



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054400
(43) 공개일자 2024년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01) G03F 7/105 (2006.01)
H05K 3/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7012316
(22) 출원일자(국제) 2023년01월13일
심사청구일자 2024년04월12일

(85) 번역문제출일자 2024년04월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/000842
(87) 국제공개번호 WO 2023/136333
국제공개일자 2023년07월20일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-004558 2022년01월14일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가세이 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고

(72) 발명자
우노 다이스케
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고
아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이
사쿠라이 다카아키
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠초 1초메 1방 2고
아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 감광성 수지 적층체, 및 레지스트 패턴의 형성 방법

(57) 요약

알칼리 가용성 고분자의 코모노머 성분 중, 적어도 산 코모노머 성분에 대해서 그 종류 및 비율을 제어하여 각종 특성의 향상을 도모할 수 있는, 감광성 수지 조성물을 제공한다. 감광성 수지 조성물은, 이하의 성분 : (A) 알칼리 가용성 고분자, (B) 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 및 (C) 광 중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물로서, (A) 성분이, 적어도 하기의 코모노머 성분 : (a) 메타크릴산 또는 아크릴산, (b) 상기 (a) 성분으로서 선택된 산과는 상이한 카르복실산, 및 (c) 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 화합물에서 유래하는 구성 단위를 갖고, (A) 성분에 있어서의, (a) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과, (b) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1) 의 비율 (질량 비율 (a1)/질량 비율 (b1)) 이 1/10 ~ 10 이다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/029 (2013.01)

G03F 7/033 (2013.01)

G03F 7/092 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

H05K 3/064 (2013.01)

(72) 발명자

니시모토 히데아키

일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이

마츠오 유키

일본국 도쿄토 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

이하의 성분 :

(A) 알칼리 가용성 고분자,

(B) 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 및

(C) 광 중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물로서,

상기 (A) 성분이, 적어도 하기의 코모노머 성분 :

(a) 메타크릴산 또는 아크릴산,

(b) 상기 (a) 성분으로서 선택된 산과는 상이한 카르복실산, 및

(c) 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 화합물

에서 유래하는 구성 단위를 갖고,

상기 (A) 성분에 있어서의,

상기 (a) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과.

상기 (b) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1)

의 비율 (상기 질량 비율 (a1)/상기 질량 비율 (b1)) 이 1/10 ~ 10 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 비율 (상기 질량 비율 (a1)/상기 질량 비율 (b1)) 이 1/8 ~ 8 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분은, 코모노머 성분으로서 (d) 하이드록시알킬(메트)아크릴산에스테르에서 유래하는 구성 단위를 추가로 갖는, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (d) 성분은 하이드록시에틸메타크릴레이트인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 성분은 메타크릴산인, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 성분은 아크릴산인, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분에 있어서의,

상기 (a) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과,

상기 (b) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1) 의 합계는 1 ~ 65 질량% 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 성분은 스티렌 및/또는 벤질(메트)아크릴레이트를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분에 있어서의, 상기 (c) 성분에서 유래하는 구성 단위의 비율은 10 ~ 95 질량% 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 (c) 성분은 스티렌을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 (A) 성분에 있어서의, 상기 스티렌에서 유래하는 구성 단위의 비율이 45 ~ 95 질량% 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 감광성 수지 조성물의 고형분 총량을 기준으로 하여,

상기 (A) 성분 : 10 ~ 90 질량%,

상기 (B) 성분 : 5 ~ 70 질량%, 및

상기 (C) 성분 : 0.01 ~ 20 질량% 를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분은, 복수의 알칼리 가용성 고분자를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 질량 비율 (a1) 의 질량 평균과, 상기 질량 비율 (b1) 의 질량 평균의 관계 (질량 비율 (a1) 의 질량 평균 / 질량 비율 (b1) 의 질량 평균) 가 1/10 ~ 10 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자의 적어도 하나는,

상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한, 상기 비율을 만족하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자 중,

상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한,

상기 비율을 만족하는 알칼리 가용성 고분자의 비율은 10 질량% 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분의 산가가 50 ~ 600 mgKOH/g 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 성분은, 비스페놀 A 구조 및/또는 수소 첨가 비스페놀 A 구조를 갖는 화합물을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 성분은, 1 분자 중에 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3 개 이상 갖는 화합물을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 (C) 성분은, 헥사아릴비이미다졸 (HABI) 화합물을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

(D) 성분으로서 류코 염료를 추가로 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분에서 유래하는,

상기 (a) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과,

상기 (b) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1) 과,

상기 (c) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (c1) 이 하기 식 (1) ~ (3) :

$$10 \leq (a1) + (b1) \leq 50 \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq (a1)/(b1) \leq 8.0 \quad \dots (2)$$

$$30 \leq (c1) \leq 80 \quad \dots (3)$$

을 만족하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 (A) 성분은, 복수의 알칼리 가용성 고분자를 포함하고,

상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자의 적어도 하나는, 상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한,

상기 질량 비율 (a1), (b1) 및 (c1) 이, 상기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자 중,

상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한, 상기 질량 비율 (a1), (b1), (c1) 이 상기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는 알칼리 가용성 고분자의 비율은 10 질량% 이상인, 감광성 수지 조성물.

청구항 25

지지체와, 제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 감광성 수지층을 구비하는, 감광성 수지 적층체.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 감광성 수지층의, 상기 지지체와는 반대측에, 보호 필름을 구비하는, 감광성 수지 적층체.

청구항 27

제 25 항 또는 제 26 항에 기재된 감광성 수지 적층체를 기판에 적층하는 공정,

적층된 상기 감광성 수지 적층체의 감광성 수지층을 노광하는 공정, 및

노광된 상기 감광성 수지층을 현상하는 공정을 갖는, 레지스트 패턴 형성 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 노광을, 다이렉트 이미징 노광에 의해 실시하는, 레지스트 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물, 감광성 수지 적층체, 및 레지스트 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 퍼스널 컴퓨터 및 휴대 전화 등의 전자 기기에 탑재되는 프린트 배선판은, 포토리소그래피법에 의해 제작되어 왔다. 포토리소그래피법에서는, 예를 들어, 지지체와 감광성 수지층을 갖는 감광성 수지 적층체가, 감광성 수지층측(지지체와는 반대측)에서부터 기판에 적층된다. 이러한 감광성 수지층에 대해 노광 및 현상을 실시함으로써, 기판 상에 레지스트 패턴을 형성할 수 있고, 필요에 따라 도금 처리를 거친 후, 기판에 대해 에칭을 실시할 수 있다.

[0003] 여기서, 감광성 수지층을 얻기 위한 감광성 수지 조성물에 대해서, 다양한 제안이 이루어져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 무기성값 (I 값) 이 소정값 이하인 알칼리 가용성 고분자를 포함하는, 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다. 이 점, 소수성이 낮은 감광성 수지 조성물은, 현상액에 대한 용해성이 우수한 (현상성이 우수한) 경우가 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2 에는, 카르복실기 함유 수지와, α, β -불포화 이중 결합 및 에폭시기를 갖는 불포화 화합물의 부가 생성화물로서, 그 산가가 50 ~ 200 인 알칼리 가용성 고분자를 포함하는, 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 2 의 합성에 2 에 있어서, 카르복실기 함유 수지는, 아크릴산 36 질량부, 메타크릴산 43 질

량부, 및 메타크릴산메틸 10 질량부 등의 코모노머 성분으로 제조되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/244724호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평8-339081호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 특허문헌 1 및 2 의 감광성 수지 조성물은, 감광성 수지층의 현상성과, 얻어지는 레지스트 패턴의 해상성을 양립시키는 관점에서 개선의 여지가 있었다. 즉, 고해상성을 위한 하나의 수법으로서 감광성 수지층의 소수성을 향상시키는 것이 생각되지만, 감광성 수지층의 소수성을 향상시키면, 현상액에 대한 용해성이 저하되기 때문에, 현상 시간이 길어지는 경향이 있었다.
- [0007] 또, 최근 고해상성에 대한 요구로 인해, 기판에 대한 밀착성의 향상을 도모할 수 있는 감광성 수지층을 구비하는 감광성 수지 조성물의 제공도 기다려 왔다.
- [0008] 본 발명은, 상기 실정을 감안하여 제안된 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 알칼리 가용성 고분자의 코모노머 성분 중, 적어도 산 코모노머 성분에 대해서 그 종류 및 비율을 제어하여 각종 특성의 향상을 도모할 수 있는, 감광성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 목적은, 이러한 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 감광성 수지층을 구비하는 감광성 수지 적층체, 및 그것을 사용하여 실현되는, 레지스트 패턴의 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] [1]
- [0010] 이하의 성분 :
- [0011] (A) 알칼리 가용성 고분자,
- [0012] (B) 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 및
- [0013] (C) 광 중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물로서,
- [0014] 상기 (A) 성분이, 적어도 하기의 코모노머 성분 :
- [0015] (a) 메타크릴산 또는 아크릴산,
- [0016] (b) 상기 (a) 성분으로서 선택된 산과는 상이한 카르복실산, 및
- [0017] (c) 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 화합물
- [0018] 에서 유래하는 구성 단위를 갖고,
- [0019] 상기 (A) 성분에 있어서의,
- [0020] 상기 (a) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과,
- [0021] 상기 (b) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1)
- [0022] 의 비율 (상기 질량 비율 (a1)/상기 질량 비율 (b1)) 이 1/10 ~ 10 인, 감광성 수지 조성물.
- [0023] [2]
- [0024] 상기 비율 (상기 질량 비율 (a1)/상기 질량 비율 (b1)) 이 1/8 ~ 8 인, 항목 1 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0025] [3]

- [0026] 상기 (A) 성분은, 코모노머 성분으로서 (d) 하이드록시알킬(메트)아크릴산에스테르에서 유래하는 구성 단위를 추가로 갖는, 항목 1 또는 2 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0027] [4]
- [0028] 상기 (d) 성분은 하이드록시에틸메타크릴레이트인, 항목 3 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0029] [5]
- [0030] 상기 (a) 성분은 메타크릴산인, 항목 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0031] [6]
- [0032] 상기 (b) 성분은 아크릴산인, 항목 1 ~ 5 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0033] [7]
- [0034] 상기 (A) 성분에 있어서의,
- [0035] 상기 (a) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과,
- [0036] 상기 (b) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1) 의 합계는 1 ~ 65 질량% 인, 항목 1 ~ 6 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0037] [8]
- [0038] 상기 (c) 성분은 스티렌 및/또는 벤질(메트)아크릴레이트를 포함하는, 항목 1 ~ 7 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0039] [9]
- [0040] 상기 (A) 성분에 있어서의, 상기 (c) 성분에서 유래하는 구성 단위의 비율은 10 ~ 95 질량% 인, 항목 1 ~ 8 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0041] [10]
- [0042] 상기 (c) 성분은 스티렌을 포함하는, 항목 8 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0043] [11]
- [0044] 상기 (A) 성분에 있어서의, 상기 스티렌에서 유래하는 구성 단위의 비율이 45 ~ 95 질량% 인, 항목 10 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0045] [12]
- [0046] 상기 감광성 수지 조성물의 고형분 총량을 기준으로 하여,
- [0047] 상기 (A) 성분 : 10 ~ 90 질량%,
- [0048] 상기 (B) 성분 : 5 ~ 70 질량%, 및
- [0049] 상기 (C) 성분 : 0.01 ~ 20 질량%
- [0050] 를 포함하는, 항목 1 ~ 11 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0051] [13]
- [0052] 상기 (A) 성분은 복수의 알칼리 가용성 고분자를 포함하는, 항목 1 ~ 12 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0053] [14]
- [0054] 상기 질량 비율 (a1) 의 질량 평균과, 상기 질량 비율 (b1) 의 질량 평균의 관계 (질량 비율 (a1) 의 질량 평균 / 질량 비율 (b1) 의 질량 평균) 가 1/10 ~ 10 인, 항목 13 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0055] [15]
- [0056] 상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자의 적어도 하나는,

