

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G03F 7/10

(45) 공고일자 1995년01월20일
(11) 공고번호 95-000484

(21) 출원번호	특1987-0000213	(65) 공개번호	특1987-0007449
(22) 출원일자	1987년01월13일	(43) 공개일자	1987년08월19일
(30) 우선권 주장	818, 430 1986년01월13일 미국(US)		
(71) 출원인	롬 앤드 하스 캄파니 윌리엄 이. 람버트 3세		
	미합중국 펜실바니아 19105 필라델피아 인디펜던스 말 웨스트		

(72) 발명자 웨인 에드문드 휘일리
미합중국 펜실바니아 19046 리달 1172 린드세이 레인
(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 박우근 (책자공보 제3850호)

(54) 감광성 화합물 및 열적으로 안정하며 수성 현상이 가능한 음화

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

감광성 화합물 및 열적으로 안정하며 수성 현상이 가능한 음화

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 “열적으로 안정한 중합체 상 및 제조방법”이란 명칭으로 본 출원인이 1984년 6월 1일 미합중국 특허 및 상표청에 출원한 미합중국 특허출원 일련번호 제 616,518 호와 관련된 것이다. 또한 본 발명은 “마이크로 플라스틱 구조 및 그의 제조방법”이란 명칭으로 본건과 동시에 출원하여 계류중인 미합중국 특허 출원건과도 관련되어 있다.

본 발명은 특정한 종류의 단파 화학선, 예를들면 심(deep) 자외선 및 X-선에 대하여 고도의 감응성을 갖는 특정한 공지된 할로겐화 유기 화합물들을 이용하여 기판 표면에 수성 현상이 가능한 음화를 형성시킬 수 있다는 발견을 기초로 한 것이다. 보다 상세히는, 이들 광산 발생 화합물(photoacid generating compound)들을 산 경화 수지계 및 상기 수지계를 함유하는 감광성 피복 용액과 함께 사용하여 수성 현상이 가능하고, 열적으로 안정하며, 동시에 높은 해상도를 갖는 음화를 제조하는 것에 관한 것이다.

고리화 고무를 기재로 하고, 다아지드 감응제를 함유하는 네거-활성(negative acting) 액형 감광성 내식막 조성물들이 널리 알려져 있으며, 이들은 인쇄판 화상을 형성시키기 위한 목적으로 석판 인쇄술 이용시 통상적으로 사용되어 왔다. 그러나, 실리콘 웨이퍼상에 마이크론(micron) 크기의 상을 형성시키는 것과 같은, 마이크로 전자공학적인 용도로서의 상업적인 이용은 많은 기술적인 문제점들로 인해 제한받고 있다. 상술한 문제점으로는 특별한 표면 제법 또는 기타 가공처리를 필요로 함이 없이 우수한 품질, 무-기공상태, 균질성이 양호한 피복면 및 기판 표면에 대한 부착력을 수득하는데 있어서의 어려움을 비롯하여 ; 생성된 상을 각종 마이크로 전자공학적인 용도로 이용하기에 유용하도록 하는 열안정성 및 해상도가 부족하다는 점, 및 특히 음화를 현상하기 위한 유기용매의 필요성을 들 수 있다.

예를들면, 종래의 네거 활성 감광성 내식막에서는 고무질의 열가소성 중합체, 예를들면 폴리이소프렌 및 고리화 고무를 사용하며, 그로 인해 현상시키기 위해서는 유기용매의 사용이 필요시된다. 그런데 상기 네거 내식막을 현상할때에는 방사선에 노출된 열가소성 물질이 유기용매 현상액내에서 팽창한다는 것이 밝혀졌다. 그로 인해 상의 부해가 저하되고, 일부 경우에 따라서는 상이 일그러져 사용할 수 없게 된다. 그 이외에도, 유기용매 현상액을 사용하는 것은 환경, 건강 및 인화성 측면에서 바람직스럽지 못하다.

“DCOPA”는 글리시딜 메타크릴레이트 및 2,3-디클로로프로필메타크릴레이트를 함유하는 공중합체로서, “X-선 석판 인쇄술을 이용한 최근의 인쇄 및 견당합체 결과(Recent Printing and Registration Results with X-Ray Lithography)” [B.Fay, L.Tai 및 D.Alexander, SPIE Vol.537(1985), 57~68페이지]에 X-선 감응성 감광성 내식막 물질로서 유용하다고 발표된 바 있다. 상기 DCOPA는 100℃보다도 낮은 온도에서 연화되는 부드러운 고무질 물질로서 뒤이은 웨이퍼 가공처리시 이용하는 플라즈마 에칭 조건들에 대한 내성이 불충분하다. 이러한 플라즈마 에칭 내성의 결핍은 지방족 중합체 물질들의 고유한 성질이다.

감광성 내식막 물질들을 함유하는 노볼락(novolak)은 플라즈마 에칭에 대하여 탁월한 내성을 나타내

는 실질적인 방향족 물질이나 ; 이들은 열적으로 안정하지 못하면 또한 X-선 및 다른 단파선에 대한 감응성을 갖고 있지 않다.

따라서, 마이크로 평판 인쇄기술 분야에 종사하는 이들은 당파 화학선에 대한 감응성, 높은 해상도, 내열성 및 플라즈마 에칭에 대한 내성을 갖는 개량된 감광성 내식막을 필요로 하고 있다.

본건과 관련된 특허출원 일련번호 제 615,518 호에서 본 발명자는 수성 현상이 가능하며 열적으로 안정한 상을 제조하기 위한 목적으로 산 경화 수지계 및 자외선 스펙트럼 부근에서 유용한 광산 발생제를 함유하는 이중-활성, 양화 또는 음화-형성 감광성 조성물에 관하여 기술한바 있다. 이들 이중-활성 감광성 조성물들은 종래의 감광성 내식막 조성물, 예를들면 노볼락 수지로부터 형성된 상들에 비해 실질적으로 열에 보다. 안정한 상을 생성한다. 상술한 이중-활성 감광성 조성물내에서 사용하는 광-산 발생제는 약 300~500nm, 보다 상세히는 약 365nm 크기의 파장을 갖는 근(near) 자외선(“근 UV”)에 대한 감응성을 갖는 것들로 제한되어 있다. 이들 근 UV광-산 발생제, 예를들면 디아조나프토케논은, 감광성 조성물에 근 UV선을 조사할 경우, 약한 카르복실산, 예를들면 인덴카르복실산을 발생시킨다. 상술한 광-산 발생제는 통상적으로 감광성 조성물내에, 감광성 조성물의 총 고형 성분을 기준으로 하여 약 10~30중량%의 농도로 존재한다. 그러나, 본 발명자가 전출원한 산 경화 수지계와 함께 사용하는 카르복실산 광산 발생제들은 약 210~300nm, 보다 상세히는 254nm 크기의 심 자외선(“심 UV”)과 같은 보다 짧은 파장에 대하여 감응성을 갖지 못하는 것으로 나타났다.

