



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월03일

(11) 등록번호 10-2172939

(24) 등록일자 2020년10월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 232/08 (2006.01) *C08F 222/06* (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 232/08 (2013.01)
C08F 222/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7005100
- (22) 출원일자(국제) 2017년07월28일
 심사청구일자 2020년06월09일
- (85) 번역문제출일자 2019년02월20일
- (65) 공개번호 10-2019-0037268
- (43) 공개일자 2019년04월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/044281
- (87) 국제공개번호 WO 2018/022952
 국제공개일자 2018년02월01일
- (30) 우선권주장
 62/367,857 2016년07월28일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US20120129101 A1
 (뒷면에 계속)
- (73) 특허권자
 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드
 일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2초메 5-8
- (72) 발명자
 냅, 브라이언
 미국, 오하이오 44141, 브렉스빌, 브렉스빌 로드 9921
 번즈, 세릴
 미국, 오하이오 44141, 브렉스빌, 브렉스빌 로드 9921
- (74) 대리인
 특허법인씨엔에스

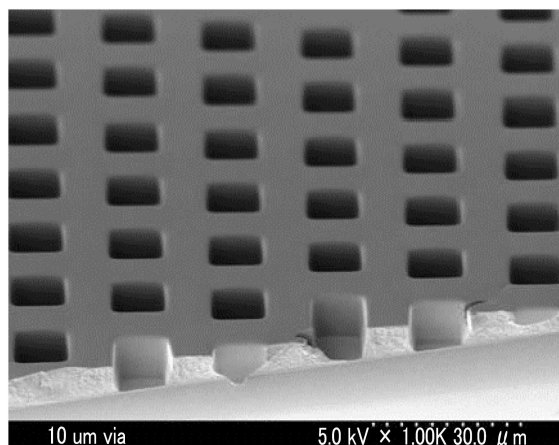
전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 무수나드산 중합체 및 그로부터 유래한 감광성 조성물

(57) 요약

무수나드산의 각종 비닐 첨가 중합체를 개시한다. 해당 중합체의 실시예는 무수나드산과 각종 광범위한 노르보르넨형 단량체의 공중합체 및 삼원중합체를 포함한다. 무수나드산 중합체는, 포지티브와 네가티브 양쪽 모두의 감광성 조성물 형성에 유용하며, 상기 조성물은 유전율이 낮고 열적으로 안정적인 고해상도 화상형성필름 형성이 가능하고, 따라서 각종 초소형전자 디바이스 및 광전자 디바이스 제조에 유용하게 쓰일 수 있다.

대표도 - 도3a

(52) CPC특허분류

G03F 7/0045 (2013.01)

G03F 7/0046 (2013.01)

G03F 7/0226 (2013.01)

G03F 7/0233 (2013.01)

G03F 7/031 (2013.01)

G03F 7/327 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02002093263 A1

JP2004002753 A

KR1020150127294 A

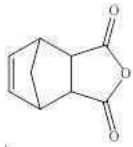
US20140322647 A1

CN1828418 A

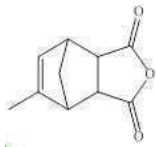
명세서

청구범위

청구항 1

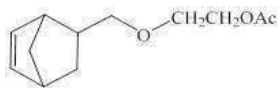


3a,4,7,7a-테트라히드로-4,7-메타노이소벤조푸란-1,3-디온 (무수나트산); 및

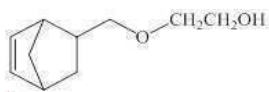


5-메틸-3a,4,7,7a-테트라히드로-4,7-메타노이소벤조푸란-1,3-디온

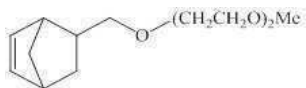
으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는 제1 반복단위; 및



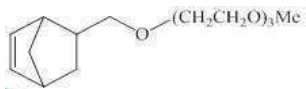
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에틸 아세테이트 (NBCH₂GlyOAc);



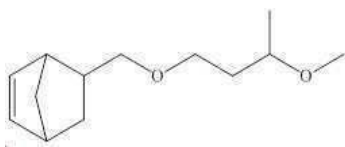
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에탄올 (NBCH₂GlyOH);



트리옥사노나넨노르보르넨 (NBTON);



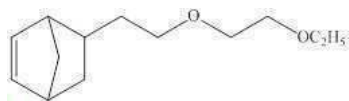
테트라옥사도데칸노르보르넨 (NBTODD);



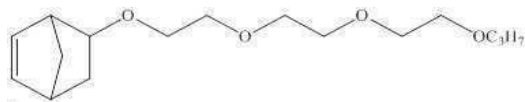
5-(3-메톡시부톡시)메틸-2-노르보르넨 (NB-3-MBM);



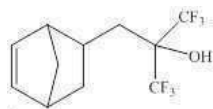
5-(3-메톡시프로폭시)메틸-2-노르보르넨 (NB-3-MPM);



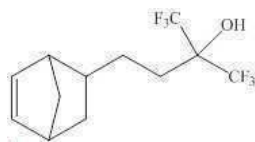
5-(2-(2-에톡시에톡시)에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;



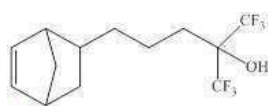
5-(2-(2-(2-프로폭시에톡시)에톡시)에톡시)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;



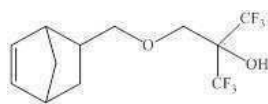
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB);



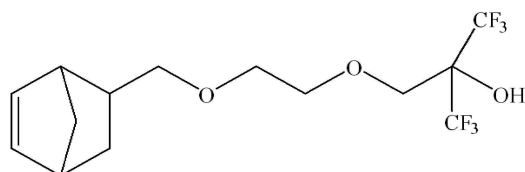
4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH2NB);



5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH2CH2NB);



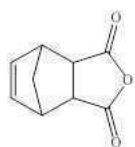
2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올; 및



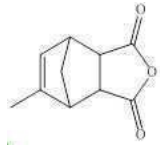
2-((2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올(GlyHFIPNB)

로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는 제2 반복단위로 이루어진, 공중합체.

청구항 2



3a,4,7,7a-테트라히드로-4,7-메타노이소벤조푸란-1,3-디온 (무수나드산); 및

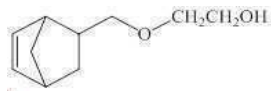


5-메틸-3a,4,7,7a-테트라히드로-4,7-메타노이소벤조푸란-1,3-디온

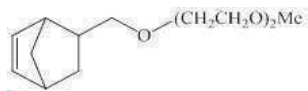
으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는 제1 반복단위;



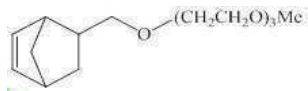
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에틸 아세테이트 (NBCH₂GlyOAc);



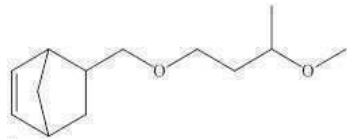
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에탄올 (NBCH₂GlyOH);



트리옥사노나넨노르보르넨 (NBTON);



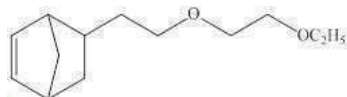
테트라옥사도데칸노르보르넨 (NBTODD);



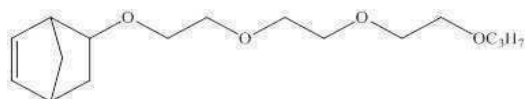
5-(3-메톡시부톡시)메틸-2-노르보르넨 (NB-3-MBM);



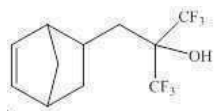
5-(3-메톡시프로폭시)메틸-2-노르보르넨 (NB-3-MPM);



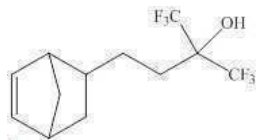
5-(2-(2-에톡시에톡시)에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;



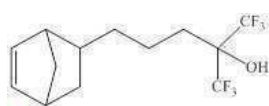
5-(2-(2-(2-프로폭시에톡시)에톡시)에톡시)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;



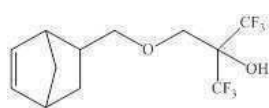
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB);



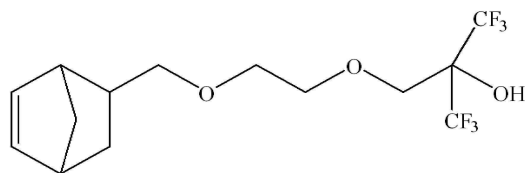
4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB);



5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB);

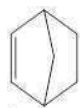


2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올; 및

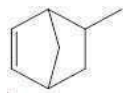


2-((2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올(GlyHFIPNB)

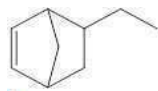
로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는 제2 반복단위; 및



비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NB);



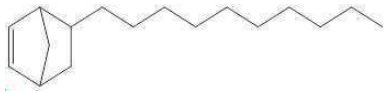
5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (MeNB);



5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (EtNB);



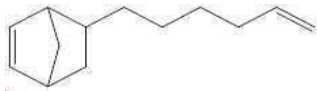
5-헥실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (HexNB);



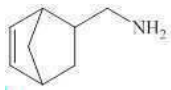
5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (OctNB);



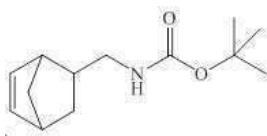
5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (DecNB);



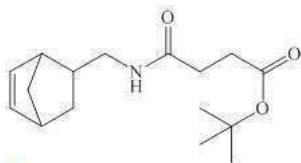
5-(헥스-5-엔-1-일)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (헥세닐NB);



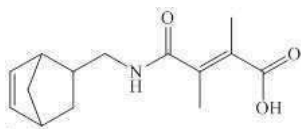
비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메탄아민;



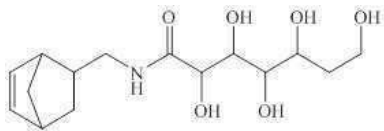
tert-부틸 (비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)카바메이트;



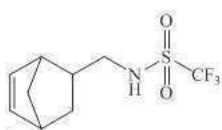
tert-부틸 4-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)아미노)-4-옥소부타노에이트;



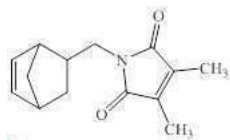
(E)-4-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)아미노)-2,3-디메틸-4-옥소부트-2-엔산;



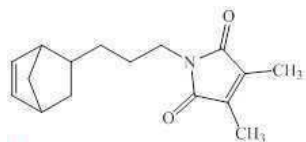
N-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-2,3,4,5,7-펜타하이드록시헵탄아미드;



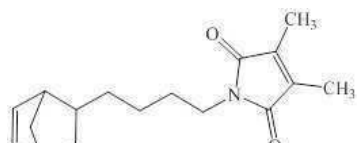
N-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1-트리플루오로메탄술폰아미드;



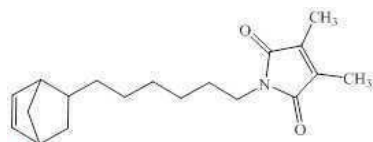
1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (MeDMMINB);



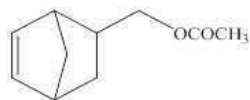
1-(3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로필)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (PrDMMINB);



1-(4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부틸)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (BuDMMINB);



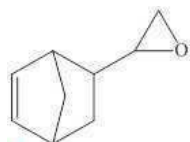
1-(6-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)헥실)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (HexDMMINB);



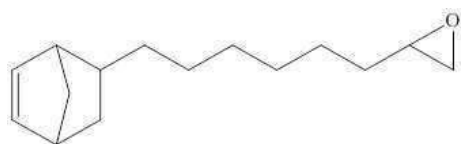
비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트 (NBMeOAc);



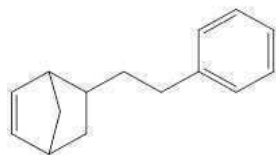
2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)옥시란 (MGENB);



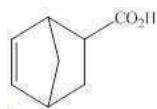
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)옥시란;



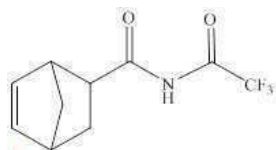
2-(6-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)헥실)옥시란;



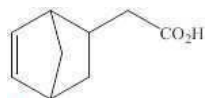
5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PENB);



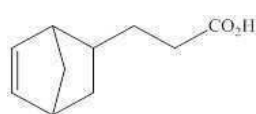
비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복시산;



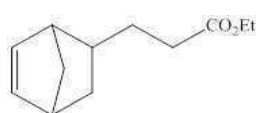
N-(2,2,2-트리플루오로아세틸)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복사미드;



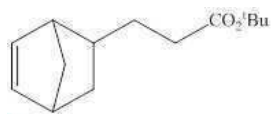
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H);



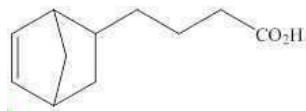
3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H);



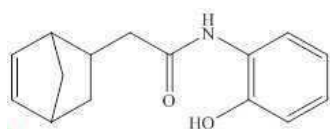
에틸 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로파노에이트;



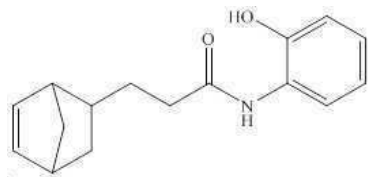
tert-부틸 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로파노에이트;



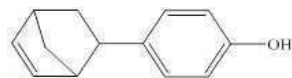
4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부탄산 (NBCH₂CH₂CH₂CO₂H);



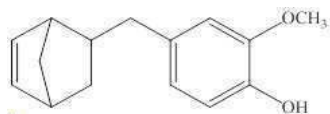
2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-N-(2-히드록시페닐)아세트아미드;



3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-N-(2-히드록시페닐)프로판아미드;



4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페놀; 및



4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-2-메톡시페놀

로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는 제3 반복단위로 이루어진, 삼원중합체.

청구항 3

제 1항에 기재된 공중합체에 있어서,

상기 공중합체는,

무수나드산과 트리옥사노나넨노르보르넨의 공중합체;

무수나드산과 테트라옥사도데칸노르보르넨의 공중합체;

무수나드산과 5-(3-메톡시프로폭시)메틸-2-노르보르넨의 공중합체;

무수나드산과 5-(3-메톡시부톡시)메틸-2-노르보르넨의 공중합체;

무수나드산과 5-(2-(2-에톡시에톡시)에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔의 공중합체; 및

무수나드산과 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 공중합체.

청구항 4

제 2항에 기재된 삼원중합체에 있어서,

상기 삼원중합체는,

무수나드산, 트리옥사노나넨노르보르넨 및 5-(헥스-5-엔-1-일)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔의 삼원중합체;

무수나드산, 트리옥사노나넨노르보르넨 및 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트의 삼원중합체; 및

무수나드산, 트리옥사노나넨노르보르넨 및 2-((2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올의 삼원중합체

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 삼원중합체.

청구항 5

(i) 무수나드산과 트리옥사노나넨노르보르넨의 공중합체;

무수나드산과 테트라옥사도데칸노르보르넨의 공중합체;

무수나드산과 5-(3-메톡시프로폭시)메틸-2-노르보르넨의 공중합체;

무수나트산과 5-(3-메톡시부톡시)메틸-2-노르보르넨의 공중합체;

무수나트산과 5-(2-(2-에톡시에톡시)에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔의 공중합체; 및

무수나트산과 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 1항에 기재된 공중합체;

(ii) 광활성화합물; 및

(iii) 용매로 이루어진, 조성물.

청구항 6

(i) 무수나트산, 트리옥사노나넨노르보르넨 및 5-(헥스-5-엔-1-일)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔의 삼원중합체;

무수나트산, 트리옥사노나넨노르보르넨 및 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트의 삼원중합체; 및

무수나트산, 트리옥사노나넨노르보르넨 및 2-((2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올의 삼원중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 제 2항에 기재된 삼원중합체;

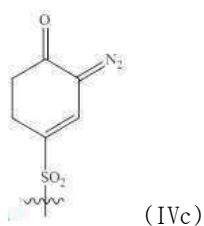
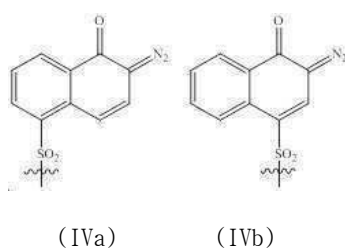
(ii) 광활성화합물; 및

(iii) 용매로 이루어진, 조성물.

청구항 7

제 5항에 기재된 조성물에 있어서,

상기 광활성화합물은, 구조식 (IVa)로 나타나는 1,2-나프토크논디아지드-5-술포닐 부분(moiety), (IVb)으로 나타나는 1,2-나프토크논디아지드-4-술포닐 부분, 또는 이의 조합이거나,

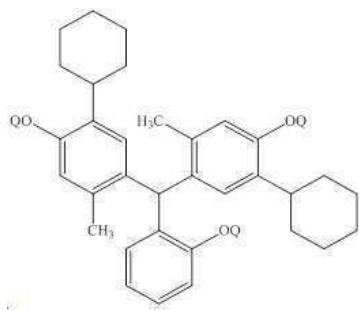


또는 구조식 (IVc)로 나타나는 술포닐 벤조퀴논 디아지드기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

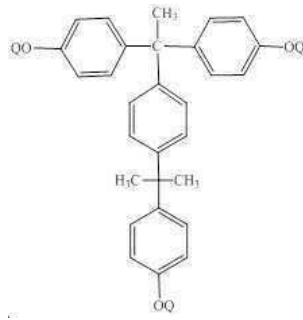
청구항 8

제 7항에 기재된 조성물에 있어서,

상기 광활성화합물은,

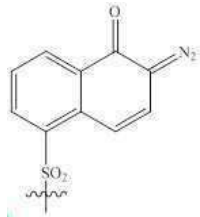


또는

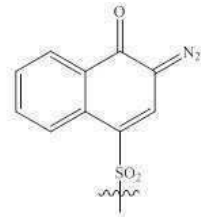


이고,

여기에서, Q 중 적어도 하나는 식 (IVa) 또는 (IVb)의 기이며,



(IVa)

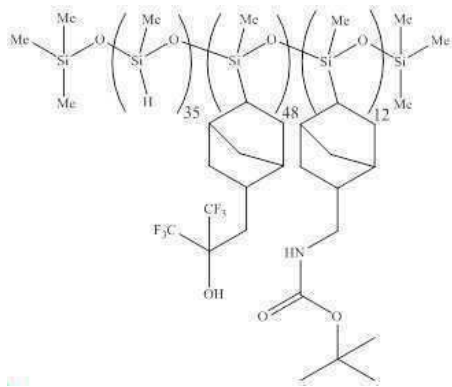


(IVb)

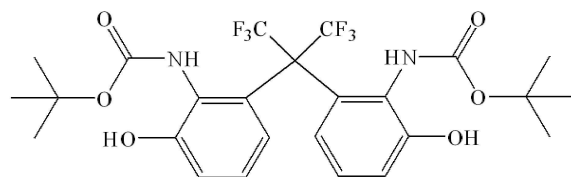
나머지 Q는 수소인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 9

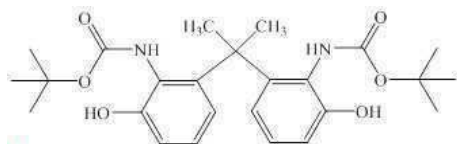
제 5항에 기재된 조성물에 있어서,



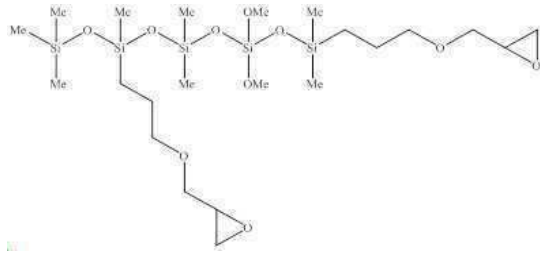
;



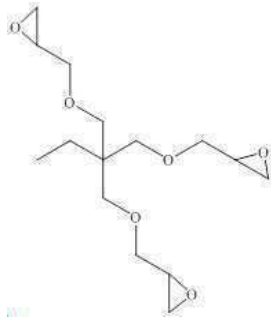
디-tert-부틸 ((페플루오로프로판-2,2-디일)비스(6-히드록시-2,1-페닐렌))디카바메이트;



디-tert-부틸 (프로판-2,2-디일비스(6-히드록시-2,1-페닐렌))디카바메이트;



실리콘 변성 에폭시 수지;



2,2'-(((2-에틸-2-((옥시란-2-일메톡시)메틸)프로판-1,3-디일)비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란);

비스페놀 A 에피클로로히드린계 에폭시 수지;

폴리프로필렌 글리콜 에피클로로히드린계 에폭시 수지;

비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄;

p-tert-부틸 페놀의 글리시딜 에테르;

폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PEGDGE);

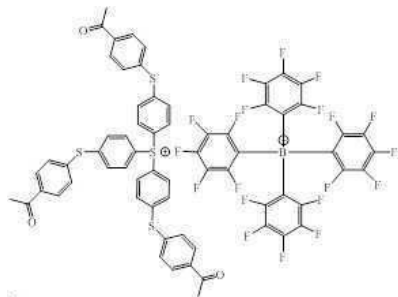
폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PPGDGE)

및 이들을 임의로 조합한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 가교제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

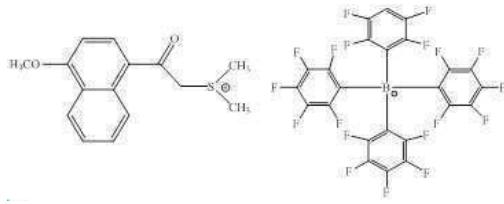
청구항 10

제 5항에 기재된 조성물에 있어서,

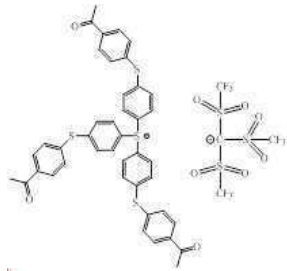
상기 광활성화합물은



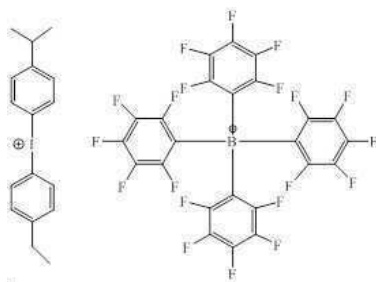
트리스(4-((4-아세틸페닐)티오)페닐)술포늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트;



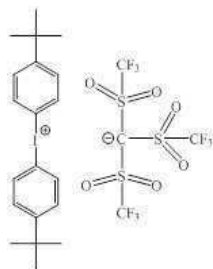
(2-(4-메톡시나프탈렌-1-일)-2-옥소에틸)디메틸술포늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트;



트리스(4-((4-아세틸페닐)티오)페닐)술포늄 트리스((트리플루오로메틸)술포닐)메타니드;



(4-에틸페닐)(4-이소프로필페닐)요도늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트;



디-(p-t-부틸페닐)요도늄 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타니드 및

이들을 임의로 조합한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 광산발생제인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 11

적층 반도체 소자를 포함하고,

적층물은 제 5항에 기재된 조성물로 구성되는 것을 특징으로 하는, 반도체 디바이스.

청구항 12

재배선층 (redistribution layer, RDL) 구조, 칩 스택(chip stack) 구조, 또는 상보형 금속 산화 반도체 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 이미지 센서 탭 구조 중 1개 이상을 포함하고,

상기 구조는 제 5항에 기재된 조성물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 광전자 디바이스.

청구항 13

제 5항에 기재된 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 필름.

청구항 14

제 5항에 기재된 조성물을 기판에 코팅하여 필름을 형성하는 단계;

마스크와 함께 광선으로 노광하여 상기 필름을 패터닝하는 단계;

노광 후 상기 필름을 현상하여 광패턴을 형성하는 단계; 및

가열하여 상기 필름을 경화하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 초소형전자 디바이스 또는 광전자 디바이스의 제조용 필름 형성 방법.

청구항 15

제 5항에 기재된 조성물을 경화하여 얻은 경화물.

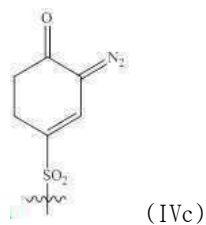
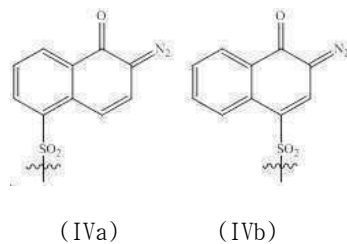
청구항 16

제 15항에 기재된 경화물을 포함하는 광전자 디바이스.

청구항 17

제 6항에 기재된 조성물에 있어서,

상기 광활성화합물은, 구조식 (IVa)로 나타나는 1,2-나프토크논디아지드-5-술포닐 부분(moiety), (IVb)으로 나타나는 1,2-나프토크논디아지드-4-술포닐 부분, 또는 이의 조합이거나,

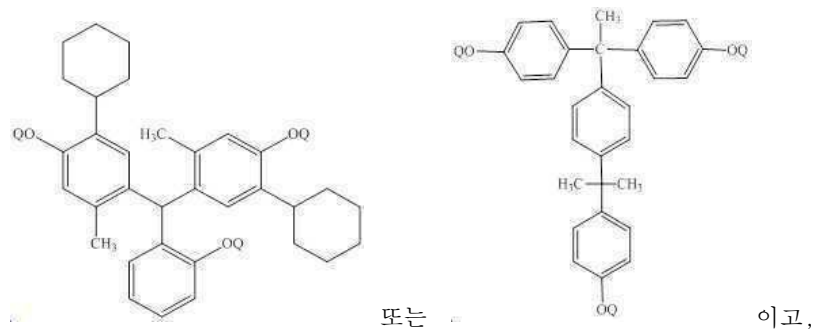


또는 구조식 (IVc)로 나타나는 술포닐 벤조퀴논 디아지드기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

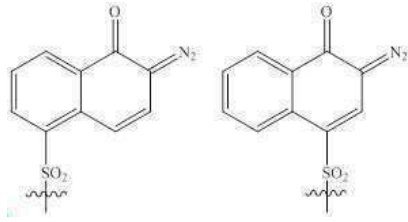
청구항 18

제 17항에 기재된 조성물에 있어서,

상기 광활성화합물은,



여기에서, Q 중 적어도 하나는 식 (IVa) 또는 (IVb)의 기이며,



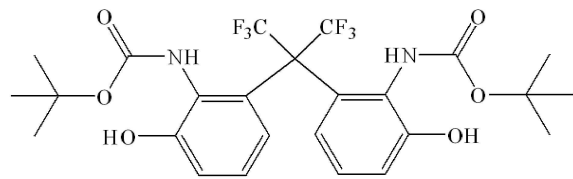
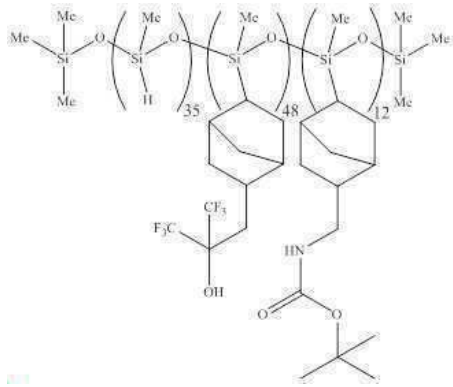
(IVa)

(IVb)

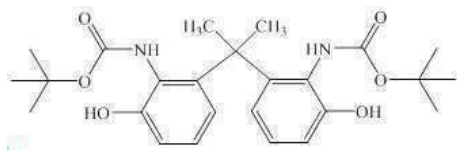
나머지 Q는 수소인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 19

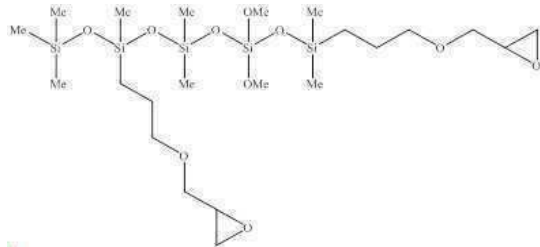
제 6항에 기재된 조성물에 있어서,



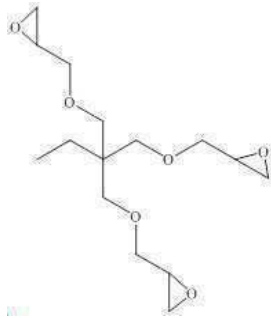
디-tert-부틸 ((퍼플루오로프로판-2,2-디일)비스(6-히드록시-2,1-페닐렌))디카바메이트;



디-tert-부틸 (프로판-2,2-디일비스(6-히드록시-2,1-페닐렌))디카바메이트;



실리콘 변성 에폭시 수지;



2,2'-(((2-에틸-2-((옥시란-2-일메톡시)메틸)프로판-1,3-디일)비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란);

비스페놀 A 에피클로로하이드린계 에폭시 수지;

폴리프로필렌 글리콜 에피클로로하이드린계 에폭시 수지;

비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄;

p-tert-부틸 페놀의 글리시딜 에테르;

폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PEGDGE);

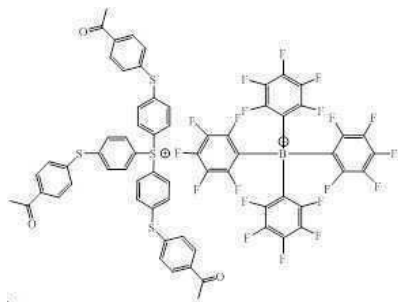
폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PPGDGE)

및 이들을 임의로 조합한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 가교제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물.

