



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월30일
(11) 등록번호 10-2723350
(24) 등록일자 2024년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
G02B 3/00 (2022.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0382 (2013.01)
C08F 220/18 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2021-7005961
(22) 출원일자(국제) 2019년07월30일
심사청구일자 2022년05월11일
(85) 번역문제출일자 2021년02월26일
(65) 공개번호 10-2021-0052452
(43) 공개일자 2021년05월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/029854
(87) 국제공개번호 WO 2020/044918
국제공개일자 2020년03월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-162055 2018년08월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070116684 A*

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
스즈키, 토모야
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
아다치, 이사오
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김효석

(54) 발명의 명칭 네가티브형 감광성 수지조성물

(57) 요약

[과제] 신규한 네가티브형 감광성 수지조성물을 제공한다.

[해결수단] 하기 (A)성분, 이 (A)성분 100질량%에 대하여 80질량% 내지 90질량%의 하기 (B)성분, 이 (B)성분의 총량 100질량%에 대하여 3질량% 내지 20질량%의 하기 (C)성분, 및 용제를 함유하는 네가티브형 감광성 수지조성물. (A): 알칼리가용성 폴리머 (B): 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 알릴기 및 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 적어도 2종의 가교성 화합물 (C): 적어도 1종의 광중합 개시제

(52) CPC특허분류

C08F 222/06 (2013.01)
C08F 222/40 (2022.08)
G02B 1/04 (2013.01)
G02B 3/00 (2022.01)
G03F 7/028 (2013.01)
G03F 7/033 (2013.01)
G03F 7/168 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/26 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR101494733 B1*
JP2014002285 A
JP2007249190 A
JP2009216727 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

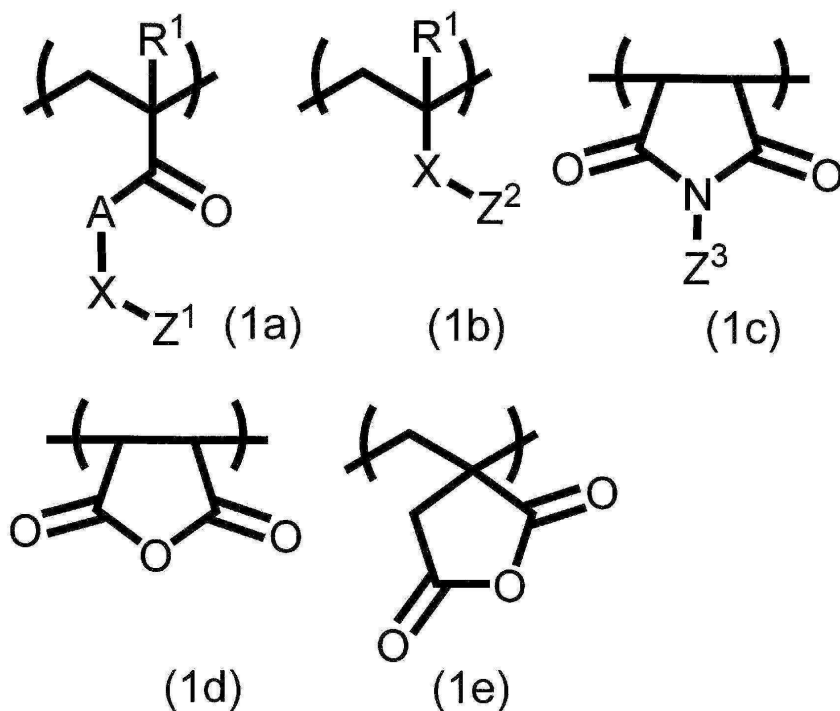
하기 (A)성분, 이 (A)성분 100질량%에 대하여 80질량% 내지 90질량%의 하기 (B)성분, 이 (B)성분의 총량 100질량%에 대하여 3질량% 내지 20질량%의 하기 (C)성분, 및 용제를 함유하는 마이크로렌즈형성용 네가티브형 감광성 수지조성물로서,

(A): 알칼리가용성 폴리머

(B): 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 적어도 2종의 가교성 화합물로서, 상기 적어도 2종의 가교성 화합물은, 상기 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 가교성 화합물, 및 상기 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 가교성 화합물을 포함하며, 상기 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 가교성 화합물은 상기 중합성기의 수가 상이한 2종 이상의 가교성 화합물의 조합이다

(C): 적어도 1종의 광중합개시제,

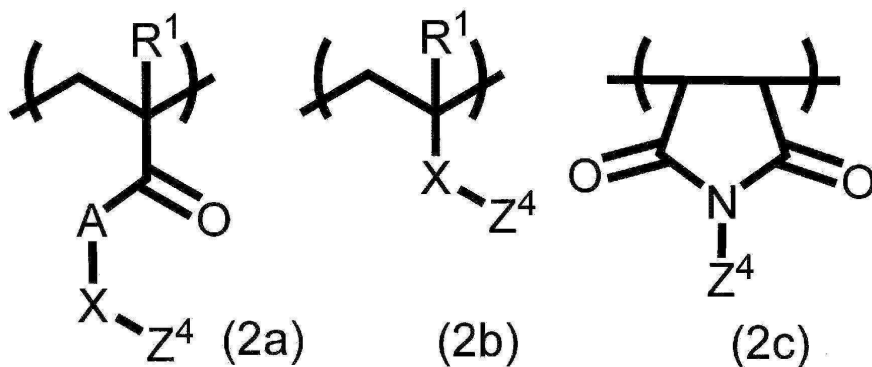
상기 알칼리가용성 폴리머는, 하기 식(1a), 식(1b), 식(1c), 식(1d) 및 식(1e)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조단위, 및 상기 구조단위와는 상이한 하기 식(2a), 식(2b) 및 식(2c)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조단위를 갖는 삼원공중합체인, 네가티브형 감광성 수지조성물.



(식(1a) 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 -O-기 또는 -NH-기를 나타내고, X는 단결합, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기를 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, Z^1 은 하이드록시페닐기 또는 카르복시페닐기를 나타내고,

식(1b) 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 단결합, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기를 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, Z^2 는 하이드록시페닐기, 카르복시페닐기 또는 카르복실기를 나타내고,

식(1c) 중, Z^3 은 수소원자, 하이드록시페닐기 또는 카르복시페닐기를 나타낸다.)



