

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03F 7/022 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월18일 10-0613609 2006년08월10일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0025316	(65) 공개번호	10-2004-0090457
(22) 출원일자	2004년04월13일	(43) 공개일자	2004년10월25일

(30) 우선권주장	JP-P-2003-00110915	2003년04월15일	일본(JP)
(73) 특허권자	도요 고세이 고교 가부시킴이샤 일본 지바켄 이치카와시 가미모텐 1603반지		
(72) 발명자	다다가즈미 일본지바켄가토리군도노쇼마치미야노다이1-51도요고세이코교가부시 키가이샤찌바고조내 가토리스에히로 일본지바켄가토리군도노쇼마치미야노다이1-51도요고세이코교가부시 키가이샤찌바고조내 미야자키즈네아키 일본지바켄가토리군도노쇼마치미야노다이1-51도요고세이코교가부시 키가이샤찌바고조내		
(74) 대리인	정진상 박종혁		

(56) 선행기술조사문헌 KR1020020017023 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	학술지
---	-----

심사관 : 오현식

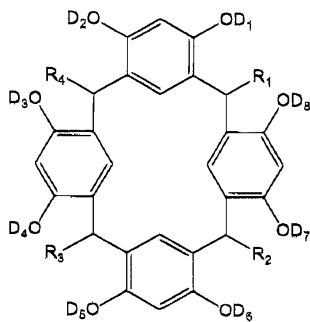
(54) 1,2나프토크논2디아지드술폰산 에스테르계 감광제및 포토레지스트 조성물

요약

용해성이 좋고, 저렴하게 제조할 수 있는 것은 물론, 감도와 잔류막 비율을 양립시킨, 반도체 집적회로나 액정 디스플레이, EL 디스플레이 등, 특히, 액정 디스플레이의 제조용 포토레지스트의 감광제로서 유용한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제 및 포토레지스트 조성물을 제공한다.

하기 화학식(1)로 표시되는 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제이다.

[화학식 1]



단, 화학식(1)중, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로, 탄소수 2에서 9까지의 알킬기를 나타내고, D₁~D₈는 서로 독립적으로, 적어도 2개는 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰닐기인 동시에 나머지중 적어도 1개는 아릴술폰닐기이고, 다른 나머지는 수소 원자를 나타낸다.

색인어

1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제, 알칼리 가용성 수지, 포토레지스트 조성물

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제 및 레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반도체 집적회로나 액정 디스플레이 등 제조에 이용되는 포토레지스트의 감광제로서 유용한, 용매에 용해성이 좋고, 감도 및 잔류막 비율이 양호한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제 및 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는, 일반적으로 노블락 수지 등의 알칼리 가용성 수지 결합제와 조합시켜 포지티브형 포토레지스트 감광 성분으로서 사용되고 있다. 이들의 포지티브형 포토레지스트는 해상성이 높기 때문에, 반도체 집적회로나 액정 디스플레이, EL 디스플레이 등의 제조에 이용되고 있다.

이와 같은 포지티브형 포토레지스트의 감광 성분으로서의 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는, 통상다가 페놀 화합물과 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰 클로라이드를 산 중화제의 존재하에서 반응시킴으로써 제조되고 있다. 여기에서 이용되는 다가 페놀 화합물로서는 폴리히드록시 벤조페논류(예를 들면, 비 특허 특허 문헌 1 및 특허 문헌 1 참조), 폴리히드록시 트리페닐메탄류(예를 들면, 특허 문헌 2 참조), 페놀류의 3, 4 혹은 5분자를 메틸렌으로 결합시킨 형태의 다가 페놀 화합물(예를 들면, 특허 문헌 3, 특허 문헌 4 및 특허 문헌 5참조) 등이 알려져 있다. 폴리히드록시 벤조페논, 특히, 트리히드록시 벤조페논이나 테트라히드록시 벤조페논으로부터의 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르는 저렴하게 제조할 수 있기 때문에, 반도체 집적회로나 액정 디스플레이의 제조용 포토레지스트의 감광 성분으로서 사용되고 있다.

여기에서, 폴리히드록시 벤조페논은 i선(365nm)에서 흡수를 가져, 이것을 이용한 레지스트는 i선 노광에서는 패턴 형상이 나빠지게 되기 때문에, g선(436nm)의 노광용으로서 사용된다. i선 노광용으로서, 폴리히드록시트리페닐메탄류나 페놀류의 3, 4 혹은 5분자를 메틸렌으로 결합시킨 형태의 다가 페놀 화합물을 이용한 레지스트가 사용되고 있다. 그렇지만, 이들의 다가 페놀 화합물은 제조가 번잡하고, 또 이들의 다가 페놀의 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르는 레지스트 용제에의 용해성이 충분하지 않아, 이것을 이용한 포토레지스트 조성물은 충분한 감광제가 용해되지 않거나, 시간의 경과에 따라 이물이 석출되는, 혹은 감도가 느린 등의 문제점을 갖는다.