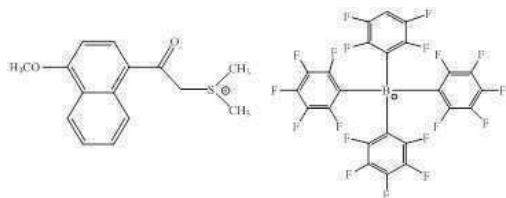
청구항 20

제 6항에 기재된 조성물에 있어서,

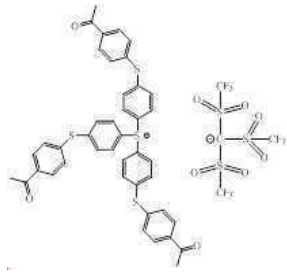
상기 광활성화합물은



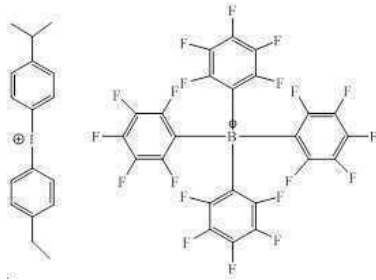
트리스(4-((4-아세틸페닐)티오)페닐)술포늄 테트라키스(피플루오로페닐)보레이트;



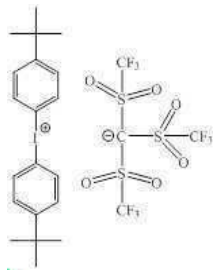
(2-(4-메톡시나프탈렌-1-일)-2-옥소에틸)디메틸술포늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트;



트리스(4-((4-아세틸페닐)티오)페닐)술포늄 트리스((트리플루오로메틸)술포닐)메타니드;



(4-에틸페닐)(4-이소프로필페닐)요도늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트;



디-(p-t-부틸페닐)요도늄 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타니드 및

이들을 임의로 조합한 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 광산발생제인 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 21

재배선층 (redistribution layer, RDL) 구조, 칩 스택(chip stack) 구조 또는 상보형 금속 산화 반도체 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 이미지 센서 덤 구조 중 1개 이상을 포함하고, 상기 구조는 제 5항에 기재된 조성물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 초소형전자 디바이스.

청구항 22

제 15항에 기재된 경화물을 포함하는 초소형전자 디바이스.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 인용

[0002] 본원은 2016년 7월 28일자로 출원하여 본원에 인용된 미국가출원 제 62/367,857호의 권리를 주장하고 있다.

[0003] 사진화상형성필름 형성에 유용한, 무수나트산 및 노르보르넨형 단량체를 함유하는 각종 중합체와 그 조성물이 개시되어 있다. 해당 중합체는 산화 폴리알킬렌 펜던트기 등을 함유하는 노르보르넨형 반복단위를 포함한다. 이들 중합체는 각종 다양한 감광성 조성물 형성에 유용하며, 스페이서로 사용 가능하고 광패터닝 성질을 가지고 있어 다양한 반도체 부품 제조에 적합한 필름을 형성한다. 해당 조성물로 형성한 필름은, 초소형전자 디바이스 및 광전자 디바이스에 쓰이는, 사진화상형성성을 가지며 유전율이 낮고 열적으로 안정적인 층을 제공한다.

배경 기술

[0004] 초소형전자 디바이스의 크기가 줄어들수록 소형 사이즈의 엄격한 요구조건을 만족시킬 수 있는 신규 재료의 수요가 높아지고 있다. 특히 메모리 및 논리집적회로(IC), 액정디스플레이(LCD), 유기발광다이오드(OLED), 기타 무선주파수(Rf)/마이크로웨이브 디바이스에 쓰이는 각종 초소형전자 패키지의 제조에 있어서 서브미크론 디바이스의 구조형상이 일반적인 것으로 자리매김하고 있다. 예를 들어 무선주파수집적회로(RFIC), 마이크로머신집적회로(MMIC), 스위치, 커플러, 페이스시프터, 표면탄성파(SAW) 필터, SAW 듀플렉서 등의 디바이스의 경우, 최근에는 서브미크론 크기로 제조되는 것이 보통이다.

[0005] 사이즈가 소형일수록 용량성 커플링(capacitive coupling)으로 인해 인접한 신호선 사이, 혹은 신호선과 디바이스의 특정 요소 (예를 들어 화소전극 등) 사이에서 발생하는 크로스토크(cross-talk)를 저감 또는 제거하기 위해 저유전율의 유전체가 필요해지게 된다. 초소형전자 디바이스에는 다양한 저유전율 재료가 쓰이고 있으나, 광전자 디바이스에 적용할 경우 해당 재료는 반드시 가시광선 스펙트럼에서 폭넓게 투명해야 하며, 광전자 디바이스의 기타 소자와는 호환성이 없을 고온처리(300℃ 이상)를 필요로 하지 않고, 또한 저렴하며 대규모 광전자 디바이스 제조를 실현할 수 있어야 한다.

[0006] 따라서, 별도의 화상형성층을 증착하는 수고를 덜 수 있도록, 자가화상형성층을 형성 가능한 재료의 보급이 바람직하다. 이러한 재료는 아울러, 기판에 도포하기가 용이해야 하고, 유전율이 낮고 (5 이하), 250℃를 넘는 온도에서 열안정성을 보여야 한다. 물론, 상기 재료의 보다 저렴한 입수 가격, 나아가, 포지티브 또는 네가티브 톤 활상성, 수성염기 현상성, 열응력(heat stress) 후의 고투명성, 및 경화온도에서의 중량저손실 등의 특징 또한 중요한 요소이다. 저렴한 아크릴성 중합체가 뛰어난 활상성질을 가지며 수성염기로 현상이 가능하다는 사실은, 예를 들어 일본공개특허 H05-165214가 보고하고 있으며, 한편 일본공개특허 2003-162054는 아크릴성 올레핀 수지를 포함하는 방사선 감응 수지조성물을 개시한다. 한편, 폴리이미드는 비슷하게 뛰어난 열안정성을 가지는 것으로 보고되어 있다. 그러나 이들 재료는 여러 면에서 모자란 점이 있어 본 명세서가 정의하는 용도에는 적합하지 않다. 예를 들어, 아크릴은 고열(다시 말해 200℃ 이상의 온도)에서의 열안정성을 요구하는 용도에는 적합하지 않고, 일반적으로 대부분의 폴리이미드는 수성염기 현상성을 필요로 하는 포지티브 톤 또는 네가티브 톤

제조에는 유용하지 않으며 원하는 만큼 투명하지도 않기 때문에, 일부 광전자 디바이스에는 결코 쓰이지 못한다. 일부 폴리이미드 및 폴리벤족사졸은 비록 유전율(dielectric constant)이 낮은 하되, 유전율(permittivity)이 충분히 낮지는 않아 배선밀도와 신호속도가 강화된 고도의 집적 디바이스 및/또는 소형 디바이스에 적용할 수는 없다. 아울러 폴리이미드 및 폴리벤족사졸은 모두 300℃를 넘는 고온의 경화온도를 요구하기 때문에 대다수의 용도에 적합하지 않다. 이러한 폴리이미드 재료의 예로는 일본특허 제 3,262,108호에 개시된, 폴리이미드 전구체와 디아조퀴논형 화합물로 이루어진 포지티브 톤 광감성 수지를 들 수 있다.

[0007] 일반적으로, 상술한 제조 방법은 감광성을 가지는 특정한 중합체를 사용하여 상기의 전자 분야 또는 광전자 분야 용도에 적합한 각종 조성물을 형성할 수 있다. 예를 들어, 본원에도 인용되어 있는 미국특허 제 8,748,074호 및 미국특허 제 8,753,790호는, 펜던트 페놀기를 가지는 노르보르넨형 반복단위가 특정한 초소형전자 분야의 용도, 일반적으로는 포지티브 톤 사진화상형성 조성물에 유용한 대신 네가티브 톤 화상 형성에는 적합하지 않다는 사실을 개시하고 있다.

[0008] 나아가, 상기의 특허가 보고하는 중합체는, 적합한 방사선으로 이미지 형태(image-wise)의 노광을 실시하고 수성매질에서 현상한 후에 상기 조성물이 나타내는 용해특성을 향상할 목적으로 퍼플루오로 알킬 치환 단량체를 포함하고 있다. 그러나, 전자 분야에 있어서 플루오린의 존재는 그다지 바람직하지 않으므로, 플루오르화 단량체를 함유하는 중합체의 사용이 제한된다는 문제가 있다. 예를 들어, 전자 디바이스 제조에 쓰이는 유전성(dielectric) 중합체가 포함하는 플루오르화물은 금속 부식을 일으킬 수 있다. 나아가, 플루오르화 단량체, 이를테면 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올(HFANB)을 함유하는 중합체는 단가가 높아지기 때문에 해당 분야에서의 적합성이 크게 떨어지게 된다.

[0009] 따라서, 광패터닝 성질을 가지는 동시에, 그 중에서도, 포지티브 톤 제조 시 무노광 영역으로의 필름 두께(즉, 낮은 암부손실율(dark field loss)), 경화 후의 낮은 열 리플로우(thermal reflow), 하류측 공정의 제조 스텝, 예를 들어 재배선층(RDL)을 포함하는 디바이스 및/또는 용매 제거분리 작업에 적용되는 각종 화학물질 및 공정 조건에 대한 향상된 안정성을 유지하고, 비용효율 또한 뛰어난 영구유전체가 필요해진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 그러므로, 본 발명의 목적은, 각종 전자 디바이스 및/또는 광전자 디바이스 제조 용도에 적합한 상기의 성질을 가지는 유기중합체 재료를 제공하는 것이다. 또한 본 발명의 목적은, 원하는 용도에 따라서 포지티브 톤 조성물 또는 네가티브 톤 조성물로 조정해서 사용 가능한 감광성 조성물을 제공하는 것이다.

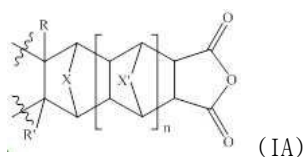
[0011] 본 발명의 다른 목적 및 청구 범위는 이하의 명세서에서 후술한다.

과제의 해결 수단

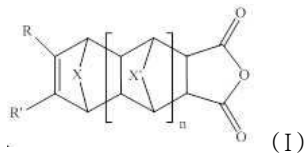
[0012] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도, 무수나드산으로부터 유래한 각종 중합체가 뛰어난 광패터닝 성질을 보인다는 사실을 발견하였다. 예를 들어, 상기 중합체를 포함하는 조성물은, 적합한 광활성화합물의 존재 하에서 적합한 현상매(developing medium)를 적용한 후, 적합한 “이미지 형태”의 활성화광선을 적용하면 포지티브 톤 화상뿐만 아니라 네가티브 톤 화상을 둘 다 형성한다. 형성한 화상은, 상기에 열거한 각종 전자 디바이스 및 광전자 디바이스의 제조에 적합한 서브미크론 크기이다.

[0013] 따라서 본 발명은,

[0014] a) 식 (I)의 단량체로부터 유래한 식 (IA)의 제 1 반복단위와,



[0015]



[0016]

[0017]

[0018]


[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

(여기에서,

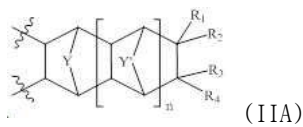
 는 기타 반복단위와 결합이 발생하는 위치를 나타내고,

n은 0~3의 정수이며,

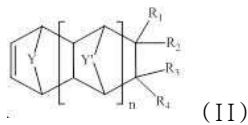
X 및 X'는 동일하거나 상이하며, CH₂ 및 CH₂-CH₂로부터 각각 독립적으로 선택되고, 여기에서 CH₂ 또는 CH₂-CH₂는 (C₁-C₆)알킬, O 및 S로 필요에 따라 치환되며,

R 및 R'는 동일하거나 상이하며 수소 및 (C₁-C₆)알킬로부터 각각 독립적으로 선택된다)

b) 식 (II)의 단량체로부터 유래한 식 (IIA)의 제 2 반복단위



[0023]



[0024]

[0025]


[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

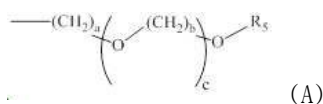
(여기에서,

 는 기타 반복단위와 결합이 발생하는 위치를 나타내고,

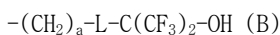
n은 0~3의 정수이며,

Y 및 Y'는 동일하거나 상이하고, CH₂, CH₂-CH₂, O 및 S로부터 각각 독립적으로 선택되며,

R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 식 (A)의 1가기(monovalent group) 및 식 (B)의 1가기로부터 선택되고,



[0030]



[0031]

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

여기에서,

a는 0~3의 정수이고,

b는 1~4의 정수이고,

c는 1~4의 정수이고,

L은 결합, O 및 S로부터 선택되고,

R₅는 수소, 메틸, 에틸, 플루오르화 또는 퍼플루오르화 메틸 혹은 에틸, 직쇄 또는 분지 치환 또는 미치환 (C₃-C₁₂)알킬, 치환 또는 미치환 (C₃-C₈)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₁-C₁₂)알킬(C₃-C₈)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₆-C₁₀)아릴, 치환 또는 미치환 (C₁-C₁₂)알킬(C₆-C₁₀)아릴, 치환 또는 미치환 (C₂-C₁₂)아실, 및 치환 또는 미치환 (C₇-C₁₁)아로일로부터 선택되고,

나머지 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠, 메틸, 에틸, 플루오르화 또는 퍼플루오르화 메틸 혹은 에틸, 직쇄 또는 분지 치환 또는 미치환 (C₃-C₁₂)알킬, 치환 또는 미치환 (C₁-C₆)알콕시, 치환 또는 미치

환 (C_3-C_8)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C_7-C_{12})비시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C_7-C_{12})트리시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C_1-C_{12})알킬(C_3-C_8)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C_6-C_{10})아릴, 및 치환 또는 미치환 (C_1-C_{12})알킬 (C_6-C_{16})아릴로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되고, 상기 치환기는, 할로겐, 히드록시, (C_1-C_6)알킬, (C_1-C_6)알콕시, (C_2-C_6)알케닐, (C_3-C_8)시클로알킬, (C_7-C_{12})비시클로알킬, (C_1-C_6)알콕시(C_3-C_6)알킬, (C_1-C_6)알콕시(C_3-C_8)시클로알킬, 및 (C_1-C_6)알콕시(C_7-C_{12})비시클로알킬로부터 선택된다)

[0039] 를 포함하는, 중합체를 제공한다.

[0040] 본 발명의 또 다른 양태에서는, 상술한 중합체, 광활성화합물 및 용매를 포함하는 조성물을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0041] 본 발명에 따른 실시형태를 하기의 첨부도면 및/또는 화상을 참조 하여 다음과 같이 설명한다. 도면은 설명을 목적으로 디바이스의 부품을 단순화하여 도시한 것이다.

도 1은 본 발명의 중합체 실시형태의 전단의존성(shear dependence) 또는 요변성(thixotropic) 성질을 도시한다.

도 2a는 본 발명의 조성물 실시형태로부터 얻은 선 및 공간 패턴의 포지티브 톤 리소그래피 화상의 광학 현미경 사진이다.

도 2b는 본 발명의 또 다른 조성물 실시형태로부터 얻은 선 및 공간 패턴의 포지티브 톤 리소그래피 화상의 광학 현미경 사진이다.

도 3a는 본 발명의 또 다른 조성물 실시형태로부터 얻은 10 μ m 비어홀(via) 배열 패턴의 포지티브 톤 리소그래피 화상을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도 3b는 도 3a의 10 μ m 비어홀 중 하나의 단면도를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도 4a는 본 발명의 또 다른 조성물 실시형태로부터 얻은 10 μ m 비어홀 배열 패턴의 포지티브 톤 리소그래피 화상을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도 4b는 도 4a의 10 μ m 비어홀 중 하나의 단면도를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

도 5a-5d는 열 사이클 테스트(thermal cycling test)를 실시한, 본 발명의 감광성 접착 조성물 실시형태를 포함하는 구리 배열 패턴의 광학 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명에 따른 실시형태는 본 명세서에 기재된, 식 (I)의 단량체로부터 유래한 식 (IA)의 무수나트산형 반복단위와, 식 (II)의 단량체로부터 유래한 식 (IIA)의 반복단위를 적어도 하나 가지는 중합체를 포함하되, 이에 한정되지는 않는 각종 중합체 및 조성물을 망라한다. 본 발명의 중합체는 적어도 1종의 광활성화합물과 조합할 경우 감광성 조성물로서 유용하게 쓰일 수 있다. 해당 조성물은 초소형전자 디바이스 및 광전자 디바이스의 제조에 쓰이는 층으로서 유용한 사진화상형성필름을 형성할 수 있다. 다시 말해, 활성광선(actinic radiation)에 의해 이미지 형태(image-wise)의 노광을 실시한 후, 상기 층(또는 필름)을 현상하여 패턴층(또는 패턴 필름)을 형성할 수 있으며, 상기 패턴은 그를 통해 층(또는 필름)을 노광시켰던 화상을 반영한다. 이러한 방식으로, 상기 초소형전자 및/또는 광전자 디바이스의 일부거나, 혹은 일부가 될 구조를 마련할 수 있다.


[0043] 본 명세서에서 쓰이는 용어는 다음과 같은 의미를 가진다.

[0044] 관사 "a", "an", "the"를 사용한 경우, 명시적으로 하나의 대상에 한정되지 않는 한, 복수의 대상까지 포함하는 것으로 간주한다.

[0045] 본 명세서 및 명세서에 첨부된 특허청구의 범위가 기재하는 성분, 반응조건 등의 양을 나타내는 숫자, 수치 및/또는 표현은 해당 값을 얻기 위해 실시한 측정의 각종 불확정요소를 반영하고 있으므로, 별도의 기재가 없는 한, 전부 "약(about)"이라는 표현을 포함하는 사례인 것으로 간주한다.

[0046] 본 명세서가 숫자범위를 개시할 경우, 상기 범위는 연속적이며, 해당 범위의 최대값과 최소값뿐만 아니라 상기 최대값과 최소값 사이의 모든 값을 포함하는 것으로 간주한다. 상기 범위가 정수값에 관한 경우, 범위의 최대값

과 최소값 사이의 모든 정수를 포함하게 된다. 나아가 특징 또는 특성을 설명할 목적으로 복수의 범위를 제시했다면, 상기 복수의 범위를 조합하는 것도 가능하다. 다시 말해, 별도의 지시가 없는 한, 본 명세서가 개시하는 모든 범위는 해당 범위가 포함하는 모든 하위 범위를 망라한다. 예를 들어 "1 내지 10"이라는 범위를 제시했을 경우, 해당 범위는 최소값 1과 최대값 10 사이의 모든 하위 범위를 포함하는 것으로 간주해야 한다. 1과 10 사이의 하위 범위의 예로는, 1~6.1, 3.5~7.8, 5.5~10 등을 들 수 있으며, 여기에 한정되지는 않는다.

- [0047] 본 명세서에서 기호 ""은, 도시된 기의 구조에 따라, 또 다른 반복단위, 혹은 또다른 원자, 분자, 기, 부분과 함께 결합을 형성하는 위치를 가리킨다.
- [0048] 본 명세서에서 "히드로카빌"은 탄소 및 수소원자를 함유하는 기의 라디칼을 가리키며, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 등을 들 수 있지만 여기에 한정되지는 않는다. "할로히드로카빌"은 적어도 하나의 수소가 할로겐으로 치환된 히드로카빌기를 말한다. 퍼할로카빌은 모든 수소가 할로겐으로 치환된 히드로카빌기를 말한다. "헤테로히드로카빌"은 적어도 하나의 수소가 헤테로 원자로 치환된 히드로카빌기를 말한다. 해당 헤테로 원자의 예로는 O, S, N, Si, P 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0049] 본 명세서에서 "(C₁-C₁₅)알킬"이라는 표현은 메틸기 및 에틸기, 아올러 직쇄형 또는 분지형 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 및 그 외의 각종 동족체(homolog)를 포함한다. 특히 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, 및 tert-부틸 등이다. "(C₁-C₁₅)알콕시", "(C₁-C₁₅)티오알킬", "(C₁-C₁₅)알콕시(C₁-C₁₅)알킬", "히드록시(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알킬카르보닐", "(C₁-C₁₅)알콕시카르보닐(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알콕시카르보닐", "아미노(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)알킬아미노", "(C₁-C₁₅)알킬카르바모일(C₁-C₁₅)알킬", "(C₁-C₁₅)디알킬카르바모일(C₁-C₁₅)알킬", "모노- 또는 디-(C₁-C₁₅)알킬아미노(C₁-C₁₅)알킬", "아미노(C₁-C₁₅)알킬카르보닐", "디페닐(C₁-C₁₅)알킬", "페닐(C₁-C₁₅)알킬", "페닐카르보닐(C₁-C₁₅)알킬" 및 "페녹시(C₁-C₁₅)알킬" 등과 같은 파생 표현도 마찬가지로 해석될 수 있다.
- [0050] 본 명세서에서 "시클로알킬"이라는 표현은 알려져 있는 환상 라디칼을 모두 포함한다. "시클로알킬"의 대표적 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등을 포함하나 이에 한정되지는 않는다. "시클로알콕시", "시클로알킬알킬", "시클로알킬아릴", "시클로알킬카르보닐" 등과 같은 파생 표현도 마찬가지로 해석될 수 있다.
- [0051] 본 명세서에서 "(C₂-C₆)알케닐"이라는 표현은, 에테닐기 및 직쇄형 또는 분지형 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기 및 헥세닐기를 포함한다. 마찬가지로, "(C₂-C₆)알키닐"이라는 표현은 에티닐기 및 프로필기, 그리고 직쇄형 또는 분지형 부티닐기, 펜티닐기 및 헥시닐기를 포함한다.
- [0052] 본 명세서에서 "(C₁-C₁₅)퍼플루오로알킬"이라는 표현은 상기 알킬기의 모든 수소원자가 불소원자로 치환된 것을 의미한다. 구체적 예로는 트리플루오로메틸기와 펜타플루오로에틸기, 그리고 직쇄형 또는 분지형 헵타플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기, 운데카플루오로펜틸기 및 트리데카플루오로헥실기를 포함한다. "(C₁-C₁₅)퍼플루오로알콕시"의 파생 표현도 마찬가지로 해석될 수 있다.
- [0053] 본 명세서에서 "(C₆-C₁₀)아릴"이라는 표현은 치환 또는 미치환의 페닐 또는 나프틸을 가리킨다. 치환 페닐 또는 치환 나프틸의 구체적 예로는 o-, p-, m-톨릴, 1,2-, 1,3-, 1,4-크실릴, 1-메틸나프틸, 2-메틸나프틸 등을 포함한다. "치환 페닐" 또는 "치환 나프틸"은 본 명세서가 정의하거나 해당분야에서 알려진 것 중에서 가능한 치환기를 모두 포함한다. "(C₆-C₁₀)아릴술포닐"의 파생 표현도 마찬가지로 해석될 수 있다.
- [0054] 본 명세서에서 "(C₆-C₁₀)아릴(C₁-C₄)알킬"이라는 표현은 본 명세서가 정의하는 (C₆-C₁₀)아릴이 본 명세서가 정의하는 (C₁-C₄)알킬에 결합되어 있는 것을 가리킨다. 대표적인 예로는 벤질, 페닐에틸, 2-페닐프로필, 1-나프틸메틸, 2-나프틸메틸 등을 포함한다.
- [0055] 본 명세서에서 "(C₁-C₆)아실"이라는 표현은 "(C₁-C₆)알카노일"과 같은 의미를 가지며, 구조적으로는 "R-CO-"으로 나타낼 수 있으며, 여기서 R은 본 명세서에서 정의하는 (C₁-C₅)알킬이다. 더욱이 "(C₁-C₅)알킬카르보닐"도 (C₁-C₅)아실과 같은 의미를 가질 수 있다. 특히 "(C₁-C₅)아실"은 포밀, 아세틸 또는 에타노일, 프로파노일, n-부타노일 등을 의미할 수 있다. "(C₁-C₆)아실록시" 및 "(C₁-C₄)아실록시알킬"과 같은 파생 표현도 마찬가지로 해석될

수 있다. 마찬가지로, "(C₇-C₁₁)아로일"은 벤조일, 톨루오일, 나프토일 등을 의미할 수 있다.

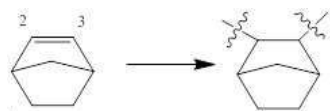
[0056] "할로젠" 또는 "할로"는 클로로, 플루오로, 브로모 및 요도(iodo)를 의미한다.

[0057] 광의의 의미로, 용어 "치환(substituted)"은 유기화합물의 허용 가능한 치환기를 모두 포함하는 것으로 해석될 수 있다. 본 명세서에 개시된 일부 특정 실시형태에 있어서, 용어 "치환"은 (C₁-C₆)알킬, (C₂-C₆)알케닐, (C₁-C₆)퍼플루오로알킬, 페닐, 히드록시, -CO₂H, 에스테르, 아마이드, (C₁-C₆)알콕시, (C₁-C₆)티오알킬, (C₁-C₆)퍼플루오로알콕시, -NH₂, Cl, Br, I, F, -NH(C₁-C₆)알킬, 및 -N((C₁-C₆)알킬)₂로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기로 치환하는 것을 말한다. 그러나 해당 실시형태에서는 당업자에게 알려져 있는 적절한 그 외의 치환기를 사용할 수도 있다.

