



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년03월02일
G03F 7/038 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0688632
C08G 59/00 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년02월22일

(21) 출원번호	10-2004-7021566	(65) 공개번호	10-2005-0033565
(22) 출원일자	2004년12월30일	(43) 공개일자	2005년04월12일
심사청구일자	2004년12월30일		
번역문 제출일자	2004년12월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/008407	(87) 국제공개번호	WO 2004/006020
국제출원일자	2003년07월02일	국제공개일자	2004년01월15일

(30) 우선권주장	60/393,726	2002년07월03일	미국(US)
	10/465,511	2003년06월19일	미국(US)

(73) 특허권자 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드
일본국 도쿄 시나가와구 히가시시나가와 2초메 5-8

(72) 발명자 엘제에드문드
미국, 오하이오 44136, 스트롱스빌, 아파트먼트 309, 체리 트리 드라이브 9489

히라노다카시
일본, 도쿄 140-0002, 시나가와구, 히가시시나가와 2초메, 5-8, 스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드내

크로티네제프리썬.주니어
미국, 오하이오 44136, 스트롱스빌, 아파트먼트 310, 체리 트리 드라이브 9674

로데스레리에프.
미국, 오하이오 44224, 실버 레이크, 빈센트 로드 3036

굿달브라이언엘.
미국, 펜실바니아 19002, 엠블러, 아팔라치안 로드 1259

자야라만사이쿠마
미국, 아리조나 85248, 찬들러, 더블유 험락 웨이 707

맥도우걸크리스
미국, 미시건 48642, 미드랜드, 모닝 던 드라이브 2418

선첸리양
미국, 코네티컷 06524, 베타니, 사브리나 드라이브 44

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

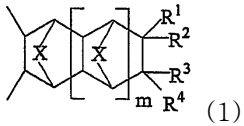
심사관 : 이동욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 폴리시클릭 중합체를 기초로한 광감성 조성물

(57) 요약

구조식 I의 반복 유닛을 갖는 공중합체를 포함하는 중합체 조성물이 개시된다.



단, 상기 식에서 X는 O, -CH₂, 및 -CH₂-CH₂-이며; m은 0 내지 5의 정수이며; 각 경우 R¹-R⁴는 H; O, N 및 Si로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 헤테로 원자를 가질 수 있는 C₁-C₂₅ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐; 에폭시 작용기를 함유하는 기; -(CH₂)_nC(O)OR⁵; -(CH₂)_nC(O)OR⁶, -(CH₂)_nOR⁶, -(CH₂)_nOC(O)R⁶, -(CH₂)_nC(O)R⁶; -(CH₂)_nOC(O)OR⁶; 및 결합기에 의해 서로 결합된 R¹, R², R³ 및 R⁴중 어떠한 2개의 결합으로부터 독립적으로 선택된다.)

구조식 I을 갖는 반복 유닛 부분은 적어도 하나의 에폭시 작용성 펜던트기를 포함한다. 상기 공중합체 조성물은 포토디파이너블 유전체 조성물내에 촉매를 광자적으로 형성하는 물질과 함께 포함될 수 있으며, 이는 기관상에 포토디파이너블 층을 형성하는데 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제

청구항 21.
삭제

청구항 22.
삭제

청구항 23.
삭제

청구항 24.
삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.

삭제

청구항 33.

삭제

청구항 34.

삭제

청구항 35.

삭제

청구항 36.

삭제

청구항 37.

삭제

청구항 38.

삭제

청구항 39.

삭제

청구항 40.

삭제

청구항 41.

삭제

청구항 42.

삭제

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

삭제

청구항 46.

삭제

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

삭제

청구항 55.

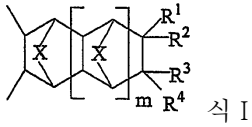
삭제

청구항 56.

삭제

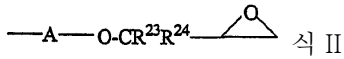
청구항 57.

노르보넨-타입 단량체의 첨가 중합에 의해 형성되는 중합체 및 광자적으로 촉매를 형성하는 물질을 포함하며, 상기 중합체는 식 I로 표현되는 반복 유니트를 포함하며, 여기서 이러한 반복 유니트의 적어도 일부는 메틸 글리시딜 에테르 펜던트기를 포함하는 중합체 조성물.



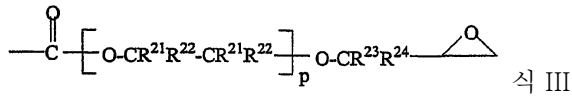
상기 식에서, X는 -CH₂-, -CH₂-CH₂- 및 O로부터 선택되며; m은 0 내지 5의 정수이며; 그리고 각각의 경우에 R¹, R², R³ 및 R⁴는 다음의 그룹 중 하나로부터 독립적으로 선택되며:

- (a) H, C₁-C₂₅ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;
- (b) O, N 및 Si로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 헤테로원자를 함유하는 C₁-C₂₅ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;
- (c) 식 II로 표현되는 에폭시 함유기:



(상기 식에서 A는 C₁-C₆ 선형, 분지형, 및 고리형 알킬렌으로부터 선택된 결합기(linking group)이며, R²³ 및 R²⁴는 H, 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된다.);

- (d) 식 III으로 표현되는 에폭시 함유기:



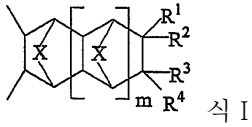
(상기 식에서 p는 0 내지 6의 정수이며, R²³ 및 R²⁴는 상기와 같이 정의되며, 각각의 경우에 R²¹ 및 R²²는 H, 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된다.);

- (e) -(CH₂)_nC(O)OR⁵, -(CH₂)_nC(O)OR⁶, -(CH₂)_nOR⁶, -(CH₂)_nOC(O)R⁶, -(CH₂)_nC(O)R⁶, 및 -(CH₂)_nOC(O)OR⁶; 및
- (f) C₁ 내지 C₂₅인 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌 및 알킬렌 아릴로부터 선택된 결합기에 의해 서로 결합된 R¹, R², R³ 및 R⁴중 어떠한 2개의 결합;

다만, n은 1 내지 25의 정수이며, R⁵는 산과 반응하기 위한 기이며, R⁶은 H, C₁-C₆ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 식 II로 표현되는 에폭시 함유기로부터 선택된다.

청구항 58.

광자적으로 촉매를 형성하는 물질 및 중합체를 포함하며, 노르보넨-타입 단량체의 첨가 중합으로부터 형성되며, 상기 중합체는 식 I에 따른 반복 유닛을 포함하며, 이러한 반복 유닛의 적어도 일부는 메틸 글리시딜 에테르 펜던트기를 포함하며 이러한 반복 유닛의 적어도 다른 일부는 산과 반응하기 쉬운 펜던트기(acid labile pendent group)를 갖는 중합체 조성물.

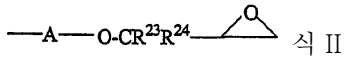


상기 식에서, X는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 및 O로부터 선택되며; m은 0 내지 5의 정수이며; 그리고 각각의 경우에 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 다음의 그룹 중 하나로부터 독립적으로 선택되며:

(a) H, C_1-C_{25} 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;

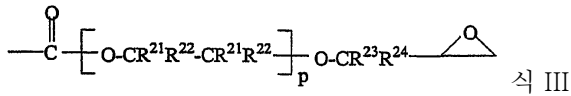
(b) O, N 및 Si로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 헤테로원자를 함유하는 C_1-C_{25} 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;

(c) 식 II로 표현되는 에폭시 함유기:



(상기 식에서 A는 C_1-C_6 선형, 분지형, 및 고리형 알킬렌으로부터 선택된 결합기이며, R^{23} 및 R^{24} 는 H, 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된다.);

(d) 식 III으로 표현되는 에폭시 함유기:



(상기 식에서 p는 0 내지 6의 정수이며, R^{23} 및 R^{24} 는 상기와 같이 정의되며, 각각의 경우에 R^{21} 및 R^{22} 는 H, 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된다.);

(e) $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$, $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OR}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{O})\text{R}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{R}^6$, 및 $-(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{O})\text{OR}^6$; 및

(f) C_1 내지 C_{25} 인 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌 및 알킬렌 아릴로부터 선택된 결합기에 의해 서로 결합된 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 어떠한 2개의 결합;

다만, n은 1 내지 25의 정수이며, R^5 는 산과 반응하기 위한 기이며, R^6 은 H, C_1-C_6 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 식 II로 표현되는 에폭시 함유기로부터 선택된다.

청구항 59.

제 57항 또는 제 58항에 있어서, 상기 광자적으로 촉매를 형성하는 물질은 광산 발생제를 포함하며; 첨가 중합은 유기-니켈 또는 유기-팔라듐 촉매에 의해 개시되며; 그리고 반복 유니트의 적어도 다른 일부는 알카릴 펜던트기를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 60.

포토디파이너블 유전체 조성물에 사용되는 제 57항 또는 제 58항의 중합체 조성물.

청구항 61.

제 57항 또는 제 58항에 있어서, 메틸 글리시딜 에테르 펜던트기를 포함하는 노르보넨-타입 반복 유닛이 중합체의 15-95몰퍼센트로 더 포함되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 62.

제 59항에 있어서, 알카릴 펜던트기를 포함하는 노르보넨-타입 반복 유닛이 중합체의 10-50몰퍼센트로 더 포함되며 상기 알카릴 펜던트기는 페닐 에틸기인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 63.

제 57항 또는 제 58항에 있어서, 탄화수소 용매, 방향족 용매, 시클로지방족 시클릭 에테르, 시클릭 에테르, 아세테이트, 에스테르, 락톤, 케톤, 아미드, 지방족 모노-비닐 에테르, 지방족 멀티-비닐 에테르, 시클로지방족 모노-비닐 에테르, 시클로지방족 멀티-비닐 에테르, 방향족 모노-비닐 에테르, 방향족 멀티-비닐 에테르, 시클릭 카보네이트로 구성되는 그룹의 하나 또는 그 이상의 반응성 및 비-반응성 화합물로부터 선택된 용매를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 64.

제 60항에 있어서, 상기 포토디파이너블 유전체 조성물은 하나 또는 그 이상의 감광제; 임의로 하나 또는 그 이상의 부착 프로모터; 및 임의로 제 63항의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 65.

기판을 제공하는 단계;

상기 기판의 적어도 일면상에 제 57항 또는 제 58항에 따른 조성물을 포함하는 용액을 증착하여 필름을 형성하는 단계;

상기 용액내의 어느 비-반응성 용매 모두를 본질적으로 제거시키는 단계;

임의로 상기 필름의 적어도 일부를 광자 방사에 노출시켜 그 안에 촉매를 형성하여, 이렇게 노출된 부분내에 가교를 형성하고 가교되지않은 부분을 제거하는 단계; 및

상기 필름을 열 경화하여 중합체층을 형성하는 단계

를 포함하는 중합체층 형성 방법.

청구항 66.

제 57항 또는 제 58항에 따른 조성물로부터 형성된 층을 포함하는 전기 또는 전자 장치.

청구항 67.

제 66항에 있어서, 상기 장치는 로직 칩, 패시브 디바이스, 메모리 칩, 마이크로전기기계 시스템(MEMS) 칩, 미소광기전시스템(MOEMS) 칩 및 어플리케이션 스페시픽 집적 회로(ASIC) 칩으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전기 또는 전자 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 폴리시클릭(polycyclic) 중합체, 특히 폴리시클릭 중합체를 포함하는 포토디파이너블(photodefinable) 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경기술

마이크로 전자기기 산업의 빠른 발전으로 마이크로 전자기기 장치 각각의 계속되는 종류를 패키징하기 위한 개선된 전기적 특성을 갖는 포토디파이너블 유전체 중합물질이 현저하게 요구된다. 산업분야에서의 이러한 경향은 더욱 작고, 빠르고 에너지 소비가 적은 집적 회로를 요구한다. 이러한 수요를 충족하기 위해, 집적 회로 및 이와 같은 회로의 패키징은 서브-마이크론 피쳐 규정(definitions)을 갖는 고밀도인 것이어야 한다. 하나의 칩당 구성요소의 수를 증가시키는 한 방법은 칩상의 최소 피쳐(feature) 크기를 감소시키는 것이다. 결국, 전도라인(conducting line)은 더욱 얇게 제조되어야 하며, 서로 더욱 인접하여야 한다. 회로에서 전도라인 사이의 간격 감소 및 이러한 회로의 패키징은 저장 용량을 더욱 증대시키는 회로의 효율 및 스피드, 정보 처리속도 및 낮은 에너지 요구량을 수반한다. 그러나, 전도 라인 사이의 간격 감소로 인하여 그라인의 전기용량 커플링을 증가시킬 수 있으며 이는 보다 큰 혼신(crosstalk), 보다 큰 용량손실 및 증대된 RC 시간 상수를 일으킨다.

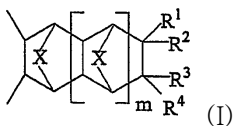
전파 지연, 동시 스위칭 노이즈 등과 같은 용량 커플링 및 유해한 효과의 어떠한 이와같은 증가를 제한함에 있어서, 유전상수가 낮은 고성능 중합체가 현저한 관심의 대상이 되어 왔다. 더욱이, 패키징 집적회로에 사용하기 위한 적합한 모듈러스를 갖는 이와 같은 유전상수가 낮은 물질에 대한 관심이 표명되어 왔다. 그러나, 알려져 있는 중합체는 종종 패턴화하기 어렵고, 예를들어, 종종 이러한 저유전상수 중합체의 에칭특성 및 이들의 패턴닝에 사용된 포토레지스트 조성물의 에칭특성은 종종 매우 유사하다. 따라서, 중합체의 일부를 선택적으로 제거하기 위한 수고가 문제시 될 수 있다. 이러한 선택문제를 극복하기 위해, 중합체와 레지스트 조성물 사이에 간섭(interposing) 물질을 형성하는 것이 알려져 있으며, 이때 이러한 간섭 물질은 후속적으로 하부 중합체 물질의 패턴닝에 사용될 수 있는 하드 마스크를 형성하기 위해 선택적으로 패턴화될 수 있다.

하드 마스크를 형성하기 위해 필요로 하는 부가적인 단계는 비용면에서 비효율적이며, 따라서 이러한 단계를 필요로하지 않는 저유전상수 중합체 물질을 패턴닝하는 다른 방법이 이롭다. 이는, 미국특허 6,121,340에 광개시제 및 펜던트 가수분해가능한 작용기(예를들어, 실릴 에테르)를 갖는 반복 유닛을 포함하는 폴리시클릭 첨가중합체를 포함하는 네거티브-워킹 포토디파이너블 유전체 조성물이 개시되어 있다. 방사선 공급원에 대한 노출시, 광개시제는 가수분해가능한기의 가수분해를 촉매반응시켜 패턴을 형성하도록 중합체 백본에서 선택적으로 교차결합되도록 한다. 그러나, 특허 '340에 개시되어 있는 유전체 조성물은 진행되는 가수분해 반응에 대하여 수분의 존재를 필요로 함으로 이롭지 않다. 알려진 바와 같이, 유전체 층에서 이와 같은 수분의 존재는 완성된 장치 및 장치 패키지에서 신뢰성 문제를 야기할 수 있다.

