(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0167373
(43) 공개일자 2023년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/28 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/285 (2022.08)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7035115
(22) 출원일자(국제) 2022년03월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년10월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/011547
(87) 국제공개번호 WO 2022/215456
국제공개일자 2022년10월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-064980 2021년04월06일 일본(JP)

(71) 출원인
니치유 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 시부야쿠 에비스 4쵸메 20반 3고
(72) 발명자
야마다 아야카
일본, 효고 6600095, 아마가사키시, 오하마쵸 1쵸메, 56, 씨/오 니치유 가부시키가이샤
카와노 미즈키
일본, 카나가와 2100865, 카와사키시, 카와사키구, 치도리쵸, 3-3, 씨/오 니치유 가부시키가이샤
나가사와 아츠시
일본, 효고 6600095, 아마가사키시, 오하마쵸 1쵸메, 56, 씨/오 니치유 가부시키가이샤
(74) 대리인
특허법인한얼

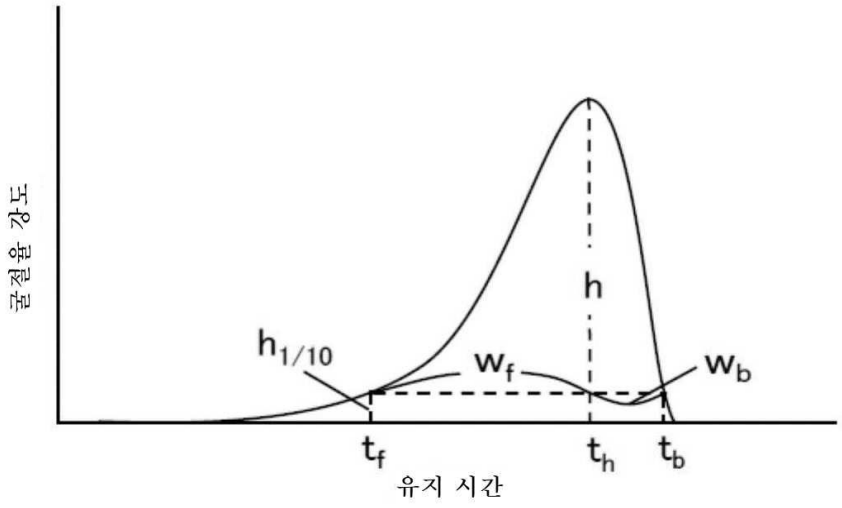
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **포토레지스트용 수지, 포토레지스트 및 경화물**

(57) 요 약

본 발명은 특정의 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트인 모노머 (A), 카르복시기를 갖는 모노머 (B), 및 그 밖의 공중합 가능한 모노머 (C)의 공중합체이며, 상기 모노머 (A)의 구성 단위, 상기 모노머 (B)의 구성 단위 및 상기 모노머 (C)의 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 상기 모노머 (A)의 구성 단위의 양이 0.5 내지 15몰이며, 상기 모노머 (B)의 구성 단위의 양이 5 내지 35몰이며, 또한 상기 모노머 (C)의 구성 단위의 양이 50 내지 94.5몰인 포토레지스트용 수지를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 290/062 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

모노머 (A),

카르복시기를 갖는 모노머 (B), 및

그 밖의 공중합 가능한 모노머 (C)

의 공중합체이고,

상기 모노머 (A)가 식 (1):

$CH_2=CR-COO-(AO)_n-H$ (1)

(식 (1) 중,

R은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

AO는, 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌기의 적어도 1종을 나타내고, 2종 이상의 AO가 존재하는 경우, $(AO)_n$의 부가 형태는, 블록 또는 랜덤 중 어느 것이어도 되고, 그리고

n은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 5 내지 100의 수이다.)

로 표시되고, 또한 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 크로마토그램으로부터 산출되는 w_b와 w_f의 비율이, 식 (2):

$0.25 \leq w_b/w_f \leq 0.90$ (2)

(식 (2) 중, 상기 크로마토그램의 피크에 있어서, 최대 피크 높이(h)에 있어서의 유지 시간을 t_h라고 하고, 최대 피크 높이의 1/10의 높이($h_{1/10}$)에 있어서의 2개의 유지 시간을 t_f 및 t_b(단, $t_f<t_b$)라고 했을 경우, w_f는 t_h와 t_f의 차이(t_h-t_f)를 나타내고, 그리고 w_b는 t_b와 t_h의 차이(t_b-t_h)를 나타낸다.)

의 관계를 충족하는, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트이며, 그리고

상기 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 상기 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 상기 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 상기 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위의 양이 0.5 내지 15몰이며, 상기 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위의 양이 5 내지 35몰이며, 또한 상기 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 양이 50 내지 94.5몰인 포토레지스트용 수지.

청구항 2

제1항에 기재된 포토레지스트용 수지, 광중합 개시제, 및 다관능 모노머를 포함하는 포토레지스트.

청구항 3

제2항에 기재된 포토레지스트로부터 형성되는 경화물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 포토레지스트용 수지, 포토레지스트 및 경화물에 관한 것이다. 여기에서, "포토레지스트"란, 현상액에 대한 용해성이 광조사에 의해 변화되는 조성물을 의미하고, "포토레지스트용 수지"란, 포토레지스트를 제조하기 위하여 사용되는 수지를 의미한다.

배 경 기 술

[0002] 포토레지스트는, 텔레비전이나 스마트폰 등의 전자 제품의 제조를 위하여 널리 사용되고 있다. 포토리소그래피에서는, 일반적으로, 포토레지스트의 도포, 도포된 포토레지스트의 가열(프리 베이크), 프리 베이크 후의 도막으로의 광조사(노광), 노광 후의 도막 현상, 현상 후의 도막(패턴)의 가열(포스트 베이크)이 이루어진다. 네거티브형 포토레지스트를 사용하는 포토리소그래피에서는, 종종, 알칼리 현상액에 의해 미노광 부분의 도막이 제거된다.

[0003] 근년에는, 전자 제품의 소형화, 집적 회로의 미세화, 표시 장치의 고세밀화에 따라, 미세한 패턴 형성이 요구되고 있다. 그 때문에, 도포성이 우수하고, 또한 현상 잔사를 생기게 하지 않는 포토레지스트가 요구되고 있다.

[0004] 또한, 포토레지스트를 사용한 도막(패턴)의 형성 프로세스에 있어서, 현상 잔막율(%)(=현상 후의 도막 두께/프리 베이크 후의 도막 두께×100), 및 잔막율(%)(=포스트 베이크 후의 도막 두께/프리 베이크 후의 도막 두께×100)이 높은 것이 요구된다. 현상 잔막율 및 잔막율이 높을수록, 적은 포토레지스트로 목적으로 하는 두께의 도막(패턴)을 얻을 수 있다는 메리트가 있다.

[0005] 현상 잔사를 저감한 포토레지스트에서는, 현상 잔막율 및 해당 포토레지스트로부터 얻어지는 경화물의 밀착성이 저하되는 경향이 있다. 그래서, 현상 잔사의 저감, 높은 현상 잔막율 및 경화물이 높은 밀착성을 동시에 달성할 수 있는 포토레지스트가 요구되고 있다. 경화물의 밀착성은, 예를 들어 컬러 필터의 형성에 사용할 수 있는, 안료를 함유하는 포토레지스트에서 특히 요구되고 있다.

[0006] 특허문헌 1에는, 옥시알킬렌 단위를 갖는 (메트)아크릴계 수지와, 감광성 성분과, 광반응 개시제를 함유하는 레지스트 재료가, 열분해성이 우수하고, 저온으로 분해 제거할 수 있다는 것이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1에 개시되어 있는, 열에 의한 분해 제거로 현상 잔사를 제거하는 방법에서는, 열의 영향으로 현상 잔막율이나 잔막율이 저하되는 리스크가 있었다.

[0007] 특허문헌 2에는, 알칼리 가용성 수지, 1분자 중에 2개 이상의 비닐에테르기를 갖는 화합물, 1분자 중에 2개 이상의 블록이소시아네이트기를 갖는 화합물, 광산 발생제 및 용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 2에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 높은 현상 잔막율 및 높은 잔막율을 양립하기는 용이하지 않았다.

[0008] 특허문헌 3에는, 포토레지스트용 수지로서 특정의 노볼락형 페놀 수지를 함유하는 포토레지스트가, 내열성 및 잔막율이 우수하다는 것이 개시되어 있다(또한, 특허문헌 3에서는 "잔막율(%)=(현상 후의 감광성 수지의 막 두께/현상 전의 감광성 수지의 막 두께)×100"으로 정의되어 있음). 그러나, 특허문헌 3에 기재된 포토레지스트로부터 얻어지는 경화물의 밀착성은 충분하지 않았다.

