(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08G 65/34
H05K 1/00

(45) 공고일자 2002년12월06일
(11) 등록번호 10-0348033
(24) 등록일자 2002년07월26일

(21) 출원번호 10-1996-0011837
(22) 출원일자 1996년04월19일

(65) 공개번호 특1996-0037720
(43) 공개일자 1996년11월19일

(30) 우선권주장 01 144/95 1995년04월21일 스위스(CH)
02 157/95 1995년07월21일 스위스(CH)

(73) 특허권자 아치 스페셜티 케미칼즈, 인코포레이티드
미합중국 06856-4500 커넷티컷 노르워크 매리트 세븐 501

(72) 발명자 한스-토마스 샤히트
독일연방공화국 79618 라인펠덴 쉴러슈트라쎄35
노르베르트 뮌쩰
독일연방공화국 79423 헬테르스하임 임 클라우젠펠트 3

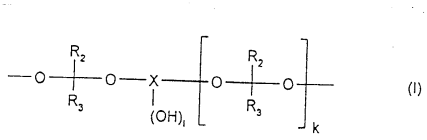
(74) 대리인 이병호

심사관 : 백승준

(54) 가교결합된중합체,이의제조방법및이를포함하는방사선민감성조성물

요약

알칼리성 현상제 수용액에 불용성이고, 산과의 반응에 의해 수득된 분해 생성물이 알칼리성 현상제 수용액에 용해될 정도의 양으로 하기 일반식(I)의 구조 단위를 포함하는 중합체는 높은 가공 안정성, 높은 콘트라스트 및 우수한 분해능을 가진 DUV 감광성 내식막용 결합제로서 적합하다.



(I)

상기 식에서,

R_2는 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, C_5 - C_{14} 아릴 또는 C_6 - C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 그룹은, 필요에 따라, 하나 이상의 하이드록실 그룹 또는 니트로 그룹에 의해 또는 하나 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다)이고,

R_3은 C_1 - C_{18} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, C_5 - C_{14} 아릴 또는 C_6 - C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 그룹은 R_2에 대하여 정의한 바와 같다)이며,

X는 r+1가의 유기 라디칼이고,

k는 1 내지 5의 수이며,

l은 0 내지 4의 수이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산 분해 가능한 보호 그룹과 산 불안정성 브릿지(bridge)를 포함하는 중합체, 이러한 중합체의 제조방법, 이러한 중합체를 포함하는 방사선 민감성 조성물, 이러한 조성물을 사용하여 상을 생성시키는 방법 및 포지티브 내식막으로서의 이러한 조성물의 용도에 관한 것이다.

현재 대규모 집적 회로의 제조시, 폭이 0.35㎛ 미만인 구조물에 대해 기판에 상을 전송시키는 성능이 요구된다. 예를 들면, o-퀴논 디아지드/노볼락 시스템의 분해능은 상 노광에 사용되는 파장 36nm에서 물리적으로 가능한 한계에 도달했다. 이러한 이유 때문에, 원 UV 영역(DUV 영역, 원 자외선: 190 내지 300nm)의 보다 짧은 파장에서 작용하는 감광성 내식막에 대한 관심이 증가하고 있다. 노볼락은 이 영역에서 광을 강하게 흡수하기 때문에 두께가 대략 1.0㎛인 일반적인 층에 대해 균일한 노광이 불가능하다. 필수적인 광학 투명성을 보장하기 위해, 폴리(p-하이 드록시스티렌) 또는 이의 유도체가 DUV 영역에서 작용하는 감광성 내식막에 대한 결합제 수지로서 일반적으로 사용된다.

방사선 민감성이 증가된 시스템은, 예를 들면, 알칼리 가용성 그룹(예: 하이드록실 그룹)이 산 이동성 보호 그룹에 의해 차단되어 결합제 수지가 실질적으로 알칼리에 대해 불용성이 되는 알칼리 가용성 결합제 수지를 포함한다. 노광시키면, 적합한 파장에서 광을 흡수하는 산 광 생성제(acid photogenerator)의 1차 반응이 개시되어 강산이 형성되고, 잇따른 2차 반응에서 보호 그룹이 제거되어 가용화 그룹이 재형성된다.

이러한 시스템의 예는 페놀 그룹이, 예를 들면, 3급-부틸옥시카보닐옥시(TBOC) 또는 테즈라하이드로피라닐(THP) 그룹에 의해 보호된 폴리(p-하이드록시스티렌)이다. 이러한 결합제 수지를 포함하는 감광성 내식막은 문헌에 공지되어 있으나, 규소에 대한 접착과 관련되는 한, 단점을 갖는다[참조: M. J. Bowden and S. R. Turner (eds.) " Electronic and Photonic Application of Polymers" , ACS Series 218, Washington 1988; N. Hayashi et al., Polymer 33, 1583 (1992)].

더욱이 이러한 화학증폭형 포지티브 내식막은 1차 반응과 잇따른 2차 반응 사이의 공정 간격 면에서 매우 민감하다. 민감한 시스템에서 단지 몇분 후에 중요해지는 연장된 간격(노광 후 지연)으로 인해 표면이 상당히 억제되어 T형 변성 프로파일이 형성된다[참조: S. A. MacDonald et al., SPIE Vol. 1466, Advances in Resist Technology and Processing VIII (1991) 2-7].

페놀성 하이드록실 그룹이 산 분해 가능한 보호 그룹에 의해 부분적으로만 치환된 결합제 수지를 사용하여 내식막 제형의 접착성, 재생성 및 분해능을 향상시키려는 시도가 이루어졌다. 이러한 시도들 중의 한가지 예로서 유럽 공개특허공보 제447,868호에는, 중합체가 테트라하이드로피라닐 그룹에 의해 부분적으로 보호된 방사선 민감성 혼합물이 제안되어 있다.

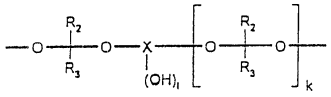
유럽 공개특허공보 제520,642호에는 위에서 언급한 단점들이 없는 것으로 언급되는, 아세탈 또는 케탈 그룹에 의해 부분적으로 보호된 폴리(하이드록시스티렌) 중합체가 제안되어 있다. 그러나, 유리 페놀성 단량체 단위를 갖는 공중합체는 열 안정성의 손실이 증가되는 것으로 공지되어 있다, 열 유도된 분해(자가 촉매 분해)는 약산성 페놀성 하이드록실 그룹의 촉매 효과로부터 발생되는 부분적 탈보호화에 기여할 수 있다. 지금까지 공지된 내식막으로는, 특히 아세탈 및 케탈 보호 그룹과 같은 산 이동성이 높은 보호 그룹의 경우에 이러한 문제점이 만족스럽게 해결되지 않는다. 그러나, 엄밀하게 이러한 보호 그룹들은 산 이동성이 낮은 보호 그룹, 예를 들면, 3급-부톡시카보닐옥시(TBOC) 그룹 또는 3급-부틸 에스테르 보호 그룹보다 노광과 노광 후 베이킹 사이의 간격이 비교적 길어도 되기 때문에(따라서, 더 큰 가공 범위를 허용하기 때문에) 바람직하다.

생성된 양각 구조물의 내열유동성에 대한 중요한 인자는 결합제 수지의 유리전이온도(Tg)이다. 보호 그룹의 함량이 증가함에 따라, 내식막 구조물의 Tg가 증가되고, 결과적으로, 내열유동성도 증가한다. 그러나, 충분히 높은 내열유동성(생성된 내식막 구조물의 치수 안정성)은 석판 인쇄 공정에 이은 반도체 기판(TiN, SiO_2, Al 등) 위에서의 플라즈마-화학 구조 전사(에칭 공정)를 위해 기본적으로 중요하다.

따라서, 보호 그룹의 함량이 가능한 한 낮으면서도 노광된 영역과 노광되지 않은 영역 사이에 요구되는 용해도 차이를 보장하기에 충분히 높은 정도인 결합제 수지가 필요하다.

본 발명에 이르러, 중합체 주쇄에 또는 두 개 이상의 중합체 주쇄 사이의 가교결합 브릿지 구성원으로서 특정 산 분해 가능한 아세탈 또는 케탈 그룹을 갖는 중합체들을 포함하는 방사선 민감성 혼합물이 상술한 단점들을 갖지 않으며, 특히 매우 우수한 가공 안정성, 층 두께의 적은 손실 및 노광된 영역과 노광되지 않은 영역 사이의 높은 콘트라스트를 특징으로 함이 밝혀졌다.