따라서, 포토디파이너블하지만, 포토디파인드될때 수분의 존재를 필요로 하지 않는 마이크로전자기기 산업에서 사용되는 적합한 모듈러스를 갖는 저유전상수 물질을 제공하는 것이 바람직하다. 따라서, 이러한 포토디파이너블 물질을 사용하는 방법 및 유전물질로서 이러한 포토디파이너블 물질을 사용하는 마이크로 전자기기를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

예시적인 구현예로, 본 발명은 다음 식 I에 따른 반복유닛을 갖는 백본을 포함하는 공중합체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다:

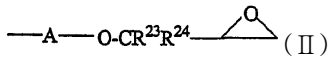


단, 상기 식에서 X는 -CH₂, -CH₂-CH₂- 및 O로부터 선택되며; m은 0 내지 5의 정수이며; 각 경우 R¹, R², R³ 및 R⁴는 다음 기중 하나로 부터 독립적으로 선택된다:

(a) H, C₁-C₂₅ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;

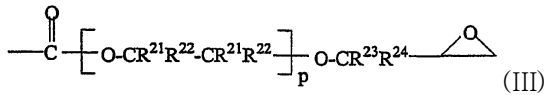
(b) O, N 및 Si로 부터 선택된 하나 또는 그 이상의 헤테로 원자를 갖는 C₁-C₂₅ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;

(c) 하기 구조식 II의 에폭시 함유기;



(단, 상기 식중 A는 C₁-C₆ 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌으로부터 선택된 결합기(linking group)이며, R²³ 및 R²⁴는 H, 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된다.);

(d)는 하기 구조식 III의 에폭시 함유기;



(단, 상기 식중 p는 0 내지 6의 정수이며, R²³ 및 R²⁴는 상기와 같이 정의되며, 각각의 경우에 R²¹ 및 R²²는 H, 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된다.);

(e) -(CH₂)_nC(O)OR⁵, -(CH₂)_nC(O)OR⁶, -(CH₂)_nOR⁶, -(CH₂)_nOC(O)R⁶, -(CH₂)_nC(O)R⁶, 및 -(CH₂)_nOC(O)OR⁶; 및

(f) C₁ 내지 C₂₅인 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌 및 알킬렌 아릴로부터 선택된 결합기에 의해 서로 결합된 R¹, R², R³ 및 R⁴중 어떠한 2개의 결합;

다만, n은 1 내지 25의 정수이며, R⁵는 산과 반응하기 위한 기이며, R⁶은 H, C₁-C₆ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 상기 정의한 바와 같이 구조식 II의 기를 포함하는 에폭시이며, 구조식 I 을 갖는 반복 유니트 부분은 최소 하나의 에폭시 작용성 펜던트기를 포함한다.

본 발명의 다른 예는 상기한 바와 같은 중합체 조성물 및 광자적으로 촉매를 형성하는 물질을 포함하는 광디파이너블 유전체 조성물에 관한 것이다.

나아가, 본 발명의 예시적인 구현예는 기관에 광디파이너블한 층을 형성하는 방법에 관한 것이며, 기관을 제공하는 단계, 기관의 최소 일면을 공중합체 조성물과 광자적으로 상기한 촉매를 형성하는 물질을 포함하는 조성물로 코팅하는 단계, 코팅된 기관상의 층을 방사선에 노출하는 단계 및 방사선-노출된 층을 경화하는 단계를 포함한다.

본 발명에 따른 추가적인 예는 상기한 바와 같은 광디파이너블 조성물을 포함하며 이로 부터 유도된 층을 포함하는 전기적 혹은 전자적 장치 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 장치에 관한 것이다.

달리 언급하지 않는한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응조건등의 모든 수, 값 및/또는 표현은 모든 경우에 용어 "약"을 포함하는 것으로 이해된다.

다양한 수치범위가 본 특허출원에 개시된다. 이들 범위는 연속되므로, 이들은 각 범위의 최소치와 최대치 사이의 모든 값을 포함한다. 달리 언급하지 않은한, 본 명세서 및 특허청구범위에 특정된 여러가지 수치범위는 이와 같은 값을 얻는데 수반되는 측정에서의 다양한 불확실성을 반영하는 개략적인 것이다.

본 명세서에서 사용된, 용어 "중합체 조성물"은 합성된 공중합체뿐만 아니라, 공중합체의 합성에 수반되는 개시제, 촉매 및 다른 성분으로 부터의 잔류물을 포함하는 의미이며, 여기서 이와 같은 잔류물은 이에 공유결합적으로 편입되지 않는 것으로 이해된다. 중합체 조성물의 일부로 여겨지는 이와 같은 잔류물 및 다른 성분은 전형적으로 공중합체와 혼합되거나 혹은 함께-섞여 이들이 용기사이 혹은 용매 혹은 분산 매질사이에서 운반될 때 공중합체와 함께 남아있게 되는 경향이 있게된다. 중합체 조성물은 또한 공중합체 조성물에 특정한 특성을 부여하기 위해 공중합체를 합성한 다음에 첨가되는 물질을 또한 포함한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 "낮은 K 조성물"은 낮은 유전상수, 전형적으로 열형성된 실리콘 디옥사이드보다 낮은 유전상수 그리고 특히 약 3.9보다 낮은 유전상수를 갖는 물질을 말한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 "모듈러스"는 스트레스(stress) 대 스트레인(strain)의 비율을 의미하며, 달리 언급하지 않는한, 스트레스-스트레인 커브의 선형 탄성 영역에서 측정된 영 모듈러스(Young's Modulus) 혹은 인장 모듈러스(Tensile Modulus)를 나타낸다. 모듈러스값은 ASTM D 1708-95에 따라 측정된다.

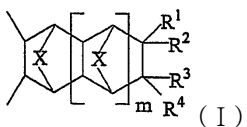
본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "산과 반응성있는" 및 "산과 반응성 있는 기"는 분자, 즉 촉매 방식으로 산 존재하에 반응할 수 있는 분자 부분, 즉, 기를 의미한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 "포토디파이너블 유전체 조성물"은 기관상의 패터화된 층에서 혹은 그 자체가 형성할 수 있는 조성물을 말한다. 즉, 패터화된 층을 형성하기위해 예를들어 포토레지스트층과 같은 그 위에 형성되는 다른 물질층을 필요로 하지 않는 층을 의미한다. 더욱이, 이와 같은 포토디파이너블 유전체 조성물은 영구적인 다양한 전자 및 전자기기의 제조에 영구적인 절연 물질 및/또는 장벽(barrier) 혹은 완충 층으로 사용가능하며, 비제한적인 예로서, 반도체 장치 패키지에 스트레스 완충 층으로 사용가능한 것으로 이해된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 포토디파이너블한 조성물은 이로써 한정하는 것은 아니지만, 자외선(UV), 딥 자외선(DUV) 방사선, 전자빔 혹은 X-레이 방사선을 포함하는 여러가지 타입의 전자기 방사로 패터형성에 사용될 수 있는 층을 형성할 수 있다.

본 명세서에서 사용된, 구 "광자적으로 촉매를 형성할 수 있는 물질"은 비제한적인 예로서 UV 방사선, DUV 방사선, 전자빔 및 X-선 방사선과 같은 적합한 형태의 에너지에 노출되는 경우에 분리(break down), 분해(decompose), 혹은 이들의 분자 조성을 포토디파이너블한 유전체 조성물에서 교차결합 반응을 촉매반응시킬 수 있는 화합물 형태로 변형시킬 수 있는 물질을 말한다.

본 명세서에서 사용된, 용어 "경화(cure)"는 포토디파이너블한 유전체 조성물 성분을 경화시켜 이로써 한정하는 것은 아니나, 낮은 유전상수, 낮은 수분 흡수(uptake)성, 낮은 모듈러스 및 내화특성과 같은 원하는 물리적 및 화학적 특성이 결과물인 필름에서 전개되도록 하는 것을 말한다. 상기 중합체 조성물이 공정처리되는 경우, 상기 조성물은 일 공정단계에서 부분적으로 경화될 수 있으며, 경화는 후속 공정단계에서 "완료(completed)"된다.

본 발명의 예시적인 구현에는 하기 구조식 I 의 반복 유니트를 갖는 백본을 포함하는 중합체를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이다:

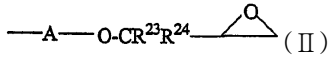


단, 식중 X는-CH₂-, -CH₂-CH₂- 및 O로부터 선택되며; m은 0 내지 5의 정수, 어떤 경우에는 0 내지 3의 정수 그리고 다른 경우에는 0 내지 2의 정수이다. 각각의 경우에 구조식 I 에서 R¹, R², R³ 및 R⁴는 다음의 그룹으로부터 독립적으로 선택된다:

(a) H, C₁-C₂₅ 선형, 분지된 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;

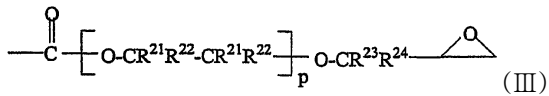
(b) O, N 및 Si로 부터 선택된 하나 또는 그 이상의 원자를 포함하는 C₁-C₂₅ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알케닐 및 알키닐;

(c) 하기 구조식 II의 에폭시 함유기;



(단, 상기 식중 A는 C₁-C₆ 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌으로 부터 선택된 결합기(linking group)이며, R²³ 및 R²⁴는 H, 메틸 및 에틸로 부터 독립적으로 선택된다.);

(d)는 하기 구조식 III의 에폭시 함유기;



(단, 상기 식중 p는 0 내지 6의 정수이며, R²³ 및 R²⁴는 상기와 같이 정의되며, 각각의 경우에 R²¹ 및 R²²는 H, 메틸 및 에틸로 부터 독립적으로 선택된다.);

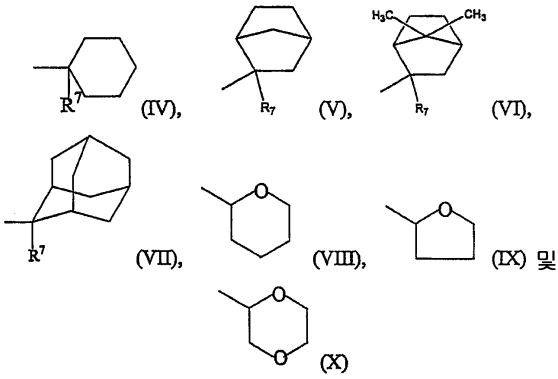
(e) -(CH₂)_nC(O)OR⁵, -(CH₂)_nC(O)OR⁶, -(CH₂)_nOR⁶, -(CH₂)_nOC(O)R⁶, -(CH₂)_nC(O)R⁶, 및 -(CH₂)_nOC(O)OR⁶; 및

(f) C₁ 내지 C₂₅인 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌 및 알킬렌 아릴로 부터 선택된 결합기에 의해 서로 결합된 R¹, R², R³ 및 R⁴중 어떠한 2개의 결합;

다만, n은 1 내지 25의 정수이며, R⁵는 산과 반응하기 쉬운 기(acid labile group)이며, R⁶은 H, C₁-C₆ 선형, 분지형 및 고리형 알킬, 상기 정의한 바와 같이 구조식 II의 에폭시 함유기. 본 발명의 공중합체에서, 구조식 I 을 갖는 반복유니트의 일부는 최소 하나의 에폭시 작용성 펜던트기를 포함한다.

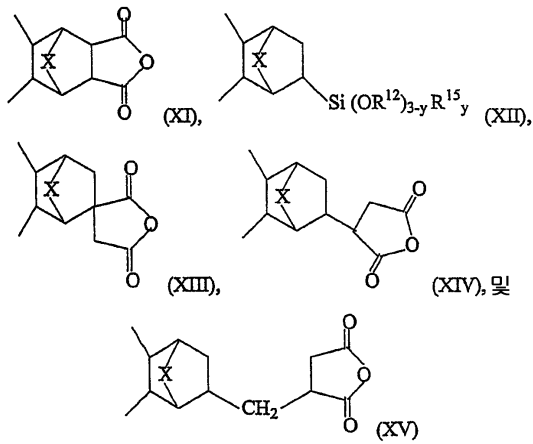
이와 같은 예시적인 구현은 구조식 I (식중 R¹, R² 및 R³는 H이며, R⁴는 데실이다.)의 제 1 반복 유니트를 65-75mole% 및 구조식 I (식중 R¹, R² 및 R³는 H이며, R⁴는 구조식 II(식중 A는 메틸렌이며, R²³ 및 R²⁴는 H이다.)의 에폭시 함유기이다.)의 제 2 반복 유니트를 25-35mole% 포함하는 공중합체를 포함할 수 있다.

구조식 I 에서, R¹, R², R³ 및 R⁴에서 어떠한 것이든 식 -(CH₂)_nC(O)OR⁵의 구조를 갖을 수 있으며, 식중 R⁵은 산과 반응하기 쉬운 기, 즉, 촉매방식으로 산존재하에 반응하여 카르복시산기를 형성할 수 있는 기(group)이다. R⁵는 어떠한 적합한 산과 반응하기 위한 기이며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, -C(CH₃)₃, -Si(CH₃)₃, -CH(R⁷)CH₂CH₃, -CH(R⁷)C(CH₃)₃, 디시클로프로필메틸, 디메틸시클로프로필메틸 및 하나 또는 그 이상의 구조식 IV-X로 나타내어지는 화합물을 포함한다.



상기 식에서 R⁷은 H, C₁-C₆ 선형, 분지형 및 시클릭 알킬로 부터 선택된다.

본 발명의 다른 예시적인 구현예로, 상기 공중합체 백본은 나아가 구조 유니트 X I - X V를 갖는 반복 유니트로 부터 선택된 하나 또는 그 이상의 반복 유니트를 포함한다:



단, 상기 식에서 X는 상기한 바와 같이 정의되며, y는 0, 1 혹은 2이며; R¹²는 C₁-C₆ 선형, 분지형 및 시클릭 알킬로 부터 선택되며; R¹⁵는 H 및 C₁-C₄ 선형 및 분지형 알킬로 부터 선택된다.

더욱이 상기 예시적인 구현예에서, 공중합체가 하나 또는 그 이상의 반복유니트 X I - X V를 포함하는 경우, 이들 반복유니트는 공중합체의 최소 1mole% 수준, 다른 경우에는 공중합체의 최소 2mole% 수준, 그리고 다른 경우에는 공중합체의 최소 3mole% 수준으로 존재한다. 또한, 상기 공중합체는 하나 또는 그 이상의 반복 유니트 X I - X V를 최고 10mole%수준, 어떤 경우에는 최고 9mole%수준, 다른 경우에는 최고 7mole%수준 그리고 어떠한 경우에는 최고 5mole%수준으로 포함한다. 하나 또는 그 이상의 반복 유니트 X I - X V는 상기한 값 사이의 어떠한 범위로 공중합체에 존재할 수 있다.