[0009] 특허문헌 4에는, 알칼리 가용성 수지, 광중합 모노머, 광중합 개시제, 및 용제를 포함하고, 상기 광중합 개시제가, 이미다졸계, 옥심계 및 아세토페논계 광중합 개시제를 포함하는 네거티브형 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 4에 기재되어 있는 바와 같이 옥심계 개시제를 사용했을 경우, 현상 잔사 발생의 리스크가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2007-171311호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-3532호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2017-25236호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2016-170400호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은, 현상 잔사의 발생을 억제할 수 있고, 또한 현상 잔막율, 잔막율 및 경화물의 밀착성이 우수한 포토레지스트를 제조할 수 있는 포토레지스트용 수지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성할 수 있는 본 발명은 이하와 같다.

[0013] [1] 모노머 (A),

[0014] 카르복시기를 갖는 모노머 (B), 및

[0015] 그 밖의 공중합 가능한 모노머 (C)

[0016] 의 공중합체이고,

[0017] 상기 모노머 (A)가 식 (1):

[0018] $CH_2=CR-COO-(AO)_n-H$ (1)

[0019] (식 (1) 중,

[0020] R은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

[0021] AO는, 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌기의 적어도 1종을 나타내고, 2종 이상의 AO가 존재하는 경우, $(AO)_n$의 부가 형태는, 블록 또는 랜덤 중 어느 것이어도 되고, 그리고

[0022] n은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 5 내지 100의 수이다.)

[0023] 로 표시되고, 또한 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 크로마토그램으로부터 산출되는 w_b와 w_f의 비율이, 식 (2):

[0024] $0.25 \leq w_b/w_f \leq 0.90$ (2)

[0025] (식 (2) 중, 상기 크로마토그램의 피크에 있어서, 최대 피크 높이(h)에 있어서의 유지 시간을 t_h라고 하고, 최대 피크 높이의 1/10의 높이($h_{1/10}$)에 있어서의 2개의 유지 시간을 t_f 및 t_b(단, $t_f<t_b$)라고 했을 경우, w_f는 t_h와 t_f의 차이(t_h-t_f)를 나타내고, 그리고 w_b는 t_b와 t_h의 차이(t_b-t_h)를 나타낸다.)

[0026] 의 관계를 충족하는, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트이며, 그리고

[0027] 상기 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 상기 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 상기 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 상기 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위의 양이 0.5 내지 15몰이며, 상기 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위의 양이 5 내지 35몰이며, 또한 상기 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 양이 50 내지 94.5몰인 포토레지스트용 수지.

[0028] [2] 상기 [1]에 기재된 포토레지스트용 수지, 광중합 개시제, 및 다관능 모노머를 포함하는 포토레지스트.

[0029] [3] 상기 [2]에 기재된 포토레지스트로부터 형성되는 경화물.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 포토레지스트용 수지를 사용하면, 현상 잔사의 발생을 억제할 수 있고, 동시에 도포성, 현상 잔막율, 잔막율 및 경화물의 밀착성이 우수한 포토레지스트를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 w_f 및 w_b를 설명하기 위한, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트의 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 크로마토그램의 모델이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 명세서에 있어서 기호 "내지"를 사용하여 규정된 수치 범위는, "내지"의 양단(상한 및 하한)의 수치를 포함

하는 것으로 한다. 예를 들어 "2 내지 4"는, 2이상, 4 이하를 나타낸다.

[0033] 본 명세서에 있어서 "(메트)아크릴레이트"는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 나타낸다. 여기에서, (메트)아크릴레이트는, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 그 때문에, 2종 이상의 (메트)아크릴레이트가 존재할 수 있는 경우, "(메트)아크릴레이트"는, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 나타낸다. "(메트)아크릴로일기" 등의 용어도, "(메트)아크릴레이트"와 마찬가지의 의미이다.

[0034] <포토레지스트용 수지>

[0035] 본 발명의 포토레지스트용 수지는,

[0036] 모노머 (A),

[0037] 카르복시기를 갖는 모노머 (B)(본 명세서 중, 단순히 "모노머 (B)"라고 기재하는 경우가 있음), 및

[0038] 그 밖의 공중합 가능한 모노머 (C)(본 명세서 중, 단순히 "모노머 (C)"라고 기재하는 경우가 있음)

[0039] 의 공중합체이고,

[0040] 상기 모노머 (A)가 식 (1):

[0041] $CH_2=CR-COO-(AO)_n-H$ (1)

[0042] (식 (1) 중,

[0043] R은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

[0044] AO는, 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌기의 적어도 1종을 나타내고, 2종 이상의 AO가 존재하는 경우, $(AO)_n$의 부가 형태는, 블록 또는 랜덤 중 어느 것이어도 되고, 그리고

[0045] n은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타내고, 5 내지 100의 수이다.)

[0046] 로 표시되고, 또한 겔 침투 크로마토그래피 측정에 의해 구해지는 크로마토그램으로부터 산출되는 w_b와 w_f의 비율이, 식 (2):

[0047] $0.25 \leq w_b/w_f \leq 0.90$ (2)

[0048] (식 (2) 중, 상기 크로마토그램의 피크에 있어서, 최대 피크 높이(h)에 있어서의 유지 시간을 t_h라고 하고, 최대 피크 높이의 1/10의 높이($h_{1/10}$)에 있어서의 2개의 유지 시간을 t_f 및 t_b(단, $t_f<t_b$)라고 했을 경우, w_f는 t_h와 t_f의 차이(t_h-t_f)를 나타내고, 그리고 w_b는 t_b와 t_h의 차이(t_b-t_h)를 나타낸다.)

[0049] 의 관계를 충족하는, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트이며, 그리고

[0050] 상기 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 상기 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 상기 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 상기 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위의 양이 0.5 내지 15몰이며, 상기 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위의 양이 5 내지 35몰이며, 또한 상기 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 양이 50 내지 94.5몰인 것을 특징으로 한다.

[0051] 모노머 (A), 모노머 (B) 및 모노머 (C)는 모두, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이하, 모노머 (A), 모노머 (B) 및 모노머 (C)에 대하여 차례로 설명한다.

[0052] [모노머 (A)]

[0053] 먼저, 모노머 (A)에 대하여 설명한다. 모노머 (A)는 상기 식 (1)로 표시되고, 또한 상기 식 (2)의 요건을 충족시키는 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트이다.

[0054] 식 (1) 중의 R은, 모노머 (A)의 중합 용이함의 관점에서, 바람직하게는 메틸기이다.

[0055] 식 (1) 중의 AO는, 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌기의 적어도 1종이며, 바람직하게는 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기 및 옥시부틸렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 보다 바람직하게는 옥시에틸렌기 및/또는 옥시프로필렌기이며, 더욱 바람직하게는 옥시프로필렌기(즉, $-CH_2CH(CH_3)O-$ 또는 $-CH(CH_3)CH_2O-$)이다.

[0056] 식 (1) 중의 n은, 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수이다. 그 때문에, n은, 소수이어도 된다. n은, 본 발명의 포토레지스트용 수지를 포함하는 포토레지스트의 현상 잔막율의 향상, 및 경화물의 밀착성 향상의 관점에서, 바람직하게는 5 내지 60, 보다 바람직하게는 5 내지 50, 더욱 바람직하게는 5 내지 40이다.

[0057] 모노머 (A)는 시차 굴절률계를 사용하는 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 구해지는 크로마토그램(세로 축: 굴절율 강도, 가로 축: 유지 시간)으로부터 산출되는 w_b와 w_f의 비율 w_b/w_f가, 상기 식 (2)의 관계를 충족하는 것을 특징으로 한다(도 1 참조).

[0058] 모노머 (A)의 w_b/w_f가 0.25보다 작아지면, 모노머 (A)의 분자량 분포에 있어서의 고분자량 측의 치우침이 커지고, 중합성 관능기의 농도가 낮아져, 모노머 (A)의 중합성이 저하될 가능성이 있다. 중합성의 관점에서, w_b/w_f가, 0.30 이상인 것이 바람직하고, 0.35 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0059] 한편, 모노머 (A)의 w_b/w_f가 0.90보다 커지면, 모노머 (A) 자체 및 그러한 모노머 (A)를 포함하는 반응 용액이 겔화되기 쉬워진다. 또한 w_b/w_f가 0.90보다 커지면, 모노머 (A), 모노머 (B) 및 모노머 (C)의 공중합체인 본 발명의 포토레지스트용 수지의 분자량 분포가 커져, 이 수지를 포함하는 포토레지스트의 현상 잔사가 발생할 우려가 있다. 겔화 억제 및 현상 잔사 억제의 관점에서 w_b/w_f가 0.80 이하인 것이 바람직하고, 0.60 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0060] 본 발명에 있어서, w_b/w_f를 산출하기 위한 크로마토그램(세로 축: 굴절율 강도, 가로 축: 유지 시간)은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)의 시스템으로서 HLC-8320GPC(등록 상표), 가드 칼럼으로서 Shodex KF-G, 칼럼으로서 Shodex KF804L을 3개 연속 장착하고, 칼럼 온도 40℃, 전개 용제로서 테트라히드로푸란을 1mL/분의 유속으로 흘리고, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트에 0.1질량% 테트라히드로푸란 용액 0.1mL을 주입하고, EcoSEC GPC 계산 프로그램을 사용하여 얻어지는 것이다.

