



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일
(11) 등록번호 10-2164614
(24) 등록일자 2020년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/033 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0158923
(22) 출원일자 2017년11월24일
심사청구일자 2019년03월21일
(65) 공개번호 10-2019-0060581
(43) 공개일자 2019년06월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150123269 A
KR1020130001707 A
KR1020100073588 A
US20060004171 A1

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
안용식
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김용미
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
임민영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

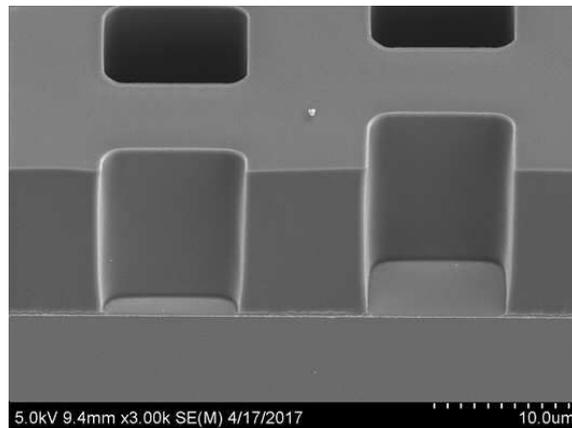
심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트 필름

(57) 요약

본 발명은 금속 표면 기재 상에 미세 패턴 형성시 고감도이면서도 풋팅 현상이 억제된 패턴을 만들 수 있고, 화학적 안정성이 우수한 포토레지스트 필름을 제조할 수 있는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트 필름에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/028 (2013.01)

G03F 7/033 (2013.01)

G03F 7/11 (2013.01)

명세서

청구범위

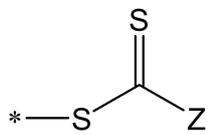
청구항 1

금속 표면을 갖는 지지체 상에서 패턴 바닥부의 밑단 끌림 (풋팅) 현상이 최소화 된 포토레지스트 패턴 및 이를 이용한 도금 조형물을 제조하기 위해 이용되는 후막용 포토레지스트 조성물로서,

(메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 하기 화학식 1로 표시되는 작용기를 포함한 제1 (메트)아크릴 수지; 및

(메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 티올(thiol)기를 포함한 제2 (메트)아크릴 수지;를 포함하는, 포토레지스트 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Z는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시(thioxy)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티옥시(thioxy)기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 또는 탄소수 1 내지 20의 아민기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식1에서 Z는 탄소수 10 내지 20의 알킬티옥시(thioxy)기인, 포토레지스트 조성물.

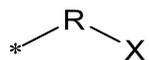
청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 아크릴 수지 및 제2 아크릴 수지에서,

상기 (메트)아크릴계 주쇄의 다른 말단에, 하기 화학식2로 표시되는 작용기 또는 중합개시제로부터 유래한 잔기를 포함한 작용기가 결합하는, 포토레지스트 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식2에서,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

X는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 카르복시기이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

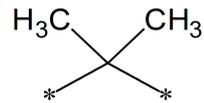
상기 화학식2에서, R은 시아노기 또는 메틸기가 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기인, 포토레지스트 조성물.

청구항 5

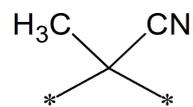
제3항에 있어서,

상기 화학식2에서, R은 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 작용기 중 하나인, 포토레지스트 조성물:

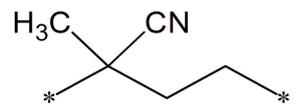
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]

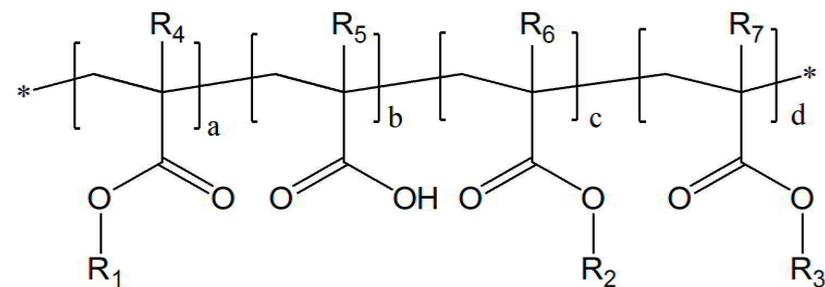


청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지 각각에 포함된 (메트)아크릴계 주쇄는 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함하는, 포토레지스트 조성물:

[화학식6]



상기 화학식 6에서,

R₁은 탄소수 4 내지 10의 알킬기이고,

R₂는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 알콕시기가 치환된 알킬기이고,

R₃는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고,

R₄ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸기이며,

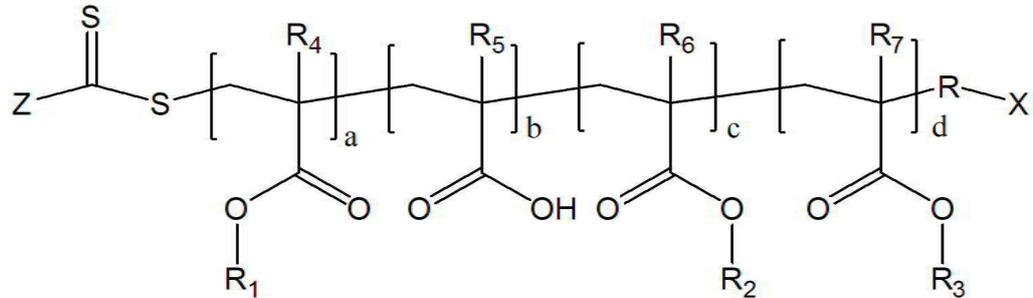
a:b:c:d의 몰비가 3 내지 6 : 2 내지 5 : 0.5 내지 2 : 1 내지 5 이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 (메트)아크릴 수지는 하기 화학식 7로 표시되는 고분자인, 포토레지스트 조성물:

[화학식7]



상기 화학식 7에서,

Z는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시(thioxy)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티옥시(thioxy)기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 또는 탄소수 1 내지 20의 아민기이고,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

X는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 카르복시기이며,

R1은 탄소수 4 내지 10의 알킬기이고,

R2는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 알콕시기가 치환된 알킬기이고,

R3는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고,

R4 내지 R7은 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸기이며,

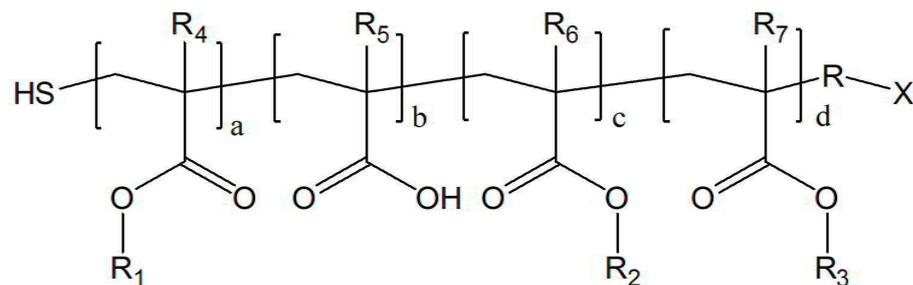
a:b:c:d의 몰비가 3 내지 6 : 2 내지 5 : 0.5 내지 2 : 1 내지 5 이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 (메트)아크릴 수지는 하기 화학식 8로 표시되는 고분자인, 포토레지스트 조성물:

[화학식8]