미합중국 특허 제 3,692,560 ; 3,697,274 ; 3,890,152 ; 및 4,404,272호에 발표된 바에 따르면, 근 UV선을 조사할 경우 염산과 같은 무기산을 발생하는 화합물들은 열적으로 안정한 양 및 음화 모두를 수성 현상하기 위한 목적으로 산 경화 수지와 함께 사용하기에 부적당하다고 밝혀졌다.

따라서, 본 발명의 목적은 감광성 화합물을 제공하는 것으로서, 보다 적절히 표현하자면, 심 UV 또는 X-선과 같은 단파선에 대하여 감응성을 갖으며 산 경화 수지계와 병용함으로써 마이크로 전자공학적인 이용 분야에서 유용한, 수성 현상이 가능하고, 열적으로 안정하며 고도로 분해된 음화를 형성할 수 있는 광-산 발생제에 관한 것이다.

본 발명자는 특정한 할로겐화 유기 화합물들이 심 UV 및 기타 단파 화학선에 대해 고도의 감응성을 갖는다는 것을 알아냈다. 이들 광산 발생제들은 산 경화 수지들과 병용가능하고, 낮은 농도에서도 산 경화 수지의 교차 결합반응을 활성화시키는데 유효하며, 결과적으로 생성된 배합물은 고도로 분해되고, 열적으로 안정하며 수성 현상이 가능한 음화를 표면에 형성시키기 위한 감광성 조성물내에 사용가능하다.

광산 발생제, 즉 산 경화 수지계와 함께 사용함으로써 열적으로 안정하고, 높은 해상도를 갖으며 및 수성 현상이 가능한 음화를 표면에 형성시키는데 유용한 것으로 밝혀진 이들은 통상적으로 광범위한 할로겐화 유기화합물들로부터 선택되어 왔다.

이들 광산 발생제가 본 발명에서 유용하기 위해서는 이하에 기재하는 다수의 성능 기준들에 부합되어야만 한다.

1. 광산 발생제는 목적하는 산 경화 수지계를 함유하는 감광성 피복용액내에, 방사선 조사 및 가열 시 산 경화 수지계와 교차 결합 반응을 활성화시킬 수 있는, 충분한 농도로 용해되거나, 또는 균질 용액을 형성하여야 한다.
2. 광산 발생제는 웨이퍼의 표면에 내식막을 도포할때에 산 경화 수지계로부터 상 분리를 일으키지 않아야 한다.
3. 광산 발생제는 화학선으로 활성화시킨 다음, 적절한 수성 염기 현상액을 이용하여 제거할 수 있어야한다.
4. 광산 발생제는 선택된 조사선의 부재시 산 경화 수지계 성분들과 또는 기판의 표면 자체와 반응을 일으키지 않아야 한다.
5. 광산 발생제 기판 표면위에 증착시킨, 산 경화 수지계를 함유하는 감광성 피복막의 부착력, 균질성 또는 품질에 해로운 영향을 나타내어서는 안된다.
6. 광산 발생제는 심 UV 또는 다른 단파선을 조사하고, 이어서 고온으로 가열한 경우 감광성 피복막 내의 산 경화 수지계의 교차 결합 반응을 활성화시킬 수 있어야 하며, 반면에 상온에서 미리 교차 결합 반응을 활성화시켜서는 안된다.
7. 광산 발생제는 산 경화 수지계의 교차 결합 반응을 활성화시켜 결과적으로 형성된 음화가 200℃ 이상의 온도에서도 열적으로 안정할 수 있도록 하여야 한다 ; 및
8. 광산 발생제는 광산 조성물이 보관시 안정성을 갖을 수 있도록 조사선 이외의 다른 선들에 대하여는 감응성을 갖지 않아야 한다.
9. 광산 발생제는 소프트 베이킹(soft baking) 처리시 내식막으로부터 실질적으로 증발되지 않아야 한다.
10. 광산 발생제는 “소프트 베이킹”(이하에서 정의함) 처리동안 산을 발생하지 않도록 열적으로 안정하여야 한다.

할로겐 치환체를 갖는 모든 유기 화합물들이 화학선을 조사할 경우 할로겐 산을 발생시킬 수만 있다면, 광산 발생제로 이용하기에 충분하는 것은 공지되어 있는 바다. 할로겐화 화합물이 심 UV 광산 발생제로서 충분히 유용하지의 여부를 알아내고자, 본 발명자는 일부 시판되고 있는 할로겐화 유기 화합물들의 흡수 스펙트럼을 검토하였다. 통상적으로 DDT라는 명칭으로 불리워지는 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 및 그의 이성질체, 유사체, 동족체 및 잔류 화합물들의 특성에 관한 문헌은, 이들의 살충제로서의 공지된 이용 가치로 인해 쉽게 입수할 수 있다[에이치.씨.에이.반.베

크(H.C.A.Van Beck)외, Ind.Eng. Chem. Process Res. Dev. **21** 123~125 (1982), 및 엘.엘.밀러(L.L.Miller)외, 유기화학 저어널(J. Org. Chem) **38**, 249(1973)].

본 발명자는 DDT가 약 25nm에서 최대 흡수치를 갖는다는 것을 알아냈다. 상기 파장은 마이크로 전자 공학적 영상설비에서 이용하는 수은등에 의해 발생하는 심 UV선과 매우 근사하다. 따라서, 본 발명자는 DDT 2중량% 및, 사이멜 303(Cymel 303) 아미노플라스트 20중량%와 쉬플리 마이크로포지트 틸너(Shipley Microposit Thinner) 용매내에 용해시킨 상태의 크레솔-포름알데히드 노불락 수지를 함유하는 시판 반응성 수소 80중량%로 이루어진 산 경화 수지계를 함유하는 용액을 제조하였다. DDT는 산 경화 수지 조성물과 함께 균질용액을 형성하였다. 이어서 본 발명자는 상기 용액을 스핀 코팅(spin coating)을 이용하여 실리콘 웨이퍼상에 피복시키고, 피복면을 90℃에서 30분동안 가열(“소프트 베이킹”)하여 용매를 제거한 다음, 약 1~1.5미크론 두께의 품질이 우수한 피복막을 남김으로써 상기 용액을 실리콘 웨이퍼상에 피복막으로 증착시켰다. 이어서 상기 피복막에 약 250nm의 파장을 갖는 UV광원을 단위 평방 cm당 10밀리 주율(10mJ/cm²)의 조사량으로 표준 금속 석영 포토마스크를 통해 조사하였다. 조사후, 웨이퍼를 90℃에서 30분동안 구웠다. 이어서 조사하지 않은 부분들을 수성 염기 현상액을 이용하여 제거하고, 생성된 상을 관찰한 다음 점적적 및 단계적으로 300℃이상의 온도로 천천히 가열한다. 상기 공정동안 상의 품질 및 해상도를 조사한다. 결과적으로 높은 해상도를 갖으며 동시에 열적으로 안정한 상이 유지됨이 밝혀졌다.

