



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0090626
 (43) 공개일자 2014년07월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7012704
- (22) 출원일자(국제) 2012년10월12일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년05월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/076408
- (87) 국제공개번호 WO 2013/054870
 국제공개일자 2013년04월18일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2011-224474 2011년10월12일 일본(JP)

- (71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자
후지모리 준이치
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
시모노 카츠히로
 일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **포지티브형 감광성 수지 조성물, 경화물의 제조 방법, 수지 패턴 제조 방법, 경화물, 및 광학부재**

(57) 요약

현상 시에 있어서의 미노광부의 용해를 억제할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 (성분 A) 무기 입자, (성분 B) 산기를 갖는 분산제, (성분 C) 용제, (성분 D) (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위와 (a-2) 가교성 기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체, 및 (성분 E) 광산 발생제를 함유하고, 성분 D의 산가가 50mgKOH/g 이하인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

쿠보타 마코토

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

스즈키 시게카즈

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

(성분 A) 무기 입자,

(성분 B) 산기를 갖는 분산체,

(성분 C) 용제,

(성분 D) (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위와 (a-2) 가교성 기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체, 및

(성분 E) 광산 발생제를 함유하고,

성분 D의 산가가 50mgKOH/g 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

성분 A는 금속 산화물 입자인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

성분 A는 산화티탄 입자인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

성분 B는 카르복실산기를 갖는 그래프트 공중합체이며, 또한 산가가 100mgKOH/g 이상 190mgKOH/g 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

(성분 F) 열가교제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

성분 B의 중량 평균 분자량은 25,000 이상 50,000 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

광학 부재용 수지 조성물인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 8

적어도 공정(a)~(c)을 이 순서대로 포함하는 것을 특징으로 하는 경화물의 제조 방법.

(a) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정

(b) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정

(c) 용제가 제거된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정

청구항 9

적어도 공정(1)~(5)을 이 순서대로 포함하는 것을 특징으로 하는 수지 패턴 제조 방법.

- (1) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정
- (2) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정
- (3) 용제가 제거된 수지 조성물을 활성광선에 의해 패턴상으로 노광하는 노광 공정
- (4) 노광된 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정
- (5) 현상된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정

청구항 10

제 8 항에 기재된 경화물의 제조 방법 또는 제 9 항에 기재된 수지 패턴 제조 방법에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 11

제 8 항에 기재된 경화물의 제조 방법 또는 제 9 항에 기재된 수지 패턴 제조 방법에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 광학 부재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 포지티브형 감광성 수지 조성물, 경화물의 제조 방법, 수지 패턴 제조 방법, 경화물, 및 광학 부재에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고체 촬상 소자나 액정 표시 장치의 발달에 따라 유기 소재(수지)에 의해 마이크로렌즈, 광도파로, 반사 방지막 등의 광학 부재를 제작하는 것이 널리 행해지도록 되어 있다.

[0003] 이들 광학 부재는 고굴절률로 하기 위해서 산화티탄 등의 입자를 첨가하는 것이 검토되고 있다(하기 특허문헌 1 참조).

[0004] 또한, 종래의 네거티브형 감광성 수지 조성물로서는 특허문헌 2~4에 기재된 감광성 수지 조성물이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2006-98985호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2011-127096호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2009-179678호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2008-185683호 공보

발명의 내용

[0006] 본 발명은 현상 시에 있어서의 미노광부의 용해를 억제할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 상기 과제는 이하의 <1> 또는 <8>~<11>에 기재된 수단에 의해 해결되었다. 바람직한 실시형태인 <2>~<7>과 함께 이하에 기재한다.

- [0008] <1> (성분 A) 무기 입자, (성분 B) 산기를 갖는 분산제, (성분 C) 용제, (성분 D) (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위와 (a-2) 가교성 기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체, 및 (성분 E) 광산 발생제를 함유하고, 성분 D의 산가가 50mgKOH/g 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물,
- [0009] <2> <1>에 있어서, 성분 A가 금속 산화물 입자인 포지티브형 감광성 수지 조성물,
- [0010] <3> <2>에 있어서, 성분 A가 산화티탄 입자인 포지티브형 감광성 수지 조성물,
- [0011] <4> <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 있어서, 성분 B가 카르복실산기를 갖는 그래프트 공중합체이며, 또한 산가가 100mgKOH/g 이상 190mgKOH/g 이하인 포지티브형 감광성 수지 조성물,
- [0012] <5> <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 있어서, (성분 F) 열가교제를 더 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물,
- [0013] <6> <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 있어서, 성분 B의 중량 평균 분자량이 25,000 이상 50,000 이하인 포지티브형 감광성 수지 조성물,
- [0014] <7> <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 있어서, 광학 부재용 수지 조성물인 포지티브형 감광성 수지 조성물,
- [0015] <8> 적어도 공정(a)~(c)을 이 순서대로 포함하는 것을 특징으로 하는 경화물의 제조 방법,
- [0016] (a) 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기관 상에 도포하는 도포 공정
- [0017] (b) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정
- [0018] (c) 용제가 제거된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정
- [0019] <9> 적어도 공정(1)~(5)을 이 순서대로 포함하는 것을 특징으로 하는 수지 패턴 제조 방법,
- [0020] (1) 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기관 상에 도포하는 도포 공정
- [0021] (2) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정
- [0022] (3) 용제가 제거된 수지 조성물을 활성화광선에 의해 패턴상으로 노광하는 노광 공정
- [0023] (4) 노광된 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정
- [0024] (5) 현상된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정
- [0025] <10> 상기 <8>에 기재된 경화물의 제조 방법 또는 상기 <9>에 기재된 수지 패턴 제조 방법에 의해 얻어진 경화물,
- [0026] <11> 상기 <8>에 기재된 경화물의 제조 방법 또는 상기 <9>에 기재된 수지 패턴 제조 방법에 의해 얻어진 광학 부재.
- [0027] (발명의 효과)
- [0028] 본 발명에 의하면 현상 시에 있어서의 미노광부의 용해를 억제할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있었다.

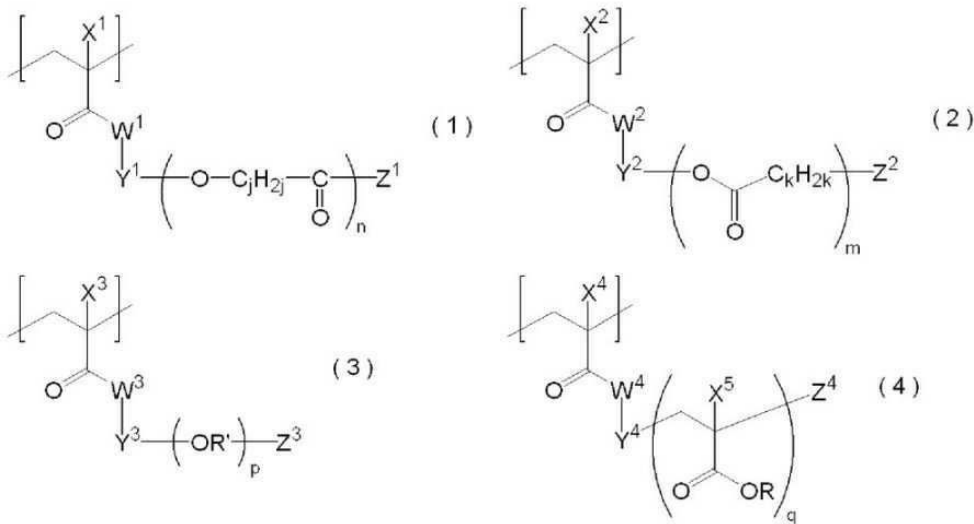
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 발명의 수지 조성물에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0030] 또한, 본 발명에 있어서 수치 범위를 나타내는 「하한~상한」의 기재는 「하한 이상, 상한 이하」를 나타내고, 「상한~하한」의 기재는 「상한 이하, 하한 이상」을 나타낸다. 즉, 상한 및 하한을 포함하는 수치 범위를 나타낸다.
- [0031] 또한, 본 발명에 있어서 「(성분 A) 무기 입자」 등을 간단히 「성분 A」 등이라고도 하고, 「(a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위」 등을 간단히 「구성 단위(a-1)」 등 이라고도 한다.
- [0032] 또한, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는 치환기를 갖지 않는 것과 아울러 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면, 「알킬기」는 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0033] 또한, 본 발명에 있어서 「질량%」과 「질량%」는 동의이며, 「질량부」와 「질량부」는 동의이다.

- [0034] (포지티브형 감광성 수지 조성물)
- [0035] 이하, 포지티브형 감광성 수지 조성물을 구성하는 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0036] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물(이하, 간단히 「감광성 수지 조성물」 또는 「수지 조성물」이라고도 한다)은 (성분 A) 무기 입자, (성분 B) 산기를 갖는 분산제, (성분 C) 용제, (성분 D) (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위와 (a-2) 가교성 기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체, 및 (성분 E) 광산 발생제를 함유하고, 성분 D의 산가가 50mgKOH/g 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 포지티브형 레지스트 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 열에 의해 경화되는 성질을 갖는 수지 조성물인 것이 바람직하다.
- [0039] 또한, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 수지 조성물(화학 증폭 포지티브형 감광성 수지 조성물)인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 활성광선에 감응하는 광산 발생제로서 1,2-퀴논디아지드 화합물을 포함하지 않는 편이 바람직하다. 1,2-퀴논디아지드 화합물은 측차형 광화학 반응에 의해 카르복실기를 생성하지만, 그 양자 수율은 반드시 1 이하이다.
- [0041] 이것에 대하여 본 발명에서 사용하는 (성분 E) 광산 발생제는 활성광선에 감응해서 생성되는 산이 보호된 산성기의 탈보호에 대하여 촉매로서 작용하므로 1개의 광량자의 작용에 의해 생성된 산이 다수의 탈보호 반응에 기여하여 양자 수율은 1을 초과하고, 예를 들면 10의 수승과 같은 큰 값이 되어, 소위 화학 증폭의 결과로서 고감도가 얻어진다.
- [0042] 또한, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 마이크로렌즈, 광도파로, 반사 방지막, LED용 밀봉재 및 LED용 칩 코팅재 등의 광학 부재, 또는 터치 패널에 사용되는 배선 전극의 시인성 저감용 수지 조성물인 것이 바람직하고, 마이크로렌즈용 수지 조성물인 것이 보다 바람직하다. 또한, 터치 패널에 사용되는 배선 전극의 시인성 저감용 조성물이란 터치 패널에 사용되는 배선 전극의 시인성을 저감하는, 즉 배선 전극을 보기 어렵게 하는 부재용 조성물이며, 예를 들면 ITO(산화인듐주석) 전극간의 층간 절연막 등을 들 수 있고, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 상기 용도에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0043] 일반적으로 포지티브형 레지스트는 노광하면 광산 발생제와의 작용에 의해 함유되는 폴리머가 갖는 탈리기가 분리되어 현상액에 용해되고, 미노광부가 패턴으로서 형성된다.
- [0044] 무기 입자, 분산제 및 탈리기 및 가교기를 포함하는 폴리머를 함유하는 수지 조성물을 포지티브형 레지스트로서 사용할 경우, 무기 입자 및 분산제의 작용에 의해 현상액으로의 용해성이 높아져 미노광부까지가 현상액에 용해성을 나타내버린다는 문제가 있는 것을 본 발명자들은 발견했다.
- [0045] 본 발명자들은 상세한 검토의 결과, 성분 A~성분 E를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물로 함으로써 미노광부의 현상액으로의 내성이 높아져 패턴 형성성(현상 시의 미노광부의 용해 억제)을 양호화할 수 있는 것을 발견했다.
- [0046] (성분 A) 무기 입자
- [0047] 본 발명의 수지 조성물은 굴절률이나 광투과성을 조절하는 것을 목적으로 해서 무기 입자를 함유한다.
- [0048] 성분 A는 상기 입자를 제외한 재료로 이루어지는 수지 조성물의 굴절률보다 굴절률이 높은 것이 바람직하고, 구체적으로는 400~750nm의 파장을 갖는 광에 있어서의 굴절률이 1.50 이상인 입자가 보다 바람직하고, 굴절률이 1.70 이상인 입자가 더욱 바람직하고, 1.90 이상인 입자가 특히 바람직하다.
- [0049] 여기에서, 400~750nm의 파장을 갖는 광에 있어서의 굴절률이 1.50 이상이면 상기 범위의 파장을 갖는 광에 있어서의 평균 굴절률이 1.50 이상인 것을 의미하고, 상기 범위의 파장을 갖는 모든 광에 있어서의 굴절률이 1.50 이상인 것을 요하지 않는다. 또한, 평균 굴절률은 상기 범위의 파장을 갖는 각 광에 대한 굴절률의 측정값의 총합을 측정점의 수로 나눈 값이다.
- [0050] 이러한 높은 굴절률을 갖는 무기 입자로서는 투명성이 높아 광투과성을 갖는 점에서 무기 산화물 입자가 바람직하고, 금속 산화물 입자가 보다 바람직하다.
- [0051] 광투과성에서 굴절률이 높은 무기 산화물 입자로서는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Gd, Tb, Dy, Yb,

Lu, Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W, Zn, B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Bi, Te 등의 원자를 포함하는 산화물 입자가 바람직하고, 산화티탄, 산화아연, 산화지르코늄, 인듐/주석 산화물, 안티몬/주석 산화물이 보다 바람직하고, 산화티탄이 더욱 바람직하고, 이산화티탄이 특히 바람직하다. 이산화티탄으로는 굴절률이 특히 높은 루틸형이 바람직하다. 이들 무기 입자는 분산 안정성 부여를 위해서 표면을 유기 재료로 처리할 수도 있다.

- [0052] 수지 조성물의 투명성의 관점으로부터 성분 A의 평균 1차 입자 지름은 1~300nm가 바람직하고, 3~80nm가 특히 바람직하다. 여기에서, 입자의 평균 1차 입자 지름은 전자현미경에 의해 임의의 입자 200개의 입자 지름을 측정하고, 그 산술 평균을 말한다. 또한, 입자의 형상이 구형이 아닐 경우에는 가장 긴 변을 지름으로 한다.
- [0053] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 무기 입자의 함유량은 수지 조성물에 의해 얻어지는 광학 부재에 요구되는 굴절률이나 광투과성 등을 고려해서 적당히 결정하면 좋지만, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 5~80 질량%로 하는 것이 바람직하고, 10~70질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0054] (성분 B) 산기를 갖는 분산제
- [0055] 본 발명의 수지 조성물은 산기를 갖는 분산제를 함유한다.
- [0056] 본 발명에 사용할 수 있는 산기를 갖는 분산제로서는 산기를 갖는 고분자 분산제(예를 들면, 산기를 갖는 폴리아미드아민과 그 염, 폴리카르복실산과 그 염, 고분자량 불포화산 에스테르, 변성 폴리우레탄, 변성 폴리에스테르, 변성 폴리(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴계 공중합체, 나프탈렌술폰산 포르말린 축합물), 및 폴리옥시에틸렌알킬인산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 알칸올아민, 안료 유도체 등을 들 수 있다.
- [0057] 고분자 분산제는 그 구조로부터 직쇄상 고분자, 말단 변성형 고분자, 그래프트형 고분자, 블록형 고분자로 더 분류할 수 있다. 또한, 고분자 분산제는 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 것이 바람직하다.
- [0058] 이들 중에서도 본 발명에 사용할 수 있는 산기를 갖는 분산제는 고분자 분산제가 바람직하고, 그래프트형 고분자 분산제가 보다 바람직하다.
- [0059] 산기를 갖는 분산제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.
- [0060] 성분 B는 산기를 갖는 분산제이다. 산기를 가짐으로써 무기 입자에 대하여 흡착기로서 작용한다고 추정되고, 무기 입자의 분산성이 우수하다.
- [0061] 산기로서는 카르복실산기(카르복실기), 술폰산기, 인산기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있고, 무기 입자로의 흡착력과 분산성의 관점으로부터 카르복실산기, 술폰산기 및 인산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 카르복실산기가 특히 바람직하다. 상기 분산제에 있어서의 산기는 이들을 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합해서 갖고 있어도 좋다.
- [0062] 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 산기를 갖는 분산제는 산기를 갖는 그래프트 공중합체인 것이 바람직하고, 카르복실산기를 갖는 그래프트 공중합체인 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 산기를 갖는 분산제는 식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위를 갖는 그래프트 공중합체인 것이 바람직하다.



[0064]

[0065] [식(1)~식(4)에 있어서 X¹, X², X³, X⁴, 및 X⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, W¹, W², W³, 및 W⁴는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타내고, R은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R'는 각각 독립적으로 분기 또는 직쇄 알킬렌기를 나타내고, Y¹, Y², Y³, 및 Y⁴는 각각 독립적으로 2가의 연결기를 나타내고, Z¹, Z², Z³, 및 Z⁴는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, n, m, p, 및 q는 각각 독립적으로 1~500의 정수이며, j 및 k는 각각 독립적으로 2~8의 정수이다]

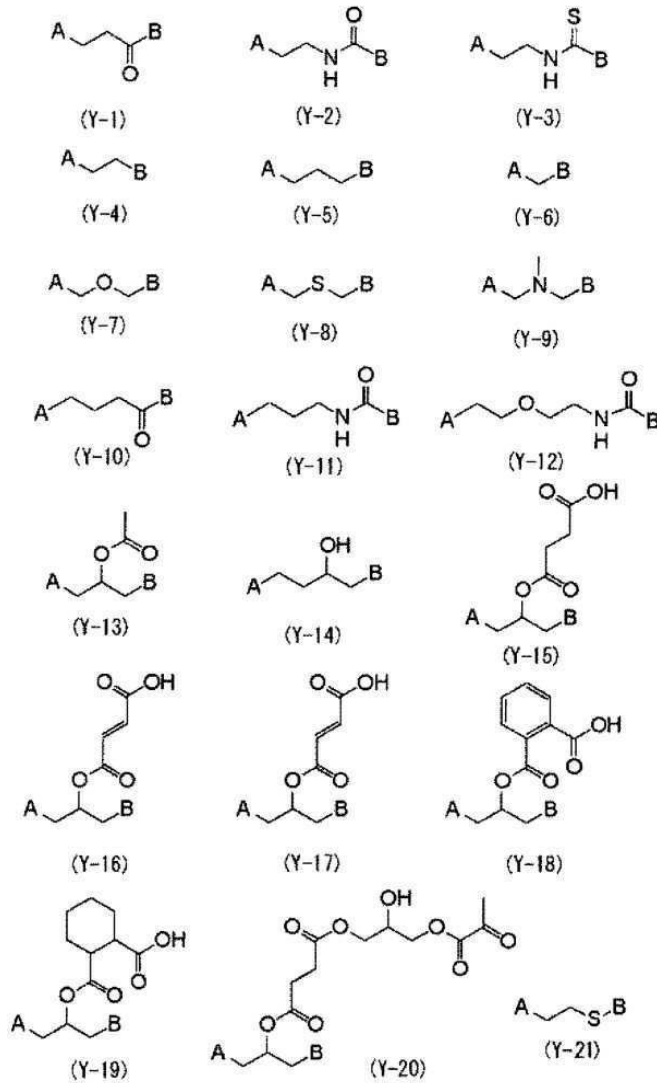
[0066] 식(1)~식(4)에 있어서 X¹, X², X³, X⁴, 및 X⁵는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 합성상의 제약의 관점으로부터 수소 원자 또는 탄소수 1~12개의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0067] 식(1)~식(4)에 있어서 W¹, W², W³, 및 W⁴는 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타내고, 산소 원자인 것이 특히 바람직하다.