상기 화학식 8에서,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
 X는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 카르복시기이며,
 R₁은 탄소수 4 내지 10의 알킬기이고,
 R₂는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 알콕시기가 치환된 알킬기이고,
 R₃는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고,
 R₄ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸기이며,
 a:b:c:d의 몰비가 3 내지 6 : 2 내지 5 : 0.5 내지 2 : 1 내지 5 이다.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지 함량 합계를 기준으로, 제2 (메트)아크릴 수지의 몰함량이 10몰% 내지 30몰%인, 포토레지스트 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,
 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지 함량 합계 100 중량부를 기준으로, 히드록시스티렌 수지를 1 중량부 내지 90 중량부로 더 포함하는, 포토레지스트 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,
 상기 포토레지스트 조성물은 광산발생제, 산 확산 제어제, 가소제, 계면활성제, 광개시제 및 용해억제제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는, 포토레지스트 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 포토레지스트 조성물은 트리아진 티올 화합물 또는 트리아졸 화합물을 포함한 부식방지제를 0.0001 중량% 미만으로 포함하는, 포토레지스트 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물의 경화물을 포함하는, 포토레지스트 필름.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트 필름에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 금속 표면 기재 상에 미세 패턴 형성시 고감도이면서도 풋팅 현상이 억제된 패턴을 만들 수 있고, 화학적 안정성이 우수한 포토레지스트 필름을 제조할 수 있는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트 필름에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 포토패브리케이션(Photofabrication)이 미세 가공 기술의 주를 이룸과 함께 패키징 기술에서도 고밀도 패키지 제조를 위한 공정으로 지속적인 변화가 일어나고 있다.
- [0003] 특히, 반도체 입출력 단자의 증가로 플립 칩의 용도 확대 및 FOWLP (Fan-Out Wafer Level Packaging) 기술이 도입되고, 신호 지연 최소화 목적으로 칩간 직접 연결이 가능한 TSV (Through Silicon Via) 공정이 확대되면서, 범프의 수요가 증가하고, 이를 형성하는 범프용 포토레지스트에 대한 기술 개발이 중요하게 여겨지고 있다.
- [0004] 범프 포토레지스트의 경우 (i) 10 내지 100마이크로미터까지 후막에서의 감도와 해상도가 우수해야 하고, (ii) 도금 공정을 통해 금속 범프를 형성해야 하므로 직진성, 잔사 특성, 푸팅(footing) 및 노칭(notching) 특성 등 패턴 성능이 좋아야 하며, (iii) 도금액에 대한 내성이 우수해야 한다.
- [0005] 따라서, 후막에서의 감도와 해상도를 증가시키기 위해 화학증폭형 포토레지스트를 사용하게 된다. 일반적으로 상기 포토레지스트 조성물에는 (a) 산에 의해 해리되어 알카리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 수지, (b) 감광성 산 발생물(광산 발생제), (c) 산 확산 제어제가 포함된다.
- [0006] 범프 제조 공정은 리소그래피 공정을 통해 먼저 포토레지스트 구멍(홀)패턴을 만든 후 도금 공정을 통해 홀 패턴 내부에 금속을 채워 넣는 방법으로 범프를 형성하게 되므로 도금을 위해서 기재로서 Al, Cu, W 등의 금속 표면을 갖는 기판이 사용되므로 포토레지스트는 금속 표면 상에 패턴을 형성하게 된다.
- [0007] 다만, 기존의 화학 증폭형 포토레지스트 조성물로부터 얻어지는 포토레지스트의 경우, 실리콘 또는 실리콘 옥사이드 기판 상에는 하단의(기판 표면 쪽) 패턴과 상부의 (포토레지스트 표면 쪽) 패턴 크기가 동일한 수직형의 패턴을 만들 수가 있지만, 금속 표면을 갖는 기재 상에는 산발생제로부터 발생하는 산과 금속 기재와의 상호작용에 의해 패턴 형성 시 완전히 현상이 되지 않거나 패턴 하단의 밑단 끌림 현상(풏팅)이 발생하여 상부와 하부의 CD가 같은 수직형의 패턴을 얻기가 곤란하게 되는 등의 한계가 있었다.
- [0008] 이를 해결하고자, 포토레지스트 조성물에 부식방지제를 첨가하는 방안이 제안되었으나, 부식방지제의 용해도가 나빠 잘 녹지 않거나 교반 시간이 오래 걸리는 등 레지스트 조성물 제조 생산성이 저하되고, 레지스트 패턴을 형성 후 도금 과정에서 레지스트 패턴내 함유된 부식방지제가 도금액에 용해되어 도금액을 오염시키는 문제가 있었다.
- [0009] 이에, 금속 기재 상에 패턴 형성 시 미현상, 잔사의 문제가 없고 풏팅 현상이 현저히 줄어들거나 풏팅 현상이 없는 패턴을 제조할 수 있는 새로운 포토레지스트 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

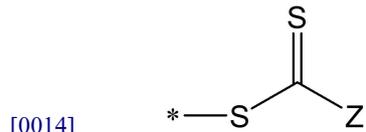
해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 화학 증폭형 포지티브 포토레지스트 조성물을 이용하여 금속 기재 상에서 패턴을 형성하는 경우에 미현상 또는 잔사의 문제가 없고 풏팅이 현저히 줄어들거나 풏팅이 없는 패턴을 만들 수 있는 포토레지스트 조성물을 제공하기 위한 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 포토레지스트 조성물을 이용한 포토레지스트 필름을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 명세서에서는, 금속 표면을 갖는 지지체 상에서 패턴 바닥부의 밑단 끌림 (풏팅) 현상이 최소화 된 포토레지스트 패턴 및 이를 이용한 도금 조형물을 제조하기 위해 이용되는 후막용 포토레지스트 조성물로서, (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 하기 화학식 1로 표시되는 작용기를 포함한 제1 (메트)아크릴 수지; 및 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 티올(thiol)기를 포함한 제2 (메트)아크릴 수지;를 포함하는, 포토레지스트 조성물이 제공된다.

[0013] [화학식 1]



[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] Z는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시(thioxy)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티옥시(thioxy)기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 또는 탄소수 1 내지 20의 아민기이다.

[0017] 본 명세서에서는 또한, 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물의 경화물을 포함하는 포토레지스트 필름이 제공된다.

[0018] 본 발명자들은 상기 화학식1과 같은 특정 구조의 작용기가 (메트)아크릴계 주쇄의 일말단에 결합한 제1 (메트)아크릴 수지와 함께 티올(thiol) 작용기가 (메트)아크릴계 주쇄의 일말단에 결합한 제2 (메트)아크릴 수지를 혼합한 포토레지스트 조성물을 사용하면, 금속 기재 상에서 패턴 제작 시 별도의 부식방지제 첨가 없이도 미현상 또는 잔사의 문제가 없고 풋팅이 현저히 줄어들거나 풋팅이 없는 패턴을 만들 수 있을 뿐만 아니라 레지스트 패턴이 도금액에 노출되어도 도금액을 오염시키지 않는 효과가 구현되는 것을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

[0019] 특히, 상기 제2 (메트)아크릴 수지는 상기 제1 (메트)아크릴 수지와 아민등을 반응시키는 방식으로 용이하게 도입 가능하며, 상기 제2 (메트)아크릴 수지 내에 존재하는 티올(thiol) 작용기로 의해 상술한 풋팅 감소 효과가 구현되는 것으로 보인다.

[0020] 특히, 상기 제1 (메트)아크릴 수지와 제2 (메트)아크릴 수지간 혼합 비율에 대해서 바람직하게는 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지 함량 합계를 기준으로, 제2 (메트)아크릴 수지의 몰함량이 1몰% 내지 95몰%, 또는 3몰% 내지 50몰%, 또는 5몰% 내지 30몰%일 수 있으며, 상기 제2 (메트)아크릴 수지의 몰함량이 1몰% 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 상술한 풋팅 개선효과가 미미하며, 상기 제2 (메트)아크릴 수지의 몰함량이 95몰% 초과로 지나치게 증가하게 되면, 과량의 아민 첨가로 인한 노광 감도저하의 문제가 발생하는 한계가 있다.

[0021] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 포토레지스트 조성물 및 포토레지스트 필름에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0023] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 아크릴 또는 메타크릴을 포함하는 의미로 사용된다.

[0025] 본 명세서에서, 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0027] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다.

[0028] 본 명세서에서, , 또는 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미하고, 직접결합은 L 로 표시되는 부

본에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.

