(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년05월25일
(11) 등록번호 10-0566042
(24) 등록일자 2006년03월23일

(21) 출원번호 10-1998-0041642
(22) 출원일자 1998년10월02일

(65) 공개번호 10-1999-0036847
(43) 공개일자 1999년05월25일

(30) 우선권주장 97-289218 1997년10월07일 일본(JP)

(73) 특허권자 간사이 페인트 가부시키가이샤
일본 효고켄 아마가사키시 간자키죠 33-1

(72) 발명자 이마이, 겐지
일본 가나가와껭 히라쯔까시 히가시야와따 4쪼메 17방 1고 간사이페인트 가부시끼가이샤 내

고구레, 히데오
일본 가나가와껭 히라쯔까시 히가시야와따 4쪼메 17방 1고 간사이페인트 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 위혜숙
장수길

심사관 : 장정숙

(54) 포지티브형전착포토레지스트조성물및패턴의제조방법

요약

고해상도이고, 미세화상 패턴 형성 능력이 우수한 포지티브형 포토레지스트, 인쇄 재료 등에 유용한, 열안정성이 우수한 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물 및 그를 사용한 패턴의 형성 방법을 제공한다.

보다 구체적으로, 본 발명은 A) 중합체 1 kg 당 카르복실기를 0.5 내지 10 당량 함유하고, 또한 경우에 따라 히드록시페닐기를 1 당량 이상 더 함유할 수도 있는 중합체, 또는 A') 중합체 1 kg 당 카르복실기를 0.5 내지 10 당량 함유하는 중합체와 A") 중합체 1 kg 당 히드록시페닐기를 1 당량 이상 함유하는 중합체, B) 1 분자 중에 적어도 2개 이상의 비닐에테르기를 함유하는 화합물, C) 가시광선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, 및 D) 증감 색소를 포함하는 조성물을 염기성 화합물로 중화시키고, 수성 매체 중에 용해 또는 분산하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물 및 그를 사용한 패턴의 제조 방법을 제공한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물 및 그를 사용한 전자 소자의 회로 형성, 인쇄용 재료 등에 유용한 패턴의 제조 방법에 관한 것이다.

현재, 전자 소자 등의 회로 패턴의 형성에는 포지티브형 포토레지스트가 널리 사용되고 있다. 이들 용도에 사용되는 포지티브형 수성 레지스트 조성물로서는 대부분 중화시켜 물에 용해 또는 분산되는 수지에 퀴논디아지드 화합물을 화학적으로 결합한 수지를 물에 용해 또는 분산된 것이 사용되고 있다.

이 조성물은 자외선 조사에 의해 퀴논디아지드기가 광분해되고 케텐을 경유하여 인덴카르복실산을 형성하는 반응을 이용하여 레지스트막을 형성하는 것이다.

그러나, 이 퀴논디아지드형 레지스트 조성물은 가시광 반응성이 약하고, 매우 세밀한 패턴을 형성할 필요가 있는 경우, 해상도가 부족하는 등의 문제가 있다. 또한, 퀴논디아지드기는 수계 중에서는 안정성이 나쁘고, 따라서 퀴논디아지드기를 포함하는 조성물은 전착 도장법과 같이 욕중에 넣어진 조성물의 장기 안정성이 요구되는 용도에는 문제가 있다.

본 발명자들은 이것에 대신하는 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물로서 카르복실기를 포함하고, 또한 경우에 따라 페놀성 수산기를 포함할 수도 있는 중합체, 다관능 비닐에테르 화합물, 및 활성 에너지선 조사에 의해 분해하여 산을 발생하는 화합물로 이루어지는 가시광에도 감광하는 조성물을 먼저 제안하였다 (일본 특허 공개 제94-313134호 공보, 동 제94-313135호 공보, 동 제94-313136호 공보). 이 조성물은 그로부터 형성된 도막을 가열하면, 카르복실기와 비닐에테르기와의 부가 반응에 의해 가교되어, 용제나 알칼리 수용액에 대하여 불용성이 되며, 다시 활성 에너지선을 조사하고, 또한 조사 후에 가열하면, 발생된 산의 촉매 작용으로 가교 구조가 절단되어 조사 부분이 용제나 알칼리 수용액에 대하여 다시 가용성이 된다는 메카니즘으로 기능하는 감광성 전착 조성물이다.

이 조성물은 퀴논디아지드기를 감광성기로 하는 레지스트와 같이 흡광 계수가 높은 관능기를 다량 사용할 필요가 없으므로, 활성 에너지선에 대한 투명성을 높일 수가 있고, 또한 조사부에 발생하는 산은 가열시에 촉매로서 작용하고, 가교 구조를 연쇄적으로 절단하기 위해서 포지티브형에 작용하는 감광성 조성물로서의 감도를 높일 수 있는 등의 잇점이 있다.

그러나, 이 감광성 전착 조성물을 기반으로 도포하여 가열 가교시킬 때, 생산성의 관점에서 가열 시간의 단축이 요구되고 있다. 이 때문에 100℃ 이상의 고온 가열에 의한 시간 단축을 시도하면, 그 감광성 조성물 중에 존재하는 광산발생 화합물이 가시광선을 조사하기 전에 산을 발생해버리기 때문에 현상할 때에 형성한 막 전체가 용해된다는 문제가 있다. 이 때문에 당해 기술 분야에서는 상기 감광성 전착 조성물의 열안정성 개선이 강하게 요망되고 있다.

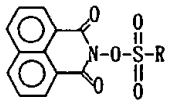
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

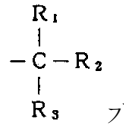
본 발명자들은 상술한 감광성 전착 조성물이 갖는 문제를 해결하는 방법에 대하여 예의 검토를 거듭한 결과, 가시광선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물로서 나프탈이미딜술포네이트를 사용하여, 이것을 증감 색소와 조합하여 사용함으로써 해결할 수 있음을 드디어 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

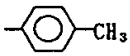
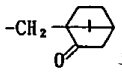
발명의 구성 및 작용

이렇게 하여, 본 발명의 한 양태에 의하면, A) 중합체 1 kg 당 카르복실기를 0.5 내지 10 당량 함유하고, 또한 경우에 따라 히드록시페닐기를 1 당량 이상 더 함유할 수도 있는 중합체, B) 1 분자 중에 적어도 2개 이상의 비닐에테르기를 함유하는 화합물, C) 가시광선 조사에 의해 산을 발생하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 및 D) 증감 색소를 포함하는 조성물을 염기성 화합물로 중화시키고, 수성 매체 중에 용해 또는 분산하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물 및 그를 사용한 패턴의 제조 방법이 제공된다.

화학식 1





식 중, R은 기 (여기서, R_1, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이다),  또는  를 나타낸다.

또한, 본 발명의 다른 양태에 의하면, A') 중합체 1 kg 당 카르복실기를 0.5 내지 10 당량 함유하는 중합체, A") 중합체 1 kg 당 히드록시페닐기를 1 당량 이상 함유하는 중합체, B) 1 분자 중에 적어도 2개 이상의 비닐에테르기를 함유하는 화합물, C) 가시광선 조사에 의해 산을 발생하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 및 D) 증감 색소를 포함하는 조성물을 염기성 화합물로 중화시키고, 수성 매체 중에 용해 또는 분산하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물 및 그를 사용한 패턴의 제조 방법이 제공된다.

본 발명의 조성물은 가시광, 특히 파장 488 nm 또는 514.5 nm의 가시 영역에 안정한 발진선을 갖는 Ar 레이저에 대하여 고감도이고, 더욱이 패턴의 제조 공정에서도 열안정성이 양호하기 때문에, 현상시의 막 용해의 문제가 없으며, 형성되는 패턴의 콘트라스트가 커서 포지티브형 포토레지스트, 인쇄 재료 등의 용도에 유용하다.