- [0057] 상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한, 상기 비율을 만족하는, 항목 13 또는 14에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0058] [16]
- [0059] 상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자 중,
- [0060] 상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한,
- [0061] 상기 비율을 만족하는 알칼리 가용성 고분자의 비율은 10 질량% 이상인, 항목 13 ~ 15 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0062] [17]
- [0063] 상기 (A) 성분의 산가가 50 ~ 600 mgKOH/g 인, 항목 1 ~ 16 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0064] [18]
- [0065] 상기 (B) 성분은, 비스페놀 A 구조 및/또는 수소 첨가 비스페놀 A 구조를 갖는 화합물을 포함하는, 항목 1 ~ 17 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0066] [19]
- [0067] 상기 (B) 성분은, 1 분자 중에 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3 개 이상 갖는 화합물을 포함하는, 항목 1 ~ 18 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0068] [20]
- [0069] 상기 (C) 성분은, 헥사아릴비이미다졸 (HABI) 화합물을 포함하는, 항목 1 ~ 19 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0070] [21]
- [0071] (D) 성분으로서 류코 염료를 추가로 포함하는, 항목 1 ~ 20 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0072] [22]
- [0073] 상기 (A) 성분에 있어서의,
- [0074] 상기 (a) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과,
- [0075] 상기 (b) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1) 과,
- [0076] 상기 (c) 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (c1) 이 하기 식 (1) ~ (3) :
- [0077] $10 \leq (a1) + (b1) \leq 50 \dots (1)$
- [0078] $0.5 \leq (a1)/(b1) \leq 8.0 \dots (2)$
- [0079] $30 \leq (c1) \leq 80 \dots (3)$
- [0080] 을 만족하는, 항목 1 ~ 21 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0081] [23]
- [0082] 상기 (A) 성분은, 복수의 알칼리 가용성 고분자를 포함하고,
- [0083] 상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자의 적어도 하나는, 상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한,
- [0084] 상기 질량 비율 (a1), (b1) 및 (c1) 이, 상기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는, 항목 22 에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0085] [24]
- [0086] 상기 (A) 성분에 포함되는 알칼리 가용성 고분자 중,
- [0087] 상기 (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한, 상기 질량 비율 (a1), (b1) 및 (c1) 이 상

기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는 알칼리 가용성 고분자의 비율은 10 질량% 이상인, 항목 23 에 기재된 감광성 수지 조성물.

- [0088] [25]
- [0089] 지지체와, 항목 1 ~ 24 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 감광성 수지층을 구비하는, 감광성 수지 적층체.
- [0090] [26]
- [0091] 상기 감광성 수지층의, 상기 지지체와는 반대측에, 보호 필름을 구비하는, 항목 25 에 기재된 감광성 수지 적층체.
- [0092] [27]
- [0093] 항목 25 또는 26 에 기재된 감광성 수지 적층체를 기판에 적층하는 공정,
- [0094] 적층된 상기 감광성 수지 적층체의 감광성 수지층을 노광하는 공정, 및
- [0095] 노광된 상기 감광성 수지층을 현상하는 공정
- [0096] 을 갖는, 레지스트 패턴 형성 방법.
- [0097] [28]
- [0098] 상기 노광을, 다이렉트 이미징 노광에 의해 실시하는, 항목 27 에 기재된 레지스트 패턴 형성 방법.

발명의 효과

- [0099] 본 발명에 관련된 감광성 수지 조성물에 따르면, 알칼리 가용성 고분자의 코모노머 성분 중, 적어도 산 코모노머 성분에 대해서 그 종류 및 비율을 제어하여, 감광성 수지층의 현상성의 향상을 도모할 수 있다. 게다가, 본 발명에 관련된 감광성 수지 조성물에 따르면, 감광성 수지층의 기판에 대한 밀착성, 및 레지스트 패턴의 해상성의 향상도 도모할 수 있다. 또, 본 발명에 따르면, 이러한 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 감광성 수지층을 구비하는 감광성 수지 적층체, 및 그것을 사용하여 실현되는, 레지스트 패턴의 형성 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0100] 이하, 본 발명의 실시형태 (이하, 「본 실시형태」라고 약기한다.) 를 설명한다. 다만, 본 발명은, 본 실시형태에 한정되지 않고, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다. 본 실시형태에 있어서, 「~」를 사용하여 기재한 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재된 수치를 그 범위 내에 포함한다. 또, 본 실시형태에 있어서, 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에서는, 어느 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 어느 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 실시예에 개시된 값으로 치환할 수도 있다.
- [0101] 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」은, 아크릴 또는 메타크릴을 의미하고, 「(메트)아크릴로일」은, 아크릴로일 또는 메타크릴로일을 의미하고, 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0102] [감광성 수지 조성물]
- [0103] [개략 구성]
- [0104] 본 실시형태에 관련된 감광성 수지 조성물은,
- [0105] 이하의 성분 :
- [0106] (A) 알칼리 가용성 고분자,
- [0107] (B) 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 및
- [0108] (C) 광 중합 개시제
- [0109] 를 포함한다. 본 명세서에서는, 상기 (A) ~ (C) 를, 간단히 「(A) 성분」 ~ 「(C) 성분」이라고도 칭한

다.

- [0110] 그리고, (A) 성분이, 적어도 하기의 코모노머 성분 :
- [0111] (a) 메타크릴산 또는 아크릴산,
- [0112] (b) 상기 (a) 성분으로서 선택된 산과는 상이한 카르복실산, 및
- [0113] (c) 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 화합물
- [0114] 에서 유래하는 구성 단위를 갖는다. 본 명세서에서는, 상기 (a) 및 (b) 를, 간단히 「(a) 산 코모노머 성분」 및 「(b) 산 코모노머 성분」이라고도 칭하고, 상기 (c) 를, 간단히 「(c) 코모노머 성분」이라고도 칭한다.
- [0115] 여기서, (A) 성분에 있어서의,
- [0116] (a) 산 코모노머 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과,
- [0117] (b) 산 코모노머 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1)
- [0118] 의 비율 (질량 비율 (a1)/질량 비율 (b1)) 이 1/10 ~ 10 이다. 여기서 말하는 「1/10」은, 예를 들어 「0.1」이다.
- [0119] 이러한 감광성 수지 조성물에서는, 알칼리 가용성 고분자의 코모노머 성분으로서 복수의 산 코모노머 성분이 병용되며, 또한, 그들 복수의 산 코모노머 성분과, 다른 코모노머 성분도 역시 병용되고 있다. 더욱이, 적어도 산 코모노머 성분에 대해서, 그 종류 및 함유 비율이 제어되어 있다.
- [0120] 이와 같은 감광성 수지 조성물에 따르면, 각종 특성 (감광성 수지층의 현상성, 감광성 수지층의 기관에 대한 밀착성, 및 레지스트 패턴의 해상성 등) 의 향상을 도모할 수 있다.
- [0121] 본 실시형태의 바람직한 양태의 하나에 있어서, 알칼리 가용성 고분자의 코모노머 성분으로서 복수의 산 코모노머 성분을 병용하며, 또한, 그들 복수의 산 코모노머 성분과, 다른 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 코모노머 성분도 역시 병용할 수 있다. 더욱이, 본 발명자들은, 적어도 산 코모노머 성분에 대해서, 그 종류 및 함유 비율을 제어하는 것이, 각종 성능의 향상으로 이어지는 것을 알아내어, 이와 같은 착상에 기초하여 본 실시형태가 제안된 것이다. 또, 본 실시형태의 바람직한 양태의 하나에 있어서, 다른 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 코모노머 성분에 대해서 비율을 제어할 수도 있으며, 이 경우, 각종 특성 (예를 들어, 감광성 수지층의 기관에 대한 밀착성, 및 레지스트 패턴의 해상성) 의 향상을 도모하기 쉽다.
- [0122] 이하, 감광성 수지 조성물을 구성하는 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0123] [(A) 성분 : 알칼리 가용성 고분자]
- [0124] (개략 구성)
- [0125] (A) 성분은, 알칼리성 용액에 가용인 고분자이다. (A) 성분은, 카르복실기를 갖는 것이 바람직하고, 또한, 현상성 향상의 관점에서 50 ~ 600 mgKOH/g 의 산가를 갖는 것이 바람직하고, 100 ~ 400 mgKOH/g 의 산가를 갖는 것이 보다 바람직하다. (A) 성분의 이러한 산가는, 60 mgKOH/g 이상이어도 되고, 80 mgKOH/g 이상이어도 되고, 100 mgKOH/g 이상이어도 되고, 500 mgKOH/g 이하여도 되고, 400 mgKOH/g 이하여도 된다. (A) 성분은 열가소성일 수 있다.
- [0126] 상기 산가는, (A) 성분 1 g 을 중화시키는 데에 필요한 수산화칼륨의 밀리 그램수를 가리킨다.
- [0127] (A) 성분의 중량 평균 분자량은, 5,000 ~ 500,000 인 것이 바람직하고, 10,000 ~ 200,000 인 것이 보다 바람직하고, 20,000 ~ 100,000 인 것이 더욱 바람직하고, 23,000 ~ 70,000 인 것이 특히 바람직하다. (A) 성분의 중량 평균 분자량이 상기 하한값 이상임으로써, 감광성 수지 적층체의 두께를 균일하게 유지하기 쉬워지고, 또한, 노광부의 현상액에 대한 내성을 확보하기 쉬워진다. 또, (A) 성분의 중량 평균 분자량이 상기 상한값 이하임으로써, 감광성 수지 적층체의 현상성을 유지하기 쉬워진다.
- [0128] 또, (A) 성분의 중량 평균 분자량 (Mw) 와, (A) 성분의 수 평균 분자량 (Mn) 의 비인 다분산도 (Mw/Mn) 은 1.0 ~ 6.0 인 것이 바람직하다.
- [0129] 상기 중량 평균 분자량 및 다분산도는, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 폴리스티렌의 검량선을 사용하여 측정된 중량 평균 분자량 및 다분산도를 의미한다. 그 중량 평균 분자량은, 예를 들어 이하의 조건

에서 측정할 수 있다.