[0058] 본문, 스킴(scheme), 실시예, 표에 있어서 원자가 원자가(valence)를 만족시키지 못할 경우, 해당 원자를 만족하는 적절한 숫자의 수소원자를 가지는 것으로 간주하도록 한다.

[0059] 본 명세서에 있어서, 용어 "중합체 조성물" 또는 "공중합체 조성물"은 거의 동일한 의미로 쓰이며, 적어도 한 개의 합성중합체 또는 공중합체뿐만 아니라, 상기 중합체 합성에 따르는 개시제, 용매 또는 기타 원소의 잔존물을 포함하는 것을 의미하며, 상기 잔존물은 해당 중합체에 공유결합적(covalently)으로 결합되지는 않는다. "중합체" 또는 "중합체 조성물"의 일부로 간주되는 상기 잔존물 및 기타 원소는 통상적으로 중합체와 혼합 또는 혼성되어(co-mingled), 용기, 또는 용매 혹은 분산매체 사이에서 전달될 때 중합체와 함께 남는 경향을 보인다. 중합체 조성물은 또한, 중합체 합성 후에 첨가되어 상기 조성물에 특정한 성질을 부여하거나 개선하는 물질을 포함할 수도 있다. 상기 물질에는 용매, 향산화제, 광개시제, 감광제 및 기타 물질이 포함되나, 이에 한정되지 않으며, 이들에 관해서는 하기에서 보다 자세하게 설명한다.

[0060] 용어 "유래(derived)"는 중합체 반복단위를, 예를 들어 식 (I)에 따른 다환 노르보르넨형 단량체로부터 중합(형성)하는 것을 의미하며, 여기서, 결과적으로 얻은 중합체는 하기와 같이 노르보르넨형 단량체의 2,3 연쇄(enchainment)에 의해 형성된다.



[0061]

[0062] 용어 "저유전율(low K)"은 일반적으로 열형성 이산화규소의 유전율(3.9)보다 낮은 유전율을 의미하며, "저유전율 재료"라는 표현을 쓸 경우, 5 미만의 유전율을 가지는 재료를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0063] "감광성(photodefinable)"은 본 발명의 실시형태에 따른 중합체 조성물과 같은 재료, 또는 재료 조성물의 특징을 나타내는 표현으로, 패턴층 또는 구조 내부(into), 안(in) 및 그 자체(of itself)에 형성되는 성질을 말한다. 달리 말하자면, "감광성층"은 상술한 패턴층 또는 구조의 형성에, 감광성층 위에 형성된 또 다른 재료의 층, 예를 들어 포토레지스트층을 필요로 하지 않는다. 즉, 상기 특징을 가지는 중합체 조성물을 패턴형성구상(scheme)에 채택하여 패턴필름/층 또는 구조를 형성할 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 상기 구상은 감광성 재료 또는 층의 "이미지 형태의 노광(imagewise exposure)"을 포함한다. 이미지 형태의 노광이란, 층의 선택부위를 활성광선에 노출시키고, 선택되지 않은 부위는 활성광선 노출에서 보호하는 것을 의미한다.

[0064] 문구 "촉매 포토닉형성 물질(material that photonically forms a catalyst)"은 "활성광선"에 노출되었을 때, 붕괴, 분해, 또는 기타 방식을 통해 스스로의 분자조성물을 변형시켜 중합체에서 가교반응을 개시할 수 있는 화합물을 형성하는 물질을 의미하며, 여기서 용어 "활성광선"이란, 분자조성물에서 상술한 변화를 일으킬 수 있는 방사선을 모두 포함하는 용어이다. 예를 들어, 방사선 발생원과는 상관없이 모든 파장의 자외선 및 가시광선이 여기에 해당하며, 아울러 적절한 X선 또는 전자빔원에서 발생한 방사선도 포함된다. "촉매를 포토닉형성하는" 적합한 물질의 예로는 광산발생제 및 광염기발생제를 들 수 있으나 이에 한정되지는 않으며, 여기에 대해서는 하기에 보다 자세하게 설명하도록 한다. 일반적으로 "촉매 포토닉형성 물질"은 적절한 온도로 가열하는 경우에도 촉매를 형성한다는 사실에도 주목할 필요가 있다. 상기 노광은 때로 네가티브 톤 화상 현상 후에 실시하는 것이 바람직하며, 적절한 방사선으로 전면노광(blanket exposure)을 하여 현상 후 화상을 고착하도록 한다.

[0065] 조성물과 관련하여, 예를 들자면 "경화조성물(cured composition)"과 같은 방식으로 쓰이는 용어 "경화(cure/curing)"는, 조성물이 포함하는 가교성분의 적어도 일부가 적어도 부분적으로 가교하는 것을 의미한다. 본 발명의 일부 실시형태에서는 가교를 통해 현상제에 용해되지 않도록 중합체 필름을 변형하고, 일부 다른 실

시형태에서는 중합체 필름이 일반적으로 쓰이는 용매에 용해되지 않는다. 당업자는 가교의 존재와 정도(가교밀도)를 각종 방법, 이를테면 동적기계분석(DMA)으로 판정할 수 있음을 이해할 것이다. 해당 방법은 코팅 또는 중합체의 유리 필름(free film)의 유리전이온도 및 가교밀도를 판정한다. 경화물질의 이러한 물리적 성질은 가교망의 구조와 밀접하게 연관되어 있다. 가교밀도값이 높을수록 코팅 또는 필름에서의 가교 정도는 높아진다.

[0066] 단량체

본 발명에 따른 중합체 실시형태의 일부로서 본 명세서에 기재되어 있는 각종 단량체는 해당 분야에서 일반적으로 알려져 있는 것이다. 일반적으로, 본 발명의 중합체는 광범위한 "다환(polycyclic)" 반복단위를 망라한다. 본 명세서에서 정의하는 바와 같이, 용어 "다환 올레핀" 또는 "폴리시클로올레핀"은 같은 의미이며, 양쪽 모두 본 발명의 중합체 조제에 쓰이는 단량체 화합물의 일부를 가리키는 데 쓰일 수 있다. 상기 화합물 또는 단량체의 대표적인 예로는 "노르보르넨형" 단량체를 들 수 있으며, 여기에서는 일반적으로, 하기와 같은 노르보르넨 부분을 적어도 하나 포함하는 부가 중합가능한 단량체 (또는 결과적 반복단위)를 나타낸다.

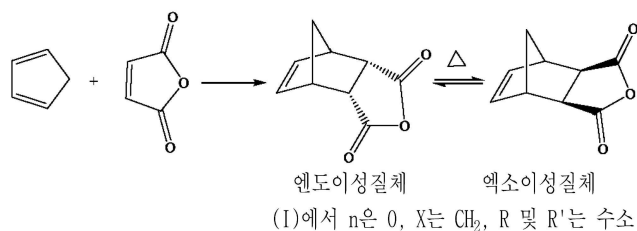


본 발명에 따른 실시형태가 포함하는 것 중에서 가장 단순한 노르보르넨형 단량체 또는 다환 올레핀 단량체는 노르보르넨 자체이며, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔이라고도 한다. 그러나, 본 명세서에서 쓰이는 용어 노르보르넨형 단량체 또는 반복단위는, 노르보르넨 자체뿐만 아니라 그 외의 치환 노르보르넨, 혹은 치환 또는 미치환의 고급 환상 유도체를 포함한다. 상기 단량체의 대표적인 예로는 비시클로[2.2.2]옥트-2-엔, 1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌, 1,4,4a,5,6,7,8,8a-옥타히드로-1,4-에폭시-5,8-메타노나프탈렌 등을 들 수 있다.

특히, 식 (I)의 범주에 포함되는 몇몇 무수나드산형 단량체는 해당 분야에서 이미 알려져 있으며 당업자에게 주지의 방법으로 합성하는 것이 가능하다. 특히 본 명세서에서 쓰이는 식 (I)의 단량체의 조제에 쓰이는 각종 출발물질은 이미 주지의 물질이며, 시중에서 쉽게 입수할 수 있다. 본 발명이 채택하는 단량체와 각종 전구체화합물은, 인용문헌이 보고하고 본 명세서에서 보다 구체적으로 설명한 유사 화합물의 조제에 사용했던 방법으로 조제하여도 좋다.

일반적으로, 식 (I)(n은 0, X는 CH₂, R 및 R'는 수소)의 단량체를 저렴하게 조제하는 방법은, 시클로펜타디엔(CPD)을 무수말레산과 적절한 반응 온도, 통상적으로 승온에서 반응시키는 딜스-앨더(Diels-Alder) 첨가 반응에 의해 식 (I)(n은 0, X는 CH₂, R 및 R'는 수소)의 단량체를 형성하는 것으로, 대개 하기의 반응 스킴(scheme) I로 나타낼 수 있다.

[0072] 스킴 I

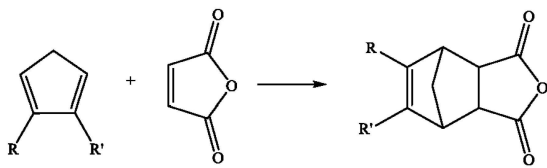


스킴 I에 나타난 바와 같이, 형성된 무수나드산은 2종의 입체이성질체, 즉 엔도이성질체(endo isomer)와 엑소이성질체(exo isomer)로서 존재한다. 일반적으로, 동적생성물(kinetic product)인 엔도이성질체를 먼저 형성하고, 이어서 각종 온도로 가열하면 엔도이성질체는 열이성화(isomerized thermally)를 일으켜 엑소이성질체로 변환한다. 예를 들어, 엔도 무수나드산을 190℃를 넘는 온도에서 약 2시간 동안 가열하면 엔도/엑소이성질체의 비율이 45/55인 공정조성물(eutectic composition)을 얻게 된다. 예를 들어, R. Madan, et al., Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 621-663 (1998)을 참조하라. 엔도/엑소이성질체의 비율은 후술하는 본 발명의 중합체 형성에 적합한 비율이어야 함을 알아야 한다.

그 밖에도, 식 (I)(n은 0, X는 CH₂)의 각종 출발 단량체를, 스킴 II에 나타난 바와 같이, 적합한 출발 디엔, 예를 들어 2,3-(C₁-C₆)디알킬-시클로펜타디엔과 무수말레산, 혹은 필요에 따라 적절하게 치환한 무수말레산을 채택

하여 비슷한 방식으로 조제할 수 있다. 아울러, X가 CH₂가 아닌 식 (I)의 기타 단량체 조제에 유사한 방법을 적용해도 좋다.

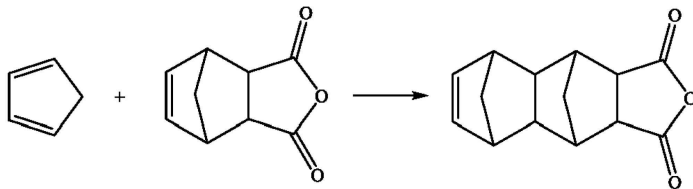
스킴 II



(I)에서 n은 0, X는 CH₂

마찬가지로, 식 (I)(n이 1, 2 또는 3)의 기타 각종 단량체를, 딜스-앨더형 반응에서 시클로펜타디엔을 디엔으로, 스킴 I 또는 스킴 II에서 얻은 초기부가물(initial adduct)을 디에노필로 사용하여, 비슷하게 조제할 수 있다. 이상의 과정을 스킴 III에서 설명하며, 여기에서 식 (I)(n은 0, X는 CH₂, R 및 R'는 수소)의 단량체는 스킴 I에서 얻은 부가물에서 조제한 것으로, 딜스-앨더 반응 조건 하에서 시클로펜타디엔과 추가적으로 반응시킨다.

스킴 III



(I)에서 n은 1, X는 CH₂, R 및 R'는 수소

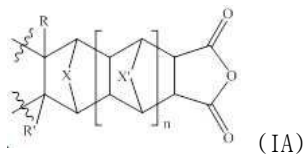
즉, 식 (I)의 범주에 속하는 각종 기타 단량체는 당업자가 용이하게 이해 가능한 신규 방식으로 제조하거나, 혹은 인용문헌에 기재된 각종 주지의 방법 중 하나로 조제해도 좋다는 사실을 알 수 있다. 아울러, 식 (I)의 범주에 속하는 일부 단량체는, 시중에서 쉽게 입수가 가능하다.

본 명세서에 기재된 식 (II) 및 (III)의 각종 기타 단량체 역시 주지의 물질이며, 시중에서 쉽게 구매할 수 있다. 또한 식 (II) 및 (III)의 단량체를 상술한 것과 비슷한 방식으로 합성할 수도 있다.

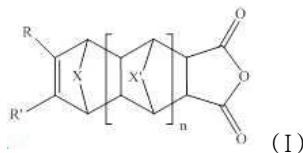
중합체

본 발명의 한 양태에 있어서,

a) 식 (I)의 단량체로부터 유래한 식 (IA)의 제 1 반복단위와,



(IA)



(I)

(여기에서,

는 기타 반복단위와 결합이 발생하는 위치를 나타내고,

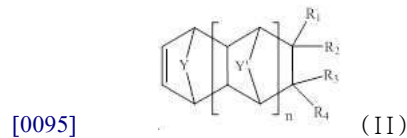
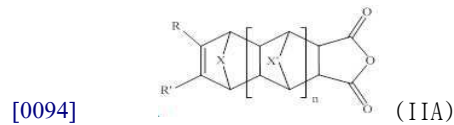
n은 0~3의 정수이며,

X 및 X'는 동일하거나 상이하며, CH₂ 및 CH₂-CH₂로부터 각각 독립적으로 선택되고, 여기에서 CH₂ 또는 CH₂-CH₂는


(C₁-C₆)알킬, O 및 S로 필요에 따라 치환되며,

[0092] R 및 R'는 동일하거나 상이하며 수소 및 (C₁-C₆)알킬로부터 각각 독립적으로 선택된다)

[0093] b) 식 (II)의 단량체로부터 유래한 식 (IIA)의 제 2 반복단위



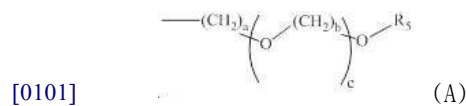
[0096] (여기에서,

[0097]  는 기타 반복단위와 결합이 발생하는 위치를 나타내고,

[0098] n은 0~3의 정수이며,

[0099] Y 및 Y'는 동일하거나 상이하고, CH₂, CH₂-CH₂, O 및 S로부터 각각 독립적으로 선택되며,

[0100] R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 식 (A)의 1가기 및 식 (B)의 1가기로부터 선택되고,



[0102] -(CH₂)_a-L-C(CF₃)₂-OH (B)

[0103] 여기에서,

[0104] a는 0~3의 정수이고,

[0105] b는 1~4의 정수이고,

[0106] c는 1~4의 정수이고,

[0107] L은 결합, O 및 S로부터 선택되고,

[0108] R₅는 수소, 메틸, 에틸, 플루오르화 또는 퍼플루오르화 메틸 혹은 에틸, 직쇄 또는 분지 치환 또는 미치환 (C₃-C₁₂)알킬, 치환 또는 미치환 (C₃-C₈)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₁-C₁₂)알킬(C₃-C₈)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₆-C₁₀)아릴, 치환 또는 미치환 (C₁-C₁₂)알킬(C₆-C₁₀)아릴, 치환 또는 미치환 (C₂-C₁₂)아실, 및 치환 또는 미치환 (C₇-C₁₁)아로일로부터 선택되고,

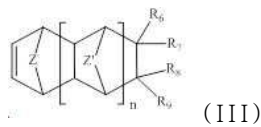
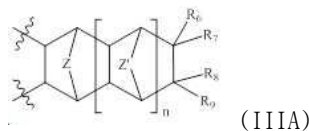
[0109] 나머지 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠, 메틸, 에틸, 플루오르화 또는 퍼플루오르화 메틸 혹은 에틸, 직쇄 또는 분지 치환 또는 미치환 (C₃-C₁₂)알킬, 치환 또는 미치환 (C₁-C₆)알콕시, 치환 또는 미치환 (C₃-C₈)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₇-C₁₂)비시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₇-C₁₂)트리시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₁-C₁₂)알킬(C₃-C₈)시클로알킬, 치환 또는 미치환 (C₆-C₁₀)아릴, 및 치환 또는 미치환 (C₁-C₁₂)알킬(C₆-C₁₆)아릴로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택되고, 상기 치환기는, 할로젠, 히드록시, (C₁-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시, (C₂-C₆)알케닐, (C₃-C₈)시클로알킬, (C₇-C₁₂)비시클로알킬, (C₁-C₆)알콕시(C₃-C₆)알킬, (C₁-C₆)알콕시(C₃-C₈)시클로알킬, 및 (C₁-C₆)알콕시(C₇-C₁₂)비시클로알킬로부터 선택된다)

[0110] 를 포함하는, 중합체를 제공한다.

[0111] 유리하게, 무수나드산 반복단위가 상술한 각종 엔도/엑소이성질체 비율로 존재하는, 본 명세서에 기재된 무수나드산의 중합체를 얻을 수 있다는 사실을 확인하였다. 놀랍게도, 순수 엑소 무수나드산으로 형성된 중합체는, 유

기용매는 물론, 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 등의 현상용매에서 높은 용해도를 나타내는 것을 발견하였다. 더욱 중요한 사실은, 순수 엑소 무수나드산으로부터 형성된 중합체는, 후술하는 특정 실시예에도 기재된 바와 같이, 요변성 성질을 나타낸다는 것이다. 본 명세서에서 사용되는 "요변성(thixotropy)"은 시간의존성 전단 박화(shear thinning) 성질을 가리킨다. 다시 말해, 중합체 용액이 정적 조건 하에서는 높은 점도를 나타내고 응력(stress)이 가해지면 유동하는(점도가 감소하고 박화하는) 것을 말한다(시간의존성 점도). 중합체 용액이 본래의 고점도 상태를 회복하기까지 일정한 시간이 걸린다. 따라서, 본 발명의 중합체는 정적 조건에서는 점도가 높고 응력 하에서는 쉽게 유동해야 하는 특정 용도 분야에서 대단히 유용할 수 있다. 예를 들어, 반도체 디바이스 등을 포함하는 각종 전기 및/또는 기계 부품의 제조 과정에서 중합성 재료의 언더필(fill)을 필요로 하는 경우가 있다.

[0112] 본 발명의 한 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 각각 식 (IIIA)로 나타나며 서로 상이한 1종 이상의 반복 단위를 추가로 포함하고, 상기 반복단위는, 식 (III)의 해당 단량체로부터 유래하고,



[0114] 여기서,
[0115] 는 기타 반복단위와 결합이 발생하는 위치를 나타내고,
[0116]

[0117] n은 0~3의 정수이며,
[0118] Z 및 Z'는 동일하거나 상이하고, CH₂, CH₂-CH₂, O 및 S로부터 각각 독립적으로 선택되며,

[0119] R₆, R₇, R₈ 및 R₉는 동일하거나 상이하고, 수소, 메틸, 에틸, 플루오르화 또는 퍼플루오르화 메틸 혹은 에틸, 직쇄 또는 분지 치환 또는 미치환 (C₃-C₂₅)히드록카빌기, 치환 또는 미치환 (C₁-C₂₅)헤테로히드록카빌기, 치환 또는 미치환 (C₃-C₂₅)환상 히드록카빌기, 치환 또는 미치환 (C₆-C₂₅)다환식 히드록카빌기, 치환 또는 미치환 (C₃-C₂₅)환상 헤테로히드록카빌기, 및 치환 또는 미치환 (C₆-C₂₅)다환식 헤테로히드록카빌기로 이루어진 군으로부터 각각 독립적으로 선택된다.

[0120] 본 발명에 따른 중합체는, 해당 분야에서 주지의 방법, 예를 들어 본원에 인용된 미국특허 제 9,341,949호에 기재된 방법으로도 조제할 수 있다.

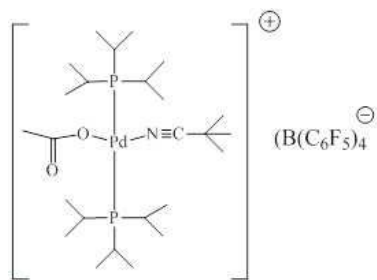
[0121] 일반적으로, 본 발명의 중합체는 전이금속촉매, 및 활성제 또는 공촉매를 이용하는 비닐첨가 중합법으로도 생성할 수 있다. 유리하게, 다종다양한 팔라듐 촉매를 공촉매와 조합하면, 무수나드산과 다종다양한 단량체, 다시 말해 식 (II)의 단량체의 적어도 1종과 식 (III)의 단량체의 하나 이상을 포함하는 단량체의 중합에도 사용이 가능하다는 사실을 밝혀내었다.

[0122] 따라서, 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 본 명세서에 기재된 팔라듐 촉매와 식 M_d[⊕] Z[⊖]의 공촉매를 조합하여 사용함으로써 조제할 수 있고,

[0123] 여기서, M_d[⊕]은 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 바륨, 암모늄, 혹은 직쇄 또는 분지 테트라(C₁-C₄)알킬 암모늄으로부터 선택된 양이온이고,

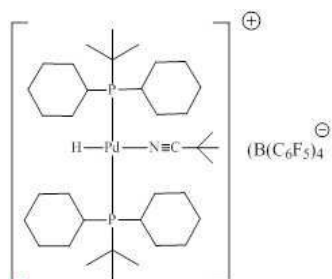
[0124] Z[⊖]는 B(C₆F₅)₄[⊖], B[C₆H₃(CF₃)₂]₄[⊖], B(C₆H₅)₄[⊖], [Al(OC(CF₃)₂C₆F₅)₄][⊖], BF₄[⊖], PF₆[⊖], AsF₆[⊖], SbF₆[⊖], (CF₃SO₂)N[⊖], 또는 CF₃SO₃[⊖]로부터 선택되는 약배위 음이온이다.

[0125] 팔라듐 촉매의 예로는 다음을 들 수 있으나, 이들에 한정되지는 않는다.



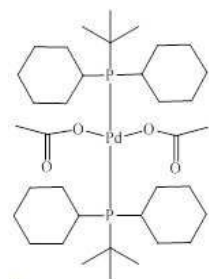
Pd-1206

Pd(II)(*t*-부틸니트릴)(트리이소프로필포스핀)₂ 아세테이트 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;



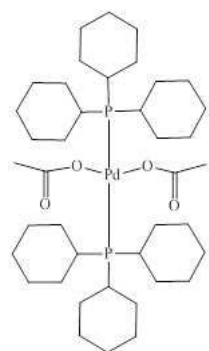
Pd-1336

Pd(II)(*t*-부틸니트릴)(디시클로헥실이소프로필포스핀)₂ 히드ريد 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;



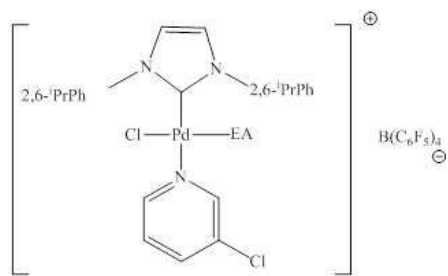
Pd-733

Pd(II)(디시클로헥실이소프로필포스핀)₂ 디아세테이트;



Pd-785

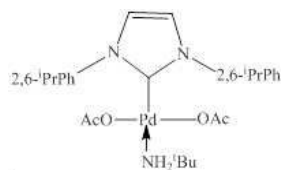
Pd(II)(트리시클로헥실포스핀)₂ 디아세테이트;



Pd-1425

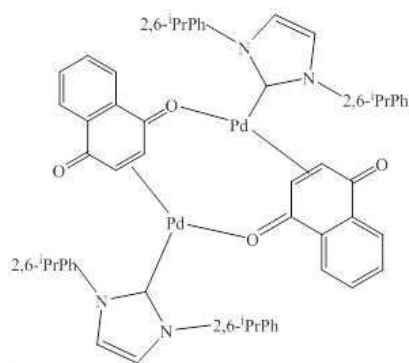
Pd(II)(1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다졸-2-일리덴)(3-클로로피리딘)(에틸

아세테이트) 클로리드 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;



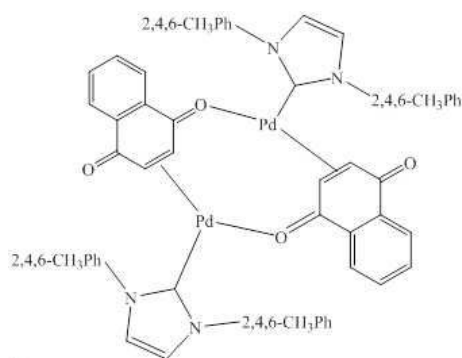
[0136] Pd-686

[0137] Pd(II)(1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다졸-2-일리텐)(t-부틸아민) 디아세테이트;



[0138] Pd-1308

[0139] 디-팔라듐(0), 비스[1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다졸-2-일리텐]비스(1,4-나프탈렌디온);



[0140] Pd-1138

[0141] 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리텐 (1,4-나프토크논)팔라듐(0) 이량체.

[0142] 공촉매의 예로는 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 에테레이트 (LiFABA-[Li(OEt)₂]_{2.5}][B(C₆F₅)₄]), N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)-보레이트(DANFABA) 등을 포함하나, 이들에 한정되지는 않는다.

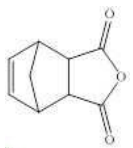
[0143] 따라서, 본 명세서에 기재된 팔라듐 촉매와 역시 본 명세서에 기재된 적합한 공촉매를 적절하게 조합하여 사용함으로써, 본 발명의 비닐첨가 중합체를 얻을 수 있다. 다시 말해, 본 명세서에 기재된 바와 같이 조제한 각 중합체를, 식 (IA) 및 (IIA)의 반복단위를, 필요에 따라 식 (IIIA)의 반복단위와 조합한 중합체가 되는 노르보르닐 사슬의 2,3-연쇄에 의해 얻는 것이다. 일반적으로, 중합은 원하는 용매에 용해시킨 액체 상태에서 실시해도 좋고, 덩어리 상태(in mass)에서 실시해도 좋다. 또한, 각 단량체의 반응성은 단량체에 사용한 촉매의 비율에 따라 달라지며, 반응혼합물에 첨가하는 촉매의 비율은 해당 분야 주지의 사실에 근거하여 사용하는 각종 단량체의 중합을 촉진할 수 있도록 계량하여 결정한다.

[0144] 본 발명의 중합체는 통상적으로 각각의 식 (I) 및 (II)의 단량체를 적어도 하나 포함함을 알아야 한다. 그러나, 식 (I) 및 (II)의 단량체를 하나 이상 포함해도 좋으며, 이 경우 각 단량체는 서로 상이하며, 가능한 조합은 모두 본 발명의 일부로 간주된다. 따라서, 본 발명의 한 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (I)의 서로 상이한 반복단위 2개 이상을, 식 (II)의 단량체 적어도 하나와 함께 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (II)의 서로 상이한 반복단위 2개 이상을, 식 (I)의 단량체 적어도 하나와 함께 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (I)의 단량체 적어도 하나, 식 (II)의 단량체 적어도 하나, 식 (III)의 단량체 적어도 하나를 포함한다.

