



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0027107
(43) 공개일자 2024년02월29일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>G03F 7/16</i> (2006.01) <i>C08G 73/10</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/004</i> (2006.01) <i>G03F 7/027</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/037</i> (2006.01) <i>G03F 7/038</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/20</i> (2006.01) <i>G03F 7/32</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>G03F 7/168</i> (2013.01)
 <i>C08G 73/10</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7003472
 (22) 출원일자(국제) 2022년06월28일
 심사청구일자 2024년01월30일
 (85) 번역문제출일자 2024년01월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/025647
 (87) 국제공개번호 WO 2023/008049
 국제공개일자 2023년02월02일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2021-125979 2021년07월30일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 후지필름 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고</p> <p>(72) 발명자
 노자키 아츠야스
 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
 타카시마 미사키
 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
 하영옥</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **경화물의 제조 방법, 적층체의 제조 방법, 반도체 디바이스의 제조 방법, 수지 조성물, 경화물, 적층체, 및, 반도체 디바이스**

(57) 요약

금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어지는 경화물의 제조 방법, 경화물의 제조 방법을 이용한 적층체의 제조 방법 및 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공한다. 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어지는 수지 조성물, 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 경화물을 포함하는 적층체 및 반도체 디바이스를 제공한다. 경화물의 제조 방법은, 막 형성 공정, 및, 막을 180℃ 이하의 가열 온도에서 가열하는 가열 공정을 포함하며, 가열 공정 후의 막을 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하고, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 질량 감소율이, 15% 이하이며, 얻어지는 경화물에 있어서의, 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율이 95% 이상이다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/027 (2013.01)

G03F 7/037 (2013.01)

G03F 7/0387 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정, 및,
상기 막을 180℃ 이하의 가열 온도에서 가열하는 가열 공정을 포함하는 경화물의 제조 방법으로서,
상기 가열 공정 후의 막을 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하고, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 하기 식 A로 나타나는 질량 감소율이, 15% 이하이며,
얻어지는 경화물에 있어서의, 상기 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율이 95% 이상인 경화물의 제조 방법.

식 A: 질량 감소율(%)={1-(300℃에서 가열한 후의 막의 질량)/(25℃에 있어서의 막의 질량)}×100

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 가열 공정에 있어서의 가열 온도가 150℃를 초과하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
상기 질량 감소율이 10% 이하인, 경화물의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,
상기 질량 감소율이 5% 이하인, 경화물의 제조 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,
상기 환화율이 98% 이상인, 경화물의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,
상기 가열 공정 후의 막이 폴리이미드막인, 경화물의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,
상기 막 형성 공정과, 상기 가열 공정의 사이에, 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정을 더 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,
상기 노광 공정과, 상기 가열 공정의 사이에, 현상액에 의하여 상기 노광 후의 막을 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 더 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 현상액이, 유기 용제를 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 현상 공정이, 네거티브형의 패턴을 형성하는 공정인, 경화물의 제조 방법.

청구항 11

청구항 8 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 현상액이 염기를 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 12

청구항 8 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 현상 공정과, 상기 가열 공정의 사이에, 염기를 포함하는 처리액과 상기 패턴을 접촉시키는 처리 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 조성물이, 감광제를 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 조성물이, 용제를 포함하고, 상기 환화 수지의 전구체의 함유량이, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 70질량% 이상인, 경화물의 제조 방법.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지 조성물이, 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물이, (메트)아크릴레이트기를 3개 이상 갖는 화합물인, 경화물의 제조 방법.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,

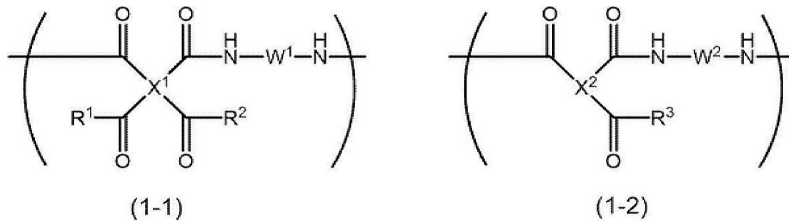
분자량이 1000 이하인 성분으로서, 용제와는 상이한 성분의 함유량이, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 30질량% 이하인, 경화물의 제조 방법.

청구항 18

청구항 1 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 있어서,

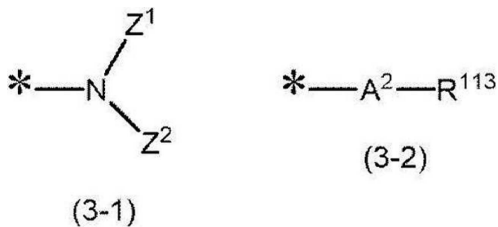
상기 환화 수지의 전구체가, 하기 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위 및 하기 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위 중 적어도 일방을 갖는 수지를 포함하는, 경화물의 제조 방법.

[화학식 1]



식 (1-1) 또는 식 (1-2) 중, W^1 은, 2가의 유기기를 나타내고, X^1 은, 4가의 유기기를 나타내며, $R^1 \sim R^3$ 은, 각각 독립적으로, 하기 식 (3-1)로 나타나는 기, 또는, 식 (3-2)로 나타나는 기를 나타내고, W^2 는 2가의 유기기를 나타내며, X^2 는 3가의 유기기를 나타내고, 상기 수지는, 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위로서 R^1 및 R^2 중 적어도 일방이 식 (3-1)로 나타나는 기인 반복 단위, 및, 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위로서 R^3 이 식 (3-1)로 나타나는 기인 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 반복 단위를 포함한다.

[화학식 2]



식 (3-1), 식 (3-2) 중, Z^1 및 Z^2 는, 각각 독립적으로 유기기를 나타내고, Z^1 과 Z^2 는 결합하여 환 구조를 형성해도 되며, A^2 는 산소 원자 또는 $-\text{NH}-$ 를 나타내고, R^{113} 은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

청구항 19

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 경화물의 제조 방법을 복수 회 반복하는 것을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 20

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 기재된 경화물의 제조 방법, 또는, 청구항 19에 기재된 적층체의 제조 방법을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 21

환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물로서,

하기 측정 조건 1에서 열 질량 측정을 한 경우의 두께가 상이한 3개의 막 중, 적어도 1개의 질량 감소율이 15질량% 이하인 수지 조성물;

측정 조건 1:

상기 수지 조성물을 실리콘 기판 상에 5 μm , 10 μm , 또는 20 μm 의 두께로 각각 도포하여, 100℃ 5분간 건조한 후에 180℃, 2시간의 가열에 의하여 경화물을 얻고, 25℃로 되돌린 상기 경화물을 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하며, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 상기 경화물의 질량 감소율을 측정한다.

상기 질량 감소율은, 하기 식 A에 의하여 산출된다.

식 A: 질량 감소율(%) = $\{1 - (300^\circ\text{C}$ 에서 가열한 후의 막의 질량) / (25℃에 있어서의 막의 질량) $\} \times 100$

청구항 22

청구항 21에 기재된 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 23

환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고,

상기 경화물로 이루어지는 층 중 적어도 1층이 청구항 22에 기재된 경화물로 이루어지는 층인 적층체.

청구항 24

청구항 22에 기재된 경화물 또는 청구항 23에 기재된 적층체를 포함하는, 반도체 디바이스.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 경화물의 제조 방법, 적층체의 제조 방법, 반도체 디바이스의 제조 방법, 수지 조성물, 경화물, 적층체, 및, 반도체 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 등의 환화 수지는, 내열성 및 절연성 등이 우수하기 때문에, 다양한 용도에 적용되고 있다. 상기 용도로서는, 특별히 한정되지 않지만, 실장용의 반도체 디바이스를 예로 들면, 절연막이나 밀봉재의 재료, 또는, 보호막으로서의 이용을 들 수 있다. 또, 플렉시블 기판의 베이스 필름이나 커버 레이 등으로서도 이용되고 있다.

[0003] 예를 들면 상술한 용도에 있어서, 폴리이미드 등의 환화 수지는, 폴리이미드 등의 환화 수지, 및, 환화 수지의 전구체 중 적어도 일방을 포함하는 수지 조성물의 형태로 이용된다.

[0004] 이와 같은 수지 조성물을, 예를 들면 도포 등에 의하여 기재(基材)에 적용하여 감광막을 형성하고, 그 후, 필요에 따라 노광, 현상, 가열 등을 행함으로써, 경화물을 기재 상에 형성할 수 있다.

[0005] 폴리이미드 전구체 등의 상기 환화 수지의 전구체는, 예를 들면 가열에 의하여 환화되며, 경화물 중에서 폴리이미드 등의 환화 수지가 된다.

[0006] 수지 조성물은, 공지의 도포 방법 등에 의하여 적용 가능하기 때문에, 예를 들면, 적용되는 수지 조성물의 적용시의 형상, 크기, 적용 위치 등의 설계의 자유도가 높은 등, 제조상의 적응성이 우수하다고 할 수 있다. 폴리이미드 등의 환화 수지가 갖는 높은 성능에 더하여, 이와 같은 제조상의 적응성이 우수한 관점에서, 상술한 수지 조성물의 산업상의 응용 전개가 점점 기대되고 있다.

[0007] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 반도체 칩과, 상기 반도체 칩을 덮는 밀봉재와, 평면시에서 상기 반도체 칩보다 면적이 큰 재배선층을 구비하고, 상기 재배선층의 층간 절연막의 공기 분위기하, 10℃/분으로 700℃까지 승온한 후의 중량 감소율이, 5~95중량%인 것을 특징으로 하는 반도체 장치가 기재되어 있다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2020-113748호

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0009] 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 경화하여 경화물을 얻는 방법에 있어서, 얻어지는 경화물의 금속

과의 밀착성이 우수한 것이 요구되는 경우가 있다.

[0010] 본 발명은, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어지는 경화물의 제조 방법, 및, 상기 경화물의 제조 방법을 이용한 적층체의 제조 방법 및 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또, 본 발명은, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어지는 수지 조성물, 및, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 상기 경화물을 포함하는 적층체 및 반도체 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 대표적인 실시형태의 예를 이하에 나타낸다.

[0013] <1> 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정, 및,

[0014] 상기 막을 180℃ 이하의 가열 온도에서 가열하는 가열 공정을 포함하는 경화물의 제조 방법으로서,

[0015] 상기 가열 공정 후의 막을 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하고, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 하기 식 A로 나타나는 질량 감소율이, 15% 이하이며,

[0016] 얻어지는 경화물에 있어서의, 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율이 95% 이상인

[0017] 경화물의 제조 방법.

[0018] 식 A: 질량 감소율(%)={1-(300℃에서 가열한 후의 막의 질량)/(25℃에 있어서의 막의 질량)}×100

[0019] <2> 상기 가열 공정에 있어서의 가열 온도가 150℃를 초과하는, <1>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0020] <3> 상기 질량 감소율이 10% 이하인, <1> 또는 <2>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0021] <4> 상기 질량 감소율이 5% 이하인, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0022] <5> 상기 환화율이 98% 이상인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0023] <6> 상기 가열 공정 후의 막이 폴리이미드막인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0024] <7> 상기 막 형성 공정과, 상기 가열 공정의 사이에, 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정을 더 포함하는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0025] <8> 상기 노광 공정과, 상기 가열 공정의 사이에, 현상액에 의하여 상기 노광 후의 막을 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 더 포함하는, <7>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0026] <9> 상기 현상액이, 유기 용제를 포함하는, <8>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0027] <10> 상기 현상 공정이, 네거티브형의 패턴을 형성하는 공정인, <8> 또는 <9>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0028] <11> 상기 현상액이 염기를 포함하는, <8> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0029] <12> 상기 현상 공정과, 상기 가열 공정의 사이에, 염기를 포함하는 처리액과 상기 패턴을 접촉시키는 처리 공정을 포함하는, <8> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0030] <13> 상기 수지 조성물이, 감광제를 포함하는, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0031] <14> 상기 수지 조성물이, 용제를 포함하고, 상기 환화 수지의 전구체의 함유량이, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 70질량% 이상인, <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0032] <15> 상기 수지 조성물이, 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물을 포함하는, <1> 내지 <14> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

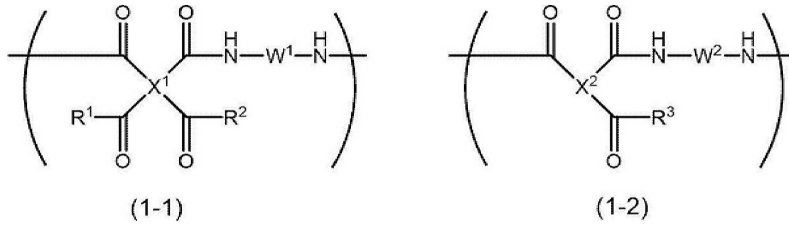
[0033] <16> 상기 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물이, (메트)아크릴레이트기를 3개 이상 갖는 화합물인, <15>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0034] <17> 분자량이 1000 이하인 성분으로서, 용제와는 상이한 성분의 함유량이, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 30질량% 이하인, <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0035] <18> 상기 환화 수지의 전구체가, 하기 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위 및 하기 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위 중 적어도 일방을 갖는 수지를 포함하는,

[0036] <1> 내지 <17> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법.

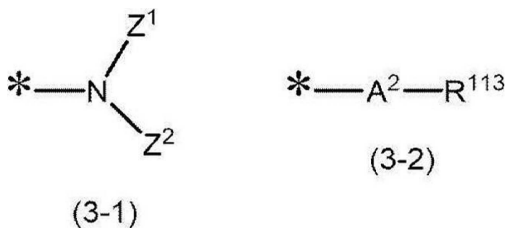
[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 식 (1-1) 또는 식 (1-2) 중, W^1 은, 2가의 유기기를 나타내고, X^1 은, 4가의 유기기를 나타내며, R^1 ~ R^3 은, 각각 독립적으로, 하기 식 (3-1)로 나타나는 기, 또는, 식 (3-2)로 나타나는 기를 나타내고, W^2 는 2가의 유기기를 나타내며, X^2 는 3가의 유기기를 나타내고, 수지는, 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위로서 R^1 및 R^2 중 적어도 일방이 식 (3-1)로 나타나는 기인 반복 단위, 및, 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위로서 R^3 이 식 (3-1)로 나타나는 기인 반복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 반복 단위를 포함한다.

[0040] [화학식 2]



[0041]

[0042] 식 (3-1), 식 (3-2) 중, Z^1 및 Z^2 는, 각각 독립적으로 유기기를 나타내고, Z^1 과 Z^2 는 결합하여 환 구조를 형성해도 되며, A^2 는 산소 원자 또는 -NH- 를 나타내고, R^{113} 은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0043] <19> <1> 내지 <18> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법을 복수 회 반복하는 것을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

[0044] <20> <1> 내지 <18> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법, 또는, <19>에 기재된 적층체의 제조 방법을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

[0045] <21> 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물로서,

[0046] 하기 측정 조건 1에서 열 질량 측정을 한 경우의 두께가 상이한 3개의 막 중, 적어도 1개의 질량 감소율이 15질량% 이하인

[0047] 수지 조성물;

[0048] 측정 조건 1:

[0049] 상기 수지 조성물을 실리콘 기판 상에 $5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, 또는 $20\mu\text{m}$ 의 두께로 각각 도포하여, 100°C 5분간 건조한 후에 180°C , 2시간의 가열에 의하여 경화물을 얻고, 25°C 로 되돌린 상기 경화물을 25°C 로부터 260°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하여, 260°C 에서 15분 유지하며, 260°C 로부터 300°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온했을 때의 상기 경화물의 질량 감소율을 측정한다.

[0050] 상기 질량 감소율은, 하기 식 A에 의하여 산출된다.

[0051] 식 A: 질량 감소율(%)= $\{1-(300^\circ\text{C}$ 에서 가열한 후의 막의 질량)/(25°C 에 있어서의 막의 질량) $\} \times 100$

[0052] <22> <21>에 기재된 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

[0053] <23> 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고,

- [0054] 상기 경화물로 이루어지는 층 중 적어도 1층이 <22>에 기재된 경화물로 이루어지는 층인
- [0055] 적층체.
- [0056] <24> <22>에 기재된 경화물 또는 <23>에 기재된 적층체를 포함하는,
- [0057] 반도체 디바이스.

발명의 효과

- [0058] 본 발명에 의하면, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어지는 경화물의 제조 방법, 및, 상기 경화물의 제조 방법을 이용한 적층체의 제조 방법 및 반도체 디바이스의 제조 방법이 제공된다.
- [0059] 또, 본 발명에 의하면, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어지는 수지 조성물, 및, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 상기 경화물을 포함하는 적층체 및 반도체 디바이스가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0060] 이하, 본 발명의 주요한 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은, 명시한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 본 명세서에 있어서 "~"라는 기호를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 하한 값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0062] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 말은, 독립적인 공정뿐만 아니라, 그 공정의 소기의 작용을 달성할 수 있는 한에 있어서, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 공정도 포함하는 의미이다.
- [0063] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기(원자단)와 함께 치환기를 갖는 기(원자단)도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.
- [0064] 본 명세서에 있어서 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 광을 이용한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선을 이용한 노광도 포함한다. 또, 노광에 이용되는 광으로서, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등의 활성광선 또는 방사선을 들 수 있다.
- [0065] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"는, "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하고, "(메트)아크릴"은, "아크릴" 및 "메타크릴"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하며, "(메트)아크릴로일"은, "아크릴로일" 및 "메타크릴로일"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미한다.
- [0066] 본 명세서에 있어서, 구조식 중의 Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타내며, Bu는 뷰틸기를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타낸다.
- [0067] 본 명세서에 있어서, 전고형분이란, 조성물의 전체 성분으로부터 용제를 제외한 성분의 총 질량을 말한다. 또 본 명세서에 있어서, 고형분 농도란, 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율이다.
- [0068] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 침투 크로마토그래피(GPC)법을 이용하여 측정한 값이며, 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다. 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면, HLC-8220GPC(도소(주)제)를 이용하고, 칼럼으로서 가드 칼럼 HZ-L, TSKgel Super HZM-M, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ3000 및 TSKgel Super HZ2000(이상, 도소(주)제)을 직렬로 연결하여 이용함으로써 구할 수 있다. 그들의 분자량은 특별히 설명하지 않는 한, 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정한 것으로 한다. 단, 용해성이 낮은 경우 등, 용리액으로서 THF가 적합하지 않은 경우에는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)를 이용할 수도 있다. 또, GPC 측정에 있어서의 검출은 특별히 설명하지 않는 한, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.
- [0069] 본 명세서에 있어서, 적층체를 구성하는 각층(各層)의 위치 관계에 대하여, "상(上)" 또는 "하(下)"라고 기재했을 때에는, 주목하고 있는 복수의 층 중 기준이 되는 층의 상측 또는 하측에 다른 층이 있으면 된다. 즉, 기준이 되는 층과 상기 다른 층의 사이에, 추가로 제3의 층이나 요소가 개재하고 있어도 되고, 기준이 되는 층과 상기 다른 층은 접하고 있을 필요는 없다. 또, 특별히 설명하지 않는 한, 기재에 대하여 층이 적층되어 가는 방향을 "상"이라고 칭하거나, 또는, 수지 조성물층이 있는 경우에는, 기재로부터 수지 조성물층을 향하는 방향을 "상"이라고 칭하며, 그 반대 방향을 "하"라고 칭한다. 또한, 이와 같은 상하 방향의 설정은, 본 명세서 중에 있

어서의 편의를 위함이며, 실제의 양태에 있어서는, 본 명세서에 있어서의 "상"방향은, 연직 방향과 상이한 경우도 있을 수 있다.

[0070] 본 명세서에 있어서, 특별한 기재가 없는 한, 조성물은, 조성물에 포함되는 각 성분으로서, 그 성분에 해당하는 2종 이상의 화합물을 포함해도 된다. 또, 특별한 기재가 없는 한, 조성물에 있어서의 각 성분의 함유량이란, 그 성분에 해당하는 모든 화합물의 합계 함유량을 의미한다.

[0071] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 온도는 23℃, 기압은 101,325Pa(1기압), 상대 습도는 50%RH이다.

[0072] 본 명세서에 있어서, 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.

[0073] (경화물의 제조 방법)

[0074] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정, 및, 상기 막을 180℃ 이하의 가열 온도에서 가열하는 가열 공정을 포함하는 경화물의 제조 방법이며, 상기 가열 공정 후의 막을 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하고, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 하기 식 A로 나타나는 질량 감소율이, 15% 이하이며, 얻어지는 경화물에 있어서는, 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율이 95% 이상이다.

[0075] 식 A: 질량 감소율(%)=(1-(300℃에서 가열한 후의 막의 질량)/(25℃에 있어서의 막의 질량))×100

[0076] 본 발명의 경화물의 제조 방법에 의하면, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어진다.

[0077] 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 불명하지만, 이하와 같이 추측된다.

[0078] 본 발명의 경화물의 제조 방법에 있어서는, 가열 공정에 있어서는 가열 온도가 180℃ 이하이며, 가열 공정 후의 막을 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하고, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온하며 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하고, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 질량 감소율이 15% 이하이며, 또한, 얻어지는 경화물에 있어서는, 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율이 95% 이상이다.

[0079] 여기에서, 질량 감소율이 15% 이하인 경우, 아웃 가스의 발생이 억제되었다고 추정되기 때문에, 경화물과 금속의 밀착성이 우수하다고 생각된다.

[0080] 또한, 환화율이 95% 이상인 경우, 미환화의 부분을 침투 패스로 하는 금속층으로부터 경화물로의 금속 이온의 이행(마이그레이션)도 억제된다고 생각된다.

[0081] 이들 작용에 의하여, 본 발명의 경화물의 제조 방법에 의하면, 180℃ 이하라는 저온에서의 가열에 의하여 얻어진 경화물이어도, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어진다고 생각된다.

[0082] 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법에 의하여 얻어지는 경화물은 환화율이 높기 때문에, 내습성에도 우수하다고 생각된다.

[0083] 이하, 본 발명의 경화물의 제조 방법에 포함되는 각 공정, 및, 경화물의 물성에 대하여 상세하게 설명한다.

[0084] <막 형성 공정>

[0085] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함한다.

[0086] 상기 수지 조성물의 상세에 대해서는 후술한다.

[0087] [기재]

[0088] 기재의 종류는, 용도에 따라 적절히 정할 수 있지만, 실리콘, 질화 실리콘, 폴리실리콘, 산화 실리콘, 어모퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기재, 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기재(예를 들면, 금속으로 형성된 기재, 및, 금속층이 예를 들면 도금이나 증착 등에 의하여 형성된 기재 중 어느 것이어도 된다), 종이, SOG(Spin On Glass), TFT(박막 트랜지스터) 어레이 기재, 몰드 기재, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전극판 등을 들 수 있으며, 특별히 제약되지 않는다. 본 발명에서는, 특히, 반도체 제작 기재가 바람직하고, 실리콘 기재, Cu 기재 및 몰드 기재가 보다 바람직하다.

- [0089] 또, 이들 기재에는 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 등에 의한 밀착층이나 산화층 등의 층이 표면에 마련되어 있어도 된다.
- [0090] 또, 기재의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 원형상이어도 되고, 직사각형상이어도 된다.
- [0091] 기재의 사이즈로서는, 원형상이면, 예를 들면 직경이 100~450mm이며, 바람직하게는 200~450mm이다. 직사각형상이면, 예를 들면 단변의 길이가 100~1000mm이며, 바람직하게는 200~700mm이다.
- [0092] 또, 기재로서는, 예를 들면 판상, 바람직하게는 패널상의 기재(기판)가 이용된다.
- [0093] 또, 수지층(예를 들면, 경화물로 이루어지는 층)의 표면이나 금속층의 표면에 수지 조성물을 적용하여 막을 형성하는 경우는, 수지층이나 금속층이 기재가 된다.
- [0094] 수지 조성물을 기재 상에 적용하는 수단으로서는, 도포가 바람직하다.
- [0095] 적용하는 수단으로서는, 구체적으로는, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 익스트루전 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 잉크젯법 등이 예시된다. 막의 두께의 균일성의 관점에서, 보다 바람직하게는 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 또는, 잉크젯법이며, 막의 두께의 균일성의 관점 및 생산성의 관점에서 스핀 코트법 및 슬릿 코트법이 바람직하다. 방법에 따라 수지 조성물의 고형분 농도나 도포 조건을 조정함으로써, 원하는 두께의 막을 얻을 수 있다.
- [0096] 또, 기재의 형상에 따라서도 도포 방법을 적절히 선택할 수 있으며, 웨이퍼 등의 원형 기재이면 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하고, 직사각형 기재이면 슬릿 코트법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하다. 스핀 코트법의 경우는, 예를 들면, 500~3,500rpm의 회전수로, 10초~3분 정도 적용할 수 있다.
- [0097] 또, 미리 가지지체 상에 상기 부여 방법에 의하여 부여하여 형성한 도막을, 기재 상에 전사(轉寫)하는 방법을 적용할 수도 있다.
- [0098] 전사 방법에 관해서는 일본 공개특허공보 2006-023696호의 단락 0023, 0036~0051이나, 일본 공개특허공보 2006-047592호의 단락 0096~0108에 기재된 제작 방법을 본 발명에 있어서도 적합하게 이용할 수 있다.
- [0099] 또, 기재의 단부(端部)에 있어서 여분의 막의 제거를 행하는 공정을 행해도 된다. 이와 같은 공정의 예에는, 에지 비드 린스(EBR), 백 린스 등을 들 수 있다.
- [0100] 또 수지 조성물을 기재에 도포하기 전에 기재에 다양한 용제를 도포하여, 기재의 젖음성을 향상시킨 후에 수지 조성물을 도포하는 프리웨트 공정을 채용해도 된다.
- [0101] <건조 공정>
- [0102] 상기 막은, 막 형성 공정(층 형성 공정) 후에, 용제를 제거하기 위하여 형성된 막(층)을 건조하는 공정(건조 공정)에 제공되어도 된다.
- [0103] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 건조하는 건조 공정을 포함해도 된다.
- [0104] 또, 상기 건조 공정은 막 형성 공정 후, 노광 공정 전에 행해지는 것이 바람직하다.
- [0105] 건조 공정에 있어서의 막의 건조 온도는 50~150℃인 것이 바람직하고, 70℃~130℃가 보다 바람직하며, 90℃~110℃가 더 바람직하다. 또, 감압에 의하여 건조를 행해도 된다. 건조 시간으로서, 30초~20분이 예시되며, 1분~10분이 바람직하고, 2분~7분이 보다 바람직하다.
- [0106] <가열 공정>
- [0107] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 상기 막을 180℃ 이하의 가열 온도에서 가열하는 가열 공정을 포함한다.
- [0108] 여기에서, 가열 공정에 있어서의 상기 막은, 후술하는 노광 공정 및 현상 공정을 거친, 현상 후의 막(패턴)이어도 되며, 후술하는 노광 공정을 거치고, 현상 공정을 거치지 않은 막이어도 되며, 상술한 막 형성 공정(및, 필요에 따라 상술한 건조 공정)에 의하여 형성되고, 다른 공정을 거치지 않은 막이어도 된다.
- [0109] 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법에 있어서는, 가열 공정을 포함하는 전체 공정에 있어서 막의 온도가 180℃ 이하인 것이 바람직하다. 상기 양태에 의하면, 기재 등의 재료에 대한 열에 의한 손상 등을 억제할 수 있다.
- [0110] 가열 공정에 있어서, 폴리이미드 전구체 등의 수지는 환화되어 폴리이미드 등의 수지가 된다.

- [0111] 또, 가열 공정에 있어서는, 후술하는 특정 수지, 또는 특정 수지 이외의 가교제에 있어서의 미반응의 가교성기의 가교 등도 진행한다.
- [0112] 가열 공정에 있어서의 가열 온도(최고 가열 온도)로서는, 20℃~180℃가 바람직하고, 150℃~180℃가 보다 바람직하며, 160℃~180℃가 더 바람직하다.
- [0113] 여기에서, 가열 공정 후의 막은 폴리이미드막인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 가열 공정 후의 막에 포함되는 수지가, 반복 단위 중에 이미드환 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하다.
- [0114] 가열 공정은, 가열에 의하여, 상기 막 내에서 상기 환화 수지의 전구체의 환화 반응을 촉진하는 공정인 것이 바람직하고, 후술하는 특정 수지, 또는, 염기 발생제로부터 발생한 염기, 현상액으로부터 침투한 염기, 린스액으로부터 침투한 염기 등의 작용에 의하여, 상기 막 내에서 상기 환화 수지의 전구체의 환화 반응을 촉진하는 공정인 것이 보다 바람직하다.
- [0115] 즉, 가열 공정의 전후에서, 가열 공정 후의 막의 환화율(즉, 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율)이 증가하는 것이 바람직하다.
- [0116] 구체적으로는, 가열 공정 전의 막의 환화율(%)을 환화율 A, 가열 공정 후의 막의 환화율(%)을 환화율 B로 한 경우에, 하기 식으로 나타나는 환화율의 차가 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90% 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 환화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100%여도 된다.
- [0117] 환화율의 차=환화율 B-환화율 A
- [0118] 막의 환화율의 측정 방법에 대해서는 후술한다.
- [0119] 가열 공정에 있어서의 가열은, 가열 개시 시의 온도로부터 최고 가열 온도까지 0.1~30℃/분의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하다. 상기 승온 속도는 0.5~20℃/분이 보다 바람직하고, 2~10℃/분이 더 바람직하다. 승온 속도를 0.1℃/분 이상으로 함으로써, 생산성을 확보하면서, 산 또는 용제의 과잉된 휘발을 방지할 수 있고, 승온 속도를 12℃/분 이하로 함으로써, 경화물의 잔존 응력을 완화할 수 있다.
- [0120] 또한, 급속 가열 가능한 오븐의 경우, 가열 개시 시의 온도로부터 최고 가열 온도까지 1~30℃/초의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하고, 2~20℃/초가 보다 바람직하며, 3~10℃/초가 더 바람직하다.
- [0121] 가열 개시 시의 온도는, 20℃~150℃가 바람직하고, 20℃~130℃가 보다 바람직하며, 25℃~120℃가 더 바람직하다. 가열 개시 시의 온도는, 최고 가열 온도까지 가열하는 공정을 개시할 때의 온도를 말한다. 예를 들면, 수지 조성물을 기재 위에 적용한 후, 건조시키는 경우, 이 건조 후의 막(층)의 온도이며, 예를 들면, 수지 조성물에 포함되는 용제의 비점보다, 30~200℃ 낮은 온도로부터 승온하는 것이 바람직하다.
- [0122] 가열 시간(최고 가열 온도에서의 가열 시간)은, 30분간~5시간인 것이 바람직하고, 1시간~3시간인 것이 보다 바람직하다.
- [0123] 또, 최고 가열 온도를 유지할 때의 온도의 편차폭(최고 온도에서의 가열 시간에 있어서의 온도의 최댓값과 최솟값의 차)은, 0.1℃~20℃가 바람직하고, 0.1~10℃가 보다 바람직하며, 0.1℃~3℃가 보다 바람직하다.
- [0124] 특히 다층의 적층체를 형성하는 경우, 층간의 밀착성의 관점에서, 가열 온도는 30℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 100℃ 이상인 것이 더 바람직하고, 120℃ 이상인 것이 특히 바람직하며, 150℃를 초과하는 것이 가장 바람직하다. 상기 가열 온도의 상한은, 180℃ 이하이다.
- [0125] 가열은 단계적으로 행해도 된다. 예로서, 25℃로부터 120℃까지 3℃/분으로 승온하고, 120℃에서 60분 유지하며, 120℃로부터 180℃까지 2℃/분으로 승온하고, 180℃에서 120분 유지하는 것과 같은 공정을 행해도 된다. 또, 미국 특허공보 제9159547호에 기재된 바와 같이 자외선을 조사하면서 처리하는 것도 바람직하다. 이와 같은 전처리 공정에 의하여 막의 특성을 향상시키는 것이 가능하다. 전처리 공정은 10초간~2시간 정도의 짧은 시간으로 행하면 되고, 15초~30분간이 보다 바람직하다. 전처리는 2단계 이상의 스텝으로 해도 되고, 예를 들면 100~150℃의 범위에서 1단계째의 전처리 공정을 행하고, 그 후에 150~180℃의 범위에서 2단계째의 전처리 공정을 행해도 된다.
- [0126] 또한, 가열 후 냉각해도 되고, 이 경우의 냉각 속도로서는, 1~5℃/분인 것이 바람직하다.
- [0127] 가열 공정은, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내거나, 감압하에서 행하는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것이 특정 수지의 분해를 방지하는 점에서 바람직하다. 산소 농도는, 50ppm(체적비)

이하가 바람직하고, 20ppm(체적비) 이하가 보다 바람직하다.

- [0128] 가열 공정에 있어서의 가열은, 상압하에서 행해도 되고, 감압하에서 행해도 된다. 가열을 감압하에서 행하는 경우, 가열의 개시 전에 감압이 완료되어도 되고, 가열 개시로부터 승온 중에 감압이 완료되어도 되며, 최고 가열 온도에 도달한 후에 감압이 완료되어도 되고, 감압의 완료의 타이밍은 특별히 한정되지 않는다. 감압의 완료란, 압력이 20mmHg(체적비) 이하가 되는 것을 말한다. 상기 압력은 차압계에 의하여 측정할 수 있다. 여기에서, 최고 가열 온도를 유지하는 시간의 전체에 있어서 상기 막이 감압하에 있는 경우도 바람직한 양태이다. 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 핫플레이트, 적외로(赤外爐), 전열식 오븐, 열풍식 오븐, 적외선 오븐 등을 들 수 있다.
- [0129] <노광 공정>
- [0130] 상기 막 형성 공정 후, 상기 가열 공정 전의 상기 막은, 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정에 제공되어도 된다.
- [0131] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 상기 막 형성 공정과, 상기 가열 공정의 사이에, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정을 포함해도 된다.
- [0132] 선택적으로 노광한다란, 막의 일부를 노광하는 것을 의미하고 있다. 또, 선택적으로 노광함으로써, 막에는 노광된 영역(노광부)과 노광되어 있지 않은 영역(비노광부)이 형성된다.
- [0133] 노광량은, 수지 조성물을 경화할 수 있는 한 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 파장 365nm에서의 노광 에너지 환산으로 $50\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 바람직하고, $200\sim 8,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 보다 바람직하다.
- [0134] 노광 파장은, $190\sim 1,000\text{nm}$ 의 범위에서 적절히 정할 수 있고, $240\sim 550\text{nm}$ 가 바람직하다.
- [0135] 노광 파장은, 광원과의 관계로 말하면, (1) 반도체 레이저(파장 830nm, 532nm, 488nm, 405nm, 375nm, 355nm etc.), (2) 메탈할라이드 램프, (3) 고압 수은등, g선(파장 436nm), h선(파장 405nm), i선(파장 365nm), 브로드(g, h, i선의 3파장), (4) 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), F₂ 엑시머 레이저(파장 157nm), (5) 극단 자외선; EUV(파장 13.6nm), (6) 전자선, (7) YAG 레이저의 제2 고조파 532nm, 제3 고조파 355nm 등을 들 수 있다. 수지 조성물에 대해서는, 특히 고압 수은등에 의한 노광이 바람직하고, 그중에서도, i선에 의한 노광이 바람직하다. 이로써, 특히 높은 노광 감도가 얻어질 수 있다.
- [0136] 또, 노광의 방식은 특별히 한정되지 않으며, 수지 조성물로 이루어지는 막의 적어도 일부가 노광되는 방식이면 되지만, 포토마스크를 사용한 노광, 레이저 다이렉트 이미징법에 의한 노광 등을 들 수 있다.
- [0137] <노광 후 가열 공정>
- [0138] 상기 막은, 노광 후에 가열하는 공정(노광 후 가열 공정)에 제공되어도 된다.
- [0139] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 가열하는 노광 후 가열 공정을 포함해도 된다.
- [0140] 노광 후 가열 공정의 전후에서는, 가열 공정 후의 막의 환화율(즉, 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율)이 실질적으로 증가하지 않는 것도 바람직하다.
- [0141] 구체적으로는, 상술한 환화율의 차가 30% 이하인 것도 바람직하고, 20% 이하인 것도 보다 바람직하며, 10% 이하인 것도 더 바람직하다. 상기 환화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 0%여도 된다.
- [0142] 특히, 상기 막이 후술하는 광 열기 발생제를 포함하지 않는 경우, 상술한 환화율의 차가 30% 이하인 것이 바람직하고, 20% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10% 이하인 것이 더 바람직하다. 상기 환화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 0%여도 된다.
- [0143] 노광 후 가열 공정은, 노광 공정 후, 현상 공정 전에 행할 수 있다.
- [0144] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 온도는, $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0145] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 시간은, 30초간~300분간이 바람직하고, 1분간~10분간이 보다 바람직하다.
- [0146] 노광 후 가열 공정에 있어서의 승온 속도는, 가열 개시 시의 온도로부터 최고 가열 온도까지 $1\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이 바람

직하고, 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 3~10℃/분이 더 바람직하다.

- [0147] 또, 승온 속도는 가열 도중에 적절히 변경해도 된다.
- [0148] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서는, 특별히 한정되지 않으며, 공지의 핫플레이트, 오븐, 적외선 히터 등을 이용할 수 있다.
- [0149] 또, 가열 시에, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것도 바람직하다.
- [0150] <현상 공정>
- [0151] 노광 후의 상기 막은, 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정에 제공되어도 된다.
- [0152] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함해도 된다. 현상을 행함으로써, 막의 노광부 및 비노광부 중 일방이 제거되어, 패턴이 형성된다.
- [0153] 여기에서, 막의 비노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 네거티브형 현상이라고 하고, 형성되는 패턴을 네거티브형의 패턴이라고 한다. 또, 막의 노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 포지티브형 현상이라고 하고, 형성되는 패턴을 포지티브형의 패턴이라고 한다.
- [0154] 본 발명에 있어서, 현상 공정은, 네거티브형의 패턴을 형성하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0155] [현상액]
- [0156] 현상 공정에 있어서 이용되는 현상액으로서는, 알칼리 수용액, 또는, 유기 용제를 포함하는 현상액을 들 수 있고, 유기 용제를 포함하는 현상액인 것이 바람직하다.
- [0157] 현상액이 알칼리 수용액인 경우, 알칼리 수용액이 포함할 수 있는 염기성 화합물로서는, 무기 알칼리류, 제1급 아민류, 제2급 아민류, 제3급 아민류, 제4급 암모늄염을 들 수 있으며, TMAH(테트라메틸암모늄하이드록사이드), 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 수산화 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 다이에틸아민, 다이-n-부틸아민, 트라이에틸아민, 메틸다이에틸아민, 다이메틸에탄올아민, 트라이에탄올아민, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 테트라펜틸암모늄하이드록사이드, 테트라헥실암모늄하이드록사이드, 테트라옥틸암모늄하이드록사이드, 에틸트라이메틸암모늄하이드록사이드, 부틸트라이메틸암모늄하이드록사이드, 메틸트라이아밀암모늄하이드록사이드, 다이부틸다이펜틸암모늄하이드록사이드, 다이메틸비스(2-하이드록시에틸)암모늄하이드록사이드, 트라이메틸페닐암모늄하이드록사이드, 트라이메틸벤질암모늄하이드록사이드, 트라이에틸벤질암모늄하이드록사이드, 피롤, 피페리딘이 바람직하고, 보다 바람직하게는 TMAH이다. 현상액에 있어서의 염기성 화합물의 함유량은, 예를 들면 TMAH를 이용하는 경우, 현상액 전체 질량 중 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.1~5질량%가 보다 바람직하며, 0.3~3질량%가 더 바람직하다.
- [0158] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는, 에스테르류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 뷰티르산 아이소프로필, 뷰티르산 에틸, 뷰티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ-뷰티로락톤, ε-카프로락톤, δ-발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예: 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등, 및, 에테르류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀룰로솔브아세테이트, 에틸셀룰로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라

이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸 에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류, 설폭사이드류로서, 다이메틸설폭사이드, 및, 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 옥탄올, 다이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 메틸아이소부틸카비놀, 트라이에틸렌글라이콜 등, 및, 아마이드류로서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 다이메틸폼아마이드 등을 적합하게 들 수 있다.

