



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월19일
(11) 등록번호 10-1409552
(24) 등록일자 2014년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/022 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0045135

(22) 출원일자 2008년05월15일

심사청구일자 2013년05월09일

(65) 공개번호 10-2008-0101743

(43) 공개일자 2008년11월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2007-00130723 2007년05월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005049691 A

(73) 특허권자

제이에스알 가부시끼가이샤

일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메
9반 2고오

(72) 발명자

하나무라, 마사아끼

일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오
메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

우찌이게, 지히로

일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오
메 6반 10고오제이에스알 가부시끼가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이석재, 김성완, 장수길

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이옥주

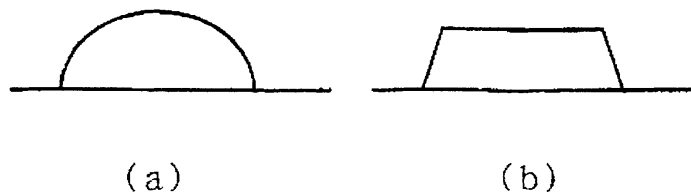
(54) 발명의 명칭 감방사선성 수지 조성물, 층간 절연막 및 마이크로렌즈, 및 이들의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 [A] (a1) 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상 및 (a2) 옥실라닐기 및 옥세타닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖는 불포화 화합물을 함유하여 이루어지는 불포화 화합물의 공중합체, [B] 1,2-퀴논디아지드 화합물, 및 [C] 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 화합물을 함유하는 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.

상기 감방사선성 수지 조성물은 높은 방사선 감도를 갖고, 현상 공정에서 최적 현상 시간을 초과하더라도 여전히 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있는 현상 마진을 갖고, 밀착성이 우수한 층간 절연막 또는 마이크로렌즈를 용이하게 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이이지마, 다카히로

일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메
6반 10교오제이에스알 가부시끼가이샤 내

하마다, 겐이찌

일본 1040045 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메
6반 10교오제이에스알 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

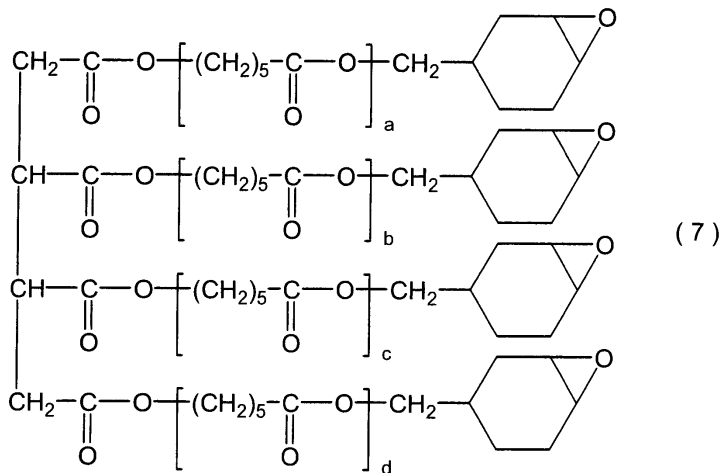
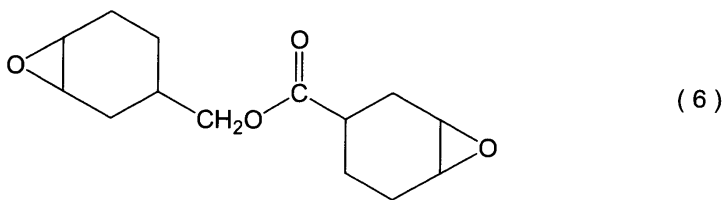
청구항 1

[A] (a1) 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상, 및
(a2) 옥실라닐기 및 옥세타닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖는 불포화 화합물
을 함유하여 이루어지는 불포화 화합물의 공중합체,

[B] 1,2-퀴논디아지드 화합물, 및

[C] 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 화합물
을 함유하는 것을 특징으로 하며,

[C] 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 화합물이 (c1) 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 불포화 화합물 및 (c2) 지환식 옥실라닐기를 갖지 않으면서 카르복실기를 갖지 않는 불포화 화합물의 공중합체, 또는 하기 화학식 (6) 내지 (8) 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 감방사선성 수지 조성물.



(화학식 (7)에서의 a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수임)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 중간 절연막 형성용인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 4

- (1) 제1항에 기재된 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
 - (2) 상기 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
 - (3) 현상 공정, 및
 - (4) 가열 공정
- 을 상기의 기재 순서로 포함하는 것을 특징으로 하는, 층간 절연막의 형성 방법.

청구항 5

제4항에 기재된 방법에 의해 형성된 층간 절연막.

청구항 6

제1항에 있어서, 마이크로렌즈 형성용인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 7

- (1) 제1항에 기재된 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
 - (2) 상기 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
 - (3) 현상 공정, 및
 - (4) 가열 공정
- 을 상기의 기재 순서로 포함하는 것을 특징으로 하는, 마이크로렌즈의 형성 방법.

청구항 8

제7항에 기재된 방법에 의해 형성된 마이크로렌즈.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감방사선성 수지 조성물, 층간 절연막 및 마이크로렌즈 및 이들의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 박막 트랜지스터(이하, "TFT"라 기재함)형 액정 표시 소자나 자기 헤드 소자, 집적 회로 소자, 고체 촬상 소자 등의 전자 부품에는, 일반적으로 층상으로 배치되는 배선 사이를 절연하기 위해 층간 절연막이 설치되어 있다. 층간 절연막을 형성하는 재료로서는, 필요로 하는 패턴 형상을 얻기 위한 공정수가 적고, 게다가 충분한 평탄성을 갖는 것이 바람직하기 때문에, 감방사선성 수지 조성물이 널리 사용되고 있다(일본 특허 공개 제2001-354822호 공보 및 일본 특허 공개 제2001-343743호 공보 참조).

[0003] 상기 전자 부품 중, 예를 들면 TFT형 액정 표시 소자는 상기 층간 절연막 상에 투명 전극막을 형성하고, 추가로 그 위에 액정 배향막을 형성하는 공정을 거쳐 제조되기 때문에, 층간 절연막은 투명 전극막의 형성 공정에 있어서 고온 조건에 노출되거나, 전극의 패턴 형성에 사용되는 레지스트의 박리액에 노출되게 되기 때문에 이들에 대한 충분한 내성이 필요하게 된다.

[0004] 또한, 최근 들어 TFT형 액정 표시 소자는 더욱 대화면화, 고휘도화, 고정밀화, 고속 응답화, 박형화 등이 요구되는 경향이 있고, 여기에 이용되는 층간 절연막 형성용 조성물로서는 고감도일 것이 요구되며, 형성되는 층간 절연막은 종래보다 더 저유전율, 고투과율일 것 등의 고성능화가 요구되고 있다.

[0005] 한편, 팩시밀리, 전자 복사기, 고체 촬상 소자 등의 온 칩 컬러 필터의 결상 광학계 또는 광 섬유 커넥터의 광학계 재료로서, 3 내지 100 μm 정도의 렌즈 직경을 갖는 마이크로렌즈, 또는 이들 마이크로렌즈를 복수개 규칙적으로 배열한 마이크로렌즈 어레이가 사용되고 있다.

- [0006] 마이크로렌즈 또는 마이크로렌즈 어레이의 형성에는, 렌즈에 상당하는 패턴형 박막을 형성한 후, 이것을 가열 처리함으로써 용융 유동시켜 그대로 렌즈로서 이용하는 방법이나, 용융 유동시킨 렌즈 패턴을 마스크로 하여 건식 에칭에 의해 바탕에 렌즈 형상을 전사하는 방법 등이 알려져 있다. 상기 렌즈 패턴의 형성에는 감방사선성 수지 조성물이 폭 넓게 사용되고 있다(일본 특허 공개 (평)6-18702호 및 일본 특허 공개 (평)6-136239호 참조).
- [0007] 그런데, 상기와 같은 마이크로렌즈 또는 마이크로렌즈 어레이가 형성된 소자는, 그 후 배선 형성 부분인 본딩 패드 상의 각종 절연막을 제거하기 위해, 평탄화막 및 에칭용 레지스트막을 성막한 후, 원하는 마스크를 이용하여 노광, 현상하여 본딩 패드 부분의 에칭 레지스트막을 제거하고, 이어서 에칭에 의해 평탄화막이나 각종 절연막을 제거하여 본딩 패드 부분을 노출시키는 공정에 제공된다. 그 때문에 마이크로렌즈 또는 마이크로렌즈 어레이에는, 평탄화막 및 에칭 레지스트막의 성막 공정 및 에칭 공정에 있어서 내용제성이나 내열성이 필요하게 된다.
- [0008] 이러한 마이크로렌즈를 형성하기 위해 이용되는 감방사선성 수지 조성물은 고감도이고, 또한 이로부터 형성되는 마이크로렌즈가 원하는 곡률 반경을 갖는 것으로서, 고내열성, 고투과율일 것 등이 요구된다.
- [0009] 이와 같이 하여 얻어지는 층간 절연막이나 마이크로렌즈는, 이들을 형성할 때의 현상 공정에 있어서, 현상 시간이 최적 시간보다 약간이라도 과잉이 되면, 패턴과 기판 사이에 현상액이 침투하여 박리가 생기기 쉬워지기 때문에, 현상 시간을 엄밀하게 제어할 필요가 있어, 제품의 수율 면에서 문제가 있었다.
- [0100] 이와 같이, 층간 절연막이나 마이크로렌즈를 감방사선성 수지 조성물로부터 형성함에 있어서는, 조성물로서 고감도일 것이 요구되고, 또한 현상 공정에 있어서 현상 시간이 소정 시간보다 과잉이 된 경우에도 패턴의 박리가 생기지 않고 양호한 밀착성을 나타내면서, 이로부터 형성되는 층간 절연막에는 고내열성, 고내용제성, 저유전율, 고투과율 등이 요구되고, 한편 마이크로렌즈를 형성하는 경우에는 마이크로렌즈로서 양호한 용융 형상(원하는 곡률 반경), 고내열성, 고내용제성, 고투과율이 요구되게 되는데, 이와 같은 요구를 만족시키는 감방사선성 수지 조성물은 종래 알려지지 않았다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0011] <발명의 개시>
- [0012] 본 발명은 이상과 같은 사정에 기초하여 이루어진 것이다. 따라서, 본 발명의 목적은, 높은 방사선 감도를 갖고, 현상 공정에서 최적 현상 시간을 초과하더라도 더욱 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있는 현상 마진을 갖고, 밀착성이 우수한 패턴상 박막을 용이하게 형성할 수 있는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 데에 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 층간 절연막의 형성에 이용하는 경우에 있어서는 고내열성, 고내용제성, 고투과율, 저유전율의 층간 절연막을 형성할 수 있고, 또한 마이크로렌즈의 형성에 이용하는 경우에 있어서는 높은 투과율과 양호한 용융 형상을 갖는 마이크로렌즈를 형성할 수 있는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 데에 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 층간 절연막 및 마이크로렌즈를 형성하는 방법을 제공하는 데에 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 방법에 의해 형성된 층간 절연막 및 마이크로렌즈를 제공하는 데에 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 이하의 설명으로부터 명백해질 것이다.

