



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0104355
 (43) 공개일자 2014년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
 H01L 21/027 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0017312
 (22) 출원일자 2014년02월14일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-031345 2013년02월20일 일본(JP)

(71) 출원인
 에이제트 일렉트로닉 머티어리얼스 (특셈부르크)
 에스.에이.알.엘.
 특셈부르크 1160 불러바드 드 아브랑슈 32-36
 (72) 발명자
 요코야마 다이시
 일본 시즈오카 437-1412 가케가와시 지하마 3330
 에이제트 일렉트로닉 머티어리얼즈 매뉴팩처링 (재
 팬) 가부시기가이샤 내
 다시로 유지
 일본 시즈오카 437-1412 가케가와시 지하마 3330
 에이제트 일렉트로닉 머티어리얼즈 매뉴팩처링 (재
 팬) 가부시기가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

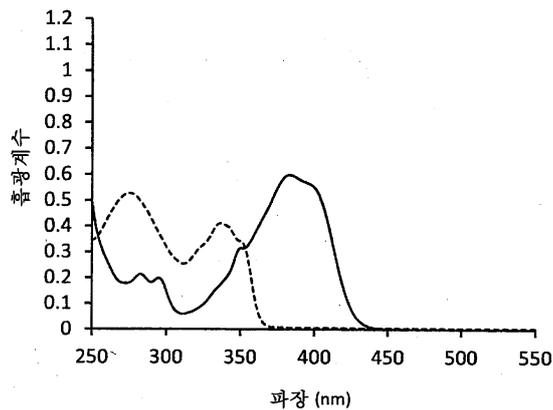
(54) 발명의 명칭 네거티브형 감광성 실록산 조성물

(57) 요약

[과제] 고해상도, 고내열성, 고투명성이고, 가교제나 실록산 화합물의 분자량을 높이지 않고 열경화 중에 발생하
 기 쉬운 열늘어짐(熱ダレ)이 억제된, 고감도·고잔막율의 특성을 갖는 감광성 실록산 조성물을 제공한다.

[해결수단] (Ⅰ) 폴리실록산, (Ⅱ) 방사선을 조사하는 것에 의해 산을 방출하는 방향족 이미드 화합물, 및 (Ⅲ)
 용제를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는, 네거티브형 감광성 폴리실록산 조성물.

대표도 - 도1



(72) 발명자

노나카 도시아키

일본 시즈오카 437-1412 가케가와시 지하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 매뉴팩처링 (재팬) 가부시키가이샤 내

히라하라 에리

일본 시즈오카 437-1412 가케가와시 지하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 매뉴팩처링 (재팬) 가부시키가이샤 내

파블로브스키 게오르게

일본 시즈오카 437-1412 가케가와시 지하마 3330
에이제토 엘렉트로닉 마티리알즈 매뉴팩처링 (재팬) 가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

폴리실록산,

방사선을 조사하는 것에 의해 산을 방출하는 방향족 이미드 화합물, 및

용제

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는, 네거티브형 감광성 실록산 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리실록산이

(Ia) 프리베이크 후의 막이, 5중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 가용(可溶)이며, 이의 용해 속도가 3,000Å/초 이하인 제1 폴리실록산과

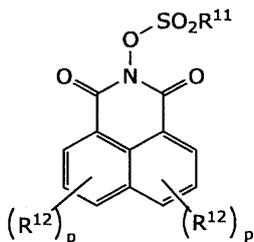
(Ib) 프리베이크 후의 막의, 2.38중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 150Å/초 이상인 폴리실록산

을 포함하는, 네거티브형 감광성 실록산 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방향족 이미드 화합물이 하기 화학식 (A)로 표시되는, 네거티브형 감광성 실록산 조성물.

화학식 (A)



상기 화학식 (A)에서,

R¹¹은, 탄소수 1 내지 7의 지방족기, 탄소수 6 내지 18의 방향족기, 또는 이들의 수소 원자의 일부 또는 전부를 할로젠 원자로 치환한 기이고,

R¹²는 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 10의 지방족기, 탄소수 6 내지 18의 방향족기로서, 상기 지방족기 및 방향족기는 치환되어도 좋고 치환되지 않아도 좋고, 또한 헤테로 원자를 함유하고 있어도 좋고,

p는 각각 독립적으로 0 내지 3의 수를 나타내고, p의 총계는 1 이상이며,

p가 2 이상일 때에는, 2개 이상의 R¹²가 서로 연결되어 환상 구조를 형성해도 좋다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방향족 이미드 화합물이, 400 내지 440nm 중 어느 파장에서의 흡광 계수가 365nm에서의 흡광 계수보다 높은, 네거티브형 감광성 실록산 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리실록산 100중량부에 대해 0.001 내지 10중량부의 상기 방향족

이미드 화합물을 포함하여 이루어진, 네거티브형 감광성 실록산 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 밀착 증강제, 중합 금지제, 소포제, 계면 활성제, 실란 커플링제, 안정제, 및 광증감제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 첨가제를 추가로 포함하여 이루어진, 네거티브형 감광성 실록산 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성시키고, 도막을 노광하고, 현상하는 것을 포함하여 이루어진, 경화막의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 현상 후에, 도막을 경화시키기 위한 가열 공정을 포함하지 않는, 경화막의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 실록산 조성물로부터 형성된 것을 특징으로 하는 경화막.

청구항 10

제9항에 기재된 경화막을 구비하여 이루어진 것을 특징으로 하는 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 네거티브형 감광성 실록산 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이를 사용한 경화막의 제조 방법, 이로부터 형성된 경화막, 및 상기 경화막을 갖는 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 디스플레이, 발광 다이오드, 태양 전지 등의 광학 소자에 있어서, 광 이용 효율의 향상이나 에너지 절약을 목적하는 여러 가지 제안이 이루어지고 있다. 예를 들어, 액정 디스플레이에 있어서, 투명한 평탄화막을 박막 트랜지스터(이하, TFT라고 하는 경우가 있음) 소자 위에 피복 형성하고, 이 평탄화막 위에 화소 전극을 형성 시킴으로써, 표시 장치의 개구율을 높이는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1 참조). 유기 전계 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고 하는 경우가 있음)의 구성 또한, 기판 위에 형성한 투명 화소 전극 위에 발광층을 증착 형성하고, 발광을 기판측으로부터 추출하는 방식(보텀 에미션)으로부터, TFT 소자 위에 피복 형성된 평탄화막 위의 투명 화소 전극 및 그 위의 발광층으로부터의 발광을 TFT 소자와는 반대측으로 추출하는 방식(탑 에미션)으로 함으로써, 액정 디스플레이와 마찬가지로 개구율을 높이는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 2 참조).

[0003] 또한, 디스플레이의 고해상화, 대형화, 및 고화질화의 니즈가 증가하고, 또한 3D 표시 등의 새로운 기술의 도입에 따라, 배선 위에서의 신호 지연이 문제가 되고 있다. 화상 정보의 재기록 속도(프레임 주파수)의 상승에 의해, TFT로의 시그널의 입력 시간은 짧아졌다. 하지만, 배선관을 확장하여 배선 저항을 내림으로써 응답 속도를 개선하려고 해도, 고해상화 등의 요구로부터 배선 폭의 확장에는 제한이 있다. 이 때문에, 배선 두께를 크게 함으로써 신호 지연의 문제를 해결하는 것이 제안되어 있다(비특허문헌 1 참조).

[0004] 이러한 TFT 기판용 평탄화막의 재료의 하나로서, 폴리실록산 화합물과 경화 조제를 주로 한 네거티브형 감광성 재료가 알려져 있다. 이러한 폴리실록산 화합물은, 이관능의 관능기를 갖는 실란 화합물, 예를 들어 디알킬디알콕시실란을 축매의 존재 하에 중합시킨 것이다. 그러나, 이러한 폴리실록산 화합물을 사용한 경우에는, 성막(成膜) 프로세스 중에 탈가스가 일어나는 경우가 있다. 여기서 생기는 가스는 고온화로 생기는 유기기 유래의 분해물이며, 유기 EL 소자의 발광 효율이나 수명에 대해 악영향을 미치는 경우가 많기 때문에, 사용하는 데에는 최적의 재료라고는 할 수 없다. 또한, 발생한 분해물이 유전율을 높게 할 가능성이 있고, 절연막에 의한 기생 용량이 커지기 때문에, 소비 전력이 커지고, 결과적으로 액정 소자 구동 신호의 지연 등이 일어나 화질의 품질에 문제를 일으키는 경우가 있다. 유전율이 큰 절연 재료에서도, 예를 들어 막 두께를 크게 함으로써 용량을

작게 할 수 있는데, 균일한 두께의 막을 형성하는 것은 일반적으로 곤란하고, 재료 사용량도 많아져서 바람직하지 않다(특허문헌 3 참조).

[0005] 이관능으로부터 사관능을 포함하는 실란 화합물, 예를 들어 알콕시기를 2 내지 4개 포함하는 실란 화합물을 중합시킴으로써 수득된, 비결정질 구조의 폴리실록산 화합물을 포함하는 네거티브형 감광성 조성물은, 폴리실록산 화합물의 분자량 분포의 확산도 큰 것으로부터, 성막 후의 잔막율이 아주 작고, 막의 경화 속도도 완만하게 진행되기 때문에, 많은 노광량이 필요해지는 경우가 있다. 또한, 소성 후의 패턴 형상을 유지하기 위해, 보다 많은 산 발생제를 필요로 하기 때문에, 투과율이 크게 감퇴하는 경향이 있다(특허문헌 4 참조).

[0006] 또한, 종래 사용되고 있던 산 발생제, 예를 들어 설포늄 양이온 구조를 갖는 이온성 산 발생제는 일반적으로 고온에서 안정적이며, 열 분해 온도가 350℃ 이상인 것이 많았다. 이 때문에, 이러한 산 발생제를 포함하는 조성물을 비교적 낮은 온도에서 경화시키려고 하면, 폴리실록산 화합물의 경화 온도가 낮아도, 산 발생제의 분해 온도 이하에서는 미분해물이 남을 가능성이 있었다. 이러한 잔류물은 내광성의 감퇴 등의 영향을 미칠 위험성이 있기 때문에, 보다 저온에서 이용 가능한 산 발생제가 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 제2933879호 명세서
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 특개2006-236839호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 특개2009-276777호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 특개2006-18249호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 재공표특허공보 재표2006-073021호
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 공개특허공보 특개2011-190333호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: IMID/IDMC/ASIA DISPLAY 2008 Digest (9쪽-12쪽)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 상술한 바와 같은 사정에 기초하여 이루어진 것으로, 고해상도, 고내열성, 고투명성이고, 아르틸기와 같은 중합 거점이 될 수 있는 유기기를 포함하지 않고, 반응계에 의해 분자량 영역을 제어하여 합성된 실록산 화합물을 사용하여, 열 경화 중에 발생하기 쉬운 열늘어짐(熱ズレ)이 억제된, 고감도·고잔막율의 특성을 갖는 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 상기 네거티브형 감광성 실록산 조성물로부터 형성된 TFT 기관용 평탄화막, 층간 절연막 등의 경화막, 및 이 경화막을 포함하는 고체촬상 소자, 반사 방지 필름, 반사 방지판, 광학 필터, 고휘도 발광 다이오드, 터치 패널, 태양 전지, 광도파로 등의 광학 소자나 반도체 소자를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 의한 네거티브형 감광성 실록산 조성물은
- [0011] (I) 폴리실록산,
- [0012] (II) 방사선을 조사하는 것에 의해 산을 방출하는 방향족 이미드 화합물, 및
- [0013] (III) 용제
- [0014] 를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명에 의한 경화막의 제조 방법은, 상기 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성시키고, 도막을 노광하고, 가열하는 것을 포함하여 이루어진 것이다.