이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

A) 카르복실기를 함유하고, 또한 경우에 따라 히드록시페닐기를 함유할 수 있는 중합체

본 발명의 제1 양태의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물에서 사용할 수 있는 본 중합체 A)는 1 분자 중에 적어도 1개의 카르복실기를 함유하고, 또한 경우에 따라 히드록시페닐기를 더 포함할 수도 있는 피막 형성성 중합체이며, 카르복실기만을 함유하는 중합체로서는, 예를 들면 카르복실기를 함유하는 중합성 불포화 단량체의 단독 중합체; 상기 카르복실기 함유 단량체와 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체; 분자쇄 중 또는 분자 말단에 카르복실기를 갖는 폴리에스테르계, 폴리우레탄계, 폴리아미드계 등의 수지 등을 들 수 있다. 또한, 카르복실기와 히드록실기의 양자를 함유하는 중합체로서는, 예를 들면 p-히드록시스티렌과 같은 히드록시스티렌과, 카르복실기를 함유하는 중합성 불포화 단량체와의 공중합체; 히드록시스티렌 및 상기 카르복실기 함유 단량체와 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다.

상기 카르복실기를 함유하는 중합성 불포화 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 또한, 이들 카르복실기 함유 불포화 단량체 및(또는) 히드록시스티렌과 공중합 가능한 다른 단량체로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산 헥실, (메트)아크릴산 옥틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 노닐, (메트)아크릴산 데실 등의 (메트)아크릴산의 C_1 내지 C_{12} 알킬에스테르; (메트)아크릴산 히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 3-히드록시프로필, (메트)아크릴산 히드록시부틸 등의 (메트)아크릴산의 C_2 내지 C_6 히드록시알킬에스테르; 스티렌, α-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌 등의 비닐 방향족 화합물; 아세트산 비닐, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 비닐피롤리돈 등을 들 수 있으며, 이들 단량체는 각각 단독으로 사용할 수도 있으며, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

또한, 중합체 A)로서 히드록시벤조산, 갈산, 레졸신산 등의 페놀카르복실산류, 또는 이들과 페놀, 탄소수 1 내지 18개의 모노 또는 디-알킬페놀 또는 나프톨류, 레졸신, 카테콜 등으로부터 선택되는 페놀류의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포름알데히드와 축합시킴으로써 얻어지는 중합체를 사용할 수도 있다.

중합체 A)는 일반적으로 약 500 내지 약 100,000, 특히 약 1,500 내지 약 30,000의 범위내의 수평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 한편, 카르복실기의 함유량은 중합체 1 kg 당 일반적으로 0.5 내지 10 당량, 특히 0.5 내지 5.0 당량의 범위내이며, 또한, 히드록시페닐기는 존재하는 경우, 중합체 1 kg 당 적어도 1 당량, 일반적으로 1 내지 10 당량, 특히 2 내지 8 당량의 범위내가 바람직하다.

카르복실기의 함유량이 0.5 당량/kg보다 적으면, 가시광선 조사 전의 가열에 의해 형성되는 막의 가교도가 불충분하고, 또한 알칼리성 현상액에 대한 노광부의 용해성이 낮아 현상성이 저하하는 경향이 있으며, 한편, 10 당량/kg을 초과하면, 조성물의 저장 안정성이 저하하는 경향이 있다. 다른 한편, 히드록시페닐기의 함량이 1.0 당량/kg보다 적으면, 가교시의 가교도가 불충분할 때가 있다.

또한, 중합체 A)는 그의 유리 전이 온도 (Tg)가 0℃ 이상, 특히 5 내지 70℃의 범위내인 것이 바람직하다. Tg가 0℃ 미만이면, 도막이 점착성을 나타내어, 오물이나 먼지가 부착하기 쉬워져서, 취급하기가 어려워지는 경향이 있다.

A') 카르복실기를 함유하는 중합체

본 발명의 제2 양태의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물에서 사용되는 본 중합체 A')는 1 분자 중에 적어도 1개의 카르복실기를 포함하는 피막 형성성 중합체이며, 예를 들면 카르복실기를 함유하는 중합성 불포화 단량체의 단독 중합체; 상기 카르복실기 함유 단량체와 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체; 분자쇄 중 또는 분자 말단에 카르복실기를 갖는 폴리에스테르계, 폴리우레탄계, 폴리아미드계 등의 수지 등을 들 수 있다.

상기 카르복실기를 함유하는 중합성 불포화 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 또한, 이들 카르복실기 함유 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산 헥실, (메트)아크릴산 옥틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 노닐, (메트)아크릴산 데실 등의 (메트)아크릴산의 C_1 내지 C_{12} 알킬에스테르; (메트)아크릴산 히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 3-히드록시프로필, (메트)아크릴산 히드록시부틸 등의 (메트)아크릴산의 C_2 내지 C_6 히드록시알킬에스테르; 스티렌, α-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌 등의 비닐 방향족 화합물; 아세트산 비닐, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 비닐피롤리돈 등을 들 수 있으며, 이들 단량체는 각각 단독으로 사용할 수도 있으며, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

특히, 상기 다른 단량체로서 스티렌, α-메틸스티렌, C_1 내지 C_6 알킬 치환된 스티렌 (예를 들면, p-tert-부틸스티렌) 등의 비닐 방향족 화합물을 사용하는 것이 형성되는 화상 패턴의 정밀도, 엣칭 내성 등의 점에서 바람직하다.

카르복실기 함유 중합체 A')는 일반적으로 약 3,000 내지 약 100,000, 특히 약 5,000 내지 약 30,000의 범위내의 수평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 카르복실기의 함유량은 중합체 1 kg 당 일반적으로 0.5 내지 10 당량, 특히 0.5 내지 5 당량의 범위가 바람직하다. 카르복실기의 함유량이 0.5 당량/kg보다 적으면, 가시광선 조사 전의 가열에 의해 형성되는 막의 가교도가 불충분하고, 또한 알칼리성 현상액에 대한 노광부의 용해성이 낮고 현상성이 저하하는 경향이 있으며, 한편 10 당량/kg을 초과하면, 조성물의 저장 안정성이 저하하는 경향이 있다.

또한, 중합체 A')는 그의 유리 전이 온도 (Tg)가 0℃ 이상, 특히 5 내지 70 ℃의 범위내인 것이 바람직하다. Tg가 0℃ 미만이면, 도막이 점착성을 나타내어, 오물이나 먼지가 부착하기 쉬워져서, 취급하기가 어려워지는 경향이 있다.

A") 히드록시페닐기를 함유하는 중합체

본 발명의 제2 양태의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물에서 상기 중합체 A')와 조합하여 사용되는 본 중합체 A")는 1 분자 중에 적어도 1개의 히드록시페닐기를 포함하는 중합체이며, 예를 들면 1 관능성 또는 다관능성 페놀 화합물, 알킬페놀 화합물, 또는 이들의 혼합물과, 포름알데히드, 아세톤 등의 카르보닐 화합물과의 축합물; p-히드록시스티렌과 같은 히드록시기 함유 비닐 방향족 화합물의 단독 중합체; 상기 히드록시기 함유 비닐 방향족 화합물과 다른 공중합 가능한 단량체와의 공중합체 등을 들 수 있다.

상기 1 관능성 또는 다관능성 페놀 화합물로서는, 예를 들면 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3,5-크실레놀, 2,6-크실레놀, 2,4-크실레놀, 카테콜, 레졸신, 피로가롤, 비스페놀 A 등의 벤젠환 상에 1 내지 3개의 히드록시기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 또한 알킬페놀 화합물로서는, 예를 들면, p-이소프로필페놀, p-tert-부틸페놀, p-tert-아밀페놀, p-tert-옥틸페놀 등의 알킬 부분의 탄소수가 1 내지 10개, 바람직하게는 1 내지 4개의 알킬페놀 화합물을 들 수 있다.