(식(2a) 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 -O-기 또는 -NH-기를 나타내고, X는 단결합, 탄소원자 수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기를 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, Z^4 는 탄소원자수 1 내지 3의 직쇄상의 유기기, 또는 탄소원자수 3 내지 14의 분지쇄상 유기기를 나타내고,

식(2b) 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 단결합, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기를 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, Z^4 는 탄소원자수 1 내지 3의 직쇄상의 유기기, 또는 탄소원자수 3 내지 14의 분지쇄상 혹은 환상의 유기기를 나타내고,

식(2c) 중, Z^4 는 탄소원자수 1 내지 3의 직쇄상의 유기기, 또는 탄소원자수 3 내지 14의 분지쇄상 혹은 환상의 유기기를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합성기는 아크릴로일옥시기인, 네가티브형 감광성 수지조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 네가티브형 감광성 수지조성물을 기판 상에 도포하고, 프리베이크하여 수지막을 형성하는 공정, 마스크를 통과하여 상기 수지막을 노광하는 공정, 상기 노광 후의 수지막을 알칼리성 현상액을 이용하여 현상하는 공정, 및 상기 현상 후의 수지막의 전면을 노광하는 공정을 갖는, 마이크로렌즈의 제작방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 현상 후의 수지막의 전면을 노광하는 공정의 후 또는 이 공정의 전에, 이 수지막을 포스트베이크하는 공정을 추가로 갖는, 마이크로렌즈의 제작방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 알칼리가용성 폴리머, 적어도 2종의 가교성 화합물, 적어도 1종의 광중합개시제, 및 용제를 함유하는 네가티브형 감광성 수지조성물에 관한 것이다. 특히, 마이크로렌즈형성용의 네가티브형 감광성 수지조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터, CCD/CMOS이미지센서 등의 전자디바이스에는 집광효율을 향상시키기 위해 마이크로렌즈가 마련되어 있다. CCD/CMOS이미지센서용 마이크로렌즈의 제작방법 중 하나로서, 에치백법이 알려져 있다(특허문헌 1 및 특허문헌 2). 즉, 컬러필터 상에 형성한 마이크로렌즈용 수지층 상에 레지스트패턴을 형성하고, 열처리에 의해 이 레지스트패턴을 리플로우하여 렌즈패턴을 형성한다. 이 레지스트패턴을 리플로우하여 형성한 렌즈패턴을 에칭 마스크로 하여, 하층의 마이크로렌즈용 수지층을 에치백하고, 렌즈패턴형상을 마이크로렌즈용 수지층에 전사함으로써 마이크로렌즈를 제작한다. 이러한 마이크로렌즈에는, 내약품성, 고투명성 등의 모든 특성이 요구된다.

[0003] 또한, CCD/CMOS이미지센서, 액정디스플레이, 및 유기EL디스플레이 등의 전자디바이스소자 상의 임의의 개소에만 막을 패턴형성하는 경우, 포토리소그래피성이 요구된다. 이러한 감광성 재료에는, 저노광량으로 패턴을 형성가능할 것(감도특성), 및 알칼리현상 후의 잔사의 발생을 억제가능할 것이 요구된다.

[0004] 그런데, 말레이미드계 공중합체를 함유하는 마이크로렌즈형성용 감광성 수지조성물(특허문헌 3), 트리아진골격을 함유하는 포지티브형 레지스트 조성물(특허문헌 4)이 제안되어 있다. 그러나, 이들 특허문헌은, 상기 모든 특성, 특히 내용제성을 만족시키기 위해, 100℃를 초과하는, 예를 들어 140℃ 내지 260℃의 고온가열을 요하는 것이며, 100℃ 이하의 저온가열로 상기 특성을 만족시키는 것은 아니다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H1-10666호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 H6-112459호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허 제5867735호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허 제5673963호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 상기의 사정에 기초하여 이루어진 것으로, 그 해결하고자 하는 과제는, 100℃의 베이킹온도에서 얻어지는 막이, 고투명성, 내용제성, 감도특성, 및 미노광부의 잔사를 현저히 개선할 수 있는, 네가티브형 감광성 수지조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은, 하기 (A)성분, 이 (A)성분 100질량%에 대하여 80질량% 내지 90질량%의 하기 (B)성분, 이 (B)성분의 총량 100질량%에 대하여 3질량% 내지 20질량%의 하기 (C)성분, 및 용제를 함유하는 네가티브형 감광성 수지조성물이다.

[0008] (A): 알칼리가용성 폴리머

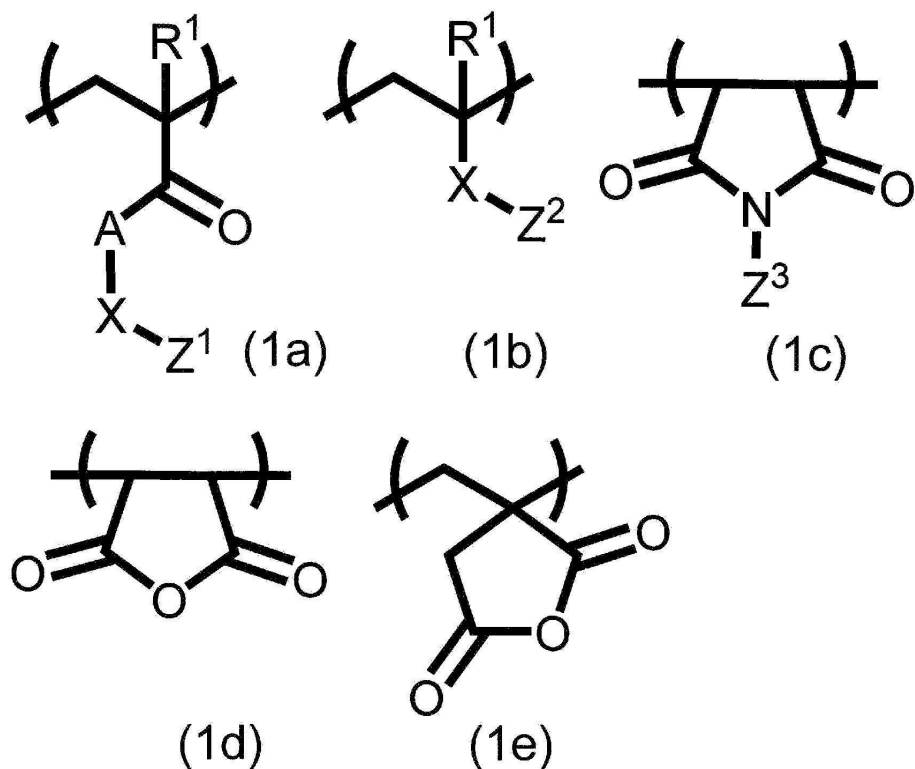
[0009] (B): 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 알릴기 및 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 적어도 2종의 가교성 화합물

[0010] (C): 적어도 1종의 광중합개시제

[0011] 상기 적어도 2종의 가교성 화합물은, 예를 들어, 상기 중합성기로서 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기를 1분자 중에 2개 갖는 가교성 화합물, 및 상기 중합성기로서 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 가교성 화합물을 포함한다.

[0012] 상기 알칼리가용성 폴리머는, 예를 들어, 하기 식(1a), 식(1b), 식(1c), 식(1d) 및 식(1e)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조단위를 가진다.

[0013] [화학식 1]



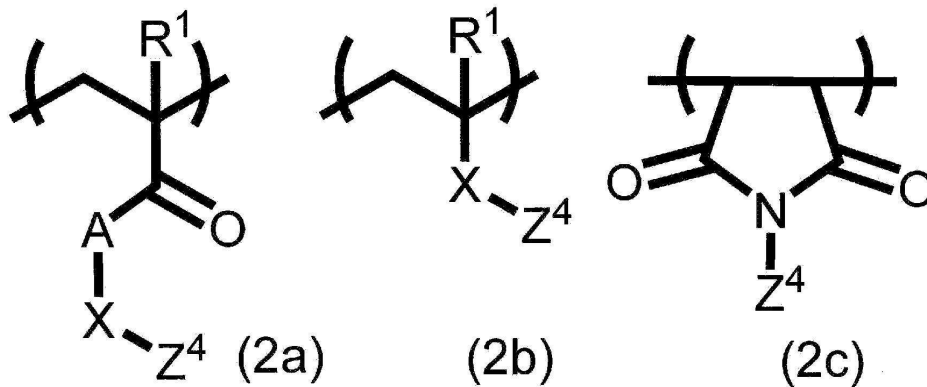
[0014]

[0015] (식 중, R^1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 -O-기 또는 -NH-기를 나타내고, X는 단결합, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기를 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, Z^1 은 하이드록시페닐기 또는 카르복시페닐기를 나타내고, Z^2 은 하이드록시페닐기, 카르복시페닐기 또는 카르복실기를 나타내고, Z^3 은 수소원자, 하이드록시페닐기 또는 카르복시페닐기를 나타낸다.)