[0145] 본 발명의 중합체를 형성하는 함에 있어서, 식 (I)의 하나 이상의 단량체와 식 (II) 및/또는 (III)의 하나 이상의 단량체의 몰비는 어떠한 것도 적용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 중합체는 일반적으로 식 (IA)의 반복단위를 약 1몰%에서 약 99몰% 함유하게 된다. 나머지 반복단위는 식 (IIA) 및 (IIIA)의 하나 이상의 반복단위의 조합으로부터 유래한 것이다. 따라서, 일부 실시형태의 경우, 본 발명의 공중합체에 있어서 식 (IA)와 식 (IIA)의 반복단위의 몰비가 약 1:99~99:1가 될 수 있으며; 일부 다른 실시형태에 있어서, 몰비는 2:98~98:2의 범위가 될 수 있다. 따라서, 일부 실시형태에 있어서, (IA)와 (IIA)의 몰비는 5:95, 10:90, 20:80, 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 등일 수 있다. 마찬가지로, 본 발명의 중합체가 식 (IA), (IIA) 또는 (IIIA)의 단량체 반복단위를 조합한 삼원중합체일 경우, 반복단위의 몰비는 40:30:30, 40:40:20, 50:20:30, 50:25:25, 50:30:20, 50:40:10, 50:45:5, 60:20:20, 등일 수 있다. 또한, 세 개 이상의 서로 상이한 반복단위를 함유하는 중합체 역시 본 발명에 따라 형성하는 것이 가능하다.

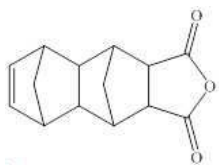
[0146] 일반적으로, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 ...로 정의되는 각종 가능한 치환기는, 특정한 기가, 예를 들어 식 (II)의 단량체에 쓰이는 식 (A) 또는 (B)의 기로 정의되어 있는 경우를 제외하고, 광의적으로 "히드로카빌"기로 정의될 수 있다. 상기 정의한 바와 같이, "히드로카빌"기는 어떠한 C_1 - C_{30} 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 알카릴기, 시클로알킬기 또는 헤테로알킬기를 포함한다. 대표적인 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 대표적인 시클로알킬기로는 아다만틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 및 시클로옥틸을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 대표적인 아릴기로는 페닐, 나프틸 및 안트라세닐을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 대표적인 아랄킬기로는 벤질 및 페네틸을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 상술한 히드로카빌기를 치환할 수도 있는데, 이 경우 수소 원자 중 적어도 하나를, 예를 들어 (C_1 - C_{10})알킬기, 할로알킬기, 퍼할로알킬기, 아릴기, 및/또는 시클로알킬기로 대체할 수 있다. 대표적인 치환 시클로알킬기로는 그 중에서도, 4-t-부틸시클로헥실 및 2-메틸-2-아다만틸을 포함한다. 대표적인 치환 아릴기로는 4-t-부틸페닐이며, 이에 한정되지 않는다.

[0147] 상술한 바와 같이, 본 명세서에 기재된 식 (I)의 범주에 속하는 어떠한 단량체도 본 발명의 중합체 형성에 쓰일 수 있다. 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는



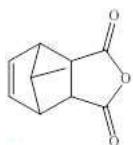
[0148]

[0149] 3a,4,7,7a-테트라히드로-4,7-메타노이소벤조푸란-1,3-디온 (무수나드산);



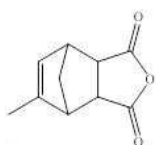
[0150]

[0151] 3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-옥타히드로-4,9:5,8-디메타노나프토[2,3-c]푸란-1,3-디온 (TD-무수물);



[0152]

[0153] 8-메틸-3a,4,7,7a-테트라히드로-4,7-메타노이소벤조푸란-1,3-디온;



[0154]

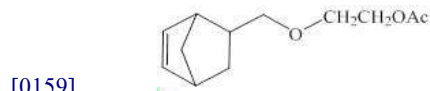
[0155] 5-메틸-3a,4,7,7a-테트라히드로-4,7-메타노이소벤조푸란-1,3-디온

[0156] 으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유래하는 제 1 반복단위를 포함하나, 이들에 한정되지는

않는다.

[0157] 반복적으로, 본 발명의 중합체는 식 (I)의 각 단량체로부터 유래한 반복단위의 개별적 형태(distinctive form)를 하나 이상 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 그러한 모든 조합은 본 발명의 범주에 속한다. 따라서, 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (I)의 대응 단량체로부터 유래하는 식 (IA)의 서로 상이한 반복단위 2개를 포함한다.

[0158] 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 식 (II)의 각 단량체로부터 유래하는 식 (IIA)의 서로 상이한 제 2 반복단위 하나 이상을 포함한다. 식 (II)의 상기 단량체는,



[0160] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에틸 아세테이트 (NBCH₂GlyOAc);



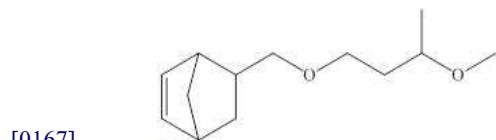
[0162] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에탄올 (NBCH₂GlyOH);



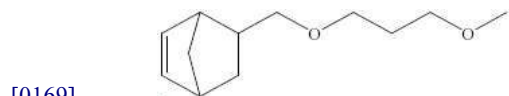
[0164] 트리옥사노나넨노르보르넨 (NBTON);



[0166] 테트라옥사도데칸노르보르넨 (NBTODD);



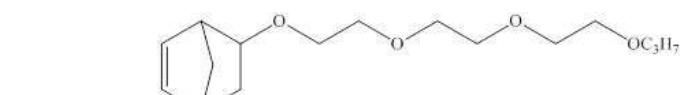
[0168] 5-(3-메톡시부톡시)메틸-2-노르보르넨 (NB-3-MBM);



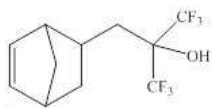
[0170] 5-(3-메톡시프로폭시)메틸-2-노르보르넨 (NB-3-MPM);



[0172] 5-(2-(2-에톡시에톡시)에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;

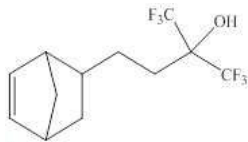


[0174] 5-(2-(2-(2-프로폭시에톡시)에톡시)에톡시)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;



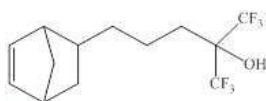
[0175]

[0176] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (HFANB);



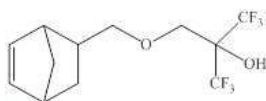
[0177]

[0178] 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)부탄-2-올 (HFACH₂NB);



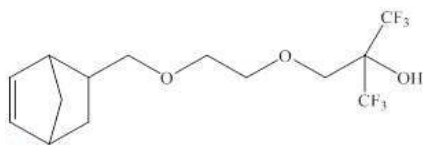
[0179]

[0180] 5-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1,1,1-트리플루오로-2-(트리플루오로메틸)펜탄-2-올 (HFACH₂CH₂NB);



[0181]

[0182] 2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올;



[0183]

[0184] 2-((2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올 (GlyHFIPNB)

[0185] 로 이루어진 군으로부터 선택되나, 이러한 예에 한정되지는 않는다.

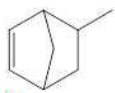
[0186] 본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 본 발명의 중합체는 임의의 노르보르넨형 단량체로부터 유래한 하나 이상의 반복단위를 추가로 포함한다. 특히, 본 발명의 중합체는 식 (III)의 각 단량체로부터 유래한 식 (IIIA)의 서로 상이한 반복단위를 하나 이상 추가로 포함한다.

[0187] 식 (III)의 단량체를 포함할 경우, 해당 단량체의 예로는



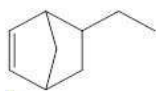
[0188]

[0189] 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NB);



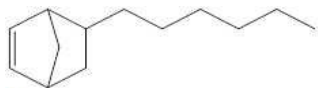
[0190]

[0191] 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (MeNB);



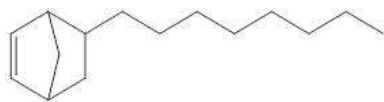
[0192]

[0193] 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (EtNB);



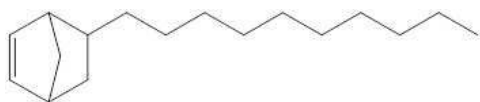
[0194]

[0195] 5-헥실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (HexNB);



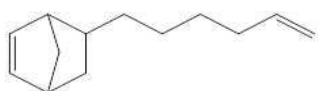
[0196]

[0197] 5-옥틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (OctNB);



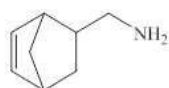
[0198]

[0199] 5-데실비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (DecNB);



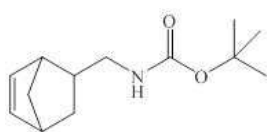
[0200]

[0201] 5-(헥스-5-엔-1-일)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (헥세닐NB);



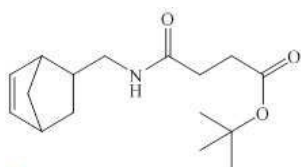
[0202]

[0203] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메탄아민;



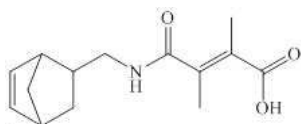
[0204]

[0205] tert-부틸 (비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)카바메이트;



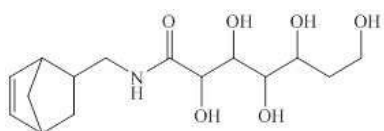
[0206]

[0207] tert-부틸 4-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)아미노)-4-옥소부타노에이트;



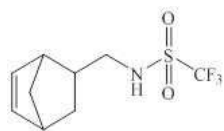
[0208]

[0209] (E)-4-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)아미노)-2,3-디메틸-4-옥소부트-2-엔산;



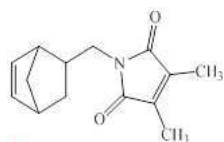
[0210]

[0211] N-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-2,3,4,5,7-펜타하이드록시헵탄아미드;



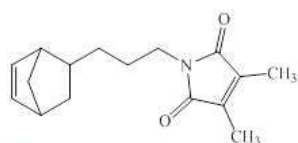
[0212]

[0213] N-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1-트리플루오로메탄술폰아미드;



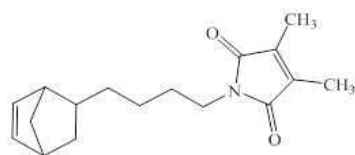
[0214]

[0215] 1-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (MeDMMINB);



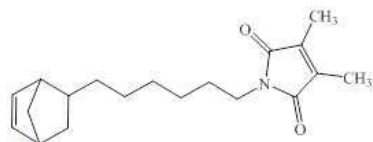
[0216]

[0217] 1-(3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로필)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (PrDMMINB);



[0218]

[0219] 1-(4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부틸)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (BuDMMINB);



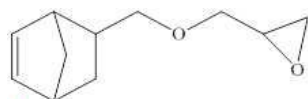
[0220]

[0221] 1-(6-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)헥실)-3,4-디메틸-1H-피롤-2,5-디온 (HexDMMINB);



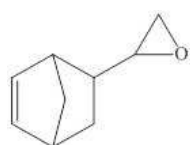
[0222]

[0223] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트 (NBMeOAc);



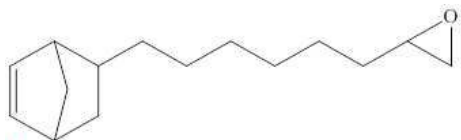
[0224]

[0225] 2-((비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)메틸)옥시란 (MGENB);



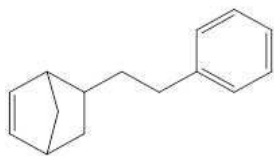
[0226]

[0227] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)옥시란;



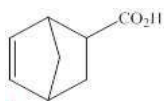
[0228]

[0229] 2-(6-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)헥실)옥시란; 및



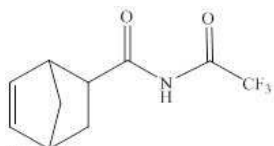
[0230]

[0231] 5-페네틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PENB);



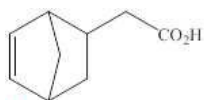
[0232]

[0233] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복시산;



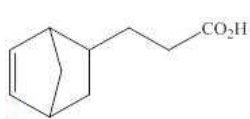
[0234]

[0235] N-(2,2,2-트리플루오로아세틸)비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복사미드;



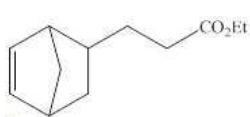
[0236]

[0237] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세트산 (NBCH₂CO₂H);



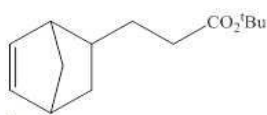
[0238]

[0239] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판산 (NBCH₂CH₂CO₂H);



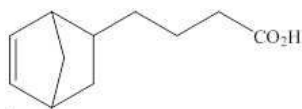
[0240]

[0241] 에틸 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로파노에이트;



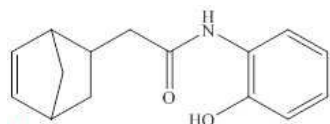
[0242]

[0243] tert-부틸 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로파노에이트;



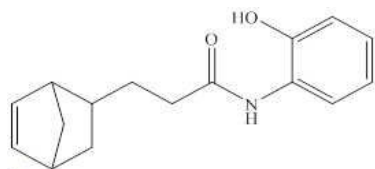
[0244]

[0245] 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)부탄산 (NBCH₂CH₂CH₂CO₂H);



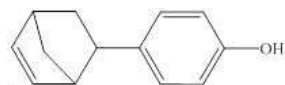
[0246]

[0247] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-N-(2-히드록시페닐)아세트아미드;



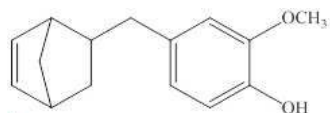
[0248]

[0249] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-N-(2-히드록시페닐)프로판아미드;



[0250]

[0251] 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)페놀; 및



[0252]

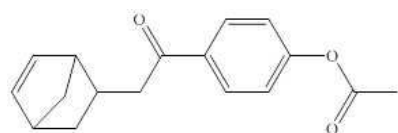
[0253] 4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-2-메톡시페놀

[0254]

로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체를 들 수 있으나, 이들에 한정되지는 않는다.

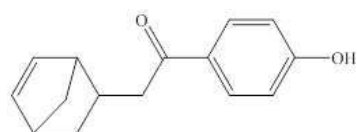
[0255]

마지막으로, 본 발명의 중합체는 기타 주지의 노르보르넨형 단량체를 하나 이상을 어떠한 제한없이 포함할 수 있으며, 상기 노르보르넨형 단량체는,



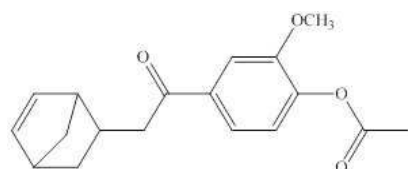
[0256]

[0257] 4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)페닐 아세테이트 (NBCH₂C(O)PhOAc);



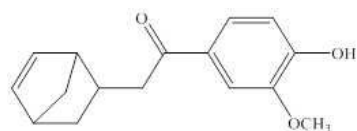
[0258]

[0259] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)에탄-1-온 (NBCH₂C(O)PhOH);



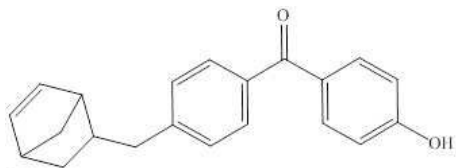
[0260]

[0261] 4-(2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)아세틸)-2-메톡시페닐 아세테이트;



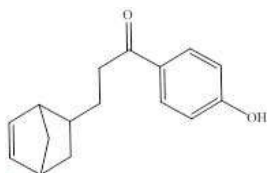
[0262]

[0263] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)에탄-1-온;



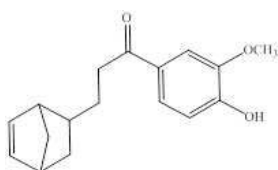
[0264]

[0265] (4-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)페닐)(4-히드록시페닐)메타논;



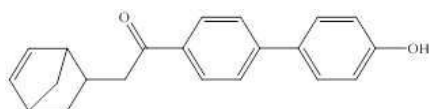
[0266]

[0267] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시페닐)프로판-1-온;



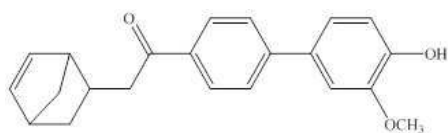
[0268]

[0269] 3-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)프로판-1-온;



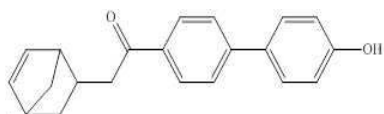
[0270]

[0271] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;



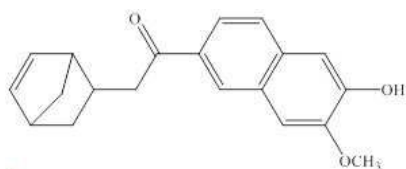
[0272]

[0273] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(4'-히드록시-3'-메톡시-[1,1'-비페닐]-4-일)에탄-1-온;



[0274]

[0275] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시나프탈렌-2-일)에탄-1-온; 및

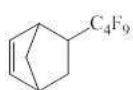


[0276]

[0277] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)-1-(6-히드록시-7-메톡시나프탈렌-2-일)에탄-1-온

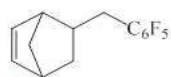
[0278] 을 포함할 수 있다.

[0279] 또한, 기타의 노르보르넨형 단량체에는 하기의 단량체가 포함된다:



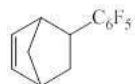
[0280]

[0281] 5-퍼플루오로부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBC₄F₉);



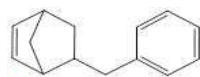
[0282]

[0283] 5-펜타플루오로벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PFBNB);



[0284]

[0285] 5-펜타플루오로페닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PFPNB);



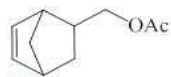
[0286]

[0287] 5-벤질비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (BzNB);



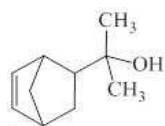
[0288]

[0289] 1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌 (TD);



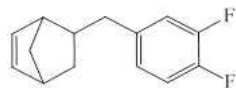
[0290]

[0291] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트 (MeOAcNB);



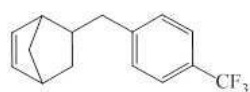
[0292]

[0293] 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일)프로판-2-올 (NBXOH);



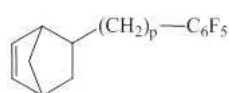
[0294]

[0295] 5-(3,4-디플루오로벤질)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBCH₂C₆H₃F₂);



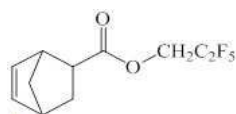
[0296]

[0297] 5-(4-(트리플루오로메틸)벤질)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NBCH₂C₆H₄CF₃);



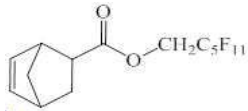
[0298]

[0299] 5-((퍼플루오로페닐)알킬)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (NB알킬C₆F₅) (p는 1 (메틸), 2 (에틸), 3 (프로필), 4 (부틸), 5 (펜틸) 또는 6 (헥실));



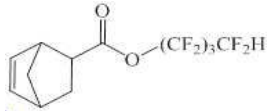
[0300]

[0301] 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 (PFPrCNB);



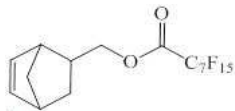
[0302]

[0303] 퍼플루오로헵틸메틸 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 (PFPMcCNB);



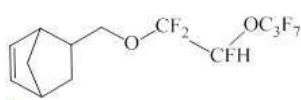
[0304]

[0305] 1,1,2,2,3,3,4,4-옥타플루오로부틸 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-카르복실레이트 (FOCHNB);



[0306]

[0307] 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 퍼플루오로옥타노에이트 (C8PFAcNB); 및



[0308]

[0309] 5-((1,1,2-트리플루오로-2-(퍼플루오로프로폭시)에톡시)메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 (PPVENB).

[0310] 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 공중합체이며,

[0311] 무수나드산과 트리옥사노나넨노르보르넨의 공중합체;

[0312] 무수나드산과 테트라옥사도데칸노르보르넨의 공중합체;

[0313] 무수나드산과 5-(3-메톡시프로폭시)메틸-2-노르보르넨의 공중합체;

[0314] 무수나드산과 5-(3-메톡시부톡시)메틸-2-노르보르넨의 공중합체;

[0315] 무수나드산과 5-(2-(2-에톡시에톡시)에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔의 공중합체; 및

[0316] 무수나드산과 2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0317] 일부 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 삼원중합체이며,

[0318] 무수나드산, 트리옥사노나넨노르보르넨, 5-(헥스-5-엔-1-일)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔의 삼원중합체;

[0319] 무수나드산, 트리옥사노나넨노르보르넨, 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트의 삼원중합체; 및

[0320] 무수나드산, 트리옥사노나넨노르보르넨, 2-((2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올의 삼원중합체

[0321] 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0322] 일반적으로, 본 발명에 따른 중합체의 중량평균분자량(M_w)은 적어도 약 5,000에 달한다. 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 적어도 약 10,000의 M_w 을 가진다. 또 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 적어도 약 20,000의 M_w 을 가진다. 일부 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 적어도 약 30,000의 M_w 을 가진다. 일부 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 30,000을 초과하는 M_w 을 가진다. 일부 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 60,000을 초과하는 M_w 을 가진다. 일부 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 중합체는 적어도 약 100,000이거나, 100,000, 200,000, 또는 300,000을 초과하는 M_w 을 가진다. 중합체의 중량평균분자량(M_w)은 임의의 공지된 기술, 예를 들어 적합한 검출기와 교정기준(calibration standard), 이를테면 헵분 포 폴리스티렌 표준(narrow-distribution polystyrene standard)로 교정한 시차 굴절률 검출기(differential

refractive index detector)와 같은 것을 장비한 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 같은 것을 이용해 측정할 수 있다.

[0323] 감광성 조성물/용도

[0324] 또 다른 양태에 있어서, 본 발명에 따른 실시형태는, 식 (IA)의 노르보르넨형 반복단위 하나 이상과 식 (IIA)의 반복단위 하나 이상을 포함하는 중합체를 함유하는 각종 층형성 감광성 중합체 조성물에 관한다. 상기 중합체 조성물은 광활성화합물 (PAC), 가교제 혹은 첨가제, 용매를 추가로 포함할 수 있다. 아울러, 상기 조성물은 초소형전자 디바이스 및 광전자 디바이스의 제조에서 자가화상형성층으로 유용하게 쓰이는 필름을 형성할 수 있다. 다시 말해 활성광선에 의해 이미지 형태(image-wise)의 노광을 실시한 후, 상기 층(또는 필름)을 현상하여 패턴 필름을 형성할 수 있는 것이다. 상기 패턴은 필름을 노광시킨 화상을 반영한다.

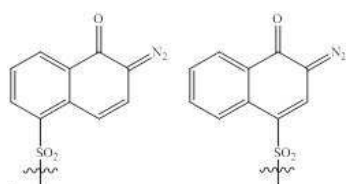
[0325] 이러한 방식으로, 상기 초소형전자 및/또는 광전자 디바이스의 부품이거나, 혹은 부품이 될 구조를 마련하는 것이 가능해진다. 예를 들어, 상기 필름은 액정디스플레이 또는 초소형전자 디바이스의 저유전율 유전체층으로 유용하게 쓰일 수 있다. 이러한 예는 자가화상형성필름의 다양한 용도의 극히 일부에 지나지 않으며, 또한 상기 필름과, 상기 필름 형성에 쓰이는 중합체 및 중합체 조성물의 범위를 한정하지도 않는다는 것을 알아야 한다.

[0326] 유리하게, 본 발명의 중합체 조성물이 특히 인용문헌이 보고하는 비슷한 용도의 각종 중합체와 비교했을 때 바람직한 각종 성질을 제공한다는 사실을 발견하였다. 예를 들어, 스티렌-무수말레산 공중합체는 대다수가 암부손실율(DFL)이 매우 높아 포지티브 톤(PT)에는 그다지 적합하지 않다. 본 명세서에 있어 용어 DFL 또는 미노광영역 두께손실율이란, 적합한 활성광선에 의한 이미지 형태의 노광 및 적합한 현상제를 사용한 현상 후 필름의 두께손실율을 측정하는 것을 의미한다. 즉, 본 발명의 중합체 조성물을 유연하여 필름을 형성하고, 필름의 미노광영역에서의 현상을 전/후로 필름 두께를 측정하여 방사선에 노출되지 않았던 필름 영역의 두께손실율을 백분율로 나타내는 것이다. 일반적으로, DFL의 비율이 높을수록, 중합체 조성물의 기능은 열화되며, 이는 필름의 미노광영역이 현상의 영향을 보다 받기 쉬워 현상액에 용해되었음을 의미한다. 아울러 측정 DFL은 현상시간에도 좌우된다. 일반적으로 현상시간이 길수록 DFL은 높아진다.

[0327] 놀랍게도, 본 발명의 조성물은 DFL이 매우 낮으며, 현상시간이 길어도 필름의 미노광영역이 손실되지 않는다. 따라서, 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 조성물의 DFL은 약 25% 미만일 수 있다. 일부 다른 실시형태에 있어서, DFL은 20% 미만일 수 있고; 일부 다른 실시형태에 있어서, DFL은 약 0%~약 30%의 범위일 수 있다. 본 발명의 조성물의 현상시간은 약 10초~약 80초의 일반적인 범위일 수 있으며; 일부 다른 실시형태에 있어서, 현상시간은 약 20초~약 60초의 범위일 수 있고; 일부 다른 실시형태에 있어서, 현상시간은 약 30초~약 40초의 범위일 수 있다.

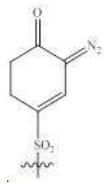
[0328] 또한, 유리하게 본 발명의 조성물은 현상용매, 예를 들어 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH)을 포함하는 수성 알칼리 현상제에 대하여 높은 용해율을 나타냄을 발견하였다. 이는 중합체 내의 나드산 반복단위의 몰 함유량에 기반하여 추가적으로 조절하는 것이 가능하다. 본 발명의 발명자들이 발견한 바에 따르면, 일반적으로, 식 (IA) 및 식 (IIA)의 반복단위, 더 필요할 경우 식 (IIIA)의 반복단위의 몰비를 적절히 선택함으로써, 본 발명의 조성물의 용해율을 원하는 범위 내로 제어할 수 있다. 일반적으로, 식 (IA)의 엑소나드산 반복단위의 몰 함유량을 증가시키면 TMAH 용해율이 높아지는 한편 열 리플로우 성질이 향상하므로, 이는 필름 현상 후 다운스크립 공정에서 보다 중요하다. 나아가, 본 발명의 조성물은 각종 요구되는 성질 중에서도 특히 필요한 리소그래피 분해능(resolution), 촬상속도(photospeed), 고수준의 화학물질내성을 가지고 있다.

[0329] 또한, 본 발명의 조성물은 1종 이상의 광활성화합물(PAC)을 함유한다. 일반적으로, 포지티브 톤 조성물에서 원하는 효과를 이끄는 어떠한 PAC라도 본 명세서에서 사용할 수 있다. 해당 감광성 조성물에 채택 가능한 적합한 광활성화합물(PACs)의 예로는, 각각 구조식 (IVa) 및 (IVb)으로 나타나는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐 부분 및/또는 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술포닐 부분과 같은 광활성기를 포함할 수 있으나, 이들에 한정되지는 않는다.