이들의 화합물과 포름알데히드, 아세톤 등의 카르보닐 화합물과의 축합 반응은 그 자체로 알려진 방법으로 실시할 수 있으며, 일반적으로 알칼리 촉매로 축합시키면, 축합이 진행함에 따라 불용 불융이 되는 레졸형이 얻어지고, 산 촉매로 축합시키면 가용 가융의 노볼락형이 얻어진다. 본 발명에서는 통상 후자의 노볼락형 페놀 수지를 사용할 수 있다. 노볼락형 페놀 수지는 축합이 진행함에 따라 분자량이 증대하지만, 일반적으로는 반응 시간 1 내지 3 시간으로 축합시켜 얻어지는 분자량이 500 내지 2,000의 범위의 것이 바람직하다.

또한, 히드록시기 함유 비닐 방향족 화합물과 공중합 가능한 다른 단량체로서는 상기 중합체 A')에서의 공중합체에 대하여 예시한 바와 같은 공중합 가능한 다른 단량체를 사용할 수 있다.

이와 같은 히드록시페닐기 함유 중합체 A")는 일반적으로 약 500 내지 약 100,000, 특히 약 1,000 내지 30,000의 범위 내의 수평균 분자량을 갖는 것이 바람직하다.

또한, 중합체 A")의 히드록시페닐기의 함유량은 중합체 1 kg 당 1 당량 이상, 일반적으로 1 내지 10 당량, 특히 2 내지 8 당량의 범위가 편리하다. 히드록시페닐기의 함유량이 1 당량/kg보다 적으면, 가시광선 조사 전의 가열에 의해 형성되는 막의 가교도가 불충분해지는 경향이 있다.

중합체 A")도 중합체 A), A')와 동일하게 그의 유리 전이 온도 (Tg)가 0℃ 이상, 특히 5 내지 70℃의 범위내인 것이 바람직하다. Tg가 0℃ 미만이면, 도막이 점착성을 나타내어, 오물이나 먼지가 부착하기 쉬워져서, 취급하기가 어려워지는 경향이 있다.

B) 1 분자 중에 2개 이상의 비닐에테르기를 포함하는 화합물

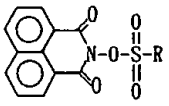
본 화합물 B)는 1 분자 중에 식 -R'-O-CH=CH_2 (여기서, R'는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 탄소수 1 내지 6개의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기를 나타낸다)로 표시되는 비닐에테르기를 적어도 2개, 바람직하게는 2 내지 4개 함유하는 저분자량 또는 고분자량의 화합물이며, 예를 들면 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀 수지 등의 폴리페놀 화합물이나, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨 등의 폴리올류와 클로로에틸비닐에테르 등의 할로겐화 알킬비닐에테르와의 축합물; 톨릴렌디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트 화합물과 히드록시에틸비닐에테르와 같은 히드록시알킬비닐에테르와의 반응물 등을 들 수 있다. 특히, 상기 폴리페놀 화합물과 할로겐화 알킬비닐에테르와의 축합물 및 방향환을 갖는 폴리이소시아네이트 화합물과 히드록시알킬비닐에테르와의 반응물이 엣칭 내성, 형성되는 패턴의 정밀도 등의 관점에서 바람직하다.

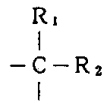
화합물 B)는 상온에서 액상이거나 또는 그의 융점 또는 연화점이 150℃ 이하, 특히 130℃ 이하의 것이, 가시광선 조사 전의 가열시에 중합체 A) 또는 중합체 A') 및(또는) A") 중에 이행하기 쉽고, 중합체 A) 또는 중합체 A') 및(또는) A") 중의 카르복실기 및(또는) 페놀성 수산기와 화합물 B)의 비닐에테르기와의 부가 반응이 일어나기 쉬워서 바람직하다.

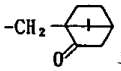
C) 가시광선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물

본 화합물 C)는 후술하는 가시광선 조사에 의해 분해하여, 상기 중합체 A) 또는 중합체 A') 및(또는) A") 및 화합물 B)와의 사이에 형성되는 가교 구조를 절단하는데 충분한 강도의 산을 발생하는 화합물 (이하, "광산발생 화합물"이라 함)이며, 하기 화학식 1로 표시되는 것이 포함된다.

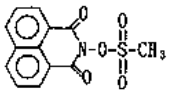
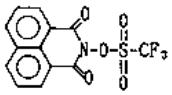
<화학식 1>

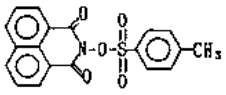
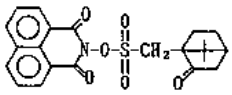




식 중, R은 기 (여기서, R_1, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이다), 또는  를 나타낸다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서는, 예를 들면

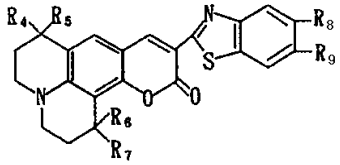

、

、


및

등을 들 수 있다.

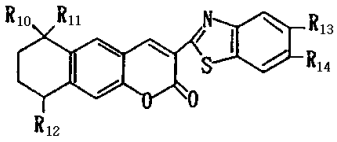
D) 증감 색소

본 발명의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물에서 사용되는 증감 색소 D)는 400 내지 700 nm의 파장 영역의 광 (가시광)을 흡수함으로써 여기되고, 상기 중합체 A) 또는 A'), A"), 화합물 B) 및 광산발생 화합물 C)와 상호 작용성을 갖는 화합물인, 하기 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물, 시아닌계 색소, 멜로시아닌계 색소 및 쿠마린 색소를 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물이 바람직하다. 여기서 말하는 "상호 작용"에는 여기된 증감 색소에서 다른 성분으로의 에너지 이동이나 전자 이동 등이 포함된다.

화학식 2



화학식 3



식 중,

R_4, R_5, R_6, R_7, R_{10}, R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고, 바람직하게는 R_4, R_5, R_6, R_7, R_{10} 및 R_{11}은 메틸기이고, R_{12}는 에틸기이며,

R_8, R_9, R_{13} 및 R_{14}는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기, 알콕시카르보닐기, 탄소수 1 내지 4개의 디알킬아미노기, Cl, Br, CN, NO_2 또는 SO_2CH_3를 나타내고, 바람직하게는 수소 또는 메틸기를 나타낸다.

상기 화학식 2 및 3으로 표시되는 화합물 이외의 시아닌계 색소, 멜로시아닌계 색소 및 쿠마린계 색소는 공지된 화합물이고, 예를 들면 시아닌계 색소 및 멜로시아닌계 색소로서는 일본 특허 공개 제86-213838호 공보에 기재된 것, 쿠마린계 색소로서는 일본 특허 공개 제86-97650호 공보, 동 특허 공개 제91-223759호 공보에 기재되어 있는 것을 예시할 수 있다.

