- [0127] 폴리실록산을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (하기에 PGMEA로서 언급됨)로 희석하여 35 질량%가 되게 하고, 실온에서 교반기로 1 시간 동안 교반하면서 용해시킨다. 23.0 ± 0.5°C의 온도 및 50 ± 5.0%의 습도 분위기하에 깨끗한 방에서, 피펫을 사용하여, 1cc의 제조된 폴리실록산 용액을 525 μm의 두께를 갖는 4-인치 규소 웨이퍼의 중심 부분에 적가하고, 스핀-코팅하여 2 ± 0.1 μm의 두께가 되게 하고, 이어서, 핫 플레이트에서 100°C에서 90 초 동안 가열하여 용매를 제거한다. 코팅 필름의 필름 두께를 분광일립소미터(spectroscopic ellipsometer) (제조원: JA Woollam Co., Inc.)로 측정한다.
- [0128] 다음에, 이 필름을 갖는 규소 웨이퍼를, 23.0 ± 0.1°C로 조정되고 미리 결정된 농도를 갖는 100ml의 TMAH 수용액을 부은, 6 인치 직경을 갖는 유리 페트리 접시에 조심스럽게 침지시키고, 이어서, 정지시키고, 코팅 필름이 사라질 때까지 시간을 측정하였다. 용해 속도를, 초기 필름 두께를 필름의 웨이퍼 가장자리로부터 10 mm 내부 파트가 사라질 때까지의 시간으로 나누어 수득한다. 용해 속도가 현저하게 느린 경우, 웨이퍼를 특정 기간 동안 수성 TMAH 용액에 침지시키고, 이어서, 5 분 동안 핫 플레이트에서 200°C에서 가열하여 용해 속도 측정 동안 필

름에 흡수된 수분을 제거하고, 필름 두께를 측정한다. 용해 속도를 침지 전후 사이의 필름 두께의 변화를 침지 시간으로 나누어 계산한다. 상기 측정을 5 회 수행하고, 수득한 값의 평균을 폴리실록산의 용해 속도로 간주한다.

[0129] <조성물>

[0130] 본 발명에 따른 조성물은 상기 언급된 폴리실록산 (Pa) 및 용매를 포함한다.

[0131] [용매]

[0132] 이러한 용매는 조성물에 포함된 각 성분을 균질하게 용해하거나 분산시키는 것들로부터 선택된다. 용매의 구체적인 예는 에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르; 디에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디프로필 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르; 에틸렌 글리콜 알킬 에테르 아세테이트, 예를 들면, 메틸 셀로솔브 아세테이트 및 에틸 셀로솔브 아세테이트; 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들면, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME) 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르; 프로필렌 글리콜 알킬 에테르 아세테이트, 예를 들면, PGMEA, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트; 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌; 케톤, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 아세톤, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로헥사논; 및 알콜, 예를 들면, 이소프로판올 및 프로판 디올을 포함한다. PGMEA 또는 PGME가 바람직하다. 이들 용매는 단독으로 또는 2개 이상의 종류를 조합하여 사용된다.

[0133] 용매의 혼합 비는 도포 방법 및 코팅 후 필름 두께에 대한 요구사항에 좌우되어 다양하다. 예를 들면, 스프레이 코팅의 경우에, 폴리실록산 및 임의의 성분의 총 질량을 기준으로 하여, 90 질량% 이상이지만, 디스플레이 제조에 사용되는 대형 유리 기판의 슬릿 코팅의 경우에 보통 50 질량% 이상, 바람직하게는 60 질량% 이상, 및 보통 90 질량% 이하, 바람직하게는 85 질량% 이하이다.

[0134] 본 발명에 따른 조성물은 임의로 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제는 하기에 설명된다.

[0135] 본 발명에 따른 조성물은 비-감광성 조성물, 포지티브형 감광성 조성물, 또는 네거티브형 감광성 조성물이다. 본 발명에서, 포지티브형 감광성 타입 조성물은 코팅 필름을 형성하기 위해 이를 코팅하고 이를 노광시켜 알칼리 현상액에 대한 노광된 부분의 용해 속도를 증가시키고, 현상액을 사용하여 노광된 부분을 제거하여 포지티브 이미지를 형성할 수 있는 조성물을 의미한다. 네거티브형 감광성 타입 조성물은 이를 코팅하여 코팅 필름을 형성하고, 이를 노광시켜 알칼리 현상액에 대해 노광된 부분의 용해 속도를 감소시키고, 현상액을 사용하여 노광되지 않은 부분을 제거하여 네가티브 이미지를 형성할 수 있는 조성물을 의미한다.

[0136] [디아조나프토퀴논 유도체]

[0137] 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 조성물은 바람직하게는 디아조나프토퀴논 유도체를 감광제로서 포함한다. 디아조나프토퀴논 유도체를 포함하는 조성물은 포지티브형 이미지를 형성할 수 있고, 여기서, 노광된 부분은 알칼리 현상 용액에 가용성이 되고, 이에 의해 현상에 의해 제거된다. 노광에 의해, 노광된 부분의 용해도는 인덴카복실산의 생성 때문에 더 크게 되고, 노광되지 않은 부분의 용해도는 폴리실록산에 남아있는 실란올 그룹과의 상호작용 때문에 더 작게 된다.

[0138] 본 발명에서 감광제로서 사용되는 바람직한 디아조나프토퀴논 유도체는 나프토퀴논 디아지드 설펜산이 페놀성 하이드록시를 갖는 화합물에 에스테르 결합하여 제조된 화합물이다. 이의 구조가 특별히 제한되지 않지만, 이는 바람직하게는 하나 이상의 페놀성 하이드록시를 갖는 화합물을 갖는 에스테르 화합물이다. 나프토퀴논 디아지드 설펜산으로서, 4-나프토퀴논디아지드설펜산 또는 5-나프토퀴논디아지드설펜산을 사용할 수 있다. 4-나프토퀴논 디아지드 설펜산 에스테르 화합물이 i-선 (파장 365nm) 영역에서 흡광하기 때문에, i-선 노광에 적합하다. 추가로, 5-나프토퀴논 디아지드 설펜산 에스테르 화합물이 광범위한 범위 파장에서 흡광하기 때문에, 광범위한 파장에서 노광에 적합하다. 노광될 파장 및 실란올 축합 촉매의 종류에 좌우되어 적합한 감광제를 선택하는 것이 바람직하다. 열 산 발생제(thermal acid generator), 열 염기 발생제, 광 산 발생제(photo acid generator), 광 염기 발생제가 감광제의 상기 파장 범위에서 낮게 흡광하는 경우, 또는 광열 산 발생제(photo thermal acid generator) 또는 광열 염기 발생제가 실란올 축합 촉매로서 선택되는 경우, 4-나프토퀴논 디아지드 설펜산 에스테르 화합물 및 5-나프토퀴논디아지드 설펜산 에스테르 화합물이 바람직하는데, 이는 이들이 탁월한 조성물을 형성할 수 있기 때문이다. 4-나프토퀴논 디아지드 설펜산 에스테르 화합물 및 5-나프토퀴논 디아지드 설펜산 에스테르

테르 화합물이 조합되어 사용될 수 있다.