본 발명은 산과 반응시켜 수득한 그 분해 생성물이 알칼리성 현상제 수용액에 대해 가용성을 나타내는 양으로 포함하는, 알칼리성 현상제 수용액에 대해 불용성인 일반식(I)의 구조 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다.



(I)

상기 식에서,

R_2는 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, C_5-C_{14} 아릴, C_6-C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 그룹은, 필요에 따라, 하나 이상의 하이드록실 그룹 또는 니트로 그룹에 의해 치환되거나 하나 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다)이고,

R_3은 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, C_5-C_{14} 아릴 또는 C_6-C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬은, 필요에 따라, 하나 이상의 하이드록실 그룹 또는 니트로 그룹애 의해 치환되거나 하나 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다)이며,

X는 k+1가의 유기 라디칼이고,

k는 1 내지 5의 수이며,

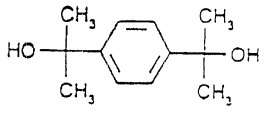
l은 0 내지 4의 수이다.

본 발명의 중합체는 편리하게는 분자량(Mw)이 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 6,000 내지 500,000, 특히 바람직하게는 8,000 내지 200,000, 특히 10,000 내지 150,000이다.

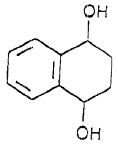
일반식(I)에서, 바람직하게는, R_2는 수소이고, R_3은 메틸 또는 에틸이다.

일반식(I)의 브릿지 구성원들 중의 2 내지 6가 라디칼 X는 유기 폴리하이드록시 화합물로부터 유도된다. 원칙적으로, X는 두 개 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 직쇄, 측쇄 또는 환상 폴리하이드록시 화합물의 라디칼일 수 있다.

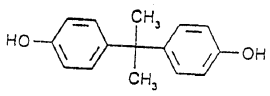
일반식(I)에서 X는 바람직하게는 에틸렌, 이소프로필리덴, 사이클로헥실렌 또는 두 개 이상의 OH 그룹이 제거된 일반식(IIa) 내지 (IIj)의 폴리하이드록시 화합물의 2가 또는 다가 라티칼이다:



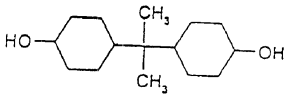
(IIa)



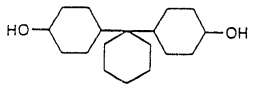
(IIb)



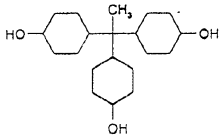
(IIc)



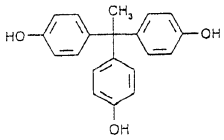
(IId)



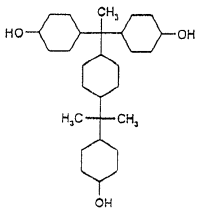
(IIe)



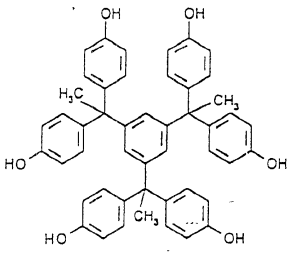
(IIf)



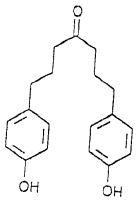
(IIg)



(IIh)



(IIi)

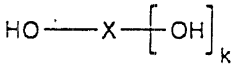


(IIj)

일반식(I)의 구조 단위는 산에 대해 민감한데, 즉 본 발명의 중합체는 산의 작용에 의해 분해되어 다수의 OH 말단 분해 생성물을 형성하여 알칼리 속에서의 용해도를 실질적으로 증가시킨다.

본 발명의 중합체에서, 일반식(I)의 구조 단위들은 중합체 주쇄의 성분들일 수 있으나, 이들은 브릿지 구성원으로서 두 개 이상의 중합체 쇄를 연결할 수도 있다.

본 발명의 중합체는 일반식(VII)의 폴리하이드록시 화합물로부터 유도된다.



(VII)

상기 식에서,

X 및 k는 위의 일반식(I)에서 정의한 바와 같다.

일반식(VII)의 화합물 또는 두 개 이상의 이러한 화합물들의 혼합물을 엔올 에테르와 반응시키는 경우, 주쇄에 일반식(I)의 구조 단위들을 갖는 중합체가 형성된다. 이러한 상황에서 디하이드록시 화합물만을 사용하는 경우, 선형 중합체가 생성된다. 세 개 이상의 OH 그룹을 갖는 일반식(VII)의 화합물들을 사용하면, 부분적으로 가교결합된 생성물들이 형성되는데, 폴리하이드록시 화합물의 OH 그룹들이 모두 또는 그중 일부만이 중합 반응에 참여할 수 있다.

일반식(I)의 구조 단위들이 두 개 이상의 중합체 주쇄 사이의 브릿지 구성원인 경우, 본 발명의 중합체들은 바람직하게는 측쇄에 COOH 그룹 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 포함하는데, 이들 그룹은 산 불안정성 보호 그룹들에 의해 완전히 치환되거나 부분적으로 치환된다.

이러한 가교결합된 중합체들은 측쇄에 하이드록실 또는 카복실 그룹을 포함하는 알칼리 가용성 중합체를 엔올 에테르와 일반식(VII)의 폴리하이드록시 화합물과 반응시켜 수득할 수 있다.

일반식(I)의 구조 단위들을 통해 가교결합된 이러한 유형의 구조들의 존재는 예를 들면, ^{13}C-NMR 분광학으로 입증될 수 있다.

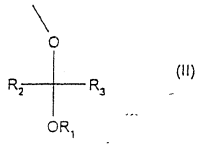
본 발명의 중합체를 제조하는 데 적합한 알칼리 가용성 중합체의 예는 폴리 하이드록시스티렌, 수소화 폴리하이드록시스티렌, 노볼락 수지, 수소화 노볼락 수지, 할로- 또는 알킬- 치환된 폴리하이드록시스티렌, 하이드록시스티렌/말레이미드 공중합체, 스티렌/말레산 무수물 공중합체, 및 아크릴산과 메타크릴산 공중합체이다.

바람직한 알칼리 가용성 중합체는 폴리하이드록시스티렌, 수소화 폴리하이드록시스티렌, 하이드록시스티렌 공중합체 및 노볼락과 같은 패놀성 수지이다.

바람직하게는, 알칼리 가용성 중합체의 OH 그룹들 중의 일부만이 산 분해 가능한 보호 그룹 또는 일반식(I)의 브릿지 구성원들에 의해 치환된다. 환언하면, 본 발명의 바람직한 중합체는 COOH 그룹 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 포함한다.

적합한 산 분해 가능한 보호 그룹의 예는 실릴 에테르, 큐밀 에스테르, 테트라하이드로피라닐 에테르, 테트라하이드로피라닐 에스테르, 엔올 에테르, 엔올 에스테르, 3급-알킬 에테르, 3급-알킬 에스테르, 3급-알킬 카보네이트, 예를 들면, 3급-부톡시카보닐옥시(t-BOC), 아세탈 및 케탈 그룹이다.

본 발명의 중합체는 바람직하게는 일반식(II)의 그룹을 산 분해 가능한 보호그룹으로서 포함한다:



(II)

상기 식에서,

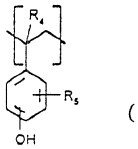
R_2 및 R_3 은 일반식(I)에 대해 정의한 바와 같고,

R_1 은 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, C_5-C_{14} 아릴 또는 C_6-C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 그룹은, 필요에 따라, 하나 이상의 하이드록실 그룹, 니트로 그룹 또는 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다)이다.

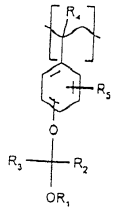
보호 그룹의 수 및 브릿지 구성원의 수는 모두 광범위하게 변할 수 있다.

본 발명의 중합체는 바람직하게는 보호 그룹의 함량 [S=m/(m+n)]이 0.05 내지 0.95, 특히 0.10 내지 0.50이고, 가교결합도[V=o/(m+n+o)]가 0.001 내지 0.5, 특히 0.002 내지 0.2이다(여기서, m은 산 분해 가능한 보호 그룹의 수이고, n은 COOH 그룹의 수와 페놀성 하이드록실 그룹의 수의 합이며, o는 일반식(I)의 브릿지 구성원의 수이다).