[0016] 상기 2가의 연결기는, 예를 들어, 상기 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기, 또는 이 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기가 2개 이상 결합한 기를 나타낸다.

[0017] 상기 알칼리가용성 폴리머는, 예를 들어, 상기 구조단위와는 상이한 하기 식(2a), 식(2b) 및 식(2c)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조단위를 추가로 갖는 공중합체이다.

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] (식 중, R¹은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, A는 -O-기 또는 -NH-기를 나타내고, X는 단결합, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기를 포함하는 2가의 연결기를 나타내고, Z⁴는 탄소원자수 1 내지 3의 직쇄상의 유기기, 또는 탄소원자수 3 내지 14의 분지쇄상 혹은 환상의 유기기를 나타낸다.)

[0021] 상기 2가의 연결기는, 예를 들어, 상기 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기, 또는 이 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌옥시기가 2개 이상 결합한 기를 나타낸다. 상기 유기기는, 질소원자, 산소원자 등의 헤테로원자를 적어도 1개 가질 수도 있고, 2개의 탄소원자의 사이 또는 탄소원자와 헤테로원자와의 사이에 이중결합 또는 삼중결합을 가질 수도 있다. 상기 환상의 유기기로는, 예를 들어, 방향족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 교가(橋架)한 탄화수소기, 복소환기를 들 수 있다.

[0022] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물은, 예를 들어 마이크로렌즈형성용이다.

[0023] 본 발명은 또한, 상기 네가티브형 감광성 수지조성물을 기판 상에 도포하고, 프리베이크하여 수지막을 형성하는 공정, 마스크를 통과하여 상기 수지막을 노광하는 공정, 상기 노광 후의 수지막을 알칼리성 현상액을 이용하여 현상하는 공정, 및 상기 현상 후의 수지막의 전면(全面)을 노광하는 공정을 갖는, 마이크로렌즈의 제작방법이다.

[0024] 상기 현상 후의 수지막의 전면을 노광하는 공정의 후 또는 이 공정의 전에, 이 수지막을 포스트베이크하는 공정을 추가로 가질 수도 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물은, 알칼리가용성 폴리머, 적어도 2종의 가교성 화합물, 및 적어도 1종의 광중합개시제의 첨가량을 최적화함으로써, 이 조성물을 이용하여 100℃의 베이킹온도에서 얻어지는 막은, 고투명이며, 또한 고감도이고, 미노광부의 잔사는 적어, 용제내성도 우수한 것으로 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물은, 마이크로렌즈를 형성하는 재료로서 호적하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은, (A)성분, 이 (A)성분 100질량%에 대하여 80질량% 내지 90질량%의 (B)성분, 이 (B)성분의 총량 100질량%에 대하여 3질량% 내지 20질량%의 (C)성분, 및 용제를 함유하는 네가티브형 감광성 수지조성물이다. 이하, 본 발명의 각 성분의 상세를 설명한다. 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물로부터 용제를 제외한 고형분은, 통상, 1질량% 내지 50질량%이다. 본 명세서에 있어서, 용제를 제외한 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물의 성분을, 고형분이라 정의한다.

[0027] <(A)성분>

[0028] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물에 있어서의 (A)성분은 알칼리가용성 폴리머이다. 이 폴리머는, 알칼리가용성기를 갖는 모노머 및 임의로 기타 모노머를 포함하는 원료모노머의 중합체이다. (A)성분의 알칼리가용성 폴리머는, 알칼리가용성기를 가지면 되고, 이 폴리머를 구성하는 고분자의 주쇄의 골격 및 측쇄의 종류 등에 대하여 특별히 한정되지 않는다. 상기 알칼리가용성 폴리머의 중량평균분자량은 예를 들어, 1000 내지 50000이며, 바람직하게는 3000 내지 40000이다. 한편, 중량평균분자량은, 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)에 의해,

표준시료로서 폴리스티렌을 이용하여 얻어지는 값이다.

- [0029] 상기 알칼리가용성기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 카르복실기를 갖는 모노머, 페놀성 하이드록시기를 갖는 모노머, 산무수물기를 갖는 모노머, 말레이미드기를 갖는 모노머를 들 수 있다.
- [0030] 상기 카르복실기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 모노-(2-(아크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, 모노-(2-(메타크릴로일옥시)에틸)프탈레이트, N-(카르복시페닐)말레이미드, N-(카르복시페닐)메타크릴아미드, N-(카르복시페닐)아크릴아미드, 4-비닐안식향산을 들 수 있다.
- [0031] 상기 페놀성 하이드록시기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 하이드록시스티렌, N-(하이드록시페닐)아크릴아미드, N-(하이드록시페닐)메타크릴아미드, N-(하이드록시페닐)말레이미드를 들 수 있다.
- [0032] 상기 산무수물기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 무수말레산, 무수이타콘산을 들 수 있다.
- [0033] 상기 말레이미드기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 전술의 N-(카르복시페닐)말레이미드 및 N-(하이드록시페닐)말레이미드, 말레이미드를 들 수 있다.
- [0034] 상기 알칼리가용성기를 갖는 모노머 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레산, 및 말레이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 모노머의 중합체인 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, (A)성분의 알칼리가용성 폴리머는, 상기 알칼리가용성기를 갖는 모노머와 기타 모노머와의 공중합체일 수도 있다. 이 공중합체는, 2종의 모노머로부터 얻어지는 코폴리머로 한정되지 않고, 3종의 모노머로부터 얻어지는 터폴리머(삼원공중합체)일 수도 있다. 상기 기타 모노머의 구체예로는, 예를 들어, 아크릴산에스테르 화합물, 메타크릴산에스테르 화합물, N-치환말레이미드 화합물, 아크릴로니트릴 화합물, 아크릴아미드 화합물, 메타크릴아미드 화합물, 스티렌 화합물 및 비닐 화합물을 들 수 있다. 이하, 상기 기타 모노머의 구체예를 드는데, 이것들로 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 아크릴산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 안트릴아크릴레이트, 안트릴메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸아크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 모노아크릴레이트, 카프로락톤2-(아크릴로일옥시)에틸에스테르, 폴리(에틸렌글리콜)에틸에테르아크릴레이트, 5-아크릴로일옥시-6-하이드록시노보넨-2-카르복실릭-6-락톤, 아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 8-에틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0037] 상기 메타크릴산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 안트릴메타크릴레이트, 안트릴메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트, γ -부티로락톤메타크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸메타크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸메타크릴레이트, 2,3-디하이드록시프로필메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트, 카프로락톤2-(메타크릴로일옥시)에틸에스테르, 폴리(에틸렌글리콜)에틸에테르메타크릴레이트, 5-메타크릴로일옥시-6-하이드록시노보넨-2-카르복실릭-6-락톤, 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 8-에틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0038] 상기 비닐 화합물로는, 예를 들어, 메틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 비닐비페닐, 비닐카바졸, 2-하이드록시에틸비닐에테르, 페닐비닐에테르, 프로필비닐에테르를 들 수 있다.
- [0039] 상기 스티렌 화합물로는, 예를 들어, 스티렌, 메틸스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌을 들 수 있다.
- [0040] 상기 N-치환말레이미드 화합물로는, 예를 들어, N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드를 들 수 있다.