[0068] 식(3) 중 R'는 각각 독립적으로 분기 또는 직쇄의 알킬렌기(탄소수는 1~10개가 바람직하고, 2개 또는 3개인 것이 보다 바람직하다)를 나타내고, 분산 안정성의 관점으로부터, -CH₂-CH(CH₃)-으로 나타내어지는 기, 또는 -CH(CH₃)-CH₂-로 나타내어지는 기가 바람직하다.

[0069] 또한, 식(3) 중의 R'로서는 1종의 성분 B 중에 구조가 다른 R'를 2종 이상 혼합해서 사용해도 좋다.

[0070] 식(1)~식(4)에 있어서 Y¹, Y², Y³, 및 Y⁴는 각각 독립적으로 2가의 연결기이며, 특별히 구조상 제약되지 않는다. 구체적으로는 하기 (Y-1)~(Y-21)의 연결기 등을 들 수 있다. 하기에 있어서 A는 식(1)~식(4)에 있어서의 Y¹, Y², Y³, 또는 Y⁴의 좌말단기와의 결합을 의미하고, B는 식(1)~식(4)에 있어서의 Y¹, Y², Y³, 또는 Y⁴의 우말단기와의 결합을 의미한다. 하기에 나타낸 구조 중 합성의 간편성으로부터 (Y-2), (Y-13)인 것이 보다 바람직하다.



[0071]

[0072]

식(1)~식(4)에 있어서 Z^1 , Z^2 , Z^3 , 및 Z^4 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 치환기이며, 치환기의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는 알킬기, 수산기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬티오에테르기, 아릴티오에테르기, 헤테로아릴티오에테르기, 아미노기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 분산성 향상의 관점으로부터 Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 탄소수 5~24개의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 5~24개의 분기 알킬기 또는 탄소수 5~24개의 환상 알킬기가 보다 바람직하다. Z^3 은 수산기, 알콕시기 또는 아릴옥시기인 것이 바람직하고, 수산기인 것이 더욱 바람직하다. 또한, Z^4 는 수소 원자, 수산기 또는 알콕시기인 것이 바람직하고, 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0073]

식(1)~식(4)에 있어서 n, m, p, 및 q는 각각 독립적으로 1~500의 정수이며, 3~500의 정수인 것이 바람직하고, 5~50의 정수인 것이 보다 바람직하고, 8~30의 정수인 것이 더욱 바람직하다.

[0074]

식(1) 및 식(2)에 있어서 j 및 k는 각각 독립적으로 2~8의 정수를 나타내고, 분산 안정성의 관점으로부터 4~6의 정수가 바람직하고, 5가 가장 바람직하다.

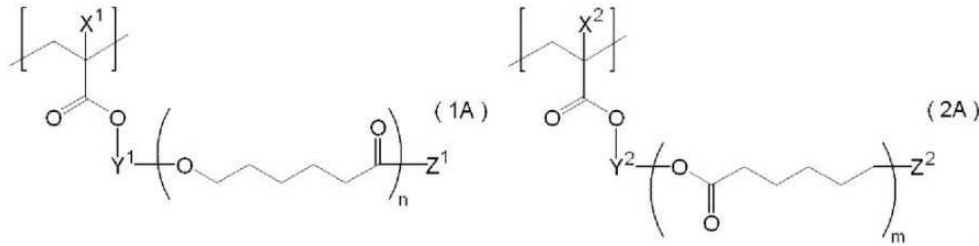
[0075]

식(4) 중 R은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 특별히 구조상 한정은 되지 않지만, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 상기 R이 알킬기일 경우, 상기 알킬기로서는 탄소수 1~20개의 직쇄상 알킬기, 탄소수 3~20개의 분기상 알킬기 또는 탄소수 5~20개의 환상 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~20개의 직쇄상 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~6개의 직쇄상 알킬기가 특히 바람직하다.

[0076]

또한, 식(4) 중의 R로서는 1종의 성분 B 중에 구조가 다른 R이 2종 이상 포함되어 있어도 좋다.

[0077] 상기 식(1)으로 나타내어지는 구성 단위로서는 분산 안정성의 관점에서부터 하기 식(1A) 또는 식(2A)으로 나타내어지는 구성 단위인 것이 보다 바람직하다.



[0078]

[0079] 식(1A) 중 X^1 , Y^1 , Z^1 , 및 n 은 식(1)에 있어서의 X^1 , Y^1 , Z^1 , 및 n 과 동의이며, 바람직한 범위도 마찬가지이다.

[0080] 식(2A) 중 X^2 , Y^2 , Z^2 , 및 m 은 식(2)에 있어서의 X^2 , Y^2 , Z^2 , 및 m 과 동의이며, 바람직한 범위도 마찬가지이다.

[0081] 성분 B에 있어서의 식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위의 함유량[식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위가 복수종 포함될 경우에는 그 총함유량]은 질량 환산으로 성분 B의 전체 질량에 대하여 10~90질량%의 범위인 것이 바람직하고, 30~70질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다. 이 범위 내이면 무기 입자의 분산성이 우수하여 감광성 수지 조성물로 했을 때의 현상성이 양호해진다.

[0082] 또한, 본 발명의 수지 조성물은 성분 B를 1종 단독으로 함유하고 있어도, 2종 이상의 구조가 다른 성분 B를 함유하고 있어도 좋다.

[0083] 또한, 성분 B는 식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위 중에서도 식(1)~식(3) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하고, 식(1) 또는 식(2) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하고, 식(1)으로 나타내어지는 구성 단위를 갖는 것이 더욱 바람직하다.

[0084] 또한, 성분 B는 식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위 및 산기를 갖는 구성 단위를 적어도 갖는 그래프트 공중합체인 것이 보다 바람직하고, 식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위 및 카르복실 산기를 갖는 구성 단위를 적어도 갖는 그래프트 공중합체인 것이 더욱 바람직하다.

[0085] 그 중에서도 성분 B는 식(1)~식(4) 중 어느 하나로 나타내어지는 구성 단위 및 프탈산 모노에스테르 구조를 갖는 구성 단위를 적어도 갖는 그래프트 공중합체인 것이 특히 바람직하다.

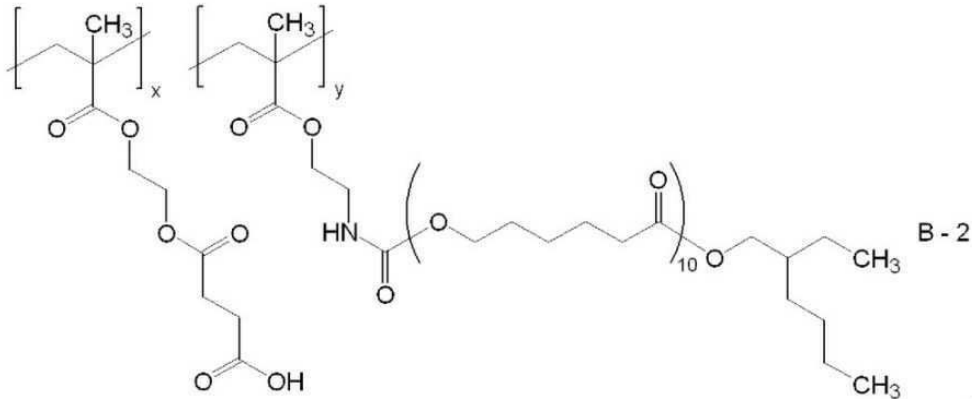
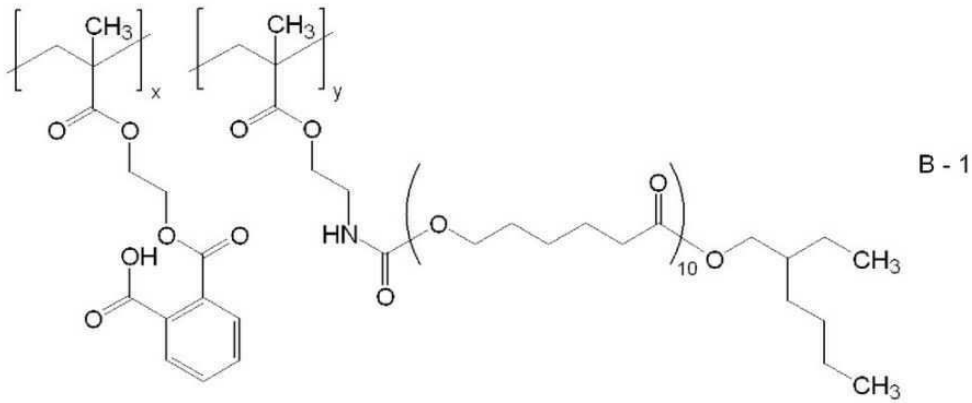
[0086] 성분 B의 산가는 5.0mgKOH/g 이상 200mgKOH/g 이하의 범위인 것이 바람직하고, 100mgKOH/g 이상 190mgKOH/g 이하의 범위인 것이 보다 바람직하고, 120mgKOH/g 이상 190mgKOH/g 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하고, 140mgKOH/g 이상 180mgKOH/g 이하의 범위인 것이 특히 바람직하다. 상기 범위이면 무기 입자의 분산성이 우수하며, 또한 현상 시에 있어서의 미노광부의 용해를 충분히 억제할 수 있다.

[0087] 성분 B의 산가의 측정 방법은 특별히 제한은 없고, 공지의 방법에 의해 측정할 수 있지만, 후술하는 성분 D의 산가의 측정 방법과 마찬가지로 방법에 의해 적합하게 측정할 수 있다.

[0088] 또한, 성분 B의 산가는, 예를 들면 성분 B 중에 있어서의 산기의 평균 함유량으로부터 산출할 수 있다. 또한, 성분 B를 구성하는 산기를 함유하는 구성 단위의 함유량을 변화시킴으로써 소망의 산가를 갖는 성분 B를 얻을 수 있다.

[0089] 성분 B의 중량 평균 분자량은 현상 시의 패턴 박리 억제와 현상성의 관점에서부터 10,000 이상 300,000 이하인 것이 바람직하고, 15,000 이상 200,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 20,000 이상 100,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 25,000 이상 50,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 수지의 중량 평균 분자량은, 예를 들면 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정할 수 있다.

[0090] 성분 B의 구체예로서는 하기에 나타내는 B-1 및 B-2를 바람직하게 예시할 수 있고, B-1을 특히 바람직하게 예시할 수 있다. 또한, 하기 식 중 x 및 y 는 질량비를 나타내고, $x:y=40:60\sim95:5$ 인 것이 바람직하고, $70:30\sim90:10$ 인 것이 보다 바람직하다.



- [0091]
- [0092] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 성분 B의 함유량은 성분 A의 함유량 100질량부당 50~3,000질량부인 것이 바람직하고, 100~2,000질량부인 것이 보다 바람직하고, 150~1,500질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0093] (성분 C) 용제
- [0094] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 C) 용제를 함유한다.
- [0095] 본 발명의 수지 조성물은 성분 A 및 성분 B, 및 기타 후술하는 각종 첨가제의 임의 성분을 (성분 C) 용제에 용해 또는 분산한 용액으로 해서 조제되는 것이 바람직하다.
- [0096] 본 발명의 수지 조성물에 사용되는 (성분 C) 용제로서는 공지의 용제를 사용할 수 있고, 에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 에틸렌글리콜디알킬에테르류, 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 프로필렌글리콜디알킬에테르류, 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 디프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 디프로필렌글리콜디알킬에테르류, 디프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류, 에스테르류, 케톤류, 아미드류, 락톤류 등을 예시할 수 있다.
- [0097] 상기한 용제 중 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 및/또는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 특히 바람직하다.
- [0098] 본 발명에 사용할 수 있는 용제는 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0099] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 (성분 C) 용제의 함유량은 성분 D의 함유량 100질량부당 50~3,000질량부인 것이 바람직하고, 100~2,000질량부인 것이 보다 바람직하고, 150~1,500질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0100] (성분 D) (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위와 (a-2) 가교기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체
- [0101] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 (성분 D) (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기(간단히, 「탈리기」라고도 한다)를 갖는 구성 단위와 (a-2) 가교기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체를 함유한다.
- [0102] 또한, 성분 D의 산가는 50mgKOH/g 이하이며, 45mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 35mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 10mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3mgKOH/g 이하인 것이 특히 바람직하고, 1mgKOH/g 이하인

것이 가장 바람직하다. 상기 범위이면 현상 시에 있어서의 미노광부의 용해를 억제할 수 있다. 또한, 성분 D의 산가가 50mgKOH/g을 초과하면 현상 시에 있어서의 미노광부의 용해가 크게 일어나 패턴 형상의 열화가 발생한다.

- [0103] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 성분 D의 산가는 탈리기를 갖는 구성 단위(a-1)가 존재하는 상태에서의 산가이다. 예를 들면, 구성 단위(a-1)가 카르복실기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위일 경우, 탈리기가 탈리된 후의 성분 D는 산가가 탈리 전의 것보다 상승하는 것은 말할 필요도 없다.
- [0104] 산가의 측정 방법으로는 특별히 제한은 없고, 공지的方法을 사용할 수 있지만 이하의 방법에 의해 측정하는 것이 바람직하다.
- [0105] 본 발명에 있어서의 산가의 측정 방법으로는 특별히 제한은 없고, 공지的方法 중으로부터 적당히 선택할 수 있고, 예를 들면 적정법 등을 들 수 있고, 수산화칼륨을 사용한 적정에 의해 산가를 측정하는 방법을 바람직하게 들 수 있다.
- [0106] 성분 D는 고체 활상 소자나 액정 표시 장치의 분야에 있어서의 프로세스 적성의 관점으로부터 황 원자를 갖지 않는 중합체인 것이 바람직하다.
- [0107] 성분 D는 상기 구성 단위(a-1) 및 (a-2) 이외에 (a-3) 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위를 갖고 있는 것이 바람직하고, (a-3) 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위 및 (a-4) 방향환을 갖는 구성 단위를 갖고 있는 것이 보다 바람직하다. 상기 알칼리 가용성기로서는 카르복실산기(카르복실기)가 바람직하다.
- [0108] 또한, 성분 D는 상기 모노머 단위(a-1)~(a-4) 이외의 구성 단위(a-5)를 함유해도 좋다.
- [0109] 또한, 본 발명에 있어서의 「구성 단위」는 모노머 1분자로 형성되는 모노머 단위를 포함할 뿐만 아니라 모노머 1분자로 형성되는 모노머 단위를 고분자 반응 등에 의해 변성한 구성 단위도 포함하는 것으로 한다.
- [0110] 성분 D의 중량 평균 분자량(Mw)은 3,000 이상인 것이 바람직하고, 5,000 이상인 것이 보다 바람직하고, 10,000 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 80,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 60,000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위이면 양호한 해상성이 얻어진다.
- [0111] 또한, 중량 평균 분자량은 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산의 값이다. 용제는 THF를 사용하고, 컬럼에는 TSKgel SuperHZ3000 및 TSKgel SuperHZM-M(모두 TOSOH CORPORATION제)을 사용해서 측정하는 것이 바람직하다.
- [0112] 성분 D는 아크릴계 중합체인 것이 바람직하다.
- [0113] 본 발명에 있어서의 「아크릴계 중합체」는 부가 중합형의 수지이며, (메타)아크릴산 또는 그 에스테르로부터 유래되는 모노머 단위를 포함하는 중합체이며, (메타)아크릴산 또는 그 에스테르로부터 유래되는 모노머 단위 이외의 모노머 단위, 예를 들면 스티렌류로부터 유래되는 모노머 단위나 비닐 화합물로부터 유래되는 모노머 단위 등을 갖고 있어도 좋다. 또한, 성분 D는 (메타)아크릴산으로부터 유래되는 모노머 단위 및 (메타)아크릴산 에스테르로부터 유래되는 모노머 단위를 함께 포함해도 좋다.
- [0114] 또한, 본 명세서에서는 「(메타)아크릴산 또는 그 에스테르로부터 유래되는 구성 단위」를 「아크릴계 구성 단위」라고도 한다. 또한, (메타)아크릴산은 메타크릴산 및 아크릴산을 총칭하는 것으로 한다.
- [0115] 이하, 구성 단위(a-1), 구성 단위(a-2) 등의 각 구성 단위에 대해서 설명한다.
- [0116] (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위
- [0117] 성분 D는 (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위를 적어도 갖는다.
- [0118] 상기 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기는 산에 의해 탈리되는 기이어서도, 열에 의해 탈리되는 기이어서도, 산 및 열에 의해 탈리되는 기이어서도 좋지만, 적어도 산에 의해 탈리되는 기, 즉 산에 의해 탈리되는 기 또는 산 및 열에 의해 탈리되는 기인 것이 바람직하다.
- [0119] 적어도 산에 의해 탈리되는 기로서는, 예를 들면 산 분해성기로 보호된 기를 들 수 있다.
- [0120] 감도와 해상도의 관점으로부터 상기 구성 단위(a-1)는 카르복실기 또는 페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-1)인 것이 바람직하다.
- [0121] 성분 D는 구성 단위(a-1-1)를 포함할 경우에는 알칼리 불용성이며, 상기 구성 단위(a-1-1)에 있어서의 산 분해

성기가 분해되었을 때에 알칼리 가용성이 되는 수지인 것이 바람직하다.

- [0122] 또한, 본 발명에 있어서의 「알칼리 가용성」이란 상기 화합물(수지)의 용액을 기관 상에 도포하고, 90℃에서 2분간 가열함으로써 형성되는 상기 화합물(수지)의 도막(두께 4 μ m)의 23℃에 있어서의 0.4질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 대한 용해 속도가 0.01 μ m/초 이상인 것을 말하고, 「알칼리 불용성」이란 상기 화합물(수지)의 용액을 기관 상에 도포하고, 90℃에서 2분간 가열함으로써 형성되는 상기 화합물(수지)의 도막(두께 4 μ m)의 23℃에 있어서의 0.4질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 대한 용해 속도가 0.01 μ m/초 미만, 바람직하게는 0.005 μ m/초 미만인 것을 말한다.
- [0123] [카르복실기 또는 페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-1)]
- [0124] 성분 D는 카르복실기 또는 페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-1)를 갖는 것이 바람직하다.
- [0125] 성분 D가 구성 단위(a-1-1)를 가짐으로써 매우 고감도인 수지 조성물로 할 수 있다. 카르복실기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위는 페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위에 비하면 현상이 빠르다는 특징이 있다. 따라서, 빠르게 현상하고 싶을 경우에는 카르복실기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위가 바람직하다. 반대로 현상을 느리게 하고 싶을 경우에는 페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0126] 또한, 상기 산 분해성기로서는 1-에톡시에틸기 또는 테트라히드로푸라닐기 특히 바람직하고, 테트라히드로푸라닐기가 가장 바람직하다.
- [0127] [카르복실기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-2)]
- [0128] -카르복실기를 갖는 구성 단위-
- [0129] 카르복실기를 갖는 구성 단위로서는, 예를 들면 불포화 모노카르복실산, 불포화 디카르복실산, 불포화 트리카르복실산 등의 분자 중에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 불포화 카르복실산 등으로부터 유래되는 구성 단위를 들 수 있다.
- [0130] 카르복실기를 갖는 구성 단위를 얻기 위해서 사용되는 불포화 카르복실산으로서는 이하에 열거한 것이 사용된다. 즉, 불포화 모노카르복실산으로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, α -클로로아크릴산, 신남산 등을 들 수 있다. 또한, 불포화 디카르복실산으로서는, 예를 들면 말레산, 푸말산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산 등을 들 수 있다. 또한, 카르복실기를 갖는 모노머 단위를 얻기 위해서 사용되는 불포화 다가 카르복실산은 그 산 무수물이어도 좋다. 구체적으로는 무수 말레산, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 등을 들 수 있다. 또한, 불포화 다가 카르복실산은 다가 카르복실산의 모노(2-메타크릴로일옥시알킬)에스테리이어도 좋고, 예를 들면 숙신산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 숙신산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-아크릴로일옥시에틸), 프탈산 모노(2-메타크릴로일옥시에틸) 등을 들 수 있다.
- [0131] 또한, 불포화 다가 카르복실산은 그 양 말단 디카르복시폴리머의 모노(메타)아크릴레이트이어도 좋고, 예를 들면 ω -카르복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트, ω -카르복시폴리카프로락톤모노메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0132] 또한, 불포화 카르복실산으로서는 아크릴산-2-카르복시에틸에스테르, 메타크릴산-2-카르복시에틸에스테르, 말레산 모노알킬에스테르, 푸말산 모노알킬에스테르, 4-카르복시스티렌 등도 사용할 수 있다.
- [0133] 그 중에서도 현상성의 관점에서부터 카르복실기를 갖는 구성 단위를 형성하기 위해서는 아크릴산, 메타크릴산, 또는 불포화 다가 카르복실산의 무수물 등을 사용하는 것이 바람직하고, 아크릴산 또는 메타크릴산을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0134] 카르복실기를 갖는 구성 단위는 1종 단독으로 구성되어 있어도 좋고, 2종 이상으로 구성되어 있어도 좋다.
- [0135] 또한, 카르복실기를 갖는 구성 단위는 수산기를 갖는 모노머 단위와 산 무수물을 반응시켜서 얻어진 구성 단위이어도 좋다.
- [0136] 산 무수물로서는 공지의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 무수 말레산, 무수 숙신산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 무수 클로렌드산 등의 2염기산 무수물; 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 비페닐테트라카르복실산 무수물 등의 산 무수

물을 들 수 있다. 이들 중에서는 현상성의 관점으로부터 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 또는 무수 숙신산이 바람직하다.