- [0139] 페놀성 하이드록시를 갖는 화합물은 특별히 제한되지 않고, 이의 예는 비스페놀 A, BisP-AF, BisOTBP-A, Bis26B-A, BisP-PR, BisP-LV, BisP-OP, BisP-NO, BisP-DE, BisP-AP, BisOTBP-AP, TrisP-HAP, BisP-DP, TrisP-PA, BisOTBP-Z, BisP-FL, TekP-4HBP, TekP-4HBPA, TrisP-TC (상표명, 제조원: Honshu Chemical Industry Co., Ltd.)를 포함한다.
- [0140] 최적 양이 나프토크논 디아지드 설펜산의 에스테르화 비 또는 사용되는 폴리실록산의 물리적 성질, 요구되는 감광성 및 노광된 파트 및 노광되지 않은 파트 사이의 용해 콘트라스트에 좌우되어 변하지만, 디아조나프토크논 유도체의 첨가 양은, 폴리실록산의 총질량 100 질량부를 기준으로 하여, 바람직하게는 1 내지 20 질량부, 보다 바람직하게는 3 내지 15 질량부이다. 디아조나프토크논 유도체의 첨가 양이 1 중량부 이상인 경우, 노광된 파트와 노광되지 않은 파트 사이의 용해 콘트라스트는 높게 되고, 양호한 감광성이 수득된다. 추가로, 더 우수한 용해 콘트라스트를 수득하기 위해, 3 질량부 이상이 바람직하다. 반면, 디아조나프토크논 유도체의 첨가 양이 더 적을수록, 경화 필름의 무색 투명도가 더 우수하고, 투과율이 더 높으므로 바람직하다.
- [0141] [실란올 축합 촉매]
- [0142] 본 발명에 따른 네거티브형 감광성 조성물은 바람직하게는 광 산 발생제, 광 염기 발생제, 광열 산 발생제 또는 광열 염기 발생제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 실란올 축합 촉매를 포함한다. 포지티브형 감광성이 부여되는 경우, 조성물은 바람직하게는 하나 이상의 실란올 축합 촉매를 포함하고, 보다 바람직하게는 실란올 축합 촉매는 광 산 발생제, 광 염기 발생제, 광열 산 발생제 또는 광열 염기 발생제로부터 선택된다. 이는 바람직하게는 경화 필름 제작 공정에서 사용되는 중합 반응 또는 가교결합 반응에 좌우되어 선택된다.
- [0143] 최적의 양이 분해에 의해 생성되는 활성 물질의 종류, 이의 생성 양, 요구되는 감광성, 노광된 부분과 노광되지 않은 부분 사이의 용해 콘트라스트에 좌우되어 가변적이지만, 실란올 축합 촉매의 첨가 양은, 폴리실록산 100 질량부를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 질량부이다. 첨가 양이 0.1 질량부 미만인 경우, 생성되는 산 또는 염기의 양은 너무 작으면, 베이킹-후 동안 중합은 가속화되지 않고, 패턴 리플로우는 용이하게 일어나는 경향이 있다. 반면, 실란올 축합 촉매의 첨가 양이 10 질량부 초과인 경우, 크랙은 형성된 경화 필름에서 생성될 수 있거나, 실란올 축합 촉매의 분해로 인한 착색이 현저할 수 있고, 이에 따라, 경화 필름의 무색 투명도는 때때로 감소된다. 첨가 양이 너무 큰 경우, 열분해가 경화된 생성물의 전기 절연성 저하 및 가스 방출을 야기하고, 이는 후속 공정에서 문제를 일으킬 수 있다. 추가로, 주성분으로서, 모노에탄올아민 등을 포함하는 포토레지스트 스트리퍼 용액에 대한 경화 필름의 내성은 감소될 수 있다.
- [0144] 본 발명에서, 광 산 발생제 또는 광 염기 발생제는 이의 결합이 노광에 의해 개열되고, 산 또는 염기가 생성되는 조성물을 의미한다. 생성된 산 또는 염기는 폴리실록산의 중합에 기여한다는 것을 고려한다. 여기에서, 광의 예는 가시 광, 자외선 광, 적외선 광, X 선, 전자빔, α 선, γ 선 등을 포함한다.
- [0145] 포지티브형 감광성 조성물에서 사용되는 광 산 발생제 또는 광 염기 발생제가 패턴 보호를 위한 광에 대한 이미지와이즈 노광 (하기에 "첫번째 노광"으로서 언급됨)에서가 아니라 후속적인 플러드 노광(flood exposure)에서 산 또는 염기를 생성하는 것이 바람직하고, 첫번째 노광 시점에서 파장에서의 흡광이 작은 것이 바람직하다. 예를 들면, 첫번째 노광이 g-선 (피크 파장 436 nm) 및/또는 h-선 (피크 파장 405 nm)에서 수행되고, 두번째 노광의 파장은 g+h-i-선 (피크 파장 365 nm)으로 설정되는 경우, 광 산 발생제 또는 광 염기 발생제가, 436 nm 및/또는 405 nm의 파장에서 흡광도보다 더 큰, 365 nm의 파장에서 흡광도를 갖는 것이 바람직하다. 특히, (365 nm의 파장에서 흡광도) / (436 nm의 파장에서 흡광도)의 비, 또는 (365 nm의 파장에서 흡광도) / (405 nm의 파장에서 흡광도)의 비는 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 추가로 바람직하게는 10 이상, 및 가장 바람직하게는 100 이상이다.
- [0146] 여기에서, 자외선-가시 흡광 스펙트럼을 용매로서 디클로로메탄을 사용하여 측정한다. 측정 장비는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, Cary 4000 UV-Vis 분광광도계 (Agilent Technologies, Inc.)를 사용할 수 있다.
- [0147] 통상 사용되는 것들로부터 자유롭게 선택할 수 있는, 광 산 발생제의 예는, 디아조메탄 화합물, 트리아진 화합물, 설펜산 에스테르, 디페닐요오도늄 염, 트리페닐설포늄 염, 설포늄 염, 암모늄 염, 포스포늄 염, 설펜이מיד 화합물 등을 포함한다.
- [0148] 상기한 것을 포함하여 사용될 수 있는 광 산 발생제의 구체적인 예는 4-메톡시페닐 디페닐 설포늄 헥사플루오로포스포네이트, 4-메톡시페닐 디페닐 설포늄 헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐 디페닐 설포늄 메탄 설포

네이트, 4-메톡시페닐디페닐설포늄 트리플루오로아세테이트, 트리페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 트리페닐설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로포스포네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시페닐 디페닐 설포늄-p-톨루엔 설포네이트, 4-페닐 티오페닐 디페닐 테트라플루오로보레이트, 4-페닐 티오페닐 디페닐 헥사플루오로포스포네이트, 트리페닐 설포늄 메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 트리플루오로아세테이트, 트리페닐설포늄-p-톨루엔설포네이트, 4-메톡시페닐 디페닐설포늄 테트라플루오로보레이트, 4-페닐티오페닐 디페닐 헥사플루오로아르세네이트, 4-페닐티오페닐 디페닐-p-톨루엔설포네이트, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)석신이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)프탈이미드, 5-노르보르넨-2,3-디카복시이미드 트리플레이트, 5-노르보르넨-2,3-디카복시이미드-p-톨루엔설포네이트, 4-페닐티오페닐디페닐트리플루오로메탄설포네이트, 4-페닐티오페닐 디페닐 트리플루오로아세테이트, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복시이미드, N-(트리플루오로메틸설포닐옥시)-나프틸이미드, N-(노나플루오로부틸설포닐옥시) 나프틸-이미드 등이다.

