



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년02월22일
(11) 등록번호 10-0943677
(24) 등록일자 2010년02월16일

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0022486
(22) 출원일자 2003년04월10일
 심사청구일자 2008년04월10일
(65) 공개번호 10-2004-0002487
(43) 공개일자 2004년01월07일

(30) 우선권주장
60/371,873 2002년04월11일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
US5965328 A
EP0855620 A
EP1148548 A

전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자

톰 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨
미국 매사추세츠주 01752 말보로 포리스트 스트리트 455

(72) 발명자

포어멘로버트에스.

미국워싱턴98332각하버78번가엔더블유10414
스티퍼질이.

미국매사추세츠02176멜로우스웨스트하이랜드애버
뉴81

휴엔거에릭씨.

미국뉴욕11703시포드버니스로드3969

(74) 대리인
이은선, 최규팔

심사관 : 강원길

(54) 도급 방법

(57) 요 약

단일 코팅 공정으로 매우 두꺼운 포토레지스트층을 침착시키기에 적합한 포토레지스트 조성물 및 방법이 제공된다. 이 포토레지스트층은 칩 스케일 패키징용으로 사용하기에 특히 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 전자 디바이스(electronic device) 기판상에, 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머; 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제; 하나 이상의 광활성 성분; 및 유기 용매;를 포함하고 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하는 단계;
- b) 전자 디바이스 기판을 스피닝하여 50 μm 이상의 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하는 단계;
- c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식(imagewise)으로 노광하는 단계; 및
- d) 감광성 조성물의 노광층을 산성 현상액 조성물에서 현상하는 단계를 포함하여, 감광성 조성물을 침착시키는 방법.

청구항 2

- a) 반도체 웨이퍼상에, 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머; 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제; 하나 이상의 광활성 성분; 및 유기 용매;를 포함하고 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하는 단계;
- b) 반도체 웨이퍼를 스피닝하여 50 μm 이상의 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하는 단계;
- c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식으로 노광하는 단계; 및
- d) 감광성 조성물의 노광층을 산성 현상액 조성물에서 현상하는 단계를 포함하여, 반도체 웨이퍼상에 릴리프 이미지를 형성하는 방법.

청구항 3

- a) 반도체 웨이퍼상에, 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머; 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제; 하나 이상의 광활성 성분; 및 유기 용매;를 포함하고 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하는 단계;
- b) 반도체 웨이퍼를 스피닝하여 50 μm 이상의 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하는 단계;
- c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식으로 노광하는 단계;
- d) 감광성 조성물의 노광층을 산성 현상액 조성물에서 현상하여 패턴화 영역을 제공하는 단계;
- e) 금속을 패턴화 영역으로 침착시키는 단계; 및
- f) 노광된 감광성 조성물을 제거하여 금속 범프를 가지는 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계를 포함하여, 반도체 웨이퍼상에 금속 범프를 형성하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 가교결합제가 (메트)아크릴레이트 가교결합제인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 총 고체 함량이 50% 이상인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 바인더 폴리머가 중합 단위로 하나 이상의 아민-함유 (메트)아크릴레이트 모노머를 추가로 포함하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 바인더 폴리머가 중합 단위로 하나 이상의 산 현상가능한 그룹-함유 모노머를 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 바인더 폴리머 및 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제가 1:1 내지 10:1의 중량비로 존재하는 방법.

청구항 9

제 3 항에 있어서, 금속이 전해적으로 침착되는 방법.

청구항 10

- a) 전자 디바이스 기판상에, 바인더 폴리머; 하나 이상의 가교결합제; 하나 이상의 광활성 성분; 및 유기 용매;를 포함하고, 총 고체 함량이 45% 이상이고, 365 nm에서 미크론당 흡광 단위가 0.1보다 작은 흡광도를 갖는 감광성 조성물을 배치하는 단계;
- b) 전자 디바이스 기판을 스피닝하여 50 μm 이상의 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하는 단계;
- c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식으로 노광하는 단계; 및
- d) 감광성 조성물의 노광층을 산성 현상액 조성물에서 현상하는 단계를 포함하여, 감광성 조성물을 침착시키는 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서, 하나 이상의 가교결합제가 (메트)아크릴레이트 가교결합제인 방법.

청구항 12

제 3 항에 있어서, 하나 이상의 가교결합제가 (메트)아크릴레이트 가교결합제인 방법.

청구항 13

제 2 항에 있어서, 총 고체 함량이 50% 이상인 방법.

청구항 14

제 3 항에 있어서, 총 고체 함량이 50% 이상인 방법.

청구항 15

제 2 항에 있어서, 바인더 폴리머가 중합 단위로 하나 이상의 아민-함유 (메트)아크릴레이트 모노머를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제 3 항에 있어서, 바인더 폴리머가 중합 단위로 하나 이상의 아민-함유 (메트)아크릴레이트 모노머를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제 2 항에 있어서, 바인더 폴리머가 중합 단위로 하나 이상의 산 현상가능한 그룹-함유 모노머를 포함하는 방법.

청구항 18

제 3 항에 있어서, 바인더 폴리머가 중합 단위로 하나 이상의 산 현상가능한 그룹-함유 모노머를 포함하는 방법.

청구항 19

제 2 항에 있어서, 바인더 폴리머 및 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제가 1:1 내지 10:1의 중량비로 존재하는 방법.

