



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0055830
(43) 공개일자 2017년05월22일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 65/00 (2006.01) C08K 5/08 (2006.01)
C08K 5/3477 (2006.01) C09D 165/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08L 65/00 (2013.01)
C08K 5/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0159103
(22) 출원일자 2015년11월12일
심사청구일자 2016년12월29일</p> | <p>(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자
김상수
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
강진희
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
팬코리아특허법인</p> |
|--|---|

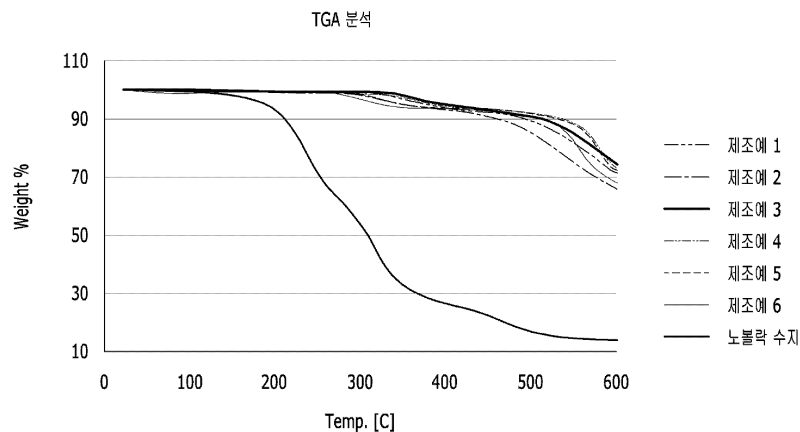
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 신규한 중합체를 포함하는 수지 조성물 및 이를 이용한 유기막

(57) 요약

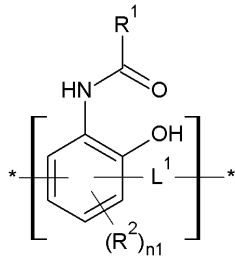
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체 및 용매를 포함하는 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조 (뒷면에 계속)

대표도



된 유기막을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 각 치환기는 명세서에 정의된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류

C08K 5/3477 (2013.01)

C09D 165/00 (2013.01)

(72) 발명자

강희경

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김찬우

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이범진

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

조성서

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

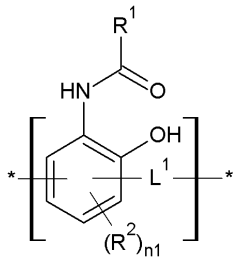
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체 및 용매를 포함하는 수지 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴기이고,

R²는 할로겐 원자, 히드록시기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

L¹은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

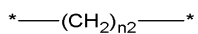
n1은 0 내지 2의 정수이다.

청구항 2

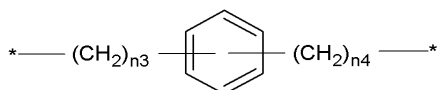
제1항에 있어서,

상기 L¹은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 수지 조성물.

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,

n2는 1 내지 10의 정수이고,

n_3 및 n_4 는 각각 독립적으로 1 내지 7의 정수이고,

R^3 은 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매는 끓는점이 서로 상이한 2종 이상의 유기용매를 포함하는 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용매는 상기 중합체 100 중량부에 대해 130 중량부 내지 2,000 중량부로 포함되는 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 디아조퀴논 화합물, 열산 발생제, 광산 발생제 또는 이들의 조합을 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

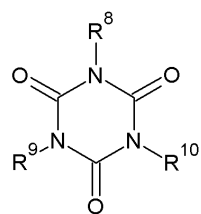
상기 수지 조성물은 가교제를 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 7

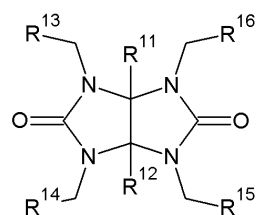
제6항에 있어서,

상기 가교제는 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시되는 수지 조성물:

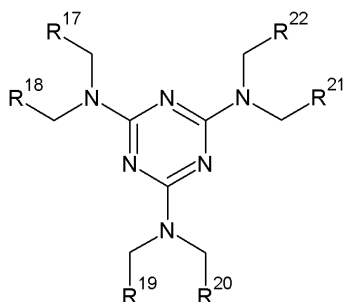
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 5 내지 화학식 7에서,

R⁸ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이고,

R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

R¹³ 내지 R²²는 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이다.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 가교제는 상기 중합체 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 60 중량부로 포함되는 수지 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 흑색 안료를 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 흑색 안료는 아닐린 블랙, 페릴렌 블랙, 티타늄 블랙, 시아닌 블랙, 리그닌 블랙, 락탐계 유기 블랙, RGB 블랙, 카본블랙 또는 이들의 조합을 포함하는 수지 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 수지 조성물은 말론산, 3-아미노-1,2-프로판디올, 레벨링제, 계면활성제, 라디칼 중합개시제 또는 이들의 조합의 첨가제를 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 수지 조성물을 이용하여 제조된 유기막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 신규한 중합체를 포함하는 수지 조성물 및 이를 이용한 유기막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 반도체 소자의 보호막, 층간 절연막 또는 디스플레이 절연층 등으로 사용되는 유기막은 패턴 형성성을 가지게 하여 공정 수를 줄일 수 있다. 그리고, 상기 유기막을 구성하는 포지티브형 재료의 경우 UV 노광을 통해 빛을 받은 부분에서 화학변화를 하여 알칼리 용액에 현상이 된다. 그 후 막을 견고하게 위해 경화를 한다.

[0004] 그러나, 상기 유기막을 구성하는 포지티브형 재료로 알려진 종래 폴리벤조옥사졸, 폴리이미드 또는 실리콘 기반의 고분자 물질들의 경우 패턴 형성성 및 안정성 등이 떨어지는 문제가 있었다.

[0005] 이에, 패턴 형성성 및 안정성 등이 우수한 유기막 제조용 중합체 및 이를 포함하는 수지 조성물을 개발하려는 노력이 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

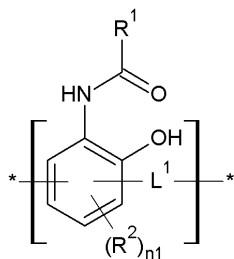
[0007] 일 구현예는 열적특성이 우수한 신규한 중합체를 포함하여 감도 및 패턴 형성성이 우수한 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또 다른 일 구현예는 상기 수지 조성물을 이용하여 제조된 유기막을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체 및 용매를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아릴기이고,

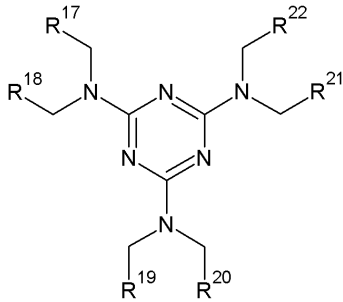
[0015] R²는 할로젠 원자, 히드록시기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

[0016] L¹은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

[0017] n1은 0 내지 2의 정수이다.

[0018] 상기 R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다.

[0040] [화학식 7]



[0041]

[0042] 상기 화학식 5 내지 화학식 7에서,

[0043] R^8 내지 R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이고,

[0044] R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0045] R^{13} 내지 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이다.

[0046] 상기 가교제는 상기 중합체 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 60 중량부로 포함될 수 있다.

[0047] 상기 수지 조성물은 흑색 안료를 더 포함할 수 있다.

[0048] 상기 흑색 안료는 아닐린 블랙, 페릴렌 블랙, 티타늄 블랙, 시아닌 블랙, 리그닌 블랙, 락탐계 유기 블랙, RGB 블랙, 카본블랙 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 수지 조성물은 말론산, 3-아미노-1,2-프로판디올, 레벨링제, 계면활성제, 라디칼 중합개시제 또는 이들의 조합의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0050] 또 다른 일 구현예는 상기 수지 조성물을 이용하여 제조된 유기막을 제공한다.