- [0130] (GPC 조건)
- [0131] 펌프 : 히타치 L-6000 형 (주식회사 히타치 제작소 제조, 상품명)
- [0132] 칼럼 : 이하의 총 3 개
- [0133] Gelpack GL-R420
- [0134] Gelpack GL-R430
- [0135] Gelpack GL-R440 (이상, 히타치 카세이 주식회사 제조, 상품명)
- [0136] 용리액 : 테트라하이드로푸란
- [0137] 측정 온도 : 40 ℃
- [0138] 유량 : 2.05 mL/분
- [0139] 검출기 : 히타치 L-3300 형 RI (주식회사 히타치 제작소 제조, 상품명)
- [0140] 감광성 수지 조성물에 있어서의 (A) 성분의 함유량 (감광성 수지 조성물의 고형분 총량을 기준으로 한다. 이하, 특별히 명시하지 않는 한, 각 함유 성분에 있어서 동일하다.) 은, 바람직하게는 10 ~ 90 질량% 이고, 보다 바람직하게는 20 ~ 80 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 30 ~ 60 질량% 이다. (A) 성분의 함유량은, 감광성 수지층의 알칼리 현상성을 유지하는 관점에서, 상기 하한값 이상인 것이 바람직하다. 한편, 노광에 의해 형성되는 레지스트 패턴이 레지스트 재료로서의 성능을 충분히 발휘하는 관점에서, 상기 상한값 이하인 것이 바람직하다.
- [0141] 여기서, (A) 성분은, 적어도 하기의 코모노머 성분 :
- [0142] (a) 메타크릴산 또는 아크릴산,
- [0143] (b) 상기 (a) 산 코모노머 성분으로서 선택된 산과는 상이한 카르복실산, 및
- [0144] (c) 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 화합물
- [0145] 를 중합시킴으로써 얻어진다. 따라서, (A) 성분은, 적어도 (a) 산 코모노머 성분, (b) 산 코모노머 성분, 및 (c) 코모노머 성분의 각각에서 유래하는 구성 단위를 갖는다.
- [0146] ((a) 산 코모노머 성분)
- [0147] (a) 산 코모노머 성분은, 메타크릴산 또는 아크릴산이다. 일 양태에 있어서, 「메타크릴산」은, 화학식 $C_4H_6O_2$ 로 나타내는 화합물을 가리키고, 「아크릴산」은, 화학식 $C_3H_4O_2$ 로 나타내는 화합물을 가리킨다.
- [0148] ((b) 산 코모노머 성분)
- [0149] (b) 산 코모노머 성분은, 상기 (a) 산 코모노머 성분에서 선택된 산 코모노머 성분과는 상이한 카르복실산이다. (a) 산 코모노머 성분이 메타크릴산인 경우, (b) 산 코모노머 성분은, 메타크릴산과는 상이한 카르복실산이어도 된다. 또, (a) 산 코모노머 성분이 아크릴산인 경우, (b) 산 코모노머 성분은, 아크릴산과는 상이한 카르복실산이어도 된다. 또, (a) 산 코모노머 성분의 종류에 관계 없이, (b) 산 코모노머 성분은, 메타크릴산 및 아크릴산 모두와 상이한 카르복실산이어도 된다. (b) 산 코모노머 성분은, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이어도 되고, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이어도 된다. (b) 산 코모노머 성분은, 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0150] (b) 산 코모노머 성분은, 예를 들어, (a) 산 코모노머 성분이 메타크릴산인 경우, 아크릴산일 수 있고, (a) 산 코모노머 성분이 아크릴산인 경우, 메타크릴산일 수 있다.
- [0151] 또, (b) 산 코모노머 성분은, 예를 들어 메타크릴산 및 아크릴산 모두와 상이한 카르복실산일 수 있다. 메타크릴산 및 아크릴산 모두와 상이한 카르복실산으로는, 예를 들어, 신남산, 크로톤산, 숙신산 반 (半) 에스테르, 말레산 반에스테르, 푸마르산 반에스테르, 4-비닐벤조산, 숙신산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0152] 여기서, (A) 성분에 있어서의,

- [0153] (a) 산 코모노머 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과,
- [0154] (b) 산 코모노머 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1)
- [0155] 의 비율 (질량 비율 (a1)/질량 비율 (b1)) 이 1/10 ~ 10 (예를 들어, 10.0) 이다.
- [0156] (a) 산 코모노머 성분 및 (b) 산 코모노머 성분으로서 선택 가능한 카르복실산은, 그 종류에 따라 감광성 수지 조성물, 및 감광성 수지층의 특성에 미치는 영향이 다르다. 따라서, 알칼리 가용성 고분자의 코모노머 성분 중, 적어도 산 코모노머 성분에 대해서, 그 종류 및 비율을 제어함으로써, 감광성 수지층의 각종 특성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0157] 상기와 동일한 관점에서 비율 (질량 비율 (a1)/질량 비율 (b1)) 은, 1/8 ~ 8 (예를 들어 8.0) 인 것이 바람직하고, 1/7 ~ 7.0 인 것이 보다 바람직하고, 1/5 ~ 5.0 인 것이 더욱 바람직하고, 1/4.2 ~ 4.2 인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0158] (a) 산 코모노머 성분은, 메타크릴산인 것이 바람직하다. 이에 따르면, 메타크릴산에 의한 공현을 얻어, 각종 특성이 우수한 감광성 수지층을 실현하기 쉬워진다.
- [0159] 여기서, (a) 산 코모노머 성분은 메타크릴산, 및 (b) 산 코모노머 성분은 아크릴산인 것이 보다 바람직하다. 메타크릴산 및 아크릴산 중, 소수성이 비교적 높은 메타크릴산에 의한 공현을 얻음으로써, 레지스트 패턴의 해상성의 향상을 도모하기 쉬워지고, 또한, 유리 전이 온도가 비교적 낮은 아크릴산에 의한 공현을 얻음으로써, 현상성 향상을 도모하기 쉬워진다. 따라서, 양자의 산에 의한 공현을 바람직하게 얻을 수 있고, 그 결과, 각종 특성 (감광성 수지층의 현상성, 및 레지스트 패턴의 해상성 등) 의 향상을 도모할 수 있다.
- [0160] 예를 들어, (a) 성분으로서 사용 가능한 메타크릴산에 비해서, (b) 성분으로서 사용 가능한 아크릴산은, 그 유리 전이 온도 (Tg) 가 작다. 따라서, 예를 들어, 메타크릴산 및 아크릴산의 경우에 착안했을 때, 적어도 산 코모노머 성분에 대해서, 그 종류 및 함유 비율을 제어함으로써, (A) 성분 전체로서의 소수성을 확보하면서, 또한 해상성 향상에 유리하도록 Tg 를 조정할 수 있다.
- [0161] 또, (a) 산 코모노머 성분은, 메타크릴산 또는 아크릴산이고, (b) 산 코모노머 성분은, 메타크릴산 및 아크릴산 모두와 상이한 카르복실산을 포함해도 된다. 이에 따르면, 메타크릴산 및 아크릴산 모두와 상이한 카르복실산에 의한 공현을 얻어, 각종 특성이 우수한 감광성 수지층을 실현하기 쉬워진다.
- [0162] (A) 성분에 있어서의, (a) 산 코모노머 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과, (b) 산 코모노머 성분에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1) 의 합계는 1 ~ 65 질량% 인 것이 바람직하다. 이에 따르면, 다른 코모노머 성분이 포함되는 여지를 확보할 수 있고, 각종 용도에 따른 조성 설계의 폭을 넓히기 쉬워진다. 또한, (A) 성분에 있어서의, 코모노머 성분의 구성 단위의 비율은, 대체로 그 코모노머 성분의 주입량에 상당한다. 상기 합계는, 상기와 동일한 관점에서 5 ~ 50 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 35 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 30 질량% 인 것이 특히 바람직하다.
- [0163] ((c) 코모노머 성분의 병용)
- [0164] (c) 코모노머 성분은, (A) 성분을 얻기 위한 코모노머 성분의 하나이고, 방향족 구조 또는 지환식 구조를 갖는 화합물이다. (c) 코모노머 성분이 이러한 구성을 가짐으로써, 레지스트 패턴의 밀착성의 향상을 도모할 수 있다. (c) 코모노머 성분은, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이어도 되고, (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물이어도 된다. (c) 코모노머 성분은, 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0165] 방향족 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 스티렌, 스티렌 유도체, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 스티렌 유도체로서는, 예를 들어, 4-메틸스티렌, 4-하이드록시스티렌, 4-메톡시스티렌, 4-클로로스티렌, 4-(클로로메틸)스티렌 등을 들 수 있다.
- [0166] 지환식 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등의 고리형 탄화수소기를 1 개 갖는 기 또는 그들의 유도체로 이루어지는 기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르, 디시클로펜타닐기, 디시클로헵타닐기, 아다만틸기, 이소보르닐기 등의 고리형 탄화수소를 2 이상 갖는 기 또는 그들의 유도체로 이루어지는 기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0167] (c) 코모노머 성분은, 스티렌 및/또는 벤질(메트)아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 스티렌을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 따르면, 현상 시간이 장기화되는 경우에도, 레지스트 패턴의 밀착성

의 향상을 도모하기 쉬워진다.

- [0168] (A) 성분에 있어서의 (c) 코모노머 성분의 함유 비율은, 10 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 40 ~ 90 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 45 ~ 80 질량% 인 것이 더욱더 바람직하고, 65 ~ 80 질량% 인 것이 특히 바람직하다. 이러한 범위에 따르면, 양호한 알칼리 가용성을 유지하기 쉽고, 또한, 레지스트 패턴의 밀착성의 향상을 도모하기 쉽다.
- [0169] (c) 코모노머 성분이 스티렌을 포함하고, 스티렌의 함유 비율이 45 질량% 이상, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 55 질량%, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상, 특히 바람직하게는 65 질량% 이상인 것이, 레지스트 패턴의 밀착성의 향상을 도모하기 쉽다는 관점에서 바람직하다. (c) 코모노머 성분이 스티렌을 포함하는 경우, 그 스티렌의 함유 비율은 95 질량% 이하여도 된다.
- [0170] 감광성 수지층의 현상성과, 얻어지는 레지스트 패턴의 해상성을 양립시키고, 또한, 기판에 대한 밀착성을 향상시키는 관점에서, (A) 성분은, (a) 메타크릴산, (b) 아크릴산, 및 (c) 스티렌을 코모노머 성분으로서 함유하는 것이 바람직하고, (a) 메타크릴산에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (a1) 과, (b) 아크릴산에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (b1) 과, (c) 스티렌에서 유래하는 구성 단위의 질량 비율 (c1) 을 사용하여, 하기 식 (1) ~ (3) :
- [0171] $10 \leq (a1)+(b1) \leq 50 \dots (1)$
- [0172] $0.5 \leq (a1)/(b1) \leq 8.0 \dots (2)$
- [0173] $30 \leq (c1) \leq 80 \dots (3)$
- [0174] 을 전부 만족하는 것이 바람직하고,
- [0175] 하기 식 (4) ~ (6) :
- [0176] $15 \leq (a1)+(b1) \leq 35 \dots (4)$
- [0177] $1.0 \leq (a1)/(b1) \leq 6.0 \dots (5)$
- [0178] $45 \leq (c1) \leq 75 \dots (6)$
- [0179] 을 전부 만족하는 것이 보다 바람직하고,
- [0180] 하기 식 (7) ~ (9) :
- [0181] $20 \leq (a1)+(b1) \leq 30 \dots (7)$
- [0182] $2.0 \leq (a1)/(b1) \leq 4.2 \dots (8)$
- [0183] $50 \leq (c1) \leq 70 \dots (9)$
- [0184] 를 전부 만족하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0185] ((d) 코모노머 성분의 임의적인 병용)
- [0186] (A) 성분은, 코모노머 성분으로서 하이드록시알킬(메트)아크릴산에스테르(「(d) 코모노머 성분」이라고도 칭한다.) 에서 유래하는 구성 단위를 추가로 가질 수 있다. 이러한 화합물은, 수산(OH) 기를 갖고 있으며, 그래서, 예를 들어 메타크릴산 또는 아크릴산과 비교해서 친수성이 높다. 따라서, (A) 성분은, (d) 코모노머 성분의 임의적인 병용에 의해, 감광성 수지층의 현상성을 제어하기 쉬워진다. (d) 코모노머 성분은 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0187] 하이드록시알킬(메트)아크릴산에스테르로서는, 예를 들어, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시헥실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0188] (d) 코모노머 성분은, 하이드록시에틸메타크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다. 이에 따르면, 입수가 용이하고, 그러면서도, 현상성을 제어하기 쉽다.
- [0189] (A) 성분에 있어서의 (d) 코모노머 성분의 함유 비율은, 1.0 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하고, 1.5 ~ 40 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 2.0 ~ 20 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