또, i선에 흡수가 없고, 용이하게 제조할 수 있는 다가 페놀 화합물로서 환상 폴리히드록시 화합물을 이용한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르가 개시되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 6참조). 그렇지만, 환상 폴리히드록시 화합물을 이

용한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르도 용제에의 용해성이 충분하지 않아, 이것을 이용한 포토레지스트 조성물은 충분히 감광제가 용해되지 않거나, 시간의 경과에 따라 이물이 석출된다. 혹은, 감도가 느린 등의 문제점을 갖는다. 감도를 빠르게 하면, 잔류막 비율이 낮아져, 감도와 잔류막 비율이 양립하지 않는다고 하는 문제점을 갖는다.

[특허 문헌 1] 일본 특개소 62-153950호 공보(제2면 오른쪽 밑의 난~제4면 오른쪽 위의 난 등)

[특허 문헌 2] 일본 특개평 1-189644호 공보(제5면 오른쪽 위의 난~제6면 왼쪽 위의 난 등)

[특허 문헌 3] 일본 특표평 4-502519호 공보(제5면 등)

[특허 문헌 4] 일본 특개평 6-167805호 공보(제5면~제9면 등)

[특허 문헌 5] 일본 특개평 7-120917호 공보(제7면 등)

[특허 문헌 6] 일본 특개평 3-279957호 공보(청구항 등)

[특허 문헌 7] 일본 특원 2002-381849호(일본 특개 2003-337412호 공보)(청구항 등)

[특허 문헌 8] 일본 특원 2002-381850호(일본 특개 2003-337413호 공보)(청구항 등)

[비특허 문헌 1] W.S.Deforest저, 「Photoresist」, McGraw-Hill Book Company, 1975년, p.48-55.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상술한 바와 같이 다가 페놀 화합물 및 그의 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는 많이 개시되어 있지만, i선에서 흡수가 없고, 용이하게 제조할 수 있는 다가 페놀을 이용한 레지스트 용매에 용해성이 좋은 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는 알려져 있지 않다. 또, 감도와 잔류막 비율이 양립하는 포토레지스트 조성물은 알려져 있지 않다.

최근, 액정 디스플레이의 대화면화, 유리 기판상에 저온 다결정성 Si-TFT를 이용한 구동 회로 내장의 액정 디스플레이의 개발, 나아가서는, 유리 기판상에 CPU, 메모리 등을 내장한 시스템·온·패널의 개발이 행해지고 있고, 레지스터에는 i선 노광에서 고감도, 고 잔류막 비율이고, 또한 저렴한 것이 요구되고 있다.

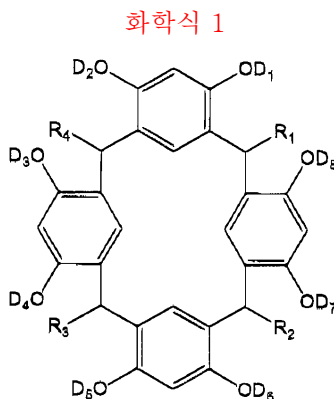
그래서, 본 발명자들은 i선에 흡수가 없고 제조 용이한 다가 페놀인 특허 문헌 6에 개시되어 있는 환상 폴리히드록시 화합물을 이용하는 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제에 대하여 상세히 검토한 결과, 레조르시놀과 탄소수 3~10의 알데히드로부터 선택되는 적어도 1종의 알데히드의 축합에 의해 얻어지는 환상 폴리히드록시 화합물로서 고분자량 성분이 일정량 이하인 다가 페놀로부터 얻어지는 특정한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제가 레지스트 용매 등에 용해성이 양호하고, 이것을 감광제로 하는 포토레지스트 조성물이 충분히 만족할 수 있는 정도의 감도를 갖고, 보존 안정성에도 우수한 실용성이 극히 높은 것을 알게 되어, 앞서 출원했다(특허 문헌 7, 8). 그렇지만, 고 잔류막 비율을 얻기 위해서는, 여전히 충분한 고감도가 얻어지지 않는다고 하는 문제점이 남아 있었다.