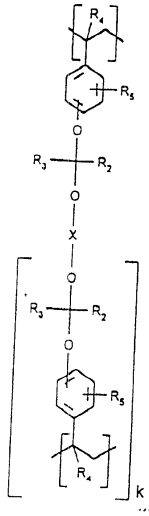
일반식(III), (IV) 및 (V)의 반복 구조 단위들을 포함하는 중합체도 바람직하다:



(III)



(IV)



(V)

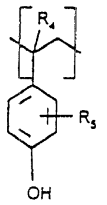
상기 식에서,

R_1, R_2, R_3, k 및 X는 위에서 정의한 바와 같고,

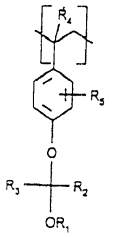
R_4는 수소, 메틸 또는 할로겐이며,

R_5는 수소, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 또는 할로겐이다.

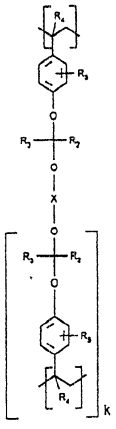
일반식 (IIIa), (IVa) 및 (Va)의 반복 구조 단위를 포함하는 중합체가 특히 바람직하다.



(IIIa)



(IVa)



(Va)

상기 식에서,

R_1, R_2, R_3, k 및 X는 위에서 정의한 바와 같고,

R_4는 수소, 메틸 또는 할로겐이며,

R_5는 수소, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 또는 할로겐이다.

알킬 그룹 치환체인, R_1 내지 R_3 또는 R_5는 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 네오-펜틸, 이소펜틸, n-헥실 및 이소헥실이 있다.

사이클로알킬 그룹인 R_1, R_2 또는 R_3의 예는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 및 사이클로옥틸이다.

아릴 그룹의 예는 페닐, 톨릴, 메시틸, 나프틸 및 안트릴이다.

아르알킬 그룹은 바람직하게는 벤질 또는 페닐에틸이다.

알콕시 치환체의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소-프로폭시, n-부톡시 및 3급-부톡시이다.

할로겐 원자 치환체 R_4 또는 R_5는 바람직하게는 염소, 불소 또는 브롬, 특히 염소이다.

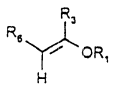
일반식(II)의 보호 그룹에서, R_1은 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸 또는 사이클로헥실이다.

일반식(II)의 보호 그룹 및 일반식(I)의 브릿지 구성원에서, R_2는 바람직하게는 수소이고, R_3은 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

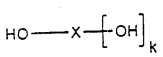
일반식(III), (IV) 및 (V)의 구조단위에서의 R_4 및 R_5는 바람직하게는 수소이다.

또 다른 바람직한 양태에 있어서, 일반식(I)의 구조 단위는 중합체 주쇄의 성분들을 형성한다.

추가로, 본 발명은 알칼리 가용성 중합체를 일반식(VI)의 비닐 에테르 및 일반식(VII)의 폴리하이드록시 화합물과 반응시켜 본 발명의 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다:



(VI)



(VII)

상기 식에서,

R_1 및 R_3은 일반식(II)에 대해 정의한 바와 같고,

R_6은 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{10} 사인클로알킬, C_5-C_{14} 아릴 또는 C_6-C_{30} 아르알킬이며,

X 및 k는 일반식(I)에 대해 정의한 바와 같다.

상기 반응은 바람직하게는 적합한 산성 촉매의 존재하에 수행된다. 적합한 촉매의 예는 산성 이온 교환수지, 산, 예를 들면, 설폰산 또는 이의 염, 예를 들면, 피리디늄 토실레이트이다.

본 발명의 중합체를 제조하기 위해 적합한 출발 중합체는 원칙적으로 하이드록실 그룹을 갖는 모든 알칼리 가용성 중합체, 예를 들면, 페놀 또는 크레졸 노볼락, 또는 폴리[하이드록시스티렌]이다.

출발 중합체로서 폴리[4-하이드록시스티렌]이 특히 바람직하다.

일반식(VI)의 비닐 에테르는 공지되어 있고 일부는 시판되고 있다. 적합한 비닐 에테르의 예는 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 3급-부틸 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 이소프로필 비닐 에테르, 2-메톡시프로펜, 2-3급-부톡시프로펜 및 2-메톡시-2-부텐이다.

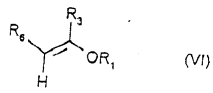
일반식(VII)의 폴리하이드록시 화합물은 두 개 이상의 OH 그룹을 갖는 단량체성 화합물 또는 중합체성 화합물을 포함할 수 있다.

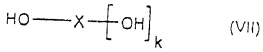
일반식(VII)의 적합한 폴리하이드록시 화합물의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 F, 수소화 비스페놀 S, 테트라브로모비스페놀 A, 1,4-디하이드록시나프탈렌, 1,4-디하이드록시-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 또는 1,4-비스(2-하이드록시프로프-2-일)벤젠과 같은 디올이다.

물론, 3개, 4개, 5개, 6개 또는 그 이상의 OH 그룹을 갖는 화합물들, 예를들면 독일 공개특허공보 제 44 10 441호에 기재되어 있는 화합물을 사용할 수도 있다.

탄수화물도 본 발명의 가교결합된 중합체를 제조하는 데 적합한 화합물이며, 단당류와 올리고당류 및 다당류를 모두 사용할 수 있다. 이러한 폴리하이드록시 화합물의 예는 에리트로즈, 트레오즈, 리보즈, 아라비노즈, 크실로즈, 릭소즈, 프럭토즈. 글루코즈, 만노즈, 갈락토즈, 알로즈, 알트로즈, 굴로즈, 이도즈 및 탈로즈이다.

본 발명은 또한 COOH 그룹 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 측쇄에 포함하는 중합체를 일반식(VI)의 비닐 에테르와 일반식(VII)의 폴리하이드록시 화합물과 반응시켜 일반식(I)의 구조 단위가 중합체 주쇄의 구성원인 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.


(VI)


(VII)

상기 식에서,

R_1 및 R_3 은 일반식(II)에 대해 정의한 바와 같고,

R_6은 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, C_5-C_{14} 아릴 또는 C_6-C_{30} 아르알킬이며,

X 및 k는 일반식(I)에 대해 정의한 바와 같다.

처음에 기술한 바와 같이, 본 발명에 따르는 중합체는 전자 공학에서의 포지티브형 내식막 제형(전기 도금 내식막, 에칭 내식막 및 땜납 내식막)에 사용되고, 화학적 밀링시에 사용되며, 오프셋 인쇄판 또는 스크린 인쇄판과 같은 인쇄판 및 인쇄 회로의 제조에 사용되고, 특히 마이크로전자 공학에서, 집적 회로의 제조에 사용된다.

따라서, 본 발명은 또한, 본 발명의 중합체(A) 70.0 내지 99.9중량%, 바람직하게는 90 내지 99.8중량%와 화학 방사선에 노광시 산을 형성하는 물질(B) 0.1 내지 30.0중량%, 바람직하게는 0.2 내지 10중량%를 포함하는 방사선 민감성 조성물(성분(A)와 성분(B)의 양은 이들의 총량을 기준으로 한다)에 관한 것이다.

중합체(A)는 산 촉매 분해하에 제거되는 보호 그룹을 함유함으로써 알칼리성 수용액 속에서의 상기 혼합물의 용해도를 증가시킨다. 일반식(I)의 브릿지 구성원을 통해 가교결합된 구조(이는 산의 작용에 의해 분해되기 쉽다)의 존재로 인해 노광된 영역과 노광되지 않은 영역 사이의 용해도 차이가 특히 크며, 따라서 콘트라스트가 매우 높다.

놀랍게도, 본 발명의 내식막 조성물은 결합제 중합체의 큰 분자량에도 불구하고 매우 높은 분해능을 나타낸다. 더욱이, 이러한 혼합물은 특히 가공 안정성이 우수하고 노광되지 않은 영역에서의 층 두께 손실이 적으며 생성된 양각 구조물의 열 치수 안정성이 높은 것을 특징으로 한다.

화학 방사선에 노광시 산을 형성하거나 유발하는 방사선 민감성 성분(B)는 다수의 공지된 화합물일 수 있다. 이들은, 예를 들면, 디아조형 공정에 사용되는 디아조늄 염, 공지된 포지티브 작용성 복사 조성물에 사용되는 o-퀴논 디아지드 또는 조사시에 하이드로할산을 형성하는 할로겐 화합물을 포함한다. 이러한 유형의 화합물은, 예를 들면, 미국 특허 제3,515,552호, 제3,536,489호 또는 제3,779,778호 및 독일 공개특허공보 제27 18 259호, 제22 43 621호 또는 제26 10 842호에 기재되어 있다.