- [0190] (다른 코모노머 성분의 추가적인 임의적인 병용)
- [0191] (A) 성분은, 상기 (a) 산 코모노머 성분 및 (b) 산 코모노머 성분, 그리고 (c) 코모노머 성분 및 (d) 코모노머 성분으로서 선택 가능한 코모노머 모두와 상이한 코모노머 성분 (「다른 코모노머 성분」이라고도 칭한다.) 을, 추가로 병용할 수 있다.
- [0192] 다른 코모노머 성분으로서는, 예를 들어, (메트)아크릴산알킬에스테르, 공액 디엔 화합물, 극성 모노머 (하이드록시알킬(메트)아크릴레이트를 제외한다.), 가교성 모노머, 산 무수물 (예를 들어, 말레산 무수물) 등을 들 수 있다.
- [0193] (메트)아크릴산알킬에스테르는, 사슬형 알킬에스테르 및 고리형 알킬에스테르의 쌍방을 포함하는 개념이고, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 노닐(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, n-테트라데실(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0194] 공액 디엔 화합물로서는, 예를 들어, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-펜닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔, 3-부틸-1,3-옥타디엔 등을 들 수 있다.
- [0195] 극성 모노머로서는, 예를 들어, 메타크릴산 2-아미노에틸 등의 아미노기 함유 모노머 ; (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 모노머 ; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴, α-시아노 에틸아크릴레이트 등의 시아노기 함유 모노머 ; 글리시딜(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 3,4-에폭시시클로헥실 등의 에폭시기 함유 모노머 ; 등을 들 수 있다.
- [0196] 가교성 모노머로서는, 예를 들어 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다.
- [0197] ((A) 성분에 관한 각종 양태)
- [0198] (A) 성분은, 복수의 알칼리 가용성 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, (A) 성분은, (A1) 메타크릴산 및 스티렌을 포함하는 알칼리 가용성 고분자와 (A2) 아크릴산 및 스티렌을 포함하는 알칼리 가용성 고분자의 조합이어도 되고, (A2) 아크릴산 및 스티렌을 포함하는 알칼리 가용성 고분자와 (A3) 메타크릴산 및 하이드록시에틸 메타크릴레이트를 포함하는 알칼리 가용성 고분자의 조합이어도 된다.
- [0199] 그리고, 상기 질량 비율 (a1), 상기 질량 비율 (b1), 상기 질량 비율 (c1) 각각의 질량 평균은, 예를 들어, (A) 성분이 N 종의 알칼리 가용성 고분자를 포함하는 경우, 그 알칼리 가용성 고분자의 총합에 대하여,
- [0200] 제 1 알칼리 가용성 고분자 (고분자 1) 의 비율을 X1,
- [0201] 제 2 알칼리 가용성 고분자 (고분자 2) 의 비율을 X2,
- [0202] 제 N 알칼리 가용성 고분자 (고분자 N) 의 비율을 XN
- [0203] 으로 했을 때, 하기 식 :
- [0204] $(a1) = (X1 \times a1-1) + (X2 \times a1-2) + \dots + (XN \times a1-N)$
- [0205] $(b1) = (X1 \times b1-1) + (X2 \times b1-2) + \dots + (XN \times b1-N)$
- [0206] $(c1) = (X1 \times c1-1) + (X2 \times c1-2) + \dots + (XN \times c1-N)$
- [0207] a1-1 : 고분자 1 에 있어서의 (a) 성분의 질량 비율
- [0208] a1-2 : 고분자 2 에 있어서의 (a) 성분의 질량 비율
- [0209] a1-N : 고분자 N 에 있어서의 (a) 성분의 질량 비율
- [0210] b1-1 : 고분자 1 에 있어서의 (b) 성분의 질량 비율
- [0211] b1-2 : 고분자 2 에 있어서의 (b) 성분의 질량 비율
- [0212] b1-N : 고분자 N 에 있어서의 (b) 성분의 질량 비율

- [0213] c1-1 : 고분자 1 에 있어서의 (c) 성분의 질량 비율
- [0214] c1-2 : 고분자 2 에 있어서의 (c) 성분의 질량 비율
- [0215] c1-N : 고분자 N 에 있어서의 (c) 성분의 질량 비율로 나타낸다.
- [0216] 이 경우, 알칼리 가용성 고분자의 전체로서 비율 ((a1)/(b1)) 이 상기 비율의 범위이면 되고, 단독의 알칼리 가용성 고분자로서는 상기 비율의 범위가 아닌 경우도 있을 수 있다.
- [0217] 본 실시형태에 있어서는, 질량 비율 (a1) 의 질량 평균과, 질량 비율 (b1) 의 질량 평균의 관계 (질량 비율 (a1) 의 질량 평균/질량 비율 (b1) 의 질량 평균) 가 1/10 ~ 10 인 것이, 본 실시형태의 효과를 발휘하기 쉽다는 관점에서 바람직하다.
- [0218] 한편, (A) 성분 에 포함되는 알칼리 가용성 고분자의 적어도 하나는, (a) ~ (b) 산 코모노머 성분과, (c) 코모노머 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한, 상기 비율을 만족할 수 있다. 즉, (A) 성분이 어느 단독의 알칼리 가용성 고분자에 의해 구성되는 경우에는 그 알칼리 가용성 고분자가, 그리고, (A) 성분이 복수의 알칼리 가용성 고분자에 의해 구성되는 경우에는 그 복수 중 적어도 하나의 알칼리 가용성 고분자가, 단독으로 본 발명의 (A) 성분으로서 요구되는 필수 요건을 만족할 수 있다.
- [0219] 감광성 수지 조성물은, 일 양태에 있어서, (A) 성분 에 포함되는 알칼리 가용성 고분자 중, (a) 성분 ~ (c) 성분에서 유래하는 구성 단위를 가지며, 또한, 비율을 만족하는 알칼리 가용성 고분자의 비율은 10 질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0220] 또, (A) 성분 에 포함되는 알칼리 가용성 고분자의 적어도 하나가, 본 발명의 (A) 성분으로서 요구되는 필수 요건을 만족하는 경우, (A) 성분 에 포함되는 알칼리 가용성 고분자 중, 그 요건을 만족하는 알칼리 가용성 고분자의 비율은 10 질량% 이상인 것이 바람직하다. 이러한 알칼리 가용성 고분자의 비율은, 30 질량% 이상이어도 되고, 40 질량% 이상이어도 되고, 50 질량% 이상이어도 된다. 이러한 알칼리 가용성 고분자의 비율은, 100 질량% 이하여도 되고, 60 질량% 이하여도 된다.
- [0221] [(B) 성분 : 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물]
- [0222] (B) 성분은, 그 구조 중에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이다. (B) 성분은, 비스페놀 A 구조 및/또는 수소 첨가 비스페놀 A 구조를 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 따르면, 본 발명의 효과를 발휘하기 쉬워진다. (B) 성분의 총량 중, 비스페놀 A 구조 및/또는 수소 첨가 비스페놀 A 구조를 갖는 화합물이, 30 질량% 이상, 50 질량% 이상, 80 질량% 이상, 90 질량% 이상 포함되어도 된다. (B) 성분 중, 비스페놀 A 구조 및/또는 수소 첨가 비스페놀 A 구조를 갖는 화합물의 함량이, 다른 (B) 성분의 각 화합물의 함량 중에서 가장 많아도 된다. 또한, (B) 성분으로서, 에틸렌성 불포화 결합을 1 개 갖는 화합물, 에틸렌성 불포화 결합을 2 개 갖는 화합물, 에틸렌성 불포화 결합을 3 개 갖는 화합물, 에틸렌성 불포화 결합을 4 개 갖는 화합물, 및 에틸렌성 불포화 결합을 5 개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. 상이한 종류의 이들 화합물이 병용되어도 된다.
- [0223] 일 양태에 있어서, (B) 성분이, 에틸렌성 불포화 결합을 2 개 이상 갖는 화합물을, 30 질량% 이상, 50 질량% 이상, 80 질량% 이상, 90 질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 이에 따르면, 본 실시형태에 의한 효과를 발휘하기 쉬워진다.
- [0224] (B) 성분으로서, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 결합을 2 개 갖는 화합물과 에틸렌성 불포화 결합을 3 개 이상 갖는 화합물은 병용되어 되고, 또한, 에틸렌성 불포화 결합을 3 개 이상 갖는 서로 상이한 화합물은 병용되어도 된다. 에틸렌성 불포화 결합을 3 개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들어, 4 개의 에틸렌성 불포화 결합, 5 개의 에틸렌성 불포화 결합, 또는 6 개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, (B) 성분은, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화 결합을 3 개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 또한, 1 분자 중에 에틸렌성 불포화 결합을 4 개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0225] 예를 들어, (B) 성분으로서, 비스페놀 A 의 양단에 각각 평균 1 몰 ~ 15 몰씩의 알킬렌옥사이드를 부가한 폴리알킬렌글리콜의 디(메트)아크릴레이트 ; 트리메틸올프로판에 평균 3 몰 ~ 25 몰의 알킬렌옥사이드를 부가한 폴리알킬렌트리올의 트리(메트)아크릴레이트 ; 글리세린 ; 트리메틸올프로판 ; 펜타에리트리톨 ; 디글리세린 ; 디트리메틸올프로판 ; 이소시아누레이트 고리 등에 폴리알킬렌옥사이드기를 부가하거나, ε-카프로락톤 변성하거나 함으로써 얻어진 알코올을 (메트)아크릴레이트로 변환함으로써 얻어지는 화합물, 또는 그것들을 알킬렌옥사이드기 또는 ε-카프로락톤으로 변성하지 않고, 직접 (메트)아크릴산을 반응시킨 화합물 ; 펜타에리트리톨에