- [0159] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 사이클로펜탄온, γ -뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 및, 사이클로헥산온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 현상액이 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ -뷰티로락톤 및 다이메틸설폭사이드로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 현상액이 보다 바람직하며, 사이클로펜탄온을 포함하는 현상액이 가장 바람직하다.
- [0160] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 현상액의 전체 질량에 대한 유기 용제의 함유량은, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 상기 함유량은, 100질량%여도 된다.
- [0161] 또, 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 현상액의 전체 질량에 대한 물의 함유량은, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 1질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 0.1질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 물의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 0질량%여도 된다.
- [0162] 현상액이, 염기 및 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 양태도 바람직하다.
- [0163] 상기 양태에 의하면, 현상 공정에 있어서 현상액 중의 염기 또는 염기 발생제가 막 중에 침투하고, 계속되는 가열 공정에 있어서, 상기 염기 또는 상기 염기 발생제로부터 발생하는 염기의 작용에 의하여 환화 수지의 전구체의 환화가 촉진된다고 생각된다.
- [0164] 그 결과, 가열 공정 후의 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율이 증대하고, 180℃ 이하라는 저온에서 가열한 경우이더라도, 금속과 경화물의 밀착성이 향상된다고 생각된다.
- [0165] 상기 양태에 있어서, 장기간에 있어서의 금속과 경화물의 밀착성의 관점에서는, 현상액은, 염기를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0166] 또, 상기 양태에 있어서, 현상액은 유기 용제를 포함하는 현상액인 것이 바람직하다.
- [0167] -염기-
- [0168] 바람직한 염기로서는, 경화물에 잔존한 경우의 신뢰성(경화물을 더 가열한 경우의 기재와의 밀착성)의 관점에서는, 유기 염기가 바람직하다.
- [0169] 또, 염기로서는, 아미노기를 갖는 염기가 바람직하며, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염, 3급 아마이드 등이 바람직하지만, 이미드화 반응을 촉진하기 위해서는, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민이 바람직하고, 2급 아민 또는 3급 아민이 보다 바람직하며, 3급 아민이 가장 바람직하다.
- [0170] 염기로서는, 경화물의 기계 특성(파단 신도)의 관점에서는, 얻어지는 경화물 중에 잔존하기 어려운 것이 바람직하고, 환화(이미드화) 촉진의 관점에서는, 휘발, 기화 등에 의하여, 가열 전에 잔존량이 감소하기 어려운 것이 바람직하다.
- [0171] 따라서, 염기의 비점은, 상압(101,325Pa)에서 30℃~350℃인 것이 바람직하고, 80℃~270℃인 것이 보다 바람직하며, 100℃~230℃인 것이 더 바람직하다.
- [0172] 또, 염기의 비점은, 현상액에 포함되는 유기 용제의 비점으로부터 20℃를 감산한 온도보다 높은 것이 바람직하고, 현상액에 포함되는 유기 용제의 비점보다 높은 것이 보다 바람직하다.
- [0173] 예를 들면, 유기 용제의 비점이 100℃인 경우, 사용되는 염기는, 비점이 80℃ 이상인 것이 바람직하고, 비점이 100℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0174] 상기 염기의 공액산의 DMSO(다이메틸설폭사이드) 중의 pKa는, 1 이상인 것이 바람직하고, 3 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 pKa의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 20 이하인 것이 바람직하다.

- [0175] 상기 염기의 공액산이 DMSO 중의 pKa를 복수 갖는 경우, 그 중 적어도 하나가 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0176] 여기에서, 상기 pKa란, 산의 제1 해리 상수의 역수의 대수를 나타내고, Determination of Organic Structures by Physical Methods(저자: Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.; 편찬: Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955)나, Data for Biochemical Research(저자: Dawson, R. M. C. et al; Oxford, Clarendon Press, 1959)에 기재된 값을 참조할 수 있다. 이들 문헌에 기재가 없는 화합물에 대해서는, ACD/pKa(ACD/Labs제)의 소프트웨어를 이용하여 구조식으로부터 산출한 값을 pKa로서 이용하는 것으로 한다.
- [0177] 현상액에 포함되는 염기의 구체예로서는, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 헥실아민, 도데실아민, 사이클로헥실아민, 사이클로헥실메틸아민, 다이메틸사이클로헥실아민, 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-다이메틸아닐린, 다이페닐아민, 피리딘, 뷰틸아민, 아이소뷰틸아민, 다이뷰틸아민, 트라이뷰틸아민, 다이사이클로헥실아민, DBU(다이아자바이사이클로운데센), DABCO(1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인), N,N-다이아이소프로필에틸아민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄하이드록사이드, 에틸렌다이아민, 1,5-다이아미노펜테인, N-메틸헥실아민, N-메틸다이사이클로헥실아민, 트라이옥틸아민, N-에틸에틸렌다이아민, N,N-다이에틸에틸렌다이아민, N,N,N',N'-테트라뷰틸-1,6-헥세인다이아민, 스페르미딘, 다이아미노사이클로헥세인, 비스(2-메톡시에틸)아민, 피페리딘, 메틸피페리딘, 피페라진, 트로판, N-페닐벤질아민, 1,2-다이아닐리노에테인, 2-아미노에탄올, 톨루이딘, 아미노페놀, 헥실아닐린, 페닐렌다이아민, 페닐에틸아민, 다이벤질아민, 피롤, N-메틸피롤, N,N,N,N-테트라메틸에틸렌다이아민, N,N,N,N-테트라메틸-1,3프로페인다이아민 등을 들 수 있다.
- [0178] 염기를 포함하는 경우, 현상액의 전체 질량에 대한 염기의 함유량은, 0.1~100질량%인 것이 바람직하고, 0.3~30질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~20질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0179] 또, 염기가 10~30℃에 있어서 액체가 아닌 경우, 염기의 함유량은 0.3~30질량%인 것이 바람직하고, 0.5~20질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0180] 염기는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 현상액에 있어서 2종 이상의 염기를 병용하는 경우, 그들의 합계 함유량이 상술한 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0181] -염기 발생제-
- [0182] 현상액은, 염기 발생제를 포함해도 된다.
- [0183] 염기 발생제로서는, 광염기 발생제 또는 열염기 발생제를 들 수 있으며, 열염기 발생제가 바람직하다.
- [0184] 상기 광염기 발생제 또는 열염기 발생제로서는, 예를 들면, 후술하는 수지 조성물에 포함되는 성분으로서 설명한 염기 발생제를, 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
- [0185] 현상액이 염기 발생제를 포함하는 경우, 현상액의 전체 질량에 대한 염기 발생제의 함유량은, 0.005~100질량%인 것이 바람직하고, 0.05~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.08~5질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0186] 염기 발생제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 현상액에 있어서 2종 이상의 염기 발생제를 병용하는 경우, 그들의 합계 함유량이 상술한 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0187] 현상액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.
- [0188] 다른 성분으로서, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.
- [0189] [현상액의 공급 방법]
- [0190] 현상액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 막이 형성된 기재를 현상액에 침지하는 방법, 기재 상에 형성된 막에 노즐을 이용하여 현상액을 공급하는 퍼즐 현상, 또는, 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없으며, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.
- [0191] 현상액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 현상액을 스트레이트 노즐로 공급하는 방법, 또는 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부에 대한 현상액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다.

- [0192] 또, 현상액을 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하고, 스핀 건조 후에 재차 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하는 공정을 채용해도 되며, 이 공정을 복수 회 반복해도 된다.
- [0193] 또 현상 공정에 있어서의 현상액의 공급 방법으로서, 현상액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 현상액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 현상액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.
- [0194] 현상 시간으로서, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 현상 시의 현상액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃에서 행할 수 있다.
- [0195] <처리 공정>
- [0196] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정과, 가열 공정의 사이에, 염기 및 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 처리액과 상기 패턴을 접촉시키는 처리 공정을 포함하는 것이 바람직하고, 현상 공정과, 가열 공정의 사이에, 염기를 포함하는 처리액과 상기 패턴을 접촉시키는 처리 공정을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0197] 이와 같은 양태에 의하면, 처리액에 포함되는 염기 및 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이 현상 후의 패턴에 침투한다고 생각된다.
- [0198] 그 결과, 가열 공정 후의 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율이 증대하고, 180℃ 이하라는 저온에서 가열한 경우이더라도, 금속과 경화물의 밀착성이 향상된다고 생각된다.
- [0199] 상기 처리 공정은, 상기 처리액으로 상기 패턴을 세정하는 린스 공정인 것이 바람직하다.
- [0200] 또, 처리액은, 린스액인 것이 바람직하다.
- [0201] 또한, 상기 처리액이 린스액이고, 또한, 상기 처리 공정이, 상기 린스액으로 패턴을 세정하는 린스 공정인 것이 바람직하다.
- [0202] 즉, 상기 처리 공정은, 염기 및 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 린스액으로 상기 패턴(현상 공정에 의하여 얻어진 패턴)을 세정하는 린스 공정인 것이 바람직하다.
- [0203] 또, 상기 처리 공정은, 예를 들면, 후술하는 "다른 린스 공정" 후에 행해져도 된다.
- [0204] [처리액]
- [0205] 처리액의 전체 질량에 대한 물의 함유량은, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 바람직하며, 10질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 더 바람직하며, 2질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 상기 물의 함유량의 하한은, 특별히 한정되지 않으며, 0질량%여도 된다.
- [0206] 처리액으로서, 예를 들면, 현상액에 포함되는 용제와 현상액에 포함되는 용제와는 상이한 용제(예를 들면, 현상액에 포함되는 유기 용제와는 상이한 유기 용제)이며, 염기 및 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 용제를 이용할 수 있다.
- [0207] -염기-
- [0208] 처리액이 염기를 포함하는 경우, 처리액에 포함되는 염기는, 상압(101,325Pa)에 있어서의 비점이 300℃ 이하인 것이 바람직하고, 250℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 180℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 상기 비점의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 처리액이 유기 용제를 포함하는 경우, 상기 유기 용제의 비점(유기 용제를 복수 중 포함하는 경우는, 그들의 비점 중 최저인 것)으로부터 20℃를 감산한 온도보다 높은 것이 바람직하고, 처리액에 포함되는 유기 용제의 비점보다 높은 것이 보다 바람직하다.
- [0209] 예를 들면, 유기 용제의 비점이 100℃인 경우, 사용되는 염기는, 비점이 80℃ 이상인 것이 바람직하고, 비점이 100℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0210] 그 외에, 처리액에 포함되는 염기의 바람직한 양태는, 상술한 현상액에 포함되는 염기의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0211] 처리액이 염기를 포함하는 경우, 처리액의 전체 질량에 대한 염기의 함유량은, 0.1~100질량%인 것이

바람직하고, 0.3~30질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~20질량%인 것이 더 바람직하다.

- [0212] 또, 염기가 10~30℃에 있어서 액체가 아닌 경우, 염기의 함유량은 0.3~30질량%인 것이 바람직하고, 0.5~20질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0213] 염기는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 처리액에 있어서 2종 이상의 염기를 병용하는 경우, 그들의 합계 함유량이 상술한 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0214] -염기 발생제-
- [0215] 처리액은, 염기 발생제를 포함해도 된다.
- [0216] 염기 발생제로서는, 광염기 발생제 또는 열염기 발생제를 들 수 있으며, 열염기 발생제가 바람직하다.
- [0217] 상기 광염기 발생제 또는 열염기 발생제로서는, 예를 들면, 후술하는 수지 조성물에 포함되는 성분으로서 설명한 광염기 발생제 또는 열염기 발생제를, 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
- [0218] 처리액이 염기 발생제를 포함하는 경우, 처리액의 전체 질량에 대한 염기 발생제의 함유량은, 0.005~100질량%인 것이 바람직하고, 0.05~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.08~5질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0219] 염기 발생제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 처리액에 있어서 2종 이상의 염기 발생제를 병용하는 경우, 그들의 합계 함유량이 상술한 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0220] 처리액에 포함되는 유기 용제로서는, 에스테르류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤, δ -발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예: 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소뷰탄산 메틸, 2-옥소뷰탄산 에틸 등, 및, 에테르류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 테펜류, 설폭사이드류로서 다이메틸설폭사이드, 및, 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 옥탄올, 다이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 메틸아이소부틸카비놀, 트라이에틸렌글라이콜 등, 및, 아마이드류로서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 다이메틸폼아마이드 등을 적합하게 들 수 있다.
- [0221] 또, 상술한 염기(예를 들면, 유기 염기)가 처리액이 사용되는 환경에 있어서 액체인 경우, 상술한 염기를 용제 및 염기로서 사용할 수 있다.
- [0222] 처리액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 사이클로헥산온, PGMEA, PGME가 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, PGMEA, PGME가 보다 바람직하며, 사이클로헥산온, PGMEA가 더 바람직하다.
- [0223] 처리액이 유기 용제를 포함하는 경우, 처리액의 전체 질량에 대하여, 50질량% 이상이 유기 용제인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 유기 용제인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 유기 용제인 것이 더 바람직하다. 또, 처리액은, 100질량%가 유기 용제여도 된다.

- [0224] 처리액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.
- [0225] 다른 성분으로서는, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.
- [0226] [처리액의 공급 방법]
- [0227] 처리액의 공급 방법으로서, 처리액과, 현상 공정에서 얻어진 패턴을 접촉시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 현상 공정에서 얻어진 패턴 상에 처리액을 공급하는 양태를 들 수 있다. 상기 공급 방법으로서, 특별히 제한은 없고, 기재를 처리액에 침지하는 방법, 기재 상에서의 퍼들(액 담기)에 의한 공급, 기재에 처리액을 샤워로 공급하는 방법, 기재 상에 스트레이트 노즐 등의 수단에 의하여 처리액을 연속 공급하는 방법이 있다.
- [0228] 처리액의 화상부에 대한 침투성, 제조상의 효율의 관점에서, 처리액을 샤워 노즐, 스트레이트 노즐, 스프레이 노즐 등으로 공급하는 방법이 있으며, 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부에 대한 처리액의 침투성의 관점에서는, 노즐로 공급된 처리액이 기재 상에 유지되는 방법이 보다 바람직하다.
- [0229] 상기 처리액의 공급 방법(예를 들면, 퍼들에 의한 공급과 샤워에 의한 공급, 퍼들에 의한 공급과 스트레이트 노즐에 의한 공급의 조합)은 병용하여 행해도 된다. 예를 들면, 퍼들 공급에는, 막이 팽윤하여 이후의 처리액이 침투하기 쉬워지는 효과가 있다. 또, 처리액은 적어도 병용하는 방법 중 하나로 사용하고 있으면 된다. 여기에서, 본 발명에 있어서, 염기 및 염기 발생제를 포함하지 않는 처리액(예를 들면, 후술하는 다른 린스 공정에 있어서의 린스액)을 패턴 상에 공급한 후(예를 들면, 후술하는 다른 린스 공정에 있어서, 린스액을 패턴 상에 공급하고, 패턴을 세정한 후)에, 처리액에 의한 처리 공정을 행하는 양태로 해도 된다. 염기 및 염기 발생제를 포함하지 않는 처리액의 바람직한 양태는, 후술하는 다른 린스 공정에 있어서의 린스액의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0230] 상기 양태에 있어서의 염기 및 염기 발생제를 포함하지 않는 처리액을 패턴 상에 공급하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 퍼들에 의한 공급을 들 수 있다.
- [0231] 상기 양태에 있어서의 처리액을 패턴 상에 공급하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 샤워에 의한 공급, 스트레이트 노즐에 의한 공급 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0232] 염기를 포함하지 않는 처리액을 퍼들에 의하여 공급함으로써, 패턴이 팽윤하여 이후에 공급되는 처리액 중의 염기 및 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이 패턴에 침투하기 쉬워져, 파단 신도의 향상 등의 효과가 보다 얻어지기 쉬워진다고 생각된다. 또, 처리액을 샤워, 스트레이트 노즐 등에 의하여 공급함으로써, 현상 가스 등의 제거성(린스성)도 우수한 경우가 있다.
- [0233] 또 처리 공정에 있어서의 처리액의 공급 방법으로서, 처리액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 처리액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 처리액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.
- [0234] 이들 중에서도, 처리 공정은, 처리액을 현상 후의 패턴에 대하여 샤워에 의하여 공급, 또는, 연속 공급하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0235] 또, 현상 공정에 있어서의 현상을 퍼들 현상에 의하여 행하고, 또한, 처리 공정에 있어서의 처리액의 공급 중, 적어도 1회를 샤워에 의한 공급, 또는, 스트레이트 노즐 등에 의한 연속 공급에 의하여 행하는 것도 바람직하다. 상기 양태에 의하면, 퍼들 현상에 의하여 패턴이 팽윤함으로써, 처리액 중의 염기 및 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물이 패턴에 침투하기 쉬워져, 파단 신도의 향상 등의 효과가 보다 얻어지기 쉬워진다고 생각된다.
- [0236] 처리 공정에 있어서의 처리 시간(즉, 처리액과 상기 패턴이 접촉하고 있는 시간)으로서, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 처리 공정 시의 처리액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃에서 행할 수 있다.
- [0237] <다른 린스 공정>
- [0238] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 염기 및 염기 발생제 중 어느 것도 포함하지 않는 린스액으로 상기 패턴(현상 공정에 의하여 얻어진 패턴)을 세정하는 린스 공정(이하, "다른 린스 공정"이라고도 한다.)을 포함해도 된다.
- [0239] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 다른 린스 공정을, 예를 들면, 상술한 처리 공정 전, 상술한 현상 공정 후에

포함할 수 있다. 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법이, 상술한 처리 공정을 포함하지 않는 경우, 상술한 현상 공정 후, 상술한 가열 공정 전에 포함할 수 있다.

[0240] 다른 린스 공정에 있어서의 린스액으로서는, 염기 및 염기 발생제를 포함하지 않는 것 이외에는, 상술한 처리액과 동일한 액체를 이용할 수 있고, 린스액에 포함되는 각 성분의 바람직한 양태는, 상술한 처리액에 포함되는 염기 및 염기 발생제 이외의 각 성분의 바람직한 양태와 동일하다.

[0241] 또, 린스액은, 상술한 처리액과 동일한 방법에 의하여, 패턴에 공급할 수 있다.

[0242] <현상 후 노광 공정>

[0243] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(린스 공정을 행하는 경우는, 린스 후의 패턴)은, 상기 가열 공정에 더하여, 현상 공정 후의 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정에 제공되어도 된다.

[0244] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정을 포함해도 된다. 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정을 포함해도 되고, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정의 일방만을 포함해도 된다.

[0245] 현상 후 노광 공정에 있어서는, 예를 들면, 광염기 발생제의 감광에 의하여 폴리이미드 전구체 등의 환화가 진행되는 반응이나, 광산발생제의 감광에 의하여 산분해성기의 탈리가 진행되는 반응 등을 촉진시킬 수 있다.

[0246] 현상 후 노광 공정에 있어서는, 현상 공정에 있어서 얻어진 패턴의 적어도 일부가 노광되면 되지만, 상기 패턴의 전부가 노광되는 것이 바람직하다.

[0247] 현상 후 노광 공정에 있어서의 노광량은, 감광성 화합물이 감도를 갖는 파장에 있어서의 노광 에너지 환산으로, $50\sim 20,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 인 것이 바람직하고, $100\sim 15,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0248] 현상 후 노광 공정은, 예를 들면, 상술한 노광 공정에 있어서의 광원을 이용하여 행할 수 있으며, 브로드밴드광을 이용하는 것이 바람직하다.

[0249] <금속층 형성 공정>

[0250] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방에 제공된 것이 바람직하다)은, 패턴 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정에 제공되어도 된다.

[0251] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(가열 공정 및 현상 후 노광 공정 적어도 일방에 제공된 것이 바람직하다) 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0252] 금속층으로서, 특별히 한정 없이, 기존의 금속층을 사용할 수 있으며, 구리, 알루미늄, 니켈, 바나듐, 타이타늄, 크로뮴, 코발트, 금, 텅스텐, 주석, 은 및 이들 금속을 포함하는 합금이 예시되고, 구리 및 알루미늄이 보다 바람직하며, 구리가 더 바람직하다.

[0253] 금속층의 형성 방법은, 특별히 한정 없이, 기존의 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 2007-157879호, 일본 공표특허공보 2001-521288호, 일본 공개특허공보 2004-214501호, 일본 공개특허공보 2004-101850호, 미국 특허공보 제7888181B2, 미국 특허공보 제9177926B2에 기재된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 포토리소그래피, PVD(물리 증착법), CVD(화학 기상 성장법), 리프트 오프, 전해 도금, 무전해 도금, 에칭, 인쇄, 및 이들을 조합한 방법 등이 생각된다. 보다 구체적으로는, 스퍼터링, 포토리소그래피 및 에칭을 조합한 패턴링 방법, 포토리소그래피와 전해 도금을 조합한 패턴링 방법을 들 수 있다. 도금의 바람직한 양태로서는, 황산 구리나 사이안화 구리 도금액을 이용한 전해 도금을 들 수 있다.

[0254] 금속층의 두께로서는, 가장 후육(厚肉)의 부분에서, $0.01\sim 50\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $1\sim 10\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.

[0255] <경화물의 물성>

[0256] [질량 감소율]

[0257] 본 발명의 경화물의 제조 방법에 있어서, 가열 공정 후의 막을 25°C 로부터 260°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온하여, 260°C 에서 15분 유지하고, 260°C 로부터 300°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온했을 때의 식 A로 나타나는 질량 감소율은, 15질량% 이하이며, 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0258] 질량 감소율은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의하여 측정된다.

- [0259] [환화율]
- [0260] 본 발명의 경화물의 제조 방법에 있어서, 얻어지는 경화물에 있어서의, 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지의 환화율은 95% 이상이며, 98% 이상인 것이 바람직하고, 99% 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 환화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100%여도 된다.
- [0261] 상기 환화율은, 하기 방법에 의하여 산출된다.
- [0262] 환화 수지의 전구체가 폴리아미드 전구체 또는 폴리아마이드이미드 전구체인 경우, 가열 공정 후의 막의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 이미드 구조 유래의 흡수 피크인 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P1을 구한다. 다음으로, 그 가열 공정 후의 막을 350°C 에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P2를 구한다. 얻어진 피크 강도 P1, P2를 이용하여, 하기 식에 근거하여, 환화율(이미드화율)을 구할 수 있다.
- [0263] $\text{이미드화율}(\%) = (\text{피크 강도 P1} / \text{피크 강도 P2}) \times 100$
- [0264] 환화 수지의 전구체가 폴리벤즈옥사졸 전구체인 경우, 상기 가열 공정 후의 막의 아마이드 구조에서 유래하는 흡수 피크인 1650cm^{-1} 부근의 피크 강도 Q1을 구한다. 다음으로, 1490cm^{-1} 부근에 보이는 방향환의 흡수 강도로 규격화한다. 다음으로, 상기 가열 공정 후의 막을 350°C 에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 1650cm^{-1} 부근의 피크 강도 Q2를 구하고, 1490cm^{-1} 부근에 보이는 방향환의 흡수 강도로 규격화한다. 얻어진 피크 강도 Q1, Q2의 규격값을 이용하여, 하기 식에 근거하여, 환화율(옥사졸화율)을 구할 수 있다.
- [0265] $\text{옥사졸화율}(\%) = (\text{피크 강도 Q1의 규격값} / \text{피크 강도 Q2의 규격값}) \times 100$
- [0266] 또, 상기 환화율(이미드화율, 옥사졸화율)의 측정에 있어서, 조성물 중에 1377cm^{-1} 혹은 1377cm^{-1} , 또는, 1490cm^{-1} 혹은 1650cm^{-1} 의 파장에 흡수를 갖는 화합물(예를 들면, 프탈이미드 등)을 포함하는 경우, 이 화합물 유래의 피크 강도를 백그라운드로서 제외하면 된다.
- [0267] [형태 등]
- [0268] 수지 조성물의 경화물의 형태는, 특별히 한정되지 않으며, 필름상, 봉상, 구상, 펠릿상 등, 용도에 맞추어 선택할 수 있다. 본 발명에 있어서, 이 경화물은, 필름상인 것이 바람직하다. 또, 수지 조성물의 패턴 가공에 의하여, 벽면에 대한 보호막의 형성, 도통(導通)을 위한 바이어 홀(via hole) 형성, 임피던스나 정전 용량 혹은 내부 응력의 조정, 방열 기능 부여 등, 용도에 맞추어, 이 경화물의 형상을 선택할 수도 있다. 이 경화물(경화물로 이루어지는 막)의 막두께는, $0.5\mu\text{m}$ 이상 $150\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [0269] 또, 상기 가열 공정의 전후에 있어서의 막의 수축률은, 50% 이하가 바람직하고, 45% 이하가 보다 바람직하며, 40% 이하가 더 바람직하다. 여기에서, 수축률은, 가열 공정 전후의 체적 변화의 백분율을 가리키며, 하기의 식으로부터 산출할 수 있다.
- [0270] $\text{수축률}(\%) = 100 - (\text{가열 공정 후의 체적} \div \text{가열 공정 전의 체적}) \times 100$
- [0271] 경화물의 파단 신도는, 30% 이상이 바람직하고, 40% 이상이 보다 바람직하며, 50% 이상이 더 바람직하다. 상기 파단 신도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 200% 이하이면 된다. 파단 신도는, JIS(Japanese Industrial Standards) K 6251:2017에 준거하여 측정할 수 있다.
- [0272] 경화물의 유리 전이 온도(Tg)는, 180°C 이상인 것이 바람직하고, 210°C 이상인 것이 보다 바람직하며, 230°C 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 유리 전이 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 600°C 이하이면 된다. 유리 전이 온도는, JIS K 7121:2012에 준거하여 측정할 수 있다.
- [0273] <용도>
- [0274] 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 본 발명의 경화물의 적용 가능한 분야로서는, 전자 디바이스의 절연막, 재배선충층 중간 절연막, 스트레스 버퍼막 등을 들 수 있다. 그 외에, 밀봉 필름, 기판 재료(플렉시블 프린트 기판의 베이스 필름이나 커버 레이, 중간 절연막), 또는 상기와 같은 실장 용도의 절연막을 에칭으로 패턴 형성하는 것 등을 들 수 있다. 이들 용도에 대해서는, 예를 들면, 사이언스 & 테크놀로지(주)"폴리아미드의 고기능화와 응용 기술" 2008년 4월, 가키모토 마사야키/감수, CMC 테크니컬 라이브러리 "폴리아미드 재료의 기초와 개

발" 2011년 11월 발행, 일본 폴리이미드·방향족계 고분자 연구회/편 "최신 폴리이미드 기초와 응용" 엔·티·에스, 2010년 8월 등을 참조할 수 있다.

[0275] 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 본 발명의 경화물은, 오프셋 판면 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품의 에칭으로의 사용, 일렉트로닉스, 특히, 마이크로일렉트로닉스에 있어서의 보호 래커 및 유전층의 제조 등에도 이용할 수도 있다.

[0276] (수지 조성물)

[0277] 이하, 본 발명의 경화물의 제조 방법에 있어서 이용되는 수지 조성물에 대하여 설명한다.

[0278] <특정 수지>

[0279] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 환화 수지의 전구체(특정 수지)를 포함한다.

[0280] 환화 수지는, 주쇄 구조 중에 이미드환 구조 또는 옥사졸환 구조를 포함하는 수지인 것이 바람직하다.

[0281] 본 발명에 있어서, 주쇄란, 수지 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 나타낸다.

[0282] 환화 수지로서는, 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸, 폴리아마이드이미드 등을 들 수 있다.

[0283] 환화 수지의 전구체란, 외부 자극에 의하여 화학 구조의 변화를 발생시켜 환화 수지가 되는 수지를 말하며, 열에 의하여 화학 구조의 변화를 발생시켜 환화 수지가 되는 수지가 바람직하고, 열에 의하여 폐환 반응을 발생시켜 환 구조가 형성됨으로써 환화 수지가 되는 수지가 보다 바람직하다.

[0284] 환화 수지의 전구체로서는, 폴리이미드 전구체, 폴리벤즈옥사졸 전구체, 폴리아마이드이미드 전구체 등을 들 수 있다.

[0285] 즉, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 특정 수지로서, 폴리이미드 전구체, 폴리벤즈옥사졸 전구체, 및, 폴리아마이드이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(특정 수지)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0286] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 특정 수지로서, 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0287] 또, 특정 수지는 중합성기를 갖는 것이 바람직하고, 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0288] 특정 수지가 라디칼 중합성기를 갖는 경우, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하며, 또한, 후술하는 라디칼 가교제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 필요에 따라, 후술하는 증감제를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 본 발명에 있어서의 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 네거티브형 감광막이 형성된다.

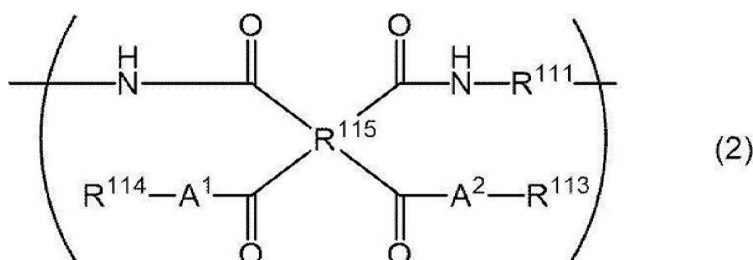
[0289] 또, 특정 수지는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다.

[0290] 특정 수지가 산분해성기를 갖는 경우, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 후술하는 광산발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 본 발명에 있어서의 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 화학 증폭형인 포지티브형 감광막 또는 네거티브형 감광막이 형성된다.

[0291] [폴리이미드 전구체]

[0292] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체는, 그 종류 등 특별히 정하는 것은 아니지만, 하기 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0293] [화학식 3]



[0294]

[0295] 식 (2) 중, A^1 및 A^2 는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 $-NR^z$ -를 나타내고, R^{111} 은, 2가의 유기기를 나타내며, R^{115} 는, 4가의 유기기를 나타내고, R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, R^z 는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0296] 식 (2)에 있어서의 A^1 및 A^2 는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 $-NR^z$ -를 나타내고, 산소 원자가 바람직하다.

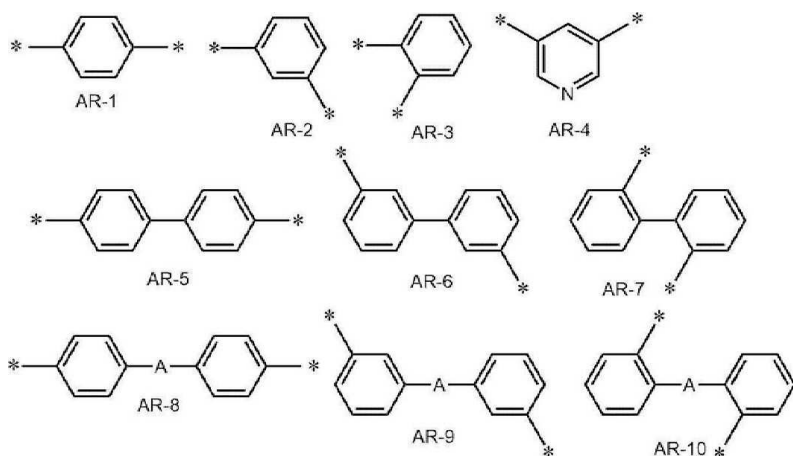
[0297] R^z 는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다. R^z 가 1가의 유기기를 나타내는 경우, R^z 의 바람직한 양태는, 후술하는 식 (3-1)에 있어서의 Z^1 의 바람직한 양태와 동일하다.

[0298] 식 (2)에 있어서의 R^{111} 은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족기, 환상의 지방족기 및 방향족기를 포함하는 기가 예시되며, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 3~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 기가 보다 바람직하다. 상기 직쇄 또는 분기의 지방족기는 쇠 중의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 환상의 지방족기 및 방향족기는 환원의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다. 본 발명의 바람직한 실시형태로서, $-Ar-$ 및 $-Ar-L-Ar-$ 로 나타나는 기인 것이 예시되며, 특히 바람직하게는 $-Ar-L-Ar-$ 로 나타나는 기이다. 단, Ar 은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L 은, 단결합, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$ 또는 $-NHCO-$, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. 이들의 바람직한 범위는, 상술과 같다.

[0299] R^{111} 은, 다이아민으로부터 유도되는 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 제조에 이용되는 다이아민으로서, 직쇄 또는 분기의 지방족, 환상의 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 다이아민은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0300] 구체적으로는, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 3~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기를 포함하는 다이아민인 것이 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 다이아민인 것이 보다 바람직하다. 상기 직쇄 또는 분기의 지방족기는 쇠 중의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고 상기 환상의 지방족기 및 방향족기는 환원의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다. 방향족기를 포함하는 기의 예로서는, 하기를 들 수 있다.

[0301] [화학적식 4]



[0302]

[0303] 식 중, A 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-NHCO-$, 또는, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$, 또는, $-SO_2-$ 로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-$, 또는, $-C(CH_3)_2-$ 인 것이 더 바람직하다.

[0304] 식 중, $*$ 는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0305] 다이아민으로서, 구체적으로는, 1,2-다이아미노에테인, 1,2-다이아미노프로페인, 1,3-다이아미노프로페인, 1,4-다이아미노뷰테인 및 1,6-다이아미노헥세인; 1,2- 또는 1,3-다이아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-다이아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥세인, 비스-(4-아미노사이클로헥실)메테인, 비스-(3-아미노사이클로헥실)메테인, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메틸사이클로헥실메테인 및 아이소포론다이아민; m- 또는 p-페닐렌다이아민, 다이아미노톨루엔, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 3,3'-다이아미노다이페닐에터, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐설파이드, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노벤조페논, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 3,3'-다이메톡시-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)설폰, 4,4'-다이아미노파라타페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]설폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 3,3'-다이에틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-하이드로안트라센, 3,3',4,4'-테트라아미노바이페닐, 3,3',4,4'-테트라아미노다이페닐에터, 1,4-다이아미노안트라퀴논, 1,5-다이아미노안트라퀴논, 3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-다이메틸-3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 2,4- 및 2,5-다이아미노큐멘, 2,5-다이메틸-p-페닐렌다이아민, 아세토구아나민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌다이아민, 2,4,6-트라이메틸-m-페닐렌다이아민, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인, 2,7-다이아미노플루오렌, 2,5-다이아미노피리딘, 1,2-비스(4-아미노페닐)에테인, 다이아미노벤즈아닐라이드, 다이아미노벤조산의 에스터, 1,5-다이아미노나프탈렌, 다이아미노벤조트라이플루오라이드, 1,3-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 1,4-비스(4-아미노페닐)옥타플루오로뷰테인, 1,5-비스(4-아미노페닐)데카플루오로헨테인, 1,7-비스(4-아미노페닐)테트라데카플루오로헨테인, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-다이메틸페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐]헥사플루오로프로페인, p-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 4,4'-비스(3-아미노-5-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 2,2-비스[4-(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노-2,2'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐, 2,2',5,5',6,6'-헥사플루오로톨리딘 및 4,4'-다이아미노퀴터페닐로부터 선택되는 적어도 1종의 다이아민을 들 수 있다.

[0306] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0030~0031에 기재된 다이아민 (DA-1)~(DA-18)도 바람직하다.

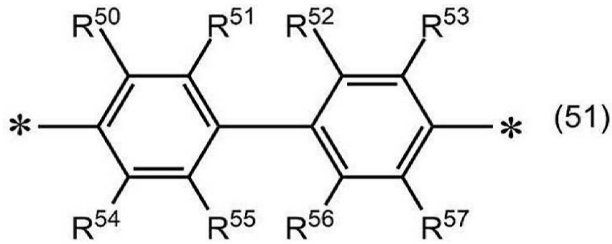
[0307] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0032~0034에 기재된 2개 이상의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민도 바람직하게 이용된다.

[0308] R^{111} 은, 얻어지는 유기막의 유연성의 관점에서, -Ar-L-Ar-로 나타나는 것이 바람직하다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂- 또는 -NHC(=O)-, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. Ar은, 페닐렌기가 바람직하고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S- 또는 -SO₂-가 바람직하다. 여기에서의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0309] 또, R^{111} 은, i선 투과율의 관점에서, 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 특히, i선 투과율, 입수 용이성의 관점에서, 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0310] 식 (51)

[0311] [화학식 5]

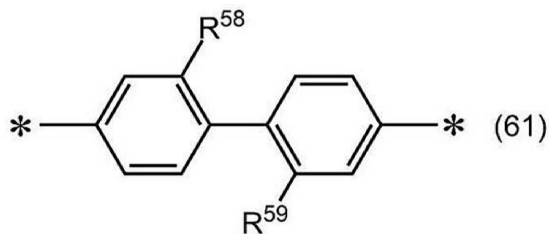


[0312]

[0313] 식 (51) 중, $R^{50} \sim R^{57}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, $R^{50} \sim R^{57}$ 중 적어도 하나는, 불소 원자, 메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0314] $R^{50} \sim R^{57}$ 의 1가의 유기기로서는, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 불화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0315] [화학식 6]



[0316]

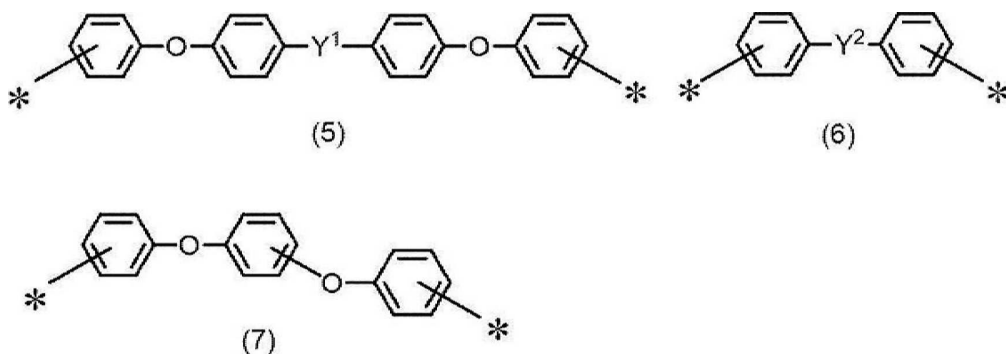
[0317] 식 (61) 중, R^{58} 및 R^{59} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0318] 식 (51) 또는 (61)의 구조를 부여하는 다이아민으로서, 2,2'-다이메틸벤지딘, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-비스(플루오로)-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐 등을 들 수 있다. 이들은 1종으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0319] 또, 얻어지는 경화물의 내습성, 내약품성의 관점에서는, R^{111} 은 하기 식 (5)~식 (7) 중 어느 하나로 나타나는 것을 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식 (5)~식 (7) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0320] 이들 중에서도, 경화 시에 있어서의 막의 수축의 억제 관점에서는, R^{111} 은 하기 식 (5)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0321] [화학식 7]



[0322]

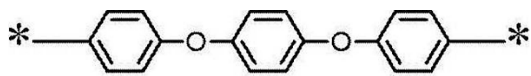
[0323] 식 (5)~식 (7) 중, Y^1 은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내고, Y^2 는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, *는 각각, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0324] 식 (5) 중, Y^1 은 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, -SO₂-, -NR^N-, 혹은, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합 또는 아이소프로필렌기가 보다 바람직하다. 상기 R^N은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타내고, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 알킬기가 더 바람직하고, 수소 원자가 특히 바람직하다.