과제 해결수단

- [0017] 본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은 첫째로,
- [0018] [A] (a1) 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상, 및
- [0019] (a2) 옥실라닐기 및 옥세타닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖는 불포화 화합물
- [0020] 을 함유하여 이루어지는 불포화 화합물의 공중합체(이하, "공중합체 [A]"라 함),
- [0021] [B] 1,2-퀴논디아지드 화합물(이하, "[B] 성분"이라 함), 및

- [0022] [C] 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 화합물(이하, "[C] 성분"이라 함)
- [0023] 을 함유하는 감방사선성 수지 조성물에 의해 달성된다.
- [0024] 본 발명의 상기 목적 및 이점은 둘째로,
- [0025] (1) 상기 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기관 상에 형성하는 공정,
- [0026] (2) 상기 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- [0027] (3) 현상 공정, 및
- [0028] (4) 가열 공정
- [0029] 을 상기의 기재 순서로 포함하는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 형성 방법에 의해 달성된다.
- [0030] 또한, 본 발명의 상기 목적 및 이점은 셋째로, 상기 방법에 의해 형성된 층간 절연막 또는 마이크로렌즈에 의해 달성된다.

효 과

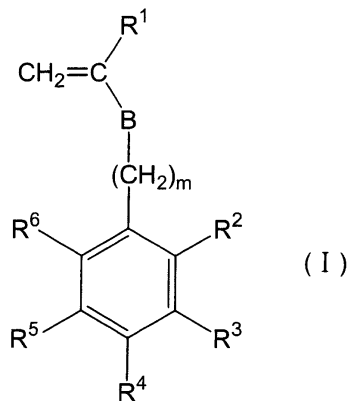
- [0031] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 높은 방사선 감도를 갖고, 현상 공정에서 최적 현상 시간을 초과하더라도 여전히 양호한 패턴 형상을 형성할 수 있는 현상 마진을 가지며, 밀착성이 우수한 패턴상 박막을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0032] 상기 조성물로부터 형성된 본 발명의 층간 절연막은 기관으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하고, 높은 투과율을 갖고, 유전율이 낮은 것으로서, 전자 부품의 층간 절연막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 조성물로부터 형성된 본 발명의 마이크로렌즈는 기관으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하면서, 높은 투과율과 양호한 용융 형상을 갖는 것으로서, 고체 촬상 소자 등의 마이크로렌즈로서 바람직하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0034] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0035] 이하, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 대하여 상술한다.
- [0036] 공중합체 [A]
- [0037] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 공중합체 [A]는
- [0038] (a1) 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상(이하, "화합물 (a1)"이라 함), 및
- [0039] (a2) 옥실라닐기 및 옥세타닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖는 불포화 화합물(이하, "화합물 (a2)"라 함)
- [0040] 을 함유하여 이루어지는 불포화 화합물을, 바람직하게는 용매 중에서 중합 개시제의 존재하에 라디칼 중합함으로써 제조할 수 있다.
- [0041] 화합물 (a1)은 불포화 카르복실산 및 불포화 카르복실산 무수물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 라디칼 중합성 화합물이고, 예를 들면 불포화 모노카르복실산, 불포화 디카르복실산, 불포화 디카르복실산의 무수물, 다가 카르복실산의 모노[(메트)아크릴로일옥시알킬]에스테르, 양쪽 말단에 카르복실기와 수산기를 갖는 중합체의 모노[(메트)아크릴레이트, 카르복실기를 갖는 다환식 불포화 화합물 및 그의 무수물 등을 들 수 있다.
- [0042] 이들의 구체예로서는, 불포화 모노카르복실산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등;
- [0043] 불포화 디카르복실산으로서, 예를 들면 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등;
- [0044] 불포화 디카르복실산의 무수물로서, 예를 들면 불포화 디카르복실산으로서 상기에 예시한 화합물의 무수물 등;

- [0045] 다가 카르복실산의 모노[(메트)아크릴로일옥시알킬]에스테르로서, 예를 들면 숙신산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸], 프탈산모노[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 등;
- [0046] 양쪽 말단에 카르복실기와 수산기를 갖는 중합체의 모노(메트)아크릴레이트로서, 예를 들면 ω -카르복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트 등;
- [0047] 카르복실기를 갖는 다환식 불포화 화합물 및 그의 무수물로서, 예를 들면 5-카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-카르복시-6-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디카르복시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 무수물 등을 각각 들 수 있다.
- [0048] 이들 중에서 불포화 모노카르복실산, 불포화 디카르복실산의 무수물이 바람직하게 사용되고, 특히 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수 용이성 면에서 아크릴산, 메타크릴산 또는 무수 말레산이 바람직하게 사용된다. 이들 화합물 (a1)은 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- [0049] 화합물 (a2)는 옥실라닐기 및 옥세타닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖는 라디칼 중합성 불포화 화합물이다.
- [0050] 옥실라닐기 함유 불포화 화합물로서는, 예를 들면 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜, α -에틸아크릴산글리시딜, α -n-프로필아크릴산글리시딜, α -n-부틸아크릴산글리시딜, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-6,7-에폭시헵틸, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, α -에틸아크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 메타크릴산글리시딜, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 등이, 공중합 반응성 및 얻어지는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 내열성, 표면 경도를 높이는 점에서 바람직하게 사용된다.
- [0051] 옥세타닐기 함유 불포화 화합물로서는, 예를 들면 옥세타닐기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 옥세타닐기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-펜타플루오로에틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2,2-디플루오로옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2,2,4-트리플루오로옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2,2,4,4-테트라플루오로옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2-펜타플루오로에틸옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2,2-디플루오로옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2,2,4-트리플루오로옥세탄, 3-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-2,2,4,4-테트라플루오로옥세탄,
- [0053] 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3-메틸옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-4-에틸옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3-트리플루오로메틸옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3-펜타플루오로에틸옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3-페닐옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3,3-디플루오로옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3,3,4-트리플루오로옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-3,3,4,4-테트라플루오로옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-4-에틸옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3-트리플루오로메틸옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3-펜타플루오로에틸옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3-페닐옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3,3-디플루오로옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3,3,4-트리플루오로옥세탄, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)-3,3,4,4-테트라플루오로옥세탄 등을 들 수 있다.
- [0054] 이들 화합물 (a2)는 단독으로 또는 조합하여 사용된다.
- [0055] 공중합체 [A]를 제조함에 있어서 사용되는 불포화 화합물은, 상기 화합물 (a1) 및 화합물 (a2)만을 포함하는 불포화 화합물일 수도 있고, 또는 화합물 (a1) 및 화합물 (a2) 이외에 추가로 그 밖의 불포화 화합물(이하 "화합물 (a3)"이라 함)을 포함하는 불포화 화합물일 수도 있다.
- [0056] 화합물 (a3)로서는, 상기 화합물 (a1), (a2) 이외의 라디칼 중합성 불포화 화합물이면 특별히 제한되는 것은 아

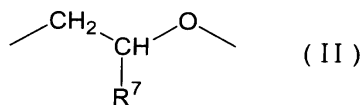
니며, 예를 들면 메타크릴산알킬에스테르, 아크릴산 알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 수산기를 갖는 메타크릴산 에스테르, 아크릴산 알킬에스테르, 메타크릴산아릴에스테르, 아크릴산아릴에스테르, 불포화 디카르복실산 디에스테르, 비시클로 불포화 화합물, 말레이미드 화합물, 불포화 방향족 화합물, 공액 디엔, 하기 화학식 (I)로 표시되는, 페놀성 수산기를 갖는 불포화 화합물



[0057]

[0058] (화학식 (I) 중, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R^2 내지 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록실기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, B는 단일 결합, $-COO-$, 또는 $-CONH-$ 이고, m은 0 내지 3의 정수 이되, 단, R^2 내지 R^6 중 하나 이상은 히드록실기임);

[0059] 테트라히드로푸란 골격, 푸란 골격, 테트라히드로피란 골격, 피란 골격 또는 하기 화학식 (II)로 표시되는 골격을 갖는 불포화 화합물



[0060]

[0061] (화학식 (II) 중, R^7 은 수소 원자 또는 메틸기임);

[0062] 및 그 밖의 불포화 화합물을 들 수 있다.

[0063] 이들의 구체예로서는, 메타크릴산알킬에스테르로서, 예를 들면 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, n-라우릴메타크릴레이트, 트리데실메타크릴레이트, n-스테아릴메타크릴레이트 등;

[0064] 아크릴산 알킬에스테르로서, 예를 들면 메틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트 등;

[0065] 메타크릴산 환상 알킬에스테르로서, 예를 들면 시클로헥실메타크릴레이트, 2-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일옥시에틸메타크릴레이트, 이소보로닐메타크릴레이트 등;

[0066] 수산기를 갖는 메타크릴산 에스테르로서, 예를 들면 히드록시메틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트, 2-메타크릴옥시에틸글리코시드, 4-히드록시페닐메타크릴레이트 등;

[0067] 아크릴산 환상 알킬에스테르로서, 예를 들면 시클로헥실아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일아크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일옥시에틸아크릴레이트, 이소보로닐아크릴레이트 등;

[0068] 메타크릴산아릴에스테르로서, 예를 들면 페닐메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 등;

[0069] 아크릴산아릴에스테르로서, 예를 들면 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트 등;

[0070] 불포화 디카르복실산 디에스테르로서, 예를 들면 말레산디에틸, 푸마르산디에틸, 이타콘산디에틸 등;

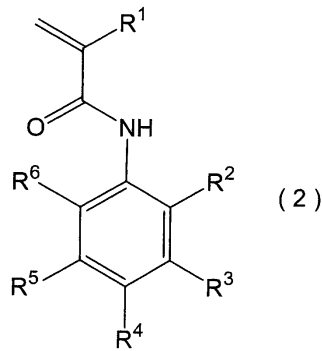
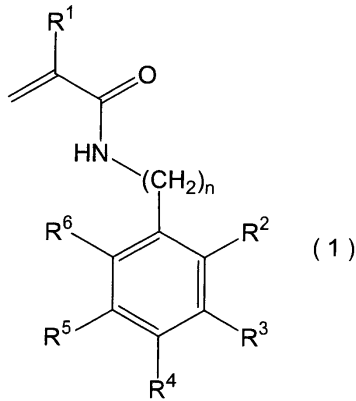
[0071] 비시클로 불포화 화합물로서, 예를 들면 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에틸비

시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디메톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디에톡시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-t-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-시클로헥실옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(t-부톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디히드록시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(히드록시메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디(2'-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시-5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5-히드록시메틸-5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등;