본 발명은 앞서 출원한 발명을 개량한 발명에 관한 것으로, 용해성이 좋고, 저렴하게 제조할 수 있는 것은 물론, 감도와 잔류막 비율을 양립시킨, 반도체 집적회로나 액정 디스플레이, EL 디스플레이 등, 특히, 액정 디스플레이의 제조용 포토레지스트의 감광제로서 유용한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제 및 포토레지스트 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

발명의 구성 및 작용

전술한 바와 같이, 앞서 출원한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제에 대하여 더욱 연구를 거듭한 결과, 다가 페놀인 환상 폴리히드록시 화합물의 히드록시기의 일부를 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰닐기로 하는 동시에 일부를 아릴술폰닐기로 함으로써, 감도가 더욱 향상되는 동시에 잔류막 비율이 양호하게 된다고 하는 것을 알게 되어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

이 같은 본 발명의 제 1의 양태는, 하기 화학식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제에 있다.



단, 화학식(1)중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로, 탄소수 2에서 9까지의 알킬기를 나타내고, $D_1 \sim D_8$ 은 서로 독립적으로, 적어도 2개는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰닐기인 동시에 나머지에서 적어도 1개는 아릴술폰닐기이고, 다른 나머지는 수소 원자를 나타낸다.

본 발명의 제 2의 양태는, 제 1의 양태의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제와, 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물에 있다.

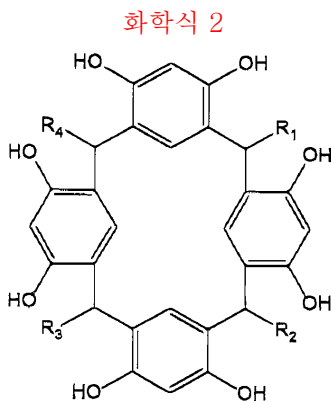
이같은 본 발명의 화학식(1)로 표시되는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는, 제조가 용이하고, 게다가 저렴하게 대량으로 제조가 가능한 동시에, 아릴술폰닐기를 갖지 않는 것과 비교하여 감도가 더욱 향상된 것이다. 또, 이 감광제를 함유하는 본 발명의 포토레지스트 조성물은, 액정 디스플레이의 제조에서의 미세 가공에 유용한, 충분히 만족할 수 있을 정도의 감도를 가지고, 아릴술폰닐기를 갖지 않는 것과 비교하여 감도 및 잔류막 비율이 더욱 향상된 것이고, 보존 안정성에도 우수한 실용성이 극히 높은 것이고, 특히, i선 노광용으로서 유용하다.

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는, 레조르시놀과 탄소수 3~10의 알데히드로부터 선택되는 적어도 1종의 알데히드와의 축합반응에 의해서 얻어지는 하기 화학식(2)로 나타내는 화합물을 주성분으로 하는 다가 페놀에, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰 할라이드 및 아릴술폰 할라이드를 산 중화제의 존재하에 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 여기에서, 본 발명에 있어서, 다가 페놀은, 화학식(2)로 표시되는 화합물(이성체를 포함하는 경우가 있다)과, 그 밖의 화합물을 포함하는 혼합물이다. 본 발명에서는, GPC 측정에서의 화학식(2)로 표시되는 화합물보다 보유 시간이 짧은 성분의 함유량이 10%이하인 다가 페놀을 이용하는 것이 바람직하다. 고분자량 성분이 많은 것을 이용하면, 제조된 감광제의 용해성이 저하되기 때문이다.

여기에서, 본 발명의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제를 제조할 때에는, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰 할라이드 및 아릴술폰 할라이드는 동시에 반응시켜도 좋지만, 2단계로 반응시켜도 좋다는 것은 말할 것도 없다.

또, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰 할라이드 및 아릴술폰 할라이드를 반응시킬 때에, 양자의 몰비는, 3:1~1:1, 즉, 아릴술폰 할라이드가, 몰비율로 1/4~1/2인 것이 바람직하다.



단, 화학식(2)에서 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 탄소수 2~9의 알킬기를 나타낸다.

화학식(2)로 표시되는 화합물은 4몰의 레조르시놀과 4몰의 알데히드가 환상으로 축합한 화합물이다. 또한, 이 화합물의 합성법에 대해서는 A.G.Sverker Hoberg의 보고(J. Org. Chem., vol.45, 4498(1980))이나 Y. Aoyama 등의 보고(J. Am. Chem. Soc., vol.111, 5397(1989)) 등에 상세하게 기재되어 있기 때문에, 용이하게 합성할 수 있지만, 레조르시놀과 알데히드의 반응 후, 페놀의 유도체를 만들고 정제하고 나서 페놀 화합물로 되돌리는 등의 공정을 더욱 포함하여, 상당히 번잡하고 실제적이지 않다.

이하에 바람직한 합성예를 나타낸다.