이어서, 화학적으로 관련된 할로겐화 유기 화합물이 산 경화 수지계와 더불어 수성 현상이 가능하고, 열적으로 안정한 음화를 형성하는 광산 발생제로서의 기능에 필요한 다른 성능 기준들에 부합되며 심 UV선에 대한 감응성을 갖는지의 여부를 알아내기 위하여 이하에 기술하는 스크리닝(screening) 방법을 이용하여 시험하였다. 결과로서, 할로겐화 유기 화합물들의 흡수 스펙트럼, 그들의 심 UV선에 대한 감응성 및 산 경화 수지계와의 병용 가능성이 상호 관련된 것으로 나타났다. 할로겐화 화합물의 최대 흡수치가 종래의 석영용기 및 스펙트럼 분석법을 이용하여 측정 가능한 최저 파장인 약 210nm~299nm일 경우, 상술한 범위의 최대 흡수치는 종래의 영상설비를 이용하여 생성된 심 UV선과 충분히 근접하므로, 상기 화합물은 이용 가능한 심 UV 광산 발생제가 된다. 본 발명자는 상술한 방법에 따라 상술한 범위의 최대흡수치를 갖는 할로겐화 유기 화합물들을 조사하였다. 5 중량% 농도의 할로겐화 유기 화합물을 사용하여, 이용 가능한 광산 발생제 및 산 경화 수지를 함유하는 감광성 조성물로부터 형성된 피복면에 254nm 심 UV선을 10mJ/cm²의 조사량으로 조사하였다. 210~299nm 범위내에서 심 UV선에 대해 단지 낮은 수준의 흡수감응성을 나타내는 일부 이용 가능한 할로겐화 유기 화합물들이 산 경화 수지계와 함께 광산 발생제로서 유용하다고 밝혀진 반면, 유사한 최대 흡수 스펙트럼(낮은 흡광계수)을 갖는 다른 이용 가능한 광산 발생체들은 시험시의 농도, 파장 및 조사량 면에서 산 경화 수지계와 함께 광산 발생제로 사용하기에 부적당한 것으로 나타났다. 따라서, 할로겐화 유기 화합물의 흡수 스펙트럼은 단지 광산 발생제로서의 유용성만을 알려주며, 그를 이용하여 할로겐화 유기 화합물을 산 경화 수지와 배합하고 심 UV선선에 노출시켜 수성 현상이 가능하며 고도로 분해되고 열적으로 안정한 음화를 형성시킬 수 있는가의 여부는 예견할 수 없다. 예를 들면, 특정한 할로겐화 유기 화합물들은 지나치게 높은 기압을 가지므로 마이크로 석판 인쇄기술에 부합되며 이용 가능한 음화를 형성하지 못한다. 예를 들면, 클로로포름은 증착시킨 피복면으로부터 용매를 제거하기 위해 수행하는 소프트 베이킹(90℃에서 30분동안) 처리공정시 대부분이 휘발된다. 결과로서, 피복면내에 잔류하는 클로로포름의 최종 농도가 너무 낮아져 피복막 전체의 균일한 산 경화 반응을 충분히 활성화시킬 수 없다. 또한, 약간의 피복막 두께의 변이는 피복면내의 광산 발생제 농도의 차이를 유도하여 형성된 상들이 서로 다른 정도로 교차 결합하여 표면위에 일정하지 않은 해상도(선폭)를 생성한다. 기타 이용가능한 할로겐화 유기 화합물들은 열 안정성이 부족한 것으로 나타났다 ; 이들은 막으로부터 용매를 제거하기 위해 수행하는 소프트 베이킹 공정동안에 산 발생을 억제하지 못한다. 광산 발생제가 소프트 베이킹 공정 동안에 산을 발생할 경우, 산 경화 수지계가 미리 교차 결합을 일으키게 된다. 상술한 조기 교차 결합의 결과로서, 교차 결합된 상태이나 상을 형성할 수 없는 피복막이 표면 위에 형성된다.

따라서, 본 발명에서 산 경화 수지계와 함께 사용하기에 알맞은 광산 발생제의 기능을 만족시키기 위해서는, 피복막의 소프트 베이킹 처리시 광산 발생제의 증발이 실질적으로 전혀 일어나지 않을 정도로 광산 발생제가 낮은 기압을 가져야 하며, 또한 광산 발생제가 소프트 베이킹 공정 동안의 조기 활성화에 대하여 충분한 내성을 지녀야 한다.

본 발명자는 산 경화 수지계와 약 5중량% 또는 그 이하의 농도로 감광성 조성물내에 병용하여 심 UV 선을 10mJ/cm² 또는 그 이하의 조사량으로 조사할 경우 고도로 분해되고, 열적으로 안정하며 및 수성 현상이 가능한 음화를 형성하는 광산 발생제로서 적합한 다수의 할로겐화 유기물질들을 알아냈다. 이들 심 UV 광산 발생제들의 예를 이하에 기재한다 : 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 (DDT) ; 1,1-비스[p-메톡시페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 ; 1,2,5,6,9,10-헥사 브로모시클로도데칸 ; 1,10-디브로모데칸 ; 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2-디클로로에탄 ;

4,4'-디클로로-2-(트리클로로메틸)벤즈히드롤 또는 1,1-비스(클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 (켈탄®)(Kelthane)® ; 헥사클로로디메틸 술폰 ; 2-클로로-6-(트리클로로페닐)피리딘 ; 0,0-디에틸-0-(3,5,6-트리클로로-2-피리딜)포스포로티오에이트(두르스반®)(Dursban)® ; 1,2,3,4,5,6-헥사클로로 시클로헥산 ; N(1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에틸 아세트아미드 ; 트리스[2,3-디브로모 프로필]이소시아누레이트 ; 2,2-비스[p-클로로페닐]-1,1-디클로로에틸렌 ; 및 이들의 이성질체, 유사체, 동족체 및 잔류 화합물.

상술한 “잔류” 화합물이한 할로겐화 유기 화합물들의 합성 도중 생성되며 이들 화합물을 다량 함유하는 시판 상품내에 소량으로 존재가능한 매우 유사한 불순물 또는 기타 할로겐화 유기 화합물들의 변형체를 의미한다. 이들의 예로는 미합중국 특허 제 2,812,280 호내에 기술되어 있는 것들을 비롯하여, 이들 분야에 공지된 것들을 들 수 있다.

바람직한 심 UV 광산 발생제로는 심 UV의 조사량을 10mJ/cm²으로 하였을때에 약 0.1중량% 정도의 낮

은 농도로 산 경화 수지계와 병용하기에 알맞은 것들을 들 수 있다. 이들 바람직한 심 UV 광산 발생제의 예로는 DDT, 메톡시클로르, 켈탄 및 트리스(2,3-디브로모프로필)-이소시아누레이트를 들 수 있다.

심 UV선을 이용하여 열적으로 안정하고, 수성 현상이 가능한 음화를 형성시키기 위한 목적으로 유용한 할로겐화 유기 화합물들을 판별하고, 본 발명자는 산 경화 수지와 배합된 상태의 이들 광산 발생제들을 사용함으로써 X-선을 조사하여 수성 현상이 가능하고, 열적으로 안정한 음화를 수득할 수 있는지의 여부를 또한 조사하였다. 상술한 X-선 노출을 이용한 실험 및 음화 형성 결과를 이하의 예에서 상세히 설명한다.