(IVa)

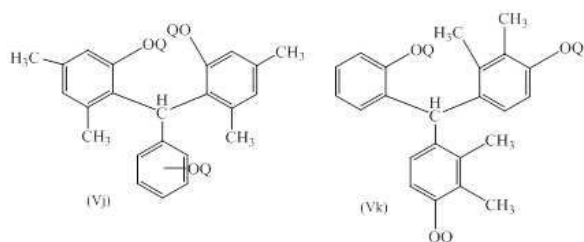
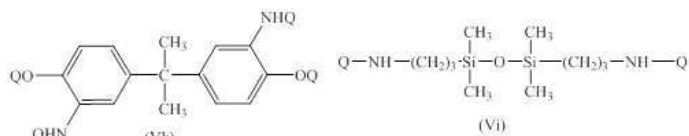
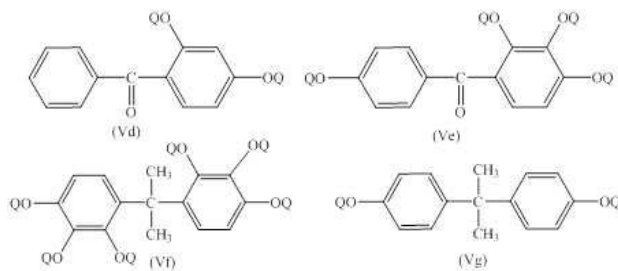
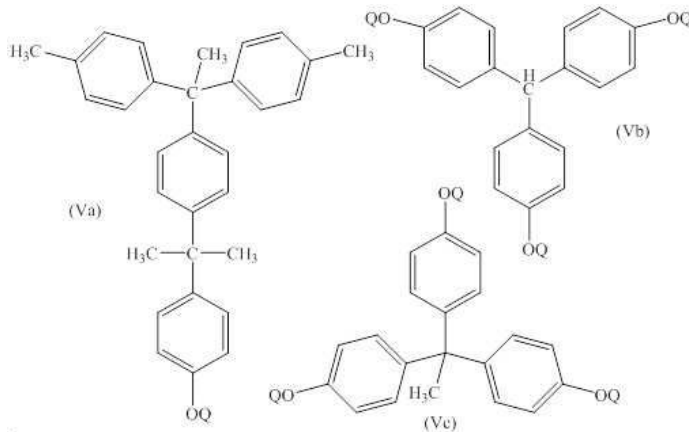
(IVb)

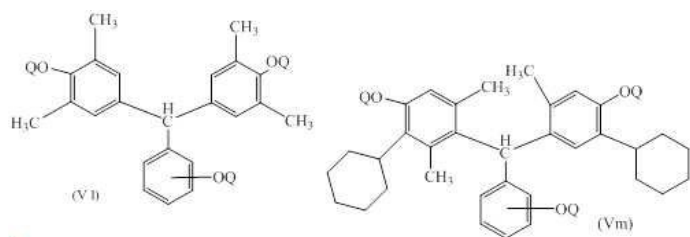


(IVc)

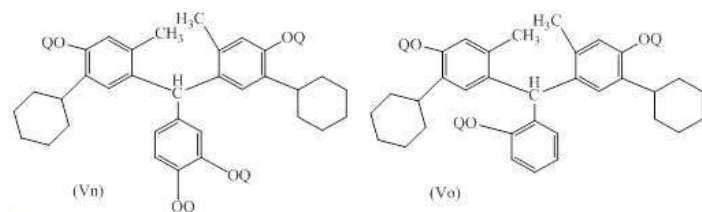
다른 광활성 부분으로는, 구조식 (IVc)로 나타나는 술폰닐 벤조퀴논 디아지드기를 포함하난.

일반적으로, 식 (IVa), (IVb) 및/또는 (IVc)의 관능기는, 각 염화술폰닐의 에스테르화 생성물(또는 그 외 반응성 부분) 및 페놀성 화합물(예를 들어 하기의 집합적인 구조식 (Va)~(Vag)로 나타나는 예시적 화합물 1종 이상)으로서 해당 감광성 조성물에 도입된다. 따라서, 본 발명의 감광성 수지 조성물 형성 과정에서, 해당 에스테르화 생성물 중 임의의 1종, 혹은 2종 이상의 혼합물을 수지와 조합하게 된다. 하기의 식 (V)에서, Q는 구조 (IVa), (IVb) 또는 (IVc) 중 임의의 구조를 나타내도 좋다. 유리하게, 해당 감광성 조성물로 이루어진 필름 또는 층의 일부를 적합한 전자방사에 노출시키면, 해당 에스테르화 생성물은 수성 알칼리용액에서의 노광 부위의 용해도를 필름의 미노광 부위에 비하여 향상시키는 카르복시산을 생성한다. 일반적으로, 해당 PACs(즉, 본 명세서에 기재된 식 (Va)~(Vag)의 광활성 아조 화합물)은 본 발명의 중합체 100 중량부에 대하여 1~50 중량부의 양으로 조성물에 도입되며; 통상적으로는 약 2 중량부~약 30 중량부이다. 중합체(즉, 수지)에 대한 PAC의 특정 비율은, 미노광 부위에 대한 노광 부위의 용해율 및 원하는 용해율 차를 얻는 데 필요한 방사량(amount of radiation)의 함수(function)이다.

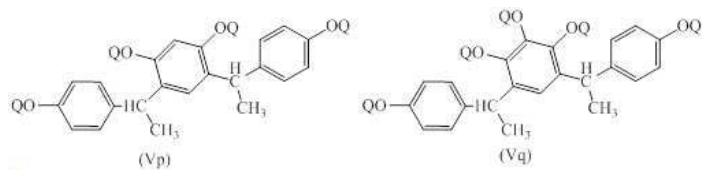




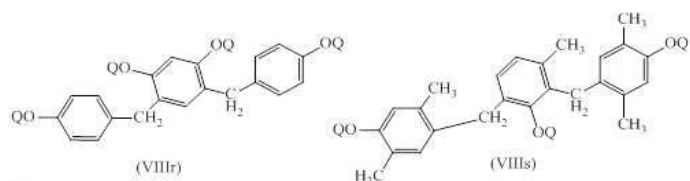
[0339]



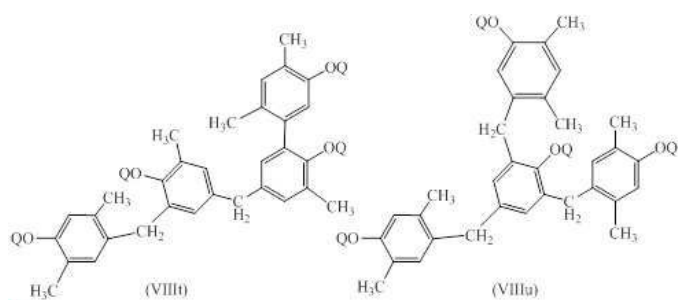
[0340]



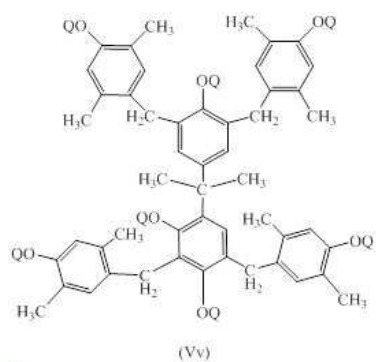
[0341]



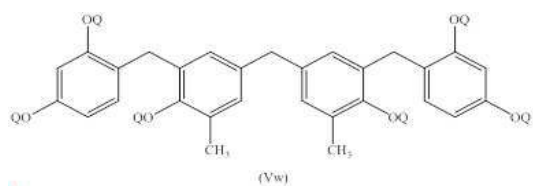
[0342]



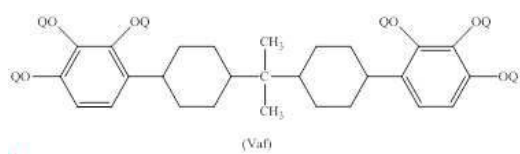
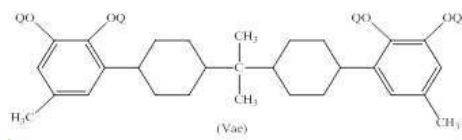
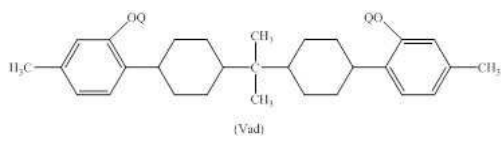
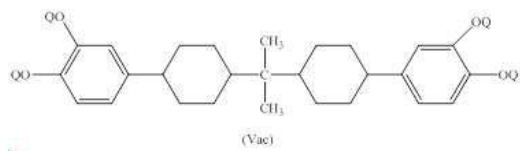
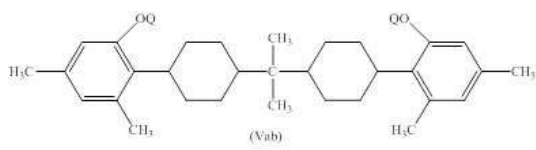
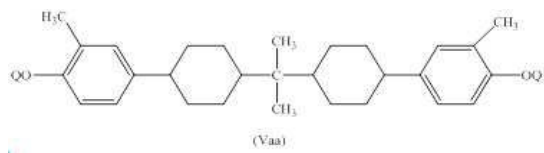
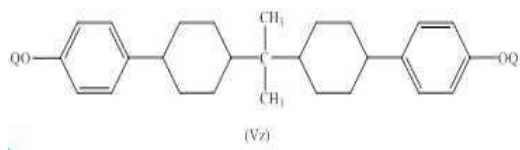
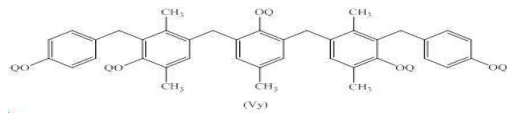
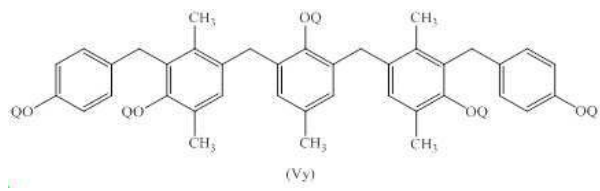
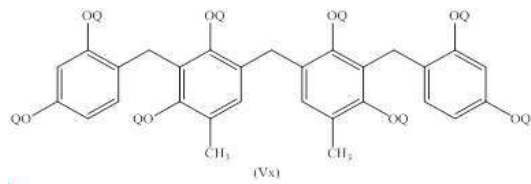
[0343]

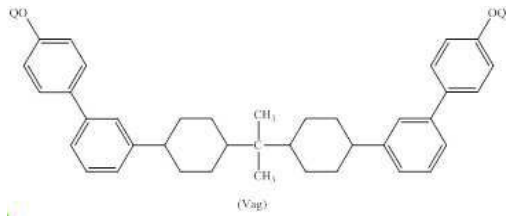


[0344]



[0345]





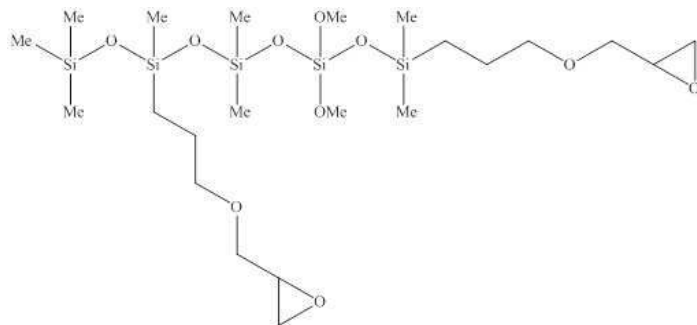
[0356]

[0357]

다시, 상술한 바와 같이, 상기 식 (Va)~(Vag)의 PAC에 있어서, Q는 식 (IVa), (IVb) 또는 (IVc)의 광활성 부위 중 임의의 1종을 가리킨다. 상술한 PACs의 일부는 시중에서 구매할 수 있다. 예를 들어, PAC-5570은 식 (Vc)에 해당하고(St. Jean Photochemicals사, 캐나다, 퀘벡), SCL6은 식 (Vd)(Secant Chemicals사, 미국 메사추세츠주 윈첸던), TrisP-3M6C-2-201은 식 (Vo), TS-200, TS-250 및 TS-300은 식 (Va), 4NT-300은 식 (Ve)(모두 토요합성공업주식회사, 일본 치바현)에 해당한다. PACs가 TS-200형, TS-250형 및 TS-300형일 경우, Qs의 치환도가 사용된 제품에 기초하여 달라진다는 사실을 알아야 한다. 예를 들어, TS-200은 Q의 67%로 치환되고, TS-250은 Q의 83%로 치환되며, TS-300은 Q의 100%로 치환된다. 나머지 미치환된 부분은 수소이다.

[0358]

상술한 에폭시 및 기타 가교첨가제의 예시에는 비스페놀 A 에폭시 수지 (LX-01 [n은 1~2], 다이소 케미컬사, 일본 오사카), 2,2'-((((1-(4-(2-(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)프로판-2-일)페닐)에탄-1,1-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란) (Techmore VG3101L-미츠이화학주식회사), 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르 (TMPTGE-CVC Specialty Chemicals사), 1,1,3,3,5,5-헥사메틸-1,5-비스(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)트리실록산 (DMS-E09-Gelest사), 액상 에폭시 수지 (D.E.R.™732 [n은 8~10], 및 D.E.R.™736 [n은 4~6]-둘 다 다우케미컬사), 비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄 (EPON™862, Hexion Specialty Chemicals사), 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭시드 에테르의 트리글리시딜 에테르 (Heloxyl 84 또는 GE-36의 제품명으로 시판, Momentive Specialty Chemicals사), 2-((4-(tert-부틸)페녹시)메틸)옥시란 (Heloxyl 65의 제품명으로 시판, Momentive Specialty Chemicals사) 및 실리콘 변성 에폭시 화합물(BY16-115의 제품명으로 시판, 토레-다우코닝 실리콘주식회사)이 포함되나, 이들에 한정되지는 않는다. 실리콘 변성 에폭시 화합물의 구조식은 다음과 같다.



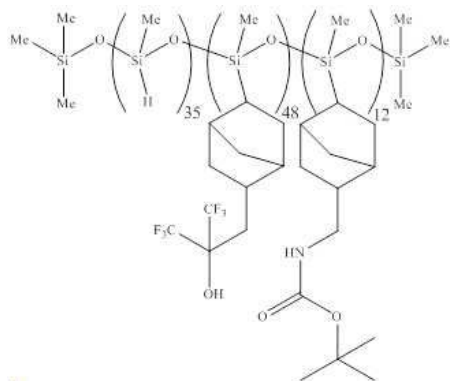
[0359]

[0360]

실리콘 변성 에폭시 수지 (BY16-115의 제품명으로 시판, 토레-다우코닝 실리콘주식회사).

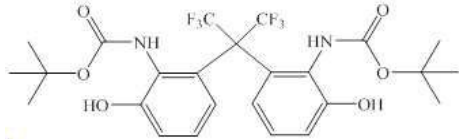
[0361]

본 발명의 조성물에서 쓰일 수 있는 기타 각종 에폭시 가교제 화합물은 다음과 같다.



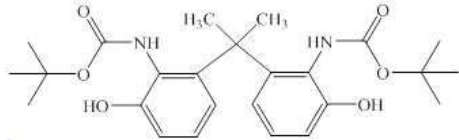
[0362]

[0363] N-Boc 폴리실록산;



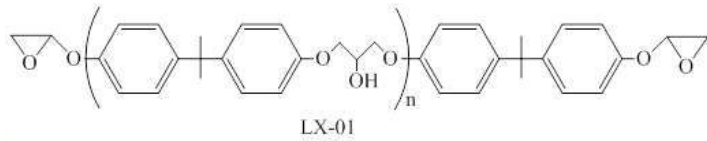
[0364]

[0365] 디-tert-부틸 ((퍼플루오로프로판-2,2-디일)비스(6-히드록시-2,1-페닐렌))디카바메이트 (N-Boc BAFA);

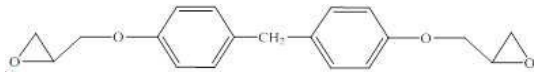


[0366]

[0367] 디-tert-부틸 (프로판-2,2-디일비스(6-히드록시-2,1-페닐렌))디카바메이트 (N-Boc DABPA);

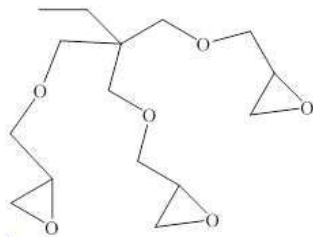


[0368]



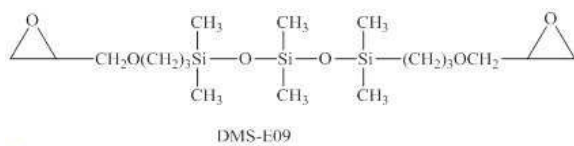
[0369]

[0370] EPON™862;

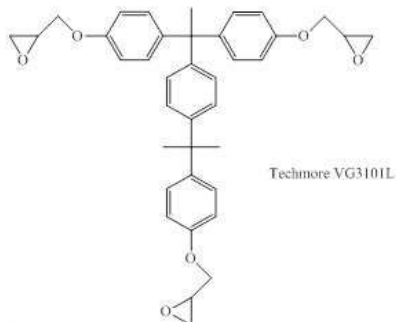


[0371]

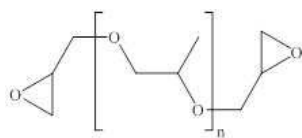
[0372] TMPTGE: 2,2'-(((2-에틸-2-((옥시란-2-일메톡시)메틸)프로판-1,3-디일)비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란), Denacol EX-321L의 제품명으로 시판 (나가세);



[0373]



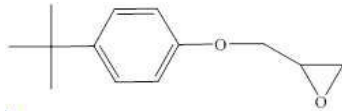
[0374]



[0375]

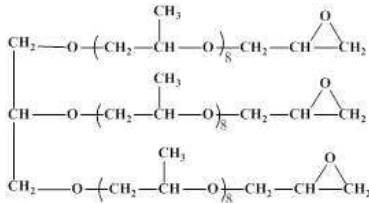
[0376] 폴리프로필렌 글리콜 에피클로로히드린계 에폭시 수지 (D.E.R.TM732) (n은 8~ 10) 및 D.E.R.TM736 (n은 4-6);

[0377]



[0378] p-tert-부틸 페놀의 글리시딜 에테르 (2-((4-(tert-부틸)페녹시)메틸)옥시란), Heloxy 65의 제품명으로 시판, Momentive Specialty Chemicals사; 및

[0379]



[0380] 글리세롤의 폴리(옥시프로필렌)에폭시드 에테르의 트리글리시딜 에테르, Heloxy 84 또는 GE-36의 제품명으로 시판, Momentive Specialty Chemicals사.

[0381] 에폭시 수지 또는 가교첨가제의 또 다른 예시로는, 그 중에서도 Araldite MT0163 및 Araldite CY179 (치바가이 기사 제조); EHPPE-3150, Epolite GT300 (다이셀사 제조); 비스페놀 A 에피클로로히드린계 에폭시 수지 (EPONTM 828); 비스(4-(옥시란-2-일메톡시)페닐)메탄 (EPON 862); 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PEGDGE); 및 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (PPGDGE)를 포함한다. 상술한 에폭시 화합물의 1종 이상을 조합한 혼합물 역시 본 발명의 조성물에 쓰일 수 있음을 알아야 한다.

[0382] 에폭시 화합물의 양은 PACs에 관련해서 기재한 바와 같이 변동이 가능하다. 사용량은 일반적으로 중합체의 약 1~50 중량부이며, 통상적으로는 약 2 중량부~약 30 중량부이나, 본 발명의 범주 내에서 해당 물질의 유리한 양 역시 적절하다. 또한, 상기 열거한 에폭시 화합물 중에서 상호 상이한 1종 이상을 본 발명의 조성물에 사용할 수 있고, 그 경우 각 화합물의 양은 필요에 따라 달라질 수 있다.

[0383] 본 발명의 예시적 실시형태는 본 발명에 따른 중합체 조성물을 제조 및 이용하는 데 필요한 기타 성분 및/또는 물질을 포함할 수 있음을 이해해야 한다. 상기 기타 성분 및/또는 물질은, 감광제 성분, 용매, 촉매포획제 (catalyst scavenger), 안정제, 반응성 희석제로부터 선택되는 1종 이상의 성분을 포함한다.

[0384] 접착촉진제의 예시로는 ((트리메톡시실릴)프로필)디실라피드 (Si-75 또는 Si-266의 제품명으로 시판, 예보닉사); 트리메톡시(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)실란, 혹은 일반적으로 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란으로 알려진 짐(KBM-403E의 제품명으로 시판, 신에츠화학공업주식회사); 비스(3-(트리메톡시실릴프로필)폴리에틸렌 옥시드 (SIB1824.84의 제품명으로 시판, Gelest사); N-n-부틸-아자-2,2-디메톡시실라시클로펜탄 (SIB1932.4의 제품명으로 시판, Gelest사); 3-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-디히드로푸란-2,5-디온 (SIT8192.6의 제품명으로 시판, Gelest사), 및 페닐트리메톡시실란 (KBE-103의 제품명으로 시판) 등을 포함하나, 이들에 한정되지는 않는다.

[0385] 본 발명에 따른 중합체조성물은 조성물과 층의 성질을 모두, 예를 들어 조성물의 노광 방사선의 특정 파장에 대한 광감성 등을 향상시킨다는 목적에 유용할 임의의 성분을 추가로 함유할 수 있다. 상기 임의의 성분의 예로는 용해촉진제, 접착촉진제, 계면활성제, 실란 커플링제, 균염제, 항산화제, 난연제, 가소제, 가교제, 경화제 또는 경화촉진제 등의 각종 첨가제를 포함한다. 이들 화합물 중 임의의 1종을 단독으로, 혹은 기타 화합물과 조합하여 사용할 수 있음을 알아야한다. 다시, 본 발명의 조성물에서 원하는 결과를 창출할 수 있는 한, 상술한 화합물 1종 이상을 어떠한 양으로도 사용할 수 있다. 일반적으로는 중합체 수지 100부당(pphr) 0.1~20부의 범위가 적합하다. 일부 실시형태에 있어서, 사용량은 1~10 pphr 범위이다.

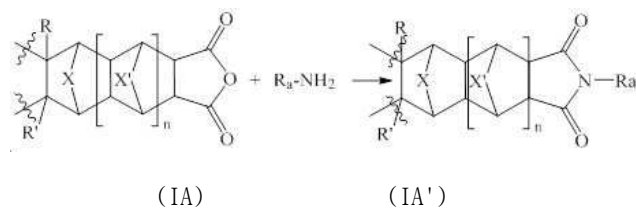
[0386] 용해촉진제의 예시로는 2,2'-메틸렌디페놀 (혹은 2,2'-비스(히드록시페닐)메탄 또는 o,o'-BPF라고도 한다), 4-헥실레조르시놀, 부틸 4-히드록시벤조에이트, 4,4'-((2-히드록시페닐)메틸렌)비스(2-시클로헥실-5-메틸페놀) 등을 포함하나, 이들에 한정되지는 않는다.

[0387] 유리하게, 본 발명의 조성물에 있어서 상기 성분을 적절하게 선택함으로써 예상치 못했던 뜻밖의 효과를 얻을 수도 있다는 사실을 발견하였다. 예를 들어, 본 발명의 조성물에 1종 이상의 용해촉진제를 첨가함으로써 현상시간을 단축하고 현상 화상의 활상속도(photospeed)를 현저하게 향상할 수 있음을 발견하였다. 해당 양태는 후술의 특정 실시예에 보다 자세하게 기술하였다. 또한, 상술한 첨가제 1종 이상을 채택함으로써, 다른 것들 중에서

도, DFL 및 리플로우의 향상과 같은 것을 포함하는 이득을 창출하는 것이 가능하다. 다시, 이상의 특징에 관해서도 후술하는 특정 실시예에서 보다 자세하게 기술하고자 한다. 본 발명에서 얻을 수 있는 각종 이득은 본 명세서에 이미 기재된 각종 요인에 좌우되며, 개중 일부는 당업자가 용이하게 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 감광성 조성물은 적어도 1종의 용해촉진제를 함유한다. 해당 용해촉진제의 예시로는, 그 중에서도, p-히드록시벤조산의 각종 에스테르, 예를 들어 부틸 4-히드록시벤조에이트, 비스페놀 A, 5-노르보르넨-2,3-디카르복시산을 포함할 수 있다.

[0388] 또한, 특정한 아민을 사용함으로써 현상 후 본 발명의 조성물로부터 형성한 필름의 열적 기계적 안정성을 향상시킬 수 있다는 사실을 발견하였다. 예를 들어, 각종 모노아민 및 디아민은 상술한 열적 기계적 안정성을 향상하는 데 쓰일 수 있다. 일반적으로, 아민은, 하기의 스킴 IV에 도시된 바와 같이, 무수나드산(즉, 식 (IA)의 반복단위)로부터 유래한 반복단위의 무수물 관능성에 반응하여 열적 안정성과 기계적 성질을 향상시키는 이미드를 형성한다. 따라서, t-부틸옥시카르보닐(t-BOC)과 같은 적절한 아민보호기로 아민기를 보호하여 본 발명의 조성물로부터 형성한 필름을 현상하기 전에 아민이 무수물 관능기와 조기 반응을 일으키는 것을 방지하는 편이 유리할 수 있으며, 스킴 IV를 참조하라. 스킴 IV는 모노아민을 사용한 이미드의 형성을 도시한다. 그러나, 각종 디아민은 이미드 형성제로서 작용할 뿐만 아니라, 가교제로서도 사용할 수 있다.

[0389] 스킴 IV



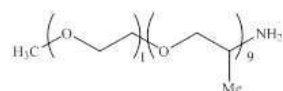
[0392] 스킴 IV에서, R_a 는 본 명세서에 기재된 히드록카빌기 중 하나로, (C_1-C_{24}) 알킬, (C_6-C_{10}) 아릴, (C_6-C_{10}) 아릴(C_1-C_{24})알킬, 및 산화폴리에틸렌기를 포함한다. 상기 아민의 예시로는 다음의 아민을 들 수 있으나, 이들에 한정되지는 않는다.



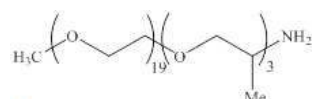
[0394] 도데실 아민;



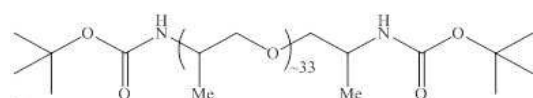
[0396] 옥타데실 아민;



[0398] 분지형 폴리에테르 아민, Jeffamine M-600의 제품명으로 시판, Huntsman사;



[0400] 분지형 폴리에테르 아민, Jeffamine M-1000의 제품명으로 시판, Huntsman사; 및



[0402] 분지형 폴리에테르 디아민, Jeffamine D 시리즈: N-Boc D-2000, t-BOC 보호 디아민의 제품명으로 시판, Huntsman사.