<포지티브형 전착 포토레지스트 조성물>

본 발명의 제1 양태의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물은 이상에서 기술한 카르복실기를 함유하고, 경우에 따라 히드록시페닐기를 더 함유할 수 있는 중합체 A), 비닐에테르기 함유 화합물 B), 광산발생 화합물 C) 및 증감 색소 D)의 4 성분을 필수 성분으로서 함유하며, 또한 상기 중합체 A) 중의 카르복실기를 염기성 화합물로 중화하여, 수성 매체 중에 용해 또는 분산한 것으로서, 상기 조성물 중의 이들 성분의 배합비율은 상기 조성물의 용도 등에 따라 넓은 범위에 걸쳐 변화시킬 수 있으나, 비닐에테르기 함유 화합물 B)는 중합체 A) 100 중량부에 대하여 일반적으로 5 내지 150 중량부, 특히 10 내지 100 중량부의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 또한 광산발생 화합물 C)는 중합체 A)와 비닐에테르기 함유 화

합물 B)의 합계 100 중량부 대하여 일반적으로 0.1 내지 40 중량부, 특히 0.2 내지 20 중량부의 범위 내에서 사용하는 것이 적당하다. 또한, 증감 색소 D)는 중합체 A)와 비닐에테르기 함유 화합물 B)의 합계 100 중량부에 대하여 일반적으로 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 범위 내에서 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 제2 양태의 포지티브형 전착 레지스트 조성물은 이상에서 기술한 카르복실기 함유 중합체 A'), 히드록시페닐기 함유 중합체 A"), 비닐에테르기 함유 화합물 B), 광산발생 화합물 C) 및 증감 색소 D)의 5 성분을 필수 성분으로서 함유하며, 또한 상기 중합체 A') 중의 카르복실기를 염기성 화합물로 중화하여, 수성 매체 중에 용해 또는 분산한 것으로서, 상기 조성물 중의 이들 성분의 배합량은 상기 조성물의 용도 등에 따라 넓은 범위에 걸쳐 변화시킬 수 있으나, 카르복실기 함유 중합체 A')와 히드록시페닐기 함유 중합체 A")는 A')/A")의 중합비로 일반적으로 90/10 내지 10/90, 특히 70/30 내지 30/70의 범위 내에서 사용할 수 있고, 또한 비닐에테르기 함유 화합물 B)는 카르복실기 함유 중합체 A')와 히드록시페닐기 함유 중합체 A")와의 합계량 100 중량부에 대하여 일반적으로 5 내지 150 중량부, 특히 10 내지 100 중량부의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 또한 광산발생 화합물 C)는 카르복실기 함유 중합체 A'), 히드록시페닐기 함유 중합체 A") 및 비닐에테르기 함유 화합물 B)의 합계 100 중량부 대하여 일반적으로 0.1 내지 40 중량부, 특히 0.2 내지 20 중량부의 범위 내에서 사용하는 것이 적당하다.

또한, 증감 색소 D)는 카르복실기를 함유 중합체 A'), 히드록시페닐기 함유 중합체 A") 및 비닐에테르기 함유 화합물 B)의 합계 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 범위 내에서 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물에 있어서는, 형성되는 막을 노광할 때에 발생하는 산에 의해 산 가수분해 반응이 노광 부분에서 발생하지만, 이 산 가수분해 반응을 원활하게 진행시키는데는 수분이 존재하는 것이 바람직하다. 이를 위해 본 발명의 조성물 중에 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 메틸셀룰로오즈, 에틸셀룰로오즈 등의 친수성 수지를 함유시킴으로써, 형성되는 도막 중에 상기 반응에 필요한 수분을 용이하게 들어오게 할 수 있다.

이와 같은 친수성 수지의 첨가량은 통상 A), B), C) 및 D) 성분의 합계량 100 중량부에 대하여, 또는 A'), A"), B), C) 및 D) 성분의 합계량 100 중량부에 대하여, 일반적으로 20 중량부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부의 범위내로 할 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물을 사용하여 형성되는 막에 적당한 가요성, 비점착성 등을 부여하기 위하여, 본 발명의 조성물에는 프탈산 에스테르 등의 가소제, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지 등을 첨가할 수 있다. 이들의 첨가량은 통상 A), B), C) 및 D) 성분의 합계량 100 중량부에 대하여, 또는 A'), A"), B), C) 및 D) 성분의 합계량 100 중량부에 대하여, 50 중량부 이하가 바람직하다.

본 발명의 조성물에는, 필요에 따라 유동성 조절제, 염료, 안료 등의 착색제등을 더 첨가할 수도 있다.

본 발명의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물은 상술한 각 성분을 그대로 또는 필요에 따라 용제 중에서 혼합하고, 이어서 염기성 화합물로 중화하여, 수성 매체 중에 용해 또는 분산시킴으로써 제조할 수 있다. 이 때에 사용할 수 있는 용제는 조성물의 각 성분을 용해할 수 있고, 상온에서 물에 10 중량부 이상 용해할 수 있는 것이 바람직하며, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 탄소수 1 내지 10개의 지방족 알콜류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜류; 이들의 글리콜류와 메탄올, 에탄올 부탄올 등의 모노 또는 디에테르 또는 당해 모노에테르의 에스테르류 등의 글리콜에테르류; 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르류등을 들 수 있다. 이들 용제는 필요에 따라 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

이들 용제는 통상 카르복실기를 함유하며, 경우에 따라 히드록시페닐기를 함유하는 중합체 A), 비닐에테르기 함유 화합물 B), 광산발생 화합물 C) 및 증감 색소 D)의 합계량 100 중량부에 대하여, 또는 중합체 A'), 중합체 A"), 화합물 B), 화합물 C) 및 색소 D)의 합계량 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하에서 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 후술하는 전착 도장시의 인가 전압, 조막성의 조정을 위하여 보조적으로 물에 대한 용해도가 10 중량% 이하인 용제를 사용할 수도 있다.

이들 용제로서는, 예를 들면 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 이소포론 등의 케톤류; 노르말부탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질알콜 등의 알콜류; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 또는 이들 디에테르의 헥산올, 옥탄올, 페놀 등의 모노에테르 또는 부탄올, 헥산올, 옥탄올, 페놀 등의 디에테르류; 톨루엔, 크실렌, 알킬벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 비점 80℃ 이상의 지방족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들의 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

한편, 중화에 사용되는 염기성 화합물로서는, 예를 들면, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 2-아미노메틸프로판올, 벤질아민 등의 아민류; 가성 소다, 가성 칼리 등의 무기 알칼리류; 암모니아 등을 들 수 있다. 이들의 염기성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 통상, 이들의 염기성 화합물은 카르복실기에 대하여 0.1 내지 1 당량의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 중합체 A) 또는 중합체 A'와 A"), 비닐에테르기 함유 화합물 B), 광산발생 화합물 C), 증감 색소 D), 중화에 사용되는 염기성 화합물, 또한 필요하면 전술한 용제 등의 성분을 혼합한 혼합물을 교반하면서 서서히 수성 매체에 가하는 등의 그 자체로 알려진 방법으로 제조할 수 있다. 이렇게 하여 얻어지는 조성물의 고형분 농도는 특히 제한되는 것은 아니지만, 통상 0.5 내지 50 중량%, 특히 5 내지 20 중량%의 범위내에 있는 것이 바람직하다.

<패턴의 형성>

본 발명의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물을 사용하는 패턴의 형성은 예를 들어 이하에 기술하는 바와 같이 실시할 수 있다.

먼저, 도전성 표면을 갖는 기판, 예를 들면, 인쇄 배선용 은박 적층판 등의 기판 상에 당해 조성물을 전착법으로 건조막 두께가 0.5 내지 15㎛ 정도가 되도록 도포한다. 전착법에 의한 도포는 본 발명의 조성물로 이루어지는 전착욕에 피도포물을 음극으로 하여 침지하고, 대극과의 사이에 직류 전원을 연결하여 통전한다. 통전은 일정 전압을 인가하는 정전압법, 일정 전류 밀도를 인가하는 정전류법 또는 이들을 조합한 양식의 통전 방식으로 실시할 수 있다. 또한, 통전 초기에 서서히 전압 내지는 전류 밀도를 상승시켜 소정치에 이르게 하는 방법을 조합할 수도 있다.

정전압법의 경우는 통상 5 내지 250 V의 전압을 10초 내지 5분 인가함으로써, 정전류법의 경우는 통상 5 내지 100 mA/dm^2의 전류 밀도에서 5초 내지 5분 인가함으로써 소정의 막 두께의 레지스트막을 형성시킬 수 있다.

전착 도장에 의한 본 발명의 조성물의 도포막 두께는 엄밀히 제한되는 것이 아니며, 형성된 패턴의 사용 목적 등에 따라 변화할 수 있으나, 통상 건조된 막 두께로 약 0.5 내지 15 ㎛의 범위내가 적당하다.