심 UV 광산 발생제로서 유용한 것으로 알려진 일부 광산 발생제들이 X-선 광산 발생제로서는 유용하지 못한 것으로 밝혀졌으며, 반면에 심 UV 광산 발생제로서는 유용하지 못한 2가지 화합물, 즉 트리스[2,3-디클로로프로필]포스페이트 및 트리스[2-클로로에틸]포스페이트는 X-선 광산 발생제로서 유용하다고 밝혀졌다. X-선상을 형성시키기 위한 목적으로 광산 발생제를 산 경화 수지계와 함께 사용할 때, 감광성 조성물내의 광산 발생제의 최소농도는 동일한 광산 발생제를 심 UV 광산 발생제로 사용할때에 비해 훨씬 더 높은 것으로 나타났다. X-선상을 형성할 수 있는 감광성 조성물내의 광산 발생제의 최소 농도는 약 10중량% 및 통상적으로 약 10중량%~50중량%의 범위내이다. 심 UV 조사 보다는 X-선 조사를 이용할때에 산 경화 수지계내의 광산 발생제 농도가 훨씬 더 높음에도 불구하고, 생성되는 X-선 조사에 의한 음화 내식막의 상 해상도가 심 UV 조사시에 비해 보다 더 높다(보다 더 많이 분해된다). 왜냐하면 X-선은 약 0.1~10nm 크기의 매우 작은 파장을 가지므로, 보다 많이 분해된 상을 생성할 수 있는 고유성질을 갖기 때문이다[참고, 마이크로 석판인쇄술 개론(Introduction to Microlithography) Acs Sys. 시리즈 번호 219, Acs, 워싱턴, 디.씨. 1983, 138~140페이지]. 상기 문헌은 전자 비임(beam) 및 양성자 비임 감응성에 대한 X-선 감응성과 관련되어 있다. 결과적으로, X-선 내식막이 일으키는 기본적인 방사선 화학이 다른 각종 단파 방사선에 대하여 동일하다는 결론에 도달된다. 따라서, 본 발명에 따른 X-선 내식막에 상술한 다른 단파 화학선을 조사하여 이용할 수도 있다.

약 0.2~1미크론 크기의 고도로 분해된 서브미크론(submicron) 상들은 감광성 조성물을 사용함과 동시에 마이크로닉스(Micronix)사가 개발한, 팔라듐 타겟(target)를 함유하며 20,000볼트에서 작동하는 X-선 광원을 이용하여 형성시킬 수 있다.

통상적으로 X-선은 감광성 내식막내에서 2차 전자들을 발생시키는 것으로 알려지고 있다. 이들 2차 전자들은 광산 발생제와 상호 작용하여 산 경화 수지의 교차결합을 활성화시킬 수 있는 할로겐 산을 생성한다. 따라서 X선 외에도 특정한 X-선 감응성 광산 발생제를 함유하는 본 발명의 감광성 조성물은 전자비임과 같은 다른 단파선을 이용하여 상을 형성할 수 있는 능력도 갖는다. 이들 감광성 조성물의 전자 비임 상형성을 이용하여 약 0.1미크론 크기의 극히 높은 해상도가 요구되는 포토마스크를 제조할 수도 있다.

상술한 광산 발생제와 배합하는 산 경화 수지계에 대하여 본건과 관련된 출원 일련번호 제 616,516호 내에 상세히 기술되어 있다. 이들 산 경화 수지계는 산촉매 존재하 및 가열시에 교차 결합하는 중합체를 함유한다. 산 경화 수지계는 각종 아미노플라스트 또는 페노플라스트를 다수의 히드록시, 카르복시, 아미드 또는 이미기들을 갖는 화합물 또는 저-분자량 중합체와 배합하여 제조할 수 있다. 적당한 아미노플라스트의 예로는 : 우레아-폼알데하이드 ; 멜라민-폼알데하이드 ; 벤조쿠아나민-폼알데하이드 ; 글리콜우릴-폼알데하이드 수지 및 이들의 혼합물들을 들 수 있다. 이들 아미노플라스트는 반응성 수소-함유 화합물, 예를들면 노볼락 수지 ; 폴리비닐페놀 ; 폴리글루타르이미드 ; 폴리(메트)아크릴산 공중합체 ; 알칼리 가용성 폴리아크릴아미드 및 폴리메타크릴아미드 공중합체 ; 2-히드록시에틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 함유하는 공중합체 ; 폴리비닐 아세테이트를 부분 가수분해하여 제조된 것들과 같은 폴리비닐 알코올 ; 알칼리 가용성 스티렌-알릴알코올 공중합체 ; 및 이들의 혼합물들과 함께 사용된다. 산 경화 수지와 함께 사용하기에 바람직한 반응성 수소 함유 화합물로는 히드록시기, 방향족 고리상의 상기 히드록시기에 대하여 오르토-또는 파라-위치들에 친 전자성 치환부위 및 약 300~100,000, 보다 바람직하기로는 약 1,000~20,000 범위 이내의 중량 평균 분자량을 갖는 노볼락 수지를 들 수 있다.

또한, 페놀플라스트 수지와 잠재성 폼알데하이드-발생 화합물을 배합하여 산 경화 수지계를 제조할 수도 있다. 상기 잠재성 폼알데하이드 발생 화합물의 예로는 s-트리옥산, N(2-히드록시에틸)옥사졸리딘 및 옥사졸리디닐에틸 메타크릴레이트를 들 수 있다.

산 경화 수지계는 적당한 발활성 용매, 예를들면 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로파솔®(Propasol®)P, 프로파솔® B등과 같은 글리콜 에테르류 ; 메틸 셀로솔브® 아세테이트, 에틸 셀로솔브® 아세테이트 및 프로파솔® B 및 p의 아세테이트 등과 같은 셀로솔브® 에스테르류 ; 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소류 ; 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등과 같은 케톤류 ; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 이소부틸 이소부티레이트, 부티로락톤 등과 같은 에스테르류 ; 디메틸 아세트아미드(DMAC), N-메틸피롤리디논(NMP), 디메틸포름아미드(DMF)등과 같은 아미드류 ; 에틸렌 디클로라이드 클로로벤젠, 오르토-디클로로벤젠 등과 같은 염소화 탄화수소류 ; 니트로벤젠, 디메틸술폰디드, 및 상술한 것들의 혼합물들내에 용해된다. 감광성 피복용액은 통상적으로 최소한 50중량%, 바람직하기로는 약 65~95중량%의 용매를 함유한다.

본 발명에 따른 심 UV 감광성 조성물은 약 3~50중량부의 아미노플라스트 수지, 약 40~90중량부의 반응성 수소발생 화합물 및 약 0.1~10중량부의 광산 발생제, 또는 약 3~50중량부의 페노플라스트, 약 40~90중량부의 폼알데하이드 발생 화합물 및 약 0.1~10중량부의 광산 발생제를 함유한다.

또한, 본 발명에 따른 X-선 감광성 조성물은 약 3~50중량부의 아미노플라스트 또는 페노플라스트, 약 40~90중량부의 반응성 수소 발생 화합물 또는 잠재성 폼알데하이드 발생 화합물 각각 및 약 10~50중량부의 심 UV 광산 발생제를 함유한다.