- [0041] 상기 아크릴로니트릴 화합물로는, 예를 들어, 아크릴로니트릴을 들 수 있다.
- [0042] 한편, 알칼리가용성기를 갖는 모노머와 기타 모노머와의 투입비로는, 알칼리가용성기를 갖는 모노머/기타 모노머=5 내지 50질량%/50 내지 95질량%로 하는 것이 바람직하다. 기타 모노머에 대한 알칼리가용성기를 갖는 모노머의 투입비가 지나치게 적은 경우, 미노광부가 현상액에 용해되지 않고 잔막이나 잔사의 원인이 되기 쉽다. 또한 기타 모노머에 대한 알칼리가용성기를 갖는 모노머의 투입비가 지나치게 많은 경우, 노광부의 경화성이 부족하여 패턴을 형성하지 못할 가능성이 있다.
- [0043] (A)성분의 알칼리가용성 폴리머를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 일반적으로는, 상술한 알칼리가용성기를 갖는 모노머를 포함하는 원료모노머를, 중합용제 중, 통상 50℃ 내지 110℃의 온도에서 중합반응시킴으로써 얻어진다.
- [0044] 상기 방법에 의해 얻어지는 알칼리가용성 폴리머는, 상기 식(1a), 식(1b), 식(1c), 식(1d) 및 식(1e)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조단위를 가진다. 이 알칼리가용성 폴리머는, 상기 구조단위와는 상이한 상기 식(2a), 식(2b) 및 식(2c)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 구조단위를 추가로 가질 수 있다.
- [0045] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물에 있어서의 (A)성분의 함유량은, 이 조성물의 고형분 중의 함유량에 기초하여 통상, 48질량% 내지 55질량%이다.
- [0046] <(B)성분>
- [0047] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물에 있어서의 (B)성분은, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 알릴기 및 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 적어도 2종의 가교성 화합물이다. (B)성분으로서, 이 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 가교성 화합물과, 이 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 가교성 화합물과의 조합이 바람직하다. 이 중합성기는, 가교성 화합물의 분자말단에 존재한다.
- [0048] (B)성분의 가교성 화합물은, 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물의 다른 성분과의 상용성이 양호하고, 또한 현상성에 영향을 주지 않는다는 관점에서, 중량평균분자량이 200 내지 1,000인 화합물이 바람직하다.
- [0049] 상기 가교성 화합물로는, 예를 들어, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타메타크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라메타크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 펜타에리스리톨디메타크릴레이트, 테트라메틸올프로판테트라아크릴레이트, 테트라메틸올프로판테트라메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-S-트리아진, 1,3,5-트리메타크릴로일헥사하이드로-S-트리아진, 트리스(하이드록시에틸아크릴로일)이소시아누레이트, 트리스(하이드록시에틸메타크릴로일)이소시아누레이트, 트리아크릴로일포르말, 트리메타크릴로일포르말, 1,6-헥산디올아크릴레이트, 1,6-헥산디올메타크릴레이트, 네오헨틸글리콜디아크릴레이트, 네오헨틸글리콜디메타크릴레이트, 에탄디올디아크릴레이트, 에탄디올디메타크릴레이트, 2-하이드록시프로판디올디아크릴레이트, 2-하이드록시프로판디올디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 이소프로필렌글리콜디아크릴레이트, 이소프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, N,N'-비스(아크릴로일)시스테인, N,N'-비스(메타크릴로일)시스테인, 티오디글리콜디아크릴레이트, 티오디글리콜디메타크릴레이트, 비스페놀A디아크릴레이트, 비스페놀A디메타크릴레이트, 비스페놀F디아크릴레이트, 비스페놀F디메타크릴레이트, 비스페놀S디아크릴레이트, 비스페놀S디메타크릴레이트, 비스페놀시에탄올플루오렌디아크릴레이트, 비스페놀시에탄올플루오렌디메타크릴레이트, 디알릴에테르비스페놀A, o,o'-디알릴비스페놀A, 말레산디알릴, 트리알릴트리멜리테이트를 들 수 있다.
- [0050] 상기 가교성 화합물은, 시판품으로서 용이하게 입수가 가능하며, 예를 들어, KAYARAD(등록상표) T-1420, 동 DPHA, 동 DPHA-2C, 동 D-310, 동 D-330, 동 DPCA-20, 동 DPCA-30, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120, 동 DN-0075, 동 DN-2475, 동 R-526, 동 NPGDA, 동 PEG400DA, 동 MANDA, 동 R-167, 동 HX-220, 동 HX620, 동 R-551, 동 R-712, 동 R-604, 동 R-684, 동 GPO-303, 동 TMPTA, 동 THE-330, 동 TPA-320, 동 TPA-330, 동 PET-30, 동 RP-1040(이상, 일본화약(주)제); 아로닉스(등록상표) M-210, 동 M-208, 동 M-211B, 동 M-215, 동 M-220, 동 M-225, 동 M-270, 동 M-240, 동 M-6100, 동 M-6250, 동 M-6500, 동 M-6200, 동 M-309, 동 M-310, 동 M-321, 동 M-350, 동 M-360, 동 M-313, 동 M-315, 동 M-306, 동 M-303, 동 M-452, 동 M-408, 동 M-403, 동 M-400, 동 M-402, 동 M-405, 동 M-406, 동 M-450, 동 M-460, 동 M-510, 동 M-520, 동 M-1100, 동 M-1200, 동 M-6100, 동 M-6200, 동 M-6250, 동 M-6500, 동 M-7100, 동 M8030, 동 M8060, 동 M8100, 동 M8530, 동 M-8560, 동 M9050(이상, 동아합