[0149] 추가로, h-선의 흡광을 목적하지 않는 경우, 5-프로필설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴-(2-메틸페닐)아세토니트릴, 5-옥틸설포닐- 옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴-(2-메틸페닐)-아세토니트릴, 5-캄포르설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴-(2-메틸페닐)아세토니트릴, 5-메틸페닐-설포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴-(2-메틸-페닐)아세토니트릴의 사용은 피해야 하는데, 그 이유는 이들이 h-선의 파장 영역에서 흡광을 갖기 때문이다.

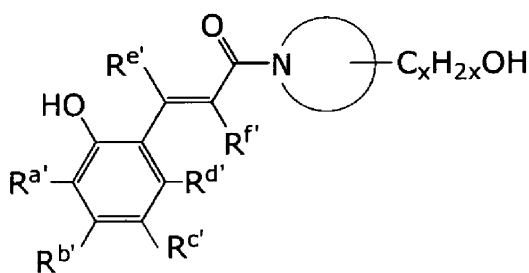
[0150] 광 염기 발생제의 예는 아마이드 그룹, 락탐, 이미드 화합물 또는 이의 구조를 포함하는 것들을 갖는 다-치환된 아마이드 화합물을 포함한다.

[0151] 추가로, 음이온으로서, 아마이드 음이온, 메타이드 음이온, 보레이트 음이온, 포스페이트 음이온, 설포네이트 음이온, 카복실레이트 음이온 등을 포함하는, 이온성 광 염기 발생제를 또한 사용할 수 있다.

[0152] 본 발명에서, 광열 산 발생제 또는 광열 염기 발생제는, 노광시 화학적 구조를 변화시키지만 산 또는 염기를 생성하지 않고, 이후에 열로 인한 결합 개열이 일어나서 산 또는 염기를 생성하는 화합물을 의미한다. 물론, 광열 염기 발생제가 바람직하다. 바람직한 광열 염기 발생제는 하기 화학식 (II)로 나타낸 것, 보다 바람직하게는 이의 수화물 또는 용매화물을 포함한다. 시스-형태로의 전위(inversion)가 광에 대한 노광으로 인해 일어나는 경우, 화학식 (II)로 나타낸 화합물은 불안정성이 되고, 분해 온도는 감소하고, 후속적인 과정에서 베이킹 온도가 약 100°C인 경우조차도 염기가 생성된다.

[0153] 포지티브형 감광성이 부여되는 경우, 화학식 (II)로 나타낸 화합물은 하기한 디아조나프토퀴논 유도체의 흡광 파장을 사용하여 조절할 필요가 없다.

[0154] 화학식 (II)



[0155]

[0156] 상기 화학식 (II)에서,

[0157] x는 1 이상 6 이하의 정수이고,

[0158] R^{a'} 내지 R^{f'}는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록시, 머캅토, 설파이드, 실릴, 실란올, 니트로, 니트로소, 설피노, 설피노, 설피나토, 포스피노, 포스피닐, 포스포노, 포스포나토, 아미노, 암모늄, 치환체를 포함할 수 있는 C₁₋₂₀ 지방족 탄화수소 그룹, 치환체를 포함할 수 있는 C₆₋₂₂ 방향족 탄화수소 그룹, 치환체를 포함할 수 있는 C₁₋₂₀ 알콕시, 또는 치환체를 포함할 수 있는 C₆₋₂₀ 아릴옥시 그룹이다.

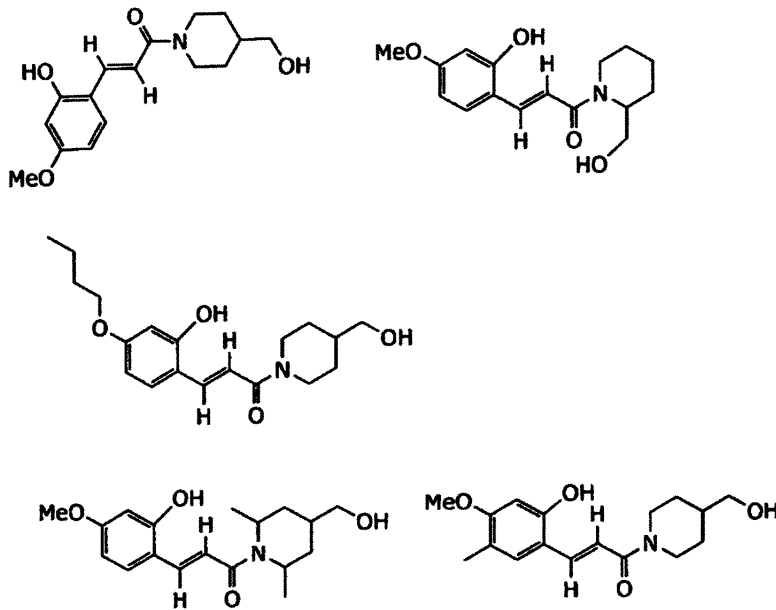
[0159] 이들 중에서, R^{a'} 내지 R^{d'}는 특히 바람직하게는 수소, 하이드록시, C₁₋₆ 지방족 탄화수소 그룹, 또는 C₁₋₆ 알콕시

이고, R^e 및 R^f는 특히 바람직하게는 수소이다. R^{1'} 내지 R^{4'} 중 2개 이상은 합쳐져서 사이클릭 구조를 형성할 수 있다. 이때에, 사이클릭 구조는 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0160] N은 질소-함유 헤테로사이클릭 환의 구성 원자이고, 질소-함유 헤테로사이클릭 환은 3- 내지 10-원 환이고, 질소-함유 헤테로사이클릭 환은, 화학식 (II)에 나타낸 C_xH_{2x}OH와 상이한 하나 이상의 치환체를 포함할 수 있는, C₁₋₂₀, 특히 C₁₋₆, 지방족 탄화수소 그룹을 추가로 가질 수 있다.

[0161] R^{1'} 내지 R^{4'}는 사용되는 노광 과정에 따라서 적합하게 선택되는 것이 바람직하다. 디스플레이 적용에서, 예를 들면, g-, h- 및 i-선에 대해 흡광 과정을 이동시키는 불포화 탄화수소 결합 관능성 그룹, 예를 들면, 비닐 및 알킬닐은, 알콕시, 니트로 등이 사용되고, 메톡시 및 에톡시가 특히 바람직하다.

[0162] 특히, 하기를 포함할 수 있다.



[0163]

[0164] 본 발명의 조성물이 비-감광성 조성물인 경우, 열 산 발생제 또는 열 염기 발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서, 열 산 발생제 또는 열 염기 발생제는 열로 인해 결합 개열이 발생하여 산 또는 염기를 생성시키는 화합물을 의미한다. 조성물을 코팅한 후 프리베이킹 가열시에는 이들이 산 또는 염기를 약간 생성하거나 거의 생성하지 않는 것이 바람직하다.

[0165] 열 산 발생제의 예는, 유기 산, 예를 들면, 다양한 지방족 설펜산 및 이의 염, 다양한 지방족 카복실산, 예를 들면, 시트르산, 아세트산 및 말레산 및 이의 염, 다양한 방향족 카복실산, 예를 들면, 벤조산 및 프탈산 및 이의 염, 방향족 설펜산 및 이의 암모늄 염, 다양한 아민 염, 방향족 디아조늄 염, 및 포스폰산 및 이의 염을 생성하는 염 및 에스테르를 포함한다.

