



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월28일
(11) 등록번호 10-0914063
(24) 등록일자 2009년08월19일

(51) Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0123598
(22) 출원일자 2007년11월30일
심사청구일자 2007년11월30일
(65) 공개번호 10-2009-0056456
(43) 공개일자 2009년06월03일
(56) 선행기술조사문헌
JP2005309032 A
JP2002221794 A*
JP2005250160 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직주식회사
경상북도 구미시 공단동 290
(72) 발명자
유용식
경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직
조현용
경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

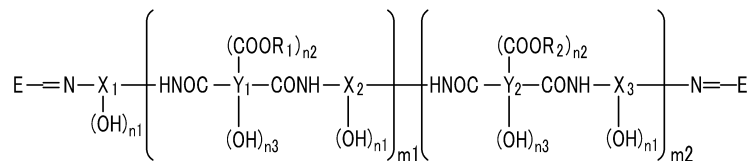
심사관 : 오현식

(54) 포지티브형 감광성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 포지티브형 감광성 수지 조성물에 관한 것으로서, 이 수지 조성물은 (A) 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아마이드 고분자; (B) 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물; (C) 페놀기 함유 화합물; 및 (D) 용매를 포함한다.

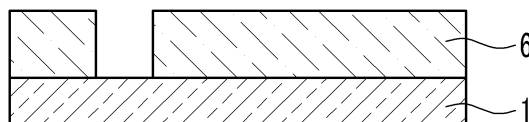
[화학식 1]



(상기 식에서, 각 치환기에 대한 정의는 명세서에서 정의한 바와 같다.)

본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 리소그래피 공정을 행하면, 노광에 의하여 화학변화를 일으키고, 노광부위의 현상속도의 증가를 가져와 패턴을 형성할 수 있으며 경화 후에는 가교도가 증가되어 해상도 및 감도의 손실을 최소화하면서도 내열성이 탁월한 표면 보호막 혹은 층간 절연막을 형성할 수 있다.

대표도 - 도1d



(72) 발명자

정두영

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

정지영

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

이길성

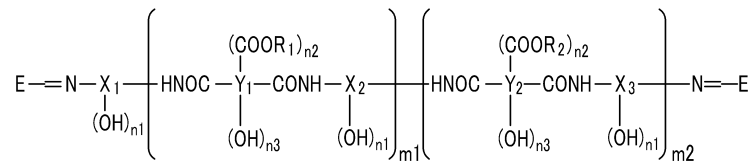
경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아마이드 고분자;
 - (B) 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물;
 - (C) 페놀기 함유 화합물; 및
 - (D) 용매
- 을 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[화학식 1]



(상기 식에서,

X₁ 내지 X₃는 서로 독립적으로 2가 내지 4가의 유기기이고,

Y₁ 내지 Y₂는 서로 독립적으로는 2가 내지 6가의 유기기이고,

E는 알데하이드로부터 유도된 잔기이고,

R₁ 내지 R₂는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 유기기이고,

m₁ 및 m₂는 평균값으로 서로 독립적으로 0 내지 100이고, m₁+m₂는 5 내지 100 이고,

n₁, n₂ 및 n₃는 서로 독립적으로 0 내지 2의 정수이고, n₂ + n₃는 0 내지 3의 정수이다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은

상기 폴리아마이드 고분자 100 중량부;

상기 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물을 상기 폴리아마이드 고분자 100 중량부에 대하여, 1 내지 50 중량부; 및

상기 페놀기 함유 화합물을 상기 폴리아마이드 고분자 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 30 중량부 포함하고,

상기 용매를 상기 폴리아마이드 고분자와 20 : 80 내지 90 : 10 중량비의 함량으로 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아마이드는 디카르복실산 무수물, 디카르복실산 및 그의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 디카르복실산 단량체와 디아민 단량체를 반응시키고,

얻어진 반응 생성물을 알데하이드와 반응시키는 공정으로 제조되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 디아민 단량체는 $X(NH_2)_2(OH)_{n1}$ (X는 2가 내지 4가의 유기기이고, $n1$ 은 0 내지 2의 정수임)로 표현되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 디아민 단량체는 $X(NH_2)_2(OH)_{n1}$ (X는 2가 내지 4가의 유기기이고, $n1$ 은 0 내지 2의 정수임)로 표현되는 실리콘 미함유 디아민 단량체 및 실리콘 함유 디아민 단량체를 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 디카르복실산 단량체는 $Y(COOH)_2(COOR)_{n2}(OH)_{n3}$ (여기에서 $n2$ 는 0 내지 2의 정수이고, $n3$ 는 0 내지 2의 정수이며, R은 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 유기기이고, Y는 2가 내지 6가의 유기기임)로 표현되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 X가 하기 화학식 4 내지 15로 표현되는 유기기 중 어느 하나 이상인 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[화학식 4]



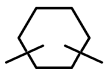
[화학식 5]



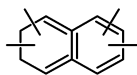
[화학식 6]



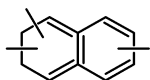
[화학식 7]



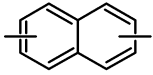
[화학식 8]



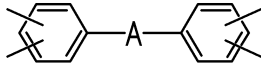
[화학식 9]



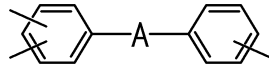
[화학식 10]



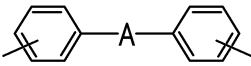
[화학식 11]



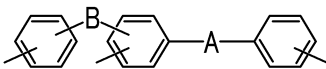
[화학식 12]



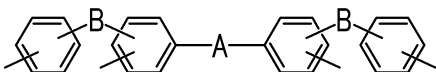
[화학식 13]



[화학식 14]



[화학식 15]



(상기 식에서, A 및 B는 서로 독립적으로 -C-, C(CH₃)₂-, -S-, -O-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, C(CF₃)₂-, 또는 단일 결합이다.)