- [0029] 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30 °C의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.
- [0030] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헥틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0031] 본 명세서에 있어서, 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 시클로알킬기 또는 다환식 시클로알킬기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 6이다. 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0033] 본 명세서에 있어서, 아민기는 -NH₂, 모노알킬아민기, 디알킬아민기, N-알킬아릴아민기, 모노아릴아민기, 디아릴아민기, N-아릴헤테로아릴아민기, N-알킬헤테로아릴아민기, 모노헤테로아릴아민기, 및 디헤테로아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 30인 것이 바람직하다. 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 바이페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, 디톨릴아민기, N-페닐바이페닐아민기, N-페닐나프틸아민기, N-바이페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, N-페닐톨릴아민기, 트리페닐아민기, N-나프틸플루오레닐아민기, N-페닐페난트레닐아민기, N-바이페닐페난트레닐아민기, N-페닐플루오레닐아민기, N-페닐터페닐아민기, N-페난트레닐플루오레닐아민기, N-바이페닐플루오레닐아민기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 본 명세서에 있어서, N-알킬아릴아민기는 아민기의 N에 알킬기 및 아릴기가 치환된 아민기를 의미한다.
- [0035] 본 명세서에 있어서, N-아릴헤테로아릴아민기는 아민기의 N에 아릴기 및 헤테로아릴기가 치환된 아민기를 의미한다.
- [0036] 본 명세서에 있어서, N-알킬헤테로아릴아민기는 아민기의 N에 알킬기 및 헤테로아릴아민기가 치환된 아민기를 의미한다.
- [0037] 본 명세서에 있어서, 모노알킬아민기, 디알킬아민기, N-아릴알킬아민기, 알킬티옥시기 중의 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 구체적으로 알킬티옥시기로는 메틸티옥시기, 에틸티옥시기, tert-부틸티옥시기, 헥실티옥시기, 옥틸티옥시기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기

등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페틸레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 본 명세서에 있어서, 모노아릴아민기, 디아릴아민기, 아릴옥시기, 아릴티옥시기 등의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 구체적으로 아릴옥시기로는 페녹시기, p-토릴옥시기, m-토릴옥시기, 3,5-디메틸-페녹시기, 2,4,6-트리메틸페녹시기, p-tert-부틸페녹시기, 3-바이페닐옥시기, 4-바이페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 4-메틸-1-나프틸옥시기, 5-메틸-2-나프틸옥시기, 1-안트릴옥시기, 2-안트릴옥시기, 9-안트릴옥시기, 1-페난트릴옥시기, 3-페난트릴옥시기, 9-페난트릴옥시기 등이 있고, 아릴티옥시기로는 페닐티옥시기, 2-메틸페닐티옥시기, 4-tert-부틸페닐티옥시기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 명세서에 있어서, 알킬렌기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 예를 들어, 직쇄형, 분지형 또는 고리형으로서, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등이 될 수 있다.

[0041] 본 명세서에서, "직접 결합"이란 해당 위치에 어떠한 원자 또는 원자단도 존재하지 않아, 결합선으로 연결되는 것을 의미한다.

[0043] **I. 포토레지스트 조성물**

[0044] (1) 아크릴 수지

[0045] 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물은 금속 표면을 갖는 지지체 상에서 패턴 바닥부의 밑단 끌림(풋팅) 현상이 최소화 된 포토레지스트 패턴 및 이를 이용한 도금 조형물을 제조하기 위해 이용되는 후막용 포토레지스트 조성물로서, (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 하기 화학식 1로 표시되는 작용기를 포함한 제1 (메트)아크릴 수지; 및 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 티올(thiol)기를 포함한 제2 (메트)아크릴 수지를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 (메트)아크릴계 주쇄란 (메트)아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산 등의 (메트)아크릴 단량체의 중합을 통해 형성될 수 있는 고분자 사슬을 의미한다.

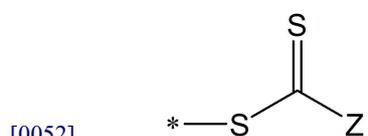
[0047] 상기 포토레지스트 조성물에서, 상기 제1 (메트)아크릴 수지와 제2 (메트)아크릴 수지는 산에 의해 해리되어 알카리 현상액에 대한 용해성이 증대되는 수지(이하 알카리 현상성 수지)의 역할과 동시에, 포토레지스트 필름의 패턴 형성시 패턴 하단의 밑단 끌림 현상(풋팅)을 억제할 수 있는 부식방지제의 역할을 함께 수행할 수 있다.

[0048] 이에 따라, 상기 포토레지스트 조성물에서는 별도의 부식방지제를 알카리 가용성 수지와 혼합할 필요가 없어서, 부식방지제의 첨가시 발생하는 문제점(예를 들어, 부식방지제의 용해도가 나빠 잘 녹지 않거나 교반 시간이 오래 걸리는 등 레지스트 조성물 제조 생산성이 저하되고, 레지스트 패턴을 형성 후 도금 과정에서 레지스트 패턴 내 함유된 부식방지제가 도금액에 용해되어 도금액을 오염시키는 문제 등)을 해결하면서도 알카리 현상성 수지로서의 우수한 현상 감도를 구현할 수 있는 특징이 있다.

[0049] 즉, 상기 포토레지스트 조성물은 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 하기 화학식 1로 표시되는 작용기를 포함한 제1 (메트)아크릴 수지; 및 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 티올(thiol)기를 포함한 제2 (메트)아크릴 수지를 포함한 아크릴 수지를 포함할 수 있다. 또한, 상기 포토레지스트 조성물은 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 하기 화학식 1로 표시되는 작용기를 포함한 제1 (메트)아크릴 수지; 및 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 티올(thiol)기를 포함한 제2 (메트)아크릴 수지를 포함한 알카리 가용성 수지를 포함할 수 있다.

[0050] 먼저, 상기 제1 (메트)아크릴 수지는 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 하기 화학식 1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다. 상기 주쇄의 일말단이란, 상기 주쇄의 사슬 연장 방향을 따라 위치한 양말단 중 어느 하나일 수 있다.

[0051] [화학식 1]



[0053] 상기 화학식 1에서, Z는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알

킬티옥시(thioxy)기, 탄소수 6 내지 20의 아틸티옥시(thioxy)기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아틸옥시기, 또는 탄소수 1 내지 20의 아민기이다.

[0054] 보다 구체적으로, 상기 화학식1에서 Z는 탄소수 10 내지 20의 알킬티옥시(thioxy)기일 수 있고, 바람직하게는, 탄소수 12의 알킬티옥시기일 수 있다.

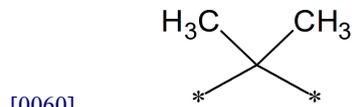
[0055] 상기 (메트)아크릴계 주쇄의 다른 말단에는, 하기 화학식2로 표시되는 작용기 또는 중합개시제로부터 유래한 잔기를 포함한 작용기가 결합할 수 있다. 상기 주쇄의 다른 말단이란, 상술한 주쇄의 일말단을 기준으로 사슬 연장 방향을 따라 위치한 반대편 말단일 수 있다.

[0056] [화학식 2]

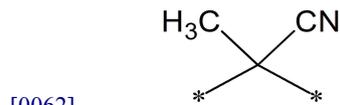


[0058] 상기 화학식2에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 카르복시기이다. 구체적으로, 상기 화학식2에서, R은 시아노기 또는 메틸기가 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, 보다 구체적으로, R은 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 작용기 중 하나일 수 있다.

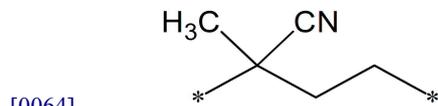
[0059] [화학식 3]



[0061] [화학식 4]



[0063] [화학식 5]

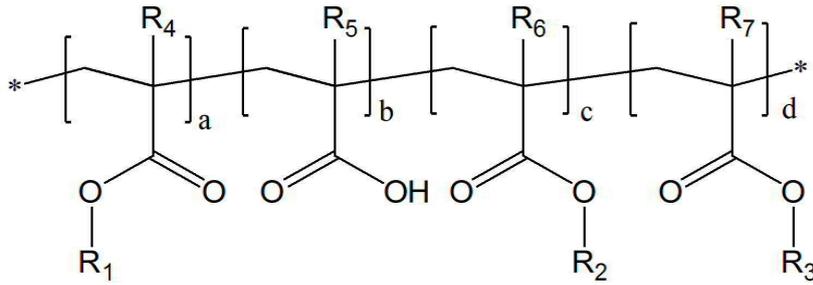


[0065] 바람직하게는, (i)상기 화학식2에서, R이 상기 화학식3의 작용기이고, X는 카르복시기일 수 있고, (ii) 상기 화학식2에서, R이 상기 화학식4의 작용기이고, X는 메틸기일 수 있고, (iii)상기 화학식2에서, R이 상기 화학식5의 작용기이고, X는 카르복시기일 수 있다.