[0137] 산 무수물의 상기 수산기에 대한 반응율은 현상성의 관점으로부터 10~100몰%인 것이 바람직하고, 30~100몰%인 것이 보다 바람직하다.

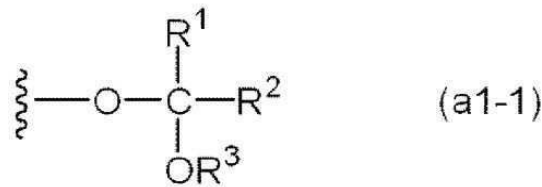
[0138] -카르복실기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-2)-

[0139] 카르복실기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-2)란 바람직하게는 상기 카르복실기를 갖는 구성 단위의 카르복실기가 이하에 상세하게 설명하는 산 분해성기에 의해 보호된 기를 갖는 구성 단위이다.

[0140] 산 분해성기로서는 지금까지 KrF용 포지티브형 레지스트, ArF용 포지티브형 레지스트에 있어서의 산 분해성기로서 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 종래, 산 분해성기로서는 산에 의해 비교적 분해되기 쉬운 기로서 테트라히드로피라닐기 등의 아세탈계 관능기나, 산에 의해 비교적 분해되기 어려운 기로서 t-부틸 에스테르기, t-부틸카보네이트기 등의 t-부틸계 관능기가 알려져 있고, 이들을 사용할 수 있다.

[0141] 또한, 이러한 아세탈계 관능기나 t-부틸계 관능기는 열에 의해서도 탈리가 발생할 수 있는 관능기이다.

[0142] 이들의 산 분해성기 중에서도 카르복실기가 아세탈의 형태로 보호된 기를 갖는 구성 단위인 것이 감도와 해상도의 관점으로부터 바람직하다. 또한, 산 분해성기 중에서도 카르복실기가 하기 식(a1-1)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 기인 것이 보다 바람직하다. 또한, 카르복실기가 하기 식(a1-1)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 기일 경우 기의 전체로서는 -C(=O)-O-CR¹R²(OR³)의 구조로 되어 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 「아세탈」에는 협의의 아세탈뿐만 아니라 케탈도 포함된다.



[0143]

[0144] [식(a1-1) 중 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. 단, R¹과 R²가 모두 수소 원자인 경우를 제외한다. R³은 알킬기를 나타낸다. R¹ 또는 R²와, R³이 연결해서 환상 에테르를 형성해도 좋다. 또한, 파선 부분은 다른 구조와의 결합 위치를 나타낸다]

[0145] 식(a1-1) 중 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, R³은 알킬기를 나타내고, 상기 알킬기는 직쇄상, 분기쇄상, 환상 중 어느 것이어도 좋다. 여기에서, R¹ 및 R² 쌍방이 수소 원자를 나타내는 일은 없고, R¹ 및 R² 중 적어도 한쪽은 알킬기를 나타낸다.

[0146] 식(a1-1)에 있어서 R¹, R², 및 R³이 알킬기를 나타낼 경우 상기 알킬기는 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 중 어느 것이어도 좋다.

[0147] 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기로서는 탄소수 1~12개인 것이 바람직하고, 탄소수 1~6개인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1~4개인 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 텍실기(2,3-디메틸-2-부틸기), n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.

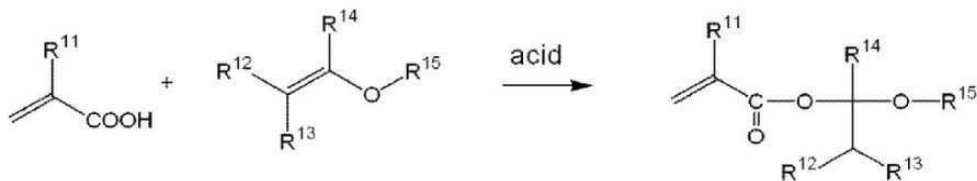
[0148] 환상 알킬기로서는 탄소수 3~12개인 것이 바람직하고, 탄소수 4~8개인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 4~6개인 것이 더욱 바람직하다. 환상 알킬기로서는, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 노르보르닐기, 이소보르닐기 등을 들 수 있다.

[0149] 상기 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 할로겐 원자, 아릴기, 알콕시기를 예시할 수 있다. 치환기로서 할로겐 원자를 가질 경우, R¹, R², R³은 할로알킬기가 되고, 치환기로서 아릴기를 가질 경우, R¹, R², R³은 아랄킬기가 된다.

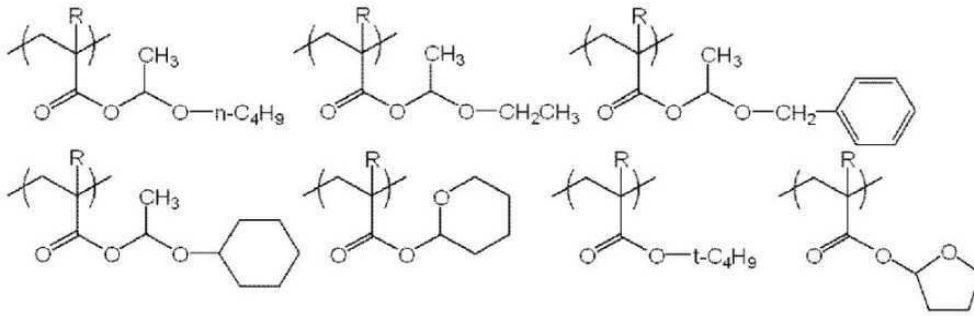
[0150] 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 예시할 수 있고, 이들 중에서도 불소 원자

또는 염소 원자가 바람직하다.

- [0151] 또한, 상기 아틸기로서는 탄소수 6~20개의 아틸기가 바람직하고, 탄소수 6~12개의 아틸기가 보다 바람직하다. 구체적으로는 페닐기, α-메틸페닐기, 나프틸기 등을 예시할 수 있다.
- [0152] 상기 아랄킬기로서는 탄소수 7~32개의 아랄킬기가 바람직하고, 탄소수 7~20개의 아랄킬기가 보다 바람직하다. 구체적으로는 벤질기, α-메틸벤질기, 페네틸기, 나프틸메틸기 등을 예시할 수 있다.
- [0153] 상기 알콕시기로서는 탄소수 1~6개의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~4개의 알콕시기가 보다 바람직하고, 메톡시 또는 에톡시기가 더욱 바람직하다.
- [0154] 또한, 알킬기가 시클로알킬기일 경우 상기 시클로알킬기는 치환기로서 탄소수 1~10개의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 갖고 있어도 좋고, 알킬기가 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기일 경우에는 치환기로서 탄소수 3~12개의 시클로알킬기를 갖고 있어도 좋다.
- [0155] 이들 치환기는 상기 치환기로 더 치환되어 있어도 좋다.
- [0156] 식(a1-1)에 있어서 R¹, R², 및 R³이 아틸기를 나타낼 경우, 상기 아틸기는 탄소수 6~12개인 것이 바람직하고, 탄소수 6~10개인 것이 보다 바람직하다. 상기 아틸기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 상기 치환기로서는 탄소수 1~6개의 알킬기를 바람직하게 예시할 수 있다. 아틸기로서는 페닐기, 톨릴기, 실릴기, 쿠메닐기, 1-나프틸기 등을 예시할 수 있다.
- [0157] 또한, R¹, R², 및 R³은 서로 결합해서 그들이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수 있다. R¹과 R², R¹과 R³, 또는 R²와 R³이 결합했을 경우의 환구조로서는, 예를 들면 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 테트라히드로푸라닐기, 아다만틸기, 및 테트라히드로피라닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 테트라히드로푸라닐기가 바람직하다.
- [0158] 또한, 식(a1-1)에 있어서 R¹ 및 R² 중 어느 한쪽이 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0159] 식(a1-1)으로 나타내어지는 기를 갖는 구성 단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체는 시판된 것을 사용해도 좋고, 공지의 방법에 의해 합성한 것을 사용할 수도 있다. 예를 들면, 하기에 나타내는 바와 같이 (메타)아크릴산을 산 촉매의 존재 하에서 비닐에테르와 반응시킴으로써 합성할 수 있다.



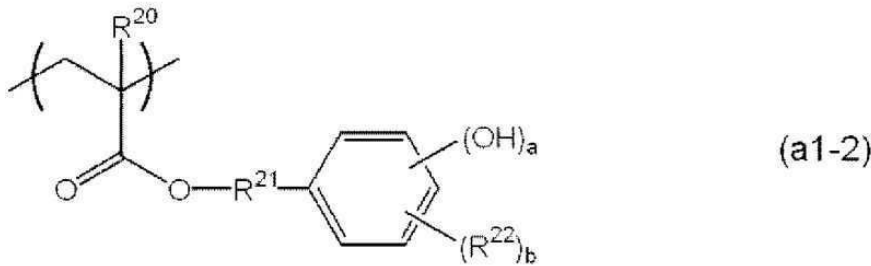
- [0160]
- [0161] R¹¹은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.
- [0162] R¹² 및 R¹³은 -CH(R¹²)(R¹³)으로서 식(a1-1)에 있어서의 R²와 동의이며, R¹⁴는 식(a1-1)에 있어서의 R¹과 동의이며, R¹⁵는 식(a1-1)에 있어서의 R³과 동의이며, 또한 이들은 바람직한 범위도 마찬가지이다.
- [0163] 상기 합성은 (메타)아크릴산을 기타 모노머와 미리 공중합시켜 놓고, 그 후에 산 촉매의 존재 하에서 비닐에테르와 반응시켜도 좋다.
- [0164] 카르복실기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-2)의 바람직한 구체예로서는 하기의 구성 단위를 예시할 수 있다. 또한, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.



[0165] [페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위(a-1-3)]

[0166] -페놀성 수산기를 갖는 구성 단위-

[0168] 페놀성 수산기를 갖는 구성 단위로서는 히드록시스티렌계 모노머 단위나 노볼락계의 수지에 있어서의 구성 단위를 들 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 구성 단위 중에서도 식(a1-2)으로 나타내어지는 구성 단위가 투명성, 감도의 관점으로부터 바람직하다.



[0169] [식(a1-2) 중 R²⁰은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, R²²는 할로젠 원자 또는 알킬기를 나타내고, a는 1-5의 정수를 나타내고, b는 0-4의 정수를 나타내고, a+b는 5 이하이다. 또한, R²²가 2 이상 존재할 경우 이들 R²²는 서로 달라도 좋고 같아도 좋다]

[0171] 식(a1-2) 중 R²⁰은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기인 것이 바람직하다.

[0172] 또한, 식(a1-2)에 있어서의 R²¹은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 단결합일 경우에는 감도를 향상시킬 수 있고, 또한 경화막의 투명성을 향상시킬 수 있으므로 바람직하다. R²¹의 2가의 연결기로서는 알킬렌기를 예시할 수 있고, R²¹이 알킬렌기인 구체예로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 이소펜틸렌기, 네오펜틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 R²¹이 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기인 것이 바람직하다. 또한, 상기 2가의 연결기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는 할로젠 원자, 수산기, 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0173] 또한, 식(a1-2)에 있어서의 a는 1-5의 정수를 나타내지만, 본 발명의 효과의 관점이나 제조가 용이하다는 점으로부터 a는 1 또는 2인 것이 바람직하고, a가 1인 것이 보다 바람직하다.

[0174] 또한, 벤젠환에 있어서의 수산기의 결합 위치는 R²¹과 결합하고 있는 탄소 원자를 기준(1위치)으로 했을 때, 4위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0175] 식(a1-2)에 있어서의 R²²는 할로젠 원자 또는 탄소수 1-5개의 직쇄 또는 분기쇄상의 알킬기이다. 구체적으로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 제조가 용이하다는 점으로부터 염소 원자, 브롬 원자, 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하다.

[0176] 또한, b는 0 또는 1-4의 정수를 나타낸다.

[0177] -페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위-

[0178] 페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 구성 단위는 페놀성 수산기를 갖는 구성 단위의 페놀성 수산기가, 이하에 상세하게 설명하는 산 분해성기에 의해 보호된 기를 갖는 구성 단위이다.

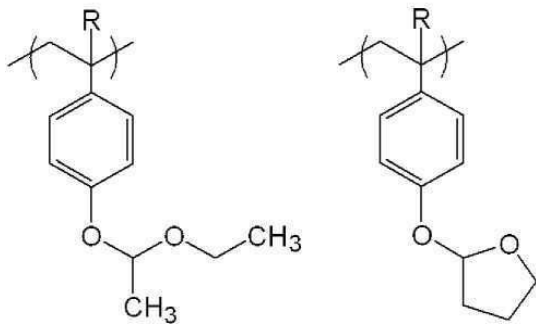
[0179] 산 분해성기로서는 상술한 바와 같이 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 산 분해성기 중에서도 페놀성 수산기가 아세탈의 형태로 보호된 기를 갖는 구성 단위인 것이 특히 감도나 수지 조성물의 보존 안정성의 관점에서 바람직하다. 또한, 산 분해성기 중에서도 페놀성 수산기가 상기 식(a1-1)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 기인 것이 감도의 관점에서 보다 바람직하다. 또한, 페놀성 수산기가 상기 식(a1-1)으로 나타내어지는 아세탈의 형태로 보호된 기일 경우, 기의 전체로서는 $-Ar-O-CR^1R^2(OR^3)$ 의 구조로 되어 있다. 또한, Ar은 아릴렌기를 나타낸다.

[0180] 페놀성 수산기를 보호하는 아세탈에스테르 구조의 바람직한 예는 $R^1=R^2=R^3$ =메틸기나 $R^1=R^2$ =메틸기이며, R^3 =벤질기의 조합을 예시할 수 있다.

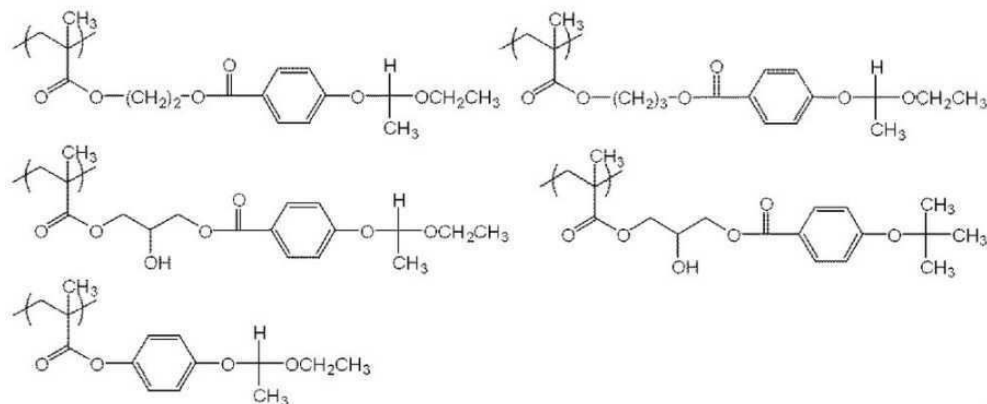
[0181] 또한, 페놀성 수산기가 아세탈의 형태로 보호된 기를 갖는 구성 단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체로서는, 예를 들면 히드록시스티렌의 1-알콕시알킬 보호체, 히드록시스티렌의 테트라히드로피라닐 보호체, α -메틸히드록시스티렌의 1-알콕시알킬 보호체, α -메틸-히드록시스티렌의 테트라히드로피라닐 보호체, 4-히드록시페닐메타크릴레이트의 1-알콕시알킬 보호체, 4-히드록시페닐메타크릴레이트의 테트라히드로피라닐 보호체 등을 들 수 있다.

[0182] 페놀성 수산기의 아세탈 보호기로서는 식(a1-1)이 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종류 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0183] 모노머 단위(a-1-3)의 바람직한 구체예로서는 하기의 구성 단위를 예시할 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 구성 단위에 있어서의 r은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.



[0184]



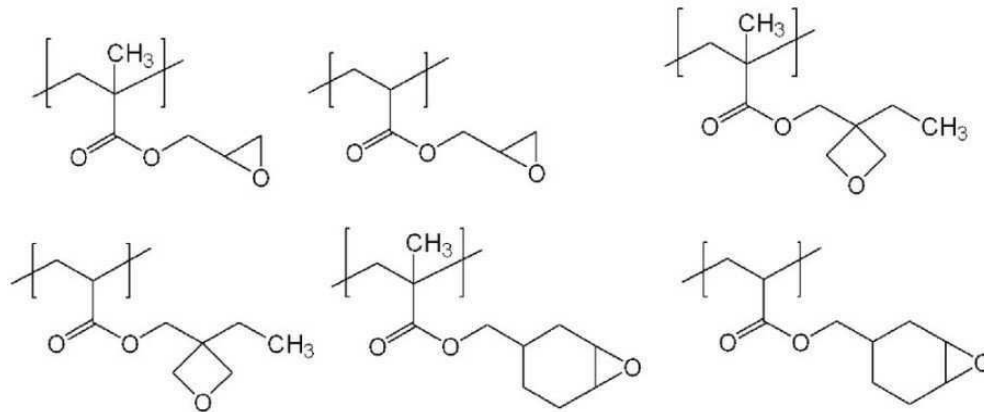
[0185]

[0186] 또한, 구성 단위(a-1)는 카르복실기 또는 페놀성 수산기가 1-에톡시에틸기 또는 테트라히드로피라닐기로 보호된 기를 갖는 모노머 단위인 것이 바람직하다.

[0187] 성분 D에 있어서의 구성 단위(a-1)를 구성하는 모노머 단위의 함유량은 감도의 관점에서 성분 D의 전체 모노머 단위에 대하여 3~70몰%가 바람직하고, 10~65몰%가 보다 바람직하고, 20~60몰%가 더욱 바람직하고, 35~45몰%가 특히 바람직하다.