[0166] 열 산 발생제 중에서, 특히, 바람직하게는 유기 산 및 유기 염기로 구성된 염이고, 추가로 바람직하게는 설펜산 및 유기 염기로 구성된 염이다. 바람직한 설펜산은 p-톨루엔설펜산, 벤젠설펜산, p-도데실벤젠설펜산, 1,4-나프탈렌디-설펜산, 메탄설펜산 등을 포함한다. 이들 산 발생제는 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0167] 열 염기 발생제의 예는 염기를 생성하는 화합물, 예를 들면, 이미다졸, 3차 아민 및 4차 암모늄, 및 이의 혼합물을 포함한다. 방출되는 염기의 예는 이미다졸 유도체, 예를 들면, N-(2-니트로벤질옥시카보닐) 이미다졸, N-(3-니트로벤질옥시카보닐) 이미다졸, N-(4-니트로벤질옥시카보닐) 이미다졸, N-(5-메틸-2-니트로벤질옥시카보닐) 이미다졸 및 N-(4-클로로-2-니트로벤질옥시카보닐) 이미다졸, 및 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데센-7을 포함한다. 산 발생제와 같이, 이들 염기 발생제는 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.

[0168] 다른 첨가제는 계면활성제, 현상액-용해 촉진제, 스크 제거제(scum remover), 밀착 향상제, 중합 억제제, 소포제, 증감제(photosensitizing enhancing agent) 등을 포함한다.

- [0169] 계면활성제는 도포성을 개선시킬 수 있기 때문에, 이를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리실록산 조성물에 사용될 수 있는 계면활성제의 예는 비이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양쪽성(amphoteretic) 계면활성제 등을 포함한다.
- [0170] 비이온성 계면활성제의 예는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르 및 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르; 폴리옥시에틸렌 지방 산 디에스테르; 폴리옥시 지방 산 모노에스테르; 폴리옥시에틸렌 폴리옥시프로필렌 블록 중합체; 아세틸렌 알콜; 아세틸렌 글리콜; 아세틸렌 알콜 유도체, 예를 들면, 아세틸렌 알콜의 폴리에톡실레이트; 아세틸렌 글리콜 유도체, 예를 들면, 아세틸렌 글리콜의 폴리에톡실레이트; 불소-함유 계면활성제, 예를 들면, Fluorad (상표명, 제조원: Sumitomo 3M Limited), Megafac (상표명, 제조원: DIC Corporation), Surufuron (상표명, Asahi Glass Co., Ltd.); 또는 유기실록산 계면활성제, 예를 들면, KP341 (상표명, 제조원: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)을 포함한다. 상기 아세틸렌 글리콜의 예는 3-메틸-1-부틴-3-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산-디올 등을 포함한다.
- [0171] 추가로, 음이온성 계면활성제의 예는 알킬 디페닐 에테르 디설포산의 암모늄 염 또는 유기 아민 염, 알킬 디페닐 에테르 설포산의 암모늄 염 또는 유기 아민 염, 알킬 벤젠 설포산의 암모늄 염 또는 유기 아민 염, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 황산의 암모늄 염 또는 유기 아민 염, 알킬 황산의 암모늄 염 또는 유기 아민 염 등을 포함한다.
- [0172] 추가로, 양쪽성 계면활성제의 예는 2-알킬-N-카복시메틸-N-하이드록시에틸 이미다졸륨 베타인, 라우르산 아미드 프로필 하이드록시설포 베타인 등을 포함한다.
- [0173] 이들 계면활성제는 단독으로 또는 2개 이상의 종류의 혼합물로 사용될 수 있고, 이의 혼합 비는, 조성물의 총 질량을 기준으로 하여, 보통 50 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 100 내지 5,000 ppm이다.
- [0174] 본 발명의 조성물이 감광성인 경우, 현상액-용해 촉진제 또는 스컴 제거제는 현상액 중 형성된 코팅 필름의 용해도를 제어하고 현상 후 스컴이 기판 상에 잔류를 방지하는 기능을 갖는다. 이러한 첨가제로서, 크라운 에테르를 채택할 수 있다. 이의 양은, 100 질량부 폴리실록산의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.05 내지 15 질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 질량부이다.
- [0175] 본 발명의 조성물이 감광성인 경우, 필요한 경우, 증감제가 포함될 수 있다. 포지티브형 증감제의 예는 바람직하게는 쿠마린, 케토쿠마린, 이의 유도체, 아세토페논, 감광 염료, 예를 들면, 피릴륨 염 및 티오피릴륨 염을 포함한다.
- [0176] 증감제로서, 또한 안트라센 골격을 갖는 화합물을 채택할 수 있다. 증감제가 조성물에 포함되는 경우, 양은, 폴리실록산의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 5 질량부이다.
- [0177] 본 발명의 조성물이 감광성인 경우, 중합 억제제의 예는 니트론, 니트록사이드 라디칼, 하이드로퀴논, 카테콜, 페노티아진, 페녹사진, 장애 아민, 이의 유도체, 및 UV 흡광제를 포함한다. 이의 양은, 폴리실록산의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 20 질량부이다.
- [0178] 소포제의 예는: 알콜 (C₁ 내지 C₁₈); 고급 지방 산, 예를 들면, 올레산 및 스테아르산; 고급 지방 산 에스테르, 예를 들면, 글리세린 모노라우레이트; 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 (PEG) (Mn: 200 내지 10,000) 및 폴리프로필렌글리콜 (PPG) (Mn: 200 내지 10,000); 실리콘 화합물, 예를 들면, 디메틸 실리콘 오일, 알킬-개질된 실리콘 오일 및 플루오로-실리콘 오일; 및 하기 상세하게 설명한 유기 실록산 계면활성제를 포함한다. 이들은 단독으로 또는 2개 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이의 양은, 100 질량부 폴리실록산의 총 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 3 질량부이다.
- [0179] 본 발명의 조성물로부터 경화 필름을 형성하는 과정에서, 밀착 향상제는 경화 후 형성된 응력에 의해 필름의 패턴이 벗겨지는 것을 방지하는 기능을 한다. 밀착 향상제로서, 이미다졸 및 실란 커플링제를 바람직하게는 채택한다.
- [0180] 이들 다른 첨가제를 단독으로 2개 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 이의 양은, 폴리실록산의 총 질량을 기준으로 하여, 20 질량부 이하, 바람직하게는 0.05 내지 15 질량부이다.
- [0181] <경화 필름 및 이를 포함하는 전자 디바이스>