[0403] 제품명 PRIMENE™JM-T으로 시판되고 있는 또 다른 아민도 본 발명의 조성물에 쓰일 수 있다. PRIMENE™JM-T는 1급 지방족 아민으로, 아미노 질소 원자와 3급 탄소가 연결되어 있으며, 고도 분지형 ($C_{16}-C_{22}$)알킬기의 일부이고

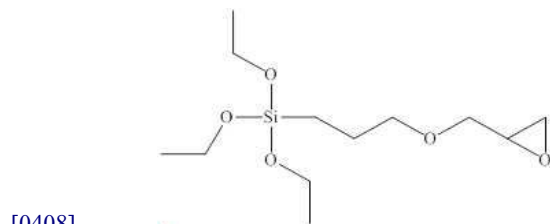
이성질체의 혼합물을 형성한다.

[0404] 다른 첨가제로는 TSF4452 (도시바 실리콘사)과 같은 실리콘 계면활성제, γ -아미노프로필 트리에톡시실란과 같은 실란 커플링제, γ -(메타크릴로일록시 프로필) 트리메톡시실란 등의 균염제(leveling agent), 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)(IRGANOX™1010, BASF사), 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-옥타데실 에스테르 벤젠프로판산 (IRGANOX™1076, BASF사) 및 티오디에틸렌 비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트] (IRGANOX™1035, BASF사)과 같은 항산화제, 인산트리알킬 또는 기타 유기 인화합물과 같은 난연제, 및 폴리(프로필렌 글리콜)과 같은 가소제를 포함하나, 이들에 한정되지는 않는다.

[0405] 또한, 각종 기타 첨가제/성분을 화상형성층의 제조에 쓰이는 본 발명의 조성물에 첨가하여, 기계적 성질을 비롯한 각종 성질을 원하는 대로 조절하는 것도 가능하다. 혹은 첨가제를 이용하여, 예를 들어 중합체의 열 방사 및/또는 광 방사에 대한 안정성을 향상하는 가공성의 변화를 주어도 좋다. 상기 첨가화합물은 하기의 물질들로 이루어진 군으로부터 선택할 수 있으나, 이에 한정되지 않으며, 시중에서 판매하는 물질은 제품명을 병기하였다.

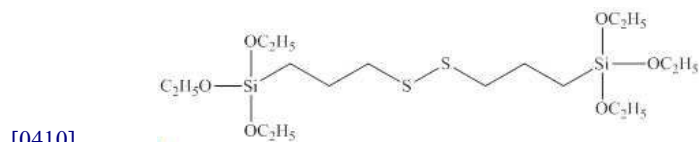
[0406]

[0407] 트리메톡시(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)실란, 또는 일반명 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란 (KBM-403E, 신에츠화학공업주식회사);



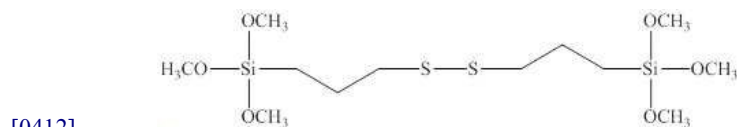
[0408]

[0409] 트리에톡시(3-(옥시란-2-일메톡시)프로필)실란, 또는 일반명 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란 (KBE-403, 신에츠화학공업주식회사);



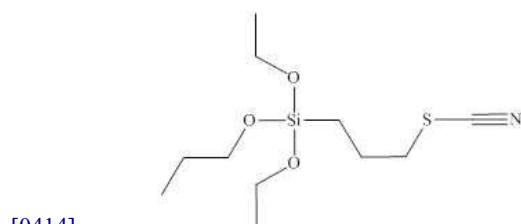
[0410]

[0411] ((트리메톡시실릴)프로필)디설파이드 (Si-75 또는 Si-266, 예보닉사);



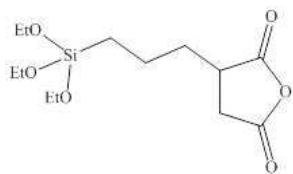
[0412]

[0413] ((트리메톡시실릴)프로필)디설파이드;



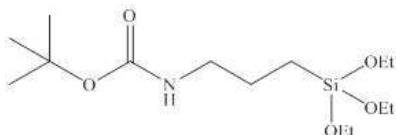
[0414]

[0415] 디에톡시(프로폭시)(3-티오시아나토프로필)실란, 제품명 SIT-7908.0, Gelest사;



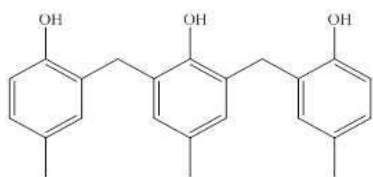
[0416]

[0417] 3-(3-(트리에톡시실릴)프로필)디히드로푸란-2,5-디온, 제품명 SIT8192.6, Gelest사;



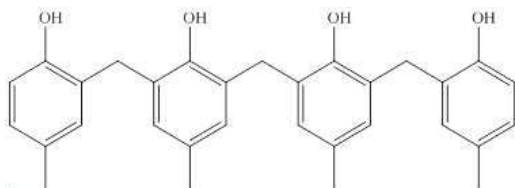
[0418]

[0419] tert-부틸 (3-(트리에톡시실릴)프로필)카바메이트, 제품명 SIT8186.5, Gelest사;



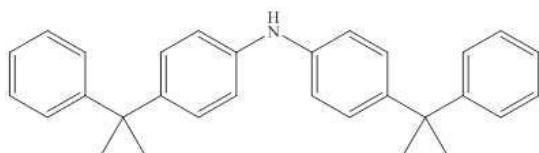
[0420]

[0421] 2,2'-((2-히드록시-5-메틸-1,3-페닐렌)비스(메틸렌))비스(4-메틸페놀) (A0-80, TCI 일본);



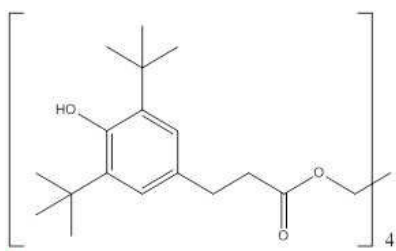
[0422]

[0423] 6,6'-메틸렌비스(2-(2-히드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀) (4-PC);



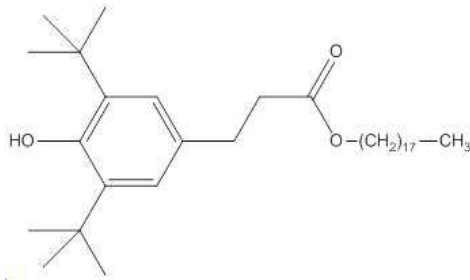
[0424]

[0425] 비스(4-(2-페닐프로판-2-일)페닐)아민, 제품명Naugard-445, Addivant사;



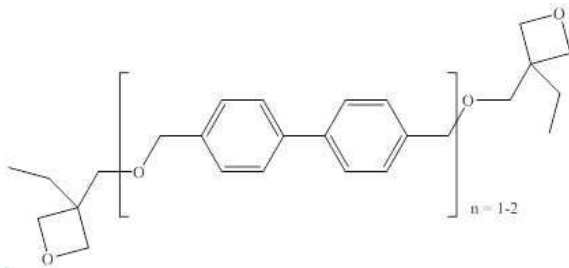
[0426]

[0427] 펜타에리스리톨 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트) (Irganox 1010, BASF사);



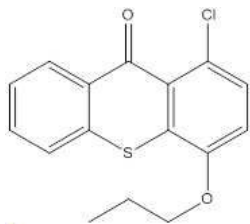
[0428]

[0429] 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시-옥타데실 에스테르 벤젠프로판산 (Irganox 1076, BASF사);



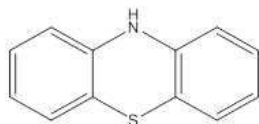
[0430]

[0431] 3,3'-[[1,1'-비페닐]-4,4'-디일비스(메틸렌옥시메틸렌)]비스[3-에틸-옥세탄];



[0432]

[0433] 1-클로로-4-프로폭시-9H-티오크산텐-9-온 (CPTX);



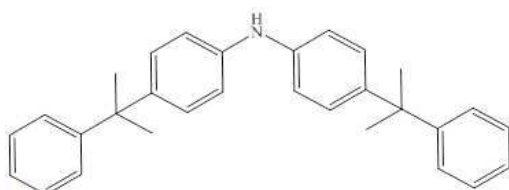
[0434]

[0435] 10H-페노티아진;



[0436]

[0437] 1,4-비스[(에테닐옥시)메틸]-시클로헥산;



[0438]

[0439] 비스(4-(2-페닐프로판-2-일)페닐)아민, 제품명 Naugard 445.

[0440] 본 발명의 실시형태에 있어서, 이들 성분은 대개 용매에서 용해되어 사용할 수 있도록 바니시 형태(varnish form)로 만들어진다. 용매로는, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), γ-부티로락톤 (GBL), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), 디메틸설폭시드 (DMSO), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜

모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 유산메틸(methyl lactate), 유산에틸, 유산부틸, 메틸에틸 케톤 (MEK), 메틸 아밀 케톤 (MAK), 시클로헥사논, 테트라히드로푸란, 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸 에테르, 테르피네올 메틸피루베이트, 피루빈산 에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트 등을 사용할 수 있다. 이들을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 임의로 선택하여 혼합해서 사용할 수 있다.

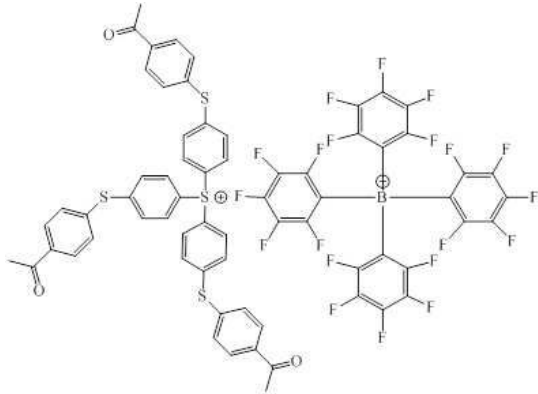
[0441] 본 발명의 또 다른 양태는, 저장수명이 긴 조성물을 제공하는 것이다. 특정 첨가제를 첨가함으로써 조성물의 저장수명을 늘릴 수 있다는 사실을 발견하였다. 예를 들어, 1종 이상의 항산화제를 첨가하면 본 발명의 감광성 조성물의 저장수명을 현저하게 늘릴 수 있다. 따라서, 본 발명의 일부 조성물 실시형태는 적어도 1종의 항산화제를 포함하며; 일부 다른 실시형태에서는 2종 이상의 항산화제를 포함하여 본 발명의 조성물의 저장수명 안정성을 향상시키고 있다. 적합한 항산화제로는 AO-80 등의 페놀형 항산화제를 포함한다. 다른 항산화제로는, 본 명세서에 기재한 바와 같이 Naugard 445 등의 방향족 아민형 항산화제를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시형태에서는, 페놀성 항산화제와 방향족 아민 항산화제의 혼합물이 본 발명의 조성물의 저장수명 안정성을 극적으로 향상시킨다는 것을 발견하였다. 따라서, 일부 실시형태에 있어서, AO-80과 Naugard 445의 혼합물을 사용하여 본 발명의 조성물의 저장수명 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0442] 본 명세서에서는 저장수명 안정성에 영향을 미치는 항산화제의 어떠한 사용량도 사용할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시형태에서는, 항산화제 1종 이상을 약 3 pphr~약 15 pphr 사용하였다. 일부 다른 실시형태에서는 페놀성 항산화제 3~15 pphr 및 방향족 아민 항산화제 3~15 pphr을 사용하였다. 또다른 실시형태에서는 AO-80 3~15 pphr 및 Naugard 445 3~15 pphr을 사용하였다.

[0443] 나아가 본 발명의 조성물은, 노광 영역에 형성된 화상을 고착하고 미노광 영역을 현상제로 제거하는, 하기에 상세히 논의되는, 네가티브 톤 화상형성 조성물로도 사용될 수 있음을 알아야한다. 통상적으로, 네가티브 톤 조성물에 있어서 활성광선으로 필름에 이미지 형태의 노광을 실시하면, 예를 들어 중합체와 가교제의 가교로 인하여, 현상매에 대한 필름의 용해도가 감소한다. 특정한 조건에서 본 발명의 중합체와 반응하는 기타 첨가제, 이를테면 가교제를 조성물에 적절하게 첨가함으로써 상기의 가교반응을 촉진할 수 있다. 예를 들어, 광산발생제 (PAG) 또는 광염기발생제는 상기 가교반응에 대하여 촉매 작용을 일으키기도 한다. 따라서, 네가티브 톤 조성물은 일반적으로 광산발생제 또는 광염기발생제를 1종 이상 포함한다.

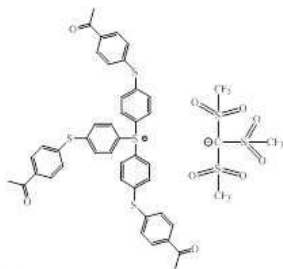
[0444] 본 발명의 조성물에 쓰일 수 있는 PAG의 예시에는, (p-이소프로필페닐)(p-메틸페닐)-요도늄 테트라키스(펜타플루오로-페닐) 보레이트 (DPI-TPFPB) (Rhodia사에서 시판, 제품명 RHODORSILTM Photoinitiator 2074); (2-(4-메톡시나프탈렌-1-일)-2-옥소에틸)디메틸술포늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트 (MNDS-TPFPB) (토요합성공업 주식회사에서 시판, 제품명 TAG 382); 트리스(4-tert-부틸)페닐)술포늄 테트라키스-(펜타플루오로페닐)보레이트 (TTBPS-TPFPB); 트리스(4-tert-부틸)페닐)술포늄 헥사플루오로포스페이트 (TTBPS-HFP); 트리페닐술포늄 트리플레이트 (TPS-Tf); 트리아진 (TAZ-101); 트리페닐술포늄 헥사플루오로안티모네이트 (TPS-103); 트리페닐술포늄 비스(퍼플루오로메탄술포닐) 이미드 (TPS-N1); 디-(p-t-부틸) 페닐요도늄 비스(퍼플루오로메탄술포닐) 이미드 (DTBPI-N1); 포타슘 트리스(트리플루오로메탄술포닐) 메타니드 (Synquest Laboratories사에서 시판); 디-(p-t-부틸페닐)요도늄 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타니드 (DTBPI-C1); 디페닐요도늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도늄 헥사플루오로스티베이트, 비스(4-(tert-부틸)페닐)요도늄 헥사플루오로포스페이트, 비스(4-(tert-부틸)페닐)요도늄 헥사플루오로스티베이트 (DTBPI-Tf), 디페닐요도늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요도늄 1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄-1-술포네이트; 비스(4-(tert-부틸)페닐)요도늄 트리플루오로메탄술포네이트; 및 비스(4-(tert-부틸)페닐)요도늄 1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부탄-1-술포네이트 및 이들의 조합이 포함되나, 이들에 한정되지는 않는다.

[0445] 일부 실시형태에 있어서, 본 발명의 조성물에 쓰이는 PAG는 다음의 물질로 이루어진 군으로부터 선택된다.



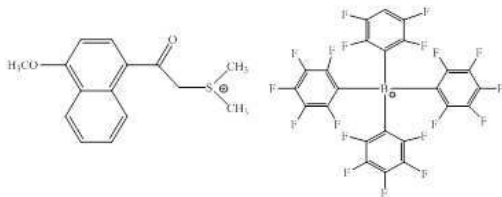
[0446]

[0447] 트리스(4-((4-아세틸페닐)티오)페닐)술포늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트 (Irgacure PAG 290, BASF사에서 시판);



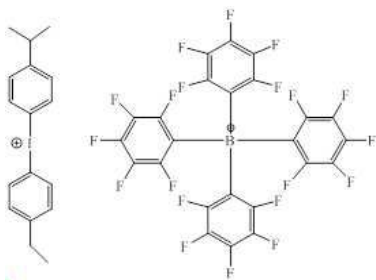
[0448]

[0449] 트리스(4-((4-아세틸페닐)티오)페닐)술포늄 트리스((트리플루오로메틸)술포닐)메타니드;



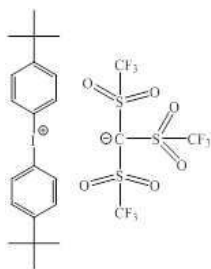
[0450]

[0451] (2-(4-메톡시나프탈렌-1-일)-2-옥소에틸)디메틸술포늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트;



[0452]

[0453] (4-에틸페닐)(4-이소프로필페닐)요도늄 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타니드;



[0454]

[0455] 디-(p-t-부틸페닐)요도늄 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타니드.

- [0456] 다시, 상술한 바와 같이, 상기 나열된 PAGs의 1종 이상을 다양하게 조합하여 사용해도 무방하다. 원하는 결과를 얻을 수 있다면 조성물에 첨가하는 PAG의 사용량에는 특히 제한을 두지 않는다. 일반적으로, 상기 양은 본 명세서에 기재된 중합체(수지) 100중량부 당 0.1~5부의 범위일 수 있다. 일부 다른 실시형태에서 상기 양은 0.5~3 pphr의 범위이며, 또다른 실시형태에서는 1~2 pphr의 범위일 수 있다.
- [0457] 본 발명에 따른 조성물의 실시형태를, 먼저 바람직한 기판에 도포하여 필름을 형성한다. 해당 기판은 전기 디바이스, 전자 디바이스 또는 광전자 디바이스에 쓰일 수 있는 적합한 기판이라면 무엇이든 사용이 가능하며, 예를 들자면 반도체 기판, 세라믹 기판, 유리 기판 등을 포함한다. 본 발명의 상기한 도포 공정에서 사용하는 코팅 방법에는 딱히 제한이 없으며, 예를 들자면 스핀 코팅, 스프레이, 닥터 블레이드, 메니스커스 코팅, 잉크젯 코팅 및 슬롯 코팅을 채택할 수 있다.
- [0458] 이어서, 코팅된 기판을, 예를 들어 70~130℃의 온도에서 1~30분 동안 가열하여 잔류 용매(casting solvent)의 제거를 촉진하며, 다른 적절한 온도 및 시간이 사용될 수 있다. 가열한 후, 일반적으로 적합한 파장의 광선(광선)을 이용해 필름을 이미지 형태로 노광하며, 파장은 일반적으로 본 발명의 조성물에 쓰이는 광활성화합물 및/또는 광증감제의 종류에 따라 결정한다. 그러나, 일반적으로 적합한 파장은 193~700 nm이다. 문구 "이미지 형태의 노광"이란, 마스크 요소를 통해 노광하여 필름의 노광부위와 미노광부위가 패턴을 형성하도록 하는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0459] 본 발명에 따른 조성물의 실시형태로 형성한 필름을 이미지 형태로 노광한 후, 현상공정이 적용된다. 본 발명의 포지티브 톤 중합체 제제의 경우, 상기 현상공정은 필름의 노광부위만을 제거하고 필름에 마스크층의 포지티브 화상을 남긴다. 본 발명의 네가티브 톤 조성물의 경우, 상기 현상공정은 필름의 미노광부위만을 제거하여 필름에 마스크층의 네가티브 화상을 남긴다. 일부 실시형태에서는, 상술한 현상공정을 실시하기에 앞서 노광후 베이킹 공정을 적용할 수 있다.
- [0460] 현상공정은 일반적으로 수성 또는 유기용매 현상제를 사용한다. 적합한 수성 현상제로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 암모니아와 같은 무기 알칼리류의 용액, 그리고 0.26N 수산화테트라메틸암모늄 (TMAH), 에틸아민, 트리에틸아민, 트리에탄올아민과 같은 유기 알칼리류의 수성용액을 포함한다. 유기 알칼리류를 사용할 경우, 일반적으로는 유기 알칼리의 적절한 용해도를 제공할 수 있도록 물과 완전히 혼합하는 유기용매를 사용한다. TMAH의 수성용액은 반도체 제조분야에서 주지의 현상용액이다. 적합한 현상제 중에서도, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 디(프로필렌 글리콜)메틸 에테르 아세테이트 (DIPGMEA), 2-헥산논, 시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 에틸 벤젠, 메틸렌 및 아세트산 부틸과 같은 유기용매, 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0461] 따라서 본 발명의 일부 제제 실시형태에서는, 이미지 형태의 노광을 실시한 후, 결과적으로 얻은 화상은 수성용 용액을 사용하여 현상되는 자가화상형성 필름을 제공하며, 다른 실시형태에서 결과적으로 얻은 화상은 유기용매를 사용하여 현상된다. 적용되는 현상제의 타입에 상관없이, 화상을 현상하면 기판을 세척하여 여분의 현상용액을 제거하며, 통상적으로 세척제로는 물 또는 적합한 알코올류, 혹은 이들의 혼합물을 사용한다.
- [0462] 상기 세척이 끝나면, 기판을 건조하고 화상이 형성된 필름을 경화한다. 다시 말해, 화상을 고착시킨다. 잔여층이 이미지 형태의 노광을 받지 않았을 경우, 일반적으로 필름의 잔여 부위에서 반응을 일으켜서 화상을 고착시키게 된다. 상기 반응은 일반적으로 잔여물질에 가열 및/또는 비이미지 형태 노광 혹은 전면노광(blanket exposure)을 실시함으로써 개시하는 가교반응이다. 상기의 노광 및 가열은 화상 형성된 필름의 특정 용도에 적합하게 개별 단계 또는 조합될 수 있다. 전면노광은 이미지형태의 노광에서 쓰이는 것과 같은 에너지를 사용하여 실시하는 것이 일반적이며, 어떠한 적절한 에너지를 사용할 수 있다. 추가적으로 선택적인 가열 단계는 바람직한 온도로 실시할 수 있으며, 예를 들어 40분~1시간 이상의 시간 동안 110℃를 넘는 온도로 가열할 수 있으며, 이를 통상적으로 "하드베이킹(hard bake)" 단계라 한다. 따라서, 일부 실시형태에서 하드베이킹은 3~6시간 동안 165℃, 4~6시간 동안 170℃, 혹은 4~6시간 동안 175℃ 등으로 가열할 수 있다. 잔여층이 이미지 형태의 노광 동안 노광을 받았을 경우, 일반적으로 가열 단계에서 화상을 고착하며, 해당 가열 단계를 적절히 조정하여 노광에 의해 일어나는 반응을 완성시키게 된다. 그러나 상기 논의한, 추가 전면노광 및 가열을 채택할 수 있다. 그러나, 최종 경화 고형 역시 형성하는 디바이스의 종류에 따라 선택하게 되므로; 잔여층이 접착층 또는 접착구조로 사용되는 경우, 화상의 최종 고착은 곧 최종 경화가 아닐 수 있다.
- [0463] 따라서, 일부 실시형태에 있어서, 약 20분~약 240분 동안 약 120℃~약 250℃의 온도로 패턴을 형성하고 현상한 기판을 가열함으로써 결과적으로 이미지 노광 필름 또는 층을 경화한다. 일부 다른 실시형태에서는 약 30분~약 180분 동안 약 130℃~약 200℃의 온도로 가열하여 상기 경화를 실시한다. 일부 다른 실시형태에서는 약 60분~약

120분 동안 약 150℃~약 180℃의 온도로 가열하여 상기 경화를 실시한다. 마지막으로, 본 발명의 일부 다른 실시형태에서는, 약 1시간~3시간 동안 분당 5℃씩 온도를 올려가면서 약 130℃~약 200℃의 온도에서 경화를 실시한다.

- [0464] 본 발명의 조성물의 실시형태를 이용하여 생산하는 디바이스는 우수한 내열성, 적절한 흡수율(吸水率), 높은 투명성 및 낮은 유전율의 특징을 보이는 층을 형성한다. 또한, 해당 층은 일반적으로 우수한 경화 후 탄성계수를 보이며, 통상 $0.1 \text{ kg/mm}^2 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ 이다.
- [0465] 상기 언급한 바와 같이, 본 발명에 따른 감광성 조성물의 실시형태의 용도 예시로는, 각종 반도체 디바이스 및 프린트 배선판의 다이 접착제, 웨이퍼 결합 접착제, 절연 필름 (층간유전층), 보호 필름 (부동태층), 기계적 완충 필름 (응력완충층, 또는 평탄화 필름을 포함한다. 상기 실시형태의 특정 용도에는 단층 혹은 다층 반도체 디바이스를 형성하는 다이 접착제, 반도체 디바이스 상에 형성되는 유전체 필름; 부동태 필름에 형성되는 완충 코팅 필름, 반도체 디바이스에 형성된 회로를 덮는 층간절연 필름이 포함된다.
- [0466] 따라서, 본 발명에 따른 일부 실시형태는, 기타 대체 물질에 비교했을 때, 하나 이상의 기계적 성질(예를 들어 에이징 후의 저응력 유지 과단점 연신도, 그 외 높은 인장력, 과단점 연신도 및 열사이클)이 우수하고, 적어도 동등한 수준의 약품내성을 가지는 조성물을 제공하게 된다. 또한 해당 실시형태는, 일반적으로 우수한 전기절연성과 기판접착성 등을 제공한다. 때문에 본 발명에 따른 실시형태를 적용하여 반도체 디바이스, 디바이스 패키지, 디스플레이 디바이스를 제조하게 된다.
- [0467] 보다 구체적으로는, 본 발명의 조성물을 이용하여, 이를테면 칩 스택에 있어서 반도체 칩을 상호 결합하는 접착층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기의 용도에 쓰이는 결합층은 본 발명의 접착 조성물의 경화물로 이루어진다. 접착층은 일반적으로 단층 구조이되, 기판에 적합한 접착성을 가져야 하며, 또한 경화 단계에서 발생하는 현저한 응력이 없어야 한다. 따라서, 칩을 포함하는 적층물로서 구성된 필름이 필요 이상으로 두꺼워지는 사태를 방지할 수 있다. 본 발명에 따라 형성한 적층물은 열팽창차 등에 기인하는 층간 응력 집중을 완화할 수 있어 신뢰성이 높을 것으로 여겨진다. 그 결과, 높이는 낮고 신뢰성은 높은 반도체 디바이스를 제조하는 것이 가능해진다. 다시 말해, 종횡비(aspect ration)가 낮고 두께가 얇은 디바이스를 얻을 수 있는 것이다. 이러한 반도체 디바이스는 예를 들어, 내부 용적이 매우 작고 모바일 디바이스 등의 휴대기기로서 쓰이는 전자 장비에 특히 적합하다.
- [0468] 일반적으로, 현상한 패턴층을 적합한 온도에서 하드베이킹으로 구워 다운스트림의 공정 조건 하에서 분해하거나 가스를 발생시킬 가능성이 있는 함유성분을 모두 제거한다. 예를 들어, 본 발명에서 사용되는 광산발생제(PAGs)뿐만 아니라, 식(V)의 디아조 화합물과 같은 광활성화합물(PACs)는, 특정한 고온 조건 하에서 분해하여 가스를 발생시킬 수 있다. 따라서, 노광 패턴층에 잔류하는 PACs를 적합한 온도에서의 현상후 하드베이킹으로 전부 제거하여 하류 측에서의 가스 발생을 방지할 필요가 있다. 하드베이킹은 현상한 패턴층을 110℃를 넘는 온도, 통상적으로 120~170℃의 온도 범위에서 20분~수 시간 동안 가열하는 것이다.
- [0469] 다음으로, 하드베이킹으로 구운 표면을 반응성 이온으로 에칭(RIE)하여 기판(즉, 웨이퍼)의 현상영역에 남은 미소한 오염 및 찌꺼기를 제거한다. 해당 목적을 위해 어떠한 RIE 실시법도 사용할 수 있다. 그 다음 에칭한 층을 회화(ash)하여 다른 기판과 열압착하여 결합하는 표면을 준비함으로써 복수의 칩 스택(chipstacks)을 형성한다.
- [0470] 본 발명의 조성물을 채택함으로써 초고해상도의 화상을 형성할 수 있다는 사실을 발견하였다. 화상의 해상도는 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 범위가 될 수 있다. 일부 다른 실시형태에 있어서, 화상의 해상도는 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 범위가 될 수 있다. 일부 다른 실시형태에 있어서, 화상의 해상도는 약 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 범위가 될 수 있다.
- [0471] 나아가, 상기 기재된 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 본 발명에 따른 전자 디바이스 및/또는 반도체 디바이스는 적층된 반도체 소자를 포함하고, 상기 적층물은 본 발명에 따른 조성물로 구성된다.
- [0472] 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 반도체 디바이스는 재배선층(redistribution layer, RDL) 구조를 포함하고, RDL 구조는 본 발명에 따른 조성물을 추가로 포함한다.
- [0473] 나아가, 상기 기재된 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 반도체 디바이스는 칩 스택 구조를 포함하고, 칩 스택 구조는 본 발명에 따른 조성물을 추가로 포함한다.
- [0474] 상기 기재된 본 발명의 또다른 일부 실시형태에 있어서, 반도체 디바이스는 상보형 금속 산화 반도체(complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 이미지 센서 댐 구조를 포함하고, 댐 구조는 본 발명에 따른 조성물을 추가로 포함한다.