- [0188] (a-2) 가교기를 갖는 구성 단위
- [0189] 성분 D는 (a-2) 가교기를 갖는 구성 단위를 적어도 갖는다.
- [0190] 상기 가교기는 가열 처리에 의해 경화 반응을 일으키는 기이면 특별히 한정은 되지 않는다. 바람직한 가교기를 갖는 구성 단위의 실시형태로서는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성 단위, 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성 단위로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1개를 포함하는 구성 단위를 들 수 있다. 보다 상세하게는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0191] 보존 안정성이나 경화막 특성의 관점으로부터 구성 단위(a-2)는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성 단위(a-2-1)인 것이 바람직하다.
- [0192] <에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성 단위(a-2-1)>
- [0193] 성분 D는 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 구성 단위(a-2-1)를 갖는 것이 바람직하다. 성분 D는 에폭시기를 갖는 구성 단위 및 옥세타닐기를 갖는 구성 단위의 양쪽을 갖고 있어도 좋다. 또한, 경화물의 투명성의 관점으로부터는 성분 D는 옥세타닐기를 갖는 구성 단위를 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0194] 에폭시기를 갖는 기로서는 에폭시환을 갖고 있으면 특별히 제한은 없지만, 글리시딜기, 3,4-에폭시시클로헥실메틸기를 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0195] 옥세타닐기를 갖는 기로서는 옥세탄환을 갖고 있으면 특별히 제한은 없지만, (3-에틸옥세탄-3-일)메틸기를 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0196] 구성 단위(a-2-1)는 1개의 모노머 단위 중에 에폭시기 또는 옥세타닐기를 적어도 1개 갖고 있으면 좋고, 1개 이상의 에폭시기 및 1개 이상의 옥세타닐기, 2개 이상의 에폭시기 또는 2개 이상의 옥세타닐기를 갖고 있어도 좋고, 특별히 한정되지 않지만 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 함께 1~3개 갖는 것이 바람직하고, 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 함께 1 또는 2개 갖는 것이 보다 바람직하고, 에폭시기 또는 옥세타닐기를 1개 갖는 것이 더욱 바람직하다.
- [0197] 에폭시기를 갖는 구성 단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 구체예로서는, 예를 들면 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, α -에틸아크릴산 글리시딜, α -n-프로필아크릴산 글리시딜, α -n-부틸아크릴산 글리시딜, 아크릴산-3,4-에폭시부틸, 메타크릴산-3,4-에폭시부틸, 아크릴산-6,7-에폭시헥틸, 메타크릴산-6,7-에폭시헥틸, α -에틸아크릴산-6,7-에폭시헥틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 일본 특허 제4168443호 공보의 단락 0031-0035에 기재된 지환식 에폭시 골격을 함유하는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0198] 옥세타닐기를 갖는 구성 단위를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 예로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 2001-330953호 공보의 단락 0011~0016에 기재된 옥세타닐기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0199] 구성 단위(a-2-1)를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 예로서는 메타크릴산 에스테르 구조를 함유하는 모노머, 아크릴산 에스테르 구조를 함유하는 모노머인 것이 바람직하다.
- [0200] 이들 모노머 중에서 더욱 바람직한 것으로서는 메타크릴산 글리시딜, 아크릴산 글리시딜, 일본 특허 제4168443호 공보의 단락 0034-0035에 기재된 지환식 에폭시 골격을 함유하는 화합물 및 일본 특허 공개 2001-330953호 공보의 단락 0011~0016에 기재된 옥세타닐기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 들 수 있다.
- [0201] 내열 투명성의 관점으로부터 특히 바람직한 것으로서는 아크릴산 (3-에틸옥세탄-3-일)메틸 및 메타크릴산(3-에틸옥세탄-3-일)메틸 중 어느 하나로부터 유래되는 구성 단위이다.
- [0202] 이들 구성 단위(a-2-1)는 1종 단독 또는 2종류 이상을 조합해서 사용할 수 있다.

[0203] 구성 단위(a-2-1)의 바람직한 구체예로서는 하기의 구성 단위를 예시할 수 있다.

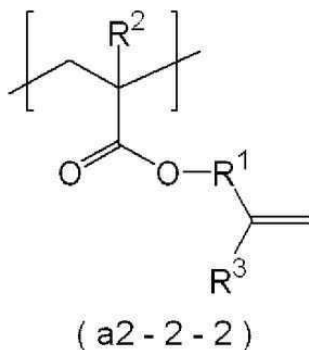


[0204]

[0205] <에틸렌성 불포화기를 갖는 구성 단위(a-2-2)>

[0206] 가교기를 갖는 구성 단위(a-2)의 1개로서 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성 단위(a-2-2)를 들 수 있다.

[0207] 상기 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성 단위(a-2-2)로서는 측쇄에 에틸렌성 불포화기를 갖는 구성 단위가 바람직하고, 말단에 에틸렌성 불포화기를 갖고, 탄소수 3~16개의 측쇄를 갖는 구성 단위가 보다 바람직하고, 식(a2-2-2)으로 나타내어지는 측쇄를 갖는 구성 단위가 더욱 바람직하다.



[0208]

[0209] [(식(a2-2-2) 중 R¹은 탄소수 1~13개의 2가의 연결기를 나타내고, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다]

[0210] R¹은 탄소수 1~13개의 2가의 연결기이면 좋지만, 알케닐기, 시클로알케닐기, 아릴렌기 또는 이들을 조합한 기를 포함하는 것이 바람직하고, 또한 에스테르 결합, 에테르 결합, 아마이드 결합, 우레탄 결합 등의 결합을 포함하고 있어도 좋다. 또한, 2가의 연결기는 임의의 위치에 히드록시기, 카르복실기 등의 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0211] 성분 D에 있어서의 구성 단위(a-2)를 구성하는 모노머 단위의 함유량은 성분 D의 전체 모노머 단위에 대하여 5~60몰%가 바람직하고, 10~55몰%가 더욱 바람직하고, 30~50몰%가 특히 바람직하다. 구성 단위(a-2)를 상기 비율로 함유시킴으로써 경화막의 물성이 양호해진다.

[0212] (a-3) 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위

[0213] 성분 D는 (a-3) 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위를 갖고 있어도 좋다.

[0214] (a-3) 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위는 성분 D에 알칼리 가용성을 부여하는 기능을 갖는다. 단, 성분 D에 있어서의 구성 단위(a-3)의 함유량은 성분 D의 산가가 50mgKOH/g 이하가 되는 양을 한도로 한다. 성분 D가 구성 단위(a-3)를 가지면 성분 D는 현상 시에 알칼리 용액(현상액)에 용해되기 쉬워지고, 구성 단위(a-3)를 포함하는 성분 D는 현상액에 의해 용이하게 현상할 수 있다. 또한, 알칼리 가용성기 함유 모노머는 가교제를 사용한 가교에 의해 또는 성분 D의 분자 내에 있는 에폭시기 또는 옥세타닐기[예를 들면, 상기 구성 단위(a-2-1)로부터 유래되는 기 등]와의 반응에 의해 경화시키고, 얻어진 경화물에 경도를 부여한다.

[0215] 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위(a-3)에 있어서의 알칼리 가용성기로서는 레지스트의 분야에서 통상 사용되는

기이면 좋고, 예를 들면 카르복실기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있다. 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위(a-3)의 대표적인 예로서 불포화 카르복실산 또는 그 산 무수물, 히드록시스티렌 또는 그 유도체 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

- [0216] 구성 단위(a-3)로서는 상기 카르복실기를 갖는 구성 단위나 페놀성 수산기를 갖는 구성 단위를 적합하게 사용할 수 있다. 이들 중에서도 특히 불포화 카르복실산 또는 그 산 무수물이 바람직하다.
- [0217] 불포화 카르복실산 또는 그 산 무수물로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸말산 등의 α, β -불포화 카르복실산 및 그 산 무수물(무수 말레산, 무수 이타콘산 등)이 예시된다. 이들 중에서도 아크릴산, 메타크릴산이 특히 바람직하다. 알칼리 가용성기를 갖는 구성 단위(a-3)는 단독으로 또는 2 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0218] 성분 D가 구성 단위(a-3)를 가질 경우, 성분 D에 있어서의 구성 단위(a-3)를 구성하는 모노머 단위의 함유량은 성분 D의 전체 모노머 단위에 대하여 0.1~14몰%가 바람직하고, 0.1~12몰%가 더욱 바람직하고, 0.1~5몰%가 특히 바람직하다. 구성 단위(a-3)를 상기 비율로 함유시킴으로써 현상성이 양호해진다.
- [0219] (a-4) 방향환을 갖는 구성 단위
- [0220] 성분 D는 상기 구성 단위(a-1)~(a-3) 이외의 구성 단위로서 굴절률의 관점으로부터 방향환을 갖는 구성 단위(a-4)를 갖는 것이 바람직하다.
- [0221] 상기 구성 단위(a-4)를 형성하는 모노머로서는, 예를 들면 스티렌류, 방향환을 갖는 (메타)아크릴산 에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0222] 이들 중에서도 스티렌 유래의 구성 단위 및 벤질(메타)아크릴레이트 유래의 구성 단위를 바람직하게 들 수 있고, 벤질메타크릴레이트 유래의 구성 단위를 보다 바람직하게 들 수 있다.
- [0223] 성분 D가 구성 단위(a-4)를 가질 경우, 성분 D에 있어서의 구성 단위(a-4)를 구성하는 모노머 단위의 함유량은 성분 D의 전체 모노머 단위에 대하여 5~35몰%가 바람직하고, 10~30몰%가 보다 바람직하다. 구성 단위(a-4)를 상기 비율로 함유시킴으로써 경화막의 물성이 양호해진다.
- [0224] (a-5) 기타 구성 단위
- [0225] 성분 D는 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 상기 구성 단위(a-1)~(a-4) 이외의 구성 단위(a-5)를 갖고 있어도 좋다.
- [0226] 구성 단위(a-5)를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체로서는, 예를 들면 일본 특허 공개 2004-264623호 공보의 단락 0021~0024에 기재된 화합물을 들 수 있다[단, 상술한 구성 단위(a-1)~(a-4)를 형성하는 모노머를 제외한다].
- [0227] 구성 단위(a-5)를 형성하기 위해서 사용되는 라디칼 중합성 단량체로서는 (메타)아크릴산 디시클로펜타닐, (메타)아크릴산 시클로헥실, 아크릴산 시클로헥실과 같은 지환 구조 함유의 (메타)아크릴산 에스테르류, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, 스티렌 등을 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0228] 그 중에서도 (메타)아크릴산 2-히드록시에틸 및/또는 (메타)아크릴산 메틸이 특히 바람직하다.
- [0229] 또한, 이하에 기재하는 화합물 등도 들 수 있다.
- [0230] 폴리옥시알킬렌쇄 함유 (메타)아크릴레이트 모노머로서는, 예를 들면 에틸렌옥사이드 변성 크레졸아크릴레이트(상품명: ARONIX TO-901), 에틸렌옥사이드 변성 도데실아크릴레이트(상품명: ARONIX TO-950), 에틸렌옥사이드 변성 트리데실아크릴레이트(상품명: ARONIX TO-951), 2-에틸헥실폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: ARONIX TO-946), 2-에틸헥실폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: ARONIX TO-947), 2-에틸헥실폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: ARONIX TO-948), 2-에틸헥실폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: ARONIX TO-949), 이상 TOAGOSEI CO., LTD.제;
- [0231] 에톡시-디에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: LIGHT ACRYLATE EC-A), 메톡시-트리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: LIGHT ACRYLATE MTG-A), 메톡시-폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: LIGHT ACRYLATE 130A), 페녹시-폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: LIGHT ACRYLATE P-200A), 노닐페닐-폴리옥시에틸렌쇄 부가물 아크릴레이트(상품명: LIGHT ACRYLATE NP-4EA), 노닐페닐-폴리옥시에틸렌쇄 부가물 아크릴레이트(상품명: LIGHT ACRYLATE NP-8EA), 이상 kyoeisha Chemical Co., Ltd.제;

- [0232] 폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: BLEMMER AE-350), 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PE-90), 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PE-200), 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PE-350), 메톡시폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트(상품명: BLEMMER AME-400), 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PME-100), 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PME-200), 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PME-400), 폴리프로필렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PP-500), 폴리프로필렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER PP-800), 폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER 70PEP-370B), 폴리에틸렌글리콜폴리테트라메틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: BLEMMER 50PET-800), 옥토시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노메타크릴레이트(상품명: BLEMMER 50POEP-800B), 옥토시폴리에틸렌글리콜폴리옥시프로필렌글리콜모노메타크릴레이트(상품명: BLEMMER 50A0EP-800B), 이상 NOF CORPORATION제;
- [0233] 메톡시디에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: NK Ester M-20G), 메톡시디에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: NK Ester M-40G), 메톡시디에틸렌글리콜메타크릴레이트(상품명: NK Ester M-90G), 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명: NK Ester AMP-20G), 이상 SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO., LTD. 제 등을 들 수 있다.
- [0234] 성분 D는 구성 단위(a-5)를 1종 단독으로 갖고 있어도, 2종류 이상을 갖고 있어도 좋다.
- [0235] 성분 D에 있어서의 구성 단위(a-5)를 구성하는 모노머 단위의 함유량은 성분 D의 전체 모노머 단위에 대하여 0~40몰%인 것이 바람직하다.
- [0236] 또한, 성분 D가 구성 단위(a-5)를 가질 경우에는 성분 D에 있어서의 구성 단위(a5)를 구성하는 모노머 단위의 함유량은 성분 D의 전체 모노머 단위에 대하여 1~40몰%가 바람직하고, 5~30몰%가 보다 바람직하고, 10~25몰%가 특히 바람직하다.
- [0237] 또한, 성분 D가 갖는 각 구성 단위를 도입하는 방법은 중합법이어도 좋고, 고분자 반응법이어도 좋고, 이들의 2 방법을 병용해도 좋다. 성분 D는 상기 수지 조성물에 1종 단독 또는 2종류 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0238] 본 발명의 수지 조성물 중에 있어서의 성분 D의 함유량은 수지 조성물의 전고형분에 대하여 10~99질량%인 것이 바람직하고, 20~95질량%인 것이 보다 바람직하고, 25~90질량%인 것이 더욱 바람직하다. 함유량이 이 범위이면 현상했을 때의 패턴 형성성이 양호해지고, 또한 보다 고굴절률의 경화물이 얻어진다. 또한, 수지 조성물의 고형분량이란 용제 등의 휘발성 성분을 제외한 양을 나타낸다.
- [0239] 또한, 본 발명의 수지 조성물 중에서는 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 성분 B 및 성분 D 이외의 수지를 병용해도 좋다. 단, 성분 B 및 성분 D 이외의 수지의 함유량은 성분 B의 함유량 및 성분 D의 함유량보다 적은 편이 바람직하다.
- [0240] (성분 E) 광산 발생제
- [0241] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 (성분 E) 광산 발생제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0242] 성분 E로서는 파장 300nm 이상, 바람직하게는 파장 300~450nm의 활성광선에 감응하여 산을 발생하는 화합물이 바람직하지만, 그 화학 구조에 제한되는 것은 아니다. 또한, 파장 300nm 이상의 활성광선에 직접 감응하지 않는 광산 발생제에 대해서도 증감제와 병용함으로써 파장 300nm 이상의 활성광선에 감응하여 산을 발생하는 화합물이면 증감제와 조합해서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0243] 성분 D로서는 pKa가 4 이하인 산을 발생하는 광산 발생제가 바람직하고, pKa가 3 이하인 산을 발생하는 광산 발생제가 보다 바람직하다.
- [0244] 광산 발생제의 예로서 트리클로로메틸-s-트리아진류, 술포늄염이나 요오드늄염, 제 4 급 암모늄염류, 디아조메탄 화합물, 이미드술포네이트 화합물, 및 옥심술포네이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 고감도인 관점으로부터 옥심술포네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 광산 발생제는 1종 단독 또는 2종류 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0245] 이들의 구체예로서는 이하를 예시할 수 있다.
- [0246] 트리클로로메틸-s-트리아진류로서 2-(3-클로로페닐)비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메틸티오펜)비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시-β-스티릴)비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-피페로닐비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(푸란-2-일)에테닐]비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐]비스(4,6-트리클로로메틸)-

s-트리아진, 2-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진, 또는 2-(4-메톡시나프틸)비스(4,6-트리클로로메틸)-s-트리아진 등.

[0247] 디아릴요오드늄염류로서 디페닐요오드늄트리플루오로아세테이트, 디페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐페닐요오드늄트리플루오로아세테이트, 페닐-4-(2'-히드록시-1'-테트라데카옥시)페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-(2'-히드록시-1'-테트라데카옥시)페닐요오드늄헥사플루오로안티모네이트 또는 페닐-4-(2'-히드록시-1'-테트라데카옥시)페닐요오드늄p-톨루엔술포네이트 등.

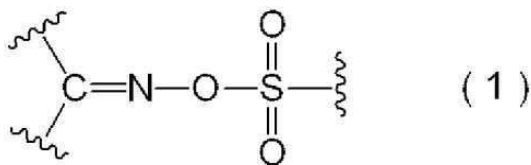
[0248] 트리아릴술포늄염류로서, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄트리플루오로아세테이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 4-메톡시페닐디페닐술포늄트리플루오로아세테이트, 4-페닐티오페닐디페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 또는 4-페닐티오페닐디페닐술포늄트리플루오로아세테이트 등.

[0249] 제 4 급 암모늄염류로서 테트라메틸암모늄부틸트리스(2,6-디플루오로페닐)보레이트, 테트라메틸암모늄헥실트리스(p-클로로페닐)보레이트, 테트라메틸암모늄헥실트리스(3-트리플루오로메틸페닐)보레이트, 벤질디메틸페닐암모늄부틸트리스(2,6-디플루오로페닐)보레이트, 벤질디메틸페닐암모늄헥실트리스(p-클로로페닐)보레이트, 벤질디메틸페닐암모늄헥실트리스(3-트리플루오로메틸페닐)보레이트 등.

[0250] 디아조메탄 유도체로서 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(t-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄 등.

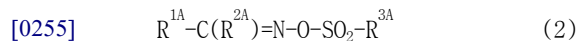
[0251] 이미드술포네이트 유도체로서 트리플루오로메틸술포닐술포닐옥시비시클로[2.2.1]헵토-5-엔-디카르복시이미드, 숙신이미드트리플루오로메틸술포네이트, 프탈이미드트리플루오로메틸술포네이트, N-히드록시나프탈이미드메탄술포네이트, N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드프로판술포네이트 등.

[0252] 본 발명의 수지 조성물은 감도의 관점으로부터 성분 D로서 하기 식(1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 구조를 적어도 1개 갖는 옥심술포네이트 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 파선 부분은 다른 화학 구조와의 결합 위치를 나타낸다.



[0253]

[0254] 상기 식(1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 구조를 적어도 1개 갖는 옥심술포네이트 화합물은 하기 식(2)으로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.



[0256] 식(2) 중 R^{1A} 는 탄소 원자수 1~6개의 알킬기, 탄소 원자수 1~4개의 할로젠화 알킬기, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 2-푸틸기, 2-티에닐기, 탄소 원자수 1~4개의 알콕시기 또는 시아노기를 나타낸다. R^{1A} 가 페닐기, 비페닐기, 나프틸기 또는 안트라닐기일 경우 이들 기는 할로젠 원자, 수산기, 탄소 원자수 1~4개의 알킬기, 탄소 원자수 1~4개의 알콕시기 및 니트로기로 이루어지는 군으로부터 선택된 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋다.

[0257] 식(2) 중 R^{2A} 는 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알킬기, 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알콕시기, W로 치환되어 있어도 좋은 페닐기, W로 치환되어 있어도 좋은 나프틸기, 또는 W로 치환되어 있어도 좋은 안트라닐기, 디알킬아미노기, 모르폴리노기, 또는 시아노기를 나타낸다. R^{2A} 와 R^{1A} 는 서로 결합해서 5원환 또는 6원환을 형성해도 좋고, 상기 5원환 또는 6원환은 1개 또는 2개의 임의의 치환기를 가져도 좋은 벤젠환과 결합하고 있어도 좋다.