공중합체의 구현은 에폭시 작용기를 포함하는 구조식 I의 반복유니트를 포함한다. 이롭게도, 적절하게 촉매작용 반응되는 경우, 에폭시기는 이웃하는 에폭시기와 반응하여 용매의 공격에 대하여 저항성을 갖는 교차결합된 공중합체를 형성한다. 이와 같은 에폭시 작용기를 포함하는 반복유니트는 중합체에 공중합체의 최소 20mole%, 어떤 경우에는 최소 25mole%, 그리고 다른 경우에는 최소 35mole% 수준으로 포함된다. 또한, 에폭시 작용기를 포함하는 상기 반복 유니트를 공중합체에 공중합체의 최고 95mole%, 어떤 경우에는 최고 75mole%, 다른 경우에는 최고 60mole%, 어떤 경우에는 최고 50mole% 그리고 또 다른 경우에는 최고 35mole%로 포함된다. 공중합체에서 에폭시 작용기의 양은 공중합체 및/또는 포토디파이너블 층 및 상기 공중합체를 함유하는 경화된 층 혹은 상기 공중합체에서 유도된 층에서 요구되는 물리적 특성을 기초로하여 결정된다. 공중합체에서 에폭시 작용기의 양은 상기한 어떠한 값의 범위에서 변화될 수 있다.

이와 같은 공중합체 구현은 우수한 물리적 특성, 특히 전자 혹은 전기 장치에 대한 포토디파이너블한 조성물에 사용하기 위한 우수한 물리적 특성을 갖는다. 예를들어, 낮은 수분 흡수(2중량% 미만), 낮은 유전상수(3.9미만의 낮은 모듈러스(3GPa(GigaPascal)미만)), 낮은 경화온도(200°C미만) 및 많은 일반적인 유기용매에 대한 우수한 용해성.

본 발명의 예시적인 구현예로, 중합체 조성물은 낮은 K 조성물이다. 낮은 K 조성물로서, 중합체 조성물, 중합체 조성물을 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물 및/또는 경화된 층 및/또는 이와 같은 포토디파이너블한 유전체 조성물로 부터 유도된 필름은 3.9미만의 유전상수를 갖는다. 중합체 조성물, 중합체 조성물을 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물, 및/또는 경화된 층 및/또는 이와 같은 포토디파이너블한 유전체 조성물로 부터 유도된 필름은 전형적으로 최소 2.2, 어떠한 경우에는 최소 2.3 그리고 다른 경우에는 최소 2.5이다. 또한, 상기 중합체 조성물, 공중합체를 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물, 중합체 조성물 및/또는 경화된 층 및/또는 이와 같은 포토디파이너블한 유전체 조성물로 부터 유도된 필름은 최고 3.3, 어떤 경우에는 최고 2.9 그리고 다른 경우에는 최고 2.6의 일 수 있다. 유전상수는 본 발명의 중합체 조성물을 포함하는 전기 및/또는 전자기에서 전도성 라인 사이의 트랜스미션 지연을 감소시키고 크로스 톱의 완화하기에 충분히 낮다. 공중합체, 중합체 조성물, 중합체 조성물을 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물, 및/또는 이와 같은 포토디파이너블한 유전체 조성물로 부터 유도된 경화된 층 및/또는 필름의 유전상수는 상기한 값의 어떠한 범위로 변화될 수 있다.

본 발명의 예시적인 구현예에서, 공중합체, 중합체 조성물, 공중합체를 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물, 및/또는 이와 같은 포토디파이너블한 유전체 조성물로 부터 유도된 경화된 층 및/또는 필름의 모듈러스는 전형적으로 최소 0.1GPa, 다른 경우에는 최소 0.2GPa 그리고 다른 경우에는 최소 0.3GPa이다. 또한, 공중합체, 중합체 조성물, 상기 공중합체를 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물, 및/또는 이와 같은 포토디파이너블한 유전체 조성물로 부터 유도된 경화된 층 및/또는 필름의 모듈러스는 최고 3GPa, 다른 경우에는 최고 1GPa 그리고 다른 경우에는 최고 0.7GPa이다. 모듈러스가 너무 낮은 경우에는, 상기 물질은 고무와 같은 점성을 갖으며 제조시 취급하기 어렵다. 모듈러스가 너무 높은 경우에는, 높은 스트레스가 야기되어 신뢰성이 문제시될 수 있다. 공중합체, 중합체 조성물, 공중합체를 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물, 및/또는 이와 같은 포토디파이너블한 유전체 조성물로 부터 유도된 경화된 층 및/또는 필름의 모듈러스는 상기한 값의 어떠한 범위내에서 변화될 수 있다.

다른 예시적인 구현예에서, 중합체 조성물은 중합체 조성물을 포함하는 포토디파이너블 유전체 조성물 및/또는 이와 같은 포토디파이너블 유전체 조성물로 부터 유도된 경화된 층 및/또는 필름은 2중량%미만의 수분 흡수, 다른 경우에는 0.8중량%미만, 그리고 다른 경우에는 0.3중량% 미만의 수분 흡수를 갖는다. 이와 같은 구현은 다른 종래 알려져 있는 포토디파이너블 공중합 물질에 비하여 개선된 내수분 흡수성을 제공하는 것으로 이해된다.

상기한 바와 같이, 공중합체 백본에서 에폭시 작용기 mole%는 공중합체 및/또는 상기 공중합체를 포함하는 경화된 층, 공중합체로 부터 유도된 경화된 층의 많은 물리적 특성을 결정한다. 이로써 제한하는 것은 아니나, 공중합체가 에폭시기를 갖는 반복 유닛을 15mole%에서 95mole%포함하는 경우, 공중합체는 전형적으로 2중량% 미만의 수분 흡수 및 3.3미만의 유전상수를 갖는다. 더욱이, 이로써 제한하는 것은 아니나, 공중합체가 에폭시를 함유하는 반복유닛을 20-60mole%로 포함하는 경우, 상기 공중합체는 0.8중량% 미만의 수분흡수 및 2.9미만의 유전상수를 갖으며; 공중합체가 에폭시를 함유하는 반복유닛을 20-60mole%로 포함하는 경우, 상기 공중합체는 0.8중량% 미만의 수분흡수 및 2.9미만의 유전상수를 갖으며; 공중합체가 에폭시를 함유하는 반복유닛을 25-35mole%의 수준으로 포함하는 경우, 상기 공중합체는 0.3중량% 미만의 수분흡수 및 2.6미만의 유전상수를 갖는다.

본 명세서에서 사용된 용어 "수분흡수"는 ASTM D570-98에 따라 중량 게인(gain)을 측정함으로써 결정된다.

본 발명에 의한 공중합체는 최소 170°C, 다른 경우에는 최소 200°C, 그리고 또 다른 경우에는 최소 220°C의 유리전이 온도를 갖는다. 또한, 본 발명의 공중합체는 최고 350°C, 다른 경우에는 최고 325°C, 그리고 또 다른 경우에는 최고 300°C 그리고 다른 경우에는 최고 280°C의 유리전이 온도를 갖는다. 상기 공중합체는 중합체 조성물, 공중합체를 포함하는 포토디파이너블한 조성물 및 상기 공중합체를 포함하는 경화층에 대한 공정가능하도록 하는 유리전이온도를 갖는다. 이로써 제한하는 것은 아니나, 유리전이온도는 마이크로칩 제조도중에 솔더 역류(reflow) 되도록 하기에 충분하다. 공중합체의 유리전이온도는 상기한 값의 어떠한 범위사이에서 변화될 수 있다. 본 명세서에서 기술한 바와 같이, 공중합체의 유리전이온도는 TA Instruments(New Castle, DE)에서 이용가능한 Rheometric Scientific Dynamic Analyzer Model RDA II에서 DMA(Dynamic Mechanical Analysis)으로 ASTM D5026-95(온도:분당 5°C 비율로 하여 실온에서 부터 400°C로)로 측정하였다.

본 발명의 공중합체는 최소 10,000, 다른 경우에는 최소 30,000, 다른 경우에는 최소 50,000, 다른 경우에는 최소 70,000 그리고 다른 경우에는 최소 90,000의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다. 또한, 이와 같은 공중합체는 최고 500,000, 다른 경우에는 최고 400,000, 다른 경우에는 최고 300,000, 다른 경우에는 최고 250,000 그리고 다른 경우에는 최고 140,000

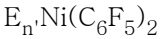
의 Mw를 갖는다. Mw는 폴리(노보넨) 표준시료를 사용하여 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. 공중합체의 Mw는 공중합체, 공중합체를 함유하거나, 공중합체로 부터 유래된 포토디파이너블한 층 및 경화층에 원하는 물리적 특성을 제공하기에 충분하다. 공중합체의 Mw는 상기한 수의 어떠한 범위내에서 변화될 수 있다.

예시적인 구현예에서, 중합체 조성물은 또한 반응성 및 비반응성 화합물로 부터 선택된 용매를 포함한다. 용매는 탄화수소 용매, 방향족 용매, 시클로지방족 시클릭 에테르, 시클릭 에테르, 아세테이트, 에스테르, 락톤, 케톤, 아마이드, 지방족 모노- 및 멀티비닐 에테르, 시클로지방족 모노 및 멀티비닐 에테르, 방향족 모노- 및 멀티비닐 에테르, 시클릭 카보네이트 및 이들의 혼합물중 하나이상일 수 있다. 사용될 수 있는 용매의 비제한적인 예로는 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란, 안니솔, 테르페네오이드(terpenenoids), 시클로헥센 옥사이드, α-피넨 옥사이드, 2,2'-[메틸렌비스(4,1-페닐렌옥시메틸렌)]비스-옥시란, 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐 에테르, 비스(4-비닐옥시페닐)메탄, 시클로헥산 및 데카린(decalin)을 포함한다.

본 발명의 예시적인 구현예로는 다층 기기의 빌드업 및 고밀도 상호연결 마이크로비아 기판에 대한 재분산층을 포함하는 인쇄 와이어링 보드 적용에 사용되는 기판에 대한 보호코팅으로 유용한 광학적으로 촉매반응되는 네거티브-작용 감광성 중합체 조성물인 중합체 조성물을 포함한다. 이와 같은 예시적인 구현예에서, 중합체 조성물은 환경 및 기계적 스트레스로부터 보호하기 위해 집적 회로를 패키징하는 유전층으로써 적용 및 패터닝될 수 있는 포토디파이너블 공중합체 조성물일 수 있다. 더욱이, 포토디파이너블한 조성물은 통상의 칩 스케일 및 로직, 어플리케이션 스페시픽 집적 회로(ASICs), 불연속, 메모리 및 패시브 디바이스의 웨이퍼 레벨 패키징의 재분산층, 패시베이션층 및 스트레스 완충물질로서 유용하다. 따라서, 포토디파이너블한 중합체 조성물은 포토디파인드 중합체 조성물을 능동(active)(예를들어, 스트레스 완충물질) 혹은 수동(예를들어, 패시베이션(passivation) 층) 구성요소로 편입하는 전자기기의 제작에 사용될 수 있다.

본 발명의 공중합체는 비닐-첨가중합으로 제조될 수 있다. 구조식 I 및 임의로 구조식 X I-XV로 나타난 폴리시클로올레핀 단량체를 포함하는 단량체 조성물은 바람직한 촉매 존재하에 용액 중합된다. 본 발명의 공중합체 제조에 유용한 비닐-첨가 촉매로는 PCT WO97/33198 및 PCT WO00/20472에 개시되어 있는 니켈 및 팔라듐 화합물을 포함한다.

본 발명에서 사용되는 공중합체 제조에 유용한 비닐-첨가 촉매의 비제한적인 예는 다음 식으로 나타내어진다:



단, 상기 식에서 n'은 1 혹은 2이며, E는 중성 2 전자 도너 리간드를 나타낸다. n'가 1인 경우, E는 바람직하게는 톨루엔, 벤젠 및 메시틸렌(mesitylene)와 같은 pi-arene 리간드이다. n'가 2인 경우, E는 바람직하게는 디에틸 에테르, THF(테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)), 에틸 아세테이트(EtOAc) 및 디옥산으로부터 선택된다. 반응매질에서 단량체 대 촉매의 비율은 본 발명의 예시적인 구현예에서 약 5000:1~약 50:1의 범위로 그리고 다른 예시적인 구현예에서 약 2000:1~약 100:1의 범위일 수 있다. 반응은 적절한 용매에서 약 0~70°C의 온도범위에서 행할 수 있다. 예시적인 구현예에서, 온도는 약 10~50°C 그리고 다른 예시적인 구현예는 약 20~40°C일 수 있다. 본 발명의 공중합체 제조에 사용될 수 있는 상기 식의 촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, (톨루엔)비스(피플루오로페닐)니켈, (메시틸렌)비스(피플루오로페닐)니켈, (벤젠)비스(피플루오로페닐)니켈, 비스(테트라하이드로퓨란)비스(피플루오로페닐)니켈, 비스(에틸 아세테이트)비스(피플루오로페닐)니켈 및 비스(디옥산)비스(피플루오로페닐)니켈을 포함한다.

자유 라디칼 및 비닐 첨가 중합반응에 적합한 중합용매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 탄화수소 및 방향족 용매를 포함한다. 본 발명에 유용한 탄화수소 용매로는 이로써 한정하는 것은 아니나, 펜탄, 헥산, 헵탄 및 시클로헥산과 같은 알칸 및 시클로알칸을 포함한다. 방향족 용매의 비제한적인 예로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 메시틸렌을 포함한다. 디에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 에틸 아세테이트와 같은 아세테이트, 에스테르, 락톤, 케톤 및 아마이드와 같은 다른 유기 용매가 또한 유용하다. 하나 또는 그 이상의 상기 용매의 혼합물이 중합 용매로 이용될 수 있다.

상기한 비닐-첨가 니켈 촉매를 이용하는 경우, 중합체의 분자량은 미국특허 6,136,499에 개시되어 있는 것과 같은 분자량 조절제를 사용하여 행할 수 있다. 본 발명의 일 견지에서, α-올레핀(예를들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-헥센, 1-데켄 및 4-메틸-1-펜텐)이 분자량 조절에 적합한 것이다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예는 또한 공중합체 및 광자적으로 촉매를 형성할 수 있는 물질의 구현을 포함하는 포토디파이너블한 유전체 조성물에 관한 것이다.

광자적으로 촉매를 형성하는 어떠한 적합한 물질이 본 발명에 사용될 수 있다. 광자적으로 촉매를 형성하는 적합한 물질의 비-제한적 예로는 광산 발생제(photoacid generators) 및 광염기 발생제(photobase generators)를 포함한다.