청구항 20

제 3 항에 있어서, 바인더 폴리머 및 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제가 1:1 내지 10:1의 중량비로 존재하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 일반적으로 금속 도금 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 전자 디바이스(electronic device) 상에 금속 범프(bump), 예를 들어 솔더 범프 (solder bump)를 도금하는 분야에 관한 것이다.
- [0002] 예를 들어 5-10 μm 에서 50-100 μm 이하에 이르기까지 두꺼운 포토레지스트층이 특정 전자 디바이스 제조공정에 사용된다. 예컨대, 두꺼운 포토레지스트층은 칩 스케일 패키징, 솔더 페이스트 프린팅, TAB 와이어 결합 등에서 금속 침착용 몰드 제작시 마이크로 일렉트로 기계 시스템(micro electro mechanical system ("MEMS"))에 대한 대용적 응용에 이용된다. 특히, 두꺼운 포토레지스트층은 반도체 웨이퍼상의 솔더 범프와 같은 대형 기계적 구조를 형성하는데 유용하다.
- [0003] 상기 공정에서, 기판은 두꺼운 포토레지스트층을 제공하기에 충분한 포토레지스트로 수회 코팅된다. 이어서, 두꺼운 포토레지스트층은 통상적인 방법에 따라 이미지화되어 목적하는 피쳐(feature)나 패턴(pattern)을 제공하게 된다. 그후, 이미지화된 층은 사용된 특정 포토레지스트에 적절한 방법으로 현상된다. 현상후, 구리, 주석, 납, 금 또는 이들의 혼합물과 같은 금속이 피쳐내로 침착된다. 금속 침착후, 두꺼운 포토레지스트를 제거하고, 금속 침착물을 칩 스케일 패키징을 위해 어느 정도 구 형태가 제공되도록 임의로 리플로우(reflow)시킬 수 있다.
- [0004] 상기와 같은 통상적인 공정에서, 두꺼운 포토레지스트층은 복수개의 통상적인 포토레지스트층을 사용함으로써 제공된다. 통상적인 포토레지스트는 두께 약 1-10 μm 의 포토레지스트층을 제공한다. 이와 같은 다수의 코팅 단계는 포토레지스트층을 15-100 μm 로 적층하는 것을 요한다. 각 단계는 공정 및 생성된 전자 디바이스에 대해 시간 및 재정 비용을 가중시킨다. 따라서, 단일 단계로 두꺼운 포토레지스트를 도포하는 방법이 요망된다.
- [0005] 미국 특히 제 4,592,816호(Emmons 등)는 포토레지스트의 전기영동 침착을 위한 조성물 및 방법을 개시하고 있다. 이 특허의 포토레지스트는 수성 기체이며, 양성 또는 음성 전하 그룹을 가지는 (메트)아크릴레이트 바인더 폴리머 및 가교결합제를 함유한다. 이 특허에는 매우 두꺼운, 즉 50 μm 이상의 포토레지스트층은 개시되지 않았다.
- [0006] 비전하 아미노 그룹을 가지는 (메트)아크릴레이트 바인더 폴리머, 아크릴레이트 가교결합제 및 광활성 성분을 함유하는 특정 비수성 액체 포토레지스트가 상업적으로 입수 가능하다. 이러한 포토레지스트는 총 고체 함량이 35% 미만이다. 상기 상업적으로 입수 가능한 포토레지스트를 사용하여 두꺼운 포토레지스트층을 단일 코팅법으로 제조할 수 없다.
- [0007] 삼성전자 주식회사에 의한 대한민국 특허 제 10-1999-0039084호는 반도체 웨이퍼에 포토레지스트를 도포하는 방법을 개시하였다. 이 포토레지스트층의 두께는 약 35,000Å(또는 3.5 μm) 이하이다. 이는 웨이퍼상에 포토레지스트를 분무하고, 웨이퍼를 상대적으로 낮은 속도 및 낮은 가속도로 회전시켜 포토레지스트를 경화시킨 후, 웨이퍼를 높은 회전 속도 및 높은 가속도로 회전시켜 목적하는 두께 및 균일성의 포토레지스트층을 제공함으로써 이루어진다. 상기 특허에는 매우 두꺼운 포토레지스트가 기재되지 않았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0008] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 매우 두꺼운 포토레지스트층이 단일 코팅 단계로 반도체 웨이퍼와 같은 기판에 도포될 수 있음이 밝혀졌다. 이러한 포토레지스트층은 두께 균일성이 매우 우수하다.
- [0009] 한 측면으로, 본 발명은

- [0010] a) 전자 디바이스 기판상에 바인더 폴리머, 하나 이상의 가교결합제, 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상이고 흡광도가 365 nm에서 미크론당 ≤ 0.1 흡광 단위인 감광성 조성물을 배치하고; b) 전자 디바이스 기판을 50 μm 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스피닝하는 단계를 특징으로 하여, 감광성 조성물을 침착시키는 방법을 제공한다.
- [0011] 다른 측면으로, 본 발명은
- [0012] a) 전자 디바이스 기판상에 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머, 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제, 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하고; b) 전자 디바이스 기판을 50 μm 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스피닝하는 단계를 특징으로 하여, 감광성 조성물을 침착시키는 방법을 제공한다.
- [0013] 또 다른 측면으로, 본 발명은
- [0014] a) 반도체 웨이퍼상에 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머, 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제, 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하고; b) 반도체 웨이퍼를 50 μm 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스피닝한 후; c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식(imagewise)으로 노광하는 단계를 특징으로 하여, 반도체 웨이퍼상에 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 제공한다.
- [0015] 또한 다른 측면으로, 본 발명은
- [0016] a) 반도체 웨이퍼상에 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머, 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제, 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하고; b) 반도체 웨이퍼를 50 μm 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스피닝한 후; c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식으로 노광하며; d) 감광성 조성물의 노광층을 현상하여 패턴화 영역을 제공하고; e) 금속을 패턴화 영역으로 침착시킨 다음; f) 노광된 감광성 조성물을 제거하여 금속 범프를 가지는 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계를 특징으로 하여, 반도체 웨이퍼상에 금속 범프를 형성하는 방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- [0017] 특별히 다른 지시가 없는 한, 본 명세서를 통해 사용된 다음 약자는 하기와 같은 의미를 갖는다: $^{\circ}\text{C}$ = 섭씨온도; g = 그램; mJ = 밀리줄; rpm = 분당회전; sec = 초; min = 분; μm = 미크론 = 마이크로미터; 및 %wt = 중량%.
- [0018] 용어 "수지" 및 "폴리머"는 본 명세서를 통해 혼용하여 사용된다. 용어 "알킬"은 선형, 직쇄 및 사이클릭 알킬을 의미한다. 용어 "할로겐" 및 "할로"는 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 용어 "할로겐화"는 불소화, 염소화, 브롬화 및 요오드화를 의미한다. "폴리머"는 호모폴리머 및 코폴리머 둘 다를 의미하며, 다이머, 트리머, 올리고머 등을 포함한다. 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 둘 다를 의미한다. 마찬가지로, 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 둘 다를 의미한다. "모노머"는 중합가능한 에틸렌적으로 또는 아세틸렌적으로 불포화된 화합물을 의미한다. 용어 "가교제" 및 "가교결합제"는 본 명세서를 통해 혼용하여 사용되며, 하나 이상의 에틸렌성 또는 아세틸렌성 불포화 부위를 가지는 화합물을 의미한다. 용어 "두꺼운 포토레지스트" 또는 "두꺼운 포토레지스트층"은 본 명세서를 통해 두께가 5 μm 이상인 포토레지스트층을 의미하기 위해 사용된다. "매우 두꺼운 포토레지스트" 및 "매우 두꺼운 포토레지스트층"은 두께가 50 μm 이상인 포토레지스트층을 의미한다.

- [0019] 달리 언급이 없으며, 모든 양은 중량%이며, 모든 비율도 중량에 의한다. 모든 수치 범위는 포함적이며 어떤 순서로도 조합가능하나, 단 이들 수치 범위는 합해서 100 % 이하여야 한다.

- [0020] 매우 두꺼운 포토레지스트 필름은 a) 전자 디바이스 기판상에 바인더 폴리머, 하나 이상의 가교결합제, 하나 이

상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상이고 흡광도가 365 nm에서 미크론당 ≤ 0.1 흡광 단위인 감광성 조성물을 배치하고; b) 전자 디바이스 기판을 50 μm 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스피닝하는 단계를 특징으로 하여, 본 발명에 따른 전자 디바이스 기판상에 침착될 수 있다.