[0016] 또한, 본 발명에 의한 경화막은, 상기 네거티브형 감광성 실록산 조성물로부터 형성된 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명에 의한 소자는, 상기 경화막을 구비하여 이루어진 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물은, 고감도, 고해상도를 갖고, 또한 수득된 경화막은 내열성, 내약품성, 환경 내성, 투명성, 잔막율이 우수하고, 열변형에 의한 해상도의 저하도 없다. 게다가, 평탄성, 전기적 절연 특성도 우수하여, 액정 표시 소자나 유기 EL 표시 소자 등의 디스플레이의 백 플레인에 사용되는 박막 트랜지스터(TFT) 기판용 평탄화막이나 반도체 소자의 층간 절연막을 비롯하여, 고체 활상 소자, 반사 방지 필름, 반사 방지판, 광학 필터, 고휘도 발광 다이오드, 터치 패널, 태양 전지 등에서의 절연막이나 투명 보호막 등의 각종 막 형성 재료, 또는 광 도파로 등의 광학 소자로서 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은, 실시예 1 및 비교예 1에서 사용된 방향족 이미드 화합물의 자외 가시 흡수 스펙트럼을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 네거티브형 감광성 폴리실록산 조성물

[0021] 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물은, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액(이하, TMAH 수용액이라고 함)에 대해, 특정한 용해 속도를 갖는 폴리실록산, 광산 발생제로서 방사선, 특히 파장 405nm 또는 436nm의 광을 흡수하여 산을 발생하는 방향족 이미드 화합물, 및 용제를 적어도 함유하는 것을 특징으로 한다. 이하, 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물에서 사용되는 특정한 폴리실록산, 방향족 이미드 화합물, 및 용제에 대해 순차적으로 상세하게 설명한다.

[0022] (1) 폴리실록산

[0023] 본 발명에 의한 조성물은, 폴리실록산을 주성분으로 하여 포함하고 있다. 폴리실록산은, Si-O-Si 결합을 포함하는 중합체를 가리키는데, 본 발명에 있어서는 비치환의 무기 폴리실록산 이외에 유기 치환기에 의해 치환된 유기 폴리실록산도 포함하여 폴리실록산이라고 한다. 이러한 폴리실록산은 일반적으로 실라놀기 또는 알콕시실릴기를 갖는 것이다. 이러한 실라놀기 및 알콕시실릴기는, 실록산 골격을 형성하는 규소에 직접 결합한 수산기 및 알콕시기를 의미한다. 여기서, 실라놀기 및 알콕시실릴기는, 조성물을 사용하여 경화막을 형성시킬 때에 경화 반응을 촉진하는 작용이 있는 것 외에, 후술하는 규소 함유 화합물과의 반응에도 기여하는 것으로 사료된다. 따라서, 폴리실록산은 이들 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명에서 사용되는 폴리실록산은 이의 구조는 특별히 제한되지 않으며, 목적에 따라 임의의 것으로부터 선택할 수 있다. 폴리실록산의 골격 구조는, 규소 원자에 결합하고 있는 산소수에 따라, 실리온 골격(규소 원자에 결합하는 산소 원자수가 2), 실세스퀴옥산 골격(규소 원자에 결합하는 산소 원자수가 3), 및 실리카 골격(규소 원자에 결합하는 산소 원자수가 4)으로 분류할 수 있다. 본 발명에서는 이들 중 어느 것이라도 좋다. 폴리실록산 분자가 이들 골격 구조의 복수의 조합을 포함한 것이라도 좋다.

[0025] 또한, 유기 폴리실록산을 사용하는 경우, 이것에 포함되는 치환기는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 임의의 것으로부터 선택할 수 있다. 이러한 치환기로서는, 실록산 구조를 구성하는 Si-O 결합을 포함하지 않는 치환기, 구체적으로는 알킬기, 알케닐기, 하이드록시알킬기, 및 아릴기 등을 들 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 실라놀기 또는 알콕시 실릴기 이외의 반응성기, 예를 들어 카복실기, 설포닐기, 아미노기 등이 실록산 수지에 포함되어도 좋지만, 이들 반응성기는 일반적으로 도포 조성물의 보존 안정성을 열화시키는 경향이 있기 때문에, 적은 것이 바람직하다. 구체적으로는 규소 원자에 결합하고 있는 수소 또는 치환기의 총 수에 대해 10mol% 이하인 것이 바람직하고, 전혀 포함되지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0027] 또한, 본 발명에 의한 조성물은, 기재 위에 도포, 패틴 노광, 및 현상에 의해 경화막을 형성시키기 위한

것이다. 이 때문에, 노광된 부분과 미노광 부분에서 용해성에 차이가 발생하는 것이 필요하다. 본 발명에서는 노광된 부분에서 경화 반응이 일어나고, 현상액에 불용성이 됨으로써 상이 형성된다. 따라서, 미노광 부분에서의 폴리실록산은 현상액에 대해 일정 이상의 용해성을 가져야 한다. 예를 들어, 형성되는 피막의 2.38% 수산화 테트라메틸암모늄(이하, TMAH라고 하는 경우가 있음) 수용액으로의 용해 속도가 50Å/초 이상이면 노광-현상에 의한 네거티브형 패턴의 형성이 가능하다고 사료된다. 그러나, 현상 조건에 따라 요구되는 용해성이 상이하므로, 현상 조건에 따른 폴리실록산을 적절히 선택해야 한다.

[0028] 하지만, 단순히 용해 속도가 빠른 폴리실록산을 선택하면, 패턴 형상의 변형, 잔막울의 저하, 투과율의 감퇴 등의 문제점이 발생하는 경우도 있다. 이러한 문제점을 개량하기 위해, 용해 속도가 느린 폴리실록산을 조합한 폴리실록산 혼합물을 사용할 수 있다.

[0029] 이러한 폴리실록산 혼합물은, 예를 들어

[0030] (Ia) 프리베이크 후의 막이, 5중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 가용(可溶)이며, 이의 용해 속도가 3,000Å/초 이하인 제1 폴리실록산과

[0031] (Ib) 프리베이크 후의 막의, 2.38중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 대한 용해 속도가 150Å/초 이상인 폴리실록산

[0032] 을 포함한다. 이들 폴리실록산에 대해 설명한다.

[0033] (a) 제1 폴리실록산

[0034] 제1 폴리실록산(Ia)은, 프리베이크 후의 막이, 5중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 가용이며, 이의 용해 속도가 일반적으로 3,000Å/초 이하, 바람직하게는 2,000Å/초 이하인 폴리실록산이며, 단독으로는 2.38% TMAH 수용액에 난용성인 것이다.

[0035] 상기 제1 폴리실록산은, 트리알콕시실란 및 테트라알콕시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 실란 화합물 (ia)을, 염기성 촉매의 존재하에 가수 분해시키고 축합시켜 수득할 수 있다.

[0036] 원료로서 사용되는 트리알콕시실란 및 테트라알콕시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 실란 화합물(ia)은 임의의 것을 사용할 수 있는데, 예를 들어 하기 화학식 (i)로 표시되는 것을 사용할 수 있다.

[0037] 화학식 (i)



[0039] 상기 화학식 (i)에서,

[0040] R^1 은, 임의의 메틸렌이 산소로 치환되어도 좋은 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분기상(分岐狀) 또는 환상 알킬기, 또는 임의의 수소가 불소로 치환되어도 좋은 탄소수 6 내지 20의 아릴기를 나타내고,

[0041] n은 0 또는 1이고,

[0042] R^2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 나타낸다.

[0043] 화학식 (i)에서, R^1 로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, n-헥실기, n-데실기, 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 사이클로헥실기, 페닐기, 및 톨릴기 등을 들 수 있다. 특히 R^1 이 메틸기인 화합물은 원료 입수가 용이하고, 경화 후의 막 경도가 높고, 높은 약품 내성을 갖기 때문에 바람직하다. 또한, 페닐기는, 당해 폴리실록산의 용제로의 용해도를 높이고, 경화막 균열이 어려워지기 때문에 바람직하다.

[0044] 한편, 화학식 (i)에서, R^2 로서는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등을 들 수 있다. 화학식 (i)에서, R^2 는 복수 포함되지만, 각각의 R^2 는 동일해도 좋고 상이해도 좋다.

[0045] 상기 화학식 (i)로 표시되는 트리알콕시실란 화합물의 구체적인 예로서는, 예를 들어, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리아이소프로폭시실란, 메틸트리n-부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리아이소프로폭시실란, 에틸트리n-부톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리

에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 트리플루오로메틸트리메톡시실란, 트리플루오로메틸트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란은 입수가 용이하여 바람직한 화합물이다.

[0046] 또한, 상기 화학식 (i)로 표시되는 테트라알콕시실란 화합물의 구체적인 예로서는, 예를 들어, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라부톡시실란 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등은 반응성이 높아 바람직하다.

[0047] 제1 폴리실록산(Ia)의 제조에 사용되는 실란 화합물(ia)은, 1종류라도 좋고 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 여기서, 실란 화합물(ia)로서 테트라알콕시실란을 사용하면, 패턴 늘어짐(だれ)이 저감되는 경향이 있다. 이는, 폴리실록산의 가교밀도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나, 테트라알콕시실란의 배합비가 너무 크면 감도가 저하될 가능성이 있다. 이 때문에, 폴리실록산(Ia)의 원료로서 테트라알콕시실란을 사용하는 경우, 이의 배합비는 트리알콕시실란과 테트라알콕시실란의 총 몰수에 대해 0.1 내지 40몰%인 것이 바람직하고 1 내지 20몰%인 것이 보다 바람직하다.

[0048] 본 발명에 사용되는 폴리실록산(Ia)은, 상기의 실란 화합물을, 염기성 촉매의 존재하에 가수 분해시키고 축합시킴으로써 제조되는 것이 바람직하다.

[0049] 예를 들어, 유기 용매, 염기성 촉매, 및 물로 이루어진 반응 용매에, 실란 화합물 또는 실란 화합물의 혼합물을 적하하고, 가수 분해 및 축합 반응을 시키고, 필요에 따라 중화나 세정에 의한 정제, 또한 농축을 실시한 후, 필요에 따라 반응 용매를 원하는 유기 용매로 치환함으로써 제조할 수 있다.

[0050] 반응 용매에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들어, 헥산, 톨루엔, 크실렌, 벤젠 등의 탄화수소계 용매, 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매, 아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에틸아세테이트 등의 에스테르계 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 1,3-디프로판올 등의 알코올계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매를 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 유기 용매의 사용량은, 일반적으로 실란 화합물의 혼합액의 0.1 내지 10중량배이며, 0.5 내지 2중량배가 바람직하다.

[0051] 가수 분해 및 축합 반응을 실시하는 반응 온도는 0 내지 200℃이며, 10 내지 60℃가 바람직하다. 이 때, 적하하는 실란 화합물의 온도와 반응 용매의 온도가 동일해도 좋고 상이해도 좋다. 반응 시간은, 실란 화합물의 종류 등에 의해서도 상이하지만, 통상은 몇십 분 내지 몇십 시간이며, 바람직하게는 30분 이상이다. 가수 분해 및 축합 반응에서의 각종 조건은, 반응 스케일, 반응 용기의 크기, 형상 등을 고려하여, 예를 들어, 염기성 촉매량, 반응 온도, 반응 시간 등을 설정함으로써, 목적하는 용도에 적합한 물성을 수득할 수 있다.

[0052] 염기성 촉매로서는, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리헵틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 디에틸아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 아미노기를 갖는 알콕시실란 등의 유기 염기, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기 염기, 음이온 교환 수지나 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 등의 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 촉매량은 실란 화합물의 혼합물에 대해 0.0001 내지 10몰배가 바람직하다. 이러한 염기 촉매를 사용하여 합성된 폴리실록산은, 150℃ 이상의 온도를 가하면 경화가 신속히 시작되어, 소성 후에도 패턴 늘어짐을 일으키지 않고 깨끗한 형상을 유지할 수 있다는 특징이 있다.

