



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0155178  
(43) 공개일자 2024년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
G03F 7/037 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G03F 7/0387 (2013.01)  
G03F 7/004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7002182(분할)

(22) 출원일자(국제) 2023년02월15일  
심사청구일자 없음

(62) 원출원 특허 10-2023-7023964  
원출원일자(국제) 2023년02월15일  
심사청구일자 2023년08월30일

(85) 번역문제출일자 2024년01월19일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/005180

(87) 국제공개번호 WO 2023/176259  
국제공개일자 2023년09월21일

(30) 우선권주장  
JP-P-2022-043595 2022년03월18일 일본(JP)

(71) 출원인  
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1코

(72) 발명자  
호시노 유키  
일본 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488-6 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료과학연구소 내  
사카구치 다카히로  
일본 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488-6 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료과학연구소 내  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **절연막 형성용 감광성 수지 조성물**

**(57) 요약**

폴리이미드, 폴리아믹산, 및 폴리아믹산 에스테르의 적어도 어느 하나의 중합체와, 용매를 포함하고, 상기 중합체가, 광 중합성기, 방향족기 및 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/037* (2013.01)

*G03F 7/09* (2013.01)

(72) 발명자

**이시이 히데노리**

일본 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488-6 닛산 가가  
쿠 가부시키키가이샤 재료과학연구소 내

**엔도 다카후미**

일본 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488-6 닛산 가가  
쿠 가부시키키가이샤 재료과학연구소 내

**오기노 히로시**

일본 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488-6 닛산 가가  
쿠 가부시키키가이샤 재료과학연구소 내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이미드, 폴리아믹산, 및 폴리아믹산 에스테르의 적어도 어느 하나의 중합체와, 광 라디칼 중합 개시제와, 상기 광 라디칼 중합 개시제에 의해 라디칼 중합 반응하는 중합성기를 포함하는 가교성 화합물과, 용매를 포함하고,

상기 중합체가, 광 중합성기, 방향족기 및 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 폴리이미드가, 이하의 폴리이미드(1)이며,

상기 폴리아믹산이, 이하의 폴리아믹산(2)이며,

상기 폴리아믹산 에스테르가, 이하의 폴리아믹산 에스테르(3)인,

절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

폴리이미드(1): 하기 식(1-a), 하기 식(1-b) 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리이미드.

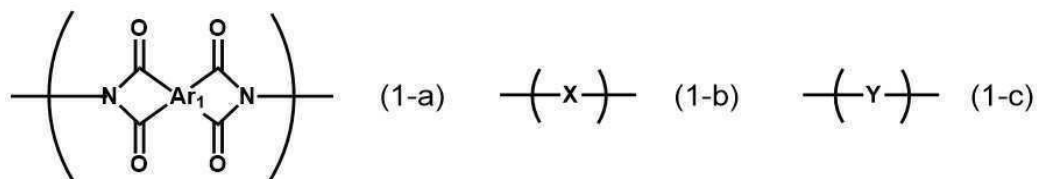
폴리아믹산(2): 하기 식(2), 하기 식(1-b), 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산.

폴리아믹산 에스테르(3): 이하의 폴리아믹산 에스테르(3a)~(3b)의 적어도 어느 하나.

폴리아믹산 에스테르(3a): 하기 식(3-a), 및 하기 식(1-b)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산 에스테르.

폴리아믹산 에스테르(3b): 하기 식(3-b), 하기 식(1-b), 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산 에스테르.

[화 1]

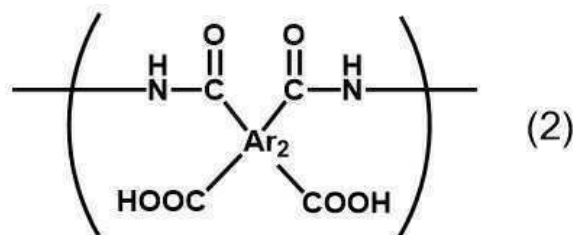


[식(1-a) 중, Ar<sub>1</sub>은 4가의 유기기를 나타낸다.

식(1-b) 중, X는 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 2가의 방향족기를 나타낸다.