레조르시놀과 알데히드를, 물 혹은 메탄올이나 에탄올과 같은 알콜 용매, 바람직하게는 알콜 용매, 특히 바람직하게는 메탄올 용매중에서, 산촉매, 바람직하게는 염산 촉매를 이용하여 반응시킨다. 레조르시놀과 알데히드의 몰비는 통상 1:0.6~1.5가 바람직하다. 반응후는 천천히 결정을 석출시킨다. 예를 들면, 반응 용매에 메탄올을 이용한 경우는, 반응 후 물을 가하여 결정을 석출시키거나, 물을 가한 후, 가열하고 나서 다시 한번 천천히 냉각하여 고분자량 성분을 형성하지 않도록 천천히 결정을 성장시키고, 물을 더욱 가하여 결정을 석출시키도록 하면, 얻어지는 결정은 GPC로 고분자량 성분(화학식(2)로 나타내는 화합물보다 보유 시간이 짧은 성분)이 10%이하인 다가 페놀이 용이하게 얻어진다. 또, 필요에 의해 재결정하는 것도 가능하다.

화학식(2)로 표시되는 화합물을 주성분으로 하는 다가 페놀은 GPC(gel permeation chromatography)로 측정하여 화학식(2)로 표시되는 화합물보다 보유 시간이 짧은 성분(고분자량 성분)이 10%이하이고, 저분자량 성분은 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하기 때문에, 화학식(2)로 표시되는 화합물을 주성분으로 하는 다가 페놀은, 순도가 90% 이상이 바람직하다. 순도가 90% 미만에서는, 얻어진 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제의 유기 용매에 대한 용해도가 낮아, 용매에 용해되지 않거나, 용해되어도 시간의 경과에 따라 석출하여, 노불락 등의 알칼리 가용성 수지와 조합시킨 포토레지스트의 감광제로서는 사용할 수 없다. 반응후 석출시킨 결정의 순도가 90% 미만인 경우는, 재결정 등의 수단에 의해 순도를 90% 이상으로 할 수 있다.

여기에서, GPC의 측정 조건은 이하와 같다.

컬럼: Shodex GPC KF-802×1개+KF-801×3개

컬럼 온도: 40℃

검출 파장: 254nm

이동층: THF

이동층의 유량: 1.0ml/분.

화학식(2)로 표시되는 화합물을 주성분으로 하는 다가 페놀은 i선(365nm)에서의 흡수가 거의 없고, i선 노광용 포토레지스트의 감광제의 원료 다가 페놀로서 특히 매우 적합하다.

여기에서 사용되는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드로서는, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-4-술폰일 클로라이드, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-술폰일 클로라이드 및 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-6-술폰일클로라이드로부터 선택되는 적어도 1종이지만, 가격적인 면에서 1,2-나프토퀴논-2-디아지드-5-술폰일 클로라이드가 유리하게 이용된다.

또, 아릴술폰일 할라이드로서는, 벤젠술폰일 클로라이드, 벤젠술폰일 브로마이드, 톨루엔술폰일 클로라이드, 톨루엔술폰일 브로마이드, 메시틸렌술폰일 클로라이드 등을 들 수 있다.

화학식(2)로 표시되는 화합물을 주성분으로 하는 다가 페놀과 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드 및 아릴술폰일 할라이드와의 반응은, 일반적으로, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디옥산, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, γ-부티로락톤, 탄산 프로필렌, N-메틸 피롤리돈 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용매중, 산 중화제의 존재하에서 행해진다. 이같은 산 중화제로서는, 바람직하게는 유기 아민, 예를 들면 에틸 아민, 디에틸 아민, 트리에틸 아민, 디이소프로필 아민, 트리프로필 아민, 트리아소부틸 아민, 트리에탄올 아민, 모노메틸 디시클로헥실 아민, N-메틸피페리딘, N-메틸 모르폴린, N-메틸피롤리딘, 1,4-디메틸피페라진, 피리딘, N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸아미노피리딘 등을 들 수 있다.

반응은 통상, (1) 다가 페놀과 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드 및 아릴술폰일 할라이드를 유기 용매에 용해 후, 이것에 유기 아민 혹은 유기 아민을 용매에 용해시킨 용액을 첨가하거나 (2) 다가 페놀과 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드를 유기 용매에 용해 후, 이것에 사용 할라이드 상당의 유기 아민 또는 유기 아민을 용매에 용해시킨 용액을 첨가하고, 다음에 아릴술폰일 할라이드를 첨가하고, 상당하는 유기 아민을 더욱 첨가한다. 여기에서, 가하는 할라이드의 순서는 반대라도 좋다. 혹은, (3) 다가 페놀과 유기 아민을 용매에 용해 후, 이것에 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드 및 아릴술폰일 할라이드, 혹은 이들의 할라이드를 용매에 용해시킨 것을 순차적으로, 혹은 동시에 첨가하는 등으로 하고, 뒤이어 10분~5시간 정도 교반하여 축합 반응을 행하게 한다. 첨가 및 그 후의 축합 반응은, -10℃~50℃, 바람직하게는 10℃~40℃의 온도에서, 10분~3시간 정도에 걸쳐서 행한다.