[0325] 식 (6) 중, Y^2 은 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, -SO₂-, -NR^N-, 혹은, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합 또는 -O-가 보다 바람직하다. 상기 R^N은 상술한 바와 같다.

[0326] 식 (7)로 나타나는 기는, 하기 식 (7-1)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0327] [화학식 8]

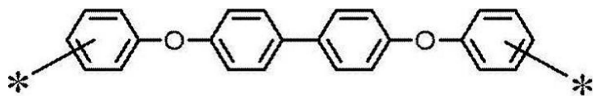


(7-1)

[0328]

[0329] 경화 수축의 역제의 관점에서는, 이들 중에서도, R¹¹¹은 하기 식 (4)로 나타나는 기를 포함하는 것이 바람직하고, 식 (4)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0330] [화학식 9]



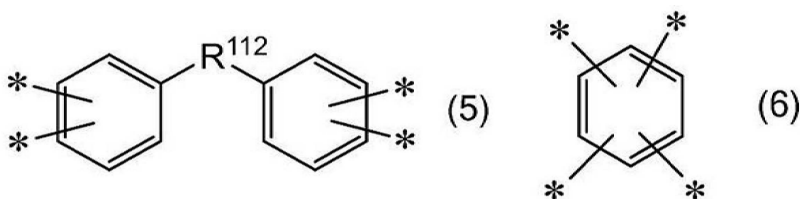
(4)

[0331]

[0332] 식 (4) 중, *는 각각, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0333] 식 (2)에 있어서의 R¹¹⁵는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 방향환을 포함하는 4가의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (5) 또는 식 (6)으로 나타나는 기가 보다 바람직하다. 식 (5) 또는 식 (6) 중, *는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0334] [화학식 10]



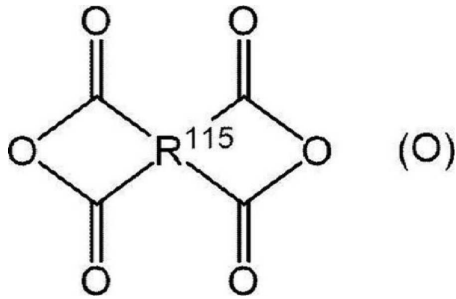
[0335]

[0336] 식 (5) 중, R¹¹²는 단결합 또는 2가의 연결기이며, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, 및 -NHCO-, 및, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -CO-, -S- 및 -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -CO-, -S- 및 -SO₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기인 것이 더 바람직하다.

[0337] R¹¹⁵는, 구체적으로는, 테트라카복실산 이무수물로부터 무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 폴리이미드 전구체는, R¹¹⁵에 해당하는 구조로서, 테트라카복실산 이무수물 잔기를, 1종만 포함해도 되고, 2종 이상 포함해도 된다.

[0338] 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (0)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0339] [화학식 11]



[0340]

[0341] 식 (0) 중, R^{115} 는, 4개의 유기기를 나타낸다. R^{115} 의 바람직한 범위는 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0342] 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는, 파이로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설파이드테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설폰테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(2,3-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인 이무수물, 1,3-다이페닐헥사플루오로프로페인-3,3,4,4-테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,6-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,9,10-페틸렌테트라카복실산 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,8,9,10-페난트렌테트라카복실산 이무수물, 1,1-비스(2,3-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,1-비스(3,4-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카복실산 이무수물, 및, 이들의 탄소수 1~6의 알킬 및 탄소수 1~6의 알콕시 유도체를 들 수 있다.

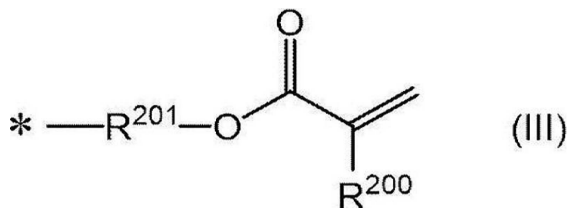
[0343] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0038에 기재된 테트라카복실산 이무수물 (DAA-1)~(DAA-5)도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0344] 식 (2)에 있어서, R^{111} 과 R^{115} 중 적어도 일방이 OH기를 갖는 것도 가능하다. 보다 구체적으로는, R^{111} 로서, 비스아미노페놀 유도체의 잔기를 들 수 있다.

[0345] 식 (2)에 있어서의 R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타낸다. 1개의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 환상 알킬기, 방향족기, 또는 폴리알킬렌옥시기를 포함하는 것이 바람직하다. 또, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 중합성기를 포함하는 것이 바람직하고, 양방이 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다. R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 2 이상의 중합성기를 포함하는 것도 바람직하다. 중합성기로서는, 열, 라디칼 등의 작용에 의하여, 가교 반응하는 것이 가능한 기이며, 라디칼 중합성기가 바람직하다. 중합성기의 구체예로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기, 알콕시메틸기, 하이드록시메틸기, 아실옥시메틸기, 에폭시기, 옥세탄일기, 벤즈옥사졸일기, 블록 아이소사이아네이트기, 아미노기를 들 수 있다. 폴리이미드 전구체가 갖는 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기가 바람직하다.

[0346] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 아이소알릴기, 2-메틸알릴기, 바이닐기와 직접 결합된 방향환을 갖는 기(예를 들면, 바이닐페닐기 등), (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기, 하기 식 (III)으로 나타나는 기 등을 들 수 있으며, 하기 식 (III)으로 나타나는 기가 바람직하다.

[0347] [화학식 12]



[0348]

[0349] 식 (III)에 있어서, R^{200} 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 메틸올기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0350] 식 (III)에 있어서, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0351] 식 (III)에 있어서, R^{201} 은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 사이클로알킬렌기 또는 폴리알킬렌옥시기를 나타낸다.

[0352] 적합한 R^{201} 의 예는, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기, 도데카메틸렌기 등의 알킬렌기, 1,2-뷰테인다이일기, 1,3-뷰테인다이일기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 폴리알킬렌옥시기를 들 수 있고, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 알킬렌기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 사이클로헥실기, 폴리알킬렌옥시기가 보다 바람직하며, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 알킬렌기, 또는 폴리알킬렌옥시기가 더 바람직하다.

[0353] 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌옥시기란, 알킬렌옥시기가 2 이상 직접 결합된 기를 말한다. 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 복수의 알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌기는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0354] 폴리알킬렌옥시기가, 알킬렌기가 상이한 복수 종의 알킬렌옥시기를 포함하는 경우, 폴리알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌옥시기의 배열은, 랜덤인 배열이어도 되고, 블록을 갖는 배열이어도 되며, 교호 등의 패턴을 갖는 배열이어도 된다.

[0355] 상기 알킬렌기의 탄소수(알킬렌기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 탄소수를 포함한다)는, 2 이상인 것이 바람직하고, 2~10인 것이 보다 바람직하며, 2~6인 것이 보다 바람직하고, 2~5인 것이 더 바람직하며, 2~4인 것이 한층 바람직하고, 2 또는 3인 것이 특히 바람직하며, 2인 것이 가장 바람직하다.

[0356] 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0357] 또, 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 알킬렌옥시기의 수(폴리알킬렌옥시기의 반복수)는, 2~20이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다.

[0358] 폴리알킬렌옥시기로서는, 용제 용해성 및 내용제성의 관점에서는, 폴리에틸렌옥시기, 폴리프로필렌옥시기, 폴리트라이메틸렌옥시기, 폴리테트라메틸렌옥시기, 또는, 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합된 기가 바람직하고, 폴리에틸렌옥시기 또는 폴리프로필렌옥시기가 보다 바람직하며, 폴리에틸렌옥시기가 더 바람직하다. 상기 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합된 기에 있어서, 에틸렌옥시기와 프로필렌옥시기는 랜덤으로 배열되어 있어도 되고, 블록을 형성하여 배열되어 있어도 되며, 교호 등의 패턴상으로 배열되어 있어도 된다. 이들 기에 있어서의 에틸렌옥시기 등의 반복수의 바람직한 양태는 상술과 같다.

[0359] 식 (2)에 있어서, R^{113} 이 수소 원자인 경우, 또는, R^{114} 가 수소 원자인 경우, 폴리이미드 전구체는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3급 아민 화합물과 상대염을 형성하고 있어도 된다. 이와 같은 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3급 아민 화합물의 예로서는, N,N-다이메틸아미노프로필메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0360] 식 (2)에 있어서, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이, 산분해성기 등의 극성 변환기여도 된다. 산분해성기로서는, 산의 작용으로 분해되어, 페놀성 하이드록시기, 카복시기 등의 알칼리 가용성기를 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 아세탈기, 케탈기, 실릴기, 실릴에터기, 제3급 알킬에스터기 등이 바람직하고, 노광 감도의 관점에서는, 아세탈기 또는 케탈기가 보다 바람직하다.

[0361] 산분해성기의 구체예로서는, tert-뷰톡시카보닐기, 아이소프로폭시카보닐기, 테트라하이드로피란일기, 테트라하

이드로푸란일기, 에톡시에틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, 트라이메틸실릴기, tert-부톡시카보닐메틸기, 트라이메틸실릴에터기 등을 들 수 있다. 노광 감도의 관점에서는, 에톡시에틸기, 또는, 테트라하이드로푸란일기가 바람직하다.

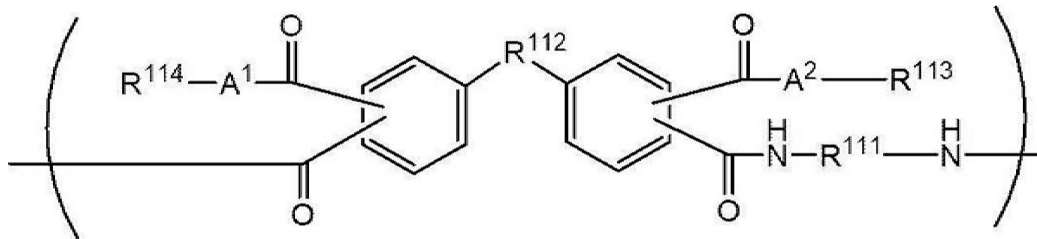
[0362] 또, 폴리이미드 전구체는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 전구체 중의 불소 원자 함량은, 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0363] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리이미드 전구체는, 실록세인 구조를 갖는 지방족기와 공중합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 다이아민으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 이용하는 양태를 들 수 있다.

[0364] 식 (2)로 나타나는 반복 단위는, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체 중 적어도 1종이, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 갖는 전구체인 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체가 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 포함함으로써, 노광 레티튜드의 폭을 보다 넓히는 것이 가능해진다.

[0365] 식 (2-A)

[0366] [화학식 13]



[0367]

[0368] 식 (2-A) 중, A^1 및 A^2 는, 산소 원자를 나타내고, R^{111} 및 R^{112} 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타내며, R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방은, 중합성기를 포함하는 기이며, 양방이 중합성기를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

[0369] A^1 , A^2 , R^{111} , R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 식 (2)에 있어서의 A^1 , A^2 , R^{111} , R^{113} 및 R^{114} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다. R^{112} 는, 식 (5)에 있어서의 R^{112} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0370] 폴리이미드 전구체는, 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 1종 포함하고 있어도 되지만, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 또, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 구조 이성체를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리이미드 전구체는, 상기 식 (2)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함해도 되는 것은 말할 필요도 없다.

[0371] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체의 일 실시형태로서, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 함유량이, 전체 반복 단위의 50몰% 이상인 양태를 들 수 있다. 상기 합계 함유량은, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 90몰% 초과인 것이 특히 바람직하다. 상기 합계 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 말단을 제외한 폴리이미드 전구체에 있어서의 모든 반복 단위가, 식 (2)로 나타나는 반복 단위여도 된다.

[0372] 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량(M_w)은, 바람직하게는 5,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 10,000~50,000이며, 더 바람직하게는 15,000~40,000이다. 또, 수평균 분자량(M_n)은, 바람직하게는 2,000~40,000이고, 보다 바람직하게는 3,000~30,000이며, 더 바람직하게는 4,000~20,000이다.

[0373] 상기 폴리이미드 전구체의 분자량의 분산도는, 1.5 이상이 바람직하고, 1.8 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 7.0 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하다.

[0374] 본 명세서에 있어서, 분자량의 분산도란, 중량 평균 분자량/수평균 분자량에 의하여 산출되는 값이다.

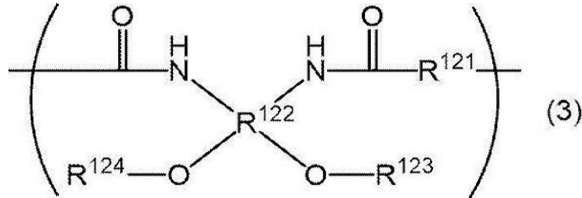
[0375] 또, 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리이미드 전구체를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 상기 복수 종의 폴리이미드 전구체를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위

내인 것도 바람직하다.

[0376] [폴리벤즈옥사졸 전구체]

[0377] 본 발명에서 이용하는 폴리벤즈옥사졸 전구체는, 그 구조 등에 대하여 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는 하기 식 (3)으로 나타나는 반복 단위를 포함한다.

[0378] [화학식 14]



[0379]

[0380] 식 (3) 중, R^{121} 은, 2가의 유기기를 나타내고, R^{122} 는, 4가의 유기기를 나타내며, R^{123} 및 R^{124} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0381] 식 (3)에 있어서, R^{123} 및 R^{124} 는, 각각, 식 (2)에 있어서의 R^{113} 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다. 즉, 적어도 일방은, 중합성기인 것이 바람직하다.

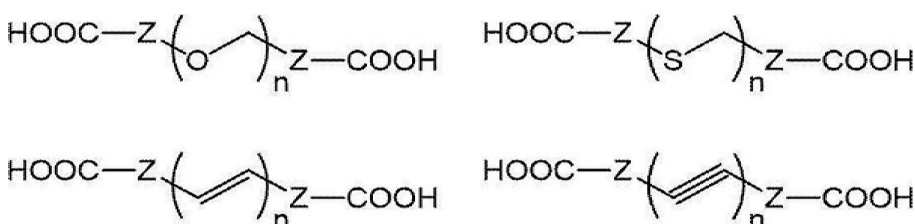
[0382] 식 (3)에 있어서, R^{121} 은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 지방족기 및 방향족기 중 적어도 일방을 포함하는 기가 바람직하다. 지방족기로서는, 직쇄의 지방족기가 바람직하다. R^{121} 은, 다이카복실산 잔기가 바람직하다. 다이카복실산 잔기는, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0383] 다이카복실산 잔기로서는, 지방족기를 포함하는 다이카복실산 및 방향족기를 포함하는 다이카복실산 잔기가 바람직하고, 방향족기를 포함하는 다이카복실산 잔기가 보다 바람직하다.

[0384] 지방족기를 포함하는 다이카복실산으로서, 직쇄 또는 분기(바람직하게는 직쇄)의 지방족기를 포함하는 다이카복실산이 바람직하고, 직쇄 또는 분기(바람직하게는 직쇄)의 지방족기와 2개의 $-COOH$ 로 이루어지는 다이카복실산이 보다 바람직하다. 직쇄 또는 분기(바람직하게는 직쇄)의 지방족기의 탄소수는, 2~30인 것이 바람직하고, 2~25인 것이 보다 바람직하며, 3~20인 것이 더 바람직하고, 4~15인 것이 한층 바람직하며, 5~10인 것이 특히 바람직하다. 직쇄의 지방족기는 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0385] 직쇄의 지방족기를 포함하는 다이카복실산으로서, 말론산, 다이메틸말론산, 에틸말론산, 아이소프로필말론산, 다이-n-뷰틸말론산, 석신산, 테트라플루오로석신산, 메틸석신산, 2,2-다이메틸석신산, 2,3-다이메틸석신산, 다이메틸메틸석신산, 글루타르산, 헥사플루오로글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,2-다이메틸글루타르산, 3,3-다이메틸글루타르산, 3-에틸-3-메틸글루타르산, 아디프산, 옥타플루오로아디프산, 3-메틸아디프산, 피멜산, 2,2,6,6-테트라메틸피멜산, 수베르산, 도데카플루오로수베르산, 아젤라산, 세바스산, 헥사데카플루오로세바스산, 1,9-노네인 이산, 도데케인 이산, 트라이데케인 이산, 테트라데케인 이산, 펜타데케인 이산, 헥사데케인 이산, 헵타데케인 이산, 옥타데케인 이산, 노나데케인 이산, 아이코세인 이산, 헨아이코세인 이산, 도코세인 이산, 트리코세인 이산, 테트라코세인 이산, 펜타코세인 이산, 헥사코세인 이산, 헵타코세인 이산, 옥타코세인 이산, 노나코세인 이산, 트리아콘테인 이산, 헨트리아콘테인 이산, 도트리아콘테인 이산, 다이글라이콜산, 또한 하기 식으로 나타나는 다이카복실산 등을 들 수 있다.

[0386] [화학식 15]



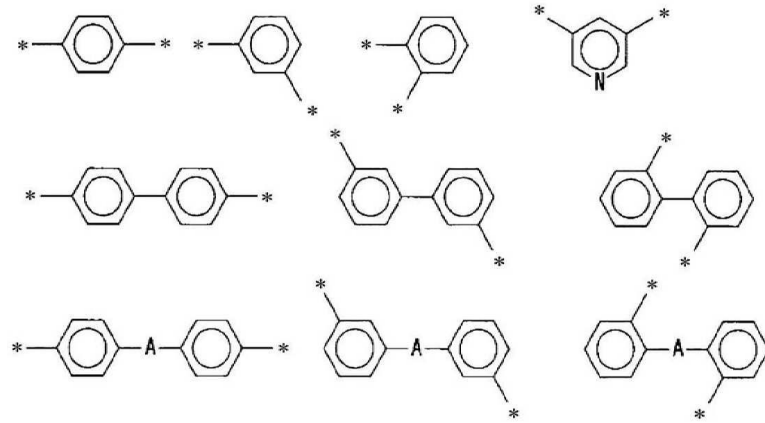
[0387]

[0388] (식 중, Z는 탄소수 1~6의 탄화 수소기이며, n은 1~6의 정수이다.)

[0389] 방향족기를 포함하는 다이카복실산으로서, 이하의 방향족기를 갖는 다이카복실산이 바람직하고, 이하의 방향

족기를 갖는 기와 2개의 -COOH만으로 이루어지는 다이카복실산이 보다 바람직하다.

[화학식 16]



식 중, A는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, 및, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, *는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

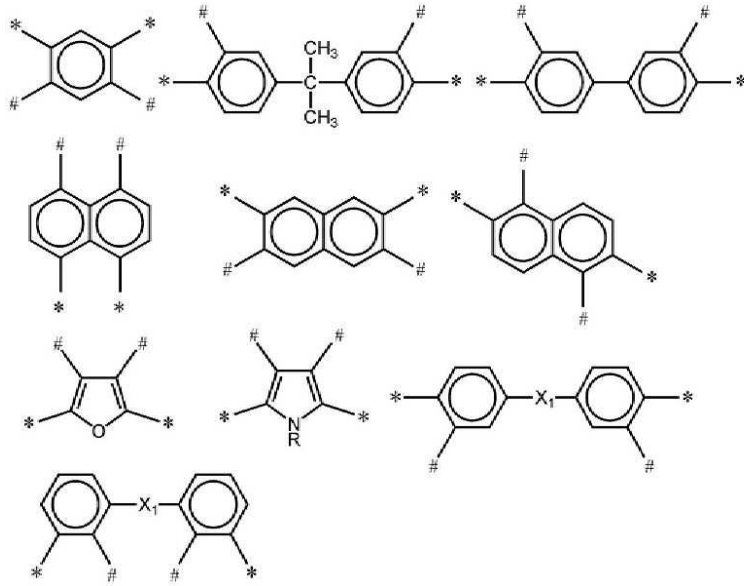
방향족기를 포함하는 다이카복실산의 구체예로서는, 4,4'-카보닐다이벤조산 및 4,4'-다이카복시다이페닐에터, 테레프탈산을 들 수 있다.

식 (3)에 있어서, R^{122} 는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 상기 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

R^{122} 는, 또, 비스아미노페놀 유도체 유래의 기인 것이 바람직하고, 비스아미노페놀 유도체 유래의 기로서는, 예를 들면, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시바이페닐, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시바이페닐, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시다이페닐설폰, 비스-(3-아미노-4-하이드록시페닐)메테인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스-(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스-(4-아미노-3-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 비스-(4-아미노-3-하이드록시페닐)메테인, 2,2-비스-(4-아미노-3-하이드록시페닐)프로페인, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시벤조페논, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시벤조페논, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시다이페닐에터, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시다이페닐에터, 1,4-다이아미노-2,5-다이하이드록시벤젠, 1,3-다이아미노-2,4-다이하이드록시벤젠, 1,3-다이아미노-4,6-다이하이드록시벤젠 등을 들 수 있다. 이들 비스아미노페놀은, 단독으로, 혹은 혼합하여 사용해도 된다.

비스아미노페놀 유도체 중, 하기 방향족기를 갖는 비스아미노페놀 유도체가 바람직하다.

[0397] [화학식 17]

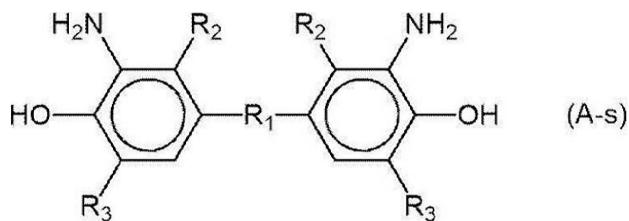


[0398]

[0399] 식 중, X_1 은, $-O-$, $-S-$, $-C(CF_3)_2-$, $-CH_2-$, $-SO_2-$, $-NHCO-$ 를 나타내고, * 및 #은 각각, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다. R은 수소 원자 또는 1가의 치환기를 나타내며, 수소 원자 또는 탄화 수소기가 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기가 보다 바람직하다. 또, R^{122} 는, 상기 식에 의하여 나타나는 구조인 것도 바람직하다. R^{122} 가, 상기 식에 의하여 나타나는 구조인 경우, 합계 4개의 * 및 # 중, 어느 2개가 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 질소 원자와의 결합 부위이며, 또한, 다른 2개가 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 산소 원자와의 결합 부위인 것이 바람직하고, 2개의 *가 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 산소 원자와의 결합 부위이며, 또한, 2개의 #이 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 질소 원자와의 결합 부위이거나, 또는, 2개의 *가 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 질소 원자와의 결합 부위이고, 또한, 2개의 #이 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 산소 원자와의 결합 부위인 것이 보다 바람직하며, 2개의 *가 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 산소 원자와의 결합 부위이고, 또한, 2개의 #이 식 (3) 중의 R^{122} 가 결합되는 질소 원자와의 결합 부위인 것이 더 바람직하다.

[0400] 비스아미노페놀 유도체는, 식 (A-s)로 나타나는 화합물인 것도 바람직하다.

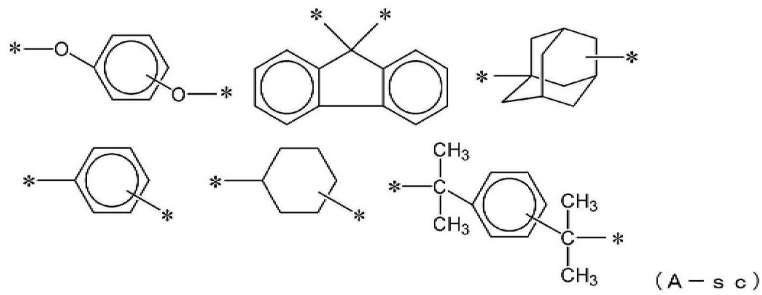
[0401] [화학식 18]



[0402]

[0403] 식 (A-s) 중, R_1 은, 수소 원자, 알킬렌, 치환 알킬렌, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-NHCO-$, 단결합, 또는 하기 식 (A-sc)의 군으로부터 선택되는 유기기이다. R_2 는, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 환상의 알킬기 중 어느 하나이며, 동일해도 되고 상이해도 된다. R_3 은 수소 원자, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 환상의 알킬기 중 어느 하나이며, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0404] [화학식 19]



[0405]

[0406] (식 (A-sc) 중, *는 상기 식 (A-s)로 나타나는 비스아미노페놀 유도체의 아미노페놀기의 방향환에 결합되는 것을 나타낸다.)

[0407] 상기 식 (A-s) 중, 페놀성 하이드록시기의 오쏘위, 즉, R₃에도 치환기를 갖는 것이, 아마이드 결합의 카보닐 탄소와 하이드록시기의 거리를 보다 접근시킨다고 생각되며, 저온에서 경화했을 때에 고환화율이 되는 효과가 더 높아지는 점에서, 특히 바람직하다.

[0408] 또, 상기 식 (A-s) 중, R₂가 알킬기이며, 또한 R₃이 알킬기인 것이, i선에 대한 고투명성과 저온에서 경화했을 때에 고환화율이라는 효과를 유지할 수 있어, 바람직하다.

[0409] 또, 상기 식 (A-s) 중, R₁이 알킬렌 또는 치환 알킬렌인 것이, 더 바람직하다. R₁에 관한 알킬렌 및 치환 알킬렌의 구체적인 예로서는, 탄소수 1~8의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 들 수 있지만, 그중에서도 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-가, i선에 대한 고투명성과 저온에서 경화했을 때의 고환화율이라는 효과를 유지하면서, 용제에 대하여 충분한 용해성을 갖는, 밸런스가 우수한 폴리벤즈옥사졸 전구체를 얻을 수 있는 점에서, 보다 바람직하다.

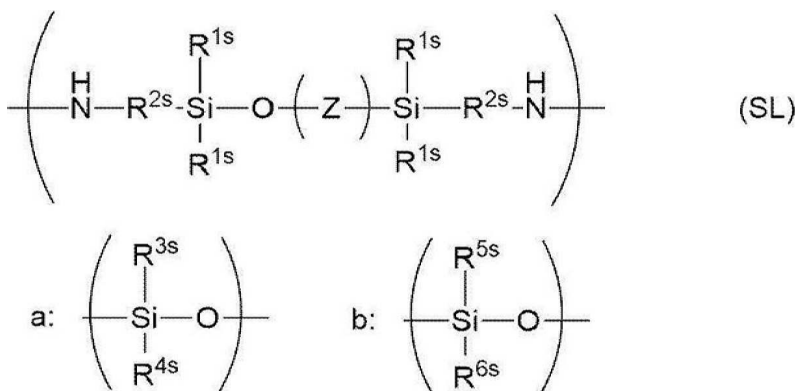
[0410] 상기 식 (A-s)로 나타나는 비스아미노페놀 유도체의 제조 방법으로서, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-256506호의 단락 번호 0085~0094 및 실시예 1(단락 번호 0189~0190)을 참고로 할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0411] 상기 식 (A-s)로 나타나는 비스아미노페놀 유도체의 구조의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2013-256506호의 단락 번호 0070~0080에 기재된 것을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 물론, 이들에 한정되는 것은 아닌 것은 말할 필요도 없다.

[0412] 폴리벤즈옥사졸 전구체는 상기 식 (3)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함해도 된다.

[0413] 폴리벤즈옥사졸 전구체는, 폐환에 따른 휨의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 하기 식 (SL)로 나타나는 다이아민 잔기를 다른 종류의 반복 단위로서 포함하는 것이 바람직하다.

[0414] [화학식 20]



[0415]

[0416] 식 (SL) 중, Z는, a 구조와 b 구조를 가지며, R^{1s}는, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화 수소기이고, R^{2s}는 탄소수 1~10의 탄화 수소기이며, R^{3s}, R^{4s}, R^{5s}, R^{6s} 중 적어도 하나는 방향족기이고, 나머지는 수소 원자 또는 탄소

수 1~30의 유기기이며, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. a 구조 및 b 구조의 중합은, 블록 중합이어도 되고 랜덤 중합이어도 된다. Z 부분의 몰%, a 구조는 5~95몰%, b 구조는 95~5몰%이며, a+b는 100몰%이다.

[0417] 식 (SL)에 있어서, 바람직한 Z로서는, b 구조 중의 R^{5s} 및 R^{6s} 가 페닐기인 것을 들 수 있다. 또, 식 (SL)로 나타나는 구조의 분자량은, 400~4,000인 것이 바람직하고, 500~3,000이 보다 바람직하다. 상기 분자량을 상기 범위로 함으로써, 보다 효과적으로, 폴리벤즈옥사졸 전구체의 탈수 폐환 후의 탄성물을 낮춰, 힘을 억제할 수 있는 효과와 용제 용해성을 향상시키는 효과를 양립시킬 수 있다.

[0418] 다른 종류의 반복 단위로서 식 (SL)로 나타나는 다이아민 잔기를 포함하는 경우, 테트라카복실산 이무수물로부터 무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기를 반복 단위로서 더 포함하는 것도 바람직하다. 이와 같은 테트라카복실산 잔기의 예로서는, 식 (2) 중의 R^{115} 의 예를 들 수 있다.

[0419] 폴리벤즈옥사졸 전구체의 중량 평균 분자량(M_w)은, 예를 들면, 바람직하게는 18,000~30,000이고, 보다 바람직하게는 20,000~29,000이며, 더 바람직하게는 22,000~28,000이다. 또, 수평균 분자량(M_n)은, 바람직하게는 7,200~14,000이고, 보다 바람직하게는 8,000~12,000이며, 더 바람직하게는 9,200~11,200이다.

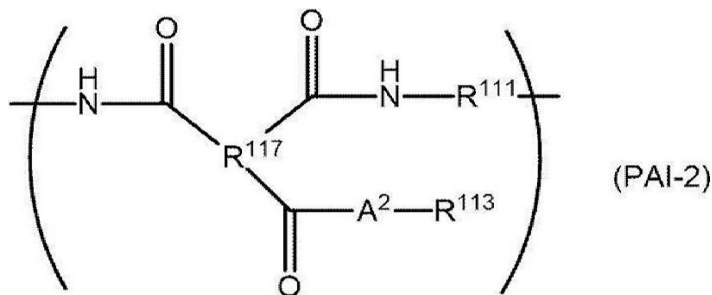
[0420] 상기 폴리벤즈옥사졸 전구체의 분자량의 분산도는, 1.4 이상인 것이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하며, 1.6 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리벤즈옥사졸 전구체의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 2.6 이하가 바람직하고, 2.5 이하가 보다 바람직하며, 2.4 이하가 더 바람직하고, 2.3 이하가 한층 바람직하며, 2.2 이하가 보다 한층 바람직하다.

[0421] 또, 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리벤즈옥사졸 전구체를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리벤즈옥사졸 전구체의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 상기 복수 종의 폴리벤즈옥사졸 전구체를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위 내인 것도 바람직하다.

[0422] [폴리아마이드이미드 전구체]

[0423] 폴리아마이드이미드 전구체는, 하기 식 (PAI-2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0424] [화학식 21]



[0425]

[0426] 식 (PAI-2) 중, R^{117} 은 3가의 유기기를 나타내고, R^{111} 은 2가의 유기기를 나타내며, A^2 는 산소 원자 또는 $-NR^z-$ 를 나타내고, R^{113} 은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, R^z 는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0427] 식 (PAI-2) 중, R^{117} 은, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족기, 환상의 지방족기, 및 방향족기, 복소 방향족기, 또는 단결합 혹은 연결기에 의하여 이들을 2 이상 연결한 기가 예시되며, 탄소수 2~20의 직쇄의 지방족기, 탄소수 3~20의 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 단결합 혹은 연결기에 의하여 이들을 2 이상 조합한 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 단결합 혹은 연결기에 의하여 탄소수 6~20의 방향족기를 2 이상 조합한 기가 보다 바람직하다.

[0428] 상기 연결기로서는, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-S(=O)_2-$, 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들을 2 이상 결합한 연결기가 바람직하고, $-O-$, $-S-$, 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들을 2 이상 결합한 연결기가 보다 바람직하다.

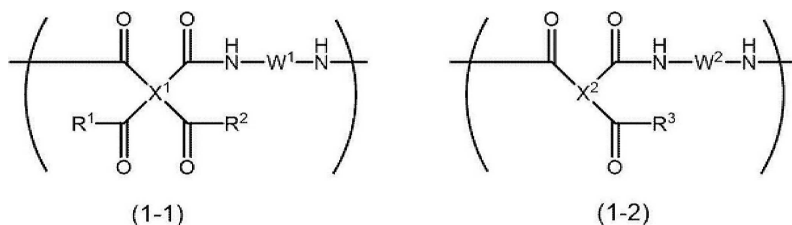
[0429] 상기 알킬렌기로서는, 탄소수 1~20의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알킬렌기가 더 바람직하다.

여 탄소수 6~20의 방향족기를 2 이상 조합한 기가 보다 바람직하다.

- [0447] 상기 연결기로서는, -O-, -S-, -C(=O)-, -S(=O)₂-, 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들을 2 이상 결합한 연결기가 바람직하고, -O-, -S-, 알킬렌기, 할로젠화 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 이들을 2 이상 결합한 연결기가 보다 바람직하다.
- [0448] 상기 알킬렌기로서는, 탄소수 1~20의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알킬렌기가 더 바람직하다.
- [0449] 상기 할로젠화 알킬렌기로서는, 탄소수 1~20의 할로젠화 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 할로젠화 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 할로젠화 알킬렌기가 보다 바람직하다. 또, 상기 할로젠화 알킬렌기에 있어서의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등을 들 수 있으며, 불소 원자가 바람직하다. 상기 할로젠화 알킬렌기는, 수소 원자를 갖고 있어도 되고, 수소 원자 모두가 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되지만, 수소 원자 모두가 할로젠 원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 바람직한 할로젠화 알킬렌기의 예로서는, (다이트라이플루오로메틸)메틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0450] 상기 아릴렌기로서는, 페닐렌기 또는 나프틸렌기가 바람직하고, 페닐렌기가 보다 바람직하며, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기가 더 바람직하다.
- [0451] 또, R¹¹⁶은 다이카복실산 화합물 또는 다이카복실산 다이할라이드 화합물로부터 유도되는 것이 바람직하다.
- [0452] 본 발명에 있어서, 카복시기를 2개 갖는 화합물을 다이카복실산 화합물, 할로젠화된 카복시기를 2개 갖는 화합물을 다이카복실산 다이할라이드 화합물이라고 한다.
- [0453] 다이카복실산 다이할라이드 화합물에 있어서의 카복시기는, 할로젠화되어 있으면 되지만, 예를 들면, 염소화되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 다이카복실산 다이할라이드 화합물은, 다이카복실산 다이클로라이드 화합물인 것이 바람직하다.
- [0454] 폴리아마이드이미드 전구체의 제조에 이용되는 할로젠화되어 있어도 되는 다이카복실산 화합물 또는 다이카복실산 다이할라이드 화합물로서는, 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족, 환상의 지방족 또는 방향족 다이카복실산 화합물 또는 다이카복실산 다이할라이드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0455] 이들 다이카복실산 화합물 또는 다이카복실산 다이할라이드 화합물은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.
- [0456] 구체적으로는, 다이카복실산 화합물 또는 다이카복실산 다이할라이드 화합물로서는, 탄소수 2~20의 직쇄의 지방족기, 탄소수 3~20의 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 단결합 혹은 연결기에 의하여 이들을 2 이상 조합한 기를 포함하는 다이카복실산 화합물 또는 다이카복실산 다이할라이드 화합물이 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 단결합 혹은 연결기에 의하여 탄소수 6~20의 방향족기를 2 이상 조합한 기를 포함하는 다이카복실산 화합물 또는 다이카복실산 다이할라이드 화합물이 보다 바람직하다.
- [0457] 또, 다이카복실산 화합물의 구체예로서는, 말론산, 다이메틸말론산, 에틸말론산, 아이소프로필말론산, 다이-n-뷰틸말론산, 석신산, 테트라플루오로석신산, 메틸석신산, 2,2-다이메틸석신산, 2,3-다이메틸석신산, 다이메틸메틸석신산, 글루타르산, 헥사플루오로글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,2-다이메틸글루타르산, 3,3-다이메틸글루타르산, 3-에틸-3-메틸글루타르산, 아디프산, 옥타플루오로아디프산, 3-메틸아디프산, 피멜산, 2,2,6,6-테트라메틸피멜산, 수베르산, 도데카플루오로수베르산, 아젤라산, 세바스산, 헥사데카플루오로세바스산, 1,9-노네인 이산, 도데케인 이산, 트라이데케인 이산, 테트라데케인 이산, 펜타데케인 이산, 헥사데케인 이산, 헵타데케인 이산, 옥타데케인 이산, 노나데케인 이산, 아이코세인 이산, 헥사이코세인 이산, 도코세인 이산, 트리코세인 이산, 테트라코세인 이산, 펜타코세인 이산, 헥사코세인 이산, 헵타코세인 이산, 옥타코세인 이산, 노나코세인 이산, 트라이아콘테인 이산, 헥트라이아콘테인 이산, 도트라이아콘테인 이산, 다이글라이콜산, 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 4,4'-바이페닐카복실산, 4,4'-바이페닐카복실산, 4,4'-다이카복시다이페닐에터, 벤조페논-4,4'-다이카복실산 등을 들 수 있다.
- [0458] 다이카복실산 다이할라이드 화합물의 구체예로서는, 상기 다이카복실산 화합물의 구체예에 있어서의 2개의 카복시기를 할로젠화한 구조의 화합물을 들 수 있다.