[0061] 상기 식 (2)의 요건을 충족시키는 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트인 모노머 (A)는 복합 금속 시안화물 착체 촉매(이하 "DMC 촉매"라고 약칭하는 경우가 있음)의 존재 하에서, 출발 원료(예를 들어 2-히드록시프로필메타크릴레이트)에 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드(바람직하게는 프로필렌옥시드)를 부가시킴으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 반응 용기 내에, 출발 원료와 DMC 촉매를 첨가하고, 불활성 가스 분위기의 교반 하, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드(이하, 이것들을 통합하여 "탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드"라고 기재함)를 연속 또는 단속적으로 첨가하여 부가 중합한다. 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드는 가압 하여 첨가해도 되고, 대기압 하에서 첨가해도 된다.

[0062] 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 평균 공급 속도에 제한은 없지만, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 투입량에 따라 변화시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 전체 공급량 5질량% 이상 20질량% 이하를 공급하는 동안의 속도(단위 시간당의 공급량)를 V_1, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 전체 공급량 20질량 % 초과 50질량% 이하를 공급하는 동안의 속도를 V_2, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 전체 공급량 50질량 % 초과 100질량% 이하를 공급하는 동안의 속도를 V_3이라고 했을 때, 모노머 (A)를 제조하기 위한 일 양태에서는, V_1/V_2=1.1 내지 2.0, V_2/V_3=1.1 내지 1.5가 되도록 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드의 평균 공급 속도를 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 모노머 (A)를 제조하는 다른 일 양태에서는, V_1/V_2=0.4 내지 0.9, V_2/V_3=0.5 내지 0.95가 되도록 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드의 평균 공급 속도를 제어하는 것이 바람직하다.

[0063] 또한, 출발 원료에 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드를 부가시키기 위한 반응 온도는, 50℃ 내지 120℃가 바람직하고, 70℃ 내지 90℃가 보다 바람직하다. 이 반응 온도가 50℃보다 낮으면 반응 속도가 매우 작고, 120℃보다 높으면, 출발 원료에 있어서의 중합성기의 중합이나, 착색의 문제가 생긴다.

[0064] 출발 원료 및 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드에 포함되는 미량의 수분량에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 출발 원료에 포함되는 수분량은, 0.5질량% 이하, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드에 포함되는 수분량은, 0.01질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0065] DMC 촉매의 사용량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 제조되는 모노머 (A)(즉, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트) 100질량부에 대하여 0.0001 내지 0.1질량부가 바람직하고, 0.001 내지 0.05질량부가 보다 바람직하다. DMC 촉매의 반응계로의 투입은 처음에 일괄하여 행해도 되고, 순차 분할하여 행해도 된다. 중합 반응 종료 후, DMC 촉매의 제거를 행한다. 촉매의 제거는, 여과 분별이나 원심 분리, 합성 흡착제에 의한 처리 등의

공지된 방법에 의해 행할 수 있다.

[0066] 제조되는 모노머 (A)(즉, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트)의 제조에 있어서, DMC 촉매는 공지된 것을 사용할 수 있다. DMC 촉매는, 예를 들어 식 (3):

[0067] $M_a[M'_x(CN)_y]_b(H_2O)_c \cdot (L)_d$ (3)

[0068] (식 (3) 중, M 및 M'는, 금속 원자를 나타내고, L은, 유기 배위자를 나타내고, a, b, c, d, x 및 y는, 양의 정수를 나타낸다.)

[0069] 로 표시되는 것을 사용할 수 있다.

[0070] 금속 원자(금속 양이온) M으로서는, 예를 들어 Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Al(III), Sr(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II), Sn(II), Pb(II), Mo(IV), Mo(VI), W(IV), W(VI) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 Zn(II)을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0071] 금속 원자(금속 양이온) M'로서는, 예를 들어 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ni(II), V(IV), V(V) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III)를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0072] 유기 배위자 L로서는, 예를 들어 알코올, 에테르, 케톤, 에스테르 등을 사용할 수 있고, 알코올이 보다 바람직하다. 바람직한 유기 배위자는, 수용성의 것이며, 구체예로서는, tert-부틸알코올, n-부틸알코올, iso-부틸알코올, N,N-디메틸아세트아미드, 에틸렌글리콜디메틸에테르(글라임), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(디글라임) 등을 들 수 있다. 특히 바람직한 DMC 촉매는, tert-부틸알코올이 배위된 $Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2(H_2O)_4$(tert-부틸알코올)$_2$이다.

[0073] 출발 원료에 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드를 부가시키는 반응에 있어서는, 그 밖의 첨가제를 사용해도 된다. 예를 들어 중합 금지제로서 히드로퀴논(HQ), 히드로퀴논모노메틸에테르(MQ), 2,6-디-tert-부틸히드록시톨루엔(BHT), 디-tert-부틸히드록시아니솔(BHA), α-토코페롤, β-토코페롤, ɣ-토코페롤 등을 반응계에 첨가할 수 있다. 중합 금지제는, 바람직하게는 MQ 및/또는 BHT이며, 보다 바람직하게는 BHT이다. 중합 금지제의 첨가량으로서는, 출발 원료(예를 들어 2-히드록시프로필메타크릴레이트)와 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드와의 합계 100질량부에 대하여 0.001 내지 0.3질량부가 바람직하다. 이 첨가량이 0.001질량부보다 적으면, 중합 금지제의 기능이 불충분해져, 탄소수 2 내지 4의 알킬렌옥시드 부가 중에 겔화가 생길 가능성이 있다. 한편, 이 첨가량이 0.3질량부보다 많으면, 얻어지는 모노머 (A)(즉, 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트)의 순도가 낮아지는 경우가 있다.

[0074] 모노머 (A), 모노머 (B) 및 모노머 (C)의 공중합체인 본 발명의 포토레지스트용 수지 중의 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위의 양은, 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 0.5 내지 15몰, 바람직하게는 1 내지 10몰, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5몰이다. 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위의 양을 상기 범위 내로 조정함으로써, 본 발명의 포토레지스트용 수지를 포함하는 포토레지스트의 현상 잔사를 억제할 수 있고, 또한 상기 포토레지스트로부터 형성되는 경화물의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 상기 구성 단위의 양은, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 제조 시의 모노머 사용량으로부터 산출할 수 있다.

[0075] [모노머 (B)]

[0076] 다음에 모노머 (B)에 대하여 설명한다. 모노머 (B)는 카르복시기를 갖는 모노머이다. 또한, 본 발명의 포토레지스트용 수지는, 모노머 (A), 모노머 (B) 및 모노머 (C)의 공중합체이기 때문에, 모노머 (B)는 모노머 (A) 및 모노머 (C)과 공중합 가능한 모노머이다.

[0077] 모노머 (B)는 바람직하게는 카르복시기 및 올레핀성 이중 결합을 갖는 모노머이며, 보다 바람직하게는 카르복시기 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 모노머이다.

[0078] 본 발명의 일 양태에 있어서, 모노머 (B)는 바람직하게는 (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산 및 이타콘산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다. 모노머 (B)의 반응성 및 입수 용이성, 그리고 본 발명의 포토레지스트용 수지의 알칼리 현상액에 대한 용해성의 관점에서, 모노머 (B)는 바람직하게는 (메트)아크릴산이며, 보다 바람직하게는 메타크릴산이다.

[0079] 모노머 (A), 모노머 (B) 및 모노머 (C)의 공중합체인 본 발명의 포토레지스트용 수지 중의 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위의 양은, 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 5 내지 35몰, 바람직하게는 10 내지 30몰, 보다 바람직하게는 15 내지 25몰이다. 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위의 양을 상기 범위 내로 조정함으로써, 본 발명의 포토레지스트용 수지를 포함하는 포토레지스트의 현상 잔사를 억제할 수 있다. 상기 구성 단위의 양은, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 제조 시의 모노머 사용량으로부터 산출할 수 있다.

[0080] [모노머 (C)]

[0081] 이어서, 그 밖의 공중합 가능한 모노머 (C)에 대하여 설명한다. "그 밖의 공중합 가능한 모노머 (C)"란, 상기 모노머 (A) 및 상기 모노머 (B)과 다르며, 또한 이것들과 공중합 가능한 모노머를 의미한다.

[0082] 모노머 (C)로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산 에스테르, 방향족 비닐 화합물, 말레이미드 화합물을 들 수 있다.

