

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
G03F 7/004
G03F 7/038
G03F 7/039

(11) 공개번호 10-2005-0047088
(43) 공개일자 2005년05월19일

(21) 출원번호	10-2005-7001979	(87) 국제공개번호	WO 2004/015497
(22) 출원일자	2005년02월03일		
번역문 제출일자	2005년02월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/009932	(87) 국제공개일자	2004년02월19일
국제출원출원일자	2003년08월05일		

(30) 우선권주장	JP-P-2002-00229416	2002년08월07일	일본(JP)
	JP-P-2002-00365470	2002년12월17일	일본(JP)
	JP-P-2003-00017559	2003년01월27일	일본(JP)
	JP-P-2003-00034161	2003년02월12일	일본(JP)
	JP-P-2003-00044649	2003년02월21일	일본(JP)

(71) 출원인 미쓰비시 가가꾸 가부시카이가이사
일본 도쿄도 미나토구 시바 5쵸메 33-8

(72) 발명자 우라노 도시유키
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반지 가부시카
가이사 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이
가메야마 야스히로
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반지 가부시카
가이사 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이
후지타 리에코
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반지 가부시카
가이사 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이
미야자와 다카시
일본 도쿄도 미나토구 시바 5쵸메 31반지 19고 미쓰비시 가가꾸 메디 아
가부시카이가이사 나이
도시미즈 에리코
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반지 가부시카
가이사 미쓰비시 가가꾸 가가꾸기쥬츠겐큐센타 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재및 그 레지스트 화상 형성 방법

명세서

기술분야

본 발명은, 청자색 레이저광에 의한 노광, 및 현상 처리에 의해 레지스트 화상 형성이 가능한, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재, 및 그 레지스트 화상 형성 방법에 관한 것으로, 특히, 청자색 레이저광에 의한 직접 묘화에 의해, 프린트 배선 기판, 플라즈마 디스플레이용 배선판, 액정 디스플레이용 배선판, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지 등의 미세 전자 회로의 형성에 유용한, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재 (단, 평판 인쇄판), 및 그 레지스트 화상 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

종래부터, 프린트 배선 기판, 플라즈마 디스플레이용 배선판, 액정 디스플레이용 배선판, 대규모 집적 회로, 박형 트랜지스터, 반도체 패키지 등의 미세 전자 회로의 형성에는, 예를 들어, 피가공 기판 상에 감광성 레지스트재층을 갖고, 필요에

따라 그 위에 보호층을 갖는 화상 형성재의 그 감광성 레지스트재층을 마스크 필름을 통해서 자외선 조사하여 노광한 후, 마스크 필름을 박리하고, 또한 그 위에 보호층을 갖는 경우에는 그 보호층을 박리하여, 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해성의 차를 이용하여 현상함으로써 패턴을 형성한 후, 이 패턴층을 마스크로 하여 피가공 기관에 에칭 가공 등을 수행함으로써 피가공 기관에 회로 패턴을 형성하는 리소그래피법이 널리 사용되고 있다.

또한, 최근 노광 광원으로 레이저광을 사용함으로써, 마스크 필름을 사용하지 않고서 컴퓨터 등의 디지털 정보로부터 직접 화상을 형성하는 레이저 직접 묘화법이, 생산성 뿐만 아니라 해상성이나 위치 정밀도 등의 향상도 꾀할 수 있어 주목되기에 이르렀으며, 거기에 동반하여 리소그래피법에 있어서도 레이저광을 이용하는 방법이 왕성하게 연구되고 있다.

한편, 레이저광은 자외에서 적외까지의 각종 광원이 알려져 있지만, 화상 노광에 이용할 수 있는 레이저광으로는, 출력, 안정성, 감광능력, 및 비용 등의 면에서 아르곤 이온 레이저, 헬륨 네온 레이저, YAG 레이저, 및 반도체 레이저 등의 가시에서 적외 영역의 빛을 발하는 것이 유력시되고 있으며, 예를 들어, 파장 488nm의 아르곤 이온 레이저, 파장 532nm의 FD-YAG 레이저를 사용한 리소그래피법은 이미 실용화에 도달되어 있다.

그러나, 이러한 가시 레이저광을 사용한 화상 형성법은 황색등 하에서의 세이프라이트성이 떨어지고, 적색등 조명과 같은 암실(暗室) 환경하에서의 작업이 필요하다는 제약이 있어, 이에 대하여, 최근의 레이저 기술의 현저한 진보에 의해 황색등 조명과 같은 명실(明室) 환경 하에서의 작업이 가능한, 청자색 영역에서 안정적으로 발진할 수 있는 반도체 레이저를 이용할 수 있게 되었지만, 그 출력이 다른 가시영역에 비하여 낮은 경우도 있어, 감광성 레지스트재의 감도가 반드시 충분하다고는 할 수 없어, 직접 묘화법에서는 물론 리소그래피법에 있어서도 실용화가능한 레벨에는 이르지 못한 것이 현실이다.

한편, 유럽 특허출원 공개 제1148387호 명세서에는, 390~430nm의 파장영역에 분광 감도의 극대 피크를 갖고, 파장 410nm 및 450nm에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량이 특정한 범위에 있는 광중합성 감광성 조성물의 층을 지지체 상에 갖는 감광성 평판 인쇄판이 개시되어 있지만, 그 감광성 조성물층의 막 두께가 2 μ m 정도에 불과하다.

그러나, 이들 감광성 조성물이라고 해도, 감광성 레지스트재로는, 특히 드라이 필름 레지스트재를 거쳐 피가공 기관 상에 형성된 감광성 레지스트재층에 있어서 막 두께가 10 μ m 이상으로 두껍고, 또한, 프린트 배선판 등의 제조 공정의 도금 공정에 있어서는, 최근의 배선 선폭의 미소화에 따라서 도금 두께를 두껍게 하는 것이 요구되는 경우도 있어, 청자색 영역에서의 감도는 여전히 개량의 여지가 있는 것이었다. 또한, 상기 서술한 종래법의 가시광에서 적외영역의 레이저를 사용한 감광층의 경우, 막 두께를 두껍게 하면 감도가 저하되어, 막 두께와 감도의 양쪽 요구를 균형있게 만족시키는 감재(感材)를 발견하기가 어려웠다.

본 발명은, 전술한 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로, 따라서, 본 발명은, 청자색 영역의 레이저광에 대하여 고감도인 동시에, 막 두께를 두껍게 해도 감도가 저하되지 않는 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재, 및 그 레지스트 화상 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은, 바이올렛 레이저를 사용하는 경우에 특히 레지스트재층으로서 특정한 흡광도를 갖는 것을 사용하면, 레지스트재층의 막 두께를 두껍게 하더라도 감도가 저하되지 않기 때문에 레지스트재층의 막 두께가 두꺼운 화상 형성재를 형성할 수 있는 것, 및, 그 화상 형성재는, 바람직하게는 특정한 증감제를 함유하는 감광성 조성물을 사용함으로써 유리하게 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명의 요지는, 피가공 기관 상에 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재로서, 그 감광성 레지스트재층이, 막 두께 10 μ m 이상이고, 또한, 파장 405nm에서의 흡광도가 막 두께 1 μ m 당 0.3 이하인 것을 특징으로 하는 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재, 및 임시 지지 필름 상에 상기 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 구성하는 감광성 조성물의 층이 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 드라이 필름 레지스트재, 그리고, 상기 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을 파장 320~450nm의 레이저광에 의해 주사 노광한 후, 현상 처리하는 것을 특징으로 하는 레지스트 화상 형성 방법이다.

또, 상기 화상 형성재의 청자색 레이저 감광성 레지스트재를 구성하는 바람직한 감광성 조성물은, 증감제에 특징을 갖는 신규 감광성 조성물이다. 즉, 본 발명의 다른 요지는, 증감제와, 노광된 증감제와의 상호 작용에 의해 라디칼 또는 산을 발생시키는 활성 화합물을 함유하는 감광성 조성물에 있어서, 그 증감제가, 파장 405nm에서의 몰 흡광 계수(ϵ)가 100 이상, 100,000 이하인, 하기 화학식 Ia 또는 Ib로 나타내는 디알킬아미노벤젠계 화합물이고, 그 테트라히드로퀴놀린환의 2-위치에 알킬기를 치환기로서 갖는 화합물, 하기 화학식 II로 나타내는 술폰일이미노기 함유 화합물, 하기 화학식 III으로 나타내는 2-나프틸리돈계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물, 또는 하기 화학식 IV로 나타내는 인돌린계 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물이다.

그리고 또 본 발명은, 전자 회로 작성용 감광성 조성물로서,

(1) 그 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층의 막 두께 (D) 와, 그 막 두께 (D) 의 감광성 레지스트재층을 파장 390~430nm의 레이저광에 의해 주사 노광한 후 현상 처리함으로써 해상할 수 있는 최소 선폭 (L) 과의 비 (D/L) 의 최대치가 1.0 이상이고, 또한

(2) 그 감광성 레지스트재층의 파장 410nm에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S_{410} (μ J/ cm^2)] 이 10,000 μ J/ cm^2 이하인,

전자 회로 작성용 감광성 조성물에 있다.

또, 본 발명은, 전자 회로 작성용 감광성 조성물로서,

(1) 그 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층의 막 두께 (D) 와, 그 막 두께 (D) 의 감광성 레지스트재층을 파장 390~430nm 의 레이저광에 의해 주사 노광한 후 현상 처리함으로써 해상할 수 있는 최소 선폭 (L) 과의 비 (D/L) 의 최대치가 1.0 이상이고, 또한

(2) 그 D/L 을 달성하는 노광량이 20 mJ/cm² 이하인,

전자 회로 작성용 감광성 조성물에 있다.

그리고, 본 발명은, 피가공 기판 상에 상기 전자 회로 작성용 감광성 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재, 및 임시 지지체 상에 상기 전자 회로 작성용 감광성 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층을 갖는 드라이 필름 레지스트재에 있다.

발명을 실시하기 위한 형태

본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재는, 피가공 기판 상에 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 것으로, 그 감광성 레지스트재층이 320~450nm 의 파장영역에 분광 감도의 극대 피크를 갖고, 390~430nm 의 파장영역에 분광 감도의 극대 피크를 갖는 것이 바람직하다. 분광 감도의 극대 피크를 상기 범위 미만의 파장영역에 갖는 경우에는 감광성 레지스트재층으로서 파장 320~450nm 의 레이저광에 대한 감도가 떨어지고, 한편, 상기 범위를 초과하는 파장영역에 갖는 경우에는 황색등 하에서의 세이프라이트성이 떨어지게 된다.

한편, 본 발명에 있어서, 분광 감도의 극대 피크란, 예를 들어, 「포토폴리머·테크놀로지」(야마오카아오토 저, 1983년 일간공업신문사 발행, 제 262 페이지) 등에 상세히 서술되어 있는 바와 같이, 기판 표면에 감광성층을 형성한 감광성 화상 형성재 시료를, 분광 감도 측정 장치를 사용하여, 제논 램프 또는 텅스텐 램프 등의 광원으로부터 분광된 빛을, 횡축 방향에 노광 파장이 직선적으로 변화하고, 종축 방향에 노광 파장이 대수적으로 변화하도록 설정하여 조사하고 노광한 후 현상 처리함으로써 각 노광 파장의 감도에 따른 화상이 얻어지고, 그 화상 높이로부터 화상 형성 가능한 노광 에너지를 산출하여, 횡축에 파장, 종축에 그 노광 에너지의 역수를 플롯함으로써 얻어지는 분광 감도 곡선에 있어서의 극대 피크를 가리킨다.

또, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재에 있어서의 감광성 레지스트재층은, 그 감광성 레지스트재층 위에 보호층을 갖는 경우, 파장 410nm 에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₁₀] 이 10,000 μJ/cm² 이하이고, 200 μJ/cm² 이하인 것이 바람직하고, 100 μJ/cm² 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50 μJ/cm² 이하인 것이 특히 바람직하다. 이 최소 노광량 [S₄₁₀] 이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 레이저 광원의 노광 강도에 따라라도 달라지지만, 노광 시간이 길어져 실용성이 저하되게 된다.

또, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재에 있어서의 감광성 레지스트재층은, 그 감광성 레지스트재층 위에 보호층을 갖지 않는 경우, 파장 410nm 에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₁₀] 이 10,000 μJ/cm² 이하이고, 5,000 μJ/cm² 이하인 것이 바람직하고, 2,000 μJ/cm² 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 최소 노광량 [S₄₁₀] 이 상기 범위를 초과하면, 레이저 광원의 노광 강도에 따라라도 달라지지만, 노광 시간이 길어져 실용성이 저하되게 된다.

한편, 이 최소 노광량 [S₄₁₀] 의 하한은 작을수록 바람직하지만, 감광성 레지스트재층 위에 보호층을 갖는 경우나 갖지 않는 경우나 모두 통상적으로 1 μJ/cm² 이상이고, 실용적으로는 2.5 μJ/cm² 이상이다.

또, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재에 있어서의 감광성 레지스트재층은, 상기 [S₄₁₀] 의, 파장 450nm 에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₅₀ (μJ/cm²)] 에 대한 비 [S₄₁₀/S₄₅₀] 가 0.1 이하인 것이 바람직하고, 0.05 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 비 [S₄₁₀/S₄₅₀] 가 상기 범위를 초과하면, 청자색 레이저 감광성과 황색등 하에서의 세이프라이트성을 양립시키기 어렵어진다.

또, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재에 있어서의 감광성 레지스트재층은, 파장 450nm 초과 650nm 이하의 각 파장에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₅₀₋₆₅₀ (μJ/cm²)] 의, 파장 450nm 에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₅₀ (μJ/cm²)] 에 대한 비 [S₄₅₀₋₆₅₀/S₄₅₀] 가 1 을 초과하는 것이 바람직하다. 이 비 [S₄₅₀₋₆₅₀/S₄₅₀] 가 상기 범위 미만에서는, 청자색 레이저 감광성과 황색등 하에서의 세이프라이트성을 양립시키기 어려운 경향이 된다.

그리고, 상기 파장 410nm 에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₁₀], 파장 450nm 에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₅₀], 및, 파장 450nm 초과 650nm 이하의 각 파장에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S₄₅₀₋₆₅₀] 은, 전술한 분광 감도 측정 장치를 사용한 분광 감도의 극대 피크의 측정에 있어서, 얻어지는 화상 높이로부터 산출되는 화상 형성 가능한 노광 에너지로서 구해지고, 그 때의, 현상액의 종류, 현상 온도, 현상 시간 등의 현상 조건을 변화시켜 결정되는 최적 현상 조건으로 화상을 형성할 수 있는 최소 노광량을 의미하며, 그 최적 현상 조건으로는 통상 pH 11~14 의 알칼리 현상액에 온도 25℃ 에서 0.5~3 분 침지하는 조건이 채용된다.

또한, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재는, 피가공 기판 상에 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 것으로, 그 감광성 레지스트재층의 막 두께가 10μm 이상, 또 15μm 이상이고, 200μm 이하, 또 100μm 이

하인 것이 각각 바람직하다. 그 감광성 레지스트재층의 막 두께가 $10\mu\text{m}$ 미만인 경우에는, 피가공 기판 상에 충분한 두께의 도금 또는 에칭이 실시되지 않고, 한편, 그 감광성 레지스트재층의 막 두께가 바람직한 범위보다도 두꺼워지면 레지스트의 감도가 저하되는 경향이 있다.

종래, 가시광으로부터 적외영역의 레이저를 사용한 감광층의 경우에는, 막 두께를 두껍게 하면 감도가 저하되어 막 두께와 감도의 양쪽 요구를 균형있게 만족시키는 감재를 발견하기가 어려워, $10\mu\text{m}$ 이상의 막 두께를 갖는 레지스트재층은 실용화되어 있지 않았다. 본 발명자들은, 바이올렛 레이저를 사용하는 경우에는, 특히 레지스트재층으로서 특정한 흡광도를 갖는 것을 사용하면, 레지스트재층의 막 두께를 두껍게 하더라도 감도가 저하되지 않기 때문에 레지스트재층의 막 두께가 두꺼운 화상 형성재를 형성할 수 있음을 발견하였다.

즉, 감광성 레지스트재층의 파장 405nm 에서의 흡광도가 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당 0.3 이하이고, 바람직하게는 0.25 이하, 특히는 0.1 이하가 좋다. 하한은, 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당 0.001 이상, 또 0.005 이상이다.

일반적으로 감광성 레지스트재층의 막 두께가 두꺼워지면 레지스트의 감도는 저하되지만, 기판 가공의 처리량(throughput) 면에서 막 두께에 의한 감도 변화의 정도는 작은 쪽이 바람직하다. 즉 그 감광성 레지스트재층의 노광 파장에 있어서 막 두께 $10\mu\text{m}$ 일 때의 감도를 S_1 로 하고, 막 두께 $20\mu\text{m}$ 일 때의 감도를 S_2 로 했을 때 S_2/S_1 가 1 이상 5 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 특히 2 이하이고, 하한은 1 이상이 좋다. S_2/S_1 가 상기 범위인 것으로 인해 막 두께 변동에 의한 감도 변화가 작아지기 때문에, 피가공 기판 상에 단차가 있는 경우에도 양호한 화상 형성이 가능해진다. 본 발명에 있어서, 레지스트의 감도란 청자색 레이저에 의해 그 감광성층을 노광, 현상했을 때에 레지스트 도포막 두께의 90% 이상의 잔막물을 제공하는 최소 노광량으로 정의된다.

본 발명에 있어서의 감광성 레지스트재층을 형성하는 감광성 조성물은,

(1) 그 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층의 막 두께 (D) 와, 그 막 두께 (D) 의 감광성 레지스트재층을 파장 $390\sim 430\text{nm}$ 의 레이저광에 의해 주사 노광한 후 현상 처리함으로써 해상할 수 있는 최소 선폭 (L) 과의 비 (D/L) 의 최대치가 1.0 이상이고, 또한

(2) 그 감광성 레지스트재층의 파장 410nm 에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [$S_{410} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)$] 이 $10,000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 이하인

것이 바람직하다. 그리고, 해상할 수 있는 최소 선폭 (L) 은, 감광성 레지스트재층의 막 두께에 따라서 변동한다. 따라서, 상기 최대치란, 감광성 레지스트재층의 막 두께를 변경하여 최소 선폭 (L) 을 측정하고, D/L 을 구하여, 얻어지는 복수의 D/L 의 최대치를 의미한다. 상기 최대치는, 바람직하게는 1.3 이상이고, 더욱 바람직하게는 2.0 이상이다. D/L 은 높을수록 바람직하지만, 통상 10 이하이다. 또, [$S_{410} (\mu\text{J}/\text{cm}^2)$] 의 바람직한 범위는 상기한 바와 같다.

본 발명에 있어서의 감광성 레지스트재층을 형성하는 감광성 조성물은,

(1) 그 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층의 막 두께 (D) 와, 그 막 두께 (D) 의 감광성 레지스트재층을 파장 $390\sim 430\text{nm}$ 의 레이저광에 의해 주사 노광한 후 현상 처리함으로써 해상할 수 있는 최소 선폭 (L) 과의 비 (D/L) 의 최대치가 1.0 이상이고, 또한

(2) 그 D/L 을 달성하는 노광량이 $20 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하인,

것도 바람직하다.

D/L 의 바람직한 범위는 상기한 바와 같다. 또, 그 D/L 을 달성하는 노광량은 바람직하게는 $10 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 이하이다. 그 D/L 을 달성하는 노광량의 하한은 작을수록 바람직하지만, 통상 $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 이상이고, 실용적으로는 $2.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 이상이다.

본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재에 있어서의 감광성 레지스트재층을 구성하는 감광성 조성물의 조성은, 전술한 분광 감도 특성 또는 막 두께를 만족하는 한 특별히 한정되지 않고, 네가티브형 및 포지티브형 모두 가능하다. 네가티브형으로는, 바람직하게는 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 및 화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 을, 포지티브형으로는, 바람직하게는 화학 증폭 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 을 각각 들 수 있다.

[N1. 광중합성 네가티브형 감광성 조성물]

광중합성 네가티브형으로는, 하기 (N1-1), (N1-2), 및 (N1-3) 성분을 함유하는 광중합성의 감광성 조성물로 이루어지는 것이 바람직하다.

(N1-1) 에틸렌성 불포화 화합물

(N1-2) 증감제

(N1-3) 광중합 개시제

본 발명에 있어서의 광중합성 네가티브형의 감광성 조성물 (N1) 을 구성하는 (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물은, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에, 후술하는 (N1-3) 성분인 광중합 개시제를 함유하는 광중합 개시제의 작용에 의해 부가 중합되고, 경우에 따라 가교, 경화되는 라디칼 중합성의 에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 적어도 1 개 갖는 화합물이다.

본 발명에 있어서의 에틸렌성 불포화 화합물로는, 에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 1 개 갖는 화합물, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산 [한편, 본 발명에 있어서 「(메트)아크릴」이란, 「아크릴」 또는 「메타크릴」을 의미하는 것으로 한다], 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복시산, 및 그 알킬에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 스티렌 등이어도 되지만, 중합성, 가교성, 및 거기에 따르는 노광부와 비노광부의 현상액 용해성의 차이를 확대시킬 수 있다는 등의 점에서 에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 2 개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 또, 그 불포화 결합이 (메트)아크릴로일옥시기에 유래하는 아크릴레이트 화합물이 특히 바람직하다.

에틸렌성 불포화 결합을 분자내에 2 개 이상 갖는 화합물로는, 대표적으로는, 불포화 카르복시산과 폴리히드록시 화합물과의 에스테르류, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류, 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물과의 우레탄(메트)아크릴레이트류, 및, (메트)아크릴산 또는 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과 폴리에폭시 화합물과의 에폭시(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

그 에스테르류로는, 구체적으로는, 예를 들어, 상기한 불포화 카르복시산과, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 (부가수 2~14), 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 (부가수 2~14), 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 네오펜틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 노나메틸렌글리콜, 트리메틸올에탄, 테트라메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 소르비톨, 및 그들의 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 지방족 폴리히드록시 화합물과의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 헥사메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 노나메틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판에틸렌옥사이드 부가 트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트, 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤프로필렌옥사이드 부가 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 소르비톨트리(메트)아크릴레이트, 소르비톨테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨펜타(메트)아크릴레이트, 소르비톨헥사(메트)아크릴레이트 등, 및 동일한 크로토네이트, 이소크로토네이트, 말레에이트, 이타코네이트, 시트라코네이트 등을 들 수 있다.

그리고, 그 에스테르류로서, 상기한 불포화 카르복시산과, 히드로퀴논, 레조르신, 피로갈롤, 비스페놀 F, 비스페놀 A 등의 방향족 폴리히드록시 화합물, 또는 그들의 에틸렌옥사이드 부가물이나 글리시딜기 함유 화합물 부가물과의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, 히드로퀴논디(메트)아크릴레이트, 레조르신디(메트)아크릴레이트, 피로갈롤트리(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 비스[옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[트리옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[펜타옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[헥사옥시에틸렌(메트)아크릴레이트], 비스페놀 A 비스[글리시딜에테르(메트)아크릴레이트] 등, 또, 상기한 불포화 카르복시산과, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 등의 복소환식 폴리히드록시 화합물과의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 디(메트)아크릴레이트, 트리(메트)아크릴레이트 등, 또, 불포화 카르복시산과 다가 카르복시산과 폴리히드록시 화합물과의 반응물, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산과 프탈산과 에틸렌글리콜과의 축합물, (메트)아크릴산과 말레산과 디에틸렌글리콜과의 축합물, (메트)아크릴산과 테레프탈산과 펜타에리스리톨과의 축합물, (메트)아크릴산과 아디프산과 부탄디올과 글리세린과의 축합물 등을 들 수 있다.

그리고, 그 (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류로는, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트, 비스[(메트)아크릴로일옥시에틸]포스페이트, (메트)아크릴로일옥시에틸렌글리콜포스페이트 등을 들 수 있고, 이들은 각각 단독으로 사용되거나 혼합물로서 사용될 수도 있다.

그 우레탄(메트)아크릴레이트류로는, 구체적으로는, 예를 들어, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트 등의 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 리신메틸에스테르다이소시아네이트, 리신메틸에스테르트리이소시아네이트, 다이머산다이소시아네이트, 1,6,11-운데카트리이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트메틸옥탄 등의 지방족 폴리이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 디메틸시클로헥산다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 이소포론다이소시아네이트, 비시클로헥탄트리이소시아네이트 등의 지환식 폴리이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐메탄), 트리스(이소시아네이트페닐티오포스페이트) 등의 방향족 폴리이소시아네이트, 이소시아누레이트 등의 복소환식 폴리이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트 화합물과의 반응물 등을 들 수 있다.

그 에폭시(메트)아크릴레이트류로는, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 또는 상기한 히드록시(메트)아크릴레이트 화합물과, (폴리)에틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)테트라메틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)펜타메틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)네오펜틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)헥사메틸렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, (폴리)글리세롤폴리글리시딜에테르, (폴리)소르비톨폴리글리시딜에테르 등의 지방족 폴리에폭시 화합물, 페놀노볼락 폴리에폭시 화합물, 브롬화 페놀노볼락 폴리에폭시 화합물, (o-, m-, p-)크레졸노볼락 폴리에폭시 화합물, 비스페놀 A 폴리에폭시 화합물, 비스페놀 F 폴리

에폭시 화합물 등의 방향족 폴리에폭시 화합물, 소르비탄폴리글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트, 트리글리시딜트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 등의 복소환식 폴리에폭시 화합물 등의 폴리에폭시 화합물과의 반응물 등을 들 수 있다.

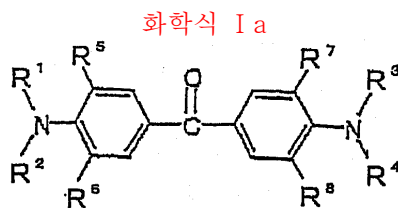
그 밖의 에틸렌성 불포화 화합물로서, 상기 이외에, 예를 들어, 에틸렌비스(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드류, 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르류, 디비닐프탈레이트 등의 비닐기 함유 화합물류 등을 들 수 있다. 이상의 에틸렌성 불포화 화합물은, 각각 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상 병용해도 된다.

이상의 (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물로서, 본 발명에 있어서는, 에스테르(메트)아크릴레이트류, (메트)아크릴로일옥시기 함유 포스페이트류, 또는, 우레탄(메트)아크릴레이트류가 바람직하고, 에스테르(메트)아크릴레이트류가 특히 바람직하며, 그 에스테르(메트)아크릴레이트류 중에서도, 폴리메틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 또는 비스페놀 A의 폴리에틸렌옥사이드 부가물 등의 폴리옥시알킬렌기를 갖고, (메트)아크릴로일옥시기를 2 개 이상 갖는 에스테르(메트)아크릴레이트류가 특히 바람직하다.

본 발명에 있어서는 광중합성 네가티브형의 감광성 조성물 (N1) 을 구성하는 (N1-2) 성분인 증감제는, 파장 320~450 nm 의 청자색 영역의 빛을 효율적으로 흡수하고, 파장 405nm 에서의 물 흡광 계수 (ϵ) 가 100 이상, 바람직하게는 1,000 이상, 더욱 바람직하게는 10,000 이상이고, 100,000 이하인 동시에, 그 광 여기 에너지를 후술하는 (N1-3) 성분인 광중합 개시제에 전달하여 그 광중합 개시제를 분해하고, (N1-1) 성분인 상기 에틸렌성 불포화 화합물의 중합을 유기 (誘起) 하는 활성 라디칼을 발생시키는 증감기능을 갖는 광흡수 색소가 바람직하다.

본 발명에 있어서는 (N1-2) 성분인 증감제로서의 광흡수 색소로는 디알킬아미노벤젠계 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도, 디알킬아미노벤조페논계 화합물, 및, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소 원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물이 바람직하다.

그 디알킬아미노벤조페논계 화합물로는, 하기 화학식 Ia 로 나타내는 것이 바람직하다.

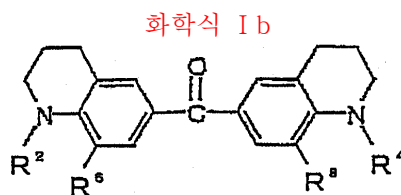


[식 Ia 중, R^1, R^2, R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로, 알킬기를 나타내고, R^5, R^6, R^7 , 및 R^8 은 각각 독립적으로, 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^5 , R^2 와 R^6 , R^3 과 R^7 , 및 R^4 와 R^8 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 된다.]

여기서, 화학식 Ia 중의 R^1, R^2, R^3 , 및 R^4 의 알킬기의 탄소수, 그리고, R^5, R^6, R^7 , 및 R^8 이 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또, 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하며, 6 원환이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 질소 함유 복소환을 형성하고 있는 화합물이 특히 바람직하다.

상기 화학식 Ia 로 나타내는 화합물 중, 질소 함유 복소환을 형성하고 있지 않은 것의 구체예로는, 예를 들어, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 등을 들 수 있다.

상기 화학식 Ia 로 나타내는 화합물 중, 질소 함유 복소환을 형성하고 있는 것으로는, 테트라히드로퀴놀린환을 형성하고 있는 화합물이 바람직하고, 하기 화학식 Ib 로 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

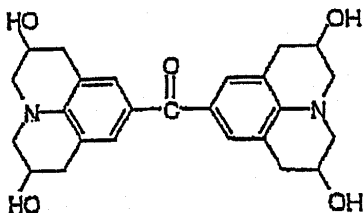
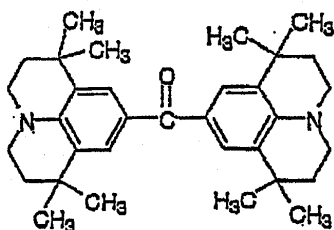
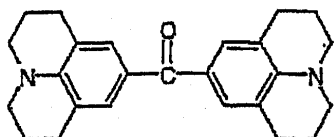


[식 Ib 중, R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내고, R^6 및 R^8 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, R^2 와 R^6 , 및 R^4 와 R^8 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되며, 2 개의 테트라히드로퀴놀린환은 그 밖에 치환기를 갖고 있어도 된다.]