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 Y가 하기 화학식 4 내지 6 및 화학식 11 내지 15로 표현되는 유기기 중 어느 하나 이상인 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

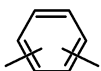
[화학식 4]



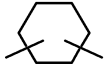
[화학식 5]



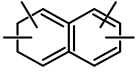
[화학식 6]



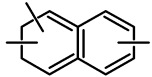
[화학식 7]



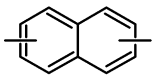
[화학식 8]



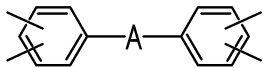
[화학식 9]



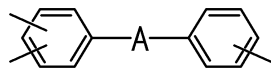
[화학식 10]



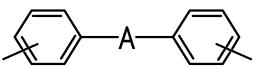
[화학식 11]



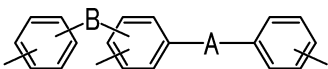
[화학식 12]



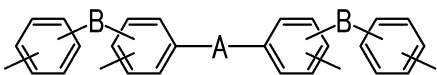
[화학식 13]



[화학식 14]



[화학식 15]



(상기 식에서, A 및 B는 서로 독립적으로 -C-, C(CH₃)₂-, -S-, -O-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, C(CF₃)₂-, 또는 단일 결합이다.)

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조되는 감광성 수지막을 포함하는 반도체용 전자부품.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 포지티브형 감광성 수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고감도 및 고해상도의 패턴을 얻을 수 있으며 내열성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 최근 반도체 소자가 점점 고집적화, 대형화, 패키지의 박형화, 소형화됨에 따라, 제조 과정상 요구되는 배선 및 분리폭이 매우 미세화되었다. 이에 따라 반도체 소자의 표면 보호막 및 층간 절연막에는 고해상도 및 고감도를 갖는 수지 조성물이 필요하게 되었다. 더불어, 표면 보호막 및 층간 절연막의 역할을 하기 위해서는 내열성이 우수하고, 또한 전기적 및 기계적 특성이 탁월한 수지 조성물이 요구되고 있다. 이와 같은 고감도 및 고해상도를 갖으며 내열성이 우수한 표면 보호막 및 층간 절연막용 수지 조성물의 패턴 형성 기술은 핵심이 되어 반도체 초 고집적화의 견인차역할을 하고 있다.
- <3> 전형적인 포지티브형 감광성 수지 조성물은 폴리아마이드 고분자에 감광성을 나타내는 에스테르화된 퀴논디아지드를 첨가한 것이다. 이 조성물을 사용한 통상의 패턴 형성 공정은 먼저 특정 파장의 빛에 감광성 수지 조성물을 패턴 방식으로 노출시켜 노광시킨다. 이때, 노광된 부위에서, 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물이 화학변화를 일으켜 카르복실산 형태로 변환된다. 이어서, 노광된 막을 임의의 물질(전형적으로 수성 알칼리 현상액)과 접촉시킨다. 변환된 카르복실산을 포함한 조성물 부위는 현상액에 대한 용해도가 증가되어 알칼리 용액에 선택적으로 현상된다. 이어서, 패턴화된 층의 온도를 증가시켜 경화된 패턴을 형성한다.
- <4> 상기 표면 보호막 혹은 층간 절연막의 기술에서는 고해상도와 고감도의 광특성을 갖는 패턴닝 재료와 경화후 고내열성 및 우수한 기계적 특성을 갖는 조성물 재료라는 측면에서 양쪽 모두의 개발이 필요하다. 그러나 광특성을 향상시키기 위해서는 방향족 화합물의 함량이 적다거나 저분자량에 가교도가 낮으며 유동성이 좋아야 하는 등의 설계가 필요한 반면, 보호막으로서의 우수한 기능을 위해서는 이와는 반대로 방향족 화합물의 함량이 높고 고분자량에 가교도가 높으며 유동성이 낮아야 하는 문제가 발생하여 서로 상충되는 물성을 만족하는 재료의 개발이 용이하지 않다.
- <5> 특히, 기존의 폴리아마이드에서는 패턴의 미세화 특성과 경화후 막특성에 대하여 상호 반비례의 관계로 인해 고특성 감광성 수지 조성물의 개발에 한계가 있었다. 이에 대한 한계를 극복하기 위한 시도로서, 폴리아마이드의 말단을 아릴사이클릭으로 치환하여 해상도를 높히면서 내열성 등의 경화막 특성을 최소화하는 감광성 수지 조성물이 연구되었다.
- <6> 그러나 이러한 감광성 수지 조성물도 반도체 소자의 집적도 향상으로 인하여 패턴의 미세화와 기계적 특성이 탁월한 고특성의 요구로 인하여 여전히 요구 물성에 미치지 못하는 문제가 있었다. 따라서, 기존 재료의 한계를 극복하는 새로운 형태의 감광성 수지 재료가 요구됨에 따라 이에 대한 개발 필요성이 제기되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