다가 페놀에 대한 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드의 사용량은, 다가 페놀 1몰에 대하여 2~6몰이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2.5~4몰이다. 2몰 미만에서는 알칼리 가용성 수지와 조합시킨 포토레지스트의 잔류막 비율이 낮고, 6몰보다 많으면 저감도가 되어 바람직하지 않다. 또한, 아릴술폰일 할라이드는, 사용하는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드에 대하여 필요량 이용하면 좋고, 바람직하게는, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드 및 아릴술폰일 할라이드의 몰비가 3:1~1:1인 것이 바람직하다.

또, 산 중화제의 사용량은, (1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드+아릴술폰일 할라이드) 1몰에 대하여, 통상, 1.0~1.5몰, 바람직하게는, 1.05~1.2몰이다. 1.0몰 미만에서는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드 및/또는 아릴술폰일 할라이드가 남기 쉽고, 1.5보다 많으면 과잉의 산 중화제에 의해 1,2-퀴논 디아지드가 분해되기 쉽다. 사용 용매량은 (1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드+아릴술폰일 할라이드+다가 페놀 화합물)의 중량에 대하여 2~10중량배, 바람직하게는 3~5중량배이다. 2중량배 미만에서는, 반응 성분이 용해되지 않거나, 본 발명의 목적인 보존 안정성이 나빠지게 되거나 하고, 10중량배 보다 많으면, 재 침전시키기 위한 물도 다량으로 이용하지 않으면 안되어, 경제적이지 않게 된다.

반응 혼합물을 순수, 메탄올과 같은 생성한 감광제의 빈 용매의 중에 부음으로써 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제가 석출된다. 석출된 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는 여과하고, 순수 또는 묽은 산 수용액 혹은 이것에 메탄올 등을 가한 용매로 세척, 건조함으로써 목적으로 하는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제를 얻을 수 있다. 그렇지만, 산 중화제의 할로젠화 수소염 등의 불순물을 제거하기 위해서는, 세척을 반복하지 않으면 안되기 때문에, 바람직하게는, 반응중 석출한 산 중화제의 할로젠화 수소염을 여과한 후, 순수 등에 붓는다. 더욱 바람직하게는, 반응 후, 반응액에 산을 가하여 산성으로 한 후, 산 중화제의 할로젠화 수소염을 여과한 후, 순수에 붓는다. 반응후에 가하는 산은, (1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰일 할라이드의 사용 몰+아릴술폰일 할라이드+가하는 산의 몰)/(사용한 산 중화제의 몰)이 1.01~1.3이 되는 양이 바람직하다. 1.01 미만에서는 효과가 약하고, 1.3보다 많으면 석출시킨 감광제중에 불순물이 많아져, 세척이 중요하게 된다. 산으로서, 무기산, 유기산 모두 사용할 수 있다. 여과 후, 통상은 순수에 붓고, 재침전 후 여과하지만, 순수를 이용한 경우는, 여과가 곤란하게 되는 경우가 있기 때문에, 묽은 산성수에 붓는 것이 바람직하다. 이것에 의해 여과가 용이해진다. 묽은 산성수로 하는 산으로서, 휘발성의 산, 바람직하게는, 할로젠화 수소산, 아세트산 등이 바람직하다. 묽은 산성수의 산 농도는 0.02노르말~0.5노르말 정도이다. 재침전에 이용하는 순수 혹은 묽은 산성수의 양은 이용한 용매에 대하여 2~10중량배, 바람직하게는, 3~6중량배이다.

재침전된 감광제는 여과하고, 순수 또는 묽은 산 수용액으로 세척한 후, 건조시킴으로써 목적으로 하는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제를 얻을 수 있다.

혹은, 예를 들면, 일본 특개평 9-77736호 공보나 일본 특개 2002-207291호 공보 등에 개시되어 있는 바와 같이, 물과 분액하는 성질을 갖는 유기 용매중에서 반응시켜, 반응 후 물 세척하여 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제를 유기 용매에 용해한 형태로 얻을 수 있다.

본 발명의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제 및 알칼리 가용성 수지를 함유시키면 매우 적합한 포토레지스트 조성물로 할 수 있다.

이 본 발명의 포토레지스트 조성물에는, 상기 본 발명의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합시켜도 좋다.