여기서, 화학식 I b 중, R^2 및 R^4 의 알킬기의 탄소수, 그리고 R^6 및 R^8 이 알킬기일 때의 탄소수는 1~6인 것이 바람직하고, 또, R^2 와 R^6 , 및 R^4 와 R^8 이 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고, 6 원환인 것이 더욱 바람직하며, R^2 와 R^6 이 테트라히드로퀴놀린환과, 및 R^4 와 R^8 이 테트라히드로퀴놀린환과, 각각 줄물리딘 환을 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다.

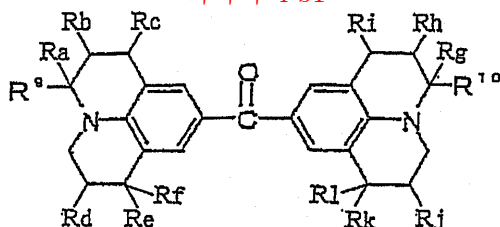
한편, 화학식 I b 중의 R^2 , R^4 , R^6 , 및 R^8 의 알킬기에 있어서의 치환기로는, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 수산기, 할로젠 원자 등을 들 수 있고, 또, 양 테트라히드로퀴놀린환에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 수산기, 할로젠 원자 등을 들 수 있고, 그 경우, 양 벤젠환은, 카르보닐기에 대하여 o-위치의 탄소 원자끼리가 알킬렌기, 이미노기, 알킬이미노기, 산소 원자, 또는 황 원자를 사이에 두고 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 된다.

상기 화학식 I b로 나타내는 화합물의 구체예로는, 하기 구조의 화합물을 들 수 있다.



상기 화학식 I b로 나타내는 화합물 중에서, 양 테트라히드로퀴놀린환이 2-위치에 알킬기를 치환기로서 갖는 화합물이 특히 바람직하고, 그 알킬기의 탄소수는 1~10인 것이 바람직하고, 1~6인 것이 특히 바람직하다. 그 구체예를, 2-위치의 알킬기를 R^9 및 R^{10} 으로 하고, 상기 화학식 I b에 있어서의 벤젠환이 카르보닐기에 대하여 o-위치의 탄소 원자끼리가 환 구조를 형성하고 있지 않은 경우에 있어서, 치환기를 갖는 탄소 원자에 $R_a \sim R_l$ 을 붙여 하기 화학식 I b1로 나타내고, 상기 화학식 I b에 있어서의 벤젠환이 카르보닐기에 대하여 o-위치의 탄소 원자끼리가 환 구조를 형성하고 있는 경우에 있어서, 개재(介)기를 Y로 하고, 치환기를 갖는 탄소 원자에 $R_a \sim R_l$ 을 붙여 하기 화학식 I b2로 나타내는 것으로 하여, 다음 표 1에 나타낸다.

화학식 I b1



화학식 I b2

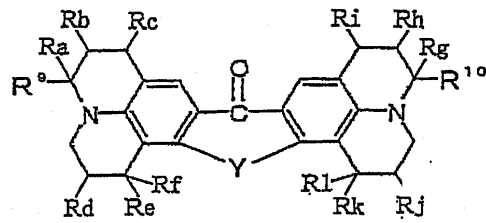


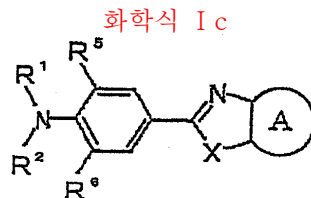
표 1-1.

	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	R ^e	R ^f	R ^g	R ^h	R ⁱ	R ^j	R ^k	R ^l	Y
Ib ₁ -1	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—
Ib ₁ -2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	—
Ib ₁ -3	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	—
Ib ₁ -4	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	—
Ib ₁ -5	CH ₃	H	H	OCH ₃	H	H	H	H	H	OCH ₃	H	H	—
Ib ₁ -6	CH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	H	H	H	COOCH ₃	H	H	—
Ib ₁ -7	CH ₃	H	H	OH	H	H	H	H	H	OH	H	H	—
Ib ₁ -8	CH ₃	H	H	Cl	H	H	H	H	H	Cl	H	H	—
Ib ₁ -9	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	—
Ib ₁ -10	C ₆ H ₁₁	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₁	H	H	H	H	H	—

표 1-2.

	R°	Ra	Rb	Rc	Rd	Re	Rf	R¹°	Rg	Rh	Ri	Rj	Rk	RI	Y
Ib₂- 1	CH₃	H	H	H	H	H	H	CH₃	H	H	H	H	H	H	O S S
Ib₂- 2	CH₃	H	H	CH₃	H	H	H	CH₃	H	H	CH₃	H	H	H	
Ib₂- 3	CH₃	H	H	H	OCH₃	H	H	CH₃	H	H	H	OCH₃	H	H	
Ib₂- 4	CH₃	H	H	H	COOCH₃	H	H	CH₃	H	H	H	COOCH₃	H	H	
Ib₂- 5	CH₃	H	H	H	OH	H	H	CH₃	H	H	H	OH	H	H	
Ib₂- 6	CH₃	H	H	H	Cl	H	H	CH₃	H	H	H	Cl	H	H	
Ib₂- 7	CH₃	H	H	H	H	CH₃	CH₃	CH₃	H	H	H	H	CH₃	CH₃	
Ib₂- 8	C₆H₁₃	H	H	H	H	H	H	C₆H₁₃	H	H	H	H	H	H	

또, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소 원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물에서의 복소환기로는, 질소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자를 포함하는 5 또는 6 원환의 것이 바람직하고, 축합 벤젠환을 갖는 5 원환이 특히 바람직하고, 그 디알킬아미노벤젠계 화합물로는 하기 화학식 Ic 로 나타내는 것이 특히 바람직하다.



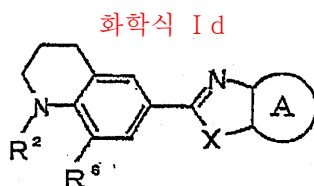
[식 Ic 중, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로, 알킬기를 나타내고, R⁵ 및 R⁶ 은 각각 독립적으로, 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, R¹ 과 R², R¹ 과 R⁵, 및 R² 와 R⁶ 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 된다. X 는, 산소 원자, 황 원자, 디알킬메틸렌기, 이미노기, 또는 알킬이미노기를 나타내고, 환 A 는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족환을 나타낸다.]

여기서, 화학식 Ic 중의 R¹ 및 R² 의 알킬기의 탄소수, 그리고 R⁵ 및 R⁶ 이 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또, 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하며, 6 원환이 특히 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 질소 함유 복소환을 형성하고 있는 화합물이 특히 바람직하다. 또, X 가 디알킬메틸렌기일 때의 알킬기의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 알킬이미노기일 때의 알킬기의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하다. 그리고, 환 A 로는, 벤젠환이 바람직하다.

상기 화학식 I c 로 나타내는 화합물 중, 질소 함유 복소환을 형성하고 있지 않은 것의 구체예로는, 예를 들어, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[4,5]벤조옥사졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조[6,7]벤조옥사졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)벤조이미다졸, 2-(p-디에틸아미노페닐)벤조이미다졸, 2-(p-디메틸아미노페닐)-3,3-디메틸-3H-인돌, 2-(p-디에틸아미노페닐)-3,3-디메틸-3H-인돌 등을 들 수 있다.

또, 상기 화학식 I c 로 나타내는 화합물 이외의, 벤젠환 상의 아미노기에 대하여 p-위치의 탄소 원자에 복소환기를 치환기로서 갖는 디알킬아미노벤젠계 화합물 중, 질소 함유 복소환을 형성하고 있지 않은 것으로는, 예를 들어, 2-(p-디메틸아미노페닐)피리딘, 2-(p-디에틸아미노페닐)피리딘, 2-(p-디메틸아미노페닐)퀴놀린, 2-(p-디에틸아미노페닐)퀴놀린, 2-(p-디메틸아미노페닐)피리미딘, 2-(p-디에틸아미노페닐)피리미딘, 2,5-비스(p-디에틸아미노페닐)-1,3,4-티아디아졸 등을 들 수 있다.

상기 화학식 I c 로 나타내는 화합물 중, 질소 함유 복소환을 형성하고 있는 것으로는, 테트라히드로퀴놀린환을 형성하고 있는 화합물이 바람직하고, 하기 화학식 I d 로 나타내는 것이 더욱 바람직하다.

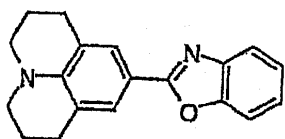


[식 I d 중, R^2 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내고, R^6 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, R^2 와 R^6 은, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, X 는, 디알킬메틸렌기, 이미노기, 또는 알킬이미노기, 산소 원자, 또는 황 원자를 나타내고, 환 A 는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족환을 나타내고, 테트라히드로퀴놀린 환은 그 밖에 치환기를 갖고 있어도 된다.]

여기서, 화학식 I d 중의 R^2 의 알킬기의 탄소수, 그리고 R^6 이 알킬기일 때의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하고, 또, R^2 와 R^6 이 질소 함유 복소환을 형성하는 경우, 5 또는 6 원환인 것이 바람직하고, 6 원환인 것이 더욱 바람직하고, R^2 와 R^6 이 테트라히드로퀴놀린환과 줄몰리딘환을 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다. 또, X 가 디알킬메틸렌기, 또는 알킬이미노기일 때의 알킬기의 탄소수는 1~6 인 것이 바람직하다. 또, 환 A 로는 벤젠환이 바람직하다.

그리고, 화학식 I d 중의 R^2 및 R^6 의 알킬기에 있어서의 치환기로는, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 수산기, 할로젠 원자 등을 들 수 있고, 또, 테트라히드로퀴놀린 환에 있어서의 다른 치환기로는, 예를 들어, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아미노기, 수산기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

상기 화학식 I d 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 하기 구조의 화합물을 들 수 있다.



또, 상기 화학식 I d 로 나타내는 화합물 중에서, 테트라히드로퀴놀린환이 2-위치에 알킬기를 치환기로서 갖는 화합물이 특히 바람직하고, 그 알킬기의 탄소수는 1~10 인 것이 바람직하고, 1~6 인 것이 특히 바람직하다. 그 구체예를, 2-위치의 알킬기를 R^9 로 하고, 치환기를 갖는 탄소 원자에 Rc~Rf 를 붙여 하기 화학식 I d1 로 나타내는 것으로 하여, 다음 표 2 에 나타낸다.

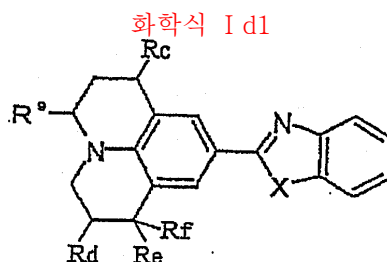
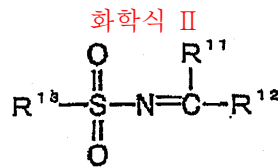


표 2.

	R ^a	R ^c	R ^d	R ^e	R ^f	X
Id ₁ - 1	CH ₃	H	H	H	H	C(CH ₃) ₂ 또는 NH 또는 O 또는 S
Id ₁ - 2	CH ₃	CH ₃	H	H	H	
Id ₁ - 3	CH ₃	H	OCH ₃	H	H	
Id ₁ - 4	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	
Id ₁ - 5	CH ₃	H	OH	H	H	
Id ₁ - 6	CH ₃	H	Cl	H	H	
Id ₁ - 7	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	
Id ₁ - 8	C ₆ H ₁₁	H	H	H	H	

또, 본 발명에 있어서의 (N1-2) 성분인 증감제로서의 광흡수 색소로는, 술폰일이미노기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도, 하기 화학식 II 로 나타내는 것이 바람직하다.



[식 II 중, R¹¹ 및 R¹² 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, R¹³ 은, 임의의 치환기를 나타낸다.]

여기서, 화학식 II 중의 R¹¹ 및 R¹² 로서 바람직한 기로는, 수소 원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헵틸기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알케닐기; 1-페닐비닐기, 2-페닐비닐기, 2-페닐프로페닐기, 1-(α-나프틸)비닐기, 2-(α-나프틸)비닐기, 1-(β-나프틸)비닐기, 2-(β-나프틸)비닐기 등의 탄소수 8~18 의 아릴알케닐기; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로티오펜디옥사이드기 등의 포화 또는 불포화 복소환기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기 등의 탄소수 6~18 의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 탄소수 7~20 의 아르알킬기; 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기, 이소발레릴기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 아실기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알콕시기; 프로페닐옥시기, 부테닐옥시기, 펜테닐옥시기 등의 탄소수 3~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐옥시기; 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, n-부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬티오기; 시아노기; 히드록실기; 포르밀기; 술폰산기; 카르복실기; -OCOR 로 나타내는 아실옥시기; -NRR' 로 나타내는 아미노기; -NHCOR 로 나타내는 아실아미노기; -NHCOOR 로 나타내는 카르바메이트기; -NHSOOR 로 나타내는 술폰아미드기; -COOR 로 나타내는 카르복시산에스테르기; -CONRR' 로 나타내는 카르바모일기; -SOONRR' 로 나타내는 술포카모일기; -SO₂OR 로 나타내는 술폰산에스테르기 등을 들 수 있고, 또, R¹³ 으로서 바람직한 기로는, 이들 기에 추가하여 -N=CRR' 로 나타내는 이미노기 등을 들 수 있다.

한편, 이들 기에 있어서의 R 및 R' 로서 바람직한 것으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헵틸기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알케닐기; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로티오펜디옥사이드기 등의 포화 또는 불포화 복소환기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기 등의 탄소수 6~18 의 아릴기 등을 들 수 있다.

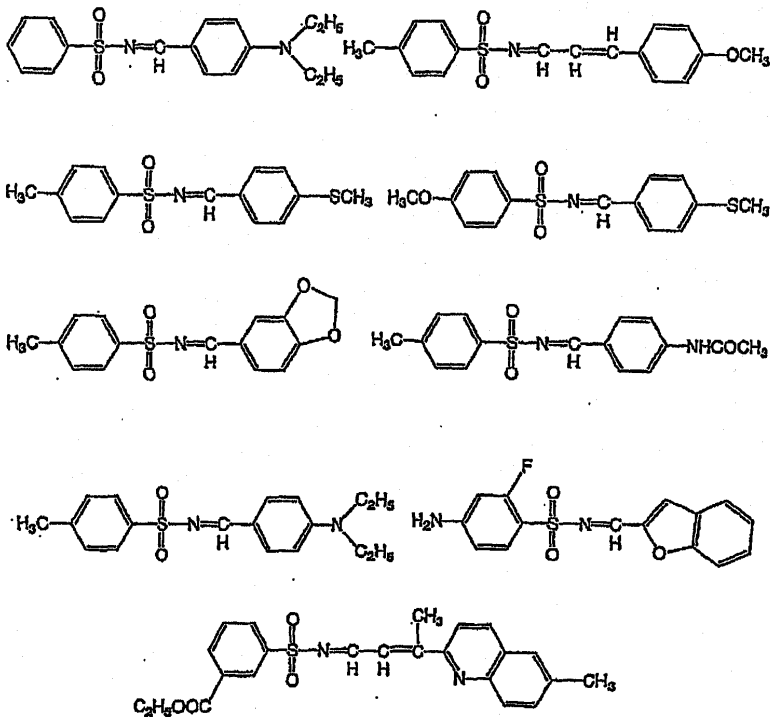
또한, R¹¹~R¹³ 으로 나타내는 기에 포함되는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기 등은, 추가로, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소수

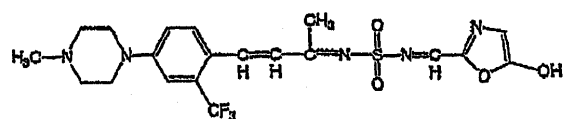
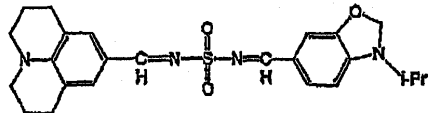
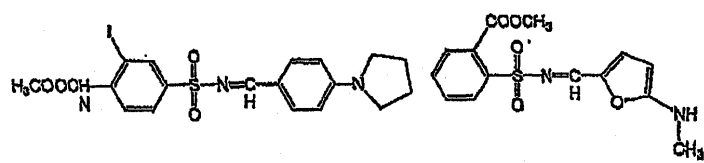
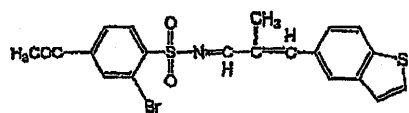
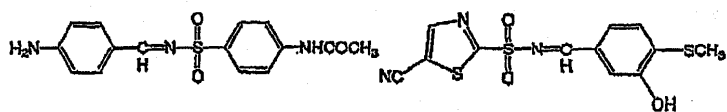
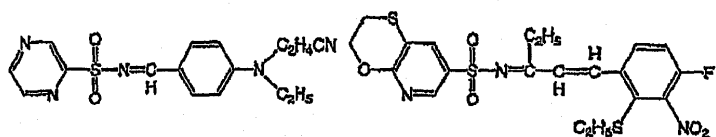
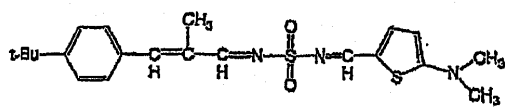
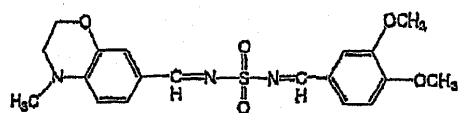
1~10의 알콕시기; 메톡시메톡시기, 에톡시메톡시기, 프로폭시메톡시기, 에톡시에톡시기, 프로폭시에톡시기, 메톡시부톡시기 등의 탄소수 2~12의 알콕시알콕시기; 메톡시메톡시메톡시기, 메톡시메톡시에톡시기, 메톡시에톡시메톡시기, 에톡시에톡시메톡시기 등의 탄소수 3~15의 알콕시알콕시알콕시기; 알릴옥시기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 등의 탄소수 6~12의 아릴기 (이들은 치환기에 의해 추가로 치환되어 있어도 된다); 페녹시기, 톨릴옥시기, 자일릴옥시기, 나프틸옥시기 등의 탄소수 6~12의 아릴옥시기; 아세틸기, 프로피오닐기 등의 아실기; 시아노기; 니트로기; 히드록실기; 테트라히드로푸릴기; 아미노기; N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의 탄소수 1~10의 알킬아미노기; 메틸술폰닐아미노기, 에틸술폰닐아미노기, n-프로필술폰닐아미노기 등의 탄소수 1~6의 알킬술폰닐아미노기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기; 메틸카르보닐옥시기, 에틸카르보닐옥시기, n-프로필카르보닐옥시기, 이소프로필카르보닐옥시기, n-부틸카르보닐옥시기 등의 탄소수 2~7의 알킬카르보닐옥시기; 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, n-프로폭시카르보닐옥시기, 이소프로폭시카르보닐옥시기, n-부톡시카르보닐옥시기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐옥시기 등을 치환기로써 갖고 있어도 된다.

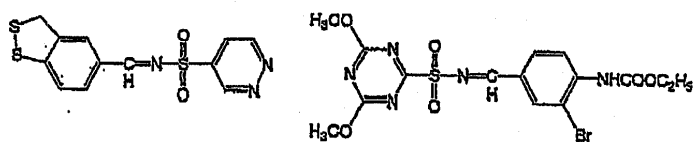
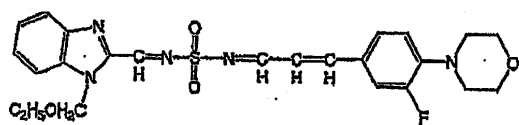
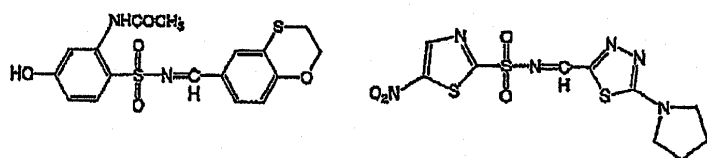
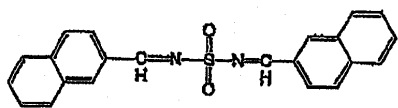
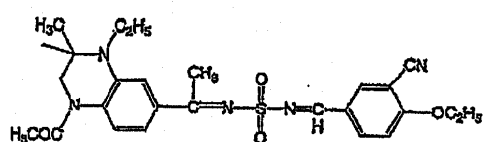
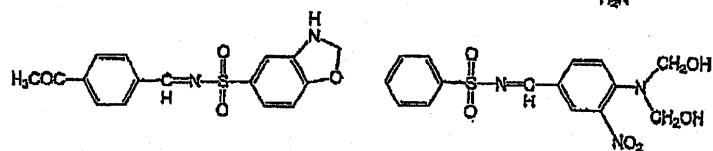
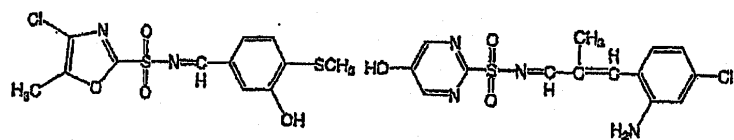
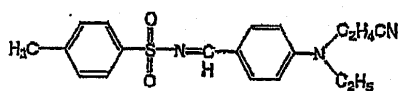
이들 치환기 중에서, $R^{11} \sim R^{13}$ 이 알킬기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기인 경우의 바람직한 치환기는, 알콕시기, 또는 알콕시알콕시기이고, $R^{11} \sim R^{13}$ 이 알케닐기, 복소환기, 아릴기인 경우의 바람직한 치환기로는, 알콕시기, 알콕시알콕시기, 아릴기, 아미노기, 알킬아미노기, 시아노기, 또는 히드록실기이다.

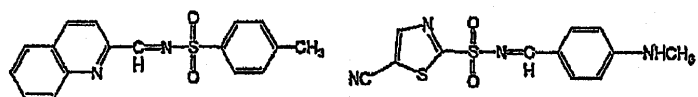
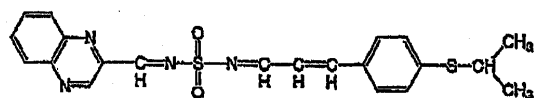
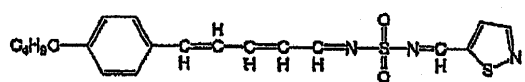
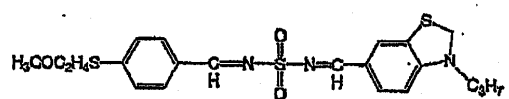
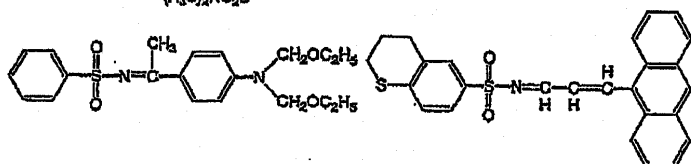
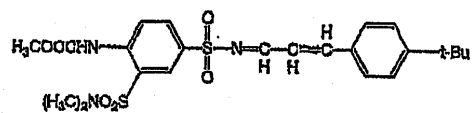
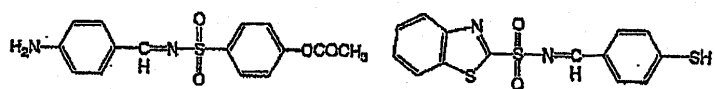
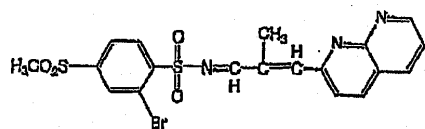
상기 화학식 II 로 나타내는 화합물로서, R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 중 1 개 이상이, 알케닐기, 시클로알케닐기, 아릴알케닐기, 복소환기, 아릴기, 또는 아실기인 화합물이 바람직하고, R^{11} , R^{12} , 및 R^{13} 중 1 개 이상이, 치환기를 갖고 있어도 되는 불포화 복소환기, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴기인 화합물이 더욱 바람직하고, R^{11} 이 수소 원자이고, R^{12} 및 R^{13} 이 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 불포화 복소환기, 또는 치환되어 있어도 되는 아릴기인 화합물이 특히 바람직하며, R^{12} 가 알킬기 등으로 치환되어 있어도 되는 아미노기를 갖는 페닐기가 특히 바람직하다.

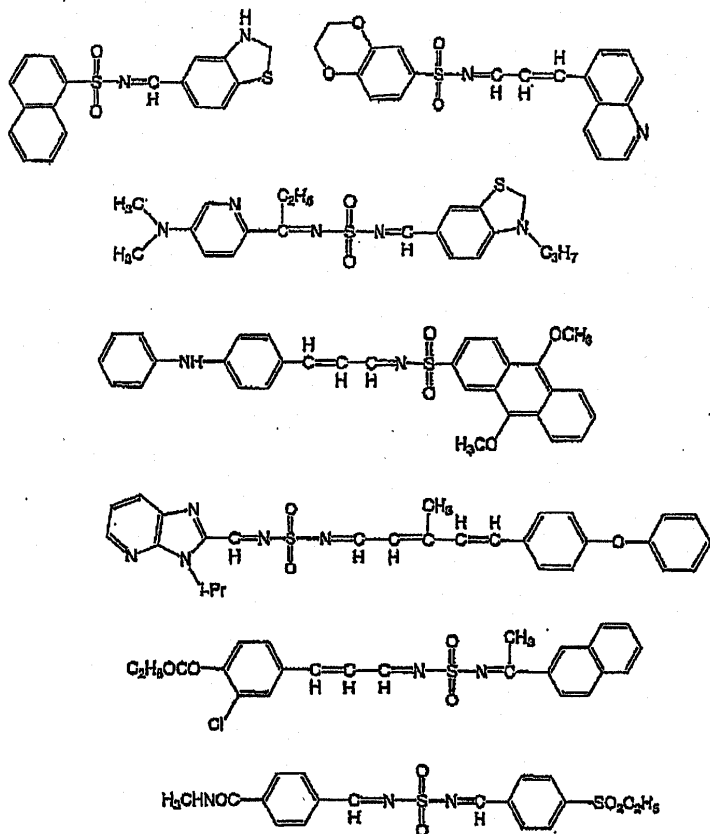
상기 화학식 II 로 나타내는 화합물은, 분자량이 통상 200 이상이고, 2,000 이하인 것이 바람직하고, 1,000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 화학식 II 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다.



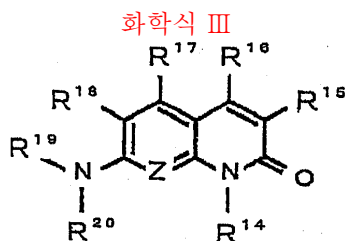








또, 본 발명에 있어서의 (N1-2) 성분인 증감제로서의 광흡수 색소로는, 2-나프틸리디온계 화합물, 또는 2-퀴놀론계 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도, 하기 화학식 III 으로 나타내는 것이 바람직하다.



[식 III 중, Z는 질소 원자, 또는 C-R²¹ 을 나타내고, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, 및 R²¹ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, R¹⁸ 과 R¹⁹, R¹⁹ 와 R²⁰, 및 R²⁰ 과 R²¹ 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, 또, R¹⁵~R¹⁸ 은, 인접하는 상호가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.]

여기서, 화학식 III 중, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, 및 R²¹ 로서 바람직한 기로는, 수소 원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헵틸기 등의 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~18의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~18의 시클로알케닐기; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로티오펜디옥사이드기 등의 포화 또는 불포화 복소환기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메실릴기 등의 탄소수 6~18의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 탄소수 7~20의 아르알킬기; 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기, 이소발레릴기 등의 탄소수 2~18의 직쇄 또는 분기쇄의 아실기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알콕시기; 프로페닐옥시기, 부테닐옥시기, 펜테닐옥시기 등의 탄소수 3~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐옥시기; 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, n-부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기 등의 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬티오기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자; 니트로기; 시아노기; 히드록실기; 포르밀기; 술폰산기; 카르복실기; -OCOR 로 나타내는 아실옥시기; -NRR' 로 나타내는 아미노기; -NHCOR 로 나타내는 아실아미노기; -NHCOOR 로 나타내는 카르바메이트기; -NHSOOR 로 나타내는 술폰아미드기; -COOR 로 나타내는 카르복시산에스테르기; -CONRR' 로 나타내는 카르바모일기; -SOONRR' 로 나타내는 술파모일기; -SO₂OR 로 나타내는 술폰산에스테르기 등을 들 수 있다.

또, 이들 기에 있어서의 R 및 R'로서 바람직한 것으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헵틸기 등의 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~18의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~18의 시클로알케닐기; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로티오펜디옥사이드기 등의 포화 또는 불포화 복소환기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기 등의 탄소수 6~18의 아릴기 등을 들 수 있다.