[0051] 기타 본 발명의 측면들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0053] 일 구현예에 따른 중합체는 열적 특성이 우수하여, 이를 포함하는 수지 조성물을 이용하여 테이프 각도 조절이 용이하고, 감도가 우수한 유기막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 "합성예 1 내지 합성예 6"의 중합체 및 "비교예 1과 비교예 2에 사용"된 중합체의 온도에 따른 무게 감소량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0057] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "알킬기"란 C1 내지 C20 알킬기를 의미하고, "알케닐기"란 C2 내지 C20 알케닐기를 의미하고, "사이클로알케닐기"란 C3 내지 C20 사이클로알케닐기를 의미하고, "헤테로사이클로알케닐기"란 C3 내지 C20 헤테로사이클로알케닐기를 의미하고, "아릴기"란 C6 내지 C20 아릴기를 의미하고, "아릴알킬기"란 C6 내지 C20 아릴알킬기를 의미하며, "알킬렌기"란 C1 내지 C20 알킬렌기를 의미하고, "아릴렌기"란 C6 내지 C20 아릴렌기를 의미하고, "알킬아릴렌기"란 C6 내지 C20 알킬아릴렌기를 의미하고, "헤테로아릴렌

기"란 C3 내지 C20 헤테로아릴렌기를 의미하고, "알콕실렌기"란 C1 내지 C20 알콕실렌기를 의미한다.

[0058] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환"이란 적어도 하나의 수소 원자가 할로겐 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, C1 내지 C20 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아민기, 이미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기(예컨대, $^*-O(C=O)CH_3$ 등), 에테르기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기 또는 그것의 염, 인산이나 그것의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C20 아릴기, C3 내지 C20 사이클로알킬기, C3 내지 C20 사이클로알케닐기, C3 내지 C20 사이클로알키닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알키닐기, C3 내지 C20 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0059] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "헤테로"란, 화학식 내에 N, O, S 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자가 적어도 하나 포함된 것을 의미한다.

[0060] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트"와 "메타크릴레이트" 둘 다 가능함을 의미하며, "(메타)아크릴산"은 "아크릴산"과 "메타크릴산" 둘 다 가능함을 의미한다.

[0061] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "조합"이란 혼합 또는 공중합을 의미한다.

[0062] 본 명세서 내 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학 결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미한다.

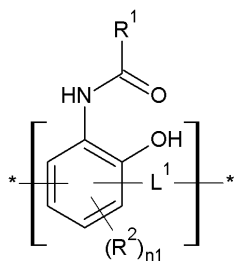
[0063] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

[0065] 일 구현예에 따른 수지 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체 및 용매를 포함한다.

[0066] 이하, 다른 일 구현예에 따른 수지 조성물의 각 구성 성분에 대해 자세히 설명한다.

[0068] 중합체

[0069] [화학식 1]



[0070]

[0071] 상기 화학식 1에서,

[0072] R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아릴기이고

[0073] R^2 는 할로겐 원자, 히드록시기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고,

[0074] L^1 은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

[0075] $n1$ 은 0 내지 2의 정수이다.

[0076] 일 구현예에 따른 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하기 때문에 열적 특성이 우수하다.

- [0077] 예컨대, 상기 R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기일 수 있다.
- [0078] 예컨대, 상기 R^2 는 히드록시기가 치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.
- [0079] 예컨대, 상기 L^1 은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0080] [화학식 2]
- [0081] $*-(CH_2)_{n2}-*$
- [0082] [화학식 3]
- [0083] $*-(CH_2)_{n3}-\text{C}_6\text{H}_4-(CH_2)_{n4}-*$
- [0084] [화학식 4]
- [0085] $\begin{array}{c} * \\ | \\ R^3 \\ | \\ * \end{array}$
- [0086] 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,
- [0087] $n2$ 는 1 내지 10의 정수이고,
- [0088] $n3$ 및 $n4$ 는 각각 독립적으로 1 내지 7의 정수이고,
- [0089] R^3 은 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이다.
- [0090] 상기 R^1 이 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, 상기 L^1 이 상기 화학식 2 내지 화학식 4로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 경우, 중합체의 열적 특성은 보다 우수해지게 된다.
- [0091] 상기 중합체는 말단의 어느 한쪽 또는 양쪽에, 반응성 말단봉쇄 단량체로부터 유도된 열중합성 관능기를 가질 수 있다. 상기 반응성 말단봉쇄 단량체는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 모노아민류, 모노엔하이드라이드류 또는 이들의 조합인 것이 바람직하다. 상기 모노아민류는 톨루이딘, 디메틸아닐린, 에틸아닐린, 아미노페놀, 아미노벤질알콜, 아미노인단(aminoindan), 아미노아세톤페논 또는 이들의 조합 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0092] 또한, 상기 중합체를 포함하는 수지 조성물의 경우, 테이퍼 각도를 20° 내지 60° , 예컨대 25° 내지 55° , 예컨대 30° 내지 55° , 예컨대 35° 내지 55° 로 유지할 수 있어, 우수한 테이퍼 특성을 나타낼 수 있다.
- [0093] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체는 3,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 예컨대 3,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 예컨대 3,000 g/mol 내지 30,000 g/mol, 예컨대 3,000 g/mol 내지 20,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 일 구현예에 따른 중합체가 상기 범위, 특히 3,000 g/mol 내지 20,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 경우, 열적 특성이 우수해지게 되며, 알칼리 수용액으로 현상 시 비노광부에서 충분한 잔막율을 얻을 수 있고, 감도 및 내화학성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 한편, 중합체의 중량평균 분자량이 3,000 g/mol 미만일 경우, 유기막 형성을 위한 재료로 적합하지 않을 수 있다.
- [0094] 일 구현예에 따른 수지 조성물은 상기 중합체 외에 하이드록시 스티렌 수지, 노볼락 수지, 비스페놀 A 수지, 비스페놀 F 수지, 아크릴레이트 수지, 실란올기 함유 수지, 실세스퀴옥산 수지, 폴리하이드록시아미드 수지, 폴리아미드산 수지 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 용매
- [0097] 상기 감광성 수지 조성물은 상기 중합체를 비롯하여 후술하는 디아조퀴논 화합물, 광산 발생제, 열산 발생제,

가교제 등의 각 성분을 용이하게 용해시킬 수 있는 용매를 포함할 수 있다.

[0098] 상기 용매는 유기용매를 사용하며, 구체적으로는 N-메틸-2-피롤리돈, 감마-부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산메틸(메틸락테이트), 락트산에틸(에틸락테이트), 락트산부틸(부틸락테이트), 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸에테르, 피루브산메틸(메틸피루베이트), 피루브산에틸(에틸피루베이트), 메틸-3-메톡시 프로피오네이트, 벤질알코올 또는 이들의 조합 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0099] 상기 용매는 스핀 코팅, 슬릿 다이 코팅 등 감광성 수지막을 형성하는 공정에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0100] 상기 용매는 끓는점이 서로 상이한 2종 이상의 유기용매, 예컨대 제1 유기용매 및 제2 유기용매를 포함할 수 있다.

[0101] 구체적으로, 제1 유기용매의 끓는점 및 제2 유기용매의 끓는점은 20℃ 이상 차이가 날 수 있다. 서로 다른 2종의 유기용매를 사용하고, 상기 서로 다른 2종의 유기용매 간 끓는점의 차이가 20℃ 이상인 경우, 기재 상에 수지 조성물을 보다 균일하게 코팅시킬 수 있다.

[0102] 상기 용매는 중합체 100 중량부에 대하여 130 중량부 내지 2,000 중량부, 예컨대 200 중량부 내지 1,800 중량부, 예컨대 200 중량부 내지 1,500 중량부로 사용되는 것이 좋다. 용매의 함량이 상기 범위일 때는 충분한 두께의 막을 코팅할 수 있으며, 용해도 및 코팅성이 우수해지게 된다.