본 발명에 따르는 조성물의 적합한 방사선 민감성 성분(B)는 특히 소위 오늄염, 예를 들면, 요오도늄 염 또는 설포늄 염으로 이루어진 그룹으로부터의 양이온성 광개시제이다. 이러한 화합물은, 예를 들면, 문헌[참조: "UV-Curing, Science, and Technology" (Editor: S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Connecticut, USA)]에 기재되어 있다.

방사선 민감성 화합물로서 설폭소늄 염을 사용할 수도 있다. 이러한 염은, 예를 들면 유럽 특허공보 제035 969호 또는 유럽 공개특허공보 제044 274호 및 제054 509호에 기재되어 있다. 원 UV 영역에서 광흡수하는 지방족 설폭소늄 염에 대해 특정한 언급이 이루어져야 한다.

미국 특히 제5,118,582호와 제5,189,402호 및 문헌[참조: T. Uno et al,, Polym. Eng. Sci. 32, 1511 (1992)]에 기재되어 있는 설폰산 에스테르를 사용할 수 도 있다. 기타 설폰산 에스테르, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제502 677호에 기재되어 있는 N-설포닐옥시이미드 및 미국 특허 제5,135,838호에 기재되어 있는 니트로벤질 설포네이트도 적합하다. 사용될 수 있는 기타 설포닐 화합물은 독일 공개특허공보 제42 25 422호 및 문헌[참조; Polym. Eng. Sci. 32, 1476 (1992)]에 기재되어 있다.

단파장 UV선 또는 전자 빔을 사용하여 조사하는 경우, 디설폰 화합물, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제38 04 316호에 기재되어 있는 페닐 큐밀 디설폰과 페닐4-아니실 디설폰이 특히 바람직하다.

추가로, 특히 예를 들면 유립 공개특허공보 제241.423호 및 제571,330호에 기재되어 있는 이미노 설페이트가 적합하다.

화학 방사선으로 조사시 설폰산을 유리시키는 화합물을 사용할 수도 있다. 이러한 화합물은 그 자체가 공지되어 있으며, 예를 들면, 영국 공개특허공보 제2,120,263호, 유럽 공개특허공보 제084 515호, 제037 152호 또는 제058 638호, 및 미국 특허 제4,258,121호 또는 제 4,371,605호에 기재되어 있다. 조사시 카복실산을 유리시키는 화합물도 사용할 수 있다. 이러한 화합물의 예는 유럽 공개특허공보 제552 548호에 기재되어 있다.

사용된 방사선 민감성 산 제거 성분(B)가 염인 경우, 이들은 바람직하게는 유기 용매에 대해 가용성이다. 특히 바람직하게는, 이들 염은, 예를 들면, 사불화 붕산, 육불화인산, 삼불화메탄설폰산, 육불화비소산 또는 육불화안티몬산과 같은 착산을 포함하는 생성물이다.

성분(B)로서, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 오늄염, 디설포 화합물 또는 니트로벤질 설포네이트를 포함한다.

성분(A)와 성분(B) 뿐만 아니라 성분(C)로서 유기 용매를 포함하는 방사선 민감성 조성물도 바람직하다.

성분(C)에 대한 유기 용매 및 이의 농도는 주로 내식막 제형 조성물의 특성 및 피복 방법에 따라 선택된다. 용매는 불활성이어야 한다. 즉, 성분(A) 및 성분(B)와 어떠한 화학 반응을 일으켜서도 안되며, 피복후 건조시 다시 제거할 수 있어야 한다. 적합한 용매의 예는 케톤, 에테르, 에스테르 및 방향족 화합물 및 이들의 바람직한 혼합물이다. 이들의 예는 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 사이클로펜탄온, 사이크로헥산온, N-메틸 피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올 및 2-에톡시에탄올; 부틸 아세테이트와 같은 아세테이트; 및 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 부틸글리콜, 알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들면, 에틸셀로솔브, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 메틸셀로솔브; 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 프로필렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 및 메톡시프로필 아세테이트와 같은 알킬렌 글리콜 알킬 에테르 에스테르; 및 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트 및 메톡시메틸 프로피오네이트, 에틸 락테이트, 톨루엔 및 크실렌이다. 바람직한 유기 용매는 에틸 락테이트, 에톡시에틸 프로피오네이트 및, 특히 메톡시프로필 아세테이트이다.

추가로, 성분(A)와 성분(B)의 총량을 기준으로 하여, 0.01 내지 40중량%의 통상적인 첨가제를 성분(D)로서 포함하는 조성물도 바람직하다.

이러한 통상적인 첨가제는, 예를 들면, 다음과 같은 물질들이다:

성분(A)와 성분(B)의 총량을 기준으로 하여, 약 0.1 내지 2중량%의 안료 또는 염료, 예를 들면, Mikrolith Blau 4G, Orasolblau GN 및 Irgalithgrun;

성분(A)와 성분(B)의 총량을 기준으로 하여, 약 5 내지 15중량%의, 예를 들어 내열성, 내접착성 및 내스크래치성과 같은 피복 특성들을 향상시킬 수 있는 유기 및 무기 충전제, 예를 들면, 활석, 석영(SiO_2), 황산바륨($BaSo_4$), 산화알루미늄 및 탄산칼슘;

성분(A)와 성분(B)의 총량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 10중량%의 약염기성 첨가제(페인트 첨가제), 예를 들면, 소포제(예: Byk80), 접착 촉진제(예: 벤조 트리아졸), 살진균제 및 틱소트로픽제 또는 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위를 함유하는 하이드록시 말단 폴리글리콜 에테르(예: Tetronic 701, 901, 908p 및 1501; 제조원: 바스프(BASF));

조성물의 습윤성을 향상시키고 생성되는 필름의 스트리킹(streaking)을 방지 하며 조사된 영역의 현상성을 향상시키기 위한 계면활성제.

계면활성제는 비이온성 계면활성제, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 글리콜

디라우레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 디스테아레이트; 불화 계면활성제, 예를 들면, F Top EF 301, EF 303 및 EF 352 [제조원: 신 아키타 가세이 가부시키가이샤(Shin Akita Kasei K. K.)], Megafac F 171 및 F 173[제조원: 다이닛폰 아이엔케이 앤드 케미칼즈(Dainippon INK & Chemicals)], Fluorad FC 430 및 FC 431[제조원: 스미토모 쓰리엠 리미티드(Dumitomo 3M Limited)], Asahi Guard AG 710, Surflon S-382, Surflon SC 101, SC 102, SC 103, SC 104, SC 105 및 SC 106[제조원: 아사히 글래스 캄파니, 리미티드(Asahi Glass Co., Ltd.)]을 포함한다. 또한, 예를 들면, 오가노실록산 중합체 KP 341[제조원: 신-에쓰 케미칼 캄파니, 리미티드(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)] 및 아크릴산 또는 메타크릴산 중합체인 Polyflow No. 75 및 No. 95[제조원: 교에이샤 유시카가쿠 고교 가부시키가이샤(Kyoeisha Yushikagaku Kogyo K. K.)]도 사용된다. 계면활성제의 사용량은, 성분(A)와 성분(B)의 총량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 0.1중량%이고, 방향족 또는 지방족 아민, 암모늄 염 또는 N 함유 헤테로사이클릭 화합물과 같은 강염기성 첨가제의 농도는 일반적으로, 성분(A)와 성분(B)의 총량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1중량%이며, 이러한 염기성 첨가제의 예에는 2-메틸이미다졸, 트리이소프로필아민, 4-디메틸아미노피리딘 및 4.4'-디아미노디페닐에테르가 있다.

성분(D)로서 N 함유 헤테로사이클릭 화합물 또는 방향족 아민을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 내식막 제형은, 예를 들면, 성분(A), 성분(B), 및 사용될 경우, 성분(C)와 성분(D)를 실온에서 교반하면서 혼합하여 균질한 용액을 수득함으로써 제조한다.

내식막 제형은 공지된 피복법, 예를 들면, 침지, 나이프 피복(knife coating), 브러싱, 분무, 특히 정전기 분무 및 가역 롤 피복 및, 특히, 스핀 피복으로 실온에서 기판에 균일하게 도포된다.

도포율(층 두께) 및 기판 유형(층 지지체)은 목적하는 도포 면적에 좌우된다. 층 두께 범위는 일반적으로 0.1 내지 10 ㎛ 이상, 바람직하게는 0.2 내지 2.0㎛이다.

마이크로전자 공학에서, 기판은, 예를 들면, 표면 산화된 실리콘 웨이퍼이다.