- [0182] 본 발명에 따른 경화 필름은 본 발명에 따른 조성물을 기판에 도포하고 이를 가열하여 제작할 수 있다. 본 발명에 따른 조성물이 감광성 조성물인 경우, 패턴화 경화 필름을 형성할 수 있다.
- [0183] 첫번째로, 상기한 조성물을 기판에 도포한다. 본 발명에서 조성물의 코팅 필름의 형성은 조성물의 코팅 방법으로서 통상적으로 공지된 방법을 자유롭게 선택하여 수행할 수 있다. 특히, 딥 코팅, 롤 코팅, 바 코팅, 브러쉬 코팅, 스프레이 코팅, 닥터 코팅, 유동 코팅, 스핀 코팅, 슬릿 코팅 등으로부터 자유롭게 선택할 수 있다.
- [0184] 추가로, 조성물이 도포될 기판으로서, 적합한 기판, 예를 들면, 규소 기판, 유리 기판, 수지 필름 등이 사용될 수 있다. 다양한 반도체 장치 등은 필요한 경우 이들 기판 상에서 형성될 수 있다. 기판이 필름인 경우, 그라비아 코팅을 또한 사용할 수 있다. 목적하는 경우, 건조 공정이 필름을 코팅한 후 추가로 설정될 수 있다. 추가로, 필요한 경우, 코팅 공정은 1회 또는 2회 이상 반복되어 목적하는 형성되는 코팅 필름의 필름 두께를 만들 수 있다.
- [0185] 본 발명에 따른 다른 조성물의 코팅 필름을 형성한 후, 코팅 필름을 건조시키고 용매의 잔량을 감소시키기 위해 코팅 필름의 프리-베이킹 (열 처리)을 수행하는 것이 바람직하다. 프리-베이킹 공정은 일반적으로 70 내지 150℃에서, 바람직하게는 90 내지 120℃의 온도에서, 핫 플레이트의 경우에, 10 내지 180 초 동안, 바람직하게는 30 내지 90 초 동안 및 깨끗한 오븐의 경우에, 1 내지 30 분 동안 수행될 수 있다.
- [0186] 조성물이 비-감광성인 경우, 이에 코팅 필름은 이를 가열하여 경화된다. 이러한 가열 공정에서 가열 온도는, 코팅 필름이 경화될 수 있고 자유롭게 측정될 수 있는 온도이면, 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 실란올 그룹이 잔류하는 경우, 경화 필름의 내화학성이 불충분하게 될 수 있거나, 경화 필름의 유전율이 높아질 수 있다. 이러한 관점에서부터, 가열 온도에 대해서, 비교적 고온이 일반적으로 선택된다. 경화 반응을 촉진시켜 충분한 경화 필름을 획득하기 위해, 경화 온도는 바람직하게는 200℃ 이상, 보다 바람직하게는 300℃ 이상, 특히 바람직하게는 450℃ 이상이다. 일반적으로, 경화 온도가 높을 수록, 크랙이 필름에서 발생하는 경향이 있지만, 본 발명의 조성물이 사용되는 경우 크랙이 덜 발생하는 경향이 있다. 추가로, 가열 시간은 특별히 제한되지 않고, 일반적으로 10 분 내지 24 시간, 바람직하게는 30 분 내지 3 시간인 것으로 측정된다. 추가로, 이러한 가열 시간은 패턴화 필름의 온도가 목적하는 가열 온도에 도달한 후의 시간이다. 보통, 패턴화 필름이 가열 전 온도로부터 목적하는 온도에 도달할 때까지 수 분 내지 수 시간이 걸린다.
- [0187] 조성물이 감광성인 경우, 코팅 후 필름이 형성되고, 코팅 필름의 표면은 광으로 조사된다. 광 조사를 위해 사용되는 광원으로서, 패턴 형성 방법을 위해 통상 사용되는 어느 것을 사용할 수 있다. 이러한 광원으로서, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, 금속 할라이드 및 제논과 같은 램프, 레이저 다이오드, LED 등이 포함될 수 있다. 자외선, 예를 들면, g-선, h-선 및 i-선이 보통 조사 광으로서 사용된다. 반도체 등을 위한 초미세 가공을 제외하고는, 수 μm 내지 수십 μm 의 패턴화를 위한 360 내지 430 nm의 광 (고압 수은 램프)을 사용하는 것이 일반적이다. 그중에서도, 액정 디스플레이 디바이스의 경우에, 430 nm의 광이 종종 사용된다. 조사 광의 에너지는, 광원 및 코팅 필름의 필름 두께에 좌우되지만, 일반적으로 5 내지 2,000 mJ/cm^2 , 바람직하게는 10 내지 1,000 mJ/cm^2 이다. 조사 광 에너지가 5 mJ/cm^2 보다 낮으면, 일부 경우에 충분한 해상도가 획득될 수 없다. 반면, 조사 광 에너지가 2,000 mJ/cm^2 보다 큰 경우, 노광이 과도하게 되고, 할레이션(halation)이 발생할 수 있다.
- [0188] 패턴 형상의 광을 조사하기 위해, 일반적인 포토마스크를 사용할 수 있다. 이러한 포토마스크는 널리 공지된 것들로부터 자유롭게 선택될 수 있다. 조사 시점의 환경은 특별히 제한되지 않고, 일반적으로 주위 분위기 (공기 중) 또는 질소 분위기로서 설정될 수 있다. 기판의 전면 상에 필름을 형성하는 경우에, 광 조사를 기판의 전면 상에 수행할 수 있다. 본 발명에서, 패턴 필름은 또한 필름이 기판의 전면 상에 형성되는 경우를 포함한다.
- [0189] 노광 후 노광 부분에서 생성된 산 또는 염기에 의한 중합체간의 반응을 촉진시키기 위해, 노광후 베이킹 공정 (노광후 베이킹)을 특히 네거티브형의 경우에 필요한 경우 수행할 수 있다. 이러한 열 처리는 하기 언급한 가열 단계와 상이하다. 코팅 필름을 완전히 경화시키기 위해서가 아니라 현상 후 목적하는 패턴을 기판 상에 유지하고 현상에 의해 다른 부분을 제거하기 위해 수행된다. 노광후 베이킹을 수행하는 경우, 핫 플레이트, 오븐, 로 (furnace) 등을 사용할 수 있다. 가열 온도는, 조사에 의해 생성된 노광된 부분에서 산 또는 염기가 바람직하게는 비-노광된 면적으로 확산되지 않기 때문에, 과도하게 높아서는 안된다. 이러한 관점에서, 노광 후 가열 온도는 바람직하게는 40℃ 내지 150℃, 및 보다 바람직하게는 60℃ 내지 120℃이다. 조성물의 경화 속도를 제어하기 위해, 임의의 단계인 베이킹을 적용할 수 있다. 가열시 환경은, 특별히 제한되지 않지만, 조성물의 경화 속도를 제어하기 위해, 불활성 가스에서, 예를 들면, 질소에서, 진공하에, 감압하에, 산소 가스 등에서 수행함을 선택될 수 있다. 가열 시간은 바람직하게는 웨이퍼에서 온도 이력의 더 높은 균일성을 유지하기 위해 특정 수준 이상이고 바람직하게는 생성된 산 또는 염기의 확산을 제어하기 위해 너무 길지 않도록 한다. 이러한 관점에서,

가열 시간은 바람직하게는 20 초 내지 500 초이고, 보다 바람직하게는 40 초 내지 300 초이다. 포지티브형 감광성 조성물이 사용되는 경우, 이 단계에서 광 산 발생제, 광 염기 발생제, 열 산 발생제, 또는 열 염기 발생제의 산 또는 염기를 생성하지 않기 위해 또는 중합체 사이의 가교결합을 촉진시키지 않기 위해 노광 베이킹을 수행하지 않는 것이 바람직하다.