또한, R¹⁴~R²¹로 나타내는 기에 포함되는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기 등은, 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 그들의 치환기로는, 상기 화학식 II 중의 R¹¹~R¹³으로서의 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기 등의 치환기로서 예시한 것과 동일한, 탄소수 1~10의 알콕시기; 탄소수 2~12의 알콕시알콕시기; 탄소수 3~15의 알콕시알콕시알콕시기; 탄소수 6~12의 아릴기; 탄소수 6~12의 아릴옥시기; 아실기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 테트라히드로푸릴기; 아미노기; 탄소수 1~10의 알킬아미노기; 탄소수 1~6의 알킬술폰아미노기; 할로젠 원자; 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기; 탄소수 2~7의 알킬카르보닐옥시기; 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

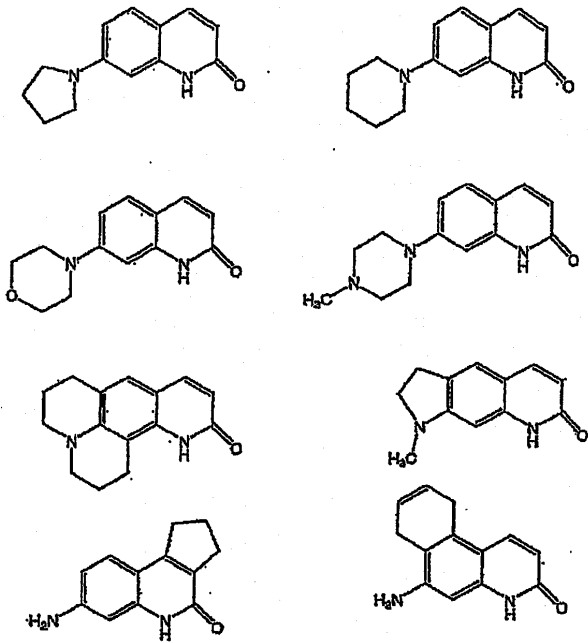
상기 화학식 III에서, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸, 및 R²¹로는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬티오기, 할로젠 원자, 니트로기, 시아노기, 히드록실기, 포르밀기, 술폰산기, 카르복실기, 아미노기, 아실아미노기, 카르바메이트기, 술폰아미드기, 카르복시산에스테르기, 카르바모일기, 술파모일기, 술폰산에스테르기 등이 바람직하고, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 복소환기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 알콕시기, 알킬티오기, 할로젠 원자, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 아미노기, 아실아미노기, 카르바메이트기, 술폰아미드기, 카르복시산에스테르기, 카르바모일기 등이 더욱 바람직하고, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 2~18의 알케닐기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~18의 아르알킬기, 탄소수 2~15의 아실기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 1~6의 플루오로알킬기, 탄소수 1~6의 플루오로알콕시기, 탄소수 1~6의 플루오로알킬티오기, 할로젠 원자, 니트로기, 시아노기, 치환 아미노기, 카르복시산에스테르기 등이 특히 바람직하다. 이들은, 인접하는 상호가 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 된다.

이들 R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷, R¹⁸, 및 R²¹로는, 각각 독립적으로, R¹⁴가, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 아릴기, 복소환기, 아르알킬기, 또는 아실기이고, R¹⁵ 및 R¹⁸이 상기 서술한 기 중 어느 하나이고, R¹⁷ 및 R²¹이 수소 원자인 것이 가장 바람직하다.

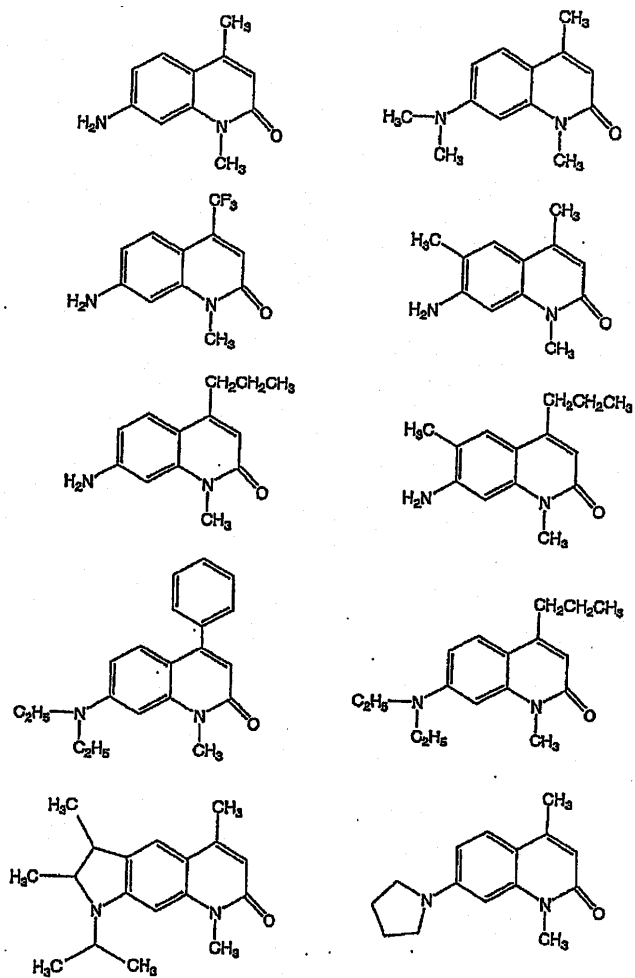
또, R¹⁶, R¹⁹, 및 R²⁰은, 청자색 영역의 빛에 의해 증감하는 흡수 스펙트럼을 갖기 위해서는 임의의 치환기인 것이 바람직하고, R¹⁶으로는, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬티오기, 할로젠 원자, 니트로기, 시아노기, 히드록실기, 포르밀기, 술폰산기, 카르복실기, 아미노기, 아실아미노기, 카르바메이트기, 술폰아미드기, 카르복시산에스테르기, 카르바모일기, 술파모일기, 술폰산에스테르기 등이 바람직하고, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 또는 아르알킬기인 것이 더욱 바람직하고, R¹⁹ 및 R²⁰으로는, -NR¹⁹R²⁰의 아미노기가 전자 공급성기가 되는 치환기이면 되고, 각각 독립적으로, 알킬기, 알케닐기, 아르알킬기, 또는 아실기가 바람직하며, R¹⁶으로는, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 6~18의 아릴기인 것이, R¹⁹ 및 R²⁰으로는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 각각 특히 바람직하다.

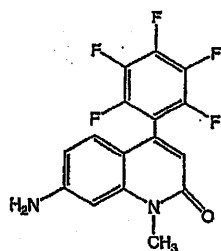
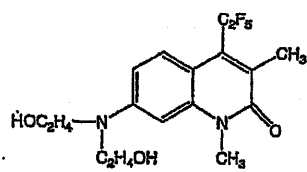
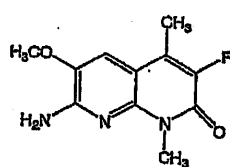
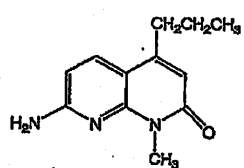
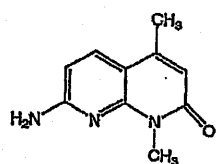
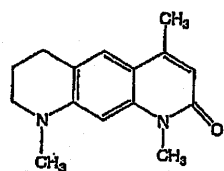
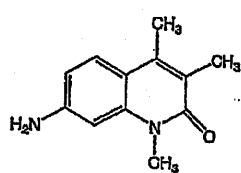
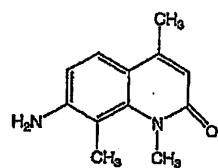
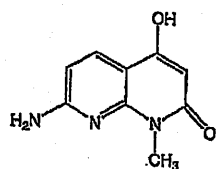
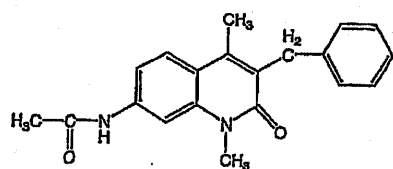
한편, 상기 화학식 III으로 나타내는 이상의 화합물 중에서, R¹⁸과 R¹⁹, R¹⁹와 R²⁰, R²⁰과 R²¹, 및 R¹⁵~R¹⁸의 인접하는 상호가 결합하여 환을 형성하는 경우로는, R¹⁸과 R¹⁹, 또는 R²⁰과 R²¹, 또는 R¹⁵~R¹⁸의 인접하는 상호가, 기본 골격인 퀴놀린환이나 1,8-나프틸리딘환에 축합하는, 포화 또는 불포화 질소 함유 복소환 또는 탄화수소환을 형성하는 경우, R¹⁹와 R²⁰이 결합하여 피페리디닐기, 피롤리디닐기 등의 질소 함유 복소환이나 추가로 산소 원자를 함유한 모르폴리닐기 등의 복소환을 형성하는 경우, 그리고, R¹⁸과 R¹⁹, 및 R²⁰과 R²¹이 결합하여 줄롤리딘환을 형성하는 경우 등을 들 수 있다. 이들 형성된 환은 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

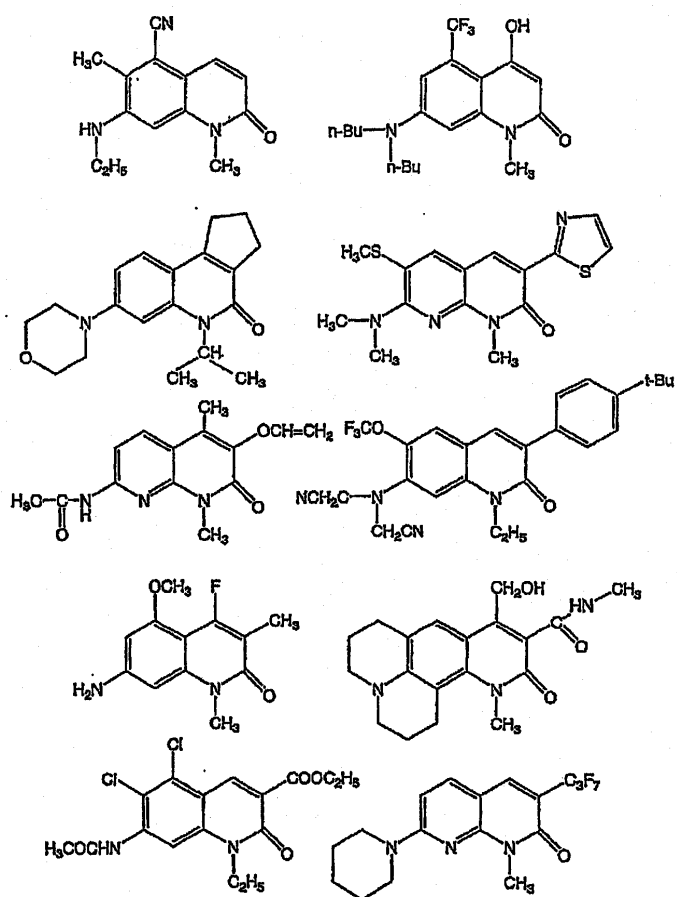
이러한 환을 형성하고 있는 예로는, 예를 들어 하기 구조를 들 수 있다. 또, 이하의 구조에 있어서, 형성된 환 구조는 임의의 치환기를 갖고 있어도 되고, 상기 화학식 III의 R¹⁴~R²¹에 상당하는 부위 중 수소 원자로 나타내고 있는 부위는, 임의의 치환기를 갖고 있어도 된다.

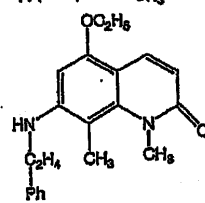
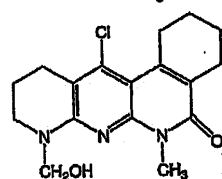
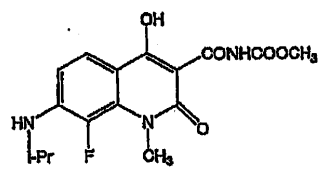
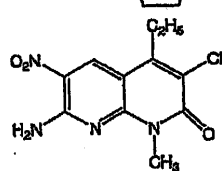
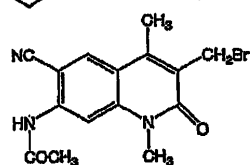
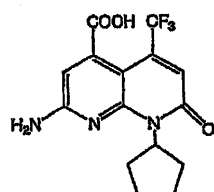
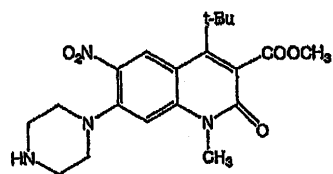
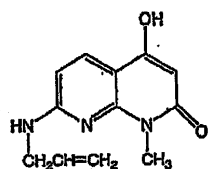
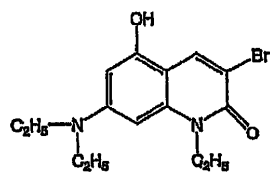
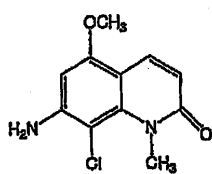


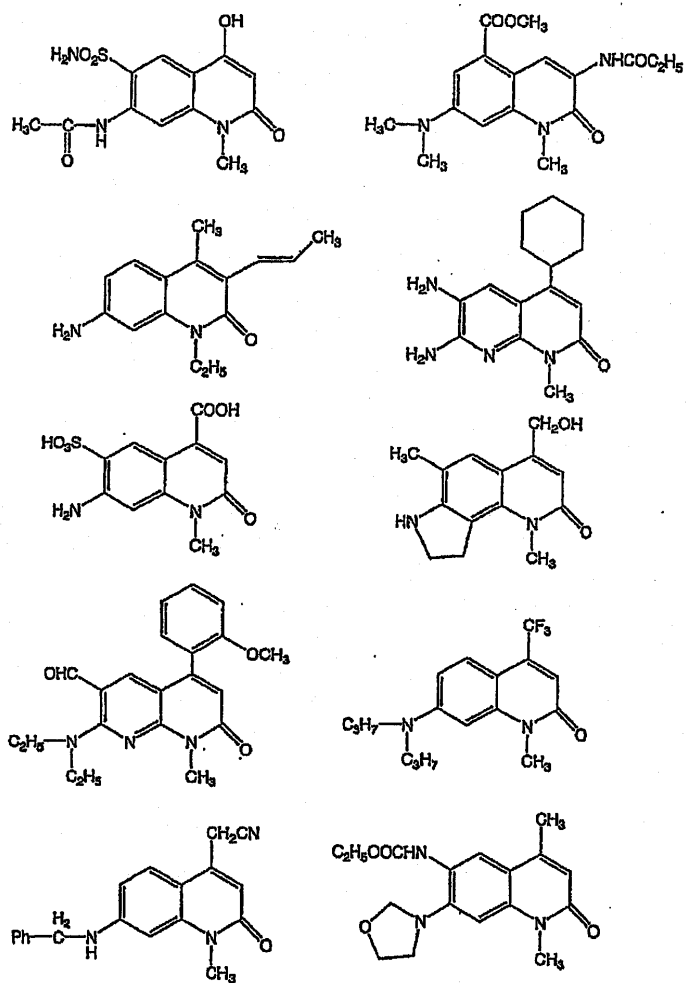
상기 화학식 III 으로 나타내는 화합물은, 분자량이 통상 200 이상이고, 2,000 이하인 것이 바람직하고, 1,000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 화학식 II 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 이하의 것을 들 수 있다.

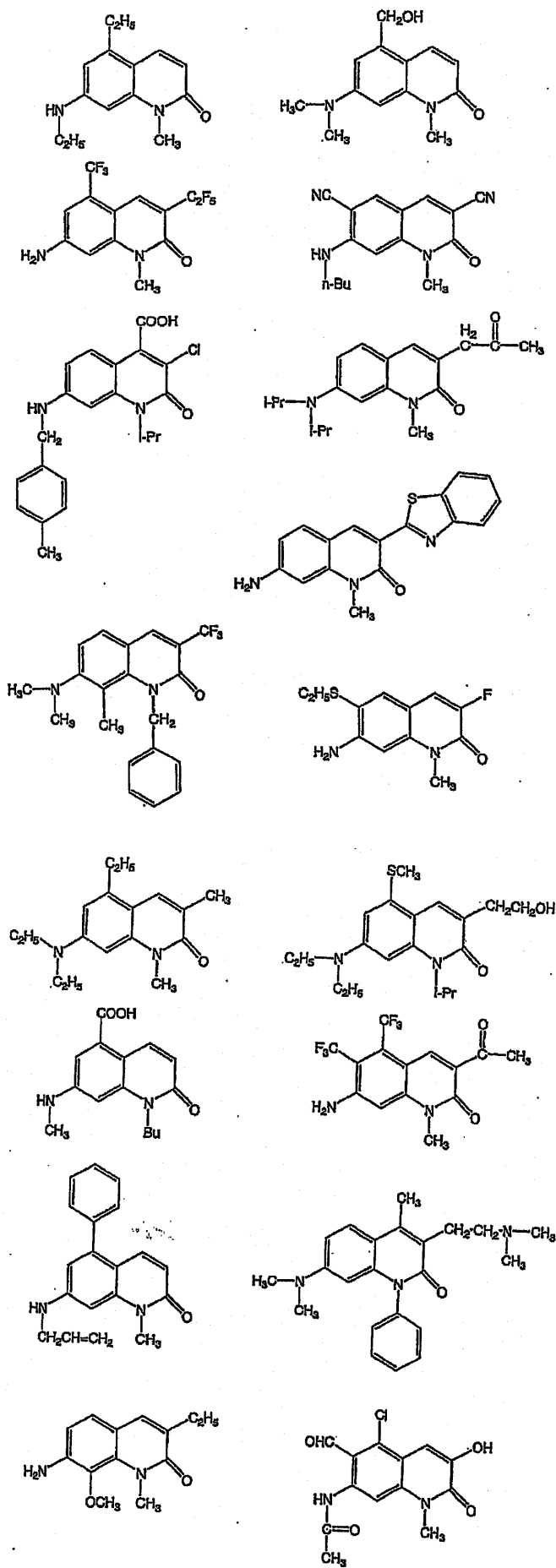


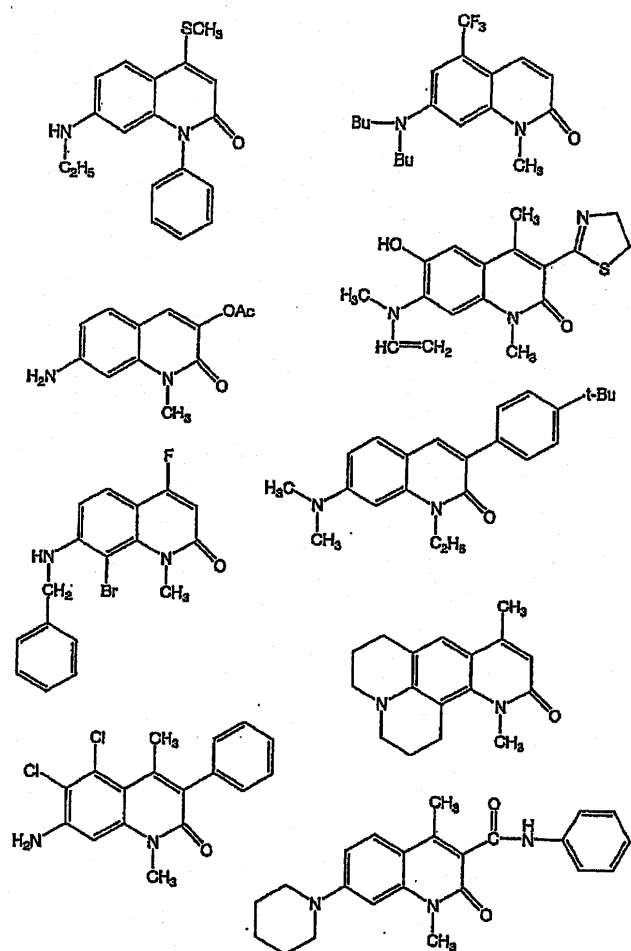


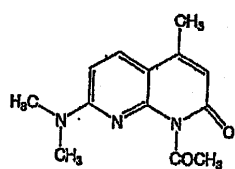
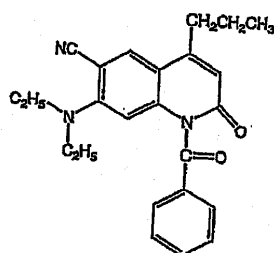
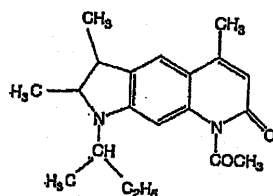
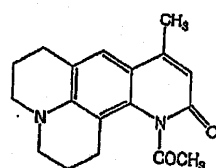
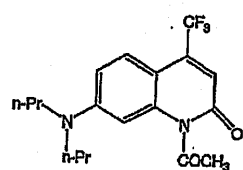
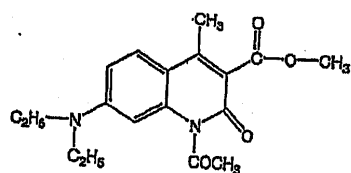
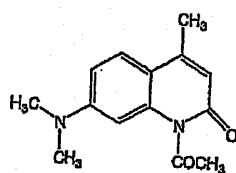
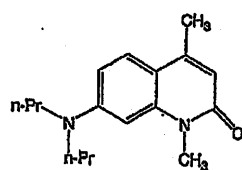
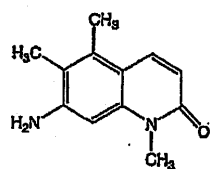
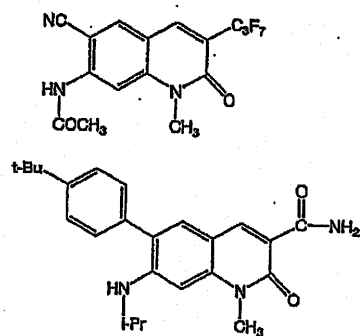
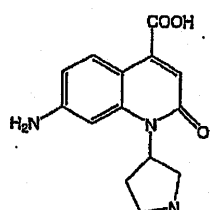
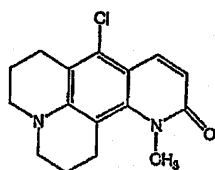
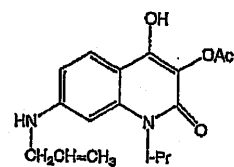
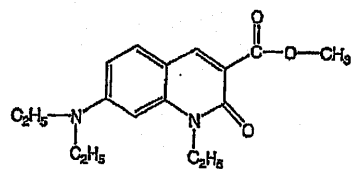
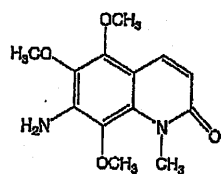


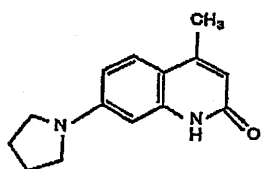
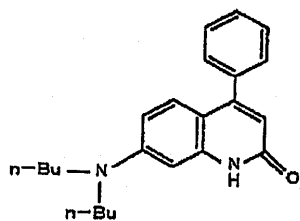
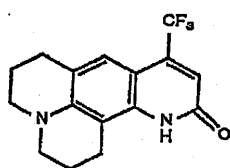
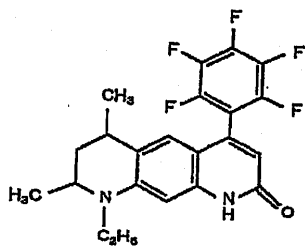
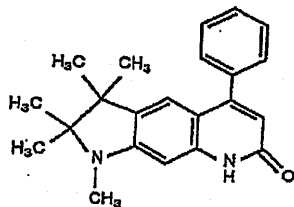
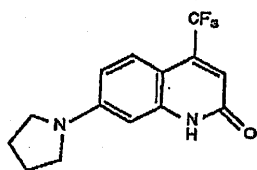
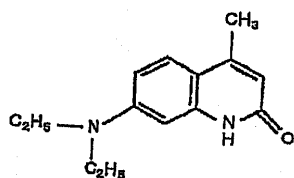
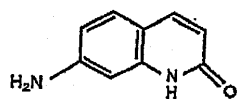


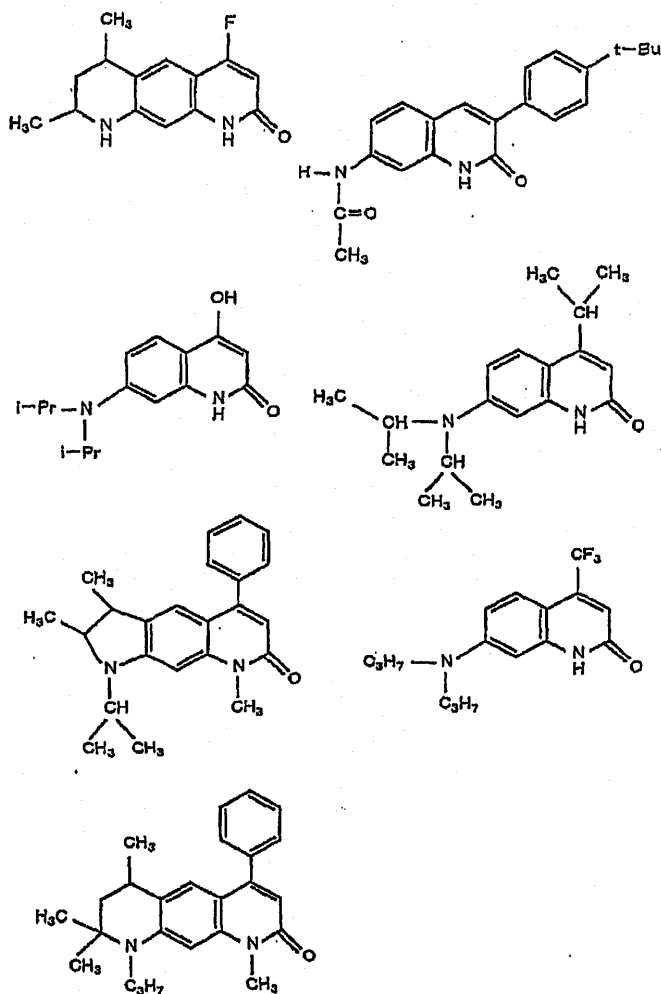




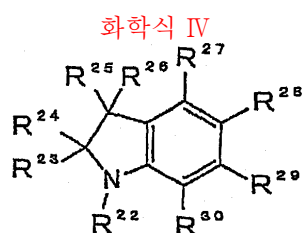








또, 본 발명에 있어서의 (N1-2) 성분인 증감제로서의 광흡수 색소로는 인돌린계 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도, 하기 화학식 IV 로 나타내는 것이 바람직하다.



[식 IV 중, R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , 및 R^{30} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, R^{22} 와 R^{23} , 및 R^{22} 와 R^{30} 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, 또, $R^{23} \sim R^{30}$ 은, 인접하는 상호가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.]

여기서, 화학식 IV 중의 R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , 및 R^{30} 으로서 바람직한 기로는, 수소 원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헵틸기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~18 의 시클로알케닐기; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로티오펜디옥사이드기 등의 포화 또는 불포화 복소환기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기 등의 탄소수 6~18 의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 탄소수 7~20 의 아르알킬기; 아세틸기, 프로피오닐기, 부틸릴기, 이소부틸릴기, 발레릴기, 이소발레릴기 등의 탄소수 2~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 아실기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알콕시기; 프로페닐옥시기, 부테닐옥시기, 펜테닐옥시기 등의 탄소수 3~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐옥시기; 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, n-부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기 등의 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬티오기; 불소 원자, 염소

원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자; 니트로기; 시아노기; 히드록실기; 포르밀기; 술폰산기; 카르복실기; -OCOR 로 나타내는 아실옥시기; -NRR' 로 나타내는 아미노기; -NHCOR 로 나타내는 아실아미노기; -NHCOOR 로 나타내는 카르바메이트기; -NHSOOR 로 나타내는 술포아미드기; -COOR 로 나타내는 카르복시산에스테르기; -CONRR' 로 나타내는 카르바모일기; -SOONRR' 로 나타내는 술포아미드기; -SO₂OR 로 나타내는 술포산에스테르기, -SO₂R 로 나타내는 술포닐기; 하기 화학식 IV' 로 나타내는 기 등을 들 수 있다.

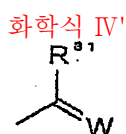
이들 기에 있어서의 R 및 R' 로서 바람직한 것으로는, 전술한, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬티오기, 시아노기 외에, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, 페녹시카르보닐기, 벤질옥시카르보닐기 등의 탄소수 2~18 의 카르복시산에스테르기 등을 들 수 있다.

상기 화학식 IV 에 있어서, 질소 원자 상의 치환기인 R²² 로는, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 히드록실기, 술포닐기 등이 바람직하고, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 아릴기 등이 더욱 바람직하다.

또, 상기 화학식 IV 에 있어서, 질소 함유 5 원환 상의 치환기인 R²³, R²⁴, R²⁵, 및 R²⁶ 으로는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기 등이 바람직하고, 이들 중 R²³ 및/또는 R²⁴ 로는, 알킬기, 시클로알킬기가 더욱 바람직하다.

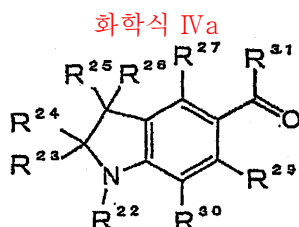
또, 상기 화학식 IV 에 있어서, 벤젠환 상의 치환기인 R²⁷ 및 R³⁰ 으로는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬티오기, 할로젠 원자, 니트로기, 히드록실기, 술폰산기, 카르복실기, 아미노기, 아실아미노기, 카르바메이트기, 술포아미드기, 카르복시산에스테르기, 카르바모일기, 술포아미드기, 술포산에스테르기, 술포닐기 등이 바람직하고, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 니트로기, 히드록실기, 아미노기 등이 더욱 바람직하다.