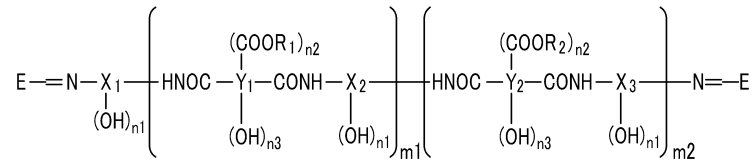
- <7> 본 발명의 목적은 미세한 패턴을 형성할 수 있으면서 내열성이 우수하고 고감도 및 고해상도의 패턴을 얻을 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 사용하는 감광성 패턴의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 수지 조성물을 사용하여 제조된 반도체용 전자 부품을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

<11> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 구현예는 (A) 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아마이드 고분자; (B) 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물; (C) 폐놀기 함유 화합물; 및 (D) 용매를 포함하는 포지티브형 감광성 수지

조성물을 제공하는 것이다.

<12> [화학식 1]



<13>

<14> (상기 식에서,

<15> X_1 내지 X_3 는 서로 독립적으로 2가 내지 4가의 유기기이고,

<16> Y_1 내지 Y_2 는 서로 독립적으로는 2가 내지 6가의 유기기이고,

<17> E는 알데하이드로부터 유도된 잔기이고,

<18> R_1 내지 R_2 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 유기기이고,

<19> m_1 및 m_2 는 평균값으로 서로 독립적으로 0 내지 100이고, m_1+m_2 는 5 내지 100 이고,

<20> n_1 , n_2 및 n_3 는 서로 독립적으로 0 내지 2의 정수이고, $n_2 + n_3$ 는 0 내지 3의 정수이다)

<21> 본 발명의 제2 구현예는 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 감광성 수지막을 포함하는 반도체용 전자부품을 제공하는 것이다.

<22> 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

효과

<23> 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 리소그래피 공정을 행하면, 노광에 의하여 화학변화를 일으키고, 노광부위의 현상속도의 증가를 가져와 패턴을 형성할 수 있으며 경화 후에는 폐환도 및 가교도가 증가되어 해상도 및 감도의 손실을 최소화하면서도 내열성이 탁월한 표면 보호막 혹은 층간 절연막을 형성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<24> 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

<25> 본 발명자는 폴리아마이드 말단을 이민으로 치환하는 경우, 고감도의 패턴 특성을 유지하면서도 고내열성 등의 막특성을 높힐 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<26> 본 발명의 제1 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물은 (A) 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아마이드; (B) 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물; (C)페놀기 함유 화합물 및 (D) 용매를 포함한다.

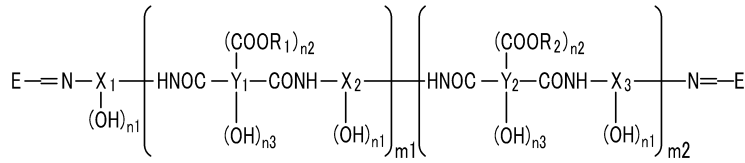
<27> 상기 폴리아마이드는 말단부분이 이민으로 치환되어 있어, 상기 조성물을 도포하여 코팅막을 형성한 후, 선택적으로 노광하면 노광된 부분에서 감광제인 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물이 화학변화를 야기하여 카르복실산을 생성하고, 이에 의해 현상액에 대한 용해도가 증가하여 선택적으로 가용성 영역이 형성되며 온도 혹은 촉매에 의하여 경화되어 폐환 및 가교되는 중합체를 포함한다.

<28> 이하 각 구성 성분에 대하여 자세히 설명하기로 한다.

<29> (A) 폴리아마이드 고분자

<30> 본 발명의 폴리아마이드 고분자는 하기 화학식 1로 표현되는 것이 바람직하다.

<31> [화학식 1]



<32>

<33> 상기 식에서,

<34> X_1 내지 X_3 는 서로 독립적으로 2가 내지 4가의 유기기이고,

<35> Y_1 내지 Y_2 는 서로 독립적으로는 2가 내지 6가의 유기기이고,

<36> 또한 E는 알데하이드로부터 유도된 잔기로서, 상기 알데하이드로는 어떠한 알데하이드라도 사용가능하나, 특히 아릴사이클릭 형태인 시클로헥실 카르복스알데하이드, 노보난 카르복스알데하이드(norbornane carboxaldehyde), 노보넨 카르복스알데하이드(norbornene carboxaldehyde), 아다만틸 카르복스알데하이드(adamantyl carboxaldehyde), 이소보닐 카르복스알데하이드 등이 바람직하며 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<37> R_1 내지 R_2 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 유기기이고,

<38> m_1 및 m_2 는 평균값으로 서로 독립적으로 0 내지 100이고, m_1+m_2 는 5 내지 100 이고,

<39> n_1 , n_2 및 n_3 는 서로 독립적으로 0 내지 2의 정수이고, $n_2 + n_3$ 는 0 내지 3의 정수이다.

<40> 상기 화학식 1의 폴리아마이드 고분자는 디카르복실산 무수물, 디카르복실산 및 그의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 디카르복실산 단량체와 디아민 단량체를 반응시키고, 얻어진 반응 생성물을 알데하이드와 반응시키는 공정으로 제조될 수 있다. 반응 생성물과 알데하이드와 반응시키는 공정에서 반응 생성물의 말단 아민기가 이민기로 전환된다.