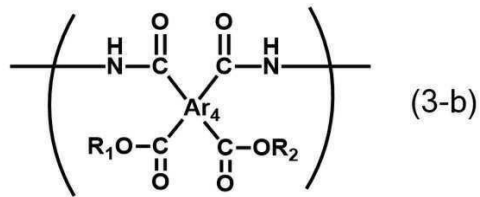
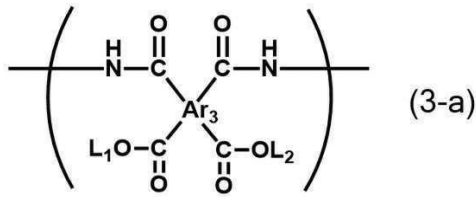
식(1-c) 중, Y는 광 중합성기를 가지는 2가의 방향족기를 나타낸다.]

[화 2]



[식(2) 중, Ar<sub>2</sub>는 4개의 유기기를 나타낸다.]

[화 3]



[식(3-a) 중, Ar<sub>3</sub>은 4개의 유기기를 나타내고, L<sub>1</sub>, 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 광 중합성기를 가지는 1개의 유기기를 나타낸다.

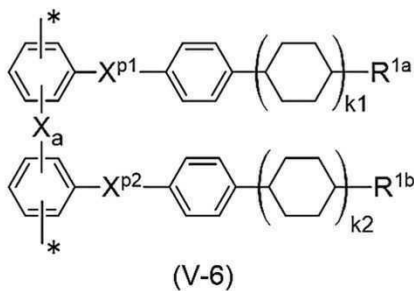
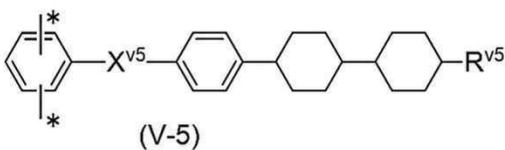
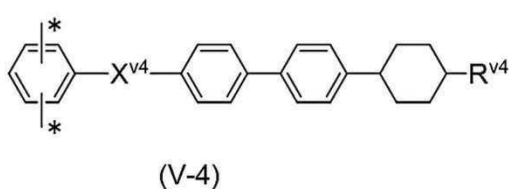
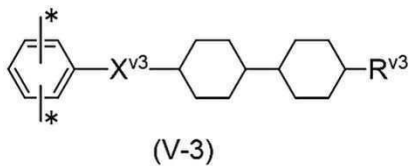
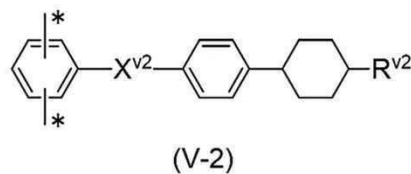
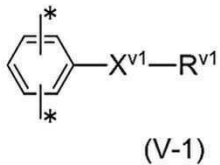
식(3-b) 중, Ar<sub>4</sub>는 4개의 유기기를 나타내고, R<sub>1</sub>, 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 1개의 유기기를 나타낸다.]

### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 식(1-b) 중, X가 하기 식(V-1)~(V-6)의 어느 하나로 나타내는 2개의 유기기를 나타내는 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

[화 4]



(식(V-1) 중, X<sup>v1</sup>은, -O-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-OCO-, -COO-, 또는 -OCO-를 나타낸다. R<sup>v1</sup>은, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.

식(V-2)~(V-5) 중, X<sup>v2</sup>~X<sup>v5</sup>는, 각각 독립적으로, -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>- (a는 1~15의 정수이다.), -CONH-, -NHCO-, -CON(CH<sub>3</sub>)-, -NH-, -O-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-OCO-, -COO-, 또는 -OCO-를 나타낸다. R<sup>v2</sup>~R<sup>v5</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.

식(V-6) 중, X<sub>a</sub>는, 단결합, -O-, -NH-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O- (m은 1~6의 정수를 나타낸다.), -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-

(m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-SO_2-$ ,  $-O-C(CH_3)_2-$ ,  $-CO-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-NH-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-SO_2-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-CONH-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-CONH-$ ,  $-NH-(CH_2)_m-NH-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.), 또는  $-SO_2-(CH_2)_m-SO_2-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.  $X^{p1}$  및  $X^{p2}$ 는, 각각 독립적으로,  $-(CH_2)_a-$ (a는 1~15의 정수이다.),  $-CONH-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-CON(CH_3)-$ ,  $-NH-$ ,  $-O-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-OCO-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$ 를 나타낸다.  $R^{1a}$  및  $R^{1b}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다. k1 및 k2는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타낸다.