[0021] 본 발명은 흡광도가 365 nm에서 미크론 두께당 ≤ 0.1 흡광 단위인 포토레지스트 조성물을 사용함으로써 성취된다. 바람직하게, 감광성 조성물은 흡광도가 365 nm에서 미크론 두께당 ≤ 0.05 흡광 단위이다. 단위 두께당 상기 흡광도를 가지는 다양한 감광성 조성물이 적절히 사용될 수 있다. 특히 적합한 감광성 조성물은 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 가지는 바인더 폴리머; 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합 가능한 가교결합제; 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 함유하는 것이다. 이러한 감광성 조성물은 포지티브-작용성이거나 네거티브-작용성이 될 수 있다. 이와 같은 감광성 조성물은 당업자들에 널리 알려져 있다.

[0022] 바람직한 구체예에서, 본 발명은 a) 전자 디바이스 기판상에 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 함유하는 바인더 폴리머, 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합 가능한 가교결합제, 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하고; b) 전자 디바이스 기판을 50 μm 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스피닝하는 단계를 특징으로 하여, 감광성 조성물을 침착시키는 방법을 제공한다. "실질적으로 균일한 두께"라는 것은 기판 표면에 따른 두께 변동이 평균 두께의 $\pm 10\%$, 바람직하게는 $\pm 8\%$, 및 보다 바람직하게는 $\pm 5\%$ 인 것을 의미한다.

[0023] 특히 적합한 바인더 폴리머는 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 것이다. 이러한 바인더 폴리머는 중합 단위로 하나 이상의 다른 모노머를 포함할 수 있다. (메트)아크릴레이트 모노머는 알킬 (메트)아크릴레이트, 알케닐 (메트)아크릴레이트, 방향족 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드 및 알킬 (메트)아크릴아미드를 포함한다. 바인더 폴리머에 사용하기에 적합한 다른 모노머는 (메트)아크릴산, 비닐 방향족 모노머, 질소-함유 화합물 및 그의 티오-유사체, 치환된 에틸렌 모노머, 사이클릭 올레핀, 치환된 사이클릭 올레핀 등을 포함하나, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 바람직하게, 바인더 폴리머는 중합 단위로 하나 이상의 산 현상가능한 그룹-함유 모노머를 포함한다. 산 현상가능한 그룹을 함유하는 바람직한 모노머는 아민-함유 또는 아미드-함유 모노머 및 바람직하게는 하나 이상의 아민-함유 (메트)아크릴레이트 모노머이다. 특히 적합한 아민-함유 모노머는 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트("DMAEMA"), 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드("DMAPMA") 또는 디메틸아미노에틸 아크릴레이트를 포함하나, 이들로만 한정되는 것은 아니다. 다른 유용한 아민-함유 모노머는 알킬 래디칼에 디알킬아미노 그룹 또는 디알킬아미노알킬 그룹을 함유하는 것, 예를 들어 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노부틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸아미노프로필 메타크릴아미드, N,N-디에틸아미노부틸 메타크릴아미드, N-(1,1-디메틸-3-옥소부틸)아크릴아미드, N-(1,3-디페닐-1-에틸-3-옥소부틸)아크릴아미드, N-(1-메틸-1-페닐-3-옥소부틸)메타크릴아미드, 2-하이드록시에틸 아크릴아미드, 아미노에틸 에틸렌 우레아의 N-메타크릴아미드, N-메타크릴옥시 에틸 모르폴린, 디메틸아미노프로필아민의 N-말레이미드 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이들로만 한정되지 않는다.

[0024] 전형적으로, 본 발명에 유용한 알킬 (메트)아크릴레이트는 (C_1 - C_{24})알킬 (메트)아크릴레이트이다. 적합한 알킬 (메트)아크릴레이트는 "로우 커트(low cut)" 알킬 (메트)아크릴레이트, "미드 커트(mid cut)" 알킬 (메트)아크릴레이트 및 "하이 커트(high cut)" 알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하나, 이들로만 한정되지 않는다.

[0025] "로우 커트" 알킬 (메트)아크릴레이트는 전형적으로 알킬 그룹이 1 내지 6 개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 적합한 로우 커트 알킬 (메트)아크릴레이트로는 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0026] "미드 커트" 알킬 (메트)아크릴레이트는 전형적으로 알킬 그룹이 7 내지 15 개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 적합한 미드 커트 알킬 (메트)아크릴레이트로는 2-에틸헥실 아크릴레이트("EHA"), 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트(측쇄 (C_{10})알킬 이성체 혼합물에 기초), 운데실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트(또한 라우릴 메타크릴레이트로서 공지), 트리데실 메타크릴레이트, 테트라데실 메타크릴레이트(또한 미리스틸 메타크릴레이트로서 공지), 펜타데실 메타크릴

레이트 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0027] "하이 커트" 알킬 (메트)아크릴레이트는 전형적으로 알킬 그룹이 16 내지 24 개의 탄소 원자를 함유하는 것이다. 적합한 하이 커트 알킬 (메트)아크릴레이트로는 헥사데실 메타크릴레이트, 헵타데실 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 노나데실 메타크릴레이트, 코실 메타크릴레이트, 에이코실 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0028] 상기 언급된 미드-커트 및 하이-커트 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머는 일반적으로 공업용 장쇄 지방족 알콜을 사용하여 표준 에스테르화 방법에 의해 제조되며, 이를 상업적으로 입수 가능한 알콜은 알킬 그룹에 10 내지 15 또는 16 내지 20 개의 탄소 원자를 함유하는 여러 사슬 길이의 알콜 혼합물이다. 이러한 알콜의 예로 Vista Chemical Company로부터의 각종 지글러(Ziegler) 촉매화된 ALFOL 알콜, 즉 ALFOL 1618 및 ALFOL 1620, Shell Chemical Company로부터의 지글러 촉매화된 각종 NEODOL 알콜, 즉 NEODOL 25L 및 Proctor & Gamble's TA-1618 및 CO-1270과 같은 천연 유도된 알콜이 있다. 결과적으로, 본 발명의 목적을 위해, 알킬 (메트)아크릴레이트는 상기 언급된 개개의 알킬 (메트)아크릴레이트 제품뿐만 아니라 상기 언급된 특정 알킬 (메트)아크릴레이트를 주로 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트의 혼합물도 포함한다.

[0029] 본 발명에 유용한 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머는 단일 모노머 또는 알킬 부분에 상이한 수의 탄소 원자를 갖는 혼합물일 수 있다. 또한, 본 발명에 유용한 (메트)아크릴아미드 및 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머는 임의로 치환될 수 있다. 적합한 임의로 치환된 (메트)아크릴아미드 및 알킬 (메트)아크릴레이트 모노머로는 하이드록시(C_2-C_6)알킬 (메트)아크릴레이트, 디알킬아미노(C_2-C_6)알킬 (메트)아크릴레이트, 디알킬아미노(C_2-C_6)알킬 (메트)아크릴아미드가 포함되지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0030] 적합한 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트 모노머는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트("HEMA"), 2-하이드록시메틸 아크릴레이트("HEA"), 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 1-메틸-2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 1-메틸-2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시부틸 아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이들로만 한정되지 않는다.