<41> 상기 디아민 단량체는 $X(NH_2)_2(OH)_{n_1}$ (여기에서, n_1 은 0 내지 2의 정수임)으로 표현되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

<42> 상기 디아민 단량체의 예로는 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐 메탄, 4,4'-디아미노디페닐 메탄, 3,4'-디아미노디페닐 술폰, 4,4'-디아미노디페닐 술폰, 3,4'-디아미노디페닐 술피드, 4,4'-디아미노디페닐 술피드, 파라-페닐렌디아민, 메타-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민의 방향족 아민; 이 방향족 아민에서, 방향족환에 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물; 지방족의 시클로헥실디아민, 메틸렌비스시클로헥실아민등을 들 수 있다. 또한, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시술폰, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시페닐술폰, 비스-(3-아미노-4-히드록시페닐)메탄, 2,2-비스-(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오르프로판, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시벤조페논, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시디페닐에테르, 1,4-디아미노-2,5-디히드록시벤젠, 1,3-디아미노-2,4-디히드록시벤젠 등을 들 수 있지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 디아민 단량체는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 디아민 단량체로 더욱 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐 메탄, 2,2-비스-(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오르프로판, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시술폰 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

<43> 상기 X는 바람직하게 하기 화학식 4 내지 15의 구조를 들 수 있으나 반드시 이들에 한정되지 않는다.

<44> [화학식 4]



<45>

<46> [화학식 5]



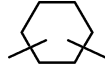
<47>

<48> [화학식 6]



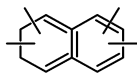
<49>

<50> [화학식 7]



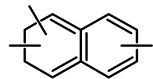
<51>

<52> [화학식 8]



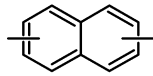
<53>

<54> [화학식 9]



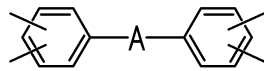
<55>

<56> [화학식 10]



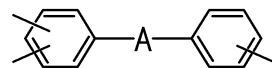
<57>

<58> [화학식 11]



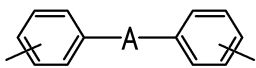
<59>

<60> [화학식 12]



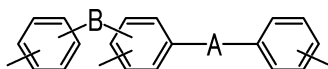
<61>

<62> [화학식 13]



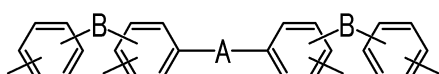
<63>

<64> [화학식 14]



<65>

<66> [화학식 15]



<67>

<68> (상기 식에서, A 및 B는 서로 독립적으로 -C-, C(CH₃)₂-, -S-, -O-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, C(CF₃)₂-, 또는 단일 결합이다.)

<69> 아울러, 이러한 실리콘 미함유 디아민 단량체와 함께 실리콘 함유 디아민 단량체를 사용할 수도 있다. 상기 실리콘 함유 디아민 단량체를 더욱 사용하면 기재와의 접착력을 높일 수 있어 바람직하다. 상기 실리콘 함유 디아민 단량체의 예로는 비스(4-아미노페닐)디메틸실란, 비스(4-아미노페닐)테트라메틸실록산, 비스(p-아미노페닐)테트라메틸디실록산, 비스-(감마-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 1,4-비스(감마-아미노프로필)디메틸실릴)벤젠 등을 들 수 있지만, 이들로 한정된 것은 아니다. 이 중에서 비스(4-아미노페닐)테트라메틸실록산, 비스(p-아미노페닐)테트라메틸디실록산 또는 이들의 조합을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.

<70> 이때 상하부 막층과의 접착력을 증가시키기 위해서는 실리콘 미함유 디아민 단량체 대비 실리콘 함유 디아민 단량체의 비율이 0.1 내지 10 중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 상기 실리콘 함유 디아민 단량체의 사용량이 0.1% 미만일 경우 상하부막층과의 접착력이 부족하며, 10%를 초과할 경우 광특성 및 막특성을 해칠 수 있는 문제가 있다.

<71> 상기 디카르복실산 단량체는 Y(COOH)₂(COOR)_{n2}(OH)_{n3}(여기에서, Y는 2가 내지 6가의 유기기이고, n2 및 n3는 독립적으로 0 내지 2의 정수임)으로 표현될 수 있고, 그 예로는 디카르복실산 이무수물 또는 디카르복실산 유도체를 들 수 있다. 상기 디카르복실산 이무수물의 구체적인 예로는 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 등이 있다. 또한 상기 디카르복실산 유도체로는 클로라이드 혹은 1-히드록시-1,2,3-벤조트리아졸 등을 미리 반응시킨 활성 에스테르형 유도체인 활성 화합물을 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는 디페닐옥시디카르복실산클로라이드, 비스(페닐카르복실산클로라이드) 술폰, 비스(페닐카르복실산클로라이드) 에테르, 비스(페닐카르복실산클로라이드) 페논, 프탈릭 카르복실산디클로라이드, 디페닐옥시디카르복실레이트 벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

<72> 디카르복실산 단량체로 특히 바람직한 것은 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 디페닐옥시디카르복실산클로라이드, 프탈릭 카르복실산디클로라이드 등을 들 수 있으나 이들에 한정되지 않는다.

<73> 상기 Y는 바람직하게 하기 화학식 4 내지 6 및 화학식 11 내지 15의 구조를 들 수 있으나, 반드시 이들에 한정되지 않는다.