- [0459] 식 (PAI-1) 중, R^{111} 은 상술한 식 (2)에 있어서의 R^{111} 과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0460] 또, 폴리아마이드이미드 전구체는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리아마이드이미드 전구체 중의 불소 원자 함유량은, 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.
- [0461] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리아마이드이미드 전구체는, 실록세인 구조를 갖는 지방족기와 공중합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸헨타실록세인 등을 이용하는 양태를 들 수 있다.
- [0462] 본 발명에 있어서의 폴리아마이드이미드 전구체의 일 실시형태로서, 식 (PAI-2)로 나타나는 반복 단위, 식 (PAI-1)로 나타나는 반복 단위, 및, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위의 50몰% 이상인 양태를 들 수 있다. 상기 합계 함유량은, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 90몰% 초과인 것이 특히 바람직하다. 상기 합계 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 말단을 제외한 폴리아마이드이미드 전구체에 있어서의 모든 반복 단위가, 식 (PAI-2)로 나타나는 반복 단위, 식 (PAI-1)로 나타나는 반복 단위, 및, 식 (2)로 나타나는 반복 단위 중 어느 하나여도 된다.
- [0463] 또, 본 발명에 있어서의 폴리아마이드이미드 전구체의 다른 일 실시형태로서, 식 (PAI-2)로 나타나는 반복 단위, 및, 식 (PAI-1)로 나타나는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위의 50몰% 이상인 양태를 들 수 있다. 상기 합계 함유량은, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 90몰% 초과인 것이 특히 바람직하다. 상기 합계 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 말단을 제외한 폴리아마이드이미드 전구체에 있어서의 모든 반복 단위가, 식 (PAI-2)로 나타나는 반복 단위, 또는, 식 (PAI-1)로 나타나는 반복 단위 중 어느 하나여도 된다.
- [0464] 폴리아마이드이미드 전구체의 중량 평균 분자량(M_w)은, 바람직하게는 2,000~500,000이고, 보다 바람직하게는 5,000~100,000이며, 더 바람직하게는 10,000~50,000이다. 또, 수평균 분자량(M_n)은, 바람직하게는 800~250,000이고, 보다 바람직하게는, 2,000~50,000이며, 더 바람직하게는, 4,000~25,000이다.
- [0465] 폴리아마이드이미드 전구체의 분자량의 분산도는, 1.5 이상이 바람직하고, 1.8 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리아마이드이미드 전구체의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 7.0 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하다.
- [0466] 또, 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리아마이드이미드 전구체를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리아마이드이미드 전구체의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 상기 복수 종의 폴리아마이드이미드 전구체를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위 내인 것도 바람직하다.
- [0467] 또, 이들 중에서도, 특정 수지는, 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위 및 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위 중 적어도 일방을 갖는 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0468] 여기에서, 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위는 상술한 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 바람직한 일 양태이며, 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위는 상술한 식 (PAI-2)로 나타나는 반복 단위의 바람직한 일 양태이다.

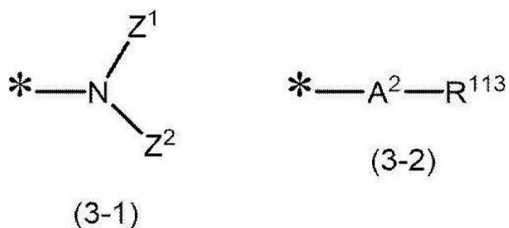
[0469] [화학식 23]



- [0470]
- [0471] 식 (1-1) 또는 식 (1-2) 중, W^1 은, 2가의 유기기를 나타내고, X^1 은, 4가의 유기기를 나타내며, R^1 ~ R^2 은, 각각 독립적으로, 하기 식 (3-1)로 나타나는 기, 또는, 식 (3-2)로 나타나는 기를 나타내고, W^2 는 2가의 유기기를 나타내며, X^2 는 3가의 유기기를 나타내고, 수지는, 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위로서 R^1 및 R^2 중 적어도 일방이 식 (3-1)로 나타나는 기인 반복 단위, 및, 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위로서 R^3 이 식 (3-1)로 나타나는 기인 반

복 단위로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 반복 단위를 포함한다.

[0472] [화학식 24]



식 (3-1), 식 (3-2) 중, Z^1 및 Z^2 는, 각각 독립적으로 유기기를 나타내고, Z^1 과 Z^2 는 결합하여 환 구조를 형성해도 되며, A^2 는 산소 원자 또는 -NH-를 나타내고, R^{113} 은, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

또, 식 (1-1)에 있어서, R^1 및 R^2 가 모두 식 (3-1)로 나타나는 기인 경우, R^1 과 R^2 는 각각이 식 (3-1)로 나타나는 기에 해당하는 기이면 되며, R^1 및 R^2 는 동일한 기여도 되고, 상이한 기여도 된다.

식 (1-1)에 있어서, R^1 및 R^2 가 모두 식 (3-2)로 나타나는 기인 경우, R^1 과 R^2 는 각각이 식 (3-2)로 나타나는 기에 해당하는 기이면 되며, R^1 및 R^2 는 동일한 기여도 되고, 상이한 기여도 된다.

이와 같은 양태에 의하면, 특정 수지의 환화(폐환)에 의하여 식 (3-1)로 나타나는 구조로부터 염기가 발생하여, 폐환이 더 촉진되기 때문에, 180℃ 이하라는 저온에서의 가열에 의하여 얻어진 경화물이어도, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어진다고 생각된다.

또, 예를 들면 후술하는 염기 발생제를 이용한 경우에는, 염기 발생제의 염기를 발생한 후의 잔존물이 경화물 중에 잔존하는 경우가 있다. 그러나, 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위 및 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위 중 적어도 일방을 갖는 수지이면, 잔존하는 것은 폐환 후의 수지이다. 그 때문에, 가열 공정 후에 막에 저분자 화합물이 잔존하는 것이 해소되어, 금속과의 밀착성이 보다 향상된다고 생각된다.

특정 수지가 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위 및 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위 중 적어도 일방을 갖는 경우, 특정 수지는, 120~180℃ 중 어느 하나의 온도에서 염기를 발생하는 것이 바람직하다.

또, 특정 수지는 상기 가열 공정에 있어서의 가열에 있어서 염기를 발생하는 것이 바람직하다.

특정 수지가 소정 온도 X℃에서 염기를 발생하는지 아닌지는, 하기 방법에 의하여 판단된다.

1몰의 특정 수지를 밀폐 용기 중 1기압하, 상기 X℃, 3시간의 가열 후에, HPLC(고속 액체 크로마토그래피) 등의 방법으로 분해량을 정량하여, 염기가 발생하는지 아닌지를 판정할 수 있다. 상기 염기의 발생량은 0.1몰 이상인 것이 바람직하고, 0.5몰 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 염기의 발생량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1000몰 이하로 할 수 있다.

특정 수지로부터 발생하는 염기의 분자량은, 40~1,000인 것이 바람직하고, 40~500인 것이 보다 바람직하며, 50~400인 것이 더 바람직하다.

상기 피리딘 구조를 갖는 염기의 1기압하에 있어서의 비점은, 50~600℃가 바람직하고, 50~500℃가 보다 바람직하며, 50~450℃가 더 바람직하다.

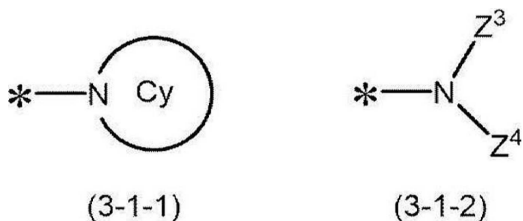
발생하는 염기는, 공액산의 pKa가 0 이상인 염기가 바람직하고, 3 이상인 염기가 보다 바람직하며, 6 이상인 염기가 보다 바람직하다. 상기 공액산의 pKa의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 30 이하인 것이 바람직하다.

pKa란, 산으로부터 수소 이온이 방출되는 해리 반응을 생각하고, 그 평형 상수 Ka를 그 음의 상용 대수 pKa에 의하여 나타낸 것이다. 본 명세서에 있어서, pKa는, 특별히 설명하지 않는 한, ACD/ChemSketch(등록 상표)에 의한 계산값으로 한다.

상기 공액산의 pKa가 복수 존재하는 경우, 적어도 하나가 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

식 (1-1) 중, X^1 은 식 (2) 중의 R^{115} 와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

- [0489] 식 (1-1) 중, W^1 은 식 (2) 중의 R^{111} 과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0490] 식 (3-1) 중, Z^1 및 Z^2 는, 각각 독립적으로 유기기를 나타내고, 탄화 수소기, 또는, 탄화 수소기와, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$, $-S(=O)_2-$ 및 $-NR^N-$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기의 조합에 의하여 나타나는 기가 바람직하고, 탄화 수소기, 또는, 탄화 수소기와 $-O-$ 의 조합에 의하여 나타나는 기가 바람직하다. R^N 은 상술한 바와 같다.
- [0491] 상기 탄화 수소기로서는, 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기 중 어느 것이어도 되지만, 지방족 탄화 수소기가 바람직하고, 포화 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하다.
- [0492] 상기 지방족 탄화 수소기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 1~10이 보다 바람직하며, 1~8이 더 바람직하다.
- [0493] 또, 상기 지방족 탄화 수소기는, 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 중 어느 구조여도 되고, 이들의 조합에 의하여 나타나는 구조여도 된다.
- [0494] 상기 방향족 탄화 수소기의 탄소수는, 6~20이 바람직하고, 6~10이 보다 바람직하며, 6이 더 바람직하다.
- [0495] 상기 탄화 수소기는, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위 내에서 공지의 치환기를 가져도 된다.
- [0496] 또, Z^1 및 Z^2 중 적어도 일방이 중합성기를 갖는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0497] 중합성기로서는, 라디칼 중합성기, 에폭시기, 옥세탄일기, 메틸올기, 알콕시메틸기 등을 들 수 있으며, 라디칼 중합성기가 바람직하다.
- [0498] 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화기를 갖는 기가 바람직하고, (메트)아크릴옥시기, (메트)아크릴아마이드기, 바이닐페닐기, 말레이미드기, 스타이릴기, 바이닐기, (메트)알릴기 등을 들 수 있다.
- [0499] 이들 중에서도, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴옥시기이 바람직하다.
- [0500] 이들 중합성기는, 식 (3-1) 중의 질소 원자와 직접 결합하고 있어도 되고, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기) 등의 연결기를 개재하여 결합하고 있어도 된다.
- [0501] 또, 식 (3-1) 중, Z^1 및 Z^2 는 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.
- [0502] 형성되는 환 구조로서는, 방향족환 구조여도 되고 지방족환 구조여도 되지만, 지방족환 구조인 것이 바람직하며, 포화 지방족환 구조인 것이 보다 바람직하다.
- [0503] 상기 환 구조로서는, 탄소수 2~10의 환상 아민이 바람직하고, 예를 들면, 피롤리딘환, 피페리딘환, 모폴린환, 옥타하이드로인돌환, 옥타하이드로아이소인돌환, 피롤환, 피리딘환 등을 들 수 있으며, 피롤리딘환, 피페리딘환 또는 모폴린환이 바람직하다.
- [0504] 또, 상기 환 구조는 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에 있어서 치환기를 가져도 된다. 치환기로서는, 탄화 수소기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 치환기에 의하여 치환된 환 구조로서는, 예를 들면, 다이메틸피페리딘환 등을 들 수 있다.
- [0505] 식 (3-1)로 나타나는 기는, 하기 식 (3-1-1) 또는 식 (3-1-2)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.
- [0506] [화학식 25]



- [0507]
- [0508] 식 (3-1-1) 중, Cy는 지방족환 구조 또는 방향족환 구조를 나타내고, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.
- [0509] 식 (3-1-2) 중, Z^3 및 Z^4 는 각각 독립적으로, 알킬기를 나타내고, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0510] 식 (3-1-1) 중, Cy로 나타나는 환 구조는, 지방족환 구조인 것이 바람직하고, 포화 지방족환 구조인 것이 보다 바람직하다.

[0511] 상기 Cy로 나타나는 환 구조로서는, 예를 들면, 피롤리딘환, 피페리딘환, 모폴린환, 옥타하이드로인돌환, 옥타하이드로아이소인돌환, 피롤환, 피리딘환 등을 들 수 있고, 피롤리딘환, 피페리딘환 또는 모폴린환이 바람직하다.

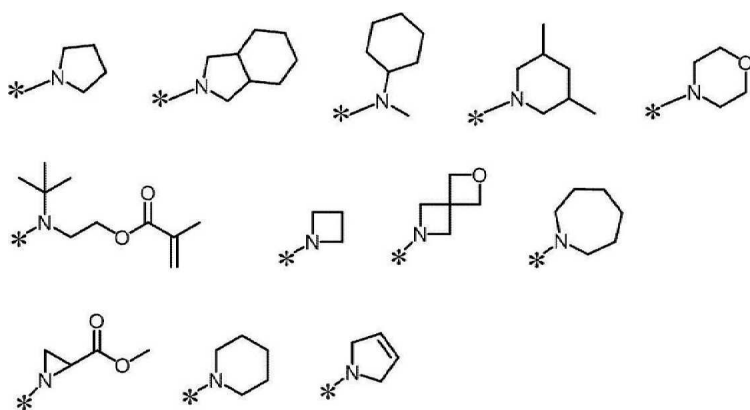
[0512] 또, 상기 Cy로 나타나는 환 구조는 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에 있어서 치환기를 가져도 된다. 치환기로서는, 탄화 수소기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 치환기에 의하여 치환된 환 구조로서는, 예를 들면, 다이메틸피페리딘환 등을 들 수 있다.

[0513] 식 (3-1-2) 중, Z^3 및 Z^4 는 각각 독립적으로, 알킬기를 나타내며, 탄소수 1~20의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~8의 알킬기가 더 바람직하다.

[0514] 상기 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상 또는 환상 중 어느 구조여도 되고, 이들의 조합에 의하여 나타나는 구조여도 된다.

[0515] 식 (3-1)로 나타나는 기의 구체예로서는 하기를 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0516] [화학식 26]



[0517]

[0518] 식 (3-2) 중, A^2 는 산소 원자가 바람직하다.

[0519] 식 (3-2) 중, R^{113} 은 식 (2) 중의 R^{113} 과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0520] 특정 수지가 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 경우, 특정 수지는 다른 반복 단위를 더 포함해도 된다.

[0521] 특정 수지가 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 경우, 특정 수지에 포함되는 전체 반복 단위에 대한 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위의 함유량이 50몰% 이상인 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.

[0522] 또, 상기 함유량은, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0523] 상기 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100몰%여도 된다.

[0524] 식 (1-2) 중, W^2 및 R^3 은 각각, 식 (1-1) 중의 W^1 및 R^2 와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0525] 식 (1-2) 중, X^2 는 상술한 식 (PAI-2)에 있어서의 R^{117} 과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0526] 특정 수지가 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 경우, 특정 수지는, 다른 반복 단위를 더 포함해도 된다.

[0527] 다른 반복 단위로서는, 상술한 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위, 상술한 식 (PAI-1)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0528] 특정 수지가 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 경우, 특정 수지에 포함되는 전체 반복 단위에 대한 식

(1-2)로 나타나는 반복 단위, 식 (1-1)로 나타나는 반복 단위, 및, 식 (PAI-1)로 나타나는 반복 단위의 함유량이 50몰% 이상인 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.

- [0529] 또, 상기 함유량은, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0530] 또, 특정 수지가 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 경우, 특정 수지에 포함되는 전체 반복 단위에 대한 식 (1-2)로 나타나는 반복 단위의 함유량이 50몰% 이상인 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0531] 또, 상기 함유량은, 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0532] 상기 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100몰%여도 된다.
- [0533] 특정 수지에 포함되는 식 (3-1)로 나타나는 기, 및, 식 (3-2)로 나타나는 기의 총 몰양에 대한, 식 (3-1)로 나타나는 기의 총 몰양의 비율은, 0.1몰% 이상인 것이 바람직하고, 5몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10몰% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0534] 상기 (3-2)로 나타나는 기의 총 몰양, 및, 식 (3-1)로 나타나는 기의 총 몰양은, 예를 들면 NMR(핵자기 공명 장치)에 의하여 산출할 수 있다.
- [0535] 또, 내약품성, 패턴 형성성을 향상시키는 이유에서, 특정 수지에 포함되는 식 (3-1)로 나타나는 기, 및, 식 (3-2)로 나타나는 기의 총 몰양에 대한 식 (3-1)로 나타나는 기의 몰양의 비율은, 99.9몰% 이하인 것이 바람직하고, 95몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이하인 것이 더 바람직하고, 80몰% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0536] 또, 폴리이미드 전구체 수지, 폴리아마이드이미드 전구체 수지의 환화를 촉진하며, 가열 공정에 있어서의 가열 온도를 저온화하여, 파단 신도를 향상시키는 이유에서, 특정 수지에 포함되는 식 (3-1)로 나타나는 기, 및, 식 (3-2)로 나타나는 기의 총 몰양에 대한 식 (3-1)로 나타나는 기의 몰양의 비율이, 80몰% 이상인 것이 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 95몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 98몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. 특정 수지에 포함되는 식 (3-1)로 나타나는 기, 및, 식 (3-2)로 나타나는 기의 총 몰양에 대한 식 (3-1)로 나타나는 기의 몰양의 비율은 100몰%인 양태도 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0537] 또, 특정 수지의 총 질량에 대한 특정 수지에 포함되는 식 (3-1)로 나타나는 기의 함유 몰량은, 0.001~10mmol/g인 것이 바람직하고, 0.01~5mmol/g인 것이 보다 바람직하며, 0.1~3mmol/g인 것이 더 바람직하다.
- [0538] 또, 특정 수지의 총 질량에 대한 특정 수지에 포함되는 식 (3-1)로 나타나는 기의 함유 질량은, 0.1~70%인 것이 바람직하고, 0.5~40%인 것이 보다 바람직하며, 1~20%인 것이 더 바람직하다.
- [0539] [폴리이미드 전구체 등의 제조 방법]
- [0540] 폴리이미드 전구체 등은, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민을 반응시켜 폴리암산을 얻고, 축합제 또는 알킬화제를 이용하여 에스터화하는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻으며, 그 후 다이아민과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 나머지의 다이카복실산을 할로젠화제를 이용하여 산할로젠화하여, 다이아민과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용하여 얻을 수 있다. 상기 제조 방법 중, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 나머지의 다이카복실산을 할로젠화제를 이용하여 산할로젠화하여, 다이아민과 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.
- [0541] 상기 축합제로서는, 예를 들면 다이사이클로헥실카보다이이미드, 다이아이소프로필카보다이이미드, 1-에톡시카보닐-2-에톡시-1,2-다이하이드로퀴놀린, 1,1-카보닐다이옥시-다이-1,2,3-벤조트라이아졸, N,N'-다이석신이미딜 카보네이트, 무수 트라이플루오로아세트산 등을 들 수 있다.
- [0542] 상기 알킬화제로서는, N,N-다이메틸폼아마이드다이메틸아세탈, N,N-다이메틸폼아마이드다이에틸아세탈, N,N-다이알킬폼아마이드다이알킬아세탈, 오쏘폼산 트라이메틸, 오쏘폼산 트라이에틸 등을 들 수 있다.
- [0543] 상기 할로젠화제로서는, 염화 싸이오닐, 염화 옥사릴, 옥시 염화 인 등을 들 수 있다.
- [0544] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는 1종

이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0545] 유기 용제로서는, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 피리딘, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터(다이글라임), N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 프로피온산 에틸, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸폼아마이드, 테트라하이드로퓨란, γ-부티로락톤 등이 예시된다.

[0546] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 염기성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 염기성 화합물은 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0547] 염기성 화합물은, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 피리딘, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]온테스-7-엔, N,N-다이메틸-4-아미노피리딘 등이 예시된다.

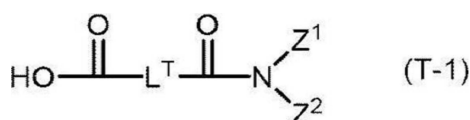
[0548] -말단 밀봉제-

[0549] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에 있어서, 보존 안정성을 보다 향상시키기 위하여, 폴리이미드 전구체 등의 수지 말단에 잔존하는 카복실산 무수물, 산무수물 유도체, 혹은, 아미노기를 밀봉하는 것이 바람직하다. 수지 말단에 잔존하는 카복실산 무수물, 및 산무수물 유도체를 밀봉할 때, 말단 밀봉제로서는, 모노알코올, 페놀, 싸이올, 싸이오페놀, 모노아민 등을 들 수 있으며, 반응성, 막의 안정성으로부터, 모노알코올, 페놀류나 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 모노알코올의 바람직한 화합물로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 옥탄올, 도데신올, 벤질알코올, 2-페닐에탄올, 2-메톡시에탄올, 2-클로로메탄올, 퍼퓨릴알코올 등의 1급 알코올, 아이소프로판올, 2-부탄올, 사이클로헥실알코올, 사이클로펜탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 2급 알코올, t-부틸알코올, 아다만테인알코올 등의 3급 알코올을 들 수 있다. 페놀류의 바람직한 화합물로서는, 페놀, 메톡시페놀, 메틸페놀, 나프탈렌-1-올, 나프탈렌-2-올, 하이드록시스타이렌 등의 페놀류 등을 들 수 있다. 또, 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.

[0550] 또, 수지 말단의 아미노기를 밀봉할 때, 아미노기와 반응 가능한 관능기를 갖는 화합물로 밀봉하는 것이 가능하다. 아미노기에 대한 바람직한 밀봉제는, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드, 카복실산 브로마이드, 설포산 클로라이드, 무수 설포산, 설포산 카복실산 무수물 등이 바람직하고, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드가 보다 바람직하다. 카복실산 무수물의 바람직한 화합물로서는, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 옥살산, 무수 석신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 벤조산, 5-노보넨-2,3-다리카복실산 무수물 등을 들 수 있다. 또, 카복실산 클로라이드의 바람직한 화합물로서는, 염화 아세틸, 아크릴산 클로라이드, 프로피온일 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드, 피발로일 클로라이드, 사이클로헥세인카보닐 클로라이드, 2-에틸헥산오일 클로라이드, 신나로일 클로라이드, 1-아다만테인카보닐 클로라이드, 헵타플루오로부티릴 클로라이드, 스테아르산 클로라이드, 벤조일 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0551] 또, 말단 밀봉제로서, 식 (T-1)로 나타나는 화합물을 이용해도 된다. 이와 같은 화합물에 의하여 말단을 밀봉함으로써, 말단에 염기가 발생하기 쉬운 구조를 도입할 수 있어, 저온에서 경화한 경우에서도 환화 수지의 전구체로부터 얻어지는 환화 수지 환화율이 증가하기 쉽다고 생각된다.

[0552] [화학식 27]



[0553]

[0554] 식 (T-1) 중, L^{T} 는 2가의 유기기를 나타내고, Z^1 및 Z^2 는, 각각 독립적으로 유기기를 나타내며, Z^1 과 Z^2 는 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 된다.

[0555] 식 (T-1) 중, L^T 는 탄화 수소기인 것이 바람직하며, 방향족 탄화 수소기, 지방족 탄화 수소기 중 어느 것이어도 되지만, 방향족 탄화 수소기, 불포화 지방족 탄화 수소기, 환상 지방족 탄화 수소기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0556] L^T 에 있어서의 연결쇄 길이(즉, L^T 와 결합하는 2개의 카보닐기를 연결하는 원자수 중, 최소의 원자수)는, 2~4인 것이 바람직하고, 2인 것이 보다 바람직하다.

[0557] 식 (T-1) 중, Z^1 및 Z^2 는, 식 (3-1) 중의 Z^1 및 Z^2 와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0558] 특히, Z^1 및 Z^2 중 적어도 일방이 중합성기를 갖는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.

[0559] 중합성기로서는, 라디칼 중합성기, 에폭시기, 옥세탄일기, 메틸올기, 알콕시메틸기 등을 들 수 있으며, 라디칼 중합성기가 바람직하다.

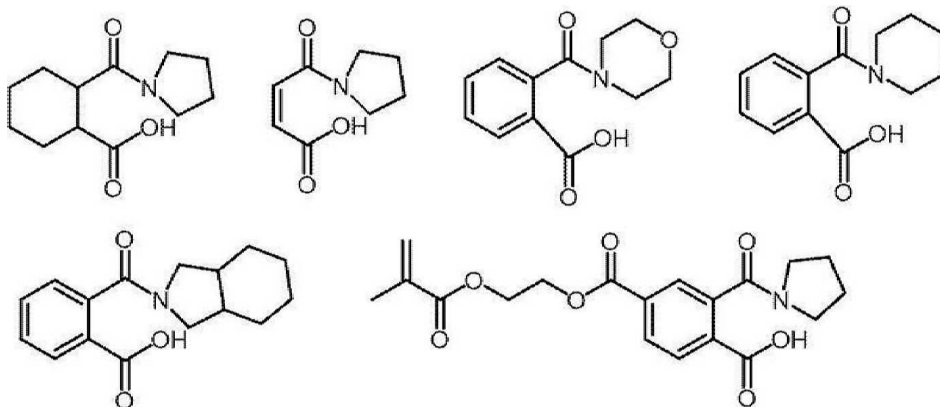
[0560] 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화기를 갖는 기가 바람직하고, (메트)아크릴옥시기, (메트)아크릴아마이드기, 바이닐페닐기, 말레이미드기, 스타이릴기, 바이닐기, (메트)알릴기 등을 들 수 있다.

[0561] 이들 중에서도, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴옥시기가 바람직하다.

[0562] 이들 중합성기는, 식 (T-1) 중의 질소 원자와 직접 결합하고 있어도 되고, 탄화 수소기(예를 들면, 알킬렌기) 등의 연결기를 개재하여 결합하고 있어도 된다.

[0563] 식 (T-1)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 하기 화합물 등을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0564] [화학식 28]



[0565]

[0566] -고체 석출-

[0567] 폴리이미드 전구체 등의 제조에 있어서, 고체를 석출하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는, 반응액 중에 공존하고 있는 탈수 축합체의 흡수 부생물을 필요에 따라 여과 분리한 후, 물, 지방족 저급 알코올, 또는 그 혼합액 등의 빈(貧)용매에, 얻어진 중합체 성분을 투입하고, 중합체 성분을 석출시킴으로써, 고체로서 석출시켜, 건조시킴으로써 폴리이미드 전구체 등을 얻을 수 있다. 정제도를 향상시키기 위하여, 폴리이미드 전구체 등을 재용해, 재침 석출, 건조 등의 조작을 반복해도 된다. 또한, 이온 교환 수지를 이용하여 이온성 불순물을 제거하는 공정을 포함하고 있어도 된다.

[0568] [함유량]

[0569] 본 발명에 있어서의 수지 조성물에 있어서의 특정 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 한층 바람직하며, 70질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0570] 여기에서, 경화물의 금속과의 밀착성의 관점에서는, 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 용제를 포함하고, 상기 환화 수지의 전구체의 함유량이, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 70질량% 이상인 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.

[0571] 또, 본 발명에 있어서의 수지 조성물에 있어서의 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 99.5질량

% 이하인 것이 바람직하고, 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 98질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 97질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 95질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0572] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 특정 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0573] 또, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 적어도 2종의 수지를 포함하는 것도 바람직하다.

[0574] 구체적으로는, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 특정 수지와, 후술하는 다른 수지를 함께 2종 이상 포함해도 되고, 특정 수지를 2종 이상 포함하고 있어도 되지만, 특정 수지를 2종 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0575] 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 특정 수지를 2종 이상 포함하는 경우, 예를 들면, 폴리이미드 전구체로서, 이무수물 유래의 구조(상술한 식 (2)에서 말하는 R^{115})가 상이한 2종 이상의 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0576] <다른 수지>

[0577] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 상술한 특정 수지와, 특정 수지와는 상이한 다른 수지(이하, 간단히 "다른 수지"라고도 한다)를 포함해도 된다.

[0578] 다른 수지로서는, 페놀 수지, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리실록세인, 실록세인 구조를 포함하는 수지, (메트)아크릴 수지, (메트)아크릴아마이드 수지, 유레테인 수지, 뷰티랄 수지, 스타이릴 수지, 폴리에터 수지, 폴리에스터 수지 등을 들 수 있다.

[0579] 예를 들면, (메트)아크릴 수지를 더 더함으로써, 도포성이 우수한 수지 조성물이 얻어지고, 또, 내용제성이 우수한 패턴(경화물)이 얻어진다.

[0580] 예를 들면, 후술하는 중합성 화합물 대신에, 또는, 후술하는 중합성 화합물에 더하여, 중량 평균 분자량이 20,000 이하인 중합성기가 높은(예를 들면, 수지 1g에 있어서의 중합성기의 함유 몰양이 1×10^{-3} 몰/g 이상인) (메트)아크릴 수지를 수지 조성물에 첨가함으로써, 수지 조성물의 도포성, 패턴(경화물)의 내용제성 등을 향상시킬 수 있다.

[0581] 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 다른 수지를 포함하는 경우, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 1질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 2질량% 이상인 것이 한층 바람직하며, 5질량% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 더 한층 바람직하다.

[0582] 또, 본 발명에 있어서의 수지 조성물에 있어서의, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 50질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0583] 또, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 바람직한 일 양태로서, 다른 수지의 함유량이 저함유량인 양태로 할 수도 있다. 상기 양태에 있어서, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 1질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0질량% 이상이면 된다.

[0584] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 다른 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0585] <중합성 화합물>

[0586] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0587] 중합성 화합물로서는, 라디칼 가교제, 또는, 다른 가교제를 들 수 있다.

[0588] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0589] 또, 상기 비점의 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 500℃ 이하이면 된다.

- [0590] 상기 양태에 의하면, 상술한 질량 감소율을 낮게 할 수 있다.
- [0591] 상기 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물은, 중합성기를 3개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 중합성기를 4개 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하며, 중합성기를 5개 이상 갖는 화합물인 것이 더 바람직하다. 상기 중합성기의 수의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 20개 이하인 것이 바람직하다.
- [0592] 또, 상기 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물은, (메트)아크릴레이트기를 3개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, (메트)아크릴레이트기를 4개 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하며, (메트)아크릴레이트기를 5개 이상 갖는 화합물인 것이 더 바람직하다. 상기 (메트)아크릴레이트기의 수의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 20개 이하인 것이 바람직하다.
- [0593] 상기 1기압에 있어서의 비점이 270℃ 이상인 중합성 화합물의 구체예로서는, 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 다이트라이메틸올프로페인테트라아크릴레이트, 에폭시화 다이펜타에리트리톨폴리메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0594] 또, 이들 화합물은, 아크릴레이트여도 메타크릴레이트여도 비점이 270℃ 이상이면 사용 가능하다.
- [0595] 이들 화합물로서는 시판품을 이용해도 되고, 예를 들면, 신나카무라 가가쿠 고교(주)제의 것을 이용할 수 있다.
- [0596] [라디칼 가교제]
- [0597] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 라디칼 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0598] 라디칼 가교제는, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다. 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기가 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기, (메트)아크릴로일기, 말레이미드기, (메트)아크릴아마이드기 등의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0599] 이들 중에서도, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴아마이드기, 바이닐페닐기가 바람직하고, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.
- [0600] 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 1개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하지만, 2개 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다. 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖고 있어도 된다.
- [0601] 상기 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 2~15개 갖는 화합물이 바람직하고, 에틸렌성 불포화 결합을 2~10개 갖는 화합물이 보다 바람직하며, 2~6개 갖는 화합물이 더 바람직하다.
- [0602] 또, 얻어지는 패턴(경화물)의 막 강도의 관점에서는, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물과, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0603] 라디칼 가교제의 분자량은, 2,000 이하가 바람직하고, 1,500 이하가 보다 바람직하며, 900 이하가 더 바람직하다. 라디칼 가교제의 분자량의 하한은, 100 이상이 바람직하다.
- [0604] 라디칼 가교제의 구체예로서는, 불포화 카복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 말레산 등)이나 그 에스테르류, 아마이드류를 들 수 있으며, 바람직하게는, 불포화 카복실산과 다가 알코올 화합물의 에스터, 및 불포화 카복실산과 다가 아민 화합물의 아마이드류이다. 또, 하이드록시기나 아미노기, 설파닐기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능 아이소사이아네이트류 또는 에폭시류의 부가 반응물이나, 단관능 혹은 다관능의 카복실산의 탈수 축합 반응물 등도 적합하게 사용된다. 또, 아이소사이아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류의 부가 반응물, 또한, 할로제노기나 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류의 치환 반응물도 적합하다. 또, 다른 예로서, 상기의 불포화 카복실산 대신에, 불포화 포스폰산, 스타이렌 등의 바이닐벤젠 유도체, 바이닐에터, 알릴에터 등으로 치환한 화합물군을 사용하는 것도 가능하다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0113~0122의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0605] 또, 라디칼 가교제는, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다. 그 예로서는, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에테인트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크

릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(아크릴로일옥시프로필)에터, 트라이(아크릴로일옥시에틸)아이소사시아누레이트, 글리세린이나 트라이메틸올에테인 등의 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후, (메트)아크릴레이트화한 화합물, 일본 공개특허공보 소48-041708호, 일본 공개특허공보 소50-006034호, 일본 공개특허공보 소51-037193호 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인(메트)아크릴레이트류, 일본 공개특허공보 소48-064183호, 일본 공개특허공보 소49-043191호, 일본 공개특허공보 소52-030490호 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스터아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2008-292970호의 단락 0254-0257에 기재된 화합물도 적합하다. 또, 다관능 카복실산에 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 환상 에터기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능(메트)아크릴레이트 등도 들 수 있다.

[0606] 또, 상술 이외의 바람직한 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 2010-160418호, 일본 공개특허공보 2010-129825호, 일본 특허공보 제4364216호 등에 기재되는, 플루오렌환을 가지며, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 2개 이상 갖는 화합물이나, 카도 수지도 사용하는 것이 가능하다.

[0607] 또한, 그 외의 예로서는, 일본 공개특허공보 소46-043946호, 일본 공개특허공보 평01-040337호, 일본 공개특허공보 평01-040336호에 기재된 특정 불포화 화합물이나, 일본 공개특허공보 평02-025493호에 기재된 바이닐포스폰산계 화합물 등도 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 소61-022048호에 기재된 퍼플루오로알킬기를 포함하는 화합물을 이용할 수도 있다. 또한 일본 접착 협회지 vol. 20, No. 7, 300~308페이지(1984년)에 광중합성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.

[0608] 상기 외에, 일본 공개특허공보 2015-034964호의 단락 0048-0051에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0087~0131에 기재된 화합물도 바람직하게 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0609] 또, 일본 공개특허공보 평10-062986호에 있어서 식 (1) 및 식 (2)로서 그 구체예와 함께 기재된, 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메트)아크릴레이트화한 화합물도, 라디칼 가교제로서 이용할 수 있다.

[0610] 또한, 일본 공개특허공보 2015-187211호의 단락 0104~0131에 기재된 화합물도 라디칼 가교제로서 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0611] 라디칼 가교제로서는, 다이펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-330; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-320; 닛폰 가야쿠(주)제, A-TMNT: 신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-310; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD DPHA; 닛폰 가야쿠(주)제, A-DPH; 신나카무라 가가쿠 고교사제), 및 이들의 (메트)아크릴로일기가 에틸렌글라이콜 잔기 또는 프로필렌글라이콜 잔기를 개재하여 결합되어 있는 구조가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.

[0612] 라디칼 가교제의 시판품으로서, 예를 들면 사토머사제의 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 4관능 아크릴레이트인 SR-494, 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 2관능 메타크릴레이트인 사토머사제의 SR-209, 231, 239, 닛폰 가야쿠(주)제의 펜틸렌옥시쇄를 6개 갖는 6관능 아크릴레이트인 DPCA-60, 아이소부틸렌옥시쇄를 3개 갖는 3관능 아크릴레이트인 TPA-330, 유레테인 올리고머 UAS-10, UAB-140(닛폰 세이시사제), NK 에스터 M-40G, NK 에스터 4G, NK 에스터 M-9300, NK 에스터 A-9300, UA-7200(신나카무라 가가쿠 고교사제), DPHA-40H(닛폰 가야쿠(주)제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(교에이샤 가가쿠사제), 블램머 PME400(니치유(주)제) 등을 들 수 있다.

[0613] 라디칼 가교제로서는, 일본 공개특허공보 소48-041708호, 일본 공개특허공보 소51-037193호, 일본 공개특허공보 평02-032293호, 일본 공개특허공보 평02-016765호에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인아크릴레이트류나, 일본 공개특허공보 소58-049860호, 일본 공개특허공보 소56-017654호, 일본 공개특허공보 소62-039417호, 일본 공개특허공보 소62-039418호에 기재된 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 유레테인 화합물류도 적합하다. 또한, 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 소63-277653호, 일본 공개특허공보 소63-260909호, 일본 공개특허공보 평01-105238호에 기재되는, 분자 내에 아미노 구조나 설파이드 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다.

[0614] 라디칼 가교제는, 카복시기, 인산기 등의 산기를 갖는 라디칼 가교제여도 된다. 산기를 갖는 라디칼 가교제는,

지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카복실산의 에스터가 바람직하고, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제가 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제에 있어서, 지방족 폴리하이드록시 화합물이 펜타에리트리톨 또는 다이펜타에리트리톨인 화합물이다. 시판품으로서는, 예를 들면, 도아 고세이(주)제의 다염기산 변성 아크릴 올리고머로서, M-510, M-520 등을 들 수 있다.

[0615] 산기를 갖는 라디칼 가교제의 바람직한 산가는, 0.1~300mgKOH/g이고, 특히 바람직하게는 1~100mgKOH/g이다. 라디칼 가교제의 산가가 상기 범위이면, 제조상의 취급성이 우수하고, 나아가서는, 현상성이 우수하다. 또, 중합성이 양호하다. 상기 산가는, JIS K 0070:1992의 기체에 준거하여 측정된다.

[0616] 수지 조성물은, 패턴의 해상성과 막의 신축성의 관점에서, 2관능의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다.

[0617] 구체적인 화합물로서는, 트라이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, PEG(폴리에틸렌글라이콜)200 다이아크릴레이트, PEG200 다이메타크릴레이트, PEG600 다이아크릴레이트, PEG600 다이메타크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이메타크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜테인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이메타크릴레이트, 다이메틸올-트라이사이클로데케인다이아크릴레이트, 다이메틸올-트라이사이클로데케인다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 EO(에틸렌옥사이드) 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 PO(프로필렌옥사이드) 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 PO 부가물 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크틸로일옥시프로필메타크릴레이트, 아이소사이아누르산 EO 변성 다이아크릴레이트, 아이소사이아누르산 변성 다이메타크릴레이트, 그 외 유레테인 결합을 갖는 2관능 아크릴레이트, 유레테인 결합을 갖는 2관능 메타크릴레이트를 사용할 수 있다. 이들은 필요에 따라, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0618] 또한, 예를 들면 PEG200 다이아크릴레이트란, 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트이며, 폴리에틸렌글라이콜쇄의 식량이 200 정도인 것을 말한다.