성(주)제); 비스코트 295, 동 300, 동 360, 동 GPT, 동 3PA, 동 400, 동 260, 동 312, 동 335HP, 동 700(이상, 오사카유기화학공업(주)제); A-200, A-400, A-600, A-1000, AB1206PE, ABE-300, A-BPE-10, A-BPE-20, A-BPE-30, A-BPE-4, A-BPEF, A-BPP-3, A-DCP, A-DOD-N, A-HD-N, A-NOD-N, APG-100, APG-200, APG-400, APG-700, A-PTMG-65, A-9300, A-9300-1CL, A-GLY-9E, A-GLY-20E, A-TMM-3, A-TMM-3L, A-TMM-3LM-N, A-TMPT, AD-TMP, ATM-35E, A-TMMT, A-9550, A-DPH, TMPT, 9PG, 701A, 1206PE, NPG, NOD-N, HD-N, DOD-N, DCP, BPE-1300N, BPE-900, BPE-200, BPE-100, BPE-80N, 23G, 14G, 9G, 4G, 3G, 2G, 1G(이상, 신나카무라화학공업(주)제); 라이트에스테르 EG, 동 2EG, 동 3EG, 동 4EG, 동 9EG, 동 14EG, 동 1.4BG, 동 NP, 동 1.6HX, 동 1.9ND, 동 G-101P, 동 G-201P, 동 DCP-M, 동 BP-2EMK, 동 BP-4EM, 동 BP-6EM, 동 TMP, 라이트아크릴레이트 3EG-A, 동 4EG-A, 동 9EG-A, 동 14EG-A, 동 PTMGA-250, 동 NP-A, 동 MPD-A, 동 1.6HX-A, 동 1.9ND-A, 동 MOD-A, 동 DCP-A, 동 BP-4PA, 동 BA-134, 동 BP-10EA, 동 HPP-A, 동 G-201P, 동 TMP-A, 동 TMP-3EO-A, 동 TMP-6EO-3A, 동 PE-3A, 동 PE-4A, 동 DPE-6A, 에폭시에스테르 40EM, 동 70PA, 동 200PA, 동 80MFA, 동 3002M, 동 3002A, 동 3000MK, 동 3000A, 동 EX-0205, AH-600, AT-600, UA-306H, UA-306T, UA-306I, UA-510H, UF-8001G, DAUA-167(교에이샤화학(주)제); EBECRYL(등록상표) TPGDA, 동 145, 동 150, 동 PEG400DA, 동 11, 동 HPNDA, 동 PETIA, 동 PETRA, 동 TMPTA, 동 TMPEOTA, 동 OTA480, 동 DPHA, 동 180, 동 40, 동 140, 동 204, 동 205, 동 210, 동 215, 동 220, 동 6202, 동 230, 동 244, 동 245, 동 264, 동 265, 동 270, 동 280/151B, 동 284, 동 285, 동 294/25HD, 동 1259, 동 KRM8200, 동 4820, 동 4858, 동 5129, 동 8210, 동 8301, 동 8307, 동 8402, 동 8405, 동 8411, 동 8804, 동 8807, 동 9260, 동 9270, 동 KRM7735, 동 KRM8296, 동 KRM8452, 동 8311, 동 8701, 동 9227EA, 동 80, 동 436, 동 438, 동 446, 동 450, 동 505, 동 524, 동 525, 동 770, 동 800, 동 810, 동 811, 동 812, 동 1830, 동 846, 동 851, 동 852, 동 853, 동 1870, 동 884, 동 885, 동 600, 동 605, 동 645, 동 648, 동 860, 동 1606, 동 3500, 동 3608, 동 3700, 동 3701, 동 3702, 동 3703, 동 3708, 동 6040(다이셀·올넥스(주)제); SR212, SR213, SR230, SR238F, SR259, SR268, SR272, SR306H, SR344, SR349, SR508, CD560, CD561, CD564, SR601, SR602, SR610, SR833S, SR9003, CD9043, SR9045, SR9209, SR205, SR206, SR209, SR210, SR214, SR231, SR239, SR248, SR252, SR297, SR348, SR480, CD540, CD541, CD542, SR603, SR644, SR9036, SR351S, SR368, SR415, SR444, SR454, SR492, SR499, CD501, SR502, SR9020, CD9021, SR9035, SR350, SR295, SR355, SR399, SR494, SR9041(Sartomer사제)을 들 수 있다.

[0051] (B)성분의 가교성 화합물은 2종 이상을 조합하여 이용한다. 2종 이상의 조합으로서, 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 가교성 화합물 및 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 가교성 화합물이 바람직하다. 이 중합성기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 가교성 화합물로는, 중합성기의 수가 상이한 2종 이상의 가교성 화합물의 조합일 수도 있다. 또한, 이 중합성기로서, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기가 바람직하다.

[0052] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물에 있어서의 (B)성분의 함유량은, (A)성분 100질량%에 대하여 80질량% 내지 90질량%이다.

[0053] <(C)성분>

[0054] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물에 있어서의 (C)성분은, 적어도 1종의 광중합개시제이다. (C)성분의 광중합개시제는, 광경화시에 사용하는 광원에 흡수를 갖는 것이면, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0055] 상기 광중합개시제로는, 예를 들어, tert-부틸퍼옥시-iso-부티레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(벤조일디옥시)헥산, 1,4-비스[α -(tert-부틸디옥시)-iso-프로폭시]벤젠, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸디옥시)헥센하이드로퍼옥사이드, α -(iso-프로필페닐)-iso-프로필하이드로퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 1,1-비스(tert-부틸디옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 부틸-4,4-비스(tert-부틸디옥시)발레레이트, 시클로헥사논퍼옥사이드, 2,2',5,5'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-아밀퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-헥실퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3'-비스(tert-부틸퍼옥시카르보닐)-4,4'-디카르복시벤조페논, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-tert-부틸디퍼옥시이소프탈레이트 등의 유기과산화물; 9,10-안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논 등의 퀴논류; 벤조인메틸, 벤조인에틸에테르, α -메틸벤조인, α -페닐벤조인 등의 벤조인유도체; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-하이드록시시클로헥실페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-하이드록시-1-[4-{4-(2-하이드록시-2-메틸-프로피오닐)벤질}-페닐]-2-메틸-프로판-1-온, 페닐글리옥실릭에시드메틸에스테르, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸-벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온 등의 알킬페논계 화합물; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드

등의 아실포스핀옥사이드계 화합물; 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온 등의 옥심에스테르계 화합물을 들 수 있다.

[0056] 상기 광중합개시제는, 시판품으로서 입수가 가능하며, 예를 들어, OMNIRAD(등록상표) 651, 동 184, 동 500, 동 2959, 동 127, 동 754, 동 907, 동 369, 동 379, 동 379EG, 동 819, 동 819DW, 동 1700, 동 1870, 동 784, 동 1173, 동 MBF, 동 4265, 동 TPO(이상, IGM Resins사제)[구 IRGACURE(등록상표) 651, 동 184, 동 500, 동 2959, 동 127, 동 754, 동 907, 동 369, 동 379, 동 379EG, 동 819, 동 819DW, 동 1700, 동 1870, 동 784, 동 1173, 동 MBF, 동 4265, 동 TPO(이상, BASF재팬(주)제)], IRGACURE(등록상표) 1800, 동 OXE01, 동 OXE02(이상, BASF 재팬(주)제), KAYACURE(등록상표) DETX, 동 MBP, 동 DMBI, 동 EPA, 동 OA(이상, 일본화약(주)제), VICURE-10, 동 55(이상, STAUFFER Co. LTD제), ESACURE(등록상표) KIP150, 동 TZT, 동 1001, 동 KT046, 동 KB1, 동 KL200, 동 KS300, 동 EB3, 트리아진-PMS, 트리아진A, 트리아진B(이상, DKSH재팬(주)제), 아데카옵토머 N-1717, 동 N-1414, 동 N-1606((주)ADEKA제)을 들 수 있다.

[0057] (C)성분의 광중합개시제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0058] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물에 있어서의 (C)성분의 함유량은, (B)성분의 총량 100질량%에 대하여 3 질량% 내지 20질량%이다.