<74> [화학식 4]



<75>

<76> [화학식 5]



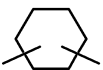
<77>

<78> [화학식 6]



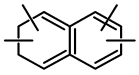
<79>

<80> [화학식 7]



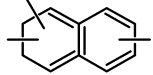
<81>

<82> [화학식 8]



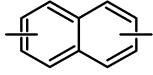
<83>

<84> [화학식 9]



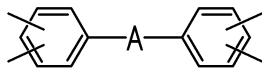
<85>

<86> [화학식 10]



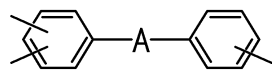
<87>

<88> [화학식 11]



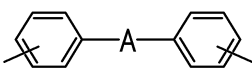
<89>

<90> [화학식 12]



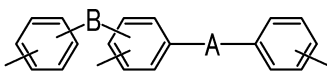
<91>

<92> [화학식 13]



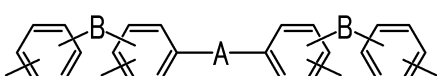
<93>

<94> [화학식 14]



<95>

<96> [화학식 15]



<97>

<98> (상기 식에서, A 및 B는 서로 독립적으로 -C-, C(CH₃)₂-, -S-, -O-, -SO₂-, -CO-, -CONH-, C(CF₃)₂-, 또는 단일 결합이다.)

<99> 상기 화학식 1로 표시되는 폴리아마이드 고분자는 아마이드 결합 단위로 이루어지는 호모폴리머 또는 고분자의 광특성 및 막특성을 수용성을 해치지 않는 범위 내에서, 둘 이상의 단량체가 중합된 공중합체일 수 있다. 상기 공중합체로는 여러 가지 패턴이 가능하며, 예를 들면 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체 모두 가능하나 랜덤 공중합체가 바람직하다. 즉 상기 화학식 1에서, X₂ 내지 X₃; 또는 Y₁ 내지 Y₂; 또는 R₁ 내지 R₂가 서로 상이한 둘 이상의 모노머가 중합된 공중합체일 수 있으며, 이때 X₂ 내지 X₃; 또는 Y₁ 내지 Y₂; 또는 R₁ 내지 R₂ 순서 또는 m2 및 m1의 값에 따라 블록, 그래프트 또는 랜덤 코폴리머로 존재할 수 있으며, 이에 대하여는 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

<100> 상기 화학식 1로 표시되는 폴리아마이드 고분자의 분자량은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 임의로 선택될 수 있으나, 효과적인 용해성, 도포성을 확보하면서도 노광후 패턴 생성의 효과를 극대화 하기 위해서는

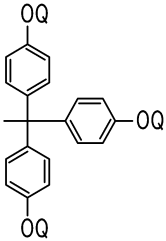
중량 평균 분자량(Mw)이 500 내지 500,000인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 중량평균 분자량이 1,000 내지 50,000인 것이 좋다. 중량평균 분자량이 1,000 미만인 경우는 충분한 물성이 얻어지지 않아 바람직하지 않으며 50,000을 초과하면 유기 용매에 대한 용해성이 낮아져 취급이 매우 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다.

<101> (B) 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물

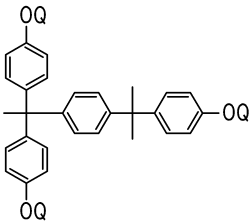
<102> 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물은 감광제(Photo Active Compound; PAC)로서 역할을 하는 화합물이며, 1,2-벤조퀴논디아지드 구조 혹은 1,2-나프토퀴논디아지드 구조를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이는 미국특허 명세서 제2,772,972호, 제2,797,213호, 제3,669,658호 등에 의해 공지된 물질이다.

<103> 본 발명에서 바람직한 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물은 하기 화학식 2 내지 3으로 표현되는 화합물이다.

<104> [화학식 2]



<106> [화학식 3]



<108> (상기 식에서, Q는  또는  임).

<109> 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에서, 상기 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물(PAC)의 함량은 상기 폴리아마이드 고분자 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부가 바람직하고, 5 내지 30 중량부가 더욱 바람직하다. 상기 PAC의 함량이 1 내지 50 중량부에 포함될 때 노광에 의해 잔사없이 패턴 형성이 잘되며, 현상시 막두께 손실이 없고 양호한 패턴을 얻을 수 있다.

<110> (C) 페놀기 함유 화합물

<111> 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 포함되는 페놀기 함유 화합물은 노광부에 있어서 용해속도를 증가시켜 감도를 향상시키는 역할을 한다. 이러한 페놀기 함유 화합물의 예로는 2,6-디메톡시메틸-4-t-부틸페놀, 2,6-디메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<112> 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에서 페놀기 함유 화합물의 함량은 폴리아마이드 고분자 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부가 바람직하다. 페놀기 함유 화합물의 함량이 0.1 내지 30 중량부 범위에 포함되면, 현상시 감도 저하를 유발하지 않고, 비노광부의 용해 속도를 적당하게 증가시켜 양호한 패턴을 얻을 수 있고, 또한 냉동보관시 석출이 일어나지 않아 우수한 보관안정성을 나타내므로 바람직하다.

<113> (D) 용매

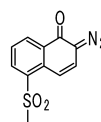
<114> 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 유기 용매를 포함한다.

<115> 상기 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈, 감마-부틸로락톤, N,N-디메틸아세테이트, 디메틸술폰사이드, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 유산메틸, 유산에틸, 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸

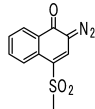
렌글리콜-3-모노메틸에테르 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 혹은 혼합해서 사용할 수도 있다.