이하에는, 산 경화 수지계와 배합된 상태의 광산 발생제를 함유하는, 수성 현상이 가능하고 열적으로 안정하며 및 고도로 분해된 음화를 표면에 형성시킬 수 있는, 본 발명에 따른 감광성 조성물을 보다 상세히 설명하고자 실시예들을 기재한다. 단 이들 실시예들은 본 발명의 범위를 제한하지 않는다는 것을 밝혀두는 바이다.

[실시예 1]

밀착 인쇄술을 이용한 심 UV내의 음화 형성

30% 고형분-함유 노볼락 수지(용액), 쉬플리 캄파니 XP-0103 10.0g에 메틸화 멜라민-포름알데히드 아미노플라스트, 사이멜® 303 0.60g 및 쉬플리 마이크로포지트 틴너내에 용해시킨 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 광산 발생제의 10% 용액 0.73g을 가하고, 이어서 쉬플리 마이크로포지트® 타겟 A 회석제 2.4g을 첨가하여 1.99%의 광산 발생제(고형분의 중량 기준) 및 26.73%의 고형분을 함유하는 혼합물을 수득한다. 상기 혼합물을 25℃에서 5분동안 부드럽게 교반하여 균질용액으로 만든다. 직경 3인치(inch)의 산화구소 웨이퍼에 헥사메틸디실라잔을 증기 처리하여 주입하여(5분동안) 표면의 습기를 제거한다.

상기 웨이퍼상에 상술한 균질용액 1.0ml 분량을 취하여 3000pm에서 6초 동안 스�핀-코팅 처리한 다음, 웨이퍼를 90℃의 강제통풍 오븐내에 30분동안 넣어둔다(소프트 베이킹 처리). 이어서 웨이퍼를 하이브리드 테크놀로지 그룹(Hybrid Technology Group) 모델번호 L-84-5X의 밀착 인쇄기를 이용하여 쉬플리 타겟 포토마스크와 접촉시킨다. 피복면에 피그 파장 258.5nm 및 대역폭 28nm의 액션리서치(Action Research) 대역 필터를 장치한 고압 수은등(500와트)으로 부터의 254nm 화학선을 조사한다. 이때 웨이퍼가 단위평방 센티미터당 7.5밀리줄(7.5mJ/cm²)의 방사선 조사량을 받도록 한다. 조사후, 포토마스크를 제거하고, 피복면을 90℃의 강제-통풍 오븐내에서 30분동안 가열하여 피복면의 조사부위내에 산 잠재성상을 교차결합시킨다. 이어서 수성 염기 현상액, 쉬플리 캄파니 마이크로포지트® 351 현상액을 3부 피부의 탈염수를 이용하여 2부 피부로 회석시킨 현상액내에서 부드럽게 교반하여 20℃에서 2.75분 동안 상을 현상시킨다. 생성된 상은 1.4μm의 두께를 갖는 것으로 나타났다. (B) 상술한 것과 유사한 상태의 내식막을 고형분 함량을 26%로 회석시키고 실시예 1의 방법에 따라 처리한 결과, 0.7μm선 및 공간을 갖는 것으로 나타났다.

[실시예 2]

시판 조사계를 이용한 심 UV내의 음화형성

실시예 1에서와 유사한 방법으로 2% 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 내식막 용액을 제조한다. 피복용액은 코네티컷주 윌튼 남부에 소재한 퍼킨-엘머(Perkin-Elmer) 연구실로부터 입수하여 HMDS를 주입한 5인치 산화실리콘 웨이퍼상에 3500xpm에서 45초 동안 스�핀-코팅한다. 피복면에 퍼킨-엘머 마이크랄린®(Micralign®) 540 알리그너(aligener)를 조사하기 전에, 90℃의 강제-통풍 오븐내에서 40분 동안 소프트 베이킹 처리한다. 피크 파장 280nm 및 대역폭 50nm의 280nm 대역필터를 UVC 심 UV등과 일렬로 정렬시킨 마스크/웨이퍼게 사이에 이치시킨다. 이어서 방사선의 주사속도를 변화시킴으로써 5가지 조사량을 연속적으로 웨이퍼 표면을 거쳐 웨이퍼에 조사한다. 퍼킨-엘머 시험방법(암시야 마스크상에서)을 이용하여 피복면에 2.2, 3.9, 5.5, 7.2 및 8.8mJ/cm²의 조사량으로 방사선을 조사하여 상을 형성하도록 한다. 방사선-조사한 웨이퍼를 실시예 1에서와 유사한 방법으로 처리하여 약 0.9μm의 두께를 갖는 상이 형성되었다.

[실시예 3]

X-선을 이용한 음화 형성

노볼락 수지 10.00g, 사이멜 303 0.60g, 쉬플리 마이크로포지트 틴너내에 용해시킨 광산 발생제 10% 용액 0.73g 및 회석제 2.40g을 혼합하여 2% 1,1-비스-[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄의 내식막 용액을 제조한다. 상기 용액을 실시예 1에 기재한 바와 같이 4인치 웨이퍼상에 스�핀-코팅하고, 소프트 베이킹 처리한 후, 이어서 중앙아메리카 로스가토스(Los Gatos, CA)에 소재한 마이크로닉스사로 보낸다. 마이크로닉스에서, 원형X-선 조사계내에 넣기 전에, 피복면을 탈염수내에 10분동안 침지시킨다. 2.5KW팔라듐 전원 및 25KV를 이용하여 X-선의 보다 강도가 낮은 넓은 대역위에 3옹그스트룸에서 강력한 X-선 띠를 또한 갖도록 한다. 마이크로닉스 시험용 금속 포토마스크를 X-선 광원과 웨이퍼층 사이에 위치시킨다. 광원을 향하고 있는 마스크의 측면을 헬륨 대기중에 노출시키고, 그의 반대편 측면은 정상 대기중에 노출시킨다. 이어서 웨이퍼를 마스크 하부에 40미크론의 간격을 띄워 위치시키고, 에어 퍼어지(air purge)를 이용하여 60분동안 웨이퍼 표면에 조사한다. 이는 131mJ/cm²의 조사량에 해당된다. 93℃에서 23분동안 포스트 베이킹(post baking) 처리한 후, 방사선 조사를 받지 않은 부위의 반응 결과가 명확히 나타날때까지(2~3분) 쉬플리 351 수성 현상액/탈염수(3/2) 용액내에서 1.3μm 두께의 피복면을 현상하여 0.96μm의 상(초기 두께의 80%가 유지된다)이 수득되었다.

현상된 피복면은 종래의 DCOPA X-선 내식막과 필적하는 균질성 및 바깥 가장자리에 위치하는 회석제 피복고리를 갖는다.

1.0μm바아(bar)가 분해되지 않는 것으로 미루어 과량-조사된 것으로 나타나나, 상기 프로파일은 DCOPA보다 우수하다(경사지고 완만함).