[0031] 본 발명에 유용한 그밖의 다른 치환된 (메트)아크릴레이트 모노머는 γ -프로필 트리(C_1-C_6)알콕시실릴 (메트)아크릴레이트, γ -프로필 트리(C_1-C_6)알킬실릴 (메트)아크릴레이트, γ -프로필 디(C_1-C_6)알콕시(C_1-C_6)알킬실릴 (메트)아크릴레이트, γ -프로필 디(C_1-C_6)알킬(C_1-C_6)알콕시실릴 (메트)아크릴레이트, 비닐 트리(C_1-C_6)알콕시실릴 (메트)아크릴레이트, 비닐 디(C_1-C_6)알콕시(C_1-C_6)알킬실릴 (메트)아크릴레이트, 비닐 (C_1-C_6)알콕시디(C_1-C_6)알킬실릴 (메트)아크릴레이트, 비닐 트리(C_1-C_6)알킬실릴 (메트)아크릴레이트, 2-프로필실세스퀴옥산 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물과 같은 실리콘-함유 모노머이다.

[0032] 본 발명에서 불포화된 모노머로서 유용한 비닐 방향족 모노머로는 스티렌, 하이드록시스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 비닐나프탈렌, 비닐크실렌 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이들로 한정되지 않는다. 비닐방향족 모노머는 또한 그의 상응하는 치환된 카운터파트(counterpart), 예를 들어 할로겐화 유도체, 즉 불소, 염소 또는 브롬과 같은 하나 이상의 할로겐 그룹을 함유하는 것; 및 니트로, 시아노, (C_1-C_{10})알콕시, 할로(C_1-C_{10})알킬, 카브(C_1-C_{10})알콕시, 카복시, 아미노, (C_1-C_{10})알킬아미노 유도체 등을 포함한다.

[0033] 본 발명에서 불포화된 모노머로서 유용한 질소-함유 화합물 및 그의 티오-유사체로는 2-비닐피리딘 또는 4-비닐피리딘과 같은 비닐피리딘; 2-메틸-5-비닐피리딘, 2-에틸-5-비닐피리딘, 3-메틸-5-비닐피리딘, 2,3-디메틸-5-비닐피리딘 및 2-메틸-3-에틸-5-비닐피리딘과 같은 (C_1-C_8)알킬 치환된 N-비닐피리딘; 메틸-치환된 퀴놀린 및 이소퀴놀린; N-비닐카프로락탐; N-비닐부티로락탐; N-비닐피롤리돈; 비닐 이미다졸; N-비닐 카바졸; N-비닐-숙신이미드; (메트)아크릴로니트릴; o-, m- 또는 p-아미노스티렌; 말레이이미드, N-비닐-옥사졸리돈; N,N-디메틸 아미노에틸-비닐에테르; 에틸-2-시아노 아크릴레이트; 비닐 아세토니트릴; N-비닐프탈이미드; N-비닐-티오-피롤리돈, 3-메틸-1-비닐-피롤리돈, 4-메틸-1-비닐-피롤리돈, 5-메틸-1-비닐-피롤리돈, 3-에틸-1-비닐-피롤리돈, 3-부틸-1-비닐-피롤리돈, 3,3-디메틸-1-비닐-피롤리돈, 4,5-디메틸-1-비닐-피롤리돈, 5,5-디메틸-1-비닐-피롤리돈, 3,3,5-트리메틸-1-비닐-피롤리돈, 4-에틸-1-비닐-피롤리돈, 5-메틸-5-에틸-1-비닐-피롤리돈 및 3,4,5-트리메틸-1-비닐-피롤리돈과 같은 N-비닐-피롤리돈; 비닐 피롤; 비닐 아닐린; 및 비닐 피페리딘이 포함되지만, 이들로 한정되지 않는다.