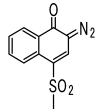
- <116> 이때, 상기 유기 용매의 사용량은 감광성 수지 조성물 중에서, 폴리아마이드 고분자와 20 : 80 내지 90 : 10 중량비로 사용될 수 있다. 유기 용매의 사용량이 이 범위에 포함되면, 충분한 두께의 막을 코팅할 수 있고, 용해도 및 코팅성이 우수하여 바람직하다.
- <117> 본 발명의 제1 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용한 감광성 수지막은 다음과 같은 방법으로 제조된다. 이 제조 방법은 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 지지 기판 위에 도포하여 건조하여 수지막을 형성하는 공정; 상기 수지막을 노광하는 공정; 상기 노광된 수지막을 알칼리 현상액으로 현상하는 공정; 및 상기 현상된 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함한다.
- <118> 이하 각 제조 공정에 대하여 자세히 설명하기로 한다.
- <119> 본 발명에 의한 감광성 수지막, 특히 미세 패턴 형성 방법을 UV 광원 중 i-line 광원에 의하여 패턴이 형성되는 경우를 예로 들어 도 1a 내지 도 1d를 참조하여 아래에서 구체적으로 설명한다.
- <120> 도 1a 내지 도 1d는 하부막질 표면에 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포하고, 노광하여 수지 조성물의 화학변화를 일으켜 노광부의 용해속도를 증가시켜 알칼리 용액에 현상되게 함으로써 패턴을 형성시키고 가열하여 경화시키는 단계를 순서대로 설명하기 위한 개념도이다.
- <121> 도 1a에 나타낸 바와 같이, 예를 들면 반도체 기판 등의 피가공 기판(1)상에, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 도포하여 감광성 수지 조성물 층(2)을 형성한다.
- <122> 이어서, 포토마스크(미도시)를 이용하여 i-line 광원을 조사하여 상기 수지 조성물 층(2)을 노광한다. 이 노광 공정에 따라 노광부(3)에 위치하는 조성물 층의 감광제가 선택적으로 화학 변화가 일어나며(도 1b), 비노광부(4)에 위치하는 조성물 층의 감광제는 화학 변화가 일어나지 않는다. 그 다음으로 도 1c에 나타낸 바와 같이, 상기 노광된 수지 조성물 층을 알칼리 수용액을 현상액으로 사용하여 현상공정을 실시한다. 이 현상 공정에 따라, 상기 화학변화가 일어난 수지 조성물 층의 노광부(3)가 제거되어 패턴이 형성된 수지 조성물 층(5)이 얻어진다. 이후, 패턴이 형성된 감광성 수지 조성물 층(5)을 가열한다(도 1d). 가열 공정에 따라 수지 조성물의 패턴층은 경화되어 감광성 수지막(6)이 형성된다.
- <123> 본 발명의 제2 구현예는 본 발명의 제1 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 제조된 감광성 수지막을 포함하는 반도체용 전자부품을 제공하는 것이다. 상기 감광성 수지막은 표면 보호막 또는 층간 절연막으로 사용될 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 반도체용 전자 부품에 표면 보호막 또는 층간 절연막을 형성하는데 유용하게 사용될 수 있으며, 이외에도 포지티브형으로 고감도 및 고해상도의 패턴을 얻고자하는 분야에서는 다양하게 사용될 수 있다.
- <124> 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니다.
- <125> [합성예1] 폴리아마이드 고분자(P-1)의 합성 (Mw = 10K)
- <126> 교반기, 온도조절장치, 질소가스주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오르프로판 18.3 g을 넣고, 여기에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 280 g을 넣어 용해하였다.
- <127> 고체가 완전 용해되면 얻어진 용액에 피리딘을 9.9 g 투입하고, 얻어진 용액의 온도를 5℃로 유지하면서, 여기에 4,4'-옥시디벤조닐클로라이드 14.8 g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 142 g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하하였다. 적하 후 1시간 동안 온도 5℃에서 반응을 수행하고, 상온으로 온도를 올려 1시간 동안 교반한 후 아세트산 0.5 g과 시클로헥실 카르복스알데하이드 1.5 g을 넣고 1시간 동안 교반한 후 반응을 종료하였다.
- <128> 반응혼합물을 물/메탄올 = 10/1(용적비)의 용액에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃, 진공하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 폴리아마이드 고분자(P-1)를 제조하였다.
- <129> [합성예 2] 폴리아마이드 고분자(P-2)의 합성 (Mw = 10K)
- <130> 시클로헥실 카르복스 알데하이드 대신 노보넨 카르복스알데하이드 1.5 g 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 중량 평균 분자량이 10K인 폴리아마이드 고분자(P-2)를 제조하였다.
- <131> [합성예 3] 폴리아마이드 고분자 3의 합성 (Mw = 9K)