광산 발생제가 광자적으로 촉매를 형성하는 물질로 사용되는 경우, 광산 발생제는 오니움 염, 할로젠-함유 화합물 및 술포네이트로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 예시적인 구현예에서, 광산 발생제로는 4,4'-디-테르트-부틸페닐 요오도늄 트리플레이트; 4,4',4"-트리스(테르트 부틸페닐)술포늄 트리플레이트; 디페닐요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)술포늄 보레이트; 트리아릴술포늄-테트라키스(펜타플루오로페닐)-보레이트; 트리페닐술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)술포늄 보레이트; 4,4'-디테르트부틸페닐 요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트; 트리스(테르트 부틸페닐)술포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 및 4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐 요오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

이러한 광산 발생제는 경화 및 가교를 촉진하기에 충분한 수준으로 존재한다. 따라서, 이러한 광산 발생제가 포토디파이너블(이미지구현이 가능한(photodefinable)) 유전체 조성물에 사용되는 경우, 이는 포토디파이너블 유전체 조성물의 적어도 0.5중량%, 일부 경우에 적어도 0.75중량%, 그리고 다른 경우에는 적어도 1중량%의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 상기 광산 발생제는 포토디파이너블 유전체 조성물의 최대 7.5중량%까지, 그리고 일부 경우에 최대 5중량%까지 존재한다. 상기 포토디파이너블 유전체 조성물에 존재하는 광산 발생제의 양은 상기 언급된 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

본 발명에 따른 공중합체의 구현예는 그 결과물인 조성물 뿐만 아니라 포토디파이너블 유전체 조성물로부터 형성된 코팅층 및 경화층에 대하여 상기한 바와 같은 원하는 물리적 특성을 제공하기에 충분한 수준으로 포토디파이너블 유전체 조성물내에 존재한다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 공중합체의 구현예는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 상기 포토디파이너블 유전체 조성물의 적어도 5중량%의 양으로, 일부 경우에 적어도 15중량%의 양으로, 그리고 다른 경우에 적어도 25중량%의 양으로 존재한다. 또한, 상기 공중합체는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 상기 포토디파이너블 유전체 조성물의 최대 65중량%까지, 일부 경우에 최대 60중량%까지, 그리고 다른 경우에 최대 55중량%까지 존재한다. 상기 포토디파이너블 유전체 조성물내에 존재하는 공중합체 구현예의 양은 상기 언급한 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

본 발명의 예시적인 구현예는 본 발명에 따른 포토디파이너블 유전체 조성물을 배합 및 사용하는데 필요한 것과 같은 다른 적절한 성분 및/또는 물질을 포함할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 이러한 다른 적절한 성분 및/또는 물질들은 감광제 성분, 용매, 촉매 스캐빈저, 부착 프로모터, 산화방지제, 방염제, 안정화제, 반응 희석제 및 가소제로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분을 포함한다.

어느 적절한 감광제 성분이 본 발명의 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포함될 수 있다. 이러한 적절한 감광제 조성물내에 한정한 것은 아니나 안트라센, 페난트렌, 크리센, 벤즈피렌, 플루오란텐, 루브렌, 피렌, 크산톤, 인단트렌, 티오크산텐-9-온 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일부 예시적인 구현예로, 적절한 감광제 성분은 2-이소프로필-9H-티오크산텐-9-온, 4-이소프로필-9H-티오크산텐-9-온, 1-클로로-4-프로폭시티오크산톤, 페노티아진 및 이들의 혼합물을 포함한다.

촉매를 광자적으로 형성하는 물질 및 감광제 성분 모두를 갖는 본 발명의 예시적인 구현예로, 후자는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포토디파이너블 유전체 조성물의 적어도 0.1중량%, 일부 경우에 적어도 0.5중량%, 그리고 다른 경우에 적어도 1중량%의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 상기 감광제 성분은 유전체 조성물내에 포토디파이너블 유전체 조성물의 최대 10중량%까지, 일부 경우에 최대 7.5중량%까지, 그리고 다른 경우에 최대 5중량%까지 존재할 수 있다. 이러한 예시적인 구현예에서 상기 포토디파이너블 유전체 조성물내에 존재하는 감광제 성분의 양은 상기 언급한 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

촉매 스캐빈저가 사용되는 경우 상기 포토디파이너블 유전체 조성물의 구현예는 산 스캐빈저 및/또는 염기 스캐빈저를 포함할 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 적절한 염기 스캐빈저의 비-제한적 예는 트리플루오로 메틸설포아미드이다. 본 발명에 사용될 수 있는 산 스캐빈저의 비-제한적 예는 피리딘, 페노티아진, 트리(n-프로필 아민), 트리에틸아민, 및 그 어느 이성체 형태의 루티딘으로부터 선택된 것과 같은 2차 아민 및/또는 3차 아민을 포함한다.

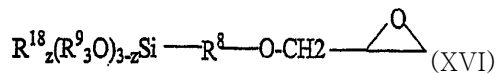
촉매를 광자적으로 형성하는 물질 및 촉매 스캐빈저 모두를 갖는 본 발명의 예시적인 구현예에서, 후자는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포토디파이너블 유전체 조성물의 적어도 0.1중량%, 일부 경우에 적어도 0.25중량%, 그리고 다른 경우에 적어도 0.5중량%의 양으로 존재할 수 있다. 또한, 상기 촉매 스캐빈저는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포토디파

이너블 유전체 조성물의 최대 5중량%까지, 일부 경우에 최대 4중량%까지, 그리고 다른 경우에 최대 3.5중량%까지의 양으로 존재한다. 이러한 예시적인 구현예에서 포토디파이너블 유전체 조성물내에 존재하는 촉매 스캐빈저의 양은 상기 언급한 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 용매는 적절한 반응성 및/또는 비-반응성 화합물을 포함한다. 적절한 용매 화합물은 이에 한정하는 것은 아니나, 탄화수소 용매, 방향족 용매, 시클로지방족 시클릭 에테르, 시클릭 에테르, 아세테이트, 에스테르, 락톤, 케톤, 아미드, 시클로지방족 비닐 에테르, 방향족 비닐 에테르, 시클릭 카보네이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 예시적인 구현예에서, 적절한 용매는 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 테트라하이드로퓨란, 아니솔, 시클로헥센 옥사이드, α-피넨 옥사이드, 2,2'-[메틸렌비스(4,1-페닐옥시페닐)]메탄, 시클로헥산 및 데카린중 하나 이상을 포함한다.

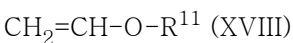
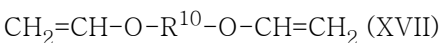
본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 용매는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포토디파이너블 유전체 조성물의 적어도 20중량%, 일부 경우에 적어도 30중량%, 다른 경우에 적어도 40중량%, 일부 상황에서는 적어도 45중량%, 그리고 다른 상황에서는 적어도 50중량%의 양으로 존재한다. 상기 용매는 비제한적인 예로 점도를 포함하는 원하는 레올로지 특성을 포토디파이너블 유전체 조성물에 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 또한, 상기 용매는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포토디파이너블 유전체 조성물의 최대 95중량%까지, 일부 경우에 최대 80중량%까지, 다른 경우에 최대 70중량%까지, 그리고 일부 상황에서는 최대 60중량%까지의 양으로 존재한다. 이러한 예시적인 구현예에서 상기 포토디파이너블 유전체 조성물내에 존재하는 용매의 양은 상기 언급한 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

어느 적절한 부착 프로모터가 본 발명에 사용될 수 있다. 적절한 부착 프로모터는 포토디파이너블 유전체 조성물의 코팅된 층과 이것이 코팅되는 기판상부 사이의 결합강도를 향상시킨다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 부착 프로모터는 3-아미노프로필 트리에톡시실란 및 구조 유닛 XVI로 나타내어지는 화합물로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 화합물을 포함한다.



상기 식에서, z는 0, 1, 또는 2이며; R⁸은 C₁-C₂₀ 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌, 2-6 탄소원자를 함유하는 알킬렌 옥사이드, 및 폴리(알킬렌 옥사이드)로 부터 선택된 결합기이며, 반복기의 알킬렌부는 2-6 탄소원자를 함유하며 그리고 폴리(알킬렌 옥사이드)는 50-1,000의 분자량을 가지며; 각 경우 R⁹는 C₁-C₄ 선형 및 분지형 알킬로부터 독립적으로 선택되며; 그리고 각 경우 R¹⁸는 H 및 C₁-C₄ 선형 및 분지형 알킬로부터 선택된다.

어느 적절한 반응 희석제가 본 발명에 사용될 수 있다. 적절한 반응 희석제는 포토디파이너블 유전체 조성물 및/또는 상기 포토디파이너블 유전체 조성물로부터 형성된 코팅층의 물리적 특성중 하나 또는 그 이상을 향상시킨다. 일부 예시적인 구현예로, 상기 반응 희석제는 에폭시드 및 구조 유닛 XVII 및 XVIII로 나타내어지는 화합물로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 화합물을 포함한다.



상기 식에서 R¹⁰은 C₁-C₂₀ 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌, 아릴렌 및 알킬렌 아릴, 2-6 탄소원자를 함유하는 알킬렌 옥사이드, 폴리(알킬렌 옥사이드)로 부터 선택된 결합기이며, 반복기의 알킬렌부는 2-6 탄소원자를 함유하며 그리고 폴리(알킬렌 옥사이드)는 50-1,000의 분자량을 가지며, $[-R^{13}-N-C(O)-O-]_m-R^{13}$ 인 경우, 각 경우 R¹³는 C₁-C₂₀ 선형, 분지형 및 고리형 알킬렌, 아릴렌, 및 알킬렌 아릴로부터 독립적으로 선택되며, 그리고 m은 1-20의 정수이며; 그리고 R¹¹은 C₁-C₂₀ 선형 및 분지형 알킬 및 알킬올로부터 선택된다.

다른 예시적인 구현예로, 반응 희석제는 1,4-부탄디올 디비닐 에테르, 1,6-헥산디올 디비닐 에테르, 1,8-옥탄디올 디비닐 에테르, 1,4-디메탄올시클로헥산 디비닐 에테르, 1,2-에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 1,3-프로필렌 글리콜 디비닐 에테르,

에틸 비닐 에테르, 프로필 비닐 에테르, 부틸 비닐 에테르, 이소부틸 비닐 에테르, 시클로헥실 비닐 에테르, 옥틸 비닐 에테르, 데실 비닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, 옥타데실 비닐 에테르, 1,4-부탄디올 비닐 에테르, 1,6-헥산디올 비닐 에테르, 및 1,8-옥탄디올 비닐 에테르로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 반응 희석제를 포함한다.

본 발명의 예시적인 구현예로, 반응 희석제는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포토디파이너블 유전체 조성물의 적어도 0.5중량%, 일부 경우에 적어도 1중량%, 다른 경우에 적어도 2.5중량%, 일부 상황에서 적어도 5중량%, 그리고 다른 상황에서 적어도 7.5중량%의 양으로 존재한다. 상기 반응 희석제는 포토디파이너블 유전체 조성물 및 상기 포토디파이너블 유전체 조성물로부터 형성된 코팅층에 원하는 물리적 특성을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 또한, 상기 반응 희석제는 포토디파이너블 유전체 조성물내에 포토디파이너블 유전체 조성물의 최대 95중량%까지, 일부 경우에 최대 60중량%까지, 다른 경우에 최대 30중량%까지, 그리고 일부 상황에서는 1중량%정도로 적게 존재한다. 이러한 예시적인 구현예에서 포토디파이너블 유전체 조성물내에 존재하는 반응 희석제의 양은 상기 언급한 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

상기 포토디파이너블 유전체 조성물이 용매 및 반응 희석제를 포함하는 경우, 포토디파이너블 유전체 조성물은 유동성 액체 용액 형태로 존재한다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 포토디파이너블 유전체 조성물의 용액 점도는 적어도 10센티푸아즈(cps), 일부 경우에 적어도 100cps, 그리고 다른 경우에 적어도 500cps이다. 또한, 상기 포토디파이너블 유전체 조성물의 용액 점도는 최대 25,000cps, 일부 경우에 최대 20,000cps, 다른 경우에 최대 15,000cps, 일부 상황에서 최대 10,000cps, 다른 상황에서 최대 5,000cps, 그리고 일부 환경에서 최대 3,000cps이다. 상기 용액 점도는 적절한 스피ن들을 이용하여 Brookfield DV-E 점도계(Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, MA)에서 25°C에서 측정된다. 이러한 예시적인 구현예에서 포토디파이너블 유전체 조성물의 양의 점도는 상기 언급한 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

본 발명의 예시적인 구현예는 기관상에 포토디파이너블 층을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 기관을 제공하는 단계, 상기 기관의 적어도 한 면을 상기한 바와 같은 포토디파이너블 유전체 조성물로 코팅하는 단계, 코팅된 층을 방사선에 노출시키는 단계 및 방사선-노출된 층을 경화시키는 단계를 포함한다.

어느 적절한 코팅 방법이 포토디파이너블 유전체 조성물로 기관을 코팅하는데 사용될 수 있다. 예시적인 구현예로, 적절한 코팅방법은 이에 한정하는 것은 아니나 스피ن 코팅, 딥 코팅, 브러쉬 코팅, 롤러 코팅, 스프레이 코팅, 용액 캐스팅, 유동층 증착, 압출 코팅, 커튼 코팅, 메니스커스 코팅, 스크린 또는 스텐실 프린팅 등을 포함한다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 스피ن 코팅 및 커튼 코팅이 단순성 및 고 균일성때문에 사용된다. 이러한 구현예의 포토디파이너블 유전체 조성물로부터 얻어진 캐스트 필름은 인성, 용매에 대한 크레이지 저항성, 드문 핀홀 결함, 우수한 평면성, 및 특히 부착성과 같은 보다 우수한 특성을 갖는다.

코팅된 층은 어느 적절한 노출용 에너지 공급원을 이용하여 노출될 수 있다. 적절한 공급원은 방사선을 포함한다. 방사선 공급원의 비-제한적인 예는 이에 한정하는 것은 아니나, 광자 방사선 및/또는 전자빔을 포함한다. 비-제한적인 예로 상기 광자 방사선은 200-700nm, 일부 경우에 300-500nm, 그리고 다른 경우에 360-444nm의 파장의 자외선 방사선이다. 보다 비-제한적인 예로, 노출용 방사 투여량은 50-2,000mJ/cm²이다.

예시적인 구현예로, 기관상에 포토디파이너블 층을 형성하는 방법은 경화된 층에 패턴을 규정하는 단계를 포함한다. 비-제한적인 예로, 상기 패턴은 상기 층을 이미지와이즈 노출함으로써 규정될 수 있다. 예시적인 구현예로, 상기 층이 이미지와이즈 노출되는 경우, 이는 전형적으로 광자 방사에 의해 포토마스크를 통해 영상화되며, 이는 비-제한적인 예로 전자빔, x-선, 자외선 또는 가시광선을 포함한다. 적절한 방사선 공급원은 수은, 수은/크세논, 크세논 램프, KrF 레이저, x-선 또는 e-빔을 포함한다. 본 발명의 포토디파이너블 유전체 조성물의 이미지와이즈 노출은 상기한 바와 같은 많은 다른 파장에서 수행될 수 있다. 포토디파이너블 코팅이 광자 방사선에 의해 비취지는 경우의 영역에서 감광제 혹은 광산 발생제는 활성화되어 자유 산의 형성을 유도한다. 자유 산은 중합체 백본상의 펜던트 에폭시기의 교차결합을 촉진하고, 그 다음 중합체의 광자-패턴 영역을 용매 가용성 상태에서 용매 불용성 상태로 전환한다. 가용성 영역(중합체의 비-광자-패턴화된 영역)은 적절한 용매 디벨로퍼로 쉽게 제거된다.