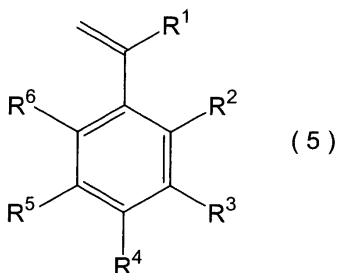
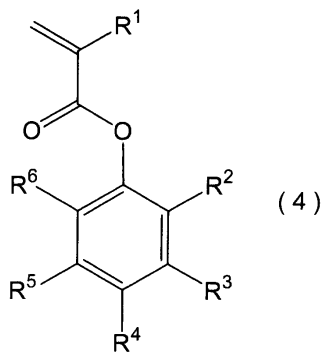
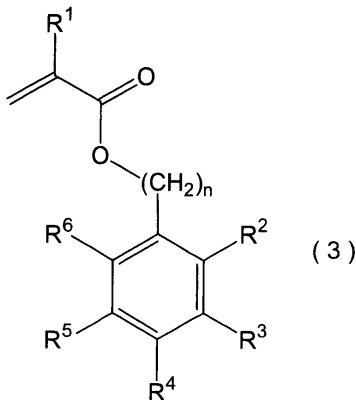
[0072] 말레이미드 화합물로서, 예를 들면 N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드, N-(4-히드록시벤질)말레이미드, N-숙신이미딜-3-말레이미드벤조에이트, N-숙신이미딜-4-말레이미드부틸레이트, N-숙신이미딜-6-말레이미드카프로에이트, N-숙신이미딜-3-말레이미드프로피오네이트, N-(9-아크리디닐)말레이미드 등;

[0073] 불포화 방향족 화합물로서, 예를 들면 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메톡시스티렌 등; 공액 디엔으로서, 예를 들면 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등;

[0074] 상기 화학식 (I)로 표시되는 페놀성 수산기를 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면 하기 화학식 (1) 내지 (5)의 각각으로 표시되는 화합물 등



[0075]



[0076]

- [0077] (화학식 (1) 내지 (5) 중, n 은 1 내지 3의 정수이고, R^1 내지 R^6 의 정의는 각각 상기 화학식 (I)과 동일함);
- [0078] 테트라히드로푸란 골격을 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시-프로피온산 테트라히드로푸르푸릴에스테르, 3-(메트)아크릴로일옥시테트라히드로푸란-2-온 등;
- [0079] 푸란 골격을 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면 2-메틸-5-(3-푸릴)-1-펜텐-3-온, 푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 1-푸란-2-부틸-3-엔-2-온, 1-푸란-2-부틸-3-메톡시-3-엔-2-온, 6-(2-푸릴)-2-메틸-1-헥센-3-온, 6-(2-푸릴)-헥스-1-엔-3-온, 아크릴산 2-(2-푸릴)-1-메틸-에틸에스테르, 6-(2-푸릴)-6-메틸-1-헥텐-3-온 등;
- [0080] 테트라히드로피란 골격을 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면(테트라히드로피란-2-일)메틸메타크릴레이트, 2,6-디메틸-8-(테트라히드로피란-2-일옥시)-옥트-1-엔-3-온, 2-메타크릴산테트라히드로피란-2-일 에스테르, 1-(테트라히드로피란-2-옥시)-부틸-3-엔-2-온 등;
- [0081] 피란 골격을 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면 4-(1,4-디옥사-5-옥소-6-헵테닐)-6-메틸-2-피론, 4-(1,5-디옥사-6-옥소-7-옥테닐)-6-메틸-2-피론 등;
- [0082] 상기 화학식 (II)로 표시되는 골격을 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면 에틸렌글리콜 단위의 반복수가 2 내지 10인 폴리에틸렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 단위의 반복수가 2 내지 10인 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트 등;
- [0083] 그 밖의 불포화 화합물로서, 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리텐, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산비닐 등을 각각 들 수 있다.
- [0084] 이들 중에서 아크릴산알킬에스테르, 메타크릴산알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 말레이미드 화합물, 불포화 방향족 화합물 또는 상기 화학식 (I)로 표시되는 페놀성 수산기를 갖는 불포화 화합물 또는 테트라히드로푸란 골격, 푸란 골격, 테트라히드로피란 골격, 피란 골격 또는 상기 화학식 (II)로 표시되는 골격을 갖는 불포화 화합물이 바람직하게 이용되고, 특히 스티렌, t-부틸메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]테칸-8-일메타크릴레이트, n-라우릴메타크릴레이트, p-메톡시스티렌, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-(3,5-디메틸-4-히드록시벤질)메타크릴아미드, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 단위의 반복수가 2 내지 10인 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 3-(메트)아크릴로일옥시테트라히드로푸란-2-온, 4-히드록시벤질(메트)아크릴레이트, 4-히드록시페닐(메트)아크릴레이트, o-히드록시스티렌, p-히드록시스티렌 또는 α -메틸-p-히드록시스티렌이, 공중합 반응성 및 알칼리 현상액에 대한 용해성 면에서 바람직하다.
- [0085] 이들 화합물 (a3)은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- [0086] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는 화합물 (a1)로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2) 및 (a3)으로부터 유도되는 반복 단위의 합계에 기초하여, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 25 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 5 중량% 미만인 공중합체를 사용하면, 현상 공정시에 알칼리 수용액에 용해되기 어려워지고, 한편 40 중량%를 초과하는 공중합체는 알칼리 수용액에 대한 용해성이 너무 커지는 경향이 있다.
- [0087] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 화합물 (a2)로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2) 및 (a3)으로부터 유도되는 반복 단위의 합계에 기초하여, 바람직하게는 10 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 30 내지 80 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 10 중량% 미만인 경우에는, 얻어지는 층간 절연막이나 마이크로렌즈의 내열성, 표면 경도 및 박리액 내성이 저하되는 경향이 있고, 한편 이 구성 단위의 양이 80 중량%를 초과하는 경우에는 감방사선성 수치 조성물의 보존 안정성이 저하되는 경향이 있다.
- [0088] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]는, 화합물 (a3)으로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (a1), (a2) 및 (a3)으로부터 유도되는 반복 단위의 합계에 기초하여, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 50 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 10 중량% 미만이면, 감방사선성 수치 조성물의 보존 안정성이 부족한 경우가 있고, 한편 이 구성 단위의 양이 60 중량%를 초과하면, 얻어지는 층간 절연막이나 마이크로렌즈의 내열성, 표면 경도 및 박리액 내성이 부족한 경우가 있다.
- [0089] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 메타크릴산/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]테칸-8-일메타크릴레이트/2-메틸시클로헥실아크릴레이트/메타크릴산글리시딜/N-(3,5-디메틸-4-히드록시벤질)메타크릴아미드 공중합체, 메타크릴산/테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트/메타크릴산글리시딜/N-시클로헥실말레이

미드/라우릴메타크릴레이트/ α -메틸-p-히드록시스티렌 공중합체, 스티렌/메타크릴산/메타크릴산글리시딜/(3-에틸옥세탄-3-일)메타크릴레이트/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트/N-시클로헥실말레이미드/메타크릴산글리시딜/스티렌 공중합체, 메타크릴산/3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트/스티렌/트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트 공중합체 등을 들 수 있다.

- [0090] 본 발명에서 사용되는 공중합체 [A]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하, "Mw"라 함)은, 바람직하게는 2×10^3 내지 1×10^5 , 보다 바람직하게는 5×10^3 내지 5×10^4 이다. Mw가 2×10^3 미만이면, 현상 마진이 충분하지 않게 되는 경우가 있고, 얻어지는 도막의 잔막물 등이 저하되거나, 얻어지는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 패턴 형상, 내열성 등이 떨어질 수 있고, 한편 1×10^5 를 초과하면, 감도가 저하되거나 패턴 형상이 떨어질 수 있다. 또한, Mw와 폴리스티렌 환산 수 평균 분자량(이하, "Mn"이라 함)과의 비인 분자량 분포(이하, "Mw/Mn"이라 함)는 바람직하게는 5.0 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하이다. Mw/Mn이 5.0을 초과하면, 얻어지는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 패턴 형상이 떨어질 수 있다. 상기 공중합체 [A]를 포함하는 감방사선성 수지 조성물은 현상할 때에 현상 잔여물을 발생시키지 않고 용이하게 소정의 패턴 형상을 형성할 수 있다.
- [0091] 공중합체 [A]의 제조에 이용되는 용매로서는, 예를 들면 알코올, 에테르, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜알킬에테르프로피오네이트, 방향족 탄화수소, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0092] 이들의 구체예로서는, 알코올로서, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 벤질알코올, 2-페닐에틸알코올, 3-페닐-1-프로판올 등;
- [0093] 에테르로서 테트라히드로푸란 등;
- [0094] 글리콜에테르로서, 예를 들면 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등;
- [0095] 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트로서, 예를 들면 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등;
- [0096] 디에틸렌글리콜로서, 예를 들면 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 등;
- [0097] 프로필렌글리콜모노알킬에테르로서, 예를 들면 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등;
- [0098] 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트로서, 예를 들면 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등;
- [0099] 프로필렌글리콜알킬에테르프로피오네이트로서, 예를 들면 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜에틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트 등;
- [0100] 방향족 탄화수소로서, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등;
- [0101] 케톤으로서, 예를 들면 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논 등;
- [0102] 에스테르로서, 예를 들면 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 히드록시아세트산메틸, 히드록시아세트산에틸, 히드록시아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 3-히드록시프로피온산메틸, 3-히드록시프로피온산에틸, 3-히드록시프로피온산프로필, 3-히드록시프로피온산부틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 메톡시아세트산메틸, 메톡시아세트산에틸, 메톡시아세트산프로필, 메톡시아세트산부틸, 에톡시아세트산메틸, 에톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산프로필, 에톡시아세트산부틸, 프로폭시아세트산메틸, 프로폭시아세트산에틸, 프로폭시아세트산프로필, 프로폭시아세트산부틸, 부톡시아세트산메틸, 부톡시아세트산에틸, 부톡시아세트산프로필, 부톡시아세트산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸, 2-에톡시프로피온산메틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산프로필, 2-에톡시프로피온산부틸, 2-부톡시프로피온산메틸, 2-부톡시프로피온산에틸, 2-부톡시프로피온산프로필, 2-부톡시프로피온산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피

온산부틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산프로필, 3-에톡시프로피온산부틸, 3-프로폭시프로피온산메틸, 3-프로폭시프로피온산에틸, 3-프로폭시프로피온산프로필, 3-프로폭시프로피온산부틸, 3-부톡시프로피온산메틸, 3-부톡시프로피온산에틸, 3-부톡시프로피온산프로필, 3-부톡시프로피온산부틸 등을 각각 들 수 있다.

[0103] 이들 용매 중, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜모노알킬에테르 또는 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트가 바람직하고, 특히 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 또는 3-메톡시프로피온산메틸이 바람직하다.

[0104] 공중합체 [A]의 제조에 이용되는 중합 개시제로서는, 일반적으로 라디칼 중합 개시제로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물;

[0105] 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1'-비스-(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 등의 유기 과산화물;

[0106] 과산화수소 등을 들 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서 과산화물을 이용하는 경우에는, 과산화물을 환원제와 함께 사용하여 산화 환원형 개시제로 할 수 있다.

[0107] 공중합체 [A]의 제조에 있어서는, 분자량을 조정하기 위해 분자량 조정제를 사용할 수 있다. 그의 구체예로서는, 예를 들면 클로로포름, 사브롬화탄소 등의 할로겐화 탄화수소;

[0108] n-헥실머캅탄, n-옥틸머캅탄, n-도데실머캅탄, tert-도데실머캅탄, 티오글리콜산 등의 머캅탄 화합물;

[0109] 디메틸크산토겐술피드, 디이소프로필크산토겐디술피드 등의 크산토겐 화합물;

[0110] 테르피놀렌, α-메틸스티렌 이량체 등을 들 수 있다.