- [0034] 불포화된 모노머로서 유용한 치환된 에틸렌 모노머로는 비닐 아세테이트, 비닐 포름아미드, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 비닐리텐 클로라이드, 비닐리텐 플루오라이드, 비닐리텐 브로마이드, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 트리플루오로메틸 비닐 아세테이트 및 비닐 에테르가 포함되지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0035] 바람직하게, 본 발명의 바인더 폴리머는 종합 단위로 하나 이상의 아민-함유 (메트)아크릴레이트 모노머 및 하나 이상의 로우-커트 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함한다.
- [0036] (메트)아크릴레이트 바인더 폴리머는 일반적으로 예를 들어 Rohm and Haas Company(Philadelphia, Pennsylvania)로부터 상업적으로 구입 가능하거나, 유제, 용액 또는 혼탁 종합과 같은 공지된 수단으로 제조될 수 있다. 본 발명에 유용한 유제 폴리머는 일반적으로 먼저 교반기, 온도계 및 환류 응축기가 장착된 반응 용기에 물 및 일부 양의 모노머 유제를 도입하여 제조된다. 전형적으로, 모노머 유제는 모노머, 계면활성제, 개시제, 및 경우에 따라 사슬 전달제로 구성된다. 모노머 유제의 초기 충전물을 질소 블랭킷하에 교반하면서 약 55 내지 약 125 °C의 온도로 가열한다. 시드(seed) 충전물이 종합을 개시하기에 충분한 온도에 도달하면서 모노머 유제 또는 나머지 모노머 유제를 15 분 내지 4 시간에 걸쳐 반응물을 목적하는 반응 온도로 유지하면서 반응 용기에 도입한다. 모노머 유제의 첨가 완료후, 물중의 일련의 개시제 추가 분취물을 반응물에 도입한다. 전형적으로, 개시제는 반응물에 도입된 후, 다음 개시제 양의 첨가전에 반응이 일어나도록 유지된다. 전형적으로, 세번의 개시제 첨가가 이용된다. 최종 양의 개시제 첨가후, 모든 개시제가 완전히 분해되고 반응이 완결되도록 배치를 30 분 내지 4 시간 유지한다.
- [0037] 또 다른 방법으로, 유제 중합이 배치 공정으로 수행될 수 있다. 이러한 배치 공정에서, 유제 폴리머는 반응 용기에 물, 모노머, 계면활성제, 개시제, 및 경우에 따라 사슬 전달제를 질소 블랭킷하에 교반하면서 첨가하여 제조된다. 모노머 유제는 종합 수행을 위해 약 55 내지 약 125 °C의 온도로 가열된다. 이 온도에서 30 분 내지 4 시간후, 일련의 추가의 개시제 분취물이 반응물에 도입된다. 전형적으로, 개시제는 반응물에 도입된 후, 다음 개시제 양의 첨가전에 반응이 일어나도록 유지된다. 전형적으로, 세번의 개시제 첨가가 이용된다. 최종 양의 개시제 첨가후, 모든 개시제가 완전히 분해되고 반응이 완결되도록 배치를 30 분 내지 4 시간 유지한다.
- [0038] 종합후, 유제 폴리머를 분리하여 적합한 유기 용매중에 용해시킬 수 있다. 이 방법은 당업자들에 잘 알려져 있다.
- [0039] 본 발명의 용액 폴리머는 일반적으로 먼저 교반기, 온도계 및 환류 응축기가 장착된 반응 용기에 용매 힐(heel) 또는 일부 모노머 혼합물과 용매의 혼합물을 도입하여 제조된다. 모노머 혼합물은 전형적으로 모노머, 개시제, 및 경우에 따라 사슬 전달제로 구성된다. 용매 또는 용매/모노머 혼합물 힐을 질소 블랭킷하에 교반하면서 약 55 내지 약 125 °C의 온도로 가열한다. 힐 충전물이 종합을 개시하기에 충분한 온도에 도달하면서 모노머 혼합물 또는 나머지 모노머 혼합물을 15 분 내지 4 시간에 걸쳐 반응물을 목적하는 반응 온도로 유지하면서 반응 용기에 도입한다. 모노머 혼합물의 첨가 완료후, 용매중의 일련의 개시제 추가 분취물을 반응물에 도입한다. 전형적으로, 개시제는 반응물에 도입된 후, 다음 개시제 양의 첨가전에 반응이 일어나도록 유지된다. 전형적으로, 세번의 개시제 첨가가 이용된다. 최종 양의 개시제 첨가후, 모든 개시제가 완전히 분해되고 반응이 완결되도록 배치를 30 분 내지 4 시간 유지한다. 또 다른 방법은 먼저 용매 및 모노머 혼합물의 일부를 반응 용기에 첨가하는 것이다.
- [0040] 본 발명에 사용된 (메트)아크릴레이트 폴리머의 분자량은 전형적으로 중량 평균 분자량이 250,000 미만이나, 이보다 높은 분자량이 사용될 수도 있다. 바람직하게, 중량 평균 분자량은 약 10,000 내지 약 250,000, 보다 바람직하게는 약 20,000 내지 약 100,000이다. 바인더 폴리머는 전형적으로 45 내지 90 중량%, 및 바람직하게는 75 내지 90 중량%의 양으로 사용된다.
- [0041] 다양한 가교결합제가 본 발명에 사용될 수 있다. 가교결합제는 다작용성 모노머 및 특히 디-, 트리-, 테트라- 또는 이 보다 고도의 다작용성 모노머이다. 바람직하게, 가교결합제는 자유-래디칼적으로 중합 가능하고, 보다 바람직하게는 디-, 트리-, 테트라-, 또는 이 보다 고도의 다작용성인 에틸렌적 또는 아세틸렌적으로 불포화된 모노머이며, 보다 더 바람직하게는 다작용성 (메트)아크릴레이트 모노머이다. 적합한 가교결합제는 디비닐벤젠; 알릴 메타크릴레이트; 1,4-벤젠디올 디아크릴레이트; 1,4-벤젠디올 디메타크릴레이트; 비스-(아크릴옥시에틸)포스페이트; 비스페놀-A 디아크릴레이트; 비스페놀-A 디메타크릴레이트; 1,3-부탄디올 디아크릴레이트; 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트; 1,4-부탄디올 디아크릴레이트; 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트; 2-부텐-1,4-디올 디아크릴레이트; 2-부텐-1,4-디올 디메타크릴레이트; 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 1,2,4-부탄트리올 트리-

메타크릴레이트; 크로틸 아크릴레이트; 크로틸 메타크릴레이트; 1,4-사이클로헥산디올 디아크릴레이트; 1,4-사이클로헥산디올 디메타크릴레이트; 데카메틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 데카메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 디알릴 이소사아누레이트; 디알릴 이타코네이트; 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 비스페놀-A의 디-(3-아크릴옥시에틸)에테르; 비스페놀-A의 디-(아크릴옥시-2-하이드록시프로필)에테르; 디알릴 푸마레이트; 디이소프로페닐벤젠; 비스페놀-A의 디-(3-메타크릴옥시에틸)에테르; 비스페놀-A의 디-(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)에테르; 테트라클로로비스페놀-A의 디-(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)에테르; 1,4-부탄디올의 디-(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)에테르; 디페놀산의 디-(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)에테르; 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 디아크릴레이트; 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트; 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 글리세롤 트리아크릴레이트; 글리세롤 트리메타크릴레이트; 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 헥사메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 수소화 비스페놀-A 디메타크릴레이트; 멜라민 아크릴레이트; 메탈릴-에타크릴레이트; N,N'-메틸렌비스아크릴아미드; 1,9-노난디올 디메타크릴레이트; 1,5-펜탄디올 디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올 디메타크릴레이트; 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트; 펜타에리스리톨 테트라메타크릴레이트; 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트; 펜타에리스리톨 트리메타크릴레이트; 1-페닐-1,2-에탄디올 디메타크릴레이트; 폴리옥시에틸-2,2-디(p-하이드록시페닐)프로판 디아크릴레이트; 폴리옥시에틸-2,2-디(p-하이드록시페닐)프로판 디메타크릴레이트; 폴리옥시프로필트리메틸올프로판트리아크릴레이트; 1,3-프로판디올 디아크릴레이트; 1,2-프로판디올 디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올 디메타크릴레이트; 프로폭실화 비스페놀-A 디메타크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-s-트리아진; 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; 1,3,5-이소프로페닐벤젠; 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트; 트리메틸올프로판 디알릴 에테르 모노-메타크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트; 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디메타크릴레이트; 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트; 트리스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 및 트리스-(2-메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트를 포함하나, 이들로 한정되지 않는다. 미국 특허 제 3,594,410호, 4,180,474호 및 4,382,135호에 개시된 바와 같은 폴리알콕실화 화합물의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르; 미국 특허 제 3,380,831호에 개시된 바와 같은 폴리에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트와 유사 화합물이 또한 유용하다. 다른 적합한 가교결합제가 당업자들에 널리 알려져 있다.

[0042] 바람직한 가교결합제는 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트("ALMA"), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 ("EGDMA"), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트("DEGDMA"), 프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 ("TMPTMA"), 글리시딜 메타크릴레이트, 2,2-디메틸프로판 1,3-디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디메타크릴레이트, 폴리(부탄디올)디아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리에톡시 트리아크릴레이트, 글리세릴 프로폭시 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨 모노하이드록시펜타아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0043] 가교결합제의 양은 광범위하게 달라질 수 있다. 일반적으로, 가교결합제의 양은 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%이다. 전형적으로, (메트)아크릴레이트 폴리머 대 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제의 중량비는 1:1 내지 10:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 9:1, 보다 바람직하게는 3:1 내지 7:1이다.