[0053] 가수 분해도에는 반응 용매에 첨가하는 물의 첨가량에 의해 조정할 수 있다. 일반적으로, 실란 화합물의 가수 분해성 알콕시기에 대해, 물을 0.01 내지 10몰배, 바람직하게는 0.1 내지 5몰배의 비율로 반응시키는 것이 바람직하다. 물의 첨가량이 상기 범위보다 너무 적으면 가수 분해도가 낮아지고, 조성물의 피막 형성이 곤란해지므로 바람직하지 않고, 한편, 너무 많으면 겔화가 일어나기 쉬워 보존 안정성이 나빠지므로 바람직하지 않다. 또한, 사용하는 물은 이온 교환수 또는 증류수가 바람직하다.

[0054] 반응 종료 후에는, 산성 화합물을 중화제로서 사용하여 반응 용액을 중성 또는 약산성으로 해도 좋다. 산성 화합물의 예로서는, 인산, 질산, 황산, 염산, 또는 불산 등의 무기산이나, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산, 젯산, 아크릴산, 옥살산, 말레산, 석신산, 또는 시트르산 등의 다가 카복실산 및 이의 무수물, p-톨루엔설펜산, 또는 메탄설펜산 등의 설펜산 등의 유기산을 들 수 있다. 또한 양이온 교환 수지를 사용하여 중화할 수도 있다.

- [0055] 중화제의 양은, 반응 후의 반응 용액의 pH에 따라 적절히 선택되지만, 염기성 촉매에 대해, 바람직하게는 0.5 내지 1.5몰배, 보다 바람직하게는 1 내지 1.1몰배이다. 또한, 양이온 교환 수지를 사용하는 경우에는, 양이온 교환 수지에 포함되는 이온기의 수를 상기 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0056] 중화 후의 반응 용액을, 필요에 따라, 세정하고 정제할 수도 있다. 세정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 중화 후의 반응 용액에 소수성 유기 용제와 필요에 따라 물을 첨가하고, 교반하고, 폴리실록산에 유기 용제를 접촉시켜, 적어도 폴리실록산(Ia)을 소수성 유기 용제에 용해시킨다. 이 때 소수성 유기 용제로서는, 폴리실록산(Ia)을 용해하고, 물과 혼화하지 않는 화합물을 사용한다. 물과 혼화하지 않는다는 것은, 물과 소수성 유기 용제를 충분히 혼합한 후 정치하면, 수상 및 유기상으로 분리하는 것을 의미한다.
- [0057] 바람직한 소수성 유기 용제로서는, 디에틸에테르 등의 에테르계 용매, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매, 부탄올 등의 물에 대해 용해성이 적은 알코올계 용매, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용매 등을 들 수 있다. 세정에 사용되는 소수성 유기 용제는, 반응 용매로서 사용된 유기 용매와 동일해도 좋고, 상이해도 좋고, 또한 2종류 이상을 혼합해서 사용해도 좋다. 이러한 세정에 의해, 반응 과정에서 사용한 염기성 촉매, 중화제 및 중화에 의해 생성된 염, 또한 반응의 부생성물인 알코올이나 물의 대부분은 수층에 포함되고, 유기층으로부터 실질적으로 제외된다. 세정 회수는 필요성에 따라 변경할 수 있다.
- [0058] 세정 시의 온도는 특별히 제한되지 않지만 바람직하게는 0℃ 내지 70℃, 보다 바람직하게는 10℃ 내지 60℃이다. 또한, 수상과 유기상을 분리하는 온도도 또한 특별히 한정되지 않지만 바람직하게는 0℃ 내지 70℃, 분액 시간을 단축하는 관점에서 보다 바람직하게는 10℃ 내지 60℃이다.
- [0059] 이러한 세정을 함으로써, 조성물의 도포성이나 보존 안정성을 개량할 수 있는 경우가 있다.
- [0060] 세정 후의 반응 용액은, 본 발명에 의한 조성물에 그대로 첨가할 수도 있지만, 필요에 따라 농축에 의해 용매나 잔존하는 반응의 부생성물인 알코올이나 물을 제거하여 농도를 변경하거나, 또한 용매를 다른 용매로 치환할 수도 있다. 농축을 실시하는 경우, 상압(대기압) 또는 감압하에 실시할 수 있고, 농축도는 유출량을 제어함으로써 임의로 변경할 수 있다. 농축시의 온도는 일반적으로 30 내지 150℃, 바람직하게는 40 내지 100℃이다. 또한 목적하는 용매 조성이 되도록 적시에 원하는 용매를 첨가하여 한층 더 농축함으로써 용매 치환할 수도 있다.
- [0061] 이상의 방법에 의해 본 발명의 실록산 수지 조성물에 사용되는 폴리실록산(Ia)을 제조할 수 있다.
- [0062] (b) 제2 폴리실록산
- [0063] 제2 폴리실록산은, 프리베이크 후의 막이, 2.38중량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 가용이며, 이의 용해 속도가 150Å/초 이상, 바람직하게는 500Å/초 이상인 폴리실록산이다.
- [0064] 이 폴리실록산(Ib)은, 트리알콕시실란 및 테트라알콕시실란으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 실란 화합물(ib)을, 산성 또는 염기성 촉매의 존재하에 가수 분해시키고, 축합시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0065] 여기서, 이 제조 방법의 조건은, 폴리실록산(Ia)의 제조 방법과 동일한 방법을 사용할 수 있다. 다만, 반응 촉매로서는, 염기성 촉매 외에 산성 촉매를 사용할 수 있다. 또한, 목적하는 용해 속도를 달성하기 위해, 반응 용매, 특히 물의 첨가량, 반응 시간, 반응 온도 등의 조건이 적절하게 조정된다.
- [0066] 실란 화합물(ib)은, 폴리실록산(Ia)의 원료로서 사용하는 실란 화합물(ia)과 동일해도 좋고 상이해도 좋다. 여기서, 실란 화합물(ib)로서, 테트라알콕시실란을 사용하면 패턴 늘어짐이 저감되는 경향이 있다.
- [0067] 또한, 제1 폴리실록산(Ia)의 원료로서, 비교적 다량의 테트라알콕시실란을 사용한 경우에는, 제2 폴리실록산(Ib)의 원료로서 테트라알콕시실란의 배합비는 낮은 것이 바람직하다. 이는, 전체로서 테트라알콕시실란의 배합비가 높으면, 실란 화합물의 석출이 일어나거나, 형성되는 피막의 감도 저하가 일어나거나 하기 때문이다. 이 때문에, 폴리실록산(Ia) 및 (Ib)의 원료인, 실란 화합물(ia) 및 (ib)의 총 몰수에 대해, 테트라알콕시실란의 배합비가 1 내지 40몰%인 것이 바람직하고, 1 내지 20몰%인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 또한, 폴리실록산(Ib)의 제조에는, 촉매로서 산성 촉매를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 산성 촉매로서는, 염산, 질산, 황산, 불산, 인산, 아세트산, 트리 플루오로아세트산, 포름산, 다가 카복실산 또는 이의 무수물을 들 수 있다. 촉매의 첨가량은 산의 강도에도 의하지만, 실란 화합물의 혼합물에 대해 0.0001 내지 10몰배가 바람직하다.
- [0069] 폴리실록산(Ib)의 제조에 산성 촉매를 사용한 경우, 염기성 촉매를 사용한 경우와 마찬가지로, 반응 종료 후에

반응 용액을 중화해도 좋다. 이 경우에는, 염기성 화합물이 중화제로서 사용된다. 중화에 사용되는 염기성 화합물의 예로서는, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 디에틸아민, 트리에탄올아민 또는 디에탄올아민 등의 유기 염기, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 등의 무기 염기, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 등의 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 음이온 교환 수지를 사용할 수도 있다. 중화제의 양은, 염기성 촉매를 사용한 경우와 동일하게 해도 좋다. 반응 후의 반응 용액의 pH에 따라 적절히 선택되는데, 산성 촉매에 대해, 바람직하게는 0.5 내지 1.5몰배, 보다 바람직하게는 1 내지 1.1몰배이다.

[0070] 이상에 의해 본 발명의 실록산 수지 조성물에 사용되는 폴리실록산(Ib)을 제조할 수 있다.

[0071] 폴리실록산(Ib)의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도는, 후술하는 바와 같이 150Å/초 이상인 것이 필요하고, 500Å/초 이상인 것이 바람직하다. 폴리실록산(Ib)의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 150Å/초 미만이면, 폴리실록산(Ia)과 (Ib)의 혼합물의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 50 내지 5,000Å/초로 하기 위해서는, 난용성인 폴리실록산(Ia)의 함유량을 극력 줄일 필요가 있는데, 폴리실록산(Ia)의 함유량이 적으면 패턴의 열변형을 방지하는 것이 곤란해진다.

[0072] (c) 폴리실록산 혼합물(I)

[0073] 본 발명에는, 상기의 폴리실록산(Ia)과 폴리실록산(Ib)을 포함하는 폴리실록산 혼합물(I)을 사용할 수 있다. 폴리실록산(Ia)과 폴리실록산(Ib)의 배합비는 특별히 한정되지 않지만, 폴리실록산 혼합물(I)에 포함되는 폴리실록산(Ia)/폴리실록산(Ib)의 중량비가 1/99 내지 80/20인 것이 바람직하고, 20/80 내지 50/50인 것이 보다 바람직하다.

[0074] 폴리실록산(Ia)의 5% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 3,000Å/초 이하, 폴리실록산(Ib)의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 150Å/초 이상이면, 녹다만 잔여물이나 감도 저하의 문제는 현저하지 않게 되지만, 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물로부터 형성되는 경화막의 막 두께나 현상 시간 등에 따라, 폴리실록산 혼합물(I)의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 적절히 설정할 수도 있다. 폴리실록산 혼합물(I)의 용해 속도는, 폴리실록산(Ia) 및 (Ib)의 혼합 비율을 바꿈으로써 조정할 수 있고, 네거티브형 감광성 실록산 조성물에 포함되는 감광제의 종류나 첨가량에 의해 상이하지만, 예를 들어, 막 두께가 0.1 내지 10 μ m(1,000 내지 100,000Å)이면, 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도는 50 내지 5,000Å/초가 바람직하다.

[0075] (d) TMAH 수용액에 대한 알칼리 용해 속도

[0076] 본 발명에 있어서, 폴리실록산(Ia) 및 (Ib)는, 각각 TMAH 수용액에 대해 특정한 용해 속도를 갖는다. 폴리실록산의 TMAH 수용액에 대한 용해 속도는 다음과 같이 측정한다. 폴리실록산을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(이하, PGMEA라고 함)에 35중량%가 되도록 희석하고, 실온에서 교반기로 1시간 교반시키면서 용해한다. 온도 23.0 \pm 0.5 $^{\circ}$ C, 습도 50 \pm 5.0% 분위기하의 클린룸 내에서, 조제한 폴리실록산 용액을 4인치, 두께 525 μ m의 실리콘 웨이퍼 위에 피펫을 사용하여 1cc 실리콘 웨이퍼의 중앙부에 적하하고, 2 \pm 0.1 μ m의 두께가 되도록 스핀 코팅하고, 그 후 100 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트 상에서 90초간 가열함으로써 용제를 제거한다. 분광 엘립소미터(J. A. Woolam사 제조)로 도포막의 막 두께를 측정한다.

[0077] 다음에, 이 막을 갖는 실리콘 웨이퍼를, 23.0 \pm 0.1 $^{\circ}$ C로 조정된, 소정 농도의 TMAH 수용액 100ml을 넣은 직경 6인치의 유리 샬레 중에 조용히 침지한 후, 정지하여, 피막이 소실할 때까지의 시간을 측정하였다. 용해 속도는, 웨이퍼 단부로부터 10mm 내측 부분의 막이 소실할 때까지의 시간으로 나누어서 구한다. 용해 속도가 현저하게 느린 경우에는, 웨이퍼를 TMAH 수용액에 일정 시간 침지한 후, 200 $^{\circ}$ C의 핫 플레이트 상에서 5분간 가열함으로써 용해 속도 측정 중에 막 중에 들어간 수분을 제거한 후, 막 두께를 측정하고, 침지 전후의 막 두께 변화량을 침지 시간으로 나눔으로써 용해 속도를 산출한다. 상기 측정법을 5회 실시하여, 수득된 값의 평균을 폴리실록산의 용해 속도로 한다.