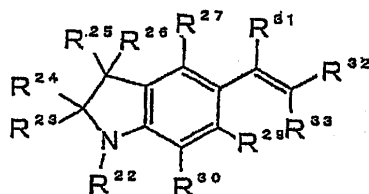
또, 상기 화학식 IV 에 있어서, 벤젠환 상의 치환기인 R²⁸ 및 R²⁹ 로는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 복소환기, 아릴기, 아르알킬기, 아실기, 알콕시기, 알케닐옥시기, 알킬티오기, 할로젠 원자, 니트로기, 히드록실기, 아미노기, 아실아미노기, 및 하기 화학식 IV' 로 나타내는 기 등이 바람직하고, R²⁹ 로는, 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아미노기, 아실아미노기 등이 더욱 바람직하고, R²⁸ 로는, 하기 화학식 IV' 로 나타내는 기가 더욱 바람직하다.



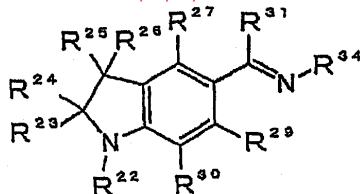
[식 IV' 중, R³¹ 은, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, W 는, 2 개의 임의의 원자 또는 치환기를 나타내고, R³¹ 과 R²⁷, 및 R³¹ 과 R²⁹ 는 각각 독립적으로, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.]

상기 화학식 IV' 에 있어서, W 로는, 바람직하게는, 산소 원자, 황 원자, 치환 또는 비치환의 메틸렌기, 치환 또는 비치환의 이미노기 등을 들 수 있고, 산소 원자, 치환 또는 비치환의 메틸렌기, 치환 또는 비치환의 이미노기 등이 더욱 바람직하고, W 가 이들 산소 원자, 치환 또는 비치환의 메틸렌기, 또는, 치환 또는 비치환의 이미노기인 경우의 화합물로는, 하기 화학식 IVa, IVb, IVc, IVd, 및 IVe 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

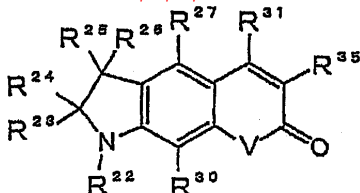




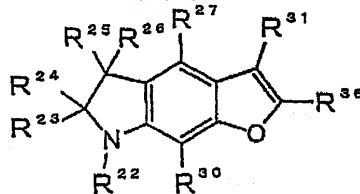
화학식 IVc



화학식 IVd



화학식 IVe



[식 IVa, IVb, IVc, IVd, 및 IVe 중, R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{29} , 및 R^{30} 은, 상기 식 IV 에서와 동일하고, R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , 및 R^{36} 은, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, V 는, 산소 원자, 또는 N- R^{37} 을 나타내고, R^{37} 은, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타낸다.]

상기 화학식 IVa, IVb, IVc, IVd, 및 IVe 에 있어서의 R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , 및 R^{36} , 그리고 IVd 에 있어서의 R^{37} 로는, 상기 화학식 IV 에 있어서, R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , 및 R^{30} 의 바람직한 기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 그들 중에서, R^{31} 의 바람직한 기로는, 화학식 IVa, IVb, IVc, IVd, 또는 IVe 각각에 있어서 다르며, 하기 표 3 과 같다. 한편, 하기 표 중, ○ 표시는 바람직한 치환기를, ◎ 는 특히 바람직한 치환기를 각각 나타낸다.

표 3.
(R^{31} 의 바람직한 기)

	(IVa)	(IVb)	(IVc)	(IVd)	(IVe)
수소 원자		◎	◎	◎	◎
알킬기	○	◎	◎	◎	◎
시클로알킬기	○	◎	◎	◎	◎
알케닐기	◎	○	○	○	○
시클로알케닐기	◎	○	○	○	○

복소환기	◎	○	○	○	◎
아릴기	◎	◎	○	◎	◎
아르알킬기					
아실기		○	○	◎	○
알콕시기	○	○	◎	◎	◎
알케닐옥시기	○	○	○	○	○
알킬티오기	○	○	◎	○	◎
할로겐 원자					
니트로기					
시아노기					
히드록실시		○			
포르밀기					
술폰산기					
카르복실기		○	○	○	○
아실옥시기	○			◎	○
아미노기	○			○	○
아실아미노기					
카르바메이트기					
술폰아미드기					
카르복시산에스테르기				○	○
카르바모일기					
술파모일기					
술폰산에스테르기					
술폰닐기				○	○

또, 상기 화학식 IVb, IVc, IVd, 및 IVe 에 있어서의 R³², R³³, R³⁴, R³⁵, 및 R³⁶ 으로는, 상기 화학식 IV 에 있어서, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, 및 R³⁰ 의 바람직한 기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있고, 그들 중에서, 각각의 바람직한 기로는, 하기 표 4 와 같다. 한편, 하기 표 중, ○ 표시는 바람직한 치환기를, ◎ 는 특히 바람직한 치환기를 각각 나타낸다.

표 4.
(R³²~R³⁶ 의 바람직한 기)

	(IVb)		(IVc)	(IVd)	(IVe)
	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	R ³⁶
수소 원자	◎	◎	◎	◎	◎
알킬기	◎	◎	○	◎	◎
시클로알킬기	◎	◎	○	◎	◎
알케닐기	◎	◎	◎	○	○
시클로알케닐기	◎	◎	◎	○	○
복소환기	○	○	○	◎	◎
아릴기	○	○	◎	◎	◎
아르알킬기	○	○	○	○	
아실기	◎	◎	○	◎	○
알콕시기	○	○	○	○	◎
알케닐옥시기	○	○	○	○	○
알킬티오기	○	○	○	○	
할로겐 원자				○	◎
니트로기					
시아노기	◎	◎		○	
히드록실시			◎		
포르밀기					
술폰산기				○	
카르복실기	○			◎	○
아실옥시기	○	○			○
아미노기			○	○	○
아실아미노기			○	○	
카르바메이트기					
술폰아미드기				○	
카르복시산에스테르기	◎	◎		◎	○
카르바모일기					
술파모일기					
술폰산에스테르기				○	

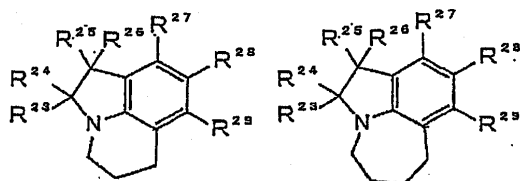
술포닐기



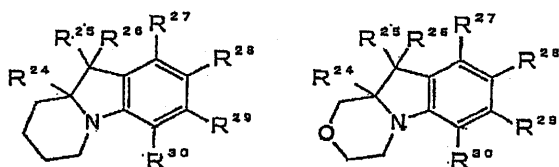
또, 상기 화학식 IVd 에 있어서, V 가 N-R³⁷ 일 때의 바람직한 R³⁷ 로는, 수소 원자; 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기쇄 아실기 등을 들 수 있고, 이들 중에서, 수소 원자, 또는 알킬기가 특히 바람직하다.

또, 상기 화학식 IV 에 있어서, R²² 와 R²³ 및 R²² 와 R³⁰ 이 형성하고 있어도 되는 질소 함유 복소환, 또, R²³~R³⁰ 의 인접하는 상호가 결합하여 형성하고 있어도 되는 환 구조의 구체예를 이하에 나타낸다.

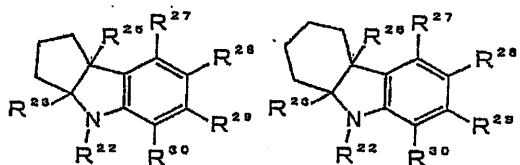
[R²² 와 R³⁰ 으로 환을 형성하는 예]



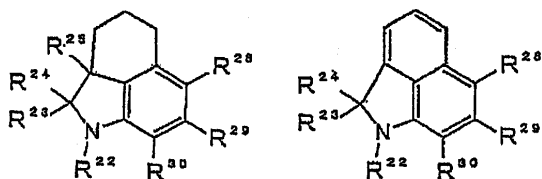
[R²² 와 R²³ 으로 환을 형성하는 예]



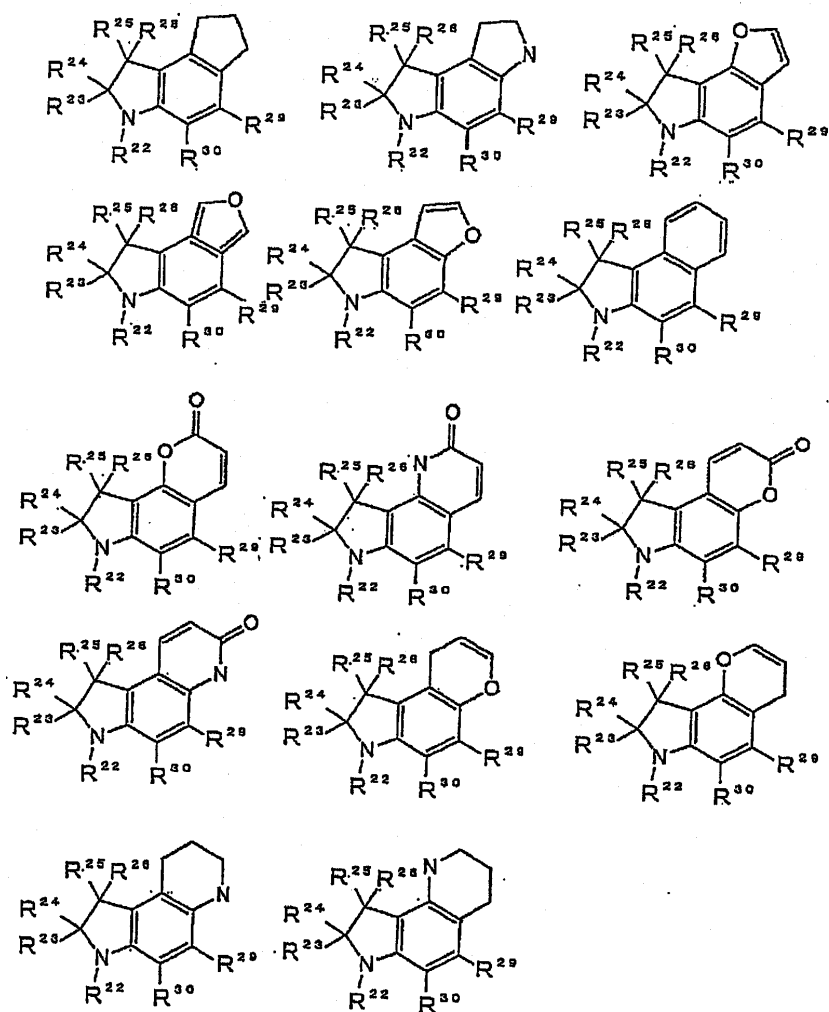
[R²⁴ 와 R²⁵ 로 환을 형성하는 예]



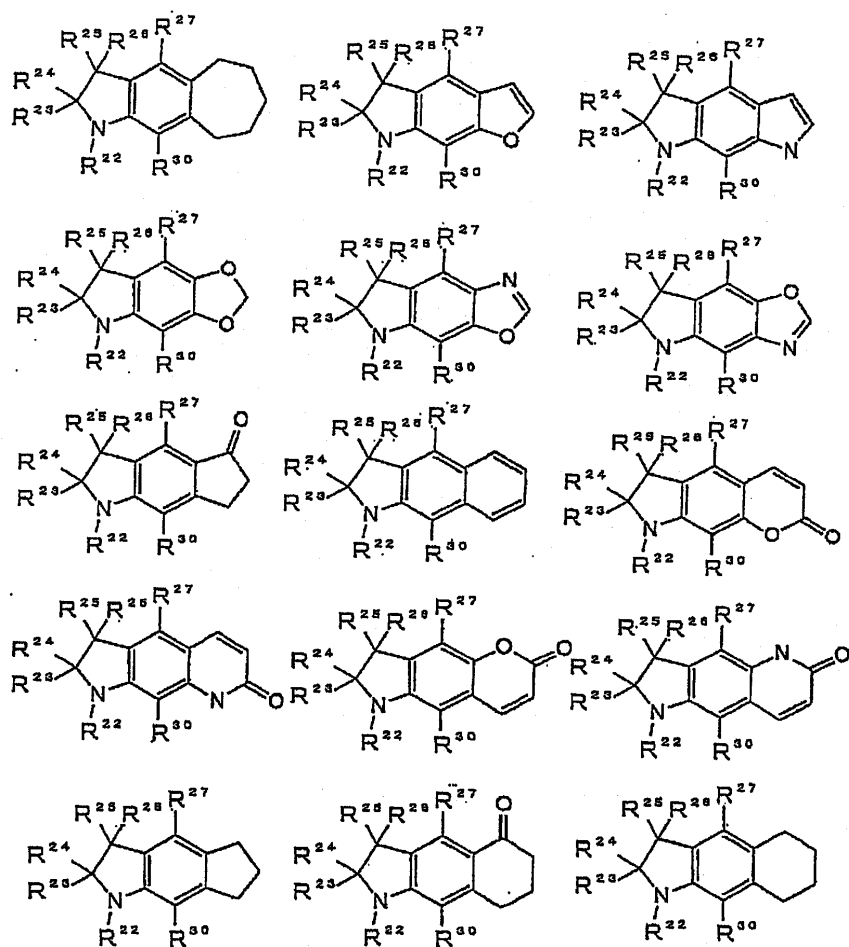
[R²⁶ 와 R²⁷ 로 환을 형성하는 예]



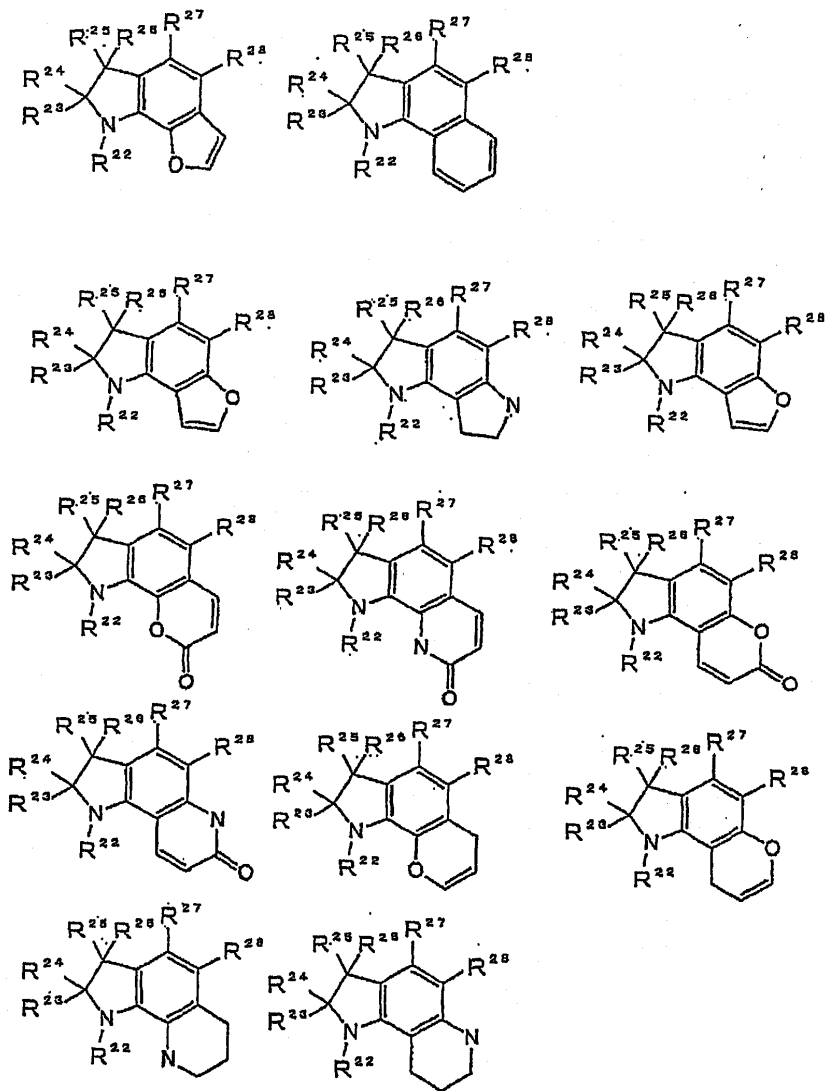
[R²⁷ 와 R²⁸ 로 환을 형성하는 예]



[R²⁸ 과 R²⁹ 로 환을 형성하는 예]

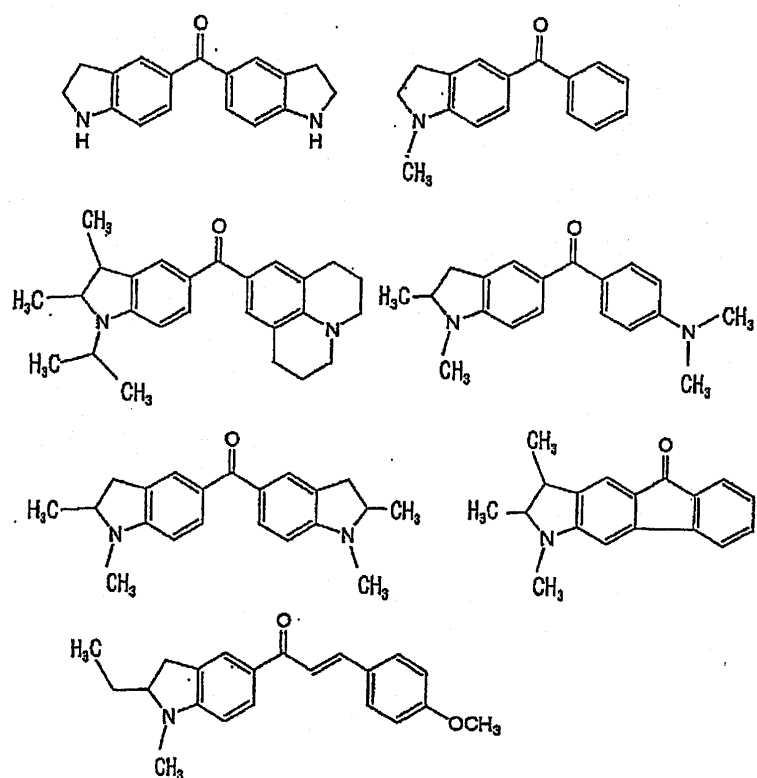


[R^{29} 와 R^{30} 으로 환을 형성하는 예]

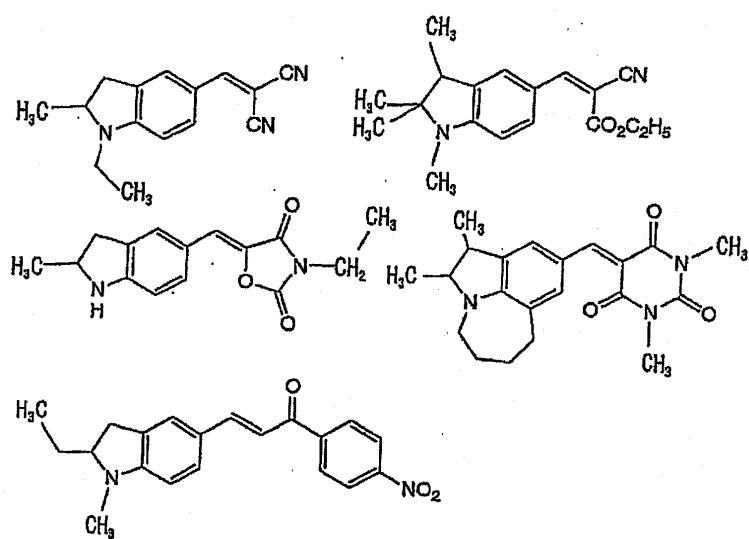


상기 화학식 IV 로 나타내는 화합물은, 분자량이 통상 200 이상이고, 2,000 이하인 것이 바람직하고, 1,000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 화학식 IV 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 상기 화학식 IVa, IVb, IVc, IVd, 및 IVe 각각에 있어서, 이하의 화합물을 들 수 있다.

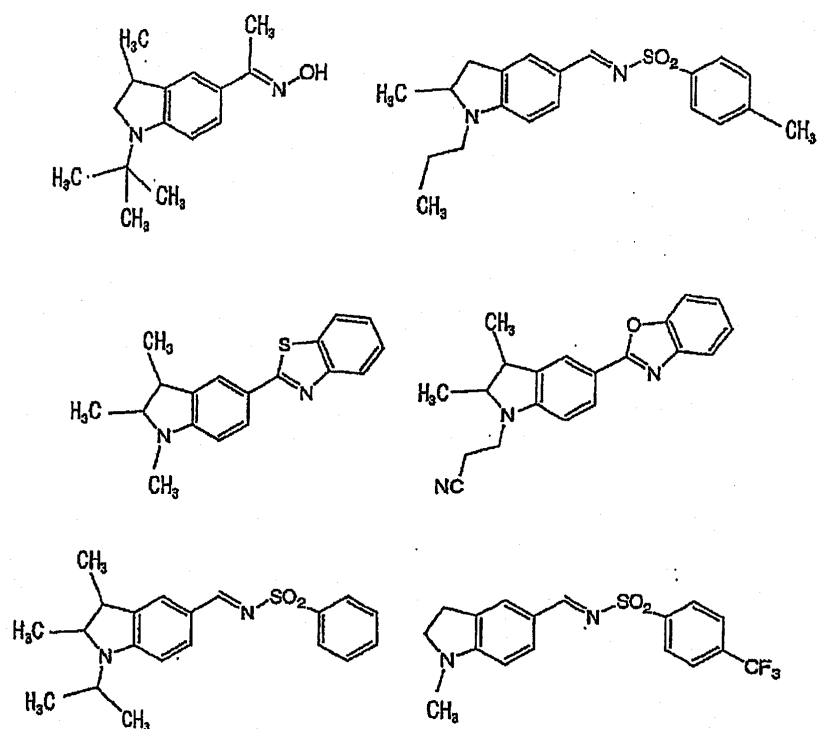
[화학식 IVa 로 나타내는 화합물]



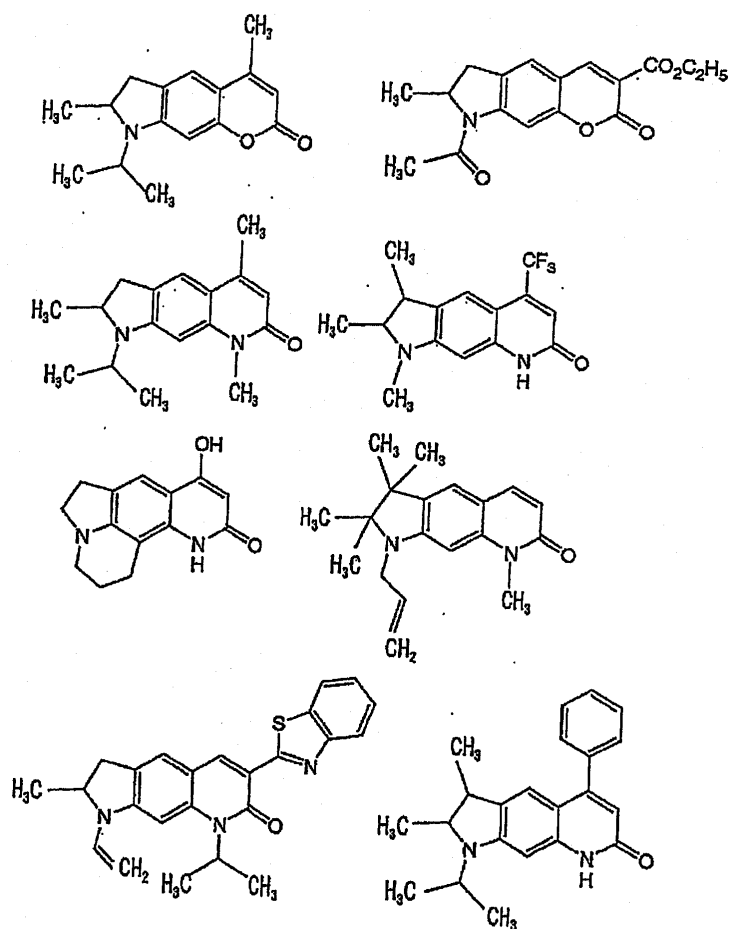
[화학식 IVb 로 나타내는 화합물]



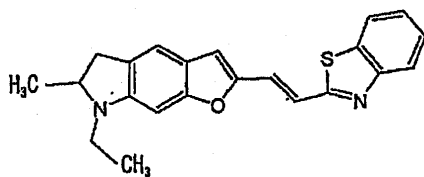
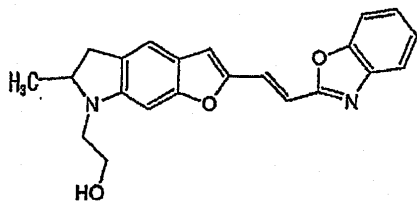
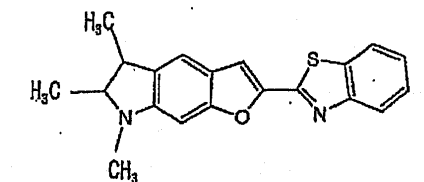
[화학식 IVc 로 나타내는 화합물]



[화학식 IVd 로 나타내는 화합물]



[화학식 IVe 로 나타내는 화합물]



본 발명에 있어서, 화상 형성재의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층이 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 로 구성되는 경우, (N1-2) 성분인 증감제로서, 상기 디알킬아미노벤젠계 화합물, 상기 술폰이미노기 함유 화합물, 상기 2-나프틸리디온계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물, 또는 상기 인돌린계 화합물을 함유하는 것에 의해, 두꺼운 막이라도 감도가 저하되지 않고, 또 해상성이 우수한 레지스트 화상을 형성할 수 있게 된다.

본 발명에 있어서의 광중합성 네가티브형의 감광성 조성물 (N1) 을 구성하는 (N1-3) 성분인 광중합 개시제는, 상기 (N1-2) 성분인 증감제 등과의 공존하에서 광조사되었을 때, 증감제의 광 여기 에너지를 받아들여 활성 라디칼을 발생하고, 상기 (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물을 중합에 이르게 하는 활성 화합물로서의 라디칼 발생제로서, 예를 들어, 헥사아릴비이미다졸계 화합물, 티타노센계 화합물, 할로겐화탄화수소 유도체, 디아릴요오드늄염, 및 유기 과산화물 등을 들 수 있다. 그 중에서, 감광성 조성물로서의 감도, 기관에 대한 밀착성, 및 보존 안정성 등의 면에서, 헥사아릴비이미다졸계 화합물, 또는 티타노센계 화합물이 바람직하고, 헥사아릴비이미다졸계 화합물이 특히 바람직하다.

그 헥사아릴비이미다졸계 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-메틸페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-메톡시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-에톡시카르보닐페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-플루오로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디브로모페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라(o,p-디클로로페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-요오드페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라(o-클로로-p-메톡시페닐)비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-클로로나프틸)비이미다졸 등을 들 수 있다. 그 중에서, 헥사페닐비이미다졸 화합물이 바람직하고, 그 이미다졸환 상의 2,2'-위치에 결합한 벤젠환이 무치환, 또는, 할로겐 원자 또는 알콕시카르보닐기로 치환된 것이 특히 바람직하다. 또, 이들 헥사아릴비이미다졸계 화합물은, 예를 들어, [Bull. Chem. Soc. Japan; 33, 565 (1960), J. Org. Chem.; 36, 2262 (1971)] 등에 개시되어 있는 방법에 의해 합성되는 비이미다졸계 화합물과 병용하여 사용되어도 된다.

감광성 조성물에 있어서의 광중합 개시제로서 종래 알려져 있는 헥사아릴비이미다졸계 화합물은, 융점이 190℃ 이상, 예를 들어 196~202℃ 정도이고, 또한, 파장 1.54Å 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각(角) (Bragg angle) ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.925°에 최대 회절 피크를 갖는 것이지만, 본 발명에서의 헥사아릴비이미다졸계 화합물로는, 도포 용제에 대한 용해성, 및 감광성 조성물 중에서의 분산 안정성 등의 면에서, 융점이 180℃ 이하, 더 바람직하게는 175℃ 이하이고, 또한, 파장 1.54Å 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 21.16°에 최대 회절 피크를 갖는 것이 가장 적합하며, 그 최적 헥사아릴비이미다졸계 화합물로는, 예를 들어, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-메톡시페닐)비이미다졸 등을 들 수 있고, 그 중에서, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸, 2,2'-비스(o,p-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라(p-메톡시페닐)비이미다졸이 특히 바람직하다.

또, 그 티타노센계 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 디시클로펜타디에닐티타늄디클로라이드, 디시클로펜타디에닐티타늄비스페닐, 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐티타늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,4-디플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,6-디플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,4,6-트리플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타늄비스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐), 디(메틸시클로펜타디에닐)티타

늄비스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐), 디시클로펜타디에닐타늄비스[2,6-디플루오로-3-(1-피롤릴)페닐] 등을 들 수 있다. 그 중에서, 디시클로펜타디에닐 구조와 비페닐 구조를 갖는 티탄 화합물이 바람직하고, 비페닐환의 o-위치가 할로겐 원자로 치환된 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 광중합성 네가티브형의 감광성 조성물(N1)에 있어서의 상기(N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물, 상기(N1-2) 성분인 중합제, 및 상기(N1-3) 성분인 광중합 개시제의 각 함유 비율은, (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물 100중량부에 대하여, (N1-2) 성분인 중합제는 0.05~20중량부인 것이 바람직하고, 0.1~10중량부인 것이 더욱 바람직하다. 또, (N1-3) 성분인 광중합 개시제는, 1~60중량부인 것이 바람직하고, 5~40중량부인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에 있어서의 상기 광중합성 네가티브형의 감광성 조성물(N1)은, 상기(N1-1), (N1-2), 및 (N1-3) 성분 이외에, 기관 상에 대한 감광성 레지스트재층으로서의 형성성 및 현상성 등의 향상을 목적으로 하여, 추가로 고분자 결합제(N1-4) 성분을 함유하는 것이 바람직하고, 그 고분자 결합제로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 말레산, 스티렌, 아세트산비닐, 염화비닐리덴, 말레이미드 등의 단독중합체 또는 공중합체, 및, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리우레탄, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 아세틸셀룰로오스 등을 들 수 있지만, 그 중에서, 알칼리 현상성 등의 면에서 카르복실기 함유 비닐계 수지가 바람직하다.