식(V-1)~(V-6) 중, \*는 결합손을 나타낸다.)

#### 청구항 4

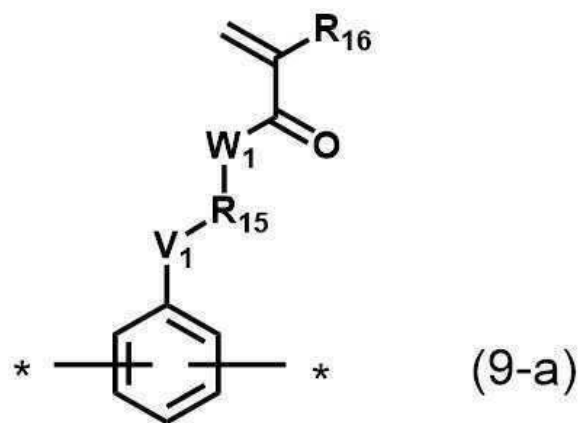
청구항 2에 있어서,

상기 식(1-c) 중, Y가 하기 식(9-a)로 나타내는 2가의 유기기를 나타내고,

상기 식(3-a) 중,  $L_1$  및  $L_2$ 가 각각 독립적으로 하기 식(9-b)로 나타내는 1가의 유기기를 나타내는,

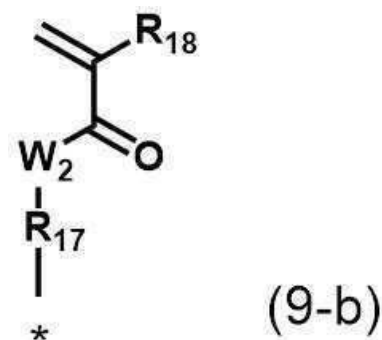
절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

[화 5]



[식(9-a) 중,  $V_1$ 은 직접 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 우레탄 결합, 또는 우레아 결합을 나타내고,  $W_1$ 은 산소 원자 또는 NH기를 나타내고,  $R_{15}$ 는 직접 결합, 또는 수산기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기를 나타내고,  $R_{16}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, \*는 결합손을 나타낸다.]

[화 6]



[식(9-b) 중,  $W_2$ 는 산소 원자 또는 NH기를 나타내고,  $R_{17}$ 은 직접 결합, 또는 수산기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기를 나타내고,  $R_{18}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, \*는 결합손을 나타낸다.]

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

상기 식(9-a)에 있어서의  $V_1$ 이 에스테르 결합을 나타내고, 추가로  $W_1$ 이 산소 원자를 나타내는 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

**청구항 6**

청구항 4에 있어서,

상기 식(9-a)에 있어서의  $R_{15}$ 가 1,2-에틸렌기를 나타내는 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 폴리이미드인 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 가교성 화합물은 (메타)아크릴 화합물 및 말레이미드 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상을 포함하는 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

네가티브형 감광성 수지 조성물인 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

**청구항 10**

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 도포막의 소성물인 절연막.

**청구항 11**

기재 필름과, 청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 감광성 수지층과, 커버 필름을 가지는 감광성 레지스트 필름.

**청구항 12**

반도체 소자와 상기 반도체 소자의 상부 또는 하부에 설치된 경화막을 구비하는 반도체 장치로서, 상기 경화막은 청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 경화 릴리프 패턴인 반도체 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물, 상기 조성물로부터 얻어지는 절연막, 상기 조성물을 이용한 감광성 레지스트 필름, 경화 릴리프 패턴 부착 기관의 제조 방법, 및 경화 릴리프 패턴을 가지는 반도체 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 전자 부품의 절연 재료, 및 반도체 장치의 패시베이션막, 표면 보호막, 층간 절연막 등에는, 뛰어난 내열성, 전기 특성 및 기계 특성을 겸비하는 폴리이미드 수지가 이용되고 있다. 이 폴리이미드 수지 중에서도, 감광성 폴리이미드 전구체의 형태로 제공되는 것은, 상기 전구체의 도포, 노광, 현상, 및 큐어에 의한 열이미드화 처리에 의해서, 내열성의 릴리프 패턴 피막을 용이하게 형성할 수 있다. 이러한 감광성 폴리이미드 전구체는,

종래의 비감광형 폴리이미드 수지와 비교하여, 대폭적인 공정 단축을 가능하게 한다고 하는 특징을 가지고 있다.