[0190] 광에 노광 후, 코팅 필름을 현상한다. 현상시 사용되는 현상 용액으로서, 감광성 조성물을 현상하는데 종래 사용되는 임의의 현상 용액을 사용할 수 있다. 현상 용액의 바람직한 예는 테트라알킬암모늄 하이드록사이드, 콜린, 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 금속 메타실리케이트 (수화물), 알칼리 금속 포스페이트 (수화물), 수성 암모니아, 알킬아민, 알칸올아민 및 헤테로사이클릭 아민과 같은 알칼리 화합물의 수용액인 알칼리 현상 용액을 포함하고, 특히 바람직한 알칼리 현상 용액은 TMAH 수용액이다. 알칼리 현상 용액에서, 수용성 유기 용매, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 또는 계면활성제가 필요한 경우 추가로 포함될 수 있다. 현상 방법은 또한 종래 공지된 방법으로부터 자유롭게 선택될 수 있다. 특히, 현상 용액 (딥)에 디핑, 패들, 샤워, 슬릿, 캡 코트, 스프레이 등과 같은 방법을 포함할 수 있다. 이에 의해 패턴이 수득될 수 있는 현상액으로 현상 후, 이를 물로 세정하는 것이 바람직하다.

[0191] 이후에, 전면 노광 (플러드 노광) 공정을 보통 수행한다. 광 산 발생제 또는 광 염기 발생제가 사용되는 경우, 산 또는 염기는 이러한 전면 노광 공정에서 생성된다. 광열 산 발생제 또는 광열 염기 발생제가 사용되는 경우, 광열 산 발생제 또는 광열 염기 발생제의 화학적 구조는 이러한 전면 노광 공정 중에 변화된다. 추가로, 반응되지 않은 디아조나프토퀸은 유도체가 필름에 존재하는 경우, 필름의 광학 투명도를 추가로 개선하기 위해 광에 의해 분해된다. 따라서, 투명도가 요구되는 경우, 전면 노광 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 열 산 발생제 또는 열 염기 발생제가 선택되는 경우, 전면 노광은 필수적이지는 않지만, 상기 목적을 위해 전면 노광을 수행하는 것이 바람직하다. 전면 노광 방법으로서, 전면 상에 약 100 내지 2,000 mJ/cm² (365 nm의 파장에서 노광 양 환산)으로 자외선 가시 노광기, 예를 들면, 얼라이너 (예를 들면, PLA-501F, 제조원: Canon Inc.)을 사용하여 광에 노광시키는 방법이 있다.

[0192] 현상 후, 수득한 코팅 필름을 가열에 의해 경화한다. 가열 조건은 비-감광성 조성물을 사용하는 상기 경우와 동일하다.

[0193] 본 발명에 따른 경화 필름은 후막화될 수 있다. 크랙이 발생되지 않는 필름 두께 범위는, 패턴 크기에 좌우되지만, 300℃에서 경화 후 0.1 μm 내지 500 μm 및 450℃에서 경화 후 0.1 μm 내지 10 μm이다.

[0194] 추가로, 본 발명에 따른 경화 필름은 높은 투과율을 갖는다. 특히, 400 nm의 파장을 갖는 광에 대한 투과율은 바람직하게는 90% 이상이다.

[0195] 이에 따라 형성된 경화 필름은 평판 패널 디스플레이 (FPD)와 같은 다양한 장치를 위한 평탄화 필름, 층간 절연 필름, 투명한 보호 필름 등으로서, 뿐만 아니라 저온 폴리실리콘을 위한 층간 절연 필름 또는 IC 칩을 위한 완충 코트 필름 등으로서 다수의 분야에서 적합하게 이용될 수 있다. 추가로, 경화 필름을 또한 광학 디바이스 재료 등으로서 사용할 수 있다.

[0196] 이후에 형성된 경화 필름을 추가로 가공 또는 회로 형성과 같이 기판을 후-처리하고, 필요한 경우, 전자 디바이스를 형성한다. 종래 공지된 방법 중 어느 것을 후-처리에 적용할 수 있다.

[0197] 본 발명을 실시예 및 비교 실시예를 사용하여 보다 구체적으로 하기에 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예 및 비교 실시예에 한정되지 않는다.

[0198] 합성 실시예 1 (폴리실록산 A의 합성)

[0199] 교반기, 온도계 및 냉각관이 장착된 2L 플라스크에 171 g의 25% TMAH 수용액, 600 ml의 이소프로필 알콜 (IPA) 및 4.0 g의 물을 채우고, 이어서, 적하 깔때기에서, 36.7 g의 메틸트리메톡시실란, 125 g의 페닐트리메톡시실란 및 28.6 g의 1,4-비스(디메틸메톡시실릴옥시)벤젠의 혼합된 용액을 제조하였다. 혼합된 용액을 플라스크에 40℃에서 적가하고, 동일한 온도에서 2 시간 동안 교반하고, 이어서, 10% HCl 수용액을 첨가하여 중화하였다. 400 ml의 톨루엔 및 600 ml의 물을 중화된 용액에 첨가하고, 혼합물을 2 상으로 분리시켰다. 이어서, 수성 상을 제거하였다. 유기 상을 300 ml의 물로 3회 세척하고, 수득한 유기 상을 감압하에 농축하여 용매를 제거하고, PGMEA를 첨가하여 35 질량% 고형분 농도를 갖도록 조정하였다.

[0200] 수득한 폴리실록산의 분자량 (폴리스티렌 환산)을 GPC로 측정하는 경우, 중량 평균 분자량 (하기에 때때로 "Mw"로서 단축됨)은 1,200이었다. 추가로, 수득한 수지 용액을 규소 웨이퍼 상에 프리-베이킹 후 필름 두께가 2

μm 가 되도록 스핀 코터 (MS-A100, 제조원: Mikasa Co., Ltd.)로 코팅하고, 프리-베이킹 후 2.38% TMAH 수용액 중 ADR을 측정하는 경우, 1,000 Å/sec였다.