본 발명의 조성물이 도포된 기판은 중합체 A) 또는 중합체 A') 및(또는) A")와 비닐에테르기 함유 화합물 B)와의 사이에서 가교 반응이 실질적으로 일어나는 온도 및 시간 조건, 예를 들면, 약 60 내지 150℃의 온도에서 약 1 내지 30분 동안 가열하여, 도막을 가교 경화시킨다.

이어서, 기판 상의 경화 도막에 대하여 포지티브형 포토마스크, 축소 투영 노광기, 직접 묘화기 등을 사용하여 가시광선을 화상 선택적으로 조사한다. 여기서 사용할 수 있는 가시광선은 감광성 조성물에 배합되어 있는 광산발생 화합물 C) 및 증감 색소 D)의 종류 등에 의존하여 선택되지만, 예를 들면, 파장 400 내지 600 nm의 가시 영역의 단색광선 또는 이들의 혼합광선이나 가시영역에 발진선을 갖는 Ar 레이저 등을 사용할 수 있다.

가시광선이 조사된 기판은, 이어서, 상기 조사에 의해 발생된 산의 존재하에서 상기 경화 도막의 가교 구조의 절단이 생기는 온도 및 시간의 조건 하에서, 예를 들면, 약 60 내지 150℃의 온도에서 약 1 내지 30분 동안 가열하여, 조사 부분의 도막의 가교 구조를 실질적으로 절단한다. 그 때에 바람직하게는, 가시광선이 조사된 기판을 미리 물과 접촉시킨다. 물과의 접촉에 의해 산이 발생하기 쉬워지고, 다음의 가교 구조의 절단 반응이 용이하게 된다. 물과의 접촉은 기판을 상온수 또는 온수 중에 침지하거나, 수증기를 내뿜게 함으로써 실시할 수 있다.

이와 같이 가열-조사-필요에 따라 수 접촉-가열 처리된 기판을 현상액으로 처리함으로써, 기판 상에 패턴을 형성할 수 있다. 현상액으로서는 중합체 A) 또는 A')와 A")를 용해하는 능력이 있는 액체, 예를 들면 수용성 유기 염기, 예를 들면 알칸올아민, 테트라에틸암모늄히드록사이드 등의 히드록시암모늄염류; 무기 알칼리, 예를 들면 가성 소다, 탄산 소다, 메타규산 소다 등의 수용액을 사용할 수 있다.

이들의 염기성 물질은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이들 물질의 농도는 통상 0.05 내지 10 중량%, 특히 1 내지 5 중량%의 범위내가 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 본 발명의 포지티브형 전착 레지스트 조성물의 제조시에 사용 가능한 용제로서 기술한 용제를 상기 현상액과 혼합 가능한 범위내의 농도로 첨가할 수도 있다.

현상은 현상액에 기판을 침지하거나, 현상액을 기판에 내뿜는 등, 그 자체로 알려진 방법에 의해 실시할 수 있다. 패턴 형성 후에, 필요에 따라 기판을 수세 및(또는) 가열 건조할 수 있다.

또한, 기판이 엣칭 가능한 경우에는 노출된 기판 부분을 적당한 엣칭제로 제거하고, 다시 필요에 따라 잔존하는 피막을 적절한 박리제로 제거함으로써 릴리프 화상을 얻을 수 있다.

이와 같이 형성된 패턴은 매우 치밀한 패턴이고 콘트라스트가 우수하기 때문에, 미세 화상이 요구된 인쇄판, 릴리프, 디스플레이 등이나 인쇄 회로판의 제조에 유리하게 사용할 수 있다.

특히, 본 발명의 포지티브형 전착 레지스트 조성물은 가열 가교시의 열안정성이 우수하기 때문에 100℃ 이상의 고온에서 단시간 가열에 의한 가교가 가능하며, 또한 레지스트막의 미노광부가 가교 구조를 취하기 때문에, 종래의 포지티브형 포토레지스트에 비교하여 미노광부가 현상액이나 엣칭액에 대하여 내성이 양호하며, 형성되는 패턴의 정밀도가 우수하기 때문에, 미세 패턴의 인쇄 회로판, LSI 등의 반도체 정밀 가공, 금속의 미세 가공 등의 분야에서 광범위한 응용이 기대된다.

<실시예>

이하, 실시예로서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, "부" 및 "%"는 중량 기준이다.

<제조예 1>

카르복실기 및 히드록시페닐기 함유 중합체 A-1의 합성

o-히드록시벤조산 600 부, o-크레졸 900 부, 30% 포르말린 1145 부, 탈이온수 130 부 및 옥살산 6.5 부를 플라스크에 넣고, 60분 동안 가열 환류시켰다. 그 후, 15% 염산 13.5 부를 가하여 40분 동안 가열 환류시켰다. 이어서, 약 15℃의 탈이온수 400 부를 가하고, 내용물을 약 50℃로 유지하여 수지를 침전시켰다. 다시, 400 부의 탈이온수를 가하여 50℃에서 수지를 세정한 후, 수층을 제거하고, 다시 동일한 세정 조작을 3번 반복한 다음, 감압하에 약 120℃에서 건조하여 분자량 약 650, 카르복실기 함량 2.8 당량/kg 중합체 및 히드록시페닐기 함량 5.4 당량/kg 중합체의 노볼락페놀 수지 (중합체 A-1)를 얻었다.

<제조예 2>

카르복실기 및 히드록시페닐기 함유 중합체 A-2의 합성

테트라히드로푸란 200 부, p-히드록시스티렌 65 부, n-부틸아크릴레이트 28 부, 아크릴산 11 부 및 아조비스이소부티로니트릴 3 부를 플라스크에 넣고, 용기내를 질소 치환한 후, 교반을 하면서 100℃에서 2시간 동안 가열하였다. 생성물을 1,500 ml의 톨루엔 중에 주입하고, 생성된 침전물을 분리하여 300 ml의 아세톤에 용해한 후, 다시 1,500 ml의 톨루엔 중에 주입하였다. 침전물을 60℃에서 감압 건조하여 분자량 약 5,200, 아크릴산/n-부틸아크릴레이트/p-히드록시스티렌 =17/37/50 (중량비), 카르복실기 함량 1.8 당량/kg 중합체, 히드록시페닐기 함량 4.6 당량/kg 중합체의 중합체 A-2를 얻었다.

<제조예 3>

카르복실기 및 히드록시페닐기 함유 중합체 A-3의 합성

테트라히드로푸란 200 부, p-히드록시스티렌 93.5 부, 아크릴산 6.5 부 및 아조비스이소부티로니트릴 3 부를 플라스크에 넣고, 용기내를 질소 치환한 후, 교반을 하면서 100℃에서 2시간 동안 가열하였다. 생성물을 1,500 ml의 톨루엔 중에 주입하고, 생성된 침전물을 분리하여 300 ml의 아세톤에 용해한 후, 다시 1,500 ml의 톨루엔 중에 주입하였다. 침전물을 60℃에서 감압 건조하여 분자량 약 2,300, 카르복실기 함량 1.0 당량/kg 중합체, 히드록시페닐기 함량 7.0 당량/kg 중합체의 중합체 A-3을 얻었다.

<제조예 4>

카르복실기 함유 중합체 A-4의 합성

아크릴산 216 부

스티렌 500 부

n-부틸메타아크릴레이트 284 부

아조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 50 부

로부터 이루어진 혼합물을 80℃에서 가열하여 교반되고 있는 메틸이소부틸케톤 600 부 중에 2시간에 걸쳐 적가한 후, 그 온도에서 다시 2시간 동안 유지하여 고형분 약 62.5%, 카르복실기 함량 3 당량/kg 중합체, 방향족환 함량 34.6 중량부/100 중량부의 중합체인 중합체 A-4를 얻었다.