[0003] 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는, (메타)아크릴로일옥시기를 가지는 디아민을 이용한 폴리아믹산 또는 폴리이미드를 함유하는 감광성 수지 조성물이 제안되어 있다.

[0004] 또한, 반도체 장치의 패시베이션막, 표면 보호막, 층간 절연막 등을 후막화 및 고탄성유흔화하는 것에 의해서 응력이 증대하고, 반도체 웨이퍼의 휨이 커져, 반송이나 웨이퍼 고정 시에 결함이 생기는 경우가 있다. 그 때문에, 잔류 응력이 낮은 폴리이미드 수지의 개발이 요구되고 있다. 폴리이미드 수지의 잔류 응력을 저감하는 방법으로서, 예를 들면, 폴리이미드의 열팽창 계수를 실리콘 웨이퍼의 열팽창 계수에 가깝게 하기 위해서, 폴리이미드의 분자쇄를 강직한 골격으로 하는 방법(예를 들면 특허문헌 3)을 들 수 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 특개 2000-347404호 공보  
 (특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특표 2012-516927호 공보  
 (특허문헌 0003) [특허문헌 3] 일본 특개 평5-295115호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 근래, 반도체 장치에서는, 대용량의 정보를 고속으로 전송·처리할 필요로부터, 전기 신호의 고주파화가 진행되고 있다. 고주파의 전기 신호는 감쇠하기 쉽기 때문에, 전송 손실을 낮게 할 필요가 있다. 그 때문에, 반도체 장치에 이용되는 절연막에는 낮은 유전 정점이 요구된다.

[0007] 또한, 경화 릴리프 패턴을 형성할 때에는, 현상액에 의한 현상이 수행되지만, 일반적으로 알칼리 수용액 현상액 또는 유기 용매 현상액이 이용된다. 경화 릴리프 패턴을 얻기 위한 감광성 수지는, 노광, 현상에 의해, 노광부의 감광성 수지가 현상액에 용해하고, 미노광부의 감광성 수지가 남는 포지티브형과, 미노광부의 감광성 수지가 현상액에 용해하고, 노광부의 감광성 수지가 남는 네가티브형으로 나눌 수 있다. 특히, 네가티브형은 포지티브형보다도 해상성에는 뒤떨어지지만, 후막화나 필름화가 용이하고 신뢰성이 뛰어나고 있어, 그러한 특징을 필요로 하는 반도체 장치의 제조로 이용된다. 한편, 폴리이미드를 함유하는 네가티브형 감광성 수지의 경우, 유기 용매 현상에 있어서의 현상 시간이 길다고 하는 문제가 있다. 또한, 네가티브형 감광성 수지로 특별히 후막화하는 경우, 반도체 웨이퍼의 휨을 작게 하기 위해서, 잔류 응력이 낮은 것이 바람직하다.

[0008] 따라서, 얻어지는 절연막에 있어서 낮은 유전 정점을 갖고, 유기 용매 현상에 있어서의 현상 시간이 짧고, 추가로 잔류 응력이 낮은 절연막 형성용 감광성 수지 조성물이 요구되고 있다.

[0009] 그러나, 특허문헌 1 내지 특허문헌 3에 기재된 감광성 수지 조성물은, 그것들 특성의 모두를 만족할 수 있는 것은 아니다.