- [0201] 합성 실시예 2 (폴리실록산 B의 합성)
- [0202] 교반기, 온도계 및 냉각관이 장착된 2L 플라스크에 196 g의 25% TMAH 수용액, 600 ml의 IPA 및 4.0 g의 물을 채우고, 이어서, 적하 깔때기에서, 28.6 g의 메틸트리메톡시실란, 97.2 g의 페닐트리메톡시실란 및 85.8 g의 1,4-비스(디메틸메톡시실릴옥시)벤젠의 혼합된 용액을 제조하였다. 혼합된 용액을 플라스크에 40°C에서 적가하고, 동일한 온도에서 2 시간 동안 교반하고, 이어서 10% HCl 수용액을 첨가하여 중화하였다. 400ml의 톨루엔 및 600 ml의 물을 중화된 용액에 첨가하고, 혼합물을 2 상으로 분리시켰다. 이어서, 수성 상을 제거하였다. 유기 상을 300 ml의 물로 3회 세척하고, 수득한 유기 상을 감압하에 농축하여 용매를 제거하고, PGMEA를 첨가하여 35 질량% 고형분 농도를 갖도록 조정하였다.
- [0203] 이에 따라 수득한 폴리실록산은 1,800의 Mw 및 1,200 Å/sec의 ADR을 가졌다.
- [0204] 합성 실시예 3 (폴리실록산 C의 합성)
- [0205] 교반기, 온도계 및 냉각관이 장착된 2L 플라스크에 216 g의 25% TMAH 수용액, 600 ml의 IPA 및 4.0 g의 물을 채우고, 이어서, 적하 깔때기에서, 19.0 g의 메틸트리메톡시실란, 55.4 g의 페닐트리메톡시실란 및 85.8 g의 1,4-비스(디메틸메톡시실릴옥시)벤젠의 혼합된 용액을 제조하였다. 혼합된 용액을 플라스크에 40°C에서 적가하고, 동일한 온도에서 2 시간 동안 교반하고, 이어서 10% HCl 수용액을 첨가하여 중화하였다. 400ml의 톨루엔 및 600 ml의 물을 중화된 용액에 첨가하고, 혼합물을 2 상으로 분리시켰다. 이어서, 수성 상을 제거하였다. 유기 상을 300 ml의 물로 3회 세척하고, 수득한 유기 상을 감압하에 농축하여 용매를 제거하고, PGMEA를 첨가하여 35 질량% 고형분 농도를 갖도록 조정하였다.
- [0206] 이에 따라 수득한 폴리실록산은 2,200의 Mw 및 900 Å/sec의 ADR을 가졌다.
- [0207] 합성 실시예 4 (폴리실록산 D의 합성)
- [0208] 교반기, 온도계 및 냉각관이 장착된 2L 플라스크에 256 g의 25% TMAH 수용액, 600 ml의 IPA 및 4.0 g의 물을 채우고, 이어서, 적하 깔때기에서, 19.0 g의 메틸트리메톡시실란, 55.4 g의 페닐트리메톡시실란, 43.1 g의 트리스-(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트 및 85.8 g의 1,4-비스(디메틸메톡시실릴옥시)벤젠의 혼합된 용액을 제조하였다. 혼합된 용액을 플라스크에 40°C에서 적가하고, 동일한 온도에서 2 시간 동안 교반하고, 이어서 10% HCl 수용액을 첨가하여 중화하였다. 400ml의 톨루엔 및 600 ml의 물을 중화된 용액에 첨가하고, 혼합물을 2 상으로 분리시켰다. 이어서, 수성 상을 제거하였다. 유기 상을 300 ml의 물로 3회 세척하고, 수득한 유기 상을 감압하에 농축하여 용매를 제거하고, PGMEA를 첨가하여 35 질량% 고형분 농도를 갖도록 조정하였다.
- [0209] 이에 따라 수득한 폴리실록산은 4,200의 Mw 및 900 Å/sec의 ADR을 가졌다.
- [0210] 합성 실시예 5 (폴리실록산 E의 합성)
- [0211] 교반기, 온도계 및 냉각관이 장착된 1L 3-구 플라스크에 8 g의 35% HCl 수용액, 400 g의 PGMEA 및 27 g의 물을 채우고, 이어서, 39.7 g의 페닐트리메톡시실란, 34.1 g의 메틸트리메톡시-실란, 30.8 g의 트리스-(3-트리메톡시실릴프로필) 이소시아누레이트 및 0.3 g의 트리메톡시실란의 혼합된 용액을 제조하였다. 혼합된 용액을 상기 플라스크에 10°C에서 적가하고, 동일한 온도에서 3 시간 동안 교반하였다. 이어서, 300 g의 프로필 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 분별깔때기를 사용하여 유성 층 및 수성 층으로 분리하였다. 분리 후 유성 층에 남아있는 나트륨을 추가로 제거하기 위해, 층을 200 g의 물로 4회 세척하고, 폐수 탱크의 pH가 4 내지 5인 것을 확인하였다. 수득한 유기 층을 감압하에 농축하여 용매를 제거하고, PGMEA 용액으로 조정하였다.
- [0212] 이에 따라 수득한 폴리실록산은 18,000의 Mw 및 900 Å/sec의 ADR을 가졌다.
- [0213] 비교 합성 실시예 1 (폴리실록산 F의 합성)
- [0214] 교반기, 온도계 및 냉각관이 장착된 1L 3-구 플라스크에 168 g의 페닐트리에톡시실란 및 53.5 g의 메틸트리에톡시실란을 채웠다. 이후에, 300 g의 PGMEA를 첨가하고, 혼합물을 예정된 교반 속도에서 교반하였다. 이어서, 18 g의 물에 용해된 30 g의 가성소다를 플라스크에 첨가하고, 반응을 1 시간 동안 수행하였다. 추가로, 18 g의 아세트산 및 54 g의 물을 첨가하고, 반응을 1 시간 동안 수행하고, 이어서, 10% HCl 수용액을 첨가하여 중화하였다. 400ml의 톨루엔 및 600 ml의 물을 중화된 용액에 첨가하고, 혼합물을 2 상으로 분리시켰다. 이어서, 수성 상을 제거하였다. 유기 상을 300 ml의 물로 3회 세척하고, 수득한 유기 상을 감압하에 농축하여 용매를 제거하

고, PGMEA를 첨가하여 35 질량% 고형분 농도를 갖도록 조정하였다.