평균 4 몰 ~ 35 몰의 알킬렌옥사이드를 부가한 폴리올의 테트라(메트)아크릴레이트 ; 디펜타에리트리톨에 평균 4 ~ 30 몰의 알킬렌옥사이드를 부가한 폴리올의 헥사(메트)아크릴레이트 ; 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0226] 구체적으로, (B) 성분은 포함되어도 되는 화합물의 종류로서는,
- [0227] 비스페놀 A 의 양단에 각각 평균 5 몰씩의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 폴리에틸렌글리콜의 디메타크릴레이트,
- [0228] 디펜타에리트리톨에 평균 13 몰의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 헥사메타크릴레이트,
- [0229] 비스페놀 A 의 양단에 각각 평균 1 몰씩의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 폴리에틸렌글리콜의 디메타크릴레이트,
- [0230] EO (에틸렌옥사이드) 변성 수소 첨가 비스페놀 A 디메타크릴레이트,
- [0231] 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트,
- [0232] 펜타에리트리톨에 평균 15 몰의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 테트라메타크릴레이트,
- [0233] 폴리(프로필렌글리콜)디메타크릴레이트,
- [0234] EO (에틸렌옥사이드) 변성 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 및
- [0235] 글리세린에 평균 9 몰의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 트리메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0236] 감광성 수지 조성물에 있어서의 (B) 성분의 함유량은, 바람직하게는 5 ~ 70 질량%, 보다 바람직하게는 20 ~ 60 질량%, 더욱 바람직하게는 30 ~ 50 질량% 이다. (B) 성분의 함유량은, 감광성 수지층의 경화 불량, 및 현상 시간의 지연을 억제하는 관점에서, 상기 하한값 이상인 것이 바람직하다. 또, 경화된 감광성 수지층의 제거성을 향상시키는 관점에서, 상기 상한값 이하인 것이 바람직하다.
- [0237] [(C) 성분 : 광 중합 개시제]
- [0238] (C) 성분은, 활성 광선에 의해 라디칼을 발생시키고, 이에 따라, (B) 성분의 중합을 개시시킬 수 있는 화합물이다.
- [0239] (C) 성분으로서, 예를 들어, 헥사아릴비미다졸 화합물, N-아릴- α -아미노산 화합물, 퀴논 화합물, 방향족 케톤 화합물, 안트라센 유도체, 아세토페논 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물, 벤조인 화합물, 벤조인에테르 화합물, 디알킬케탈 화합물, 티오크산톤 화합물, 디알킬아미노벤조산에스테르 화합물, 옥심에스테르 화합물, 아크리딘 화합물, 피라졸린 유도체, N-아릴아미노산의 에스테르 화합물, 및 할로겐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0240] 헥사아릴비미다졸 화합물로서는, 예를 들어, 2-(*o*-클로로페닐)-4,5-디페닐비미다졸 (별명 : 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비미다졸), 2,2',5-트리스-(*o*-클로로페닐)-4-(3,4-디메톡시페닐)-4',5'-디페닐비미다졸, 2,4-비스-(*o*-클로로페닐)-5-(3,4-디메톡시페닐)-디페닐비미다졸, 2,4,5-트리스-(*o*-클로로페닐)-디페닐비미다졸, 2-(*o*-클로로페닐)-비스-4,5-(3,4-디메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2-플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,3-디플루오로메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,4-디플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,5-디플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,6-디플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,3,4-트리플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,3,5-트리플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,3,6-트리플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,4,5-트리플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,4,6-트리플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 2,2'-비스-(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 및 2,2'-비스-(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-비미다졸, 로핀 이량체 등을 들 수 있다.
- [0241] 로핀 이량체, 즉, 2,4,5-트리아릴비미다졸의 이량체로서는, 예를 들어, 2-(*o*-클로로페닐)-4,5-디페닐비미다졸 이량체, 2-(*o*-클로로페닐)-4,5-비스-(*m*-메톡시페닐)비미다졸 이량체, 2-(*p*-메톡시페닐)-4,5-디페닐비미다졸 이량체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 고감도, 해상성 및 밀착성의 관점에서 2-(*o*-클로로페닐)-4,5-디페닐비

미다졸 이량체가 바람직하다.

- [0242] N-아릴- α -아미노산 화합물로서는, 예를 들어 N-페닐글리신, N-메틸-N-페닐글리신, N-에틸-N-페닐글리신 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N-페닐글리신은, 증감 효과가 높기 때문에 바람직하다.
- [0243] 퀴논 화합물로서는, 예를 들면, 2-에틸안트라퀴논, 옥타에틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-벤즈안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트라퀴논, 2-메틸-1,4-나프토퀴논, 2,3-디메틸안트라퀴논, 3-클로로-2-메틸안트라퀴논 등을 들 수 있다.
- [0244] 방향족 케톤 화합물로서는, 예를 들어, 벤조페논, 미힐러케톤[4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논], 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논 등을 들 수 있다. 방향족 케톤 화합물로서는, 증감 효과 및 밀착성의 관점에서 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논도 들 수 있다.
- [0245] 본 명세서에서는, 용어 「안트라센 유도체」는, 안트라센 및 그것으로부터 유도되는 화합물의 양방을 포함하는 것이다. 안트라센 유도체로서는, 예를 들어, 안트라센, 9,10-디알콕시안트라센, 9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디페닐안트라센, 2-에틸안트라퀴논, 옥타에틸안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-벤즈안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논 등을 들 수 있다. 증감 효과 및 밀착성의 관점에서는 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디페닐안트라센이 바람직하고, 특히 9,10-디페닐안트라센이 바람직하다.
- [0246] 아세토페논 화합물로서는, 예를 들면, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)-페닐(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1 등을 들 수 있다. 아세토페논 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, 이르가큐어 시리즈 (시바 스페셜티 케미컬즈사 제조 : 이르가큐어-907, 이르가큐어-369, 및 이르가큐어-379 등) 를 들 수 있다.
- [0247] 아실포스핀옥사이드 화합물로서는, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤질디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 아실포스핀옥사이드 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, 루시린 TPO (BASF 사 제조) 및 이르가큐어-819 (시바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 를 들 수 있다.
- [0248] 벤조인 화합물 및 벤조인에테르 화합물로서는, 예를 들어, 벤조인, 벤조인에틸에테르, 벤조인페닐에테르, 메틸벤조인, 에틸벤조인 등을 들 수 있다.
- [0249] 디알킬케탈 화합물로서는, 예를 들어, 벤질디메틸케탈, 벤질디에틸케탈 등을 들 수 있다.
- [0250] 티오크산톤 화합물로서는, 예를 들어, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2-클로로티오크산톤 등을 들 수 있다.
- [0251] 디알킬아미노벤조산에스테르 화합물로서는, 예를 들면, 디메틸아미노벤조산에틸, 디에틸아미노벤조산에틸, 에틸-p-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실-4-(디메틸아미노)벤조에이트 등을 들 수 있다.
- [0252] 옥심에스테르 화합물로서는, 예를 들어, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-O-벤조일옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(O-에톡시카르보닐)옥심 등을 들 수 있다. 옥심에스테르 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, CGI-325, 이르가큐어-OXE01, 및 이르가큐어-OXE02 (모두 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조) 를 들 수 있다.
- [0253] 아크리딘 화합물로서는, 감도, 해상성, 입수성 등의 면에서, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵탄 또는 9-페닐아크리딘이 바람직하다.
- [0254] 피라졸린 유도체로서는, 밀착성 및 레지스트 패턴의 직사각형성의 관점에서 1-페닐-3-(4-tert-부틸-스티릴)-5-(4-tert-부틸-페닐)-피라졸린, 1-페닐-3-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸-페닐)-피라졸린 및 1-페닐-3-(4-비페닐)-5-(4-tert-옥틸-페닐)-피라졸린이 바람직하다.
- [0255] N-아릴아미노산의 에스테르 화합물로서는, 예를 들어, N-페닐글리신의 메틸에스테르, N-페닐글리신의 에틸에스테르, N-페닐글리신의 n-프로필에스테르, N-페닐글리신의 이소프로필에스테르, N-페닐글리신의 1-부틸에스테르, N-페닐글리신의 2-부틸에스테르, N-페닐글리신의 tert 부틸에스테르, N-페닐글리신의 펜틸에스테르, N-페닐글리신의 헥실에스테르, N-페닐글리신의 헵틸에스테르, N-페닐글리신의 옥틸에스테르 등을 들 수 있다.

- [0256] 할로겐 화합물로서는, 예를 들어, 브롬화 아밀, 브롬화 이소아밀, 브롬화 이소부틸렌, 브롬화 에틸렌, 브롬화 디페닐메틸, 브롬화 벤질, 브롬화 메틸렌, 트리브로모메틸페닐술폰, 사브롬화 탄소, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이이트, 트리클로로아세트아미드, 요오드화 아밀, 요오드화 이소부틸, 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(p-클로로페닐)에탄, 클로르화 트리아진 화합물, 디알틸요오드늄 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 트리브로모메틸페닐술폰이 바람직하다.
- [0257] 감광성 수지 조성물에 있어서의 (C) 성분의 함유량은, 0.01 ~ 20 질량% 가 바람직하고, 0.5 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하다. (C) 성분의 함유량을 상기 범위 내로 조정함으로써, 충분한 감도가 얻어지지 쉬워지기 때문에, 감광성 수지층의 저부에까지 충분히 광을 투과시키기 쉬워지고, 나아가서는 고해상을 실현하기 쉬워진다.
- [0258] 고감도, 해상성 및 밀착성의 관점에서 (C) 성분으로서 로핀 이량체를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 감광성 수지 조성물 중의 로핀 이량체의 함유량은, 0.1 ~ 15 질량% 가 바람직하고, 0.5 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0259] (C) 성분으로서, 안트라센 유도체와 헥사아틸비이미다졸 화합물을 병용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 감광성 수지 조성물 중의 (C) 성분 (예를 들어, 안트라센 유도체)의 함유량은, 0.5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01 질량% ~ 0.4 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 또한 감광성 수지 조성물 중의 헥사아틸비이미다졸 화합물의 함유량은, 0.1 ~ 10 질량% 인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 5 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0260] [(D) 성분 : 류코 염료]
- [0261] (D) 성분은, 미노광부의 발색성과 우수한 박리 특성을 부여하기 위해서, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에 배합할 수 있다.
- [0262] (D) 성분으로서, 예를 들어, 류코 크리스탈 바이올렛 (트리스[4-(디메틸아미노)페닐]메탄), 3,3-비스(p-디메틸아미노페닐)-6-디메틸아미노프탈리드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 류코 크리스탈 바이올렛이 바람직하다.
- [0263] 감광성 수지 조성물에 있어서의 (D) 성분의 함유량은, 그 감광성 수지 조성물의 고형분의 합계 질량에 대하여 0.01 ~ 2 질량% 인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 1.5 질량% 인 것이 보다 바람직하다. (D) 성분의 함유량이 이 범위 내로 조절함으로써, 양호한 발색성과 감도를 실현할 수 있다.
- [0264] [다른 성분]
- [0265] 감광성 수지 조성물은, 원하는 바에 따라, 베이스 염료 ((D) 성분 이외의 염료), 산화 방지제, 안정화제, 증감제, 가소제 등을 포함할 수 있다. 다른 성분은, 상기 (A) ~ (D) 이외의 성분이다.
- [0266] 베이스 염료로서는, 예를 들어, 베이직 그린 1 [CAS 번호 (이하, 동일) : 633-03-4] (예를 들면, Aizen Diamond Green GH, 상품명, 호도가야 화학 공업 제조), 폭신 [632-99-5], 메틸 바이올렛 [603-47-4], 메틸 그린 [82-94-0], 빅토리아 블루 B [2580-56-5], 베이직 블루 7 [2390-60-5] (예를 들면, Aizen Victoria Pure Blue BOH, 상품명, 호도가야 화학 공업 제조), 로다민 B [81-88-9], 로다민 6G [989-38-8], 베이직 옐로우 2 [2465-27-2] 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 착색성, 색상 안정성 및 노광 콘트라스트를 향상시키는 관점에서, 베이직 그린 1 이 바람직하다. 이것들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용 가능하다.
- [0267] 감광성 수지 조성물에 있어서의 베이스 염료의 함유량은, 바람직하게는 0.001 ~ 3 질량% 이고, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량% 이고, 더욱 바람직하게는 0.04 ~ 1 질량% 이다. 베이스 염료의 함유량은, 양호한 착색성을 얻는 관점에서, 상기 하한값 이상인 것이 바람직하고, 한편, 감광성 수지층의 감도를 유지하는 관점에서, 상기 상한값 이하인 것이 바람직하다.
- [0268] 산화 방지제로서는, 예를 들어, 트리페닐포스파이트 (예를 들어, ADEKA 사 제조, 상품명 : TPP), 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트 (예를 들어, ADEKA 사 제조, 상품명 2112), 트리스(모노노닐페닐)포스파이트 (예를 들어 ADEKA 사 제조, 상품명 : 1178), 비스(모노노닐페닐)-디노닐페닐포스파이트 (예를 들어, ADEKA 사 제조, 상품명 : 329K) 등을 들 수 있다. 이것들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용 가능하다.
- [0269] 감광성 수지 조성물에 있어서의 산화 방지제의 함유량은, 바람직하게는 0.01 ~ 0.8 질량% 이고, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 0.3 질량% 이다. 산화 방지제의 함유량은, 레지스트 패턴의 색상 안정성을 양호하게 발현시키고, 또한, 감광성 수지층의 감도를 향상시키는 관점에서, 상기 하한값 이상인 것이 바람직하다. 한편, 레지스트 패턴의 발색성을 억제하면서 색상 안정성을 양호하게 발현시키고, 또한, 밀착성을 향상시키는 관점에

서, 상기 상한값 이하인 것이 바람직하다.