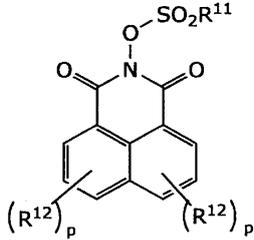
[0078] (II) 방향족 이미드 화합물

[0079] 본 발명에 의한 네거티브형 감광성 폴리실록산 조성물은, 광산 발생제로서 방사선을 흡수해서 산을 발생하는 방향족 이미드 화합물을 사용하는 것을 특징으로 한다. 종래 사용되었던 이온성의 산 발생제, 예를 들어 설포늄 화합물의 열분해가 개시된다는 특징이 있다. 따라서, 종래의 산 발생제를 사용한 조성물보다 낮은 온도에서의 성막이 가능해진다. 그리고, 이러한 방향족 이미드 화합물은, 종래의 산 발생제와 비교하여 보다 장파장의 광, 예를 들어 g선이나 h선을 흡수해서 산을 발생할 수 있으므로, 이러한 파장 영역에서 경화성 조성물의 감도를 개

량할 수 있다. 게다가, 방향족 이미드 화합물은 용해성이 상대적으로 높으므로, 조성물의 조제가 용이하고, 또한 경화막에 부착된 화합물은 세정에 의해 용이하게 제거할 수 있다. 그리고, 화합물의 합성도 간편해서 비용의 관점에서도 바람직하다.

[0080] 본 발명에 있어서, 광산 발생제로서 사용하는 방향족 이미드 화합물 중, 바람직한 것은 하기 화학식 (A)로 표시되는 구조를 갖는 것이다.

[0081] 화학식 (A)



[0082]

[0083] 상기 화학식 (A)에서,

[0084] R^{11} 은, 탄소수 1 내지 7의 지방족기, 탄소수 6 내지 18의 방향족기, 또는 이들의 수소 원자의 일부 또는 전부를 할로겐 원자로 치환한 기이고,

[0085] R^{12} 는 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 10의 지방족기, 탄소수 6 내지 18의 방향족기로서, 상기 지방족기 및 방향족기는 치환되어도 좋고 치환되지 않아도 좋고, 또한 헤테로 원자를 함유하고 있어도 좋고,

[0086] p 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 수를 나타내고, p 의 총계는 1 이상이며,

[0087] p 가 2 이상일 때에는, 2개 이상의 R^{12} 가 서로 연결되어 환상 구조를 형성해도 좋다.

[0088] 화학식 (A)에서, R^{11} 은, 탄소수 1 내지 7의 지방족기, 탄소수 6 내지 18의 방향족기, 또는 이들의 수소 원자의 일부 또는 전부를 할로겐 원자로 치환한 기이다. 여기서 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 들 수 있다. 또한 상기 알킬기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상 알킬기 중 어느 것이라도 좋다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 또는 헵틸기를 들 수 있다. 또한, 아릴기로서는 구체적으로는, 페닐기, 또는 톨릴기를 들 수 있다.

[0089] 화학식 (A)에서, R^{12} 는, 수소, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 10의 지방족기, 탄소수 6 내지 18의 방향족기이고, 상기 지방족기 및 방향족기는 치환되어도 좋고 치환되지 않아도 좋고, 또한 헤테로 원자, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자 등을 함유하고 있어도 좋다. 또한, p 는 각각 1 이상 0 내지 3의 수이지만, 화학식 (A)로 표시되는 화합물은, 1개 이상의 치환기 R^{12} 를 포함하고 있고, p 의 총계는 1 이상이다. 또한, 2개 이상의 R^{12} 가 서로 연결되어 환상 구조를 형성하고 있어도 좋다. 또한, p 가 2 이상인 경우에는, 2개의 p 가 각각 1 이상인 것이 바람직하다.

[0090] 할로겐 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 들 수 있다.

[0091] 지방족기로서는 알킬기, 알케닐기 등을 들 수 있고, 또한 헤테로 원자로 치환된 알콕시기 등도 들 수 있다.

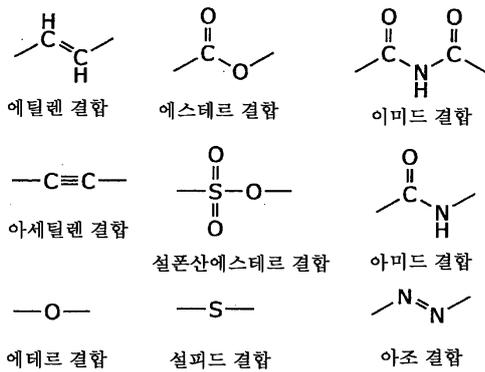
[0092] 지방족기로서는 탄소수 1 내지 10의 알킬기가 바람직하게 사용된다. 알킬기는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 좋다. 이러한 알킬기의 구체적인 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-아밀기, i-아밀기, s-아밀기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등을 들 수 있다. 또한, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기나 할로겐 원자로 치환된 알콕시기를 사용할 수도 있다. 구체적인 예로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, n-아밀옥시기, n-옥틸옥시기, n-데실옥시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기 등을 들 수 있다.

[0093] 또한, 방향족기로서는, 치환 또는 비치환의 페닐기를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 페닐기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, o-에틸페닐기, m-에틸페닐기, p-에틸페닐기, p-(n-프로필)페닐기, p-(i-프로필)페닐기, p-

(n-부틸)페닐기, p-(i-부틸)페닐기, p-(s-부틸)페닐기, p-(t-부틸)페닐기, p-(n-아밀)페닐기, p-(i-아밀)페닐기, p-(t-아밀)페닐기, o-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, o-에톡시페닐기, m-에톡시페닐기, p-에톡시페닐기, p-(n-프로폭시)페닐기, p-(i-프로폭시)페닐기, p-(n-부톡시)페닐기, p-(i-부톡시)페닐기, p-(s-부톡시)페닐기, p-(t-부톡시)페닐기, p-(n-아밀옥시)페닐기, p-(i-아밀옥시)페닐기, p-(t-아밀옥시)페닐기, p-클로르페닐기, p-브로모페닐기, p-플루오로페닐기, 2,4-디클로르페닐기, 2,4-디브로모페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,4,6-디클로르페닐기, 2,4,6-트리브로모페닐기, 2,4,6-트리플루오로페닐기, 펜타클로로페닐기, 펜타브로모페닐기, 펜타플루오로페닐기, p-비페닐릴기 등을 들 수 있다. 이들 중 페닐기가 가장 바람직하다.

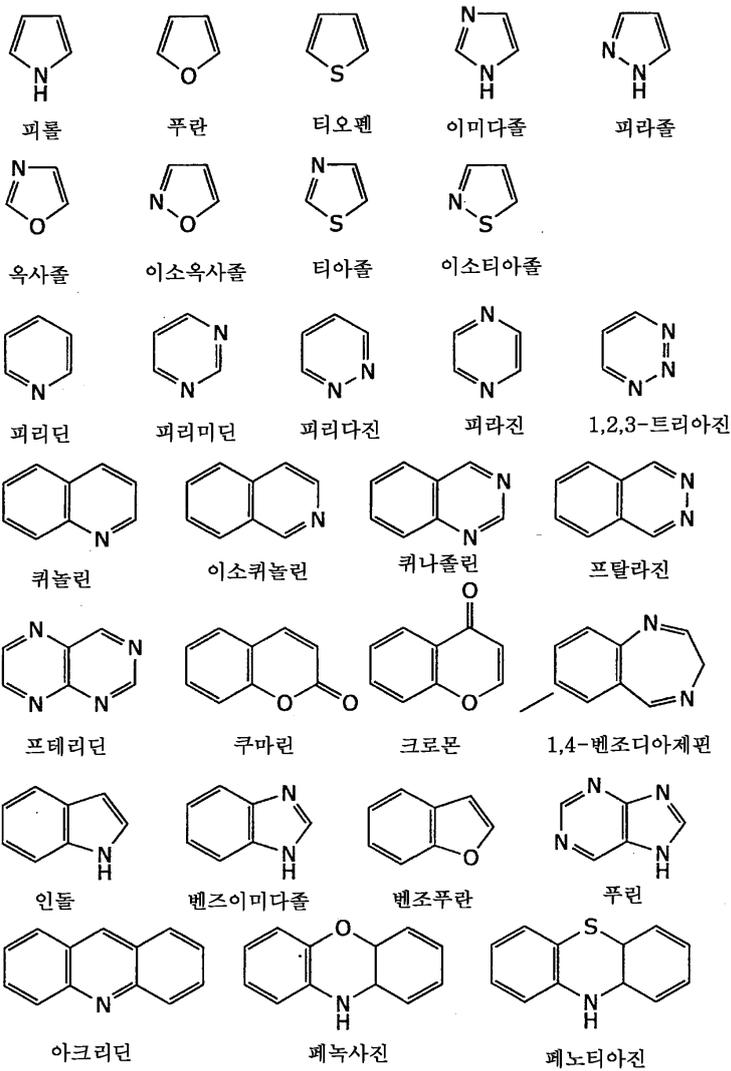
[0094] 또한, 방향족기로서, 치환 또는 비치환의 나프틸기를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 나프틸기, 2-메틸-1-나프틸기, 3-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 5-메틸-1-나프틸기, 6-메틸-1-나프틸기, 7-메틸-1-나프틸기, 8-메틸-1-나프틸기, 1-메틸-2-나프틸기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-2-나프틸기, 5-메틸-2-나프틸기, 6-메틸-2-나프틸기, 7-메틸-2-나프틸기, 8-메틸-2-나프틸기 등을 들 수 있다.

[0095] 그밖에, 방향족기로서는, 비페닐기, 트리틸기, 스티릴기, 디페닐비닐기, 페닐에틸닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기, 페난트릴기 등을 사용할 수도 있다. 또한, 헤테로 원자를 함유하는 아릴기로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는 이하의 화합물을 관능기화한 것을 들 수 있다.



[0096]

[0097] 또한, 치환기 R¹²는, 2가의 연결기 L을 포함하고, 연결기 L을 개재하여 화학식 (A)의 방향족 이미드 골격에 결합하는 것이라도 좋다. 여기서, L은 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어, 알킬렌기, 알케닐렌기, 알키닐렌기, 에틸렌 결합, 아세틸렌 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 설폰산 에스테르 결합, 이미드 결합, 아미드 결합, 아조 결합, 또는 설파이드 결합 등이 사용된다.



[0098]

[0099]

상기 알킬렌기로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 메틸렌기, 메틸렌옥시메틸렌기, 플루오로메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0100]

알케닐렌기로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 비닐렌기, 1-메틸 비닐렌기, 프로페닐렌기, 1-부테닐렌기, 2-부테닐렌기, 1-펜테닐렌기, 2-펜테닐렌기 등을 들 수 있다.

[0101]

알킬닐렌기로서는 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는, 에틸닐렌기, 프로피닐렌기, 부타닐렌기 등을 들 수 있다.

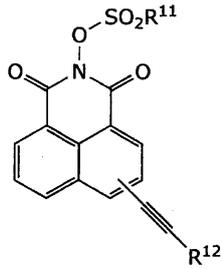
[0102]

또한, 연결기 L은 산소 원자나 황 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 좋고, 또한 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 좋다.

[0103]

상기 화학식 (A)로 표시되는 방향족 이미드 화합물 중 L이 아세틸렌 결합인, 하기 화학식 (A0)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다.