예시적인 구현예로, 기관상에 포토디파이너블 층을 형성하는 방법은 상기 층을 디벨로퍼하는 단계를 포함한다. 어느 적절한 용매 디벨로퍼가 본 발명에 사용될 수 있다. 적절한 디벨로퍼는 포토디파이너블 유전체 조성물로부터 형성된 경화층의 가용성 부를 제거할 수 있는 것들이다. 적절한 디벨로퍼는 이에 한정하는 것은 아니나 톨루엔, 메시틸렌, 자일렌, 데칼린, 리모넨 및 BioAct EC-7R(계면활성제와 배합되는 리모넨 기초 용매 조성물)(Petroferm, Inc., Fernandina Beach, FL.)을 포함한다.

어느 적절한 용매 디벨로먼트 방법이 본 발명에 사용될 수 있다. 예시적인 구현예로, 적절한 용매 디벨로먼트 방법은 이에 한정하는 것은 아니나, 스프레이, 퍼들, 및/또는 액침 기술을 포함한다. 스프레이 디벨로먼트는 연속 스트림의 원자화된 혹은 분산된 스트림의 디벨로핑 용매를 이용하여 기관으로부터 교차결합되지않은 중합체를 제거하는데 충분한 시간의 기간 동안 패턴화된 중합체가 코팅된 기관에 분무되는 단계를 포함한다. 상기 중합체 코팅된 기관은 알코올과 같은 적절한 용매로 최종 린스될 수 있다. 퍼들 및 액침 기술은 전체의 패턴화된 코팅에 걸쳐 디벨로핑 용매를 퍼들링하거나 혹은 패턴화된 코팅기관을 디벨로핑 용매내로 액침시켜 교차결합되지않은 중합체를 용해하는 단계, 및 그 다음 디벨로핑된 기관을 추가의 디벨로핑 용매 혹은 다른 적절한 용매(예, 알코올)내에서 린싱하는 단계를 포함한다. 상기 디벨로먼트 기술 모두에서, 디벨로핑된 코팅기관은 잔류 용매 및 용질을 제거하기위해 고속도로 스핀될 수 있다.

기관상에 포토디파이너블 층을 형성하는 본 방법은 경화 단계를 포함한다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 경화 단계는 이미지와이즈 노출단계가 후속한다. 상기 경화 단계는 베이크 사이클을 포함할 수 있다. 상기 베이크 사이클은 에폭시 교차결합 반응의 반응속도를 증가시킬 수 있다. 광산 발생체의 산 종(acid species)은 경화 사이클도중 이동성이 증가되어 산이 비-교차결합된 에폭시 기능성을 찾고 반응하게 되며 이에 따라 패턴 규정을 더욱 증가시킨다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 경화 단계는 약 50-200℃의 온도에서 5-60분의 기간동안, 혹은 약 100-150℃에서 10-40분의 기간동안, 혹은 약 110-130℃에서 15-30분의 기간동안, 혹은 약 90-200℃에서 1-60분의 기간동안 비활성 분위기(예, 질소, 아르곤 혹은 헬륨)하에서 오븐에서 수행된다.

상기 포토디파이너블 층은 방사선에 노출되고 경화되며, 상기 층은 기관 표면의 적어도 일부를 덮는 필름의 형태로 존재한다. 상기 필름은 포토디파인드 제품내에 도선의 수, 배향 및 형태를 제공하기위해 전형적으로 정해지는 어느 적절한 필름 두께를 가질 수 있다. 예시적인 구현예로, 상기 언급된 바와 같이 형성된 필름은 적어도 0.1미크론, 일부 경우에 적어도 0.2미크론, 그리고 다른 경우에 적어도 0.5미크론의 두께를 갖는다. 또한, 본 발명에 따라 형성된 필름은 최대 500미크론, 일부 경우에 최대 400미크론, 다른 경우에 최대 300미크론, 일부 상황에서 최대 250미크론, 다른 상황에서 최대 200미크론, 일부 환경에서는 최대 100미크론, 및 다른 환경에서 최대 50미크론의 두께를 갖는다. 예시적인 구현예로, 필름 두께는 용액 농도, 스핀 속도, 및 스핀 코팅시 시간과 함수관계를 갖는다. 이러한 예시적인 구현예에서 방사 노출 및 경화되는 포토디파이너블 층의 필름 두께는 상기 언급한 어느 값 범위내에서 달라질 수 있다.

기관상에 포토디파이너블 층을 형성하는 방법의 예시적인 구현예로는 소프트베이크 사이클을 포함한다. 이러한 예시적인 구현예에서, 소프트베이크 사이클은 잔류 용매를 제거하기위해 사용된다. 소프트 베이크 사이클은 또한 포토디파이너블 층 필름의 플루오로부터 형성되는 스트레스를 완화시키며, 기관에 대한 필름의 부착성을 증가시키며 그리고 공정도중 보다 편리한 취급을 위해 필름을 강화시킨다. 소프트 베이크 사이클은 어느 적절한 조건하에서 수행된다. 적절한 조건은 잔류 용매를 제거하기에 충분하면서도 수지 혹은 원하지 않는 배합 첨가물의 반응의 산화 혹은 열 경화를 피할 수 있는 것을 포함하며, 이는 수지가 평탄화를 촉진하기에 충분히 흐름성이 있도록 해준다. 상기 조건은 상기 중합체 함유 배합물의 성분 에 따라 부분적으로 달라질 것이다. 적절한 소프트 베이크 조건은 이에 한정하는 것은 아니나 적어도 90℃, 일부 경우에 적어도 100℃, 그리고 다른 경우에 적어도 110℃의 온도 그리고 최대 140℃, 일부 경우에 최대 130℃, 그리고 다른 경우에 최대 120℃에서 적어도 1분, 일부 경우에 적어도 2분, 다른 경우에 적어도 5분 그리고 최대 30분, 일부 경우에 최대 20분, 그리고 다른 경우에 최대 10분동안을 포함한다. 상기 소프트베이크는 환류 오븐, 벨트 오븐, 또는 핫 플레이트상에서 수행될 수 있다. 적절한 소프트 베이크 분위기는 진공, 용매 증기, 공기, 및 질소, 아르곤, 및 헬륨과 같은 비활성 가스 분위기를 포함한다.

기관상에서 포토디파이너블 층을 형성하는 방법의 예시적인 구현예로, 상기 방법은 최종 경화 단계를 포함한다. 이 단계에서, 상기 용매 디벨로핑된 코팅기관은 최종 경화를 수행하기위해 그리고 어느 잔류 디벨로핑 및/또는 린싱 용매를 제거하기위해 약 50-200℃, 일부 경우에 100-200℃의 온도범위에서 비활성 분위기(예, 질소, 아르곤 혹은 헬륨)하의 오븐에서 포스트 베이킹된다. 일부 구현예로 최종 경화 단계의 일부로서 상기 층의 블랭킷 노출을 포함하는 것은 최종 경화를 수행하는데 효과적인 것으로 발견되었다. 일반적으로 이러한 노출은 열 포스트 베이킹에 추가되며 약 200-500mJ의 에너지범위를 갖는다.

여러가지 경화 단계의 결과로서 그리고 여러가지 경화 단계의 가중적인 효과의 결과로서, 교차결합 반응은 열경화 에폭시 중합체가 계속 반응함에 따라 완료된다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 최종 경화 단계후, 교차결합된 중합체 필름의 유리전이 온도는 180℃에서 250℃이상으로 증가된다. 당해 기술분야의 숙련자에게 알려진 바와 같이, 열경화 중합체의 최종 유리전이 온도는 전형적으로 최종 경화에 사용되는 경화 온도와 동등하다. 이는 경화 중합체가 상기 Tg에서 고무성 고체에서 유리성 고체로 변화하는 것과 같은 분자 이동성의 제한에 기인한다. 본 발명의 포토디파이너블 조성물의 현저한 잇점은 최종 경화 온도가 교차결합되지않은 중합체 고체의 Tg이하이지만 교차결합 반응이 완료된 후 Tg가 역학 기계적 분석(DMA)에 의한 관찰시 최대 70℃까지 증가하는 것이다.

본 발명의 예시적인 구현예로 그리고 포토이미징 대신으로 그리고 후속적인 패턴 디벨롭먼트 대신으로, 본 발명의 중합체 조성물로 증착된 교차결합 필름상에 원하는 피쳐 규정(feature definitions)이 잘-알려진 에칭 기술에 의해 생성될 수 있다. 이러한 예시적인 구현예로, 중합체 조성물 층은 기판을 제공하는 단계, 광자적으로 촉매를 형성하는 물질 및 본 발명의 중합체 조성물을 함유하는 용액을 증착시켜 상기 기판에 필름을 고정시키는 단계 및 그 용액을 열 경화시키는 단계를 포함하는 단계에 의해 형성된다.

"포토이미징 대신으로" 의 예시적인 구현예에서, 상기 방법은 상기한 바와 같은 소프트베이킹 단계를 포함할 수 있다. 이러한 예시적인 구현예에서, 원하는 영역에 증착된 코팅 혹은 필름을 광-교차결합하는 대신에, 전체 필름은 열 경화된다. 선택된 피쳐 규정은 후속적으로 예를들어 반응성 이온 에칭(R.I.E.) 또는 선택된 파장에서 레이저 제거와 같은 적절한 에칭 기술에 의해 교차결합된 필름내로 패턴화된다. 열 교차결합 반응은 열 활성화시 산을 생성하는 열 경화제에 의해 개시된다. 열로 생성된 산은 그 다음 에폭시 작용기의 교차결합 반응을 촉진한다. 열 경화제 혹은 열 산 발생제는 상기한 바와 같은 다수의 광산 발생제를 포함한다. 광-활성화에 부가적으로, 광산 발생제는 증강된 온도에서 활성화될 수 있는 것으로 잘 알려져 있다. 일반적으로, 활성화 온도 범위는 약 25-250°C의 범위이다. 적절한 열 산 발생제는 상기한 바와 같은 오늄염, 할로겐 함유 화합물 및 술포네이트를 포함한다. 당해 기술분야의 숙련자에게는 중합체 백본상에 에폭시 작용기의 교차결합 반응을 개시할 수 있는 한 어느 열 활성화 개시제가 사용될 수 있는 것이 명확할 것이다. 이러한 열 경화제 또는 열 산 발생제의 예는 이에 한정하는 것은 아니나 이미다졸, 일차, 이차, 및 삼차 아민, 4차 암모늄 염, 무수물, 폴리설피드, 폴리머 캡탄, 페놀, 카르복실산, 폴리아미드, 4차 포스포늄 염 및 이들의 조합을 포함한다.

본 발명의 코팅된, 패턴화된, 디벨로핑된, 그리고 경화된 필름은 저 유전 상수, 저 수분 흡수성, 인성, 용매에 대한 크레이지 저항성, 및 특히 부착성과 같은 보다 우수한 특성을 갖는다. 이들 특성중 적어도 일부를 갖는 중합체 필름은 고-밀도 패키징, 상호접속, 및 마이크로비아스(microvias)와 같은 미세한 피쳐가 요구되는 마이크로전자 장치에 유용하다.

본 발명의 포토디파이너블 유전체 조성물로부터 형성된 층 및 본 명세서에 기술된 바와 같은 방법을 이용하여 이들의 관련 기판과 함께 제조된 경화되고 패턴화된 층 및 필름은 전기 및/또는 전자 장치의 구성 요소로서 유용하다. 본 발명의 예시적인 구현예로, 상기 전기 및/또는 전자 장치는 반도체 장치이다. 다른 예시적인 구현예로, 상기 전기 또는 전자 장치는 로직 칩, 패시브 장치, 메모리칩, 마이크로 전기기계 시스템(MEMS) 칩, 미소광기전시스템(MOEMS) 칩, 및 어플리케이션 스페시픽 집적 회로(ASIC) 칩으로부터 선택된다.

이하 본 발명을 실시예를 통하여 설명하고자 하며, 이로써 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 중합체 백본에 편입된 반복 단위의 비율은 몰중량%로 나타내어진다.

실시예

실시예 1

(중합체 합성)

이 실시예는 데실 노보넨/글리시딜 메틸 에테르 노보넨으로 중합된 50/50 공중합체의 합성을 설명하는 것이다. 모든 유리 기구는 18시간동안 0.1토르의 진공하에서 60°C로 건조되었다. 그 다음, 상기 유리기구를 글러브박스로 이동시키고 반응 용기를 글러브박스내에서 조립하였다. 에틸아세테이트(917g), 시클로헥산(917g), 데실 노보넨(137g, 0.585mol) 및 글리시딜 메틸 에테르 노보넨(105g, 0.585mol)을 반응 용기에 첨가하였다. 상기 반응 용기를 글러브 박스에서 제거하고 건조 질소라인에 연결하였다. 반응 매질을 30분동안 용액에 질소 가스의 스트림을 통과시켜 탈기하였다. 글러브박스 내부에서, 니켈촉매, 즉, 비스(톨루엔)비스(피플르오로페닐)니켈 9.36g(19.5mmol)을 톨루엔 15ml에 용해하고, 25ml의 실린지로 취하고, 글러브박스에서 제거하고 반응기에 주입하였다. 반응을 5시간동안 20°C에서 교반하였다. 동시에, 피아세트산(니켈 촉매를 기준으로 50몰당량-975mmol)용액(약 750ml의 탈이온수로 희석된 빙초산 및 탈이온수 약 250ml로 희석된 30중량%의 과산화수소)을 첨가하고 상기 용액을 18시간동안 교반하였다. 교반을 중단하고 물 및 용매층을 분리하였다. 물층을 제거하고 1리터의 증류수를 가하였다. 용액을 20분동안 교반하였다. 상기 물층을 분리하고 제거하였다. 증류수 1리터로 총 3회 세척하였다. 그 다음, 중합체를 메탄올에 첨가하여 침전시켰다. 상기 고형분 중합체를 여과로 제거하고 진공오븐에서 60°C에서 밤새 건조하였다. 건조 중합체 222g(94% 전환율)을 건조후에 회수하였다. GPC에 의한 중합체 분자량은 Mw=114,000, Mn=47,000, 다분산성(PDI) = 2.42. DMA에 의한 중합체 Tg = 180°C. 1H NMR에 의한 중합체 조성은 48 몰% 데실노보넨: 52몰% 에폭시 노보넨이었다.

실시예 2

(중합체 합성)

이 실시예에는 데실 노보넨/글리시딜 메틸 에테르 노보넨으로 중합된 70/30 공중합체의 합성을 설명하는 것이다. 모든 유리 기구는 18시간동안 0.1토르의 진공하에서 60°C로 건조되었다. 그 다음, 상기 유리기구를 글러브박스로 이동시키고 반응 용기를 글러브박스내에서 조립하였다. 에틸아세테이트(917g), 시클로헥산(917g), 데실 노보넨(192g, 0.82mol) 및 글리시딜 메틸 에테르 노보넨(62g, 0.35mol)을 반응 용기에 첨가하였다. 상기 반응 용기를 글러브 박스에서 제거하고 건조 질소라인에 연결하였다. 반응 매질을 30분동안 용액에 질소 가스의 스트림을 통과시켜 탈기하였다. 글러브박스 내부에서, 니켈촉매, 즉, 비스(톨루엔)비스(피플로오로페닐)니켈 9.36g(19.5mmol)을 톨루엔 15ml에 용해하고, 25ml의 실린지로 취하고, 글러브박스에서 제거하고 반응기에 주입하였다. 반응을 5시간동안 20°C에서 교반하였다. 동시에, 피아세트산(니켈촉매를 기준으로 50몰당량-975mmol) 용액(약 750ml의 탈이온수로 희석된 빙초산 및 탈이온수 약 250ml로 희석된 30중량%의 과산화수소)을 첨가하고 상기 용액을 18시간동안 교반하였다. 교반을 중단하고 물 및 용매층을 분리하였다. 물층을 제거하고 1리터의 증류수를 가하였다. 용액을 20분동안 교반하였다. 상기 물층을 분리하고 제거하였다. 증류수 1리터로 총 3회 세척하였다. 그 다음, 중합체를 메탄올에 첨가하여 침전시켰다. 상기 고형분 중합체를 여과로 제거하고 진공오븐에서 60°C로 밤새 건조하였다. 건조 중합체 243g(96% 전환율)을 건조후에 회수하였다. GPC에 의한 중합체 분자량 Mw=115,366, Mn=47,424, 다분산성(PDI) = 2.43. ¹H NMR에 의한 중합체 조성은 70몰% 데실노보넨: 30몰% 글리시딜 메틸 에테르 노보넨이었다.