[0111] [B] 성분

[0112] 본 발명에서 사용되는 [B] 성분은 방사선의 조사에 의해 카르복실산을 발생하는 1,2-퀴논디아지드 화합물이고, 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물(이하, "모핵"이라 함)과 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산할라이드와의 축합물을 사용할 수 있다.

[0113] 상기 모핵으로서, 예를 들면 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 펜타히드록시벤조페논, 헥사히드록시벤조페논, (폴리히드록시페닐)알칸 및 그 밖의 모핵을 들 수 있다.

[0114] 이들의 구체예로서는, 트리히드록시벤조페논으로서, 예를 들면 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,4,6-트리히드록시벤조페논 등;

[0115] 테트라히드록시벤조페논으로서, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,3'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,2'-테트라히드록시-4'-메틸벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시-3'-메톡시벤조페논 등;

[0116] 펜타히드록시벤조페논으로서, 예를 들면 2,3,4,2',6'-펜타히드록시벤조페논 등;

[0117] 헥사히드록시벤조페논으로서, 예를 들면 2,4,6,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논, 3,4,5,3',4',5'-헥사히드록시벤조페논 등;

[0118] (폴리히드록시페닐)알칸으로서, 예를 들면 비스(2,4-디히드록시페닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 트리(p-히드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리(p-히드록시페닐)에탄, 비스(2,3,4-트리히드록시페닐)메탄, 2,2-비스(2,3,4-트리히드록시페닐)프로판, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-3-페닐프로판, 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀, 비스(2,5-디메틸-4-히드록시페닐)-2-히드록시페닐메탄, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥산올, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리히드록시플라반 등;

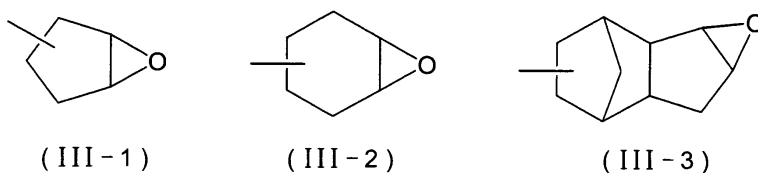
[0119] 그 밖의 모핵으로서, 예를 들면 2-메틸-2-(2,4-디히드록시페닐)-4-(4-히드록시페닐)-7-히드록시크로만, 2-[비스{(5-이소프로필-4-히드록시-2-메틸)페닐}메틸], 1-[1-(3-{1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸}-4,6-디히드록시페닐)-1-메틸에틸]-3-(1-(3-{1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸}-4,6-디히드록시페닐)-1-메틸에틸)벤젠, 4,6-비스{1-

(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]-1,3-디히드록시벤젠 등을 각각 들 수 있다.

- [0120] 또한, 상기에 예시한 모핵의 에스테르 결합을 아마이드 결합으로 변경한 1,2-나프토크논디아지드술폰산아미드류, 예를 들면 2,3,4-트리히드록시벤조페논-1,2-나프토크논디아지드-4-술폰산아미드 등도 바람직하게 사용된다.
- [0121] 이들 모핵 중, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 또는 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀이 바람직하다.
- [0122] 1,2-나프토크논디아지드술폰산할라이드로서는, 1,2-나프토크논디아지드술폰산클로라이드가 바람직하고, 그의 구체예로서는, 1,2-나프토크논디아지드-4-술폰산클로라이드 및 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰산클로라이드를 들 수 있고, 그 중 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰산클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0123] 축합 반응에 있어서는 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물 중의 OH기 수에 대하여, 바람직하게는 30 내지 85 몰%, 보다 바람직하게는 50 내지 70 몰%에 상당하는 1,2-나프토크논디아지드술폰산할라이드를 이용할 수 있다.
- [0124] 축합 반응은 공지된 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0125] 이들 [B] 성분은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0126] [B] 성분의 사용 비율은 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 5 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 50 중량부이다. 이 비율이 5 중량부 미만인 경우에는, 현상액이 되는 알칼리 수용액에 대한 방사선의 조사 부분과 미조사 부분의 용해도의 차이가 작아 패터닝이 곤란해지는 경우가 있고, 또한 얻어지는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 내열성 및 내용제성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 이 비율이 100 중량부를 초과하는 경우에는, 방사선 조사 부분에서 상기 알칼리 수용액으로의 용해도가 불충분해져 현상하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

[0127] [C] 성분

- [0128] 본 발명에서 사용되는 [C] 성분은 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기(또는 산 무수물기)를 갖지 않는 화합물이다. 여기서 지환식 옥실라닐기란, 지환식 구조 및 옥실라닐 구조의 쌍방을 갖는 기를 의미한다. 지환식 옥실라닐기는, 바람직하게는 지환식 구조와 이를 구성하는 탄소 원자 중 인접하는 2개의 탄소 원자에 결합한 산소 원자를 갖는 원자단이며, 그 예로서 예를 들면 하기 화학식 (III-1) 내지 (III-3)의 각각으로 표시되는 것들을 들 수 있다.



- [0129]
- [0130] 이러한 지환식 옥실라닐기를 갖는 [C] 성분으로서, 예를 들면 (c1) 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 불포화 화합물(이하, "화합물 (c1)"이라 함) 및 (c2) 지환식 옥실라닐기를 갖지 않으면서 카르복실기를 갖지 않는 불포화 화합물(이하, "화합물 (c2)"라 함)의 공중합체(이하, "공중합체 [C]"라 함), 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 그 밖의 화합물 등을 들 수 있다.
- [0131] 공중합체 [C]를 합성하기 위해 사용되는 화합물 (c1)로서는, 예를 들면 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실에틸(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실-n-프로필(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실-i-프로필(메트)아크릴레이트, 1-비닐-2,3-에폭시시클로헥산, 1-비닐-3,4-에폭시시클로헥산, 1-알릴-2,3-에폭시시클로헥산, 1-알릴-3,4-에폭시시클로헥산 등을 들 수 있다. 이들 화합물 중, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트가 중합성 면에서 바람직하게 이용된다.
- [0132] 화합물 (c2)로서는, 화합물 (a2) 및 (a3)으로서 상기에 예시한 불포화 화합물 중, 화합물 (c1)에 해당하지 않는 화합물을 사용할 수 있다. 그 중에서도 아크릴산알킬에스테르, 메타크릴산알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 말레이미드 화합물, 불포화 방향족 화합물, 상기 화학식 (I)로 표시되는 페놀성 수산기를 갖는 불포화 화합물이나, 글리시딜 골격, 테트라히드로푸란 골격, 푸란 골격, 테트라히드로피란 골격, 피란 골격 또는 상기 화학식 (II)로 표시되는 골격을 갖는 불포화 화합물이 바람직하게 이용되고, 특히 글리시딜메타크릴레이트,

p-비닐벤질글리시딜에테르, 스티렌, t-부틸메타크릴레이트, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트, n-라우릴메타크릴레이트, p-메톡시스티렌, 2-메틸시클로헥실아크릴레이트, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-(3,5-디메틸-4-히드록시벤질)메타크릴아미드, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 단위가 반복수가 2 내지 10인 폴리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 3-(메트)아크릴로일옥시테트라히드로푸란-2-온, 4-히드록시벤질(메트)아크릴레이트, 4-히드록시페닐(메트)아크릴레이트, o-히드록시스티렌, p-히드록시스티렌 또는 α-메틸-p-히드록시스티렌이 공중합 반응성 면에서 바람직하다.

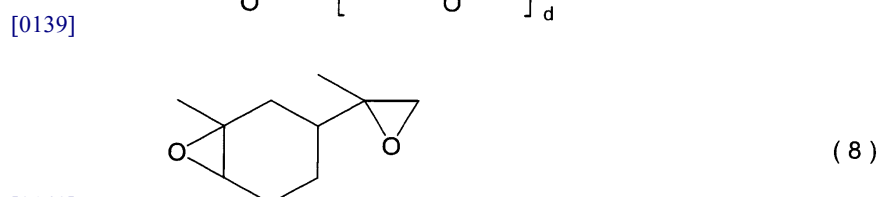
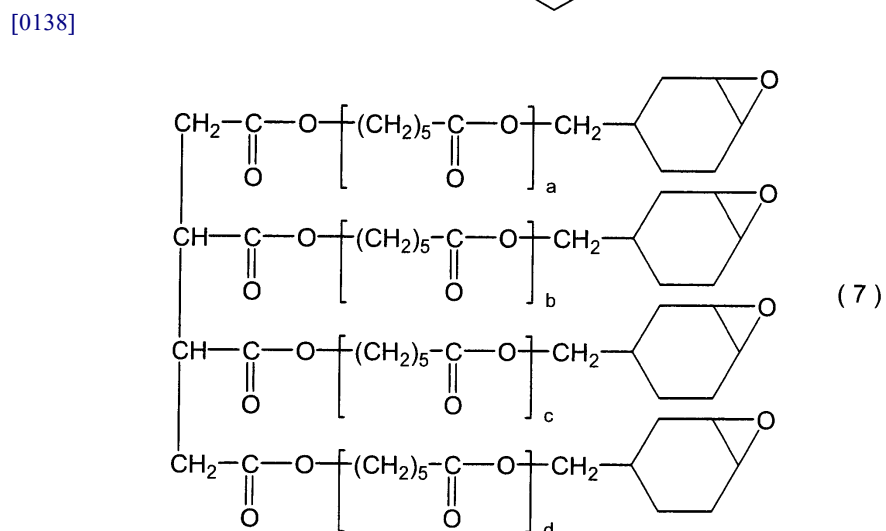
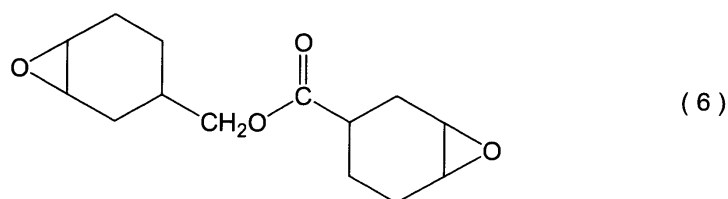
[0133] 공중합체 [C]로서는, 화합물 (c1)로부터 유도되는 구성 단위를, 화합물 (c1) 및 (c2)로부터 유도되는 반복 단위의 합계에 기초하여, 바람직하게는 5 내지 90 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 80 중량% 함유하고 있다. 이 구성 단위가 5 중량% 미만인 경우에는, 얻어지는 층간 절연막이나 마이크로렌즈의 내열성, 표면 경도 및 박리액 내성이 저하되는 경향이 있고, 한편 이 구성 단위의 양이 90 중량%를 초과하는 경우에는 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성이 저하되는 경향이 있다.

[0134] 공중합체 [C]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 2×10^3 내지 5×10^4 , 보다 바람직하게는 5×10^3 내지 3×10^4 이다.

[0135] 공중합체 [C]는, 상술한 공중합체 [A]의 합성 방법에 준하여, 화합물 (c1) 및 (c2)를 용매 중에서 중합 개시제의 존재하에 라디칼 중합함으로써 제조할 수 있다.

