



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월25일
 (11) 등록번호 10-1322702
 (24) 등록일자 2013년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 7/004 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0020182
 (22) 출원일자 2006년03월02일
 심사청구일자 2011년03월02일
 (65) 공개번호 10-2006-0099416
 (43) 공개일자 2006년09월19일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00056128 2005년03월01일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040070019 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 톰 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.
 엘.씨.
 미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
 (72) 발명자
 아라오 케이
 일본 니가타 950-0074 니가타시 카가미가오카 4-21
 노무라 마코토
 일본 니가타 950-0851 니가타시 신이시야마 2-3-15
 (74) 대리인
 최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **네가티브-형 감광성 수지 조성물**

(57) 요약

실리콘 웨이퍼 상에 층간 절연층을 형성하는데 사용될 수 있는 네가티브-형 감광성 수지 조성물이 제공된다. 이 조성물은 에폭시-함유 물질 및 비닐페놀 수지와 함께 우레아 가교제를 포함한다. 또한, 상기 조성물을 이용하여 패턴화된 절연층을 형성하는 방법이 제공된다. 수지 조성물은 예를 들어 층간 절연층으로서 웨이퍼-레벨 칩-스케일 패키지 및 LSI 제조에 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

비닐페놀 수지;
비페닐-페놀 수지;
에폭시-함유 물질;
광활성 성분; 및
우레아 수지 가교제를 포함하는,
실리콘 웨이퍼 기판상에 패턴화 절연층 형성용 네가티브-형 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 멜라민 가교제를 추가로 포함하는 네가티브-형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 비닐페놀 수지가 폴리(비닐페놀) 수지인 네가티브-형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 에폭시 함유 물질이 비스페놀 A 에폭시-함유 물질인 네가티브-형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 광활성 성분이 광산 발생제인 네가티브-형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 우레아 수지 가교제가 테트라메톡시메틸 글리콜우릴인 네가티브-형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

(a) 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼 기판상에 도포하는 것을 포함하여 상기 기판상에 필름을 형성하는 단계;
(b) 상기 필름을 노광시키는 단계; 및
(c) 상기 노광된 필름을 현상하여 패턴화 절연층을 형성하는 단계;를 포함하는,
실리콘 웨이퍼 기판상에 패턴화 절연층을 형성하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 필름이 수성 알칼리 용액으로 현상되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 페놀 수지 및 에폭시-함유 물질을 포함하는 네가티브-형 감광성 수지 조성물, 및 상기 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 이용하여 패턴화된 절연층을 형성하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 통상적으로, 에폭시 수지 및 비닐페놀 수지를 함유하는 에폭시 수지 조성물은 봉입 물질로서의 신뢰성 때문에 IC 및 LSI와 같은 반도체 장비의 봉입 물질로 사용되어 왔다. 물리적 성질을 개선하기 위하여, 웨이퍼 레벨-칩 스케일 패키지(WL-CSP) 제조에 있어서 에폭시 화합물을 통상적인 페놀 수지와 같은 수지에 첨가하여 얻어진 감광성 수지가 제안되어 왔다. 그러나 이와 같은 감광성 수지 조성물은 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH)의 수용액과 같은 통상적으로 사용되는 유기 알칼리 현상액에 낮은 용해도를 보인다. 수지 조성물의 낮은 용해도는 상기 조성물로부터 형성된 층에 원하는 패턴을 형성시키는 현상 공정에 어려움을 발생시킬 수 있다. 따라서, 예를 들어 층간 절연 수지 또는 레지스트 수지로 사용되는 경우에 있어서 내열 충격성과 같은 요구되는 물리적 및 화학적 성질을 보유할 수 있고, 상술한 문제점을 극복할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이 요구되고 있다.
- [0003] 일본 특허 공개 번호 제1993-273753호는 페놀 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 및 광산 발생제를 포함하여, 수성 현상액으로 현상될 수 있는 포토 이미지성 조성물을 개시하고 있다. 상기 조성물은 활성 조사선에 노광시켜서 원하는 이미지를 제공할 수 있고, 소듐 하이드록사이드와 같은 무기 알칼리 용액으로 현상할 수 있다.
- [0004] 일본 특허 공개 번호 제2004-240213호는 노볼락-함유 물질 및 에폭시-함유 물질을 포함하는 감광성 수지 조성물에 비페닐-페놀 수지를 첨가하여 제조된 감광성 수지 조성물을 개시하고 있다. 개시된 바에 의하면 상기 감광성 수지 조성물은 포토 이미지성 성질을 보유하면서도 개선된 내열 충격성을 보여야 한다. 그러나 상기 조성물은 포타슘 하이드록사이드와 같은 무기 알칼리 용액으로 현상되어야만 하며, 수성 TMAH 용액과 같은 유기 알칼리 용액, 예를 들어 당해 기술분야에서 널리 사용되고 있는 2.38 % TMAH 수용액으로 현상될 수 없다.
- [0005] 일본 특허 공개 번호 제2004-233693호는 수성 TMAH 용액과 같은 수성 알칼리 용액으로 현상하여 원하는 패턴을 제공할 수 있는 감광성 수지 조성물을 개시하고 있다. 상기 조성물은 폴리(*p*-비닐페놀) 및 에폭시-함유 물질을 포함하는 감광성 수지 조성물에 비페닐-페놀 수지를 첨가하여 얻을 수 있다. 개시된 바에 의하면 상기 감광성 수지 조성물 통상적인 조성물에 비하여 개선된 포토 이미지성 성질을 제공하여야 한다. 그러나, 현상 단계 후에 잔존하는 수지를 경화시켜 수득한 경화 수지는 실리콘 웨이퍼에 대한 부착과 관련하여 절연 수지로서의 바람직한 성질을 유발하지 못했다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