[0059] <용제>

[0060] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물은 용제를 포함한다. 이 용제로는, 상기 (A)성분, (B)성분 및 (C)성분을 용해하는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0061] 상기 용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, 2-헵탄온, γ -부티로락톤을 들 수 있다.

[0062] 상기 용제 중에서도, 도막의 레벨링성의 향상의 관점에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 2-헵탄온, 유산에틸, 유산부틸 및 시클로헥사논이 바람직하다.

[0063] 상기 용제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0064] <계면활성제>

[0065] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물은, 도포성을 향상시키는 목적으로, 계면활성제를 함유할 수도 있다. 이 계면활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱(등록상표) EF301, 동 EF303, 동 EF352(이상, 미쯔비시머테리얼전자화성(주)제), 메가팍(등록상표) F-171, 동 F-173, 동 R-30, 동 R-40, 동 R-40-LM(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431(이상, 스리엠 재팬(주)제), 아사히가드(등록상표) AG710, 서플론(등록상표) S-382, 동 SC101, 동 SC102, 동 SC103, 동 SC104, 동 SC105, 동 SC106(AGC(주)제), FTX-206D, FTX-212D, FTX-218, FTX-220D, FTX-230D, FTX-240D, FTX-212P, FTX-220P, FTX-228P, FTX-240G 등 프터젠티시리즈((주)네오스제) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산 폴리머 KP341(신에쓰화학공업(주)제)을 들 수 있다.

[0066] 상기 계면활성제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 상기 계면활성제가 사용되는 경우, 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물에 있어서의 그의 함유량은, 이 조성물의 고형분 중의 함유량에 기초하여, 3질량% 이하, 예를 들어 0.0001질량% 내지 3질량%이며, 바람직하게는 0.001질량% 내지

1질량%이며, 보다 바람직하게는 0.01질량% 내지 0.5질량%이다.

[0067] <기타 첨가제>

[0068] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서, 필요에 따라, 경화조제, 자외선흡수제, 증감제, 가소제, 산화방지제, 밀착조제, 또는 다가페놀, 다가가르본산 등의 용해촉진제를 기타 첨가제로서 포함할 수 있다.

[0069] <조성물의 조제방법>

[0070] 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물의 조제방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, (A)성분의 알칼리 가용성 폴리머를 상기 용제에 용해하고, 얻어진 용액에, (B)성분의 가교성 화합물 및 (C)성분의 광중합개시제를 소정의 비율로 혼합하여, 균일한 용액으로 하는 방법을 들 수 있다. 게다가, 이 조제방법의 적당한 단계에 있어서, 필요에 따라, 상기 기타 첨가제를 추가로 첨가하여 혼합하는 방법을 들 수 있다.

[0071] <네가티브형 감광성 수지조성물의 사용>

[0072] 기판[예를 들어, 산화규소막으로 피복된 실리콘 등의 반도체기판, 질화규소막 또는 산화질화규소막으로 피복된 실리콘 등의 반도체기판, 질화규소기판, 석영기판, 유리기판(무알칼리유리, 저알칼리유리, 결정화유리를 포함한다), 산화인듐주석(ITO)막이 형성된 유리기판] 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물을 도포하고, 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 프리베이크함으로써, 도막을 형성한다.

[0073] 상기 프리베이크조건으로는, 베이크온도 80℃ 내지 150℃, 베이크시간 0.3분 내지 60분간 중에서 적당히 선택되고, 바람직하게는, 베이크온도 80℃ 내지 100℃, 베이크시간 0.5분 내지 5분간이다.

[0074] 또한, 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물로부터 형성되는 막의 막두께로는, 예를 들어 0.005μm 내지 20μm이며, 바람직하게는 0.01μm 내지 15μm이다.

[0075] 다음에, 얻어진 상기 막 상에, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통과하여 노광을 행한다. 노광에는, 예를 들어, g선, i선, KrF엑시머레이저를 사용할 수 있다. 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열(Post Exposure Bake)이 행해진다. 노광 후 가열의 조건으로는, 가열온도 80℃ 내지 100℃, 가열시간 0.3분 내지 60분 중에서 적당히 선택된다. 그리고, 알칼리성 현상액으로 현상한다.

[0076] 상기 알칼리성 현상액으로는, 예를 들어, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리금속수산화물의 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화사급암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민수용액, 등의 알칼리성 수용액을 들 수 있다. 추가로, 이들 현상액에 계면활성제를 첨가할 수도 있다.

[0077] 현상의 조건으로는, 현상온도 5℃ 내지 50℃, 현상시간 10초 내지 300초로부터 적당히 선택된다. 본 발명의 네가티브형 감광성 수지조성물로부터 형성되는 막은, 수산화테트라메틸암모늄수용액을 이용하여, 실온에서 용이하게 현상을 행할 수 있다. 현상 후, 린스액으로서 예를 들어 초순수를 이용하여, 적당히 린스를 행한다.

[0078] 그 후, 예를 들어, g선, i선 또는 KrF엑시머레이저를 이용하여, 현상 후의 막을 전면 노광한다. 추가로, 전면 노광의 전 또는 후에, 현상 후의 막에 대하여 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 포스트베이크를 행할 수도 있다. 포스트베이크조건으로서 예를 들어, 베이크온도 80℃ 내지 100℃, 베이크시간 0.5분 내지 60분간 중에서 적당히 선택된다.

[0079] 실시예

[0080] 이하, 합성에 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명은 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0081] [중량평균분자량의 측정]

[0082] 장치: 일본분광(주)제 GPC시스템

[0083] 칼럼: Shodex [등록상표] GPC KF-804L 및 GPC KF-803L

[0084] 칼럼온도: 40℃

[0085] 유량: 1ml/분

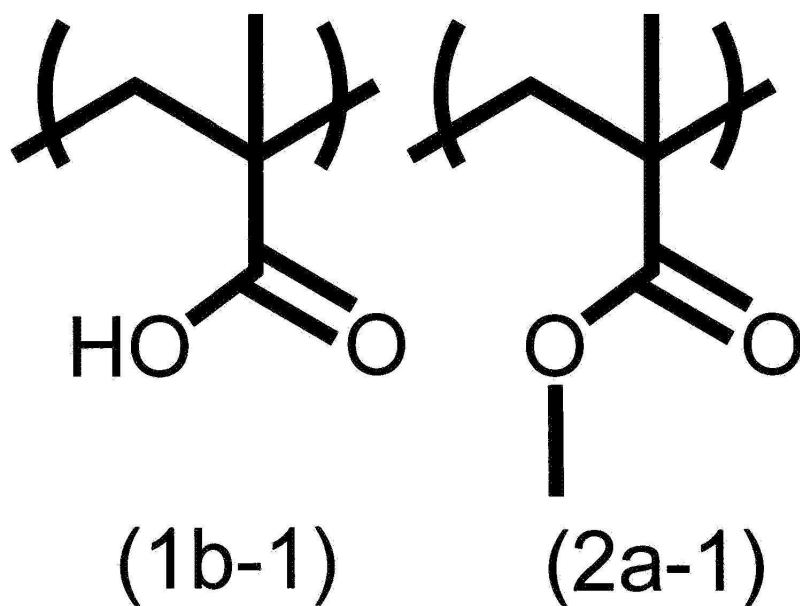
[0086] 용리액: 테트라하이드로푸란

[0087] 표준자료: 폴리스티렌

[0088] [합성예 1]

[0089] 메타크릴산 60g, 메타크릴산메틸 240g, 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 7.6g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 132g에 용해시킨 후, 이 용액을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 440g을 70℃로 유지한 플라스크 중에 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하종료 후, 18시간 반응시킴으로써, 하기 식(1b-1)로 표시되는 구조단위 및 하기 식(2a-1)로 표시되는 구조단위를 갖는 알칼리가용성 폴리머(공중합체)의 용액(고형분농도 35질량%)을 얻었다. 얻어진 공중합체의 중량평균분자량Mw는 35,000(폴리스티렌환산)이었다.