<제조예 5>

카르복실기 함유 중합체 A-5의 합성

아크릴산 288 부

스티렌 300 부

n-부틸아크릴레이트 255 부

2-히드록시에틸아크릴레이트 157 부

t-부틸퍼옥시벤조에이트 100 부

로부터 이루어진 혼합물을 110℃에서 가열하여 교반되고 있는 2-부톡시에탄올 1,000 부 중에 2시간에 걸쳐 적가한 후, 그 온도에서 다시 2시간 동안 유지하여 고형분 약 50%, 카르복실기 함량 4 당량/kg 중합체, 방향족환 함량 20.7 중량부/100 중량부의 중합체인 중합체 A-5를 얻었다.

<제조예 6>

카르복실기 함유 중합체 A-6의 합성

아크릴산 72 부

스티렌 650 부

에틸아크릴레이트 100 부

n-부틸아크릴레이트 178 부

AIBN 75 부

로부터 이루어진 혼합물을 제조예 1과 완전 동일하게 중합하여, 고형분 약 62.5%, 카르복실기 함량 1 당량/kg 중합체, 방향족환 함량 45 중량부/100 중량부 중합체의 중합체 A-6을 얻었다.

<제조예 7>

히드록시페닐기 함유 중합체 A-7의 합성

o-크레졸 1,490 부, 30% 포르말린 1,145 부, 탈이온수 130 부 및 옥살산 6.5 부를 플라스크에 넣고, 60분 동안 가열 환류시켰다. 이어서, 15% 염산 13.5 부를 가하여 40분 동안 가열 환류한 후, 약 15℃의 탈이온수 400 부를 가하고, 내용물을

약 75℃로 유지하여 수지를 침전시켰다. 이어서, 35% 수산화나트륨 용액을 가하여 중화한 후 수층을 제거하고, 400 부의 탈이온수를 가하여 75℃에서 수지를 세정한 다음, 수층을 제거하고, 다시 동일한 세정 조작을 2번 반복한 후, 감압하에 약 120℃에서 건조하여 분자량 약 600 및 히드록시페닐기 9.4 당량/kg 중합체의 노볼락페놀 수지 (중합체 A-7)를 얻었다.

<제조예 8>

히드록시페닐기 함유 중합체 A-8의 합성

테트라히드로푸란 60 부, p-히드록시스티렌 21 부, n-부틸아크릴레이트 9 부및 아조비스이소부티로니트릴 3 부를 플라스크에 넣고, 용기내를 질소 치환한 후, 교반을 하면서 100℃에서 2시간 동안 가열하였다. 생성물을 700 ml의 톨루엔 중에 주입하고, 생성된 침전을 분리하여 100 ml의 아세톤에 용해한 후, 다시 700 ml의 톨루엔 중에 주입하였다. 침전물을 60℃에서 감압 건조하여 분자량 약 14,000, n-부틸아크릴레이트/p-히드록시스티렌=35/65 (중량비) 및 히드록시페닐기 5.3 당량/kg 중합체의 중합체 A-8을 얻었다.

<제조예 9>

비닐에테르 화합물 B-1의 합성

비스페놀 A 45.6 g, 2-클로로에틸비닐에테르 80 ml 및 톨루엔 100 ml를 250 ml의 플라스크에 넣고, 질소 치환한 후 20 g의 수산화나트륨을 투입하고, 80℃에서 30분 동안 가열하였다. 그 후, 4.56 g의 테트라부틸암모늄브롬화물을 20 ml의 2-클로로에틸비닐에테르에 용해한 용액을 투입하고, 95℃에서 5시간 동안 가열 반응시켰다. 반응물을 3번 탈이온수로 세정한 후, 유층을 분리하였다. 유층을 증류하여 미반응 2-클로로에틸비닐에테르 및 톨루엔을 제거하여 비닐에테르 화합물 B-1을 얻었다. 이 화합물은 1 분자중에 비닐에테르기를 2개 포함하고 있다.

<제조예 10>

비닐에테르 화합물 B-2의 합성

o-크레졸 1,490 부, 30% 포르말린 1,145 부, 탈이온수 130 부 및 옥살산 6.5 부를 플라스크에 넣고, 60분 동안 가열 환류시켰다. 이어서, 15% 염산 13.5 부를 가하여 40분 동안 가열 환류시켰다. 이어서, 약 15℃의 탈이온수 400 부를 가하고, 내용물을 약 75℃로 유지하여 수지를 침전시켰다. 이어서, 35% 수산화나트륨 용액을 가하여 중화한 후 수층을 제거하고, 다시 400 부의 탈이온수를 가하여 75℃에서 수지를 세정한 다음, 수층을 제거하고, 다시 동일한 세정 조작을 2번 반복한 후, 감압하에 약 120℃에서 건조하여 분자량이 약 600인 노볼락페놀 수지를 얻었다.

비스페놀 A 45.6 부 대신에 당해 수지를 15 부 사용하는 것 이외는, 제조예 9와 완전 동일한 방법으로 비닐에테르 화합물 B-2를 얻었다. 이 화합물은 1 분자중에 비닐에테르기 약 3.5 개를 포함하고 있었다.

<제조예 11>

비닐에테르 화합물 B-3의 합성

트리메틸올프로판 1 몰과 톨릴렌디이소시아네이트 3 몰을 반응시킨 폴리이소시아네이트의 75% 에틸렌글리콜디메틸에테르 용액 875 부와 2-히드록시에틸비닐에테르 264 부를 디부틸주석디아세테이트 1 부의 존재하에 35℃에서 3시간 동안 반응시켜 비닐에테르 화합물 B-3를 얻었다. 이 화합물은 1 분자중에 비닐에테르기를 3개 포함하고 있었다. 고형분 약 81%.

<실시예 1 >

중합체 A-1 100 부

비닐에테르 화합물 B-1 60 부

폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량 400) 2 부

광산발생 화합물 C-1 (하기 주 1) 10 부

증감 색소-1 (하기 주 2) 0.5 부

트리에틸아민 6 부

의 혼합물을 디에틸렌글리콜디메틸에테르 140 부에 용해한 용액을 교반하고 있는 탈이온수 1,460 부에 서서히 가하여 고형분 약 10%의 수 분산액을 얻었다.

당해 수 분산액으로 이루어진 전착욕에 폴리이미드 필름에 두께 18 ㎛의 구리 호일을 적층한 기판을 넣고, 이것을 양극으로 하여 대극과의 사이에 전류 밀도 50 mA/dm^{2}의 직류를 1 분간 인가한 후, 기판을 욕으로부터 인출하여 수세하고, 이어서 120℃에서 8 분간 건조하였다. 막 두께는 3.4 ㎛이었다.

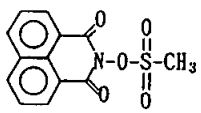
이 기판에 파장 488 nm의 가시광을 사용하여 그 조사량을 단계적으로 변화시켜 조사하여 130℃에서 10 분간 가열한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액을 사용하여 현상하였다.

가시광선 조사량에 대한 현상 후의 막의 잔존율 곡선으로부터 구한 γ값 (하기 주 3)는 11.0이고, 미노광부의 막의 감소 및 팽윤은 전혀 나타나지 않았다.

동일하게 실시하여 작성한 기판 상에 패턴 마스크를 사용하여 488 nm의 가시광선을 노광량 7 mJ/cm^{2}로 조사한 후, 상온수에 1 분간 침지하였다. 이어서, 상기와 완전히 동일하게 처리하여 라인/스페이스 = 1/1 ㎛의 화상을 형성하였다. 화상의 패턴의 단면 형상을 기판 표면과 화상 패턴의 벽면으로 이루는 각도로 평가하였다. 각도는 88도로서 극히 우수한 패턴의 형상이었다. 화상 형성 최저 노광량은 5 mJ/cm^{2}이었다.

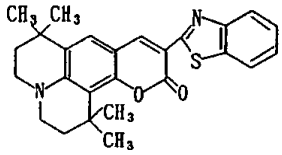
(주 1) 광산발생 화합물 C-1: 하기 화학식 4로 표시되는 미도리 가가꾸사 제품의 NAI-100을 사용하였다.