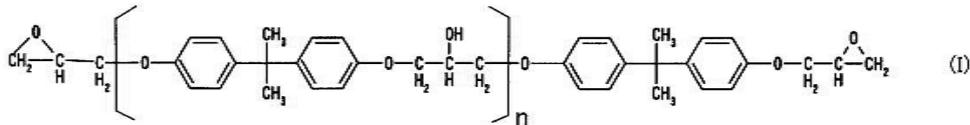
- [0006] 본 발명을 통하여 본 발명자들은 상술한 선행 기술과 관련된 하나 이상의 문제점을 극복하기 위한 감광성 수지 조성물 및 패턴화된 절연층을 형성하는 방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- [0007] 본 발명의 제 1 측면에 따르면, 본 발명은 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 비닐페놀 수지, 비페닐-페놀 수지, 에폭시-함유 물질, 광활성 성분 및 우레아 수지 가교제를 포함한다. 가교제를 조성물에 배합하여 사용할 수 있다.
- [0008] 본 발명의 제 2 측면에 따르면, 본 발명은 패턴화된 절연층의 형성 방법을 제공한다. 상기 방법은 (a) 비닐페놀 수지, 비페닐-페놀 수지, 에폭시-함유 물질, 광활성 성분 및 우레아 수지 가교제를 포함하는 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 기판상에 적용시키는 것을 포함하는 기판 상에 필름을 형성하는 단계; (b) 필름을 노광시키는 단계; 및 (c) 노광된 필름을 현상시켜 패턴화된 절연층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0009] 본 발명을 통해서, 본 발명자들은 감광성 수지 조성물 중에 우레아 수지 가교제를 사용함으로써, 그런 조성물이 TMAH 수용액, 예를 들어 2.38 % TMAH 용액과 같은 수성 알칼리 용액에서 유리하게 현상될 수 있고, 경화되면 예를 들어 PCT 조건(121 °C, 100 % 상대습도(RH)) 하에서 실리콘 웨이퍼에 대해 우수한 부착성을 제공한다는 것을 발견하였다. 이런 조성물은 예를 들어 IC 및 LSI와 같은 반도체 장치, 및 WL-CSP에서 층간 절연층으로서 특히 유용하다.
- [0010] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 하나 이상의 에폭시-함유 물질을 포함한다. 본 발명에 유용한 에폭시-함유 물질은 개환 반응에 의하여 중합될 수 있는 하나 이상, 예를 들어 둘 이상의 옥시란 환을 가지는 모든 유기 화합물을 포함한다. 이러한 물질은 통상적으로 지방족, 지환족, 방향족, 또는 헤테로사이클릭일 수

있는 모노머 에폭시 화합물, 및 올리고머 또는 폴리머 에폭시드를 포함하는 에폭시드라고 알려져 있다. 폴리머 에폭시드는 폴리옥시알킬렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 같은 말단 에폭시 그룹을 가지는 선형 폴리머; 폴리부타디엔 폴리에폭시드와 같은 백본 옥시란 단위를 포함하는 폴리머; 또는 글리시딜 메타크릴레이트 폴리머 또는 코폴리머와 같이 폴리머의 측쇄에 에폭시 그룹을 함유하는 폴리머를 포함할 수 있다. 에폭시드는 순수한 화합물일 수 있으나, 전형적으로는 분자당 1, 2 또는 그 이상의 에폭시 그룹을 가지는 화합물들의 혼합물이다. 적합한 에폭시-함유 물질은 저분자량의 모노머 물질 또는 올리고머, 및 고분자량의 폴리머를 포함한다. 에폭시-함유 물질은 다양한 백본 및 다양한 치환체를 가질 수 있다. 예를 들어, 백본은 어떠한 종류의 폴리머 사슬일 수 있고, 치환체는 실온에서 옥시란 환과 반응할 수 있는 치환체를 가지고 있지 않은 어떠한 그룹일 수 있다. 적합한 치환체의 예는 할로겐 원자, 에스테르 그룹, 에테르 그룹, 설포네이트 그룹, 실록산 그룹, 니트로 그룹 및 포스페이트 그룹을 포함한다.