[0090] [화학식 3]

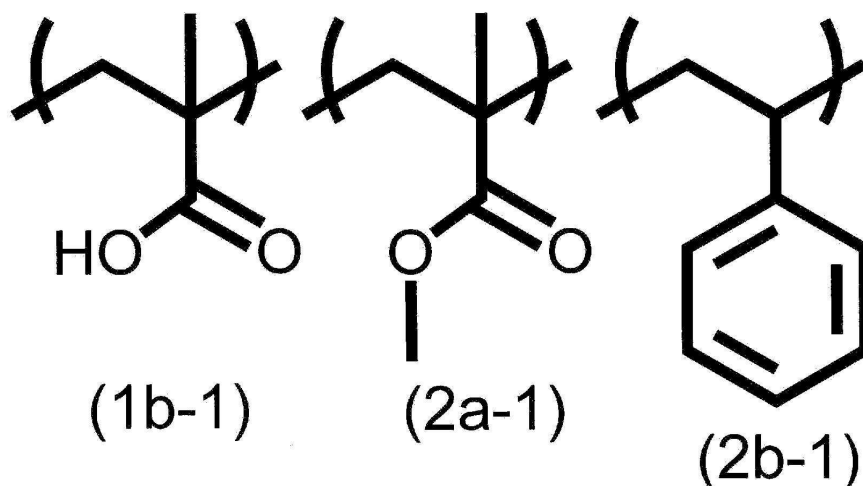


[0091]

[0092] [합성예 2]

[0093] 메타크릴산 61g, 메타크릴산메틸 122g, 스티렌 122g, 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 7.6g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 134g에 용해시킨 후, 이 용액을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 446g을 70℃로 유지한 플라스크 중에 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하종료 후, 18시간 반응시킴으로써, 하기 식(1b-1)로 표시되는 구조단위, 하기 식(2a-1)로 표시되는 구조단위 및 하기 식(2b-1)로 표시되는 구조단위를 갖는 알칼리가용성 폴리머(삼원공중합체)의 용액(고형분농도 35질량%)을 얻었다. 얻어진 공중합체의 중량평균분자량Mw는 35,000(폴리스티렌환산)이었다.

[0094] [화학식 4]



[0095]

[0096] [실시예 1]

[0097] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 19.7g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 3.4g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 2.1g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.21g 및 OMNIRAD(등록상표) 184(IGM Resins사제)[구 IRGACURE(등록상표) 184(BASF재팬(주)제)] 0.62g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0040g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 5.6g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.4g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다.

[0098] [실시예 2]

[0099] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 19.6g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 4.1g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 2.1g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.21g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0040g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 5.6g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.4g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다.

[0100] [실시예 3]

[0101] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 18.8g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 3.9g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 2.0g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.20g 및 OMNIRAD(등록상표) 184(IGM Resins사제)[구 IRGACURE(등록상표) 184(BASF재팬(주)제)] 0.59g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0040g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 6.2g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.4g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다.

[0102] [실시예 4]

[0103] 합성예 2에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 23.7g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 5.0g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 2.5g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.25g 및 OMNIRAD(등록상표) 184(IGM Resins사제)[구 IRGACURE(등록상표) 184(BASF재팬(주)제)] 0.75g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0050g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 1.2g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 16.6g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다.

- [0104] [비교예 1]
- [0105] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 20.8g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 2.9g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 2.2g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.22g 및 OMNIRAD(등록상표) 184(IGM Resins사제)[구 IRGACURE(등록상표) 184(BASF재팬(주)제)] 0.65g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0040g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 4.9g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.4g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다. 본 비교예의 네가티브형 감광성 수지조성물은, (B)성분의 함유량이 본 발명의 범위 외이다.
- [0106] [비교예 2]
- [0107] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 15.6g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 3.3g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 3.3g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 1.3g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0040g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 8.3g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.5g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다. 본 비교예의 네가티브형 감광성 수지조성물은, (B)성분의 함유량이 본 발명의 범위 외이다.
- [0108] [비교예 3]
- [0109] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 24.5g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 4.3g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.13g, 및 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0039g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 2.6g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.5g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다. 본 비교예의 네가티브형 감광성 수지조성물은, (B)성분의 함유량이 본 발명의 범위 외이며, 또한 이 (B)성분은 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 가교성 화합물을 포함하지 않는다.
- [0110] [비교예 4]
- [0111] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 23.2g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 4.1g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.8g, 및 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0039g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 3.4g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.5g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다. 본 비교예의 네가티브형 감광성 수지조성물은, (B)성분의 함유량이 본 발명의 범위 외이며, 또한 이 (B)성분은 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 가교성 화합물을 포함하지 않는다.
- [0112] [비교예 5]
- [0113] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 19.5g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 4.1g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 2.0g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 0.061g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0039g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 5.9g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.5g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다. 본 비교예의 네가티브형 감광성 수지조성물은, (C)성분의 함유량이 본 발명의 범위 외이다.
- [0114] [비교예 6]
- [0115] 합성예 1에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 17.1g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 3.6g 및 ABE-300(신나카무라화학공업(주)제) 1.8g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF재팬(주)제) 1.6g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0039g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 7.4g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 18.5g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다. 본 비교예의 네가티브형 감광성 수지조성물은, (C)성분의 함유량이 본 발명의 범위 외이다.

[0116] [비교예 7]

[0117] 합성에 2에서 얻어진 (A)성분인 알칼리가용성 폴리머의 용액(고형분농도 35질량%) 24.9g, (B)성분인 가교성 화합물로서 PET-30(일본화약(주)제) 5.3g, (C)성분인 광중합개시제로서 IRGACURE(등록상표) OXE01(BASF제팬(주)제) 0.26g 및 OMNIRAD(등록상표) 184(IGM Resins사제)[구 IRGACURE(등록상표) 184(BASF제팬(주)제)] 0.78g, 그리고 계면활성제로서 DFX-18(네오스(주)제) 0.0045g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 1.3g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 17.5g에 용해시켜 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 1 μ m의 폴리에틸렌제 마이크로 필터를 이용하여 여과해서 네가티브형 감광성 수지조성물을 조제하였다. 본 비교예의 네가티브형 감광성 수지 조성물은, (B)성분의 함유량이 본 발명의 범위 외이며, 또한 이 (B)성분은 중합성기를 1분자 중에 2개 갖는 가교성 화합물을 포함하지 않는다.