하기 표 1에는 이하의 실시예들에 따른 음화를 제조하기 위한 목적으로 산 경화 수지들과 병용하는 광산 발산제들을 기재한다.

[표 1] 광산 발생제

광산 발생제 번 호	명 칭
1.	1, 1-비스[p-클로로페닐]-2, 2, 2-트리클로로에탄
2.	1, 1-비스[p-에톡시페닐]-2, 2, 2-트리클로로에탄
3.	1, 2, 5, 6, 9, 10-헥사브로모시클로도데칸
4.	1, 10-디브로모데칸
5.	1, 1-비스[p-클로로페닐]-2, 2-디클로로에탄
6.	4, 4'-디클로로-a-(트리클로로에틸)벤즈히드롤
7.	헥사클로로다메틸솔론
8.	2-클로로-6-(트리클로로에틸)피리딘
9.	0, 0-디에틸-0-(3, 5, 6-트리클로로-2-피리딜)포스포로티오에이트
10.	1, 2, 3, 4, 5, 6-헥사클로로시클로헥산(B-이성질체)
11.	N(1, 1-비스[p-클로로페닐]-2, 2, 2-트리클로로에틸)아세트아미드
12.	트리스[2, 3-디브로모프로필]이소시아누레이트
13.	1, 1-비스[p-클로로페닐]-2, 2-디클로로에틸렌
14.	UVE 1014 오늄염(제네랄 일렉트릭사 제품)
15.	FC-508 오늄염(UV 활성화 에폭시 경화제)(3M사 제품)
16.	트리클로로아세트아미드
17.	트리플루오로아세트아미드
18.	1, 4-디브로모부탄올
19.	0-니트로벤즈알데히드
20.	트리플루오로에틸페놀
21.	비스[0-니트로벤질]아젤레이트
22.	2'-니트로벤즈아닐리드
23.	1, 1-디클로로-2, 2-비스[p-에틸페닐]에탄
24.	트리스[2, 3-디클로로프로필]포스페이트
25.	1, 4-비스[트리클로로에틸]벤젠
26.	트리스[2-클로로에틸]포스페이트
27.	다벤질술포시드
28.	9-클로로에틸안트라센
29.	알파-테트라로네옥심 p-플루엔술포네이트

이하의 표 2에는 심 UV 조사를 이용하여 감광성 내식막을 형성시키고자 병용한 산 경화수지 및 각종 심 UV 광산 발생제들 및 이들을 사용하여 수행한 실험결과들을 나타낸다. 이들 감광성 조성물들은 수성 현상이 가능하고, 열적으로 안정하며 고도로 분해된 음화를 형성하였다.

[표 2a] 심 UV 광산 발생제들을 이용한 감광성 조성물

실 시 예 번 호	P.G. ¹	중량%	AHRs ²	중 량 비 율 AHRs/P.G	두께 um	피복면 조사		마 스 크	포스트 베이킹처리 ℃/시간	현 상		열처리 ℃/분
						파장(nm)	조사량 mJ/cm ²			분.회석비율 (물로 회석시킴)		
4	1	25	NOV ³ C303 ⁴	5/1	0.7	254	1	R ⁵	90/0.5	—	0.5/1 351	—
5	1	10	NOV C303	5/1	2.7	254	63	3D ⁶	90/0.5	5.75	1/1 351	—

1 광산 발생제(표 1 참조)

2 산 경화 수지계

7 (미크론)

3 NOV : 쉬플리사 XP103 크레솔-포름알데히드 노볼락 수지

4 C303 : 사이멜 303

5 R : 표준 포토마스크 예 1

6 3D : "마이크로플라스틱 구조 및 제조방법"이란 명칭으로 특허 출원한 본 건과 관련된 발명에 따라 약화시킨 마스크

[표 2b]

실 시 예 번 호	P.G.	중량%	AHRs	증 량 비 율 AHRs/P.G	두께 um	회복면 조사		마 스 크	포스트 베이킹처리 ℃/시간	현 상		열처리 ℃/분
						과장 (nm)	조사량 mJ/cm ²			본.회석비율 (물로 회석시킴)		
6	1	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
7	1	2	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	1.6	1/1 351	—
8	1	2	NOV C303	5/1	0.9	280	3~4	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
9	1	2	NOV C303	5/1	1.0	254	8	R	90/0.5	1.6	1.5/1 351	—
10	1	2	NOV C303	5/1	2.2	254	10	R	90/0.5 3.25	4.7	1.5/1 351	—
11	1	2	NOV C303	5/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5—	1.5/1 351	300/15
12	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.45	1.5/1 351	300/15

[표 2c]

13	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	3.0	1.5/1 351	300/15
14	1	2	NOV C303	8/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5	1.5/1 351	—
15	1	2	NOV C303	8/1	1.4	254	7.5	R	90/0.5	2.0	1.5/1 351	300/15
16	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	8	R	90/0.5	3.0	1.5/1 351	—
17	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.2	1.5/1 351	300/15
18	1	2	NOV C303	2.7/1	1.6	254	8	R	90/0.5	2.7	1.5/1 351	—
19	1	2	NOV C303	2.7/1	1.6	254	7.5	R	90/0.5	1.8	1.5/1 351	300/15
20	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	8	R	90/0.5	2.0	1.5/1 351	—
21	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.5	1.5/1 351	300/15
22	1	2	NOV C303	1.6/1	1.9	254	8	R	90/0.5	1.5	1.5/1 351	—
23	1	2	NOV C303	1.6/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.0	1.5/1 351	—
24	1	1	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	4.7	2/1 351	—
25	1	1	NOV C303	5/1	1.6	254	5	3D	90/0.5	2—3	2/1 351	—
26	1	1	NOV C303	5/1	2.6—2.8	254	60	3D	90/0.5	4.5	2/1 351	—
27	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/0.5	—	1.5/1 351	—
28	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/0.5	—	1.5/1 351	—
29	1	1	NOV B60*	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	1.2	2/1 351	—
30	1	1	NOV C1123*	5/1	1.5	254	63	3D	90/0.5	7.5	2/1 351	—
31	1	1	PVP* C303	5/1	1.9	254	10	3D	90/0.5	9.0	11/1 351	—
32	2	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
33	2	2	NOV C303	5.1	1.5	254	5	R	100/25	5.5	1.5/1 351	—
34	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	9	R	90℃/0.5	2.2	1.5/1 351	—
35	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	4	R	100/15	3.6	1.5/1 351	—
36	2	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN	90/0.5	3.6	1.5/1 351	—

[표 2d]