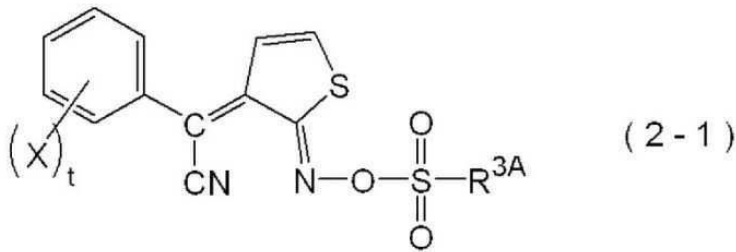
[0258] 식(2) 중 R^{3A} 는 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알킬기, 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알콕시기, W로 치환되어 있어도 좋은 페닐기, W로 치환되어 있어도 좋은 나프틸기, 또는 W로 치환되어 있어도 좋은 안트라닐기를 나타낸다. W는 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 탄소

원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알킬기 또는 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알콕시기를 나타낸다.

- [0259] R^{1A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~6개의 알킬기는 직쇄 또는 분기쇄 알킬기이면 좋고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소아밀기, n-헥실기, 또는 2-에틸부틸기를 들 수 있다.
- [0260] R^{1A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~4개의 할로겐화 알킬기로서는, 예를 들면 클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 또는 2-브로모프로필기를 들 수 있다.
- [0261] R^{1A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~4개의 알콕시기로서는 메톡시기 또는 에톡시기를 들 수 있다.
- [0262] R^{1A} 가 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 또는 안트라닐기를 나타낼 경우, 이들 기는 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자), 수산기, 탄소 원자수 1~4개의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기), 탄소 원자수 1~4개의 알콕시기(예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기), 및 니트로기로 이루어지는 군으로부터 선택된 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋다.
- [0263] R^{2A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~10개의 알킬기의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, s-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.
- [0264] R^{2A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기의 구체예로서는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, n-아밀옥시기, n-옥틸옥시기, n-데실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0265] R^{2A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알킬기의 구체예로서는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-n-아밀기 등을 들 수 있다.
- [0266] R^{2A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알콕시기의 구체예로서는 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로-n-프로폭시기, 퍼플루오로-n-부톡시기, 퍼플루오로-n-아밀옥시기 등을 들 수 있다.
- [0267] R^{2A} 로 나타내어지는 \mathbb{W} 로 치환되어 있어도 좋은 페닐기의 구체예로서는 o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, o-에틸페닐기, m-에틸페닐기, p-에틸페닐기, p-(n-프로필)페닐기, p-(i-프로필)페닐기, p-(n-부틸)페닐기, p-(i-부틸)페닐기, p-(s-부틸)페닐기, p-(t-부틸)페닐기, p-(n-아밀)페닐기, p-(i-아밀)페닐기, p-(t-아밀)페닐기, o-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, o-에톡시페닐기, m-에톡시페닐기, p-에톡시페닐기, p-(n-프로폭시)페닐기, p-(i-프로폭시)페닐기, p-(n-부톡시)페닐기, p-(i-부톡시)페닐기, p-(s-부톡시)페닐기, p-(t-부톡시)페닐기, p-(n-아밀옥시)페닐기, p-(i-아밀옥시)페닐기, p-(t-아밀옥시)페닐기, p-클로로페닐기, p-브로모페닐기, p-플루오로페닐기, 2,4-디클로로페닐기, 2,4-디브로모페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,4,6-디클로로페닐기, 2,4,6-트리브로모페닐기, 2,4,6-트리플루오로페닐기, 펜타클로로페닐기, 펜타브로모페닐기, 펜타플루오로페닐기, p-비페닐릴기 등을 들 수 있다.
- [0268] R^{2A} 로 나타내어지는 \mathbb{W} 로 치환되어 있어도 좋은 나프틸기의 구체예로서는 2-메틸-1-나프틸기, 3-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 5-메틸-1-나프틸기, 6-메틸-1-나프틸기, 7-메틸-1-나프틸기, 8-메틸-1-나프틸기, 1-메틸-2-나프틸기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-2-나프틸기, 5-메틸-2-나프틸기, 6-메틸-2-나프틸기, 7-메틸-2-나프틸기, 8-메틸-2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0269] R^{2A} 로 나타내어지는 \mathbb{W} 로 치환되어 있어도 좋은 안트라닐기의 구체예로서는 2-메틸-1-안트라닐기, 3-메틸-1-안트라닐기, 4-메틸-1-안트라닐기, 5-메틸-1-안트라닐기, 6-메틸-1-안트라닐기, 7-메틸-1-안트라닐기, 8-메틸-1-안트라닐기, 9-메틸-1-안트라닐기, 10-메틸-1-안트라닐기, 1-메틸-2-안트라닐기, 3-메틸-2-안트라닐기, 4-메틸-2-안트라닐기, 5-메틸-2-안트라닐기, 6-메틸-2-안트라닐기, 7-메틸-2-안트라닐기, 8-메틸-2-안트라닐기, 9-메틸-2-안트라닐기, 10-메틸-2-안트라닐기 등을 들 수 있다.
- [0270] R^{2A} 로 나타내어지는 디알킬아미노기로서는 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기,

디페닐아미노기 등을 들 수 있다.

- [0271] R^{3A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~10개의 알킬기의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, s-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다.
- [0272] R^{3A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기의 구체예로서는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, n-아밀옥시기, n-옥틸옥시기, n-데실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0273] R^{3A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알킬기의 구체예로서는 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-n-아밀기 등을 들 수 있다.
- [0274] R^{3A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알콕시기의 구체예로서는 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 퍼플루오로-n-프로폭시기, 퍼플루오로-n-부톡시기, 퍼플루오로-n-아밀옥시기 등을 들 수 있다.
- [0275] R^{3A} 로 나타내어지는 W로 치환되어 있어도 좋은 페닐기의 구체예로서는 o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, o-에틸페닐기, m-에틸페닐기, p-에틸페닐기, p-(n-프로필)페닐기, p-(i-프로필)페닐기, p-(n-부틸)페닐기, p-(i-부틸)페닐기, p-(s-부틸)페닐기, p-(t-부틸)페닐기, p-(n-아밀)페닐기, p-(i-아밀)페닐기, p-(t-아밀)페닐기, o-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, o-에톡시페닐기, m-에톡시페닐기, p-에톡시페닐기, p-(n-프로폭시)페닐기, p-(i-프로폭시)페닐기, p-(n-부톡시)페닐기, p-(i-부톡시)페닐기, p-(s-부톡시)페닐기, p-(t-부톡시)페닐기, p-(n-아밀옥시)페닐기, p-(i-아밀옥시)페닐기, p-(t-아밀옥시)페닐기, p-클로로페닐기, p-브로모페닐기, p-플루오로페닐기, 2,4-디클로로페닐기, 2,4-디브로모페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,4,6-디클로로페닐기, 2,4,6-트리브로모페닐기, 2,4,6-트리플루오로페닐기, 펜타클로로페닐기, 펜타브로모페닐기, 펜타플루오로페닐기, p-비페닐릴기 등을 들 수 있다.
- [0276] R^{3A} 로 나타내어지는 W로 치환되어 있어도 좋은 나프틸기의 구체예로서는 2-메틸-1-나프틸기, 3-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 5-메틸-1-나프틸기, 6-메틸-1-나프틸기, 7-메틸-1-나프틸기, 8-메틸-1-나프틸기, 1-메틸-2-나프틸기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-2-나프틸기, 5-메틸-2-나프틸기, 6-메틸-2-나프틸기, 7-메틸-2-나프틸기, 8-메틸-2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0277] R^{3A} 로 나타내어지는 W로 치환되어 있어도 좋은 안트라닐기의 구체예로서는 2-메틸-1-안트라닐기, 3-메틸-1-안트라닐기, 4-메틸-1-안트라닐기, 5-메틸-1-안트라닐기, 6-메틸-1-안트라닐기, 7-메틸-1-안트라닐기, 8-메틸-1-안트라닐기, 9-메틸-1-안트라닐기, 10-메틸-1-안트라닐기, 1-메틸-2-안트라닐기, 3-메틸-2-안트라닐기, 4-메틸-2-안트라닐기, 5-메틸-2-안트라닐기, 6-메틸-2-안트라닐기, 7-메틸-2-안트라닐기, 8-메틸-2-안트라닐기, 9-메틸-2-안트라닐기, 10-메틸-2-안트라닐기 등을 들 수 있다.
- [0278] W로 나타내어지는 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알킬기, 및 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알콕시의 구체예로서는 R^{2A} 또는 R^{3A} 로 나타내어지는 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알킬기, 및 탄소 원자수 1~5개의 할로젠화 알콕시기의 구체예로서 열거한 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0279] R^{2A} 와 R^{1A} 는 서로 결합해서 5원환 또는 6원환을 형성해도 좋다.
- [0280] R^{2A} 와 R^{1A} 가 서로 결합해서 5원환 또는 6원환을 형성할 경우, 상기 5원환 또는 6원환으로서는 탄소환식기 및 복소환식환기를 들 수 있고, 예를 들면 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피란, 피리딘, 피라진, 모르폴린, 피페리딘 또는 피페라진환이어도 좋다. 상기 5원환 또는 6원환은 임의의 치환기를 가져도 좋은 벤젠환과 결합하고 있어도 좋고, 그 예로서는 테트라히드로나프탈렌, 디히드로안트라센, 인덴, 크로만, 플루오렌, 크산텐 또는 티오크산텐환계를 들 수 있다. 상기 5원환 또는 6원환은 카르보닐기를 포함해도 좋고, 그 예로서는 시클로헥사디에논, 나프탈레논 및 안트론환계를 들 수 있다.
- [0281] 상기 식(2)으로 나타내어지는 화합물의 적합한 실시형태의 하나는 하기 식(2-1)으로 나타내어지는 화합물이다. 식(2-1)으로 나타내어지는 화합물은 식(2)에 있어서의 R^{2A} 와 R^{1A} 가 결합해서 5원환을 형성하고 있는 화합물이다.



[0282]

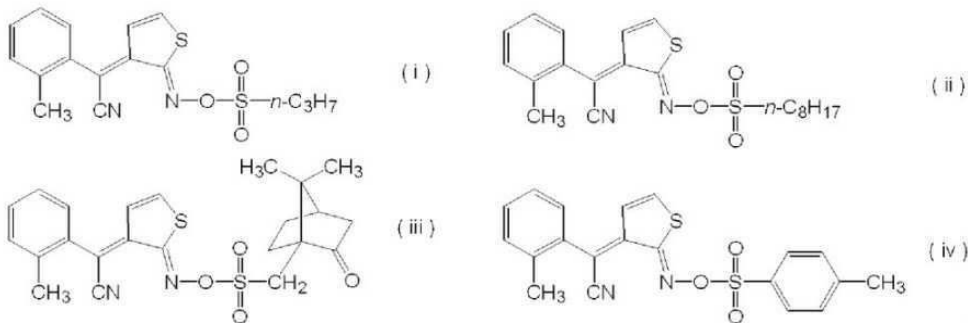
[0283] [식(2-1) 중 R^{3A}는 식(2)에 있어서의 R^{3A}와 동의어이며, X는 알킬기, 알콕시기 또는 할로젠 원자를 나타내고, t는 0-3의 정수를 나타내고, t가 2 또는 3일 때 복수의 X는 동일해도 달라도 좋다]

[0284] X로 나타내어지는 알킬기로서는 탄소 원자수 1~4개의 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기가 바람직하다. X로 나타내어지는 알콕시기로서는 탄소 원자수 1~4개의 직쇄상 또는 분기쇄상 알콕시기가 바람직하다. X로 나타내어지는 할로젠 원자로서는 염소 원자 또는 불소 원자가 바람직하다.

[0285] t로서는 0 또는 1이 바람직하다. 식(2-1) 중 t가 1이며, X가 메틸기이며, X의 치환 위치가 오르토 위치이며, R^{3A}가 탄소 원자수 1~10개의 직쇄상 알킬기, 7,7-디메틸-2-옥소노르보르닐메틸기, 또는 p-톨루일기인 화합물이 특히 바람직하다.

[0286] 식(2-1)으로 나타내어지는 옥심술포네이트 화합물의 구체예로서는 하기 화합물(i), 화합물(ii), 화합물(iii), 화합물(iv) 등을 들 수 있고, 이들 화합물은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 화합물(i)~(iv)은 시판품으로서 입수할 수 있다.

[0287] 또한, 다른 종류의 광산 발생제와 조합해서 사용할 수도 있다.



[0288]

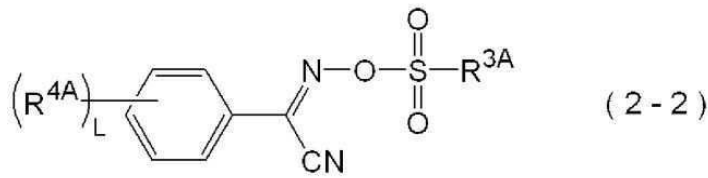
[0289] 식(2)으로 나타내어지는 화합물의 바람직한 형태의 하나로서는

[0290] R^{1A}가 탄소 원자수 1~4개의 알킬기, 트리플루오로메틸기, 페닐기, 클로로페닐기, 디클로로페닐기, 메톡시페닐기, 4-비페닐기, 나프틸기 또는 안트라닐기를 나타내고;

[0291] R^{2A}가 시아노기를 나타내고;

[0292] R^{3A}가 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알콕시기, W로 치환되어 있어도 좋은 페닐기, W로 치환되어 있어도 좋은 나프틸기, 또는 W로 치환되어 있어도 좋은 안트라닐기를 나타내고, W는 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알콕시기를 나타내는 것이다.

[0293] 식(2)으로 나타내어지는 화합물로서는 하기 식(2-2)으로 나타내어지는 화합물인 것도 바람직하다.



[0294]

[0295] 식(2-2) 중 R^{4A}는 할로젠 원자, 수산기, 탄소 원자수 1~4개의 알킬기, 탄소 원자수 1~4개의 알콕시기 또는 니트로기를 나타내고, L은 0~5의 정수를 나타낸다. R^{3A}는 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알킬기, 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알콕시기, W로 치환되어 있어도 좋은 페닐기, W로 치환되어 있어도 좋은 나프틸기, 또는 W로 치환되어 있어도 좋은 안트라닐기를 나타내고, W는 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 탄소 원자수 1~10개의 알킬기, 탄소 원자수 1~10개의 알콕시기, 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~5개의 할로겐화 알콕시기를 나타낸다.

[0296] 식(2-2)에 있어서의 R^{3A}로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-옥틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 퍼플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-부틸기, p-톨릴기, 4-클로로페닐기, 또는 펜타플루오로페닐기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 또는 p-톨릴기인 것이 특히 바람직하다.

[0297] R^{4A}로 나타내어지는 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자가 바람직하다.

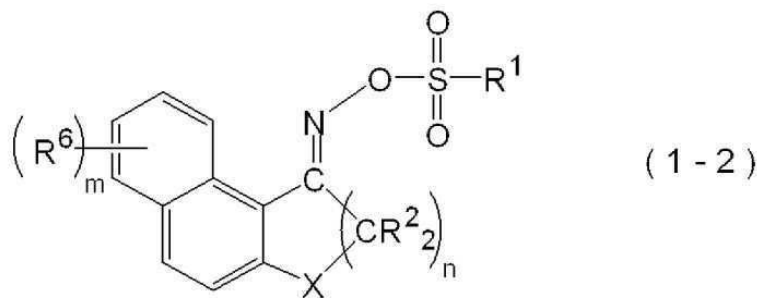
[0298] R^{4A}로 나타내어지는 탄소 원자수 1~4개의 알킬기로서는 메틸기 또는 에틸기가 바람직하다.

[0299] R^{4A}로 나타내어지는 탄소 원자수 1~4개의 알콕시기로서는 메톡시기 또는 에톡시기가 바람직하다.

[0300] L로서는 0~2가 바람직하고, 0~1이 특히 바람직하다.

[0301] 식(2)으로 나타내어지는 화합물 중 식(2-2)으로 나타내어지는 화합물에 포함되는 화합물의 바람직한 실시형태로서는 식(2) 중 R^{1A}가 페닐기 또는 4-메톡시페닐기를 나타내고, R^{2A}가 시아노기를 나타내고, R^{3A}가 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 또는 4-톨릴기를 나타내는 실시형태이다.

[0302] 상기 식(1)으로 나타내어지는 화합물로서는 하기 식(1-2)으로 나타내어지는 화합물인 것도 바람직하다.



[0303]

[0304] [식(1-2) 중 R¹은 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R²는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 또는 할로젠 원자를 나타내고, R⁶은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 술폰산기, 아미노술폰닐기, 또는 알콕시술폰닐기를 나타내고, X는 O 또는 S를 나타내고, n은 1 또는 2를 나타내고, m은 0~6의 정수를 나타낸다]

[0305] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (성분 E) 광산 발생제는 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 0.1~10질량부 사용하는 것이 바람직하고, 0.5~10질량부 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0306] (성분 F) 열가교제

[0307] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 F) 열가교제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0308] (성분 F) 열가교제를 첨가함으로써 강고한 경화막으로 할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 성분 F는 성분 D

이외의 것으로 한다.