[0104] 화학식 (A0)



[0105]

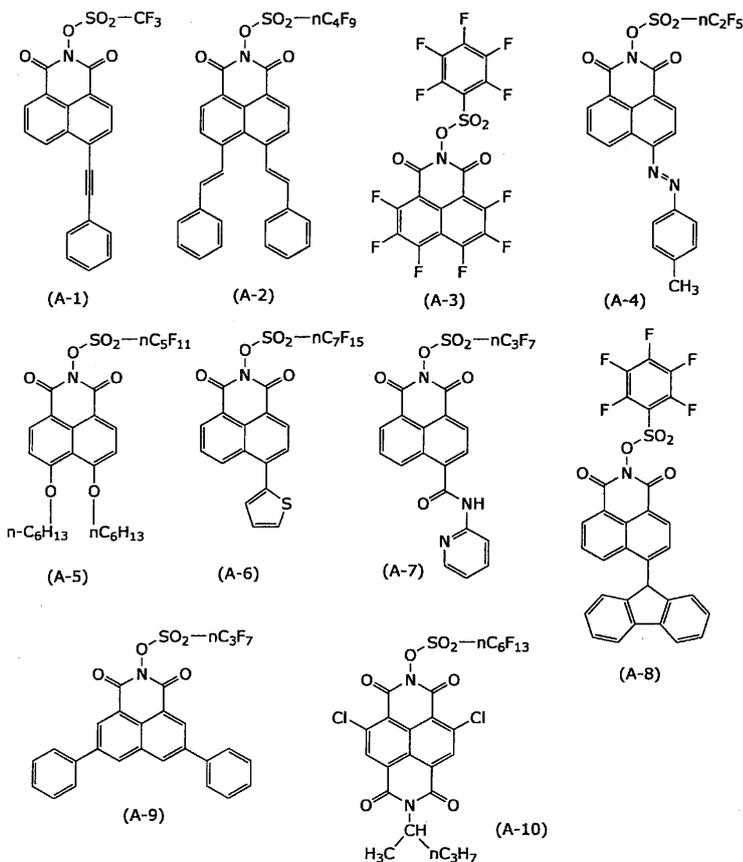
[0106] 상기 화학식 (A0)에서,

[0107] R¹¹ 및 R¹²는 상기한 바와 같다.

[0108] 본 발명에 사용되는 광산 발생제 중, 화학식 (A0)으로 표시되는 방향족 이미드 화합물은, g선(435nm) 및 h선(405nm)에 대해 고감도이며 고효율인 산 발생제로서 기능하고, 범용 유기 용매에 대한 용해성도 양호한 화합물로서 사용할 수 있다.

[0109] 상기 화학식 (A0)로 표시되는 화합물의 중, R¹²가 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐 기, 플루오로페닐기, 메틸페닐기, 메톡시페닐기, 페녹시페닐기, 피리딜기, 티에닐 기 등이 합성의 점에서는 바람직한 것이다. 그 중에서도 특히 바람직한 구조로서, 상기 화학식 (A0)의 R¹²가 페닐기로 치환된 것을 들 수 있다.

[0110] 이러한 화합물 중, 바람직한 것으로서 이하의 것을 들 수 있다.



[0111]

[0112] 또한, 이들 방향족 이미드 화합물은 단독으로 또는 혼합해서 사용하는 것이 가능하다.

[0113] 방향족 이미드 화합물은, 패턴의 형상을 강고하게 하거나, 현상의 콘트라스트를 올림으로써 해상도를 개량할 수 있다. 본 발명에 사용되는 방향족 이미드 화합물은, 방사선을 조사하면 분해하여 조성물을 광경화시키는 활성 물질인 산을 방출하는 광산 발생제이다. 본 발명에 의한 조성물을 사용하여 경화막을 형성시키는 경우에 사용

되는 방사선으로서, 가시광, 자외선, 적외선, X선, 전자선, α선, 또는 γ선 등을 들 수 있으며 특별히 한정되지 않는다. 하지만, 자외광, 특히 g선(파장 436nm)이나 h선(파장 405nm)이 바람직하게 사용된다. 한편으로, 본 발명에 사용되는 방향족 이미드 화합물은 400 내지 440nm의 파장 영역에서의 흡광 계수가 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 자외 가시 흡수 스펙트럼을 측정할 경우, 400 내지 440nm 중 어느 파장에서의 흡광 계수가 365nm에서의 흡광 계수보다 높은 것이 보다 바람직하다. 또한, 여기서, 자외 가시 흡수 스펙트럼은 디클로로메탄을 용매로서 사용하여 측정한다. 측정 장치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 Varian Cary 4000형 자외·가시 분광 광도계(아지렌토·테크놀로지사 제조)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0114] 또한, 필요에 따라, 방향족 이미드 화합물 이외의 광산 발생제를 조합하여 사용할 수 있다.

[0115] 방향족 이미드 화합물의 첨가량은, 상기 화합물이 분해하여 발생하는 활성 물질의 종류, 발생량, 요구되는 감도·노광부와 미노광부의 용해 콘트라스트에 따라 최적량은 상이하지만, 폴리실록산 100중량부에 대해 바람직하게는 0.001 내지 10중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 5중량부이다. 첨가량이 0.001중량부보다 적으면, 노광부와 미노광부의 용해 콘트라스트가 너무 낮아서, 첨가 효과를 갖지 않는 경우가 있다. 한편, 방향족 이미드 화합물의 첨가량이 10중량부보다 많은 경우, 형성되는 피막에 크랙이 발생하거나, 방향족 이미드 화합물의 분해에 의한 착색이 현저해지는 경우가 있기 때문에, 피막의 무색 투명성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 첨가량이 많아지면 열분해에 의해 경화물의 전기 절연성의 열화나 가스 방출의 원인이 되어, 후공정의 문제가 되는 경우가 있다. 게다가, 피막의, 모노에탄올아민 등을 주제(主劑)로 하는 포토레지스트 박리액에 대한 내성이 저하되는 경우가 있다.

[0116] (III) 용제

[0117] 본 발명에 의한 네거티브형 감광성 실록산 조성물은 용제를 포함하여 이루어진다. 이 용제는 상기한 폴리실록산, 방향족 이미드 화합물, 및 필요에 따라 첨가되는 첨가제를 균일하게 용해 또는 분해시키는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에 사용할 수 있는 용제의 예로서는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르 등의 디에틸렌글리콜디알킬에테르류, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산논 등의 케톤류, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥사놀, 사이클로헥사놀, 에틸렌글리콜, 글리세린 등의 알코올류, 젯산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸 등의 에스테르류, γ-부티로락톤 등의 환상 에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 중, 입수 용이성, 취급 용이성, 및 중합체의 용해성 등의 관점에서, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류나 에스테르류를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 용제는 각각 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용되고, 이의 사용량은 도포 방법이나 도포 후의 막 두께의 요구에 따라 상이하다.

[0118] 네거티브형 감광성 실록산 조성물의 용제 함유율은, 조성물을 도포하는 방법 등에 따라 임의로 조정할 수 있다. 예를 들어, 스프레이 코트에 의해 조성물을 도포하는 경우에는, 네거티브형 감광성 실록산 조성물 중의 용제의 비율이 90중량% 이상일 수도 있다. 또한, 대형 기관의 도포에서 사용되는 슬릿 도포에서는 통상 60중량% 이상, 바람직하게는 70중량% 이상이다. 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물의 특성은 용제의 양에 의해 크게 변하는 것은 아니다.

[0119] (IV) 첨가제

[0120] 본 발명에 의한 네거티브형 감광성 실록산 조성물은 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 포함해도 좋다. 이러한 첨가제로서는, 현상액 용해 촉진제, 스크 제거제, 밀착 증강제, 중합 금지제, 소포제, 계면 활성제, 또는 증감제 등을 들 수 있다.

[0121] 현상액 용해 촉진제, 또는 스크 제거제는, 형성되는 피막의 현상액에 대한 용해성을 조정하고, 또한 현상 후에 기관 위에 스크가 잔류하는 것을 방지하는 작용을 갖는 것이다. 이러한 첨가제로서 크라운 에테르를 사용할 수 있다. 크라운 에테르로서, 가장 단순한 구조를 갖는 것은, 화학식 $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ 으로 표시되는 것이다. 본 발명에 있어서 바람직한 것은, 이들 중 n이 4 내지 7인 것이다. 크라운 에테르는, 환을 구성하는 원자 총 수를 x, 그 중에 포함되는 산소 원자수를 y로 하여, x-크라운-y-에테르로 불리는 경우가 있다. 본 발명에서는, x = 12, 15, 18, 또는 21, y = x/3인 크라운 에테르, 및 이들의 벤조 축합물 및 사이클로헥실 축합물로 이루어진 그

로부터 선택되는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 크라운 에테르의 구체적인 예는, 21-크라운-7에테르, 18-크라운-6에테르, 15-크라운-5에테르, 12-크라운-4에테르, 디벤조-21-크라운-7에테르, 디벤조-18-크라운-6에테르, 디벤조-15-크라운-5에테르, 디벤조-12-크라운-4에테르, 디사이클로헥실-21-크라운-7에테르, 디사이클로헥실-18-크라운-6에테르, 디사이클로헥실-15-크라운-5에테르, 및 디사이클로헥실-12-크라운-4에테르이다. 본 발명에서는, 이들 중, 18-크라운-6에테르, 15-크라운-5에테르로부터 선택되는 것이 가장 바람직하다. 이의 첨가량은 폴리실록산 100중량부에 대해 0.05 내지 15중량부가 바람직하고 0.1 내지 10중량부가 더욱 바람직하다.

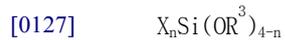
[0122] 밀착 증강제는, 본 발명에 의한 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 사용하여 경화막을 형성시켰을 때에, 소성 후에 가하는 응력에 의해 패턴이 박리되는 것을 방지하는 효과를 갖는다. 밀착 증강제로서는, 이미다졸류나 실란 커플링제 등이 바람직하고, 이미다졸류로서는, 2-하이드록시벤조이미다졸, 2-하이드록시에틸벤조이미다졸, 벤조이미다졸, 2-하이드록시이미다졸, 이미다졸, 2-머캅토이미다졸, 2-아미노이미다졸이 바람직하고, 2-하이드록시벤조이미다졸, 벤조이미다졸, 2-하이드록시이미다졸, 이미다졸이 특히 바람직하게 사용된다.

[0123] 실란 커플링제는 공지의 것이 적합하게 사용되고, 에폭시실란 커플링제, 아미노실란 커플링제, 머캅토실란 커플링제 등이 예시되며, 구체적으로는, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-우레이드프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등이 바람직하다. 이들은 단독 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있고, 이의 첨가량은 폴리실록산 100중량부에 대해 0.05 내지 15중량부로 하는 것이 바람직하다.

[0124] 또한, 실란 커플링제로서, 산기를 갖는 실란 화합물, 실록산 화합물 등을 사용할 수도 있다. 산기로서는, 카복실기, 산 무수물기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있다. 카복실기나 페놀성 수산기와 같은 1염기산기를 포함하는 경우에는, 단일의 규소 함유 화합물이 복수의 산기를 갖는 것이 바람직하다.

[0125] 이러한 실란 커플링제의 구체적인 예로서는, 하기의 화학식 (B):

[0126] 화학식 (B)

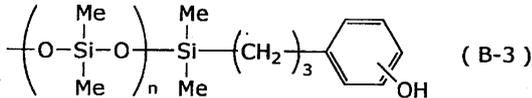
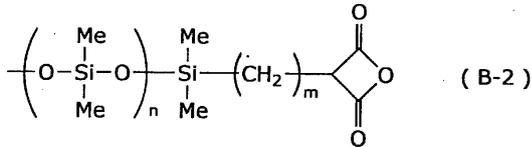
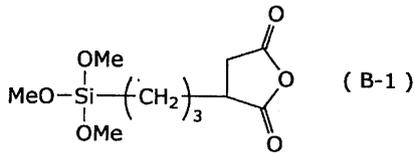


[0128] 로 표시되는 화합물, 또는 이를 중합 단위로 한 중합체를 들 수 있다. 이 때, X 또는 R^3 이 상이한 중합 단위를 복수 조합하여 사용할 수 있다.

