

감광재료에 대한 Patent Map 분석

기술의 주요 구성도

광 의 의 의미의 감광 재료 (photosensitive materials)는 일반적으로 광 및 방사선 에너지의 작용으로 물리적·화학적 변화가 일어나는 유기·무기 조성물 또는 광 조사에 의하여 상(image)이 형성되는 조성물 계를 지칭한다. 이것은 사진공업에 이용되는 은염(silver halide) 감광 재료와 electrophotographic의 광전도체 재료와 전자산업에 응용되는 감광성 고분자 조성물을 포함한다. 그 중에서 감광성 고분자(photosensitive polymer, photopolymer) 물질은 빛에 감응하는 특이한 물성을 갖는 대표적인 광 기능성 재료로서 각종 정밀 전자/정보 산업에 실용화되었으며 현재의 발달된 첨단기술 산업에 중요하게 이용되고 있다. 여기에서 다루는 감광성 재료의 범위는 상기 기술한 분야 중에서 최근에 급속도로 기술이 발전하고 시장이 성장하고 있는 감광성 고분자에 국한하여, 1982년부터 2001년까지의 감광재료와 관련된 특허들을 추출하여 얻어진 4,393건(한국 385건, 미국 1,084건, 일본 2,513건, 유럽 411건)을 대상으로 분석하였다.

기술의 발전동향

반도체 직접회로의 고밀도화는 회로 기술, 소자 구조의 개량과 축소에 의하여 달성되었다. 여기서 후자의 소자 크기의 미세화를 추진하는 기본이 되는 공정기술이 미세 가공기술이다. 빛에 의한 효율적인 화상형성기술을 이용하는 광 미세 가공기술(photolithography)은 지난 20세기 말경에 크게 발전하여 대용량 반도체(VLSI)의 미세회로 가공에 적용되는 중요한 핵심기술로 발전하였다. 광 미세 가공 기술은 1980년대 초에 고압 수은 등을 이용한 G-선(436nm) 자외선의 축소투영 노광장치(projection stepper)의 도입으로 시작되어 1 μ m 해상도 수준을 돌파하고, 1988년 I-선(365nm) 노광기술로 0.5 μ m 이하 해상도에 이르렀다. 그리고 계속적으로 300nm 이하 단파장의 원자외선(deep UV) 노광기술로 발달하여 90년대 중반에 0.2 μ m 이하의 고해상도 기술이 달성되었다. 현재에는 248nm 파장의 KrF 엑사이머 레이저 노광기술로 256M DRAM 반도체의 대량생산이 이루어지고 있으며 193nm의 ArF로 4G 메모리 반도체의 생산이 가능하게 되었다.

포토레지스트의 국내 생산 업체로서는 웨스트 산업, 동진세미켄, 동우화인켄, 한국클라리언트에서 G-선용, I-선용 포토레지스트를 생산하고 있으며, 삼양사와 Mitsubishi가 합작 설립한 한국 리소컴을 미국 Shipley가 인수하여 I-선용 포토레지

스트 생산을 준비하는 상태이다. 금호석유화학도 외국 업체와의 기술 합작을 통해 오래 전부터 포토레지스트의 국내 개발을 시도하였고 곧 생산계획에 있다. 국내의 포토레지스트 재료에 관한 기술개발은 1988부터 (주)새한 (제일합섬)에서 처음으로 436nm용에 관하여 기술개발을 시작하였으며, 약 3년 동안 주로 PAC와 첨가제 분야에 10편의 국내특허를 출원하였다. 이를 시작으로 한국과학기술원과 삼성전자에서 관심을 가지기 시작하였고 90년대 중반까지는 기술개발이 매우 미미하였으나, 1995년부터 삼성전자와 하이닉스 반도체를 필두로 포토레지스트 기술개발에 참여함으로써 한층 더 추진력이 증가하였고 실용적인 기술개발이 유도되었다.