그 카르복실기 함유 비닐계 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 무수말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복시산과, 스티렌, α -메틸스티렌, 히드록시스티렌, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(메트)아크릴로일모르폴린, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 아세트산비닐 등의 비닐 화합물과의 공중합체 등을 들 수 있고, 이들 카르복실기 함유 비닐계 수지는, 산가가 30~250 KOH·mg/g, 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량이 1,000~300,000 인 것이 바람직하다.

이들 중에서, 네가티브형 감광성 조성물(N1)에 있어서의 고분자 결합제로는, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산에스테르계 단량체, 및 (메트)아크릴산의 각 단량체에 유래하는 구성 반복 단위를 함유하는 공중합체인 것이 바람직하고, 그 공중합체로는, 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산에스테르계 단량체, 및 (메트)아크릴산의 각 단량체에 유래하는 구성 반복 단위를, 각각, 3~30몰%, 10~70몰%, 및 10~60몰%의 비율로 함유하는 것이 바람직하고, 각각, 5~25몰%, 20~60몰%, 및 15~55몰%의 비율로 함유하는 것이 특히 바람직하다.

여기서, 상기 공중합체에서의 스티렌계 단량체로는, 구체적으로는, 예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, α -에틸스티렌 등의 α -치환 알킬스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,5-디메틸스티렌 등의 핵 치환 알킬스티렌, o-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, p-히드록시스티렌, 디히드록시스티렌 등의 핵 치환 히드록시스티렌, p-클로로스티렌, p-브로모스티렌, 디브로모스티렌 등의 핵 치환 할로겐화 스티렌 등을 들 수 있고, 또, 아크릴산에스테르계 단량체로는, 구체적으로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, i-부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의, 바람직하게는 탄소수 1~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~8의 알킬에스테르, 및, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등의 치환 알킬에스테르 등을 들 수 있다.

한편, 상기 공중합체로는, 상기 스티렌계 단량체, (메트)아크릴산에스테르계 단량체, 및 (메트)아크릴산의 각 단량체에 유래하는 구성 반복 단위 외에, 추가로, 예를 들어, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산, 무수말레산, 이타콘산, 시트라콘산 등의 불포화 카르복시산이나, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴산 유도체, 및, 아세트산비닐, 염화비닐 등의 비닐 화합물 등의 공중합 가능한 다른 단량체에 유래하는 구성 반복 단위를 함유하고 있어도 되고, 이들 다른 단량체에 유래하는 구성 반복 단위의 함유량은, 공중합체 전체의 10몰% 이하인 것이 바람직하다. 또, 이들 공중합체는, 산가가 30~250 mg·KOH/g, 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량이 1,000~300,000 인 것이 바람직하다.

그 밖의 카르복실기 함유 비닐계 수지로서, 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 카르복실기 함유 비닐계 수지를 들 수 있고, 그 카르복실기 함유 비닐계 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, 카르복실기 함유 중합체에, 알릴글리시딜에테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트, α -에틸글리시딜(메트)아크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜이소크로토네이트, 크로토닐글리시딜에테르, 이타콘산모노알킬모노글리시딜에스테르, 푸마르산모노알킬모노글리시딜에스테르, 말레산모노알킬모노글리시딜에스테르 등의 지방족 에폭시기 함유 불포화 화합물, 또는, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 2,3-에폭시시클로펜틸메틸(메트)아크릴레이트, 7,8-에폭시[트리시클로[5.2.1.0]데시-2-일]옥시메틸(메트)아크릴레이트 등의 지환식 에폭시기 함유 불포화 화합물을, 카르복실기 함유 중합체가 갖는 카르복실기의 5~90몰%, 바람직하게는 30~70몰% 정도를 반응시켜 얻어진 반응 생성물, 및, 알릴(메트)아크릴레이트, 3-알릴옥시-2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 신나릴(메트)아크릴레이트, 크로토닐(메트)아크릴레이트, 메탈릴(메트)아크릴레이트, N,N-디알릴(메트)아크릴아미드 등의 2 종 이상의 불포화기를 갖는 화합물, 또는, 비닐(메트)아크릴레이트, 1-클로로비닐(메트)아크릴레이트, 2-페닐비닐(메트)아크릴레이트, 1-프로페닐(메트)아크릴레이트, 비닐크로토네이트, 비닐(메트)아크릴아미드 등의 2 종 이상의 불포화기를 갖는 화합물과, (메트)아크릴산 등의 불포화 카르복시산, 또는 더욱 불포화 카르복시산에스테르를, 전자인 불포화기를 갖는 화합물의 전체에서 차지하는 비율이 10~90몰%, 바람직하게는 30~80몰% 정도가 되도록 공중합시켜 얻어진 반응 생성물 등을 들 수 있다.

또, 그 밖의 카르복실기 함유 비닐계 수지로서, 에폭시 수지의 α , β -불포화 모노카르복시산 부가체에, 다가 카르복실산 또는 그 무수물이 부가된 불포화기 및 카르복실기 함유 에폭시 수지를 들 수 있다.

이 불포화기 및 카르복실기 함유 에폭시 수지는, 구체적으로는, 에폭시 수지의 에폭시기에 α , β -불포화 모노카르복시산의 카르복실기가 개환 부가되어 형성된 에스테르 결합($-\text{COO}-$)을 통하여 에틸렌성 불포화 결합이 부가되어 있는 동시에, 그 때 생긴 수산기에 다가가 카르복실산 또는 그 무수물의 카르복실기가 반응하여 형성된 에스테르 결합을 통하여 잔존하는 카르복실기가 부가된 것이다.

여기서, 그 에폭시 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 비스페놀 S 에폭시 수지, 페놀노볼락에폭시 수지, 크레졸노볼락에폭시 수지, 트리스페놀에폭시 수지 등을 들 수 있고, 그 중에서, 페놀노볼락에폭시 수지, 또는 크레졸노볼락에폭시 수지가 특히 바람직하다. 또, 그 α , β -불포화 모노카르복시산으로는, 구체적으로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산 등을 들 수 있고, 그 중에서, (메트)아크릴산이 특히 바람직하다. 또, 그 다가가 카르복실산 또는 그 무수물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 호박산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 메틸헥사히드로프탈산, 및 그들의 무수물 등을 들 수 있고, 그 중에서, 말레산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 또는 헥사히드로프탈산 무수물이 바람직하고, 테트라히드로프탈산 무수물이 특히 바람직하다.

이들 불포화기 및 카르복실기 함유 에폭시 수지 중에서는, 감광성 조성물로서의 감도, 해상성, 및 기관에 대한 밀착성 등의 면에서, 에폭시 수지가 페놀노볼락에폭시 수지, 또는 크레졸노볼락에폭시 수지이고, α , β -불포화 모노카르복시산이 (메트)아크릴산이고, 다가가 카르복실산 또는 그 무수물이 테트라히드로프탈산 무수물인 것이 특히 바람직하다. 또, 산가가 20~200mg·KOH/g, 중량평균 분자량이 2,000~200,000 인 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물(N1)에 있어서의 상기(N1-4) 성분인 고분자 결합체의 함유 비율은, (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물 100중량부에 대하여, 50~500중량부인 것이 바람직하고, 70~200중량부인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물(N1)은, 광중합 개시능력 등의 향상을 목적으로 하여, 추가로, 수소 공급성 화합물(N1-5) 성분을 함유하는 것이 바람직하고, 그 수소 공급성 화합물로는, 예를 들어, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아졸, 2-메르캅토-4(3H)-퀴나졸린, β -메르캅토나프탈렌, 에틸렌글리콜디티오프로피오네이트, 트리메틸올프로판트리스티오프로피오네이트, 펜타에리스리톨테트라키스티오프로피오네이트 등의 메르캅토기 함유 화합물류, 헥사디티올, 트리메틸올프로판트리스티오키올리코네이트, 펜타에리스리톨테트라키스티오프로피오네이트 등의 다관능 티올 화합물류, N,N-디알킬아미노벤조산에스테르, N-페닐글리신, 또는 그 에스테르, 그 암모늄이나 나트륨염 등의 염, 그 쌍극 이온 화합물 등의 유도체, 페닐알라닌, 또는 그 에스테르, 그 암모늄이나 나트륨염 등의 염, 그 쌍극 이온 화합물 등의 유도체 등의 방향족환을 갖는 아미노산 또는 그 유도체류 등을 들 수 있다. 그 중에서, 본 발명에 있어서, 메르캅토기 함유 화합물류, 및, 아미노산 또는 그 유도체류가 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물(N1)에 있어서의 상기(N1-5) 성분인 수소 공급성 화합물의 함유 비율은, 상기(N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물 100중량부에 대하여, 1~50중량부인 것이 바람직하고, 10~40중량부인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물(N1)은, 감광성 조성물로서의 보존 안정성 등의 향상을 목적으로 하여, 추가로, 아민 화합물(N1-6) 성분을 함유하는 것이 바람직하고, 그 아민 화합물로는, 지방족, 지환족, 또는 방향족 아민 모두 상관없으며, 또, 모노아민에 한정되지 않고, 디아민, 트리아민 등의 폴리아민이어도 되며, 제 1 아민, 제 2 아민, 제 3 아민 모두 가능하며, pKb 가 7 이하인 것이 바람직하다. 그 아민 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 아밀아민, 디아밀아민, 트리아밀아민, 헥실아민, 디헥실아민, 트리헥실아민, 알릴아민, 디알릴아민, 트리알릴아민, 트리에탄올아민, 벤질아민, 디벤질아민, 트리벤질아민 등의, 수산기 또는 페닐기로 치환되어 있어도 되는 지방족 아민을 들 수 있고, 그 중에서, 본 발명에 있어서, 트리벤질아민이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물(N1)에 있어서의 상기(N1-6) 성분인 아민 화합물의 함유 비율은, 상기(N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물 100중량부에 대하여, 1~20중량부인 것이 바람직하고, 5~10중량부인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물(N1)은, 기관 상에 감광성 레지스트재층을 형성할 때의 도포성, 및 감광성 레지스트재층의 현상성 등의 향상을 목적으로 하여, 추가로 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양성(兩性), 및 불소계 등의 계면활성제(N1-7) 성분을 함유하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들어, 그 비이온성 계면활성제로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르류, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르류, 글리세린 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르류, 펜타에리스리트 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌펜타에리스리트 지방산 에스테르류, 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르류, 소르비톨 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 에스테르류, 소르비톨 지방산 에스테르류, 알킬술폰산염류, 알킬벤젠술폰산염류, 알킬나프탈렌술폰산염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르술폰산염류, 알킬황산염류, 알킬황산에스테르류, 고급 알코올황산에스테르류, 지방족 알코올황산에스테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산염류, 알킬인산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산염류 등을, 또, 그 양이온성 계면활성제로는, 제 4 급 암모늄염류, 이미다졸린 유도체류, 아민염류 등을, 또, 양성 계면활성제로는, 베타인형 화합물류, 이미다졸륨염류, 이미다졸린류, 아미노산류 등을 각각 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물(N1)에 있어서의 상기(N1-7) 성분인 계면활성제의 함유 비율은, 상기(N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물 100중량부에 대하여, 0.1~10중량부인 것이 바람직하고, 1~5중량부인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 은, 기관에 대한 밀착성 등의 향상을 목적으로 하여, 추가로, 소위 실란 커플링제로서 알려져 있는 실란 화합물 (N1-8) 성분을 함유하고 있어도 된다. 그 실란 화합물로는, 구체적으로는, 예를 들어, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트릭실로실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-[N-(2-아미노에틸)아미노]프로필트리메톡시실란, 3-[N-(2-아미노에틸)아미노]프로필메틸디메톡시실란, 3-[N-(2-아미노에틸)아미노]프로필메틸디에톡시실란, 3-(N-알릴-N-글리시딜아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N-알릴-N-글리시딜아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(N,N-디글리시딜아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N,N-디글리시딜아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란 등, 및, N-글리시딜-N,N-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민, N-글리시딜-N,N-비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]아민, N-글리시딜-N,N-비스[3-(메틸디메톡시실릴)프로필]아민, N-글리시딜-N,N-비스[3-(메틸디에톡시실릴)프로필]아민 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 상기 실란 화합물 (N1-8) 성분인 함유 비율은, 상기 (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물 100중량부에 대하여, 10중량부 이하인 것이 바람직하고, 5중량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 은, 추가로, 각종 첨가제, 예를 들어, 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸 등의 열중합 방지제를, 상기 (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물 100중량부에 대하여 2중량부 이하, 유기 또는 무기 염안료로 이루어지는 착색제를 마찬가지로 20중량부 이하, 디옥틸프탈레이트, 디도데실프탈레이트, 트리크레틸포스페이트 등의 가소제를 마찬가지로 40중량부 이하, 3 급 아민이나 티올 등의 감도 특성 개선제를 마찬가지로 10 중량부 이하, 색소 전구체를 마찬가지로 30중량부 이하의 비율로 함유하고 있어도 된다.

[N2. 화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물]

또한, 본 발명의 감광성 레지스트재층을 구성하는 감광성 조성물로는, 하기 (N2-1), (N2-2), 및 (N2-3) 성분을 함유하는 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 로 이루어지는 것이 바람직하다.

(N2-1) 알칼리 가용성 수지

(N2-2) 산성 조건하에서 알칼리 가용성 수지에 작용하는 가교제

(N2-3) 산 발생제

본 발명에 있어서의 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 을 구성하는 (N2-1) 성분인 알칼리 가용성 수지로는, 현상시에 미노광부가 알칼리 가용성이 되고, 알칼리 현상액에 용출되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 통상, 노볼락 수지나 레졸 수지 등의 페놀 수지, 폴리비닐페놀 수지, 폴리아크릴산, 폴리비닐알코올, 스티렌-무수 말레산 수지, 및, 아크릴산, 비닐알코올 또는 비닐페놀을 단량체 단위로서 함유하는 중합체, 또는 이들 유도체를 들 수 있다. 이들 중, 특히, 페놀성 수산기를 갖는 중합 단위를 함유하는 것이 바람직하고, 노볼락 수지, 또는 폴리비닐페놀 수지가 바람직하다.

노볼락 수지로는, 예를 들어, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, o-에틸페놀, m-에틸페놀, p-에틸페놀, 프로필페놀, n-부틸페놀, t-부틸페놀, 1-나프토올, 2-나프토올, 4,4'-비페닐디올, 비스페놀-A, 피로카테콜, 레졸시놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤, 1,2,4-벤젠트리올, 플로로글루시놀 등의 페놀류 중 적어도 1 종을, 산 촉매하에서 예를 들어, 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 파라알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 푸르푸랄 등의 알데히드류, 또는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류의 적어도 1 종과 중축합시킨 것을, 또, 레졸 수지로는, 상기 노볼락 수지의 중축합에 있어서 산 촉매를 대신하여 알칼리 촉매를 사용하는 것 외에는 동일하게 중축합시킨 것을, 각각 들 수 있다.

노볼락 수지로는, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 및 레조르신에서 선택되는 적어도 1 종의 페놀류를, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드 등의 알데히드류에서 선택되는 적어도 1 종과 중축합시킨 수지가 바람직하고, 그 중에서도, m-크레졸: p-크레졸: 2,5-크실레놀: 3,5-크실레놀: 레조르신의 혼합 비율이 몰 비로 70~100: 0~30: 0~20: 0~20 인 페놀류와 알데히드류로서의 포름알데히드와의 중축합물인 노볼락 수지가 특히 바람직하다. 또, 겔 투과 크로마토그래피 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량 (Mw) 이 1,000~15,000 인 것이 바람직하고, 1,500~10,000 인 것이 특히 바람직하다.

폴리비닐페놀 수지로는, 예를 들어, o-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, p-히드록시스티렌, 디히드록시스티렌, 트리히드록시스티렌, 테트라히드록시스티렌, 펜타히드록시스티렌, 2-(o-히드록시페닐)프로필렌, 2-(m-히드록시페닐)프로필렌, 2-(p-히드록시페닐)프로필렌 등의 히드록시스티렌류의 단독 또는 2 종 이상을, 또는, 추가로, 스티렌, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 알릴옥시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자 등의 히드록실기 이외의 치환기를 갖는 스티렌, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산에스테르, 말레산, 말레산이미드 등의 다른 비닐계 화합물을, 라디칼 중합 개시제 또는 양이온 중합 개시제의 존재하에서 중합 또는 공중합시키거나, 혹은 이들 히드록시스티렌류의 히드록실기를, t-부톡시카르보닐기, 피라닐기, 푸라닐기 등의 보호기로 보호한 스티렌 유도체류를 동일하게 중합 또는 공중합시킨 후, 보호기를 해리시킨 것을 들 수 있다.

폴리비닐페놀 수지로는, 히드록실기 이외의 치환기를 갖지 않는 히드록시스티렌류로 이루어지는 것이 특히 바람직하고, 또, 젤 투과 크로마토그래피 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량평균 분자량 (Mw) 이 1,000~100,000 인 것이 바람직하며, 1,500~50,000 인 것이 특히 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 을 구성하는 (N2-2) 성분의, 산성 조건하에서 알칼리 가용성 수지에 작용하는 가교제는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에 상기 알칼리 가용성 수지 (N2-1) 에 가교 구조를 형성시키는 것으로, 이 가교제로는, 사용되는 상기 알칼리 가용성 수지에 가교 반응을 일으키는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 대표적으로는, 관능기로서 메틸올기, 그것을 알코올 축합 변성한 알콕시메틸기나 아세톡시메틸기 등을 적어도 2 개 갖는 아미노 화합물 등을 들 수 있고, 예를 들어, 멜라민과 포름알데히드를 중축합시킨 멜라민 수지, 벤조구아나민과 포름알데히드를 중축합시킨 벤조구아나민 수지, 글리콜우릴과 포름알데히드를 중축합시킨 글리콜우릴 수지, 우레아와 포름알데히드를 중축합시킨 우레아 수지, 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 또는 우레아 등의 2 종 이상과 포름알데히드를 공중축합시킨 수지, 및, 이들 수지의 메틸올기를 알코올 축합 변성한 변성 수지 등을 들 수 있다.

구체적으로는, 멜라민 수지 및 그 변성 수지로서, 미쓰이사이텍사의 「사이멜」 (등록 상표) 300, 301, 303, 350, 736, 738, 370, 771, 325, 327, 703, 701, 266, 267, 285, 232, 235, 238, 1141, 272, 254, 202, 1156, 1158, 및, 상와케미컬사의 「니카라」 (등록 상표) E-2151, MW-100LM, MX-750LM 을, 또, 벤조구아나민 수지 및 그 변성 수지로서, 「사이멜」 (등록 상표) 1123, 1125, 1128, 또, 글리콜우릴 수지 및 그 변성 수지로서, 「사이멜」 (등록 상표) 1170, 1171, 1174, 1172 및, 「니카라」 (등록 상표) MX-270, 또, 우레아 수지 및 그 변성 수지로서, 미쓰이사이텍사의 「UFR」 (등록 상표) 65, 300, 및, 「니카라」 (등록 상표) MX-290 을 들 수 있다.

가교제로서, 또한, 에폭시기 함유 화합물도 들 수 있고, 그 에폭시기 함유 화합물로는, 소위 에폭시 수지의 반복 단위를 구성하는 폴리히드록시 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에테르 화합물, 폴리카르복시산 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜에스테르 화합물, 및, 폴리아민 화합물과 에피클로로히드린을 반응시켜 얻어지는 폴리글리시딜아민 화합물 등의, 저분자량물에서 고분자량물에 걸친 화합물을 들 수 있다.

이들 폴리글리시딜에테르 화합물로서, 구체적으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스(4-히드록시페닐)의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스페놀 F 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 비스페놀 A 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 테트라메틸비스페놀 A 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 에틸렌옥시드 부가 비스페놀 A 의 디글리시딜에테르형 에폭시, 페놀노볼락형 에폭시, 크레졸노볼락형 에폭시 등을 들 수 있고, 이들 폴리글리시딜에테르 화합물에는, 잔존하는 히드록실기에 산 무수물이나 2 개의 산 화합물을 반응시키고 카르복실기를 도입할 수도 있다. 또, 폴리글리시딜에스테르 화합물로서, 구체적으로는, 예를 들어, 헥사히드로프탈산의 디글리시딜에스테르형 에폭시, 프탈산의 디글리시딜에스테르형 에폭시 등을, 또, 폴리글리시딜아민 화합물로서, 구체적으로는, 예를 들어, 비스(4-아미노페닐)메탄의 디글리시딜아민형 에폭시, 이소시아눌산의 트리글리시딜아민형 에폭시 등을 각각 들 수 있다.

에폭시기 함유 화합물로서, 구체적으로는, 도오토카세이사 제조 「YDP N-638, 701, 702, 703, 704」, 역시 「YH-434」, 차판에폭시레진사 제조 「에피코트 825, 826, 827, 828, 1001, 1002, 1003, 1055, 1004, 1007, 1009, 1010」 등을 들 수 있다.

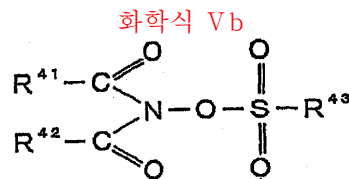
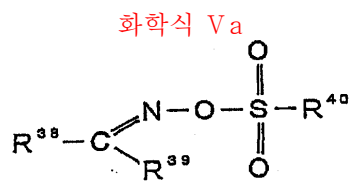
본 발명에 있어서, 이들 가교제 중에서는, 멜라민 수지, 또는 우레아 수지가 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서의 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 을 구성하는 (N2-3) 성분인 산 발생제는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에 산을 발생하는 활성 화합물로서, 이 광산 발생제로는, 예를 들어, 할로젠 치환 알칸, 할로메틸화 s-트리아진 유도체 등의 할로젠 함유 화합물류, 오늄염류, 및 술폰 화합물류 등을 들 수 있고, 그 중에서, 본 발명에 있어서는, 할로메틸화 s-트리아진 유도체, 또는 술폰 화합물류가 특히 바람직하다.

여기서, 그 할로젠 함유 화합물류 중에서 할로젠 치환 알칸으로는, 구체적으로는, 예를 들어, 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,2-디브로모에탄 등을 들 수 있다.

또, 그 할로젠 함유 화합물류 중에서 할로메틸화 s-트리아진 유도체로는, 구체적으로는, 예를 들어, 2,4,6-트리스(모노클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(디클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-n-프로필-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(α,α,β -트리클로로에틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-클로로페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-부타디에닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-스티릴-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시-m-히드록시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-i-프로필옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-에톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-에톡시카르보닐나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐티오-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(벤질티오)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(디브로모메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진, 2-메톡시-4,6-비스(트리브로모메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있고, 그 중에서, 비스(트리할로메틸)-s-트리아진이 바람직하고, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-부타디에닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시-m-히드록시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-i-프로필옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등이 특히 바람직하다.

또, 그 오늄염류로는, 테트라메틸암모늄브로마이드, 테트라에틸암모늄브로마이드 등의 암모늄염, 디페닐요오드늄헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요오드늄테트라플루오로보레이트, 디페닐요오드늄 p-톨루엔술포네이트, 디페닐요오드늄캅

또, 술폰 화합물류로는, 구체적으로는, 예를 들어, 비스(페닐술포닐)메탄, 비스(p-히드록시페닐술포닐)메탄, 비스(p-메톡시페닐술포닐)메탄, 비스(a-나프틸술포닐)메탄, 비스(β-나프틸술포닐)메탄, 비스(시클로헥실술포닐)메탄, 비스(t-부틸술포닐)메탄, 페닐술포닐(시클로헥실술포닐)메탄 등의 비스(술포닐)메탄 화합물, 페닐카르보닐(페닐술포닐)메탄, 나프틸카르보닐(페닐술포닐)메탄, 페닐카르보닐(나프틸술포닐)메탄, 시클로헥실카르보닐(페닐술포닐)메탄, t-부틸카르보닐(페닐술포닐)메탄, 페닐카르보닐(시클로헥실술포닐)메탄, 페닐카르보닐(t-부틸카르보닐)메탄 등의 카르보닐(술포닐)메탄 화합물, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-히드록시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-메톡시페닐술포닐)디아조메탄, 비스(a-나프틸술포닐)디아조메탄, 비스(β-나프틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(t-부틸술포닐)디아조메탄, 페닐술포닐(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(술포닐)디아조메탄 화합물, 페닐카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 나프틸카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(나프틸술포닐)디아조메탄, 시클로헥실카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, t-부틸카르보닐(페닐술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 페닐카르보닐(t-부틸카르보닐)디아조메탄 등의 카르보닐(술포닐)디아조메탄 화합물, 및 하기 화학식 Va 및 Vb 로 나타내는 것 등을 들 수 있다.



[식 Va 및 Vb 중, R³⁸, R³⁹, R⁴¹, 및 R⁴²는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, R⁴⁰ 및 R⁴³은 각각 독립적으로 임의의 치환기를 나타내고, 식 Vb에 있어서의 R⁴¹과 R⁴²는, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 된다.]

여기서, R³⁸, R⁴¹, 및 R⁴² 로서 바람직한 기로는, 수소 원자; 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-헵틸기 등의 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등의 탄소수 3~18의 시클로알킬기; 비닐기, 프로페닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등의 탄소수 3~18의 시클로알케닐기; 2-티에닐기, 2-피리딜기, 푸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 모르폴리노기, 피롤리디닐기, 테트라히드로벤조티오펜디옥사이드기 등의 포화 또는 불포화 복소환기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 메시틸기 등의 탄소수 6~18의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 탄소수 7~20의 아르알킬기; 아세틸기, 프로피오닐기, 부틸릴기, 이소부틸릴기, 발레릴기, 이소발레릴기 등의 탄소수 2~18의 직쇄 또는 분기쇄의 아실기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알콕시기; 프로페닐옥시기, 부테닐옥시기, 페테닐옥시기 등의 탄소수 3~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐옥시기; 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, n-부틸티오기, sec-부틸티오기, tert-부틸티오기 등의 탄소수 1~18의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬티오기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자; 니트로기; 시아노기; 히드록실기; 포르실기; 술폰산기; 카르복실기; -OCOR 로 나타내는 아실옥시기; -NRR' 로 나타내는 아미노기; -NHCOR 로 나타내는 아실아미노기; -NHCOOR 로 나타내는 카르바메이트기; -NHSOOR 로 나타내는 술폰아미드기; -COOR 로 나타내는 카르복시산에스테르기; -CONRR' 로 나타내는 카르바모일기; -SOONRR' 로 나타내는 술파모일기; -SO₂OR 로 나타내는 술폰산에스테르기 등을 들 수 있다 (그리고, 여기서, R, R' 는 알킬기이다.).

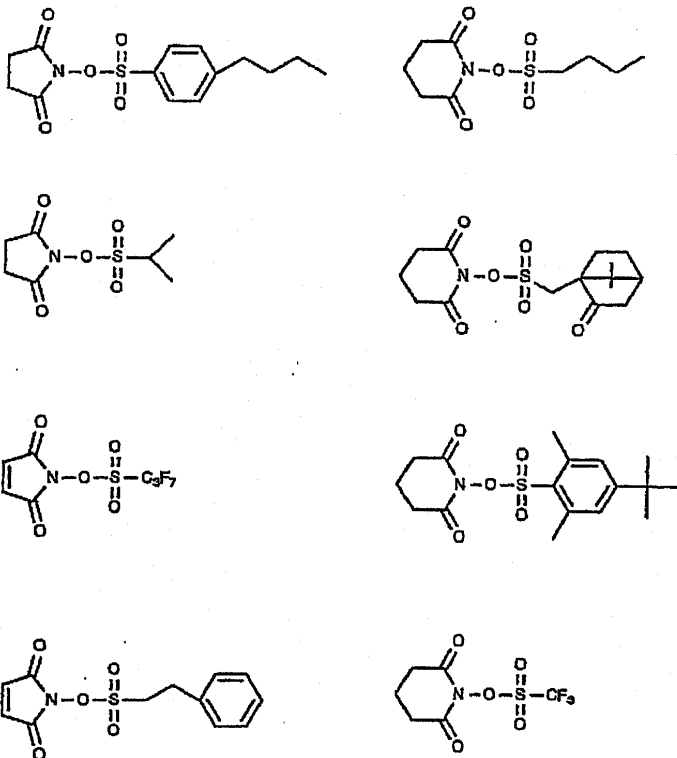
또, R^{41} 과 R^{42} 는 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, 그 질소 함유 복소환은, 추가로, 포화 또는 불포화 탄화수소 또는 복소화 등과 축합되어 있어도 된다.