[0083] (메트)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산 펜틸, (메트)아크릴산 헥실, (메트)아크릴산 시클로헥실, (메트)아크릴산 헵틸, (메트)아크릴산 옥틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 노닐, (메트)아크릴산 데실, (메트)아크릴산 도데실, (메트)아크릴산 페닐, (메트)아크릴산 벤질, (메트)아크릴산 2-메톡시에틸, (메트)아크릴산 3-메톡시부틸, (메트)아크릴산 2-히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 4-히드록시부틸, (메트)아크릴산 글리세롤, (메트)아크릴산 4-히드록시페닐, (메트)아크릴산 스테아릴, (메트)아크릴산 글리시딜 등을 들 수 있다. 이것들 중에서, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산 시클로헥실, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 벤질, (메트)아크릴산 2-히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 글리세롤, (메트)아크릴산 히드록시페닐, 및 (메트)아크릴산 글리시딜이 바람직하고, (메트)아크릴산 메틸 및 (메트)아크릴산 시클로헥실이 보다 바람직하고, 메타크릴산 메틸 및 메타크릴산 시클로헥실이 더욱 바람직하다.

[0084] 방향족 비닐 화합물로서는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, o-에틸스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 4-클로로스티렌, 4-히드록시스티렌, 4-tert-부톡시스티렌, 4-비닐톨루엔, 2-비닐나프탈렌, 4-이소프로페닐페놀 등을 들 수 있다. 이것들 중에서, 스티렌이 바람직하다.

[0085] 말레이미드 화합물로서는, 예를 들어 N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디에틸페닐)말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드 등을 들 수 있다. 이것들 중에서, N-페닐말레이미드 및 N-시클로헥실말레이미드가 바람직하고, N-페닐말레이미드가 보다 바람직하다.

[0086] 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 모노머 (C)는 (메트)아크릴산 에스테르, 방향족 비닐 화합물 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0087] 본 발명의 다른 양태에 있어서, 모노머 (C)는 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산 펜틸, (메트)아크릴산 헥실, (메트)아크릴산 시클로헥실, (메트)아크릴산 헵틸, (메트)아크릴산 옥틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 노닐, (메트)아크릴산 데실, (메트)아크릴산 도데실, (메트)아크릴산 페닐, (메트)아크릴산 벤질, (메트)아크릴산 2-메톡시에틸, (메트)아크릴산 3-메톡시부틸, (메트)아크릴산 2-히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 4-히드록시부틸, (메트)아크릴산 글리세롤, (메트)아크릴산 4-히드록시페닐, (메트)아크릴산 스테아릴, (메트)아크릴산 글리시딜, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, o-에틸스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 4-클로로스티렌, 4-히드록시스티렌, 4-tert-부톡시스티렌, 4-비닐톨루엔, 2-비닐나프탈렌, 4-이소프로페닐페놀, N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디에틸페닐)말레이미드, N-라우릴말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 및 N-벤질말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0088] 본 발명의 다른 양태에 있어서, 모노머 (C)는 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산 시클로헥실, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 벤질, (메트)아크릴산 2-히드록시에틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산 글리세롤, (메트)아크릴산 히드록시페닐, (메트)아크릴산 글리시딜, 스티렌, N-페닐말레이미드 및 N-시클로헥실말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다.

[0089] 본 발명의 다른 양태에 있어서, 모노머 (C)는 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 시클로헥실, 스티렌, 및 N-페닐말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다. 이 양태에 있어서, 모노머 (C)는 (i) (메트)아크릴산 시클로헥실이거나, 또는 (ii) (메트)아크릴산 메틸, 스티렌, 및 N-페닐말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나, 그리고 (메트)아크릴산 시클로헥실인 것이 바람직하다.

[0090] 본 발명의 다른 양태에 있어서, 모노머 (C)는 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 시클로헥실, 스티렌, 및 N-페닐말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이다. 이 양태에 있어서, 모노머 (C)는 (i)메타크릴산 시클로헥실이거나, 또는 (ii) 메타크릴산 메틸, 스티렌, 및 N-페닐말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나, 그리고 메타크릴산 시클로헥실인 것이 바람직하다.

[0091] 모노머 (A), 모노머 (B) 및 모노머 (C)의 공중합체인 본 발명의 포토레지스트용 수지 중의 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 양은, 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 50 내지 94.5몰, 바람직하게는 60 내지 89몰, 보다 바람직하게는 70 내지 83.5몰이다. 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 양을 상기 범위 내로 조정함으로써, 현상 잔막율 및 잔막율이 우수한 포토레지스트를 제조할 수 있는 포토레지스트용 수지를 얻을 수 있다. 상기 구성 단위의 양은, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 제조 시의 모노머 사용량으로부터 산출할 수 있다.

[0092] 본 발명의 포토레지스트용 수지 중의, (메트)아크릴산 에스테르에서 유래하는 구성 단위의 양은, 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 바람직하게는 30 내지 94.5몰, 보다 바람직하게는 50 내지 89몰이다. (메트)아크릴산 에스테르에서 유래하는 구성 단위의 양을 상기 범위 내로 조정함으로써, 본 발명의 포토레지스트용 수지를 사용하여, 현상 잔막율 및 잔막율이 양호한 포토레지스트를 제조할 수 있다. 상기 구성 단위의 양은, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 제조 시의 모노머 사용량으로부터 산출할 수 있다.

[0093] 본 발명의 포토레지스트용 수지 중의 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위의 양은, 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 바람직하게는 0 내지 40몰, 보다 바람직하게는 0 내지 30몰이다. 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위의 양을 상기 범위 내로 조정함으로써, 본 발명의 포토레지스트용 수지를 사용하여, 현상 잔막율, 및 잔막율이 양호한 포토레지스트를 제조할 수 있다. 상기 구성 단위의 양은, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 제조 시의 모노머 사용량으로부터 산출할 수 있다.

[0094] 본 발명의 포토레지스트용 수지 중의 말레이미드 화합물에서 유래하는 구성 단위의 양은, 모노머 (A)에서 유래하는 구성 단위, 모노머 (B)에서 유래하는 구성 단위 및 모노머 (C)에서 유래하는 구성 단위의 합계 100몰에 대하여 바람직하게는 0 내지 30몰, 보다 바람직하게는 0 내지 20몰이다. 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구성 단위의 양을 상기 범위 내로 조정함으로써, 본 발명의 포토레지스트용 수지를 사용하여, 현상 잔막율 및 잔막율이 양호한 포토레지스트를 제조할 수 있다. 상기 구성 단위의 양은, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 제조 시의 모노머 사용량으로부터 산출할 수 있다.

[0095] [포토레지스트용 수지의 중량 평균 분자량(Mw)]

[0096] 본 발명의 포토레지스트용 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 바람직하게는 3,000 내지 100,000, 보다 바람직하게는 4,000 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 30,000이다. 상기 Mw는, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 폴리스티렌 환산으로 구할 수 있다. 상기 Mw가 너무 낮으면, 본 발명의 포토레지스트 수지를 포함하는 포토레지스트로부터 형성되는 경화물의 밀착성이 부족할 우려가 있고, 상기 Mw가 너무 높으면, 상기 포토레지스트의 현상성 등이 악화될 우려가 있다.

[0097] [포토레지스트용 수지의 제조 방법]

[0098] 이어서, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0099] 본 발명의 포토레지스트용 수지는, 모노머 혼합물을 라디칼 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 중합 방법으로서는, 예를 들어 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합 등을 들 수 있다. 이것들 중에서, 본 발명의 포토레지스트용 수지의 중량 평균 분자량을, 상술한 바람직한 범위 내로 조정하기 쉽다고 하는 점에서, 용액 중합이 바람직하다.

[0100] 중합 개시제는, 공지된 것을 사용할 수 있다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 유기 과산화물, 아조 화합물 등을 들 수 있다. 중합 개시제는, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0101] 유기 과산화물로서는, 예를 들어 tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-헥실퍼옥시피발레이트, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(tert-부틸퍼옥시)옥탄, n-부틸-4,4-비스(tert-부틸퍼옥시)발레레이트, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드로퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시-m-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트 등을 들 수 있다.

[0102] 아조 화합물로서는, 예를 들어 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(시클로헥산-1-카르보니트릴), 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2-페닐아조-4-메톡시-2,4-디메틸-발레로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-페닐프로피온아미딘)디염산염, 2,2'-아조비스[N-(4-클로로페닐)-2-메틸프로피온아미딘]디염산염, 2,2'-아조비스[N-히드록시페닐]-2-메틸프로피온아미딘]디염산염, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(페닐메틸)프로피온아미딘]디염산염, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-프로페닐)프로피온아미딘]디염산염, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디염산염, 2,2'-아조비스[N-(2-히드록시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]디염산염, 2,2'-아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판]디염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디염산염, 2,2'-아조비스[2-(4,5,6,7-테트라히드로-1H-1,3-디아제핀-2-일)프로판]디염산염, 2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라히드로피리미딘-2-일)프로판]디염산염, 2,2'-아조비스[2-(5-히드록시-3,4,5,6-테트라히드로피리미딘-2-일)프로판]디염산염, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드)디하이드레이트, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 2,2'-아조비스[2-(히드록시메틸)프로피오니트릴] 등을 들 수 있다.