[0011] 본 발명에 유용한 에폭시-함유 물질은 액체 비스페놀 에폭시-함유 물질이다. 예시적인 액체 비스페놀 에폭시-함유 물질은 다가 페놀과 과량의 에피클로로히드린과 같은 클로로히드린의 반응에 의해 제조된 다가 페놀 에테르, 예를 들어 2,2-비스-(2,3-에폭시-프로폭시페놀)-프로판의 디글리시딜 에테르를 포함한다. 본 발명에 적합한 비스페놀 에폭시-함유 물질은 비스페놀 A와 에피클로로히드린의 반응에 의해 제조된 비스페놀 A 에폭시-함유 물질이다. 본 발명의 에폭시-함유 물질은 하기 일반식 (I)로 표시되는 화합물이다:



[0012]

[0013] 상기식에서, n = 0 내지 2이고, 바람직하게는 n = 0 내지 1이며, 보다 바람직하게는 n = 0이다.

[0014] 비스페놀 에폭시-함유 물질의 예는 EPIKOTE 825, 827, 828, 1001, 1002 등 (일본 에폭시 수지사), 및 DER-331, DER-332, 및 DER-334 등 (다우 케미칼 사)과 같은 비스페놀 A 에폭시 수지를 포함한다. 본 발명에 유용한 다른 에폭시 화합물은 유연하고 강한 에폭시 수지, 지방족 탄화수소 에폭시 수지, 지방족 탄화수소 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비페닐 에폭시 수지 및 그의 변형된 에폭시 수지를 포함한다. 쉽게 이용할 수 있는 에폭시 수지는 예를 들어 EPIKOTE 806, 807 등 (일본 에폭시 수지사)과 같은 비스페놀 F 에폭시 수지; EPICLON EXA 4850 등 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc)과 같은 유연하고 강한 에폭시 수지; 에피클로로히드린, 글리시딜, 글리시딜 메타크릴레이트, EPI-REZ 5014 (Celanese Co.)와 같은 p-tert-부틸페놀 글리시딜 에테르; ADEKA RESIN EP-4088S (Asahi Denka Co.)와 같은 디사이클로펜타디엔 디글리시딜 에테르; ERL-4206 (Union Carbide Corp.)과 같은 비닐사이클로헥센 디옥시드; ERL-4201 (Union Carbide Corp.)과 같은 3,4-에폭시-6-메틸-사이클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥센 카복실레이트; ERL-4289 (Union Carbide Corp.)와 같은 비스(3,4-에폭시-6-메틸-사이클로헥실메틸)아디페이트; ERL-0400 (Union Carbide Corp.)과 같은 비스(2,3-에폭시사이클로펜틸)에테르; ERL-4050 및 ERL-4269 (Union Carbide Corp.)와 같은 폴리프로필렌-글리콜-변형 지방족 에폭시, ERL-4269 (Union Carbide Corp.)와 같은 디펜텐 디옥시드; DER-580 (Dow Chemical Co.)와 같은 브롬화된 비스페놀 에폭시 수지와 같은 비가연성 에폭시 수지; DEN-431 및 DEN-438 (Dow Chemical Co.)와 같은 페놀 포름알데히드 노볼락의 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르; 및 KOPOXITE (Koppers Company, Inc.)와 같은 레조르시놀 디글리시딜 에테르를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 네가티브-형 광감성 수지 조성물은 비닐페놀 수지를 추가로 포함한다. 본 발명에 유용한 전형적인 비닐페놀 수지는 폴리(p-비닐페놀) 수지를 포함하고, 이는 폴리머 단위로서 p-비닐페놀을 함유하는 폴리머이다. 에폭시기를 함유하지 않는 한 폴리머에 대해 특별한 제한은 없다. 바람직하게, 폴리머는 폴리머의 전체 폴리머화 유닛에 기초하여, p-비닐 페놀을 50 중량% 이상 함유한다. 더욱 바람직하게, 폴리머는 p-비닐페놀을 75 중량% 이상 함유하고, 더욱 바람직하게는 p-비닐페놀을 90 중량% 이상 함유한다. 가장 바람직하게는 폴리머는 p-비닐페놀 호모폴리머이고, 그 폴리머의 폴리머화 단위는 모두 p-비닐페놀이다.

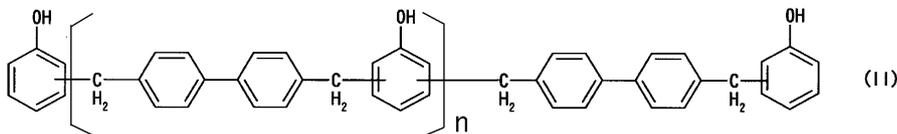
[0016] 폴리(p-비닐페놀)의 평균 분자량은 전형적으로 2,000-40,000이고, 더욱 바람직하게는 5,000-35,000이다.

[0017] 본 발명에 유용한 폴리(p-비닐페놀)폴리머는 p-비닐페놀 외의 폴리머 단위를 함유할 수 있다. 코폴리머화가 가능한 화합물의 적합한 예는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 부틸 메타

크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 2-에틸옥시에틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디아크릴레이트, N,N-디에틸아미토에틸 아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-프로판디올 디아크릴레이트, 데카메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 데카메틸론 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-사이클로헥산디올 디아크릴레이트, 2,2-디메틸올프로판 디아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 폴리옥시에틸-2,2-디(p-하이드록시페닐)-프로판 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리옥시프로필 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트, 1,2,4-부탄트리올 트리메타크릴레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 1-페닐에틸렌-1,2-디메타크릴레이트, 펜타에피리톨 테트라메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 1,5-펜탄디올 디메타크릴레이트, 및 1,4-벤젠디올 디메타크릴레이트와 같은 아크릴산 또는 메타크릴산; 2-메틸스티렌 및 비닐 톨루엔과 같은 스티렌 및 치환된 스티렌; 비닐 아크릴레이트 및 비닐메타크릴레이트와 같은 비닐 에스테르; o-비닐페놀 및 m-비닐페놀을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 폴리(p-비닐페놀)은 당업계에서 알려진 방법으로 제조될 수 있다. 이와 달리, MARUKA LYNCUR M S4P (Maruzen Petrochemical Co.)와 같은 시판 제품을 사용할 수 있다.