[0044] 가교결합제의 중합을 개시하거나 유도하는 광활성 성분이 본 발명의 감광성 조성물에 사용될 수 있다. 광활성 성분이 자유-래디칼을 생성하는 것, 예를 들어 중합 광개시제가 바람직하다. 광활성 성분의 예로 본 원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,343,885호의 칼럼 13, 라인 26에서 칼럼 17, 라인 18에 기술된 아조 화합물, 황함유 화합물, 금속염 및 캐물, 옥심, 아민, 다핵성 화합물, 유기 카보닐 화합물 및 이들의 혼합물; 9,10-안트라퀴논; 1-클로로안트라퀴논; 2-클로로안트라퀴논; 2-메틸안트라퀴논; 2-에틸안트라퀴논; 2-t-부틸안트라퀴논; 옥타메틸안트라퀴논; 1,4-나프토퀴논; 9,10-펜안트렌퀴논; 1,2-벤즈안트라퀴논; 2,3-벤즈안트라퀴논; 2-메틸-1,4-나프토퀴논; 2,3-디클로로나프토퀴논; 1,4-디메틸안트라퀴논; 2,3-디메틸안트라퀴논; 2-페닐안트라퀴논; 2,3-디페닐안트라퀴논; 3-클로로-2-메틸안트라퀴논; 레텐퀴논; 7,8,9,10-테트라하이드로나프탈렌퀴논; 및 1,2,3,4-테

트라하이드로벤조(a)안트라센-7,12-디온이 포함되나, 이들로만 한정되지 않는다. 또한 유용한 다른 광활성 성분은 미국 특허 제 2,760,863호에 기술되어 있으며, 비시널 (vicinal) 케트알도닐 알콜, 예를 들어 벤조인, 피발로인, 아크릴로인 에테르, 예컨대 벤조인 메틸 및 에틸 에테르; 알파-메틸벤조인, 알파-알릴벤조인 및 알파-페닐벤조인을 포함한 알파-탄화수소-치환된 방향족 아크릴로인을 포함한다. 미국 특허 제 2,850,445호; 2,875,047호; 3,097,096호; 3,074,974호; 3,097,097호 및 3,145,104호에 기술된 광활성 성분은 염료 및 환원제뿐 아니라 펜아진, 옥사진 및 퀴논계 염료; 미국 특허 제 3,427,161호; 3,479,185호; 및 3,549,367호에 기술된 벤조페논, 수소 공여체를 갖는 2,4,5-트리페닐이미다졸릴 다이머 및 이들의 혼합물이 또한 광개시제로 사용될 수 있다. 미국 특허 제 4,162,162호에 기술된 감광제가 광개시제 및 광억제제로 또한 유용하다. 자유 래디칼 발생제는 아니지만, 트리페닐포스핀이 촉매로서 광활성 화학 시스템에 포함될 수 있다. 이러한 자유 래디칼 발생제는 네거티브-작용성 광이미지성 조성물과 함께 사용하기에 특히 적합하다. 다른 광활성 성분, 예를 들어 포토애시드(photoacid) 발생제 또는 포토베이스 (photobase) 발생제가, 특히 포지티브-작용성 감광성 조성물에 적절히 사용될 수 있다. 이와 같은 포토애시드 및 포토베이스 발생제는 당업자들에 널리 알려져 있다.

[0045] 특히 적합한 광활성 성분은 3-페닐-5-이속사졸론/벤즈안트론, 2-t-부틸안트라퀴논; 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논; 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 및 디에톡시아세토페논을 포함한다. 그밖의 다른 적합한 광개시제는 Nippon Kagaku Kaisha No. 1192-199(1984)에 기술되어 있으며, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진과 3,3'-카보닐 비스(7-디에틸아미노쿠마린), 1-메틸-2-벤질메틸렌-1,2-디하이드로나프톨(1,2d)티아졸 또는 9-페닐아크리딘; 2-미캡토벤즈이미다졸과 9-페닐아크리딘; 및 3-페닐-5-이속사졸린과 9-플로오레논 또는 1-메틸-2-벤질메틸렌-1,2-디하이드로나프톨(1,2d)티아졸을 포함한다.

[0046] 바람직한 광활성 성분은 본 원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4,582,862호 (Berner 등)에 기술된 바와 같은 모리폴리노 및 s-페닐 그룹을 가지는 케톤이다. 바람직한 광활성 성분은 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온이다.

[0047] 광활성 성분의 혼합물이 임의로 사용될 수 있다. 두개의 광활성 성분이 사용되는 경우, 이들은 임의의 비, 예를 들어 99:1 내지 1:99의 비로 사용될 수 있다. 전형적으로, 광활성 성분은 조성물의 총 중량에 기초해 0.05 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량% 및 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 양으로 존재한다.

[0048] 바인더 폴리머, 가교결합제 및 광활성 성분을 용해시키거나 혼탁시키는 유기 용매가 본 발명에 사용될 수 있다. 예시적인 유기 용매로 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논, 메틸 이소아밀 케톤 및 2-헵타논; 다가 알콜 및 이들의 유도체, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노아세테이트, 디프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 모노아세테이트, 및 이들의 모노메틸, 모노에틸, 모노프로필, 모노부틸 및 모노페닐 에테르; 사이클릭 에테르 용매, 예를 들어 디옥산; 에스테르 용매, 예를 들어 메틸 라테이트, 에틸 라테이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 메틸 메톡시프로피오네이트 및 에틸 에톡시프로피오네이트; 및 아미드 용매, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, N-메틸-2-파롤리돈, 3-에톡시에틸 프로피오네이트, 2-헵타논, γ-부티로락톤 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 한정되지 않는다.

[0049] 본 발명의 조성물에 사용된 용매의 양은 조성물의 총 고체 함량을 45% 이상으로 제공하기에 필요한 양이다. 다른 특히 유용한 조성물은 총 고체 함량이 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상 및 65% 이상인 것이다.

[0050] 줄 방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 향상제, 충전제, 염료, 필름 형성제 등을 포함하나, 이들로만 한정되지 않는 다양한 임의 첨가제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 이러한 임의 첨가제는 포토레지스트 조성물중에 다양한 농도로 존재할 것이다. 예를 들어, 충전제 및 염료는 조성물의 건조 성분의 총 중량에 대해 약 5 내지 30 중량%의 양과 같이, 비교적 고농도로 존재할 수 있다.

[0051] 본 발명의 감광성 조성물은 전형적으로 폴리머 바인더, 가교결합제, 광활성 성분, 용매 및 임의 첨가제를 임의 순서로 배합함으로써 제조된다.

[0052] 본 발명의 감광성 조성물의 이점은 이들이 두께 50 μm 이상의 층을 단일 단계 코팅 공정으로 침착시키기 위해 사용될 수 있다는 것이다. 두께 60 μm 이상, 65 μm 이상, 70 μm 이상, 75 μm 이상, 80 μm 이상 및 90 μm 이상의 층이 본 발명에 따라 용이하게 침착될 수 있다. 특히, 두께 100 μm 이상, 예를 들어 130에서 140 μm 까지의 감광층이 본 발명에 따라 단일 단계 코팅 공정으로 달성될 수 있다. 단일 단계 공정이 사용될 수 있다 하더라도, 특정의 경우에는 예를 들어 200 μm 이상과 같이 목적하는 두께를 축적하기 위해 다중 코팅 단계를 이용

하는 것이 유리할 수 있다. 본 발명의 조성물은 다중-단계 코팅 공정으로도 이용될 수 있다.