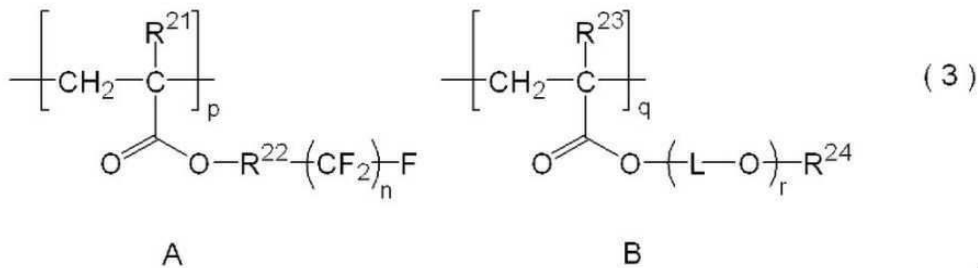
- [0309] 열가교제로서는 블록이소시아네이트계 가교제, 알콕시메틸기 함유 가교제, 에폭시기를 갖는 에폭시 수지나 카르복실기를 갖는 (메타)아크릴 수지 등을 바람직하게 예시할 수 있다. 이들 중에서도 에폭시기를 갖는 에폭시 수지가 특히 바람직하다.
- [0310] 에폭시기를 갖는 에폭시 수지의 구체예로서는 에폭시기를 갖는 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0311] 이들 중에서도 에폭시기를 갖는 비스페놀A형 에폭시 수지, 에폭시기를 갖는 지방족 에폭시 수지, 에폭시기를 갖는 페놀노볼락형 에폭시 수지가 특히 바람직하다.
- [0312] 성분 F의 첨가량은 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 0.05~50질량부인 것이 바람직하고, 0.5~10질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.5~5질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0313] <기타 성분>
- [0314] 본 발명의 수지 조성물은 상기 성분 A~성분 F 이외의 기타 성분을 함유해도 좋다.
- [0315] 기타 성분으로서는 감도의 관점으로부터 (성분 G) 증감제나 (성분 H) 현상 촉진제를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0316] 또한, 본 발명의 수지 조성물은 기관 밀착성의 관점으로부터 (성분 I) 밀착 개량제를 함유하는 것이 바람직하고, 액보존 안정성의 관점으로부터 (성분 J) 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 도포성의 관점으로부터 (성분 K) 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0317] 또한, 필요에 따라 본 발명의 수지 조성물에는 (성분 L) 산화 방지제, (성분 M) 가소제, (성분 N) 열 라디칼 발생제, (성분 O) 열산 발생제, (성분 P) 산 증식제, 자외선 흡수제, 증점제, 및 유기 또는 무기의 침전 방지제 등의 공지의 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [0318] 이하, 본 발명의 수지 조성물을 포함할 수 있는 기타 성분을 설명한다.
- [0319] (성분 G) 증감제
- [0320] 본 발명의 수지 조성물에 있어서 상술한 (성분 E) 광산 발생제와의 조합에 있어서 그 분해를 촉진시키기 위해서 (성분 G) 증감제를 첨가할 수 있다.
- [0321] 증감제는 활성광선 또는 방사선을 흡수해서 여기 상태가 된다. 여기 상태가 된 증감제는 광산 발생제와 접촉해서 전자 이동, 에너지 이동, 발열 등의 작용이 발생한다. 이것에 의해 광산 발생제는 화학 변화를 일으켜서 분해되어 산을 생성한다.
- [0322] 바람직한 증감제의 예로서는 이하의 화합물류에 속하고 있고, 또한 350nm~450nm 영역에 흡수 과장을 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0323] 다핵 방향족류(예를 들면, 피렌, 페릴렌, 트리페닐렌, 안트라센), 크산텐류(예를 들면, 플루오레세인, 예오신, 에리트로신, 로다민B, 로즈벵갈), 크산톤류(예를 들면, 크산톤, 티오크산톤, 디메틸티오크산톤, 디에틸티오크산톤), 시아닌류(예를 들면, 티아카르보시아닌, 옥사카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면, 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 로다시아닌류, 옥소놀류, 티아진류(예를 들면, 티오닌, 메틸렌블루, 툴루이딘블루), 아크리딘류(예를 들면, 아크리딘오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 아크리돈류(예를 들면, 아크리돈, 10-부틸-2-클로로아크리돈), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠알론류(예를 들면, 스쿠알론), 스티릴류, 베이스스티릴류, 쿠마린류(예를 들면, 7-디에틸아미노-4-메틸쿠마린). 이들 증감제 중에서도 안트라센류, 아크리돈류, 쿠마린류, 베이스스티릴류가 특히 바람직하다.
- [0324] 증감제는 시판된 것을 사용해도 좋고, 공지의 합성 방법에 의해 합성해도 좋다.
- [0325] 증감제의 첨가량은 감도, 투명성의 양립의 관점으로부터 (성분 E) 광산 발생제 100질량부에 대하여 20~300질량부가 바람직하고, 30~200질량부가 특히 바람직하다.
- [0326] (성분 H) 현상 촉진제
- [0327] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 H) 현상 촉진제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0328] (성분 H) 현상 촉진제로서는 현상 촉진 효과가 있는 임의의 화합물을 사용할 수 있지만, 카르복실기, 페놀성 수

산기, 및 알킬렌옥시기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 구조를 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 보다 바람직하다. 산해리성 기로 보호된 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 갖는 화합물도 특히 바람직하다.

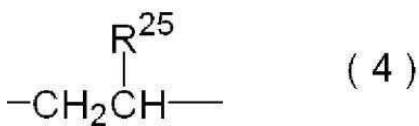
- [0329] 또한, (성분 H) 현상 촉진제의 분자량으로서는 100~2,000이 바람직하고, 150~1,500이 더욱 바람직하고, 150~1,000이 특히 바람직하다.
- [0330] 현상 촉진제의 예로서 알킬렌옥시기를 갖는 것으로서는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜의 메틸에테르, 및 일본 특허 공개 평 9-222724호 공보에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0331] 카르복실기를 갖는 것으로서는 일본 특허 공개 2000-66406호 공보, 일본 특허 공개 평 9-6001호 공보, 일본 특허 공개 평 10-20501호 공보, 일본 특허 공개 평 11-338150호 공보 등에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0332] 페놀성 수산기를 갖는 것으로서는 일본 특허 공개 2005-346024호 공보, 일본 특허 공개 평 10-133366호 공보, 일본 특허 공개 평 9-194415호 공보, 일본 특허 공개 평 9-222724호 공보, 일본 특허 공개 평 11-171810호 공보, 일본 특허 공개 2007-121766호 공보, 일본 특허 공개 평 9-297396호 공보, 일본 특허 공개 2003-43679호 공보 등에 기재된 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 벤젠환 수가 2~10개인 페놀 화합물이 적합하며, 벤젠환 수가 2~5개인 페놀 화합물이 더욱 적합하다. 특히 바람직한 것으로서는 일본 특허 공개 평 10-133366호 공보에 용해 촉진제로서 개시되어 있는 페놀성 화합물을 들 수 있다.
- [0333] (성분 H) 현상 촉진제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용하는 것도 가능하다.
- [0334] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 (성분 H) 현상 촉진제의 첨가량은 감도와 잔막율의 관점으로부터 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 0.1~30질량부가 바람직하고, 0.2~20질량부가 보다 바람직하고, 0.5~10질량부인 것이 가장 바람직하다.
- [0335] (성분 I) 밀착 개량제
- [0336] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 I) 밀착 개량제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0337] 본 발명의 수지 조성물에 사용할 수 있는 (성분 I) 밀착 개량제는 기관이 되는 무기물, 예를 들면 실리콘, 산화 실리콘, 질화실리콘 등의 실리콘 화합물, 금, 구리, 알루미늄 등의 금속과 절연막의 밀착성을 향상시키는 화합물이다. 구체적으로는 실란 커플링제, 티올계 화합물 등을 들 수 있다. 본 발명에서 사용되는 (성분 I) 밀착 개량제로서의 실란 커플링제는 계면의 개질을 목적으로 하는 것이며, 특별히 한정되는 일 없이 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0338] 바람직한 실란 커플링제로서는, 예를 들면 γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리아록시실란, γ -글리시독시프로필알킬디아록시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리아록시실란, γ -메타크릴옥시프로필알킬디아록시실란, γ -클로로프로필트리아록시실란, γ -메르캅토프로필트리아록시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리아록시실란, 비닐트리아록시실란을 들 수 있다.
- [0339] 이들 중 γ -글리시독시프로필트리아록시실란 및 γ -메타크릴옥시프로필트리아록시실란이 보다 바람직하고, γ -글리시독시프로필트리아록시실란이 더욱 바람직하다.
- [0340] 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수 있다.
- [0341] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 (성분 I) 밀착 개량제의 함유량은 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 0.1~20질량부가 바람직하고, 0.5~10질량부가 보다 바람직하다.
- [0342] (성분 J) 염기성 화합물
- [0343] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 J) 염기성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0344] (성분 J) 염기성 화합물로서는 화학 중폭 레지스트로 사용되는 것 중으로부터 임의로 선택해서 사용할 수 있다. 예를 들면, 지방족 아민, 방향족 아민, 복소환식 아민, 제 4 급 암모늄히드록시드, 및 카르복실산의 제 4 급 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0345] 지방족 아민으로서는, 예를 들면 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 디-n-펜틸아민, 트리-n-펜틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디시클로헥실아민, 디시클로헥실메틸아민

등을 들 수 있다.

- [0346] 방향족 아민으로서, 예를 들면 아닐린, 벤질아민, N,N-디메틸아닐린, 디페닐아민 등을 들 수 있다.
- [0347] 복소환식 아민으로서, 예를 들면 피리딘, 2-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, N-메틸-4-페닐피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 4-메틸이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 니코틴, 니코틴산, 니코틴산 아미드, 퀴놀린, 8-옥시퀴놀린, 피라진, 피라졸, 피리다진, 푸린, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 4-메틸모르폴린, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5.3.0]-7-운데센 등을 들 수 있다.
- [0348] 제 4 급 암모늄히드록시드로서, 예를 들면 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라-n-부틸암모늄히드록시드, 테트라-n-헥실암모늄히드록시드 등을 들 수 있다.
- [0349] 카르복실산의 제 4 급 암모늄염으로서, 예를 들면 테트라메틸암모늄아세테이트, 테트라메틸암모늄벤조에이트, 테트라-n-부틸암모늄아세테이트, 테트라-n-부틸암모늄벤조에이트 등을 들 수 있다.
- [0350] 본 발명에 사용할 수 있는 염기성 화합물은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0351] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 (성분 J) 염기성 화합물의 함유량은 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 0.001~1질량부인 것이 바람직하고, 0.002~0.2질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0352] (성분 K) 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등)
- [0353] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 K) 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등)를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0354] 계면활성제로서는 하기에 나타내는 구성 단위 A와 구성 단위 B를 포함하는 공중합체(3)를 바람직한 예로서 들 수 있다. 상기 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000 이상 10,000 이하인 것이 바람직하고, 1,500 이상 5,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산의 값이다.



- [0355]
- [0356] 공중합체(3) 중 R²¹ 및 R²³은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R²²는 탄소수 1개 이상 4개 이하의 직쇄 알킬렌기를 나타내고, R²⁴는 수소 원자 또는 탄소수 1개 이상 4개 이하의 알킬기를 나타내고, L은 탄소수 3개 이상 6개 이하의 알킬렌기를 나타내고, p 및 q는 중합비를 나타내는 질량 백분율이며, p는 10질량% 이상 80질량% 이하의 수치를 나타내고, q는 20질량% 이상 90질량% 이하의 수치를 나타내고, r은 1 이상 18 이하의 정수를 나타내고, n은 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.
- [0357] 구성 단위 B 중에 있어서의 L은 하기 식(4)으로 나타내어지는 알킬렌기인 것이 바람직하다.



- [0358]
- [0359] 식(4) 중 R²⁵는 탄소수 1개 이상 4개 이하의 알킬기를 나타내고, 상용성과 피도포면에 대한 젖음성의 점에서 탄소수 1개 이상 3개 이하의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 2개 또는 3개의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0360] 또한, p와 q의 합(p+q)은 p+q=100, 즉 100질량%인 것이 바람직하다.

- [0361] 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제의 예로서 구체적으로는 일본 특허 공개 소 62-36663호, 일본 특허 공개 소 61-226746호, 일본 특허 공개 소 61-226745호, 일본 특허 공개 소 62-170950호, 일본 특허 공개 소 63-34540호, 일본 특허 공개 평 7-230165호, 일본 특허 공개 평 8-62834호, 일본 특허 공개 평 9-54432호, 일본 특허 공개 평 9-5988호, 일본 특허 공개 2001-330953호 등의 각 공보에 기재된 계면활성제를 들 수 있고, 시판된 계면활성제를 사용할 수도 있다. 사용할 수 있는 시판된 계면활성제로서, 예를 들면 F-top EF301, EF303(이상, Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd제), FLUORAD FC430, 431(이상, Sumitomo 3M Limited 제), MEGAFACE F171, F780F, F173, F176, F189, R08(이상, DIC Corporation제), SURFLON S-382, SC01, 102, 103, 104, 105, 106(이상, ASAHI GLASS CO., LTD.제), PolyFox 시리즈(OMNOVA사제) 등의 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 폴리실록산 폴리머 KP-341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)도 실리콘계 계면활성제로서 사용할 수 있다.
- [0362] 이들 계면활성제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 또한, 불소계 계면활성제와 실리콘계 계면활성제를 병용해도 좋다.
- [0363] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 (성분 K) 계면활성제(불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등)의 첨가량은 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.01~10질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.01~1질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0364] (성분 L) 산화 방지제
- [0365] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 L) 산화 방지제를 함유해도 좋다. (성분 L) 산화 방지제를 첨가함으로써 경화막의 착색을 방지할 수 있고, 또는 분해에 의한 막두께 감소를 저감할 수 있다.
- [0366] (성분 L) 산화 방지제로서는 공지된 산화 방지제를 함유할 수 있다. 이러한 산화 방지제로서는, 예를 들면 인계 산화 방지제, 히드라지드류, 헨더드아민계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 페놀계 산화 방지제, 아스코르브산류, 황산 아연, 당류, 아질산염, 아황산염, 티오황산염, 히드록실아민 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 경화막의 착색, 막두께 감소의 관점으로부터 특히 페놀계 산화 방지제가 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.
- [0367] 페놀계 산화 방지제의 시판품으로서는, 예를 들면 ADEKASTAB AO-60, ADEKASTAB AO-80(이상, ADEKA CORPORATION 제), IRGANOX 1098(Ciba Japan K.K. 제)을 들 수 있다.
- [0368] (성분 L) 산화 방지제의 함유량은 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~6질량%인 것이 바람직하고, 0.2~5질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.5~4질량%인 것이 특히 바람직하다. 이 범위로 함으로써 형성된 막의 충분한 투명성이 얻어지고, 또한 패턴 형성 시의 감도도 양호해진다.
- [0369] 또한, 산화 방지제 이외의 첨가제로서 "고분자 첨가제의 신진개(NIKKAN KOGYO SHIMBUN, LTD.)"에 기재된 각종 자외선 흡수제나 금속 불활성화제 등을 본 발명의 수지 조성물에 첨가해도 좋다.
- [0370] (성분 M) 가소제
- [0371] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 M) 가소제를 함유해도 좋다.
- [0372] (성분 M) 가소제로서는, 예를 들면 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디도데실프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 디메틸글리세린프탈레이트, 타르타르산 디부틸, 아디프산 디옥틸, 트리아세틸글리세린 등을 들 수 있다.
- [0373] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 (성분 M) 가소제의 함유량은 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 0.1~30질량부인 것이 바람직하고, 1~10질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0374] (성분 N) 열 라디칼 발생제
- [0375] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 N) 열 라디칼 발생제를 포함하고 있어도 좋고, 에틸렌성 불포화 2중 결합을 갖는 화합물과 같은 에틸렌성 불포화 화합물을 함유할 경우, (성분 N) 열 라디칼 발생제를 함유하는 것이 바람직하다. 열 라디칼 발생제로서는 공지된 열 라디칼 발생제를 사용할 수 있다.
- [0376] 열 라디칼 발생제는 열의 에너지에 의해 라디칼을 발생하여 중합성 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다. 열 라디칼 발생제를 첨가함으로써 얻어진 경화막이 보다 강인해져 내열성, 내용제성이 향상되는 경우가 있다.

- [0377] 바람직한 열 라디칼 발생제로서는 방향족 케톤류, 오늄염 화합물, 유기 과산화물, 티오 화합물, 헥사아틸비이מיד졸 화합물, 케토옥심에스테르 화합물, 보레이트 화합물, 아지늄 화합물, 메탈로센 화합물, 활성 에스테르 화합물, 탄소 할로젠 결합을 갖는 화합물, 아조계 화합물, 비벤질 화합물 등을 들 수 있다.
- [0378] (성분 N) 열 라디칼 발생제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용하는 것도 가능하다.
- [0379] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 (성분 N) 열 라디칼 발생제의 함유량은 막물성 향상의 관점으로부터 성분 D의 함유량을 100질량부로 했을 때, 0.01~50질량부가 바람직하고, 0.1~20질량부가 보다 바람직하고, 0.5~10질량부가 가장 바람직하다.
- [0380] (성분 O) 열산 발생제
- [0381] 본 발명의 수지 조성물은 (성분 O) 열산 발생제를 함유해도 좋다.
- [0382] 열산 발생제란 열에 의해 산이 발생하는 화합물이며, 바람직하게는 열분해 점이 130℃~250℃, 보다 바람직하게는 150℃~220℃의 범위의 화합물이며, 예를 들면 가열에 의해 술폰산, 카르복실산, 디술폰비이מיד 등의 저구핵성의 산을 발생시키는 화합물이다.
- [0383] 발생 산으로서는 pKa가 2 이하로 강한 술폰산이나 전자 구인기가 치환한 알킬카르복실산 또는 아릴카르복실산, 마찬가지로 전자 구인기가 치환한 디술폰비이מיד 등이 바람직하다. 전자 구인기로서는 불소 원자 등의 할로젠 원자, 트리플루오로메틸기 등의 할로알킬기, 니트로기, 시아노기를 들 수 있다.
- [0384] 또한, 본 발명에 있어서는 노광 광의 조사에 의해 실질적으로 산을 발생시키지 않고, 열에 의해 산을 발생시키는 술폰산 에스테르를 사용하는 것도 바람직하다. 열산 발생제의 분자량은 230~1,000이 바람직하고, 230~800이 보다 바람직하다.
- [0385] 열산 발생제의 수지 조성물로의 함유량은 성분 D의 함유량 100질량부에 대하여 0.5~20질량부가 바람직하고, 1~15질량부가 특히 바람직하다.
- [0386] (성분 P) 산 증식제
- [0387] 본 발명의 수지 조성물은 감도 향상을 목적으로 (성분 P) 산 증식제를 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 사용하는 산 증식제는 산 촉매 반응에 의해 산을 더 발생시켜서 반응계 내의 산 농도를 상승시킬 수 있는 화합물이며, 산이 존재하지 않는 상태에서는 안정적으로 존재하는 화합물이다. 이러한 화합물은 1회의 반응으로 1개 이상의 산이 증가하기 때문에 반응의 진행에 따라 가속적으로 반응이 진행되지만, 발생한 산 자체가 자기 분해를 유기하기 때문에 여기에서 발생하는 산의 강도는 산해리 정수, pKa로서 3 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0388] 산 증식제의 구체예로서는 일본 특허 공개 평 10-1508호 공보의 단락 0203~0223, 일본 특허 공개 평 10-282642호 공보의 단락 0016~0055, 및 일본 특허 공표 평 9-512498호 공보 제 39 페이지 12째줄~제 47 페이지 2째줄에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0389] 본 발명에서 사용할 수 있는 산 증식제로서는 산 발생제로부터 발생한 산에 의해 분해되어 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 페닐포스폰산 등의 pKa가 3 이하인 산을 발생시키는 화합물을 들 수 있다.
- [0390] 산 증식제의 수지 조성물로의 함유량은 (성분 E) 광산 발생제 100질량부에 대하여 10~1,000질량부로 하는 것이 노광부와 미노광부의 용해 콘트라스트의 관점으로부터 바람직하고, 20~500질량부로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0391] (포지티브형 감광성 수지 조성물의 제조 방법)
- [0392] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 제한은 없지만, (성분 A) 무기 입자, (성분 B) 산기를 갖는 분산제 및 (성분 C) 용제를 혼합해 분산액을 얻는 공정, 및 상기 분산액에 (성분 D) (a-1) 산 및/또는 열에 의해 탈리되는 기를 갖는 구성 단위와 (a-2) 가교기를 갖는 구성 단위를 갖는 중합체, 및 (성분 E) 광산 발생제를 첨가하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0393] 또한, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 제조 방법에서는 성분 A~성분 C를 사전에 혼합하여 분산액으로 하는 것이 바람직하다.
- [0394] 성분 A~성분 C의 혼합 순서는 특별히 제한은 없고, 3종을 동시에 혼합해도, 어느 2종을 최초로 혼합하여 나머지

1종을 그곳에 첨가해도 좋다. 또한, 성분 A와 용제를 혼합한 것과, 성분 B와 용제를 혼합한 것을 합해도 좋다.