- [0475] 또한, 상기 기재된 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 본 발명에 따른 감광성 조성물로 필름을 형성한다. 상기 기재된 바와 같이, 해당 필름은 일반적으로 우수한 유전적(dielectirc) 성질을 특징으로 하는 전자기기, 광전자 기기, 초소형전자기기의 분야에서 다양하게 활용되는 뛰어난 화학적, 기계적, 탄성적 성질을 나타낸다.
- [0476] 따라서, 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 재배선층(RDL) 구조, 칩 스택 구조, CMOS 이미지 센서 댐 구조 중 1개 이상을 포함하고, 상기 구조는 본 발명에 따른 조성물을 추가로 포함하는 초소형전자 디바이스 또는 광전자 디바이스를 제공하게 된다.
- [0477] 나아가, 본 발명의 일부 실시형태에 있어서,
- [0478] 본 발명에 따른 조성물을 적합한 기판에 코팅하여 필름을 형성하는 단계;
- [0479] 마스크와 함께 적합한 광선으로 노광하여 상기 필름을 패터닝하는 단계;
- [0480] 노광 후 상기 필름을 현상하여 광패턴을 형성하는 단계; 및
- [0481] 적합한 온도로 가열하여 상기 필름을 경화하는 단계를 포함하는 초소형전자 디바이스 또는 광전자 디바이스의 제조용 필름 형성 방법을 제공하게 된다.
- [0482] 본 발명의 감광성 조성물로 기판을 코팅할 때 본 명세서에 기재되거나 당업자에게 이미 주지의 코팅법은 제한 없이 사용할 수 있으며, 스핀 코팅 방식도 적용 가능하다.
- [0483] 또한, 본 발명의 상기 제조 방법에 따른 현상은 본 명세서에 기재된 TMAH과 같은 수성 염기용액 또는 유기 용매의 사용과 같은, 주지의 현상 방법으로 실시할 수 있으며, 방법에 특히 제한은 없다.
- [0484] 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 본 발명에 따른 방법은 PGMEA를 현상제로 사용하고, TMAH (제품명 CD-26으로 시판, Microchem사)와 같은 수성 염기 현상제를 사용한다.
- [0485] 또한, 본 발명의 일부 실시형태에 있어서, 본 발명에 따른 방법은, 경화 단계에 앞서 기판을 먼저 130~160℃의 온도에서 20~60분간 하드베이킹으로 굽는다.
- [0486] 마지막으로, 본 발명의 일부 다른 실시형태에 있어서, 경화는 170~200℃의 온도에서 5℃씩 온도를 상승시키며 1~5시간에 걸쳐 실시한다.
- [0487] 또 다른 실시형태는,
- [0488] 본 발명에 따른 조성물을 제 1 기판의 표면에 코팅하여 필름을 형성하는 단계;
- [0489] 코팅한 기판을 70~130℃의 온도에서 1~30분간 가열하는 단계;
- [0490] 활성광선으로 이미지 형태의 노광을 실시하여 상기 기판에 패턴층을 형성하는 단계;
- [0491] 패턴층을 현상하는 단계;
- [0492] 패턴층을 가열하는 단계;
- [0493] 가열한 패턴층에 반응성 이온 에칭(RIE)을 실시하여 상기 기판의 현상 영역에 존재하는 오염 또는 찌꺼기를 제거하는 단계;
- [0494] 에칭한 층을 회화하여 열압착용 표면을 조제하는 단계;
- [0495] 제 2 기판을 제공하는 단계;
- [0496] 제 2 기판을, 중합체층을 포함하는 제 1 기판의 표면에 접촉시켜 열압착함으로써 제 1 기판의 표면과 제 2 기판의 표면을 결합시키는 단계; 및
- [0497] 적합한 온도로 가열하여 제 1 및 제 2 기판을 경화하는 단계를 포함하는, 복수의 칩 스택을 가지는 반도체 디바이스의 제조방법을 제공한다.
- [0498] 하기의 실시예는 본 발명의 특정한 화합물/단량체, 중합체, 조성물의 조제 및 이용 방법을 상세하게 설명하는 것이다. 상세한 조제는 전술한 일반적인 조제방법에 기재된 범주에 속하며, 또한 그 예시에 해당한다. 실시예는 설명만을 목적으로 하며, 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니다. 하기의 실시예 및 명세서 전반에 있어서 단량체와 촉매의 비율은 몰비를 기준으로 한다.

- [0499] 실시예
- [0500] 상기 및 하기의 약어는 본 발명의 특정 실시형태를 설명하는 데 쓰이는 일부 화합물, 기기 및/또는 방법의 설명을 위한 것이다.
- [0501] HFANB: 2-(비시클로 [2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올;
- [0502] NBTON: 5-((2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-메틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
- [0503] NA: 무수나트산;
- [0504] NB-3-MPM: 5-(3-메톡시프로폭시)메틸-2-노르보르넨;
- [0505] NBMeOAc: 비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메틸 아세테이트;
- [0506] 헥세닐NB: 5-(헥스-5-엔-1-일)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔;
- [0507] GlyHFIPNB: 2-((2-(비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2-일메톡시)에톡시)메틸)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-올;
- [0508] DANFABA: N,N-디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0509] Pd-733: Pd(II)(디시클로헥실이소프로필포스핀)₂ 디아세테이트;
- [0510] Pd-1206: Pd(II)(t-부틸니트릴)-(트리이소프로필포스핀)₂ 아세테이트 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0511] Pd-1425: Pd(II)(1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다졸-2-일리덴)(3-클로로피리딘)(에틸 아세테이트) 클로리드 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0512] Pd-1308: 디-팔라듐(0), 비스[1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다졸-2-일리덴]비스(1,4-나프탈렌디온);
- [0513] Pd-686: Pd(II)(1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)-2,3-디히드로-1H-이미다졸-2-일리덴)(t-부틸아민) 디아세테이트;
- [0514] Pd-785: Pd(II)(트리시클로헥실포스핀)₂ 디아세테이트;
- [0515] Pd-1336: Pd(II)(t-부틸니트릴)(디시클로헥실이소프로필포스핀)₂ 히드리드 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트;
- [0516] Jeffamine D 시리즈 N-Boc D-2000: 분지형 폴리에테르 디아민;
- [0517] Denacol EX-321L: 2,2'-(((2-에틸-2-((옥시란-2-일메톡시)메틸)프로판-1,3-디일)비스(옥시))비스(메틸렌))비스(옥시란);
- [0518] BY16-115: 실리콘 변성 에폭시 수지;
- [0519] Naugard 445: 비스(4-(2-페닐프로판-2-일)페닐)아민;
- [0520] AO-80: 2,2'-((2-히드록시-5-메틸-1,3-페닐렌)비스(메틸렌))비스(4-메틸페놀);
- [0521] Rhodorsil: (4-에틸페닐)(4-이소프로필페닐)요도늄 테트라키스(퍼플루오로페닐)보레이트;
- [0522] CPTX: 1-클로로-4-프로폭시-9H-티오크산텐-9-온;
- [0523] pphr: 중합체 수지 100부당 부수; 및
- [0524] GPC: 겔 침투 크로마토그래피;
- [0525] M_w: 중량평균분자량;
- [0526] M_n: 수평균분자량;
- [0527] PDI: 다분산지수 (M_w/M_n).
- [0528] 중합체 실시예

[0529] 실시예 1

[0530] NBTON/NA 공중합체 (몰비 70:30)

[0531] 적합한 크기의 반응용기를 질소로 퍼지하여 공기 및 물 오염을 최소한으로 억제하였다. 용기를 무수톨루엔 (72 g), 무수 아세트산 에틸 (72 g), 무수나트산 (23.7 g, 0.144 mol), DANFABA (2.3 g, 3 mmol)로 충전하였다. 반응매(reaction medium)를 30분간 건조 질소 용액 스트림에 통과시켜 산소로 퍼지하였다. 용기를 90℃로 가열하였다. NBTON (76.2 g, 0.337 mol)을 별도의 병에서 질소로 산소를 퍼지하고, 스테인리스 스틸제 격막(septum)에 로딩하였으며, 퍼지를 완료한 후, Pd-733 0.706g (0.963 mmol)을 무수톨루엔 4ml과 무수 아세트산 에틸 4ml에 용해시키고, 이어서 단량체가 들어 있는 반응용기에 주입하였다. 동시에, 계량된 단량체의 공급 부분을, 중합이 일어나는 동안 (36시간) 미반응 단량체가 일정한 수준을 유지할 수 있는 비율로, 투입하였다. 단량체 첨가를 마친 후 추가로 한 시간 동안 중합체를 교반한 다음 실온까지 냉각하였다. 톨루엔, 아세토니트릴, 헵탄, 에틸 아세트산으로 용매추출(liquid-liquid extraction)을 2회 실시하여 미반응 단량체를 전부 제거하였다. 해당 생성 혼합물에 테트라히드로푸란 (442 g), 및 30 wt% 과산화수소(4.62 g, 40.7 mmol)를 첨가하였다. 내용물을 일산화탄소(65 psig)로 가압하고 80℃에서 6.5시간 동안 가열하였다. 내용물을 실온까지 냉각한 다음, 용액을 0.2 μm 짜리 필터에 통과시켜 잔존 팔라듐을 제거하였다. 중합체 용액을 잉여 헵탄에 침전시키고, 여과하여 회수한 후, 진공 오븐에서 건조하였다. GPC의 결과, M_w 은 32,500, M_n 은 13,300, PDI는 2.4, 전환율(%)은 91이었다. NBTON과 NA의 몰비는 무수물 검정 결과 70:30이었으며; 중합체의 산성도는 0.9 mmols/g으로 판정하였다.

[0532] 실시예 2~3

[0533] NBTON/NA 공중합체 (몰비 70:30)

[0534] 실시예 1의 과정을 실시예 2 및 3에서도 거의 동일하게 반복하였다. 표제 중합체의 전환백분율, 중량평균분자량 및 수평균분자량, PDI를 표 1에 정리하였다. 또한 표 1에 중합체의 산성도 측정 결과를 나열하였다.

[0535] [표 1]

	실시예 2	실시예 3
전환율 (%)	92	83
M_w (GPC)	31,400	35,900
M_n (GPC)	10,600	13,600
PDI	2.9	2.6
산성도 (mmols/g)	0.9	0.9

[0536]

[0537] 실시예 4

[0538] NBTON/NA 공중합체 (몰비 70:30)

[0539] 적합한 크기의 반응기를 75/25 엑소/엔도 무수나트산 (93.6 g, 0.57 mol)으로 충전하고 질소로 퍼지하여 공기 및 물 오염을 최소한으로 억제하였다. 이어서 용기에 무수 톨루엔 (327.2 g), 무수 에틸 아세트산 (195.25 g), 10% 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (DANFABA) 용액(무수 아세트산 에틸 82.21 g에 DANFABA 9.13 g을 용해)을 채웠다. +20 psig의 질소에서 10" Hg 진공까지, 가압/진공 스윙(pressure/vacuum swing)을 3회 반복하여 반응기를 비활성화시켰다. 혼합하면서 반응기를 90℃로 가열하였다. NBTON (301 g, 1.33 mol)을 정량 펌프(metering pump)에 충전하였다. 반응기의 내용물이 상기 온도가 된 후, 무수 아세트산 에틸 52.92 g에 용해한 Pd-733 2.785 g (3.8 mmol)을 단량체가 들어 있는 반응기에 주입하였다. 동시에, NBTON을, 중합이 일어나는 동안 (36시간) 반응기 내의 관련 단량체 조성물이 일정한 수준을 유지할 수 있는 비율로 투입하였다. 반응기의 내용물을 1시간 동안 추가로 교반하고, 톨루엔을 반응기에 첨가하고 실온까지 냉각하였다. 톨루엔, 아세토니트릴, 헵탄, 에틸 아세트산으로 용매추출을 2회 실시하여 미반응 단량체를 전부 제거하였다. 결과적으로 얻은 중합체 용액을 전고형분(total solid, TS) > 16%가 되도록 농축하였다. 이어서 물(5.5 g) 내의 30% 과산화수소를 첨가하고, THF로 희석하여 TS를 15%로 맞추고, 일산화탄소로 65 psig로 가압하고, 혼합하는 동안 80℃로 6.5시간 동안 가열하여 팔라듐(Pd)을 적절한 크기의 반응기 내에 있는 중합체 용액으로부터 제거하였다. 중합체 용액을 30℃까지 냉각한 0.2 미크론 필터로 여과하였다. 중합체 용액을 헵탄에 침전시키고, 4급(grade 4) 여과지로 여과한 후, 중합체 고형분을 진공 오븐에 넣고 60℃에서 24시간 동안 건조하였다. 가스 크로마토그래피로 측정된 결과 전환율은 86%, M_w 은 35,000, PDI는 2.9 (GPC)였다.

[0540] 실시예 5~7

[0541] NBTON/NA 공중합체

[0542] 실시예 1의 과정을 실시예 5~7에서도 거의 동일하게 반복하되, NBTON과 NA의 물비를 표 2에 나열된 것에 따라 상이하게 조절하였다. 표제 중합체의 전환백분율, 중량평균분자량 및 수평균분자량, PDI, 물비를 표 2에 정리하였다.

[0543] [표 2]

	실시예 5	실시예 6	실시예 7
물비 (NBTON/NA)	90/10	85/15	60/40
전환율 (%)	86	93	
M_w (GPC)	22,200	23,700	15,200
M_n (GPC)	11,600	11,000	8,500
PDI	1.9	2.1	1.8

[0544]

[0545] 실시예 8~13

[0546] NBTON/NA 공중합체 (물비 70:30)

[0547] 실시예 1의 과정을 실시예 8~13에서도 거의 동일하게 반복하되, 표 3에 기재된 각종 팔라듐 촉매를 사용하였다. 표제 중합체의 전환백분율, 중량평균분자량, PDI를 표 3에 정리하였다.

[0548] [표 3]

	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
팔라듐 촉매	Pd-1206	Pd-1425	Pd-1308	Pd-686	Pd-785	Pd-1336
전환율 (%)	80	20	30	33	78	90
M_w (GPC)	13,000	160,000	82,000	95,000	45,200	13,600
PDI	2.2	2.4	2.9	2	2.5	2.5

[0549]

[0550] 실시예 13A 및 13B

[0551] NBTON/NA 공중합체 (물비 70:30)

[0552] 실시예 1의 과정을 실시예 13A 및 13B에서도 거의 동일하게 반복하되, 실시예 13A에서는 100% 엑소-NA를, 실시예 13B에서는 NA의 77/23 엑소/엔도 혼합물을 사용하였다. 표제 중합체의 전환백분율, 중량평균분자량, PDI를 표 3A에 정리하였다.

[0553] [표 3A]

	실시예 13A	실시예 13B
전환율 (%)	80	80
M_w (GPC)	27,000	32,000
PDI	2.9	2.5

[0554]

[0555] 도 1은 용매로 PGMEA를 사용한 실시예 13A 및 13B의 중합체 용액 점도의 전단율(shear rate) 의존성을 플로팅한 것을 나타낸다. 양쪽 모두, PGMEA에 중합체 27.4wt.%를 함유한 중합체 용액으로 점도를 측정하였다. NA의 100% 엑소이성질체를 함유한 실시예 13A의 중합체만이 요변성 거동(thixotropic behavior)을 보였으며, 전단율의 상승과 함께 현저한 전단 박화(shear thinning)가 일어났다. 반면, NA의 엑소/엔도 이성질체 77/23 혼합물을 함유한 실시예 13B의 중합체에서는 전단 박화 효과가 훨씬 적게 관측되었다.

[0556] 실시예 14~16

[0557] HFANB/NA 공중합체 (물비 70:30)

[0558] 실시예 1의 과정을 실시예 14~16에서도 거의 동일하게 반복하되, NBTON을 HFANB로 대체하였다. 표제 중합체의 전환백분율, 중량평균분자량, PDI를 표 3B에 정리하였다.

[0559] [표 3B]

	실시예 14	실시예 15	실시예 16
전환율 (%)	100	90	80
M _w (GPC)	14,700	14,500	34,500
PDI	2.4	2	2.1

[0560]

[0561] 실시예 17

[0562] NB-3-MPM/NA 공중합체 (70:30 몰비)

[0563] 실시예 1의 과정을 실시예 17에서도 거의 동일하게 반복하되, NBTON을 NB-3-MPM으로 대체하였다. 표제 중합체의 전환백분율은 80%, GPC의 결과 M_w은 34,000, PDI 1.1이었다.

[0564] 실시예 18~20

[0565] NA의 삼원중합체

[0566] 실시예 1의 과정을 실시예 18~20에서도 거의 동일하게 반복하되, NBTON과 NA 외에 단량체(표 4에 나열)를 추가적으로 반응기에 넣었다. 삼원중합체 내의 단량체 몰비, 표제 중합체의 전환백분율, 중량평균분자량, PDI 또한 표4에 정리하였다.

[0567] [표 4]

	실시예 18	실시예 19	실시예 20
	NA/NBTON/MeOAcNB	NA/NBTON/헥세닐NB	NA/NBTON/GlyHFIPNB
몰비	22/62/16	19/79/2	18/59/23
전환율 (%)	90	90	90
M _w (GPC)	25,800	23,200	39,800
PDI	2.1	2	2.5

[0568]

[0569] 조성물 실시예 21

[0570] 적합한 크기의 호박색 HDPE 병에서 실시예 1의 공중합체를 GBL (16.07 g)에 용해시킨 15 wt.% 용액과, TrisP-3M6C-2-201 (0.6 g, 25 wt.%), N-Boc BAFA (0.6 g, 25 wt.%), 추가 GBL (1.16 g)을, 스핀코팅으로 원하는 필름 두께를 얻을 수 있는 적합한 목표 점도로 혼합하였다. HDPE 병 내의 혼합물을 하룻밤 동안 (대체적으로 약 16시간) 굴러 중합체 제제의 균일 용액을 생성하였다. 기공 크기 1μm의 PTFE 디스크 필터로 35psi 압력 하에 중합체 용액을 여과하여 오염입자를 제거하였다. 여과한 중합체 용액을 저입자 HDPE 호박색 병에 수집하여 5℃에서 보관하였다.

[0571] 조성물 실시예 22

[0572] 실시예 21의 과정을 실시예 22에서도 거의 동일하게 반복하되, 조성물에 추가 성분으로서 n-부틸 4-히드록시벤조에이트 (0.117 g)을 첨가하였다.

[0573] 실시예 23~24

[0574] 화상형성 예시 (TMAH)

[0575] 실시예 21 및 22의 조성물을 실온에 두고 각각의 조성물을 100 mm 직경의 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅 방식으로 도포하되, 실시예 21의 조성물은 500 rpm의 속도에서 10초간, 이어서 1500 rpm의 속도에서 30초간 도포하고, 실시예 22의 조성물은 1200 rpm의 속도에서 30초간 도포하였으며; 양쪽 모두 CEE-200 CB 스핀코터 (Brewer Scientific사)를 사용하였다. 기판을 120℃의 핫플레이트에 240초간 채치(placed)하고, 각각 약 8~9 μm의 중합체 필름을 제공하였다. 각 중합체 필름은 GCA AutoStep 200 i-line (5X 축소) 스테퍼에서 100~500 mJ/cm² 범위의 노광 에너지로 이미지 형태의 노광을 실시하였다. 퍼들현상법(puddle development method)을 이용하여 0.26N TMAH에 약 2~4회 x 30초 침적해 각 필름을 현상하였다. 현상공정 후, 각 웨이퍼에 탈이온수를 5초 동안 뿌려(spraying) 세정하고 3000 rpm에서 15초간 돌려 건조하였다. 각 필름을 평가하여 100 μm²의 비어홀(via hole)

제공에 필요한 역치 에너지 (E_{th})를 결정하였다.

[0576] 표 5에 실시예 23 및 24에서 얻은 각 필름의 필름 두께와 현상조건을 정리하였다.

[0577] [표 5]

	실시예 23	실시예 24
막두께 (초기, μm)	9	7.8
현상 시퀀스 (횟수 x 초)	4 x 30	1 x 35, 1 x 30
현상 시간 (초)	140	75
막두께 (최종, μm)	8.3	6.9
경화수축률 (%)	7.8	11.5
E_{th} (mJ/cm^2)	450	250

[0578]

[0579] 도 2 및 도 3은 각각 실시예 21 및 22의 조성물로부터 얻은 선 및 공간 패턴의 광학현미경 사진이다. 도 2의 화질은 상당히 명확하지만 이와 같은 화질을 얻는 데 필요한 E_{th} 는 실시예 24보다 훨씬 높으며, 실시예 23은 450 mJ고 실시예 24는 250 mJ이기 때문이다. 또한 현상 순서에서 실시예 23은 30초씩 4번 침적시켰으나, 실시예 24에서는 30초씩 2번만 침적시켰다. 또한, 표 5에 기재된 바와 같이, 실시예 24의 현상시간은 훨씬 짧은 것을 알아야한다. 이는 도 2b에서 더욱 명백한데, 실시예 22의 조성물에서 얻은 선 및 공간 패턴을 더욱 뚜렷하게 보여 준다.

[0580] 따라서, 조성물을 조정하여 원하는 결과를 얻는 것이 가능하다는 사실을 염두에 둘 필요가 있다. 다시 말해, 추가 첨가제로서 용매촉진제 n-부틸 4-히드록시벤조에이트를 첨가하여, 본 발명의 조성물의 전체적 화질을 향상할 수 있는 것이다.

[0581] 실시예 25~26

[0582] 실시예 23 및 24의 과정을 실시예 25 및 26에서도 거의 동일하게 반복하되, 실리콘 웨이퍼에 $10\mu m$ 짜리 비어홀 배열을 형성하였다.

[0583] 도 3a는 실시예 21의 조성물로부터 얻은 $10\mu m$ 비어홀 배열의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다. 도 3b는 $10\mu m$ 비어홀 배열 중 하나의 단면도이다. 도 4a는 실시예 22의 조성물로부터 얻은 $10\mu m$ 비어홀 배열의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다. 도 4b는 $10\mu m$ 비어홀 배열 중 하나의 단면도이다. 이들 SEM 사진으로부터, 본 발명의 조성물은 뛰어난 광패터닝 성질을 가지고 있으며, 도 4a 및 4b에서 입증하는 개선된 화질과 같이 용매촉진제를 첨가함으로써 해당 성질을 더욱 향상시키는 것이 가능하다는 사실을 알 수 있다.

[0584] 나아가 실시예 23~26의 화상형성필름은 높은 장력, 파단점 연신도, 열사이클 결과와 같은, 뛰어난 열기계적 성질을 보였다.

[0585] 열사이클 후 균열 유무 평가

[0586] 열사이클은 고도 가속 응력 테스트의 형태이다. 해당 테스트에서는 실시예 21의 조성물과 거의 유사하되 중합체는 몰비 80:20의 NBTON/NA 공중합체이고 가교제 N-Boc BAFA 및 N-Boc D-2000의 75:25 혼합물을 채택한 감광성 접착 조성물을 사용하였다. 해당 조성물을 8각형 구리 기둥의 배열 패턴으로 이루어진 실리콘 웨이퍼 기판에 증착하였다. 구리 기둥은 대체적으로 높이 $\sim 8\mu m$, 직경은 $10\sim 50\mu m$ 범위이며, 때문에 기둥 간의 간격도 그에 따라 변화하였다 (즉, $10\sim 50\mu m$). 구리 기둥의 꼭대기에 증착한 조성물을 상술한 방법으로 처리하여 (예: 스핀코트, 예비 베이킹(prebake), 필요에 따른 노광, 경화, 등) 경화 후 필름 두께를 $20\mu m$ 로 맞추었다. 이어서 각 다이(die)를 분리하고, 트레이에 채치하고, $-55^{\circ}C\sim 125^{\circ}C$ 의 열 사이클을 1000회 가하면서 250 사이클마다 광학현미경으로 관측하였다.

[0587] 도 5a는 본 발명의 감광성 조성물을 증착한 다음, 열 사이클 테스트를 실시하기에 앞서 본 명세서에 기재된 방식에 따라 적합한 방사선에 노광하고, 현상하고, 경화한 후의 광학현미경 사진이다. 도 5b는 TCT 250 사이클 후의 광학현미경 사진이고, 도 5c 및 5d는 각각 TCT 500 사이클과 750 사이클 후의 광학현미경 사진이다. 해당 테스트에서 균열은 전혀 관측되지 않았으므로, 본 발명의 조성물은 뛰어난 열적 성질을 가지고 있음이 입증되었다.

[0588] 실시예 27

[0589] 네가티브 톤 조성물

[0590] 실시예 20의 과정을 실시예 27에서도 거의 동일하게 반복하되, 표 6에 기재된 각종 성분을 이용하여 네가티브 톤 화상 형성에 적합한 조성물을 형성하였다.