[0053] 본 발명의 방법은 인쇄배선판, 리드 프레임(lead frame), 반도체 웨이퍼, 반도체 패키징 등을 포함하나, 이들로만 한정되지 않는 각종 전자 디바이스 기판상에 감광성 조성물을 침착시키기 위해 이용될 수 있다. 본 발명의 방법은 반도체 웨이퍼상에 금속 범프, 예를 들어 솔더 범프를 침착시키는데 특히 적합하다.

[0054] 본 발명의 방법에서, 감광성 조성물은 스핀 코팅, 딥 코팅, 롤러 코팅, 스크린 프린팅 등이 예시되나 이로만 한정되지 않는 적합한 방법에 의해 전자 디바이스 기판상에 배치될 수 있다. 특정 구체예에서, 감광성 조성물은 금속 범프를 침착시키는 방법에서 반도체 웨이퍼상에 스핀 코팅될 수 있다.

[0055] 설명을 목적으로, 본 발명은 반도체 웨이퍼상에 네거티브-작용성 감광성 조성물을 침착시키는 것과 관련하여 기술될 것이다. 제 1 공정 단계로, 소정량의 감광성 조성물을 반도체 웨이퍼상에 배치한다. 한 구체예로, 특히 반도체 웨이퍼상에 금속 범프를 침착시키기 위해 사용되는 경우, 감광성 조성물은 전도층상에 배치된다. 감광성 조성물의 구체적인 양은 감광성 조성물의 특정 성분 뿐만 아니라 생성된 감광층의 목적하는 두께에 따라 달라진다. 전형적으로, 감광성 조성물은 웨이퍼 중앙에 배치되며, 이때 웨이퍼는 정지 상태이거나, 회전된다.

그후, 웨이퍼는 목적하는 두께의 감광성 조성물층이 제공되도록 하기 위해 충분한 속도 및 시간으로 스핀되며, 이때 충은 웨이퍼를 가로지른 두께가 실질적으로 균일하다. 적합한 스핀 속도는 100 내지 1,500 rpm 이지만, 이보다 높거나 낮은 스핀 속도가 절실히 이용될 수 있다. 한 구체예로, 웨이퍼는 먼저 100 내지 700 rpm의 속도에서 일정 시간, 예를 들어 1 내지 20 초동안 스핀된 후, 500 내지 1,000 rpm의 속도에서 일정 시간, 예를 들어 1 내지 30 초동안 스핀된다. 웨이퍼는 소프트 베이킹전에 일정 시간동안 정지될 수 있다.

[0056] 두번째 단계로, 감광성 조성물을 소프트 베이킹하여, 즉 가열하여 용매를 확실히 증발시킨다. 소프트 베이킹은 전형적으로 웨이퍼를 예를 들어 65 내지 120 °C의 열판상에 일정 시간, 예를 들어 30 초 내지 5 분간 놓아둠으로써 수행된다. 세번째 단계에서, 소프트 베이킹 단계후, 톱사이드 에지 비드(topside edge bead)가 전형적으로 제거된다. 통상적인 에지 비드 제거가 절실히 사용될 수 있다. 이와 같은 에지 비드 제거동안 웨이퍼는 전형적으로 1,000 rpm 이하, 바람직하게는 700 rpm 이하의 속도로 스핀된다. 이어서, 네번째 단계로서, 감광성 조성물을, 예를 들어 90 내지 120 °C에서 3 내지 10 분간 하드 베이킹한다(hard baked). 하드 베이킹 단계후, 웨이퍼는 전형적으로 냉각된다.

[0057] 이어서, 감광성 조성물을 광활성 성분에 적절한 파장, 예를 들어 248 nm, 193 nm, 157 nm의 화학 조사선, EUV, e-빔 등을 이용하여 마스크를 통해 이미지화하여 릴리프 이미지를 제공한다. 바람직하게, 감광성 조성물은 365 nm에서 이미지화된다. 본 원에 사용된 "마스크"는 패턴을 이미지화하기 위해 사용되는 포토마스크 (photomask) 또는 아트워크(artwork)를 의미한다.

[0058] 따라서, 본 발명은 a) 반도체 웨이퍼상에 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머, 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제, 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하고; b) 반도체 웨이퍼를 50 μ m 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스피닝한 후; c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식으로 노광하는 단계를 특징으로 하여, 반도체 웨이퍼상에 릴리프 이미지를 형성하는 방법을 제공한다.

[0059] 노광후, 감광성 조성을 현상하여 패턴화 이미지를 제공한다. 용매, 수성 알칼리성 조성을 및 수성 산성 조성을과 같은 다양한 현상액이 사용될 수 있다. 바람직하게, 산성 조성을 및 보다 특히 산성 수성 조성을이 현상액으로 사용된다. 일반적으로, 유용한 수성 산성 현상액 조성을은 산 및 물을 함유한다. 산은 유기성 또는 무기성일 수 있으며, 유기성이 바람직하다. 적합한 산은 락트산, 프로피온산, 시트르산, 아세트산, 타르타르산, 글리콜 산등을 포함하나, 이들로만 한정되지 않는다. 산의 혼합물이 사용될 수도 있다. 전형적으로, 산성 현상액이 실온 내지 약 60 °C의 온도에서 사용된다. 바람직하게, 산성 현상액은 35 내지 45 °C의 온도에서 사용된다.

[0060] 반도체 웨이퍼상에 금속 범프를 침착시키는 방법에서, 감광성 조성물층은 감광층에 비어(vias)와 같은 어퍼쳐가 형성되도록 이미지화된다. 이 방법에서, 감광층은 전자 디바이스상의 전도층위에 배치된다. 감광성 조성을의 노광 및 후속한 현상은 감광성 조성을에 한정된 홀(hole)(비어)을 제공하며, 하부 전도층을 노출시킨다. 따라서, 후속 공정 단계는 한정된 홀(비어)을 갖는 금속 또는 합금 범프를 침착시키는 것이다. 금속 침착은 무전해 또는 전해 침착법에 의해 행해질 수 있다. 전해 금속 침착이 바람직하다. 전해 금속 침착법에서, 전자 디바이스 기판, 즉 반도체 웨이퍼는 음극으로 작용한다.