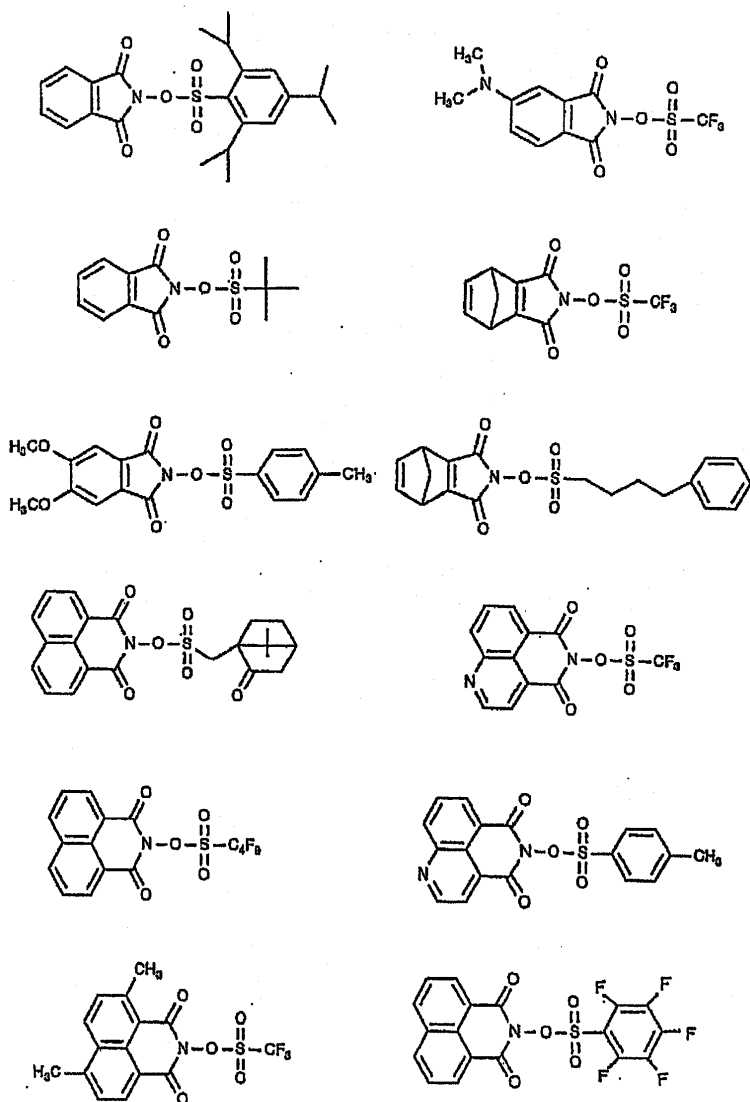
또, R³⁹로서 바람직한 기로는, 수소 원자; 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로알킬기; 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아실기; 아실옥시기; 알킬옥시카르보닐기; 아릴옥시카르보닐기; 니트로기; 시아노기; 카르복실기 등을 들 수 있고, 이들은 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. 이들 중에서, 아실기, 알킬옥시카르보닐기, 니트로기, 시아노기가 더욱 바람직하고, 알킬옥시카르보닐기, 시아노기가 특히 바람직하다.

또, R^{40} 및 R^{43} 으로서 바람직한 기로는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기; 시클로알킬기; 직쇄 또는 분기쇄의 알케닐기; 시클로알케닐기; 복소환기; 아릴기; 아르알킬기; 캄포르기 등을 들 수 있고, 이들 기 중의 수소 원자는 불소 원자로 치환되어 있어도 되고, 또 다른 치환기를 갖고 있어도 된다.

$R^{38} \sim R^{43}$ 의 상기 기, 및 R^{41} 과 R^{42} 가 형성하는 질소 함유 복소환에 있어서의 치환기로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기 등의 탄소수 1~10의 알콕시기; 메톡시메톡시기, 에톡시메톡시기, 프로폭시메톡시기, 에톡시에톡시기, 프로폭시에톡시기, 메톡시부톡시기 등의 탄소수 2~12의 알콕시알콕시기; 메톡시메톡시메톡시기, 메톡시메톡시에톡시기, 메톡시에톡시메톡시기, 에톡시에톡시메톡시기 등의 탄소수 3~15의 알콕시알콕시알콕시기; 알릴옥시기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 등의 탄소수 6~12의 아릴기 (이들은 치환기에 의해 추가로 치환되어 있어도 된다); 페녹시기, 톨릴옥시기, 자일릴옥시기, 나프틸옥시기 등의 탄소수 6~12의 아릴옥시기; 아세틸기, 프로피오닐기 등의 아실기; 시아노기; 니트로기; 히드록실기; 테트라히드로푸릴기; 아미노기; N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의 탄소수 1~10의 알킬아미노기; 메틸술폰아미노기, 에틸술폰아미노기, n-프로필술폰아미노기 등의 탄소수 1~6의 알킬술폰아미노기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로젠 원자; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기; 메틸카르보닐옥시기, 에틸카르보닐옥시기, n-프로필카르보닐옥시기, 이소프로필카르보닐옥시기, n-부틸카르보닐옥시기 등의 탄소수 2~7의 알킬카르보닐옥시기; 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, n-프로폭시카르보닐옥시기, 이소프로폭시카르보닐옥시기, n-부톡시카르보닐옥시기 등의 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐옥시기 등을 들 수 있고, 이들 기 중의 수소 원자는 불소 원자로 치환되어 있어도 된다.

이상의 상기 화학식 Va 및 Vb 로 나타내는 술폰 화합물류 중에서, 특히 R^{41} 과 R^{42} 가 질소 함유 복소환을 형성하고 있는 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.





본 발명에 있어서, 상기 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 상기 (N2-1) 성분인 알칼리 가용성 수지, 상기 (N2-2) 성분인 가교제, 및 상기 (N2-3) 성분인 광산 발생제의 각 함유 비율은, (N2-1) 성분인 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대하여, (N2-2) 성분인 가교제는, 1~80중량부인 것이 바람직하고, 5~60중량부인 것이 더욱 바람직하고, 또, (N2-3) 성분인 광산 발생제는, 0.001~30중량부인 것이 바람직하고, 0.005~10중량부인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 은, 상기 (N2-1), (N2-2), 및 (N2-3) 성분 이외에, 감광성 레지스트재층으로서의 감도 등의 향상을 목적으로 하여 증감제 (N2-4) 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 그 증감제 (N2-4) 성분은, 파장 320~450nm 의 청자색 영역의 빛을 효율적으로 흡수하는 동시에, 그 광 여기 에너지를 (N2-3) 성분인 상기 광산 발생제에 전달하고, 그 광산 발생제를 분해하여, (N2-2) 성분인 상기 가교제에 의한 (N2-1) 성분인 알칼리 가용성 수지의 가교를 유기하는 산을 발생시키는 증감 기능을 갖는 광흡수 색소가 바람직하고, 그 광흡수 색소로는, 상기 광증합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 의 (N1-2) 성분인 증감제로서 예시한 광흡수 색소와 동일한 것을 들 수 있다. 이들 광흡수 색소는, 상기 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 의해 구성되는 감광성 레지스트재층을 두꺼운 막으로 해도 감도가 저하되는 것을 억제하고, 또한, 해상성이 우수한 레지스트 화상을 얻는 것을 가능하게 한다.

본 발명에 있어서, 상기 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 상기 (N2-4) 성분인 증감제의 함유 비율은, (N2-1) 성분인 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대하여, 0.1~30중량부인 것이 바람직하고, 0.5~20중량부인 것이 특히 바람직하다.

그리고, 본 발명에 있어서의 상기 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에는, 필요에 따라, 추가로 예를 들어, 도포성 개량제, 밀착성 개량제, 감도 개량제, 감지화제, 착색제, 현상성 개량제 등의 감광성 조성물에 통상적으로 사용되는 각종 첨가제가 함유되어 있어도 된다.

[P1. 화학 증폭 포지티브형 감광성 조성물]

본 발명의 감광성 레지스트재층을 구성하는 감광성 조성물로는, 하기 (P1-1), 및 (P1-2) 성분을 함유하는 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 로 이루어지는 것이 바람직하다.

(P1-1) 산 분해성기 함유 수지

(P1-2) 산 발생제

본 발명에 있어서의 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 을 구성하는 (P1-1) 성분인 산 분해성기 함유 수지는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에, 후술하는 (P1-2) 성분인 광산 발생제가 발생하는 산에 의해서 분해되어, 수지 자체에 알칼리 가용성을 부여하는 산 분해성기를 갖는 수지이고, 그 산 분해성기로는, 구체적으로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, i-프로폭시기, t-부톡시기 등의 탄소수 1~15 의 알콕시기나, 메톡시메톡시기, 디메톡시메톡시기, 에톡시메톡시기, 1-메톡시에톡시기, 1-에톡시에톡시기, 1-프로폭시에톡시기, 1-t-부톡시에톡시기, 1-시클로헥실옥시에톡시기, 1-에톡시프로폭시기 등의 탄소수 2~15 의 알콕시알콕시기 등의 에테르형, 메톡시카르보닐옥시기, 에톡시카르보닐옥시기, n-프로폭시카르보닐옥시기, i-프로폭시카르보닐옥시기, n-부톡시카르보닐옥시기, t-부톡시카르보닐옥시기 등의 2~15 의 알콕시카르보닐옥시기나, 에톡시카르보닐옥시메톡시기, n-프로폭시카르보닐옥시메톡시기, i-프로폭시카르보닐옥시메톡시기, n-부톡시카르보닐옥시메톡시기, t-부톡시카르보닐옥시메톡시기 등의 탄소수 2~15 의 알콕시카르보닐옥시알콕시기 등의 카보네이트형, 및, 트리메틸실록시기, 트리메톡시실록시기 등의 실록시기 등의 실릴에테르형 등, 적어도 말단에 알콕시기 또는 실록시기 등을 갖는 기를 들 수 있고, 그 중에서 에테르형의 것이 바람직하다.

또, 이들 산 분해성기를 함유하는 수지로는, 구체적으로는, 예를 들어, 상기 화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-1) 성분으로서의 알칼리 가용성 수지로서 예시한 것과 동일한, 노불락 수지, 레졸 수지 등의 페놀 수지, 및 폴리비닐페놀 수지 등의 페놀성 수산기 함유 수지의 페놀성 수산기의 적어도 일부를 에테르화 또는 에스테르화하여 상기 산 분해성기를 도입한 수지를 바람직한 것으로서 들 수 있고, 그 중에서, 본 발명에 있어서는, 노불락 수지, 또는 폴리비닐페놀 수지에 상기 산 분해성기를 도입한 수지가 더욱 바람직하고, 폴리비닐페놀 수지에 상기 산 분해성기를 도입한 수지가 특히 바람직하다. 그리고, 여기서, 산 분해성기 함유 수지란, 산 분해성기를 도입한 수지와 미도입 수지와의 혼합물도 포함하는 것으로 한다.

또, 산 분해성기를 함유하는 수지로는, 예를 들어, 카르복실기 함유 비닐계 수지의 카르복실기의 적어도 일부를 에스테르화하여 상기 산 분해성기를 도입한 수지도 바람직한 것으로서 들 수 있다. 그 카르복실기 함유 비닐계 수지로는, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-4) 성분으로서의 고분자 결합재로서 예시한 것과 동일한 카르복실기 함유 비닐계 수지를 들 수 있다.

또, 본 발명에 있어서의 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 을 구성하는 (P1-2) 성분인 광산 발생제는, 감광성 조성물이 활성 광선의 조사를 받았을 때에 산을 발생하는 화합물이고, 그 광산 발생제로는, 상기 화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-3) 성분으로서의 광산 발생제로서 예시한 것과 동일한 화합물을 들 수 있으며, 그 중에서, 본 발명에 있어서는, 할로메틸화 s-트리아진 유도체, 또는 술폰 화합물류가 특히 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 상기 (P1-1) 성분인 산 분해성기 함유 수지, 및 상기 (P1-2) 성분인 광산 발생제의 각 함유 비율은, (P1-1) 성분인 산 분해성기 함유 수지 100중량부에 대하여, (P1-2) 성분인 광산 발생제는, 0.1~50중량부인 것이 바람직하고, 0.5~20중량부인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 은, 상기 (P1-1), 및 (P1-2) 성분 외에, 감광성 레지스트재층으로서의 감도 등의 향상을 목적으로 하여 증감제 (P1-3) 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 그 증감제 (P1-3) 성분은, 파장 320~450nm 의 청자색 영역의 빛을 효율적으로 흡수하는 동시에, 그 광 여기 에너지를 (P1-2) 성분인 상기 광산 발생제에 전달하고, 그 광산 발생제를 분해하여, (P1-1) 성분인 산 분해성기 함유 수지의 분해를 유기하는 산을 발생시키는 증감 기능을 갖는 광흡수 색소가 바람직하고, 그 광흡수 색소로는, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 의 (N1-2) 성분인 증감제로서 예시한 광흡수 색소와 동일한 것을 들 수 있다. 이들 광흡수 색소는, 상기 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 의해 구성되는 감광성 레지스트재층을 두꺼운 막으로 해도 감도가 저하되는 것을 억제하고, 또한, 해상성이 우수한 레지스트 화상을 얻는 것을 가능하게 한다.

본 발명에 있어서, 상기 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 상기 (P1-3) 성분인 증감제의 함유 비율은, 상기 (P1-1) 성분인 산 분해성기 함유 수지 100중량부에 대하여, 1~30중량부인 것이 바람직하고, 5~20중량부인 것이 특히 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 상기 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 은, 기관 상에 감광성 레지스트재층을 형성할 때의 도포성, 및 감광성 레지스트재층의 현상성 등의 향상을 목적으로 하여, 추가로, 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양성, 및 불소계 등의 계면활성제 (P1-4) 성분을 함유하고 있어도 되고, 그 계면활성제로는, 상기 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-7) 성분으로서의 계면활성제로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있고, 그 함유 비율은, 상기 (P1-1) 성분인 산 분해성기 함유 수지 100중량부에 대하여, 0.1~10중량부인 것이 바람직하고, 1~5중량부인 것이 더욱 바람직하다.

한편, 본 발명에 있어서의 상기 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에는, 필요에 따라, 예를 들어, 도포성 개량제, 밀착성 개량제, 감도 개량제, 감지화제, 착색제, 현상성 개량제 등의 감광성 조성물에 통상적으로 사용되는 각종 첨가제가 함유되어 있어도 된다.

이상, 본 발명의 화상 형성재의 레지스트재층을 구성하는 감광성 조성물에 대해서 설명하였지만, 그 중에서도, 증감제로서, 상기 화학식 Ib 또는 Id 로 나타내는 화합물로서 테트라히드로퀴놀린환의 2-위치에 알킬기를 치환기로서 갖는 화합

물, 상기 화학식 II 로 나타내는 화합물, 상기 화학식 III 으로 나타내는 화합물, 상기 화학식 IV 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 화합물을 사용하면, 레지스트재층의 막 두께가 10 μm 이상의 두꺼운 막이라도 감도가 저하되지 않고, 해상성 및 화상 형상이 양호한 레지스트재층을 갖는 화상 형성재를 얻을 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 네가티브형 또는 포지티브형 감광성 조성물은, 통상, 상기 각 성분을 적당한 용제에 용해 또는 분산시킨 도포액으로 하여 임시 지지 필름 상에 도포하여 건조시키고, 필요에 따라, 형성된 감광성 조성물층 표면을 피복 필름에 의해 덮음으로써, 소위 드라이 필름 레지스트재를 형성하여, 그 드라이 필름 레지스트재의 감광성 조성물층 측을, 피복 필름에 의해 덮여져 있는 경우에는 그 피복 필름을 박리한 후 피가공 기관 상에 적층하거나, 또는, 상기 각 성분을 적당한 용제에 용해 또는 분산시킨 도포액으로 하여 피가공 기관 상에 직접 도포하고 건조시킴으로써, 피가공 기관 상에 감광성 레지스트재층이 형성된 화상 형성재가 되며, 그 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을 파장 320~450nm 의 청자색 레이저광에 의해 주사 노광하고, 현상 처리하여 화상을 현출시키는 화상 형성 방법으로서의 사용 형태에 있어서 바람직하게 사용된다.

그 드라이 필름 레지스트재로서 사용되는 경우에 있어서의 임시 지지 필름으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름 등의 종래 공지된 필름이 사용된다. 그 때, 이들 필름이 내용제성이나 내열성 등을 갖고 있으면, 이들 임시 지지 필름 상에 직접 감광성 조성물 도포액을 도포하여 건조시켜 드라이 필름 레지스트재를 제작할 수 있고, 또, 이들 필름이 내용제성이나 내열성 등이 낮은 것이라도, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈렌 필름이나 이형 필름 등의 이형성을 갖는 필름 상에 먼저 감광성 조성물층을 형성한 후, 그 층 위에 내용제성이나 내열성 등이 낮은 임시 지지 필름을 적층하고, 그런 다음, 이형성을 갖는 필름을 박리함으로써 드라이 필름 레지스트재를 제작할 수도 있다. 또, 피복 필름으로는, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌테레프탈렌 필름 등의 종래 공지된 필름이 사용된다.

또, 도포액에 사용되는 용제로는, 사용 성분에 대하여 충분한 용해도를 갖고, 양호한 도막성을 부여하는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브계 용제, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등의 프로필렌글리콜계 용제, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 디에틸옥살레이트, 피루브산에틸, 에틸-2-히드록시부틸레이트, 에틸아세트아세테이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸 등의 에스테르계 용제, 헵탄올, 헥산올, 디아세톤알코올, 푸르푸릴알코올 등의 알코올계 용제, 시클로헥산, 메틸아밀케톤 등의 케톤계 용제, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 고극성 용제, 또는 이들의 혼합 용제, 그리고 이들에 방향족 탄화수소를 첨가한 것 등을 들 수 있다. 용제의 사용 비율은, 감광성 조성물의 총량에 대하여, 통상 중량비로 1~20배 정도의 범위이다.

또, 그 도포 방법으로는, 종래 공지된 방법, 예를 들어, 회전 도포, 와이어바 도포, 스프레이 도포, 딥 도포, 에어나이프 도포, 롤 도포, 블레이드 도포, 스크린 도포, 및 커튼 도포 등을 사용할 수 있다. 그 때의 도포량은, 건조 막 두께로서 10 μm 이상인 것이 바람직하고, 15 μm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 200 μm 이하인 것이 바람직하고, 100 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 그 때의 건조 온도로는, 예를 들어, 30~150 $^{\circ}\text{C}$ 정도, 바람직하게는 40~110 $^{\circ}\text{C}$ 정도, 건조 시간으로는, 예를 들어 5초~60분간 정도, 바람직하게는 10초~30분간 정도가 채용된다.

또, 상기 드라이 필름 레지스트재의 감광성 조성물층 측이 피복 필름으로 덮여 있는 경우에는 그 피복 필름을 박리하고, 가열, 가압 등을 실시하여 적층함으로써, 또는 상기 감광성 조성물 도포액을 직접 도포하여 건조시킴으로써, 화상 형성재를 제작하는 경우의 피가공 기관은, 그 위에 형성되는 감광성 레지스트재층을 청자색 레이저광에 의해 주사 노광하고 현상 처리함으로써 현출된 화상을 레지스트로 하여 에칭 가공 또는 도금 가공 등을 함으로써 그 표면에 회로나 전극 등의 패턴이 형성되는 것으로, 구리, 알루미늄, 금, 은, 크롬, 아연, 주석, 납, 니켈 등의 금속판 그 자체일 수도 있지만, 통상적으로 예를 들어, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 멜라민 수지 등의 열경화성 수지, 포화 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리술폰 수지, 아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리올레핀 수지, 불소 수지 등과 같은 열가소성 수지 등의 수지, 종이, 유리, 및, 알루미늄, 실리카, 황산바륨, 탄산칼슘 등의 무기물, 또는, 유리포(布) 기재(基材) 에폭시 수지, 유리 부직포 기재 에폭시 수지, 종이 기재 에폭시 수지, 종이 기재 페놀 수지 등의 복합 재료 등으로 이루어지고, 그 두께가 0.02~10mm 정도인 절연성 지지체 표면에, 상기 금속 또는 산화인듐, 산화주석, 산화인듐 도핑 산화주석 등과 같은 금속 산화물 등의 금속박을 가열, 압착 라미네이트하거나, 금속을 스퍼터링, 증착, 도금하는 등의 방법에 의해, 그 두께가 1~100 μm 정도인 도전층을 형성한 금속이 부착된 적층판이 바람직하게 사용된다.

그리고, 본 발명에 있어서, 상기 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물에 의한 감광성 레지스트재층이 형성된 화상 형성재에 있어서는, 상기 피가공 기관 상에 형성된 감광성 레지스트재층 상에, 광중합성 조성물의 산소에 의한 중합 금지 작용을 방지하기 위한 산소 차단층, 또는, 전술한 분광 감도의 극대 피크의 파장 영역을 조정하기 위한 광투과성 조정층 등의 보호층이 형성되어 있어도 된다.

그 산소 차단층을 구성하는 것으로는, 물, 또는, 물과 알코올이나 테트라히드로푸란 등의 수혼화성 유기 용제와의 혼합 용제에 가용인 수용성 고분자나, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 수불용성 고분자이고, 구체적으로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 및 그 부분 아세탈화물, 4 급 암모늄염 등에 의한 그 양이온 변성물, 술폰산나트륨 등에 의한 그 음이온 변성물 등의 유도체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등을 들 수 있다.

이들 중에서, 산소 차단성 등의 면에서 폴리비닐알코올 및 그 유도체가 바람직하고, 또, 감광성 레지스트재층과의 밀착성 등의 면에서 폴리비닐피롤리돈이나 비닐피롤리돈-아세트산비닐 공중합체 등의 비닐피롤리돈계 중합체가 바람직하고, 본 발명에 있어서의 산소 차단층으로는, 폴리비닐알코올 또는 그 유도체 100중량부에 대하여 폴리비닐피롤리돈계 중합체를, 바람직하게는 1~20중량부, 더욱 바람직하게는 3~15중량부 혼합한 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다.

또, 산소 차단층으로는, 보존성 부여 등의 면에서, 호박산 등의 유기산이나 에틸렌디아민테트라아세트산 등의 유기산염 등을 함유하는 것이 바람직하고, 또, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르 등의 비이온성, 도데실벤젠술폰산나트륨 등의 음이온성, 알킬트리메틸암모늄클로라이드 등의 양이온성 등의 계면활성제, 기포제거제, 색소, 가소제, pH 조정제 등을 함유하고 있어도 되고, 이들의 합계 함유 비율은, 10중량% 이하인 것이 바람직하고, 5중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

상기 산소 차단층은, 물 또는 물과 수산화성 유기 용제와의 혼합 용제의 용액으로서, 전술한 감광성 레지스트재층과 동일한 도포법에 의해 형성되고, 그 도포량은, 건조 막 두께로서, 1~10g/m² 범위로 하는 것이 바람직하고, 1.5~7g/m² 범위로 하는 것이 더욱 바람직하다.

또, 광투과성 조정층을 구성하는 것으로는, 고분자 결합재에, 예를 들어, 쿠마린계 색소 등과 같은 가시영역의 광흡수 색소를 함유시킨 것을 들 수 있지만, 그 때의 고분자 결합재를, 상기 산소 차단층에 예시한 폴리비닐알코올 또는 그 유도체나 폴리비닐피롤리돈계 중합체로 함으로써, 산소 차단능과 광투과성 조정능을 갖는 보호층으로 할 수 있다.

그리고, 본 발명의 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재는, 그 감광성 레지스트재층을, 레이저광에 의해 주사 노광한 후, 현상 처리함으로써 레지스트 화상이 형성된다.

여기서, 레이저노광 광원으로는, 예를 들어, HeNe 레이저, 아르곤 이온 레이저, YAG 레이저, HeCd 레이저, 반도체 레이저, 루비 레이저 등을 들 수 있지만, 특히, 파장영역 320~450nm의 청자색 영역의 레이저광을 발생하는 광원이 바람직하며, 특별히 한정되지는 않고, 구체적으로는, 예를 들어 410nm를 발진하는 질화인듐갈륨 반도체 레이저 등을 들 수 있다.

또, 그 주사 노광 방법도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 평면 주사 노광 방식, 외면 드럼 주사 노광 방식, 내면 드럼 주사 노광 방식 등을 들 수 있고, 판면에서의 레이저의 출력광 강도를, 바람직하게는 100nW~100mW, 더욱 바람직하게는 1μW~70mW, 발진 파장을, 바람직하게는 320~450nm, 더욱 바람직하게는 390~430nm, 특히 바람직하게는 400~420nm, 빔 스폿 직경을, 바람직하게는 0.5~30μm, 더욱 바람직하게는 1~20μm, 주사 속도를, 바람직하게는 50~500m/초, 더욱 바람직하게는 100~400m/초, 주사 밀도를, 바람직하게는 2,000dpi 이상, 더욱 바람직하게는 4,000dpi 이상으로 하여 주사 노광한다.

또, 상기 레이저 주사 노광 후의 현상 처리는, 바람직하게는 알칼리 성분과 계면활성제를 함유하는 수성 현상액을 사용하여 실시할 수 있다. 그 알칼리 성분으로는, 예를 들어, 규산나트륨, 규산칼륨, 규산리튬, 규산암모늄, 메타규산나트륨, 메타규산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산나트륨, 중탄산나트륨, 탄산칼륨, 제 2 인산나트륨, 제 3 인산나트륨, 제 2 인산암모늄, 제 3 인산암모늄, 붕산나트륨, 붕산칼륨, 붕산암모늄 등의 무기 알칼리염, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노이소프로필아민, 디이소프로필아민, 모노부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디이소프로판올아민 등의 유기 아민 화합물 등을 들 수 있고, 그 0.1~5중량% 정도의 농도로 사용된다.

또, 계면활성제로는, 상기 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물에 있어서 예시한 계면활성제를 들 수 있고, 그 중에서, 비이온성, 음이온성, 또는 양성 계면활성제가 바람직하고, 특히 양성 계면활성제, 특히 베타인형 화합물류가 바람직하다. 그리고, 상기 계면활성제는, 바람직하게는 0.0001~20중량%, 더욱 바람직하게는 0.0005~10중량%, 특히 바람직하게는 0.001~5중량%의 농도로 사용된다.

현상액에는, 예를 들어, 이소프로필알코올, 벤질알코올, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 페닐셀로솔브, 프로필렌글리콜, 디아세톤알코올 등의 유기 용제무기 알 따라 함유시킬 수 있다. 또, 현상액의 pH는, 9~14로 하는 것이 바람직하고, 11~14로 하는 것이 더욱 바람직하다.

한편, 현상은, 통상 상기 현상액에 노광 후의 화상 형성재를 침지시키거나, 노광 후의 화상 형성재에 상기 현상액을 스프레이하는 등의 공지된 현상법에 의해, 바람직하게는 10~50℃ 정도, 더욱 바람직하게는 15~45℃ 정도의 온도에서, 5초~10분 정도의 시간에 이루어진다. 그 때, 상기 보호층은, 미리 물 등에 의해 제거시켜 두어도 되고, 현상시에 제거하는 것으로 해도 된다.

실시예

이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않은 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에 있어서의 화상 형성재로서의 평가 방법을 이하에 나타낸다.

<흡광도>

유리 기판 상에 형성한 건조 막 두께 10μm의 감광성 레지스트재층에 대해서, 분광 광도계(시마즈세이사쿠쇼사 제조「UV-3100PC」)를 사용하여 파장 405nm에서의 흡광도를 측정하고, 그 측정치를 막 두께로 나눔으로써 1μm당 흡광도를 산출하였다.

<분광 감도의 극대 피크>

화상 형성재를 50×60mm 크기로 잘라낸 샘플을, 회절 분광 조사 장치(나루미사 제조「RM-23」)를 사용하고, 제논 램프(우시오덴기샤 제조「UI-501C」)를 광원으로 하여 320~650nm의 파장영역으로 분광한 빛을, 횡축 방향에 노광 파장이 직선적으로, 종축 방향에 노광 강도가 대수적으로 변화하도록 설정하여 10초간 조사하고 노광한 후, 이어서, 각 실시

예에 기재된 현상 조건에 의해 현상 처리함으로써 각 노광 파장의 감도에 따른 화상을 얻어, 그 화상 높이로부터 화상 형성 가능한 노광 에너지를 산출하고, 횡축에 파장, 종축에 그 노광 에너지의 역수를 플롯함으로써 얻어지는 분광 감도 곡선에 있어서의 극대 피크를 판독하였다.

$$\langle [S_{410}/S_{450}], [S_{450-650}/S_{450}] \rangle$$

상기한 <분광 감도의 극대 피크>에 있어서 기재된 방법과 동일한 방법으로 320~650nm의 파장영역에서 파장을 변화시켜 노광하고, 현상 처리했을 때의, 파장 410nm에서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 $[S_{410} \text{ (mJ/cm}^2\text{)}]$ 과 파장 450nm에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 $[S_{450} \text{ (mJ/cm}^2\text{)}]$, 및, 파장 450nm 초과 650nm 이하의 각 파장에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 $[S_{450-650} \text{ (mJ/cm}^2\text{)}]$ 을 각각 구하고, 그 비 $[S_{410}/S_{450}]$, 및 $[S_{450-650}/S_{450}]$ 를 산출하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

< S_{410}/S_{450} 의 평가 기준>

A: S_{410}/S_{450} 이 0.03 이하.

B: S_{410}/S_{450} 이 0.03 초과 0.05 이하.

C: S_{410}/S_{450} 이 0.05 초과 0.1 이하.

D: S_{410}/S_{450} 이 0.1 초과.

< $S_{450-650}/S_{450}$ 의 평가 기준>

A: $S_{450-650}/S_{450}$ 이 10 초과.

B: $S_{450-650}/S_{450}$ 이 5 초과 10 이하.

C: $S_{450-650}/S_{450}$ 이 1 초과 5 이하.

D: $S_{450-650}/S_{450}$ 이 1 이하.

<D/L>

레지스트막 두께 (D)를 대신하여, 상기 <노광 감도>의 측정법과 동일한 방법으로 레이저 주사 노광을 하고 화상을 현출시켜, 각 레지스트막 두께에 있어서 해상한 최소 선폭 (L)을 구함으로써, 그 비 (D/L)를 산출하였다. 또한, 이렇게 하여 구한 D/L의 최대치를 제공할 때의 감도를 S3으로 하였다.