더욱이, 소망에 따라서 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 다른 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제를 병용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면 노불락 수지, 폴리비닐 페놀 또는 그 유도체, 스티렌 무수 말레산 공중합체, 폴리비닐히드록시 벤조에이트, 카르복실기 함유 메타아크릴산계 수지 등을 들 수 있다.

바람직한 수지(A)로서는, 노불락 수지를 들 수 있다. 이와 같은 노불락 수지는, 모노-, 디- 혹은 트리- 알킬 페놀류와 모노알데히드 화합물이나 비스알데히드 화합물로 나타내어지는 알데히드류를 중축합함으로써 얻어진다.

상기 페놀류로서는, 예를 들면 o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀 등을 들 수 있다. 특히 o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀 및 2,3,5-트리메틸페놀이 바람직하다. 이들의 페놀류는, 단독으로 또는 2종 이상 조합시켜 이용된다.

또, 상기 페놀류와 중축합시키는 알데히드류로서는, 예를 들면 포름알데히드, 트리옥산, 파라포름알데히드, 벤즈알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 페닐아세트알데히드, α-페닐프로필알데히드, β-페닐프로필알데히드, o-히드록시 벤즈알데히드, m-히드록시벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, p-에틸벤즈알데히드, p-n-부틸벤즈알데히드, 퍼푸랄을 들 수 있다. 이들 중, 포름알데히드를 특히 매우 적합하게 이용할 수 있다.

페놀류와 알데히드류와의 중축합 반응에는, 통상, 산성 촉매가 사용된다. 이 산성 촉매로서는, 예를 들면 염산, 질산, 황산, 포름산, 옥살산, 아세트산, 톨루엔술폰산 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제의 배합량은, 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대하여 그 감광제 5~100중량부, 바람직하게는 20~70중량부이다. 이 사용 비율이 5중량부 미만에서는 잔류막 비율이 현저하게 저하되고, 또 100중량부를 넘으면 감도가 저하된다.

본 발명의 조성물에는, 필요에 따라서, 증감제, 계면활성제 등의 각종 배합제를 배합할 수 있다.

또한 본 발명의 조성물에는, 레지스트의 방사선 조사부의 잠상을 가시화시키고, 방사선 조사시의 할레이션의 영향을 적게 하기 위해, 염료나 안료를 배합할 수 있고, 또 접착성을 개선하기 위해, 접착 조제를 배합하는 것도 가능하다. 또한 필요에 따라서 보존 안정제, 소포제 등도 배합할 수 있다.

본 발명의 조성물은, 전술한 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제 및 알칼리 가용성 수지 및 필요에 따라서 사용되는 전술한 각종 배합제를, 예를 들면 고형분 농도가 20~40중량%가 되도록 용제에 용해하고, 구멍 지름 0.2μm 정도의 필터로 여과함으로써 조제된다.

이때에 이용되는 용제로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 프로피에테르 아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸 에틸케톤, 시클로헥사논, 2-히드록시프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 에틸 등을 들 수 있다. 또한, N-

메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아닐리드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸설폭시드, 벤질에틸에테르, 디헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질알콜, 아세트산 벤질, 벤조산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레산 디에틸, γ-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 페닐셀로솔브 아세테이트 등의 고 비등점 용제를 첨가하는 것도 가능하다. 이들의 용제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용된다.

본 발명의 조성물로부터 레지스트 패턴을 형성할 때에는, 전술한 바와 같이 하여 조제된 조성물 용액을, 회전 도포, 유연 도포, 롤 도포 등의 적당한 도포 수단에 의해서, 예를 들면 실리콘 웨이퍼, 알루미늄으로 피복된 웨이퍼, 유리, 플라스틱 등의 기판상에 도포함으로써, 레지스트 피막을 형성하고, 경우에 따라 미리 가열 처리(프레 베이킹)를 행한 후, 소정의 마스크 패턴을 통해 노광한다. 그 때에 사용되는 광으로서, 예를 들면 자외선, 특히 i선(파장: 365nm)이 매우 적합하게 사용된다. 노광된 레지스트 피막을 알칼리 현상액으로 알칼리 현상함으로써, 소정의 레지스트 패턴을 형성한다.

[실시예]

다음에 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

(다가 페놀의 합성에 1) $R_1=R_2=R_3=R_4=C_2H_5$ 의 화학식(2)를 주성분으로 하는 다가 페놀(a)의 합성

교반기, 온도계, 적하 깔때기, 역류 냉각관 및 질소 도입관을 장착한 5구 플라스크에, 132.13그램의 레조르시놀과 58.08그램의 프로피온 알데히드 및 190ml의 메탄올을 넣고, 질소를 통과시키면서, 교반하에서, 52.09그램의 진한 염산을 약 15분 동안에 적하했다. 그 후, 가열하여 환류시키고, 환류 상태에서 3시간 교반하고, 95ml의 순수를 적하하고, 30℃ 이하까지 냉각하고, 285ml의 순수를 더욱 가했다. 냉각 후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 순수로 세척 후, 진공 건조하여, 105.12그램의 결정을 얻었다. GPC로 순도를 측정한 바, 목적으로 하는 환상 다가 페놀(화학식(2): $R_1=R_2=R_3=R_4=C_2H_5$)의 순도 95.8%, 고분자량 물질(목적 물질보다 보유 시간이 짧은 성분): 3.6%, 저분자량 물질(목적 물질보다 보유 시간이 긴 성분): 0.6%이었다.