[0103] 다른 일 구현예에 따른 수지 조성물은 상기 중합체 및 용매 외에 디아조퀴논 화합물, 열산 발생제, 광산 발생제, 가교제, 흑색안료, 기타 첨가제 또는 이들의 조합을 포함한다.

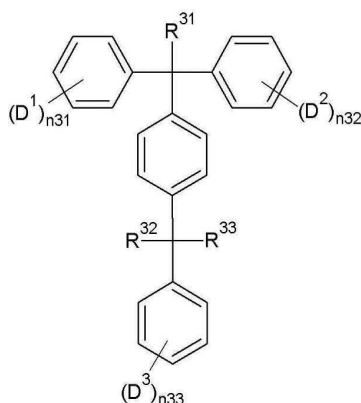
[0104] 이하, 다른 일 구현예에 따른 수지 조성물의 각 구성 성분에 대해 자세히 설명한다.

[0106] 디아조퀴논 화합물

[0107] 상기 디아조퀴논 화합물로는 1,2-벤조퀴논디아지드 구조 또는 1,2-나프토퀴논디아지드 구조를 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0108] 상기 디아조퀴논 화합물의 대표적인 예로는 하기 화학식 16 및 하기 화학식 18 내지 화학식 20으로 표현되는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0109] [화학식 16]



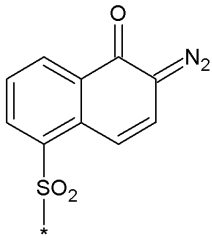
[0110] 상기 화학식 16에서,
[0111]

[0112] R^{31} 내지 R^{33} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있으며, 구체적으로는 CH_3 일 수 있고,
[0113] D^1 내지 D^3 는 각각 독립적으로 OQ일 수 있고, 상기 Q는 수소 원자, 하기 화학식 17a로 표시되는 작용기 또는 하

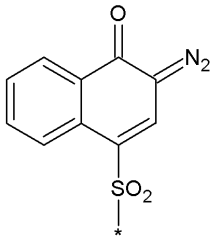
기 화학식 17b로 표시되는 작용기일 수 있으며, 이때 Q는 동시에 수소 원자일 수는 없고,

n31 내지 n33은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수일 수 있다.

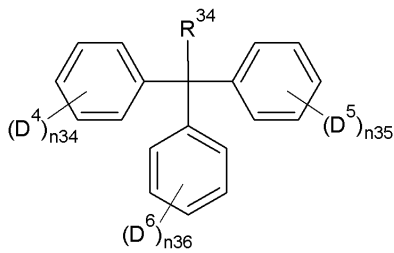
[화학식 17a]



[화학식 17b]



[화학식 18]



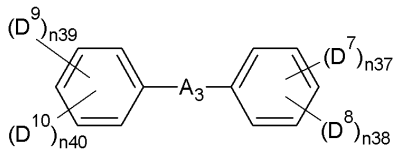
상기 화학식 18에서,

R³⁴는 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있고,

D⁴ 내지 D⁶는 각각 독립적으로 OQ일 수 있고, 상기 Q는 상기 화학식 16에서 정의된 것과 동일하고,

n34 내지 n36은 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[화학식 19]



상기 화학식 19에서,

A₃는 CO 또는 CR⁵⁰⁰₅₀₁일 수 있고, 상기 R⁵⁰⁰ 및 R⁵⁰¹은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있고,

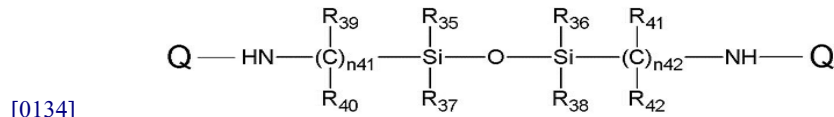
D⁷ 내지 D¹⁰는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, OQ 또는 NHQ일 수 있고, 상기 Q는 상기 화학식 16에서 정의된 것과 동일하고,

n37, n38, n39 및 n40은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수일 수 있고,

n37+n38 및 n39+n40은 각각 독립적으로 5 이하의 정수일 수 있고,

[0132] 단, 상기 D^7 내지 D^{10} 중 적어도 하나는 OQ이며, 하나의 방향족 환에는 OQ가 1개 내지 3개 포함될 수 있고, 다른 하나의 방향족 환에는 OQ가 1개 내지 4개로 포함될 수 있다.

[0133] [화학식 20]



[0135] 상기 화학식 20에서,

[0136] R_{35} 내지 R_{42} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있고,

[0137] $n41$ 및 $n42$ 는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수일 수 있고, 구체적으로는 2 내지 4의 정수일 수 있고,

[0138] Q는 상기 화학식 16에서 정의된 것과 동일하다.

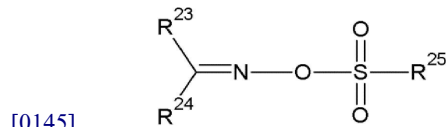
[0139] 상기 디아조퀴논 화합물은 상기 중합체 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 100 중량부, 예컨대 10 중량부 내지 80 중량부, 예컨대 10 중량부 내지 50 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 디아조퀴논 화합물의 함량이 상기 범위일 때 노광에 의해 잔사없이 패턴 형성이 잘 되며, 현상 시 막 두께 손실이 없고, 양호한 패턴을 얻을 수 있다.

[0141] 광산 발생제

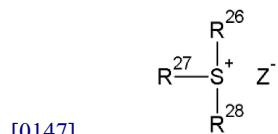
[0142] 상기 수지 조성물은 상기 디아조퀴논 화합물 대신 광산 발생제(PAG: Photo Acid Generator)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 수지 조성물은 상기 디아조퀴논 화합물과 함께 광산 발생제를 더 포함할 수 있다.

[0143] 상기 광산 발생제는 하기 화학식 10 또는 화학식 11로 표시될 수 있다

[0144] [화학식 10]



[0146] [화학식 11]



[0148] 상기 화학식 10 및 화학식 11에서,

[0149] R^{23} , R^{24} 및 R^{26} 내지 R^{28} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 유기기이고,

[0150] R^{25} 는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0151] Z^- 는 유기산의 음이온이다.

[0152] 예컨대, 상기 R^{22} 및 R^{23} 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

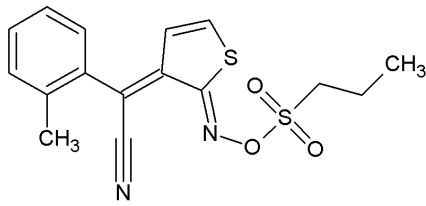
[0153] 예컨대, 상기 R^{26} 및 R^{27} 은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0154] 예컨대, 상기 Z^- 는 불소기(-F)를 가질 수 있다.

[0155] 예컨대, 상기 Z^- 는 질소, 탄소 및 술포닐기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 가질 수 있다.