[0136] 한편, 공중합체 [C]는 옥실라닐기를 갖는 점에서 상술한 공중합체 [A]와 공통되지만, 공중합체 [C]는 알칼리 가용성을 갖지 않는 점에서 공중합체 [A]와 상이하다.

[0137] 본 발명에서 [C] 성분으로서 사용되는 지환식 옥실라닐기를 가지면서 카르복실기를 갖지 않는 그 밖의 화합물로서는, 예를 들면 하기 화학식 (6) 내지 (8)의 각각으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0140] (화학식 (7)에서의 a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수임)

[0141]

[0142] 이들 화합물의 시판품으로서는, 예를 들면 셀록사이드 2021P, 동 3000, 에폴리드 GT401, EHPE3150, EHPE3150E

(이상, 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

- [0143] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 [C] 성분을, 중합체 [A] 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 40 중량부, 특히 바람직하게는 5 내지 30 중량부 함유하고 있다. [C] 성분의 함유량이 1 중량부 미만인 경우에는 얻어지는 층간 절연막이나 마이크로렌즈의 내열성, 표면 경도 및 박리액 내성이 저하되는 경향이 있고, 한편 [C] 성분의 함유량이 40 중량부를 초과하는 경우에는 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하되는 경향이 보인다.
- [0144] 그 밖의 성분
- [0145] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 상기 공중합체 [A], [B] 성분 및 [C] 성분을 필수 성분으로서 함유하지만, 그 밖에 필요에 따라 [D] 감열성 산 생성 화합물, [E] 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 화합물, [F] 공중합체 [A] 및 공중합체 [C] 이외의 에폭시 수지, [G] 밀착 보조제 또는 [H] 계면 활성제를 함유할 수 있다.
- [0146] 상기 [D] 감열성 산 생성 화합물은, 얻어지는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 내열성이나 경도를 보다 향상시키기 위해 사용할 수 있다. 그의 예로서는, 예를 들면 술포늄염, 벤조티아조늄염, 암모늄염, 포스포늄염 등의 오늄염을 들 수 있다.
- [0147] 상기 술포늄염의 예로서, 예를 들면 알킬술포늄염, 벤질술포늄염, 디벤질술포늄염, 치환 벤질술포늄염, 벤조티아조늄염 등을 들 수 있다.
- [0148] 이들의 구체예로서는, 알킬술포늄염으로서, 예를 들면 4-아세토펜디메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐디메틸술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 디메틸-4-(벤질옥시카르보닐옥시)페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디메틸-4-(벤조일옥시)페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디메틸-4-(벤조일옥시)페닐술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 디메틸-3-클로로-4-아세톡시페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트 등;
- [0149] 벤질술포늄염으로서, 예를 들면 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로포스페이트, 4-아세톡시페닐벤질메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-메톡시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 벤질-2-메틸-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 벤질-3-클로로-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로포스페이트 등;
- [0150] 디벤질술포늄염으로서, 예를 들면 디벤질-4-히드록시페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-히드록시페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트, 4-아세톡시페닐디벤질술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-메톡시페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-3-클로로-4-히드록시페닐술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 디벤질-3-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-메톡시벤질-4-히드록시페닐술포늄 헥사플루오로포스페이트 등;
- [0151] 치환 벤질술포늄염으로서, 예를 들면 p-클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, p-니트로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, p-클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로포스페이트, p-니트로벤질-3-메틸-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 3,5-디클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, o-클로로벤질-3-클로로-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트 등;
- [0152] 벤조티아조늄염으로서, 예를 들면 3-벤질벤조티아조늄 헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질벤조티아조늄 헥사플루오로포스페이트, 3-벤질벤조티아조늄 테트라플루오로보레이트, 3-(p-메톡시벤질)벤조티아조늄 헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질-2-메틸티오벤조티아조늄 헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질-5-클로로벤조티아조늄 헥사플루오로안티모네이트 등을 각각 들 수 있다.
- [0153] 이들 중에서, 술포늄염 또는 벤조티아조늄염이 바람직하게 이용되고, 특히 4-아세톡시페닐디메틸술포늄 헥사플루오로아르세네이트, 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐벤질메틸술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-히드록시페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐벤질술포늄 헥사플루오로안티모네이트 또는 3-벤질벤조티아조늄 헥사플루오로안티모네이트가 바람직하게 이용된다.
- [0154] 이들의 시판품으로서, 예를 들면 선에이드 SI-L85, 동 SI-L110, 동 SI-L145, 동 SI-L150, 동 SI-L160(이상, 산신 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0155] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에서의 [D] 성분의 사용 비율은 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하

게는 20 중량부 이하, 보다 바람직하게는 5 중량부 이하이다. [D] 성분의 사용량이 20 중량부를 초과하는 경우에는, 도막 형성 공정에서 석출물이 석출되어 도막 형성에 지장을 초래하는 경우가 있다.

- [0156] 상기 [E] 1개 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 중합성 화합물(이하, "[E] 성분"이라 하는 경우가 있음)로서는, 예를 들면 단관능 (메트)아크릴레이트, 2관능 (메트)아크릴레이트 또는 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트를 바람직하게 들 수 있다.
- [0157] 상기 단관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 카르비톨(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2-히드록시프로필프탈레이트 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 예를 들면 아로닉스 M-101, 동 M-111, 동 M-114(이상, 도아 고세이(주) 제조), 카야라드(KAYARAD) TC-110S, 동 TC-120S(이상, 닛본 가야꾸(주) 제조), 비스코트 158, 동 2311(이상, 오사카 유키 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0158] 상기 2관능 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 예를 들면 아로닉스 M-210, 동 M-240, 동 M-6200(이상, 도아 고세이(주) 제조), 카야라드 HDDA, 동 HX-220, 동 R-604(이상, 닛본 가야꾸(주) 제조), 비스코트 260, 동 312, 동 335HP(이상, 오사카 유키 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0159] 상기 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 트리((메트)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 그의 시판품으로서, 예를 들면 아로닉스 M-309, 동 M-400, 동 M-405, 동 M-450, 동 M-7100, 동 M-8030, 동 M-8060(이상, 도아 고세이(주) 제조), 카야라드 TMPA, 동 DPHA, 동 DPCA-20, 동 DPCA-30, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120(이상, 닛본 가야꾸(주) 제조), 비스코트 295, 동 300, 동 360, 동 GPT, 동 3PA, 동 400(이상, 오사카 유키 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0160] 이들 중에서, 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트가 바람직하게 이용되고, 그 중에서도 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트 또는 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0161] 이들 단관능, 2관능 또는 3관능 이상의 (메트)아크릴레이트는 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다.
- [0162] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에서의 [E] 성분의 사용 비율은, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 50 중량부 이하, 보다 바람직하게는 30 중량부 이하이다. 이러한 비율로 [E] 성분을 함유시킴으로써, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 중간 절연막 또는 마이크로렌즈의 내열성 및 표면 경도를 향상시킬 수 있다. 이 사용량이 50 중량부를 초과하면, 기관 상에 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성하는 공정에서 막 거칠음이 생길 수 있다.
- [0163] 상기 [F] 공중합체 [A] 및 공중합체 [C] 이외의 에폭시 수지(이하, "[F] 성분"이라 하는 경우가 있음)는 상용성에 영향이 없는 한 그 종류가 한정되는 것은 아니다.
- [0164] 바람직하게는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 글리시딜메타크릴레이트를 (공)중합한 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서 비스페놀 A형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 또는 글리시딜에스테르형 에폭시 수지가 특히 바람직하다.
- [0165] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에서의 [F] 성분의 사용 비율은, 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 30 중량부 이하이다. 이러한 비율로 [F] 성분이 함유됨으로써, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 보호막 또는 절연막의 내열성 및 표면 경도를 더욱 향상시킬 수 있다. 이 비율이 30 중량부를 초과하면, 기관 상에 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성할 때, 도막의 막 두께 균일성이 불충분해지는 경우가 있다.
- [0166] 한편, 상술한 공중합체 [A], 공중합체 [C]도 "에폭시 수지"라 할 수 있지만, [F] 성분은 알칼리 가용성을 갖지 않는 점에서 공중합체 [A]와 다르며, 지환식 옥실라닐기를 갖지 않는 점에서 공중합체 [C]와 다르다.
- [0167] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에는, 도포성을 향상시키기 위해 [G] 계면 활성제를 함유할 수 있다. 여기서

[G] 계면 활성제로서는, 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 또는 비이온계 계면 활성제를 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0168] 불소계 계면 활성제의 구체예로서는, 예를 들면 1,1,2,2-테트라플루오로옥틸(1,1,2,2-테트라플루오로프로필)에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로옥틸헥실에테르, 옥타에틸렌글리콜 디(1,1,2,2-테트라플루오로부틸)에테르, 헥사에틸렌글리콜(1,1,2,2,3,3-헥사플루오로펜틸)에테르, 옥타프로필렌글리콜 디(1,1,2,2-테트라플루오로부틸)에테르, 헥사프로필렌글리콜 디(1,1,2,2,3,3-헥사플루오로펜틸)에테르, 퍼플루오로도데실술폰산나트륨, 1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-데카플루오로도데칸, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로데칸 등 외에, 플루오로알킬벤젠술폰산나트륨, 플루오로알킬옥시에틸렌에테르, 플루오로알킬암모늄 이오다이드, 플루오로알킬폴리옥시에틸렌에테르, 퍼플루오로알킬폴리옥시에탄올, 퍼플루오로알킬알콕실레이트, 불소계 알킬에스테르 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 예를 들면 BM-1000, BM-1100(이상, 비엠 케미(BM Chemie)사 제조), 메가팩 F142D, 동 F172, 동 F173, 동 F183, 동 F178, 동 F191, 동 F471(이상, 다이닛본 잉크 가가꾸 고교(주) 제조), 플로라드 FC-170C, FC-171, FC-430, FC-431(이상, 스미또모 쓰리엠(주) 제조), 서플론 S-112, 동 S-113, 동 S-131, 동 S-141, 동 S-145, 동 S-382, 동 SC-101, 동 SC-102, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC-106(이상, 아사히 글래스(주) 제조), 에프톱 EF301, 동 303, 동 352(이상, 신아키타 가세이(주) 제조) 등을 들 수 있다.
- [0169] 상기 실리콘계 계면 활성제로서는, 예를 들면 DC3PA, DC7PA, FS-1265, SF-8428, SH11PA, SH21PA, SH28PA, SH29PA, SH30PA, SH-190, SH-193, SZ-6032(이상, 도레이 다우코닝 실리콘(주) 제조), TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4446, TSF-4460, TSF-4452(이상, 모네티브 퍼포먼스 머티리얼즈 재팬 고도 가이샤 제조) 등의 상품명으로 시판되고 있는 것을 들 수 있다.
- [0170] 상기 비이온계 계면 활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르;
- [0171] 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌아릴에테르;
- [0172] 폴리옥시에틸렌디라우레이트, 폴리옥시에틸렌디스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌디아알킬에스테르 등 외에, (메트)아크릴산계 공중합체 폴리플로우 No.57, 동 95(이상, 교에이샤 가가꾸(주) 제조) 등을 사용할 수 있다.
- [0173] 이들 계면 활성제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0174] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 있어서, 이들 [G] 계면 활성제는 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여 바람직하게는 5 중량부 이하, 보다 바람직하게는 2 중량부 이하로 사용된다. [G] 계면 활성제의 사용량이 5 중량부를 초과하면, 기관 상에 도막을 형성할 때, 도막의 막 거칠음이 생기기 쉬워질 수 있다.
- [0175] 또한, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 있어서는, 기체와의 접착성을 향상시키기 위해 [H] 접착 보조제를 사용할 수 있다.
- [0176] [H] 접착 보조제로서는, 관능성 실란 커플링제가 바람직하게 사용되고, 예를 들면 카르복실기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기, 옥실라닐기 등의 반응성 치환기를 갖는 실란 커플링제를 들 수 있다. 구체적으로는, 트리메톡시실릴벤조산, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0177] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 있어서, 이러한 [H] 접착 보조제는 공중합체 [A] 100 중량부에 대하여 바람직하게는 20 중량부 이하, 보다 바람직하게는 10 중량부 이하의 양으로 사용된다. 접착 보조제의 양이 20 중량부를 초과하면, 현상 공정에서 현상 잔여물이 생기기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0178] 감방사선성 수지 조성물
- [0179] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 상기 공중합체 [A], [B] 성분 및 [C] 성분 및 상기와 같이 임의적으로 첨가되는 그 밖의 성분을 균일하게 혼합함으로써 제조된다. 통상, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 바람직하게는 적당한 용매에 용해되어 용액 상태로 이용된다. 예를 들면, 공중합체 [A], [B] 성분 및 [C] 성분 및 임의적으로 첨가되는 그 밖의 성분을 소정 비율로 혼합함으로써, 용액 상태의 감방사선성 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [0180] 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 제조에 이용되는 용매로서는, 공중합체 [A], [B] 성분 및 [C] 성분 및 임의적으로 배합되는 그 밖의 성분의 각 성분을 균일하게 용해시키고, 각 성분과 반응하지 않는 것이 이용된다.