[0619] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 패턴(경화물)의 탄성률 제어에 따른 휨 억제에 관점에서, 라디칼 가교제로서, 단관능 라디칼 가교제를 바람직하게 이용할 수 있다. 단관능 라디칼 가교제로서는, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 뷰톡시에틸(메트)아크릴레이트, 카비톨(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아마이드, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 유도체, N-바이닐피롤리돈, N-바이닐카프로락탐 등의 N-바이닐 화합물류, 알릴글리시딜에터 등이 바람직하게 이용된다. 단관능 라디칼 가교제로서는, 노광전의 휘발을 억제하기 위하여, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다.

[0620] 그 외에, 2관능 이상의 라디칼 가교제로서는, 다이알릴프탈레이트, 트라이알릴트라이멜리테이트 등의 알릴 화합물류를 들 수 있다.

[0621] 라디칼 가교제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0질량% 초과 60질량% 이하인 것이 바람직하다. 하한은 5질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 30질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0622] 라디칼 가교제는 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0623] [다른 가교제]

[0624] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 상술한 라디칼 가교제와는 상이한, 다른 가교제를 포함하는 것도 바람직하다.

[0625] 본 발명에 있어서, 다른 가교제란, 상술한 라디칼 가교제 이외의 가교제를 말하며, 상술한 광산발생제, 또는, 광염기 발생제의 감광에 의하여, 조성물 중의 다른 화합물 또는 그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 촉진되는 기를 분자 내에 복수 개 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 조성물 중의 다른 화합물 또는

그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 산 또는 염기의 작용에 의하여 촉진되는 기를 분자 내에 복수 개 갖는 화합물이 바람직하다.

[0626] 상기 산 또는 염기는, 노광 공정에 있어서, 광산발생제 또는 광염기 발생제로부터 발생하는 산 또는 염기인 것이 바람직하다.

[0627] 다른 가교제로서는, 아실옥시메틸기, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물이 바람직하고, 아실옥시메틸기, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 질소 원자에 직접 결합된 구조를 갖는 화합물이 보다 바람직하다.

[0628] 다른 가교제로서는, 예를 들면, 멜라민, 글라이콜우릴, 요소, 알킬렌 요소, 벤조구아나민 등의 아미노기 함유 화합물에 폼알데하이드 또는 폼알데하이드와 알코올을 반응시켜, 상기 아미노기의 수소 원자를 아실옥시메틸기, 메틸올기 또는 알콕시메틸기로 치환한 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 상기 방법에 의하여 제조된 화합물과 동일한 구조를 갖는 화합물이면 된다. 또, 이들 화합물의 메틸올기끼리가 자기(自己) 축합되어 이루어지는 올리고머여도 된다.

[0629] 상기의 아미노기 함유 화합물로서, 멜라민을 이용한 가교제를 멜라민계 가교제, 글라이콜우릴, 요소 또는 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 요소계 가교제, 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 알킬렌 요소계 가교제, 벤조구아나민을 이용한 가교제를 벤조구아나민계 가교제라고 한다.

[0630] 이들 중에서도, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 요소계 가교제 및 멜라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 글라이콜우릴계 가교제 및 멜라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

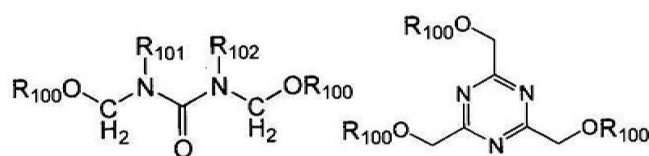
[0631] 본 발명에 있어서의 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기 중 적어도 하나를 함유하는 화합물로서는, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기가, 직접 방향족기나 하기 유레아 구조의 질소 원자 상에, 또는, 트라이아진 상에 치환된 화합물을 구조예로서 들 수 있다.

[0632] 상기 화합물이 갖는 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기는, 탄소수 2~5가 바람직하고, 탄소수 2 또는 3이 바람직하며, 탄소수 2가 보다 바람직하다.

[0633] 상기 화합물이 갖는 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기의 총수는 1~10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~8, 특히 바람직하게는 3~6이다.

[0634] 상기 화합물의 분자량은 바람직하게는 1500 이하이며, 180~1200이 바람직하다.

[0635] [화학식 29]



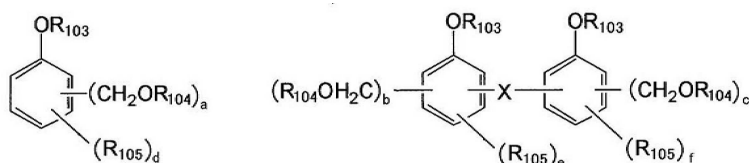
[0636]

[0637] R₁₀₀은, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0638] R₁₀₁ 및 R₁₀₂는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내고, 서로 결합되어 환을 형성해도 된다.

[0639] 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기가 직접 방향족기로 치환된 화합물로서는, 예를 들면 하기 일반식과 같은 화합물을 들 수 있다.

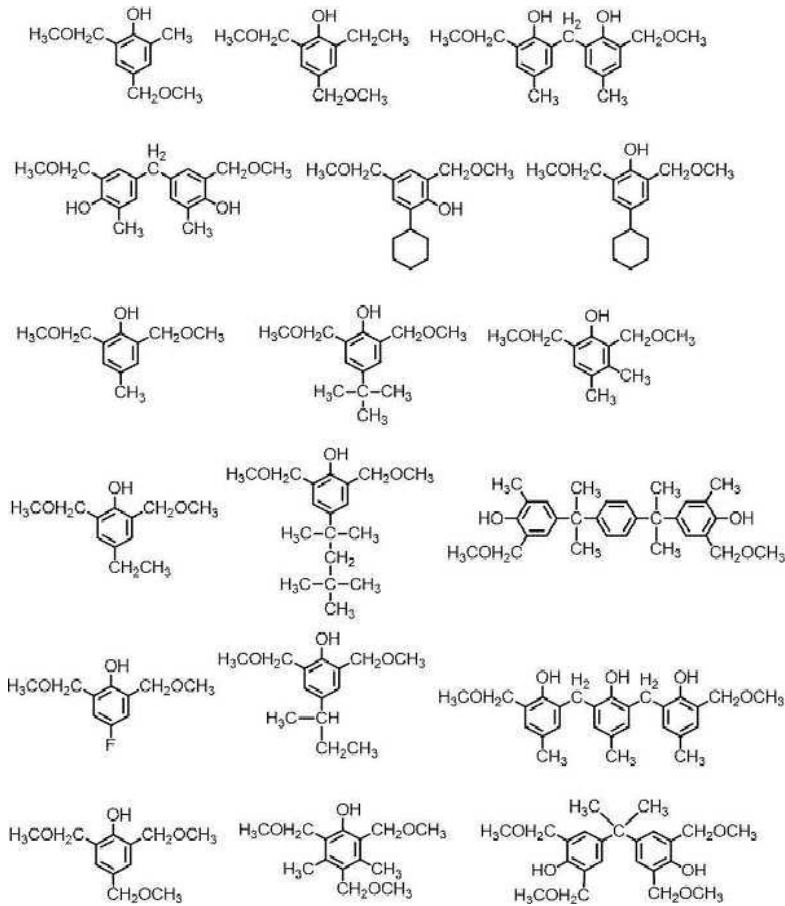
[0640] [화학식 30]



[0641]

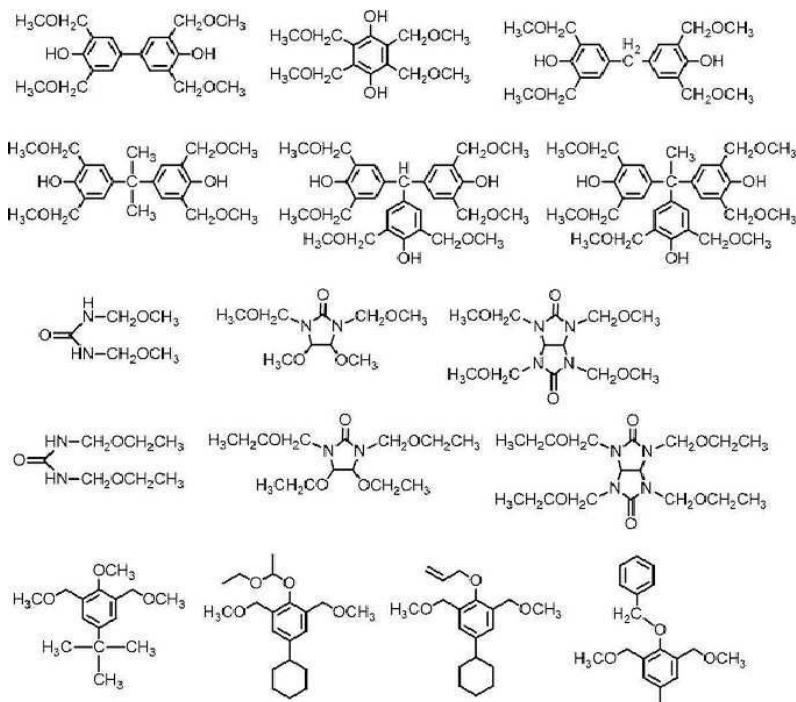
- [0642] 식 중, X는 단결합 또는 2가의 유기기를 나타내고, 개개의 R_{104} 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아실기를 나타내며, R_{103} 은, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기, 아릴기, 아랄킬기, 또는, 산의 작용에 의하여 분해되어, 알칼리 가용성기를 발생시키는 기(예를 들면, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기, $-C(R^4)_2COOR^5$ 로 나타나는 기(R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, R^5 는 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 나타낸다.))를 나타낸다.
- [0643] R_{105} 는 각각 독립적으로 알킬기 또는 알켄일기를 나타내고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 1~3이며, d는 0~4이고, e는 0~3이며, f는 0~3이고, a+d는 5 이하이며, b+e는 4 이하이고, c+f는 4 이하이다.
- [0644] 산의 작용에 의하여 분해되어, 알칼리 가용성기를 발생시키는 기, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기, $-C(R^4)_2COOR^5$ 로 나타나는 기에 있어서의 R^5 에 대해서는, 예를 들면, $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$, $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$, $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 등을 들 수 있다.
- [0645] 식 중, R_{36} ~ R_{39} 는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R_{36} 과 R_{37} 은, 서로 결합되어 환을 형성해도 된다.
- [0646] 상기 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0647] 상기 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.
- [0648] 상기 사이클로알킬기로서는, 탄소수 3~12의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~8의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.
- [0649] 상기 사이클로알킬기는 단환 구조여도 되고, 축합환 등의 다환 구조여도 된다.
- [0650] 상기 아릴기는 탄소수 6~30의 방향족 탄화 수소기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 보다 바람직하다.
- [0651] 상기 아랄킬기로서는, 탄소수 7~20의 아랄킬기가 바람직하고, 탄소수 7~16의 아랄킬기가 보다 바람직하다.
- [0652] 상기 아랄킬기는 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의도하고 있으며, 이들 알킬기 및 아릴기의 바람직한 양태는, 상술한 알킬기 및 아릴기의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0653] 상기 알켄일기는 탄소수 3~20의 알켄일기가 바람직하고, 탄소수 3~16의 알켄일기가 보다 바람직하다.
- [0654] 또, 이들 기는 본 발명의 효과가 얻어지는 범위 내에서, 공지의 치환기를 더 갖고 있어도 된다.
- [0655] R_{01} 및 R_{02} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다.
- [0656] 이들 기로서는 바람직하게는, 제3급 알킬에스터기, 아세탈에스터기, 큐밀에스터기, 엔올에스터기 등이다. 더 바람직하게는, 제3급 알킬에스터기, 아세탈에스터기이다.
- [0657] 알콕시메틸기를 갖는 화합물로서는 구체적으로 이하의 구조를 들 수 있다. 아실옥시메틸기를 갖는 화합물은 하기 화합물의 알콕시메틸기를 아실옥시메틸기로 변경한 화합물을 들 수 있다. 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸을 분자 내에 갖는 화합물로서는 이하와 같은 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0658] [화학식 31]



[0659]

[0660] [화학식 32]



[0661]

[0662] 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기 중 적어도 하나를 함유하는 화합물은, 시판 중인 것을 이용해도 되고, 공지된 방법에 의하여 합성한 것을 이용해도 된다.

[0663] 내열성의 관점에서, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기가, 직접 방향환이나 트리아진환 상에 치환된 화합물이

바람직하다.

- [0664] 멜라민계 가교제의 구체예로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 헥사프로폭시메틸멜라민, 헥사뷰톡시뷰틸멜라민 등을 들 수 있다.
- [0665] 요소계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면, 모노하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 다이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 트라이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 테트라하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 모노메톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라메톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노메톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라메톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 다이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 트라이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 테트라프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 모노뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 또는, 테트라뷰톡시메틸화 글라이콜우릴 등의 글라이콜우릴계 가교제;
- [0666] 비스메톡시메틸 요소, 비스에톡시메틸 요소, 비스프로폭시메틸 요소, 비스뷰톡시메틸 요소 등의 요소계 가교제,
- [0667] 모노하이드록시메틸화 에틸렌 요소 또는 다이하이드록시메틸화 에틸렌 요소, 모노메톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이메톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노에톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이에톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 다이프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 에틸렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 에틸렌 요소 등의 에틸렌 요소계 가교제,
- [0668] 모노하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 다이하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 모노메톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이메톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노에톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이에톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 다이프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 프로필렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 프로필렌 요소 등의 프로필렌 요소계 가교제,
- [0669] 1,3-다이(메톡시메틸)-4,5-다이하이드록시-2-이미다졸리딘온, 1,3-다이(메톡시메틸)-4,5-다이메톡시-2-이미다졸리딘온 등을 들 수 있다.
- [0670] 벤조구아나민계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면 모노하이드록시메틸화 벤조구아나민, 다이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 트라이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 테트라하이드록시메틸화 벤조구아나민, 모노메톡시메틸화 벤조구아나민, 다이메톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이메톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라메톡시메틸화 벤조구아나민, 모노메톡시메틸화 벤조구아나민, 다이메톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이메톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라메톡시메틸화 벤조구아나민, 모노프로폭시메틸화 벤조구아나민, 다이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 트라이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 테트라프로폭시메틸화 벤조구아나민, 모노뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 다이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라뷰톡시메틸화 벤조구아나민 등을 들 수 있다.
- [0671] 그 외에, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물로서는, 방향환(바람직하게는 벤젠환)에 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 직접 결합된 화합물도 적합하게 이용된다.
- [0672] 이와 같은 화합물의 구체예로서는, 벤젠다이메탄올, 비스(하이드록시메틸)크레졸, 비스(하이드록시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(하이드록시메틸)다이페닐에터, 비스(하이드록시메틸)벤조페논, 하이드록시메틸벤조산 하이드록시메틸페닐, 비스(하이드록시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(하이드록시메틸)바이페닐, 비스(메톡시메틸)벤젠, 비스(메톡시메틸)크레졸, 비스(메톡시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(메톡시메틸)다이페닐에터, 비스(메톡시메틸)벤조페논, 메톡시메틸벤조산 메톡시메틸페닐, 비스(메톡시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(메톡시메틸)바이페닐, 4,4',4''-에틸리덴트리스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀], 5,5'-[2,2,2-트라이플루오로-1-(트라이플루오로메틸)에틸리덴]비스[2-하이드록시-1,3-벤젠다이메탄올], 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이올 등을 들 수 있다.
- [0673] 다른 가교제로서는 시판품을 이용해도 되고, 적합한 시판품으로서, 46DMOC, 46DMOEP(이상, 아사히 유리카이 고교사제), DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DMLBisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 혼슈 가가쿠 고교사제), 니카락(등록 상표, 이하 동일) MX-290, 니카락 MX-280, 니카락 MX-270,

니카락 MX-279, 니카락 MW-100LM, 니카락 MX-750LM(이상, 산화 케미컬사제) 등을 들 수 있다.

[0674] 또, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 다른 가교제로서, 에폭시 화합물, 옥세테인 화합물, 및, 벤즈옥사진 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

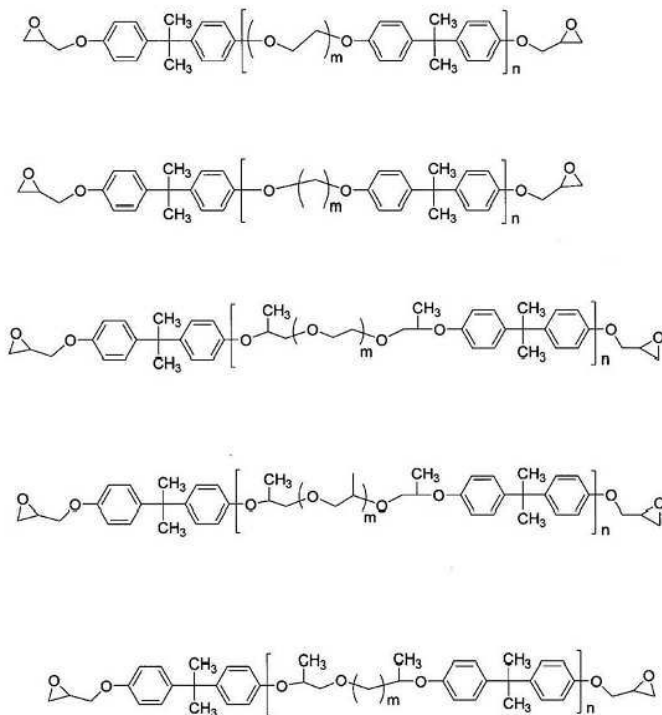
[0675] -에폭시 화합물(에폭시기를 갖는 화합물)-

[0676] 에폭시 화합물로서는, 1분자 중에 에폭시기를 2 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시기는, 200℃ 이하에서 가교 반응하고, 또한, 가교에서 유래하는 탈수 반응이 일어나지 않기 때문에 막 수축이 일어나기 어렵다. 이 때문에, 에폭시 화합물을 함유하는 것은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 저온 경화 및 휨의 억제에 효과적이다.

[0677] 에폭시 화합물은, 폴리에틸렌옥사이드기를 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 보다 탄성률이 저하되고, 또 휨을 억제할 수 있다. 폴리에틸렌옥사이드기는, 에틸렌옥사이드의 반복 단위수가 2 이상인 것을 의미하고, 반복 단위수가 2~15인 것이 바람직하다.

[0678] 에폭시 화합물의 예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지; 비스페놀 F형 에폭시 수지; 프로필렌글라이콜다이글리시딜에터, 네오펜틸글라이콜다이글리시딜에터, 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 부틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 헥사메틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 트라이메틸올프로펜트라이글리시딜에터 등의 알킬렌글라이콜형 에폭시 수지 또는 다가 알코올 탄화 수소형 에폭시 수지; 폴리프로필렌글라이콜다이글리시딜에터 등의 폴리알킬렌글라이콜형 에폭시 수지; 폴리메틸(글리시딜옥시프로필)실록세인 등의 에폭시기 함유 실리콘 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 구체적으로는, 에피클론(등록 상표) 850-S, 에피클론(등록 상표) HP-4032, 에피클론(등록 상표) HP-7200, 에피클론(등록 상표) HP-820, 에피클론(등록 상표) HP-4700, 에피클론(등록 상표) HP-4770, 에피클론(등록 상표) EXA-830LVP, 에피클론(등록 상표) EXA-8183, 에피클론(등록 상표) EXA-8169, 에피클론(등록 상표) N-660, 에피클론(등록 상표) N-665-EXP-S, 에피클론(등록 상표) N-740(이상 상품명, DIC(주)제), 리카레진(등록 상표) BEO-20E, 리카레진(등록 상표) BEO-60E, 리카레진(등록 상표) HBE-100, 리카레진(등록 상표) DME-100, 리카레진(등록 상표) L-200(상품명, 신니혼 리카(주)제), EP-4003S, EP-4000S, EP-4088S, EP-3950S(이상 상품명, (주)ADEKA제), 셀록사이드(등록 상표) 2021P, 셀록사이드(등록 상표) 2081, 셀록사이드(등록 상표) 2000, EHPE3150, 에폴리드(등록 상표) GT401, 에폴리드(등록 상표) PB4700, 에폴리드(등록 상표) PB3600(이상 상품명, (주)다이셀제), NC-3000, NC-3000-L, NC-3000-H, NC-3000-FH-75M, NC-3100, CER-3000-L, NC-2000-L, XD-1000, NC-7000L, NC-7300L, EPPN-501H, EPPN-501HY, EPPN-502H, EOCN-1020, EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, CER-1020, EPPN-201, BREN-S, BREN-10S(이상 상품명, 닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다. 또 이하의 화합물도 적합하게 이용된다.

[0679] [화학식 33]



[0680]

[0681] 식 중 n은 1~5의 정수, m은 1~20의 정수이다.

[0682] 상기 구조 중에서도, 내열성과 신도 향상을 양립시키는 점에서, n은 1~2, m은 3~7인 것이 바람직하다.

[0683] -옥세테인 화합물(옥세탄일기를 갖는 화합물)-

[0684] 옥세테인 화합물로서는, 1분자 중에 옥세테인환을 2개 이상 갖는 화합물, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세테인, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세탄일)메톡시]메틸}벤젠, 3-에틸-3-(2-에틸헥실메틸)옥세테인, 1,4-벤젠다이카복실산-비스[(3-에틸-3-옥세탄일)메틸]에스터 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 도아 고세이(주)제의 아론 옥세테인 시리즈(예를 들면, OXT-121, OXT-221)를 적합하게 사용할 수 있고, 이들은 단독으로, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.

[0685] -벤즈옥사진 화합물(벤즈옥사졸일기를 갖는 화합물)-

[0686] 벤즈옥사진 화합물은, 개환 부가 반응에서 유래하는 가교 반응 때문에, 경화 시에 탈가스가 발생하지 않고, 또한 열수축을 작게 하여 휨의 발생이 억제되는 점에서 바람직하다.

[0687] 벤즈옥사진 화합물의 바람직한 예로서는, P-d형 벤즈옥사진, F-a형 벤즈옥사진(이상, 상품명, 시코쿠 가세이 고교사제), 폴리하이드록시스타이렌 수지의 벤즈옥사진 부가물, 페놀 노볼락형 다이하이드로벤즈옥사진 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하거나, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.

[0688] 다른 가교제의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~15질량%인 것이 더 바람직하고, 1.0~10질량%인 것이 특히 바람직하다. 다른 가교제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 다른 가교제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0689] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 감광제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0690] 감광제로서는, 광중합 개시제, 광산발생제 등을 들 수 있고, 광중합 개시제가 바람직하다.

[0691] [중합 개시제]

[0692] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 광 및/또는 열에 의하여 중합을 개시시킬 수 있는 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 특히 광중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0693] 광중합 개시제는, 광라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 제한은 없으며, 공지의 광라디칼 중합 개시제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 자외선 영역으로부터 가시 영역의 광선에 대하여 감광성을 갖는 광라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 또, 광여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.
- [0694] 광라디칼 중합 개시제는, 파장 약 240~800nm(바람직하게는 330~500nm)의 범위 내에서 적어도 약 $50\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 몰 흡광 계수를 갖는 화합물을, 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다. 화합물의 몰 흡광 계수는, 공지의 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 자외 가시 분광 광도계(Varian사제 Cary-5 spectrophotometer)로, 아세트산 에틸 용제를 이용하여, 0.01g/L의 농도로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0695] 광라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 화합물을 임의로 사용할 수 있다. 예를 들면, 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트라이아진 골격을 갖는 화합물, 옥사다이아졸 골격을 갖는 화합물, 트라이할로메틸기를 갖는 화합물 등), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 핵사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케톡심에터, 아미노아세토페논 등의 α -아미노케톤 화합물, 하이드록시아세토페논 등의 α -하이드록시케톤 화합물, 아조계 화합물, 아자이드 화합물, 메탈로센 화합물, 유기 붕소 화합물, 철 아렌 착체 등을 들 수 있다. 이들의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0165~0182, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0138~0151의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 일본 공개특허공보 2014-130173호의 단락 0065~0111, 일본 특허공보 제6301489호에 기재된 화합물, MATERIAL STAGE 37~60p, vol. 19, No. 3, 2019에 기재된 퍼옥사이드계 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/221177호에 기재된 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/110179호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-043864호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-044030호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-167313호에 기재된 과산화물계 개시제를 들 수 있으며, 이들 내용도 본 명세서에 원용된다.
- [0696] 케톤 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0087에 기재된 화합물이 예시되며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 시판품으로는, 카야큐어-DETX-S(닛폰 가야쿠(주)제)도 적합하게 이용된다.
- [0697] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 광라디칼 중합 개시제로서는, 하이드록시아세토페논 화합물, 아미노아세토페논 화합물, 및 아실포스핀 화합물을 적합하게 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평10-291969호에 기재된 아미노아세토페논계 개시제, 일본 특허공보 제4225898호에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제를 이용할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0698] α -하이드록시케톤계 개시제로서는, Omnirad 184, Omnirad 1173, Omnirad 2959, Omnirad 127(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE 184(IRGACURE는 등록 상표), DAROCUR 1173, IRGACURE 500, IRGACURE-2959, IRGACURE 127(상품명: 모두 BASF사제)을 이용할 수 있다.
- [0699] α -아미노케톤계 개시제로서는, Omnirad 907, Omnirad 369, Omnirad 369E, Omnirad 379EG(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE 907, IRGACURE 369, 및, IRGACURE 379(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.
- [0700] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 파장 광원에 흡수 극대 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0701] 아실포스핀계 개시제로서는, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 또, Omnirad 819, Omnirad TPO(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE-819나 IRGACURE-TPO(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.
- [0702] 메탈로센 화합물로서는, IRGACURE-784, IRGACURE-784EG(모두 BASF사제), Keycure VIS 813(King Brother Chemical) 등이 예시된다.
- [0703] 광라디칼 중합 개시제로서, 보다 바람직하게는 옥심 화합물을 들 수 있다. 옥심 화합물을 이용함으로써, 노광 래티튜드를 보다 효과적으로 향상시키는 것이 가능해진다. 옥심 화합물은, 노광 래티튜드(노광 마진)가 넓고, 또한, 광경화 촉진제로서도 작용하기 때문에, 특히 바람직하다.
- [0704] 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-080068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp. 1653-1660)에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp. 156-162)에 기재된 화합물, Journal of

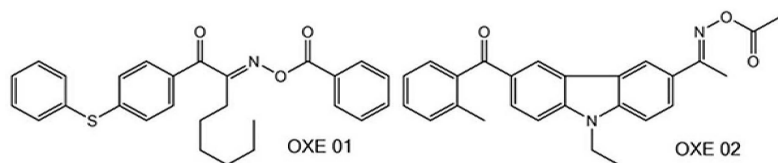
Photopolymer Science and Technology(1995년, pp. 202-232)에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-066385호에 기재된 화합물, 일본 공표특허공보 2004-534797호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-019766호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제6065596호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/152153호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/051680호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-198865호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/164127호의 단락 번호 0025-0038에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2013/167515호에 기재된 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0705]

바람직한 옥심 화합물로서는, 예를 들면, 하기의 구조의 화합물이나, 3-벤조일옥시이미노뷰탄-2-온, 3-아세톡시이미노뷰탄-2-온, 3-프로피온일옥시이미노뷰탄-2-온, 2-아세톡시이미노펜탄-3-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔설포닐옥시)이미노뷰탄-2-온, 및 2-에톡시카보닐옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 수지 조성물에 있어서는, 특히 광라디칼 중합 개시제로서 옥심 화합물(옥심계의 광라디칼 중합 개시제)을 이용하는 것이 바람직하다. 옥심계의 광라디칼 중합 개시제는, 분자 내에 $>C=N-O-C(=O)-$ 의 연결기를 갖는다.

[0706]

[화학식 34]



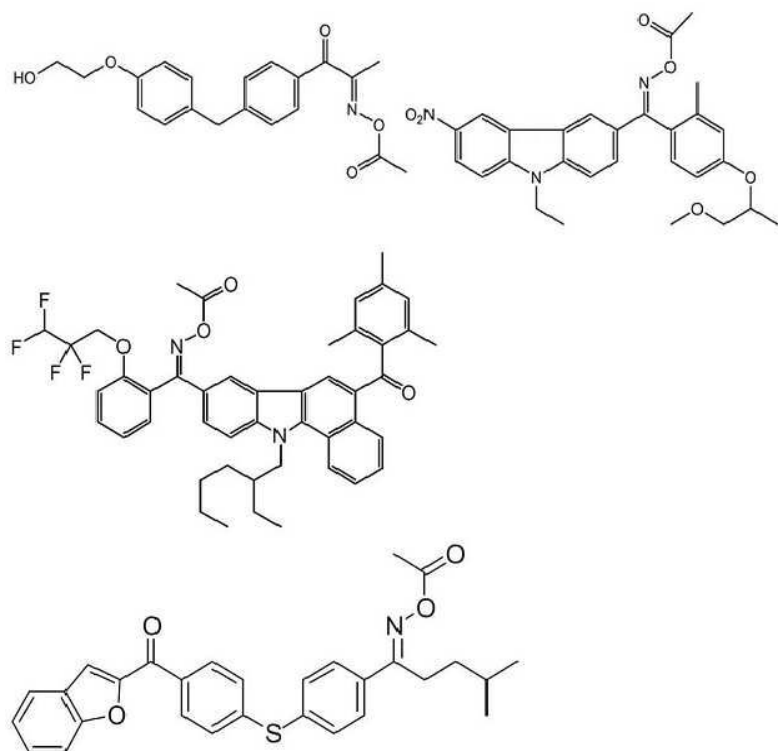
[0707]

[0708]

시판품으로는 IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE OXE 03, IRGACURE OXE 04(이상, BASF사제), 아테카 옵토머 N-1919((주)ADEKA제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광라디칼 중합 개시제 2)도 적합하게 이용된다. 또, TR-PBG-304, TR-PBG-305(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)제), 아테카 아클즈 NCI-730, NCI-831 및 아테카 아클즈 NCI-930((주)ADEKA제)도 이용할 수 있다. 또, DFI-091(다이토 케믹스(주)제), SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA제)를 이용할 수 있다. 또, 하기의 구조의 옥심 화합물을 이용할 수도 있다.

[0709]

[화학식 35]



[0710]

[0711]

광라디칼 중합 개시제로서는, 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2014-137466호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제06636081호에 기재

된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0712] 광라디칼 중합 개시제로서는, 카바졸환 중 적어도 하나의 벤젠환이 나프탈렌환이 된 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2013/083505호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0713] 또, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용하는 것도 가능하다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재되어 있는 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호의 단락 0345에 기재되어 있는 화합물 24, 36~40, 일본 공개특허공보 2013-164471호의 단락 0101에 기재되어 있는 화합물 (C-3) 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0714] 광중합 개시제로서는, 나이트로기를 갖는 옥심 화합물을 이용할 수 있다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물은, 이량체로 하는 것도 바람직하다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2013-114249호의 단락 번호 0031~0047, 일본 공개특허공보 2014-137466호의 단락 번호 0008~0012, 0070~0079에 기재되어 있는 화합물, 일본 특허공보 제4223071호의 단락 번호 0007~0025에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 나이트로기를 갖는 옥심 화합물로서는, 아테카 아클즈 NCI-831((주)ADEKA 제)도 들 수 있다.

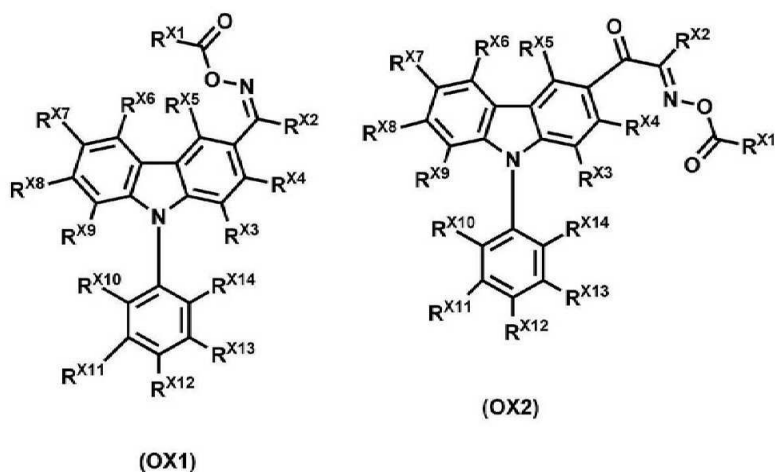
[0715] 광라디칼 중합 개시제로서는, 벤조퓨란 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 국제 공개공보 제2015/036910호에 기재되는 OE-01~OE-75를 들 수 있다.

[0716] 광라디칼 중합 개시제로서는, 카바졸 골격에 하이드록시기를 갖는 치환기가 결합된 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 이와 같은 광중합 개시제로서는 국제 공개공보 제2019/088055호에 기재된 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0717] 광중합 개시제로서는, 방향족환에 전자 구인성기가 도입된 방향족환기 Ar^{OX1} 을 갖는 옥심 화합물(이하, 옥심 화합물 OX라고도 한다)을 이용할 수도 있다. 상기 방향족환기 Ar^{OX1} 이 갖는 전자 구인성기로서는, 아실기, 나이트로기, 트라이플루오로메틸기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 사이아노기를 들 수 있으며, 아실기 및 나이트로기가 바람직하고, 내광성이 우수한 막을 형성하기 쉽다는 이유에서 아실기인 것이 보다 바람직하며, 벤조일기인 것이 더 바람직하다. 벤조일기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록시기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알켄일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실기 또는 아미노기인 것이 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기 또는 아미노기인 것이 보다 바람직하며, 알콕시기, 알킬설펜일기 또는 아미노기인 것이 더 바람직하다.

[0718] 옥심 화합물 OX는, 식 (OX1)로 나타나는 화합물 및 식 (OX2)로 나타나는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 식 (OX2)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0719] [화학식 36]



[0720]

[0721] 식 중, R^{X1} 은, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 포스포노

일기, 카바모일기 또는 설파모일기를 나타내고,

[0722] R^{X2} 는, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설편일기, 아릴설편일기, 알킬설편일기, 아릴설편일기, 알킬설편일기, 아릴설편일기, 아실옥시기 또는 아미노기를 나타내며,

[0723] $R^{X3} \sim R^{X14}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다;

[0724] 단, $R^{X10} \sim R^{X14}$ 중 적어도 하나는, 전자 구인성기이다.

[0725] 상기 식에 있어서, R^{X12} 가 전자 구인성기이며, R^{X10} , R^{X11} , R^{X13} , R^{X14} 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0726] 옥심 화합물 OX의 구체예로서는, 일본 특허공보 제4600600호의 단락 번호 0083~0105에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

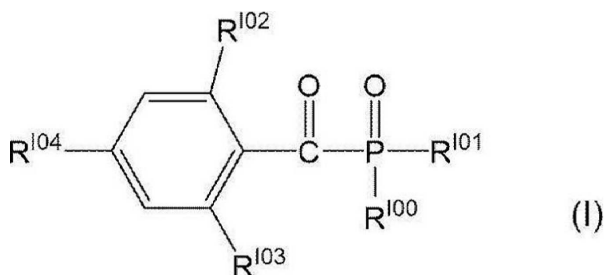
[0727] 가장 바람직한 옥심 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2007-269779호에 나타나는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 공개특허공보 2009-191061호에 나타나는 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0728] 광라디칼 중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물, α -하이드록시케톤 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 사이클로펜타다이엔-벤젠-칠 착체 및 그 염, 할로메틸옥사다이아졸 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.

[0729] 더 바람직한 광라디칼 중합 개시제는, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 화합물이 한층 바람직하고, 메탈로센 화합물 또는 옥심 화합물을 이용하는 것이 보다 한층 바람직하다.

[0730] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-다이아미노벤조페논(미힐러케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-다이아미노벤조페논, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-프로판온-1 등의 방향족 케톤, 알킬안트라퀴논 등의 방향환과 축환된 퀴논류, 벤조인알킬에터 등의 벤조인에터 화합물, 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물, 벤질다이메틸케탈 등의 벤질 유도체 등을 이용할 수도 있다. 또, 하기 식 (I)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.

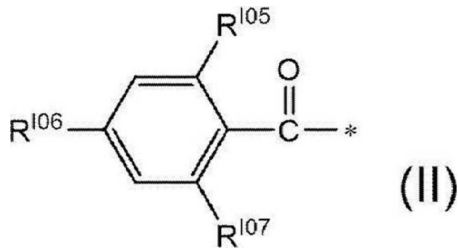
[0731] [화학식 37]



[0732]

[0733] 식 (I) 중, R^{100} 은, 탄소수 1~20의 알킬기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 페닐기, 또는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 할로젠 원자, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~18의 알킬기 및 탄소수 1~4의 알킬기 중 적어도 하나로 치환된 페닐기, 혹은, 바이페닐기이며, R^{101} 은, 식 (II)로 나타나는 기이거나, R^{100} 과 동일한 기이고, $R^{102} \sim R^{104}$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 할로젠 원자이다.

[0734] [화학식 38]



[0735]

[0736] 식 중, $R^{105} \sim R^{107}$ 은, 상기 식 (I)의 $R^{102} \sim R^{104}$ 와 동일하다.

[0737] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0738] 광라디칼 중합 개시제로서는, 2관능 혹은 3관능 이상의 광라디칼 중합 개시제를 이용해도 된다. 그와 같은 광라디칼 중합 개시제를 이용함으로써, 광라디칼 중합 개시제의 1분자로부터 2개 이상의 라디칼이 발생하기 때문에, 양호한 감도가 얻어진다. 또, 비대칭 구조의 화합물을 이용한 경우에 있어서는, 결정성이 저하되어 용제 등에 대한 용해성이 향상되고, 경시적으로 석출되기 어려워져, 수지 조성물의 경시 안정성을 향상시킬 수 있다. 2관능 혹은 3관능 이상의 광라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 일본 공표특허공보 2010-527339호, 일본 공표특허공보 2011-524436호, 국제 공개공보 제2015/004565호, 일본 공표특허공보 2016-532675호의 단락 번호 0407~0412, 국제 공개공보 제2017/033680호의 단락 번호 0039~0055에 기재되어 있는 옥심 화합물의 2량체, 일본 공표특허공보 2013-522445호에 기재되어 있는 화합물 (E) 및 화합물 (G), 국제 공개공보 제2016/034963호에 기재되어 있는 Cmpd 1~7, 일본 공표특허공보 2017-523465호의 단락 번호 0007에 기재되어 있는 옥심에스터류 광개시제, 일본 공개특허공보 2017-167399호의 단락 번호 0020~0033에 기재되어 있는 광개시제, 일본 공개특허공보 2017-151342호의 단락 번호 0017~0026에 기재되어 있는 광중합 개시제 (A), 일본 특허공보 제6469669호에 기재되어 있는 옥심에스터 광개시제 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0739] 광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량%이고, 한층 바람직하게는 1.0~10질량%이다. 광중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0740] 또한, 광중합 개시제는 열중합 개시제로서도 기능하는 경우가 있기 때문에, 오븐이나 핫플레이트 등의 가열에 의하여 광중합 개시제에 의한 가교를 더 진행시킬 수 있는 경우가 있다.