실시예 3

(중합체 합성)

데실 노보넨/글리시딜 메틸 에테르 노보넨으로 제조되는 40/60 공중합체를 다음의 방법으로 합성하였다. 모든 유리기구는 18시간동안 160°C에서 건조되었다. 상기 건조 유리기구를 글러브박스로 이동시키고 반응 용기를 글러브박스내에서 조립 하였다. 톨루엔(670g), 데실 노보넨(29.43g, 0.144mol), 및 글리시딜 메틸 에테르 노보넨(16.6g, 0.212mol)을 1L의 반응 용기에 첨가하였다. 상기 반응 용기를 글러브 박스에서 제거하고 건조 질소라인에 연결하였다. 반응용액을 30분동안 용액에 질소 가스의 스트림을 통과시켜 탈기하였다. 글러브박스 내부에서, 니켈촉매, 즉, 비스(톨루엔)비스(피플로오로페닐)니켈 촉매 1.59g(3.63mmol)을 톨루엔 7ml에 용해하고, 10ml의 실린지로 취하고, 글러브박스에서 제거하고 반응기에 주입 하였다. 반응을 1시간동안 20°C에서 교반하였다. 동시에, Amberlite®IRC-718 이온교환수지 180g을 반응용기에 가하고 반응을 5시간동안 상온에서 교반하였다. 상기 용액을 여과하여 수지를 제거한 다음, 중합체를 3L의 메틸알콜에 가하여 침전시켰다. 상기 고형분 중합체를 여과로 회수하고 진공오븐에서 60°C로 밤새 건조하였다. 건조 중합체 74.0g(92.5% 전환율)을 건조후에 회수하였다. Mw=164,941, Mn=59,454, 다분산성(PDI) = 2.77. ¹H NMR에 의한 중합체 조성: 41몰% 데실노보넨: 59몰% 글리시딜 메틸 에테르 노보넨이었다.

실시예 4

(중합체 합성)

다양한 분자량을 갖는 데실 노보넨/글리시딜 에테르 노보넨(70/30)으로 중합된 공중합체의 합성을 설명하고자 한다. 질소 가스의 비활성 분위기 하에서 합성을 수행하였다. 유리기구를 Alconox® 세정제로 세척하고 증류수로 3회 세척하였다. 모든 유리기구를 강압 공기 오븐에서 밤새 120°C로 건조하였다. 용매 및 단량체를 최소 1시간동안 액체에 건조 질소의 스트림을 통과시켜 사용하기 전에 탈기하였다. 촉매 및 촉매들의 용액을 건조 박스에서 제조하였다. 상기 촉매를 메틸렌클로라이드 0.4ml에 용해되는 (알릴)팔라듐(트리시클로헥실포스핀)트리플루오로아세테이트(756g/mol)을 용해하여 0.00625몰 용액으로 제조하였다. 상기 공촉매(cocatalyst)를 톨루엔 25g에 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 0.011g (875g/mol)을 용해하여 475 X 10⁻⁹ mol/mL 용액으로 제조하였다. 시약 1-헥센을 다음 표에 명시된 비율로 분자량을 조절하기 위한 목적으로 사슬 전이제로서 첨가하였다. 건조 크립프 캡 바이알에, 용매, 단량체, 촉매 및 공촉매를 다음 순서로 첨가하였다.

[표 1]

시약	질량(g)	MW(g/mol)	물질량(mol)
1. 톨루엔	50		
2. 단량체			

AGE-NB	2.05g	234	8.75mmol
데실-NB	0.68g	162	3.75mmol
3.1-헥센	0.42-0.84g	84.16	40-80mol%
4.LiFABA	0.0109g	875g/mol	0.0125mmol
5.Pd 촉매	0.00189g	756g/mol	0.0025mmol

GE-NB = 글리시딜 메틸 에테르 노보넨

데실-NB = 데실 노보넨

LiFABA = 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트

Pd 촉매 = (알릴)팔라듐(트리시클로헥실포스핀)트리플루오로아세테이트

각 성분을 일정한 교반과 함께 첨가하였다. 상기 샘플 바이알을 질소하에서 크립프 캡하고, 4.5시간동안 교반시키기 위해 30℃의 실리콘 오일 베스에 침윤시키는 폼후드에 위치시켰다. 그 다음, 상기 샘플을 오픈하고 점성 용액을 메탄올에 적가하여 침전시켰다. 결과 고형분을 크기 M 유리 프리트 깔때기로 여과하였다. 미량의 잔류 단량체를 모두 제거하기 위하여, 침전된 중합체를 톨루엔에 용해하고 메탄올에 침전시켰다. 상기 침전된 중합체를 여과로 제거하고 진공하에서 18시간동안 70℃에서 건조시키고 칭량하였다.

반응	Mol% 1-헥센	전환율 %	분자량(Mw/Mn)	PDI
1	40	85	192/71	2.70
2	60	89	93/36	2.58
3	80	59	56/28	2.00

실시예 5

(중합체 합성)

헥실 노보넨 및 5-노보넨 카르복시산-2-메틸-2,3-에폭시프로필에스테르로 중합된 50/50공중합체를 다음 방법에 따라 제조하였다. 25ml의 Wheaton 세덤 바틀과 마그네틱 교반 바틀 오븐에 위치시키고 18시간동안 160℃에서 건조하였다. 상기 건조 바틀을 질소 분위기의 글러브 박스에 이동시켰다. 상기 바이알을 헥실노보넨(1.78g, 0.01mol) 및 5-노보넨 카르복시산-2-메틸-2,3-에폭시프로필에스테르(2.08g, 0.01mol) 및 톨루엔 12.0g을 장입하였다. 상기 바틀을 Teflon® 라인된 크립프 캡으로 밀봉하고 상기 바틀을 폼 후드에서 제거하였다. 반응 매질을 10분동안 용액에 건조 질소가스를 버블하여 탈기하였다. 글러브 박스내에, 비스(톨루엔)비스(피플루오로페닐)니켈 촉매 (0.0973g, 0.20mmol)을 톨루엔 3.3ml에 용해하고, 10ml 실린지로 취하고 글러브 박스에서 제거하고 반응 바이알에 주입하였다. 상기 반응 혼합물을 48시간동안 상온에서 교반하였다. 상기 반응 바틀에 Rohm and Haas Company에서 이용가능한 Amberlite®IRC-718 이온교환수지 0.56g을 가하고 상기 용액을 추가로 5시간동안 혼합하였다. 상기 수지를 여과로 제거하였다. 상기 중합체를 100ml의 메탄올에 침전시키고 여과로 회수하였다. 상기 침전된 중합체를 메탄올 25ml로 세척하고 18시간동안 60℃의 진공오븐에서 건조하였다. 건조 중합체 1.80g(47% 수득율)이 회수되었다.

실시예 6

(중합체 합성)

데실노보넨/글리시딜 메틸에테르 노보넨/t-부틸에스테르노보넨으로 제조된 65/25/10 공중합체를 다음 방법으로 합성하였다. 모든 유리기구를 18시간동안 160℃에서 건조하였다. 상기 건조 유리기구를 글러브 박스로 이동시키고 상기 반응용기를 글러브박스내에서 조립하였다. 톨루엔(750g), 데실노보넨(56.2g, 0.24mol), 글리시딜 메틸에테르노보넨(16.6g, 0.091mol) 및 t-부틸에스테르 노보넨(7.17g, 0.088mol)을 1L의 반응용기에 첨가하였다. 상기 반응 용기를 글러브박스에서 제거하고 건조질소라인에 연결하였다. 반응 용액을 30분동안 용액에 질소가스의 스트림을 통과시켜 탈기하였다. 글러브 박스내에서, 비스(톨루엔)비스(피플루오로페닐)니켈 촉매 1.80g(4.1mmol)을 톨루엔 8ml에 용해하고, 10ml 실린지로 취하고, 글러브박스에서 제거하고 반응기에 주입하였다. 상기 반응을 1시간동안 20℃에서 교반하였다. 동시에, Amberlite®IRC-718 이온교환수지 180g을 반응용기에 첨가하고 반응을 상온에서 추가로 5시간동안 교반하였다. 상기

용액을 여과하여 수지를 제거하고 상기 중합체를 3L의 메탄올에 가하여 침전시켰다. 상기 고형분 중합체를 여과로 회수하고 60℃의 진공오븐에서 밤새 건조하였다. 건조후에 건조 중합체 74.0g(92.5% 전환율)가 회수되었다. Mw=122,208, Mn=50,743, PDI=2.41.

실시에 7

(중합체 합성)

헥실노보넨/글리시딜 메틸에테르 노보넨/t-부틸에스테르노보넨으로 제조된 65/25/10 공중합체를 다음 방법으로 합성하였다. 모든 유리기구를 18시간동안 160℃에서 건조하였다. 상기 건조 유리기구를 글러브 박스로 이동시키고 상기 반응용기를 글러브박스내에서 조립하였다. 톨루엔(750g), 헥실노보넨(51.39g, 0.288mol), 글리시딜 메틸에테르노보넨(19.98g, 0.11mol) 및 t-부틸에스테르 노보넨(8.62g, 0.044mol)을 1L의 반응용기에 첨가하였다. 상기 반응 용기를 글러브박스에서 제거하고 건조질소라인에 연결하였다. 반응 용액을 30분동안 용액에 질소가스의 스트림을 통과시켜 탈기하였다. 글러브 박스내에서, 비스(톨루엔)비스(피플루오로페닐)니켈 촉매 2.16g(4.9mmol)을 톨루엔 8ml에 용해하고, 10ml 실린지로 취하고, 글러브박스에서 제거하고 반응기에 주입하였다. 상기 반응을 1시간동안 20℃에서 교반하였다. 동시에, Amberlite®IRC-718 이온교환수지 180g을 반응용기에 첨가하고 반응을 상온에서 추가로 5시간동안 교반하였다. 상기 용액을 여과하여 수지를 제거하고 상기 중합체를 3L의 메탄올에 가하여 침전시켰다. 상기 고형분 중합체를 여과로 회수하고 60℃의 진공오븐에서 밤새 건조하였다. 건조후에 건조 중합체 69.8g(87.2% 전환율)가 회수되었다. Mw=127,866, Mn=51,433, PDI=2.48.

실시에 8

(중합체 합성)

이 실시예는 데실노보넨/글리시딜 메틸에테르 노보넨/트리에톡시실릴노보넨으로 중합된 40/55/5 공중합체의 제조를 설명하는 것이다. 모든 유리기구를 18시간동안 160℃에서 건조하였다. 상기 건조 유리기구를 글러브 박스로 이동시키고 상기 반응용기를 글러브박스내에서 조립하였다. 에틸아세테이트(280g), 시클로헥산(280g), 데실노보넨(34.7g, 0.16mol), 글리시딜메틸에테르노보넨(39.6g, 0.22mol) 및 트리에톡시실릴노보넨(2.56g, 0.01mol)을 반응용기에 첨가하였다. 상기 반응 용기를 글러브박스에서 제거하고 건조질소라인에 연결하였다. 반응 용액을 30분동안 용액에 질소가스의 스트림을 통과시켜 탈기하였다. 글러브 박스내에서, 비스(톨루엔)비스(피플루오로페닐)니켈 촉매 1.92g(4.0mmol)을 톨루엔 15ml에 용해하고, 25ml의 실린지로 취하고, 글러브박스에서 제거하고 반응기에 주입하였다. 상기 반응을 5시간동안 20℃에서 교반하였다. 동시에, 8-하이드록시퀴놀린(8-HQ) 1.93g을 반응용기에 첨가하고 반응을 상온에서 18시간동안 교반하였다. 상기 용액을 메탄올(5X200ml)로 세척하여 8-HQ/Ni 킬레이트를 제거하였다. Amberlite® IRC-718 이온교환수지 50g을 반응용기에 가하고 용액을 상온에서 밤새 교반하였다. 상기 수지 비드를 여과로 제거하고 중합체를 메탄올에 가하여 침전시켰다. 고형분 중합체를 여과로 회수하고 60℃의 진공오븐에서 건조하였다. 건조 중합체 55g(75% 전환율)을 건조후에 회수하였다. 상기 중합체는 Mw=174,000 및 Mn=60,000달톤이었다. 다분산율은 2.9였다.

실시에 9

(포토디파이너블(photodefinable) 조성물의 제조)

중합체 용액을 실시예 2에서 얻어진 중합체 256.5g을 사용하여 제조하였다. 상기 중합체를 1리터 너비의 마우스 글라스 바틀에 위치시키고 전기등급 메시틸렌 313.5g을 가하였다. 상기 바틀을 Teflon® 라인된 폴리에틸렌 캡으로 밀봉하고 상기 중합체를 18시간동안 50rpm에서 바틀을 롤링하여 균일하게 분산시켰다. 상기 중합체 용액을 0.45마이크론의 Teflon®필터로 여과하여 어떠한 입자상 물질을 제거하였다. 이는 클래스 1000 크린룸에서 라미나 흐름 후드에서 수행되었다. 여과된 중합체 용액을 클래스 1000 크린룸 바틀에 수집하였다. 용액내의 중합체 최종 농도를 45.0wt%가 되도록 중량 분석으로 결정하였다. 중합체 용액 20.0g을 50ml엠버클린룸 바틀에서 칭량하였다. 모든 첨가제를 10ml의 비커에서 독립적으로 칭량한 다음 5.0g의 아니솔에 용해하였다. 상기 첨가제 패키지에는 Rhodia로부터 이용가능한 Rhodorsil®PI 2074 (4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트) (0.2757g, 2.71 X 10⁻⁴mol), Lambson Group Inc.,로부터 이용가능한 SpeedCure®CPTX 1-클로로-4-프로폭시-9H-티옥산톤 (0.826g, 0.271mmol), 페노티아진(Aldrich Chemical Company) (0.054g, 0.271mmol) 및 Ciba Fine Chemicals의

Irganox®1076 항산화제(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트) (0.1387g, 2.60×10^{-4} mol)이 포함되었다. 상기 물질을 아니솔 5.0g에 용해하고 상기 용액을 0.22마이크론 실린지 필터로 여과하고 이에 따라 중합체 용액에 첨가되었다. 상기 용액을 18시간동안 50rpm에서 롤하여 상기 첨가제를 중합체 용액에 분산시켰다.