(다가 페놀의 합성에 2) $R_1=R_2=R_3=R_4=n-C_4H_9$ 의 화학식(2)를 주성분으로 하는 다가 페놀(b)의 합성

합성에 1과 동일한 장치에, 132.13그램의 레조르시놀과 86.13그램의 n-발레르 알데히드 및 250ml의 메탄올을 넣고, 질소를 통과시키면서, 교반하에서, 52.09그램의 진한 염산을 약 15분 동안에 적하했다. 그 후, 가열하여 환류시키고, 환류 상태에서 3시간 교반하고, 200ml의 순수를 적하하고, 30℃ 이하까지 냉각하고, 285ml의 순수를 더욱 가했다. 냉각 후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 순수로 세척 후, 진공 건조하여, 142.58그램의 결정을 얻었다. GPC로 순도를 측정한 바, 목적으로 하는 환상 다가 페놀(화학식(2): $R_1=R_2=R_3=R_4=n-C_4H_9$)의 순도 96.1%, 고분자량 물질(목적 물질보다 보유 시간이 짧은 물질): 2.9%, 저분자량 물질(목적 물질보다 보유 시간이 긴 물질): 1.0%이었다.

(실시예 1) 감광제(A)의 합성에

다가 페놀(a) 12.01그램(O.02몰), 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술포닐 클로라이드 13.43그램(O.05몰), p-톨루엔 술포닐 클로라이드 5.72그램(O.03몰) 및 아세톤 150그램을 3구 플라스크에 주입하여 균일하게 용해했다. 뒤이어 트리에틸 아민/아세톤=8.90그램/8.90그램의 혼합물을 30~35℃, 60분 동안에 적하했다. 동일 온도에서 40분간 교반 후, 진한 염산 1.7그램을 가하여 중화했다. 석출한 트리에틸 아민염산염을 여과하여 분리하고, 이 반응 혼합물을 순수 710그램에 붓고, 생긴 침전물을 여과 분리, 물세척, 건조하여, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술포산 에스테르계 감광제(A) 25.0그램을 얻었다.

(실시예 2~7) 감광제 B~G의 합성에

실시예 1과 완전히 똑같이 하여, 하기 표 1의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술포산 에스테르계 감광제 B~G를 합성했다.

[표 1]

실시에	원료의 다가 페놀	다가페놀 1몰에 대하여		얻어진 1,2-나프토 퀴논-2-디아지드술폰 산에스테르계 감광제
		1,2-나프토퀴논디아 지드-5-술폰닐클로라 이드의 사용 몰수	p-톨루렌술폰닐 클로라이드의 사용 몰수	
2	a	2. 5	2. 0	B
3	a	2. 5	2. 5	C
4	a	3. 0	1. 0	D
5	a	3. 0	1. 5	E
6	a	4. 0	1. 0	F
7	b	2. 5	1. 5	G

(비교예 1) 감광제(H)의 합성에

다가 페놀(a) 12.01그램(0.02몰), 1,2-나프토퀴논 디아지드-5-술폰닐 클로라이드 26.87그램(0.10몰), γ -부티로락톤 40그램 및 아세톤 150그램을 3구 플라스크에 주입하고 균일하게 용해했다. 뒤이어 트리에틸아민/아세톤=11.4그램/11.4그램의 혼합물을 30~35℃, 60분동안에 적하했다. 같은 온도에서 40분간 교반 후, 진한 염산 2.1그램을 가하여 중화했다. 석출한 트리에틸아민염산염을 여과하여 분리하고, 이 반응 혼합물을 순수 720그램에 붓고, 생긴 침전물을 여과 분리, 물세척, 건조하여, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제(H) 35.3그램을 얻었다.

(비교예 2) 감광제(I)의 합성에

다가 페놀(a) 1몰에 대하여, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰닐 클로라이드 3몰을 이용한 이외는 비교예 1과 동일하게 하여, 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제(I)를 얻었다.