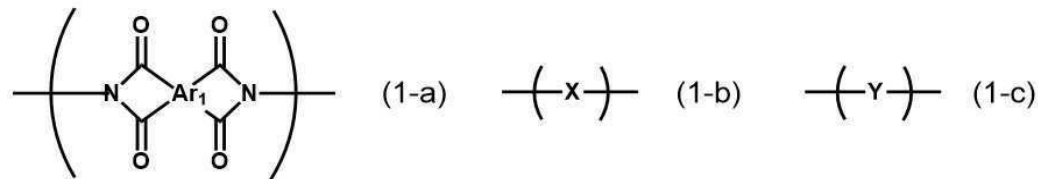
[0010] 본 발명의 목적은, 상기 사정을 감안하여, 얻어지는 절연막에 있어서 낮은 유전 정점을 갖고, 유기 용매 현상에 있어서의 현상 시간이 짧고, 추가로 잔류 응력이 낮은 절연막 형성용 감광성 수지 조성물, 상기 조성물로부터 얻어지는 절연막, 상기 조성물을 이용한 감광성 레지스트 필름, 경화 릴리프 패턴 부착 기관의 제조 방법, 및 경화 릴리프 패턴을 가지는 반도체 장치를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기의 과제를 달성할 수 있도록 열심히 검토를 거듭한 결과, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에, 특정의 중합체를 함유시킴으로써, 얻어지는 절연막에 있어서 낮은 유전 정점을 갖고, 유기 용매 현상에 있어서의 현상 시간이 짧고, 추가로 잔류 응력이 낮은 절연막 형성용 감광성 수지 조성물이 얻어지는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

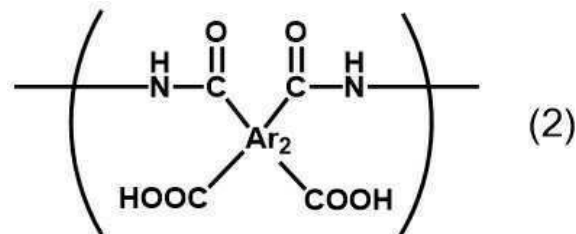
- [0012] [1] 폴리이미드, 폴리아믹산, 및 폴리아믹산 에스테르의 적어도 어느 하나의 중합체와, 용매를 포함하고,
- [0013] 상기 중합체가, 광 중합성기, 방향족기 및 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는,
- [0014] 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.
- [0015] [2] 상기 폴리이미드가, 이하의 폴리이미드(1)이며,
- [0016] 상기 폴리아믹산이, 이하의 폴리아믹산(2)이며,
- [0017] 상기 폴리아믹산 에스테르가, 이하의 폴리아믹산 에스테르(3)인,
- [0018] [1]에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.
- [0019] 폴리이미드(1): 하기 식(1-a), 하기 식(1-b) 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리이미드.
- [0020] 폴리아믹산(2): 하기 식(2), 하기 식(1-b), 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산.
- [0021] 폴리아믹산 에스테르(3): 이하의 폴리아믹산 에스테르(3a)~(3b)가 적어도 어느 하나.
- [0022] 폴리아믹산 에스테르(3a): 하기 식(3-a), 및 하기 식(1-b)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산 에스테르.
- [0023] 폴리아믹산 에스테르(3b): 하기 식(3-b), 하기 식(1-b), 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산 에스테르.

**화학식 1**



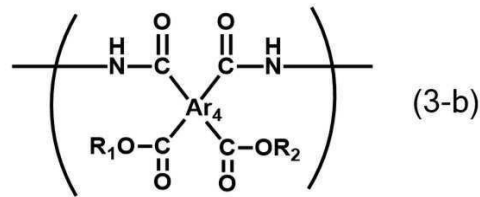
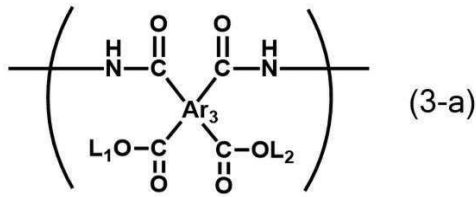
- [0024]
- [0025] [식(1-a) 중, Ar<sub>1</sub>은 4가의 유기기를 나타낸다.
- [0026] 식(1-b) 중, X는 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 2가의 방향족기를 나타낸다.
- [0027] 식(1-c) 중, Y는 광 중합성기를 가지는 2가의 방향족기를 나타낸다.]