실시예 10

(포토디파이너블 조성물의 제조)

실시예 2에서 얻어진 중합체 256.5g을 사용하여 실시예 9에 개시된 메시틸렌에 용해된 45중량%의 중합체 용액을 제조하였다. 중합체 용액 20.0g(45.0중량% 고형분)을 50ml의 앰버 클린룸 바틀에서 칭량하였다. 배합 첨가제를 10ml의 비이커에서 독립적으로 칭량한 다음 5.0g의 아니솔에 용해하였다. 상기 첨가제는 Rhodorsil®PI 2074 (4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트) (0.184g, 0.181mmol), 이소프로필-9H-티옥산텐-9-온 (First Cure ITX Albemarle 0.046g, 0.181mmol), 페노티아진(Aldrich Chemical Co. 0.036g, 1.181mmol) 및 Irganox®1076 항산화제(CIBA Fine Chemicals)(0.1387g, 2.60×10^{-4} mol)이 포함되었다. 상기 물질을 아니솔 5.0g에 용해하고 상기 용액을 0.22마이크론 실린지 필터로 여과하고 이에 따라 중합체 용액에 첨가되었다. 상기 용액을 18시간동안 50rpm에서 롤하여 상기 첨가제를 중합체 용액에 분산시켰다.

실시예 11

(포토디파이너블 조성물의 제조)

실시예 2에서 얻어진 중합체 228.0g을 사용하여 중합체 용액을 제조하였다. 중합체를 1리터 너비의 마우스 글라스 바틀에 위치시키고 데카하이드로나프탈렌 342.0g을 가하였다. 상기 바틀을 Teflon®라인된 폴리에틸렌 캡으로 밀봉하고 상기 중합체를 18시간동안 50rpm으로 바틀을 롤링하여 균일하게 분산시켰다. 상기 중합체 용액을 0.45마이크론의 Teflon® 필터로 여과하여 어떠한 입자상 물질을 제거하였다. 이는 클라스 1000클린룸에서 라미나 흐름 후드에서 수행하였다. 여과된 중합체 용액을 클린(0.5마이크론 이상의 0개의 입자 - Eagle Pitcher Co.)글라스 바틀에서 수집하였다. 용액내의 중합체 최종 농도를 40.0중량%가 되도록 중량 분석으로 결정하였다. 20.0g의 중합체 용액을 50ml의 앰버 클린룸 바틀에서 칭량하였다. 모든 첨가제를 10ml의 비이커에서 독립적으로 칭량한 다음 아니솔 5.0g에 용해하였다. 상기 첨가제 패키지는 Rhodia에서 이용가능한 Rhodorsil®PI 2074 (4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트) (0.2757g, 2.71×10^{-4} mol), 이소프로필-9H-티옥산텐-9-온 (First Cure ITX Albemarle 0.046g, 0.181mmol), 페노티아진(Aldrich Chemical Company)(0.054g, 0.271mmol) 및 Irganox®1076 항산화제(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트)(CIBA Fine Chemicals)(0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)이 포함되었다. 상기 물질을 아니솔 5.0g에 용해하고 상기 용액을 0.22마이크론 실린지 필터로 여과하고 이에 따라 중합체 용액에 첨가되었다. 상기 용액을 72시간동안 50rpm에서 롤하여 상기 첨가제를 중합체 용액에 분산시켰다.

실시예 12

(포토디파이너블 조성물의 제조)

중합체 용액을 실시예 9에 개시된 바와 같이 제조하였다. 실시예 1에서 합성된 중합체(45.0wt% 고형분)을 함유하는 중합체 용액 20.0g을 50ml의 앰버 클린 룸 바틀에서 칭량하였다. 배합 첨가제를 10ml의 비이커에서 독립적으로 칭량한 다음 아니솔 5.0g에 용해하였다. 상기 첨가제는 Rhodorsil®PI 2074 (4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트) (0.184g, 0.181mmol), 이소프로필-9H-티옥산텐-9-온 (First Cure ITX 0.046g, 0.181mmol), 페노티아진(Aldrich Chemical Co. 0.036g, 0.181mmol) 및 Irganox®1076 항산화제(CIBA Fine Chemicals)(0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)이 포함되었다. 상기 물질을 아니솔 5.0g에 용해하고 상기 용액을 0.22마이크론 실린지 필터로 여과하고 이에 따라 중합체 용액에 첨가되었다. 상기 용액을 18시간동안 50rpm에서 롤하여 상기 첨가제를 중합체 용액에 분산시켰다.

실시예 13

(포토디파이너블 조성물의 제조)

중합체 용액을 실시예 11에 개시된 바와 같이 제조하였다. 실시예 2에서 합성된 중합체(40.0wt% 고형분)를 함유하는 중합체 용액 20.0g을 50ml의 앰버 클린 룬 바틀에서 칭량하였다. 배합 첨가제를 10ml의 비이커에서 독립적으로 칭량한 다음 아니솔 5.0g에 용해하였다. 상기 첨가제는 Rhodorsil®PI 2074 (4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트) (0.184g, 0.181mmol), 이소프로필-9H-티옥산텐-9-온 (First Cure ITX 0.046g, 0.181mmol), 페노티아진(Aldrich Chemical Co. 0.036g, 0.181mmol), Irganox®1076 항산화제(CIBA Fine Chemicals) (0.1378g, 0.26mmol) 및 3-글리시독시프로필트리에톡시실란(Sigma-Aldrich)(0.4595g, 1.94mmol)이 포함되었다. 상기 물질을 아니솔 5.0g에 용해하고 상기 용액을 0.22-마이크론 실린지 필터로 여과하고 이에 따라 중합체 용액에 첨가되었다. 상기 용액을 18시간동안 50rpm에서 롤하여 상기 첨가제를 중합체 용액에 분산시켰다.

실시예 14

(포토디파이너블 조성물의 제조)

중합체 용액을 실시예 9에 개시된 바와 같이 제조하였다. 실시예 1에서 합성된 중합체(45.0wt% 고형분)를 함유하는 중합체 용액 20.0g을 50ml의 앰버 클린 룬 바틀에서 칭량하였다. 배합 첨가제를 10ml의 비이커에서 독립적으로 칭량한 다음 아니솔 5.0g에 용해하였다. 상기 첨가제는 DTBPI-TF 디(4-tert-부틸페닐)-이오도늄 트리플레이트(PAG) (0.2757g, 5.08×10^{-4} mol)(Toyo Gosei Kogyo Tokyo), 9-메톡시안트라센(감광제)(0.1378g, 6.62×10^{-4} mol), 및 Irganox®1076 항산화제(CIBA Fine Chemicals)(0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)이 포함되었다. 상기 물질을 메시틸렌 5.0g에 용해하고 상기 용액을 0.22-마이크론 실린지 필터로 여과하고 이에 따라 중합체 용액에 첨가되었다. 상기 용액을 18시간동안 50rpm에서 롤하여 상기 첨가제를 중합체 용액에 분산시켰다.

실시예 15

(중합체 조성물의 배합)

중합체 용액을 실시예 9에 개시된 바와 같이 제조하였다. 실시예 2에서 합성된 중합체(45.0wt% 용액)를 함유하는 중합체 용액 72.81g을 100ml의 앰버 클린 룬 바틀에서 칭량하였다. 배합 첨가제를 10ml의 비이커에서 독립적으로 칭량한 다음 아니솔 5.0g에 용해하였다. 상기 첨가제는 Rhodorsil®PI 2074(4-메틸페닐-4-(1-메틸에틸)페닐이오도늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (1.6251g, 1.587mmol), 1-클로로-4-프로폭시-9H-티옥산텐(SpeedCure CPTX 0.4837g, 1.587mmol), 및 Irganox®1076 항산화제(CIBA Fine Chemicals)(0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)이 포함되었다. 상기 물질을 아니솔 5.0g에 용해하고 상기 용액을 0.22-마이크론 실린지 필터로 여과하고 이에 따라 중합체 용액에 첨가되었다. 이 용액에 반응성 용매 1,4-시클로헥산디메탄올 디비닐에테르(3.205g, 0.166mol)을 첨가하였다. 상기 용액을 18시간동안 50rpm에서 롤하여 상기 첨가제를 중합체 용액에 분산시켰다.

실시예 16

(포토디파이너블 조성물의 이미지화(imaging))

실시예 9에 개시된 조성물의 2.5g 분취량을 에펜도프(Eppendorf) 피펫으로 취하여 4인치의 실리콘 웨이퍼에 적용하였다. 상기 실리콘 웨이퍼를 10초동안 500rpm 그 다음, 60초동안 1000rpm에서 CEE 1000CB Wafer Spin Station을 사용하여 스핀하였다. 상기 웨이퍼를 10분동안 100°C로 가열된 핫플레이트에 위치시켜 잔류 용매를 증발시켰다. 상기 웨이퍼는 AB M Mask Alinger상에 패터닝 크롬 도금된 유리 마스크를 통하여 365nm의 500mJ/cm²에 노출된 이미지 와이즈(imagewise)였다. 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에서 20분동안 100°C에서 가열하여 중합체 필름의 노출된 지역에 가교반응을 진행하였다. 상기 패터닝은 60초동안 리모넨 기조 용매 20ml에서 상기 웨이퍼를 퍼들링하고, 60초동안 3000rpm으로 상기 웨이퍼를 스핀하여 용매 퍼들을 제거한 다음 상기 웨이퍼에 10초동안 이소프로필알콜을 분무하여 상기 패터닝을 픽스하였다. 그 다음 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에 위치시키고 가교반응을 완성하기 위하여 200°C에서 베이킹하였다.

실시예 17

(포토디파이너블(photodefinable) 조성물의 이미지화)

실시에 11에 개시된 조성물의 2.5g 분취량을 에펜도프(Eppendorf) 피펫으로 취하여 4인치의 실리콘 웨이퍼에 적용하였다. 상기 실리콘 웨이퍼를 10초동안 500rpm 그 다음 40초동안 1000rpm에서 CEE 1000CB Wafer Spin Station을 사용하여 스핀하였다. 상기 웨이퍼를 5분동안 120℃로 가열된 핫플레이트에 위치시켜 잔류 용매를 증발시켰다. 상기 웨이퍼는 AB M Mask Alinger상에 패터닝 크롬 도금된 유리 마스크를 통하여 365nm의 500mJ/cm²에 노출된 이미지 와이즈였다. 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에서 15분동안 115℃에서 가열하여 중합체 필름의 노출된 지역에서 가교반응을 진행하였다. 상기 패터닝은 60초동안 리모넨 기초 용매 20ml하에서 상기 웨이퍼를 퍼들링하고, 60초동안 3000rpm으로 상기 웨이퍼를 스핀하여 용매 퍼들을 제거한 다음 상기 웨이퍼를 10초동안 이소프로필알콜로 분무하여 상기 패터닝을 픽스하였다. 그 다음 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에 위치시키고 가교반응을 완성하기 위하여 160℃에서 60분동안 베이킹하였다.

실시에 18

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

실시에 14에 개시된 조성물의 2.5g 분취량을 에펜도프(Eppendorf) 피펫으로 취하여 4인치의 실리콘 웨이퍼에 적용하였다. 상기 실리콘 웨이퍼를 10초동안 500rpm 그 다음 60초동안 1000rpm에서 CEE 1000CB Wafer Spin Station을 사용하여 스핀하였다. 상기 웨이퍼를 10분동안 100℃로 가열된 핫플레이트에 위치시켜 잔류 용매를 증발시켰다. 상기 웨이퍼는 AB M Mask Alinger상에 패터닝 크롬 도금된 유리 마스크를 통하여 365nm의 500mJ/cm²에 노출된 이미지 와이즈였다. 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에서 20분동안 100℃에서 가열하여 중합체 필름의 노출된 지역에 가교반응을 진행하였다. 상기 패터닝은 60초동안 리모넨 기초 용매 20ml하에서 상기 웨이퍼를 퍼들링하고, 60초동안 3000rpm으로 상기 웨이퍼를 스핀하여 용매 퍼들을 제거한 다음 상기 웨이퍼를 10초동안 이소프로필알콜로 분무하여 상기 패터닝을 픽스하였다. 그 다음 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에 위치시키고 가교반응을 완성하기 위하여 200℃에서 베이킹하였다.

실시에 19

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

실리콘 옥시니트라이드 코팅된 4인치의 실리콘 웨이퍼를 300mTorr 압력 및 300W 전력에서 30초동안 50/50 아르곤/산소 가스 혼합물을 사용하여 March CS-1701 Reactive Ion Etch 유니트에서 플라즈마 처리하였다. 세척된 웨이퍼를 CEE 1000CB Wafer Spin Station의 청크(chunk)에 위치시키고 접착 촉진제(3-아미노프로필 트리에톡시실란)의 용액(에탄올/탈이온수 95/5의 5중량%) 분취량 10ml로 덮었다. 상기 웨이퍼를 60초동안 고정(0rpm)하고 60초동안 3500rpm에서 스핀하여 과량의 용액을 제거하였다. 상기 웨이퍼를 130℃에서 30분동안 핫플레이트로 베이킹하고, 상기 핫플레이트를 제거하고, 에탄올로 15초동안 헹군 다음 10분동안 100℃에서 건조하였다. 실시예 9에 개시된 레지스트 조성물의 2.5g 분취량을 에펜도프 피펫으로 취하고 4인치의 실리콘 웨이퍼에 적용하였다. 상기 실리콘 웨이퍼를 10초동안 500rpm에서 CEE 1000CB Wafer Spin Station을 사용하여 스핀한 다음 60초동안 1000rpm에서 스핀하였다. 상기 웨이퍼를 10분동안 100℃로 가열된 핫플레이트에 위치시키고 잔류 용매를 증발시켰다. 상기 웨이퍼는 AB M Mask Alinger상에 패터닝 크롬 도금된 유리 마스크를 통하여 365nm의 500mmJ/cm²에 노출된 이미지 와이즈였다. 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에서 20분동안 100℃로 가열하여 중합체 필름의 노출된 영역에서 가교반응을 진행하였다. 상기 패터닝은 60초동안 리모넨 기초 용매 20ml하에서 상기 웨이퍼를 퍼들링하고, 60초동안 3000rpm으로 상기 웨이퍼를 스핀하여 용매 퍼들을 제거한 다음 상기 웨이퍼를 10초동안 이소프로필알콜로 분무하여 상기 패터닝을 픽스하였다. 그 다음 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에 위치시키고 가교반응을 완성하기 위하여 200℃에서 베이킹하였다.

실시에 20

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

실시에 13에 개시된 조성물의 2.5g 분취량을 에펜도프(Eppendorf) 피펫으로 취하여 4인치의 실리콘 웨이퍼에 적용하였다. 상기 실리콘 웨이퍼를 10초동안 500rpm 그 다음 40초동안 1000rpm에서 CEE 1000CB Wafer Spin Station을 사용하여 스핀하였다. 상기 웨이퍼를 5분동안 120℃로 가열된 핫플레이트에 위치시켜 잔류 용매를 증발시켰다. 상기 웨이퍼는 AB M Mask Alinger상에 패터닝 크롬 도금된 유리 마스크를 통하여 365nm의 500mJ/cm²에 노출된 이미지 와이즈였다.