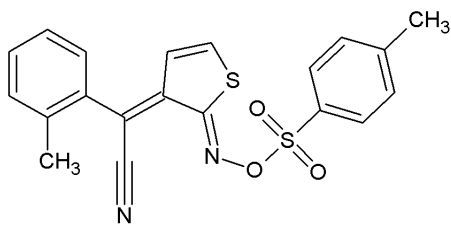
[0156] 상기 화학식 10은 하기 화학식 10-1 내지 화학식 10-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0157] [화학식 10-1]



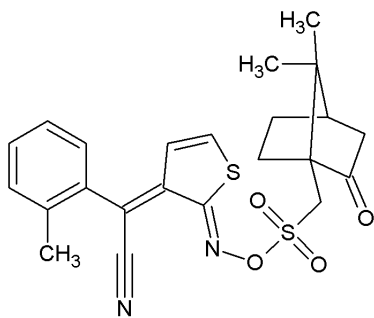
[0158]

[0159] [화학식 10-2]



[0160]

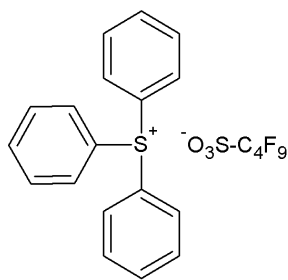
[0161] [화학식 10-3]



[0162]

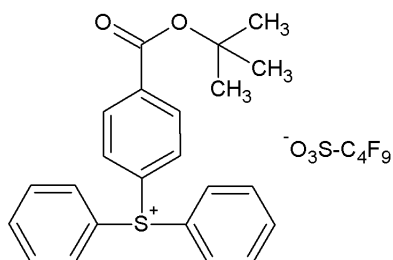
[0163] 상기 화학식 11은 하기 화학식 11-1 내지 화학식 11-7 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0164] [화학식 11-1]



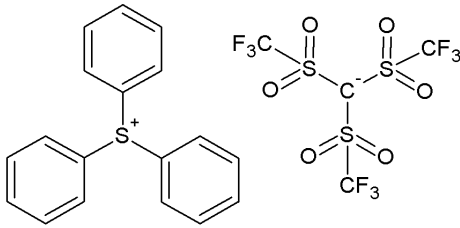
[0165]

[0166] [화학식 11-2]



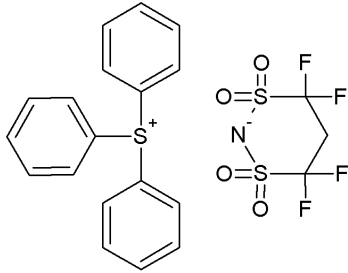
[0167]

[0168] [화학식 11-3]



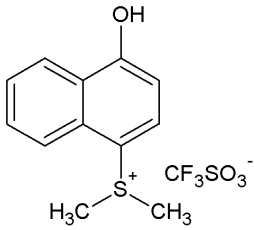
[0169]

[0170] [화학식 11-4]



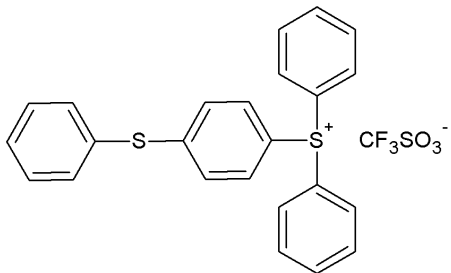
[0171]

[0172] [화학식 11-5]



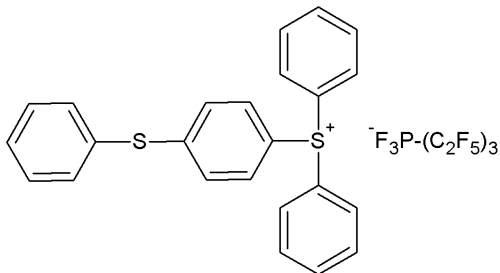
[0173]

[0174] [화학식 11-6]



[0175]

[0176] [화학식 11-7]



[0177]

[0178] 상기 광산발생제는 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 20 중량부, 예컨대 0.5 중량부 내지 15 중량부, 예컨대 3 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 광산발생제가 상기 함량 범위 내로 포함될 경우, 노광부에서의 수지 조성물의 현상이 쉬워진다.

[0180] 열산 발생제

[0181] 상기 감광성 수지 조성물은 열산 발생제를 더 포함할 수 있다.

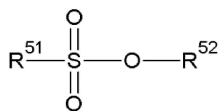
[0182] 상기 열산 발생제는 열에 의해 분해되어 산을 발생하는 물질로서, 통상의 열산 발생제를 사용할 수 있으며, 열에 의해 분해되는 온도(열분해 온도)는 120℃ 내지 250℃의 범위를 갖는 것을 사용할 수 있다.

[0183] 열산 발생제의 열분해 온도가 상기 범위 내일 경우, 스کم(scum)이 발생하지 않고, 열 경화 시 패턴 형상이 흘러내리지 않으며, 아웃가스 발생량을 줄일 수 있다. 또한, 중합체의 가교, 폐환반응이 원활하게 일어나도록 함으로써, 내화학적, 내열성, 절연성 등 신뢰성을 향상시킬 수도 있다.

[0184] 상기 열산 발생제는 후술하는 가교제와 중합체 간의 가교 반응의 촉매 역할을 할 뿐만 아니라, 저온에서도 중합체의 폐환 반응이 원활하게 일어나도록 하는 역할을 한다. 이에 따라, 저온 소성에 의하더라도 아웃 가스 발생량이 적고, 내열성 및 내화학성이 우수한 유기막을 얻을 수 있다.

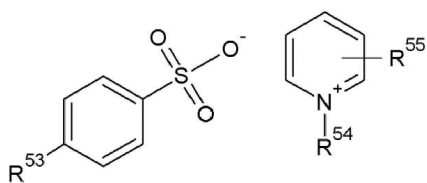
[0185] 상기 열산 발생제는, 예컨대, 하기 화학식 36, 화학식 37 또는 이들의 조합으로 표시될 수 있다.

[0186] [화학식 36]



[0187]

[0188] [화학식 37]



[0189]

[0190] 상기 화학식 36 및 화학식 37에서,

[0191] R^{51} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0192] R^{52} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알키닐기 또는 이들의 조합이고,

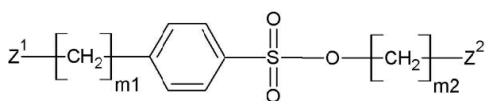
[0193] R^{53} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의 조합이고,

[0194] R^{54} 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 또는 이들의 조합이고,

[0195] R^{55} 은 수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 또는 이들의 조합이다.

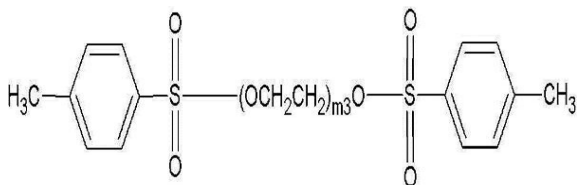
[0196] 상기 화학식 36은 하기 화학식 36a 내지 화학식 36c로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0197] [화학식 36a]



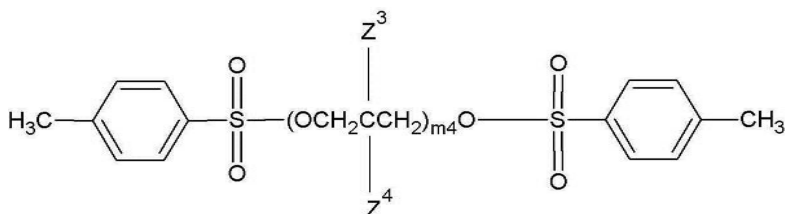
[0198]

[0199] [화학식 36b]



[0200]

[0201] [화학식 36c]



[0202]

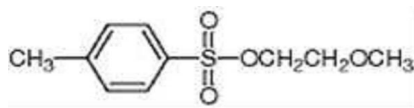
[0203] 상기 화학식 36a 내지 화학식 36c에서,

[0204] m1 내지 m4는 각각 독립적으로 0 내지 10, 예컨대 0 내지 6의 정수이고,

[0205] Z¹ 내지 Z⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이다.