- [0061] 솔더로서 적합한 금속 또는 합금의 침착전에, 스퍼터링(sputtering), 무전해 침착 등에 의해 구리 또는 니켈과 같은 전도층을 침착시켜 언더(under)-볍프-금속을 형성할 수 있다. 이러한 언더-볍프-금속층은 두께가 전형적으로 1,000 내지 50,000 Å이며, 후속하여 도금되는 솔더 벽프에 대해 수화성 파운데이션 (foundation)으로 작용한다.
- [0062] 구리, 주석-납, 니켈, 금, 은, 팔라듐 등을 포함하나, 이들에만 한정되지 않는 각종 금속이 무전해적으로 침착될 수 있다. 무전해적으로 침착될 수 있는 적합한 금속 및 합금은 구리, 주석, 주석-납, 니켈, 금, 은, 주석-안티몬, 주석-구리, 주석-비스무스, 주석-인듐, 주석-은, 팔라듐 등을 포함하나, 이들에만 한정되지 않는다. 금속 도금조는 당업자들에 널리 알려져 있으며, 다양한 공급자, 예를 들어 Shipley Company(Marlborough, Massachusetts)로부터 용이하게 입수할 수 있다.
- [0063] 한 구체예로, 반도체 웨이퍼상의 금속 침착물이 솔더 벽프로서 유용하다. 따라서, 금속 벽프가 솔더가능한 금속 및 합금, 예를 들어 주석, 주석-납, 주석-구리, 주석-은, 주석-비스무스, 주석-구리-비스무스, 주석-구리-은 등인 것이 바람직하다. 솔더 벽프 파운데이션에 적합한 금속 및 합금은 모두 본 원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 5,186,383호; 5,902,472호; 5,990,564호; 6,099,713호 및 6,013,572호, 및 유럽 특허 출원 제 1 148 548호(Cheung 등)에 기술되어 있다. 예시적인 금속 및 합금은 주석; 구리 2 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.7 중량%인 주석-구리 합금; 은 20 중량% 미만, 바람직하게는 3.5 내지 10 중량%인 주석-은 합금; 비스무스 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 약 20 중량%인 주석-비스무스 합금; 및 은 5 중량% 미만, 바람직하게는 약 3.5 중량%, 구리 2 중량% 미만, 바람직하게는 약 0.7 중량%이고 나머지가 주석인 주석-은-구리 합금을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 한 구체예로, 솔더 벽프에 사용되는 합금은 납을 함유하지 않으며, 즉 납 함량이 10 ppm 이하이다.
- [0064] 일반적으로, 적합한 전해 금속 도금조는 산성이며, 산, 수용성 형태의 침착될 금속(들) 및 임의로 하나 이상의 유기 첨가제, 예를 들어 증백제(촉진제), 담체(억제제), 평탄화제, 연성 향상제, 습윤제, 조 안정화제(특히, 주석 함유 조의 경우), 그레인 리파이너(grain refiner) 등을 함유한다. 각 임의 성분의 존재 유무, 타입 및 양은 사용된 특정 금속 도금조에 따라 좌우된다. 금속 도금조는 일반적으로, 예를 들어 Shipley Company로부터 상업적으로 입수 가능하다.
- [0065] 주석-구리, 주석-비스무스, 주석-은, 주석-납 등의 경우에서와 같이, 이원 합금은 단일조로부터 침착될 수 있거나, 다중 도금조로부터 개별층으로 침착된 후, 리플로우되어 합금을 형성할 수 있다. 리플로우 기술은 미국 특허 제 6,013,572호에 기재되어 있다. 리플로우는 전형적으로 잔존 감광성 조성물의 제거후 수행된다.
- [0066] 상기 공정에서, 감광성 조성물은 도금되지 않은 영역에 대한 보호층으로 작용한다. 금속 침착후, 잔류 감광성 조성물을, 예를 들어 상업적으로 입수 가능한 N-메틸파롤리돈("NMP") 기본 스트리퍼(stripiper)를 사용하여 약 40 내지 69 °C의 온도에서 스트리핑한다. 적합한 스트리퍼는 다양한 공급자, 예를 들어 Shipley-SVC(Sunnyvale, California)로부터 상업적으로 입수 가능하다.
- [0067] 따라서, 본 발명은 또한, a) 반도체 웨이퍼상에 중합 단위로 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 모노머를 포함하는 바인더 폴리머, 하나 이상의 자유-래디칼적으로 중합가능한 가교결합제, 하나 이상의 광활성 성분 및 유기 용매를 포함하고 물을 실질적으로 함유하지 않으며 총 고체 함량이 45% 이상인 감광성 조성물을 배치하고; b) 반도체 웨이퍼를 50 μm 이상의 실질적으로 균일한 두께를 가지는 감광성 조성물층을 제공하기에 충분한 속도 및 시간으로 스퍼닝한 후; c) 감광성 조성물층을 화학 조사선에 이미지 방식으로 노광하며; d) 감광성 조성물의 노광층을 현상하여 패턴화 영역을 제공하고; e) 금속을 패턴화 영역으로 침착시킨 다음; f) 노광된 감광성 조성물을 제거하여 금속 벽프를 가지는 반도체 웨이퍼를 제공하는 단계를 특징으로 하여, 반도체 웨이퍼상에 금속 벽프를 형성하는 방법을 제공한다.
- [0068] 하기 실시예는 본 발명의 추가적인 다양한 측면을 나타내기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 어떠한 식으로든 제한하고자 하지 않는다.
- [0069] 실시예 1
- [0070] 하기 표에 기술된 성분들을 제시된 양으로 배합하여 감광성 조성물을 제조하였다. 조성물의 총 고체 함량은 60% 이상이었다.

표 1

성분	양(중량%)
용매중의 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 코폴리머	80
디펜타에리스리톨 모노하이드록시 펜타아크릴레이트	17
2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온	2
2-이소프로필티옥산톤	0.7
기타 첨가제	0.3

발명의 효과**실시예 2**

실시예 1로부터의 조성물을 다음과 같이 반도체 웨이퍼상에 스핀 코팅하였다. 조성물(6 ml)을 정지 웨이퍼상의 중앙부상에 분배하고, 웨이퍼를 500 rpm에서 5 초간 스핀하여 조성물을 웨이퍼를 가로질러 스프레딩한 후, 700 rpm에서 스피닝하였다. 이후, 웨이퍼의 후면으로부터 에지 비드를 제거하고, 웨이퍼를 스피닝없이 60 초간 이완시켰다. 그후, 조성물을 75 °C, 열판상에서(오프-접촉(off-contact)) 소프트 베이킹(3 분간)하였다. 소프트 베이킹후, 웨이퍼를 500 rpm에서 스피닝하면서 용매와 30 초동안 접촉시켜 톱사이드 에지 비드를 제거하였다. 그후, 조성물을 100 °C, 열판상에서(오프-접촉) 30 초간 하드 베이킹한 후, 냉각시켰다. 웨이퍼상의 조성물 두께는 약 100 μm 이었다.

실시예 3

실시예 2로부터의 코팅 웨이퍼를 365 nm에서 마스크를 통해 이미지화하였다. 그후, 이미지화된 조성물을 락트산으로 현상하여 패턴화 감광성 조성물을 제공하였다.