- [0395] 상기 분산액의 조제에 사용되는 용제로서는, 예를 들면 상술한 (성분 C) 용제 이외에 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-2-프로판올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 3-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 네오펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 시클로헥산올 등의 알코올류 등을 들 수 있다.
- [0396] 이들 용제는 1종 단독 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.
- [0397] 성분 A~성분 E 및 기타 성분의 혼합 수단은 특별히 제한은 없지만, 볼밀, 로드밀, 비즈밀, 페인트 셰이커, 호모 지나이저, 3개 롤 등의 혼합 장치를 사용해서 혼합·분산함으로써 적합하게 조제할 수 있다.
- [0398] 또한, 무기 입자, 성분 B, 및 용제를 사용해서 사전에 분산액을 조제할 경우, 상기 분산액의 전고형분 중에 대한 성분 B의 함유량은 분산성, 분산 안정성의 관점으로부터 0.1~90질량%의 범위가 바람직하고, 5~80질량%의 범위가 보다 바람직하고, 10~75질량%의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0399] 또한, 성분 D 및 성분 E의 첨가에 대해서도 특별히 제한은 없고, 예를 들면 성분 D 및 성분 E를 그대로 상기 분산액에 동시 또는 순차 첨가해도 좋고, 성분 D 및 성분 E를 각각 용제와 혼합하고, 그것을 상기 분산액에 첨가해도 좋다.
- [0400] 또한, 성분 A~성분 E 이외의 성분의 혼합 시기에 대해서는 특별히 제한은 없고, 상기 분산액의 단계에서 혼합하고 있어도, 상기 분산액을 조제 후에 혼합해도 좋지만, 상기 분산액을 조제 후에 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0401] (경화물의 제조 방법)
- [0402] 본 발명의 경화물의 제조 방법은 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 경화물의 제조 방법이면 특별히 제한은 없지만, 적어도 공정(a)~(c)을 이 순서대로 포함하는 방법인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 경화물의 제조 방법에 의해 얻어지는 경화물의 형상은 특별히 제한은 없고, 하기 공정(a)~(c)을 포함하는 방법과 같이 막형상의 경화물이어도, 임의의 형상이어도, 후술하는 바와 같이 패턴상의 경화물이어도 좋다.
- [0403] (a) 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정
- [0404] (b) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정
- [0405] (c) 용제가 제거된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정
- [0406] 이하에 각 공정을 순서대로 설명한다.
- [0407] <도포 공정[공정(a)]>
- [0408] 본 발명의 경화물의 제조 방법은 (a) 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0409] 공정(a)에 있어서는 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 소정의 기판에 도포하고, 감압 및/또는 가열(프리베이킹)에 의해 용제를 제거함으로써 소망의 건조 도막을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0410] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 기판 재료로서는 실리콘, 이산화규소, 질화규소, 알루미늄, 유리, 유리-세라믹스, 비화갈륨, 인화인듐, 구리, 알루미늄, 니켈, 철, 강, 구리-실리콘 합금, 인듐-주석 산화물 피복 유리; 폴리이미드 및 폴리에스테르 등의 유기 필름; 금속, 반도체, 및 절연 재료의 패턴링 영역을 함유하는 임의의 기판 등을 들 수 있지만, 그들에 한정되지 않는다. 경우에 따라 수지 조성물을 도포하기 전에 흡수된 습분을 제거하기 위해서 기판 상에서 베이킹 스텝을 실시할 수 있다. 기판으로의 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 슬릿 코팅법, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법 등의 방법을 사용할 수 있다. 대형 기판의 경우에는 그 중에서도 슬릿 코팅법이 바람직하다. 여기서 대형 기판이란 각 변이 1m 이상 5m 이하인 크기의 기판을 말한다.
- [0411] <용제 제거 공정[공정(b)]>
- [0412] 본 발명의 경화물의 제조 방법은 (b) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0413] 공정(b)에서는 도포된 상기 막으로부터 감압(진공) 및/또는 가열에 의해 용제를 제거해서 기판 상에 건조 도막을 형성시키는 것이 바람직하다. 가열 조건은 바람직하게는 70~120℃에서 30~300초간 정도이다.
- [0414] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 형상 제어성이 좋기 때문에 용제 제거 후의 막두께가 4μm 이상인 후막 패턴

제조에 적합하게 사용된다.

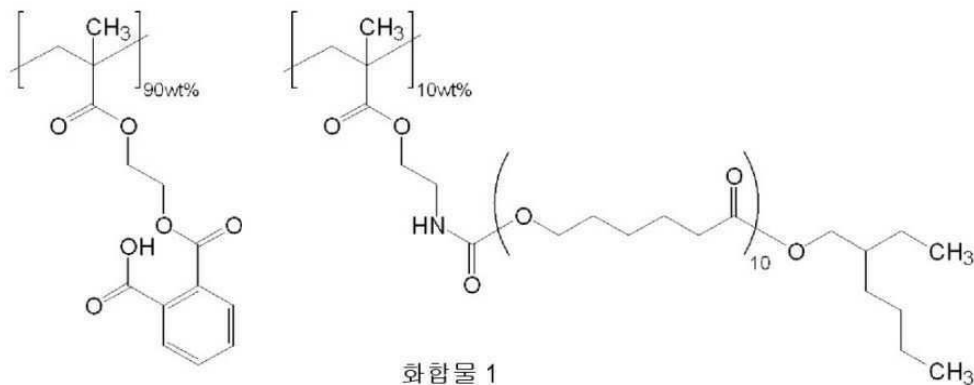
- [0415] 용제 제거 후의 막두께로서는 4~500 μm 가 바람직하고, 4~100 μm 가 특히 바람직하다.
- [0416] <열처리 공정[공정(c)]>
- [0417] 본 발명의 경화물의 제조 방법은 용제가 제거된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정(베이킹 공정)을 포함하는 것이 바람직하다. 열처리함으로써 경화막을 형성할 수 있다.
- [0418] 열처리 온도(베이킹 온도)는 180~250 $^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고, 열처리 시간은 30~150분이 바람직하다.
- [0419] 예를 들면, 성분 D로서 (a-1-1) 카르복실기 또는 페놀성 수산기가 산 분해성기로 보호된 기를 갖는 모노머 단위와 (a-2-1) 에폭시기 및/또는 옥세타닐기를 갖는 모노머 단위를 갖는 중합체를 사용했을 경우, 상기 열처리 공정에 있어서 모노머 단위(a-1-1) 중의 산 분해성기를 열분해하여 카르복실기 또는 페놀성 수산기를 생성시키고, 에폭시기 및/또는 옥세타닐기와 가교시킴으로써 경화막을 형성할 수 있다.
- [0420] 또한, (성분 F) 열가교제를 사용했을 경우에는 상기 열처리 공정에 있어서 (성분 F) 열가교제도 열가교시키는 것이 바람직하다.
- [0421] (수지 패턴 제조 방법)
- [0422] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 수지 패턴 제조 방법이면 특별히 제한은 없지만, 적어도 공정(1)~(5)을 이 순서대로 포함하는 방법인 것이 바람직하다.
- [0423] (1) 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정
- [0424] (2) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정
- [0425] (3) 용제가 제거된 수지 조성물을 활성광선에 의해 패턴상으로 노광하는 노광 공정
- [0426] (4) 노광된 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정
- [0427] (5) 현상된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정
- [0428] 이하에 각 공정을 순서대로 설명한다.
- [0429] <도포 공정[공정(1)]>
- [0430] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (1) 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하는 도포 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0431] 공정(1)은 상기 공정(a)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0432] <용제 제거 공정[공정(2)]>
- [0433] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (2) 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0434] 공정(2)은 상기 공정(b)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0435] <노광 공정[공정(3)]>
- [0436] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (3) 용제가 제거된 수지 조성물을 활성광선에 의해 패턴상으로 노광하는 노광 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0437] 공정(3)에서는 건조 도막을 형성한 기판에 소정의 패턴의 활성광선을 조사한다. 노광은 마스크를 개재해서 행해도 좋고, 소정의 패턴을 직접 묘화해도 좋다.
- [0438] 활성광선으로서의 파장 300nm 이상 450nm 이하의 파장을 갖는 활성광선을 바람직하게 사용할 수 있다. 활성광선에 의한 노광에는 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 케미컬 램프, 레이저 발생 장치, LED 광원 등을 사용할 수 있다.
- [0439] 수은등을 사용할 경우에는 g선(436nm), i선(365nm), h선(405nm) 등의 파장을 갖는 활성광선을 바람직하게 사용할 수 있다. 수은등은 레이저에 비하면 대면적의 노광에 적합하다는 점에서 바람직하다.
- [0440] 레이저를 사용할 경우에는 파장을 적당히 선택해서 각종 레이저를 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를

들면, 고체(YAG) 레이저에서는 343nm, 355nm가 사용되고, 엑시머 레이저에서는 351nm(XeF)가 사용되고, 또한 반도체 레이저에서는 375nm, 405nm가 사용된다. 이 중에서도 안정성, 비용 등의 점으로부터 355nm 또는 405nm가 보다 바람직하다. 레이저는 1회 또는 복수회로 나누어서 도막에 조사할 수 있다.

- [0441] 레이저는 수은등에 비하면 초점을 맞추는 것이 용이하며, 노광 공정에서의 패턴 형성의 마스크가 불필요하여 비용 다운할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0442] 본 발명에 사용 가능한 노광 장치로서는 특별히 제한은 없지만 시판되어 있는 것으로서는 Callisto(V-Technology Co., Ltd.제)나 AEGIS(V-Technology Co., Ltd.제)나 DF2200G(DAINIPPON SCREEN MFG. CO., LTD.제) 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 이외의 장치도 적합하게 사용된다.
- [0443] 또한, 필요에 따라 장파장 컷오프 필터, 단파장 컷오프 필터, 밴드패스 필터와 같은 분광 필터를 통해 조사광을 조정할 수도 있다.
- [0444] 또한, 상기 노광 공정 후, 현상 공정보다 전에 필요에 따라 PEB(노광 후 가열 처리)를 행할 수 있다. PEB를 행할 경우의 온도는 30℃ 이상 130℃ 이하인 것이 바람직하고, 40℃ 이상 110℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 50℃ 이상 90℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0445] <현상 공정[공정(4)]>
- [0446] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (4) 노광된 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0447] 공정(4)에서는 수성 현상액을 사용해서 현상한다.
- [0448] 수성 현상액으로서 알칼리성 현상액이 바람직하다. 알칼리성 현상액에 사용할 수 있는 염기성 화합물로서는, 예를 들면 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물류; 탄산 나트륨, 탄산 칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염류; 중탄산 나트륨, 중탄산 칼륨 등의 알칼리 금속 중탄산염류; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린히드록시드 등의 암모늄히드록시드류; 규산 나트륨, 메타규산 나트륨 등의 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 메탄올이나 에탄올 등의 수용성 유기 용제나 계면활성제를 적당량 첨가한 수용액을 현상액으로서 사용할 수도 있다.
- [0449] 현상액의 pH는 10.0~14.0인 것이 바람직하다.
- [0450] 현상 시간은 30~180초간인 것이 바람직하고, 또한 현상의 방법은 퍼들법, 디핑법, 샤워법 등 중 어느 것이어도 좋다. 현상 후에는 유수 세정을 10~90초간 행하여 소망의 패턴을 형성시키는 것이 바람직하다.
- [0451] 또한, 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 공정(4)과 공정(5) 사이에 패턴을 형성한 기판을 활성광선에 의해 재노광하는 재노광 공정을 포함하고 있어도 좋지만, 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0452] 재노광 공정에 있어서의 노광은 상기 노광 공정과 마찬가지로의 수단에 의해 행하면 좋지만, 상기 재노광 공정에서는 기판의 수지 조성물의 막이 형성된 측에 대하여 전면 노광을 행하는 것이 바람직하다.
- [0453] 재노광 공정의 바람직한 노광량은 100~1,000mJ/cm²이다.
- [0454] <열처리 공정(공정(5))>
- [0455] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 현상된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정(베이킹 공정)을 포함하는 것이 바람직하다. 열처리함으로써 경화막을 형성할 수 있다.
- [0456] 공정(5)은 용제가 제거된 수지 조성물 대신에 상기 공정(4)을 거친 현상된 수지 조성물을 사용하는 것 이외에는 상기 공정(c)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0457] (전사 재료)
- [0458] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 전사 재료로서 적합하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 가지지체 상에 형성한 수지 조성물을 표시 장치의 기판 상이나 반도체 기판 상에 전사해서 사용하는 전사 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0459] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 전사 재료로서 사용해서 수지 패턴을 형성할 경우, 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 이하의 공정(1')~(6')을 이 순서대로 포함하는 것이 바람직하다.

- [0460] (1') 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 가지지체 상에 도포하는 도포 공정
- [0461] (2') 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정
- [0462] (3') 용제가 제거된 수지 조성물을 기관(영구 지지체)에 전사하는 공정
- [0463] (4') 전사된 수지 조성물을 활성광선에 의해 패턴상으로 노광하는 노광 공정
- [0464] (5') 노광된 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정
- [0465] (6') 현상된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정
- [0466] <도포 공정[공정(1')]>
- [0467] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (1') 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기관 상에 도포하는 도포 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0468] 공정(1')은 기관 대신에 하기에 나타내는 가지지체를 사용한 이외에는 상기 공정(a)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0469] 가지지체로서는 폴리에스테르, 폴리스티렌 등의 공지의 재료를 사용할 수 있다. 그 중에서도 2축 연신한 폴리에틸렌테레프탈레이트는 비용, 내열성, 치수 안정성의 관점에서부터 바람직하다.
- [0470] 상기 가지지체의 두께는 15~200 μm 인 것이 바람직하고, 30~150 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0471] <용제 제거 공정[공정(2')]>
- [0472] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (2') 도포된 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 용제 제거 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0473] 공정(2')은 상기 공정(b)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0474] <전사 공정[공정(3')]>
- [0475] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (3') 용제가 제거된 수지 조성물을 기관(영구 지지체)에 전사하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0476] 상기 전사 공정은 용제가 제거된 수지 조성물을 기관(영구 지지체)에 접합시키는 공정 및 기관에 부착한 수지 조성물로부터 가지지체를 제거하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0477] 용제가 제거된 수지 조성물과 기관의 접합은, 예를 들면 가열 및/또는 가압한 롤러 또는 평판에 의해 압착 또는 가열 압착함으로써 행할 수 있다.
- [0478] 구체적으로는 일본 특허 공개 평 7-110575호 공보, 일본 특허 공개 평 11-77942호 공보, 일본 특허 공개 2000-334836호 공보, 일본 특허 공개 2002-148794호 공보에 기재된 라미네이터 및 라미네이트 방법을 들 수 있지만, 저이물의 관점에서 일본 특허 공개 평 7-110575호 공보에 기재된 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0479] 가지지체의 제거 방법은 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 점착층을 갖는 점착 롤러 등을 가지지체에 접촉시켜 기관에 부착한 수지 조성물로부터 가지지체를 박리함으로써 제거할 수 있다. 가지지체의 박리는 구체적으로 가지지체를 연속 권취식으로 박리하는 연속 박리 또는 매엽식으로 분리된 기관으로부터 돌출되는 가지지체의 단부를 과지해서 박리할 수도 있다.
- [0480] 상기 가지지체의 박리 방법은 연속 박리로서는 일본 특허 공개 2006-297879호 공보, 매엽 박리로서는 일본 특허 공개 2007-320678호 공보에 기재된 방법을 바람직하게 들 수 있다.
- [0481] <노광 공정[공정(4')]>
- [0482] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (4') 전사된 수지 조성물을 활성광선에 의해 패턴상으로 노광하는 노광 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0483] 공정(4')은 용제가 제거된 수지 조성물 대신에 상기 공정(3')을 거친 전사된 수지 조성물을 사용하는 것 이외에는 상기 공정(3)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0484] <현상 공정[공정(5')]>

- [0485] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (5') 노광된 수지 조성물을 수성 현상액에 의해 현상하는 현상 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0486] 공정(5')은 상기 공정(4)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0487] <열처리 공정[공정(6')]>
- [0488] 본 발명의 수지 패턴 제조 방법은 (6') 현상된 수지 조성물을 열처리하는 열처리 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 열처리함으로써 경화막을 형성할 수 있다.
- [0489] 공정(6')은 상기 공정(5)과 마찬가지로의 공정이며, 바람직한 실시형태도 마찬가지이다.
- [0490] 본 발명의 수지 조성물을 전사 재료로서 사용해서 수지 패턴을 형성할 경우의 수지 패턴 제조 방법으로서의 일본 특허 공개 2010-72589호 공보 등도 참조할 수 있다.
- [0491] (경화물, 광학 부재)
- [0492] 본 발명의 경화물은 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 경화한 것이면 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 경화물의 제조 방법 또는 수지 패턴 제조 방법에 의해 제조된 경화물인 것이 바람직하다.
- [0493] 또한, 본 발명의 경화물은 마이크로렌즈, 광도파로, 반사 방지막 등의 광학 부재로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화물은 터치 패널에 사용되는 배선 전극의 시인성 저감용 부재로서도 적합하게 사용할 수 있다. 그 중에서도 마이크로렌즈로서 특히 적합하게 사용할 수 있다.
- [0494] 실시예
- [0495] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 「부」 및 「%」는 질량 기준이다.
- [0496] <산가의 측정 방법>
- [0497] 중합체의 산가는 수산화칼륨을 사용한 적정에 의해 측정했다.
- [0498] <분산액 D1의 조제>
- [0499] 하기 조성의 분산액을 조합하고, 이것을 지르코니아 비즈(0.3mm φ) 17,000질량부와 혼합하고, 페인트 셰이커를 사용해서 12시간 분산을 행했다. 지르코니아 비즈(0.3mm φ)를 여과 분별하여 분산액 D1을 얻었다.
- [0500] · 2산화티탄(ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.제, 상품명: TTO-51(C), 평균 1차 입자 지름: 10~30nm): 1,875부
- [0501] · 화합물 1(하기 화합물, Mw=30,000, 산가: 180mgKOH/g, 30% PGMEA 용액): 2,200부
- [0502] · 용제 PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트): 3,425부



- [0503] <분산액 D2~D11의 조제>
- [0504] TTO-51(C) 및 화합물 1을 표 1에 기재된 것으로 각각 변경한 이외에는 분산액 D1의 조제와 마찬가지로 해서 분산액 D2~D11을 각각 얻었다.

표 1

분산액	무기 입자	분산제
D1	TTO-51(C)	화합물 1
D2	TTO-51(C)	화합물 2
D3	TTO-51(C)	화합물 3
D4	TTO-51(C)	화합물 4
D5	TTO-55(C)	화합물 1
D6	TTO-55(C)	화합물 2
D7	RC-100	화합물 1
D8	RC-100	화합물 2
D9	TTO-51(C)	화합물 5
D10	TTO-55(C)	화합물 5
D11	RC-100	화합물 5

[0506]

[0507] 또한, 표 1에 기재된 분산액에 사용한 약호는 이하에 나타내는 바와 같다. 또한, 화합물 1~5의 괄호[]의 우측 아래에 기재된 공중합비는 질량%비이다. 또한, 괄호()의 우측 아래에 기재된 숫자는 반복수를 나타낸다.