[0103] 중합 개시제의 사용량은, 사용하는 모노머의 조합이나, 반응 조건 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 중합 개시제 및 모노머를 반응기에 첨가하는 방법에 특별히 한정은 없다. 예를 들어 중합 개시제 및 모노머의 전량을 일괄적으로 반응기에 첨가해도 되고, 중합 개시제 및 모노머를, 분할하여(예를 들어 적하하여) 반응기에 첨가해도 된다.

[0104] 용액 중합에 사용하는 용매는, 모노머 및 중합 개시제를 용해할 수 있는 것인 한, 특별히 한정은 없다. 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0105] 용액 중의 각 모노머 농도의 합계는, 바람직하게는 10 내지 60질량%, 보다 바람직하게는 20 내지 50질량%이다. 상기 농도의 합계가 너무 낮으면, 중합 후에 모노머가 잔존되기 쉬워, 얻어지는 본 발명의 포토레지스트용 수지의 중량 평균 분자량이 저하될 우려가 있고, 상기 농도의 합계가 너무 높으면, 중합 시의 발열을 제어하기 어려워질 우려가 있다.

[0106] 중합 온도는, 모노머의 종류, 중합 개시제의 종류, 용매의 종류 등에 따라, 당업자라면 적절히 설정할 수 있다. 중합 온도는, 예를 들어 50℃ 내지 120℃이다. 중합 시간은, 중합 개시제의 종류, 중합 온도 등에 따라, 당업자라면 적절히 설정할 수 있다. 예를 들어 중합 개시제로서 tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트를 사용하고, 중합 온도가 70℃인 경우, 중합 시간은, 예를 들어 6시간 정도이다.

[0107] 용액 중합에 의해 얻어진 본 발명의 포토레지스트용 수지의 용액을, 그대로, 포토레지스트의 제조에 사용해도 된다. 또한, 얻어진 본 발명의 포토레지스트용 수지의 용액으로부터, 공지된 수단(예를 들어 용매 증류 제거, 고액 분리 등)에 의해 본 발명의 포토레지스트용 수지를 단리하고, 단리된 상기 수지를, 포토레지스트의 제조에 사용해도 된다.

[0108] <포토레지스트>

[0109] 본 발명의 포토레지스트는, 본 발명의 포토레지스트용 수지, 광중합 개시제, 및 다관능 모노머를 포함한다. 본 발명의 포토레지스트는, 광조사에 의해 현상액에 대한 용해성이 저하되는 조성물, 즉, 노광 후에 현상 부분이 남는 네거티브형 포토레지스트이다. 본 발명의 포토레지스트용 수지, 광중합 개시제, 및 다관능 모노머는, 모두 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0110] 본 발명의 포토레지스트 중에서 사용하는 포토레지스트용 수지의 설명은, 상술한 바와 같다. 이하, 광중합 개

시제 및 다관능 모노머에 대하여, 차례로 설명한다.

[0111] [광중합 개시제]

[0112] 광중합 개시제로서는, 특별히 한정은 없고, 포토레지스트의 분야에서 공지된 광중합 개시제를 사용할 수 있다.

[0113] 광중합 개시제로서는, 예를 들어 방향족 케톤, 퀴논 화합물, 벤조인 화합물, 벤조인에테르 화합물, 벤질 유도체, 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체, 글리신 화합물, 아크리딘 유도체, 옥심에스테르, 쿠마린 화합물, 티오크산톤 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물 등을 들 수 있다. 이것들은, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0114] 방향족 케톤으로서는, 예를 들어 벤조페논, N,N,N,N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로파논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논(미힐러케톤), 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논 등을 들 수 있다.

[0115] 퀴논 화합물로서는, 예를 들어 알킬안트라퀴논, 페난트렌퀴논 등을 들 수 있다.

[0116] 벤조인 화합물로서는, 예를 들어 벤조인, 알킬벤조인 등을 들 수 있다.

[0117] 벤조인에테르 화합물로서는, 예를 들어 벤조인알킬에테르, 벤조인페닐에테르 등을 들 수 있다.

[0118] 벤질 유도체로서는, 예를 들어 벤질디메틸케탈 등을 들 수 있다.

[0119] 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체로서는, 예를 들어 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐)이미다졸 이량체, 2-(o-플루오로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2-(o-메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체, 2,4-디(p-메톡시페닐)-5-페닐이미다졸 이량체, 2-(2,4-디메톡시페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체 등을 들 수 있다.

[0120] 글리신 화합물로서는, 예를 들어 N-페닐글리신 등을 들 수 있다.

[0121] 아크리딘 유도체로서는, 예를 들어 9-페닐아크리딘 등을 들 수 있다.

[0122] 옥심에스테르로서는, 예를 들어 1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온2-(O-벤조일옥심) 등을 들 수 있다.

[0123] 쿠마린 화합물로서는, 예를 들어 7-디에틸아미노-4-메틸쿠마린 등을 들 수 있다.

[0124] 티오크산톤 화합물로서는, 예를 들어 2,4-디에틸티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0125] 아실포스핀옥사이드 화합물로서는, 예를 들어 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

[0126] 광중합 개시제는, 바람직하게는 방향족 케톤, 퀴논 화합물, 벤조인 화합물, 벤조인에테르 화합물, 벤질 유도, 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체, 글리신 화합물, 아크리딘 유도체, 옥심에스테르, 쿠마린 화합물, 티오크산톤 화합물, 및 아실포스핀옥사이드 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이며, 보다 바람직하게는 방향족 케톤, 퀴논 화합물, 벤조인 화합물, 벤조인에테르 화합물, 벤질 유도, 2,4,5-트리아릴이미다졸 이량체, 글리신 화합물, 아크리딘 유도체, 옥심에스테르, 쿠마린 화합물, 티오크산톤 화합물, 또는 아실포스핀옥사이드 화합물이며, 더욱 바람직하게는 방향족 케톤이며, 특히 바람직하게는 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로파논이다.

[0127] 포토레지스트의 경화성의 관점에서, 광중합 개시제의 함유량은, 본 발명의 포토레지스트용 수지 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.01 내지 50질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 40질량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 30질량부이다.

[0128] [다관능 모노머]

[0129] 다관능 모노머란, 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 화합물을 의미한다. 다관능 모노머는, 바람직하게는 2개 이상의 올레핀성 이중 결합을 갖는 화합물이며, 보다 바람직하게는 2개 이상의 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이다.

[0130] 다관능 모노머는, 바람직하게는 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산글리콜디(메트)아크

릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 글리세린디 (메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 및 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나이며, 보다 바람직하게는 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트이며, 더욱 바람직하게는 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트이다.

[0131] 포토레지스트의 경화성의 관점에서, 다관능 모노머의 함유량은, 본 발명의 포토레지스트용 수지 100질량부에 대하여 바람직하게는 10 내지 300질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 200질량부, 더욱 바람직하게는 30 내지 150질량부이다.

[0132] [용매]

[0133] 본 발명의 포토레지스트는, 바람직하게는 용매를 포함한다. 용매는, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0134] 용매는, 포토레지스트의 분야에서 공지된 것을 사용할 수 있다. 용매로서는, 예를 들어 메틸알코올, 에틸알코올, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 벤젠, 톨루엔, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다. 포토레지스트의 도포성 관점에서, 용매의 함유량은, 포토레지스트 전체에 대하여 바람직하게는 40 내지 95질량%, 보다 바람직하게는 45 내지 85질량%이다.

[0135] [기타 성분]

[0136] 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 본 발명의 포토레지스트는, 상술한 레지스트용 수지, 광중합 개시제, 다관능 모노머, 및 용매와는 다른 기타 성분을 포함하고 있어도 된다. 기타 성분은, 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0137] 기타 성분으로서는, 예를 들어 내열 향상제, 레벨링제, 현상 조제, 커플링제, 필러(예, 무기 미립자), 열경화성 수지(예, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리비닐페놀 등), 경화제, 가소제, 중합 금지제, 산화 방지제, 소포제, 점도 조정제, 안료 등을 들 수 있다. 기타 성분의 함유량의 합계는, 포토레지스트 전체에 대하여 바람직하게는 0 내지 20질량%, 보다 바람직하게는 0 내지 15질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 10질량%이다.

[0138] [포토레지스트의 제조 방법]

[0139] 본 발명의 포토레지스트는, 본 발명의 포토레지스트용 수지, 광중합 개시제, 및 다관능 모노머, 그리고 필요에 따라 용매 및 기타 성분을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 각 성분의 혼합 방법에 특별히 한정은 없고, 전체 성분을 동시에 혼합해도 되고, 각 성분을 혼합기 내에 순차 첨가하여, 혼합해도 된다. 각 성분의 혼합 순서 및 혼합 조건에 특별히 한정은 없다. 당업자라면, 혼합 순서 및 혼합 조건을 적절히 설정하여, 포토레지스트를 제조할 수 있다.