피복 후, 용매는 일반적으로, 예를 들면, 70 내지 130℃의 온도에서 건조 제거된다.

내식막 필름은 감광성 내식막으로서, 이는 건조 후에 화학 조사선에 노광시 감도가 높고 기판에 대한 접착력이 매우 우수하다. 더욱이, 원 UV 영역, 특히 250nm에서 조차도 투명도와 감도가 높고 열 안정성이 우수하다.

양각 구조물을 제조하기 위해, 본 발명의 조성물로 피복된 기판을 상 노광시킨다. 용어 "상" 노광은 소정의 패턴, 예를 들면, 투명성을 갖는 광마스크를 통한 노광과, 상을 형성시키고 컴퓨터 제어된 전자 빔으로 조사 한 다음, 상응하는 마스크를 통해 X선 또는 UV선에 노광시키는 방식으로 컴퓨터 제어하에 피복된 기판의 표면 위에서 이동하는 레이저 빔을 이용한 노광을 둘 다 포함한다.

일반적으로, 노광은 바람직하게는 파장이 약 190 내지 1,000nm, 특히 190 내지 300nm, 특히 245 내지 250nm인 UV 및/또는 VIS 방사선을 사용하여 수행한다. 조사는 원칙적으로 모든 공지된 방사선 공급원, 예를 들면, 고압 수은 램프 또는 UV/VIS 레이저, 특히 엑시머 레이저(파장이 248nm인 KrF 엑시머 레이저 광)를 사용 하여 수행될 수 있다. 방사선 공급원은 X-선(예를 들면, 싱크로트론 방사선) 또는 특히, 하전된 입자의 빔(예를 들면, 전자 빔)일 수도 있다. 공정 매개변수, 예를 들면, 조사 기간 및 방사선 민감성 층으로부터의 방사선 공급원까지의 거리는 일반적으로 방사선 민감성 조성물의 성질 및 피복물의 목적하는 특성에 좌우되며, 몇가지 일상적인 실험을 이용하여 당해 기술분야의 숙련가에 의해 결정될 수 있다.

상 노광에 이어서, 웨이퍼를, 필요에 따라, 50 내지 150℃에서 수 초 내지 수 분간 가열한다(노광 후 베이킹).

감광성 내식막의 노광된 부위를 현상제로 용해시켜 제거한다. 감광성 내식막의 유형, 특히 사용된 결합제 또는 형성된 광분해 생성물의 성질에 따라 특정 현상제를 선택한다. 현상제는, 필요에 따라, 습윤제 및 유기 용매 또는 이의 혼합물이 첨가된 염기의 수용액을 포함할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물은 바람직하게는 포지티브 내식막으로서 사용된다. 이와 같이, 본 발명은 또한,

(I) 본발명에 따르는 중합체(A) 70 내지 99.9중량%와

화학 방사선에 노광시 산을 형성하는 물질(B) 0.1 내지 30중량%를 포함하는 방사선 민감성 조성물(성분(A)와 성분(B)의 양은 이들의 총량을 기준으로 한다)로 기판을 피복하고,

(II) 피복된 기판을 화학 방사선에 소정의 패턴으로 노광시킨 다음,

(III) 노광된 기판을 포지티브 작용성 내식막용 현상제로 현상시킴을 포함하는 포지티브 상의 형성 방법에 관한 것이다.

특히 바람직한 현상제는 o-퀴논 디아지드/노볼락 내식막 피복물의 현상에 사용되기도 하는 알칼리성 수용액이다. 여기에는, 예를 들면, 알칼리 금속 규산염, 인산염, 수산화물 및 탄산염의 수용액, 특히 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 용액, 예를 들면, 테드라메틸암모늄 하이드록사이드 용액이 포함된다. 필요에 따라, 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매가 이들 용액에 첨가될 수 있다. 현상액에 첨가될 수 있는 통상적인 유기 용매는, 예를 들면, 사이클로헥산온, 2-에톡시에탄올, 아세톤, 이소프로판올, 에탄을 및 두 개 이상의 이들 용매의 혼합물이다.

현상제는 상 노광된 피복된 기판을 현상액에 침지시키거나, 상 노광되고 스피닝(spinning)에 의해 현상제가 제거된 피복된 기판에 현상액을 분무하거나, 현상액을 반복 도포함으로써 적용하는 것이 바람직하다.

본 발명은 추가로 인쇄판, 인쇄 회로 또는 집적 회로 제조용 포지티브 내식막으로서의 본 발명의 조성물의 용도 및 본 발명에 따르는 조성물을 사용하여 제조된 인쇄판, 인쇄 회로 또는 집적 회로에 관한 것이다.

본 발명은 다음 실시예에 의해 추가로 예시한다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량을 기준으로 하며 모든 온도는 ℃이다.

실시예

합성실시예 1

폴리[4-하이드록시스티렌], 에틸렌 글리콜 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록실 그룹 함량이 80%인 중합체.

테트라하이드로푸란 17ml 속의 3급-부틸 비닐 에테르 3.75g을 10℃에서 THF (테트라하이드로푸란) 90ml 속의 폴리-4-하이드록시스티렌 (Mw=8300, Mw/Mn=1.15) 9.6g, 디에틸렌 글리콜 0.4g 및 촉매량의 4-톨루엔설폰산의 용액에 서서히 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 용액을 물/이소프로판올 혼합물 속으로 도입시켜 중합체를 침전시킨다. 다음 특성들을 갖는 백색분말을 9.3g 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min) :

차이 D (320℃ 이하의 영역에서 중량 손실;: 155℃에서 시작, 194℃에서 피크) : D=13,5중량%;

DSC(10℃/min) : Tg=113℃;

GPC(폴리스티렌 보정) : Mw=16,000, Mw/Mn=2

합성 실시예 2

폴리[4-하이드록시스티렌], 1,3-디하이드록시-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록시 그룹 함량이 63%인 중합체.

폴리-4-하이드록시스티렌(Mw=8,300, Mw/Mn=1.15) 28.8g, 1,4-디하이드록시-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌 1.2g 및 3급-부틸 비닐 에테르 11.25g을 합성 실시예 1과 유사하게 반응시킨다. 다음 특성들을 갖는 중합체를 30.5g 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min) :

차이 D (280℃ 이하의 영역에서 중량 손실; 159℃에서 시작, 204℃에서 피크) : D=23.8중량%;

GPC (폴리스티렌 보정) : Mw=26,000, Mw/Mn=3

합성 실시예 3

폴리[4-하이드록시스티렌], 4,4'-이소프로필리덴-디사이클로헥산온 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록실 그룹 함량이 54%인 중합체.

디옥산 40ml 속의 3급-부틸 비닐 에테르 3.75g을 10℃에서 1,4-디옥산 200ml속의 폴리-4-하이드록시스티렌(Mw=2,400, Mw/Mn=1.1) 19.6g, 4,4'-이소프로필리덴 디사이클로헥산올 0.4g 및 촉매량의 4-톨루엔설폰산의 용액에 서서히 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 용액을 물속으로 도입하여 중합체를 침전시킨다. 다음 특성들을 갖는 무색 분말을 17.8g 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min) :

차이 D (320℃ 이하 영역에서 중량 손실; 165℃에서 시작, 210℃에서 피크) : D=23.5중량%;

DSC (10℃/min) : Tg=116℃;

GPC (폴리스티렌 보정) : Mw=12,000, Mw/Mn=3

^{13}C-NMR 스펙트럼으로부터, 페놀성 OH 그룹 대 일반식(II)의 보호 그룹 대 일반식(I)의 브릿지 구성원의 비가 54:40:6임을 알 수 있다.

합성 실시예 4

디-3급-부틸 디카보네이트와의 중합체-유사 반응.

탄산 칼륨 6g을, THF 40ml 속의 합성 실시예 3으로부터 제조된 중합체 8.0g의 용액에 첨가한다. 0℃에서, 디-3급-부틸 디카보네이트 1g을 첨가하고 혼합물을 실온으로 서서히 가열한다. 이어서, 반응 혼합물을 3시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 용액을 물/이소프로판올 혼합물 속으로 도입시켜 중합체를 침전시킨다. 당해 중합체를 여과하고, 물/이소프로판올 혼합물로 세척한 다음, 감압하에 일정한 중량이 될때까지 건조시킨다. 다음 특성들을 갖는 무색 분말을 7.5g 수득한다:

GPC (폴리스티렌 보정) : Mw=15,000, Mw/Mn=2

^{13}C-NMR 스펙트럼으로부터, t-BOC 보호 그룹 : 일반식(II)의 보호 그룹 : 일반식(I)의 브릿지 구성원의 비가 55:39:5임을 알 수 있다.