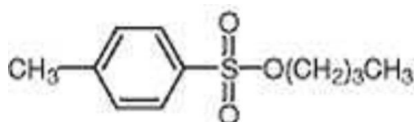
[0206] 상기 화학식 36 및 화학식 37은 하기 화학식 38 내지 화학식 44로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0207] [화학식 38]



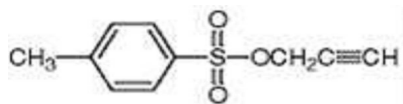
[0208]

[0209] [화학식 39]



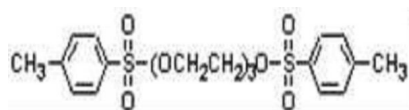
[0210]

[0211] [화학식 40]



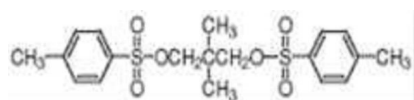
[0212]

[0213] [화학식 41]



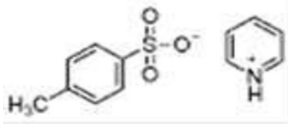
[0214]

[0215] [화학식 42]



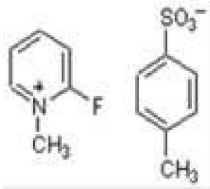
[0216]

[0217] [화학식 43]



[0218]

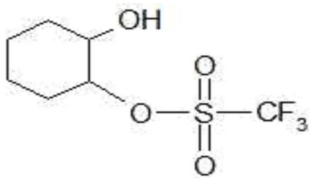
[0219] [화학식 44]



[0220]

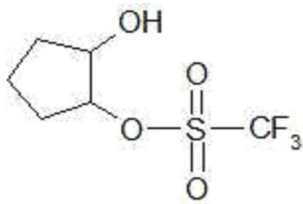
[0221] 또한, 하기 화학식 45 내지 화학식 48로 표시되는 화합물도 열산발생제로 사용될 수 있다.

[0222] [화학식 45]



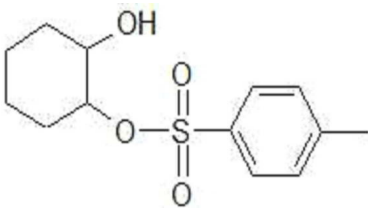
[0223]

[0224] [화학식 46]



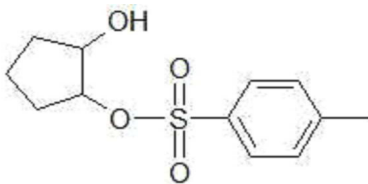
[0225]

[0226] [화학식 47]



[0227]

[0228] [화학식 48]



[0229]

[0230] 상기 열산 발생제는, 상기 중합체 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 60 중량부, 1 중량부 내지 50 중량부, 예컨대 5 중량부 내지 40 중량부, 예컨대 5 중량부 내지 35 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 열산 발생제의 함량이 상기 범위 내인 경우, 중합체의 폐환이 충분히 일어나 수지의 열적, 기계적 특성이 우수해지며, 보관안정성과 감도 또한 우수해진다.

[0231] 상기 열산 발생제는 경화 온도 조건에 따라 선택될 수 있으며, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

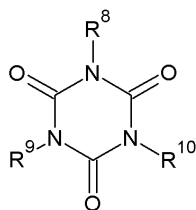
[0232] 상기 열산발생제 이외에도 p-톨루엔 술폰산, 벤젠술폰산과 같은 알릴술폰산, 트리플루오르메탄술폰산, 플루오르부탄술폰산과 같은 퍼플루오르알킬 술폰산, 메탄 술폰산, 에탄 술폰산, 부탄 술폰산과 같은 알킬 술폰산 등을 사용할 수도 있다.

[0234] 가교제

[0235] 상기 수지 조성물은 가교제를 더 포함할 수 있다.

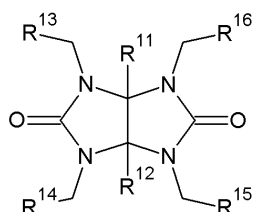
[0236] 상기 가교제는 하기 화학식 5 내지 화학식 7로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0237] [화학식 5]



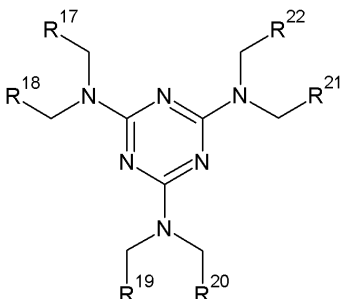
[0238]

[0239] [화학식 6]



[0240]

[0241] [화학식 7]



[0242]

[0243] 상기 화학식 5 내지 화학식 7에서,

[0244] R⁸ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이고,

[0245] R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0246] R¹³ 내지 R²²는 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이다.

[0247] 예컨대, 상기 R¹³ 내지 R²²는 각각 독립적으로 C1 내지 C5 알콕시기로 치환된 C1 내지 C10 알킬기일 수 있다. 이 경우, 가교제와 상기 중합체 간 반응이 보다 원활하게 일어나, 가교 구조를 용이하게 형성할 수 있다.

[0248] 상기 가교제는 일 구현예에 따른 수지 조성물의 경화 후 테이퍼 각도가 낮아지는 것을 방지하는 역할을 한다. 나아가, 상기 수지 조성물은, 패턴 형성 후 유기막(수지막)의 소성 시 가교제가 상기 중합체와 반응하여 가교 구조를 형성하며, 이 때 전술한 열산발생제를 함께 포함함으로써, 상기 열산발생제가 상기 가교제의 가교 구조 형성을 촉매하게 된다. 따라서, 300℃ 이하의 저온에서도 수지 조성물의 경화가 가능하고, 가교가 더욱 활발하

게 일어나며, 소성된 유기막(수지막)의 내열성 및 내화학성이 증가하게 된다. 또한, 가열 소성 후 막으로부터의 아웃가스(out gas)가 줄어들고, 이로써 유기막(수지막)에 다크 스팟이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 경화 후 막의 수축율도 크게 줄어들게 된다.

[0249] 예컨대, 상기 화학식 5 내지 화학식 7에서,

[0250] R^8 내지 R^{10} 및 R^{13} 내지 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 히드록시기로 치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이고,

[0251] R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

[0252] R^{13} 내지 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 히드록시기로 치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알콕시기이다.

[0253] 상기 가교제는 상기 중합체 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 60 중량부, 예컨대 1 중량부 내지 50 중량부, 예컨대 1 중량부 내지 45 중량부, 예컨대 5 중량부 내지 40 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 상기 가교제를 상기 범위로 사용하는 경우, 우수한 내열성 및 내화학성을 가질 수 있고, 아웃가스 제어가 가능할 수 있다.

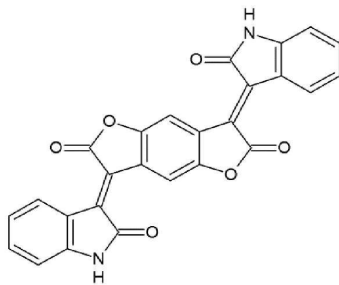
[0255] (F) 흑색 안료

[0256] 일 구현예에 따른 수지 조성물은 흑색 안료를 포함할 수 있다.

[0257] 일 구현예에 따른 수지 조성물이 흑색 안료를 포함할 경우, 상기 수지 조성물을 이용하여 차광막을 제조할 수 있다.

[0258] 상기 흑색 안료는 무기 흑색 안료, 유기 흑색 안료 또는 이들의 조합, 예컨대, 아닐린 블랙, 페틸렌 블랙, 티타늄 블랙, 시아닌 블랙, 리그닌 블랙, 락탐계 유기 블랙, RGB 블랙, 카본블랙 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 흑색 안료는 무기 흑색 안료 및/또는 유기 흑색 안료를 포함할 수 있고, 상기 무기 흑색 안료는 카본 블랙일 수 있고, 상기 유기 흑색 안료는 하기 화학식 A로 표시되는 락탐계 유기블랙일 수 있다.

[0259] [화학식 A]



[0260]

[0261] 상기 RGB 블랙은 적색 안료, 녹색 안료, 청색 안료, 바이올렛 안료, 황색 안료, 자색 안료 등의 유색 안료 중 적어도 2종 이상의 유색 안료가 혼합되어 흑색을 나타내는 안료를 의미한다.

[0262] 상기 흑색 안료가 카본블랙을 포함할 경우, 차광성, 표면평활성, 분산안정성 등이 우수하다. 한편, 상기 흑색 안료를 사용할 경우, 안트라퀴논계 안료, 페틸렌계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료 등의 색보정제와 함께 사용할 수도 있다.