[0129] 상기 화학식 (B)에서, R^3 로서는, 탄화수소기, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등의 알킬기를 들 수 있다. 화학식 (A)에 있어서, R^3 은 복수 포함되지만, 각각의 R^3 는 동일해도 좋고 상이해도 좋다.

[0130] X로서는, 티올, 포스포늄, 보레이트, 카복실, 페놀, 페록사이드, 니트로, 시아노, 설포, 및 알코올기 등의 산기를 갖는 것, 및, 이들 산기를 아세틸, 아릴, 아밀, 벤질, 메톡시메틸, 메실, 톨릴, 트리메톡시실릴, 트리에톡시실릴, 트리아소프로필실릴, 또는 트리틸기 등으로 보호된 것, 산 무수물기를 들 수 있다.

[0131] 이들 중, R^3 로서 메틸기, X로서 카복실산 무수물기를 갖는 것, 예를 들어 산 무수물기 함유 실리콘이 바람직하다. 보다 구체적으로는 하기 화학식 (B-1)로 표시되는 화합물(X-12-967C(상품명, 신에즈가가쿠고교 가부시킴이샤 제품))이나, 이에 상당하는 구조를 실리콘 등의 규소 함유 중합체의 말단 또는 측쇄에 포함하는 중합체가 바람직하다. 또한, 디메틸실리콘의 말단부에 티올, 포스포늄, 보레이트, 카복실, 페놀, 퍼록사이드, 니트로, 시아노, 및 설포기 등의 산기를 부여한 화합물도 바람직하다. 이러한 화합물로서는 하기 화학식 (B-2) 및 (B-3)으로 표시되는 화합물(X-22-2290AS 및 X-22-1821(모두 상품명, 신에즈가가쿠고교 가부시킴이샤 제품))을 들 수 있다.



[0132]

[0133]

실란 커플링제가 실리콘 구조를 포함하는 경우, 분자량이 너무 크면, 조성물 중에 포함되는 폴리실록산과의 상용성이 부족해져, 현상액에 대한 용해성이 향상되지 않거나, 막 내에 반응성기가 남아, 후공정을 견딜 수 있는 약액 내성을 유지할 수 없는 등의 악영향이 있을 가능성이 있다. 따라서, 규소 함유 화합물의 중량 평균 분자량은 5,000 이하인 것이 바람직하고, 4,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 화학식 (B-1)에 상당하는 중합체는, 중량 평균 분자량이 1,000 이하인 것 같은 비교적 작은 것이 바람직하지만, 그 밖의 반복 단위에 실리콘 구조를 포함하는 중합체의 경우에는, 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 것이 바람직하다. 또한, 산기를 갖는 실란 화합물, 실록산 화합물 등을 실란 커플링제로서 사용하는 경우, 이의 첨가량은 폴리실록산 100중량부에 대해 0.01 내지 15중량부로 하는 것이 바람직하다.

[0134]

중합 금지제로서는 니트론 유도체, 니트록시드 라디칼 유도체, 예를 들어 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 부틸하이드로퀴논 등의 하이드로퀴논 유도체를 첨가할 수 있다. 이들은 단독 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있고, 이의 첨가량은 폴리실록산 100중량부에 대해 0.1 내지 10중량부로 하는 것이 바람직하다.

[0135]

소포제로서는, 알코올(C₁₋₁₈), 올레산이나 스테아르산 등의 고급 지방산, 글리세린모노라우릴레이트 등의 고급 지방산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜(PEG)(Mn 200 내지 10,000), 폴리프로필렌글리콜(PPG)(Mn 200 내지 10,000) 등의 폴리에테르, 디메틸실리콘 오일, 알킬 변성 실리콘 오일, 플루오로실리콘 오일 등의 실리콘 화합물, 및 하기에 상세히 기재할 유기 실록산계 계면 활성제를 들 수 있다. 이들은 단독 또는 복수를 조합하여 사용할 수 있고, 이의 첨가량은 폴리실록산의 합계 100중량부에 대해 0.1 내지 3중량부로 하는 것이 바람직하다.

[0136]

또한, 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물에는, 필요에 따라 계면 활성제를 포함해도 좋다. 계면 활성제는, 도포 특성, 현상성 등의 향상을 목적으로 하여 첨가된다. 본 발명에서 사용할 수 있는 계면 활성제로서는, 예를 들어 비이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제, 양성 계면 활성제 등을 들 수 있다.

[0137]

상기 비이온계 계면 활성제로서는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류나 폴리옥시에틸렌 지방산 디에스테르, 폴리옥시 지방산 모노에스테르, 폴리옥시에틸렌 폴리옥시피로필렌 블럭 중합체, 아세틸렌알코올, 아세틸렌글리콜, 아세틸렌알코올의 폴리에톡실레이트, 아세틸렌글리콜의 폴리에톡실레이트 등의 아세틸렌글리콜 유도체, 불소 함유 계면 활성제, 예를 들어 후로라도(상품명, 쓰미토모 3M 가부시키키가이샤 제조), 메가팍(상품명, DIC 가부시키키가이샤 제조), 설푸론(상품명, 아사히 가라스 가부시키키가이샤 제조), 또는 유기 실록산 계면 활성제, 예를 들어 KP341(상품명, 신에츠가가쿠고교 가부시키키가이샤 제조) 등을 들 수 있다. 상기 아세틸렌글리콜로서는, 3-메틸-1-부틴-3-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올 등을 들 수 있다.

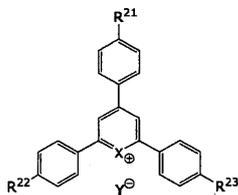
[0138]

또한 음이온계 계면 활성제로서는, 알킬디페닐에테르디설포산의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬디페닐에테르 설포산의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬벤젠설포산의 암모늄염 또는 유기 아민염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 황산의 암모늄염 또는 유기 아민염, 알킬황산의 암모늄염 또는 유기 아민염 등을 들 수 있다.

[0139] 또한 양성 계면 활성제로서는, 2-알킬-N-카복시메틸-N-하이드록시에틸이미다졸륨 베타인, 라우릴산 아미드프로필하이드록시설포 베타인 등을 들 수 있다.

[0140] 이들 계면 활성제는, 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 이의 배합량은, 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물에 대해 통상 50 내지 2,000ppm, 바람직하게는 100 내지 1,000ppm이다.

[0141] 또한, 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물에는, 필요에 따라 증감제를 첨가할 수 있다. 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물에서 바람직하게 사용되는 증감제로서는, 쿠마린, 케토쿠마린 및 이들의 유도체, 티오피릴륨염, 아세토페논류 등, 구체적으로는, p-비스(o-메틸스티릴)벤젠, 7-디메틸아미노-4-메틸퀴놀론-2,7-아미노-4-메틸쿠마린, 4,6-디메틸-7-에틸아미노쿠마린, 2-(p-디메틸아미노스티릴)-피리딜메틸요오다이드, 7-디에틸아미노쿠마린, 7-디에틸아미노-4-메틸쿠마린, 2,3,5,6-1H,4H-테트라하이드로-8-메틸퀴놀리지노-9,9a,1-gh>쿠마린, 7-디에틸아미노-4-트리플루오로메틸쿠마린, 7-디메틸아미노-4-트리플루오로메틸쿠마린, 7-아미노-4-트리플루오로메틸쿠마린, 2,3,5,6-1H,4H-테트라하이드로퀴놀리지노-9,9a,1-gh>쿠마린, 7-에틸아미노-6-메틸-4-트리플루오로메틸쿠마린, 7-에틸아미노-4-트리플루오로메틸쿠마린, 2,3,5,6-1H,4H-테트라하이드로-9-카보에톡시퀴놀리지노-9,9a,1-gh>쿠마린, 3-(2'-N-메틸벤즈이미다졸릴)-7-N,N-디에틸아미노쿠마린, N-메틸-4-트리플루오로메틸피페리디노-3,2-g>쿠마린, 2-(p-디메틸아미노스티릴)-벤조티아졸릴에틸요오드화물, 3-(2'-벤즈이미다졸릴)-7-N,N-디에틸아미노쿠마린, 3-(2'-벤조티아졸릴)-7-N,N-디에틸아미노쿠마린, 및 하기 화학식으로 표시되는 피릴륨염 및 티오피릴륨염 등의 증감 색소를 들 수 있다. 증감 색소의 첨가에 의해, 고압 수은등(360 내지 430nm) 등의 값싼 광원을 사용한 패터닝이 가능해진다. 이의 첨가량은 폴리실록산 100중량부에 대해 0.05 내지 15중량부가 바람직하고, 0.1 내지 10중량부가 보다 바람직하다.

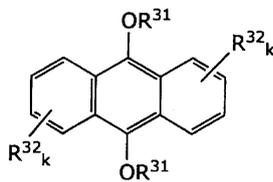


X	R ₁	R ₂	R ₃	Y
S	OC ₄ H ₉	H	H	BF ₄
S	OC ₄ H ₉	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
S	N(CH ₃) ₂	H	H	CIO ₂
O	OC ₄ H ₉	H	H	SbF ₆

[0142]

[0143] 또한, 증감제로서 안트라센 골격 함유 화합물을 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 하기 화학식 (C)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0144] 화학식 (C)



[0145]

[0146] 상기 화학식 (C)에서,

[0147] R³¹은 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 알킬기, 하이드록시알킬기, 알콕시알킬기, 글리시딜기, 및 할로젠화 알킬기로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 치환기를 나타내고,

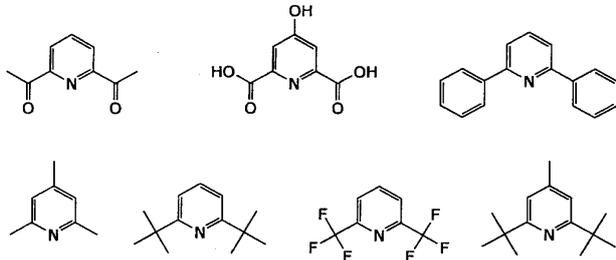
[0148] R³²는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자, 니트로기, 설포산기, 수산기, 아미노기, 및 카보알콕시기로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 치환기를 나타내고,

[0149] k는 각각 독립적으로 0, 1 내지 4로부터 선택되는 정수이다.

[0150] 이러한 안트라센 골격을 갖는 증감제는, 특허문헌 5 또는 6 등에도 개시되어 있다. 이러한 안트라센 골격을 갖

는 증감제를 사용하는 경우, 이의 첨가량은 폴리실록산 100중량부에 대해 0.01 내지 5중량부가 바람직하다.

[0151] 또한, 본 발명에 의한 네거티브형 감광성 실록산 조성물에는, 필요에 따라 안정제를 첨가할 수 있다. 안정제로서는 일반적으로 사용되는 것으로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있지만, 본 발명에 의한 조성물에서는, 방향족 아민이 안정화의 효과가 높기 때문에 바람직하다. 이러한 방향족 아민 중, 피리딘 유도체가 바람직하고, 특히 2위 및 6위에 비교적 부피가 큰 치환기를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 하기와 같은 것을 들 수 있다.



[0152]

[0153] 경화막의 형성 방법

[0154] 본 발명에 의한 경화막의 형성 방법은, 상기의 네거티브형 폴리실록산 감광성 조성물을 기판 표면에 도포하고 이를 가열 경화하는 것을 포함하여 이루어진다. 경화막의 형성 방법을 공정 순으로 설명하면 이하와 같다.