[0018] 본 발명의 네가티브-형 광감성 수지 조성물은 비페닐-페놀 수지를 포함한다. 여기에서 사용된, 비페닐-페놀 수지는 페놀 및 비페닐 반복 단위를 포함하고, 임의의 순서로 폴리머화 될 수 있다. 폴리머는 페놀 및 비페닐 반복 단위에 부가하여 메틸렌 및 에틸렌 단위와 같은 알킬렌 구조를 포함할 수도 있다. 비페닐-페놀 수지의 비페닐 및 페놀은 치환기, 예를 들어, 알킬기 또는 알콕시기에 의해 치환될 수 있다. 비페닐-페놀 수지는 에폭시기를 포함하지 않는다. 비페닐-페놀 수지는 당업계에서 알려진 방법으로 제조될 수 있다. 이와 달리, Phenol Resin MEH-7851 (Meiwa Kasei Co.)와 같은, 시판 제품이 사용될 수 있다.

[0019] 전형적으로, 비페닐-페놀 수지는 하기 식 (II)으로 표시되는 구조를 가지는 수지이다:



[0020] 상기에서, n = 0 내지 4이고, 전형적으로는 n = 0 내지 3이며, 더욱 전형적으로는 n = 0 또는 1이다.

[0021] 비페닐-페놀 수지의 수-평균 분자량은 전형적으로 350~1200, 그리고 더욱 전형적으로는 370~1000이다.

[0022] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물에서, 비닐페놀 수지 및 비페닐-페놀 수지의 총중량에 기초한 비페닐-페놀 수지의 함량은 전형적으로 5~45 중량%이고, 더욱 전형적으로는 10~40 중량%이다.

[0023] 임의로, 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은, 상기에서 설명한 비닐페놀 수지와 비페닐-페놀 수지 이외에, 에폭시기를 갖지 않는 추가의 수지 바인더를 함유할 수 있다. 이런 추가의 수지 바인더는 네가티브-형 감광성 수지 조성물 중의 하나 이상의 성분과 광개시 가교 반응을 일으킬 수 있는 임의의 화합물일 수 있다.

[0024] 바람직한 수지의 예는 예를 들어 페놀/알데히드 축합 폴리머(노블락 수지), 알케닐 페놀 호모폴리머 또는 코폴리머, 부분 수소화 노블락 및 N-하이드록시페닐말레이미드 호모폴리머 또는 코폴리머를 포함하는 반응성 수소 원자와 같은 하나 이상의 반응성 부위(moieties)를 갖는 작용기를 포함하는 화합물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0025] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물에 있어서, 비닐페놀 수지, 비페닐-페놀 수지 및 다른 수지 바인더의 총중량에 기초한 수지 바인더의 함량은 전형적으로 50 중량% 이하, 더욱 전형적으로는 25 중량% 이하이다. 가장 전형적으로는, 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 추가의 수지 바인더를 함유하지 않는다.

[0026] 네가티브-형 감광성 수지 조성물이 추가의 수지 바인더로서 노블락 수지(여기에서 노블락 수지는 비페닐-페놀 수지를 포함하지 않음)를 함유하는 경우, 본 발명의 조성물에서 에폭시-함유 물질, 비닐페놀 수지, 비페닐-페놀 수지 및 다른 수지 바인더의 총중량에 기초한 노블락 수지의 함량은 10 중량% 미만이고, 전형적으로는 5 중량% 미만이다. 가장 전형적으로는, 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 노블락 수지를 함유하지 않는다.

[0027] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물에 있어서, 에폭시-함유 물질들의 혼합물의, 비닐페놀 수지, 비페닐-페놀 수지 및 다른 수지 바인더의 총중량에 대한 중량비 ([에폭시-함유 물질들의 총중량]:[비닐페놀 수지, 비페

닐-페놀 수지 및 다른 수지 바인더의 총중량])는 전형적으로 0.5:1 내지 2:1의 범위 내이고, 더욱 전형적으로는 0.7:1 내지 1.6:1이다.