[0066] 상기 중합개시제로부터 유래한 잔기에서, 잔기'는 특정한 화합물이 화학 반응에 참여하였을 때, 그 화학 반응의 결과물에 포함되고 상기 특정 화합물로부터 유래한 일정한 부분 또는 단위를 의미한다. 예를 들어, 상기 중합개시제의 '잔기'는, 중합개시제 또는 분해된 중합개시제와 (메트)아크릴레이트와의 반응으로 형성되는 반응물에서 중합개시제 또는 분해된 중합개시제로부터 유래한 부분을 의미한다. 상기 중합개시제의 구체적인 예로는 아조비스소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)을 들 수 있다.

[0067] 한편, 상기 제1 (메트)아크릴 수지에 포함된 (메트)아크릴계 주쇄는 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0068] [화학식6]



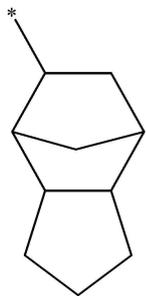
[0069]

[0070] 상기 화학식 6에서, R₁은 탄소수 4 내지 10의 알킬기, 바람직하게는 탄소수 4 내지 10의 3차 알킬기이고, R₂는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 알콕시기가 치환된 알킬기이고, R₃는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R₄ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸기이며, a+c : b : d = 2 내지 8 : 0.5 내지 3 : 1 내지 5이다.

[0071] 상기 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기는 구체적으로, 다환식 시클로알킬기로서 노보난(norbornane)계 작용기를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 노보난(norbornane)계 작용기는 노보난(norbornane)에 포함된 2개의 인접한 치환기가 서로 결합하여 시클로알킬기를 형성하고, 노보난에 포함된 1개의 수소가 직접결합으로 치환된 구조를 포함할 수 있다.

[0072] 보다 구체적으로, 상기 화학식6에서, R₁은 tert부틸기이고, R₂는 메틸기, 또는 메톡시에톡시가 치환된 에틸기이고, R₃는 벤질기, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 작용기이고, R₄ 내지 R₇은 각각 독립적으로 메틸기이며, a+c : b : d = 2 내지 8 : 0.5 내지 3 : 1 내지 5이다.

[0073] [화학식9]



[0074]

[0075] 비 제한적인 예로, 상기 (메트)아크릴계 주쇄는, 분자 내에 산에 의해 해리되는 기능을 갖는 반복 단위를 30 내지 60 중량%로 포함하는 것이 안정적인 패턴의 형성을 위해 바람직할 수 있다. 상기 분자 내에 산에 의해 해리되는 기능을 갖는 반복 단위의 예로는 상기 화학식6에서, 분지쇄 말단에 R₁이 포함된 (메트)아크릴레이트 반복단위, 또는 상기 화학식6에서, 분지쇄 말단에 R₂가 포함된 (메트)아크릴레이트 반복단위를 들 수 있다.

[0076] 그리고, 도금액 또는 현상액과의 젖음성(wettability), 기판에의 접착성, 크랙 생김 방지 목적으로, 상기 (메트)아크릴계 주쇄는 친수성 잔기(hydrophilic moiety)를 가지는 반복 단위를 10 내지 50 중량%로 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

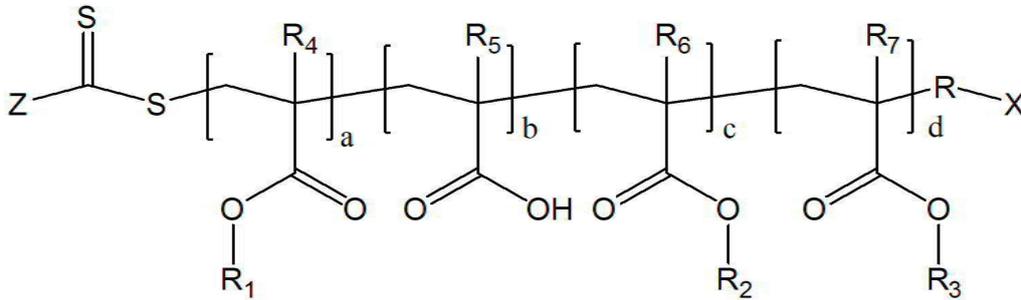
[0077] 그리고, 도금시 포토레지스트 패턴에 생기는 크랙 또는 팽윤의 방지를 위하여, 상기 (메트)아크릴계 주쇄는 도금 내성을 부여할 수 있는 소수성의 별키한 반복 단위를 10 내지 50 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 소수성의 별키한 반복 단위의 예로는 상기 화학식6에서, 분지쇄 말단에 R₃이 포함된 (메트)아크릴레이트 반복단위를 들 수 있다.

[0078] 또한, 상기 (메트)아크릴계 주쇄의 형성에 산성 그룹 또는 하이드록실 그룹을 갖는 반복 단위를 5 내지 20 중량%로 적용함으로써 감도 및 현상시 속도를 조절할 수 있다. 이러한 모노머로는 산에 의해 탈보호되는 그룹으로 보호되어 있는 형태의 화합물도 적용 가능하다. 상기 산성 그룹 또는 하이드록실 그룹을 갖는 반복 단위의 예로는 상기 화학식6에서, 분지쇄 말단에 카르복시기가 포함된 (메트)아크릴레이트 반복단위를 들 수 있다.

[0079] 이 밖에, 상기 (메트)아크릴계 주쇄의 형성에는 내열 및 내화학 특성을 조절할 수 있는 모노머의 추가도 가능하다.

[0080] 구체적으로, 상기 제1 (메트)아크릴 수지는 하기 화학식 7로 표시되는 고분자일 수 있다.

[0081] [화학식7]



[0082] 상기 화학식 7에서, Z는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬티옥시(thioxy)기, 탄소수 6 내지 20의 아릴티옥시(thioxy)기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시기, 또는 탄소수 1 내지 20의 아민기이고, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 카르복시기이며, R₁은 탄소수 4 내지 10의 알킬기이고, R₂는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 알콕시기가 치환된 알킬기이고, R₃는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R₄ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸기이며, a+c : b : d = 2 내지 8 : 0.5 내지 3 : 1 내지 5이다.

[0084] 상기 화학식7로 표시되는 고분자의 구체적인 예로는, 하기 제조예1의 화학식11, 하기 제조예3의 화학식13, 또는 하기 제조예4의 화학식15 고분자를 들 수 있다.

[0085] 상기 제1 (메트)아크릴 수지를 합성하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 상기 (메트)아크릴계 주쇄를 형성할 수 있는 (메트)아크릴계 단량체 혼합물과 함께 상기 화학식1과 화학식2가 상호 결합한 구조의 연쇄이동제를 반응시키는 방법을 사용할 수 있다.

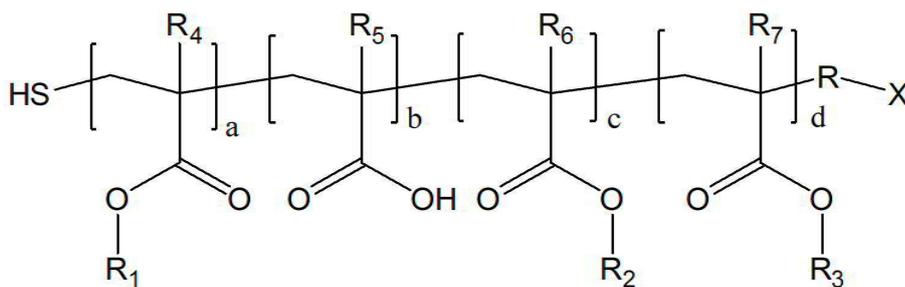
[0087] 한편, 상기 제2 (메트)아크릴 수지는 (메트)아크릴계 주쇄 및 상기 주쇄의 일말단에 결합한 티올(thiol)기를 포함할 수 있다.