[0591] [표 6]

성분	함유량 (pphr)
실시예 1~20의 중합체	100
Rhodorsil	2.8
CPTX	0.6
10H-페노티아진	0.18
Denacol EX-321L	8~50
BY16-115	15
Naugard 445	5
A0-80	5

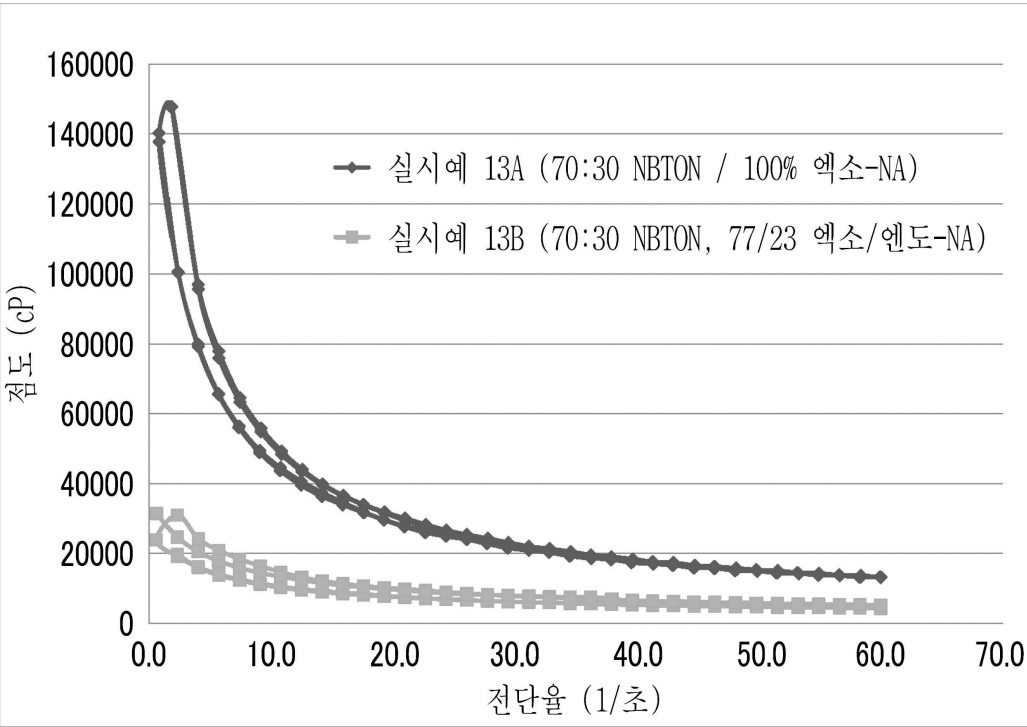
[0592]

[0593] 형성한 조성물을 실시예 23 및 24와 거의 유사한 절차에 따라 실리콘 웨이퍼에 스핀코팅 방식으로 형성하였다. 이어서, 스핀코팅한 샘플을 약 4분간 100℃에서 소프트 베이킹(soft bake)으로 잔존 용매를 모두 제거하였다. GCA AutoStep 200 i-line (5X 축소) 스테퍼에서 750 mJ/cm^2 의 노광 에너지로 이미지 형태의 노광을 실시하였다. 각 필름에 노광후 100℃에서 3분간 베이킹하였다. 퍼들현상법을 이용하여 0.26N TMAH에 약 2~4회 30초 침적해 필름을 현상하였다. 현상공정 후, 각 웨이퍼에 탈이온수를 5초 동안 뿜어(spraying) 세정하고 3000 rpm에서 15분간 돌려 건조하였다. 각 필름을 현상한 결과, 뛰어난 화질을 확인할 수 있었다.

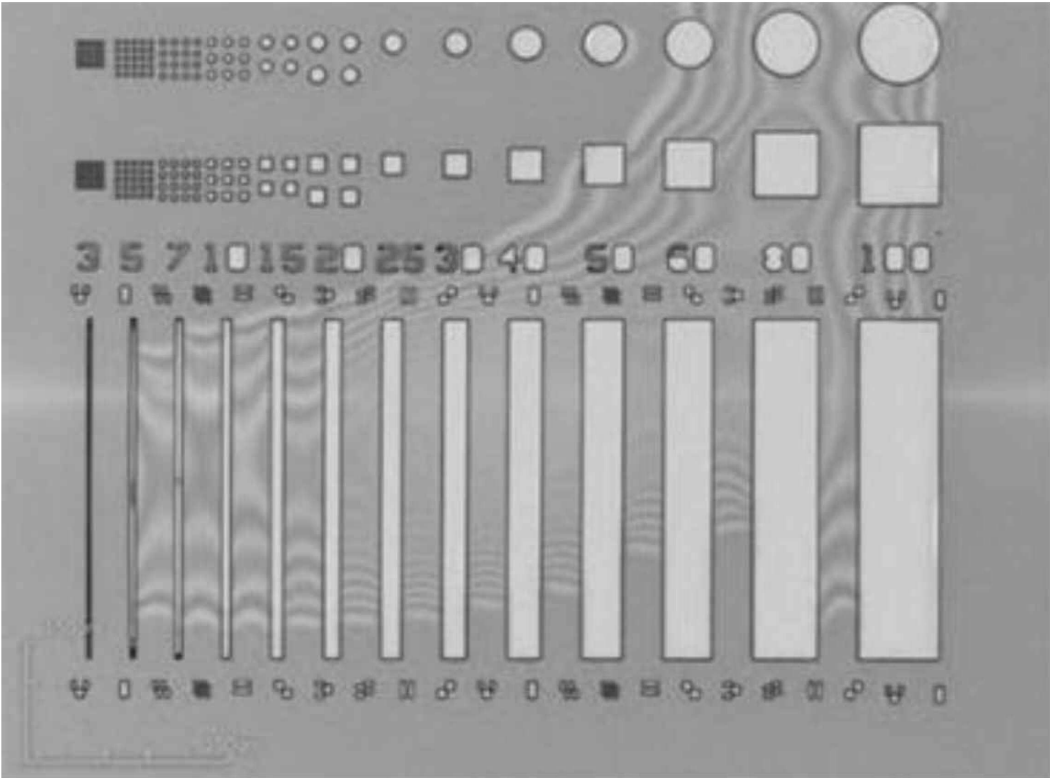
[0594] 본 발명을 상기 실시예를 들어 설명하였으나, 본 발명은 실시예에 국한되지 않으며; 본 명세서에서 기술한 일반적인 영역을 총체적으로 포괄하고 있다. 본 발명의 정신 및 범위에서 벗어나지 않는 한 각종 다양한 변형 및 실시형태를 제작하는 것도 가능하다.

도면

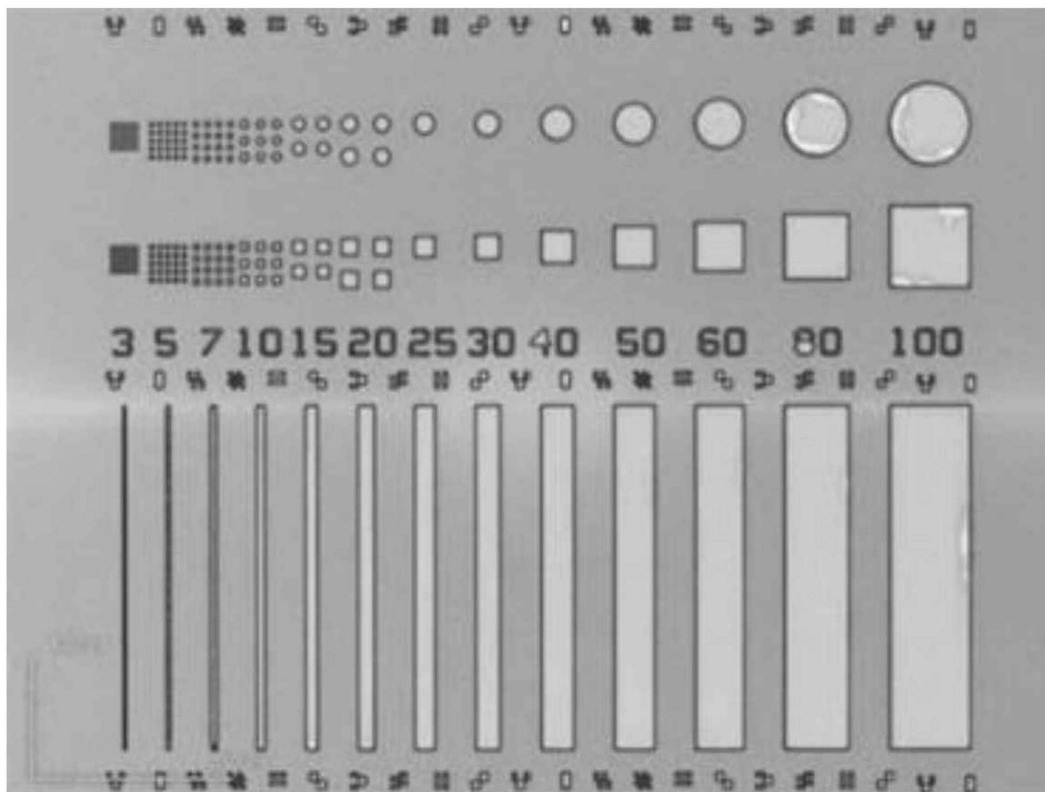
도면1



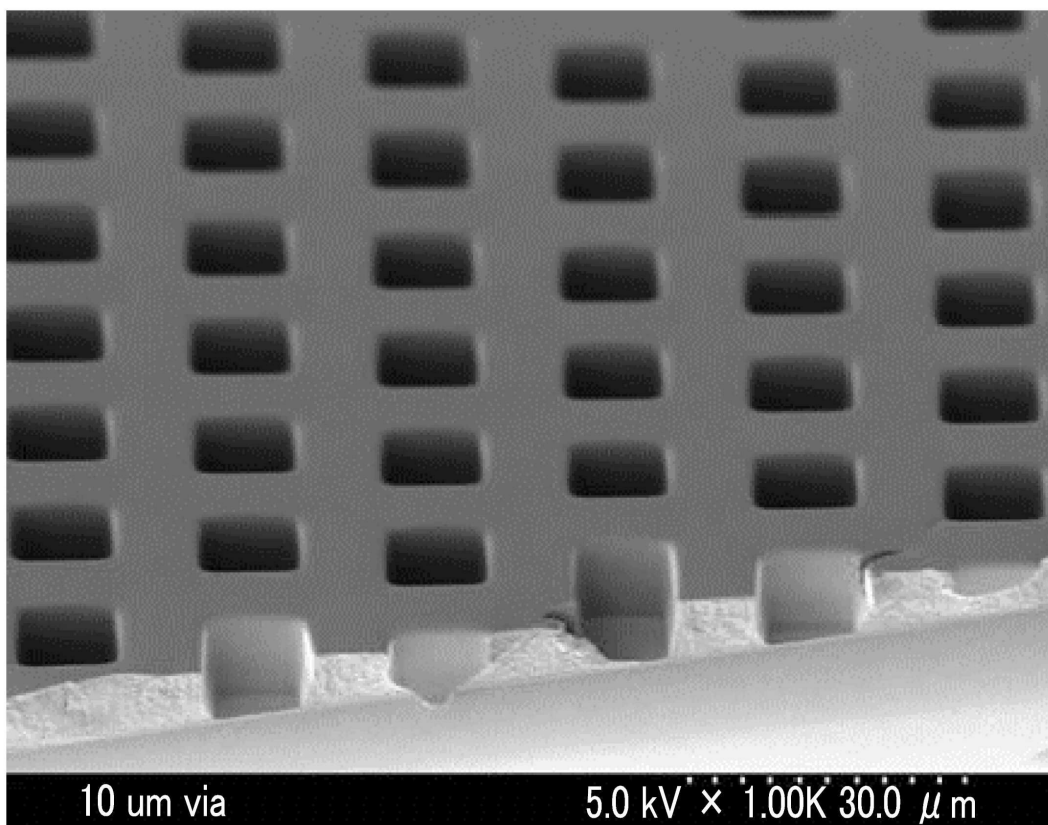
도면2a



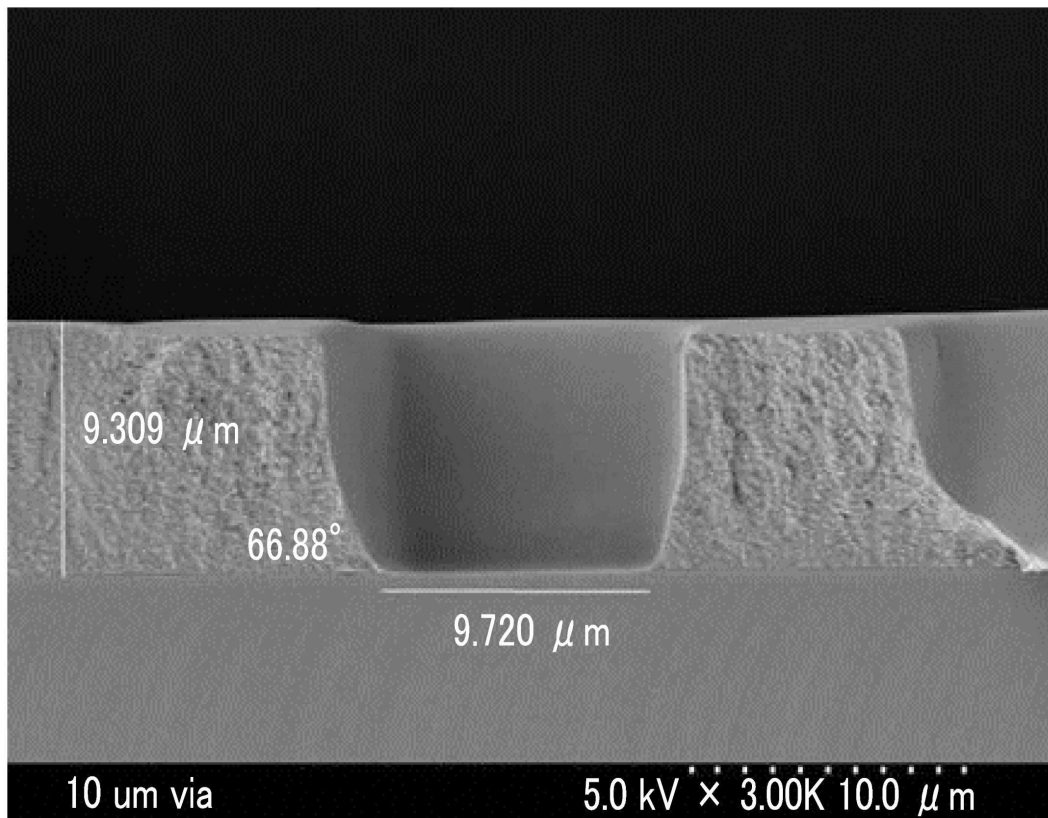
도면2b



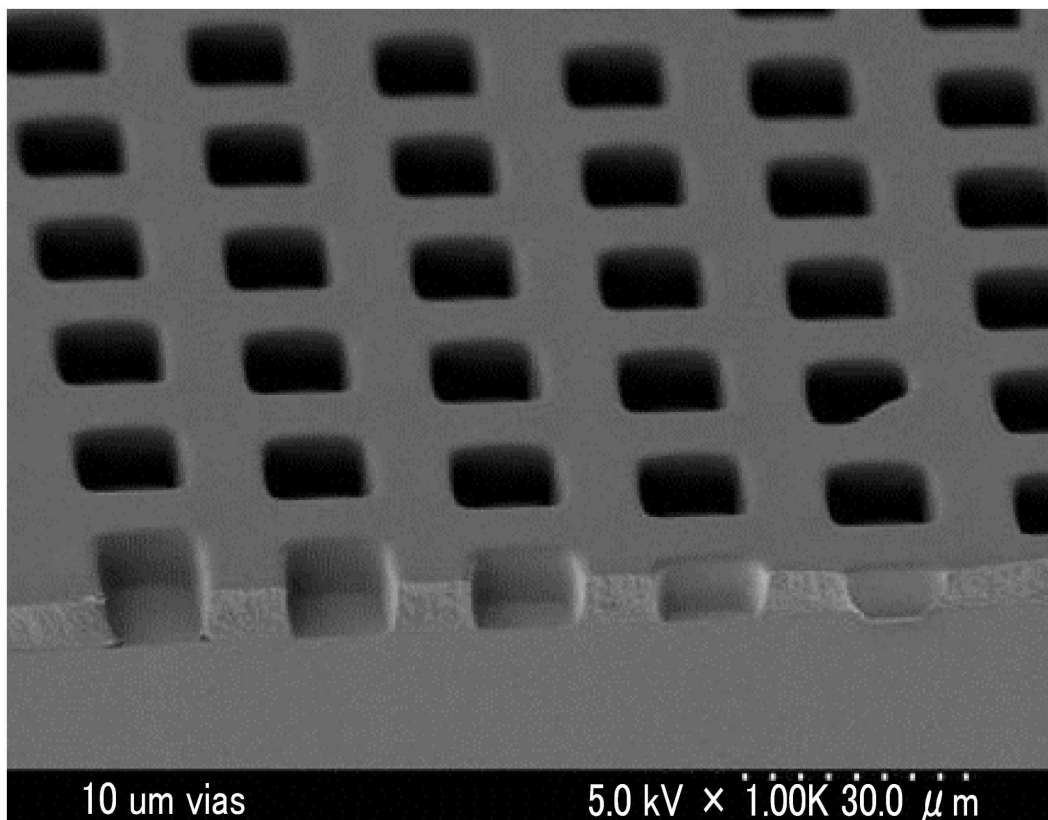
도면3a



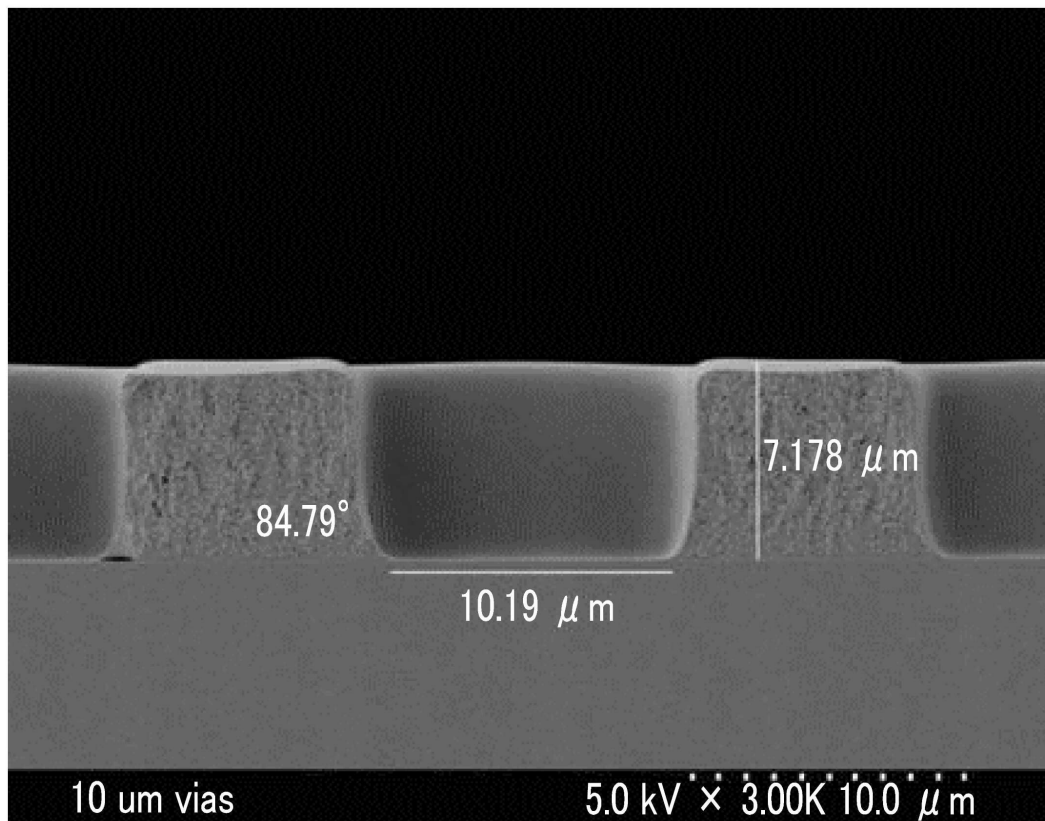
도면3b



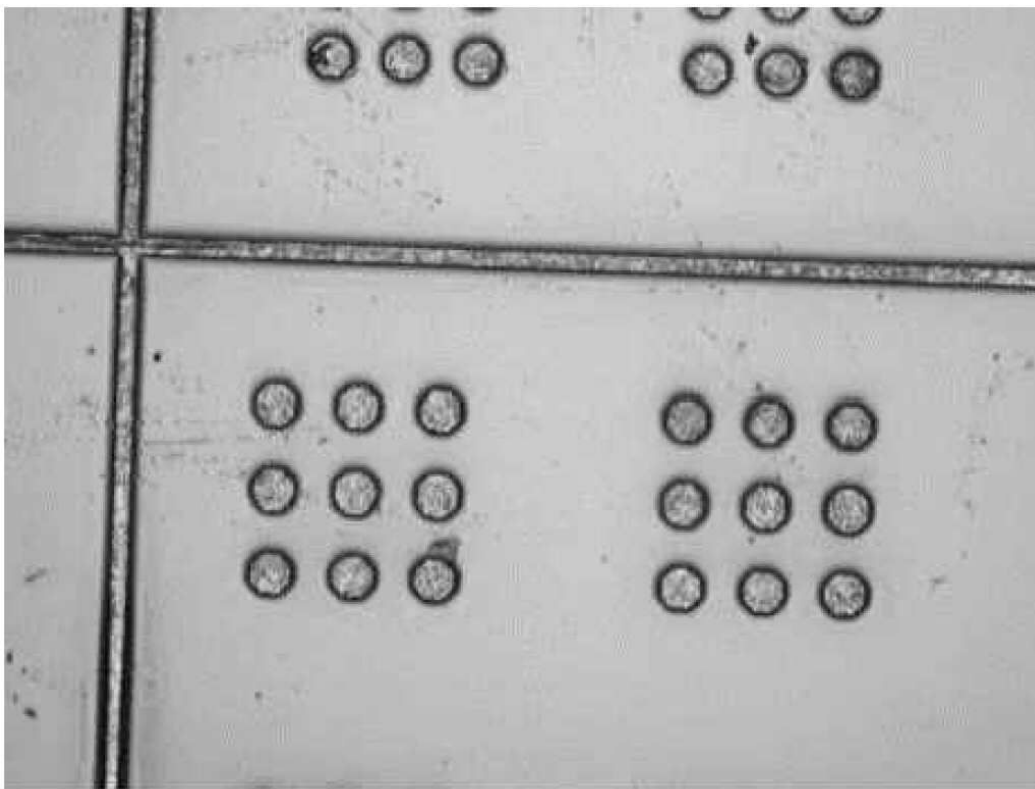
도면4a



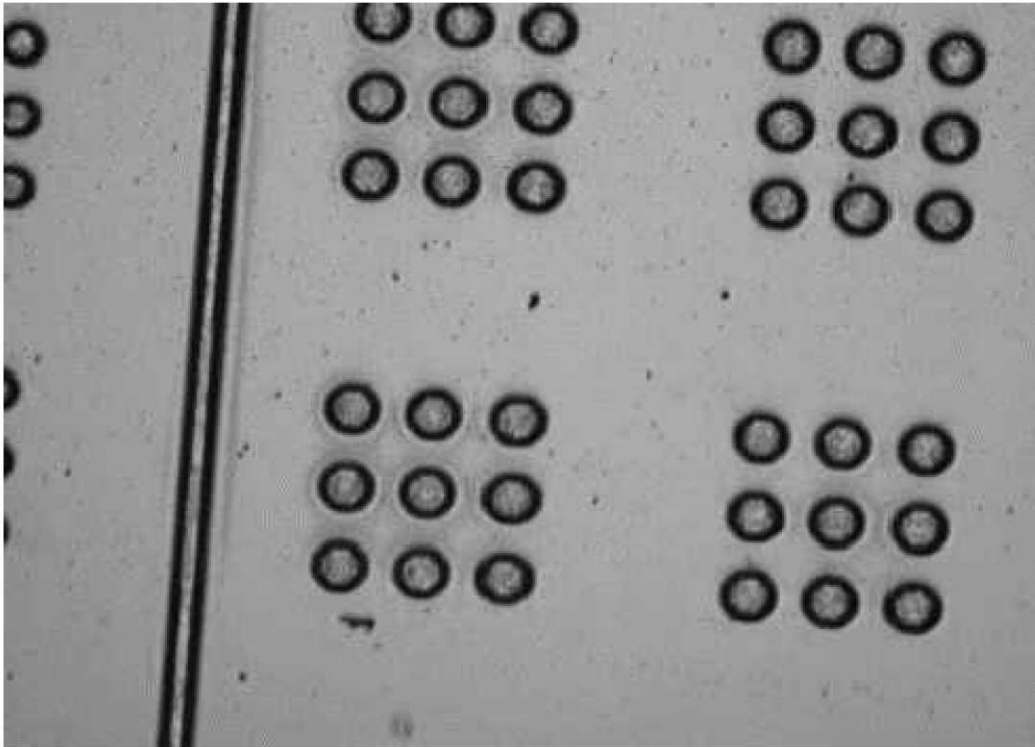
도면4b



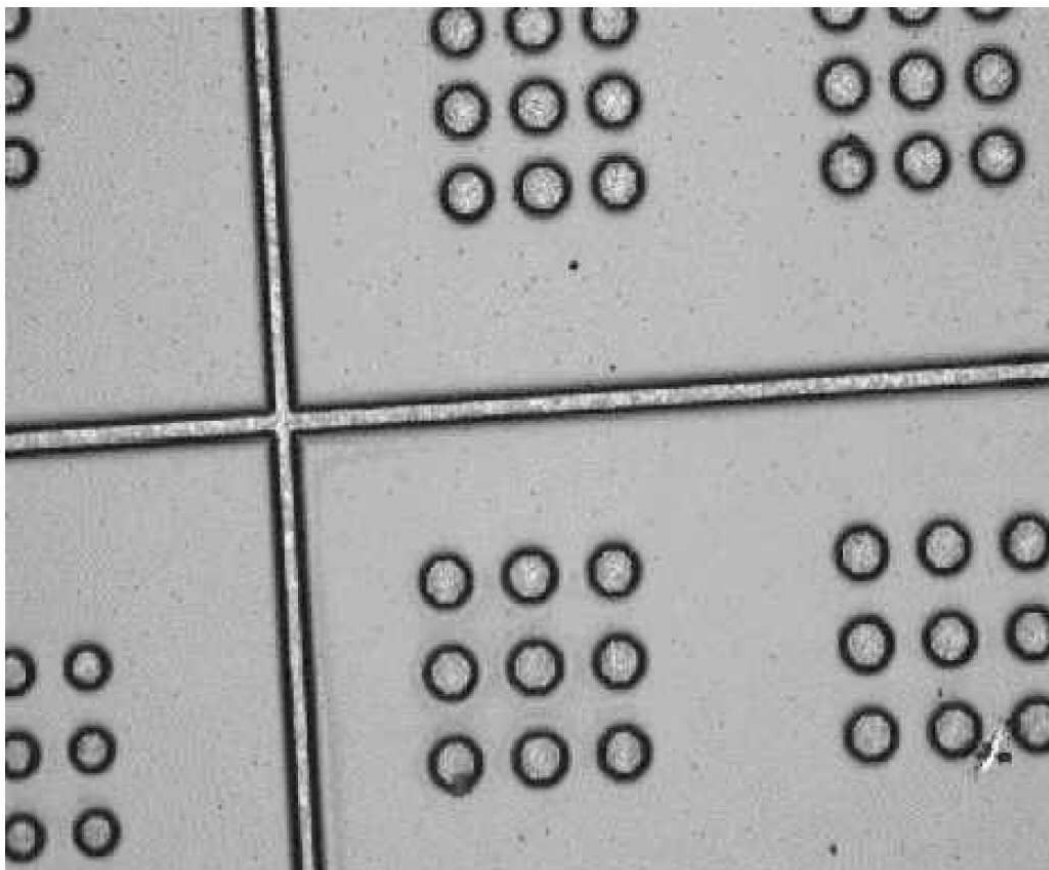
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