- [0181] 이러한 용매로서는, 상술한 공중합체 [A]를 제조하기 위해 사용할 수 있는 용매로서 예시한 것과 동일한 것들을 수 있다.
- [0182] 이러한 용매 중, 각 성분의 용해성, 각 성분과의 반응성, 도막 형성의 용이성 등의 면에서, 알코올, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 에스테르 또는 디에틸렌글리콜이 바람직하게 이용된다. 이들 중, 벤질알코올, 2-페닐에틸알코올, 3-페닐-1-프로판올, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메톡시프로피온산메틸 또는 에톡시프로피온산에틸을 특히 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0183] 또한, 상기 용매와 함께 막 두께의 면내 균일성을 높이기 위해, 고비점 용매를 병용할 수도 있다. 병용할 수 있는 고비점 용매로서는, 예를 들면 N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸술폰, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소프로판, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 아세트산벤질, 벤조산에틸, 옥살산디에틸, 말레산디에틸, γ -부티로락톤, 탄산에틸렌, 탄산프로필렌, 페닐셀로솔브아세테이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서 N-메틸피롤리돈, γ -부티로락톤 또는 N,N-디메틸아세트아미드가 바람직하다.
- [0184] 본 발명의 감방사선 수지 조성물의 용매로서 고비점 용매를 병용하는 경우, 그의 사용량은 용매 전량에 대하여 50 중량% 이하, 바람직하게는 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 중량% 이하로 할 수 있다. 고비점 용매의 사용량이 이 사용량을 초과하면, 도막의 막 두께 균일성, 감도 및 잔막률이 저하되는 경우가 있다.
- [0185] 본 발명의 감방사선 수지 조성물을 용액 상태로 하여 제조하는 경우, 용액 중에서 차지하는 용매 이외의 성분(즉, 공중합체 [A], [B] 성분 및 [C] 성분 및 임의적으로 첨가되는 그 밖의 성분의 합계량)의 비율(고형분 농도)은, 사용 목적이나 원하는 막 두께의 값 등에 따라 임의로 설정할 수 있지만, 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 35 중량%이다.
- [0186] 이와 같이 하여 제조된 조성물 용액은 공경 0.2 μm 정도의 밀리포어 필터 등을 이용하여 여과한 후에 사용에 제공할 수 있다.
- [0187] 층간 절연막, 마이크로렌즈의 형성
- [0188] 다음으로, 본 발명의 감방사선 수지 조성물을 이용하여 본 발명의 층간 절연막, 마이크로렌즈를 형성하는 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 형성 방법은
- [0189] (1) 본 발명의 감방사선 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
- [0190] (2) 상기 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- [0191] (3) 현상 공정, 및
- [0192] (4) 가열 공정
- [0193] 을 상기의 기재 순으로 포함한다.
- [0194] 이하, 본 발명의 층간 절연막 또는 마이크로렌즈의 형성 방법의 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0195] (1) 본 발명의 감방사선 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정
- [0196] 상기 (1)의 공정에서는 본 발명의 조성물 용액을 기판 표면에 도포하고, 바람직하게는 프리베이킹을 행함으로써 용제를 제거하여 감방사선 수지 조성물의 도막을 형성한다.
- [0197] 사용할 수 있는 기판의 종류로서는, 예를 들면 유리 기판, 실리콘 기판 및 이들의 표면에 각종 금속이 형성된 기판 등을 들 수 있다.
- [0198] 조성물 용액의 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 분무법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법), 슬릿 다이 도포법, 바 도포법, 잉크젯법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있고, 특히 스핀 코팅법 또는 슬릿 다이 도포법이 바람직하다. 프리베이킹의 조건은 조성물 용액에 함유되는 각 성분의 종류, 사용 비율 등에 따라서도 다르지만, 예를 들면 60 내지 110℃에서 30초간 내지 15분간 정도로 할 수 있다.
- [0199] 형성되는 도막의 막 두께는, 프리베이킹 후의 값으로서, 층간 절연막을 형성하는 경우에는, 예를 들면 3 내지 6

μm , 마이크로렌즈를 형성하는 경우에는, 예를 들면 0.5 내지 3 μm 인 것이 바람직하다.

[0200] (2) 상기 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정

[0201] 상기 (2)의 공정에서는, 형성된 도막에 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통해 방사선을 조사한 후, 현상액을 이용하여 현상 처리하여 방사선의 조사 부분을 제거함으로써 패턴닝을 행한다. 이 때 이용되는 방사선으로서는, 예를 들면 자외선, 원자외선, X선, 하전 입자선 등을 들 수 있다.

[0202] 상기 자외선으로서는, 예를 들면 g선(파장 436 nm), i선(파장 365 nm) 등을 들 수 있다. 원자외선으로서는, 예를 들면 KrF 엑시머 레이저 등을 들 수 있다. X선으로서는, 예를 들면 싱크로트론 방사선 등을 들 수 있다. 하전 입자선으로서는, 예를 들면 전자선 등을 들 수 있다.

[0203] 이들 중 자외선이 바람직하고, 그 중에서도 g선 및 i선 중 적어도 한쪽을 포함하는 방사선이 특히 바람직하다.

[0204] 노광량은, 층간 절연막을 형성하는 경우에는 50 내지 1,500 J/m^2 , 마이크로렌즈를 형성하는 경우에는 50 내지 2,000 J/m^2 로 하는 것이 바람직하다.

[0205] (3) 현상 공정

[0206] 현상 처리에 이용되는 현상액으로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디에틸아미노에탄올, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노난 등의 알칼리(염기성 화합물)의 수용액을 이용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리의 수용액에 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매나 계면 활성제를 적당량 첨가한 수용액, 또는 본 발명의 조성물을 용해시키는 각종 유기 용매를 현상액으로서 사용할 수 있다.

[0207] 현상 방법으로는, 예를 들면 퍼들법, 침지법, 요동 침지법, 샤워법 등의 적절한 방법을 이용할 수 있다. 바람직한 현상 시간은 조성물의 조성에 따라 다르지만, 예를 들면 30 내지 120초간으로 할 수 있다.

[0208] 한편, 종래 알려져 있는 감방사선성 수지 조성물은 현상 시간이 최적치로부터 20 내지 25초 정도 초과하면 형성된 패턴에 박리가 생기기 때문에 현상 시간을 엄밀하게 제어할 필요가 있었지만, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 경우, 최적 현상 시간으로부터의 초과 시간이 30초 이상이 되더라도 양호한 패턴 형성이 가능하여, 제품 수율 상의 이점이 있다.

[0209] (4) 가열 공정

[0210] 상기와 같이 실시한 (3) 현상 공정 후에, 패턴닝된 박막에 대하여, 바람직하게는, 예를 들면 유수 세정에 의한 린스 처리를 행하고, 추가로, 바람직하게는 고압 수은등 등에 의한 방사선을 전면에서 조사(후노광)함으로써, 상기 박막 중에 잔존하는 1,2-퀴논디아지드 화합물의 분해 처리를 행한 후, 이 박막을 핫 플레이트, 오븐 등의 가열 장치에 의해 가열 처리(포스트베이킹 처리)함으로써 상기 박막의 경화 처리를 행한다.

[0211] 상기 후노광 공정에서의 노광량은 바람직하게는 2,000 내지 5,000 J/m^2 이다. 또한, 이 경화 처리에서의 가열 온도는, 예를 들면 120 내지 250℃이다. 가열 시간은 가열 기기의 종류에 따라 다르지만, 예를 들면 핫 플레이트 상에서 가열 처리를 행하는 경우에는 5 내지 30분간, 오븐 내에서 가열 처리를 행하는 경우에는 30 내지 90분간으로 할 수 있다. 이 때, 2회 이상의 가열 공정을 행하는 스텝 베이킹법을 이용할 수 있다.

[0212] 이와 같이 하여, 기관의 표면 상에 목적으로 하는 층간 절연막 또는 마이크로렌즈에 대응하는 패턴상 박막을 형성할 수 있다.

[0213] 상기와 같이 하여 형성된 층간 절연막 및 마이크로렌즈는 후술하는 실시예로부터 밝혀진 바와 같이, 밀착성, 내열성, 내용제성, 투명성 등의 여러 성능이 우수한 것이다.