[0140] <경화물>

[0141] 본 발명은 본 발명의 포토레지스트로부터 형성되는 경화물도 제공한다. 일반적으로, 포토레지스트의 도포, 도포된 포토레지스트의 가열(프리 베이크), 프리 베이크 후의 도막으로의 광조사(노광), 노광 후의 도막 현상, 현상 후의 도막(패턴)의 가열(포스트 베이크)에 의해, 포토레지스트로부터 경화물인 도막(패턴)이 형성된다.

[0142] 포토레지스트의 도포 방법에 특별히 한정은 없고, 공지된 도포 장치를 사용하여 포토레지스트를 도포할 수 있다. 도포 장치로서는, 예를 들어 스핀 코터, 스프레이 코터, 슬릿 코터, 잉크젯 코터 등을 들 수 있다.

[0143] 프리 베이크의 조건은, 사용하는 용매의 종류 등에 따라, 당업자라면 적절히 설정할 수 있다. 프리 베이크의 온도는, 예를 들어 70 내지 150℃이다. 프리 베이크의 시간은, 예를 들어 1 내지 30분이다.

[0144] 프리 베이크 후의 도막에, 자외선(예, i선, h선, g선), ArF 레이저, KrF 레이저 등을 조사함으로써, 노광을 행할 수 있다. 소정의 패턴을 갖는 마스크를 통하여 도막에 광을 조사해도 된다.

[0145] 현상은, 알칼리 현상액을 사용하여 행하는 것이 바람직하다. 알칼리 현상액으로서는, 예를 들어 수산화 칼륨, 수산화 나트륨 등의 알칼리 금속 산화물의 수용액, 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄 등의 수산화 제4급 암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민 등의 아민의 수용액 등을 들 수 있다. 알칼리 현상액은,

계면 활성제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0146] 노광 후의 도막의 현상 방법에 특별히 한정은 없다. 현상 방법으로서는, 예를 들어 샤워법, 디핑법, 침지법 등을 들 수 있다. 현상 시간은, 예를 들어 15 내지 150초이다. 알칼리 현상액으로 처리한 도막(패턴)을 물로 린스 또는 세정하는 것이 바람직하다. 물로의 린스 또는 세정 후에, 공지된 방법으로 도막(패턴)을 건조시키는 것이 바람직하다.

[0147] 포스트 베이크의 조건은, 사용하는 포토레지스트용 수지의 종류 등에 따라 당업자라면, 적절히 설정할 수 있다. 포스트 베이크의 온도는, 예를 들어 150 내지 250℃이다. 포스트 베이크의 시간은, 예를 들어 30 내지 90분이다.

[0148] **실시예**

[0149] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0150] (합성예 1: 복합 금속 시안화물 착체(DMC) 촉매의 합성)

[0151] 염화 아연 2.1g을 포함하는 2.0mL의 수용액 중에, 칼륨헥사시아노코발테이트 $K_3Co(CN)_6$을 0.84g 포함하는 15mL의 수용액을, 40℃에서 교반하면서 15분에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 물 16mL, 및 tert-부틸알코올 16g을 첨가하고, 70℃로 승온하여, 1시간 교반하였다. 실온까지 냉각 후, 여과 조작(1회째)을 행하여, 고체를 얻었다. 이 고체에, 물 14mL, 및 tert-부틸알코올 8.0g을 첨가하여, 30분 교반한 후, 여과 조작(2회째)을 행하여, 고체를 얻었다. 얻어진 고체에 tert-부틸알코올 18.6g, 및 메탄올 1.2g을 첨가하여, 30분 교반한 후, 여과 조작(3회째)을 행하고, 얻어진 고체를 40℃, 감압 하에서 3시간 건조시켜, DMC 촉매 $(Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2(H_2O)_4(tert\text{-부틸알코올})_2)$ 0.7g를 얻었다.

[0152] (합성예 2: 모노머 (A1)의 합성)

[0153] 온도계, 압력계, 안전 밸브, 질소 가스 취입관, 교반기, 진공 배기관, 냉각 코일 및 증기 재킷을 장비한 스테인리스제 5리터(내용적 4,890mL)의 내압 반응 장치에 2-히드록시프로필메타크릴레이트 500g(수분량 0.02질량%), 합성예 1과 동일하게 하여 얻어진 DMC 촉매 0.3g, 및 2,6-디-tert-부틸히드록시톨루엔(BHT) 0.6g을 투입하였다. 질소 치환 후, 70℃로 승온하고, 0.3MPa 이하의 조건에서, 교반하면서, 질소 가스 취입관으로부터, 프로필렌옥시드(메틸옥시란, 수분량 0.005질량%)403g을 적하하여, 반응조 내의 압력과 온도의 경시적 변화를 관찰했더니, 프로필렌옥시드 403g 적하 종료 후로부터 5시간 후, 반응조 내의 압력이 급격하게 감소하였다. 그 후, 반응조 내를 70℃로 유지하면서, 0.5MPa 이하의 조건에서, 질소 가스 취입관으로부터, 서서히 프로필렌옥시드 1132g을 적하하였다. 또한, 평균 공급 속도에 대해서는, V_1이 260g/시간, V_2가 203g/시간, V_3이 152g/시간이었다 (V_1/V_2=1.28, V_2/V_3=1.34). 적하 종료 후, 70℃에서 0.5시간 반응 시킨 후, 반응층으로부터 반응 혼합물을 빼내, 반응 혼합물의 여과 조작을 행하고, 고체를 제거하여, 액상의 모노머 (A1)을 얻었다. 얻어진 모노머 (A1)에 대하여, 상술한 HLC-8320GPC(등록 상표)를 사용한 겔 침투 크로마토그래피 측정을 행하였다.

[0154] (합성예 3: 모노머 (A2)의 합성)

[0155] 프로필렌옥시드의 부가 몰수 이외를 변경한 것 이외에는 합성예 2와 동일하게 하여, 모노머 (A2)를 합성하였다. 얻어진 모노머 (A2)에 대하여, 상기와 동일하게 하여, 겔 침투 크로마토그래피에 의한 측정을 행하였다.

[0156] 모노머 (A1) 및 (A2)의 합성에 사용한 출발 원료, 상기 식 (1)의 R, AO 및 n, 이러한 크로마토그래프로부터 구해진 w_b/w_f, 그리고 분자량을 표 1에 나타낸다. 단, 분자량은, JIS K-1557-1j에 준거하여 측정한 수산기가로부터 산출한 것이다.

표 1

	모노머 (A1)	모노머 (A2)
출발 원료	2-히드록시프로필메타크릴레이트	2-히드록시프로필메타크릴레이트
R	메틸기	메틸기
AO	옥시프로필렌기	옥시프로필렌기
n	9	34
W_b/W_f	0.79	0.42
분자량	582	2133

[0157]

[0158] (실시예 1: 포토레지스트용 수지 1의 제조)

[0159] 교반기, 온도계, 냉각기, 적하 로트 및 질소 도입관을 설치한 1L 세퍼러블 플라스크에, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르 400g을 투입하고, 플라스크 내를 질소 치환하여, 질소 분위기 하로 만들었다. 모노머 (A)로서 모노머 (A1) 9.0g(0.026mol), 모노머 (B)로서 메타크릴산(가부시키가이샤 쿠라레제 "MAA 모노머") 30.0g(0.349mol), 모노머 (C)로서 메타크릴산 시클로헥실(니치유 가부시키가이샤제 "브렘머 CHMA") 261.0g(1.516mol)을 포함하는 모노머 혼합물과, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50g, 및 중합 개시제로서 tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트(니치유 가부시키가이샤제 "퍼부틸 ND") 18.0g(0.074mol)을 포함하는 중합 개시제 용액을, 각각 조제하였다.

[0160] 반응 용기 내를 75℃까지 승온하고, 모노머 혼합물 및 중합 개시제 용액을, 동시에 각각 3시간에 걸쳐 1L 세퍼러블 플라스크에 적하하였다. 그 후, 반응 혼합물을 75℃에서 3시간 반응시켜, 포토레지스트용 수지 1(이하 "수지 1"이라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0161] (실시예 2: 포토레지스트용 수지 2의 제조)

[0162] 모노머 (A1)의 사용량을 30.0g(0.052mol)으로, 및 메타크릴산 시클로헥실의 사용량을 240.0g(1.427mol)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 2(이하 "수지 2"라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0163] (실시예 3: 포토레지스트용 수지 3의 제조)

[0164] 모노머 (A1)의 사용량을 30.0g(0.052mol)으로, 메타크릴산 시클로헥실의 사용량을 180.0g(1.070mol)으로 변경하고, 추가로 모노머 (C)로서 스티렌(NS 스티렌모노머 가부시키가이샤제 "NS스티렌") 60.0g(0.576mol)을 사용하고, 및 tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트의 사용량을 15.0g(0.061mol)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 3(이하 "수지 3"이라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0165] (실시예 4: 포토레지스트용 수지 4의 제조)