37	2	2	NOV C303	5/1	0.9	280	8-9	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
38	2	2	NOV C303	5/1	1.0	254	3	R	90/0.5	1.9	1.5/1 351	—
39	2	1	NOV C303	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	2.05	2/1 351	—
40	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/30	7.25	2/1 351	—
41	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/25	4.5	1.5/1 351	—
42	3	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	3.0	2/1 351	—
43	3	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/30	3.0	2/1 351	—
44	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/30	—	1.5/1 351	—
45	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/30	—	1.5/1 351	—
46	3	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9-10	POS. TONE	90/30	—	1.5/1 351	—
47	3	2	NOV C303	5/1	1.0	254	5	R	90/30	1.2	1.5/1 351	—
48	4	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30	2.3	2/1 351	—
49	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30	4.0	2/1 351	—
50	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	20		90/30	4.4	2/1 351	—
51	6	25	NOV C303	5/1	0.5	254	1	R	90/30	—	0.5/1 351	—
52	6	25	NOV C303	5/1	1.0	254	1	R	90/30	—	0.5/1 351	—
53	6	20	NOV C303	5/1	0.6	254	15	R	90/30	—	0.5/1 351	—
54	6	15	NOV C303	5/1	0.6	254	2.5	R	90/30	—	0.5/1 351	—
55	6	10	NOV C303	5/1	0.6	254	3.5	R	90/30	—	0.5/1 351	—
56	6	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	NEG. TONE	90/30	—	1.5/1 351	—
57	6	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	POS. TONE	90/30	—	1.5/1 351	—

[표 2e]

58	6	2	NOV C303	5/1	0.9	280	7.8	POS. TONE	90/30	—	1.5/1 351	—
59	6	1.9	NOV C303	5/1	1.0	254	5.5	R	90/30	1.9	1.5/1 351	—
60	7	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30	4.2	2/1 351	—
61	8	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30	2.5	2/1 351	—
62	9	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30	3.0	2/1 351	—
63	10	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30	1.8	2/1 351	—
64	11	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30	6.0	2/1 351	—
65	12	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30	2.2	2/1 351	—
66	12	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/30	—	1.5/1 351	—
67	12	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9-10	POS. TONE	90/30	—	1.5/1 351	—
68	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.5	R	90/30	1.5	1.5/1 351	—
69	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.0	R	90/30	1.7	1.5/1 351	—
70	13	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30	3.8	2/1 351	—
71	14	5	NOV C303	5/1	1.0	254	9.6		90/0.5	3.4	2/1 351	—
72	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	4.25	1/1 351	—
73	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1 351	—
74	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
75	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	3.4	1/1 351	—
76	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1 351	—
77	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
78	14	4	NOV C303	5/1	2.8	365	2000	3D	90/0.5	3.75	1/1 351	—

[표 2f]

79	14	4	NOV C303	5/1	10.0	254	150	3D	90/0.5	7.2	0.5/1 351	—
80	14	4	NOV C303	5/1	2.6	365	750	3D	90/0.5	3.5	2/1 351	—
81	14	4	NOV C303	5/1	9.6	365	2800	3D	90/0.5	8.0	0.5/1 351	—
82	14	4	NOV C303	5/1	1.0	365	14155	R	90/0.5	2.2	1.5/1 351	—
83	14	2	NOV C303	5/1"	0.9	280	10-18	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
84	15	5	NOV C303	5/1	1.0	254	8.4		90/0.5	2.7	2/1 351	—
85	15	5	NOV C303	5/1	2.8	254	2.0	3D	90/0.5	4.0	1/1 351	—
86	15	5	NOV C303	5/1	2.7	365	1000	3D	90/0.5	3.7	1/1 351	—
87	15	4	NOV C303	5/1	9.2	365	2800	3D	90/0.5	9.5	0.5/1 351	—

7 B60 : 비이틀®(Beetle®) 우레아/포름알데히드 수지

8 C1123 : 사이멜® 1123 글리콜우릴 수지

9 PVP : 폴리비닐 페놀

이하의 표 3에는 비교 목적을 위해, 실시예 1의 실험방법에 따라 광산 발생제 및 산 경화수지를 병용하여 제조하였으나 이용 가능한 음화를 못한 감광성 조성물들의 비교 실험 결과들을 나타낸다.

[표 3] 비교예 심UV

실시예 번호	P.G.	중량%	AHRs	중량 비율	두께 um	피복면 조사		마스크	포스트 베이킹처리 ℃/시간	현상		열처리 ℃/분
				AHRs/P.G		파장(nm)	조사량 mJ/cm ²			분.회석비율 (물로 회석시킴)		
88	16	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	27	1/1 351	
89	17	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	6.1	1/1 351	
90	18	5	NOV C303	5/1	0.98	254	10	3D	90/30	1.9	1/1 351	
91	19	5	NOV C303	5/1	0.90	254	10	3D	90/30	1.6	2/1 351	
92	20	5	NOV C303	5/1	0.95	254	10	3D	90/30	3.6 2.5	2/1 + 1/1 351	
93	21	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30	1.4	2/1 351	
94	22	5	NOV C303	5/1	0.97	254	10	3D	90/30	1.3	2/1 351	
95	23	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30	4.5	2/1 351	
96	24	5	NOV C303	5/1	1.0	254	36		90/30	2.8	2/1 351	
97	25	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	2.4	5/1 351	
98	26	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	1.2	2/1 351	
99	27	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	1.9	2/1 351	
100	28	2	NOV C303	5/1	1.3	254	150		90/30	10	2/1 351	
101	28	2	NOV C303	5/1	1.3	365	200		90/30	10	2/1 351	
102	29	4	NOV C303	5/1	0.9	254	60		90/30	5	2/1 351	

이하의 표 4에는 X-선 조사를 이용하여 열적으로 안정하고 수성 현상이 가능한 음화를 형성하는 감광성 조성물을 제조하고자 병용한 광산 발생제 및 이들을 사용하여 수행한 실험 결과들을 나타낸다.

[표 4] X-선 광산 발생제를 이용한 감광성 조성물

실시예 번호	P.G.	중량%	AHRS	중량 비율 AHRS/P.G	두께 um	피복면 조사		A.E ¹⁰ %/	포스트 베이킹처리 ℃/시간	현상	
						파장(nm)	조사량 mj/cm ²			분, 회석비율 (물로 회석시킴)	
103	1	25	NOV C303	5/1	0.99	3	11	3/D ₂	90/30	4	0.5/1 351
104	1	30	NOV C303	5/1	1.12	3	11	3/D ₂	90/30	6	0.5/1 351
105	1	25	NOV C303	5/1	0.86	3	11	공기(air)	90/30	3.9	0.5/1 351