- [0270] 안정화제는, 감광성 수지 조성물의 열 안정성 및/또는 보존 안정성을 향상시키는 관점에서 사용할 수 있다. 안정화제로서는, 예를 들어, 라디칼 중합 금지제와 글리시딜기를 갖는 알킬렌옥사이드 화합물 중 적어도 일방을 들 수 있다. 이것들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용 가능하다.
- [0271] 라디칼 중합 금지제로서는, 예를 들어, p-메톡시페놀, 하이드로퀴논, 피로갈롤, 나프틸아민, tert-부틸카테콜, 염화제일구리, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 니트로소페닐하이드록시아민알루미늄염 (예를 들어, 니트로소페닐하이드록실아민이 3 몰 부가된 알루미늄염 등), 디페닐니트로소아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 또는 니트로소페닐하이드록실아민이 3 몰 부가된 알루미늄염이 바람직하다. 이것들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용 가능하다.
- [0272] 글리시딜기를 갖는 알킬렌옥사이드 화합물로서는, 예를 들어, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르 (예를 들어, 교에이샤 화학 (주) 제조의 에포라이트 1500NP), 노나에틸렌글리콜디글리시딜에테르 (예를 들어, 교에이샤 화학 (주) 제조의 에포라이트 400E), 비스페놀 A-프로필렌옥사이드 2 몰 부가물 디글리시딜에테르 (예를 들어, 교에이샤 화학 (주) 제조의 에포라이트 3002), 1,6-헥산디올디글리시딜에테르 (예를 들어, 교에이샤 화학 (주) 제조의 에포라이트 1600) 등을 들 수 있다. 이것들은, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용 가능하다.
- [0273] 감광성 수지 조성물에 있어서의, 라디칼 중합 금지제와 글리시딜기를 갖는 알킬렌옥사이드 화합물의 합계 함유량은, 바람직하게는 0.001 ~ 3 질량% 이고, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 1 질량% 이다. 합계 함유량은, 감광성 수지 조성물에 양호한 보존 안정성을 부여하는 관점에서, 상기 하한값 이상인 것이 바람직하고, 한편, 감광성 수지층의 감도를 유지하는 관점에서, 상기 상한값 이하인 것이 바람직하다.
- [0274] [감광성 수지 조성물 조합 (調合) 액]
- [0275] 감광성 수지 조성물에 용매를 첨가함으로써, 감광성 수지 조성물 조합액을 제조할 수 있다. 바람직한 용매로서는, 예를 들어, 아세톤 및 메틸에틸케톤 (MEK) 등의 케톤류 ; 메탄올, 에탄올 및 이소프로필알코올 등의 알코올류 ; 를 들 수 있다. 감광성 수지 조성물 조합액의 점도가 25 °C 에서 500 ~ 4000 mPa·sec 가 되도록, 감광성 수지 조성물에 용매를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0276] [감광성 수지 적층체, 드라이 필름 레지스트 및 전사 필름]
- [0277] 감광성 수지 조성물 또는 감광성 수지 조성물 조합액을 사용하여, 감광성 수지층, 나아가서는 감광성 수지 적층체를 얻을 수 있다. 감광성 수지 적층체는, 예를 들어, 지지체 (지지 필름) 와 지지체에 적층된 감광성 수지층을 갖는다. 감광성 수지 적층체는, 필요에 따라 지지체와는 반대측인 면에 보호 필름을 가질 수 있다. 감광성 수지 적층체는, 본 발명의 효과를 현저하게 발휘하기 쉬워지는 관점에서, 드라이 필름 레지스트 또는 전사 필름인 것이 바람직하고, 드라이 필름 레지스트인 것이 보다 바람직하다.
- [0278] 지지체는, 노광 광원으로부터 방사되는 광을 투과하는 투명한 것이 바람직하다. 이와 같은 지지체로서는, 바람직하게는 플라스틱 필름이고, 구체적으로는 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리비닐알코올 필름, 폴리염화비닐 필름, 염화비닐 공중합체 필름, 폴리염화비닐리덴 필름, 염화비닐리덴 공중합 필름, 폴리메타크릴산메틸 공중합체 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리아크릴로니트릴 필름, 스티렌 공중합체 필름, 폴리아미드 필름, 셀룰로오스 유도체 필름 등을 들 수 있다. 이들 필름은, 필요에 따라 연신된 것을 사용해도 된다.
- [0279] 지지체의 헤이즈는 5 이하인 것이 바람직하다. 지지체의 두께는, 얇은 것이 화상 형성성 및 경제성의 면에서 유리하지만, 강도를 유지하는 기능도 고려하면, 10 ~ 30 μm 인 것이 바람직하다.
- [0280] 상기에서 설명된 감광성 수지층은, 감광성 수지 조성물을 포함하거나, 또는 감광성 수지 조성물로 이루어질 수 있다. 감광성 수지 적층체에 있어서의 감광성 수지층의 막두께는, 바람직하게는 3 ~ 100 μm 이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 50 μm, 더욱 바람직하게는 15 ~ 50 μm 이다. 감광성 수지층의 두께가 3 μm 에 가까워질수록 해상성은 향상되고, 100 μm 에 가까워질수록 막 강도가 향상되므로, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0281] 감광성 수지 적층체에 사용되는 보호 필름의 중요한 특성은, 적당한 밀착력을 갖는 것이다. 요컨대, 보호 필름의 감광성 수지층에 대한 밀착력이, 지지체의 감광성 수지층에 대한 밀착력보다 충분히 작아서, 보호 필름이 감광성 수지 적층체로부터 용이하게 박리될 수 있는 것이 바람직하다. 보호 필름으로서, 예를 들어,

폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에스테르 필름 등을 사용할 수 있다. 보호 필름의 막두께는, 10 ~ 100 μm 가 바람직하고, 10 ~ 50 μm 가 보다 바람직하다.

[0282] 감광성 수지층으로부터 보호 필름을 바람직하게 박리시킬 수 있도록, 이형층을, 보호 필름의 표면에 부여할 수 있다. 이형층은, 예를 들어, 실리콘 화합물과 비실리콘 화합물로 분류된다.

[0283] 실리콘 화합물로서는, 예를 들어, 양말단 실라놀폴리디메틸실록산과 폴리메틸수소실록산 또는 폴리메틸메톡시실록산을 반응시킨 축합 반응형 실리콘 수지 ; 디메틸실록산·메틸비닐 실록산 공중합체 또는 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체와 폴리메틸수소실록산을 반응시킨 부가 반응형 실리콘 수지 ; 아크릴실리콘 및 에폭시 함유 실리콘 등을, 자외선 또는 전자선으로 경화시킨 자외선 경화형 또는 전자선 경화형 실리콘 수지 ; 에폭시 변성 실리콘 수지 (실리콘 에폭시), 폴리에스테르 변성 실리콘 수지 (실리콘 폴리에스테르), 아크릴 변성 실리콘 수지 (실리콘 아크릴), 페놀 변성 실리콘 수지 (실리콘 페놀), 알키드 변성 실리콘 수지 (실리콘 알키드), 멜라민 변성 실리콘 수지 (실리콘 멜라민) 등의 변성 실리콘 수지 ; 를 들 수 있다.

[0284] 비실리콘 화합물로서는, 예를 들어, 알키드 (또는 알키드라고도 한다) 수지, 장사슬 알킬계 수지, 아크릴계 수지, 및 폴리올레핀계 수지 등을 들 수 있다.

[0285] 이형층의 막두께는, 바람직하게는 0.001 ~ 2 μm , 보다 바람직하게는 0.005 ~ 1 μm , 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 μm 이다. 막두께가 상기 상한값 이하이면, 도막 외관이 양호해지기 쉽고, 또한, 도막을 충분히 경화시키기 쉬워진다. 한편, 막두께가 상기 하한값 이상인 경우, 충분한 이형성을 확보하기 쉬워진다.

[0286] [감광성 수지 적층체의 제조 방법]

[0287] 감광성 수지 적층체는, 지지체에, 감광성 수지층과 필요에 따라 보호 필름을 순차적으로 적층함으로써 제조할 수 있다. 제조 방법으로서, 예를 들어, 감광성 수지층에 사용하는 감광성 수지 조성물을, 이것들을 용해시키는 용제와 혼합시켜, 감광성 수지 조성물 조합액 (도공액) 을 제조한다. 이어서, 지지체에, 도공액을 바 코터 또는 롤 코터를 사용하여 도포하고, 건조시키며, 지지체에 감광성 수지층을 적층한다. 그리고, 필요에 따라, 감광성 수지층에 보호 필름을 라미네이트함으로써, 감광성 수지 적층체를 제조할 수 있다.

[0288] [레지스트 패턴의 형성 방법]

[0289] 본 실시형태에 관련된 감광성 수지 적층체를 사용하는 레지스트 패턴의 형성 방법은, 이하의 공정 :

[0290] 감광성 수지 적층체를 기판에 적층하는 공정 ;

[0291] 적층된 감광성 수지 적층체의 감광성 수지층을 노광하는 공정 ; 및

[0292] 노광된 감광성 수지층을 현상하는 현상 공정 ;

[0293] 을, 바람직하게는 이 차례로 포함한다.

[0294] [적층 공정]

[0295] 적층 공정에서는, 구체적으로는, 감광성 수지 적층체가 보호 필름을 갖는 경우에는 그 감광성 수지 적층체로부터 보호 필름을 박리한 후, 라미네이터로 감광성 수지층을 기판 표면에 가열 압착하고, 1 회 또는 복수 회 라미네이트한다. 기판의 재료로서는, 예를 들어, 구리, 스테인리스강 (SUS), 유리, 산화인듐주석 (ITO) 등을 들 수 있다. 라미네이트 시의 가열 온도는 일반적으로 40 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 가열 압착은, 롤을 구비한 라미네이터를 사용하거나, 또는 기판과 감광성 수지층의 적층물을 수 회 반복하여 롤에 통과시킴으로써 실시할 수 있다. 가열 압착은, 원하는 바에 따라 감압 환경 하에서 실시할 수 있다.