[0263] 상기 안료를 분산시키기 위해 분산제를 함께 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상기 안료를 분산제로 미리 표면 처리하여 사용하거나, 수지 조성물 제조 시 안료와 함께 분산제를 첨가하여 사용할 수 있다.

[0264] 상기 분산제로는 비이온성 분산제, 음이온성 분산제, 양이온성 분산제 등을 사용할 수 있다. 상기 분산제의 구체적인 예로는, 폴리알킬렌글리콜 및 이의 에스테르, 폴리옥시알킬렌, 다가알코올에스테르알킬렌옥사이드 부가물, 알코올알킬렌옥사이드 부가물, 술폰산에스테르, 술폰산염, 카르복실산에스테르, 카르복실산염, 알킬아미드알킬렌옥사이드 부가물, 알킬아민 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0265] 상기 분산제의 시판되는 제품을 예로 들면, BYK社의 DISPERBYK-101, DISPERBYK-130, DISPERBYK-140,

DISPERBYK-160, DISPERBYK-161, DISPERBYK-162, DISPERBYK-163, DISPERBYK-164, DISPERBYK-165, DISPERBYK-166, DISPERBYK-170, DISPERBYK-171, DISPERBYK-182, DISPERBYK-2000, DISPERBYK-2001등; EFKA 케미칼社의 EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA-48, EFKA-49, EFKA-100, EFKA-400, EFKA-450 등; Zeneka社의 Solsperse 5000, Solsperse 12000, Solsperse 13240, Solsperse 13940, Solsperse 17000, Solsperse 20000, Solsperse 24000GR, Solsperse 27000, Solsperse 28000 등; 또는 Ajinomoto社의 PB711, PB821 등이 있다.

- [0266] 상기 분산제는 수지 조성물 총량에 대하여 0.1 중량% 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 분산제가 상기 범위 내로 포함될 경우, 수지 조성물의 분산성이 우수함에 따라 유기막 제조 시 안정성, 현상성 및 패턴성이 우수하다.
- [0267] 상기 안료는 수용성 무기염 및 습윤제를 이용하여 전처리하여 사용할 수도 있다. 안료를 상기 전처리하여 사용할 경우 안료의 평균입경을 미세화할 수 있다.
- [0268] 상기 전처리는 상기 안료를 수용성 무기염 및 습윤제와 함께 니딩(kneading)하는 단계 그리고 상기 니딩 단계에서 얻어진 안료를 여과 및 수세하는 단계를 거쳐 수행될 수 있다.
- [0269] 상기 니딩은 40℃ 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있고, 상기 여과 및 수세는 물 등을 사용하여 무기염을 수세한 후 여과하여 수행될 수 있다.
- [0270] 상기 수용성 무기염의 예로는 염화나트륨, 염화칼륨 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 습윤제는 상기 안료 및 상기 수용성 무기염이 균일하게 섞여 안료가 용이하게 분쇄될 수 있는 매개체 역할을 하며, 그 예로는 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 등과 같은 알킬렌글리콜모노알킬에테르; 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린폴리에틸렌글리콜 등과 같은 알코올 등을 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0271] 구체적으로, 상기 안료는 상기 분산제 및 유기용매를 포함하는 안료분산액의 형태로 사용될 수 있고, 상기 안료분산액은 고형분의 안료, 분산제 및 유기용매를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 고형분의 안료는 상기 안료분산액 총량에 대해 8 중량% 내지 12 중량%로 포함될 수 있다. 상기 안료분산액은 상기 수지 조성물 총량에 대하여 5 중량% 내지 70 중량%, 예컨대 5 중량% 내지 60 중량%, 예컨대 5 중량% 내지 55 중량%로 포함될 수 있다. 안료분산액이 상기 범위 내로 포함될 경우, 해상도 및 패턴의 직진성이 우수하다.
- [0273] (G) 기타 첨가제
- [0274] 일 구현예에 따른 수지 조성물은 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0275] 상기 수지 조성물은 코팅 시 얼룩이나 반점 방지, 레벨링 특성, 또는 미현상에 의한 잔사의 생성을 방지하기 위하여, 말론산이나 3-아미노-1,2-프로판디올, 레벨링제, 계면활성제, 라디칼 중합개시제 또는 이들의 조합의 첨가제 등을 포함할 수 있다. 이들 첨가제의 사용량은 원하는 물성에 따라 용이하게 조절될 수 있다.
- [0276] 또한 상기 수지 조성물은 밀착력 등의 향상을 위해 첨가제로서 에폭시 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 에폭시 화합물로는 에폭시 노볼락 아크릴 카르복실레이트 수지, 오르토 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 테트라메틸 비페닐 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0277] 상기 에폭시 화합물을 더 포함하는 경우 과산화물 개시제 또는 아조비스계 개시제와 같은 라디칼 중합 개시제를 더 포함할 수도 있다.
- [0278] 상기 에폭시 화합물은 상기 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 상기 에폭시 화합물이 상기 범위 내로 포함되는 경우 저장성 및 경제적으로 밀착력 및 기타 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0279] 또한 상기 수지 조성물은 막두께의 얼룩을 막거나, 현상성을 향상시키기 위해 적당한 계면활성제 또는 레벨링제를 첨가제로 더욱 사용할 수도 있다.
- [0280] 상기 감광성 수지 조성물은 예컨대 포지티브형 감광성 수지 조성물일 수 있다.
- [0281] 상기 감광성 수지 조성물, 예컨대 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 공정은 수지 조

성물을 지지 기판(기재) 상에 스핀 코팅, 슬릿 코팅, 잉크젯 프린팅 등으로 도포하는 공정; 상기 도포된 수지 조성물을 건조하여 수지 조성물 막을 형성하는 공정; 상기 수지 조성물 막을 노광하는 공정; 상기 노광된 수지 조성물 막을 알칼리 수용액으로 현상하여 유기막을 제조하는 공정; 및 상기 유기막을 가열처리하는 공정을 포함한다. 패턴을 형성하는 공정상의 조건 등에 대하여는 당해 분야에서 널리 알려진 사항이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0282] 또 다른 일 구현예에 따르면 상기 수지 조성물, 예컨대 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 유기막을 제공한다.

[0283] 상기 유기막은 감광성 수지막일 수 있다. 예컨대, 상기 감광성 수지막은 OLED 등의 유기발광장치용 절연막일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0284] 상기 수지 조성물은 표시 소자에서 절연막, 패시베이션층 또는 버퍼 코팅층을 형성하는 데 유용하게 사용될 수 있다. 즉, 상기 수지 조성물은 열적 특성이 우수하고 굴절률이 높아, 표시 장치의 표면 보호막 및 층간 절연막을 형성하는 데 유용하게 사용될 수 있다.

[0286] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0288] (실시예)

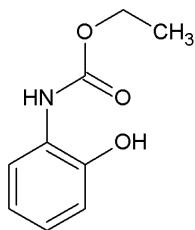
[0289] (중합체 제조)

[0290] 제조예 1

[0291] 교반기, 온도조절 장치, 질소가스주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물 0.019 mol 및 상기 화학식 12-1로 표시되는 화합물을 0.038 mol씩 투입하고 용매는 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME)를 사용하되, 전체 고형분은 15 중량%로 하였다.

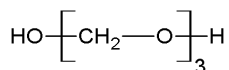
[0292] 반응기 온도를 95℃로 하고, NaOH를 상기 화학식 1-2로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 12-1로 표시되는 화합물 총량 대비 10 중량%로 투입하였고, 이 때 상기 NaOH는 20% 용액을 사용하였다. 5시간 동안 교반한 후, 반응을 종료하였다. 상온에서 HCl로 중화한 후 반응혼합물은 DIW(반응용액 무게의 10배)에 투입하여 침전물을 생성시키고, 상기 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 80℃의 진공 하에서 24 시간 이상 건조하여, 중량평균 분자량 4,500 g/mol의 중합체를 제조하였다. (중량평균 분자량의 측정은 Waters社의 GPC를 사용하였고, column은 shodex社 제품을 사용하였다.)