<노광 감도>

화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 중심 파장 405nm, 레이저 출력 5mW의 레이저 광원 (니치아가가꾸고오교샤 제조 「NLHV500C」)을 사용하고, 이미지면 조도 $2\mu\text{W}$, 빔 스폿 직경 $2.5\mu\text{m}$ 로 하여, 빔 주사 간격 및 주사 속도를 변경하면서 주사 노광하고, 이어서, 각 실시예에 기재된 현상 조건에 의해 현상 처리하여 화상을 현출시킨 후, 그 때 얻어진 화상에 대해서 $10\mu\text{m}$ 의 선폭을 재현하는 데에 필요한 최소 노광량을 구하여, 감도로 하였다.

또, 막 두께 $10\mu\text{m}$ 일 때의 상기 감도 (S1)와 막 두께 $20\mu\text{m}$ 일 때의 상기 감도 (S2)를 측정하여, 그 비 (S2/S1)를 산출하였다.

<황색등 하에서의 세이프라이트성>

화상 형성재를 황색등 조명 (약 470nm 이하의 파장의 빛을 차단한 조건) 하에서, 1분간, 2분간, 5분간, 10분간, 20분간, 30분간 방치한 후, 상기과 동일한 방법으로 주사 노광 및 현상 처리를 하여, 상기과 비교하여 화상에 변화가 생기기까지의 방치 시간을 구하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

A: 20분 이상

B: 10분 이상 20분 미만

C: 1분 이상 10분 미만

D: 1분 미만

<레지스트 화상>

얻어진 레지스트 화상에 대해서, 표에 기재된 막 두께에 있어서의 재현할 수 있는 선폭 및 패턴 형상을 관찰하고, 또 해상성의 기준으로 「막 두께 (μm)/재현할 수 있는 선폭 (μm)」의 값을 산출하였다.

<감광성 조성물 도포액의 보존 안정성>

감광성 조성물 도포액을 25℃에서 7일간, 어두운 곳에 보관한 후, 레지스트 화상을 형성하고, 그 레지스트 화상에 대해서 결정형 석출물의 유무를 주사형 전자 현미경으로 관찰하여, 이하의 기준으로 평가하였다.

- A: 석출물이 전혀 인정되지 않고, 보존 전후에 있어서의 감도, 화상에 변화가 없음.
- B: 석출물은 인정되지 않지만, 보존 후의 감도가 약간 저하.
- C: 미량의 석출물이 인정되고, 보존 후의 감도가 저하.

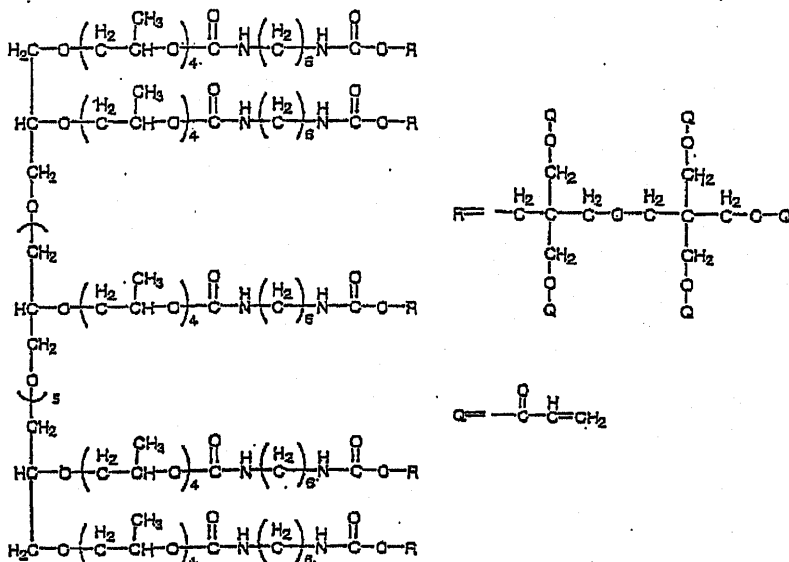
실시예 1-1

광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1)로서, 하기의 각 성분을 메틸에틸케톤 740중량부와 메틸셀로솔브 400중량부의 혼합 용제에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을 유리 기판 상에 바 코터를 사용하여 건조 막 두께가 10μm 또는 20μm 가 되는 양으로 도포한 후, 170℃에서 2분간 건조시켜 감광성 레지스트재층을 형성하고, 다시 그 위에, 폴리비닐알코올과 폴리비닐피롤리돈의 혼합 수용액 (폴리비닐알코올:폴리비닐피롤리돈 = 95중량%:5중량%) 을 바 코터를 사용하여 건조 막 두께가 3μm 가 되는 양으로 도포하고, 50℃에서 3분간 건조시켜 보호층 (산소 차단층) 을 형성함으로써, 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

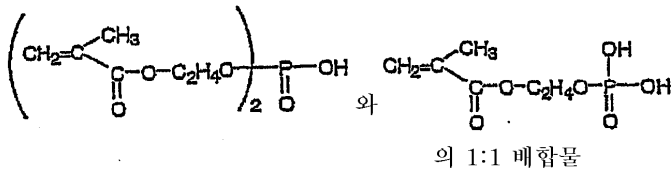
<(N1-1) 에틸렌성 불포화 화합물>

- (N1-1a) 하기 화합물; 10중량부
- (N1-1b) 하기 화합물; 5중량부
- (N1-1c) 하기 화합물; 8중량부
- (N1-1d) 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트; 22중량부

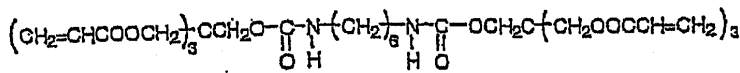
(N1-1a)



(N1-1b)



(N1-1c)



<(N1-2)증감제>

(N1-2a) 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 (파장 404nm 에서의 몰 흡광 계수 14,540); 9중량부

<(N1-3) 광중합 개시제>

(N1-3a) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 (융점 196℃, 파장 1.54Å 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 (2θ±0.2°) 9.925°에 최대 회절 피크를 갖는 것); 15중량부

<(N1-4) 고분자 결합제>

(N1-4a) 스티렌/α-메틸스티렌/아크릴산 공중합체 (몰 비 55/15/30) 에 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트를 반응시켜 얻어진 반응 생성물 (아크릴산 성분의 50몰% 가 에폭시기와 반응); 45중량부

<(N1-5) 수소 공급성 화합물>

(N1-5a) 2-메르캅토벤조티아졸; 5중량부

(N1-5b) N-페닐글리신벤질에스테르; 10중량부

<(N1-6) 아민 화합물>

(N1-6a) 트리벤질아민; 10중량부

<(N1-7)계면활성제>

(N1-7a) 비이온성 계면활성제 (카오사 제조 「에마르겐 104P」); 2중량부

(N1-7b) 불소계 계면활성제 (아사히가라스사 제조 「S-381」); 0.3중량부

<기타>

구리프탈로시아닌 안료 (가시화제); 4중량부

분산제 (비크케미사 제조 「Disperbyk 161」); 2중량부

얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 산소 차단층을 물 세척, 박리하고, 이어서, 탄산나트륨 0.1중량% 및 음이온성 계면활성제 (카오사 제조 「페렉스 NBL」) 0.1중량% 를 함유하는 수용액에 26℃ 에서 60초간 침지한 후, 스폰지로 5회 문질러 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 그 때의 감광성 레지스트재층의 흡광도, 분광 감도의 극대 피크, 노광 감도, [S₄₁₀/S₄₅₀] 및 [S₄₅₀₋₆₅₀/S₄₅₀], 황색등 하에서의 셰이프라이트성, 및 얻어진 레지스트 화상을 전술한 방법으로 평가하여, 결과를 표 5 에 나타내었다. 또, S₄₁₀ 은, 0.1 mJ/cm² 였다.

실시예 1-2

화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2)로서, 하기의 각 성분을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 300중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을 유리 기판 상에 건조 막 두께가 10 μ m 또는 20 μ m 가 되는 양으로 스핀 코트한 후, 90℃ 에서 10분간 건조시켜 감광성 레지스트재층을 형성함으로써, 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

<(N2-1) 알칼리 가용성 수지>

(N2-1a) 폴리(p-히드록시스티렌) (중량평균 분자량 5,000); 100중량부

<(N2-2) 가교제>

(N2-2a) 메톡시메틸화 멜라민 (상와케미컬사 제조 「니카락 E-2151」); 50중량부

<(N2-3) 광산 발생제>

(N2-3a) 2-(p-카르복시아세틸옥시에톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진; 1중량부

얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 100℃ 에서 10분간 오븐 속에서 후가열 처리하고, 이어서, 수산화칼륨 1중량% 수용액에 20℃ 에서 90초간 침지하여 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S₄₁₀ 은, 4 mJ/cm² 였다. 또한, 레지스트막 두께 (D) 가 20 μ m 일 때, 해상한 최소 선폭 (L) 은 10 μ m 이고, D/L 의 최대치는 2.0 이었다. 또한 이 때의 감도 S3 는 7 mJ/cm² 였다.

실시예 1-3

(N2-3) 광산 발생제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 1-2 와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S₄₁₀ 은, 4 mJ/cm² 였다. 또한, 레지스트막 두께 (D) 가 20 μ m 일 때, 해상한 최소 선폭 (L) 은 10 μ m 이고, D/L 의 최대치는 2.0 이었다. 또한 이 때의 감도 S3 은 11 mJ/cm² 였다.

(N2-3b) 2-(p-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진

실시예 1-4

유리 기판을 대신하여, 규소 기판 상에 1 μ m 두께의 구리 도금을 실시한 피가공 기판을 사용한 것 외에는 실시예 1-2 와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

실시예 1-5

유리 기판을 대신하여, 규소 기판 상에 1 μ m 두께의 구리 도금을 실시한 피가공 기판을 사용한 것 외에는 실시예 1-3 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

실시예 1-6

화학 증폭 포지티브형 감광성 조성물 (P1)로서, 하기의 각 성분을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 640중량부와 메틸셀로솔브 240중량부와 혼합 용제에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을, 유리 기판 상에 건조 막 두께가 10 μ m 또는 20 μ m 가 되는 양으로 스핀 코트한 후, 90℃ 에서 10분간 건조시켜 감광성 레지스트재층을 형성함으로써, 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

<(P1-1) 산 분해성기 함유 수지>

(P1-1a) 폴리(p-히드록시스티렌)의 히드록실기의 약 45몰% 를 에테르화하여, 산 분해성기로서의 1-에톡시에톡시기를 도입한 산 분해성기 함유 수지; 100중량부

<(P1-2) 광산 발생제>

(P1-2a) 2-(p-메톡시-m-히드록시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진; 2중량부

얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 90℃ 에서 2분간 오븐 속에서 후가열 처리하고, 이어서, 수산화칼륨 2중량% 수용액에 20℃ 에서 90초간 침지하여 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S₄₁₀ 은, 15 mJ/cm² 였다. 또한, 레지스트막 두께 (D) 가 20 μ m 일 때, 해상한 최소 선폭 (L) 은 10 μ m 이고, D/L 의 최대치는 2.0 이었다. 또한 이 때의 감도 S3 은 20 mJ/cm² 였다.

실시예 1-7

유리 기판을 대신하여, 규소 기판 상에 1 μ m 두께의 구리 도금을 실시한 피가공 기판을 사용한 것 외에는 실시예 1-6 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

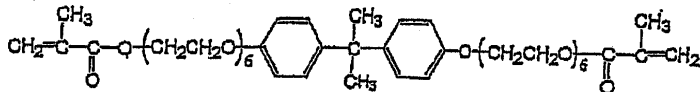
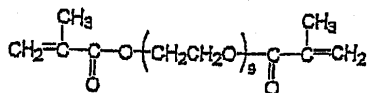
실시예 2-1

광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1)로서, 하기의 각 성분을 메틸에틸케톤/이소프로판올 (중량비 8/2)의 혼합 용제 100중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을, 입시 지지 필름으로서의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (두께 100 μm) 상에 어플리케이션을 사용하여 건조 막 두께가 10 μm 또는 20 μm 가 되는 양으로 도포한 후, 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 5분간 건조시켜 형성된 감광성 조성층 상에 피복 필름으로서의 폴리에틸렌 필름 (두께 25 μm)을 적층하여 1일 방치함으로써, 드라이 필름 레지스트재를 제작하였다.

<(N1-1) 에틸렌성 불포화 화합물

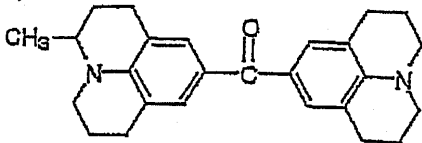
(N1-1e) 하기 화합물; 15중량부

(N1-lf) 하기 화합물; 30중량부



<(N1-2) 증감제>

(N1-2b) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 1,200); 0.2중량부



<(N1-3) 광중합 개시제>

(N1-3a) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비미다졸 (융점 196°C, 파장 1.54Å 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.925°에 최대 회절 피크를 갖는 것); 15중량부

<(N1-4) 고분자 결합재>

(N1-4b) 메틸메타크릴레이트/n-부틸아크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (몰 비 45/15/40, 중량평균 분자량 70,000) 에 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트를 반응시켜 얻어진 반응 생성물 (메타크릴산 성분의 카복실기의 37.5몰% 가 에폭시기와 반응); 48중량부

<(N1-5) 수소 공급성 화합물>

(N1-5b) N-페닐글리신벤질에스테르; 3중량부

(N1-5c) N-페닐글리신의 쌍극 이온 화합물; 2중량부

별도로, 두께 35 μ m의 구리박이 부착된 폴리이미드 수지의 구리부착 적층 기판(두께 1.5mm, 크기 250mm $\times$ 200mm)의 구리박 표면을, 스미토모쓰리엠사 제조 「스코치브라이트 SF」를 사용하여 버프를 연마하고, 물 세척한 후, 공기류(流)에 의해 건조시켜 면을 고르게 한 다음, 이어서, 이것을 오븐에서 60 $^{\circ}$ C로 예열한 후, 그 구리부착 적층판의 구리박 상에 상기에

서 얻어진 드라이 필름 레지스트재를, 그 폴리에틸렌 필름을 박리하면서 그 박리면에서 핸드식 롤 라미네이터를 사용하여, 물 온도 100℃, 물 압 0.3MPa, 라미네이트 속도 1.5m/분으로 라미네이트함으로써, 구리부착 적층 기판 상에 감광성 레지스트재층이 형성된 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하고, 이어서, 32℃의 탄산나트륨 1중량% 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa가 되도록 분사하여 스프레이 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 그 때의 감광성 레지스트재층의 흡광도, 분광 감도의 극대 피크, 노광 감도, $[S_{410}/S_{450}]$ 및 $[S_{450-650}/S_{450}]$, 황색등 하에서의 세이프라이팅, 및 얻어진 레지스트 화상을 전술한 방법으로 평가하여, 결과를 표 5에 나타내었다. 또, S_{410} 은, 1.1 mJ/cm²였다. 또한, 레지스트막 두께(D)가 25μm일 때, 해상한 최소 선폭(L)은 10μm이고, D/L의 최대치는 2.5였다. 또한 이 때의 감도 S3은 0.9 mJ/cm²였다.

실시예 2-2

(N1-4) 고분자 결합재를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S_{410} 은, 1.0 mJ/cm²였다. 또한, 레지스트막 두께(D)가 25μm일 때, 해상한 최소 선폭(L)은 10μm이고, D/L의 최대치는 2.5였다. 또한 이 때의 감도 S3은 0.7 mJ/cm²였다.

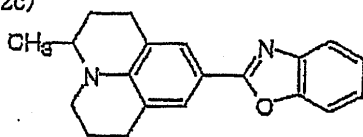
(N1-4c) 스티렌/메틸메타크릴레이트/n-부틸아크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (몰 비 15/45/15/25, 중량평균 분자량 70,000, 산가 140 KOH · mg/g)

실시예 2-3

(N1-2) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S_{410} 은, 1.6 mJ/cm²였다. 또한, 레지스트막 두께(D)가 25μm일 때, 해상한 최소 선폭(L)은 10μm이고, D/L의 최대치는 2.5였다. 또한 이 때의 감도 S3은 1.0 mJ/cm²였다.

(N1-2c) 하기 화합물 (파장 405nm에서의 몰 흡광 계수 100)

(N1-2c)



실시예 2-4

(N1-5) 수소 공급성 화합물로서의 N-페닐글리신벤질에스테르 및 N-페닐글리신의 쌍극 이온 화합물을 사용하지 않는 것 외에는 실시예 2-2와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S_{410} 은, 1.5 mJ/cm²였다. 또한, 레지스트막 두께(D)가 25μm일 때, 해상한 최소 선폭(L)은 10μm이고, D/L의 최대치는 2.5였다. 또한 이 때의 감도 S3은 1.0 mJ/cm²였다.

실시예 2-5

(N1-3) 광중합 개시제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 2-2와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S_{410} 은, 0.6 mJ/cm²였다. 또한, 레지스트막 두께(D)가 25μm일 때, 해상한 최소 선폭(L)은 10μm이고, D/L의 최대치는 2.5였다. 또한 이 때의 감도 S3은 0.5 mJ/cm²였다.

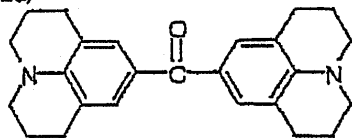
(N1-3b) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비미다졸 (융점 172℃, 파장 1.54Å의 X선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 21.16°에 최대 회절 피크를 갖는 것)

실시예 2-6

(N1-2) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S_{410} 은, 1.8 mJ/cm²였다. 또한, 레지스트막 두께(D)가 25μm일 때, 해상한 최소 선폭(L)은 10μm이고, D/L의 최대치는 2.5였다. 또한 이 때의 감도 S3은 1.3 mJ/cm²였다.

(N1-2d) 하기 화합물 (파장 405nm에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 1,300)

(N1-2d)

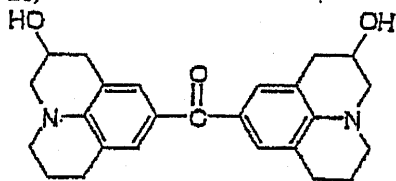


실시예 2-7

(N1-2) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 2-1 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S_{410} 은, 2.4 mJ/cm^2 였다. 또한, 레지스트막 두께 (D) 가 $25\mu\text{m}$ 일 때, 해상한 최소 선폭 (L) 은 $10\mu\text{m}$ 이고, D/L 의 최대치는 2.5 였다. 또한 이 때의 감도 S3 은 1.6 mJ/cm^2 였다.

(N1-2e) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 1,300)

(N1-2e)

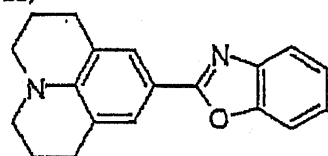


실시예 2-8

(N1-2) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 2-1 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. S_{410} 은, 2.0 mJ/cm^2 였다. 또한, 레지스트막 두께 (D) 가 $25\mu\text{m}$ 일 때, 해상한 최소 선폭 (L) 은 $10\mu\text{m}$ 이고, D/L 의 최대치는 2.5 였다. 또한 이 때의 감도 S3 은 1.4 mJ/cm^2 였다.

(N1-2f) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 100)

(N1-2f)



실시예 3-1

화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 로서, 하기의 각 성분을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 290중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을 유리 기판 상에 건조 막 두께가 $10\mu\text{m}$ 또는 $20\mu\text{m}$ 가 되는 양으로 스핀코트한 후, 90°C 에서 10분간 건조시켜 감광성 레지스트재층을 형성함으로써, 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

<(N2-1) 알칼리 가용성 수지>

(N2-1a) 폴리(p-히드록시스티렌) (중량평균 분자량 5,000); 100중량부

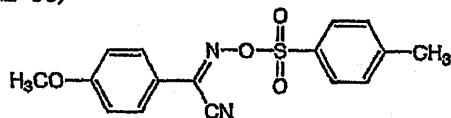
<(N2-2) 가교제>

(N2-2a) 메톡시메틸화 멜라민 (상와케미컬사 제조 「니카락 E-2151」); 50중량부

<(N2-3) 광산 발생제>

(N2-3c) 하기 화합물; 5중량부

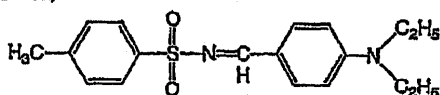
(N2-3c)



<(N2-4)증감제>

(N2-4a) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 32,500); 1중량부

(N2-4a)



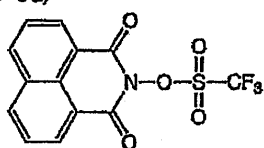
얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 100℃ 에서 10분간 오븐 속에서 후가열 처리를 실시하고, 이어서, 수산화칼륨 0.5중량% 수용액에 20℃ 에서 60초간 침지하여 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 그 때의 감광성 레지스트재층의 흡광도, 분광 감도의 극대 피크, 노광 감도, $[S_{410}/S_{450}]$ 및 $[S_{450-650}/S_{450}]$, 황색등 하에서의 세이프라이팅성, 및 얻어진 레지스트 화상을 전술한 방법으로 평가하여, 결과를 표 5 에 나타내었다.

실시예 3-2

(N2-3) 광산 발생제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 3-1 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

(N2-3d) 하기 화합물

(N2-3d)

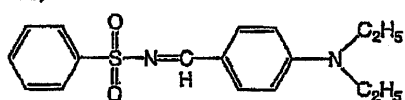


실시예 3-3

(N2-4) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 3-2 와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

(N2-4b) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 51,600)

(N2-4b)



실시예 3-4

광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 로서, 하기의 각 성분을 메틸에틸케톤/이소프로판올 (중량비 8/2) 의 혼합 용제 100중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을, 임시 지지 필름으로서의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (두께 19μm) 상에 어플리케이터를 사용하여 건조 막 두께가 10μm 또는 20μm 가 되는 양으로 도포한 후, 90℃ 의 오븐에서 5 분간 건조시켜 형성된 감광성 조성물층 상에 피복 필름으로서의 폴리에틸렌 필름 (두께 25μm) 을 적층하여 1 일 방치함으로써, 드라이 필름 레지스트재를 제작하였다.

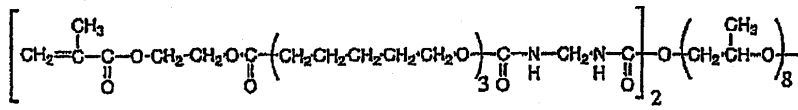
<(N1-1) 에틸렌성 불포화 화합물>

(N1-1e) 상기 화합물; 11.5중량부

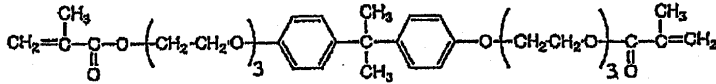
(N1-1g) 하기 화합물: 10중량부

(N1-1h) 하기 화합물; 23.5중량부

(N1-1g)



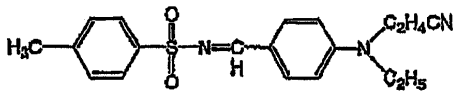
(N1-1h)



<(N1-2) 증감제>

(N1-2g) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 7,320); 0.6중량부

(N1-2g)



<(N1-3)광중합 개시제>

(N1-3a) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 (융점 196℃, 파장 1.54Å 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 (2θ±0.2°) 9.925°에 최대 회절 피크를 갖는 것); 12중량부

<(N1-4) 고분자 결합제>

(N1-4c) 스티렌/메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (물 비 10/50/20/20, 중량 평균 분자량 68,000, 산가 129 KOH · mg/g); 55중량부

<(N1-5) 수소 공급성 화합물>

(N1-5c) N-페닐글리신의 쌍극 이온 화합물; 0.2중량부

<기타>

로이코크리스탈바이올렛; 0.4중량부

9-페닐아크리딘; 0.2중량부

별도로, 두께 35μm 의 구리박이 부착된 폴리이미드 수지의 구리부착 적층 기판 (두께 1.5mm, 크기 250mm ×200mm) 의 구리박 표면을, 스미토모쓰리엠사 제조 「스코치브라이트 SF」 를 사용하여 버프를 연마하고, 물 세척한 후, 공기류에 의해 건조시켜 면을 고르게 한 다음, 이어서, 이것을 오븐에서 60℃ 로 예열한 후, 그 구리부착 적층판의 구리박 상에 상기에서 얻어진 드라이 필름 레지스트재를, 그 폴리에틸렌 필름을 박리하면서 그 박리면에서 핸드식 롤 라미네이터를 사용하여, 롤 온도 100℃, 롤 압 0.3MPa, 라미네이트 속도 1.5m/분으로 라미네이트함으로써, 구리부착 적층 기판 상에 감광성 레지스트재층이 형성된 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하고, 이어서, 30℃ 의 탄산나트륨 0.7중량% 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 분사하여 스프레이 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

실시예 4-1

화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 로서, 하기의 각 성분을 프로필렌글리콜모노메테르아세테이트 290중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을 유리 기판 상에 건조 막 두께가 10μm 또는 20μm 가 되는 양으로 스핀 코트한 후, 90℃ 에서 10분간 건조시켜 감광성 레지스트재층을 형성함으로써, 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

<(N2-1) 알칼리 가용성 수지>

(N2-1a) 폴리(p-히드록시스티렌) (중량평균 분자량 5,000); 100중량부

<(N2-2) 가교제>

(N2-2a) 메톡시메틸화 멜라민 (상와케미컬사 제조 「니카락 E-2151」); 50중량부

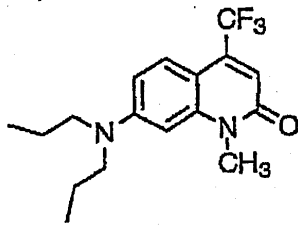
<(N2-3) 광산 발생제>

(N2-3c) 상기 화합물; 5중량부

<(N2-4) 증감제>

(N2-4c) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 14,200): 1중량부

(N2-4c)



얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 100℃ 에서 10분간 오픈 속에서 후가열 처리를 실시하고, 이어서, 수산화칼륨 0.5중량% 수용액에 20℃ 에서 60초간 침지하여 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 그 때의 감광성 레지스트재층의 흡광도, 분광 감도의 극대 피크, 노광 감도, $[S_{410}/S_{450}]$ 및 $[S_{450-650}/S_{450}]$, 황색등 하에서의 세이프라이트성, 및 얻어진 레지스트 화상을 전술한 방법으로 평가하여, 결과를 표 5 에 나타내었다.

실시예 4-2

(N2-3) 광산 발생제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 4-1 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

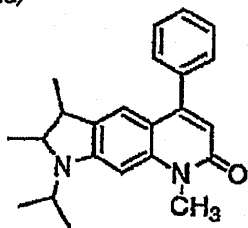
(N2-3d) 상기 화합물

실시예 4-3

(N2-4) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 4-1 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

(N2-4d) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 4,300)

(N2-4d)



실시예 4-4

(N2-3) 광산 발생제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 4-3 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

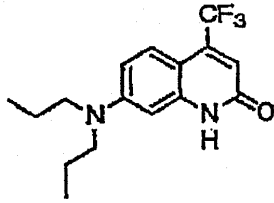
(N2-3d) 상기 화합물

실시예 4-5

(N2-4) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 4-1 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

(N2-4e) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 11,200); 1중량부

(N2-4e)



실시예 4-6

(N2-3) 광산 발생제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 4-5 와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

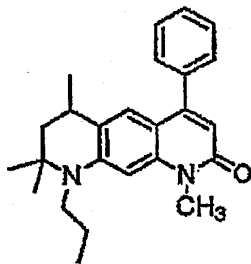
(N2-3d) 상기 화합물

실시예 4-7

(N2-4) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 4-1 과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

(N2-4f) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 5,300)

(N2-4f)



실시예 4-8

유리 기판을 대신하여, 규소 기판 상에 1 μ m 의 두께의 구리 도금을 실시한 피가공 기판을 사용한 것 외에는 실시예 4-5 와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

실시예 4-9

광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 로서, 하기의 각 성분을 메틸에틸케톤/이소프로판올 (중량비 8/2) 의 혼합 용제 100중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을, 임시 지지 필름으로서의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (두께 19 μ m) 상에 어플리케이터를 사용하여 건조 막 두께가 10 μ m 또는 20 μ m 가 되는 양으로 도포한 후, 90 $^{\circ}$ C 의 오븐에서 5 분간 건조시켜 형성된 감광성 조성물층 상에 피복 필름으로서의 폴리에틸렌 필름 (두께 25 μ m) 을 적층하여 1 일 방치함으로써, 드라이 필름 레지스트재를 제작하였다.