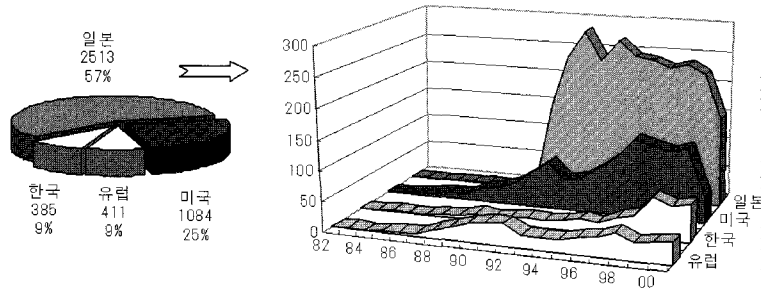
이러한 흐름은 지속적으로 발전하여 차세대 ArF 레지스트의 개발에도 국내의 여러 회사가 참여하게 되었다. 90년대 후반에 현대전자, 삼성전자, 금호석유화학에서는 cycloolefin-maleic anhydride(COMA) 교대 공중합체를 이용한 ArF 엑사이머 레이저용 포토레지스트를 개발하였다. 한편, 2000년대 초반부터 한국은 FPD 분야 특히 TFT-LCD의 세계 제1생산국으로 진입하게 된다.

FPD의 컬러 필터, TFT, STN, PDP에는 주로 G, I-선의 포지티브와 네거티브 레지스트가 사용되기 때문에 한국클라리언트, 동우화인켐, 동진세미켐, 코오롱 등에서 기술개발에 활발하게 참여하고 있다.

주요국의 특허출원(등록)현황

지난 20년간의 감광재료에 관한 전체 특허출원(등록) 건수의 각국별 비율을 살펴보면 일본이 2513건으로 전체의 57%를 차지하여 가장 큰 비중

을 점유하고 있음을 알 수 있고, 그 다음으로 미국의 1084건으로 25%, 유럽이 411건으로 9%, 마지막으로 한국이 385건으로 9%를 차지하고 있다. 이는 2002년 국가별 포토레지스트 생산 현황(일본 35%, 미국 24%, 유럽 12%, 동아시아 29%(한국 10%포함))비율과 비슷하다. (그림 3)은 출원연도별/국가별 특허출원(등록)동향을 그래프로서, 4개국 모두 80년대 초반부터 후반까지는 지극히 완만한 성장을 이루어 왔으며, 유럽 및 한국의 경우는 90년대 초반부터 일정수준의 상승세를 유지하다가 1998년에는 피크(peak)를 점하고 있음을 알 수 있다. 반도체 산업이 발전함에 따라 포토레지스트 산업도 발전하게 되었는데, I-선에 적합하게 조절된 NDS-노볼락수지의 포토레지스트는 0.5 μ m 이하의 해상도를 나타내었으며, 90년대 초부터 KrF 레지스트에 대한 기술개발이 활발하게 진행되었다. 포토레지스트의 실질적 성능을 향상시키기 위하여 화학구조와 분자량, 크기와 분포조절에 대한 연구가 진행되었다. 또한, 내열성 향상 및 고감도화는 물론 신규의 수지 개발에 관심이 집중되었고, 레지스트 성능을 좌우하는 PAC에 사용되는 ballast 분자 구조 변화에 대한 연구가 진행되면서 특허 출원(등록)도 활기를 띠게 되었다. G, I-선이 대부분이었던 연구에서 더 높은 해상도를 나타내기 위하여 DUV를 이용하는 화학중폭형 레지스트가 등장하였으며, 전에 사용하던 레지스트는 광원에 높은 흡광도를 나타내므로 새로운 레지스트의 개발이 요구되었다. 이렇게 더 높은 해상도가 요구됨에 따라 광원이 단파장으로 바뀌게 되며 이에 적합한 레지스트 및 PAG 등이 요구되어 90년도 이후에는 포토레지스트에 대한 연구가 활발하게 진행되었다. 1998년도에 피크(peak)를 점하는 이유는 248nm 파장을 이용하는 것 외에 193nm의 파장을 이용하는 연구가 활발하게 진행되었고,



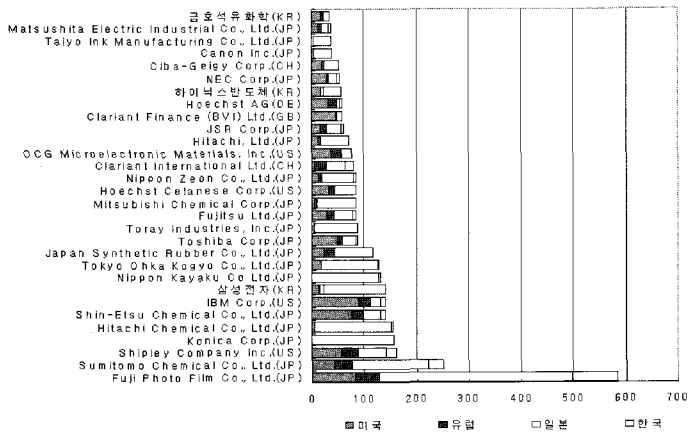
(그림 3) 출원연도별/국가별 특허출원(등록)동향

157nm와 E-beam 리소그래피기술 등 다양한 연구가 진행되었기 때문으로 추측된다.