**화학식 2**



- [0028]
- [0029] [식(2) 중, Ar<sub>2</sub>는 4가의 유기기를 나타낸다.]

화학식 3



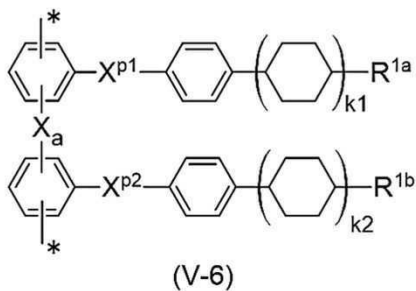
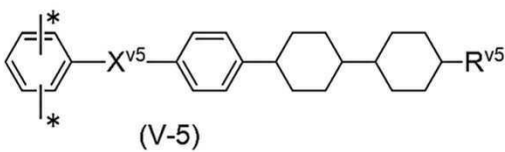
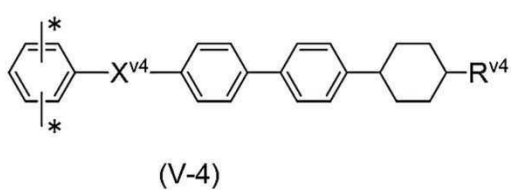
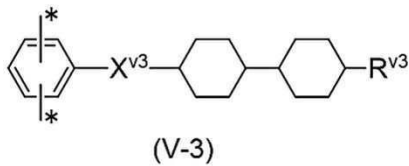
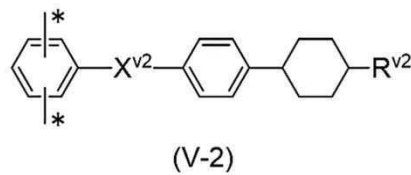
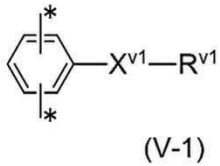
[0030]

[0031] [식(3-a) 중, Ar<sub>3</sub>은 4개의 유기기를 나타내고, L<sub>1</sub>, 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 광 중합성기를 가지는 1개의 유기기를 나타낸다.

[0032] 식(3-b) 중, Ar<sub>4</sub>는 4개의 유기기를 나타내고, R<sub>1</sub>, 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 1개의 유기기를 나타낸다.]

[0033] [3] 상기 식(1-b) 중, X가 하기 식(V-1)~(V-6)의 어느 하나로 나타내는 2개의 유기기를 나타내는 [2]에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

화학식 4



[0034]

[0035] (식(V-1) 중, X<sup>v1</sup>은, -O-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-OCO-, -COO-, 또는 -OCO-를 나타낸다. R<sup>v1</sup>은, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.

[0036] 식(V-2)~(V-5) 중, X<sup>v2</sup>~X<sup>v5</sup>는, 각각 독립적으로, -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>- (a는 1~15의 정수이다.), -CONH-, -NHCO-, -CON(CH<sub>3</sub>)-, -NH-, -O-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-OCO-, -COO-, 또는 -OCO-를 나타낸다. R<sup>v2</sup>~R<sup>v5</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.

[0037] 식(V-6) 중, X<sub>a</sub>는, 단결합, -O-, -NH-, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O- (m은 1~6의 정수를 나타낸다.), -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CO-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- (m은 1~6의 정수를 나타낸다.), -SO<sub>2</sub>-, -O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- (m은 1~6의 정수를 나타낸다.), -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- (m은

1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_m-$ ( $m$ 은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m-$ ( $m$ 은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NHCO}-$ ( $m$ 은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OCO}-$ ( $m$ 은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-$ ( $m$ 은 1~6의 정수를 나타낸다.), 또는  $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-$ ( $m$ 은 1~6의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.  $X^{p1}$  및  $X^{p2}$ 는, 각각 독립적으로,  $-(\text{CH}_2)_a-$ ( $a$ 는 1~15의 정수이다.),  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{NHCO}-$ ,  $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ ,  $-\text{COO}-$ , 또는  $-\text{OCO}-$ 를 나타낸다.  $R^{1a}$  및  $R^{1b}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.  $k1$  및  $k2$ 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타낸다.

[0038]

식(V-1)~(V-6) 중, \*는 결합손을 나타낸다.)