[0293] [화학식 1-1]



[0294]

[0295] [화학식 12-1]

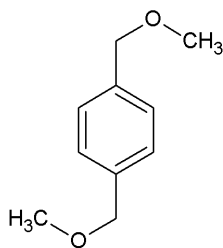


[0296]

[0298] 제조예 2

[0299] 상기 화학식 12-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 12-2로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 하여, 중량평균 분자량 4,300 g/mol의 중합체를 제조하였다.

[0300] [화학식 12-2]

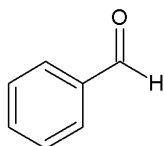


[0301]

[0303] **제조예 3**

[0304] 상기 화학식 12-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 12-3으로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 하여, 중량평균 분자량 4,800 g/mol의 중합체를 제조하였다.

[0305] [화학식 12-3]

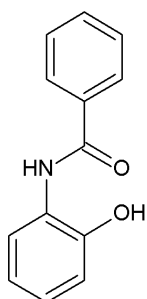


[0306]

[0308] **제조예 4**

[0309] 상기 화학식 1-1로 표시되는 화합물 대신 하기 화학식 1-2으로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 하여, 중량평균 분자량 4,800 g/mol의 중합체를 제조하였다.

[0310] [화학식 1-2]



[0311]

[0313] **제조예 5**

[0314] 상기 화학식 12-1로 표시되는 화합물 대신 상기 화학식 12-2로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 4와 동일하게 하여, 중량평균 분자량 4,500 g/mol의 중합체를 제조하였다.

[0316] **제조예 6**

[0317] 상기 화학식 12-1로 표시되는 화합물 대신 상기 화학식 12-3으로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 4와 동일하게 하여, 중량평균 분자량 4,600 g/mol의 중합체를 제조하였다.

[0319] (수지 조성물 제조)

[0320] **실시예 1**

[0321] 제조예 1에 따른 중합체 10 g을 혼합 유기용매(프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME) : 감마-부티로락톤(GBL) = 90 : 10의 중량비로 포함) 90 g에 혼합하여 용해시킨 후, 0.45 μm 의 플루오르수지제 필터로 여과하여 수지 조성물을 얻었다. (PGME의 끓는점: 118℃, GBL의 끓는점: 204℃)

[0323] 실시예 2

[0324] 제조예 1에 따른 중합체 대신 제조예 2에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

[0326] 실시예 3

[0327] 제조예 1에 따른 중합체 대신 제조예 3에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

[0329] 실시예 4

[0330] 제조예 1에 따른 중합체 대신 제조예 4에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

[0332] 실시예 5

[0333] 제조예 1에 따른 중합체 대신 제조예 5에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

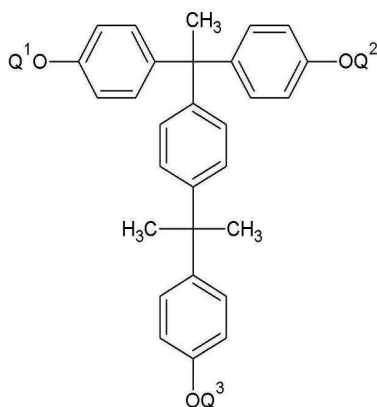
[0335] 실시예 6

[0336] 제조예 1에 따른 중합체 대신 제조예 6에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

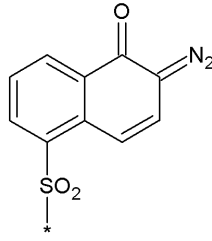
[0338] 실시예 7

[0339] 제조예 1에 따른 중합체 8.3 g을 혼합 유기용매(PGME : GBL = 90 : 10의 중량비로 포함) 90 g에 혼합하여 용해시킨 후, 하기 화학식 X로 표시되는 디아조퀴논 화합물 1.7 g을 추가 첨가하여 용해시켰다. 이 후, 0.45 μm 의 플루오르수지제 필터로 여과하여 수지 조성물을 얻었다.

[0340] [화학식 X]



[0341]



[0342] (상기 화학식 X에서, Q¹, Q² 및 Q³ 중에서, 둘은 다.) 로 표시되고, 나머지 하나는 수소 원자이

[0344] **실시예 8**

[0345] 제조예 1에 따른 중합체 대신 제조예 2에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

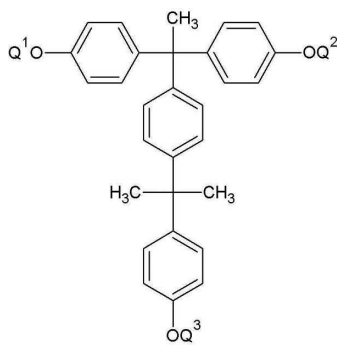
[0347] **실시예 9**

[0348] 제조예 1에 따른 중합체 대신 제조예 3에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

[0350] **실시예 10**

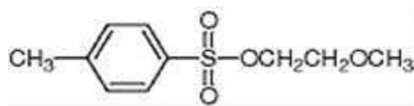
[0351] 제조예 4에 따른 중합체 7.7 g을 혼합 유기용매(PGME : GBL = 90 : 10의 중량비로 포함) 90 g에 혼합하여 용해시킨 후, 하기 화학식 X로 표시되는 디아조퀴논 화합물 1.5 g 및 하기 화학식 38로 표시되는 열산 발생제 0.77 g을 추가 첨가하여 용해시켰다. 이 후, 0.45 μm의 플루오르수지제 필터로 여과하여 수지 조성물을 얻었다.

[0352] [화학식 X]

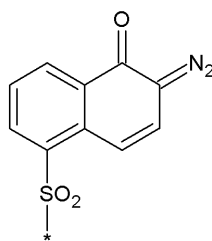


[0353]

[0354] [화학식 38]



[0355]



[0356] (상기 화학식 X에서, Q¹, Q² 및 Q³ 중에서, 둘은 다.) 로 표시되고, 나머지 하나는 수소 원자이

[0358] **실시예 11**

[0359] 제조예 4에 따른 중합체 대신 제조예 5에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 10과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

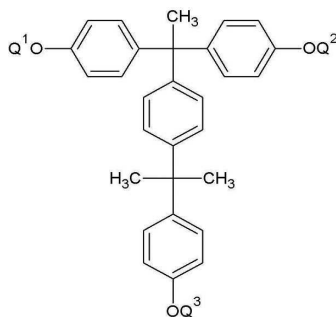
[0361] **실시예 12**

[0362] 제조예 4에 따른 중합체 대신 제조예 6에 따른 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 10과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

[0364] **실시예 13**

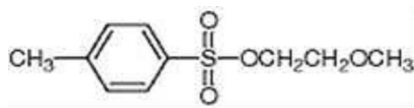
[0365] 제조예 4에 따른 중합체 6.9 g을 혼합 유기용매(PGME : GBL = 90 : 10의 중량비로 포함) 90 g에 혼합하여 용해시킨 후, 하기 화학식 X로 표시되는 디아조퀴논 화합물 1.4 g, 하기 화학식 38로 표시되는 열산 발생제 0.7 g 및 하기 화학식 7-1로 표시되는 가교제 1.0 g을 추가 첨가하여 용해시켰다. 이 후, 0.45 μ m의 플루오르수지제 필터로 여과하여 수지 조성물을 얻었다.