합성 실시예 5

폴리[4-하이드록시스티렌], 폴리[4-비닐사이클로헥산올] 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록실 그룹 함량이 66%인 중합체.

테트라하이드로푸란 35ml 속의 3급-부틸 비닐 에테르 7.5g을 10℃에서 테트라하이드로푸란 200ml 속의 폴리-4-하이드록시스티렌(Mw=5,200, Mw/Mn=1.12) 19.7g, 폴리[4-비닐 사이클로헥산올] 0.3g 및 촉매량의 4-톨루엔설폰산의 용액에 서서히 적가한다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 용액을 물/이소프로판올 혼합물 속으로 도입시켜 중합체를 침전시킨다. 다음 특성들을 갖는 백색 분말을 21.3g 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min) :

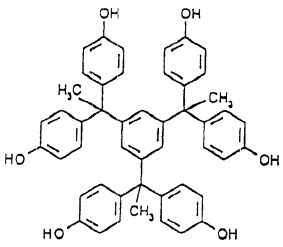
차이 D (320℃ 이하 영역에서 중량 손실; 155℃에서

시작, 216℃에서 피크) : D=22.25중량%;

GPC (폴리스티렌 보정) : Mw=21,000, Mw/Mn=3

합성 실시예 6

일반식(Iii)의 헥사하이드록시 화합물, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된 중합체.



(Iii)

테프라하이드로푸란 90ml 속의 일반식(Iii)의 헥사하이드록시 화합물 5g, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 5g, 3급-부틸 비닐 에테르 5.6g 및 촉매량의 4-톨루엔설폰산의 용액을 실온에서 16시간 동안 교반한다. 반응 용액을 물 속으로 도입시킨 후, 생성물을 여과하고 물로 세척한다. 건조시켜 다음 특성들을 갖는 무색 분말을 10.4g 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min) :

차이 D1(165℃에서 시작, 211℃에서 피크) :

D1=16.1중량%;

차이 D2(320℃ 이하의 영역에서 중량 손실; 224℃에서 시작,

282℃에서 피크) : D2=37.8중량%;

GPC(폴리스티렌 보정) : Mw=5,000, Mw/Mn=3

^{13}C-NMR 스펙트럼으로부터, 페놀성 OH 그룹 : 일반식(II)의 보호 그룹 : 일반식(I)의 브릿지 구성원의 비가 52:23:25임을 알 수 있다.

합성 실시예 7

1.1.1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, D(+)-글루코즈, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된 중합체.

테트라하이드로푸란 105ml 속의 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄 4g, 4.4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 4g, D(+)-글루코즈 4g, 3급-부틸 비닐 에테르 5g 및 촉매량의 4-톨루엔설폰산의 용액을 실온에서 24시간 동안 교반한다. 이어서, 반응 용액을 물 속으로 도입시킨다. 생성물을 여과하고 물로 세척한다. 건조시켜 백색 분말을 10.9g 수득한다. 분자량은 GPC(폴리스티렌 보정)로 측정하는데, 평균 분자량은 16,000이며 다분산도는 8이다.

합성 실시예 8

2,7-나프탈렌디올, D(+)-글루코즈, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된 중합체.

테트라하이드로푸란 105ml 속의 2,7-나프탈렌디올 4g, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 4g, D(+)-글루코즈 4g, 3급-부틸 비닐 에테르 6g 및 촉매량의 4-톨루엔설폰산의 용액을 실온에서 24시간 동안 교반한다. 상술한 바와 같이 후처리한다. 건조시켜 중합체 11.8g을 수득한다. 분자량은 GPC(폴리스티렌 보정)로 측정하는데, 평균 분자량은 8,000이며 다분산도는 5이다.

합성 실시예 9

폴리(4-하이드록시스티렌), 4.4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록실 그룹 함량이 66%인 중합체.

THF(테트라하이드로푸란) 3g 속에 용해된 촉매량의 염화수소를 실온에서 THF 41g 속의 폴리-4-하이드록시스티렌(Mw=8,500, Mw/Mn=1.2) 10,00g, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 0.20g 및 3급-부틸 비닐 에테르 3.13g의 용액에 첨가한다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 14시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 용액을 물속으로 도입시켜 중합체를 침전시킨다. 생성물을 여과하고 물로 세척한다. 고진공하에서 건조시켜 다음 특성들을 갖는 무색 분말 11.46g을 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min, 280℃ 이하의 영역에서 중량 손실):

차이 D (162℃에서 시작, 208℃에서 피크) :

D=31.3중량%;

GPC (폴리스티렌 보정) . Mw=25,000, Mw/Mn=2

DSC (10℃/min) : Tg=125℃

^{13}C-NMR : 하이드록실 그룹 34%가 보호된다.

합성 실시예 10

폴리(4-하이드록시스티렌), 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록실 그룹 함량이 61%인 중합체.

THF 17ml 속의 촉매량의 p-톨루엔설폰산을 10℃에서 THF 90ml 속의 폴리-4-하이드록시스티렌(Mw=7,900, Mw/Mn=1.5) 19.20g, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 0.80g 및 3급-부틸 비닐 에테르 3.75g의 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 용액을 물/이소프로판올(9:1) 속으로 도입시켜 중합체를 침전시킨다. 생성물을 여과하고 물로 세척한다. 고진공하에서 건조시켜 다음 특성들을 갖는 백색 분말 21.60g을 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min, 280℃ 이하의 영역에서 중량 손실):

차이 D (165℃에서 시작, 213℃에서 피크) :

D=31.3중량%;

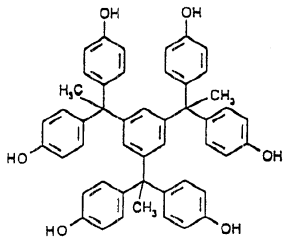
GPC (폴리스티렌 보정) : Mw=47,000, Mw/Mn=12

DSC (10℃/min) : Tg=129℃

^{13}C-NMR : 하이드록실 그룹 39%가 보호된다.

합성 실시예 11

일반식(Iii)의 헥사하이드록시 화합물, 폴리(4-하이드록시스티렌), 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 및 3급-부틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록실 그룹함량이 70%인 중합체.



(Iii)

THF 34ml 속의 촉매량의 p-톨루엔설폰산을 10℃에서 THF 180ml 속의 폴리-4-하이드록시스티렌(Mw=4,800, Mw/Mn=1.3) 16.00g, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 1.00g, 일반식(Iii)의 헥사하이드록시 화합물 3.00g 및

3급-부틸 비닐 에테르 6.56g의 용액에 첨가한다. 30분 후, 반응 혼합물을 실온으로 서서히 가열한 다음, 실온에서 3.5시간 동안 교반한다. 이어서, 반응 용액을 물 속으로 도입시켜 중합체를 침전시킨다. 생성물을 여과하고 물로 세척한다. 건조시켜 다음 특성들을 갖는 무색 분말 20.8g을 수득한다:

열 중량 분석 TGA (10℃/min, 280℃ 이하의 영역에서 중량 손실):

차이 D (160℃에서 시작, 214℃에서 피크) :

D=25.6 중량%;

GPC (폴리스티렌 보정) : Mw=49,000, Mw/Mn=7

DSC (10℃/min) : Tg=129℃

^{13}C-NWR : 하이드록실 그룹 30%가 보호된다.

합성 실시예 12

폴리(4--하이드록시스티렌), 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 및 에틸 비닐 에테르로부터 제조된, 하이드록실 그룹 함량이 67%인 중합체.

THF 5g 속에 용해된 촉매량의 4-톨루엔 설폰산을 실온에서 THF 205g 속의 폴리-4-하이드록시스티렌(Mw=8,300, Mw/Mn=1.2) 50g, 4,4'-이소프로필리덴디사이클로헥산올 2.55g 및 에틸 비닐 에테르 12.0g의 용액에 첨가한다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반한다. 그 다음, 반응 용액을 물 속으로 도입시켜 중합체를 침전시킨다. 생성물을 여과하고 물로 세척한다. 고진공하에 건조시켜 다음 특성들을 갖는 무색 분말 59.1g을 수득한다:

열 중량 분석 TGS (10℃/min, 30℃ 이하의 영역에서 중량 손실) :

차이 D (214℃에서 시작, 260℃에서 피크) :

D=25.2중량%;

GPC(폴리스티렌 보정) : Mw=44,000, Mw/Mn=4

DSC (10℃/min) : Tg=126℃

^{13}C-NMR : 하이드록실 그룹 33%가 보호된다.