[0039]

[4] 상기 식(1-c) 중, Y가 하기 식(9-a)로 나타내는 2가의 유기기를 나타내고,

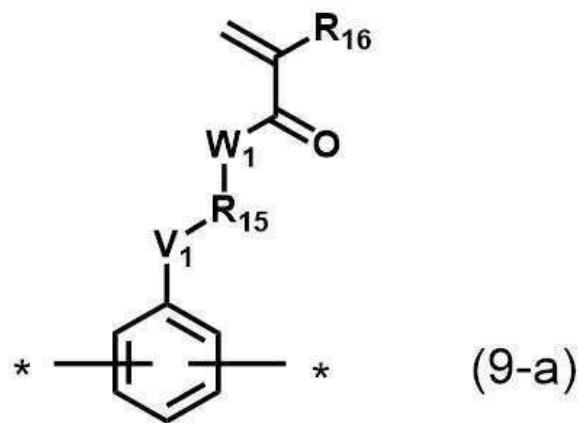
[0040]

상기 식(3-a) 중,  $L_1$  및  $L_2$ 가 각각 독립적으로 하기 식(9-b)로 나타내는 1가의 유기기를 나타내는,

[0041]

[2] 또는 [3]에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.

### 화학식 5

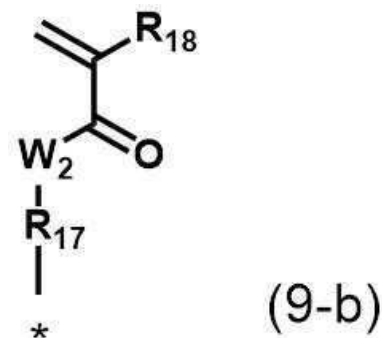


[0042]

[0043]

[식(9-a) 중,  $V_1$ 은 직접 결합, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 우레탄 결합, 또는 우레아 결합을 나타내고,  $W_1$ 은 산소 원자 또는 NH기를 나타내고,  $R_{15}$ 는 직접 결합, 또는 수산기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기를 나타내고,  $R_{16}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, \*는 결합손을 나타낸다.]

### 화학식 6



[0044]

[0045]

[식(9-b) 중,  $W_2$ 는 산소 원자 또는 NH기를 나타내고,  $R_{17}$ 은 직접 결합, 또는 수산기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기를 나타내고,  $R_{18}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, \*는 결합손을 나타낸다.]

- [0046] [5] 상기 식(9-a)에 있어서의  $V_1$ 이 에스테르 결합을 나타내고, 추가로  $W_1$ 이 산소 원자를 나타내는 [4]에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.
- [0047] [6] 상기 식(9-a)에 있어서의  $R_{15}$ 가 1,2-에틸렌기를 나타내는 [4] 또는 [5]에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.
- [0048] [7] 추가로 광 라디칼 중합 개시제를 포함하는 [1]에서 [6]의 어느 하나에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.
- [0049] [8] 추가로 가교성 화합물을 포함하는 [1]에서 [7]의 어느 하나에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.
- [0050] [9] 네가티브형 감광성 수지 조성물인 [1]에서 [8]의 어느 하나에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물.
- [0051] [10] [1]에서 [9]의 어느 하나에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 도포막의 조성물인 절연막.
- [0052] [11] 기재 필름과, [1]에서 [9]의 어느 하나에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 감광성 수지층과, 커버 필름을 가지는 감광성 레지스트 필름.
- [0053] [12] (1) [1]에서 [9]의 어느 하나에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여, 감광성 수지층을 상기 기판 상에 형성하는 공정과,
- [0054] (2) 상기 감광성 수지층을 노광하는 공정과,
- [0055] (3) 상기 노광 후의 감광성 수지층을 현상하여, 릴리프 패턴을 형성하는 공정과,
- [0056] (4) 상기 릴리프 패턴을 가열 처리하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정을 포함하는, 경화 릴리프 패턴 부착 기판의 제조 방법.
- [0058] [13] 상기 현상에 이용되는 현상액이 유기 용매인 [12]에 기재된 경화 릴리프 패턴 부착 기판의 제조 방법.
- [0059] [14] [12] 또는 [13]에 기재된 방법에 의해 제조된 경화 릴리프 패턴 부착 기판.
- [0060] [15] 반도체 소자와 상기 반도체 소자의 상부 또는 하부에 설치된 경화막을 구비하는 반도체 장치로서, 상기 경화막은 [1]에서 [9]의 어느 하나에 기재된 절연막 형성용 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 경화 릴리프 패턴인 반도체 장치.