[0029] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 활성화 조사에 노광되면 산을 발생시킬 수 있는 광산 발생제(photo-acid-generating agent)와 같은 광활성 성분을 함유한다. 이 기술분야에서 공지된 임의의 광산 발생제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 광산 발생제는 오늄염(onium salt)이다. 광산 발생제는, 예컨대, 약한 친핵성 음이온을 갖는 오늄염일 수 있다. 음이온은 B, P, 및 As는 물론 Sb, Sn, Fe, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc, D, Cr, Hf, 및 Cu와 같은 2가 내지 7가의 금속 또는 비금속의 할로젠 착물 음이온일 수 있다. 적절한 오늄염의 예는 디아릴 디아조늄염, 및 할로늄염, 예컨대 전형적으로는 미국특허 제4,683,317호에 기재된 바와 같이 아릴요오도소 토실레이트와 아릴 케톤으로부터 형성되는 요오도늄염, 방향족 요오도늄 및 요오도옥소늄염, 4차(quaternary) 암모늄, 포스포늄 및 아르소늄염, 방향족 설포늄 및 설포소늄 또는 셀레노늄염과 같은 주기율표 Va족, Vb족, Ia족, Ib족 및 I족 원소의 오늄염이 포함된다. 광산 발생제로서, 오늄염은 당분야에서 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 다르게는, 트리알릴설포늄 헥사플루오로포스페이트와 같은 시판 제품이 사용될 수도 있다.

[0030] 광산 발생제는 비이온성 유기 화합물일 수 있다. 전형적인 비이온성 유기 산-발생제에는 1,1-비스(*p*-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 (DDT); 1,1-비스(*p*-메톡시페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 (METHOXYCHLOR); 1,2,5,6,9,10-헥사브로모사이클로도데칸; 1,10-디브로모데칸; 1,1-비스(*p*-클로로페닐)-2,2-디클로로에탄; 4,4'-디클로로-2-(트리클로로메틸)벤즈히드롤, 1,1-비스(클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄올 (KELTHANE); 헥사클로로디메틸설포늄; 2-클로로-6-(트리클로로메틸)피리딘; 0,0-디에틸-0-(3,5,6-트리클로로-2-피리딜)포스포포티오에이트 (DURBAN); 1,2,3,4,5,6-헥사클로로사이클로헥산; *N*-1,1-비스(*p*-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에틸아세트아미드, 트리스(2,3-디브로모프로필) 이소시아누레이트; 2,2-비스(*p*-클로로페닐)-1,1-디클로로에틸렌 및 이들 화합물의 이성질체, 유사체 및 동족체와 같은 할로젠화 비이온성 화합물이 포함된다. 상기 물질들 중에서, 트리스(2,3-디브로모프로필) 이소시아누레이트가 전형적이다. 적합한 광산 발생제들이 또한 유럽특허공보 제 0232972호에 기재되어 있다.

[0031] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 활성화 조사에의 노광 및 임의적인 노광후 베이킹 후에 조성물의 코팅 필름을 현상시키기에 충분한 양의 광산 발생제를 함유한다.

[0032] 상술한 성분에 추가하여, 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 감광제를 포함한다. 우레아 수지 가교제를 사용하는 경우, 경화된 수지의 실리콘 기관에 대한 부착이 향상될 수 있다. 우레아 수지는 전형적으로 치환기를 가질 수 있는 글리콜우릴 수지이다. 글리콜우릴 수지는 POWDERLINK 1170, 1171, 1172 및 1174 (CYTEC INDUSTRIES, West Paterson, NJ, USA)와 같은 테트라메톡시 메틸 글리콜우릴 수지; 또는 BEETLE 60, 65, 및 80 (CYTEC INDUSTRIES, West Paterson, NJ, USA)와 같은 우레아-계 수지를 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 하나 이상의 부가적인 가교제를 추가로 포함할 수 있다. 추가적인 가교제의 예는 멜라민 모노머, 멜라민 올리고머 및 멜라민 폴리머를 포함하는 멜라민 가교제와 같은 아민-계 물질; 멜라민-포름알데히드와 같은 다양한 수지; 벤조구아나민-포름알데히드 수지와 같은 벤조구아나민 가교제; 및 그의 조합을 포함한다. 통상, 멜라민-포름알데히드 수지는 트리알킬올멜라민 또는 헥사알킬올아민과 같은 에테르이다. 알킬 그룹은 1-8 또는 그 이상의 탄소수를 함유할 수 있고, 메틸기가 전형적이다. 반응 조건 및 포름알데히드의 농도에 따라, 메틸 에테르는 보다 복잡한 단위를 형성하기 위한 상호반응에 사용될 수 있다. 특히, 적합한 아민계 가교제는 CYMEL 300, 301, 303, 350, 370, 380, 1116, 및 1130 (멜라민 수지, American Cyanamid Company, Wayne, NJ, USA), 및 CYMEL 1123 및 1125 (벤조구아나민 수지)를 포함한다. 다른 유사한 아민계 화합물이 또한 시판된다. 본 발명의 감광성 수지 조성물에서, 글리콜우릴 수지 및 멜라민-포름알데히드 수지의 조합은 전형적이다.

[0034] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물에서, 가교제의 양은 수지 조성물의 고형분의 총 중량을 기준으로 전형적으로 1-15 중량%이고, 보다 전형적으로는 2-7 중량%이다.