10 주변조사

실시예 번호	P.G.	중량%	AHRS	중량 비율 AHRS/P.G	두께 μm	피복면 조사		A.E ¹⁰ %/	포스트 베이킹처리 ℃/시간	현상	
						파장 (nm)	조사량 mJ/cm^2			분.회석비율 (물로 회석시킴)	
106	1	25	NOV C303	5/1	0.85	3	33	공기	90/30	5 1.25	0.5/1 + R 351
107	1	20	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/D ₂	90/30	4	0.5/1 351
108	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/D ₂	90/30	2.5	0.5/1 351
109	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/D ₂	100/30	2.2	0.5/1 351
110	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	H ₂ O 청지+공기	90/30	2.40	5/1 351
111	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	H ₂ O 청지+공기	100/30	2.2	0.5/1 351
112	1	15	NOV C303	5/1	0.89	3	11	3/D ₂	90/30	2.4	0.5/1 351
113	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3		He	90/30	-	1.5/1 351
114	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3	52	3/D ₂	90/23	-	0.5/1 351
115	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	3/D ₂	90/45	-	0.5/1 351
116	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	공기	90/23	-	0.5/1 351
117	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	H ₂ O 청지+공기	95/23	-	0.5/1-351
118	2	25	NOV C303	5/1	1.1	3	11	공기	90/30	0.25	0.5/1 351
119	2	25	NOV C303	5/1	0.96	3	33	공기	90/30	2.25 3.5	0.5/1 + R 351
120	2	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3		He	90/30	-	1.5/1 351
121	6	25	NOV C303	5/1	0.97	3	33	공기	90/30	1.2 3.9	0.5/1 351 + 회석되지 않음
122	6	25	NOV C303	5/1	0.95	3	33	공기	90/30	8.75	0.5/1 351
123	6	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	131	공기	95/25	8.75	1.5/1 351
124	9	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		1.5/1 351
125	10	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		0.5/1 351
126	12	25	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/D ₂	90/30	3	0.5/1 351
127	12	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	11	He	90/30		1.5/1 351
128	24	25	NOV C303	5/1	0.94	3	33	공기	90/30	0.75	0.5/1 351
129	11	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	33	He	90/30	-	1.5/1 351

이하의 표 5에는 비교 목적을 위해, 실시예 3의 실험방법에 따라 X-선 광산 발생제 및 산 경화수지를 병용하여 제조하였으나 이용 가능한 음화를 형성하지 못한 감광성 조성물들의 비교 실험 결과를 나타낸다.

[표 5] 비교예 X-선

실시예 번호	P.G.	중량%	AHRS	중량 비율 AHRS/P.G	두께 μm	피복면 조사		A.E	포스트 베이킹처리 ℃/시간	현상	
						파장 (nm)	조사량 mJ/cm^2			분.회석비율 (물로 회석시킴)	
130	26	25	NOV C303	5/1	87	3	11	3/D ₂	90/30	25	1.5/1 351

(57) 청구의 범위

청구항 1

산 경화수지계 및, 약 210~299nm 범위내의 화학선을 선택적으로 흡수하고, 상기 산 경화수지계와 병용 가능하며, 염기 수용액내에서 현상될 수 있고 및 심 UV선을 조사할 경우 할로겐 산을 발생시켜 고온에서 산 경화수지의 교차 결합반응을 활성화시킬 수 있는 할로겐화 유기 화합물들의 군으로부터 선택된 총분량의 광산 발생 화합물로 구성되어 열적으로 안정한 음화를 형성하는 내지 감광성 내식막 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 방사선 조사량이 최소한 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 때 광산 발생 화합물이 조성물내에 약 0.1~10중량%의 농도로 존재하는 내지 감광성 내식막 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 방사선 조사량이 최소한 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 일 때 광산 발생 화합물이 조성물내에 약 0.1~5중량%의 농도로 존재하는 내지 감광성 내식막 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 광산 발생 화합물 : 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 ; 1,1-비스[p-메톡시페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 ; 1,2,5,6,9,10-헥사브로모시클로도데칸 ; 1,10-디브로모데칸 ; 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2-디클로로에탄 ; 4,4'-디클로로-2-(트리클로로메틸)벤즈히드롤 또는 1,1-비스(클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 ; 헥사클로로디메틸 술폰 ; 2-클로로-6-(트리클로로페닐)피리딘 ; 0,0-디에틸-0-(3,5,6-트리클로로-2-피리딜)포스포로티오에이트 ; 1,2,3,4,5,6-헥사클로로시클로헥산 ; N(1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에틸)아세트아미드 ; 트리스[2,3-디브로모프로필]이소시아누레이트 ; 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2-디클로로에틸렌 ; 및 이들의 이성질체,

유사체, 동조체 및 잔류 화합물들로 구성된 군으로부터 선택된 할로겐화 유기 화합물인 네거 감광성 내식막 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 광산 발생 화합물이 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄, 1,1-비스[p-메톡시페닐]-2,2,2-트리클로로에탄, 1,1-비스[클로로페닐]-2,2-디클로로에탄, 트리스[2,3-디브로모프로필]이소시아누레이트 및 이들의 이성질체, 유사체, 동족체 및 잔류 화합물들로 구성된 군으로부터 선택된 네거 감광성 내식막 조성물.

청구항 6

산 경화 수지계 및, 약 210~299nm 범위내의 화학선을 선택적으로 흡수하고, 상기 산 경화수지계와 병용할 수 있으며 및 염기 수용액내에서 현상될 수 있는 광산 발생제로 이루어진 감광성 용액을 기판 표면위에 증착시키고 ; 증착된 감광성 용액을 약 90℃의 온도에서 30분 동안 소프트베이킹 처리하여 피복시킨 다음 ; 피복면의 일부에 심 자외선 스펙트럼내의 화학선 광원을 조사하고 ; 조사하지 않은 피복면 부위를 수성 염기 현상액으로 현상한 후 ; 이어서 조사한 피복면을 고온으로 가열하여 200℃ 이상의 온도에서 열적으로 안정한 음화를 형성하는 기판 표면위의 음화 제조방법.

청구항 7

산 경화수지계 및, X-선 스펙트럼내의 화학선을 흡수하고, 상기 산 경화수지계와 병용할 수 있으며, 염기 수용액을 이용하여 제거할 수 있고 및 심 X-선을 조사할 경우 산을 발생시켜 산 경화수지의 교차 결합반응을 고온에서 활성화시키는 충분한량의 광산 발생 화합물로 이루어진 열반적으로 안정한 음화를 형성하는 네거 감광성 내식막 조성물

청구항 8

제 7 항에 있어서, 산 경화수지 및 : 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄 ; 4,4'-디클로로-a-(트리클로로메틸) 벤즈히드롤 ; 0,0-디에틸-0-(3,5,6-트리클로로-2-피리딜)포스포로티오에이트 ; 1,2,3,4,5,6-헥사클로로시클로헥산(B-이성질체) ; N(1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에틸)아세트아미드 ; 트리스[2,3-디브로모프로필]이소시아누레이트 ; 및 트리스[2,3-디클로로프로필]포스페이트로 구성된 군으로부터 선택된 광산 발생 화합물 최소한 10중량%로 이루어진 네거 활성 X-선 감광성 내식막 조성물.

청구항 9

산 경화수지제 및, 감광성 조성물과 병용 가능하고 염기 수용액내에서 현상될 수 있는 알맞은 X-선 감응 광산 발생제 최소한 10중량%를 함유하는 감광성 용액을 기판 표면위에 증착시키고, 상기 감광성 용액을 약 90℃의 온도에서 30분간 동안 소프트베이킹 처리하여 피복시킨 다음, 피복면의 일부에 X-선 광원을 조사하고, 조사하지 않은 피복면의 부위를 수성 염기 현상액내에서 현상한 후, 이어서 조사한 피복면을 고온으로 가열하여 200℃ 이상의 온도에서 열적으로 안정하며 고도로 분해된 음화를 형성시킴을 특징으로 하는 약 0.2~1미크론의 해상도를 갖으며 열적으로 안정한 음화의 제조방법.