[0155] (1) 도포 공정

[0156] 우선, 상기한 네거티브형 감광성 폴리실록산 조성물을 기판에 도포한다. 본 발명에서의 감광성 폴리실록산 조성물의 도막의 형성은, 감광성 조성물의 도포 방법으로서 종래 알려진 임의의 방법에 의해 실시할 수 있다. 구체적으로는, 침지 도포, 롤 코트, 바 코트, 스퀄, 스프레이 코트, 닥터 코트, 플로우 코트, 스핀 코트, 및 슬릿 도포 등으로부터 임의로 선택할 수 있다. 또한 조성물을 도포하는 기재로서는, 실리콘 기판, 유리 기판, 수지 필름 등의 적당한 기재를 사용할 수 있다. 이들 기재에는, 필요에 따라서 각종 반도체 소자 등이 형성되어 있어도 좋다. 기재가 필름인 경우에는 그라비아 도포도 이용 가능하다. 원하는 바에 따라 도막 후에 건조 공정을 따로 마련할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 도포 공정을 1회 또는 2회 이상 반복하여, 형성되는 도막의 막 두께를 원하는 것으로 할 수 있다.

[0157] (2) 프리베이크 공정

[0158] 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 도포함으로써, 도막을 형성시킨 후, 상기 도막을 건조시키고, 또한 도막 중의 용제 잔존량을 감소시키기 위해, 상기 도막을 프리베이크(전가열 처리)하는 것이 바람직하다. 프리베이크 공정은 일반적으로 50 내지 150℃, 바람직하게는 90 내지 120℃의 온도로, 핫 플레이트에 의한 경우에는 10초 내지 300초간, 바람직하게는 30 내지 120초간, 클린 오븐에 의한 경우에는 1분 내지 30분간 실시할 수 있다.

[0159] (3) 노광 공정

[0160] 도막을 형성시킨 후, 상기 도막 표면에 광 조사를 실시한다. 광 조사에 사용하는 광원은 패턴 형성 방법에 종래 사용되고 있는 임의의 것을 사용할 수 있다. 이러한 광원으로서, 고압 수은등, 저압 수은등, 메탈할라이드, 크세논 등의 램프나 레이저 다이오드, LED 등을 들 수 있다. 조사광으로서, g선, h선, i선 등의 자외선이 통상 사용된다. 반도체와 같은 초미세 가공을 제외하고, 수μm 내지 수십μm의 패턴링에서는 360 내지 430nm의 광(고압 수은등)을 사용하는 것이 일반적이다. 그 중에서도, 액정 표시 장치의 경우에는 430nm의 광을 사용하는 경우가 많다. 이러한 경우에, 본 발명의 네거티브형 감광성 실록산 조성물에 증감 색소를 조합하면 유리한 것은 상기한 바와 같다. 조사광의 에너지는, 광원이나 막 두께에도 따르지만, 일반적으로 10 내지 2,000mJ/cm², 바람직하게는 20 내지 1,000mJ/cm²로 한다. 조사광 에너지가 10mJ/cm²보다 낮으면 충분한 해상도를 얻을 수 없는 경우가 있고, 반대로 2,000mJ/cm²보다 높으면 노광 과다가 되어 할레이션(halation)의 발생을 초래하는 경우가 있다.

[0161] 광을 패턴 형상으로 조사하기 위해서는 일반적인 포토마스크를 사용할 수 있다. 이러한 포토마스크는 주지의 것으로부터 임의로 선택할 수 있다. 조사 시의 환경은 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 주위 분위기(대기 중)나 질소 분위기로 하는 것이 좋다. 또한, 기판 표면 전면에 막을 형성하는 경우에는, 기판 표면 전면에 광 조사하는 것이 좋다. 본 발명에서는 패턴막이란, 이러한 기판 표면 전면에 막이 형성된 경우도 포함하는 것이

다.

[0162] (4) 노광 후 가열 공정

[0163] 노광 후, 노광 부분에 발생한 반응 개시제에 의한 막 내의 중합체간 반응을 촉진시키기 위해, 필요에 따라 노광 후 가열(Post Exposure Baking)을 실시할 수 있다. 이 가열 처리는, 도막을 완전히 경화시키기 위해 실시하는 것이 아니라, 현상 후에 원하는 패턴만이 기판 위에 남고 그 이외의 부분이 현상에 의해 제거하는 것이 가능해 지도록 실시하는 것이다.

[0164] 노광 후 가열을 실시하는 경우, 핫 플레이트, 오븐, 또는 퍼니스(furnace) 등을 사용할 수 있다. 가열 온도는, 광 조사에 의해 발생한 노광 영역의 산이 미노광 영역까지 확산하는 것은 바람직하지 않기 때문에, 과도하게 높게 해서는 안된다. 이러한 관점에서 노광 후의 가열 온도의 범위로서는, 40℃ 내지 150℃가 바람직하고, 60℃ 내지 120℃가 더욱 바람직하다. 조성물의 경화 속도를 제어하기 위해 필요에 따라 단계적 가열을 적용할 수도 있다. 또한, 가열 시의 분위기는 특별히 한정되지 않지만, 조성물의 경화 속도를 제어하는 것을 목적으로 하여, 질소 등의 불활성 가스 중, 진공 하, 감압 하, 산소 가스 중 등으로부터 선택할 수 있다. 또한, 가열 시간은, 웨이퍼면 내의 온도 이력의 균일성이 보다 높게 유지되기 위해 일정 이상인 것이 바람직하고, 또한 발생한 산의 확산을 억제하기 위해서는 과도하게 길게 하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 가열 시간은 20초 내지 500초가 바람직하고, 40초 내지 300초가 더욱 바람직하다.

[0165] (5) 현상 공정

[0166] 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열을 실시한 후, 도막을 현상 처리한다. 현상 시에 사용되는 현상액으로는, 종래 감광성 실록산 조성물의 현상에 사용되고 있는 임의의 현상액을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 폴리실록산의 용해 속도를 특정하기 위해 TMAH 수용액을 사용하는데, 경화막을 형성시킬 때에 사용하는 현상액은 이것에 한정되지 않는다. 바람직한 현상액으로서는, 수산화 테트라알킬암모늄, 콜린, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 메타규산염(수화물), 알칼리 금속 인산염(수화물), 암모니아, 알킬아민, 알칸올아민, 복소환식아민 등의 알카리성 화합물의 수용액인 알칼리 현상액을 들 수 있고, 특히 바람직한 알칼리 현상액은 수산화 테트라메틸암모늄 수용액이다. 이들 알칼리 현상액에는, 필요에 따라 추가로 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제, 또는 계면 활성제가 포함되어 있어도 좋다. 현상 방법도 종래 알려져 있는 방법으로부터 임의로 선택할 수 있다. 구체적으로는, 현상액으로의 침지(딤), 패들, 샤워, 슬릿, 캡 코트, 스프레이 등의 방법을 들 수 있다. 이 현상에 의해 패턴을 얻을 수 있는, 현상액에 의해 현상이 이루어진 후에는, 수세(水洗)가 이루어지는 것이 바람직하다.

[0167] (6) 가열 공정

[0168] 현상 후, 수득된 패턴막을 가열함으로써 경화시킨다. 가열 공정에 사용하는 가열 장치에는 상기한 노광 후 가열에 사용한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 이 가열 공정에서의 가열 온도로서는, 도막의 경화가 이루어지는 온도라면 특별히 한정되지 않으며, 통상 150 내지 400℃이고, 바람직하게는 200 내지 350℃이다. 150℃ 미만에서는, 미반응의 실라놀기가 잔존하는 경우가 있다. 실라놀기가 잔존하면, 경화막의약품 내성이 불충분해져서, 경화막의 유전율이 높아지는 경우가 있다. 이러한 관점에서 가열 온도는 150℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 가열 시간은 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 10분 내지 24시간, 바람직하게는 30분 내지 3시간으로 한다. 또한, 이 가열 시간은, 패턴막의 온도가 원하는 가열 온도에 도달하고 나서의 시간이다. 통상, 가열 전의 온도로부터 패턴막이 원하는 온도에 도달할 때까지는 몇분에서 몇시간 정도 필요하다.

[0169] 이렇게 하여 수득된 경화막은 우수한 내열성, 투명성, 비유전율 등을 달성할 수 있다. 예를 들어 내열성은 400℃ 이상, 또한 효과막의 광투과율은 95% 이상, 비유전율도 4 이하, 바람직하게는 3.3 이하를 달성할 수 있다. 이 때문에, 종래 사용되고 있던 아크릴계 재료에는 없는 광투과율, 비유전율 특성을 갖고 있어, 플랫 패널 디스플레이(FPD) 등, 상기한 바와 같은 각종 소자의 평판화막, 저온 폴리실리콘용 층간 절연막, 또는 IC칩용 버퍼 코트막, 투명보호막 등으로서 다방면에 적합하게 이용할 수 있다.

[0170] 이하에 실시예, 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 이들 실시예, 비교예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0171] <합성예>

[0172] 우선, 본 발명에 사용되는 폴리실록산의 합성예를 이하에 기재한다. 또한, 측정에 있어서 다음의 장치 및 조건을 사용하였다.