[0366] [화학식 X]



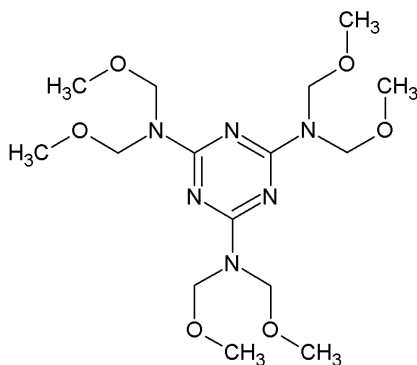
[0367]

[0368] [화학식 38]

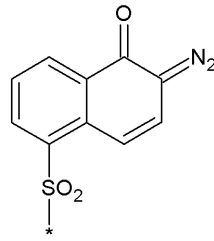


[0369]

[0370] [화학식 7-1]



[0371]

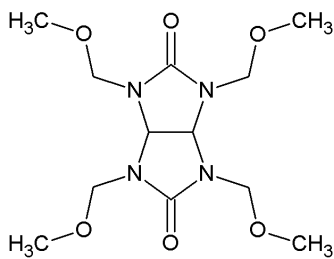


[0372] (상기 화학식 X에서, Q¹, Q² 및 Q³ 중에서, 둘은 다.) 로 표시되고, 나머지 하나는 수소 원자이

[0374] **실시예 14**

[0375] 상기 화학식 9-1로 표시되는 가교제 대신 하기 화학식 6-1로 표시되는 가교제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 13과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

[0376] [화학식 6-1]

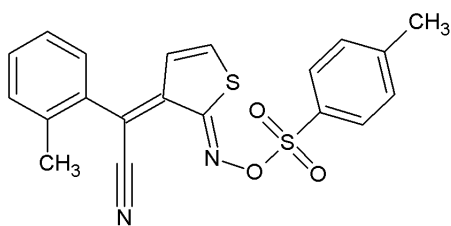


[0377]

[0379] **실시예 15**

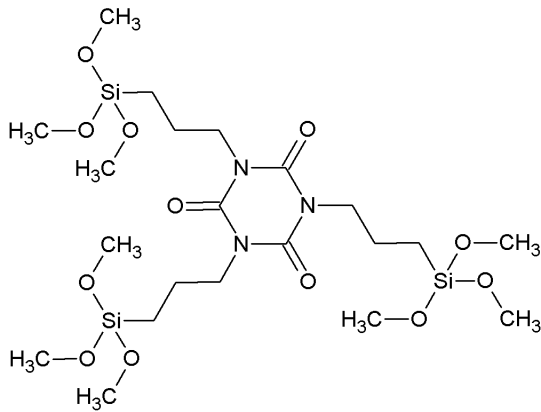
[0380] 제조예 4에 따른 중합체 3.5 g을 혼합 유기용매(PGME : GBL = 90 : 10의 중량비로 포함) 78 g에 혼합하여 용해시킨 후, 하기 화학식 10-2로 표시되는 광산 발생제 1 g, 하기 화학식 5-1로 표시되는 가교제 1 g, 하기 화학식 38로 표시되는 열산 발생제 0.4 g 및 카본 블랙(Tokushiki社, 고형분 24%) 17 g을 추가 첨가하여 용해시켰다. 이 후, 0.45 μm의 플루오르수지제 필터로 여과하여 수지 조성물을 얻었다.

[0381] [화학식 10-2]



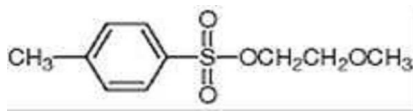
[0382]

[0383] [화학식 5-1]



[0384]

[0385] [화학식 38]



[0386]

[0388] **비교예 1**

[0389] 제조예 1에 따른 중합체 대신 중량평균 분자량 5,100 g/mol의 노볼락 수지(m/p = 6/4; KCR-6300, 강남화성社)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.

[0391] **비교예 2**

[0392] 제조예 1에 따른 중합체 대신 상기 비교예 1에 사용된 노볼락 수지를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일하게 하여, 수지 조성물을 얻었다.

[0394] (평가)

[0395] **평가 1: 1 wt% loss temperature 측정**

[0396] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1에 따른 수지 조성물을 8 인치 웨이퍼 상에 SEMES社의 스피너 코터인 K-SPINNER를 이용해 코팅한 후, 110℃의 핫플레이트에서, 1분간 가열하여 막을 형성하였다. 그리고 상기 막을 250℃ 질소분위기 하에서 1시간 동안 경화하였다. 상기 경화가 끝난 막을 양면 면도날로 긁은 후, 펠렛(pellet)을 만들어 TA instrument社의 discovery 설비로 분당 10℃로 승온하며 600℃까지의 wt% loss를 측정하였다. 샘플 로딩 무게를 5 mg 내지 10 mg으로 하였으며, 초기 무게를 100 wt%로 하여 온도에 따른 무게 감소량을 측정하였다. 그리고 1 wt% 감소량이 발생하는 온도를 확인하여, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

표 1

[0398]

구분	1 wt% loss temperature (℃)
실시예 1	255
실시예 2	260
실시예 3	270
실시예 4	290
실시예 5	300
실시예 6	305
비교예 1	140

[0400] **평가 2: 감도 측정**

[0401] 상기 실시예 7 내지 실시예 14 및 비교예 2에 따른 수지 조성물을 8 인치 웨이퍼 상에 SEMES社의 스핀 코터인 K-SPINNER를 이용해 코팅한 후, 100 ℃의 핫플레이트에서, 1 분간 가열하여 레지스트막 1 μm 형성하였다. 상기 레지스트막이 코팅된 웨이퍼를 다양한 크기의 패턴이 새겨진 마스크를 사용하여 니콘社의 NSR i-10C로 노광량의 변화를 주어가며 노광한 후, 상온에서 2.38%의 TMAH 용액으로 60초간 현상하여, 노광부를 용해시켜 제거한 후, 순수로 30초간 세척하여 패턴을 형성하였다. 감도는 5 μm hole 패턴의 사이즈를 Hitachi社의 S-9260을 사용하여 측정한 패턴 사이즈를 기준으로 5 μm hole이 구현되는 에너지를 확인하였고, 감도 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0402] 또한, 별도로 상기 실시예 15에 따른 수지 조성물을 0.5 mm 두께의 bare glass (10 cm * 10 cm) 상에 MIKASA社의 스핀 코터인 1H-DX2를 이용해 코팅한 후, 100 ℃의 핫플레이트에서, 1 분간 가열하여 레지스트막 1.5 μm 형성하였다. 상기 레지스트막이 코팅된 글래스를 다양한 크기의 패턴이 새겨진 마스크를 사용하여 Ushio社의 UX-1200SM-AKS03로 노광량의 변화를 주어가며 노광한 후, 상온에서 0.045%의 KOH 용액으로 90초간 현상하여, 비노광부를 용해시켜 제거한 후, 순수로 30초간 세척하여 패턴을 형성하였다. 감도는 10 μm line 패턴의 사이즈를 Olympus社의 DP72를 사용하여 측정한 패턴 사이즈를 기준으로 10 μm line이 구현되는 에너지를 확인하였고, 감도 측정 결과를 하기 표 2에 함께 나타내었다.

[0404] **평가 3: 테이퍼 각도 측정**

[0405] 상기 평가 2에서 측정한 웨이퍼 및 글래스를 사용하여 250℃에서 1시간 동안 질소 분위기 하에서 경화한 후, Hitachi社의 S-4300(FE-SEM 장비)로 테이퍼 각도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	감도 (mJ/cm^2)	테이퍼 각도 ($^\circ$)
실시예 7	130	35
실시예 8	145	40
실시예 9	140	45
실시예 10	140	45
실시예 11	145	48
실시예 12	140	45
실시예 13	130	50
실시예 14	140	52
실시예 15	140	52
비교예 2	150	30

[0409] 상기 표 1, 표 2 및 도 1에서 보는 바와 같이, 일 구현예에 따른 수지 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함하여, 상기 중합체를 포함하지 않는 경우에 비해, 열적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 감도 및 테이퍼 특성 또한 우수함을 확인할 수 있다.

[0411] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1