[0741] [증감제]

[0742] 수지 조성물은, 증감제를 포함하고 있어도 된다. 증감제는, 특정 활성 방사선을 흡수하여 전자 여기 상태가 된다. 전자 여기 상태가 된 증감제는, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제 등과 접촉하여, 전자 이동, 에너지 이동, 발열 등의 작용이 발생한다. 이로써, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제는 화학 변화를 일으켜 분해되어, 라디칼, 산 또는 염기를 생성한다.

[0743] 사용 가능한 증감제로서, 벤조페논계, 미힐라케톤계, 쿠마린계, 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트라이페닐메테인계, 안트라퀴논계, 안트라센계, 안트라피리돈계, 벤질리텐계, 옥소놀계, 피라졸로트라이아졸아조계, 피리돈아조계, 사이아닌계, 페노싸이아진계, 피롤로피라졸아조메타인계, 잔텐계, 프탈로사이아닌계, 벤조피란계, 인디고계 등의 화합물을 사용할 수 있다.

[0744] 증감제로서는, 예를 들면, 미힐라케톤, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로헥센, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로헥산온, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)-4-메틸사이클로헥산온, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼콘, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼콘, p-다이에틸아미노신나릴리덴단온, p-다이에틸아미노벤질리덴단온, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)-벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)아이소나프토싸이아졸, 1,3-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)아세톤, 1,3-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)아세톤, 3,3'-카보닐-비스(7-다이에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-메톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린(7-(다이에틸아미노)쿠

마린-3-카복실산 에틸), N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐다이에탄올아민, N-p-톨릴다이에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모폴리노벤조페논, 다이메틸아미노벤조산 아이소아밀, 다이에틸아미노벤조산 아이소아밀, 2-머캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 2-머캅토벤즈싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노스타이릴)벤즈옥사졸, 2-(p-다이메틸아미노스타이릴)벤조싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노스타이릴)나프토(1,2-d)싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노벤조일)스타이렌, 다이페닐아세트아마이드, 벤즈아닐라이드, N-메틸아세트아닐라이드, 3',4'-다이메틸아세트아닐라이드 등을 들 수 있다.

[0745] 또, 다른 증감 색소를 이용해도 된다.

[0746] 증감 색소의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0161~0163의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0747] 수지 조성물이 증감제를 포함하는 경우, 증감제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.1~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~10질량%인 것이 더 바람직하다. 증감제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0748] [연쇄 이동제]

[0749] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3판(고분자 학회 편, 2005년) 683~684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 분자 내에 -S-S-, -SO₂-S-, -N-O-, SH, PH, SiH, 및 GeH를 갖는 화합물군, RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 중합에 이용되는 싸이오카보닐싸이오기를 갖는 다이싸이오벤조에이트, 트라이싸이오카보네이트, 다이싸이오카바메이트, 잔테이트 화합물 등이 이용된다. 이들은, 저활성의 라디칼에 수소를 공여하여, 라디칼을 생성하거나, 혹은, 산화된 후, 탈프로톤함으로써 라디칼을 생성할 수 있다. 특히, 싸이올 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0750] 또, 연쇄 이동제는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0152~0153에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0751] 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부가 바람직하고, 0.1~10질량부가 보다 바람직하며, 0.5~5질량부가 더 바람직하다. 연쇄 이동제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 연쇄 이동제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0752] <염기 발생제>

[0753] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 염기 발생제를 포함해도 된다. 여기에서, 염기 발생제란, 물리적 또는 화학적인 작용에 의하여 염기를 발생할 수 있는 화합물이다. 여기에서 말하는 염기 발생제에는, 상술한 특정 수지는 포함되지 않는 것으로 한다. 본 발명에 있어서의 수지 조성물에 있어 바람직한 염기 발생제로서는, 열염기 발생제 및 광염기 발생제를 들 수 있다.

[0754] 특히, 수지 조성물이 환화 수지의 전구체를 포함하는 경우, 수지 조성물은 염기 발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 수지 조성물이 열염기 발생제를 함유함으로써, 예를 들면 가열에 의하여 전구체의 환화 반응을 촉진시킬 수 있어, 경화물의 기계 특성이나 내약품성이 양호한 것이 되고, 예를 들면 반도체 패키지 중에 포함되는 재배선층용 층간 절연막으로서의 성능이 양호해진다.

[0755] 염기 발생제로서는, 이온형 염기 발생제여도 되고, 비이온형 염기 발생제여도 된다.

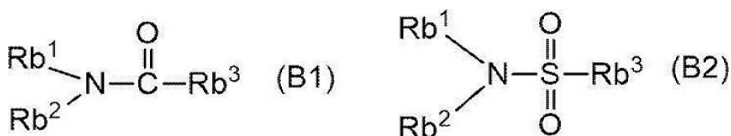
[0756] 염기 발생제로부터 발생하는 염기로서는, 예를 들면, 2급 아민, 3급 아민을 들 수 있다.

[0757] 본 발명에 관한 염기 발생제에 대하여 특별히 제한은 없으며, 공지된 염기 발생제를 이용할 수 있다. 공지의 염기 발생제로서는, 예를 들면, 카바모일옥심 화합물, 카바모일하이드록실아민 화합물, 카바산 화합물, 폼아마이드 화합물, 아세트아마이드 화합물, 카바메이트 화합물, 벤질카바메이트 화합물, 나이트로벤질카바메이트 화합물, 설론아마이드 화합물, 이미다졸 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 피리딘 유도체 화합물, α-아미노아세토페논 유도체 화합물, 4급 암모늄염 유도체 화합물, 피리디늄염, α-락톤환 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 프탈이미드 유도체 화합물, 아실옥시이미노 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0758] 비이온형 염기 발생제의 구체적인 화합물로서는, 식 (B1), 식 (B2), 또는 식 (B3)으로 나타나는 화합물을 들 수

있다.

[화학식 39]



식 (B1) 및 식 (B2) 중, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은 각각 독립적으로, 제3급 아민 구조를 갖지 않는 유기기, 할로젠 원자 또는 수소 원자이다. 단, Rb^1 및 Rb^2 가 동시에 수소 원자가 되는 경우는 없다. 또, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은 모두 카복시기를 갖는 경우는 없다. 또한, 본 명세서에서 제3급 아민 구조란, 3개의 질소 원자의 3개의 결합손이 모두 탄화수소계의 탄소 원자와 공유 결합되어 있는 구조를 가리킨다. 따라서, 결합된 탄소 원자가 카보닐기를 이루는 탄소 원자인 경우, 즉 질소 원자와 함께 아마이드기를 형성하는 경우는 이에 한정되는 것은 아니다.

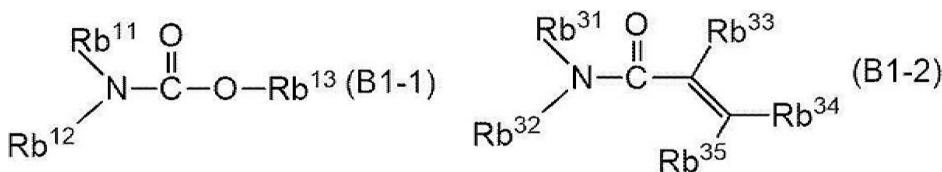
식 (B1), (B2) 중, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은, 이들 중 적어도 하나가 환상 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 적어도 2개가 환상 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 환상 구조로서는, 단환 및 축합환 중 어느 것이어도 되고, 단환 또는 단환이 2개 축합된 축합환이 바람직하다. 단환은, 5원환 또는 6원환이 바람직하고, 6원환이 바람직하다. 단환은, 사이클로헥세인환 및 벤젠환이 바람직하고, 사이클로헥세인환이 보다 바람직하다.

보다 구체적으로 Rb^1 및 Rb^2 는, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 또는 아릴알킬기(탄소수 7~25가 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)인 것이 바람직하다. 이들 기는, 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 된다. Rb^1 과 Rb^2 는 서로 결합되어 환을 형성하고 있어도 된다. 형성되는 환으로서, 4~7원의 함질소 복소환이 바람직하다. Rb^1 및 Rb^2 는 특히, 치환기를 가져도 되는 직쇄, 분기, 또는 환상의 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)인 것이 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 사이클로알킬기(탄소수 3~24가 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)인 것이 보다 바람직하며, 치환기를 가져도 되는 사이클로헥실기가 더 바람직하다.

Rb^3 으로서, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다), 아릴알켄일기(탄소수 8~24가 바람직하고, 8~20이 보다 바람직하며, 8~16이 더 바람직하다), 알콕실기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴옥시기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 또는 아릴알킬옥시기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)를 들 수 있다. 그중에서도, 사이클로알킬기(탄소수 3~24가 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴알켄일기, 아릴알킬옥시기가 바람직하다. Rb^3 은 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

식 (B1)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (B1-1) 또는 하기 식 (B1-2)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 40]



식 중, Rb^{11} 및 Rb^{12} , 및, Rb^{31} 및 Rb^{32} 는, 각각, 식 (B1)에 있어서의 Rb^1 및 Rb^2 와 동일하다.

Rb^{13} 은 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18

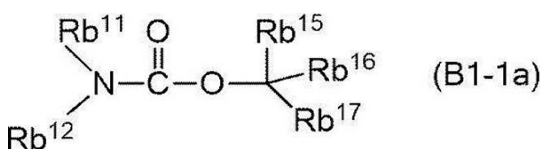
이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이며, 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 된다. 그중에서도, Rb¹³은 아릴알킬기가 바람직하다.

[0770] Rb³³ 및 Rb³⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~8이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다)이며, 수소 원자가 바람직하다.

[0771] Rb³⁵는, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이며, 아릴기가 바람직하다.

[0772] 식 (B1-1)로 나타나는 화합물은, 식 (B1-1a)로 나타나는 화합물도 또한 바람직하다.

[0773] [화학식 41]

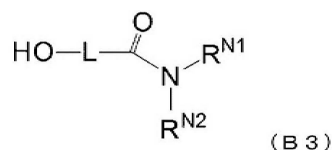


[0774] Rb¹¹ 및 Rb¹²는 식 (B1-1)에 있어서의 Rb¹¹ 및 Rb¹²와 동일한 의미이다.

[0775] Rb¹⁵ 및 Rb¹⁶은 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다)이고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0776] Rb¹⁷은 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이고, 그중에서도 아릴기가 바람직하다.

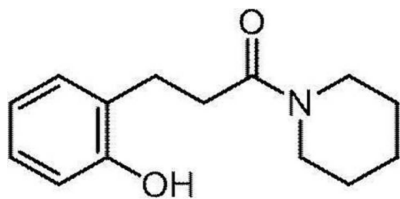
[0777] [화학식 42]



[0778] 식 (B3)에 있어서, L은, 인접하는 산소 원자와 탄소 원자를 연결하는 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 갖는 2가의 탄화 수소기로서, 연결쇄의 경로 상의 원자수가 3 이상인 탄화 수소기를 나타낸다. 또, R^{N1} 및 R^{N2}는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타낸다.

[0779] 본 명세서에 있어서, "연결쇄"란, 연결 대상의 2개의 원자 또는 원자군의 사이를 연결하는 경로 상의 원자쇄 중, 이들 연결 대상을 최단(최소 원자수)으로 연결하는 것을 말한다. 예를 들면, 하기 식으로 나타나는 화합물에 있어서, L은, 페닐렌에틸렌기로 구성되고, 포화 탄화 수소기로서 에틸렌기를 가지며, 연결쇄는 4개의 탄소 원자로 구성되어 있고, 연결쇄의 경로 상의 원자수(즉, 연결쇄를 구성하는 원자의 수이며, 이하, "연결쇄 길이" 혹은 "연결쇄의 길이"라고도 한다.)는 4이다.

[0782] [화학식 43]

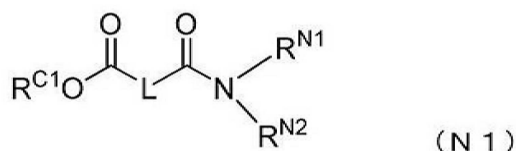


[0783]

[0784] 식 (B3)에 있어서의 L 중의 탄소수(연결쇄 중의 탄소 원자 이외의 탄소 원자도 포함한다)는, 3~24인 것이 바람직하다. 상한은, 12 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 이하인 것이 더 바람직하고, 8 이하인 것이 특히 바람직하다. 하한은, 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 분자 내 환화 반응을 신속하게 진행시키는 관점에서, L의 연결쇄 길이의 상한은, 12 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하며, 6 이하인 것이 더 바람직하고, 5 이하인 것이 특히 바람직하다. 특히, L의 연결쇄 길이는, 4 또는 5인 것이 바람직하고, 4인 것이 가장 바람직하다. 염기 발생제의 구체적인 바람직한 화합물로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2020/066416호의 단락 번호 0102~0168에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2018/038002호의 단락 번호 0143~0177에 기재된 화합물도 들 수 있다.

[0785] 또, 염기 발생제는 하기 식 (N1)로 나타나는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

[0786] [화학식 44]



[0787]

[0788] 식 (N1) 중, R^{N1} 및 R^{N2} 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, $RC1$ 은 수소 원자 또는 보호기를 나타내며, L 은 2가의 연결기를 나타낸다.

[0789] L 은 2가의 연결기이며, 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 연결기의 연결쇄 길이는 1 이상인 것이 바람직하고, 2 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 12 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하며, 5 이하인 것이 더 바람직하다. 연결쇄 길이란, 식 중의 2개의 카보닐기의 사이에 있어서 최단의 도정(道程)이 되는 원자 배열에 존재하는 원자의 수이다.

[0790] 식 (N1) 중, R^{N1} 및 R^{N2} 는 각각 독립적으로 1가의 유기기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)를 나타내며, 탄화 수소기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다)인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 지방족 탄화 수소기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다) 또는 방향족 탄화 수소기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다)를 들 수 있으며, 지방족 탄화 수소기가 바람직하다. R^{N1} 및 R^{N2} 로서, 지방족 탄화 수소기를 이용하면, 발생하는 염기의 염기성이 높아 바람직하다. 또한, 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 또, 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기가 지방족 탄화 수소쇄 중이나 방향족 중, 치환기 중에 산소 원자를 갖고 있어도 된다. 특히, 지방족 탄화 수소기가 탄화 수소쇄 중에 산소 원자를 갖고 있는 양태가 예시된다.

[0791] R^{N1} 및 R^{N2} 를 구성하는 지방족 탄화 수소기로서는, 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬기, 환상 알킬기, 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기, 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기를 들 수 있다. 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬기는, 탄소수 1~24인 것이 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다. 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬기는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, 세컨더리 뷰틸기, 터셔리 뷰틸기, 아이소펜틸기, 네오펜틸기, 터셔리 펜틸기, 아이소헥실기 등을 들 수 있다.

[0792] 환상 알킬기는, 탄소수 3~12인 것이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다. 환상 알킬기는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로옥틸기 등을 들 수 있다.

- [0793] 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기는, 탄소수 4~24인 것이 바람직하고, 4~18이 보다 바람직하며, 4~12가 더 바람직하다. 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기는, 예를 들면, 사이클로헥실메틸기, 사이클로헥실에틸기, 사이클로헥실프로필기, 메틸사이클로헥실메틸기, 에틸사이클로헥실에틸기 등을 들 수 있다.
- [0794] 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기는, 탄소수 2~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~4가 더 바람직하다. 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기는, 쇠상이어도 되고 환상이어도 되며, 직쇄여도 되고 분기여도 된다.
- [0795] 그중에서도, 후술하는 분해 생성 염기의 비점을 높이는 관점에서, R^{N1} 및 R^{N2} 는 탄소수 5~12의 알킬기가 바람직하다. 단, 금속(예를 들면 구리)의 층과 적층할 때의 밀착성을 증시하는 처방에 있어서는, 환상의 알킬기를 갖는 기나 탄소수 1~8의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0796] R^{N1} 및 R^{N2} 는 서로 연결되어 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 환상 구조를 형성함에 있어서는, 산소 원자 등을 쇠 중에 갖고 있어도 된다. 또, R^{N1} 및 R^{N2} 가 형성하는 환상 구조는, 단환이어도 되고, 축합환이어도 되지만, 단환이 바람직하다. 형성되는 환상 구조로서는, 식 (N1) 중의 질소 원자를 함유하는 5원환 또는 6원환이 바람직하고, 예를 들면, 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 피롤린환, 피롤리딘환, 이미다졸리딘환, 피라졸리딘환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환 등을 들 수 있으며, 피롤린환, 피롤리딘환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환을 바람직하게 들 수 있다.
- [0797] R^{C1} 은 수소 원자 또는 보호기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다.
- [0798] 보호기로서는, 산 또는 염기의 작용에 의하여 분해되는 보호기가 바람직하고, 산으로 분해되는 보호기를 바람직하게 들 수 있다.
- [0799] 보호기의 구체예로서는, 쇠상 혹은 환상의 알킬기 또는 쇠 중에 산소 원자를 갖는 쇠상 혹은 환상의 알킬기를 들 수 있다. 쇠상 혹은 환상의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, tert-부틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다. 쇠 중에 산소 원자를 갖는 쇠상의 알킬기로서는, 구체적으로는 알킬옥시알킬기를 들 수 있으며, 더 구체적으로는, 메틸옥시메틸(MOM)기, 에틸옥시에틸(Ee)기 등을 들 수 있다. 쇠 중에 산소 원자를 갖는 환상의 알킬기로서는, 에폭시기, 글리시딜기, 옥세탄일기, 테트라하이드로퓨란일기, 테트라하이드로피란일(THP)기 등을 들 수 있다.
- [0800] L을 구성하는 2가의 연결기로서는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 탄화 수소기가 바람직하고, 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하다. 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 또, 탄화 수소쇄 중에 탄소 원자 이외의 종류의 원자를 갖고 있어도 된다. 보다 구체적으로는, 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 탄화 수소 연결기인 것이 바람직하고, 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기, 2가의 방향족 탄화 수소기, 또는 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기와 2가의 방향족 탄화 수소기의 조합에 관한 기가 보다 바람직하며, 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기가 더 바람직하다. 이들 기는, 산소 원자를 갖고 있지 않는 편이 바람직하다.
- [0801] 2가의 탄화 수소 연결기는, 탄소수 1~24인 것이 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다. 2가의 지방족 탄화 수소기는, 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~4가 더 바람직하다. 2가의 방향족 탄화 수소기는, 탄소수 6~22인 것이 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다. 2가의 지방족 탄화 수소기와 2가의 방향족 탄화 수소기의 조합에 관한 기(예를 들면, 아릴렌알킬기)는, 탄소수 7~22인 것이 바람직하고, 7~18이 보다 바람직하며, 7~10이 더 바람직하다.
- [0802] 연결기 L로서는, 구체적으로, 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬렌기, 환상 알킬렌기, 쇠상 알킬렌기와 환상 알킬렌기의 조합에 관한 기, 산소 원자를 쇠 중에 갖고 있는 알킬렌기, 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기, 환상의 알켄일렌기, 아릴렌기, 아릴렌알킬렌기가 바람직하다.
- [0803] 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬렌기는, 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~4가 더 바람직하다.
- [0804] 환상 알킬렌기는, 탄소수 3~12인 것이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다.
- [0805] 쇠상 알킬렌기와 환상 알킬렌기의 조합에 관한 기는, 탄소수 4~24인 것이 바람직하고, 4~12가 보다 바람직하며, 4~6이 더 바람직하다.
- [0806] 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬렌기는, 쇠상이어도 되고 환상이어도 되며, 직쇄여도 되고 분기여도 된다. 산소

원자를 쇠 중에 갖는 알킬렌기는, 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.

[0807] 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기는, 탄소수 2~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다. 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기는, C=C 결합의 수는 1~10인 것이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.

[0808] 환상의 알켄일렌기는, 탄소수 3~12인 것이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다. 환상의 알켄일렌기는, C=C 결합의 수는 1~6이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하며, 1~2가 더 바람직하다.

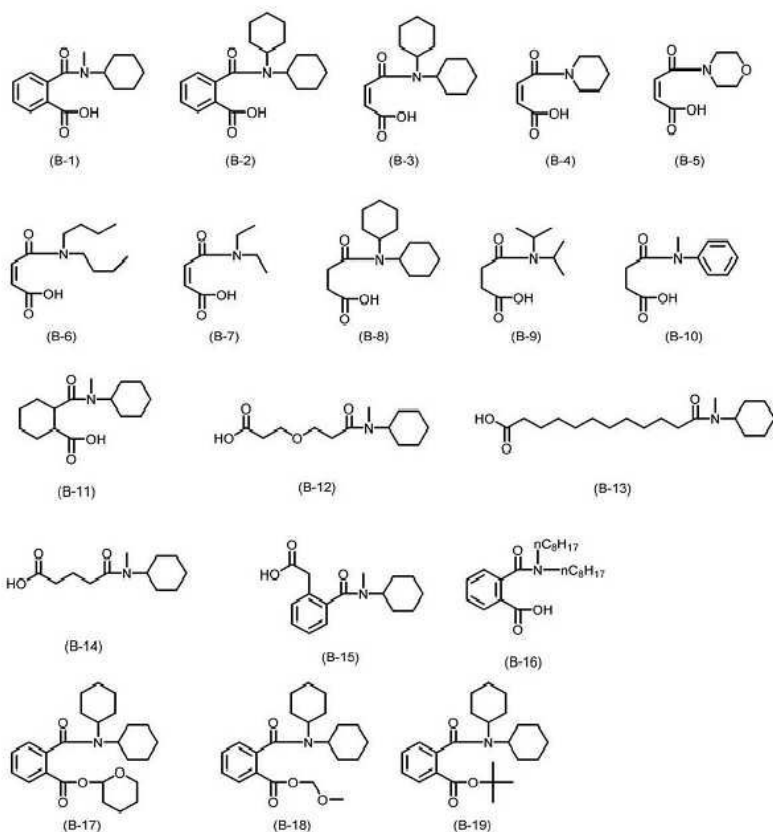
[0809] 아틸렌기는, 탄소수 6~22인 것이 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다.

[0810] 아틸렌알킬렌기는, 탄소수 7~23인 것이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다.

[0811] 그중에서도, 쇠상 알킬렌기, 환상 알킬렌기, 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬렌기, 쇠상의 알켄일렌기, 아틸렌기, 아틸렌알킬렌기가 바람직하고, 1,2-에틸렌기, 프로페인다이일기(특히 1,3-프로페인다이일기), 사이클로헥세인다이일기(특히 1,2-사이클로헥세인다이일기), 바이닐렌기(특히 시스바이닐렌기), 페닐렌기(1,2-페닐렌기), 페닐렌메틸렌기(특히 1,2-페닐렌메틸렌기), 에틸렌옥시에틸렌기(특히 1,2-에틸렌옥시-1,2-에틸렌기)가 보다 바람직하다.

[0812] 염기 발생제로서는, 하기의 예를 들 수 있지만, 본 발명이 이것에 의하여 한정되어 해석되는 것은 아니다.

[0813] [화학식 45]



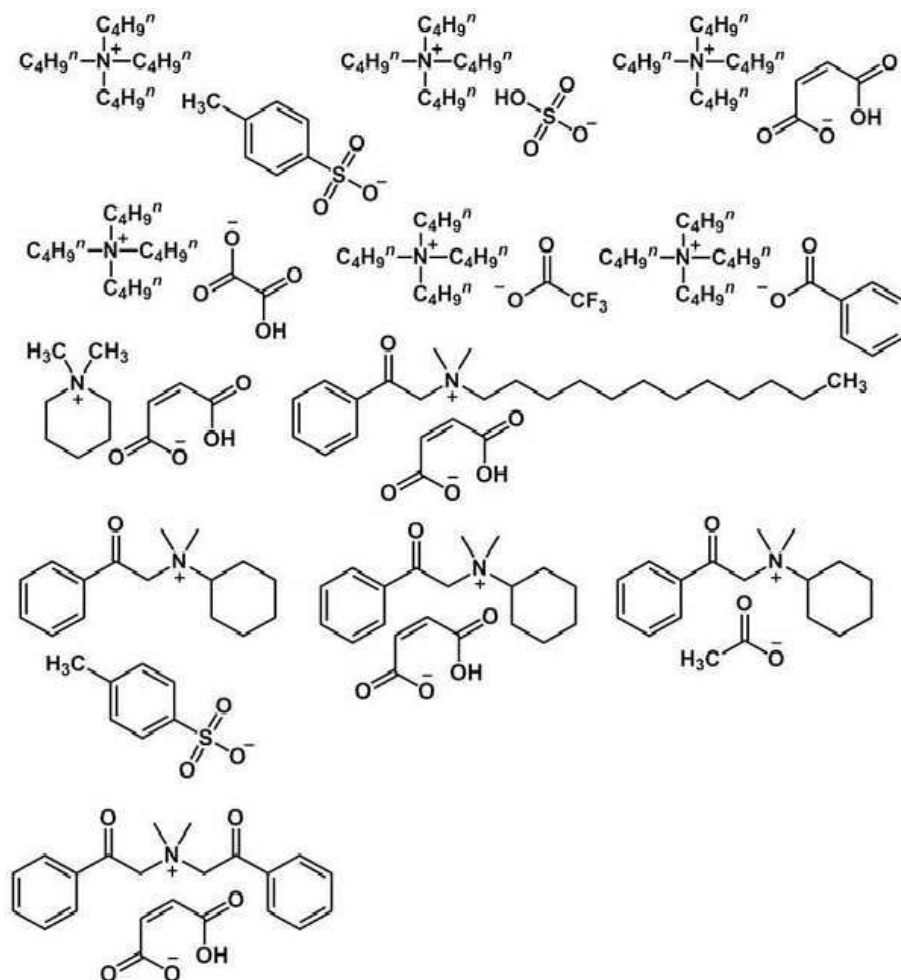
[0814]

[0815] 비이온형 염기 발생제의 분자량은, 800 이하인 것이 바람직하고, 600 이하인 것이 보다 바람직하며, 500 이하인 것이 더 바람직하다. 하한으로서, 100 이상인 것이 바람직하고, 200 이상인 것이 보다 바람직하며, 300 이상인 것이 더 바람직하다.

[0816] 이온형 염기 발생제의 구체적인 바람직한 화합물로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/038002호의 단락 번호 0148~0163에 기재된 화합물도 들 수 있다.

[0817] 암모늄염의 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

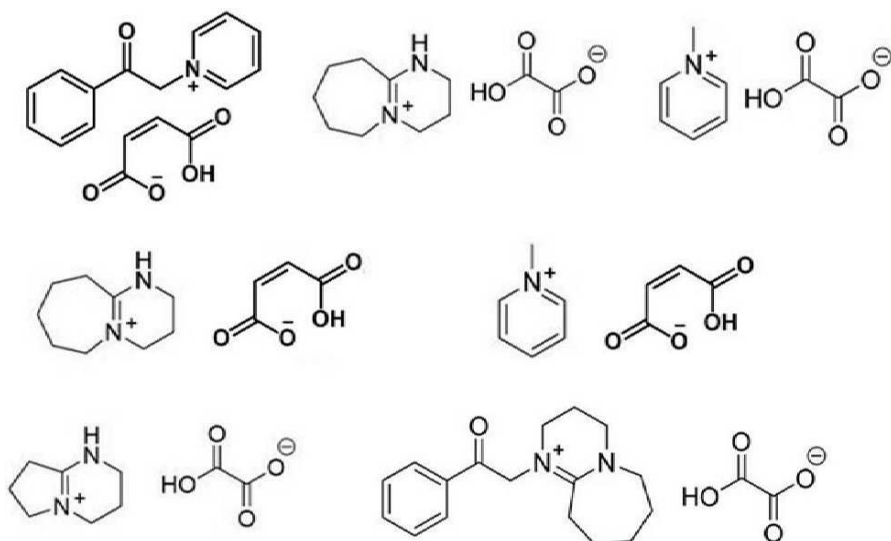
[0818] [화학식 46]



[0819]

[0820] 이미늄염의 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0821] [화학식 47]



[0822]

[0823] 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 염기 발생제를 포함하는 경우, 염기 발생제의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물 중의 수지 100질량부에 대하여, 0.1~50질량부가 바람직하다. 하한은, 0.3질량부 이상이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이상이 더 바람직하다. 상한은, 30질량부 이하가 보다 바람직하며, 20질량부 이하가 더 바람직하고, 10질량부 이하가 한층 바람직하며, 5질량부 이하에도 되고, 4질량부 이하에도 된다.

- [0824] 염기 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0825] 또, 상술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는, 특정 수지로부터도 염기가 발생하거나, 또는, 현상액 혹은 처리액에 염기 또는 염기 발생제를 함유시켜, 막에 침투시킬 수도 있다.
- [0826] 그 때문에, 종래의 염기 발생제 및 환화 수지 또는 그 전구체를 포함하는 수지 조성물과 비교하여, 염기 발생제의 함유량을 감소시키는 설계로 할 수 있다. 그 결과, 염기 발생제의 염기 발생 후의 잔존물, 미분해의 염기 발생제 자체 등이 조성물 중에 남기 어려워져, 경화물의 금속과의 밀착성 및 내습성이 향상된다고 생각된다.
- [0827] 이와 같은 양태에 있어서, 염기 발생제의 함유량을, 수지 100질량부에 대하여 2질량% 이하로 하는 양태도 바람직하다. 나아가서는, 염기 발생제의 함유량을, 수지 100질량부에 대하여 1질량% 이하로 하는 양태도 바람직하고, 0.5질량% 이하로 하는 양태도 보다 바람직하다. 또, 염기 발생제의 함유량을, 수지 100질량부에 대하여 0.1질량% 이하로 하는 양태도 바람직하다. 이들 양태에 있어서, 염기 발생제의 함유량의 하한은, 0질량%여도 된다.
- [0828] 염기 발생제의 함유량은, 특정 수지로부터 발생하는 염기의 종류 및 양, 현상액 또는 처리액에 포함되는 염기의 종류 및 양, 가열 조건 등을 고려하여 결정할 수 있다.
- [0829] <용제>
- [0830] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0831] 용제는, 공지의 용제를 임의로 사용할 수 있다. 용제는 유기 용제가 바람직하다. 유기 용제로서는, 에스테르류, 에터류, 케톤류, 환상 탄화 수소류, 설폭사이드류, 아마이드류, 유레아류, 알코올류 등의 화합물을 들 수 있다.
- [0832] 에스테르류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 아이소부틸, 아세트산 헥실, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤, δ -발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예를 들면, 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예를 들면, 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예를 들면, 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸, 헥산산 에틸, 헵탄산 에틸, 말론산 다이메틸, 말론산 다이에틸 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0833] 에터류로서, 예를 들면, 에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 다이에틸렌글라이콜부틸메틸에터, 트리에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트, 다이프로필렌글라이콜다이메틸에터 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0834] 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 3-메틸사이클로헥산온, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0835] 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0836] 설폭사이드류로서, 예를 들면, 다이메틸설폭사이드를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0837] 아마이드류로서, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-사이클로헥실-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마

이드, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아이소뷰틸아마이드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, 3-뷰톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, N-폴리모폴린, N-아세틸모폴린 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0838] 유레아류로서, N,N,N',N'-테트라메틸유레아, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리돈 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0839] 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-뷰탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에톡시에탄올, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노헥실에터, 트리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 폴리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 폴리프로필렌글라이콜, 테트라에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 에틸렌글라이콜모노벤질에터, 에틸렌글라이콜모노페닐에터, 메틸페닐카비놀, n-아밀알코올, 메틸아밀알코올, 및, 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다.

[0840] 용제는, 도포면 성상(性狀)의 개량 등의 관점에서, 2종 이상을 혼합하는 형태도 바람직하다.

[0841] 본 발명에서는, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 아세트산 뷰틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헥탄온, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, γ -뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, 에틸카비톨아세테이트, 뷰틸카비톨아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌글라이콜메틸에터, 및 프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온으로부터 선택되는 1종의 용제, 또는, 2종 이상으로 구성되는 혼합 용제가 바람직하다. 다이메틸설폭사이드와 γ -뷰티로락톤의 병용, 또는, N-메틸-2-피롤리돈과 락트산 에틸의 병용이 특히 바람직하다.

[0842] 용제의 함유량은, 도포성의 관점에서, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분 농도가 5~80질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 5~75질량%가 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하며, 10~70질량%가 되는 양으로 하는 것이 더 바람직하고, 20~70질량%가 되도록 하는 것이 한층 바람직하다. 용제 함유량은, 도막의 원하는 두께와 도포 방법에 따라 조절하면 된다.

[0843] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 용제를 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 용제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

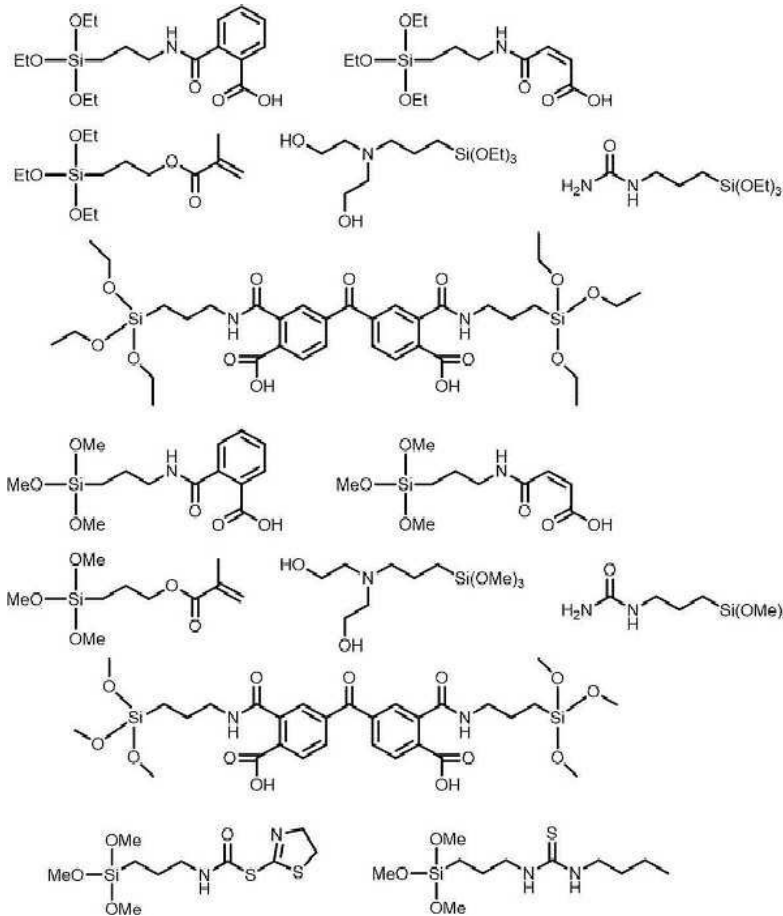
[0844] <금속 접착성 개량제>

[0845] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키기 위한 금속 접착성 개량제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제로서는, 알콕시실릴기를 갖는 실레인 커플링제, 알루미늄계 접착 조제(助劑), 타이타늄계 접착 조제, 설포아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물, 인산 유도체 화합물, β -케토에스터 화합물, 아미노 화합물 등을 들 수 있다.

[0846] [실레인 커플링제]

[0847] 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0167에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191002호의 단락 0062~0073에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2011/080992호의 단락 0063~0071에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191252호의 단락 0060~0061에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-041264호의 단락 0045~0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2014/097594호의 단락 0055에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2018-173573호의 단락 0067~0078에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다. 또, 일본 공개특허공보 2011-128358호의 단락 0050~0058에 기재된 바와 같이 상이한 2종 이상의 실레인 커플링제를 이용하는 것도 바람직하다. 또, 실레인 커플링제는, 하기 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이하의 식 중, Me는 메틸기를, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0848] [화학식 48]



[0849]

[0850] 다른 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시 사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이에톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이에톡시실레인, p-스타이릴트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이에톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-뷰틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 트리스-(트라이메톡시실릴프로필)아 이소사이아누레이드, 3-유레이도프로필트라이알콕시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이메톡시실레인, 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인, 3-아이소사이아네이트프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수 물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0851] [알루미늄계 접착 조제]

[0852] 알루미늄계 접착 조제로서는, 예를 들면, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세토 네이트), 에틸아세토아세테이트알루미늄다이아이소프로필레이트 등을 들 수 있다.

[0853] 또, 그 외의 금속 접착성 개량제로서는, 일본 공개특허공보 2014-186186호의 단락 0046~0049에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0032~0043에 기재된 설파이드계 화합물을 이용할 수도 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0854] 금속 접착성 개량제의 함유량은 특정 수치 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~30질량부이고, 보다 바람직 하게는 0.1~10질량부의 범위이며, 더 바람직하게는 0.5~5질량부의 범위이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 패 턴과 금속층의 접착성이 양호해지고, 상기 상한값 이하로 함으로써 패턴의 내열성, 기계 특성이 양호해진다. 금 속 접착성 개량제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 그 합계가 상기 범위 인 것이 바람직하다.

[0855] <마이그레이션 억제제>

[0856] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 마이그레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이그레이션 억제제를 포함함으로써, 금속층(금속 배선) 유래의 금속 이온이 막 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제 가능해진다.

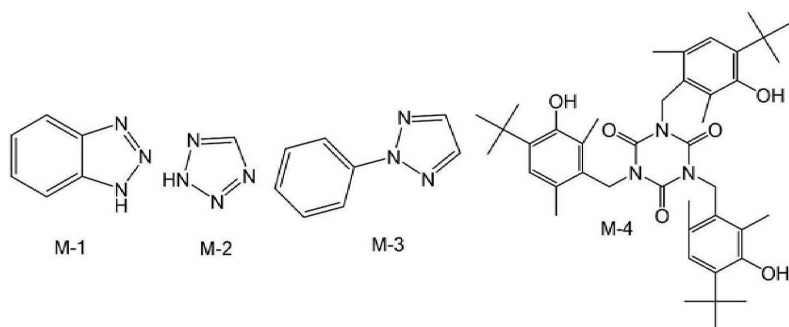
[0857] 마이그레이션 억제제로서는, 특별히 제한은 없지만, 복소환(피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환, 2H-피란환 및 6H-피란환, 트리아진환)을 갖는 화합물, 싸이오 요소류 및 실관일기를 갖는 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 1,2,4-트리아자졸, 벤조트리아자졸, 3-아미노-1,2,4-트리아자졸, 3,5-다이아미노-1,2,4-트리아자졸 등의 트리아자졸계 화합물, 1H-테트라졸, 5-페닐테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0858] 또는 할로젠 이온 등의 음이온을 포착하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다.

[0859] 그 외의 마이그레이션 억제제로서는, 일본 공개특허공보 2013-015701호의 단락 0094에 기재된 방청제, 일본 공개특허공보 2009-283711호의 단락 0073-0076에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-059656호의 단락 0052에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-194520호의 단락 0114, 0116 및 0118에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0166에 기재된 화합물 등을 사용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0860] 마이그레이션 억제제의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0861] [화학식 49]



[0862]

[0863] 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~5.0질량%인 것이 바람직하고, 0.05~2.0질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%인 것이 더 바람직하다.