<(N1-1) 에틸렌성 불포화 화합물>

(N1-1e) 상기 화합물; 11.5중량부

(N1-1g) 상기 화합물; 10중량부

(N1-1h) 상기 화합물; 23.5중량부

<(N1-2) 증감제>

(N1-2h) 상기한 (N2-4e) 와 동일한 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 11,200); 0.6중량부

<(N1-3) 광중합 개시제>

(N1-3a) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 (융점 196℃, 파장 1.54Å 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.925°에 최대 회절 피크를 갖는 것); 12중량부

<(N1-4) 고분자 결합제>

(N1-4c) 스티렌/메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (몰 비 10/50/20/20, 중량 평균 분자량 68,000, 산가 129 KOH · mg/g); 55중량부

<(N1-5) 수소 공급성 화합물>

(N1-5c) N-페닐글리신의 쌍극 이온 화합물; 0.2중량부

<기타>

로이코크리스탈바이올렛; 0.4중량부

9-페닐아크리딘; 0.2중량부

별도로, 두께 35 μ m 의 구리박이 부착된 폴리이미드 수지의 구리부착 적층 기판 (두께 1.5mm, 크기 250mm × 200mm) 의 구리박 표면을, 스미토모쓰리엠사 제조 「스코치브라이트 SF」 를 사용하여 버프를 연마하고, 물 세척한 후, 공기류에 의해 건조시켜 면을 고르게 한 다음, 이어서, 이것을 오븐에서 60℃ 로 예열한 후, 그 구리부착 적층판의 구리박 상에 상기에서 얻어진 드라이 필름 레지스트재를, 그 폴리에틸렌 필름을 박리하면서 그 박리면에서 핸드식 롤 라미네이터를 사용하여, 롤 온도 100℃, 롤 압 0.3MPa, 라미네이트 속도 1.5m/분으로 라미네이트함으로써, 구리부착 적층 기판 상에 감광성 레지스트재층이 형성된 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하고, 이어서, 30℃ 의 탄산나트륨 0.7중량% 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 분사하여 스프레이 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

실시예 5-1

화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 로서, 하기의 각 성분을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 290중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을 유리 기판 상에 건조 막 두께가 10 μ m 또는 20 μ m 가 되는 양으로 스핀 코트한 후, 90℃ 에서 10분간 건조시켜 감광성 레지스트재층을 형성함으로써, 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

<(N2-1) 알칼리 가용성 수지>

(N2-1a) 폴리(p-히드록시스티렌) (중량평균 분자량 5,000); 100중량부

<(N2-2) 가교제>

(N2-2a) 메톡시메틸화 멜라민 (상와케미컬사 제조 「니카락 E-2151」); 50중량부

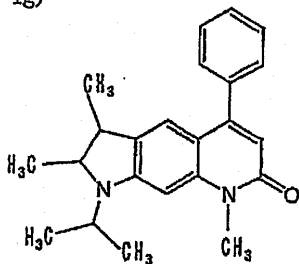
<(N2-3) 광산 발생제>

(N2-3d) 상기 화합물; 6중량부

<(N2-4) 증감제>

(N2-4g) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 4,300); 1중량부

(N2-4g)



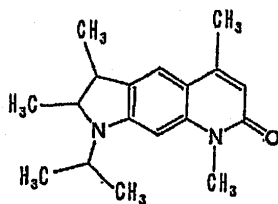
얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 100℃에서 10분간 오븐 속에서 후가열 처리를 실시하고, 이어서, 수산화칼륨 0.5중량% 수용액에 20℃에서 60초간 침지하여 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 그 때의 감광성 레지스트재층의 흡광도, 분광 감도의 극대 피크, 노광 감도, $[S_{410}/S_{450}]$ 및 $[S_{450-650}/S_{450}]$, 황색등 하에서의 세이프라이팅성, 및 얻어진 레지스트 화상을 전술한 방법으로 평가하여, 결과를 표 5에 나타내었다.

실시예 5-2

(N2-4) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 5-1과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

(N2-4h) 하기 화합물 (파장 405nm에서의 몰 흡광 계수 300)

(N2-4h)

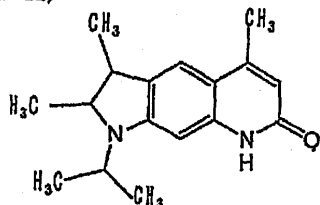


실시예 5-3

(N2-4) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 5-1과 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다.

(N2-4i) 하기 화합물 (파장 405nm에서의 몰 흡광 계수 120)

(N2-4i)



실시예 5-4

광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1)로서, 하기의 각 성분을 메틸에틸케톤/이소프로판올 (중량비 8/2)의 혼합 용제 100중량부에 첨가하고, 실온에서 교반하여 조액한 도포액을, 임시 지지 필름으로서의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (두께 19μm) 상에 어플리케이터를 사용하여 건조 막 두께가 10μm 또는 20μm가 되는 양으로 도포한 후, 90℃의 오븐에서 5분간 건조시켜 형성된 감광성 조성물층 상에 피복 필름으로서의 폴리에틸렌 필름 (두께 25μm)을 적층하여 1일 방치함으로써, 드라이 필름 레지스트재를 제작하였다.

<(N1-1) 에틸렌성 불포화 화합물

(N1-1e) 상기 화합물; 15중량부

(N1-1f) 상기 화합물; 30중량부

<(N1-2) 증감제>

(N1-2i) 상기 (N2-4g) 와 동일한 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 4,300); 0.3중량부

<(N1-3) 광중합 개시제>

(N1-3b) 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 (융점 172℃, 파장 1.54Å 의 X 선 회절 스펙트럼에 있어서 브래그각 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 21.16° 에 최대 회절 피크를 갖는 것); 12중량부

<(N1-4) 고분자 결합제>

(N1-4c) 스티렌/메틸메타크릴레이트/2-히드록시에틸메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (몰 비 10/50/20/20, 중량 평균 분자량 68,000, 산가 129 KOH · mg/g); 55중량부

<(N1-5) 수소 공급성 화합물>

(N1-5c) N-페닐글리신의 쌍극 이온 화합물; 0.2중량부

<기타>

로이코크리스탈바이올렛; 0.4중량부

9-페닐아크리딘; 0.2중량부

별도로, 두께 35 μ m 의 구리박이 부착된 폴리이미드 수지의 구리부착 적층 기판 (두께 1.5mm, 크기 250mm × 200mm) 의 구리박 표면을, 스미토모쓰리엠사 제조 「스코치브라이트 SF」 를 사용하여 버프를 연마하고, 물 세척한 후, 공기류에 의해 건조시켜 먼을 고르게 한 다음, 이어서, 이것을 오븐에서 60℃ 로 예열한 후, 그 구리부착 적층판의 구리박 상에 상기에서 얻어진 드라이 필름 레지스트재를, 그 폴리에틸렌 필름을 박리하면서 그 박리면에서 핸드식 롤 라미네이터를 사용하여, 물 온도 100℃, 롤 압 0.3MPa, 라미네이트 속도 1.5m/분으로 라미네이트함으로써, 구리부착 적층 기판 상에 감광성 레지스트재층이 형성된 감광성 화상 형성재를 제작하였다.

얻어진 감광성 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 상기 노광 감도의 평가 방법에 기재한 조건으로 주사 노광한 후, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하고, 이어서, 30℃ 의 탄산나트륨 1중량% 수용액을 현상액으로 하여 0.15MPa 가 되도록 분사하여 스프레이 현상 처리함으로써, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 그 때의 감광성 레지스트재층의 흡광도, 분광 감도의 극대 피크, 노광 감도, $[S_{410}/S_{450}]$ 및 $[S_{450-650}/S_{450}]$, 황색등 하에서의 세이프라이트 성, 및 얻어진 레지스트 화상을 전술한 방법으로 평가하여, 결과를 표 5 에 나타내었다.

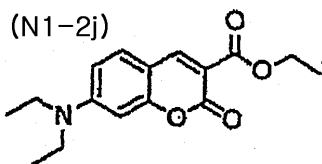
비교예 1

실시예 5-4 의 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서, (N1-2) 증감제를 사용하지 않는 것 외에는 실시예 5-4 와 동일한 방법으로 막 두께 10 μ m 의 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재를 제작하고, 주사 노광하여 현상 처리를 한 결과, 노광부는 모두 현상액에 용해되고, 화상이 형성되지 않았다.

비교예 2

실시예 5-4 의 광중합성 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서, (N1-2) 증감제를 하기한 것으로 하고, 또 1중량부로 변경한 것 외에는 실시예 5-4 와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. 또, 막 두께 20 μ m 의 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재는, 주사 노광하여 현상 처리를 한 결과, 노광부는 모두 현상액에 용해되고, 화상이 형성되지 않았다.

(N1-2j) 하기 화합물 (파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 82,700)



비교예 3

실시예 3-2 의 화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서, (N2-4) 증감제를 사용하지 않는 것 외에는 실시예 3-2 와 동일한 방법으로 막 두께 10 μ m 의 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재를 제작하고, 주사 노광하여 현상 처리를 한 결과, 노광부는 모두 현상액에 용해되고, 화상이 형성되지 않았다.

비교예 4

실시에 3-2의 화학 증폭 네가티브형 감광성 조성물 (N2)에 있어서, (N2-4) 증감제를 하기한 것으로 변경한 것 외에는 실시예 3-2와 동일한 방법으로 감광성 화상 형성재를 제작하여, 표면에 레지스트 화상이 형성된 피가공 기판을 얻었다. 이하, 동일한 방법으로 평가하였다. 또, 막 두께 20 μ m의 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재는, 주사 노광하여 현상 처리를 한 결과, 노광부는 모두 현상액에 용해되고, 화상이 형성되지 않았다.

(N2-4j) 상기 (N1-2j)와 동일한 화합물 (파장 405nm에서의 몰 흡광 계수 82,700)

표 5.

	감광성 레지스트재층										레지스트 화상		도포액
	조성물명	증감제종류 (화학식)	광도 (μ 두께 μ)	반광률도 % (매표크)	강도 (s1) (mJ/cm ²)	강도 (s2) (mJ/cm ²)	S2/S1	[S ₄₁₀ /S ₄₁₀]	[S ₄₁₀ -410 /S ₄₁₀]	세이프 라이트성	막두께 (μ m)/반광(%)	패턴형상	
실시예 1-1	N1	(1a)	0.218	410	1	5	5.0	A	A	A	10/10 = 1.0	직사각형	A
실시예 1-2	N2	양	0.036	410	4	7	1.75	A	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	B
실시예 1-3	N2	양	0.051	410	4	11	2.75	A	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	B
실시예 1-4	N2	양	0.036	410	4	7	1.75	A	A	A	10/10 = 1.0	직사각형	B
실시예 1-5	N2	양	0.051	410	4	11	2.75	A	A	A	10/10 = 1.0	직사각형	B
실시예 1-6	P1	양	0.085	410	15	20	1.3	A	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	B
실시예 1-7	P1	양	0.085	410	15	20	1.3	A	A	A	10/10 = 1.0	직사각형	B
실시예 2-1	N1	(1b)	0.001	410	0.5	0.8	1.6	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	A
실시예 2-2	N1	(1b)	0.001	410	0.3	0.7	2.3	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	A
실시예 2-3	N1	(1c)	0.0001	410	0.3	0.9	3.0	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	A
실시예 2-4	N1	(1b)	0.0004	410	0.4	0.8	2.3	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	A
실시예 2-5	N1	(1b)	0.001	410	0.2	0.5	2.5	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	A
실시예 2-6	N1	(1b)	0.001	410	0.5	1.1	2.2	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	C
실시예 2-7	N1	(1b)	0.001	410	0.5	1.4	2.8	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	C
실시예 2-8	N1	(1d)	0.0001	410	0.4	1.2	3.0	A	A	A	25/10 = 2.5	직사각형	C
실시예 3-1	N2	(1f)	0.132	410	8	14	1.8	A	A	A	10/5 = 2.0	직사각형	A
실시예 3-2	N2	(1f)	0.132	410	10	16	1.6	A	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	A
실시예 3-3	N2	(1f)	0.218	410	8	30	3.8	A	A	A	10/5 = 2.0	직사각형	A
실시예 3-4	M1	(1f)	0.084	410	3	8	2.7	A	A	A	20/10 = 2.0	직사각형	A

표 6.

감광성 레지스트재층										레지스트 특성		도막
조성물	중간재층 (화학식)	흡광도 (μ /막두께 μ)	반광각 ($^\circ$)	광도 (S1) (mJ/cm^2)	광도 (S2) (mJ/cm^2)	S2/S1	[S ₄₁₀ /S ₄₁₅]	[S ₄₁₀ -100 /S ₄₁₅]	세이프 라이트성	막두께 (μm)/선평 (μm)	패턴형상	부조안정성
실시예 4-1	N2	(III)	0.058	410	5	8	1.6	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	A
실시예 4-2	N2	(III)	0.058	410	10	14	1.4	A	A	10/10 = 1.0	직사각형	A
실시예 4-3	N2	(III)	0.017	410	4	5	1.3	A	A	10/10 = 1.0	직사각형	A
실시예 4-4	N2	(III)	0.017	410	3	4	1.3	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	A
실시예 4-5	N2	(III)	0.048	410	10	14	1.4	A	A	10/6 = 2.0	직사각형	A
실시예 4-6	N2	(III)	0.048	410	8	12	1.5	A	A	10/5 = 2.0	직사각형	A
실시예 4-7	N2	(III)	0.019	410	10	15	1.5	A	A	10/5 = 2.0	직사각형	A
실시예 4-8	N2	(III)	0.048	410	8	12	1.5	A	A	10/5 = 2.0	직사각형	A
실시예 4-9	N1	(III)	0.008	410	6	18	2.7	A	A	20/15 = 1.3	직사각형	A
실시예 5-1	N2	(IV)	0.017	410	8	10	1.3	A	A	10/5 = 2.0	직사각형	A
실시예 5-2	N2	(IV)	0.001	410	10	12	1.2	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	A
실시예 5-3	N2	(IV)	0.001	410	10	12	1.2	A	A	10/7 = 1.4	직사각형	A
실시예 5-4	N1	(IV)	0.003	410	4	8	2.0	A	A	25/6 = 1.7	직사각형	A
비교예 1	N1	없음 (케토쿠마린)	0	< 320	—	—	—	—	—	—	—	—
비교예 2	N1	없음 (케토쿠마린)	0.383	450	2	—	∞	D	D	10/20 = 0.5	사다리꼴	A
비교예 3	N2	없음 (케토쿠마린)	0	< 320	—	—	—	—	—	—	—	—
비교예 4	N2	없음 (케토쿠마린)	0.383	450	12	—	∞	D	D	10/7 = 1.4	사다리꼴	A

「—」: 화상성 형성이 불가능하여 평가 하지 않음

산업상 이용 가능성

본 발명은, 청자색 영역의 레이저광에 대하여 고감도인 동시에, 막 두께를 두껍게 해도 감도가 저하되지 않는 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성제, 및 그 레지스트 화상 형성 방법을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

피가공 기판 상에 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재로서, 그 감광성 레지스트재층이, 막 두께 $10\mu\text{m}$ 이상이고, 또한, 파장 405nm 에서의 흡광도가 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당 0.3 이하인 것을 특징으로 하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성제.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 노광 파장에 있어서의 막 두께 $10\mu\text{m}$ 일 때의 감도를 S1 로 하고, 막 두께 $20\mu\text{m}$ 일 때의 감도를 S2 로 했을 때, S2/S1 가 5 이하인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성제.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 막 두께 $200\mu\text{m}$ 이하인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, $320\sim 450\text{nm}$ 의 파장영역에 분광 감도의 극대 피크를 갖는 것인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 파장 410nm 에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 $[S_{410}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$ 의, 파장 450nm 에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 $[S_{450}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$ 에 대한 비 $[S_{410}/S_{450}]$ 가 0.1 이하인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 파장 450nm 초과 650nm 이하의 각 파장에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 $[S_{450-650}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$ 의, 파장 450nm 에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 $[S_{450}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)]$ 에 대한 비 $[S_{450-650}/S_{450}]$ 가 1 을 초과하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 하기 (N1-1), (N1-2), 및 (N1-3) 성분을 함유하는 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 로 이루어지는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재:

(N1-1) 에틸렌성 불포화 화합물

(N1-2) 증감제

(N1-3) 광중합 개시제

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-1) 성분인 에틸렌성 불포화 화합물로서, 폴리옥시알킬렌기를 갖고, (메트)아크릴로일옥시기를 2 개 이상 갖는 에스테르(메트)아크릴레이트류를 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 9.

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-2) 성분인 증감제로서, 디알킬아미노벤젠계 화합물, 술폰일이미노기 함유 화합물, 2-나프틸리디온계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물, 및 인돌린계 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물을 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 10.

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-3) 성분인 광중합 개시제로서, 헥사아릴비이마다졸계 화합물을 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 하기 (N2-1), (N2-2), 및 (N2-3) 성분을 함유하는 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 로 이루어지는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재:

(N2-1) 알칼리 가용성 수지

(N2-2) 산성 조건하에서 알칼리 가용성 수지에 작용하는 가교제

(N2-3) 광산 발생제

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-1) 성분인 알칼리 가용성 수지로서, 페놀성 수산기 함유 수지를 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 13.

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-2) 성분인 가교제로서, 멜라민 수지 또는 우레아 수지를 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 14.

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-3) 성분인 광산 발생제로서, 할로메틸화 s-트리아진 유도체를 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 15.

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층을 구성하는 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 이, 추가로, 디알킬아미노벤젠계 화합물, 술폰닐이미노기 함유 화합물, 2-나프틸리디온계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물, 및 인돌린계 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물로 이루어지는 증감제 (N2-4) 성분을 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 하기 (P1-1), 및 (P1-2) 성분을 함유하는 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 로 이루어지는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재:

(P1-1) 산 분해성기 함유 수지

(P1-2) 광산 발생제

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 (P1-1) 성분인 산 분해성기 함유 수지로서, 적어도 말단에 알콕시기를 갖는 산 분해성기를 도입한 폴리비닐페놀 수지를 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 18.

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 (P1-2) 성분인 광산 발생제로서, 할로메틸화 s-트리아진 유도체를 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

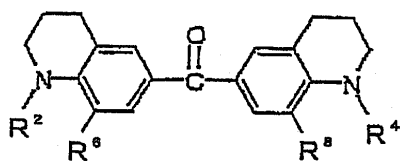
청구항 19.

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층을 구성하는 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 이, 추가로, 디알킬아미노벤젠계 화합물, 술폰이미노기 함유 화합물, 2-나프틸리돈계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물, 및 인돌린계 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상의 화합물로 이루어지는 증감제 (P1-3) 성분을 함유하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 20.

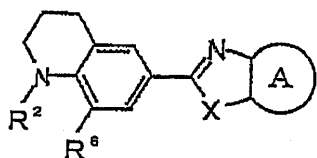
제 9 항, 제 15 항, 또는 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층을 구성하는, 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-2) 성분, 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-4) 성분, 및 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 (P1-3) 성분, 의 증감제로서의 디알킬아미노벤젠계 화합물이, 하기 화학식 I b 또는 I d 로 나타내는 화합물인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재:

[화학식 I b]



[식 I b 중, R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내고, R^6 및 R^8 은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, R^2 와 R^6 , 및 R^4 와 R^8 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되며, 2 개의 테트라히드로퀴놀린환은 그 밖에 치환기를 갖고 있어도 된다.],

[화학식 I d]

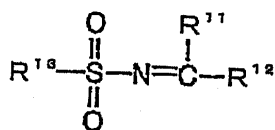


[식 I d 중, R^2 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 나타내고, R^6 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, R^2 와 R^6 은, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, X 는, 디알킬메틸렌기, 이미노기, 또는 알킬이미노기 산소 원자, 또는 황 원자를 나타내고, 환 A 는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족환을 나타내고, 테트라히드로퀴놀린환은 그 밖에 치환기를 갖고 있어도 된다.]

청구항 21.

제 9 항, 제 15 항, 또는 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층을 구성하는, 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-2) 성분, 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-4) 성분, 및 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 (P1-3) 성분, 의 증감제로서의 술폰이미노기 함유 화합물이, 하기 화학식 II 로 나타내는 화합물인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재:

[화학식 II]

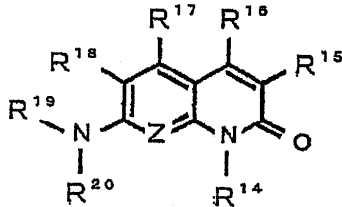


[식 II 중, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, R^{13} 은, 임의의 치환기를 나타낸다.]

청구항 22.

제 9 항, 제 15 항, 또는 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층을 구성하는 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-2) 성분, 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-4) 성분, 및 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 (P1-3) 성분, 의 증감제로서의 2-나프틸리디온계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물이, 하기 화학식 III 으로 나타내는 화합물인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재:

[화학식 III]

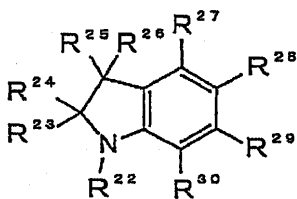


[식 III 중, Z 는 질소 원자, 또는 C-R²¹ 을 나타내고, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, 및 R²¹ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, R¹⁸ 과 R¹⁹, R¹⁹ 와 R²⁰, 및 R²⁰ 과 R²¹ 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, 또, R¹⁵~R¹⁸ 은, 인접하는 상호가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.]

청구항 23.

제 9 항, 제 15 항, 또는 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층을 구성하는 광중합성의 네가티브형 감광성 조성물 (N1) 에 있어서의 (N1-2) 성분, 화학 증폭형의 네가티브형 감광성 조성물 (N2) 에 있어서의 (N2-4) 성분, 및 화학 증폭형의 포지티브형 감광성 조성물 (P1) 에 있어서의 (P1-3) 성분, 의 증감제로서의 인돌린계 화합물이, 하기 화학식 IV 로 나타내는 화합물인, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재:

[화학식 IV]



[식 IV 중, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, 및 R³⁰ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, R²² 와 R²³, 및 R²² 와 R³⁰ 은 각각 독립적으로, 질소 함유 복소환을 형성하고 있어도 되고, 또, R²³~R³⁰ 은, 인접하는 상호가 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.]

청구항 24.

임시 지지 필름 상에, 제 7 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 조성물의 층이 형성되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 드라이 필름 레지스트재.

청구항 25.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 감광성 레지스트재층이, 피가공 기관 상에, 제 24 항에 기재된 드라이 필름 레지스트재를 그 감광성 조성물층 측에서 적층함으로써 형성되어 이루어지는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 26.

제 1 항 내지 제 23 항, 및 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재의 그 감광성 레지스트재층을, 파장 320~450nm 의 레이저광에 의해 주사 노광한 후, 현상 처리하는 것을 특징으로 하는 레지스트 화상 형성 방법.

청구항 27.

증감제와, 노광된 증감제와의 상호 작용에 의해 라디칼 또는 산을 발생하는 활성 화합물을 함유하는 감광성 조성물에 있어서, 그 증감제가, 파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 가 100 이상, 100,000 이하인, 상기 화학식 I b 또는 I d 로 나타내는 디알킬아미노벤젠계 화합물이고, 그 테트라히드로퀴놀린환의 2-위치에 알킬기를 치환기로서 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 28.

증감제와, 노광된 증감제와의 상호 작용에 의해 라디칼 또는 산을 발생하는 활성 화합물을 함유하는 감광성 조성물에 있어서, 그 증감제가, 파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 가 100 이상, 100,000 이하인, 상기 화학식 II 로 나타내는 술포닐이미노기 함유 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 29.

제 28 항에 있어서, 술포닐이미노기 함유 화합물이, 상기 화학식 II 에서의 R^{11} 이 수소 원자이고, R^{12} 및 R^{13} 이 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 복소환기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기인 화합물인 감광성 조성물.

청구항 30.

증감제와, 노광된 증감제와의 상호 작용에 의해 라디칼 또는 산을 발생하는 활성 화합물을 함유하는 감광성 조성물에 있어서, 그 증감제가, 파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 가 100 이상, 100,000 이하인, 상기 화학식 III 으로 나타내는 2-나프틸리디온계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 31.

제 30 항에 있어서, 2-나프틸리디온계 화합물 또는 2-퀴놀론계 화합물이, 상기 화학식 III 에서의 Z 가 $C-R^{21}$ 의 2-퀴놀론계 화합물인 감광성 조성물.

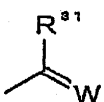
청구항 32.

증감제와, 노광된 증감제와의 상호 작용에 의해 라디칼 또는 산을 발생하는 활성 화합물을 함유하는 감광성 조성물에 있어서, 그 증감제가, 파장 405nm 에서의 몰 흡광 계수 (ϵ) 가 100 이상, 100,000 이하인, 상기 화학식 IV 로 나타내는 인돌린계 화합물인 것을 특징으로 하는 감광성 조성물.

청구항 33.

제 32 항에 있어서, 인돌린계 화합물이, 상기 화학식 IV 에서의 R^{28} 이 하기 화학식 IV' 로 나타내는 기의 화합물인 감광성 조성물.

[화학식 IV']

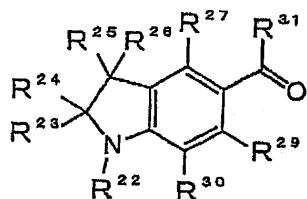


[식 IV' 중, R^{31} 은, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타내고, W 는, 2 개의 임의의 원자 또는 치환기를 나타내고, R^{31} 과 R^{27} , 및 R^{31} 과 R^{29} 는 각각 독립적으로, 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.]

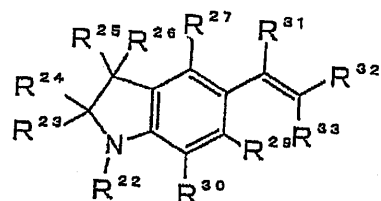
청구항 34.

제 33 항에 있어서, 상기 화학식 IV 에서의 R^{28} 이 상기 화학식 IV' 로 나타내는 기인 화합물이, 하기 화학식 IVa, IVb, IVc, IVd, 및 IVe 로 나타내는 화합물 중 어느 하나인 감광성 조성물:

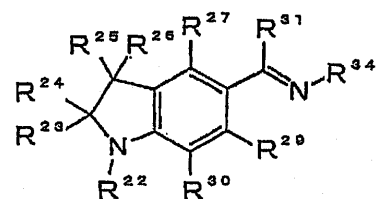
[화학식 IVa]



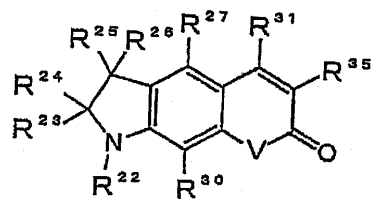
[화학식 IVb]



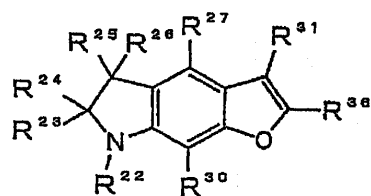
[화학식 IVc]



[화학식 IVd]



[화학식 IVe]



[식 IVa, IVb, IVc, IVd, 및 IVe 중, R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{29} , 및 R^{30} 은, 상기 식 IV 에서와 동일하고, R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , 및 R^{36} 은, 수소 원자, 또는 임의의 치환기이고, V 는, 산소 원자, 또는 N- R^{37} 을 나타내고, R^{37} 은, 수소 원자, 또는 임의의 치환기를 나타낸다.]

청구항 35.

임시 지지체 상에 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 드라이 필름 레지스트재로서, 그 감광성 레지스트재층이, 막 두께 $10\mu\text{m}$ 이상이고, 또한, 파장 405nm 에서의 흡광도가 막 두께 $1\mu\text{m}$ 당 0.3 이하인 것을 특징으로 하는, 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 드라이 필름 레지스트재.

청구항 36.

전자 회로 작성용 감광성 조성물로서,

(1) 그 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층의 막 두께 (D) 와, 그 막 두께 (D) 의 감광성 레지스트재층을 파장 390~430nm 의 레이저광에 의해 조사 노광한 후 현상 처리함으로써 해상할 수 있는 최소 선폭 (L) 과의 비 (D/L) 의 최대치가 1.0 이상이고, 또한

(2) 그 감광성 레지스트재층의 파장 410nm 에 있어서의 화상 형성 가능한 최소 노광량 [S_{410} ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)] 이 10,000 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 이하인,

전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 37.

제 36 항에 있어서, D/L 이 1.3 이상인 전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 38.

제 37 항에 있어서, D/L 이 2.0 이상인 전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 39.

전자 회로 작성용 감광성 조성물로서,

(1) 그 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층의 막 두께 (D) 와, 그 막 두께 (D) 의 감광성 레지스트재층을 파장 390~430nm 의 레이저광에 의해 조사 노광한 후 현상 처리함으로써 해상할 수 있는 최소 선폭 (L) 과의 비 (D/L) 의 최대치가 1.0 이상이고, 또한

(2) 그 D/L 을 달성하는 노광량이 20 mJ/cm^2 이하인,

전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 40.

제 39 항에 있어서, 그 D/L 의 최대치가 1.3 이상인 전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 41.

제 40 항에 있어서, 그 D/L 의 최대치가 2.0 이상인 전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 42.

제 39 항에 있어서, 그 D/L 을 달성하는 노광량이 10 mJ/cm^2 이하인 전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 43.

제 42 항에 있어서, 그 D/L 의 최대치가 1.3 이상인 전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 44.

제 43 항에 있어서, 그 D/L 의 최대치가 2.0 이상인 전자 회로 작성용 감광성 조성물.

청구항 45.

피가공 기판 상에 제 36 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 기재된 전자 회로 작성용 감광성 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재.

청구항 46.

임시 지지체 상에 제 36 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 기재된 전자 회로 작성용 감광성 조성물로 이루어지는 감광성 레지스트재층을 갖는 드라이 필름 레지스트재.

요약

청자색 영역의 레이저광에 대하여 고감도인 동시에, 막 두께를 두껍게 해도 감도가 저하되지 않는 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재, 및 그 레지스트 화상 형성 방법을 제공한다. 피가공 기판 상에 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재로서, 그 감광성 레지스트재층이, 막 두께 10 μ m 이상이고, 또한, 파장 405nm 에서의 흡광도가 막 두께 1 μ m 당 0.3 이하인 청자색 레이저 감광성 레지스트재층을 갖는 화상 형성재, 및, 그 화상 형성재의 감광성 레지스트재층을, 파장 320~450nm 의 레이저광에 의해 주사 노광한 후, 현상 처리하는 레지스트 화상 형성 방법.