[0035] 임의로, 본 발명에서 사용되는 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 감광제를 함유할 수 있다. 감광제는 과장 감광성을 증가시키기에 충분한 양으로 조성물에 가해진다. 적절한 감광제에는, 예컨대, 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디클로로안트라센, 9,10-페닐안트라센, 1-클로로안트라센, 2-메틸안트라센, 9-메틸안트라센, 2-*t*-부틸안트라센, 안트라센, 1,2-벤즈안트라센, 1,2,3,4-디벤즈안트라센, 1,2,5,6-디벤즈안트라센, 1,2,7,8-디벤즈안트라센, 및 9,10-디메톡시디메틸안트라센, *N*-메틸페노티아진 및 이소프로필티옥산톤이 포함된다. 이들 중에서, 2-에틸-9,10-디메톡시-안트라센, *N*-메틸페노티아진 및 이소프로필티옥산톤이 전형적이다.

- [0036] 임의로, 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 염료, 필러, 습윤제, 난연제, 균염제(leveling agents), 및 실란 커플링제를 포함하는 추가의 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물을 실리콘 기판 상에 도포하는 경우, 실리콘 기판과의 친화성을 향상시키기 위하여 실란 커플링제를 사용하는 것이 전형적이다.
- [0037] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물에 사용될 수 있는 첨가제의 농도는 사용될 물질들, 조성물의 용도, 및 기판 타입에 따라 당업자에 의해 적절히 결정된다. 첨가제의 농도에 특별한 제한은 없다.
- [0038] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 상기 설명된 성분들을 용해시킬 수 있는 적절한 용매를 또한 함유할 수 있다. 조성물 내에 존재하는 성분들을 용매가 적절히 용해시킬 수 있는 한, 그러한 용매에 특별한 제한은 없다. 이러한 목적을 위하여 당분야에서 공지된 임의의 용매가 사용될 수 있다. 적절한 용매에는 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같은 하나 이상의 글리콜 에테르; 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트와 같은 에스테르; 이염기성 에스테르; 프로필렌 카보네이트; 감마-부티로락톤; 및 *n*-프로판올과 같은 알코올이 포함되나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0039] 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 상기에 기재한 성분을 용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 네가티브-형 감광성 수지 조성물에서 이들 성분의 고체 농도는 수지 조성물의 도포 공정, 및 사용될 성분에 따라 적의 결정된다. 일반적으로, 고체 농도는 네가티브-형 감광성 수지 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 10-70 중량% 이상일 수 있다. 더 구체적으로는, 수지 조성물이 플로우 코팅(flow coating)에 사용될 때, 고체 농도는 조성물 총 중량을 기준으로 하여, 약 40-50 중량% 이상일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 추가 일예는 패턴화 절연층을 형성하는 방법을 제공하는 것이다. 이 방법은 기판상에 필름을 형성하는 것을 포함하며, 형성 방법은 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하고, 필름을 노광하며 노광된 필름을 현상하여 패턴화 절연층을 형성하는 것을 포함한다. 수지 조성물은 스크린 프린팅, 플로우 코팅, 롤러 코팅, 슬롯 코팅, 스핀 코팅, 커튼 코팅, 정전 스프레이, 스프레이 코팅, 및 딥 코팅을 포함하나, 이들에 한정되지 않는 종래의 방법에 의해, 또는 건조 필름으로서 조성물을 도포함으로써 기판상에 도포될 수 있다. 감광성 수지 조성물의 점도는 점도가 감소하도록 용매를 첨가하거나 점도가 증가하도록 증점제 또는 충전제를 첨가하여 수지 조성물의 점도가 각 공정 조건에 일치하도록 적합한 범위로 조정될 수 있다. 기판에 도포된 수지 조성물의 코팅 필름의 두께는 원하는 경우 조절될 수 있으며, 코팅 필름의 두께에 대해 특정 제한은 없다.
- [0041] 본 발명의 방법에 사용된 기판으로서, 수지 패턴이 기판상에 형성될 수 있는 한, 어느 형태와 어느 물질을 가진 기판도 사용될 수 있다. 기판에 대한 일예의 물질은 수지, 세라믹, 금속, 유리 및 반도체를 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 수지 물질을 포함한 기판은 예를 들어, 인쇄회로기판과 반도체 패키지를 포함한다. 세라믹 물질을 포함한 기판은 예를 들어, 반도체 패키지를 포함한다. 구리는 기판, 예를 들어, 구리 보드에 사용된 전형적인 금속이다. 적합한 유기 기판은 예를 들어, 디스플레이 물질, 이틀테면 액정 디스플레이(LCD) 및 평판 디스플레이(FPD)를 포함한다. 기판, 예를 들어 수지상의 전도성 금속 패드를 가진 기판은 절연 물질과 전도 물질의 배합에 의해 형성될 수 있다. 또한, 실리콘 웨이퍼 기판, 예를 들어, 위에 형성된 스퍼터링된(sputtered) 구리 필름과 같은 금속 층을 가진 실리콘 웨이퍼가 적절할 수 있다.
- [0042] 코팅 단계 후에, 필름을 건조시켜 용매를 제거할 수 있다. 필요하다면, 소프트 베이크(soft bake) 단계를 가열에 의해 수행하여 코팅된 수지 조성물로부터 용매를 증발시킬 수 있다. 온도와 시간은 소프트 베이크 단계에 적절히 세팅된다.
- [0043] 노광 단계에서, 수지 조성물 필름을 활성화 조사선으로 조사한다. 노광 단계에 사용된 조사선원에 대해 특정 제한은 없다. 전형적으로, 수는 램프로부터 436 nm, 405 nm, 365 nm, 및 254 nm에서 및 엑시머 레이저로부터 157 nm, 193 nm, 222 nm, 및 248 nm에서 광 빔의 조사선이 이 목적에 적합하다. 광 빔은 단색광 또는 다색광일 수 있다. 더구나, 상 전이(phase shift) 방법이 또한 노광 단계에서 사용될 수 있다. 수지 조성물 필름을 패턴화 활성화 조사선으로 조사할 때, 패턴이 조성물 필름으로 전사된다.
- [0044] 노광한 후, 후기 노광 베이크(PEB)를 적합한 조건하에 본 기술의 공지 방법에 의해 수행할 수 있다. 예를 들어, 후기 노광 베이크(PEB)는 핫 플레이트를 이용하여 약 70-140°C에서 약 15 초 내지 10 분간 적절히 수행될 수 있다. 핫 플레이트를 이용하는 대신에, 대류 오븐이 사용될 수 있다. 이 경우에, 핫 플레이트와 비교하여, 더 긴 처리 시간이 요구될 수 있다.