[0296] [노광 공정]

[0297] 노광 공정에서는, 노광기를 사용하여 감광성 수지층을 활성광에 노광한다. 노광은, 원하는 바에 따라 지지체를 박리한 후에 실시할 수 있다. 포토마스크를 통하여 노광하는 경우에는, 노광량은, 광원 조도 및 노광 시간에 따라 결정되고, 광량계를 사용하여 측정해도 된다. 노광 공정에서는, 다이렉트 이미징 노광을 실시해도 된다. 다이렉트 이미징 노광에 있어서는, 포토마스크를 사용하지 않고 기판 상에 직접 묘화 장치에 의해 노광한다. 광원으로서, 파장 350 ~ 410 nm 의 반도체 레이저 또는 초고압 수은등이 사용된다. 묘화 패턴이 컴퓨터에 의해 제어되는 경우, 노광량은, 노광 광원의 조도 및 기판의 이동 속도에 따라 결정된다.

[0298] 노광 공정에서 사용하는 광 조사 방법은, 투영 노광법, 프록시미터 노광법, 컨택트 노광법, 다이렉트 이미징 노광법, 전자선 직모법에서 선택되는 적어도 1 종류의 방법인 것이 바람직하고, 투영 노광 방법 또는 다이렉트 이

미정 노광법에 의해 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[0299] [현상 공정]

[0300] 현상 공정에서는, 지지체를 박리한 후, 감광성 수지층의 비노광부(비패턴부)를, 현상액에 용해시켜 제거한다. 현상액은, 알칼리 수용액을 포함한다. 네거티브형의 감광성 수지 조성물을 사용한 경우, 현상 공정에서는, 미노광부를 제거함으로써 레지스트 패턴을 얻는다. 포지티브형의 감광성 수지 조성물을 사용한 경우, 노광부를 제거함으로써 레지스트 패턴을 얻는다.

[0301] 알칼리 수용액으로서, Na_2CO_3 , K_2CO_3 등의, 무기 알칼리 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 알칼리 수용액은, 감광성 수지층의 특성에 맞춰 선택할 수 있고, 바람직하게는 0.2 ~ 2 질량% 농도의 Na_2CO_3 수용액이다. 알칼리 수용액에는, 계면 활성제와, 소포제와, 현상을 촉진시키기 위한 소량의 유기 용제 등을 혼입시킬 수 있다. 현상 공정에 있어서의 현상액의 온도는, 18 ~ 40 °C 의 범위에서 일정 온도로 유지하는 것이 바람직하다.

[0302] 필요에 따라, 현상 공정 후, 얻어진 레지스트 패턴을 100 ~ 300 °C 에서 가열하는, 가열 공정을 실시할 수 있다. 가열 공정을 실시함으로써, 레지스트 패턴의 내약품성, 및 해상성을 향상시키기 쉬워진다. 여기에 서의 가열은, 열풍, 적외선, 원적외선 등의 방식을 이용하여 실시할 수 있다.

[0303] [에칭 공정]

[0304] 상기 레지스트 패턴의 형성 방법에 의해 레지스트 패턴을 형성하고, 이어서, 필요에 따라 도금 처리를 실시한 후, 기판에 대해 에칭을 실시함으로써, 레지스트 패턴에 대응하는 배선 패턴을 기판에 형성할 수 있다.

[0305] 에칭 공정은, 예를 들어 레지스트 패턴 위에서부터 에칭액을 분사하는 수법을 채용할 수 있다. 에칭 방법으로서, 산성 에칭, 알칼리 에칭 등을 들 수 있다. 에칭액으로서, 예를 들어, 염산 수용액, 염화제이철 수용액, 또는 그것들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0306] 도금 처리는, 이미 알려진 도금법에 따라서, 현상에 의해 노출된 부분을, 금속 도금(예를 들어 황산구리 도금액에 의한 금속 도금) 또는 뿔뿔 도금함으로써 실시할 수 있다.

[0307] 도금 처리를 실시하는 경우에는 그 도금 처리 후, 도금 처리를 생략하는 경우에는 에칭 공정 후, 현상액보다 강한 알칼리성을 갖는 수용액(박리액)에 의해 레지스트 패턴을 박리할 수 있다. 박리액은, 예를 들어, 농도가 약 2 ~ 5 질량%, 또한, 온도가 약 40 °C ~ 70 °C 인, NaOH 또는 KOH 의 수용액, 또는, 유기 아민계 화합물의 수용액이 바람직하다.

[0308] 상기 서술한 각종 파라미터는, 특별히 언급이 없는 한, 후술하는 실시예에 있어서의 측정 방법에 준하여 측정된다. 이하에, 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0309] 실시예

[0310] [실시예 1 ~ 18 및 비교예 1 ~ 10]

[0311] <1. 감광성 수지 조성물의 조제>

[0312] 이후에 기재된 표에 나타내는 각 성분을 혼합하고, 추가로 용매인 아세톤을, 고형분이 60 질량% 가 될 때까지 첨가하고, 충분히 교반, 혼합하여 감광성 수지 조성물 조합액을 조제하였다. 표 안의 값은, 고형분량이다.

[0313] <2. 감광성 수지 적층체의 제조>

[0314] 얻어진 조합액을, 16 μm 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(지지체)에, 바 코터를 사용하여 균일하게 도포하고, 95 °C 의 건조기 내에서 3 분간 건조시킴으로써, 감광성 수지층(드라이 필름)을 형성하였다. 감광성 수지층의 두께는 25 μm 였다. 그 후, 감광성 수지층의, PET 필름을 적층하지 않은 측에, 보호 필름으로서 19 μm 두께의 폴리에틸렌 필름(타마폴리(주) 제조, GF-18)을 첩합시켜 감광성 수지 적층체를 얻었다.

[0315] <3. 기판의 표면 정돈>

[0316] 구리 피복 적층 기판의 표면에 대해, 연마기를 사용한 표면 처리와, 10 질량% H_2SO_4 수용액에 의한 세정을 순차

적으로 실시함으로써, 그 표면을 정돈하고, 이에 따라, 두께 18 μm 의 구리박이 적층된, 두께 0.4 mm의 구리 피복 적층 기판(기판)을 얻었다.

[0317] <4. 평가용 기판의 제작>

[0318] 라미네이트 :

[0319] 감광성 수지 적층체의 폴리에틸렌 필름(보호 필름)을 박리시키면서, 핫 롤 라미네이터(아사히 카세이 일렉트로닉스(주) 제조, AL-700)를 사용하여, 상기와 같이 표면을 정돈한 후에 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 예열된 기판에, 감광성 수지 적층체를 롤 온도 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 라미네이트하였다. 이에 따라, 평가용 기판을 얻었다. 에어 압력은 0.35 MPa, 라미네이트 속도는 1.5 m/min로 하였다.

[0320] 노광 :

[0321] 실시예 1 ~ 18 및 비교예 1 ~ 10은, 직접 묘화 노광기(오크 제작소 제조의 FDi-3, 주파장 400 nm)에 의해, 소정의 다이렉트 이미징(DI)노광용 묘화 패턴을 사용하여, 평가용 기판을 노광하였다. 노광은, 상기 묘화 패턴의 L(라인)/S(스페이스)=10 μm /10 μm 의 개소를 노광, 현상했을 때의 경화 레지스트 패턴의 선폭이 10 μm 가 되는 노광량으로 실시하였다.

[0322] 실시예 19, 20은, 분할 투영 노광 장치((주)우시오 전기 제조의 UX2003 SM-MS04, i선 밴드 패스 필터 사용)에 의해 소정의 마스크 패턴을 사용하여, i선 단색광으로 노광하였다. 노광은, 상기 마스크 패턴의 L(라인)/S(스페이스)=10 μm /10 μm 의 개소를 노광, 현상했을 때의 경화 레지스트 패턴의 선폭이 10 μm 가 되는 노광량으로 실시하였다.

[0323] 가열 :

[0324] 노광 후 1분 경과한 평가용 기판을, 핫 롤 라미네이터(아사히 카세이(주)사 제조, AL-700)를 사용하여 가열하였다. 롤 온도는 105 $^{\circ}\text{C}$, 에어압은 0.30 MPa, 라미네이트 속도는 1 m/min였다.

[0325] 현상 :

[0326] PET 필름(지지 필름)을 박리한 후, 알칼리 현상기((주)후지 기코 제조, 드라이 필름용 현상 장치)를 사용하여, 폴론 타입의 노즐로부터 스프레이압 0.15 MPa로, 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 1 질량% Na_2CO_3 수용액을, 최소 현상 시간의 2배의 시간에 걸쳐서 스프레이하였다. 이에 따라, 감광성 수지층의 미노광 부분을 용해 제거하였다(현상). 현상 후, 현상 시간의 1.5배의 시간에 걸쳐서 순수로 세정하고, 에어 나이프로 탈수 처리 후, 온풍 건조를 실시함으로써, 평가용 경화막을 갖는 기판을 얻었다.

[0327] <5. 평가 방법>

[0328] 최소 현상 시간 :

[0329] 상기 방법으로 현상을 실시하고, 미노광 부분의 감광성 수지층이 완전히 용해되는 데에 필요로 하는 가장 짧은 시간을 최단 현상 시간으로 하였다.

[0330] 최소 현상 시간(단위 : 초)이 짧을수록, 현상성이 양호한 것을 의미한다. 최소 현상 시간을 하기와 같은 기준에 따라 평가하였다.

[0331] A : 25 초 이하

[0332] B : 25 초를 초과하고 또한 30 초 이하

[0333] C : 30 초를 초과하고 또한 40 초 이하

[0334] D : 40 초를 초과하다

[0335] 해상도 평가 :

[0336] 본 평가에는, 감광성 수지 적층체를, 상기 <라미네이트>에 기재된 방법으로 라미네이트한 후, 15분 경과 후의 평가용 기판을 사용하였다. 평가용 기판에 대해, 다양한 사이즈로 라인/스페이스=1/1의 포지티브 패턴 또는 네거티브 패턴을 노광하였다. 그 후, 상기 <현상>에 기재된 방법에 의해 현상하였다. 얻어진 패턴에 대해서, 형성되어 있던 최소의 패턴 폭을 광학 현미경에 의해 관찰하고, 이하의 기준에 따라 해상성을 평가하였다.