[0864] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0865] <중합 금지제>

[0866] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 금지제로서는 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 아미노계 화합물, N-옥실 프리 라디칼 화합물계 화합물, 나이트로계 화합물, 나이트로소계 화합물, 헤테로 방향환계 화합물, 금속 화합물 등을 들 수 있다.

[0867] 중합 금지제의 구체적인 화합물로서는, p-하이드로퀴논, o-하이드로퀴논, o-메톡시페놀, p-메톡시페놀, 다이-tert-부틸-p-크레졸, 파이로갈롤, p-tert-부틸카테콜, 1,4-벤조퀴논, 다이페닐-p-벤조퀴논, 4,4'-싸이오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), N-나이트로소페닐하이드록시아민 제1 세륨염, N-나이트로소-N-페닐하이드록시아민알루미늄염, N-나이트로소다이페닐아민, N-페닐나프틸아민, 에틸렌다이아민 사아세트산, 1,2-사이클로헥세인다이아민 사아세트산, 글라이콜에터다이아민 사아세트산, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 5-나이트로소-8-하이드록시퀴놀린, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-나이트로소-1-나프톨, 2-나이트로소-5-(N-에틸-N-설포프로필아미노)페놀, N-나이트로소-N-(1-나프틸)하이드록시아민암모늄염, 비스(4-하이드록시-3,5-tert-부틸)페닐메테인, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트라이온, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 페노싸이아진, 페녹사진, 1,1-다이페닐-2-피크릴하이드라질, 다이부틸다이싸이오카바네이트 구리(II), 나이트로벤젠, N-나이트로소-N-페닐하이드록시아민알루미늄염, N-나이트로소-N-페닐

하이드록실아민암모늄염 등이 적합하게 이용된다. 또, 일본 공개특허공보 2015-127817호의 단락 0060에 기재된 중합 금지제, 및, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0031-0046에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0868] 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.02~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.05~10질량%인 것이 더 바람직하다.

[0869] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0870] <그 외의 첨가제>

[0871] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 필요에 따라, 각종 첨가물, 예를 들면, 계면활성제, 고급 지방산 유도체, 열중합 개시제, 무기 입자, 자외선 흡수제, 유기 타이타늄 화합물, 산화 방지제, 응집 방지제, 페놀계 화합물, 다른 고분자 화합물, 가소제 및 그 외의 조제류(예를 들면, 소포제, 난연제 등) 등을 배합할 수 있다. 이들 성분을 적절히 함유시킴으로써, 막 물성 등의 성질을 조정할 수 있다. 이들 성분은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2012-003225호의 단락 번호 0183 이후(대응하는 미국 특허출원 공개공보 제2013/0034812호의 단락 번호 0237)의 기재, 일본 공개특허공보 2008-250074호의 단락 번호 0101-0104, 0107-0109 등의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 이들 첨가제를 배합하는 경우, 그 합계 배합량은 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0872] [계면활성제]

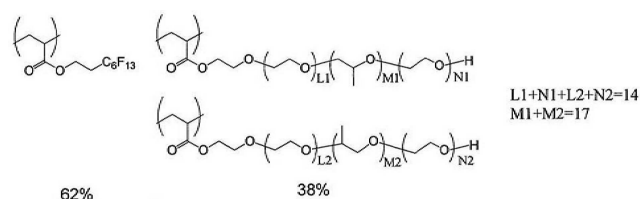
[0873] 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 탄화 수소계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제는 비이온형 계면활성제여도 되고, 양이온형 계면활성제여도 되며, 음이온형 계면활성제여도 된다.

[0874] 본 발명의 수지 조성물에 계면활성제를 함유시킴으로써, 도포액으로서 조제했을 때의 액 특성(특히, 유동성)이 보다 향상되어, 도포 두께의 균일성이나 액 절감성을 보다 개선시킬 수 있다. 즉, 계면활성제를 함유하는 조성물을 적용한 도포액을 이용하여 막 형성하는 경우에 있어서는, 피도포면과 도포액의 계면 장력이 저하되어, 피도포면에 대한 젖음성이 개선되고, 피도포면에 대한 도포성이 향상된다. 이 때문에, 두께 불균일이 작은 균일 두께의 막 형성을 보다 적합하게 행할 수 있다.

[0875] 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면, 메가팍 F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동 R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F554, 동 F780, RS-72-K(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431, 동 FC171, 노백 FC4430, 동 FC4432(이상, 3M 재팬(주)제), 서프론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S393, 동 KH-40(이상, 아사히 글라스(주)제), PF636, PF656, PF6320, PF6520, PF7002(OMNOVA사제) 등을 들 수 있다. 불소계 계면활성제는, 일본 공개특허공보 2015-117327호의 단락 0015-0158에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-132503호의 단락 0117-0132에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이들의 내용은 본 명세서에 원용된다. 불소계 계면활성제로서 불록 폴리머를 이용할 수도 있고, 구체예로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2011-89090호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0876] 불소계 계면활성제는, 불소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위와, 알킬렌옥시기(바람직하게는 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기)를 2 이상(바람직하게는 5 이상) 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 함불소 고분자 화합물도 바람직하게 이용할 수 있으며, 하기 화합물도 본 발명에서 이용되는 불소계 계면활성제로서 예시된다.

[0877] [화합식 50]



[0878]

- [0879] 상기의 화합물의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 3,000~50,000이고, 5,000~30,000인 것이 보다 바람직하다.
- [0880] 불소계 계면활성제는, 에틸렌성 불화화기를 측쇄에 갖는 함불소 중합체를 불소계 계면활성제로서 이용할 수도 있다. 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2010-164965호의 단락 0050~0090 및 단락 0289~0295에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 시판품으로서는, 예를 들면 DIC(주)제의 메가팩 RS-101, RS-102, RS-718K 등을 들 수 있다.
- [0881] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은, 3~40질량%가 적합하고, 보다 바람직하게는 5~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는, 도포막의 두께의 균일성이나 액 절감성의 점에서 효과적이며, 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.
- [0882] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면, 도레이 실리콘 DC3PA, 도레이 실리콘 SH7PA, 도레이 실리콘 DC11PA, 도레이 실리콘 SH21PA, 도레이 실리콘 SH28PA, 도레이 실리콘 SH29PA, 도레이 실리콘 SH30PA, 도레이 실리콘 SH8400(이상, 도레이·다우코닝(주)제), TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4460, TSF-4452(이상, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사제), KP341, KF6001, KF6002(이상, 신에쓰 실리콘(주)제), BYK307, BYK323, BYK330(이상, 빅케미(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0883] 탄화 수소계 계면활성제로서는, 예를 들면, 파이오닌 A-76, 뉴카르겐 FS-3PG, 파이오닌 B-709, 파이오닌 B-811-N, 파이오닌 D-1004, 파이오닌 D-3104, 파이오닌 D-3605, 파이오닌 D-6112, 파이오닌 D-2104-D, 파이오닌 D-212, 파이오닌 D-931, 파이오닌 D-941, 파이오닌 D-951, 파이오닌 E-5310, 파이오닌 P-1050-B, 파이오닌 P-1028-P, 파이오닌 P-4050-T(이상, 다케모토 유시사제) 등을 들 수 있다.
- [0884] 비이온형 계면활성제로서는, 글리세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세롤에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리에틸렌글라이콜다이라우레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이스테아레이트, 소비탄 지방산 에스터 등이 예시된다. 시판품으로서는, 플루로닉(등록 상표) L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2(BASF사제), 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1(BASF사제), 솔스퍼스 20000(니혼 루브리콜(주)제), NCW-101, NCW-1001, NCW-1002(와코 준야쿠 고교(주)제), 파이오닌 D-6112, D-6112-W, D-6315(다케모토 유시(주)제), 올핀 E1010, 서피놀 104, 400, 440(닛신 가가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0885] 양이온형 계면활성제로서 구체적으로는, 오가노실록세인 폴리머 KP341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제), (메트)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로 No. 75, No. 77, No. 90, No. 95(교에이샤 가가쿠(주)제), W001(유쇼(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0886] 음이온형 계면활성제로서 구체적으로는, W004, W005, W017(유쇼(주)제), 산땃 BL(산요 가세이(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0887] 계면활성제는, 1종만을 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합해도 된다.
- [0888] 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.001~2.0질량%가 바람직하고, 0.005~1.0질량%가 보다 바람직하다.
- [0889] [고급 지방산 유도체]
- [0890] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 산소에 기인하는 중합 저해를 방지하기 위하여, 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체를 첨가하여, 도포 후의 건조의 과정에서 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 표면이 편재시켜도 된다.
- [0891] 또, 고급 지방산 유도체는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0155에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0892] 본 발명에 있어서의 수지 조성물이 고급 지방산 유도체를 갖는 경우, 고급 지방산 유도체의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~10질량%인 것이 바람직하다. 고급 지방산 유도체는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 고급 지방산 유도체가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0893] [열중합 개시제]

- [0894] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 열중합 개시제를 포함해도 되고, 특히 열라디칼 중합 개시제를 포함해도 된다. 열라디칼 중합 개시제는, 열의 에너지에 의하여 라디칼을 발생하여, 중합성을 갖는 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다. 열라디칼 중합 개시제를 첨가함으로써 수지 및 중합성 화합물의 중합 반응을 진행시킬 수도 있으므로, 보다 내용제성을 향상시킬 수 있다. 또, 상술한 광중합 개시제도 열에 의하여 중합을 개시하는 기능을 갖는 경우가 있으며, 열중합 개시제로서 첨가할 수 있는 경우가 있다.
- [0895] 열라디칼 중합 개시제로서, 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2008-063554호의 단락 0074-0118에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0896] 열중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량%이다. 열중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 열중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0897] [무기 입자]
- [0898] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 무기 입자를 포함해도 된다. 무기 입자로서, 구체적으로는, 탄산 칼슘, 인산 칼슘, 실리카, 카올린, 탭크, 이산화 타이타늄, 알루미늄, 황산 바륨, 불화 칼슘, 불화 리튬, 제올라이트, 황화 물리브데넘, 유리 등을 포함할 수 있다.
- [0899] 상기 무기 입자의 평균 입자경으로는, 0.01~2.0 μm 가 바람직하고, 0.02~1.5 μm 가 보다 바람직하며, 0.03~1.0 μm 가 더 바람직하고, 0.04~0.5 μm 가 특히 바람직하다.
- [0900] 무기 입자의 상기 평균 입자경은, 1차 입자경이며, 또 체적 평균 입자경이다. 체적 평균 입자경은, Nanotracer WAVE II EX-150(닛키소사제)에 의한 동적 광산란법으로 측정할 수 있다.
- [0901] 상기 측정이 곤란한 경우는, 원심 침강 광투과법, X선 투과법, 레이저 회절·산란법으로 측정할 수도 있다.
- [0902] [자외선 흡수제]
- [0903] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 자외선 흡수제를 포함하고 있어도 된다. 자외선 흡수제로서는, 살리실레이트계, 벤조페논계, 벤조트리아자졸계, 치환 아크릴로나이트릴계, 트리아진계 등의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.
- [0904] 살리실레이트계 자외선 흡수제의 예로서는, 페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트, p-t-부틸페닐살리실레이트 등을 들 수 있으며, 벤조페논계 자외선 흡수제의 예로서는, 2,2'-다이하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-다이하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논 등을 들 수 있다. 또, 벤조트리아자졸계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아자졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아자졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-아밀-5'-아이소부틸페닐)-5-클로로벤조트리아자졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아자졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소부틸-5'-프로필페닐)-5-클로로벤조트리아자졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-부틸페닐)벤조트리아자졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아자졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸)페닐]벤조트리아자졸 등을 들 수 있다.
- [0905] 치환 아크릴로나이트릴계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴산 에틸, 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴산 2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 또한, 트리아진계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-[(2-하이드록시-3-트라이데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-다이하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 모노(하이드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-프로필옥시페닐)-6-(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 비스(하이드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-부톡시페닐)-6-(2,4-다이부톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-부톡시-2-하이드록시프로필옥시)페닐]-1,3,5-트리아진 등의 트리스(하이드록시페닐)트리아진 화합물 등을 들 수 있다.
- [0906] 본 발명에 있어서는, 상기 각종 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도

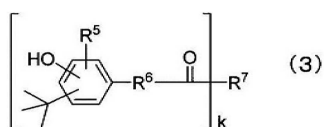
된다.

- [0907] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 자외선 흡수제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 자외선 흡수제의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.001질량% 이상 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이상 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0908] [유기 타이타늄 화합물]
- [0909] 본 실시형태의 수지 조성물은, 유기 타이타늄 화합물을 함유해도 된다. 수지 조성물이 유기 타이타늄 화합물을 함유함으로써, 저온에서 경화한 경우이더라도 내약품성이 우수한 수지층을 형성할 수 있다.
- [0910] 사용 가능한 유기 타이타늄 화합물로서는, 타이타늄 원자에 유기기가 공유 결합 또는 이온 결합을 통하여 결합되어 있는 것을 들 수 있다.
- [0911] 유기 타이타늄 화합물의 구체예를, 이하의 I)~VII)에 나타낸다:
- [0912] I) 타이타늄킬레이트 화합물: 그중에서도, 수지 조성물의 보존 안정성이 양호하고, 양호한 경화 패턴이 얻어지는 점에서, 알콕시기를 2개 이상 갖는 타이타늄킬레이트 화합물이 보다 바람직하다. 구체적인 예는, 타이타늄비스(트라이에탄올아민)다이아이소프로폭사이드, 타이타늄다이(n-뷰톡사이드)비스(2,4-펜테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(2,4-펜테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(테트라메틸헵테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트) 등이다.
- [0913] II) 테트라알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라(n-뷰톡사이드), 타이타늄테트라에톡사이드, 타이타늄테트라(2-에틸헥소옥사이드), 타이타늄테트라이소뷰톡사이드, 타이타늄테트라이소프로폭사이드, 타이타늄테트라메톡사이드, 타이타늄테트라메톡시프로폭사이드, 타이타늄테트라메틸페녹사이드, 타이타늄테트라(n-노닐옥사이드), 타이타늄테트라(n-프로폭사이드), 타이타늄테트라스테아릴옥사이드, 타이타늄테트라키스[비스{2,2-(알릴옥시메틸)뷰톡사이드}] 등이다.
- [0914] III) 타이타노센 화합물: 예를 들면, 펜타메틸사이클로펜타다이엔일타이타늄트라이메톡사이드, 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로페닐)타이타늄, 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄 등이다.
- [0915] IV) 모노알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄트리스(다이옥틸포스페이트)아이소프로폭사이드, 타이타늄트리스(도데실벤젠설포네이트)아이소프로폭사이드 등이다.
- [0916] V) 타이타늄옥사이드 화합물: 예를 들면, 타이타늄옥사이드비스(펜테인다이오네이트), 타이타늄옥사이드비스(테트라메틸헵테인다이오네이트), 프탈로사이아닌타이타늄옥사이드 등이다.
- [0917] VI) 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 등이다.
- [0918] VII) 타이타네이트 커플링제: 예를 들면, 아이소프로필트라이도데실벤젠설포닐타이타네이트 등이다.
- [0919] 그중에서도, 유기 타이타늄 화합물로서는, 상기 I) 타이타늄킬레이트 화합물, II) 테트라알콕시타이타늄 화합물, 및 III) 타이타노센 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이, 보다 양호한 내약품성을 나타낸다는 관점에서 바람직하다. 특히, 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트), 타이타늄테트라(n-뷰톡사이드), 및 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄이 바람직하다.
- [0920] 유기 타이타늄 화합물을 배합하는 경우, 그 배합량은, 특정 수지 100질량부에 대하여, 0.05~10질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2질량부이다. 배합량이 0.05질량부 이상인 경우, 얻어지는 경화 패턴에 양호한 내열성 및 내약품성이 보다 효과적으로 발현되고, 한편 10질량부 이하인 경우, 조성물의 보존 안정성이 보다 우수하다.
- [0921] [산화 방지제]
- [0922] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 산화 방지제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서 산화 방지제를 함유함으로써, 경화 후의 막의 신도 특성이나, 금속 재료와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 산화 방지제로서는, 페놀 화합물, 아인산 에스터 화합물, 싸이오에터 화합물 등을 들 수 있다. 페놀 화합물로서는, 페놀계 산화 방지제로서 알려진 임의의 페놀 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 페놀 화합물로서는, 힌더드 페놀 화합물을 들 수 있다. 페놀성 하이드록시기에 인접하는 부위(오쏘위)에 치환기를 갖는 화합물이 바람직하다. 상술한 치환기로서는 탄

소수 1~22의 치환 또는 무치환의 알킬기가 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 동일 분자 내에 페놀기와 아인산 에스터기를 갖는 화합물도 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 인계 산화 방지제도 적합하게 사용할 수 있다. 인계 산화 방지제로서는 트리스[2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-다이메틸에틸)다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-6-일]옥시]에틸]아민, 트리스[2-[(4,6,9,11-테트라-tert-부틸다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-2-일)옥시]에틸]아민, 아인산 에틸비스(2,4-다이-tert-부틸-6-메틸페닐) 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 시판품으로서는, 예를 들면, 아데카 스타브 AO-20, 아데카 스타브 AO-30, 아데카 스타브 AO-40, 아데카 스타브 AO-50, 아데카 스타브 AO-50F, 아데카 스타브 AO-60, 아데카 스타브 AO-60G, 아데카 스타브 AO-80, 아데카 스타브 AO-330(이상, (주)ADEKA제) 등을 들 수 있다. 또, 산화 방지제는, 일본 특허공보 제6268967호의 단락 번호 0023~0048에 기재된 화합물을 사용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 필요에 따라, 잠재 산화 방지제를 함유해도 된다. 잠재 산화 방지제로서는, 산화 방지제로서 기능하는 부위가 보호기로 보호된 화합물이며, 100~250℃에서 가열하거나, 또는 산/염기 촉매 존재하에서 80~200℃에서 가열함으로써 보호기가 탈리되어 산화 방지제로서 기능하는 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제로서는, 국제 공개공보 제2014/021023호, 국제 공개공보 제2017/030005호, 일본 공개특허공보 2017-008219호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 잠재 산화 방지제의 시판품으로서는, 아데카 아클즈 GPA-5001((주)ADEKA제) 등을 들 수 있다.

[0923] 바람직한 산화 방지제의 예로서는, 2,2-싸이오비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,6-다이-tert-부틸페놀 및 식 (3)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0924] [화학식 51]



[0925]

[0926] 일반식 (3) 중, R^5 는 수소 원자 또는 탄소수 2 이상(바람직하게는 탄소수 2~10)의 알킬기를 나타내고, R^6 은 탄소수 2 이상(바람직하게는 탄소수 2~10)의 알킬렌기를 나타낸다. R^7 은, 탄소수 2 이상(바람직하게는 탄소수 2~10)의 알킬렌기, 산소 원자, 및 질소 원자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 1~4가의 유기기를 나타낸다. k 는 1~4의 정수를 나타낸다.

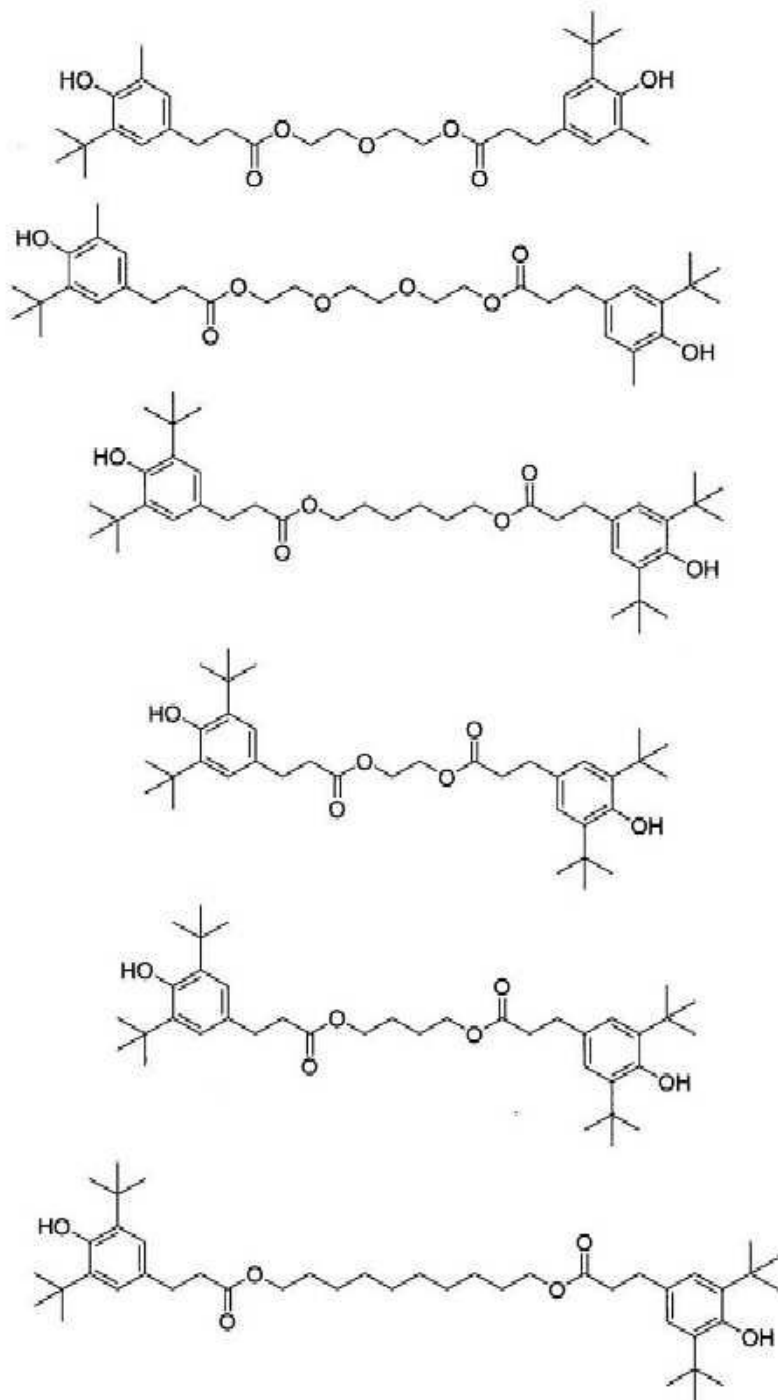
[0927] 식 (3)으로 나타나는 화합물은, 수지가 갖는 지방족기나 페놀성 수산기의 산화 열화를 억제한다. 또, 금속 재료에 대한 방청 작용에 의하여, 금속 산화를 억제할 수 있다.

[0928] 수지와 금속 재료에 동시에 작용할 수 있기 때문에, k 는 2~4의 정수가 보다 바람직하다. R^7 로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알킬에터기, 알킬실릴기, 알콕시실릴기, 아릴기, 아릴에터기, 카복실기, 카보닐기, 알릴기, 바이닐기, 복소환기, -O-, -NH-, -NHNH-, 그들을 조합한 것 등을 들 수 있으며, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 이 중에서도, 현상액에 대한 용해성이나 금속 밀착성의 점에서, 알킬에터기, -NH-를 갖는 것이 바람직하고, 수지와와의 상호 작용과 금속 착형성에 의한 금속 밀착성의 점에서 -NH-가 보다 바람직하다.

[0929] 일반식 (3)으로 나타나는 화합물은, 예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 하기 구조에 한정되지 않는다.

[0932]

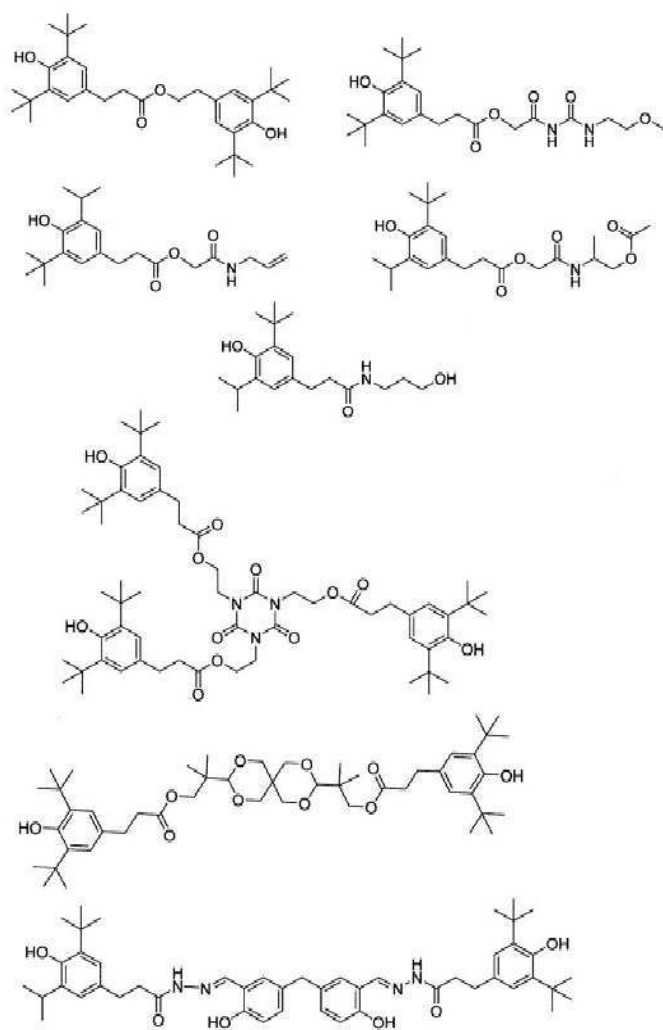
[화학식 53]



[0933]

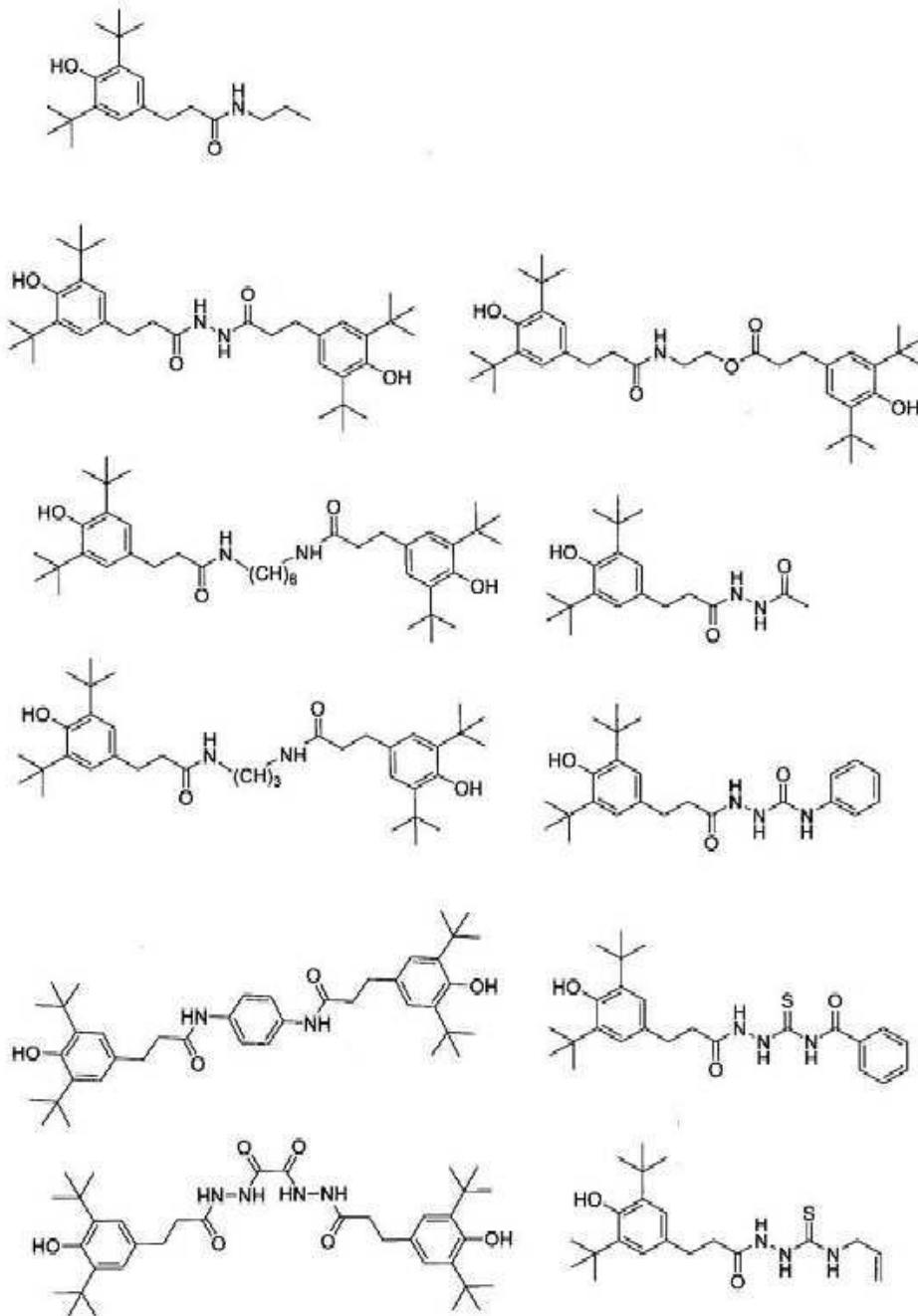
[0934]

[화학식 54]



[0935]

[0936] [화학식 55]



[0937]

[0938] 산화 방지제의 첨가량은, 수지에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.5~5질량부가 보다 바람직하다. 첨가량을 0.1질량부 이상으로 함으로써, 고온 고습 환경하에 있어서도 신도 특성이나 금속 재료에 대한 밀착성 향상의 효과가 얻어지기 쉽고, 또 10질량부 이하로 함으로써, 예를 들면 감광제와의 상호 작용에 의하여, 수지 조성물의 감도가 향상된다. 산화 방지제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0939] [응집 방지제]

[0940] 본 실시형태의 수지 조성물은, 필요에 따라 응집 방지제를 함유해도 된다. 응집 방지제로서는, 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.

[0941] 본 발명에 있어서는, 응집 방지제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0942] 본 발명에 있어서는 수지 조성물은, 응집 방지제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 응

집 방지제의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0943] [페놀계 화합물]

[0944] 본 실시형태의 수지 조성물은, 필요에 따라 페놀계 화합물을 함유해도 된다. 페놀계 화합물로서는, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, 메틸렌트리스-FR-CR, BisRS-26X(이상, 상품명, 혼슈 가가쿠 고교(주)제), BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-BIPC-F(이상, 상품명, 아사히 유키자이 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0945] 본 발명에 있어서는, 페놀계 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0946] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 페놀계 화합물을 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 페놀계 화합물의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0947] [다른 고분자 화합물]

[0948] 다른 고분자 화합물로서는, 실록세인 수지, (메트)아크릴산을 공중합한 (메트)아크릴 폴리머, 노볼락 수지, 레졸 수지, 폴리하이드록시스타이렌 수지 및 그들의 공중합체 등을 들 수 있다. 다른 고분자 화합물은 메틸올기, 알콕시메틸기, 에폭시기 등의 가교기가 도입된 변성체여도 된다.

[0949] 본 발명에 있어서는, 다른 고분자 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0950] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 다른 고분자 화합물을 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 다른 고분자 화합물의 함유량은, 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0951] <수지 조성물의 특성>

[0952] 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 점도는, 수지 조성물의 고형분 농도에 의하여 조정할 수 있다. 도포막 두께의 관점에서, $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 바람직하고, $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 보다 바람직하며, $2,500\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 더 바람직하다. 상기 범위이면, 균일성이 높은 도포막을 얻는 것이 용이해진다. $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 이상이면, 예를 들면 재배선용 절연막으로서 필요해지는 막두께로 도포하는 것이 용이하고, $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 이하이면, 도포면상(狀)이 우수한 도막이 얻어진다.

[0953] <수지 조성물의 함유 물질에 대한 제한>

[0954] 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 함유율은, 2.0질량% 미만인 것이 바람직하고, 1.5질량% 미만인 것이 보다 바람직하며, 1.0질량% 미만인 것이 더 바람직하다. 2.0% 미만이면, 수지 조성물의 보존 안정성이 향상된다.

[0955] 수분의 함유량을 유지하는 방법로서는, 보관 조건에 있어서의 습도의 조정, 보관 시의 수용 용기의 공극률 저감 등을 들 수 있다.

[0956] 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 금속 함유량은, 절연성의 관점에서, 5질량ppm(parts per million) 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 금속으로서, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 구리, 크로뮴, 니켈 등을 들 수 있지만, 유기 화합물과 금속의 착체로서 포함되는 금속은 제외한다. 금속을 복수 포함하는 경우는, 이들 금속의 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0957] 또, 본 발명에 있어서의 수지 조성물에 의도치 않게 포함되는 금속 불순물을 저감시키는 방법로서는, 본 발명에 있어서의 수지 조성물을 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 본 발명에 있어서의 수지 조성물을 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하거나, 장치 내를 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 라이닝하여 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.

[0958] 본 발명에 있어서의 수지 조성물은, 반도체 재료로서의 용도를 고려하면, 할로젠 원자의 함유량이, 배선 부식성의 관점에서, 500질량ppm 미만이 바람직하고, 300질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 200질량ppm 미만이 더 바람직하다. 그중에서도, 할로젠 이온의 상태로 존재하는 것은, 5질량ppm 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 할로젠 원자로서는, 염소 원자 및 브로민 원자를 들 수 있다.

염소 원자 및 브로민 원자, 또는 염소 이온 및 브로민 이온의 합계가 각각 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0959] 할로젠 원자의 함유량을 조절하는 방법으로서, 이온 교환 처리 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0960] 또, 경화물의 금속과의 밀착성의 관점에서는, 수지 조성물에 포함되는 분자량이 1000 이하인 성분이며, 용제와는 상이한 성분의 함유량이, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 40질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0961] 상기 분자량은, 800 이하인 것이 바람직하고, 600 이하인 것이 더 바람직하다. 상기 분자량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 50 이상으로 할 수 있다.

[0962] 또, 상기 함유량은, 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0963] 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0질량%로 할 수도 있다.

[0964] 본 발명에 있어서의 수지 조성물의 수용 용기로서는 종래 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 또, 수용 용기로서는, 원재료나 본 발명에 있어서의 수지 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6층 6층의 수지로 구성된 다층 보틀이나, 6층의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다.

[0965] (수지 조성물)

[0966] 본 발명의 수지 조성물은, 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물이며, 하기 측정 조건 1에서 열 질량 측정을 한 경우의 두께가 상이한 3개의 막 중, 적어도 1개의 질량 감소율이 15질량% 이하이다.

[0967] 측정 조건 1:

[0968] 상기 수지 조성물을 실리콘 기판 상에 5 μ m, 10 μ m, 또는 20 μ m의 두께로 각각 도포하여, 100℃ 5분간 건조한 후에 180℃, 2시간의 가열에 의하여 경화물을 얻고, 25℃로부터 260℃까지 10℃/분의 속도로 승온하여, 260℃에서 15분 유지하며, 260℃로부터 300℃까지 10℃/분의 속도로 승온했을 때의 상기 경화물의 질량 감소율을 측정한다.

[0969] 상기 질량 감소율은, 하기 식 A에 의하여 산출된다.

[0970] 식 A: 질량 감소율(%)={1-(300℃에서 가열한 후의 막의 질량)/(25℃에 있어서의 막의 질량)}×100

[0971] 본 발명의 수지 조성물에 의하면, 금속과의 밀착성이 우수한 경화물이 얻어진다.

[0972] 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 불명하지만, 이하와 같이 추측된다.

[0973] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 측정 조건 1에서 열 질량 측정을 한 경우의 두께가 상이한 3개의 막 중, 적어도 1개의 질량 감소율이 15질량% 이하이다.

[0974] 여기에서, 상기 질량 감소율이 15질량% 이하인 경우, 아웃 가스의 발생이 억제되었다고 추정되기 때문에, 경화물과 금속의 밀착성이 우수하다고 생각된다.

[0975] 상기 측정 조건 1에 있어서의 2시간의 가열, 승온 및 유지는, 질소 분위기하에서 행해진다.

[0976] 상기 질량 감소율은, 실시예에 기재된 방법에 의하여 측정된다.

[0977] 또, 상기 측정 조건 1에 있어서 얻어지는 경화물(25℃로부터 300℃까지 10℃/min의 속도로 승온하기 전의 경화물)의 환화율은, 95% 이상인 것이 바람직하고, 98% 이상인 것이 보다 바람직하며, 99% 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 환화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100%여도 된다.

[0978] 환화율은 상술한 방법에 의하여 측정된다.

[0979] 환화율이 상기 범위 내인 경우, 미환화의 부분을 침투 패스로 하는 금속층으로부터 경화물로의 금속 이온의 이행(마이그레이션)도 억제되어, 금속과의 밀착성이 더 우수한 경화물이 얻어진다고 생각된다.