[0118] [투과율 측정]

[0119] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 7에서 조제한 네가티브형 감광성 수지조성물을 각각, 석영기판 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 90초간 프리베이크함으로써, 표 1에 나타난 막두께의 수지막을 형성하였다. 이어서, 자외선조사장치 PLA-501(F)(캐논(주)제)에 의해, 365nm에 있어서의 조사량이 1000mJ/cm²인 자외선을 상기 수지막의 전면에 조사하였다. 그 후, 상기 수지막을 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 5분간 포스트베이크하였다. 그리고, 배치식 UV조사장치(고압수은등 2kW×1등)(아이그래픽스(주)제)에 의해, 365nm에 있어서의 노광량이 1000mJ/cm²인 자외선을 상기 수지막의 전면에 조사함으로써, 상기 석영기판 상에 경화막을 형성하였다. 상기 프리베이크 및 포스트베이크는 모두, 대기 중에서 실시하였다. 이들 경화막에 대하여, 자외선가시분광광도계 UV-2550((주)시마즈제작소제)을 이용하여, 파장 400nm 내지 800nm의 범위에서 2nm씩 파장을 변화시켜 투과율을 측정하였다. 파장 400nm 내지 800nm의 범위에서 측정된 최저투과율의 값을 표 2에 나타낸다. 그 수치가 100%에 가까울수록, 투명한 막이 얻어진 것을 나타내고 있다.

[0120] [내용제성 시험]

[0121] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 7에서 조제한 네가티브형 감광성 수지조성물을 각각, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 90초간 프리베이크함으로써, 표 1에 나타난 막두께의 수지막을 형성하였다. 이어서, 자외선조사장치 PLA-501(F)(캐논(주)제)에 의해, 365nm에 있어서의 조사량이 1000mJ/cm²인 자외선을 상기 수지막의 전면에 조사하였다. 그 후, 상기 수지막을, 알칼리성 현상액으로서 표 1에 나타내는 농도의 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)수용액을 이용하여 60초간 현상하고, 초순수로 20초간 린스하고, 건조하였다. 그 결과, 비교예 3 및 비교예 5에서 조제한 네가티브형 감광성 수지조성물로부터 형성된 수지막은, 상기 실리콘웨이퍼 상으로부터 제거되었다. 나아가, 나머지 수지막을, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 5분간 포스트베이크하였다. 마지막으로, 배치식 UV조사장치(고압수은등 2kW×1등)(아이그래픽스(주)제)에 의해, 365nm에 있어서의 노광량이 1000mJ/cm²인 자외선을 상기 수지막의 전면에 조사함으로써, 상기 실리콘웨이퍼 상에 경화막을 형성하였다. 상기 프리베이크 및 포스트베이크는 모두, 대기 중에서 실시하였다. 이들 경화막에 대하여, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 및 2.38질량% 농도의 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)수용액 각각에, 23℃의 온도 조건하, 2분간 침지하는 시험을 행하였다. 침지 전후에 있어서 상기 경화막의 막두께변화를 측정하였다. 침지 시험에 사용한 상기 용제 중 하나라도, 침지 전의 이 경화막의 막두께에 대하여 10% 이상의 막두께증감이 있었던 경우는 “×”, 10% 미만 5% 이상의 막두께증감이 있었던 경우는 “△”, 모든 용제에 대하여 막두께증감이 5% 미만이었다는 경우는 “○”, 측정불능의 경우는 “-”로서, 내용제성을 평가하였다. 평가결과를 표 2에 나타낸다.

[0122] [잔막률, 감도 및 잔사평가]

[0123] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 7에서 조제한 네가티브형 감광성 수지조성물을 각각, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포하고, 핫플레이트 상에 있어서 100℃에서 90초간 프리베이크함으로써, 표 1에 나타난 막두께의 수지막을 형성하였다. 상기 프리베이크는, 대기 중에서 실시하였다. 광간섭식 막두께측정장치 램다에이스 VM-2110(SCREEN세미콘덕터솔루션즈(주)제)를 이용하여, 이들 수지막의 막두께를 측정하였다. 이어서, i선스테퍼 NSR-2205i12D(NA=0.63)((주)니콘제)에 의해, 바이너리마스크를 개재하여 상기 수지막을 노광하였다. 그 후, 상기 수지막을, 알칼리성 현상액으로서 표 1에 나타난 농도의 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)수용액을 이용하여 60초간 현상하고, 초순수로 20초간 린스하고, 건조하였다. 그 결과, 실시예 1 내지 실시예 4,

비교예 1, 비교예 2, 비교예 4, 비교예 6 및 비교예 7에서 조제한 네가티브형 감광성 수지조성물로부터 형성된 수지막으로부터, 7mm×7mm의 직사각형패턴이 상기 실리콘웨이퍼 상에 형성되었다. 한편, 비교예 3 및 비교예 5에서 조제한 네가티브형 감광성 수지조성물로부터 형성된 수지막으로부터, 상기 직사각형패턴은 형성되지 않았다. 상기 실리콘웨이퍼 상의 형성물에 대하여, 상기 수지막의 막두께측정과 동일한 방법으로 막두께를 측정하였다. 프리베이크 직후의 수지막의 막두께와 비교했을 때, 잔막률(%)을 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 잔막률은 식(현상 후 막두께/프리베이크 후 막두께)×100으로부터 계산되고, 그 수치가 100%에 가까울수록, 상기 수지막의 노광부가 현상액에 녹기 어려운 것을 나타내고 있으므로 바람직하다.

[0124] 추가로, 잔막률이 최대가 되는 최저노광량을 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 노광량이 800mJ/cm² 이상이어도 잔막률이 최대가 되지 않는 경우, 또는 7mm×7mm의 직사각형패턴이 형성되지 않는 경우는, 측정불능으로서 “-”로 표기한다. 최저노광량이 작을수록, 상기 수지막은 고감도인 것을 나타내고 있다.

[0125] 그리고, 공간섭식 막두께측정장치 램다에이스 VM-2110((주)SCREEN세미컨덕터솔루션즈제)을 이용하여, 상기 수지막의 미노광부의 막두께를 측정하였다. 상기 막두께가 얇을수록, 잔사가 적은 것을 나타내고 있다. 이 막두께가 10nm 이상이었던 경우는 “×”, 10nm 미만 5nm 이상이었던 경우는 “△”, 5nm 미만이었었던 경우는 “○”로서, 잔사를 평가하였다. 평가결과를 표 2에 나타낸다.

[0126] [표 1]

표 1

	막제작 프로세스	
	알칼리성 현상액농도/질량%	막두께 /um
실시예 1	0. 2	3
실시예 2	0. 2	3
실시예 3	0. 2	3
실시예 4	2. 38	4
비교예 1	0. 2	3
비교예 2	0. 2	3
비교예 3	0. 2	3
비교예 4	0. 2	3
비교예 5	0. 2	3
비교예 6	0. 2	3
비교예 7	2. 38	4

[0127]

[표 2]

	평가결과				
	최저투과율/% (파장400~800nm)	내용제성	잔막률/%	최저노광량/(mj/cm ²)	잔사
실시에 1	97	○	91	200	○
실시에 2	97	○	91	140	○
실시에 3	97	○	91	140	○
실시에 4	96	○	95	20	○
비교예 1	98	△	89	450	△
비교예 2	89	○	97	200	×
비교예 3	98	-	6	-	○
비교예 4	95	×	92	300	○
비교예 5	98	-	0	-	○
비교예 6	87	○	97	20	×
비교예 7	95	△	95	100	×

표 2

[0128]

[0129]