- <132> 교반기, 온도조절장치, 질소가스주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 헥사플루오로-2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로판 17.4 g, 1,3-비스(아미노프로필)테트라메틸디실록산 0.86 g을 넣고, 여기에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 280 g을 넣어 용해하였다.
- <133> 고체가 완전 용해되면 피리딘을 9.9g 투입하고, 얻어진 용액의 온도를 0 내지 5℃로 유지하면서, 여기에 4,4'-옥시디벤조닐클로라이드 13.3 g를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 142 g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하하였다. 적하 후 1시간 동안 온도 5℃에서 반응을 수행하고, 상온으로 온도를 올려 1시간 동안 반응을 수행하였다. 여기에 시클로헥실 카르복스알데하이드 1.5 g을 투입하고 상온에서 2시간 교반하여 반응을 종료하였다.
- <134> 반응혼합물을 물/메탄올 = 10/1(용적비)의 용액에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃, 진공하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 폴리아마이드 고분자(P-3)를 제조하였다.
- <135> [합성예 4] 폴리아마이드 고분자(P-4)의 합성 (Mw = 9K)
- <136> 시클로헥실 카르복스알데하이드 대신 노보넨 카르복스알데하이드 1.5 g 사용한 것을 제외하고는 합성예 3과 동일한 방법을 사용하여 중량 무게평균 분자량이 9K인 폴리아마이드 고분자(P-4)를 제조하였다.
- <137> [합성예 5] 폴리아마이드 고분자 5의 합성 (Mw = 10K)
- <138> 교반기, 온도조절장치, 질소가스주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오르프로판 18.3 g을 넣고, 여기에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 280 g을 넣어 용해시켰다.
- <139> 고체가 완전 용해되면 피리딘을 9.9 g 투입하고, 얻어진 용액의 온도를 5℃로 유지하면서, 여기에 4,4'-옥시디벤조닐클로라이드 11.8 g과 프탈로익 클로라이드 2.5 g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 142 g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하하였다. 적하 후 1시간 동안 온도 5℃에서 반응을 수행하고, 상온으로 온도를 올려 1시간 동안 교반한 후 아세트산 0.5 g과 시클로헥실 카르복스알데하이드 1.5 g을 넣고 1시간 동안 교반한 후 반응을 종료하였다.
- <140> 반응혼합물을 물/메탄올 = 10/1(용적비)의 용액에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃, 진공하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 폴리아마이드 고분자(P-5)를 제조하였다.
- <141> [합성예 6] 폴리아마이드 고분자(P-6)의 합성 (Mw = 10K)
- <142> 시클로헥실 카르복스알데하이드 대신 노보넨 카르복스알데하이드 1.5 g 사용한 것을 제외하고는 합성예 6과 동일한 방법을 사용하여 중량 평균 분자량이 10K인 폴리아마이드 고분자(P-6)를 제조하였다.
- <143> [합성예 7] 폴리아마이드 고분자(P-7)의 합성 (Mw = 10K)
- <144> 시클로헥실 카르복스알데하이드 대신 말레익 언하이드라이드 1.5 g 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 중량 평균 분자량이 10K인 폴리아마이드 고분자(P-7)를 제조하였다.
- <145> [합성예 8] 폴리아마이드 고분자(P-8)의 합성 (Mw = 10K)
- <146> 시클로헥실 카르복스알데하이드 대신 5-노보넨-2,3-디카르복시언하이드라이드 1.5 g 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 중량 평균 분자량이 10K인 폴리아마이드 고분자(P-8)를 제조하였다.
- <147> [실시예 1 내지 12]
- <148> 상기 합성예 1 내지 6에서 합성된 폴리아마이드 고분자와, 에스테르화된 퀴논디아지드 화합물(PAC), 페놀기 함유 화합물(2,6-디아세톡시 메틸-p-크레졸) 및 용매(감마-부티로락톤: GBL)를 하기 표 1에 예시한 조성 비율로 혼합하여 포지티브 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

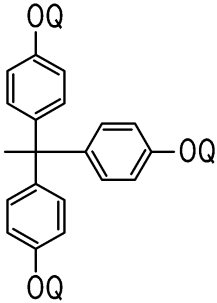


<149> 하기 표 1에서, PAC는 1a는 하기 화학식 2의 화합물로서, Q가 인 것을 나타내며,



<150> 1b는 하기 화학식 2의 화합물로서, Q가  것을 나타낸다.

<151> [화학식 2]



<152>

표 1

실시예	폴리아마이드 고분자	PAC	2,6-디아세톡시 메틸-p-크레졸	용매(GBL)
1	10 g, 합성예 1	1a, 2 g	1 g	20 g
2	10 g, 합성예 1	1b, 2 g	1 g	20 g
3	10 g, 합성예 2	1a, 2 g	1 g	20 g
4	10 g, 합성예 2	1b, 2 g	1 g	20 g
5	10 g, 합성예 3	1a, 2 g	1 g	20 g
6	10 g, 합성예 3	1b, 2 g	1 g	20 g
7	10 g, 합성예 4	1a, 2 g	1 g	20 g
8	10 g, 합성예 4	1b, 2 g	1 g	20 g
9	10 g, 합성예 5	1a, 2 g	1 g	20 g
10	10 g, 합성예 5	1b, 2 g	1 g	20 g
11	10 g, 합성예 6	1a, 2 g	1 g	20 g
12	10 g, 합성예 6	1b, 2 g	1 g	20 g

<154> [비교예 1 내지 4]

<155> 상기 합성예 7과 8에서 제조된 폴리아마이드 고분자, PAC, 페놀기 함유 유기 화합물 및 용매를 하기 표 2에 나타낸 조성으로 혼합하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다. 하기 표 2에서, PAC에 대한 정의는 상기 표 1과 동일하다.