- [0045] 현상 단계에서, 수지 조성물로 코팅된 기판을 현상액과 접촉시킨다. 본 기술의 공지 현상액을 적합한 농도에서 사용할 수 있다. 적합한 현상액은 예를 들어, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 소듐 실리케이트, 소듐 메타실리케이트, 암모니아수와 같은 무기 알칼리 수용액; 에틸아민, n-프로필아민과 같은 일차 아민; 디에틸아민, 디-n-프로필아민과 같은 이차 아민; 트리에틸아민, 트리메틸아민과 같은 3차 아민; 및 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH), 트리메틸하이드록시에틸-암모늄 하이드록시드와 같은 4차 암모늄 염 중에서 선택된 알칼리 현상액을 포함한다. 1-10 중량%, 예를 들어 2-5 중량%의 농도에서 TMAH 수용액이 전형적이다. 본 발명의 수지 조성물은 이들이 포토레지스트에 대한 통상의 현상액인, TMAH 수용액으로 현상될 수 있다는 장점이 있다. 필요하다면, 현상액은 또한 알코올, 계면활성제 등을 함유할 수 있다. 더구나, 사용 전에 먼지를 제거하기 위해 마이크로필터를 통해 수지 조성물과 현상액을 여과한다면 유용할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 수지 조성물은 WL-CSP와 울트라 LSI를 제조하는데 사용될 수 있을 뿐만아니라, 일반적인 IC, 마스크, 플라노그래픽 플레이트, 인그레이브드(engraved) 플레이트, 및 릴리프 프린팅 플레이트와 같은 프린팅 플레이트를 조립하는데 사용될 수 있다. 추가로, 수지 조성물은 인쇄회로기판, 층간 절연 수지, 솔더 레지스트, 액정 디스플레이 장치용 칼라 필터, 광-경화 잉크, 페인트 및 접착제용과 같은 포토레지스트로서 사용될 수 있으며, 릴리프 이미지를 형성하거나 복사하는데 사용될 수 있다. 특히, 본 발명의 네가티브-형 감광성 수지 조성물은 WL-CSP와 반도체 회로를 제조하기 위한 층간 절연 층으로서 매우 유용하다.
- [0047] 다음 실시예는 본 발명의 다양한 측면을 보다 잘 설명하기 위한 것일뿐, 어떤 식으로든 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다.
- [0048] 실시예
- [0049] 실시예 1-8 및 비교 실시예 1
- [0050] 실시예 1-8 및 비교 실시예 1에 대해, 표 1에 제시된 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 제조하였다. 수지 패턴을 형성하고 아래 기재한 수지 패턴 형성 시험을 이용하여 조성물 각각에 대해 시험하였다. 수지 패턴 형성 시험 결과를 또한 표 1에 제시하였다.
- [0051] 부가하여, PCT 조건(121 °C, 100 %RH) 하에서 실리콘 기판에 대한 각 조성물의 부착성을 평가하기 위한 시험을 다음에 기재한 부착 시험을 이용하여 수행하였다. 부착 시험 결과를 표 2에 제시하였다.

발명의 효과

- [0052] 수지 패턴 형성 시험
- [0053] 단계 1: 스핀 코터를 이용하여 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 도포하여 건조 두께 12 마이크로미터인 코팅 필름을 형성하였다.
- [0054] 단계 2: 네가티브-형 감광성 수지 조성물로 코팅된 기판을 대류 오븐에서 110°C에 30분 가열하였다.
- [0055] 단계 3: 인쇄된 크롬 패턴을 가진 석영 마스크로 기판을 덮고 고압 수은 램프(i-라인, g-라인, 및 h-라인을 포함)에 의해 생성된 UV 광으로 i-라인의 1000 mJ/cm²의 조사선 양으로 노광하였다.
- [0056] 단계 4: 노광된 기판을 대류 오븐에서 70°C 에 30 분간 후기-노광 베이크로서 가열하였다.
- [0057] 단계 5: 23°C에서 2.5분간 TMAH 수용액 2.38 중량%에 기판을 침지하여 현상을 수행하였다. 수지 패턴의 현상을 외관 검사로 확인하였다.
- [0058] 표 1에서, "TMAH 현상 성능"에 대해 사용된 기호는 다음과 같다:
- [0059] "0"=감광성 수지 조성물 필름이 완전히 현상되었다.
- [0060] "△"=감광성 수지 조성물 필름의 표면만이 현상되었고, 잔류 필름이 관찰되었다.
- [0061] "X"=감광성 수지 조성물 필름이 전혀 현상되지 않았다.
- [0062] 표 1에 리스트한 성분은 다음과 같다:

- [0063] 폴리(p-비닐페놀)(MARKUA LYNCUR M S4P, Maruzen Petrochemical Co.);
- [0064] 비페닐-페놀 수지(연화점: 79℃, OH 당량가: 207 g/eq)(Phenol Resin MEH-7851M, Meiwa Kasei Co.);
- [0065] 비스페놀 에폭시-함유 물질(비스페놀 A 에폭시 수지, EPIKOTE 828, Japan Epoxy Resin Co., Ltd.);
- [0066] 가교제: 테트라메톡시메틸 글리콜우릴(POWDERLINK 1174, MITSUI CYTEC INDUSTRIES);
- [0067] 가교제 2: 헥사메톡시메틸화 멜라민(CYMEL 303, MITSUICYTEC INDUSTRIES);
- [0068] 광산 생성제: 트리알릴설포늄 헥사플루오로포스페이트;
- [0069] 실란 커플링제: γ-글리시독시프로필트리메톡시실란(TORAY-Dow Corning Silicone Co., Ltd.);
- [0070] 감광제: 2-에틸-9,10-디메톡시안트라센; 및
- [0071] PGMEA: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트.

표 1

화합물	실시에 번호								비교예 1
	1	2	3	4	5	6	7	8	
폴리(p-비닐페놀)(g)	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1
비페닐-페놀 수지 (g)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
비스페놀 에폭시-함유 물질 (g)	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6
광산 발생제 (g)	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
실란 커플링제 (g)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
감광제 (g)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
가교제 (g)	3.4	0.2	0.3	0.7	1	1.4	1.7	2	0
가교제 2 (g)	0	3.2	3.1	2.7	2.4	2	1.7	1.4	3.4
PGMEA (g)	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4
TMAH 현상 성능	0	0	0	0	0	0	0	0	0

- [0072]
- [0073] 실시예 1-8 및 비교 실시예 1 (비교예 1)의 감광성 수지 조성물은 2.38 % TMAH 용액에서 완전히 현상되었다. 또한, 감광성 수지 조성물 내의 가교제 종류가 노광 후의 현상 성능에 영향 없음을 확인하였다.
- [0074] 부착 시험
- [0075] 단계 1: 네가티브-형 감광성 수지 조성물을 스핀 코터로 실리콘 웨이퍼 상에 도포하여 건조두께 12 마이크로미터의 코팅 필름을 형성하였다.
- [0076] 단계 2: 네가티브-형 감광성 수지 조성물로 코팅된 기판을 대류 오븐에서 110 °C로 30 분간 가열하였다.
- [0077] 단계 3: 기판을 고압 수은 램프로 발생되는 UV 광(i-라인, g-라인 및 h-라인 포함)에 1000 mJ/cm²의 i-라인 조사선 양으로 노광하였다. 노광을 패터닝 없이 수행하였다.
- [0078] 단계 4: 노광 기판을 대류 오븐에서 70 °C로 30 분간 가열하여 후-노광 베이킹하였다.
- [0079] 단계 5: 기판을 대류 오븐에서 130 °C로 30 분간 가열하여 경화전 처리하였다.
- [0080] 단계 6: 기판을 대류 오븐에서 200 °C로 표 2에서 특정한 시간동안 가열하여 열-경화 처리하였다.
- [0081] 실시예 1-8 및 비교 실시예 1의 감광성 수지 조성물에 대한 부착 시험 결과를 표 2에 나타냈다. 결과는 JIS-K5400, 즉 1mm² 격자로 100개의 크로스 컷,에 따라 시험을 수행하여 얻었다. "부착" 결과에 대한 표시 중 분모는 1mm² 격자의 총수를 나타낸다. 분자는 테이프를 이용한 박리 시험 후에 남아있는 잔류 격자의 수를 나타낸다.

다.

표 2

실시에 번호	열-경화 시간 (분)	부착 (PCT 전)	부착 (PCT 후)
1	180	100/100	100/100
2	50	100/100	90/100
3	50	100/100	90/100
4	50	100/100	100/100
5	60	100/100	100/100
6	60	100/100	100/100
7	75	100/100	100/100
8	90	100/100	100/100
비교예 1	60	100/100	0/100

[0082]

[0083]

PCT 처리 전, 비교 실시예 1은 본 발명에 따른 실시예 1-8과 거의 같은 수준의 부착성을 나타냈다. PCT 처리 후, 비교 실시예 1의 부착성은 크게 감소하였다. 그러나, 실시예 1-8의 부착성은 PCT 처리 전 및 후에 유지되었다.