화학식 4



(주 2) 증감 색소-1: 하기 화학식 5로 표시되는 닛뽄 강꼬시끼소 겡꾸쇼 제품의 NKX-1595를 사용하였다.

화학식 5



(주 3) γ값: 콘트라스트를 나타내는 지표이며, 값이 클수록 콘트라스트가 높은 것을 의미한다. 측정은 [포토폴리머 간화회 편, 포토폴리머 핸드북, 101 내지 103면, (1989) 공업 조사회] 기재의 방법에 따랐다.

<실시예 2 >

중합체 A-2 100 부

비닐에테르 화합물 B-2 25 부

폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량 400) 2 부

광산발생 화합물 C-2 (하기 주 4) 7.5 부

증감 색소-2 (하기 주 5) 1 부

트리에틸아민 6 부

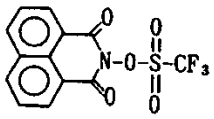
의 혼합물을 2-부톡시에탄올 150 부 및 벤질알콜 25 부의 혼합물에 용해하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 547 부의 탈이온수에 가하여, 고형분 약 15%의 수분산액을 얻었다. 이어서, 인듐주석 산화물을 유리판 상에 증착한 투명 전극 기판을 사용하여, 전류 밀도를 20 mA/dm^2 로 하는 것 이외는 실시예 1과 완전 동일하게 하여 전류 도장한 후, 100℃에서 7 분간 건조하였다. 막 두께는 1.5 ㎛이었다.

이 기판을 실시예 1과 완전 동일하게 실시하여, γ값을 구하였다. γ값은 10.5이며, 미노광 부분의 막의 감소 및 팽윤은 전혀 나타나지 않았다.

이어서, 조사광선으로서 488 nm의 가시광선을 사용하여, 노광량을 3 mJ/cm^2로 하는 것 이외는 실시예 1과 완전 동일하게 실시하여 화상 패턴의 형상을 평가하였다. 각도는 88도로서 극히 우수한 패턴의 형상이었다. 화상 형성 최저 노광량은 2 mJ/cm^2이었다.

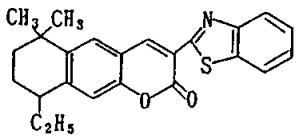
(주 4) 광산발생 화합물 C-2: 하기 화학식 6으로 표시되는 미도리 가가꾸사 제품의 NAI-105를 사용하였다.

화학식 6



(주 5) 증감 색소-2: 하기 화학식 7로 표시되는 닛뽄 강꼬시끼소 겡꾸쇼 제품의 것을 사용하였다.

화학식 7



<실시예 3>

중합체 A-3 100 부

비닐에테르 화합물 B-3 (고형분 81%) 20 부

광산발생 화합물 C-3 (하기 주 6) 5 부

증감 색소-3 (하기 주 7) 1 부

트리에틸아민 6 부

의 혼합물을 디메톡시디에틸렌글리콜 100 부 및 벤질알콜 50 부의 혼합물에 용해하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 525 부의 탈이온수 중에 분산하여, 고형분 약 15%의 수 분산액을 얻었다.

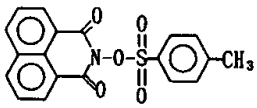
이어서, 당해 수 분산액으로 이루어진 전착욕에 두께 300 ㎛의 구리 호일을 넣어 양극으로 하고, 대극과의 사이에 65 V의 직류를 1 분간 인가한 후, 기판을 인출하여, 수세한 다음 110℃에서 10 분간 건조하였다. 막 두께는 4.5 ㎛였다.

이 기판을 실시예 1과 완전 동일하게 실시하여, γ값을 구하였다. γ값은 10.0이었다.

이어서, 동일하게 실시하여 제조한 기판 위의 레지스트막 상에 파장 488 nm의 아르곤 이온 레이저 광선을 사용한 직접 묘화기에 의해 2 mJ/cm^{2}의 에너지 밀도로 라인/스페이스 = 30/30 ㎛의 패턴을 묘화하였다. 이어서, 130℃에서 10 분간 가열 후, 3% 탄산 소다 수용액으로 현상을 하였다. 그 후, 염화구리를 사용하여 노출한 구리를 엣칭하고, 3% 가성 소다 수용액으로 기판 상의 피막을 제거함으로써 우수한 엣칭 패턴이 기판 상에 형성되었다.

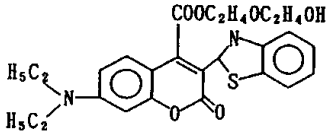
(주 6) 광산발생 화합물 C-3: 하기 화학식 8로 표시되는 미도리 가가꾸사 제품의 NAI-101을 사용하였다.

화학식 8



(주 7) 증감 색소-3: 하기 화학식 9로 표시되는 미쓰이 도아쯔사 제품 LS-5를 사용하였다.

화학식 9



<실시예 4>

중합체 A-4 (고형분 62.5%) 160 부

비닐에테르 화합물 B-1 70 부

폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량 400) 2 부

광산발생 화합물 C-1 (주 1) 10 부

증감 색소-1 (주 2) 1 부

트리에틸아민 15 부

의 혼합물을 디에틸렌글리콜디메틸에테르 250 부에 용해한 용액을 교반하고 있는 탈이온수 695 부에 서서히 가하여 고형분 약 10%의 수 분산액을 얻었다.

이어서, 이 수 분산액으로 이루어진 전착욕을 사용하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 전착 도장하여 기판을 얻었다.

이 기판에 파장 488 nm의 가시광을 사용하여 그 조사량을 단계적으로 변화시켜 조사하여 130℃에서 10 분간 가열한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액을 사용하여 현상하였다.

가시광선 조사량에 대한 현상 후의 막의 잔존율 곡선으로부터 구한 γ값은 10.0이고, 미노광부의 막의 감소 및 팽윤은 전혀 나타나지 않았다.

동일하게 실시하여 기판 상에 패턴 마스크를 사용하여 488 nm의 가시광선을 노광량 8 mJ/cm^{2}로 조사한 후, 상온수에 1 분간 침지하였다. 이어서, 상기와 완전히 동일하게 처리하여 라인/스페이스 = 2/2 ㎛의 화상을 형성하였다. 화상 패턴의 단면 형상을 기판 표면과 화상 패턴의 벽면으로 이루는 각도로 평가하였다. 각도는 87도로서 극히 우수한 패턴의 형상이었다. 화상 형성 최저 노광량은 6 mJ/cm^{2}이었다.

<실시예 5 >

중합체 A-5 (고형분 50%) 200 부

중합체 A-7 100 부

비닐에테르 화합물 B-2 100 부

폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량 400) 2 부

광산발생 화합물 C-2 (주 4) 7.5 부

증감 색소-2 (주 5) 1 부

트리에틸아민 15 부

의 혼합물을 실시예 1과 동일하게 처리하여 고형분 약 10%의 수 분산액을 제조하고, 이것으로 이루어진 전착욕을 사용하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 전착 도장하여, 레지스트막 두께 3.5 ㎛의 기판을 얻었다.

이 기판을 사용하여 실시예 1과 완전 동일하게 실시하여 γ값을 구하였다. γ값은 11.0이며, 미노광 부분의 막의 감소 및 팽윤은 전혀 확인되지 않았다.

이어서, 상기의 조건으로 도장, 건조한 기판을 조사 광선으로서 488 nm의 가시광선을 사용하고, 노광량을 2 mJ/cm^{2}로 하는 것 이외는, 실시예 1과 완전 동일하게 하여 화상 패턴의 형상을 평가하였다. 각도는 88도이며, 극히 우수한 패턴의 형상이었다. 화상 형성 최저 노광량은 1.5 mJ/cm^{2}이었다.