- [0215] 이에 따라 수득한 폴리실록산은 1,600의 Mw를 가졌다.
- [0216] 비교 합성 실시예 2 (폴리실록산 G의 합성)
- [0217] 교반기, 온도계 및 냉각관이 장착된 500 mL 3-구 플라스크에 71.5 g의 1,4-비스(디메틸메톡시실릴옥시)벤젠을 채웠다. 이후에, 60 g의 PGME를 첨가하고, 혼합물을 예정된 교반 속도에서 교반하였다. 이어서, 1.52 g의 35% HCl 및 7 g의 물을 플라스크에 첨가하고, 반응을 2 시간 동안 수행하였다. 추가로, 100 ml의 톨루엔을 첨가하고, 혼합물을 분별깔때기로 유기 상 및 수성 상으로 분리하였다. 이어서, 수성 상을 제거하였다. 유기 상을 100 ml의 물로 3회 세척하고, 수득한 유기 상을 감압하에 농축하여 용매를 제거하고, PGMEA를 첨가하여 35 질량% 고형분 농도를 갖도록 조정하였다.
- [0218] 이에 따라 수득한 폴리실록산은 300의 Mw를 갖는다. 고분자량 폴리실록산을 합성하기가 어렵다.
- [0219] 비-감광성 조성물 A 내지 E, 및 비교 조성물 P 및 O의 제조
- [0220] 100 질량부의 폴리실록산 A에, 0.1 질량부의 KF-53 (Sin-Etsu Chemical Co.,)을 계면활성제로서 첨가하고, 혼합물을 교반하여 조성물 A를 제조하였다.
- [0221] 추가로, 각각의 100 질량부의 폴리실록산 A에, 100 질량부의 폴리실록산 B, 100 질량부의 폴리실록산 C, 및 100 질량부의 폴리실록산 D, 열 산 발생제로서 500 ppm의 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데센-7-오르토프탈산 염 및 0.1 질량부의 KF-53을 첨가하고, 혼합물을 교반하여, 각각 조성물 B, C, D, 및 E를 제조하였다.
- [0222] 추가로, 각각의 100 질량부의 폴리실록산 F 및 100 질량부의 폴리실록산 폴리실록산 G에, 열 산 발생제로서 500 ppm의 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데센-7-오르토프탈산 염 및 0.1 질량부의 KF-53을 첨가하고, 혼합물을 교반하여, 각각 비교 조성물 P 및 Q를 제조하였다.
- [0223] 포지티브형 감광성 조성물 F의 제조
- [0224] 100 질량부의 폴리실록산 A에, 디아조나프토퀴논 유도체로서 2.0 몰의 디아조나프토퀴논으로 개질된 4 질량부의 4,4'-(1-(4-(1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐)에틸리덴)-비스페놀, 광 산 발생제로서 1 질량부의 1,8-나프탈이미딜 트리플레이트 (상표명 "NAI-105", 제조원: Midori Kagaku Co., Ltd.) (이는 400 내지 800 nm의 파장에서 흡광 피크를 갖지 않는다), 및 계면활성제로서 0.1 질량부의 KF-53을 첨가하고, 혼합물을 교반하여 조성물 F를 제조하였다.
- [0225] 조성물 F를 4-인치 규소 웨이퍼 상에서 스핀 코팅으로 코팅하고, 이에 따라 최종 필름 두께는 2 μm 가 되었다. 수득한 코팅 필름을 100°C에서 90 초 동안 프리베이킹하여 용매를 증발시켰다. 건조된 코팅 필름을 g+h+i 선 마스크 얼라이너 (PLA-501F 타입, 제품명, 제조원: Canon Inc.)를 통해 100 내지 200 mJ/cm²를 사용하여 패턴 형상으로 광에 노광시켰다. 90 초 동안 2.38% TMAH 수용액을 사용하여 퍼들 현상하고, 순수로 60 초 동안 추가로 세정하였다. 수득한 패턴은 5 μm 1 : 1 콘택트 홀이었고, 노광부에 잔류물이 없고, 탁월한 패턴이 수득됨을 확인하였다.
- [0226] 포지티브형 감광성 조성물 G의 제조
- [0227] 조성물 G를, 100 질량부의 폴리실록산 A 대신에 80 질량부의 폴리실록산 A 및 20 질량부의 폴리실록산 E를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 조성물 F와 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0228] 조성물 G를 4-인치 규소 웨이퍼 상에서 스핀 코팅에 의해 코팅하고, 이에 따라, 최종 필름 두께가 2 μm 가 되었다. 수득한 코팅 필름을 100°C에서 90 초 동안 프리베이킹하여 용매를 증발시켰다. 건조된 코팅 필름을 g+h+i 선 마스크 얼라이너를 통해 100 내지 200 mJ/cm²를 사용하여 패턴 형상으로 광에 노광시켰다. 이어서, 90 초 동안 2.38% TMAH 수용액을 사용하여 퍼들 현상하고, 순수로 60 초 동안 추가로 세정하였다. 수득한 패턴은 5 μm 1 : 1 콘택트 홀이었고, 노광부에 잔류물이 없고, 탁월한 패턴이 수득됨을 확인하였다.
- [0229] 네거티브형 감광성 조성물 H의 제조
- [0230] 100 질량부의 폴리실록산 A에, 광 산 발생제로서 2 질량부의 1,8-나프탈이미딜 트리플레이트 및 계면활성제로서 0.1 질량부의 KF-53을 첨가하고, 혼합물을 교반하여 조성물 H를 제조하였다.
- [0231] 조성물 H를 4-인치 규소 웨이퍼 상에서 스핀 코팅에 의해 코팅하고, 이에 따라, 최종 필름 두께는 2 μm 가 되었다. 수득한 코팅 필름을 100°C에서 90 초 동안 프리베이킹하여 용매를 증발시켰다. 건조된 코팅 필름을 100 내

지 200 mJ/cm²를 갖는 패턴 형태로 g+h+i 선 마스크 얼라이너 (PLA-501F 타입, 제품명, 제조원: Canon Inc.)에 광에 노광시켰다 노광 후, 이를 100℃로 60 초 동안 가열하고, 이어서, 2.38% TMAH 수용액을 사용하여 60 초 동안 퍼들 현상을 수행하고, 순수로 60 초 동안 추가로 세정하였다. 수득한 패턴은 5 μm 1 : 1 콘택트 홀이었고, 노광부에 잔류물이 없고, 탁월한 패턴이 수득됨을 확인하였다.

- [0232] [크랙 역치(Crack threshold)]
- [0233] 각각의 조성물을 4-인치 유리 기판 상에서 스핀 코팅에 의해 코팅하고, 수득한 코팅 필름을 100℃에서 90 초 동안 프리베이킹하였다.
- [0234] 비교 조성물 Q로부터, 프리베이킹 후 백색 결정성 필름을 수득하고, 투명하고 균일한 필름을 수득하지 못하였다. 저 분자량을 갖는 폴리실록산의 높은 결정화도 때문인 것으로 평가되었다.
- [0235] 포지티브형 감광성 조성물 F 및 G를 각각 2.38% TMAH 수용액 중에 90 초 동안 정치하고, 순수로 60 초 동안 추가로 세정하였다.
- [0236] 네거티브형 감광성 조성물 H를 g+h+i 선 마스크 얼라이너에 의해 100 mJ/cm²를 사용하여 패턴 형상으로 광에 노광시키고, 2.38% TMAH 수용액에 60 초 동안 정치시키고, 순수로 60 초 동안 추가로 세정하였다.
- [0237] 이어서, 조성물 F, G, 및 H에 각각 g+h+i 선 마스크 얼라이너를 통해 1,000 mJ/cm²로 플러드 노광을 수행하였다.
- [0238] 이후에, 조성물 A 내지 H 및 비교 조성물 P로부터 수득한 코팅 필름을 300℃에서 60 분 동안 가열하여 경화하였다. 표면을 크랙의 존재 또는 부재를 확인하기 위해 가시적으로 관찰하였다. 크랙이 발생하는 임계 필름 두께 (critical film thickness)를 측정하고, 하기한 바와 같이 평가하였다. 수득한 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0239] A: 필름 두께가 100 μm인 경우 어떠한 크랙도 확인되지 않았다 (임계 필름 두께: 100 μm 초과).
- [0240] B: 필름 두께가 5 μm 이상이고 100 μm 미만인 경우 크랙이 확인되었다 (임계 필름 두께: 5 μm 이상이고 100 μm 미만).
- [0241] C: 필름 두께가 5 μm 미만인 경우 크랙이 확인되었다 (임계 필름 두께: 5 μm 미만).
- [0242] 상기 경화 필름을 450℃에서 60 분 동안 추가로 가열하고, 크랙이 발생하는 임계 필름 두께를 상기과 동일한 방식으로 측정하였다. 하기한 바와 같이 평가하고, 수득한 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0243] A: 필름 두께가 2 μm인 경우 어떠한 크랙도 확인되지 않았다 (임계 필름 두께: 2 μm 초과).
- [0244] B: 필름 두께가 1 μm 이상이고 2 μm 미만인 경우 크랙이 확인되었다 (임계 필름 두께: 1 μm 이상이고 2 μm 미만).
- [0245] C: 필름 두께가 1 μm 미만인 경우 크랙이 확인되었다 (임계 필름 두께: 1 μm 미만).

표 1

	300°C 에서 크랙에 대한 임계 필름 두께	450°C 에서 크랙에 대한 임계 필름 두께
조성물 A	A	A
조성물 B	A	A
조성물 C	A	A
조성물 D	A	A
조성물 E	A	A
조성물 F	A	A
조성물 G	A	A
조성물 H	A	A
비교 조성물 P	B	C

[0246]

[0247] [투과율]

[0248] 수득한 경화 필름의 400 nm에서의 투과율을 MultiSpec-1500 [제조원: Shimadzu Corporation]를 통해 측정할 경우, 이들 모두는 90% 이상이었다.