또한, 대부분의 국가들이 90년대 초반의 급격한 상승 이후 잠시 하강을 보이다가 다시 급격한 상승으로 반전됨을 알 수 있는데, 이는 90년대 초 더 높은 해상도가 요구되어 DUV를 이용하는 화학증폭형 레지스트에 대한 연구가 활기를 띠기 시작하였는데, 이후 G, I-선에 대한 연구가 주춤하면서 잠시 하강을 보이다가 G, I-선, DUV 레지스트 외에 193nm의 파장을 이용하는 특허가 활발하게 확보되면서 다시 급격한 상승으로 반전된 것으로 보인다.

(그림 4)는 감광재료 관련 주요 30대 출원인의

특허출원(등록) 현황을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 주요출원인 출원 3,319건에서 일본의 Fuji Photo Film Co, Ltd사가 585건으로 전체 출원의 17.63%를 차지하고 있어 그 비중이 가장 많음을 알 수 있으며, 30대 출원인의 국적별 수는 일본국적이 19개사로 가장 많아 감광재료 관련 특허출원(등록)에서 일본국적 기업들이 가장 활발함을 알 수 있으며, 그다음으로, 미국국적 4개사 한국국적 3개사, 스위스 2개사, 그리고 영국국적 및 독일국적 각기 1개사를 차지하고 있다. 특히 한국의 경우 30대 출원인에서 삼성전자, 하이닉스 반도체, 금호석유화학과 같이 3사가 포함되어 있음을 알 수 있다.



(그림 4) 주요 출원인(30위)의 국가별 특허출원(등록) 현황

향후전망

감광재료를 포지티브 레지스트와 네거티브 레지스트를 기준으로 다음과 같이 기술발전전망을 하여본다.

1. 포지티브 레지스트

- 436nm 포지티브 레지스트

최상의 성능을 나타내는 레지스트 배합물의 방향으로 개선되며, 재현성과 원가를 동시에 만족할 수 있는 구조 개발이 예상된다.

- 365nm 포지티브 레지스트

레지스트의 감도나 현상성을 개선하고, 내열성과 상용성을 높이며, 콘트라스트와 보존 안전성을 향상시키는 분야로 기술 발전이 예상된다.

- 248nm 포지티브 레지스트

보호기를 포함하여 고분자의 분자구조를 변화하는 합성기술의 레진 분야, 흡광도가 낮으면서 산 생성의 광양자 수율이 좋은 PAG 분야, 물성을 저해하지 않으면서 감도와 해상도를 증가시키는 증감제와 용해억제제 개발분야로 발전이 예상된다.

- 193nm 포지티브 레지스트

해상도 향상 기술로서 65nm 선폭 공정에 적용하는 이멀전 기술과 같은 분야로 발전 예상된다.

- 157nm 포지티브 레지스트

건식 식각에 대한 내성, 접착 특성, 현상 적성 분야로의 발전이 예상된다.

- E-beam 포지티브 레지스트

고감도, 고해상성이고, PCD, PED의 안정성 및 도포성이 우수한 방향으로 발전 예상된다.

2. 네거티브 레지스트

- 436nm 네거티브 레지스트

환경 유해성의 문제 및 밀착성, 용접 내열성, 무전해 도금 내성, 전해 부식 내성을 부여하는 수지와 가교제 및 감광제의 조합으로 발전이 예상된다.

- 365nm 네거티브 레지스트

소량 다 품종의 차별화된 제품의 개발이 예상된다.

- 248nm 네거티브 레지스트

팽윤이 거의 없는 조성물 및 가교반응을 일으키지 않는 시스템으로의 개발이 예상된다.

- 193nm 네거티브 레지스트

고해상도이면서 성능과 효율성에서 경쟁력 있는 레진 조성물의 방향으로 기술 개발이 예상된다.

- 157nm 네거티브 레지스트

플로오르와 실리콘 화합물로 제한되는데, 건식 식각에 대한 내성, 접착성과 같은 기술의 필요성이 예상된다.

- E-beam 네거티브 레지스트

감도의 향상 및 열에 안정한 가교제의 개발이 예상된다.