[0508] TTO-55(C): 이산화티탄, ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.제, 평균 1차 입자 지름: 30~50nm

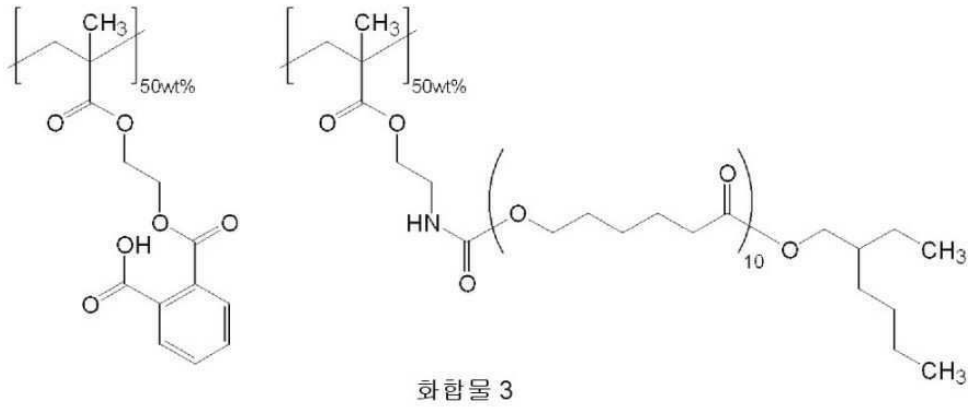
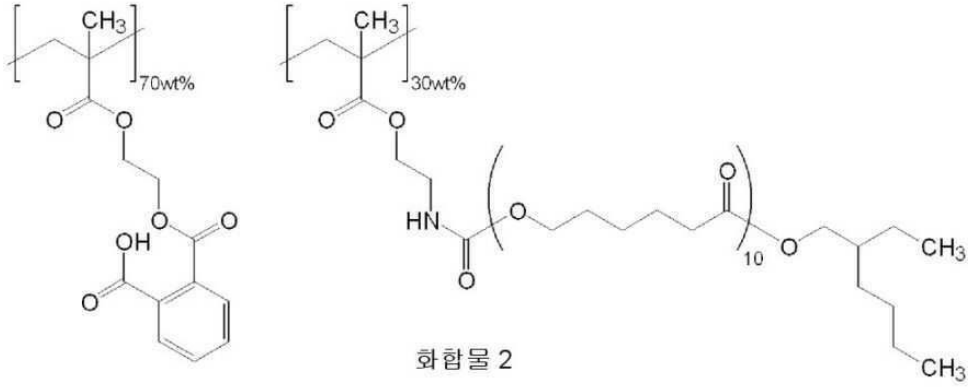
[0509] RC-100: 이산화지르코늄, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.제, D₅₀: 1.5~4 μ m

[0510] 화합물 2: 하기 화합물, Mw=30,000, 산가: 140mgKOH/g, 30% PGMEA 용액

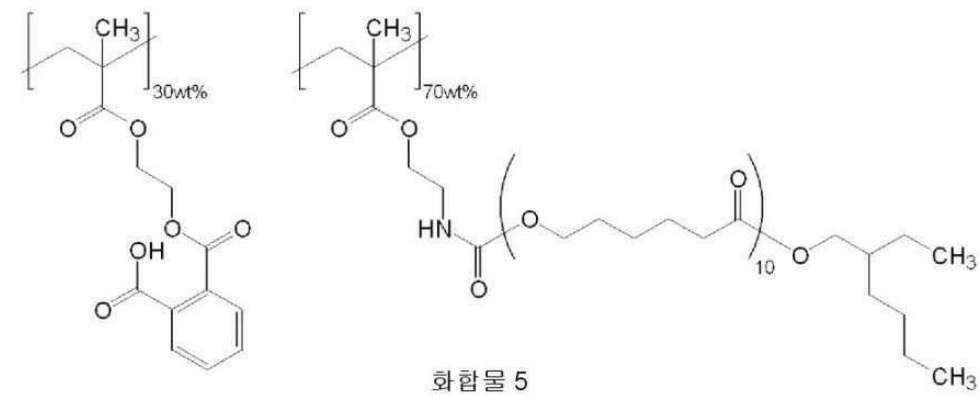
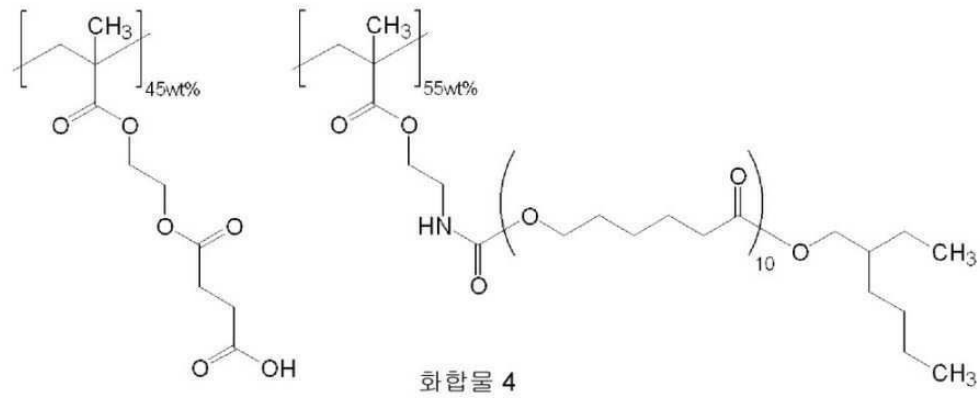
[0511] 화합물 3: 하기 화합물, Mw=30,000, 산가: 100mgKOH/g, 30% PGMEA 용액

[0512] 화합물 4 :하기 화합물, Mw=30,000, 산가: 105mgKOH/g, 30% PGMEA 용액

[0513] 화합물 5: 하기 화합물, Mw=30,000, 산가:60mgKOH/g, 30% PGMEA 용액



[0514]



[0515]

[0516] <중합체의 합성>

[0517] 이하의 합성예에 있어서 이하의 약호는 각각 이하의 화합물을 나타낸다.

- [0518] V-601: 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)
- [0519] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트
- [0520] <중합체 P1의 합성>
- [0521] 메타크릴산 테트라히드로푸란-2-일(0.38몰당량),
- [0522] 메타크릴산(0.12몰당량),
- [0523] 메타크릴산(3-에틸옥세탄-3-일)메틸(0.50몰당량)을 합계로 100부, 및
- [0524] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)(120부)의 혼합 용액을 질소 기류 하, 70℃로 가열했다. 이 혼합 용액을 교반하면서 라디칼 중합 개시제 V-601[디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제, 12.0부] 및 PGMEA(80부)의 혼합 용액을 3.5시간 걸쳐 적하했다. 적하가 종료되고 나서 70℃에서 2시간 반응시킴으로써 중합체 P1의 PGMEA 용액을 얻었다. PGMEA를 더 첨가해서 고형분 농도 40 질량%로 조정했다.
- [0525] 얻어진 중합체 P1의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량 평균 분자량(Mw)은 15,000이었다. 산가는 45mgKOH/g이었다.
- [0526] <중합체 P2-P15의 합성>
- [0527] 중합체 P1의 합성에서 사용한 각 모노머를 표 2에 기재된 각 구성 단위를 형성하는 모노머로 변경하고, 각 구성 단위를 형성하는 모노머의 사용량을 표 2에 기재된 것으로 변경한 이외에는 중합체 P1의 합성과 마찬가지로 해서 중합체 P2~P15를 각각 합성했다. 라디칼 중합 개시제 V-601의 첨가량은 각 중합체가 각각 표 2에 기재된 분자량이 되도록 각각 조정했다.

표 2

중합체	구성 단위 (a-1)		구성 단위 (a-2)		구성 단위 (a-3)		구성 단위 (a-4)		구성 단위 (a-5)		산가 (mg KOH/g)	Mw
	종	몰비	종	몰비	종	몰비	종	몰비	종	몰비		
P1	MATHF	38.0	OXE-30	50.0	MAA	12.0	-	-	-	-	45	15,000
P2	MATHF	42.0	OXE-30	40.0	MAA	8.0	-	-	HEMA	10.0	30	15,000
P3	MATHF	40.0	OXE-30	40.0	MAA	10.0	BzMA	10.0	-	-	32	15,000
P4	MATHF	40.0	OXE-30	40.0	-	-	BzMA	20.0	-	-	1	15,000
P5	MATHF	40.0	OXE-30	30.0	-	-	BzMA	30.0	-	-	1	15,000
P6	MAEVE	40.0	OXE-30	40.0	-	-	-	-	MMA	20.0	1	15,000
P7	MAEVE	40.0	OXE-30	40.0	MAA	10.0	-	-	HEMA	10.0	35	15,000
P8	MAEVE	40.0	OXE-30	40.0	MAA	20.0	-	-	-	-	70	15,000
P9	MAEVE	40.0	OXE-30	20.0	MAA	15.0	-	-	HEMA	25.0	58	15,000
P10	MATHF	45.0	OXE-30	40.0	MAA	15.0	-	-	-	-	55	15,000
P11	MATHF	22.5	OXE-30	60.0	MAA	17.5	-	-	-	-	60	15,000
P12	MAEVE	42.0	GMA	21.9	MAA	7.9	BzMA	13.7	HEMA	14.6	30	15,000
P13	MATHF	40.5	GMA	30.0	MAA	9.5	St	5	HEMA	15	42	15,000
P14	MATHF	40.0	GMA	40.0	MAA	-	BzMA	20	-	-	2	15,000
P15	MATHF	30.0	GMA	30.0	MAA	20	BzMA	20	-	-	73	15,000

- [0528]
- [0529] 또한, 표 2에 기재된 양은 몰비이며, 종류란에 기재된 각 모노머 유래의 구성 단위의 공중합비를 나타낸다. 또

한, 표 2 중 「-」은 그 구성 단위를 갖고 있지 않은 것을 나타낸다.

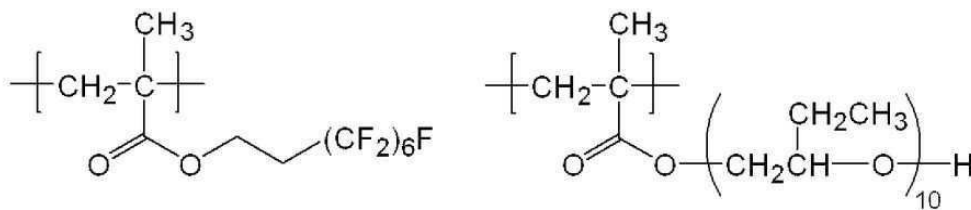
- [0530] 또한, 표 2 중의 약호는 이하와 같다.
- [0531] MAEVE: 메타크릴산 1-에톡시에틸
- [0532] MATHF: 메타크릴산 테트라히드로푸란-2-일
- [0533] OXE-30: 메타크릴산(3-에틸옥세탄-3-일)메틸(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD제)
- [0534] BzMA: 메타크릴산 벤질
- [0535] HEMA: 메타크릴산 2-히드록시에틸
- [0536] MAA: 메타크릴산
- [0537] MMA: 메타크릴산 메틸
- [0538] GMA: 글리시딜메타크릴레이트
- [0539] St: 스티렌

[0540] (실시예 1)

[0541] <포지티브형 감광성 수지 조성물의 조제>

[0542] 하기 조성에서 배합하여 혼합해서 균일한 용액으로 한 후, 0.2 μ m의 포어 사이즈를 갖는 폴리에틸렌제 필터를 사용하여 여과해서 실시예 1의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.

- [0543] · 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트: 140부
- [0544] · 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-5-노넨의 0.5% PGMEA 용액: 18부
- [0545] · 트리페닐이미다졸의 0.2% PGMEA 용액: 5부
- [0546] · 중합체 P1: 225부
- [0547] · α -(p-톨루엔술폰포닐옥시이미노)페닐아세토니트릴: 3부
- [0548] · JER157S65(Mitsubishi Chemical Corporation제, 에폭시당량: 200~220g/e q): 3부
- [0549] · 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(KBM-403, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제): 3부
- [0550] · 하기 화합물 W-3의 2.0% PGMEA 용액: 5부
- [0551] · 분산액 D1: 600부



Mw : 1,500

W - 3

- [0552]
- [0553] <미노광부의 잔막을 평가>
- [0554] 100mm×100mm의 유리 기판(상품명: XG, Corning Incorporated제) 상에 얻어진 감광성 수지 조성물을 막두께 1.0 μ m가 되도록 스핀코터로 도포하고, 90℃의 핫플레이트 상에서 120초 건조(프리베이킹)했다.
- [0555] 이어서, 0.5%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 의해 23℃에서 15초간 퍼들법으로 현상하고, 초순수로 10초간 더 린싱했다. 그 후, 막두께를 더 측정함으로써 원래의 막두께(1.0 μ m)를 100%에 대한 현상 후의 잔막을

구했다. 또한, 평가 기준은 이하에 나타내는 바와 같다.

- [0556] 1: 현상 후의 잔막율이 90% 이상이다.
- [0557] 2: 현상 후의 잔막율이 80% 이상 90% 미만이다.
- [0558] 3: 현상 후의 잔막율이 80% 미만이다.
- [0559] 이하, 표 3에 평가 결과를 나타낸다.
- [0560] <해상성 평가>
- [0561] 헥사메틸디실라잔(HMDS)을 사용해서 3min 처리한 100mm×100mm의 유리 기판(상품명: XG, Corning Incorporated 제) 상에 얻어진 감광성 수지 조성물을 막두께 1.2 μ m가 되도록 스핀코터로 도포하고, 90℃의 핫플레이트 상에서 120초 건조(프리베이킹)했다.
- [0562] 이어서, ghi선 고압 수은등 노광기를 사용해서 조도 20mW/cm², 300mJ/cm²로 라인 앤드 스페이스 1:1의 1%~60% 그래픽레이션이 형성된 마스크를 개재해서 노광했다.
- [0563] 이어서, 0.5%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 의해 23℃에서 15초간퍼들법으로 현상하고, 초순수로 10초간 더 린싱했다. 이어서, 220℃ 45분 가열해서 패턴을 얻었다. 이 패턴을 광학현미경으로 관찰했다.
- [0564] 이 조작용 마스크의 라인 앤드 스페이스의 폭 50 μ m으로부터 개시하고, 10 μ m까지는 5 μ m씩, 10 μ m 이하는 폭을 1 μ m씩 좁혀 가 최적 노광량 부분이 깨끗하게 패턴 제작된 최소폭을 해상도로 했다.
- [0565] 1: 해상도가 10 μ m 이하이었다.
- [0566] 2: 해상도가 10 μ m를 초과하고 50 μ m 이하이었다.
- [0567] 3: 마스크의 라인 앤드 스페이스의 폭 50 μ m에서 패턴을 형성할 수 없었다.
- [0568] <투과율의 평가>
- [0569] 100mm×100mm의 유리 기판(상품명: XG, Corning Incorporated제) 상에 얻어진 감광성 수지 조성물을 막두께 1.0 μ m가 되도록 스핀코터로 도포하고, 90℃의 핫플레이트 상에서 120초 건조(프리베이킹)했다. 또한, 도포막을 220℃의 오븐에서 45분 가열 처리(포스트베이킹)를 실시하고, 포스트베이킹 후의 분광을 Otsuka Electronics Co., Ltd.제 MCPD-3000으로 측정하고, 400nm의 투과율을 이하의 평가 기준에 의해 평가했다.
- [0570] 1: 400nm의 투과율이 90% 이상이었다.
- [0571] 2: 400nm의 투과율이 85% 이상 90% 미만이었다.
- [0572] 3: 400nm의 투과율이 85% 미만이었다.
- [0573] <ITO 시인성의 평가>
- [0574] 100mm×100mm의 유리 기판(상품명: XG, Corning Incorporated제) 상에 미리 ITO의 패턴을 형성해 두고, 얻어진 감광성 수지 조성물을 막두께 1.0 μ m가 되도록 스핀코터로 도포하고, 90℃의 핫플레이트 상에서 120초 건조(프리베이킹)했다.
- [0575] 이어서, 기판 전체면에 ghi선 고압 수은등 노광기를 사용해서 조도 20mW/cm², 300mJ/cm²로 노광했다.
- [0576] 이어서, 220℃ 45분 가열해서 ITO패턴 상에 감광성 조수지 조성물의 건조막을 형성했다. 얻어진 기판을 광학현미경으로 관찰하고, ITO패턴 상에 감광성 수지 조성물을 형성하지 않았을 때와 비교해서 시인성의 평가를 행했다. 또한, 평가 기준은 ITO의 패턴이 보이기 어려울수록 좋다.
- [0577] 1: ITO의 패턴이 거의 보이지 않는다.
- [0578] 2: ITO의 패턴이 희미하게 보인다.
- [0579] 3: ITO의 패턴이 분명히 보인다.
- [0580] <굴절률의 평가>
- [0581] 얻어진 감광성 수지 조성물을 스피너를 사용해서 실리콘 웨이퍼 기판 상에 도포하고, 80℃에서 120초 건조함으로써 두께 0.5 μ m의 막을 형성했다. 이 기판을 초고압 수은등을 사용해서 300mJ/cm²(i선으로 측정)로 노광하고,

그 후 오븐에서 220℃분에서 60분 가열했다.

[0582] 엘립소미터 VUV-VASE(J. A. Woollam Co., Inc.제)를 사용해서 589nm에서의 경화막의 굴절률을 측정했다. 굴절률이 높은 편이 바람직하고, 1.70 이상이 보다 바람직하다.

[0583] (실시예 2~32 및 비교예 1~17)

[0584] 실시예 2~32 및 비교예 1~17에 있어서는 분산액 및 성분 D(중합체)를 각각 표 3에 기재된 것으로 변경한 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 조제하고, 각 평가를 행했다.

표 3

	분산액 종	중합체 종	미노광부 의 잔막률	해상성	400nm 투과율	ITO 패턴 의 시인성	굴절률
실시예 1	D1	P1	2	1	1	1	1.91
실시예 2	D2	P1	2	1	1	1	1.91
실시예 3	D3	P1	2	2	1	1	1.90
실시예 4	D4	P1	2	2	1	1	1.92
실시예 5	D2	P2	2	1	1	1	1.91
실시예 6	D2	P3	2	1	1	1	1.92
실시예 7	D2	P4	1	1	1	1	1.91
실시예 8	D2	P5	1	1	1	1	1.90
실시예 9	D2	P6	1	1	1	1	1.90
실시예 10	D2	P7	2	1	1	1	1.90
실시예 11	D1	P3	2	1	1	1	1.92
실시예 12	D1	P4	1	1	1	1	1.91
실시예 13	D1	P5	1	1	1	1	1.91
실시예 14	D5	P1	2	1	2	1	1.90
실시예 15	D6	P1	2	1	2	1	1.90
실시예 16	D7	P1	2	1	1	2	1.71
실시예 17	D8	P1	2	1	1	2	1.72
실시예 18	D5	P4	1	1	2	1	1.90
실시예 19	D7	P4	1	1	1	2	1.71
실시예 20	D1	P12	1	1	1	1	1.91
실시예 21	D1	P13	2	1	1	1	1.90
실시예 22	D1	P14	1	1	1	1	1.92
실시예 23	D2	P12	1	1	1	1	1.90
실시예 24	D3	P12	1	2	1	1	1.90
실시예 25	D4	P12	1	2	1	1	1.90
실시예 26	D5	P12	1	1	2	1	1.91
실시예 27	D7	P12	1	1	1	2	1.66
실시예 28	D9	P1	2	2	2	1	1.91
실시예 29	D9	P3	2	2	2	1	1.90
실시예 30	D9	P12	2	2	2	1	1.90
실시예 31	D10	P3	2	2	2	1	1.92
실시예 32	D11	P3	2	2	2	1	1.71
비교예1	D1	P8	3	2	1	3	1.89
비교예2	D1	P9	3	2	1	3	1.89
비교예3	D1	P10	3	2	1	3	1.89
비교예4	D1	P11	3	2	1	3	1.89
비교예5	D2	P8	3	2	1	3	1.88
비교예6	D3	P8	3	2	1	3	1.89
비교예7	D2	P10	3	2	1	2	1.88
비교예8	D4	P10	3	2	1	2	1.89
비교예9	D1	P15	3	2	1	3	1.89
비교예10	D3	P15	3	2	1	3	1.89
비교예11	D5	P8	3	2	1	2	1.88
비교예12	D7	P8	3	2	1	3	1.68
비교예13	D6	P8	3	2	1	3	1.89
비교예14	D8	P8	3	2	1	3	1.66
비교예15	D5	P15	3	2	2	2	1.87
비교예16	D7	P15	3	2	1	3	1.67
비교예 17	D9	P8	3	3	3	1	1.91

[0585]