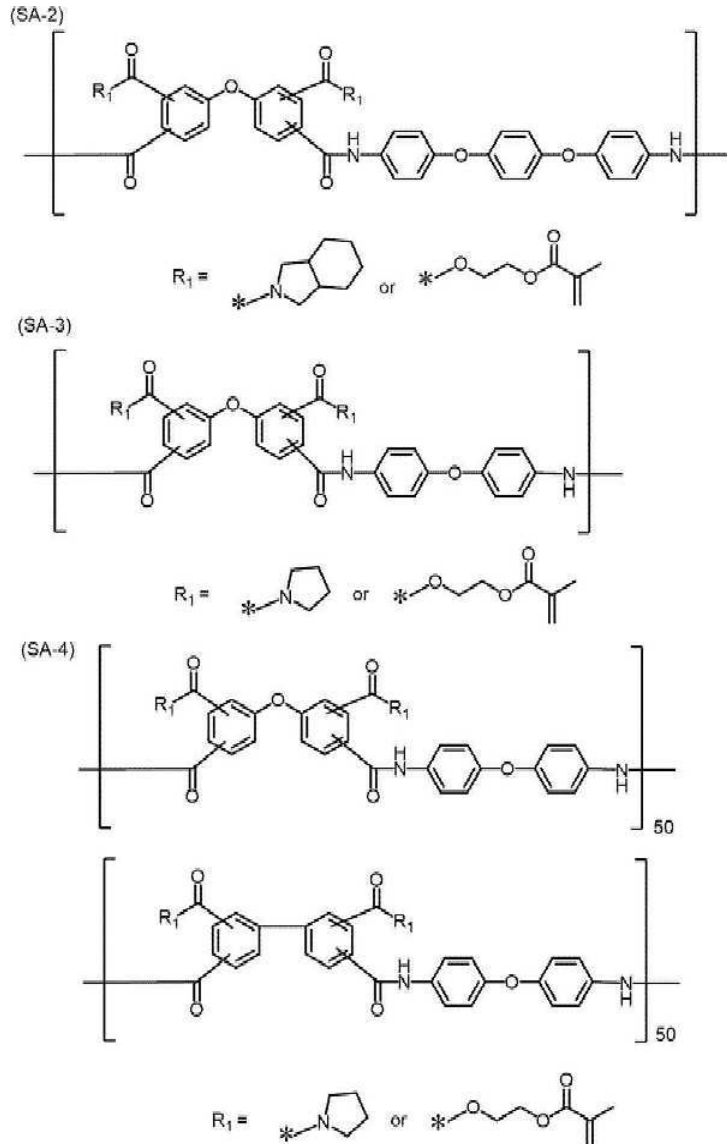
[0980] 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 성분의 상세, 수지 조성물의 특성 등은, 상술한 본 발명의 경화물의 제조 방법에 있어서 이용되는 수지 조성물에 있어서의 성분의 상세, 수지 조성물의 특성 등과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0981] (경화물)

- [0982] 본 발명의 경화물은, 본 발명의 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물이다.
- [0983] 본 발명의 경화물의 상세는, 상술한 본 발명의 경화물의 제조 방법에 있어서 얻어지는 경화물의 상세와 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0984] (적층체, 및, 적층체의 제조 방법)
- [0985] 본 발명의 적층체란, 본 발명의 경화물로 이루어지는 층을 복수 층 갖는 구조체를 말한다.
- [0986] 본 발명의 적층체는, 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하는 적층체이며, 3층 이상 적층한 적층체로 해도 된다.
- [0987] 상기 적층체에 포함되는 2층 이상의 상기 경화물로 이루어지는 층 중, 적어도 하나가 본 발명의 경화물로 이루어지는 층이며, 경화물의 수축, 또는, 상기 수축에 따른 경화물의 변형 등을 억제하는 관점에서는, 상기 적층체에 포함되는 모든 경화물로 이루어지는 층이 본 발명의 경화물로 이루어지는 층인 것도 바람직하다.
- [0988] 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 본 발명의 경화물의 제조 방법을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 적층체의 제조 방법을 복수 회 반복하는 것을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0989] 본 발명의 적층체는, 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층 중 적어도 1층이 본 발명의 경화물로 이루어지는 층이다.
- [0990] 여기에서, 상기 적층체에 포함되는 상기 경화물로 이루어지는 층이, 모두 본 발명의 경화물로 이루어지는 층인 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0991] 본 발명의 적층체는, 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 양태가 바람직하다. 상기 금속층은, 상기 금속층 형성 공정에 의하여 형성되는 것이 바람직하다.
- [0992] 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 복수 회 행해지는 경화물의 제조 방법의 사이에, 경화물로 이루어지는 층 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 금속층 형성 공정의 바람직한 양태는 상술과 같다.
- [0993] 상기 적층체로서는, 예를 들면, 제1 경화물로 이루어지는 층, 금속층, 제2 경화물로 이루어지는 층의 3개의 층이 이 순서로 적층된 층 구조를 적어도 포함하는 적층체를 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0994] 상기 제1 경화물로 이루어지는 층 및 상기 제2 경화물로 이루어지는 층은, 모두 본 발명의 경화물로 이루어지는 층인 것이 바람직하다. 상기 제1 경화물로 이루어지는 층의 형성에 이용되는 본 발명의 수지 조성물과, 상기 제2 경화물로 이루어지는 층의 형성에 이용되는 본 발명의 수지 조성물은, 조성이 동일한 조성물이어도 되고, 조성이 상이한 조성물이어도 된다. 본 발명의 적층체에 있어서의 금속층은, 재배선층 등의 금속 배선으로서 바람직하게 이용된다.
- [0995] <적층 공정>
- [0996] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 적층 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0997] 적층 공정이란, 패턴(수지층) 또는 금속층의 표면에, 재차, (a) 막 형성 공정(층 형성 공정), (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 일방을, 이 순서로 행하는 것을 포함하는 일련의 공정이다. 단, (a)의 막 형성 공정 및 (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방을 반복하는 양태여도 된다. 또, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방의 이후에는 (e) 금속층 형성 공정을 포함해도 된다. 적층 공정에는, 상기 건조 공정 등을 적절히 더 포함하고 있어도 되는 것은 말할 필요도 없다.
- [0998] 적층 공정 후, 추가로 적층 공정을 행하는 경우에는, 상기 노광 공정 후, 상기 가열 공정 후, 또는, 상기 금속층 형성 공정 후에, 표면 활성화 처리 공정을 더 행해도 된다. 표면 활성화 처리로서는, 플라즈마 처리가 예시된다. 표면 활성화 처리의 상세에 대해서는 후술한다.
- [0999] 상기 적층 공정은, 2~20회 행하는 것이 바람직하고, 2~9회 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [1000] 예를 들면, 수지층/금속층/수지층/금속층/수지층/금속층과 같이, 수지층을 2층 이상 20층 이하로 하는 구성이 바람직하고, 2층 이상 9층 이하로 하는 구성이 더 바람직하다.

- [1001] 상기 각층은 각각, 조성, 형상, 막두께 등이 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [1002] 본 발명에서는 특히, 금속층을 마련한 후, 상기 금속층을 덮도록, 상기 본 발명의 수지 조성물의 경화물(수지층)을 더 형성하는 양태가 바람직하다. 구체적으로는, (a) 막 형성 공정, (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방 (e) 금속층 형성 공정의 순서로 반복하는 양태, 또는, (a) 막 형성 공정, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방, (e) 금속층 형성 공정의 순서로 반복하는 양태를 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물층(수지층)을 적층하는 적층 공정과, 금속층 형성 공정을 번갈아 행함으로써, 본 발명의 수지 조성물층(수지층)과 금속층을 번갈아 적층할 수 있다.
- [1003] (표면 활성화 처리 공정)
- [1004] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 상기 금속층 및 수지 조성물층의 적어도 일부를 표면 활성화 처리하는, 표면 활성화 처리 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [1005] 표면 활성화 처리 공정은, 통상, 금속층 형성 공정 후에 행하지만, 상기 현상 공정 후(바람직하게는, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방의 이후), 수지 조성물층에 표면 활성화 처리 공정을 행하고 나서, 금속층 형성 공정을 행해도 된다.
- [1006] 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에만 행해도 되고, 노광 후의 수지 조성물층의 적어도 일부에만 행해도 되며, 금속층 및 노광 후의 수지 조성물층의 양방에 대하여, 각각, 적어도 일부에 행해도 된다. 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에 대하여 행하는 것이 바람직하고, 금속층 중, 표면에 수지 조성물층을 형성하는 영역의 일부 또는 전부에 표면 활성화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 금속층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 그 표면에 마련되는 수지 조성물층(막)과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [1007] 또, 표면 활성화 처리는, 노광 후의 수지 조성물층(수지층)의 일부 또는 전부에 대해서도 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 수지 조성물층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 표면 활성화 처리한 표면에 마련되는 금속층이나 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 특히 네거티브형 현상을 행하는 경우 등, 수지 조성물층이 경화되어 있는 경우에는, 표면 처리에 의한 대미지를 받기 어려워, 밀착성이 향상되기 쉽다.
- [1008] 표면 활성화 처리로서는, 구체적으로는, 각종 원료 가스(산소, 수소, 아르곤, 질소, 질소/수소 혼합 가스, 아르곤/산소 혼합 가스 등)의 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리, CF_4/O_2 , NF_3/O_2 , SF_6 , NF_3 , NF_3/O_2 에 의한 에칭 처리, 자외선(UV) 오존법에 의한 표면 처리, 염산 수용액에 침지하여 산화 피막을 제거한 후에 아미노기와 싸이올기를 적어도 1종 갖는 화합물을 포함하는 유기 표면 처리제에 대한 침지 처리, 브러시를 이용한 기계적인 조면화 처리로부터 선택되며, 플라즈마 처리가 바람직하고, 특히 원료 가스에 산소를 이용한 산소 플라즈마 처리가 바람직하다. 코로나 방전 처리의 경우, 에너지는, $500\sim 200,000J/m^2$ 가 바람직하고, $1000\sim 100,000J/m^2$ 가 보다 바람직하며, $10,000\sim 50,000J/m^2$ 가 가장 바람직하다.
- [1009] (반도체 디바이스 및 그 제조 방법)
- [1010] 또, 본 발명은, 본 발명의 경화물, 또는, 본 발명의 적층체를 포함하는 반도체 디바이스도 개시한다.
- [1011] 또, 본 발명은, 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 본 발명의 적층체의 제조 방법을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법도 개시한다.
- [1012] 본 발명의 수지 조성물을 재배선층용 중간 절연막의 형성에 이용한 반도체 디바이스의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0213~0218의 기재 및 도 1의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.
- [1013] 실시예
- [1014] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한, 적절히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다. "부", "%"는 특별히 설명하지 않는 한, 질량 기준이다.
- [1015] (합성예)
- [1016] <폴리이미드 전구체 수지 (SA-1)의 합성>
- [1017] 19.1g(61.2밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물과, 12.3g(94밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와,

[1027] [화학식 57]



[1028]

[1029] <폴리아마이드이미드 전구체 수지 (SA-5)의 합성>

[1030]

14.8g(47.6밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물과, 10.68g(81.9밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 16.7g(210밀리몰)의 피리딘과, 60g의 다이글라임을 혼합하여, 25℃에서 교반했다. 계속해서, 1.02g(14.3밀리몰)의 피롤리딘을 10g의 다이글라임에 용해한 것을 30분 동안 적하한 후, 60℃의 온도에서 4시간 교반하여, 25℃까지 냉각했다. 계속해서, 상기 반응액을 -10℃까지 냉각한 후, 염화 싸이오닐 11.9g(99밀리몰)을 90분 동안 적하하여, 2시간 교반했다. 계속해서, 4,4'-옥시다이벤조일 클로라이드 7.10g(23.8밀리몰)을 첨가하여, 30분 교반했다. 계속해서, 4,4'-아이소프로필렌비스[(4-아미노페녹시)벤젠] 25.0g(57밀리몰)을 NMP 100mL 중에 용해시킨 것을, 1시간 동안 적하한 후, 2시간 교반했다. 계속해서, 에탄올 9.0g(195밀리몰)을 더하여, 혼합물을 2시간 교반하고, 테트라하이드로퓨란 50mL를 더하여, 3리터의 물 속에서 폴리아미드 전구체 수지를 침전시키며, 물-폴리아미드 전구체 수지 혼합물을 500rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리아미드 전구체 수지를 여과하여 취득하고, 4리터의 물 속에서 재차 30분간 교반한 후 다시 여과하여, 얻어진 폴리아미드 전구체 수지를 감압하, 45℃에서 24시간 건조했다. 계속해서, 건조한 폴리아미드 전구체 수지를 테트라하이드로퓨란 300mL에 용해하고, 이온 교환 수지 50g을 더하여, 6시간 교반한 후, 4리터의 물 속에서 폴리아미드 전구체 수지를 침전시키며, 물-폴리아미드 전구체 수지 혼합물을 500rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리아미드 전구체 수지를 여과하여 취득하고, 45℃에서 2일간 건조하여, 폴리아미드 전구체 (SA-5)를 얻었다. 얻어진 폴리아미드 전구체 SA-5의 중량 평균 분자량은 20,200, 수평균 분자량은 8,100이었다.

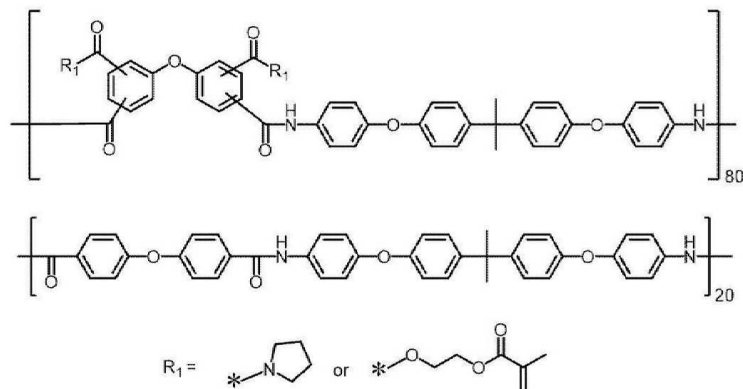
[1031]

SA-5의 구조는 하기 식 (SA-5)에 의하여 나타나는 구조라고 추측된다. 하기 식 중, 반복 단위를 나타내는 괄호

의 첨자는 각 반복 단위의 몰비를 나타낸다.

[화학식 58]

(SA-5)



<A-1의 합성>

[4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-1: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

교반기, 콘덴서 및 내부 온도계를 장착한 평저 조인트를 구비한 건조 반응기 중에서 수분을 제거하면서, 옥시다이프탈산 이무수물 20.0g(65밀리몰)을 다이글라임 140mL 중에 현탁시켰다. 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 16.8g(129밀리몰), 하이드로퀴논 0.05g, 순수 0.05g 및 피리딘 10.7g(135밀리몰)을 계속해서 첨가하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반했다. 이어서, 혼합물을 -20℃까지 냉각시킨 후, 염화 싸이오닐 16.1g(135.5밀리몰)을 90분 동안 적하했다. 피리딘뉴하이드로 클로라이드의 백색 침전이 얻어졌다. 이어서, 침전물을 실온까지 데우고, 2시간 교반한 후, 피리딘 9.7g(123밀리몰) 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 25mL를 첨가하여, 투명 용액을 얻었다. 이어서, 얻어진 투명 용액에, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 11.8g(58.7밀리몰)을 NMP 100mL 중에 용해시킨 것을, 1시간 동안 적하에 의하여 첨가했다. 이어서, 메탄올 5.6g(17.5밀리몰)과 3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시톨루엔 0.05g을 더하여, 혼합물을 2시간 교반했다. 이어서, 4리터의 물 속에서 폴리이미드 전구체 수지를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 수지 혼합물을 500rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체 수지를 여과하여 취득하고, 4리터의 물 속에서 재차 30분간 교반한 후 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리이미드 전구체 수지를 감압하, 45℃에서 3일간 건조하여 폴리이미드 전구체 (A-1)을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 전구체 A-1의 중량 평균 분자량은 22,100, 수평균 분자량은 9,400이었다.

<A-2의 합성>

[A-2: 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-2: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

4,4'-옥시다이프탈산 이무수물(ODPA) 155.1g을 세퍼러블 플라스크에 넣고, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 134.0g 및 γ -뷰티로락톤 400ml를 더했다. 실온하에서 교반하면서, 피리딘 79.1g을 더함으로써, 반응 혼합물을 얻었다. 반응에 의한 발열의 종료 후, 실온까지 방랭하고, 추가로 16시간 정치했다.

다음으로, 빙랭하에 있어서, 반응 혼합물에, 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC) 206.3g을 γ -뷰티로락톤 180ml에 용해한 용액을, 교반하면서 40분 동안 더했다. 계속해서, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 93.0g을 γ -뷰티로락톤 350ml에 현탁한 현탁액을, 교반하면서 60분 동안 더했다. 추가로 실온에서 2시간 교반한 후, 에틸알코올 30ml를 더하여 1시간 교반했다. 그 후, γ -뷰티로락톤 400ml를 더했다. 반응 혼합물에 발생한 침전물을, 여과에 의하여 취득하여, 반응액을 얻었다.

얻어진 반응액을 3리터의 에틸알코올에 더하여, 조(粗) 폴리머로 이루어지는 침전물을 생성했다. 생성한 조 폴리머를 여과 채취하고, 테트라하이드로퓨란 1.5리터에 용해하여 조 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조 폴리머 용액을 28리터의 물에 적하하여 폴리머를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 채취한 후에 진공 건조함으로써, 분말상의 폴리머 A-2를 얻었다. 이 폴리머 A-2의 중량 평균 분자량(Mw)을 측정한 결과, 24,000이었다.

<실시예 및 비교예>

[1043] 각 실시예에 있어서, 각각, 하기 표에 기재된 성분을 혼합하여, 각 수지 조성물을 얻었다. 또, 각 비교예에 있어서, 각각, 하기 표에 기재된 성분을 혼합하여, 각 비교용 조성물을 얻었다.

[1044] 구체적으로는, 표에 기재된 각 성분의 함유량은, 표의 각란(各欄)의 "첨가량"란에 기재된 양(질량부)으로 했다.

[1045] 얻어진 수지 조성물 및 비교용 조성물을, 미세 구멍의 폭이 0.5 μ m인 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터를 이용하여 가압 여과했다.

[1046] 또, 표 중, "-"의 기재는 해당하는 성분을 조성물이 함유하고 있지 않은 것을 나타내고 있다.

[1047] [표 2]

수지	중합성 화합물		중합 개시제		염기 발생제		마이크로에이션 억제제		금속 촉착성 개합제		중합 금거제		그 외 첨가제		용제		경화 조건		내 습 성	HTS 밀착성	이미드 화물 (1)	이미드 화물 (2)	점량 감소율 (1)	점량 감소율 (2)			
	첨 가 량	종 류	첨 가 량	종 류	첨 가 량	종 류	첨 가 량	종 류	첨 가 량	종 류	첨 가 량	종 류	첨 가 량	종 류	온도	현 상	인 액										
실시예 1	SA-1	32	A-DPH	5.9	C-1	1.2	-	-	E-1	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	A	B	A	97%	98%	2%	1%	
실시예 2	SA-1	32	SR-209	5.9	C-1	1.2	-	-	E-2	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-2A	B	B	B	97%	98%	4%	3%	
실시예 3	SA-1	32	SR-209	5.9	C-1	1.2	-	-	E-3	0.12	F-1	0.7	G-1	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-2-J-1	A	B	A	96%	99%	5%	4%	
실시예 4	SA-1	32	A-DPH	5.9	C-1	1.2	-	-	E-4	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	170℃	1-2-J-2A	B	A	A	98%	98%	1%	1%	
실시예 5	SA-2	32	A-DPH	5.9	C-1	1.2	-	-	E-5	0.12	F-1	0.7	G-3	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	A	A	B	96%	96%	3%	2%	
실시예 6	SA-2	33.5	A-DPH	4.8	C-1	1.5	-	-	E-6	0.15	-	-	G-2	0.05	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-2A	A	A	B	99%	99%	2%	1%	
실시예 7	SA-2	34	SR-209	4.7	C-1	1.2	-	-	E-1	0.1	-	-	-	-	-	NMP	60	180℃	1-1-J-1	A	A	B	95%	95%	6%	4%	
실시예 8	SA-3	32	A-DPH	5.9	C-2	1.2	-	-	E-1	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	B	A	B	98%	99%	2%	1%	
실시예 9	SA-3	32	A-DPH	5.9	C-2	1.2	-	-	E-1	0.12	F-2	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	A	A	B	96%	96%	2%	2%	
실시예 10	SA-4	32	A-DPH	5.9	C-2	1.2	-	-	E-1	0.12	F-3	0.7	G-4	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	B	B	A	97%	98%	1%	1%	
실시예 11	SA-4	33	A-DPH	4.7	C-2	1.3	D-2	1.0	-	-	-	-	-	-	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	B	B	B	98%	98%	2%	2%	
실시예 12	SA-5	32	A-DPH	5.9	C-1	1.2	-	-	E-2	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	A	B	A	98%	98%	1%	1%	
실시예 13	A-1	32	A-DPH	5.9	C-2	1.2	-	-	E-1	0.12	F-2	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-2-J-1	B	B	A	98%	-	1%	-	
실시예 14	A-1	31.5	A-DPH	5.9	C-3	1.2	-	-	E-1	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	H-1	0.5	DMSO /GBL	60	180℃	1-2-J-2	B	B	B	98%	-	1%	-
실시예 15	A-2	31.5	A-DPH	5.9	C-3	1.2	-	-	E-1	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	H-1	0.5	DMSO /GBL	60	180℃	1-2-J-2	B	B	B	97%	-	3%	-
실시예 16	SA-2	32	A-DPH /SR-209	3.5 /2.4	C-1	1.2	-	-	E-5	0.12	F-1	0.7	G-3	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	A	A	B	96%	96%	3%	2%	
실시예 17	SA-1	20	A-DPH	4.9	C-1	1.2	D-2	1.0	E-1	0.12	F-1	0.7	G-2	0.08	-	DMSO /GBL	60	180℃	1-1-J-1	A	B	A	96%	96%	3%	2%	
비교예	A-2	39.9	-	-	C-3	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	DMSO	60	180℃	1-1-J-1	D	D	D	68%	69%	28%	30%	

[1048] [수지]

[1049] · SA-1~SA-5: 상기에서 합성한 SA-1~SA-5

[1050] · A-1~A-2: 상기에서 합성한 A-1~A-2

[1051] [중합성 화합물(모두 상품명)]

[1052] · SR-209: SR-209(사토머사제)

[1054] · A-DPH: (신나카무라 가가쿠 고교사제, 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트)

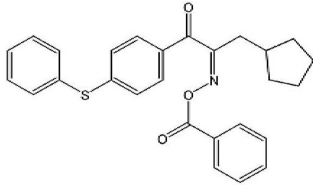
[1055] [중합 개시제(모두 상품명)]

[1056] · C-1: IRGACURE OXE 01(BASF사제)

[1057] · C-2: IRGACURE OXE 02(BASF사제)

[1058] · C-3: 하기 구조의 화합물

[1059] [화학식 59]



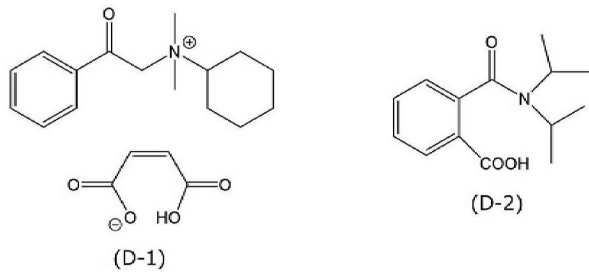
[1060]

[1061] · C-4: 1-페닐-1,2-프로페인다이온-2-(0-에톡시카보닐)-옥심(후지필름 준야쿠사제)

[1062] [염기 발생제]

[1063] · D-1~D-2: 하기 구조의 화합물

[1064] [화학식 60]

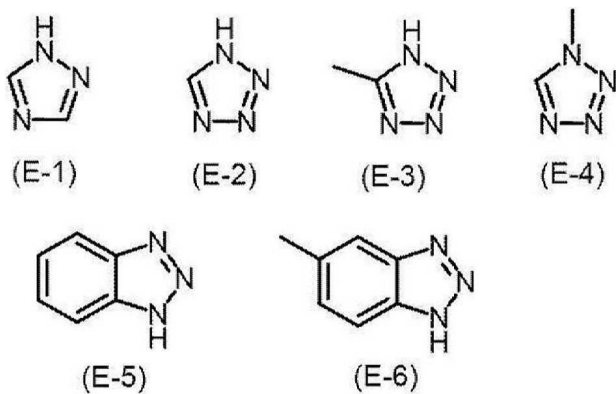


[1065]

[1066] [마이크레이션 억제제]

[1067] · E-1~E-6: 하기 구조의 화합물

[1068] [화학식 61]

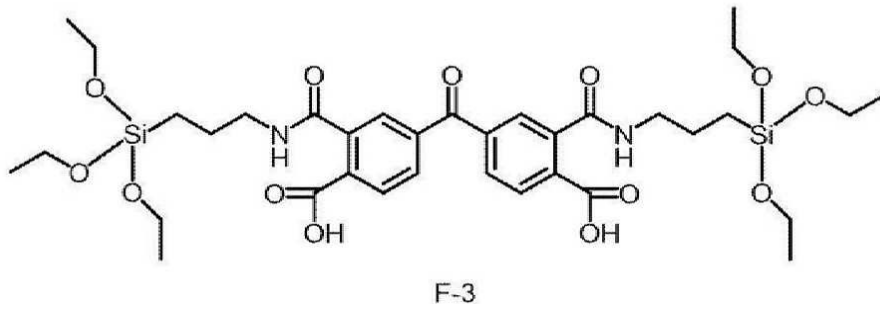
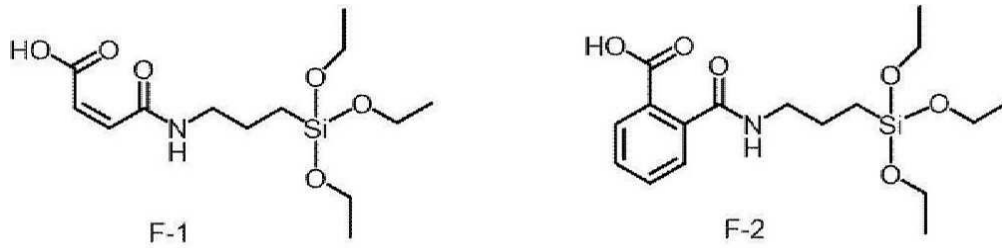


[1069]

[1070] [금속 접착성 개량제]

[1071] · F-1~F-3: 하기 구조의 화합물

[1072] [화학식 62]



[1073]

[1074] [중합 금지제]

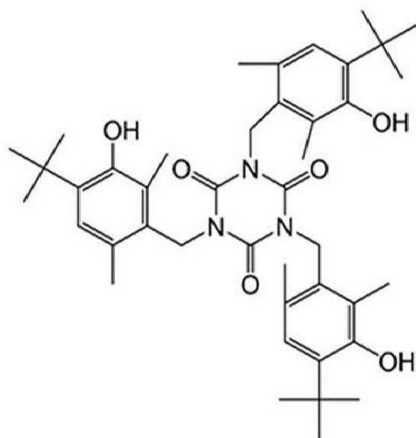
[1075] · G-1: 1,4-벤조퀴논

[1076] · G-2: 4-메톡시페놀

[1077] · G-3: 1,4-다이하이드록시벤젠

[1078] · G-4: 하기 구조의 화합물

[1079] [화학식 63]



[1080]

[1081] [그 외 첨가제]

[1082] · H-1: N-페닐다이에탄올아민(도쿄 가세이 고교(주)제)

[1083] [용제]

[1084] · DMSO: 다이메틸설폭사이드

[1085] · GBL: γ-뷰티로락톤

[1086] · NMP: N-메틸피롤리돈

[1087] 표 중, "DMSO/GBL"의 기재는 DMSO와 GBL을 DMSO:GBL=80:20의 혼합비(질량비)로 혼합한 것을 이용한 것을 나타내고 있다.

- [1088] [현상액]
- [1089] · I-1: 사이클로헥산온
- [1090] · I-2: 다이메틸사이클로헥실아민 5질량% 사이클로헥산온 용액
- [1091] [린스액]
- [1092] · J-1: PGMEA(프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트)
- [1093] · J-2: 다이메틸사이클로헥실아민 10질량% PGMEA 용액
- [1094] <평가>
- [1095] [구리 밀착성의 평가]
- [1096] 상기 여과 후의 각 수지 조성물 및 비교용 조성물을, 각각, 구리 기판 상에 스핀 코트법(회전수: 2000rpm(revolutions per minute))에 의하여 층상으로 적용하여, 경화성 수지 조성물층을 형성했다. 얻어진 경화성 수지 조성물층을 적용한 구리 기판을 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하여, 구리 기판 상에 20 μm의 두께의 균일한 경화성 수지 조성물층으로 했다. 구리 기판 상의 경화성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 500mJ/cm²의 노광 에너지로 한 변이 100 μm인 정사각형의 패턴 형성용의 포토마스크를 사용하여 노광하고, 그 후 표의 "현상액"란에 기재된 현상액으로 60초간 현상하며, 표의 "린스액"란에 기재된 린스액으로 30초간 린스를 행하여, 한 변이 100 μm인 정사각형의 수지층을 얻었다. 또한, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하여, 표의 "경화 조건"의 "온도"란에 기재된 온도에 도달한 후, 이 온도를 2시간 유지하여 수지막 2를 얻었다.
- [1097] 구리 기판 상의 한 변이 100 μm인 정사각형의 수지막 2에 대하여, 25℃, 65% 상대 습도(RH)의 환경하에서, 본드 테스터(XYZTEC사제, CondorSigma)를 이용하여, 전단력을 측정했다. 전단력이 크면 클수록 밀착력이 크고 바람직한 결과가 된다. 평가는 하기 평가 기준에 따라 행하고, 평가 결과는 표의 "밀착성"란에 기재했다.
- [1098] -평가 기준-
- [1099] A: 전단력이 35gf를 초과했다.
- [1100] B: 전단력이 30gf 초과 35gf 이하
- [1101] C: 전단력이 25gf 초과 30gf 이하
- [1102] D: 전단력이 25gf 이하
- [1103] 또, 1gf는 0.00980665N이다.
- [1104] [HTS(High Temperature Strage-test) 후 밀착력의 평가]
- [1105] 상기 수지층 및 구리 기판을, 표의 "경화 조건"란에 기재된 온도에서, 2시간 가열한 후에, 175℃의 항온조 내에서 1000시간 경과시킨 것 이외에는, 상술한 금속 밀착성의 평가에 있어서의 평가 방법과 동일한 평가 방법에 따라 전단력을 측정하여, 가열 후의 금속 밀착성의 평가를 행했다. 평가는 하기의 평가 기준에 따라 행했다. 평가 결과는 표의 "HTS 후의 밀착성"란에 기재했다. 전단력이 크면 클수록 경화막의 금속 밀착성(구리 밀착성)이 우수하다고 할 수 있다. 또, HTS 후 밀착력의 결과가 우수한 점에서, 장기간의 경과 후에 있어도, 경화물과 금속의 사이에서 박리가 발생하기 어렵다고 할 수 있다.
- [1106] -평가 기준-
- [1107] A: 전단력이 30gf를 초과했다.
- [1108] B: 전단력이 25gf 초과 30gf 이하였다.
- [1109] C: 전단력이 20gf 초과 25gf 이하였다.
- [1110] D: 전단력이 20gf 이하였다.
- [1111] 또, 1gf는 0.00980665N이다.
- [1112] [내습성의 평가]

- [1113] 각 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 각 수지 조성물 또는 비교용 조성물을, 각각, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅법에 의하여 적용하여, 수지 조성물층을 형성했다. 얻어진 수지 조성물층을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하여, 실리콘 웨이퍼 상에 15 μm의 균일한 두께의 수지 조성물층을 형성했다. 실리콘 웨이퍼 상의 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 500mJ/cm²의 노광 에너지로 전체면 노광하고, 전체면 노광 후에 수지 조성물층을 표의 "현상액"란에 기재된 현상액으로 60초간 현상하며, 표의 "린스액"란에 기재된 린스액을 이용하여 30초간 린스했다. 린스한 수지 조성물층(수지층)을, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하여, 표의 "경화 조건"의 "온도"란에 기재된 온도에서 2시간 가열하여, 수지 조성물층의 경화층(수지층)을 얻었다.
- [1114] 상기 경화층에 있어서의 환화율 및 질량 감소율은 상술한 내습성 평가에 있어서의 상기 수지막 2의 환화율 및 질량 감소율과 동일했다.
- [1115] 얻어진 경화층을 온도 121℃, 습도 100%의 고온 고습조(槽)에 250시간 투입하고, 투입 전과 투입 후의 경화층에 대하여, 하기의 약액에 하기의 조건에서 침지하여, 막 감소량을 측정했다.
- [1116] 약액: 다이메틸설폭사이드(DMSO)와 25질량%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액의 90:10(질량비)의 혼합물
- [1117] 평가 조건: 약액 중에 수지층을 75℃에서 15분간 침지하고 침지 전후의 막두께를 비교하여, 막 감소량(%)을 산출했다. 막두께는, 엘립소미터(Foothill사제 KT-22)로 도포면 10점에 있어서 막두께 측정을 실시하여, 그 산술 평균값으로서 구했다.
- [1118] 평가는 하기 평가 기준에 따라 행하고, 평가 결과는 표의 "내습성"란에 기재했다. 고온 고습조에 투입하기 전과 투입한 후의 막 감소량의 차(%)가 적을수록, 내습성이 우수하다고 할 수 있다.
- [1119] 고온 고습 투입 전후의 막 감소량의 차=A-B
- [1120] A: 고온 고습조에 투입하기 전의 경화층에 있어서의, 상기 약액에 상기 조건에서 침지한 후의 막두께/침지하기 전의 막두께×100
- [1121] B: 고온 고습조에 투입한 후의 경화층에 있어서의, 상기 약액에 상기 조건에서 침지한 후의 막두께/침지하기 전의 막두께×100
- [1122] -평가 기준-
- [1123] A: 고온 고습 투입 전후의 막 감소량의 차가 5% 미만이었다.
- [1124] B: 고온 고습 투입 전후의 막 감소량의 차가 5% 이상 10% 미만이었다.
- [1125] C: 고온 고습 투입 전후의 막 감소량의 차가 10% 이상 20% 미만이었다.
- [1126] D: 고온 고습 투입 전후의 막 감소량의 차가 20% 이상이었다.
- [1127] [이미드화율의 측정]
- [1128] 상기 밀착성 평가로 얻어진 상기 수지막 2에 대하여, 환화율(이미드화율)을 측정하여, 표의 "이미드화율 (1)"란에 기재했다.
- [1129] 이미드화율은, 하기 방법에 의하여 산출했다.
- [1130] 상기 수지막 2에 대하여, 이미드 구조 유래의 흡수 피크인 1377cm⁻¹ 부근의 피크 강도 P1을 구하고, 수지막 2를 350℃에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 1377cm⁻¹ 부근의 피크 강도 P2를 구했다.
- [1131] 얻어진 피크 강도 P1, P2를 이용하고, 하기 식에 근거하여, 폴리이미드의 이미드화율을 산출했다.
- [1132] 이미드화율(%)=(피크 강도 P1/피크 강도 P2)×100
- [1133] [질량 감소율의 측정 (1)]
- [1134] 상기 밀착성 평가로 얻어진 상기 수지막 2에 대하여, 질량 감소율을 측정하여, 표의 "질량 감소율 (1)"란에 기재했다.

- [1135] 상기 수지막 2를 알루미늄 팬에 1~5mg 칭량하고, NETZSCH Japan(주)제의 TG-DTA2500을 이용하여 하기 조건에서 질량 감소율(%)을 측정했다.
- [1136] <측정 조건>
- [1137] 질소 분위기하에 있어서, 하기 (1)~(4)의 순서로 온도 조건을 변경하여 측정했다.
- [1138] (1) 25℃로부터 260℃까지, 10℃/분의 속도로 승온했다.
- [1139] (2) 260℃에서 15분 유지했다.
- [1140] (3) 260℃로부터 300℃까지, 10℃/분의 속도로 승온했다.
- [1141] (4) 25℃ 이하로 냉각했다.
- [1142] 질량 감소율(%)={1-(상기 (1)에 있어서의 승온을 행하기 전의 수지막 2의 질량)/(상기 (4)의 냉각 후의 수지막 2의 질량)}×100
- [1143] [질량 감소율의 측정 (2)]
- [1144] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 각각, 수지 조성물 또는 비교용 조성물을 스핀 코트법으로 실리콘 웨이퍼 상에 두께 5μm, 10μm 및 20μm로 각각 적용하여 합계 3종의 두께의 수지 조성물층을 형성했다. 20μm의 막두께로 도포하는 경우, 스핀 코트법에 있어서의 회전수를 2000rpm으로 설정하여 도포했다. 10μm의 막두께로 도포하는 경우, 조성물의 고형분 농도를 각 조성물에 포함되는 용제(표에 기재된 용제)로 29질량%까지 희석하고, 스핀 코트법에 있어서의 회전수를 1500rpm으로 설정하여 도포했다. 5μm의 막두께로 도포하는 경우, 조성물의 고형분 농도를 각 조성물에 포함되는 용제(표에 기재된 용제)로 29질량%까지 희석하고, 스핀 코트법에 있어서의 회전수를 3000rpm으로 설정하여 도포했다. 얻어진 수지 조성물층을 적용한 실리콘 웨이퍼를, 각각, 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하여, 실리콘 웨이퍼 상에 수지 조성물층을 형성했다.
- [1145] 상기 수지 조성물층을, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하여, 180℃에 도달한 후, 이 온도를 2시간 유지하여 경화물을 얻었다.
- [1146] 상기 경화물을 4.9질량% 불화 수소산 수용액에 침지하고, 실리콘 웨이퍼로부터 경화물을 박리했다.
- [1147] 상기 경화물을 알루미늄 팬에 1~5mg 칭량하고, NETZSCH Japan(주)제의 TG-DTA2500을 이용하여, 상술한 질량 감소율의 측정 (1)과 동일한 조건에서 질량 감소율(%)을 측정했다.
- [1148] 상기 3종의 두께의 수지 조성물층으로부터 얻어진 경화물에 대하여, 각각, 하기 식에 의하여 질량 감소율을 산출하고, 하기 식 A에 의하여 표의 "질량 감소율"란에 기재했다.
- [1149] 식 A: 질량 감소율(%)={1-(300℃에서 가열한 후의 막의 질량)/(25℃에 있어서의 막의 질량)}×100
- [1150] 상기 3종의 두께의 수지 조성물층으로부터 얻어진 경화물의 질량 감소율 중, 최솟값을 표의 "질량 감소율 (2)"란에 기재했다. "질량 감소율 (2)"란에 "-"이라고 기재된 예에 있어서는, 질량 감소율의 측정 (2)의 평가를 행하지 않았다. 또, 질량 감소율이 최소가 된 경화물의 이미드화율은, 표의 "이미드화율 (2)"란에 기재했다. 상기 이미드화율은, 상술한 "이미드화율 (1)"과 동일한 방법에 의하여 측정했다.
- [1151] 이상의 결과로부터, 본 발명의 경화물의 제조 방법에 의하여 얻어지는 경화물, 및, 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 경화물은, 금속과의 밀착성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [1152] 비교예 1~4에 관한 경화물의 제조 방법은, 얻어지는 경화물의 이미드화율이 95% 미만이며, 또, 비교예 1~5에 관한 수지 조성물은, 측정 조건 1에 있어서의 질량 감소율이 15%를 초과한다.
- [1153] 이와 같은 비교예 1~5에 관한 경화물의 제조 방법에 의하여 얻어지는 경화물, 및, 비교용 조성물로 이루어지는 경화물은, 금속과의 밀착성이 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [1154] <실시예 101>
- [1155] 실시예 1에 있어서 사용한 수지 조성물을, 표면에 구리 박층이 형성된 수지 기재의 구리 박층의 표면에 스핀 코트법에 의하여 층상으로 적용하여, 100℃에서 4분간 건조하고, 막두께 20μm의 수지 조성물층을 형성한 후, 스테퍼((주)니콘제, NSR1505 i6)를 이용하여 노광했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선폭이 10μm인 바이너리 마스크)를 통하여, 파장 365nm로 행했다. 노광 후, 100℃에서 4분간 가열했다. 상기 가열

후, 사이클로헥산온 (I-1)로 2분간 현상하고, PGMEA (J-1)로 30초간 린스하여, 층의 패턴을 얻었다.

[1156] 이어서, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하여, 180℃에 도달한 후, 180℃에서 2시간 유지하여, 재배선층용 층간 절연막을 형성했다. 이 재배선층용 층간 절연막은, 절연성이 우수했다.

[1157] 또, 이들 재배선층용 층간 절연막을 사용하여 반도체 디바이스를 제조한 결과, 문제없이 동작하는 것을 확인했다.