표 2

비교예	폴리아마이드 고분자	PAC	2,6-디아세톡시 메틸-p-크레졸	용매 (GBL)
1	10 g, 합성예 7	1a, 2 g	1 g	20 g
2	10 g, 합성예 7	1b, 2 g	1 g	20 g
3	10 g, 합성예 8	1a, 2 g	1 g	1 g
4	10 g, 합성예 8	1b, 2 g	1 g	1 g

<157> [실시예 13 내지 24]

<158> 상기 실시예 1 내지 12에서 만들어진 감광성 수지 조성물을 미세패턴 형성용 수지 조성물로 각각 사용하여 다음과 같은 방법으로 리소그래피 실험을 각각 진행하고, 그 결과를 실시예 13 내지 24로 명명하여 하기 표 3에 나타냈다.

- <159> 먼저 실리콘 웨이퍼 위에 실시예 1 내지 12에서 만들어진 포지티브형 감광성 수지 조성물을 각각 코팅하고 120℃에서 200초동안 예비소성(prebake)하였다. 감광성 수지 조성물이 도포된 실리콘 웨이퍼를 Nikon i-line stepper 노광장비를 이용하여 노광하고 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 2.38% 수용액으로 2분간 현상하였다. 그 후 증류수에 1분간 담구어 세척을 한 다음 FE-SEM을 사용하여 CD(critical dimension)을 각각 측정하였다.
- <160> 감도는 노광 및 현상후 10 um L/S 패턴이 1대1의 선폭으로 형성되는 노광시간을 구하여 이를 최적노광시간으로 하였다. 해상도는 상기 최적노광시간에 있어서의 최소의 패턴 치수를 해상도로 하였다.
- <161> 패턴을 형성한 후 질소 분위기 하에서 120℃에서 30분 가열후 320℃까지 1시간동안 승온하여 320℃에서 1시간 가열하여 경화막을 제작하였다.
- <162> 그 후 2% 플루오르화수소 수용액에 침지하여 실리콘 웨이퍼로부터 박리시킨 경화 필름을 물로 충분히 세척하고, 건조하여 열무게 분석(TGA)으로 5 wt% 무게 손실 온도를 측정하였다.

표 3

<163>

샘플	감도(mJ/cm ²)	해상도(um)	5 wt% 무게 손실 온도(℃)
실시예 13	500	5	550
실시예 14	400	5	510
실시예 15	390	7	520
실시예 16	480	5	550
실시예 17	440	3	560
실시예 18	420	7	550
실시예 19	420	5	520
실시예 20	470	3	520
실시예 21	380	7	560
실시예 22	510	3	560
실시예 23	480	5	560
실시예 24	480	5	550

- <164> 표 3의 결과로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 감도값은 510 mJ/cm² 이하이면서 해상도값도 7이하로 광특성이 우수함과 동시에, 5 wt% 무게 손실 온도 역시 모두 500℃를 넘어 높은 내열성을 나타냄을 확인할 수 있다. 이는 폴리아마이드 고분자의 말단을 이민기로 치환한 효과에 기인한 것으로 판단된다.
- <165> [비교예 5 내지 8]
- <166> 비교예 1 내지 4에서 제조된 감광성 수지 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 리소그래피 실험을 실시한 후, 그 결과를 하기 표 4에 비교예 5 내지 8로 명명하여 나타내었다.

표 4

<167>

샘플	감도(mJ/cm ²)	해상도 (um)	5 wt% 무게 손실 온도(℃)
비교예 5	700	5	440
비교예 6	660	7	460
비교예 7	680	7	460
비교예 8	720	5	460

- <168> 표 4의 결과로부터 알 수 있듯이, 비교예 1 내지 4에서 만들어진 포지티브형 감광성 수지 조성물 용액을 사용하여 실시한 비교예 5 내지 8의 경우에는 감도가 상대적으로 좋지 않을 뿐 아니라 5 wt% 무게 손실 온도도 460℃ 이하로 내열성이 좋지 않음을 알 수 있다.
- <169> 상기 실시예에서는 L/S(line and space) 패턴을 가지고 설명하였으나, 이에 한정되지 않으며 홀 패턴 등 다양한 패턴의 미세화에 본 발명이 적용될 수 있다.

<170> 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면의 간단한 설명

<171> 도 1a 내지 1d는 레지스트 반도체 소자상에 본 발명의 패턴 형성용 감광성 수지 조성물을 도포하여 패턴을 형성시키고 경화시키는 단계를 순서대로 설명하기 위한 개념도이다.

<172> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

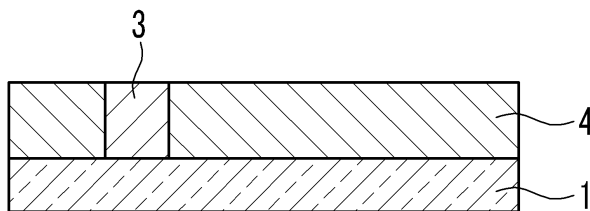
- <173> 1 : 반도체 소자
- <174> 2 : 감광성 수지 조성물 층
- <175> 3 : 감광성 수지 조성물 층의 노광부
- <176> 4 : 감광성 수지 조성물 층의 비노광부
- <177> 5 : 현상후 패턴이 형성된 감광성 수지 조성물 층
- <178> 6 : 경화후 감광성 수지막

도면

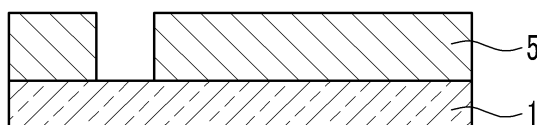
도면1a



도면1b



도면1c



도면1d