[0088] 상기 주쇄의 일말단에 결합한 티올(thiol)기는 아민 화합물과 의한 상기 제1 (메트)아크릴 수지에 함유된 화학식1로 표시되는 작용기와의 반응으로 도입될 수 있다. 상기 일말단 또는 (메트)아크릴계 주쇄에 대한 내용은 상기 제1 (메트)아크릴 수지에 대해 상술한 내용과 동일하다.

[0089] 상기 제2 (메트)아크릴 수지의 (메트)아크릴계 주쇄의 다른 말단에도, 상기 화학식2로 표시되는 작용기가 결합할 수 있으며, 상기 화학식2로 표시되는 작용기에 대한 내용은 상기 제1 (메트)아크릴 수지에 대해 상술한 내용과 동일하다.

[0090] 구체적으로, 상기 제2 (메트)아크릴 수지는 하기 화학식 8로 표시되는 고분자일 수 있다.

[0091] [화학식8]



[0092] 상기 화학식 8에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고, X는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 카르복시기이며, R₁은 탄소수 4 내지 10의 알킬기이고, R₂는 탄소수 1 내지 3의 알킬기, 또는 탄소수 3 내지 10의 알콕시기가

치환된 알킬기이고, R₃는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고, R₄ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, 또는 메틸기이며, a+c : b : d = 2 내지 8 : 0.5 내지 3 : 1 내지 5이다.

- [0094] 상기 화학식8로 표시되는 고분자의 구체적인 예로는, 하기 제조예1의 화학식12, 하기 제조예3의 화학식14, 또는 하기 제조예4의 화학식16 고분자를 들 수 있다. 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지 함량 합계를 기준으로, 제2 (메트)아크릴 수지의 몰함량이 1몰% 내지 95몰%, 또는 3몰% 내지 50몰%, 또는 5몰% 내지 30몰%일 수 있다.
- [0095] 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지가 혼합된 혼합 수지는 10,000 내지 300,000 g/mol, 혹은 10,000 내지 250,000 g/mol, 혹은 12,000 내지 200,000 g/mol의 중량평균 분자량을 갖는 것이 안정적인 패턴의 형성에 유리할 수 있다.
- [0097] (2) 포토레지스트 조성물
- [0098] 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물은 구체적으로, 후막용 포지티브 타입 포토레지스트 조성물 또는 범프 형성용 포토레지스트 조성물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물은 금속 표면을 갖는 지지체 상에서 패턴 바닥부의 밀단 끌림 (풋팅) 현상이 최소화 된 포토레지스트 패턴 및 이를 이용한 도금 조형물을 제조하기 위해 이용되는 후막용 포토레지스트 조성물일 수 있다.
- [0099] 상기 금속 표면을 갖는 지지체는 표면에 금속층이 형성된 기재, 또는 금속기재를 들 수 있으며, 상기 표면에 금속층이 형성된 기재에서, 기재의 예는 크게 한정되지 않고, 포토레지스트 패터닝 분야에서 널리 알려진 다양한 소재, 예를 들어, 플라스틱, 목재, 웨이퍼 등의 반도체 재료, 금속 등을 제한없이 적용할 수 있다.
- [0100] 상기 패턴 바닥부는 상기 금속 표면을 갖는 지지체와 접촉하는 포토레지스트 패턴의 하부 말단을 의미하며, 상기 패턴 바닥부의 밀단 끌림 (풋팅, footing) 현상은 상기 포토레지스트 패턴의 상부 말단의 홀 직경과 하부말단의 홀 직경의 차이값을 풋팅 길이라 할 때, 풋팅 길이가 1 μ m 초과인 것을 의미한다. 상기 패턴 말단의 홀 직경은 상기 패턴의 상부 또는 하부 말단에 발생하는 비아홀(via hole)에 대하여, 지지체에 평행한 방향으로 자른 단면의 최대 직경을 의미할 수 있으며, 상기 단면 직경은 SEM 이미지를 통해 측정할 수 있다.
- [0101] 상기 패턴 하부 말단은 상기 금속 표면을 갖는 지지체와 포토레지스트 패턴이 접촉하는 지점을 의미하며, 상기 패턴 상부 말단은 상기 금속 표면을 갖는 지지체로부터 가장 멀리 떨어진 포토레지스트 패턴의 지점을 의미할 수 있다.
- [0102] 구체적으로, 상기 풋팅 길이를 측정하는 방법의 예를 들면, 구리(Cu) 기판 위에 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물을 막 두께가 30 μ m가 되도록 스핀 코팅하고, 110 $^{\circ}$ C에서 2 분 동안 핫플레이트에서 건조한 후, i-line 조사기(약 10, 20, 30, 40, 50 μ m 크기의 홀 패턴이 형성된 포토마스크가 장착됨)를 이용하여 250 mJ/cm²으로 노광하고 90 $^{\circ}$ C에서 2 분 동안 핫플레이트에서 추가로 베이크 한 후에 약 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 수용액에서 3분간 현상하여 제조된 레지스트 패턴의 상부 말단의 홀 직경과 하부 말단의 홀 직경의 차이값을 풋팅 길이로서 측정할 수 있다.
- [0103] 보다 구체적으로, 하기 도1에 나타난 바와 같이, 상기 포토레지스트 패턴의 상부 말단의 홀 직경과 하부말단의 홀 직경의 차이가 거의 없는 경우 풋팅길이가 1 μ m 이하로서 풋팅 현상이 최소화됨을 의미하며, 하기 도2에 나타난 바와 같이, 상기 포토레지스트 패턴의 상부 말단의 홀 직경과 하부말단의 홀 직경의 차이인 풋팅길이가 1 μ m 초과로서 풋팅 현상이 충분히 발생함을 의미할 수 있다.
- [0104] 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물에서는, 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지 외에, 보호기에 의해 보호된 산기를 갖는 고분자 수지이면 알카리 현상성 수지 역할로 추가할 수 있다. 상기 산기는, 예를 들어, 카복시기, 페놀성 수산기 등일 수 있다. 상기 알카리 현상성 수지로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 고분자 수지가 사용될 수 있으며, 예를 들어 히드록시스티렌 수지 등일 수 있다.
- [0105] 바람직하게는 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지 함량 합계 100 중량부를 기준으로, 히드록시스티렌 수지를 1 중량부 내지 90 중량부, 또는 10 중량부 내지 50 중량부로 더 포함할 수 있다.
- [0106] 바람직하게는 상기 히드록시스티렌 수지는 중량평균 분자량이 5000 g/mol 내지 20000 g/mol일 수 있고, 20% 내지 60%가 아세탈기로 치환된 폴리히드록시스티렌 수지일 수 있다.
- [0107] 상기 포토레지스트 조성물은 필요에 따라, 포토레지스트 분야에서 널리 알려진 다양한 유기용매, 또는 기타 첨

가제를 더 포함할 수 있다.