상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에서 15분동안 115℃에서 가열하여 중합체 필름의 노출된 영역에 가교반응을 진행하였다. 상기 패턴은 60초동안 리모넨 기초 용매 20ml하에서 상기 웨이퍼를 퍼들링하고, 60초동안 3000rpm으로 상기 웨이퍼를 스피닝하여 용매 퍼들을 제거한 다음 상기 웨이퍼를 10초동안 이소프로필알콜로 분무하여 상기 패턴을 픽스하였다. 그 다음 상기 웨이퍼를 Despatch LND 질소 오븐에 위치시키고 가교반응을 완성하기 위하여 160℃에서 60분동안 베이킹하였다.

실시예 21

(분무 전개)

이 실시예에서는, 실시예 19에 개시된 바와 같이 동일한 방법, 성분 및 양을 사용하여 레지스트 조성물을 배합하고 이미지화한다. 상기 패턴은 60초동안 리모넨 기초 전개제 그 다음 10초동안 이소프로필알콜을 상기 웨이퍼에 분무하여 전개한다. 상기 샘플을 상기된 바와 같이 200℃에서 경화한다.

실시예 22

이 실시예는 본 발명의 조성물에 함유된 중합체를 중합체의 Tg 이하의 온도에서 경화할 수 있음을 설명하는 것이다. 실시예 19에 개시된 바와 같이 조성물을 배합하고 이미지화하고 전개하였다. Despatch LND 질소 오븐에서 1시간동안 160℃에서 최종 경화를 수행하였다. 상기 배합물에 함유된 중합체는 DMA에 의해 측정된 바와 같이 180℃의 Tg를 가졌다. 상기 중합체는 최종 경화 후에 약 255℃의 Tg를 나타내었다.

실시예 23

레지스트 조성물을 실시예 15에 개시된 바와 같이 배합하고, 이미지화하고 전개하였다. 그 후, 전체 중합체 필름을 비-이미지와이즈 방식으로 365nm UV선의 500mJ/cm²에 노출시켜 어떠한 미반응 에폭시기의 추가적인 가교를 유도하였다. Despatch LND 질소 오븐에서 2시간동안 120℃에서 최종 경화를 수행하였다. 상기 중합체는 최종 경화 후에 약 257℃의 Tg를 나타내었다.

실시예 24

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

이 실시예에서는, 조성물을 실시예 15에 개시된 바와 같이 배합하였다. 포토디파이너블 중합체 조성물은 실시예 19에 개시된 바와 같이 동일한 방법을 사용하여 이미지화되고 전개되었다. 상기 패턴은 60초동안 리모넨 기초 전개제 그 다음 10초동안 이소프로필알콜로 상기 웨이퍼에 분무하여 전개한다. 이미지화되고 전개된 중합체 샘플을 그 다음 365nm UV선의 500mJ/cm²에 노출하였다. 상기 샘플을 1시간동안 120℃에서 Despatch LND 질소 오븐에서 수행하였다.

실시예 25

이 실시예에서, 실시예 9에 개시된 조성물을 다음과 같이 실리콘 웨이퍼에 적용하였다. 상기 웨이퍼를 편평한 높이의 테이블에 위치시키고, 마스크 테이프를 고정하였다. 12밀(300마이크론)의 노미널갭(nominal gap)을 갖는 닥터블레이드를 웨이퍼에 근접하여 위치시켰다. 용액 15ml를 웨이퍼의 하나의 가장자리에 적용하였다. 상기 닥터 블레이드를 웨이퍼 표면을 가로질러 용액을 균일하게 스프레드하기 위해 상기 웨이퍼를 가로질러 드로우하였다. 상기 웨이퍼를 90℃로 설정된 질소 오븐에 위치시키고 45분동안 건조하였다. 그 다음 상기 웨이퍼는 크롬 도금된 유리 마스크를 통하여 365nm UV선의 500mJ/cm²에 노출시킨 이미지와이즈였다. 상기 웨이퍼를 질소 오븐으로 회수하고 90℃에서 20분동안 베이킹하여 가교를 진행하였다. 상기 패턴을 리모넨 기초 용매 전개 용매로 90초동안 상기 웨이퍼에 분무하여 전개하였다. 상기 필름을 이소프로필알콜로 15분동안 헹구어 이미지를 픽스하였다. 300마이크론 직경의 회전 바이어스의 그리드 패턴을 필름에서 오픈하였다.

실시예 26

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

이 실시예에서는, 실시예 9에서와 같이 배합된 조성물을 두개의 실리콘 옥시 니트라이드 코팅된 실리콘 웨이퍼에 적용하고 실시예 16에 개시된 방법으로 이미지와이즈를 365nm의 500mJ/cm²에 노출시켰다. 상기 노출된 웨이퍼는 그 후 다음과 같이 처리되었다:

웨이퍼 No	베이킹 온도	베이킹 시간
1	90℃	20분
2	120℃	15분

상기 패턴을 60초동안 리모넨 기초 전개제로 웨이퍼에 분무한 다음 이소프로필알콜로 10초동안 헹구어 전개시켜 상기 패턴을 픽스하였다. 상기 웨이퍼를 그 다음 1시간동안 160℃에서 베이킹하여 가교 반응을 완성하였다. 300마이크론의 직경의 원형 바이어스의 패턴을 유전필름에서 전개하였다. 상기 웨이퍼를 Scanning Electron Microscopy가 수행되도록 분석하였다. SEM 이미지화를 통해, 상기 300마이크론 바이어스의 측벽의 경사각을 측정하고 다음과 같이 기록하였다:

웨이퍼 #	측벽 경사각
1	78.4°
2	60.8°

유전층으로서 중합체 조성물의 적용에 있어서 활성 IC칩과 IC가 부착된 기판사이를 전기적으로 연결하는 바이어스의 오픈이 요구된다. 이러한 내부연결의 최적 신뢰성은 바이어스 오픈이 바이어스를 통과한 금속 와이어에 축적되는 기계적 응력이 보다 낮아지는 경사 측벽을 포함하는 경우에 이루어진다. 존재하는 조성물에 있어서, 이러한 경사진 측벽은 최종 경화 단계 도중에 레지스트 조성물의 40~50% 정도로 생성물을 수축시킨다.

실시예 27

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

실시예 4에서 얻어진 중합체 5g을 전기등급 메시틸렌 5g에 용해한다. 상기 용액은 상기 중합체를 용해하기 위하여 18시간동안 툴한다. 상기 중합체 용액을 0.45-마이크론 필터를 통과하여 여과시켜 어떠한 입자를 제거한다. 용액에 Rhodorsil®2074 광개시제 0.15g(0.148mmol) 및 Speedcure®CTPX(Lambson Group Ltd.) 0.75g(2.4mmol)을 첨가한다. 상기 용액을 광활성 화합물을 완전히 분산시키기 위하여 18시간동안 툴하였다. 일인치의 실리콘 옥시니트라이드 웨이퍼를 2.5g의 중합체 용액으로 스핀코팅한다. 결과 코팅은 10분동안 핫플레이트에서 100℃에서 가열하여 소프트베이크한다. 상기 필름을 크롬 도금된 유리 마스크를 통해 365nm(1라인)의 500mJ/cm²에 노출하여 패턴한다. 중합체 필름에서 결과 패턴은 20분동안 100℃의 질소오븐에서 상기 웨이퍼를 가열하여 증가시킨다. 상기 패턴을 60초동안 리모넨으로 상기 필름에 분무하여 전개시켜 노출되지 않은 필름의 영역을 용해한다. 상기 습윤 필름을 그 후 15초동안 이소프로필알콜로 헹군다. 상기 필름을 질소 분위기 하에서 200℃에서 60분동안 경화시킨다.

실시예 28

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

이 실시예에서는, 실시예 4에서 합성된 중합체를 포토디파이너블 물질로 사용한 것을 제외하고 실시예 26에 개시된 동일한 방법, 성분 및 양을 사용하여 조성물을 배합하고, 이미지화하고 전개시킨다.

실시예 29

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

이 실시예에서는, 실시예 7에서 합성된 중합체가 포토디파이너블 물질로 사용되는 것을 제외하고 실시예 27에 개시된 동일한 방법, 성분 및 양을 사용하여 조성물을 배합되고, 이미지화되고 전개한다.

실시에 30

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

실시에 9에서 얻어진 중합체로부터 배합되고 캐스트된 중합체 필름의 이미지화를 4인치 직경의 실리콘 옥시니트라이드 웨이퍼에서 수행한다. 상기 웨이퍼는 클로로포름, 메탄올, 탈이온수, 및 이소프로필알콜로 연속적으로(각 30초) 행군다. 상기 용매 각각은 폴리에틸렌 세척 바틀로부터 이동되어진다.

실시에 31

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

실시에 9에서 얻어지는 중합체(25g)를 메시틸렌(Aldrich Chemical Co.) 30.5g에 용해하여 중합체와 용매의 전체 중량을 기준으로 45% 고형분 농도를 달성하였다. 칭량된 DtBPI-TF 디(tert-부틸페닐)이오도늄 트리플레이트 PAG(Toyo Gosei Co. Ltd) 0.50g(0.92mmol) 및 9-메톡시안트라센 0.25g(1.2mmol)을 메시틸렌 5ml에 용해한다. 결과 용액을 중합체 용액에 첨가하기 전에 0.22 마이크론 실린지 필터로 여과하였다. 광활성 화합물을 함유하는 용액을 구성성분을 완전히 분산시키기 위해 18시간동안 풀하였다.

상기 중합체 용액을 웨이퍼 표면에 용액 2.5그램을 디스펜딩하여 세척된 웨이퍼에 적용하였다. 그 다음, 상기 웨이퍼를 30초동안 500rpm 스핀하고 그 다음 60초 동안 1000rpm에서 추가 스핀사이클 하였다. 상기 웨이퍼를 10분동안 100℃의 핫플레이트에서 소프트베이킹하여 잔류 용매를 제거하였다. 캐스트 중합체 필름은 크롬 금속 도금된 유리 마스크에 365nm의 500mJ/cm²에 노출된 이미지 와이드였다. 질소가스 분위기하에서 20분동안 100℃의 환류오븐에서 상기 웨이퍼를 열베이킹하여 경화를 진행하였다. 그 다음 패턴을 60초동안 리모넨 기초 전개 용매로 상기 웨이퍼를 퍼들링하여 전개 하였다. 상기 웨이퍼를 3000rpm에서 스핀하여 용매를 분출하고 부분적으로 샘플을 건조하였다. 상기 전개된 필름을 이소프로필알콜로 행구고 100℃에서 60초동안 핫플레이트에서 가열하여 건조되었다. 이러한 방법으로 직경이 300마이크론인 원형 바이어를 필름을 통하여 오픈하였다. 결과 패턴된 필름을 에폭시기의 가교를 완성하기 위하여 200℃에서 1시간동안 질소분위기의 대류 오븐에서 경화하였다.

실시에 32

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

테실 노보넨/글리시딜 메틸 에테르 노보넨으로부터 중합된 반복 유닛이 사용된 것을 제외하고 실시에 30의 조성물과 동일한 45% 고형분을 함유하는 중합체 용액이 배합되었다. 용매 린스된 실리콘 옥시니트라이드 웨이퍼를 13.56MHz에서 Seren R600 오퍼레이팅에 의해 작동되는 March CS-1701 R.I.E. Plasma Etcher에서 60초간 산소/아르곤 플라즈마(50/50)에 노출시켰다. 에칭된 웨이퍼는 그 다음 Brewer Science Model 100CB 스피너의 스핀 척상에서 마운팅되었다. (200ml의 에탄올/탈이온수(95/5) 용액에 10ml 분액의 3-아미노프로필 트리에톡시실란을 용해하고 주위 온도에서 1시간 동안 에이징하여 제조된) 부착 프로모터 용액을 웨이퍼 표면에 상기 용액 15ml을 퍼들링하여 웨이퍼에 적용하고 상기 웨이퍼를 60초동안 정지시켰다. 그 다음 웨이퍼를 3500rpm에서 60초동안 스핀시켰다. 스핀 사이클의 첫번째 15초동안 상기 웨이퍼 표면은 50ml의 에탄올/물(95/5) 용액으로 린스하였다. 그 다음 상기 웨이퍼를 100℃에서 60초동안 핫 플레이트상에 건조하였다. 그 용액을 스태틱 웨이퍼 표면에 상기 용액 2g을 분배하여 상기 처리된 웨이퍼에 적용하였다. 상기 웨이퍼는 그 다음 10초동안 500rpm으로 스핀된 다음, 1500rpm에서 40초동안의 추가 스핀 사이클이 행해졌다. 상기 웨이퍼를 핫 플레이트에 옮기고 여기서 20분동안 100℃에서 소프트 베이킹하여 잔류 용매를 제거하였다. 그 결과물인 중합체 필름을 프로필로미트리에 의해 측정하였으며 25마이크론 두께인 것으로 관찰되었다. 상기 중합체 필름은 금속화된 유리 마스크를 통해 500mJ/cm²의 365nm 방사선에 노출시켜 패턴화되었다. 패턴은 질소 가스 분위기하에서 20분간 100℃에서 컨벡션 오븐에서 상기 웨이퍼를 열 베이킹하여 진행되었다. 그 필름은 리모넨 베이스드 디벨로퍼 용매로 60초간 분무되어 패턴이 디벨로핑되었다. 그 습윤 필름은 그 다음 이소프로필 알코올로 린스되고 핫 플레이트상에서 60초간 100℃로 가열하여 건조되었다. 디벨로핑된 패턴은 2:1의 직경: 필름 두께의 상 비율로 낮아진 분해능을 갖는 오픈을 통해 50-300μM을 제공하였다. 패턴화된 필름은 그 다음 에폭시 교차결합기의 경화를 진행시키기위해 질소 분위기하에서 컨벡션 오븐에서 1시간동안 200℃에서 경화되어 완료되었다.

실시에 33

(포토디파이너블 조성물의 이미지화)

웨이퍼를 다른 부착 프로모터로 처리한 것을 제외하고 실시예 32에서와 동일한 방법을 사용하여 실시예 32에 사용된 동일한 조성물이 실리콘 옥시니트ريد 웨이퍼에 적용되고 이미징되었다. 2-미크론 두께 층의 감광 폴리이미드(HD Microsystems)으로부터 이용가능한 PI 2771)가 폴리이미드 물질에 대한 공정 가이드라인에 따라 상기 웨이퍼 표면에 적용되고, 패터닝되고, 디벨로핑되고 그리고 경화되었다. 상기 웨이퍼는 96sccm/초 공급속도로 60초간 산소/아르곤 플라즈마(50/50 공급비)에 노출시켰다. 패터닝되고 디벨로핑되고 경화된 코팅은 2:1의 직경: 필름 두께의 상 비율로 낮아진 분해능을 갖는 오프닝을 통해 50-300 μ m을 가졌다.

본 발명은 이들의 특정 구현의 상세한 설명을 레퍼런스와 함께 설명된다. 이러한 상세한 설명은 본 발명의 견지를 제한하려는 것은 아니며 이들이 포함되는 범위는 첨부된 청구범위에 포함된다.