[0166] 모노머 (A1)의 사용량을 30.0g(0.052mol)으로, 메타크릴산 시클로헥실의 사용량을 210.0g (1.249mol)으로 변경하고, 추가로 모노머 (C)로서 N-페닐말레이미드(가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이제 "이미렉스 P") 30.0g(0.173mol)을 사용하고, 및 tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트의 사용량을 12.0g(0.049mol)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 4(이하 "수지 4"라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0167] (실시예 5: 포토레지스트용 수지 5의 제조)

[0168] 모노머 (A1)의 사용량을 120.0g(0.206mol)으로, 및 메타크릴산 시클로헥실의 사용량을 150.0g(0.892mol)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 5(이하 "수지 5"라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0169] (실시예 6: 포토레지스트용 수지 6의 제조)

[0170] 모노머 (A1) 9.0g(0.026mol) 대신에 모노머 (A2) 60.0g(0.028mol)을 모노머 (A)로서 사용하고, 메타크릴산 시

클로헥실의 사용량을 150.0g(0.892mol)으로 변경하고, 추가로 모노머 (C)로서 메타크릴산 메틸(가부시키가이샤 쿠라레제 "MMA 모노머") 60.0g(0.599mol)을 사용하고, 및 tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트의 사용량을 24.0g(0.098mol)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 6(이하 "수지 6"이라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0171] (실시예 7: 포토레지스트용 수지 7의 제조)

[0172] 모노머 (A1)의 사용량을 15.0g(0.026mol)으로 변경하고, 추가로 모노머 (A)로서 모노머 (A2) 15.0g(0.007mol)을 사용하고, 및 메타크릴산 시클로헥실의 사용량을 240.0g(1.427mol)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 7(이하 "수지 7"이라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0173] (비교예 1: 포토레지스트용 수지 8의 제조)

[0174] 모노머 (A) 대신의 모노머(이하 "모노머 (A')"라고 기재하는 경우가 있음) 로서 폴리프로필렌글리콜모노메타크릴레이트(니치유 가부시키가이샤제 "브렘머 PP-500") 30.0g(0.049mol), 모노머 (B)로서 메타크릴산 30.0g(0.349mol), 및 모노머 (C)로서 메타크릴산 시클로헥실 240.0g(1.427mol)을 포함하는 모노머 혼합물을 사용한 것, 및 tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트의 사용량을 15.0g(0.061mol)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 8(이하 "수지 8"이라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0175] 비교예 1에서 사용한 브렘머 PP-500(폴리프로필렌글리콜모노메타크릴레이트)의 w_b/w_f를, 상기와 동일하게 하여 측정 및 산출하였다. 그 w_b/w_f는 1.39이며, 브렘머 PP-500은, 상기 식 (2)의 요건을 충족시키지 않는 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트이다.

[0176] (비교예 2: 포토레지스트용 수지 9의 제조)

[0177] 모노머(A')로서 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(니치유 가부시키가이샤제 "브렘머 PME-1000") 30.0g(0.027mol), 모노머 (B)로서 메타크릴산 30.0g(0.349mol), 및 모노머 (C)로서 메타크릴산 시클로헥실 240.0g(1.427mol)을 포함하는 모노머 혼합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 9(이하 "수지 9"라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0178] 비교예 2에서 사용한 브렘머 PME-1000(메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트)은 말단 히드록시기가 메톡시기로 변환된 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트이며, 상기 식 (1)의 요건을 충족시키지 않는다. 또한, 브렘머 PME-1000의 w_b/w_f를, 상기와 동일하게 하여 측정 및 산출하였다. 그 w_b/w_f는 0.95이며, 브렘머 PME-1000은, 상기 (2)의 요건도 충족하지 않는 메톡시폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트이다.

[0179] (비교예 3: 포토레지스트용 수지 10의 제조)

[0180] 모노머 (A)를 사용하지 않고, 모노머 (B)로서 메타크릴산 30.0g(0.349mol), 그리고 모노머 (C)로서 메타크릴산 시클로헥실 210.0g(1.249mol) 및 메타크릴산 메틸 60.0g(0.599mol)을 포함하는 모노머 혼합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 포토레지스트용 수지 10(이하 "수지 10"이라고 기재하는 경우가 있음)의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다.

[0181] [중량 평균 분자량 (Mw), 다분산도(Mw/Mn)의 측정]

[0182] 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 이하의 조건에 의해, 수지 1 내지 수지 10의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 다분산도(Mw/Mn)를 구하였다.

[0183] 장치: 도소 가부시키가이샤제, HLC-8220

[0184] 칼럼: 쇼와 덴코 가부시키가이샤제, Shodex KF-805L

[0185] 표준 물질: 폴리스티렌

[0186] 용리액: THF(테트라히드로푸란)

[0187] 유량: 1.0mL/min

[0188] 칼럼 온도: 40℃

[0189] 검출기: RI(시차 굴절률 검출기)

[0190] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 있어서의 모노머 합계 100몰에 대한 모노머 사용량(몰), 그리고 얻어진 수지 1 내지 수지 10의 중량 평균 분자량(Mw) 및 다분산도(Mw/Mn)를 표 2 및 3에 나타낸다. 또한, 표 2 및 3에 기재된 약호의 의미는, 이하와 같다.

[0191] PP-500: 니치유 가부시키가이샤제 "브렘머 PP-500"(폴리프로필렌글리콜모노메타크릴레이트)(상기 식 (2)의 요건을 충족시키지 않는 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트)

[0192] PME-1000: 니치유 가부시키가이샤제 "브렘머 PME-1000"(메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트)(상기 식 (1) 및 (2)의 요건을 충족시키지 않는, 말단 히드록시기가 메톡시기로 변환된 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트)

[0193] MAA: 메타크릴산

[0194] CHMA: 메타크릴산 시클로헥실

[0195] MMA: 메타크릴산 메틸

[0196] ST: 스티렌

[0197] PMI: N-페닐말레이미드

[0198] Mw: 중량 평균 분자량

[0199] Mn: 수 평균 분자량

[0200] Mw/Mn: 다분산도

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
포토레지스트용 수지		수지 1	수지 2	수지 3	수지 4	수지 5	수지 6	수지 7
모노머(A) (몰)	모노머(A1)	1.4	2.8	2.5	2.8	14.3		1.4
	모노머(A2)						1.5	0.4
모노머(A') (몰)	PP-500							
	PME-1000							
모노머(B) (몰)	MAA	18.4	19.1	17.0	19.1	24.1	18.7	19.3
모노머(C) (몰)	CHMA	80.2	78.1	52.3	68.5	61.6	47.7	78.9
	MMA						32.1	
	ST			28.2				
	PMI				9.5			
Mw		16,300	17,100	20,600	29,200	15,400	12,500	14,300
Mw/Mn		2.01	2.03	2.11	2.22	2.19	2.05	1.98

모노머 사용량: 모노머 합계 100몰에 대한 사용량

[0201]

표 3

		비교예 1	비교예 2	비교예 3
포토레지스트용 수지		수지 8	수지 9	수지 10
모노머(A) (몰)	모노머(A1)			
	모노머(A2)			
모노머(A') (몰)	PP-500	2.7		
	PME-1000		1.5	
모노머(B) (몰)	MAA	19.1	19.3	15.9
モノマー(C) (몰)	CHMA	78.2	79.2	56.8
	MMA			27.3
	ST			
	PMI			
Mw		22,000	18,700	16,100
Mw/Mn		2.85	2.64	2.08

모노머 사용량: 모노머 합계 100몰에 대한 사용량

[0202]

[0203] (실시예 8 내지 14 및 비교예 4 내지 6: 포토레지스트 및 경화물의 제조)

[0204] [포토레지스트의 제조]

[0205] 실시예 1 내지 7 또는 비교예 1 내지 3에서 얻어진 포토레지스트용 수지의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액 10g에, 다관능 모노머로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(교에이샤 가가쿠 가부시키가이샤제 "라이트아크릴레이트 DPE-6A") 5.0g, 광중합 개시제(IGM Resins사제 "Omnirad907") 0.5g, 및 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르 40g을 첨가 및 혼합하고, 얻어진 혼합물을 공경 0.5㎛의 필터를 통과시켜, 포토레지스트를 얻었다.

[0206] [경화물의 제조]

[0207] 상기와 같이 하여 얻어진 포토레지스트(약 3g)를 기판 상에 스핀 코팅에 의해 도포하고, 도포한 포토레지스트를 120℃의 핫 플레이트에서 2분 가열하여(프리 베이크), 두께 3㎛의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에, 초고압 수은 램프를 사용하고, 마스크를 개재시켜 200mJ/cm^{2}의 강도로 자외선을 조사하였다(노광). 노광 후의 도막을, 0.4질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 30초간 침지하고, 물로 린스하였다(현상). 현상 후의 도막을 230℃의 오븐에서 1시간 가열하여(포스트 베이크), 포스트 베이크 후의 도막(경화물)을 얻었다.