- [0337] A : 최소 패턴 폭이 5 μm 이하
- [0338] B : 최소 패턴 폭이 5 μm 를 초과하고 또한 6 μm 이하
- [0339] C : 최소 패턴 폭이 6 μm 를 초과하고 또한 7 μm 이하
- [0340] D : 최소 패턴 폭이 7 μm 를 초과하다
- [0341] 밀착성 평가 :
- [0342] 본 평가에는, 감광성 수지 적층체를, 상기 <라미네이트> 에 기재된 방법으로 라미네이트한 후, 15 분 경과 후의 평가용 기판을 사용하였다. 평가용 기판에 대해, 다양한 사이즈로 독립 라인의 패턴을 직접 묘화 노광하였다. 그 후, 상기 <현상> 에 기재된 방법에 의해 현상하였다. 얻어진 패턴을 광학 현미경에 의해 배율 100 배로 관찰하고, 이하의 기준에 따라 밀착성을 평가하였다. 정상적으로 형성이란, 레지스트에 사행(蛇行) 및 결손이 발생하지 않은 것을 가리킨다.
- [0343] A : 정상적으로 형성된 최소 패턴이 8 μm 이하
- [0344] B : 정상적으로 형성된 최소 패턴이 8 μm 를 초과하고 또한 9 μm 이하
- [0345] C : 정상적으로 형성된 최소 패턴이 9 μm 를 초과하고 또한 10 μm 이하
- [0346] D : 정상적으로 형성된 최소 패턴이 10 μm 를 초과하다
- [0347] 프레스 플로 평가 :
- [0348] 감광성 수지 적층체를 가로 세로 2.5 cm 로 잘라내어, 커버 필름 (보호 필름) 을 박리시킨 후, PET 필름 가로 세로 10 cm 의 중앙에 끼우고, 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 유압 프레스에 의해 100 kg 의 힘을 5 분간 가하였다. 그 후, 감광성 수지층의 비어져나옴 폭을 4 방향 (총 8 지점) 에 있어서 측정하고, 그 평균값을 구하였다. 본 시험은 2 회 실시하여, 그 평균값을 프레스 플로 시험의 값으로 하고, 이하의 기준에 따라 프레스 플로를 평가하였다.
- [0349] A : 100 μm 이하
- [0350] B : 100 μm 를 초과하고 또한 150 μm 이하
- [0351] C : 150 μm 를 초과하고 또한 200 μm 이하
- [0352] D : 200 μm 를 초과하다
- [0353] 지지체의 박리 강도 (택성) :
- [0354] 본 평가에는, 상기 <라미네이트> 에 기재된 방법으로 감광성 수지 적층체를 편면에 라미네이트한 평가용 기판을 준비하고, 24 시간 23 $^{\circ}\text{C}$, 50 % 상대 습도 하에 방치하였다. 그 후, 1 인치 폭의 지지체 (본 실시예에서는 PET 필름) 를 100 mm/min 의 속도로 180 $^{\circ}$ 박리시키고, 그 때의 강도를, 텐실론 RTM-500 (토요 정기 제조) 으로 측정하고, 이하의 기준에 따라 박리 강도를 평가하였다.
- [0355] A : 박리 강도가 3.0 gf 미만
- [0356] D : 박리 강도가 3.0 gf 이상
- [0357] 박리 시험 :
- [0358] 본 평가에서는, 35 μm 압연 구리박을 적층한 1.6 mm 두께의 구리 피복 적층판의 표면을, 습식 버프 롤 연마에 의해 표면을 정돈한 것을, 평가용 기판으로 사용하였다. 연마는, 스리엠 (주) 제조, 스카치 브라이트 (등록 상표) HD#600 을 사용하며, 2 회 실시하였다.
- [0359] 감광성 수지층의 두께가 25 μm 인 감광성 수지 적층체로부터 폴리에틸렌 필름을 박리시키면서, 표면 정돈 후의 평가용 기판에, 핫 롤 라미네이터 (아사히 카세이 (주) 제조, AL-700) 를 사용하여, 롤 온도 105 $^{\circ}\text{C}$, 에어 압력 0.35 MPa, 및 라미네이트 속도 1.5 m/분의 조건 하에서 라미네이트하였다.
- [0360] 라미네이트 후 15 분 경과한 평가용 기판을 사용하며, 그 평가용 기판에 대해 4 cm \times 6 cm 의 장방형 패턴을, 상기 <노광> 에 기재된 방법으로 노광한 후, 상기 <현상> 에 기재된 방법에 의해 현상하였다. 얻어진 평가용 기판을 4 cm \times 6 cm 로 잘라내어, 50 $^{\circ}\text{C}$, R-101 (미츠비시 가스 화학 (주) 제조) 의 박리액에

침지하고, 평가용 기관으로부터 감광성 수지층이 완전히 박리될 때까지의 시간을 측정하고, 이를 박리 시간으로 하여, 이하의 기준에 따라 박리성을 평가하였다.

[0361]

A : 박리 시간이 20 s 이하

[0362]

B : 박리 시간이 20 s 를 초과하고 또한 25 s 이하

[0363]

D : 박리 시간이 25 s 를 초과하다

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
성분 A-1	26								52						
성분 A-2		26								52					
성분 A-3			26								52				
성분 A-4				26								52			
성분 A-5					26								52		
성분 A-6						26								52	
성분 A-7							26								52
성분 A-8	26	26	26	26	26	26	26	26							
성분 A-9															
성분 A-10								21							
성분 A-11															
성분 A-12															
성분 B-1	34	34	34	34	34	34	34	34							
성분 B-2									2	2	2	2	2	2	2
성분 B-3															
성분 B-4															
성분 B-5															
성분 B-6									11	11	11	11	11	11	11
성분 B-7									2	2	2	2	2	2	2
성분 B-8									13	13	13	13	13	13	13
성분 B-9									7	7	7	7	7	7	7
성분 C-1	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
성분 D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
성분 E-1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
성분 F-1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
성분 F-2															
성분 F-3															
성분 F-4															
성분 G-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0364]

표 2

	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
성분 A-1	26	26	26	26	26										
성분 A-2															
성분 A-3															
성분 A-4															
성분 A-5															
성분 A-6															
성분 A-7															
성분 A-8	26	26	26	26	26	26	26	26	52						
성분 A-9						26				52					
성분 A-10	42						26				52		48	4	
성분 A-11								26				52			
성분 A-12	10												4	48	52
성분 B-1			34	34	34	34	34	34							
성분 B-2	2								2	2	2	2	2	2	2
성분 B-3		2													
성분 B-4		2													
성분 B-5		2													
성분 B-6	11	8							11	11	11	11	11	11	11
성분 B-7	2								2	2	2	2	2	2	2
성분 B-8	13	13							13	13	13	13	13	13	13
성분 B-9	7	12							7	7	7	7	7	7	7
성분 C-1	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
성분 D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
성분 E-1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
성분 F-1	0.25	0.25	0.25			0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
성분 F-2			0.25												
성분 F-3				0.25											
성분 F-4					0.25										
성분 Q-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0365]

표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
(A) 성분 중의 매트릭스폴산의 함량 비율	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	17.5	22.6	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0
(A) 성분 중의 아크릴산의 함량 비율	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0	5.0	10.0	2.4	5.0	5.0	5.0	10.0	10.0	10.0	20.0
비율 (a1)/(b1)	9.0	9.0	9.0	4.5	4.5	4.5	1.8	9.4	4.0	4.0	4.0	2.0	2.0	2.0	0.5
(c) 성분 중의 (A) 성분 중의 (A) 성분 중의 함량 비율	67.5	67.5	67.5	65.0	52.5	45.0	65.0	65.5	75.0	75.0	75.0	70.0	45.0	30.0	70.0
(A) 성분 중의 (A) 성분 중의 함량 비율	65.0	60.0	35.0	60.0	52.5	45.0	60.0	65.0	70.0	60.0	50.0	60.0	45.0	30.0	60.0
최소 관찰 시간	B	B	B	A	A	A	A	B	B	B	B	A	A	A	A
해상도 (네가티브 패턴)	A	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B
해상도 (포지티브 패턴)	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
밀착성	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B
프레스 물도	A	B	B	B	B	B	B	A	A	B	B	B	B	B	B
박리 강도	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
박리성	A	B	B	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B

[0366]

표 4

	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
(A) 성분 중의 메타크릴산의 질량 비율	20.2	22.5	22.5	22.5	22.5	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	23.1	1.9	0.0
(A) 성분 중의 아크릴산의 질량 비율	4.8	2.5	2.5	2.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	23.1	25.0
비율 (a1)/(b1)	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-	-	-	-	-	12.0	0.08	-
(A) 성분 중의 (c) 성분 중의 질량 비율	71.0	67.5	67.5	67.5	67.5	60.0	65.0	62.5	60.0	60.0	70.0	65.0	70.4	74.6	75.0
(A) 성분 중의 스티렌의 질량 비율	70.0	65.0	65.0	65.0	65.0	60.0	65.0	62.5	60.0	60.0	70.0	65.0	70.0	70.0	70.0
최소 환상 시간	B	B	B	B	B	C	D	A	A	B	B	A	B	A	A
해상도 (네거티브 패턴)	B	B	A	A	A	B	B	A	B	C	C	B	C	D	D
해상도 (포지티브 패턴)	B	B	B	B	B	C	D	A	A	D	D	A	C	C	C
밀착성	A	A	A	A	A	A	C	D	D	C	C	D	C	D	D
프레스 플로	B	B	A	A	A	B	B	D	D	B	B	D	B	B	B
박리 강도	A	A	A	A	A	A	A	D	D	A	A	D	A	A	A
박리성	B	B	A	A	A	A	D	D	B	D	D	D	D	B	B

[0367]

표 5

성분 상세	
성분A-1	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/아크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌 =20/5/5/70, Mw=43,000), 산가 =169mgKOH/g
성분A-2	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/아크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌 =20/5/5/15/60, Mw=41,000), 산가 =169mgKOH/g
성분A-3	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/아크릴산/벤질메타크릴레이트/스티렌 =20/5/25/50, Mw=40,000), 산가 =169mgKOH/g
성분A-4	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/아크릴산/메타크릴산메틸/스티렌 =20/10/10/60, Mw=39,000), 산가 =210mgKOH/g
성분A-5	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/아크릴산/메타크릴산메틸/스티렌 =20/10/25/45, Mw=37,000), 산가 =210mgKOH/g
성분A-6	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/아크릴산/메타크릴산메틸/스티렌 =20/10/40/30, Mw=40,000), 산가 =210mgKOH/g
성분A-7	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/아크릴산/메타크릴산메틸/스티렌 =10/20/10/60, Mw=38,000), 산가 =223mgKOH/g
성분A-8	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/메타크릴산메틸/스티렌/부틸아크릴레이트 =25/10/60/5, Mw=29,000), 산가 =163mgKOH/g
성분A-9	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/메타크릴산메틸/스티렌/부틸아크릴레이트 =25/10/60/5, Mw=39,000), 산가 =163mgKOH/g
성분A-10	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트 =25/70/5, Mw=39,000), 산가 =163mgKOH/g
성분A-11	알칼리 가용성 수지 (메타크릴산/스티렌/메타크릴산메틸 =25/65/10, Mw=14,000), 산가 =163mgKOH/g
성분A-12	알칼리 가용성 수지 (아크릴산/스티렌/벤질메타크릴레이트 =25/70/5, Mw=40,000), 산가 =194mgKOH/g
성분B-1	비스페놀 A 의 양단에 각각 평균 5 mol 씩의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 폴리에틸렌글리콜의 디메타크릴레이트
성분B-2	디펜타에리트리톨에 평균 13 mol 의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 헥사메타크릴레이트
성분B-3	비스페놀 A 의 양단에 각각 평균 1 mol 씩의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 폴리에틸렌글리콜의 디메타크릴레이트
성분B-4	FA-C120M (EO (에틸렌옥사이드) 변형 수소 첨가 비스페놀 A 디메타크릴레이트)
성분B-5	FA-PT628M (폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트)
성분B-6	펜타에리트리톨에 평균 15 mol 의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 테트라메타크릴레이트
성분B-7	TR-TM2202 (폴리(프로판글리콜)디메타크릴레이트)
성분B-8	FA-324MG (EO (에틸렌옥사이드) 변형 비스페놀 A 디메타크릴레이트)
성분B-9	클리세린에 평균 9 mol 의 EO (에틸렌옥사이드) 를 부가한 트리메타크릴레이트
성분C-1	2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4'-5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미디졸
성분D-1	류코 크리стал 바이올렛
성분E-1	배이직 그린 1
성분F-1	9,10-디페닐안트라센
성분F-2	9,10-디부톡시안트라센
성분F-3	1-페닐-3-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸-페닐)-피라졸린
성분F-4	4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논
성분G-1	니트로스페닐하이드록시아민이 3 mol 부가된 알루미노염
용제	에탄올

[0368]

[0369]

표에 나타난 결과로부터, 실시예에서는, [최소 현상 시간], [해상도] 및 [밀착성] 모든 항목이 「B」 이상인 것이 확인되었다.