적용 실시예 1

합성 실시예 3에서 제조한 중합체(보호 그룹 함량: 25%, Mw=21,000, Mw/Mn=7) 96.85중량부, 아니실 페닐 디설폰 3.0중량부 및 4,4'-디아미노디페닐 에테르 0.15중량부를 1-메톡시-2-프로필 아세테이트(고체 함량 20.0%)에 용해시킨다. 감광성 내식막 용액을 구멍 크기가 0.2㎛인 테플론 막 여과기로 여과하고 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 피복시켜 열판 위에서 130℃로 60초 동안 건조시킨 후, 두께가 0.82㎛인 필름을 수득한다.

노광은, 1mJ/cm^{2}의 스텝으로 KrF 엑시머 레이저 방사선(248nm)을 사용하여 5:1 발사 노광 장치(Canon FPA 4500, NA=0.37)상에서 수행한다. 그 다음, 열판 위에서 60초 동안 웨이퍼를 완전히 건조시키고, 이러한 공정에 통상 사용되는 0.262N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액 속에서 웨이퍼를 60초 동안 현상시킨다. 20mJ/㎠의 노광량에서, 0.35㎛의 라인들이 분해된, 수직 프로파일을 갖는 정확히 재생된 포지티브 서브세미마이크론 구조물이 수득된다.

적용 실시예 2

합성 실시예 7에서 제조한 중합체(Mw=18,000, Mw/Mn=7) 94.6중량부, 트리페닐설포늄 트리플레이트 5.0중량부 및 4.4'-디아미노디페닐 에테르 0.4중량부를 메틸 3-메톡시프로피오네이트(고체 함량 19.0%)에 용해시킨다. 감광성 내식막 용액을 구멍 크기가 0.2㎛인 테플론 막 여과기로 여과하고 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 피복시켜 열판 위에서 130℃로 60초 동안 건조시킨 후, 두께가 0.63㎛인 필름을 수득한다. 노광은, 1mJ/㎠의 스텝으로 KrF 엑시머 레이저 방사선(248nm)을 사용하여 5:1 발사 노광장치(Canon FPA 4500, NA=0.37)상에서 수행한다. 그 다음, 열판 위에서 60초 동안 웨이퍼를 완전히 건조시키고, 이러한 공정에 통상 사용되는 0.131N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액 중에서 웨이퍼를 90초 동안 현상시킨다. 12mJ/㎠의 노광량에서, 0.5㎛의 라인들이 분해된, 수직 프로파일을 갖는 정확히 재생된 포지티브 서브세미마이크론 구조물이 수득된다.

적용 실시예 3

합성 실시예 8에서 제조한 중합체(Mw=8,000, Mw/Mn=7) 84.6중량부, 4,4'.4" ,,4'''-테트라키스(1,5-펜탄디일-3-일리덴)페놀 10중량부, 트리페닐설포늄트리플레이트 5.0중량부 및 4,4'-디아미노디페닐 에테르 0.4중량부를 메틸 3-메톡시프로피오네이트(고체 함량 19.0%)에 용해시킨다. 감광성 내식막 용액을 구멍 크기가 0.2㎛인 테플론 막 여과기로 여과하고 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 피복시켜 열판 위에서 130℃로 60초 동안 건조시킨후, 두께가 0.72㎛인 필름을 수득한다.

노광은, 1mJ/㎠의 스텝으로 KrF 엑시머 레이저 방사선(248nm)을 사용하여 5:1 발사 노광 장치(Canon FPA 4500, NA=0.37)상에서 수행한다. 그 다음, 열판 위에서 60초 동안 웨이퍼를 완전히 건조시키고, 이러한 공정에 통상 사용되는 0.131N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액 속에서 웨이퍼를 90초 동안 현상시킨다. 10mJ/㎠의 노광량에서, 0.45㎛의 라인들이 분해된, 수직 프로파일을 갖는 정확히 재생된 포지티브 서브세미마이크론 구조물이 수득된다.

적용 실시예 4

합성 실시예 9에서 제조한 중합체 96.85중량부, 2-니트로-6-(트리플루오로메틸)벤질 4-메톡시벤젠설포네이트 5중량부 및 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.45중량부를 1-메톡시-2-프로필 아세테이트 354중량부에 용해시킨다. 당해 용액을 구멍 직경이 0.2㎛인 여과기로 여과하고 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 피복시켜 열판 위에서 130℃로 60초 동안 예비건조시킨 후, 두께가 0.763㎛인 필름을 수득한다. 노광은, 2mJ/㎠의 스텝으로 암 영역 마스크(dark-field mask)를 통해 KrF 엑시머 레이저 방사선(248nm)을 사용하여 5:1 발사 노광 장치(Canon FPA 4500, NA=0.37)상에서 수행한다. 열판 위에서 110℃로 60초 동안 웨이퍼를 완전히 건조시킨 후, 시판되는 0.262N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액 속에서 60초 동안 웨이퍼를 현상시킨다. 40mJ/㎠의 노광량에서, 0.31㎛의 라인들이 분해된, 수직 프로파일을 갖는 정확히 재생된 포지티브 서브세미마이크론 구조물이 수득된다.

적용 실시예 5

적용 실시예 4로부터의 감광성 내식막 용액을 유사한 청정실 조건하에서 처리한다. 그러나, 적용 실시예 4와는 대조적으로, 노광과 후속적인 건조 완결 단계사이의 공정은 8시간 동안 중단된다(8시간의 노광 후 지연).

실시예 4에 기재된 바와 같이, 현상된 구조의 프로파일은 수직이며 T-형태의 변형을 나타내지 않는다("캡핑(capping)" 되지 않음). 이 시간 동안 구조물 폭의 변화(라인 폭의 감소)는 공칭 라인 폭의 10%인 통상의 공정 허용치 미만이다.

적용 실시예 6

합성 실시예 10에서 제조한 중합체 98.85중량부, 트리페닐설포늄 트리플레이트 1.0중량부 및 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.15 중량부를 1-메톡시-2-프로필 아세테이트(고체 함량 22%)에 용해시킨다.

당해 용액을 구멍 직경이 0.2㎛인 여과기로 여과하고 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 피복시켜 열판 위에서 130℃로 60초 동안 예비 건조시킨후, 두께가 0.785㎛인 필름을 수득한다.

노광은, 3mJ/㎠의 스텝으로 암 영역 마스크를 통해 KrF 엑시머 레이저 방사선(248nm)을 사용하여 5:1 발사 노광 장치(Canon FPA 4500, NA=0.37)상에서 수행한다. 그 다음, 열판 위에서 110℃로 60초 동안 웨이퍼를 완전히 건조시킨 후, 시판되는 0.262N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액 속에서 60초 동안 웨이퍼를 현상시킨다.

30mJ/㎠의 노광량에서, 0.30㎛의 라인들이 분해된, 수직 프로파일을 갖는 정확히 재생된 포지티브 서브세미마이크론 구조물이 수득된다.

적용 실시예 7

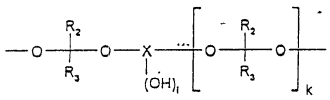
현상 후에 생성된 적용 실시예 6으로부터의 웨이퍼를 열판 위에서 140℃로 150초 동안 완전히 건조시킨다. 50㎛의 구조물 및 서브세미마이크론 상 둘 다의 경우에, 주사 전자 현미경으로 어떠한 열 변형도 관찰되지 않는다.

본 발명은 이의 특정 양태를 참조로 하여 위에 기술하였으나, 본 명세서에 기술된 발명의 개념에서 벗어나지 않으면서 여러가지 변화, 수정 및 변형이 이루어질 수 있음은 명백하다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청구의 범위의 취지 및 광의의 범주 내에 속하는 모든 변화, 수정 및 변형을 포함한다. 본 명세서에서 인용된 모든 특허 출원, 특허 및 기타 문헌들은 참고로 전체로 인용한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식(I)의 구조 단위를, 산 분해 가능한 보호 그룹에 의해 완전히 치환되기나 부분적으로 치환된 COOH 그룹 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 측쇄에 포함하는 다수의 중합체 주쇄들 사이의 브릿지 구성원으로서, 산과 반응시켜 수득한 그 분해 생성물이 알칼리성 현상제 수용액에 대해 가용성을 나타내는 양으로 포함하는, 알칼리성 현상제 수용액에 대해 불용성인 중합체.