[0208] [도포성의 평가]

[0209] 상기와 같이 하여 얻어진 포토레지스트(약 3g)를 4인치의 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅하고, 도포한 포토레지스트를 90℃의 핫 플레이트에서 5분 가열하여(프리 베이크), 두께 3㎛의 도막을 형성하였다. 프리 베이크 후의 도막을 육안으로 관찰하여, 도포 불균일 발생의 유무를 평가하였다. 도포 불균일의 발생이 인정되지 않은 것을 ○, 도포 불균일의 발생이 부분적 혹은 전체적으로 인정된 것을 ×라고 평가하였다.

[0210] [현상 잔사의 평가]

[0211] 상기와 같이 하여 얻어진 포토레지스트 10g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 10g을 첨가 및 혼합하여, 희석한 포토레지스트를 조제하였다. 희석한 포토레지스트를 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅하고, 120℃의 핫 플레이트에서 2분 가열하여(프리 베이크), 두께 5㎛의 도막을 얻었다. 얻어진 도막에, 초고압 수은 램프를 사용하여 200mJ/cm^{2}의 강도로 자외선을 조사하였다(노광). 노광 후의 도막을, 2.4질량%테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 30초간 침지하고, 이어서 물로 30초간 린스하였다(현상). 이어서, 육안으로 미노광부의 현상 잔사의 유무를 관찰하였다. 현상 잔사가 전혀 없는 경우를 ○, 조금이라도 현상 잔사가 있는 경우를 ×라고 평가하였다.

[0212] [현상 잔막율의 평가]

[0213] 상기와 같이 하여 얻어진 포토레지스트(약 3g)를 유리 기판 상에 도포하고, 120℃의 핫 플레이트에서 2분 가열하여(프리 베이크), 도막을 형성하였다. 프리 베이크 후의 도막 두께(이하 "프리 베이크 후의 막 두께"라고 기재함)를 측정하였다. 이어서 프리 베이크 후의 도막에, 초고압 수은 램프를 사용하여 200mJ/cm^2의 강도로 자외선을 조사하였다(노광). 노광 후의 도막을, 0.4질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 60초간 침지하고, 물로 린스하였다(현상). 현상 후의 도막 두께(이하 "현상 후의 막 두께"라고 기재함)를 측정하였다. 프리 베이크 후의 막 두께 및 현상 후의 막 두께는, 각각 촉침법으로 3점 측정하여, 그것들의 평균값을 사용하였다. 하기 식:

[0214] 현상 잔막율(%)=현상 후의 막 두께(㎛)/프리 베이크 후의 막 두께(㎛)×100

[0215] 으로부터 현상 잔막율을 산출하여, 현상 잔막율이 95% 이상인 것을 ◎, 95% 미만 90% 이상인 것을 ○, 90% 미만인 것을 ×라고 평가하였다.

[0216] [잔막율의 평가]

[0217] 상기와 같이 하여 얻어진 포토레지스트(약 3g)를 유리 기판 상에 도포하고, 120℃의 핫 플레이트에서 2분 가열하여(프리 베이크), 도막을 형성하였다. 프리 베이크 후의 도막 두께(이하 "프리 베이크 후의 막 두께"라고 기재함)를 측정하였다. 이어서 프리 베이크 후의 도막에, 초고압 수은 램프를 사용하여 200mJ/cm^2의 강도로 자외선을 조사하였다(노광). 노광 후의 도막을, 0.4질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에 60초간 침지하고, 물로 린스하였다(현상). 현상 후의 도막을, 230℃의 오븐에서 1시간 가열하였다(포스트 베이크). 포스트 베이크 후의 도막 두께(이하 "포스트 베이크 후의 막 두께"라고 기재함)를 측정하였다. 프리 베이크 후의 막 두께 및 포스트 베이크 후의 막 두께는, 각각 촉침법으로 3점 측정하여, 그것들의 평균값을 사용하였다. 하기 식:

[0218] 잔막율(%)=포스트 베이크 후의 막 두께(㎛)/프리 베이크 후의 막 두께(㎛)×100

[0219] 으로부터 잔막율을 산출하여, 잔막율이 85% 이상인 것을 ◎, 85% 미만 80이상인 것을 ○, 80% 미만인 것을 ×라고 평가하였다.

[0220] [밀착성의 평가]

[0221] 상기와 같이 하여 얻어진 포토레지스트를 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(도요보 가부시키가이샤제 "A4100", 두께 50㎛)에 도포하고, 120℃의 핫 플레이트에서 5분간 가열하여(프리 베이크), 두께 5㎛의 도막을 얻었다. 얻어진 도막에, 초고압 수은 램프를 사용하여 200mJ/cm^2의 강도로 자외선을 조사하였다(노광). 현상을 행하지 않고, 노광 후의 도막을, 오븐 내 230℃에서 1시간 가열하였다(포스트 베이크). 포스트 베이크 후의 도막 밀착성을, JIS K-5600-5-6:1999에 준거하여 평가하였다. 상세하게는 포스트 베이크 후의 도막에, 1㎜ 폭으로 100칸의 바둑판 모양의 절입을 넣고, 셀로판테이프(니치반 가부시키가이샤제)를 첩부하고, 셀로판테이프를 박리하고, 남은 도막을 육안으로 관찰하였다. 박리된 칸(한 변이 1㎜인 정사각형의 도막) 및 칸의 모서리에 이지러짐이 없는 것을 ◎, 박리된 칸은 없지만, 칸의 모서리에 이지러짐이 있는 것을 ○, 박리된 칸이 있는 것을 ×라고 평가하였다.

[0222] 실시예 8 내지 14 및 비교예 4 내지 6의 포토레지스트의 평가 결과(도포성, 현상 잔사, 현상 잔막율, 잔막율 및 밀착성)를 표 4 및 표 5에 기재한다. 또한, 표 4 및 표 5에는, 실시예 8 내지 14 및 비교예 4 내지 6에서의 포토레지스트의 제조에 사용한 포토레지스트용 수지도 기재한다.

표 4

[0223]

	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
사용한 포토레지스트용 수지	수지 1	수지 2	수지 3	수지 4	수지 5	수지 6	수지 7
도포성	○	○	○	○	○	○	○
현상 잔사	○	○	○	○	○	○	○
현상 잔막율	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
잔막율	○	○	◎	◎	○	○	○
밀착성	○	◎	◎	◎	○	◎	◎

표 5

[0224]

	비교예 4	비교예 5	비교예 6
사용한 포토레지스트용 수지	수지 8	수지 9	수지 10
도포성	×	○	○
현상 잔사	×	○	○
현상 잔막율	○	×	○
잔막율	○	×	○
밀착성	◎	○	×

[0225] 표 4에 나타내는 바와 같이, 실시예 8 내지 14에서 얻어진 포토레지스트는, 어느 평가 항목에 있어서도 양호한 결과를 나타냈다.

[0226] 비교예 4에서는, 상기 식 (2)의 요건을 충족시키지 않는 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트인 브렘머 PP-500을 사용하여 제조된 수지 8을 사용하여, 포토레지스트를 제조하였다. 비교예 4의 포토레지스트는, 도포성 및 현상 잔사가 불충분하였다.

[0227] 비교예 5에서는, 상기 식 (1) 및 (2)의 요건을 충족시키지 않는, 말단 히드록시기가 메톡시기로 변환된 폴리알킬렌글리콜모노(메트)아크릴레이트를 사용하여 제조된 수지 9를 사용하여, 포토레지스트를 제조하였다. 비교예 5의 포토레지스트는, 현상 잔막율 및 잔막율이 불충분하였다.

[0228] 비교예 6에서는, 모노머 (A)를 사용하지 않고 제조된 수지 10을 사용하여 포토레지스트를 제조하였다. 비교예 6의 포토레지스트는, 밀착성이 불충분하였다.

[0229] <산업상의 이용 가능성>

[0230] 본 발명의 포토레지스트용 수지를 사용하면, 현상 잔사의 발생을 억제할 수 있으며, 또한 현상 잔막율, 잔막율 및 경화물의 밀착성이 우수한 포토레지스트를 제조할 수 있다. 본 발명의 포토레지스트는, 텔레비전이나 스마트폰 등의 전자 제품의 제조를 위하여 유용하다.

[0231] 본원은, 일본에서 출원된 일본 특허 출원 2021-64980호를 기초로 하고 있고, 그 내용은 본원 명세서에 모두 포함된다.

부호의 설명

[0232] h: 최대 피크 높이

$h_{1/10}$: 최대 피크 높이의 1/10의 높이

t_h: 최대 피크 높이(h)에 있어서의 유지 시간

t_f: 최대 피크 높이의 1/10의 높이($h_{1/10}$)에 있어서의 유지 시간(단, $t_f<t_b$)

t_b: 최대 피크 높이의 1/10의 높이($h_{1/10}$)에 있어서의 유지 시간(단, $t_f<t_b$)

w_f: t_h와 t_f의 차이(t_h-t_f)

w_b: t_b와 t_h의 차이(t_b-t_h)

도면

도면1