[0214] 층간 절연막

[0215] 상기와 같이 하여 형성된 본 발명의 층간 절연막은 기관으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하며, 높은 투과율을 갖고, 유전율이 낮은 것이기 때문에, 전자 부품의 층간 절연막으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0216] 마이크로렌즈
- [0217] 상기와 같이 하여 형성된 본 발명의 마이크로렌즈는 기관으로의 밀착성이 양호하고, 내용제성 및 내열성이 우수하면서, 높은 투과율과 양호한 용융 형상을 갖는 것이기 때문에, 고체 활상 소자의 마이크로렌즈로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0218] 본 발명의 마이크로렌즈의 형상은 도 1(a)에 나타난 바와 같이, 반볼록 렌즈 형상이다.
- [0219] <실시예>
- [0220] 공중합체 [A]의 합성에
- [0221] 합성예 A-1
- [0222] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸 메틸에테르 220 중량부를 투입하였다. 계속해서 메타크릴산 20 중량부, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트 15 중량부, N-시클로헥실말레이미드 20 중량부, 메타크릴산글리시딜 30 중량부, 스티렌 15 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 3 중량부를 투입하고 질소 치환한 후, 완전히 교반을 개시하였다. 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 4 시간 동안 유지함으로써, 공중합체 [A-1]을 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 이 중합체 용액의 고형분 농도(중합체 용액의 전체 중량에서 차지하는 중합체 중량의 비율을 말함. 이하 동일)는 32.0 중량%였다.
- [0223] 공중합체 [A-1]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 10,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.3이었다.
- [0224] 합성예 A-2
- [0225] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸 메틸에테르 220 중량부를 투입하였다. 계속해서 메타크릴산 20 중량부, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 45 중량부, 스티렌 10 중량부, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일메타크릴레이트 25 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 3 중량부를 투입하고 질소 치환한 후, 완전히 교반을 개시하였다. 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 4 시간 동안 유지함으로써, 공중합체 [A-2]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 이 중합체 용액의 고형분 농도는 31.9 중량%였다.
- [0226] 공중합체 [A-2]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,800, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.4였다.
- [0227] 공중합체 [C]의 합성에
- [0228] 합성예 C-1
- [0229] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디이소부티로니트릴) 8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸 메틸에테르 220 중량부를 투입하였다. 계속해서 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 50 중량부, p-비닐벤질글리시딜에테르 50 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 4 중량부를 투입하고 질소 치환한 후, 완전히 교반을 개시하였다. 용액의 온도를 80℃로 상승시키고, 이 온도를 4 시간 동안 유지함으로써, 공중합체 [C-1]을 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 이 중합체 용액의 고형분 농도는 31.8 중량%였다.
- [0230] 공중합체 [C-1]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.4였다.
- [0231] 합성예 C-2
- [0232] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디이소부티로니트릴) 8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸 메틸에테르 220 중량부를 투입하였다. 계속해서 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 50 중량부, p-히드록시페닐메타크릴레이트 50 중량부, 및 α -메틸스티렌 이량체 4 중량부를 투입하고 질소 치환한 후, 완전히 교반을 개시하였다. 용액의 온도를 80℃로 상승시키고, 이 온도를 4 시간 유지함으로써, 공중합체 [C-2]를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 이 중합체 용액의 고형분 농도는 32.1 중량%였다.
- [0233] 공중합체 [C-2]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.4였다.
- [0234] 합성예 C-3
- [0235] 냉각관, 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디이소부티로니트릴) 8 중량부 및 디에틸렌글리콜에틸 메틸에테르 220 중량부를 투입하였다. 계속해서 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 50 중량부, 스티렌

50 중량부 및 α -메틸스티렌 이량체 4 중량부를 투입하고 질소 치환한 후, 완전히 교반을 개시하였다. 용액의 온도를 80℃로 상승시키고, 이 온도를 4 시간 유지함으로써, 공중합체 [C-3]을 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 이 중합체 용액의 고형분 농도는 31.1 중량%였다.

[0236] 공중합체 [C-3]의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)은 8,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.2였다.

[0237] <감방사선성 수지 조성물의 제조>

[0238] 실시예 1

[0239] 공중합체 [A]로서, 상기 합성에 A-1에서 합성한 중합체 [A-1]을 함유하는 용액을 중합체 [A-1] 100 중량부(고형분)에 상당하는 양, [B] 성분으로서 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀(1.0몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰 산클로라이드(2.0몰)의 축합물 [B-1] 25 중량부 및 [C] 성분으로서 상기 합성에 C-1에서 합성한 공중합체 [C-1]을 함유하는 용액을 중합체 [C-1] 30 중량부(고형분)에 상당하는 양을 혼합하고, 고형분 농도가 30 중량%가 되도록 디에틸렌글리콜에틸메틸테트로 회석한 후, 구경 0.2 μm의 멤브레인 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 용액 (S-1)을 제조하였다.

[0240] 실시예 2 내지 4, 비교예 1 내지 3

[0241] 실시예 1에 있어서, 중합체 [A], [B] 성분 및 [C] 성분으로서, 각각 하기 표 1에 기재된 바와 같은 종류, 양을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시하여, 감방사선성 수지 조성물의 용액 (S-2) 내지 (S-4) 및 (s-1) 내지 (s-3)을 제조하였다.

[0242] 한편, 실시예 4에서는 중합체 [A], [B] 성분 및 [C] 성분 이외에 추가로 표 1에 기재된 종류 및 양의 [H] 접착 보조제를 첨가하였다. 실시예 4에서의 [B] 성분의 기재는 2종의 1,2-퀴논디아지드 화합물을 병용한 것을 나타낸다. 또한, 비교예 3에 있어서는, 중합체 [A] 및 [B] 성분 이외에 추가로 하기 표 1에 기재된 종류 및 양의 [F] 성분을 사용하였다.

[0243] 실시예 5

[0244] 실시예 1에 있어서, 추가로 [G] SH-28PA(도레이 다우코닝 실리콘(주) 제조)를 첨가한 것, 희석 용매로서 디에틸렌글리콜에틸테르/프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 혼합 용액(중량비=6/4)을 이용한 것 및 용액의 고형분 농도를 20 중량%로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시하여, 감방사선성 수지 조성물의 용액(S-5)를 제조하였다.

표 1

	조성물의 명칭	공중합체 [A]		[B] 성분		[C] 성분		그밖의 성분	
		종류	양 (중량부)	종류	양 (중량부)	종류	양 (중량부)	종류	양 (중량부)
실시예 1	(S-1)	[A-1]	100	[B-1]	25	[C-1]	30	-	-
실시예 2	(S-2)	[A-1]	100	[B-1]	25	[C-2]	30	-	-
실시예 3	(S-3)	[A-1]	100	[B-1]	25	[C-3]	30	-	-
실시예 4	(S-4)	[A-1]	100	[B-1] / [B-2]	10 / 10	[C-4]	20	[H]	5
실시예 5	(S-5)	[A-1]	100	[B-1]	25	[C-1]	30	[G]	0.1
비교예 1	(s-1)	[A-1]	100	[B-1]	25	-	-	-	-
비교예 2	(s-2)	[A-2]	100	[B-1]	25	-	-	-	-
비교예 3	(s-3)	[A-1]	100	[B-1]	25	-	-	[F]	20

표 1 중, 성분의 약칭은 각각 이하의 의미이다.

공중합체 [A]

[A-1]: 합성예 A-1에서 합성한 공중합체 [A-1]

[A-2]: 합성예 A-2에서 합성한 공중합체 [A-2]

[B] 성분

[B-1]: 4,4'-[1-[4-[1-[4-히드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀(1.0몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산클로라이드(2.0몰)과의 축합물

[B-2]: 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논(1.0몰)과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산클로라이드(2.44몰)와의 축합물

[C] 성분

- [0254] [C-1]: 합성에 C-1에서 합성한 공중합체 [C-1]
- [0255] [C-2]: 합성에 C-2에서 합성한 공중합체 [C-2]
- [0256] [C-3]: 합성에 C-3에서 합성한 공중합체 [C-3]
- [0257] [C-4]: 에폴리드 GT401(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조)
- [0258] 그 밖의 성분
- [0259] [F]: 페놀 노볼락형 에폭시 수지 EP152(재팬 에폭시 레진(주) 제조)
- [0260] [G]: SH-28PA(도레이 다우코닝 실리콘(주) 제조)
- [0261] [H]: γ -글리시독시프로필트리메톡시실란
- [0262] <층간 절연막으로서의 성능 평가>
- [0263] 실시예 6 내지 10, 비교예 4 내지 6
- [0264] 상기와 같이 제조한 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 이하와 같이 층간 절연막으로서의 각종 특성을 평가하였다.
- [0265] [감도의 평가]
- [0266] 실리콘 기판 상에, 실시예 6 내지 9 및 비교예 4 내지 6에 대해서는 스피너를 이용하여 각각 하기 표 2에 기재된 조성물을 도포한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써, 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다. 실시예 10에 대해서는 슬릿 다이 코터에 의해 도포를 행하고, 15초 동안에 0.5 Torr에 도달하도록 하여 진공 건조를 행한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써, 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다.
- [0267] 각각에서 얻어진 도막에, 소정의 패턴을 갖는 패턴 마스크를 통해 (주)캐논 제조의 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)로 노광 시간을 변량으로 하여 노광을 행한 후, 표 2에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액을 이용하여 25℃에서, 농도 0.4 중량%의 현상액을 이용한 경우에는 80초, 농도 2.38 중량%의 현상액을 이용한 경우에는 50초간 각각 퍼들법으로 현상하였다. 이어서 초순수로 1분간 유수 세정을 행한 후, 건조함으로써, 기판 상에 패턴상 박막을 형성하였다. 이 때, 3.0 μm 의 라인 앤드 스페이스(10 대 1)의 스페이스 패턴이 완전히 용해되기 위해 필요한 최소의 노광량을 조사하였다. 이 값을 감도로서 표 2에 나타내었다. 이 값이 1,000 J/m² 이하인 경우에 감도가 양호하다고 할 수 있다.
- [0268] [현상 마진의 평가]
- [0269] 실리콘 기판 상에, 실시예 6 내지 9 및 비교예 4 내지 6에 대해서는 스피너를 이용하여 각각 표 2에 기재된 조성물을 도포한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써, 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다. 실시예 10에 대해서는 슬릿 다이 코터에 의해 도포를 행하고, 15초 동안에 0.5 Torr에 도달하도록 하여 진공 건조를 행한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써, 막 두께 3.0 μm 의 도막을 형성하였다.
- [0270] 각각에서 얻어진 도막에, 3.0 μm 의 라인 앤드 스페이스(10 대 1)의 패턴을 갖는 마스크를 통해 (주)캐논 제조의 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 사용하여, 상기 "[감도의 평가]"에서 측정한 감도의 값에 상당하는 노광량으로 노광을 행하고, 표 2에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액을 이용하여 25℃에서 현상 시간을 변량으로 하여 퍼들법에 의해 현상하였다. 이어서 초순수로 1분간 유수 세정을 행한 후에 건조하여 기판 상에 패턴상 박막을 형성하였다. 이 때, 라인 선포이 3 μm 가 되는 데 필요한 현상 시간을 조사하고, 이것을 최적 현상 시간으로서 표 2에 나타내었다. 또한, 최적 현상 시간으로부터 추가로 현상을 계속했을 때, 3.0 μm 의 라인 패턴이 박리되기까지의 시간을 측정하고, 현상 마진으로서 표 2에 나타내었다. 현상 마진의 값이 30초 이상일 때, 현상 마진은 양호하다고 할 수 있다.
- [0271] [내용제성의 평가]
- [0272] 실리콘 기판 상에, 실시예 6 내지 9 및 비교예 4 내지 6에 대해서는 스피너를 이용하여 각각 표 2에 기재된 조성물을 도포한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써 도막을 형성하였다. 실시예 10에 대해서는 슬릿 다이 코터에 의해 도포를 행하고, 15초 동안에 0.5 Torr에 도달하도록 하여 진공 건조를 행한

후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써 도막을 형성하였다.