(I)

상기 식에서,

R_2는 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, C_5-C_{14} 아릴 또는 C_6-C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 그룹은, 필요에 따라, 하나이상의 하이드록실 그룹 또는 니트로 그룹에 의해 치환되거나 하나 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다)이고,

R_3은 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{10} 사이클로알킬, C_5-C_{14} 아릴 또는 C_6-C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 그룹은, 필요에 따라, 하나 이상의 하이드록실 그룹 또는 니트로 그룹에 의해 치환되거나 하나 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다)이며,

X는 k+1가의 유기 라디칼이고,

k는 1 내지 5의 수이며,

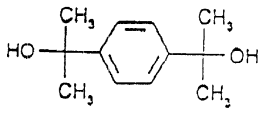
l은 0 내지 4의 수이다.

청구항 2.

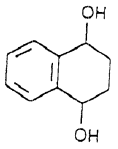
제1항에 있어서, R_2 가 수소이고, R_3 이 메틸 또는 에틸인 중합체.

청구항 3.

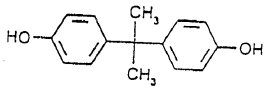
제1항에 있어서, X가 에틸렌, 이소프로필리덴 또는 사이클로헥실렌이거나, 두 개 이상의 OH 그룹이 제거된 일반식(IIa) 내지 (IIj)의 폴리하이드록시 화합물의 2가 또는 다가 라디칼인 중합체.



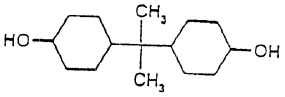
(IIa)



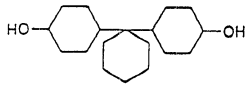
(IIb)



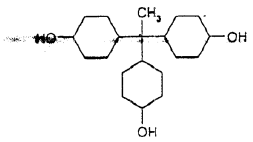
(IIc)



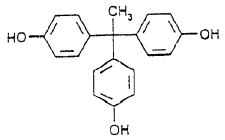
(IId)



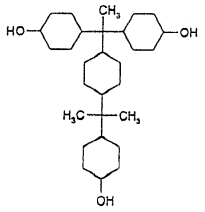
(IIe)



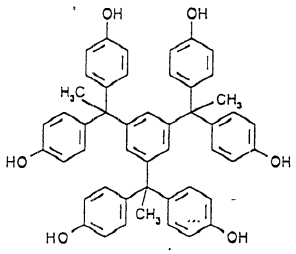
(IIf)



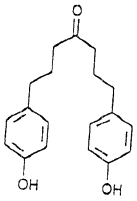
(IIg)



(IIh)



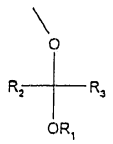
(IIi)



(IIj)

청구항 4.

제1항에 있어서, 산 분해 가능한 보호그룹으로서, 일반식(II)의 그룹을 포함하는 중합체.



(II)

상기 식에서,

R_2 및 R_3은 제1항에서 일반식(I)에 대하여 정의한 바와 같고,

R_1은 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{10} 사이클로알킬, C_5-C_{14} 아릴 또는 C_6-C_{30} 아르알킬(여기서, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아르알킬 그룹들은, 필요에 따라, 하나 이상의 하이드록실 그룹 또는 니트로 그룹에 의해 치환되거나 하나 이상의 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있다)이다.

청구항 5.

제1항에 있어서, 보호 그룹 함량[S=m/(m+n)]이 0.05 내지 0.95 이고 가교결합도[V=o/(m+n+o)]가 0.001 내지 0.5(여기서, m은 산 분해가능한 보호 그룹의 수이고, n은 COOH 그룹의 수와 페놀성 하이드록실 그룹의 수의 합이며, o는 일반식(I)의 브릿지 구성원의 수이다)인 중합제.

청구항 6.

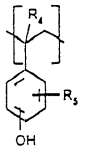
제5항에 있어서, 보호 그룹 함량(S)이 0.07 내지 0.65인 중합체.

청구항 7.

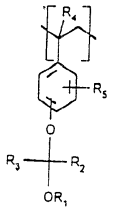
제5항에 있어서, 가교결합도(V)가 0.002 내지 0.2인 중합체.

청구항 8.

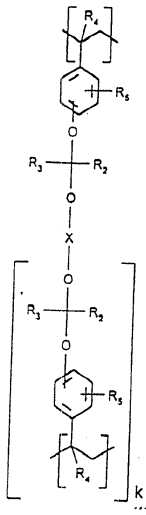
제1항에 있어서, 일반식(III), (IV) 및 (V)의 반복 구조 단위를 포함하는 중합체.



(III)



(IV)



(V)

상기 식에서,

R_2, R_3, k 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같고,

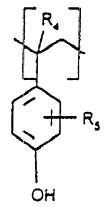
R_1은 제4항에서 일반식(II)에 대하여 정의한 바와 같으며,

R_4는 수소, 메틸 또는 할로겐이고,

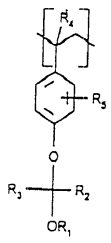
R_5는 수소, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 또는 할로겐이다.

청구항 9.

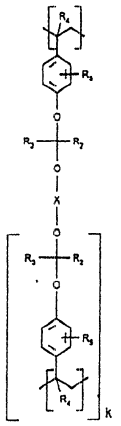
제1항에 있어서, 일반식(IIIa), (IVa) 및 (Va)의 반복 구조 단위를 포함하는 중합체.



(IIIa)



(IVa)



(Va)

상기 식에서,

R_2, R_3, k 및 X는 제1항에서 정의한 바와 같고,

R_1은 제4항에서 일반식(II)에 대해 정의한 바와 같으며,

R_4는 수소, 메틸 또는 할로겐이고,

R_5는 수소, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 또는 할로겐이다.

청구항 10.

제4항에 있어서, R_1이 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급-부틸 또는 사이클로헥실인 일반식(II)의 보호 그룹을 포함하는 중합체.

청구항 11.

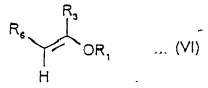
제4항에 있어서, R_2가 수소이고, R_3이 메틸 또는 에틸인 일반식(II)의 보호 그룹 및 일반식(I)의 브릿지 구성원을 포함하는 중합체.

청구항 12.

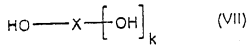
제8항에 있어서, R_4 및 R_5가 수소인 일반식(III), (IV) 및 (V)의 반복 구조 단위를 포함하는 중합체.

청구항 13.

COOH 그룹 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 측쇄에 포함하는 중합체를 일반식(VI)의 비닐 에테르 및 일반식(VII)의 폴리하이드록시 화합물과 반응시켜 제1항에 따르는 중합체를 제조하는 방법.



... (VI)



(VII)

상기 식에서,

R_1 및 R_3 은 제4항에서 일반식(II)에 대하여 정의한 바와 같고,

R_6 은 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_5 - C_{10} 사이클로알킬, C_5 - C_{14} 아릴 또는 C_6 - C_{30} 아르알킬이며,

X 및 k는 제1항에서 일반식(I)에 대하여 정의한 바와 같다.

청구항 14.

제1항에 따르는 중합체(A) 70.0 내지 99.9중량%와 화학 방사선에 노광시 산을 형성하는 물질(B) 0.1 내지 30.0중량% (성분(A)와 성분(B)의 양은 이들의 총량을 기준으로 한다)를 포함하는 방사선 민감성 조성물.

청구항 15.

제14항에 있어서, 성분(B)로서, 오늄염, 디설폰 화합물 또는 니트로벤질 설포네이트를 포함하는 방사선 민감성 조성물.

청구항 16.

제14항에 있어서, 성분(A)와 성분(B) 뿐만 아니라, 성분(C)로서, 유기 용매를 추가로 포함하는 방사선 민감성 조성물.

청구항 17.

제14항에 있어서, 성분(A)와 성분(B) 뿐만 아니라, 성분(D)로서 , N-함유 헤테로사이클릭 화합물 또는 방향족 아민을 추가로 포함하는 방사선 민감성 조성물.

청구항 18.

(I) 기판을 제14항에 따르는 방사선 민감성 조성물로 피복시키고,

(II) 피복된 기판을 소정의 패턴으로 화학 방사선에 노광시킨 다음,

(III) 노광된 기판을 포지티브 작용성 내식막용 현상제로 현상함으로써 포지티브 상을 형성시키는 방법.

청구항 19.

제14항에 따르는 방사선 민감성 조성물을 사용하여 제조된 인쇄판, 인쇄 회로 또는 집적 회로.