<실시예 6 >

중합체 A-6 (고형분 62.5%) 112 부

중합체 A-8 30 부

비닐에테르 화합물 B-3 (고형분 81%) 15 부

광산발생 화합물 C-3 (주 6) 5 부

증감 색소-4 (하기 주 8) 1 부

트리에틸아민 7 부

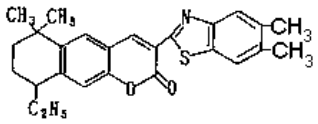
의 혼합물을 사용하여 실시예 1과 동일하게 실시하여 레지스트막 두께 3.4 ㎛의 기판을 얻었다.

이 기판을 사용하여 실시예 1과 완전 동일하게 실시하여 γ값을 구하였다. γ값은 10.0이었다.

이어서, 동일하게 실시하여 제조한 기판 위의 레지스트막 상에 488 nm의 파장의 아르곤 이온 레이저 광선을 사용한 직접 묘화기에 의해 2 mJ/cm^{2}의 에너지 밀도로 라인/스페이스 = 30/30 ㎛의 패턴을 묘화하였다. 이어서, 130℃에서 10 분간 가열 후, 3% 탄산 소다 수용액으로 현상을 하였다. 그 후, 염화구리를 사용하여 노출한 구리를 엣칭하고, 3% 가성 소다 수용액으로 기판 상의 피막을 제거함으로써 우수한 엣칭 패턴이 기판 상에 형성되었다.

(주 8) 증감 색소-4: 하기 화학식 10으로 표시되는 닛뽄 강꼬시끼소 겡꾸쇼 제품의 것을 사용하였다.

화학식 10



발명의 효과

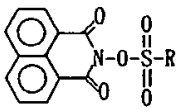
본 발명의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물은 고해상도이고, 패턴의 제조 공정에서도 열안정성이 양호하여 미세 화상 패턴의 형성 능력이 우수한 포지티브형 포토레지스트, 인쇄 재료 등에 유용하다.

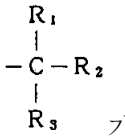
(57) 청구의 범위

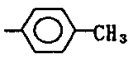
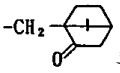
청구항 1.

A) 중합체 1 kg 당 카르복실기를 0.5 내지 10 당량 함유하거나, 또는 카르복실기를 0.5 내지 10 당량 및 히드록시페닐기를 1 당량 이상 함유하는 중합체, B) 1 분자 중에 적어도 2개 이상의 비닐에테르기를 함유하는 화합물, C) 가시광선 조사에 의해 산을 발생하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 및 D) 증감 색소를 포함하는 조성물을 염기성 화합물로 중화시키고, 수성 매체 중에 용해 또는 분산하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물.

<화학식 1>





식 중, R은 기 (여기서, R_1, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이다),  또는  를 나타낸다.

청구항 2.

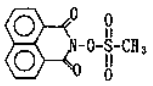
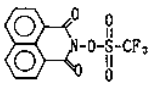
제1항에 있어서, 비닐에테르기 함유 화합물 (B)이 화학식 $-R'-O-CH=CH_2$ (여기서, R'는 탄소수 1 내지 6개의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기를 나타낸다)로 표시되는 비닐에테르기를 2 내지 4개 함유하는 저분자량 또는 고분자량의 화합물인 조성물.

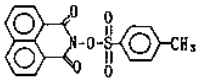
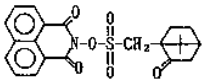
청구항 3.

제2항에 있어서, 비닐에테르기 함유 화합물 (B)이 폴리페놀 화합물과 할로겐화 알킬비닐에테르와의 축합물 또는 방향환을 갖는 폴리이소시아네이트 화합물과 히드록시알킬비닐에테르와의 반응물인 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 광산발생 화합물 (C)이


、

、

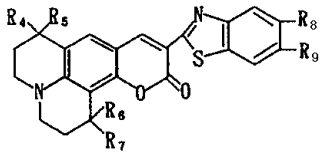

및


로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

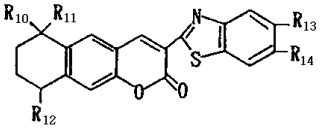
청구항 5.

제1항에 있어서, 증감 색소 (D)가 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물, 시아닌계 색소, 멜로시아닌계 색소 및 쿠마린계 색소로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

<화학식 2>



<화학식 3>



식 중,

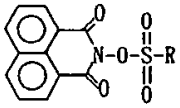
R_4, R_5, R_6, R_7, R_{10} R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고,

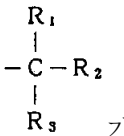
R_8, R_9, R_{13} 및 R_{14}는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기, 알콕시카르보닐기, 탄소수 1 내지 4개의 디알킬아미노기, Cl, Br, CN, NO_2 또는 SO_2CH_3를 나타낸다.

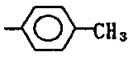
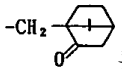
청구항 6.

A') 중합체 1 kg 당 카르복실기를 0.5 내지 10 당량 함유하는 중합체, A") 중합체 1 kg 당 히드록시페닐기를 1 당량 이상 함유하는 중합체, B) 1 분자 중에 적어도 2개 이상의 비닐에테르기를 함유하는 화합물, C) 가시광선 조사에 의해 산을 발생하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 및 D) 증감 색소를 포함하는 조성물을 염기성 화합물로 중화시키고, 수성 매체 중에 용해 또는 분산하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물.

<화학식 1>





식 중, R은 기 (여기서, R_1, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자이다),  또는  를 나타낸다.

청구항 7.

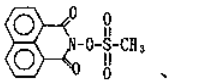
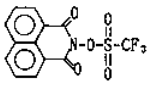
제6항에 있어서, 비닐에테르기 함유 화합물 (B)이 화학식 -R'-O-CH=CH_2 (여기서, R'는 탄소수 1 내지 6개의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기를 나타낸다)로 표시되는 비닐에테르기를 2 내지 4개 함유하는 저분자량 또는 고분자량의 화합물인 조성물.

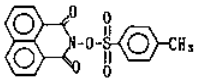
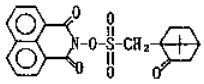
청구항 8.

제7항에 있어서, 비닐에테르기 함유 화합물 (B)이 폴리페놀 화합물과 할로겐화 알킬비닐에테르와의 축합물 또는 방향환을 갖는 폴리이소시아네이트 화합물과 히드록시알킬비닐에테르와의 반응물인 조성물.

청구항 9.

제6항에 있어서, 광산발생 화합물 (C)이

 、  、

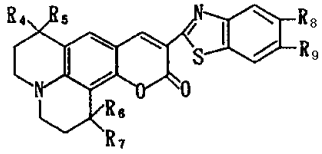
 및 

로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

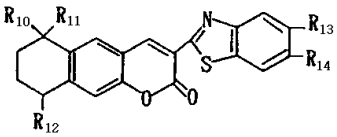
청구항 10.

제6항에 있어서, 증감 색소 (D)가 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물, 시아닌계 색소, 멜로시아닌계 색소 및 쿠마린계 색소로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

<화학식 2>



<화학식 3>



식 중,

R_4, R_5, R_6, R_7, R_{10} R_{11} 및 R_{12}는 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기를 나타내고,

R_8, R_9, R_{13} 및 R_{14}는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 4개의 알킬기, 알콕시카르보닐기, 탄소수 1 내지 4개의 디알킬아미노기, Cl, Br, CN, NO_2 또는 SO_2CH_3를 나타낸다.

청구항 11.

제1 또는 6항 기재의 포지티브형 전착 포토레지스트 조성물을 전도성 표면을 갖는 기판에 전착법에 의해 도포하는 공정, 그 기판을 가열하는 공정, 가시광선을 선택적으로 조사하는 공정, 조사 후에 기판을 가열하는 공정, 및 염기성 현상액으로 현상하는 공정을 순차적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 패턴의 제조 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 가시광선을 선택적으로 조사하는 공정 후에, 기판을 물과 접촉시키는 공정을 더 포함하는 패턴의 제조 방법.