(노볼락 수지의 합성)

m-크레졸 45g, p-크레졸 33g, 2,5-크실레놀 26g, 37% 포르말린 수용액 53g 및 옥살산 0.15g를 3구 플라스크에 주입하고, 교반하면서 100℃까지 승온하고 14 시간동안 반응시켰다. 그 후 온도를 200℃까지 높이고, 서서히 감압하여, 물, 미반응의 모노머, 포름알데히드, 옥살산 등을 제거했다. 뒤이어 이 노볼락 수지를 메탄올/물로부터 분별하고, 얻어진 노볼락 수지를 가열하고, 감압하에서 24시간 건조시켜서 알칼리 가용성 노볼락 수지를 얻었다. 얻어진 노볼락 수지는, 중량 평균 분자량 7800(폴리스티렌 환산)이었다.

(실시에 8~15 및 비교예 3, 4) 상기 감광제를 사용한 포토레지스트 조성물의 조제

표 2에 나타내는 중량부의 감광제(A~I)를, 합성예에서 얻은 노볼락 수지 100중량부에 대하여 배합하고, 이것을 락트산 에틸 500중량부에 용해하고, 계면활성제로서 플로라드 FC-430(3M사제) 0.35중량부를 더 가하고, 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과하여, 실시예 8~15 및 비교예 3, 4의 레지스트 용액으로 했다.

상기 레지스트 용액을 헥사 메틸 디실라잔으로 처리한 실리콘 웨이퍼에 스핀 코트로 건조 막두께가 1.05 μ m가 되도록 도포하고, 핫 플레이트로 110℃, 90초 건조했다. 이 레지스트 막에 i선 노광하고, 2.38% 수산화 테트라메틸 암모늄 수용액으로 현상하고(온도: 23℃, 시간: 60초, 감도 곡선(노광량을 다양하게 바꾼 경우의 현상 후의 레지스트 막두께를 측정함으로써, 노광량과 현상 후의 레지스트 막두께와의 관계를 나타내는 특성 곡선)을 작성하고, 감도, 잔류막 비율(도막의 막두께에 대한 현상 후의 레지스트 막두께의 비율)을 구했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	감광제	감광제의 배합량	감도 (mJ/cm ²)	잔류막 비율 (%)
실시에 8	A	2.5 중량부	3.5	9.8
실시에 9	B	22.5 중량부	5.7	9.9
실시에 10	C	17.5 중량부	6.9	9.6
실시에 11	D	3.0 중량부	4.5	9.8
실시에 12	E	22.5 중량부	4.8	9.9
실시에 13	E	2.0 중량부	3.2	9.6
실시에 14	F	2.0 중량부	10.3	9.9
실시에 15	G	2.0 중량부	5.5	9.7
비교예 3	H	3.0 중량부	10.5	9.3
비교예 4	I	3.0 중량부	*	8.5

*잔류막 비율이 낮아 감도측정을 할 수 없었다.

표 2의 결과로부터, 본 발명의 감광제를 사용한 레지스트 조성물은 비교예와 비교하여 고감도이고 잔류막 비율도 높은 것이 밝혀졌다. 또, 아릴술폰닐 클로라이드의 사용량이 적은 감광제(F)를 이용한 실시예 14에서는 감도 향상의 효과가 충분하지 않았다.

발명의 효과

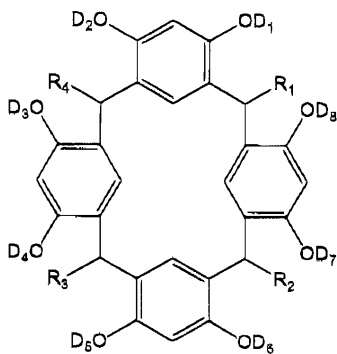
이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 앞서 출원한 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제에 관련하여, 다가 페놀인 환상 폴리히드록시 화합물의 히드록시기의 일부를 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰닐기로 하는 동시에 일부를 아릴술폰닐기로 함으로써, 감도가 더욱 향상되는 동시에 잔류막 비율이 양호하게 되고, 반도체 집적회로나 액정 디스플레이, EL 디스플레이 등의 제조용 포토레지스트의 감광제로서 유용하고, 감도 및 잔류막 비율이 현저하게 향상된 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제 및 포토레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 1,2-나프토크논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제.

[화학식 1]



단, 화학식(1)중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로, 탄소수 2에서 9까지의 알킬기를 나타내고, $D_1 \sim D_8$ 는 서로 독립적으로, 적어도 2개는 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰닐기인 동시에 나머지중 적어도 1개는 벤젠술폰닐기, 톨루엔술폰닐기, 또는 메시틸렌술폰닐기이고, 다른 나머지는 수소 원자를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항의 1,2-나프토퀴논-2-디아지드술폰산 에스테르계 감광제와, 알칼리 가용성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.