- [0108] 유기 용매는 각종 성분을 균일하게 용해하고, 혼합하며, 포토레지스트 조성물의 점도를 제어하기 위해 포함된다. 상기 유기 용매로는 포지티브형 포토레지스트 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 것이라면, 그 구성의 한정 없이 적용될 수 있다.
- [0109] 예를 들어, 상기 유기 용매는 에틸렌글리콜모노메틸에틸, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 모노아세테이트, 프리필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 시클로헥산온, 디옥산, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 메틸메톡시 프로피오네이트, 에틸메톡시 프로피오네이트, N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 3-에톡시에틸 프로피오네이트, 2-헥탄온, 감마-부티로락톤, 2-히드록시프로피온에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시초산에틸, 히드록시초산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산에틸, 초산에틸, 및 초산부틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- [0110] 상기 유기 용매는 수지 성분합계(상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제2 (메트)아크릴 수지, 그리고 기타 알키리 가용성 수지) 100 중량부에 대하여 5 내지 500 중량부, 또는 5 내지 450 중량부, 또는 5 내지 400 중량부로 포함될 수 있다. 즉, 조성물의 도포성이 확보될 수 있도록 하기 위하여, 상기 유기 용매는 상기 수지 성분합계 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상으로 포함되는 것이 바람직하다. 다만, 상기 유기 용매가 과량으로 첨가될 경우, 조성물의 점도가 낮아져 포토레지스트의 두께 조절이 어려워질 수 있다. 그러므로, 상기 유기 용매는 상기 수지 성분합계 100 중량부에 대하여 500 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0111] 상기 기타 첨가제의 예로는 광산발생제, 산 확산 제어제, 가소제, 계면활성제, 광개시제 및 용해억제제 등을 들 수 있다. 다만, 상술한 바와 같이, 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물은 상기 제1 (메트)아크릴 수지 및 제 2 (메트)아크릴 수지를 혼합 사용함에 따라, 별도의 부식방지제는 사용하지 않을 수 있다.
- [0112] 즉, 상기 포토레지스트 조성물은 트리아진 티올 화합물 또는 트리아졸 화합물을 포함한 부식방지제를 0.0001 중량% 미만으로 포함할 수 있다. 상기 "0.0001 중량% 미만"이란, 상기 포토레지스트 조성물에 부식방지제가 전혀 포함되지 않았거나, 또는 부식방지제로서의 역할을 수행하지 못할 정도로 미량 함유되었음을 의미한다.
- [0113] 상기 광산발생제, 산 확산 제어제, 가소제, 계면활성제, 광개시제 및 용해억제제는 각각 본 발명이 속하는 기술 분야에서 포지티브형 포토레지스트 조성물에 통상적으로 사용될 수 있는 것이라면, 그 구성의 한정 없이 적용될 수 있다.
- [0114] 상기 광개시제는 벤조페논, 방향족 알파-히드록시케톤, 벤질케탈, 방향족 알파-아미노케톤, 페닐글리옥살산 에스테르, 모노-아실포스핀옥시드, 비스-아실포스핀옥시드, 트리스-아실포스핀옥시드, 방향족 케톤 유래의 옥심 에스테르, 카바졸 유형의 옥심 에스테르 등일 수 있다.
- [0115] 상기 광개시제는 상기 수지 성분 합계 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함되는 것이 적절한 광개시 효과의 발현에 유리할 수 있다.
- [0116] 그리고, 상기 광산 발생제는 상기 수지 성분 합계 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부, 또는 0.5 내지 10 중량부, 또는 1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0117] 즉, 상기 광산 발생 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하기 위하여, 상기 광산 발생제는 상기 수지 성분 합계 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상으로 포함되는 것이 바람직하다. 다만, 상기 광산 발생제가 과량으로 첨가될 경우, 조성물의 감광성이 적정 수준을 벗어날 수 있고, 현상 후 노광부에 스크이 남을 수 있다. 그러므로, 상기 광산 발생제는 상기 수지 성분 합계 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0118] 그리고, 상기 계면활성제는 상기 수지 성분 합계 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 1 중량부, 또는 0.05 내지 1 중량부, 또는 0.05 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 계면활성제가 과량으로 첨가될 경우, 기판에 대한 조성물의 젖음성 및 평탄성이 적정 수준을 벗어날 수 있다. 따라서 상기 계면활성제는 상기 수지 성분 합계 100 중량부에 대하여 1 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0119] 상기 산 확산 제어제는 레지스트 패턴 형상, 노광 후 안정성 등의 향상을 위해 포함되는 것일 수 있고, 예를 들어, 트리에틸아민(triethylamine), 트리프로필아민(tripropyl amine), 트리벤질아민(tribenzyl amine), 트리히

트록시에틸아민(trihydroxyethyl amine), 및 에틸렌 디아민(ethylene diamine)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0121] **II. 포토레지스트 필름**

[0122] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물의 경화물을 포함하는 포토레지스트 필름이 제공될 수 있다.

[0123] 보다 구체적으로, 상기 포토레지스트 필름은 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물을 도포 및 건조시키는 단계; 및 상기 포토레지스트 조성물을 노광 및 현상하는 단계를 포함하는 포토레지스트 필름 제조방법을 통해 얻어질 수 있다.

[0124] 보다 구체적인 일례로, 상기 포토레지스트 필름 제조방법의 예를 들면 다음과 같다. 구리(Cu) 기판 위에 상기 일 구현예의 포토레지스트 조성물을 스핀 코팅한 후, 110 °C에서 2분 동안 건조하여 약 30 μm 두께의 포토레지스트층을 형성시켰다. 이후, 상기 기판을 i-line 조사기 (약 10, 20, 30, 40, 50 μm 크기의 홀 패턴이 형성된 포토마스크가 장착됨)를 이용하여 노광하였다. 노광한 기판을 90 °C에서 2분 동안 베이킹 한 후, 현상액 (약 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액)을 사용하여 상기 기판을 3분 동안 현상하였다.

[0125] 상기 다른 구현예의 포토레지스트 필름은 패턴 형성시 패턴 하단의 밑단 끌림 현상(풋팅)이 최소화되며, 도금 과정에서 부식방지제가 도금액에 용해될 우려가 없어 도금액 오염을 방지할 수 있다.

발명의 효과

[0126] 본 발명에 따르면, 금속 표면 기재 상에 미세 패턴 형성시 고감도이면서도 풋팅 현상이 억제된 패턴을 만들 수 있고, 화학적 안정성이 우수한 포토레지스트 필름을 제조할 수 있는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트 필름이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0127] 도 1은 실시예1에서 얻어진 포토레지스트 패턴의 풋팅 측정결과를 나타낸 것이다.

도 2는 비교예1에서 얻어진 포토레지스트 패턴의 풋팅 측정결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

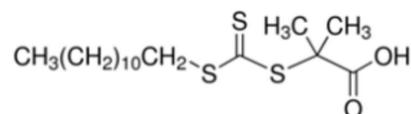
[0128] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0130] <제조예: 아크릴 수지의 제조>

[0131] **제조예 1**

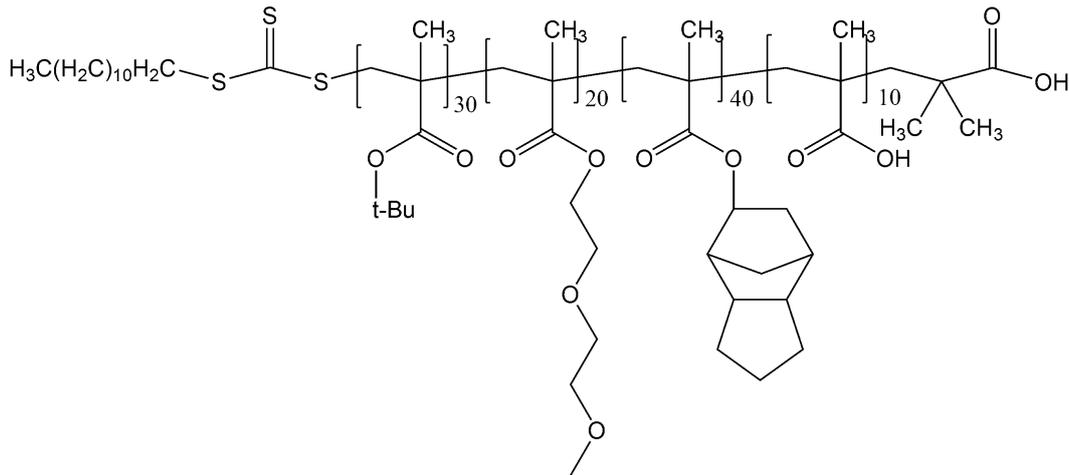
[0132] tert-부틸메타크릴레이트, (2-메톡시에톡시)에틸메타크릴레이트, 5-메타크릴로일옥시 2,3-트리메틸렌노보난, 메타크릴산의 중량비가 30/20/40/10 이 되도록 하여 아크릴레이트 모노머 총량 500g, PGMEA 500g, 연쇄 이동제로 하기 화학식A로 표시되는 2-(도데실티오카보노티오일티오)-2-메틸프로피오닉산[2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid]을 10g을 교반한 후, 80 °C로 온도를 높이고 중합개시제로 AIBN 1g을 투입하여 18 시간 동안 교반과 온도를 유지하여 하기 화학식11로 표시되는 아크릴 중합체를 합성하였다.