[0273] 각각에서 얻어진 도막에, (주)캐논 제조의 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 사용하여 적산 조사량이 $3,000 \text{ J/m}^2$ 가 되도록 노광한 후 클린 오븐 내에서 220℃에서 1 시간 동안 가열함으로써, 기판 상에 막 두께 약 $3.0 \mu\text{m}$ 의 경화막을 형성하였다.

[0274] 이 경화막의 막 두께 (T1)을 측정하였다. 이어서, 이 경화막이 형성된 실리콘 기판을, 70℃로 온도 제어된 디메틸술폰산에 20분간 침지한 후, 이 경화막의 막 두께 (t1)을 측정하고, 침지에 의한 막 두께 변화율 $\{ |t1-T1| / T1 \} \times 100[\%]$ 을 산출하였다. 결과를 표 2에 나타내었다. 이 값이 5% 이하일 때, 내용제성은 양호하다고 할 수 있다.

[0275] 한편, 내용제성의 평가에 있어서는 형성하는 막의 패터닝은 불필요하기 때문에, 방사선 조사 공정 및 현상 공정은 생략하였고, 도막 형성 공정, 후노광 공정 및 가열 공정만을 행하여 평가에 제공하였다.

[0276] [내열성의 평가]

[0277] 실리콘 기판 상에, 각각 상기 [내용제성의 평가]와 동일하게 하여 경화막을 형성하고, 얻어진 경화막의 막 두께 (T2)를 측정하였다. 이어서, 이 경화막 기판을 클린 오븐 내에서 240℃에서 1 시간 동안 추가 소성한 후, 이 경화막의 막 두께 (t2)를 측정하고, 추가 소성에 의한 막 두께 변화율 $\{ |t2-T2| / T2 \} \times 100[\%]$ 을 산출하였다. 결과를 표 2에 나타내었다. 이 값이 5% 이하일 때, 내열성은 양호하다고 할 수 있다.

[0278] 한편, 내열성의 평가에 있어서는 형성하는 막의 패터닝은 불필요하기 때문에, 도막 형성 공정, 후노광 공정 및 가열 공정만을 행하여 평가에 제공하였다.

[0279] [투명성의 평가]

[0280] 상기 [내용제성의 평가]에 있어서, 실리콘 기판 대신에 유리 기판 "코닝 7059(코닝사 제조)"를 사용한 것 이외에는 [내용제성의 평가]와 동일하게 하여 유리 기판 상에 경화막을 형성하였다. 이 경화막을 갖는 유리 기판의 광선 투과율을 분광 광도계 "150-20형 더블 빔((주)히타치 세이사꾸쇼 제조)"을 이용하여 400 내지 800 nm 범위의 파장에서 측정하였다. 이 때의 최저 광선 투과율의 값을 표 2에 나타내었다. 이 값이 90% 이상일 때, 투명성은 양호하다고 할 수 있다.

[0281] 한편, 투명성의 평가에 있어서는 형성하는 막의 패터닝은 불필요하기 때문에, 도막 형성 공정, 후노광 공정 및 가열 공정만을 행하여 평가에 제공하였다.

[0282] [비유전율의 평가]

[0283] 연마한 SUS제 기판 상에, 실시예 6 내지 9 및 비교예 4 내지 6에 대해서는 스피너를 이용하여 각각 표 2에 기재된 조성물을 도포한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써, 막 두께 $3.0 \mu\text{m}$ 의 도막을 형성하였다. 실시예 10에 대해서는 슬릿 다이 코터에 의해 도포를 행하고, 15초 동안에 0.5 Torr에 도달하도록 하여 진공 건조를 행한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹함으로써, 막 두께 $3.0 \mu\text{m}$ 의 도막을 형성하였다.

[0284] 각각에서 얻어진 도막에, (주)캐논 제조의 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 사용하여 적산 조사량이 $3,000 \text{ J/m}^2$ 가 되도록 노광한 후 클린 오븐 내에서 220℃에서 1 시간 동안 가열함으로써, 기판 상에 경화막을 형성하였다. 이 경화막의 각각에 대하여, 증착법에 의해 Pt/Pd 전극 패턴을 형성하여 유전율 측정용 샘플을 제조하였다. 각 기판에 대하여, 요코가와 휴렛 팩커드(주) 제조의 HP16451B 전극 및 HP4284A 프래시온 LCR미터를 이용하여 10 kHz의 주파수에 있어서 CV법에 의해 비유전율을 측정하였다. 이 결과를 표 2에 나타내었다. 이 값이 3.5 이하일 때, 비유전율은 양호하다고 할 수 있다.

[0285] 한편, 비유전율의 평가에 있어서는 형성하는 막의 패터닝은 불필요하기 때문에, 도막 형성 공정, 후노광 공정 및 가열 공정만 행하여 평가에 제공하였다.

표 2

	조성물의 명칭	감도 평가		현상 마진		내용제성	내열성	투명성	비유전율
		현상의 농도 (중량%)	감도 (J/m ²)	최적 현상 시간 (초)	마진 (초)	막 두께 변화율 (%)	막 두께 변화율 (%)	(%)	
실시에 6	(S-1)	0.4	500	80	55	3	2	93	3.1
실시에 7	(S-2)	0.4	550	80	55	3	2	92	3.1
실시에 8	(S-3)	2.38	450	60	45	3	2	94	3.0
실시에 9	(S-4)	0.4	550	80	55	3	2	94	3.1
실시에 10	(S-5)	0.4	500	80	55	3	2	93	3.1
비교예 4	(S-1)	0.4	700	80	25	7	6	93	3.3
비교예 5	(S-2)	0.4	1,200	80	25	8	7	93	3.1
비교예 6	(S-3)	0.4	550	80	20	10	8	94	3.5

<마이크로렌즈로서의 성능 평가>

실시에 11 내지 14, 비교예 7 내지 9

상기와 같이 제조한 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 이하와 같이 마이크로렌즈로서의 각종 특성을 평가하였다. 한편, 내용제성의 평가, 내열성의 평가 및 투명성의 평가에 대해서는 상기 층간 절연막으로서의 성능 평가에서의 결과를 참조하길 바란다.

[감도의 평가]

실리콘 기판 상에, 스피너를 이용하여 각각 하기 표 3에 기재된 조성물을 도포한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹하여 막 두께 2.0 μm의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 소정의 패턴을 갖는 패턴 마스크를 통해 (주)니콘 제조의 NSR1755i7A 축소 투영 노광기(NA=0.50, λ=365 nm)로 노광 시간을 변량으로 하여 노광하고, 표 3에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액을 이용하여 25℃에서 1분간 퍼들법에 의해 현상하였다. 그 후, 물로 린스하고, 건조함으로써 기판 상에 패턴상 박막을 형성하였다. 이 때, 0.8 μm 라인 앤드 스페이스 패턴(1 대 1)의 스페이스 선폭이 0.8 μm가 되는 데 필요한 최소의 노광량을 조사하였다. 이 값을 감도로서 표 3에 나타내었다. 이 값이 2,000 J/m² 이하인 경우에 감도가 양호하다고 할 수 있다.

[현상 마진의 평가]

- [0293] 실리콘 기판 상에, 스피너를 이용하여 각각 표 3에 기재된 조성물을 도포한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹하여 막 두께 2.0 μm 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 소정의 패턴을 갖는 패턴 마스크를 통해 (주)니콘 제조의 NSR1755i7A 축소 투영 노광기($\text{NA}=0.50$, $\lambda=365\text{ nm}$)를 이용하여, 상기 "[감도의 평가]"에서 측정된 감도의 값에 상당하는 노광량으로 노광을 행하고, 표 3에 기재한 농도의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액을 이용하여 25℃에서 1분간 퍼들법에 의해 현상하였다. 그 후, 물로 린스하고, 건조함으로써 기판 상에 패턴상 박막을 형성하였다. 이 때, 0.8 μm 라인 앤드 스페이스 패턴(1 대 1)의 스페이스 선폭이 0.8 μm 가 되는 데 필요한 현상 시간을 최적 현상 시간으로 하여 표 3에 나타내었다. 또한, 최적 현상 시간으로부터 추가로 현상을 계속했을 때, 폭 0.8 μm 의 패턴이 박리되기까지의 시간(현상 마진)을 측정하여, 현상 마진으로서 표 3에 나타내었다. 이 값이 30초 이상일 때, 현상 마진은 양호하다고 할 수 있다.
- [0294] [마이크로렌즈의 형성]
- [0295] 실리콘 기판 상에, 스피너를 이용하여 각각 표 3에 기재된 조성물을 도포한 후, 90℃에서 2분간 핫 플레이트 상에서 프리베이킹하여 막 두께 2.0 μm 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 4.0 μm 도트/2.0 μm 스페이스 패턴을 갖는 패턴 마스크를 통해 (주)니콘 제조의 NSR1755i7A 축소 투영 노광기($\text{NA}=0.50$, $\lambda=365\text{ nm}$)에 의해 상기 "[감도의 평가]"에서 측정된 감도의 값에 상당하는 노광량으로 노광을 행하고, 표 3의 감도의 평가에서의 현상액 농도로서 기재한 농도의 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액을 이용하여 25℃에서 1분간 퍼들법으로 현상하였다. 그 후 물로 린스하고, 건조함으로써 기판 상에 패턴상 박막을 형성하였다. 이어서, (주)캐논 제조의 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)에 의해 적산 조사량이 3,000 J/m^2 가 되도록 노광하였다. 그 후 핫 플레이트에서 160℃에서 10분간 가열한 후 추가로 230℃에서 10분간 가열하여 패턴을 용융 유동시킴으로써, 마이크로렌즈를 형성하였다.
- [0296] 형성된 마이크로렌즈의 바닥부(기판에 접하는 면)의 치수(직경) 및 단면 형상을 표 3에 나타내었다. 마이크로렌즈 바닥부의 치수는 4.0 μm 를 초과하고 5.0 μm 미만일 때 양호하다고 할 수 있다. 한편, 이 치수가 5.0 μm 이상이 되면, 인접하는 렌즈끼리가 접촉하는 상태여서 바람직하지 않다. 또한, 단면 형상은 도 1에 나타난 모식도에 있어서, (a)와 같은 반볼록 렌즈 형상일 때에 양호하고, (b)와 같은 대략 사다리꼴 형상인 경우에는 불량하다.

표 3

	조성물의 명칭	감도 평가		현상 마진		마이크로렌즈의 형상	
		현상액 농도 (중량%)	감도 (J/m ²)	최적 현상 시간 (초)	마진 (초)	바닥부의 치수 (μm)	단면 형상
실시에 1 1	(S-1)	0. 4	1, 000	60	40	4. 3	(a)
실시에 1 2	(S-2)	0. 4	1, 100	60	40	4. 3	(a)
실시에 1 3	(S-3)	2. 38	900	40	3.5	4. 2	(a)
실시에 1 4	(S-4)	0. 4	1, 100	60	40	4. 4	(a)
비표예 7	(s-1)	0. 4	1, 400	60	2.5	4. 5	(a)
비표예 8	(s-2)	0. 4	2, 400	60	2.0	5. 5	(a)
비표예 9	(s-3)	0. 4	1, 100	60	2.0	4. 2	(a)

도면의 간단한 설명

도 1은 마이크로렌즈의 단면 형상의 모식도이다.

도면

도면1