- [0173] 겔 침투 크로마토그래피는, HLC-8220 GPC형 고속 GPC 시스템(상품명, 토소 가부시키가이샤 제조) 및 Super Multipore HZ-N형 GPC 컬럼(상품명, 토소 가부시키가이샤 제조) 2개를 사용하여 측정하였다. 측정은, 단분산 폴리스티렌을 표준 시료로 하고, 테트라하이드로푸란을 전개 용매로 하고, 유량 0.6ml/분, 컬럼 온도 40℃의 분석 조건으로 실시하였다.
- [0174] 조성물의 도포에는 스핀 코터 MS-A100형(상품명, 미카사 가부시키가이샤 제조)을 사용하고, 형성된 피막의 두께는 막후계 VM-1200형(상품명, 다이닛뽀 스크린 세조 가부시키가이샤 제조)를 사용하여 측정하였다.
- [0175] <합성에 Ia-1>
- [0176] 교반기, 온도계, 냉각관을 구비한 플라스크 중에, 25중량% TMAH 수용액 36.5g, 이소프로필알코올(이하, IPA라고 함) 800ml, 및 물 2.0g을 혼합하여 반응 용매를 조제하고, 10℃로 유지하였다. 또한, 페닐트리메톡시실란 39.7g, 메틸트리메톡시실란 34.1g, 테트라메톡시실란 7.6g의 혼합 용액을 조제하였다. 상기 혼합 용액을 10℃에서 적하 깔대기를 사용하여 반응 용매에 적하하고, 10℃로 유지하면서 2시간 교반한 후, 10% HCl 수용액을 가하여 중화하였다. 반응액에 톨루엔 400ml, 및 물 100ml를 첨가하고 진탕한 후, 2층으로 분리시켰다. 수득된 유기층을 감압하에 농축함으로써 용매를 제거하고, 농축물에 고형분 농도 40중량%가 되도록 PGMEA를 첨가 조제하고, 폴리실록산(Ia-1)을 포함하는 용액을 조제하였다. 수득된 폴리실록산(Ia-1)의 평균 중량 분자량(폴리스티렌 환산)은 2,700이었다. 수득된 폴리실록산 용액을 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 상기한 조건에 의해 5% TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 측정한 바, 490Å/초였다.
- [0177] <합성에 Ia-2>
- [0178] 반응 시간을 4시간으로 변경한 것 이외에는 상기와 동일한 방법을 사용하여 실록산 중합체(Ia-2)를 수득하였다. 수득된 폴리실록산(Ia-2)의 평균 중량 분자량(폴리스티렌 환산)은 3,600이었다. 수득된 폴리실록산 용액을 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 상기한 조건에 의해 5% TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 측정한 바, 180Å/초였다.
- [0179] <합성에 Ia-3>
- [0180] 반응 시간을 6시간으로 변경한 것 이외에는 상기와 동일한 방법을 사용하여 실록산 중합체(Ia-3)를 수득하였다. 수득된 폴리실록산(Ia-3)의 평균 중량 분자량(폴리스티렌 환산)은 4,900이었다. 수득된 폴리실록산 용액을 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 상기한 조건에 의해 5% TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 측정한 바, 70Å/초였다.
- [0181] <합성에 Ib-1>
- [0182] 교반기, 온도계, 냉각관을 구비한 플라스크 중에, 25중량% TMAH 수용액 54.7g, IPA 800ml, 및 물 2.0g을 혼합하여 반응 용매를 조제하고, 10℃로 유지하였다. 또한, 페닐트리메톡시실란 39.7g, 메틸트리메톡시실란 34.1g, 테트라메톡시실란 7.6g의 혼합 용액을 조제하였다. 상기 혼합 용액을 0 내지 3℃에서 적하 깔대기를 사용하여 반응 용매에 적하하고, 5℃ 이하로 유지하면서 2시간 교반한 후, 10% HCl 수용액을 가하여 중화하였다. 반응액에 톨루엔 400ml, 및 물 100ml를 첨가하고 진탕한 후, 2층으로 분리시켰다. 수득된 유기층을 감압하에 농축함으로써 용매를 제거하고, 농축물에 고형분 농도 40중량%가 되도록 PGMEA를 첨가 조제하고, 폴리실록산(Ib-1)을 포함하는 용액을 조제하였다. 수득된 폴리실록산(Ib-1)의 평균 중량 분자량(폴리스티렌 환산)은 1,720이었다. 수득된 폴리실록산 용액을 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 상기한 조건에 의해 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 측정한 바, 4,830Å/초였다.
- [0183] <합성에 Ib-2>
- [0184] 반응 시간을 6시간으로 변경한 것 이외에는 상기와 동일한 방법을 사용하여 실록산 중합체(Ib-2)를 수득하였다. 수득된 폴리실록산(Ib-2)의 평균 중량 분자량(폴리스티렌 환산)은 2,150이었다. 수득된 폴리실록산 용액을 실리콘 웨이퍼에 도포하고, 상기한 조건에 의해 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도를 측정한 바, 720Å/초였다.
- [0185] <실시에 1>
- [0186] 폴리실록산(Ia-1)과 폴리실록산(Ib-1)를, 혼합비 (30중량%):(70중량%)의 비율로 혼합하였다. 상기 폴리실록산 혼합물은, 프리베이크 후의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 2010Å/초였다. 이 폴리실록산 혼합물을 35%의 PGMEA 용액이 되도록 조제하고, 상기 화학식 (A-1)로 표시되는 광산 발생제를, 폴리실록산에 대해 1.0중량%를 첨가하였다. 또한 계면 활성제로서 KF-53(상품명, 신에츠가가쿠고교 가부시키가이샤 제조)을 폴리실록산에 대해 0.3중량% 가하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다.
- [0187] 이 감광성 실록산 조성물을, 스핀 코트로 실리콘 웨이퍼 위에 도포하고, 도포 후 핫 플레이트 위에서 100℃에서

90초간 프리베이크하고, 2 μ m의 막 두께가 되도록 조정하였다. 프리베이크 후, FX-604형 스탬퍼(상품명, 가부시키가이샤 니콘 제조, NA=0.1)의 g, h선 노광기를 사용하여 20mJ/cm²로 노광하고, 노광 후 재가열을 핫 플레이트 위에서 100℃에서 90초간 베이킹을 실시하고, 2.38% TMAH 수용액에서 40초간 정지 현상, 30초간 순수에 의한 린스를 실시하였다. 그 결과, 5 μ m의 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴 및 컨택트 홀(C/H) 패턴이 수득되었다. 패턴에는 잔사 등의 결함이 없는 것이 확인되었다.

[0188] 패턴 형성 후, 250℃에서 소성 경화를 실시하여, 경화 후의 패턴을 광학 현미경으로 관찰한 바, 5 μ m의 패턴이 유지되어 있었다.

[0189] 또한, 이 조성물로부터 수득되는 패턴에 대해 유전율을 측정하였다. 측정에는 495형 수은 프로브 Cv 측정 장치(솔리드·스테이트·메자멘츠사 제조)를 사용하였다. 구체적으로는, 수은 프로브법에 의해, 측정 주파수 100KHz로 C-V 측정을 실시하고, 수득된 포화 커패시턴스로부터 비유전율을 산출하였다. 유전율 측정에 있어서 측정 샘플은 이하와 같이 조제하였다. 감광성 실록산 조성물을 스핀 코트로 실리콘 웨이퍼 위에 도포하고, 도포 후 핫 플레이트 위에서 100℃에서 90초간 프리베이크하고, 0.5 μ m의 막 두께로 조정하였다. 다음으로, FX-604형 스탬퍼(상품명, 가부시키가이샤 니콘 제조, NA=0.1)의 g, h선 노광기를 사용하여 패턴 형성 시에 조사하는 노광량(실시에 1의 경우에는 20mJ/cm²)으로 전면 노광한 후, 노광후 재가열을 핫 플레이트 위에서 100℃에서 90초간 베이킹을 실시하고, 2.38% TMAH 수용액에 30초간 침지시키고, 순수에 의한 린스를 실시한 후, 250℃에서 1시간 소성 경화시켰다. 수득된 경화물의 비유전율은 2.9였다.

[0190] <실시에 2>

[0191] 폴리실록산(Ia-1)와 폴리실록산(Ib-1)의 혼합비를 (10중량%):(90중량%)로 변경한 것 이외에는, 실시에 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다. 상기 폴리실록산 혼합물은, 프리베이크 후의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 4330Å/초였다.

[0192] 이 조성물을 사용하여, 노광량을 50mJ/cm²로 변경한 것 이외에는, 실시에 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 5 μ m의 패턴이 유지되어 있었다. 단, 실시에 1에 비하여, 실용상 문제 없는 레벨로 패턴 능선부가 둥근 모양을 띠고 있었다.

[0193] <실시에 3>

[0194] 폴리실록산(Ia-1)와 폴리실록산(Ib-1)의 혼합비를 (60중량%):(40중량%)로 변경한 것 이외에는, 실시에 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다. 상기 폴리실록산 혼합물은, 프리베이크 후의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 750Å/초였다.

[0195] 이 조성물을 사용하여, 현상 시간을 150초, 소성 경화를 350℃로 변경함으로써 패턴을 수득하였다. 이 결과, 잔사가 없는 5 μ m의 패턴이 유지되어 있었다.

[0196] <실시에 4>

[0197] 폴리실록산(Ib-1) 대신에 폴리실록산(Ib-2)를 사용하여, 혼합비를 (Ia-1):(Ib-2) = (10중량%):(90중량%)로 변경한 것 이외에는, 실시에 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다. 상기 폴리실록산 혼합물은, 프리베이크 후의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 620Å/초였다.

[0198] 이 조성물을 사용하여, 현상 시간을 150초로 변경한 것 이외에는, 실시에 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 5 μ m의 패턴이 유지되어 있었다. 단, 실시에 1에 비하여, 실용상 문제 없는 레벨로 패턴 능선부가 둥근 모양을 띠고 있었다.

[0199] <실시에 5>

[0200] 폴리실록산(Ia-1) 대신에 폴리실록산(Ia-2)를 사용하여, 혼합비를 (Ia-2):(Ib-1) = (25중량%):(75중량%)로 변경한 것 이외에는, 실시에 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다. 상기 폴리실록산 혼합물은, 프리베이크 후의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 2105Å/초였다.

[0201] 이 조성물을 사용하여, 실시에 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 잔사가 없는 5 μ m의 패턴이 유지되어 있었다.

[0202] <실시에 6>

[0203] 폴리실록산(Ia-1) 대신에 폴리실록산(Ia-3)을 사용하여, 혼합비를 (Ia-3):(Ib-1) = (15중량%):(85중량%)로 변

경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다. 상기 폴리실록산 혼합물은, 프리베이크 후의 2.38% TMAH 수용액에 대한 용해 속도가 2175Å/초였다.

[0204] 이 조성물을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 잔사가 없는 5µm의 패턴이 유지되어 있었다.

[0205] <실시예 7>

[0206] 산 발생제 A-1을 산 발생제 A-4로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다.

[0207] 이 조성물을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 이 조성물은 실시예 1의 조성물과 동등한 감도를 갖고 있고, 또한 5µm의 패턴이 유지되어 있었다. 또한, 아주 조금이긴 하지만 소성 경화 중에 일어나는 막 손실이 감소되어 있는 것이 확인되었다.

[0208] <실시예 8>

[0209] 산 발생제 A-1을 산 발생제 A-6으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다.

[0210] 이 조성물을 사용하여, 노광량을 40J/cm²으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 5µm의 패턴이 유지되어 있었다.

[0211] <실시예 9>

[0212] 실시예 1에 기재된 네거티브형 감광성 실록산 화합물에 대해, 안정제로서 2,6-디-tert-부틸-4-메틸피리딘(도쿄 가세이코고 가부시키키가이샤 제조)을 폴리실록산 혼합물의 총 중량에 대해 0.1중량% 첨가하여, 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다.

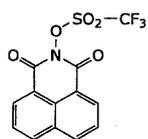
[0213] 이 조성물을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 이 조성물은 실시예 1의 조성물과 동등한 감도를 갖고 있고, 또한, 5µm의 패턴이 유지되어 있었다. 또한, 이 조성물의 40℃에서의 저장 안정성을 평가한 바, 실시예 1의 조성물에 대해 저장 안정성이 개량되어 있음을 알 수 있었다.

[0214] <실시예 10>

[0215] 폴리실록산을 (Ib-2)만으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다. 이 조성물을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 패턴 형성 및 소성 경화를 실시하였다. 수득된 패턴을 관찰한 바, 이 조성물은 실시예 1의 조성물과 동등한 감도를 갖고 있고, 또한 5µm의 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴 및 컨택트 홀(C/H) 패턴이 수득되었다.

[0216] <비교예 1>

[0217] 산 발생제 A-1을 산 발생제 A-X로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 네거티브형 감광성 실록산 조성물을 수득하였다. 또한, 실시예 1 및 비교예 1에서 산 발생제로서 사용한 방향족 이미드 화합물의 디클로로메탄 중에서의 자외·가시 흡수 스펙트럼은 도 1에 도시한 바와 같았다. 산 발생제 A-X는 파장 340nm에 흡수 피크를 갖고 파장 400nm 이상의 광은 거의 흡수하지 않는다는 특징이 있었다.



(A-X)

[0219] 이 조성물을 사용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 시험을 실시한 바, 노광 후 재가열을 핫 플레이트 위에서 100℃에서 90초간 베이킹을 실시하였으나, 막이 전부 현상액에 용해되어, 패턴을 수득할 수 없었다. 이는 광산 발생제가 g, h선의 광을 흡수하지 않으므로, 노광에 의한 산의 발생이 없었기 때문이다.

표 1

	폴리실록산 혼합물				TMAH에 대한 용해성	노광량 (mJ/cm ²)	현상 시간 (초)	막 두께 (μm)	산 발생제	비고
	폴리실록산 1	중량비 (%)	폴리실록산 2	중량비 (%)						
실시예 1	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-1	
실시예 2	Ia-1	10	Ib-1	90	4330	50	40	2	A-1	
실시예 3	Ia-1	60	Ib-1	40	750	20	150	2	A-1	
실시예 4	Ia-1	10	Ib-2	90	620	20	150	2	A-1	
실시예 5	Ia-2	25	Ib-1	75	2105	20	40	2	A-1	
실시예 6	Ia-3	15	Ib-1	85	2175	20	40	2	A-1	
실시예 7	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-4	
실시예 8	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	40	40	2	A-6	
실시예 9	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-1	안정제 첨가
실시예 10	-	-	Ib-2	100	720	20	40	2	A-1	
비교예 1	Ia-1	30	Ib-1	70	2010	20	40	2	A-X	

[0220]

도면

도면1