[0133] [화학식A]



[0134]

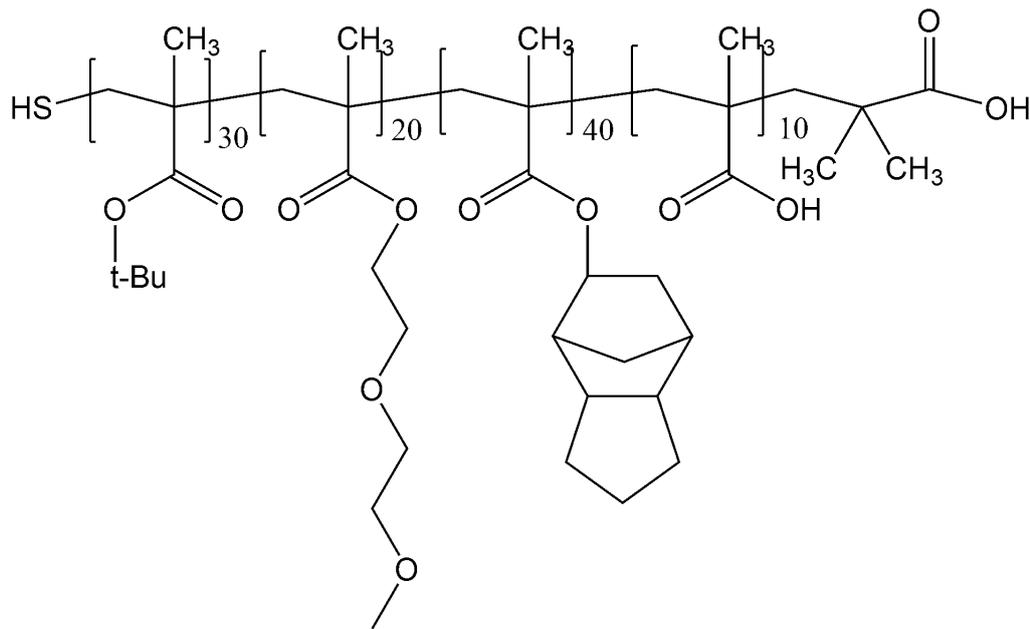
[0135] [화학식11]



[0136]

[0137] 이후, 상기 합성된 아크릴 중합체에 대해, 시클로헥실아민(cyclohexylamine)을 상기 연쇄이동제 첨가량 대비 5 몰%로 추가한 후 60 °C에서 24시간 반응시켜, 상기 화학식11의 아크릴 중합체 95 몰%와 하기 화학식12의 아크릴 중합체 5 몰%가 혼합된 제조예1의 아크릴 수지를 제조하였다. (GPC로 측정된 중량평균 분자량 : 15,700g/mol)

[0138] [화학식12]



[0139]

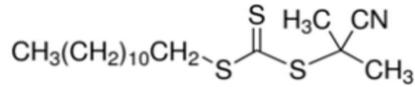
[0141] **제조예 2**

[0142] 상기 합성된 아크릴 중합체에 대해, 시클로헥실아민(cyclohexylamine)을 상기 연쇄이동제 첨가량 대비 30 몰%로 추가한 것을 제외하고, 상기 제조예1과 동일한 방법으로 상기 화학식11의 아크릴 중합체 70 몰%와 상기 화학식 12의 아크릴 중합체 30 몰%가 혼합된 제조예2의 아크릴 수지를 제조하였다. (GPC로 측정된 중량평균 분자량 : 15,500 g/mol)

[0144] **제조예 3**

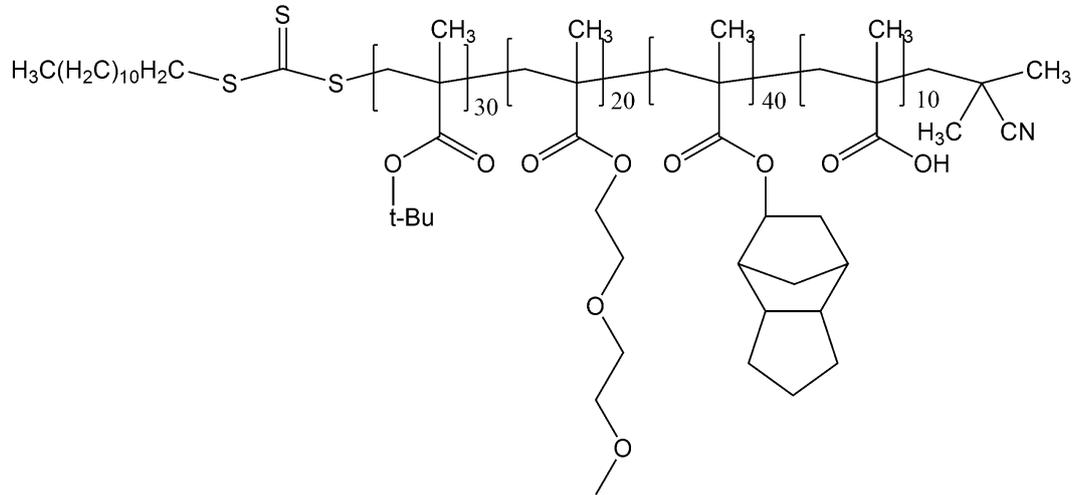
[0145] 상기 연쇄 이동제로 화학식A로 표시되는 2-(도데실티오카보노티오일티오)-2-메틸프로피오닉산[2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid] 대신 하기 화학식B로 표시되는 2-시아노-2-프로필도 데실 트리티오카보네이트[2-Cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate]를 사용한 것을 제외하고, 상기 제조예1 과 동일한 방법으로 하기 화학식13의 아크릴 중합체 95 몰%와 하기 화학식14의 아크릴 중합체 5 몰%가 혼합된 제조예3의 아크릴 수지를 제조하였다. (GPC로 측정된 중량평균 분자량 : 14,500g/mol)

[0146] [화학식B]



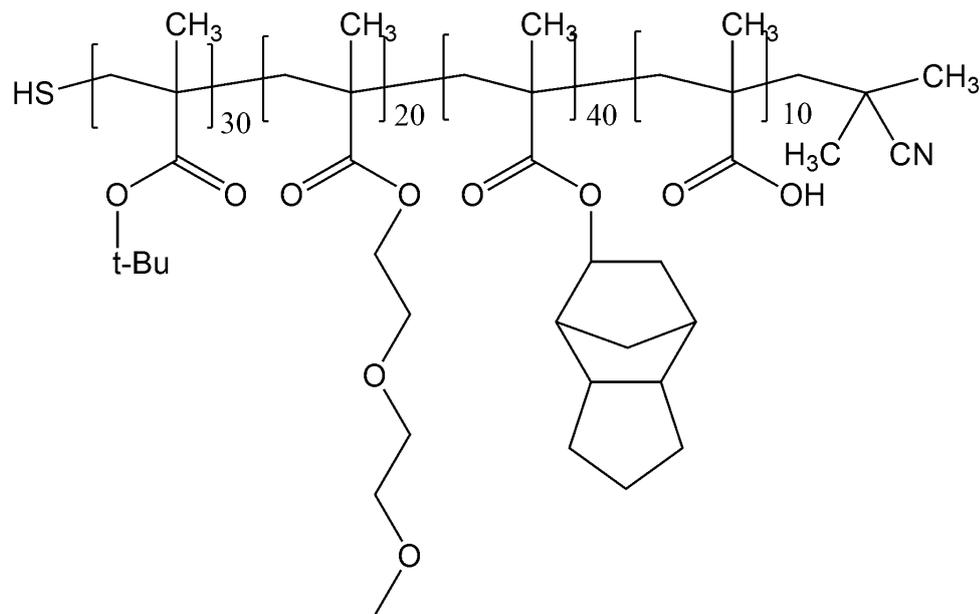
[0147]

[0148] [화학식13]



[0149]

[0150] [화학식14]



[0151]

[0152] **제조예 4**

[0153] 상기 연쇄 이동제로 화학식A로 표시되는 2-(도데실티오카보노티오일티오)-2-메틸프로피오닉산[2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid] 대신 하기 화학식C로 표시되는 4-시아노-4-[(도데실설파닐티오카보닐)설파닐]펜타노익산[4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid]를 사용한 것을 제외하고, 상기 제조예1과 동일한 방법으로 하기 화학식15의 아크릴 중합체 95 몰%와 하기 화학식 16의 아크릴 중합체 5 몰%가 혼합된 제조예4의 아크릴 수지를 제조하였다. (GPC로 측정한 중량평균 분자량 : 16,100 g/mol)

[0168] 상기 화학식11로 표시되는 아크릴 중합체에 대해, 시클로헥실아민(cyclohexylamine)을 첨가하지 않는 것을 제외하고는 상기 제조예1과 동일한 방법을 사용하여, 상기 제조예1에서 얻어진 화학식11로 표시되는 아크릴 중합체만을 100몰%로 함유한 비교제조예3의 아크릴 수지를 제조하였다.

[0170] <실시에 및 비교예: 포토레지스트 조성물의 제조>

[0171] 하기 표 1에 나타난 성분들을 혼합하여 실시에 및 비교예 각각의 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[0172] 구체적으로, 하기 표1에서 사용된 구체적인 성분들은 다음과 같다.

[0173] - 기타 수지 : Acetal protected polyhydroxystyrene (PHS) resin (Mw 15,300 g/mol, 치환율 40%)

[0174] - 광산발생제 : PAI 101(α-[(4-Toluenesulfonyloxyimino)](4-methoxyphenyl)acetonitrile)

[0175] - 산 확산 제어제 : n-트리부틸아민(n-tributylamine)

[0176] - 유기 용매 : 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)

[0177] - 부식 방지제 : 벤조트리아졸(Benzotriazole, BTA)

표 1

구분 (단위 : g)	아크릴 수지		기타 수지	광산발생제	산 확산 제 어제	부식 방지제	유기 용매
	종류	첨가량					
실시에 1	제조예1	120	40	2	0.06	-	40
실시에 2	제조예2	120	40	2	0.06	-	40
실시에 3	제조예3	120	40	2	0.06	-	40
실시에 4	제조예4	120	40	2	0.06	-	40
비교예 1	비교제조예1	120	40	2	0.06	-	40
비교예 2	비교제조예2	120	40	2	0.06	-	40
비교예 3	비교제조예2	120	40	2	0.06	0.3	40
비교예 4	비교제조예3	120	40	2	0.6	-	40

[0179] 실험예

[0180] 상기 실시에들 및 비교예들에 따른 각각의 포토레지스트 조성물을 사용하여 다음과 같은 방법으로 포토레지스트 조성물의 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표2에 기재하였다.

[0182] (1) 패턴 하부의 풋팅(footing)

[0183] 구리(Cu) 기판 위에 상기 실시에 및 비교예에서 제조된 포토레지스트 조성물을 막 두께가 30 μm가 되도록 스핀 코팅하고, 110 °C에서 2 분 동안 핫플레이트에서 건조한 후, i-line 조사기(약 10, 20, 30, 40, 50 μm 크기의 홀 패턴이 형성된 포토마스크가 장착됨)를 이용하여 250 mJ/cm²으로 노광하고 90 °C에서 2 분 동안 핫플레이트에서 추가로 베이킹 한 후에 약 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 수용액에서 3분간 현상하여 레지스트 패턴을 제조하였다.

[0184] 상기 레지스트 패턴의 정상부의 홀 직경과 저부의 홀 직경의 차이값을 풋팅 길이로서 측정하고, 하기 기준을 바탕으로 평가하였다.

[0185] ◎: 풋팅 길이 0 nm 초과 500 nm 이하

[0186] ○: 풋팅 길이 500 nm 초과 1 μm 이하

[0187] △: 풋팅 길이 1 μm 초과 2 μm 이하

[0188] X: 풋팅 길이 2 μm 초과

[0189] 추가로, 실시에1의 풋팅 측정결과(FE-SEM(Hitachi, S-4800))를 하기 도1, 비교예1의 풋팅 측정결과(FE-SEM(Hitachi, S-4800))를 하기 도2에 각각 나타내었다.

[0191] (2) 도금액 오염여부

[0192] 상기 실험예1에서 제조된 레지스트 패턴을 AnAg 도금액에 2시간 동안 담근 후, 상기 AnAg 도금액에 포함된 성분

을 UV-Vis 장비를 통해 분석하여, 벤조트리아졸 성분이 검출되는지 여부를 측정하고, 하기 기준을 바탕으로 도금액 오염여부를 평가하였다.

[0193] 양호: 벤조트리아졸 미검출

[0194] 불량: 벤조트리아졸 검출

표 2

[0196]	Footing	도금액 오염여부
실시예 1	◎(250 nm)	양호
실시예 2	◎(150 nm)	양호
실시예 3	◎(230 nm)	양호
실시예 4	◎(240 nm)	양호
비교예 1	X (4.5 μm)	양호
비교예 2	X (3.7 μm)	양호
비교예 3	◎(240 nm)	불량
비교예 4	△(1.5 μm)	양호

[0197] 상기 표 2를 참고하면, 실시예에 따른 포토레지스트 조성물은 패턴하단의 풋팅이 거의 발생하지 않으면서도, 조성물 내에 부식방지제가 첨가물로서 함유되지 않아 도금액에 대해서도 오염이 발생하지 않는 것으로 확인되었다.

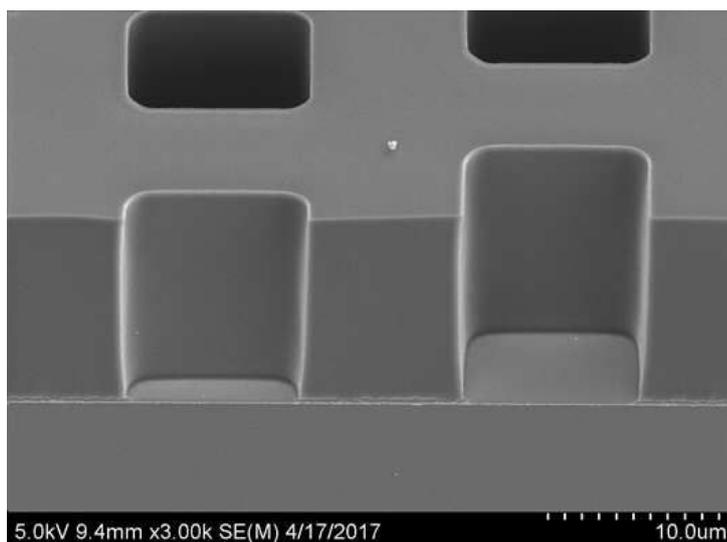
[0198] 반면, 비교예1, 2의 포토레지스트 조성물의 경우, 상기 제조예에서 얻어진 특정의 아크릴 수지를 포함하지 않아, 풋팅 길이가 증가하여 범프 형성에 적합한 레지스트 패턴을 만들기 어렵다는 것을 확인할 수 있었다.

[0199] 특히, 실시예와 같이 2종의 아크릴 중합체가 혼합된 경우, 비교예4와 같이 시클로헥실아민(cyclohexylamine)을 첨가하지 않아 1종의 아크릴 중합체만 존재하는 경우에 비해, 패턴 하부의 풋팅길이가 현저히 감소하여 범프 형성을 위한 최적의 레지스트 패턴을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0200] 또한, 비교예3의 포토레지스트 조성물의 경우, 수지와 별도로 부식방지제가 조성물에 첨가됨에 따라, 도금과정에서 도금액으로 부식방지제가 용출되며 도금액을 오염시키는 한계가 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