### 발명의 효과

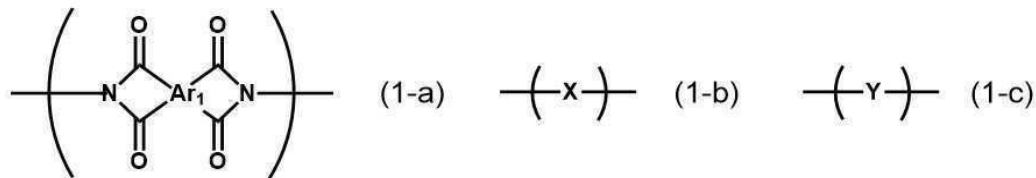
- [0061] 본 발명에 의하면, 얻어지는 절연막에 있어서 낮은 유전 정점을 갖고, 유기 용매 현상에 있어서의 현상 시간이 짧고, 추가로 잔류 응력이 낮은 절연막 형성용 감광성 수지 조성물, 상기 조성물로부터 얻어지는 절연막, 상기 조성물을 이용한 감광성 레지스트 필름, 경화 릴리프 패턴 부착 기판의 제조 방법, 및 경화 릴리프 패턴을 가지는 반도체 장치를 얻을 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] (절연막 형성용 감광성 수지 조성물)
- [0063] 본 발명의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물은, 중합체와 용매를 적어도 포함하고, 추가로 필요에 따라서 그 외의 성분을 포함한다.
- [0064] <중합체>
- [0065] 중합체는, 폴리이미드, 폴리아믹산, 및 폴리아믹산 에스테르의 적어도 어느 하나이다. 이하, 당해 중합체를 「특정의 중합체」라고 칭하는 일이 있다.
- [0066] 특정의 중합체는, 광 중합성기를 가진다.
- [0067] 특정의 중합체는, 방향족기를 가진다.
- [0068] 특정의 중합체는, 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가진다.
- [0069] 본 발명자들은, 본 발명의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 의해서 본 발명의 효과가 나타나는 이유를, 이하와 같이 생각하고 있다.

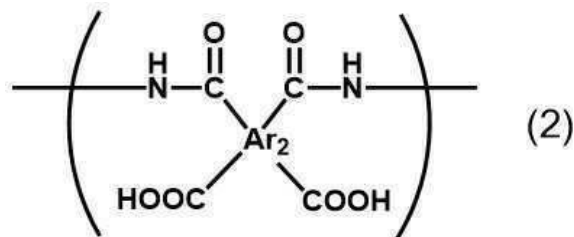
- [0070] 특정의 중합체가 광 중합성기를 가지는 것에 의해, 특정의 중합체를 포함하는 수지 조성물에 감광성이 부여된다.
- [0071] 특정의 중합체가 탄소 원자수 5 이상의 알킬기 및 방향족기를 가지는 것에 의해, 절연막의 유전 정접이 낮아진다.
- [0072] 특정의 중합체가 탄소 원자수 5 이상의 알킬기 및 방향족기를 가지는 것에 의해, 유기 용매 현상에 있어서의 현상 시간을 짧게 할 수 있다.
- [0073] 특정의 중합체가 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 것에 의해, 잔류 응력을 낮게 할 수 있다.
- [0074] 폴리아미드로서는, 이하의 폴리아미드(1)가 바람직하다.
- [0075] 폴리아믹산으로서는, 이하의 폴리아믹산(2)이 바람직하다.
- [0076] 폴리아믹산 에스테르로서는, 이하의 폴리아믹산 에스테르(3)가 바람직하다.
- [0077] 폴리아미드(1)는, 하기 식(1-a), 하기 식(1-b) 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아미드이다.
- [0078] 폴리아믹산(2)은, 하기 식(2), 하기 식(1-b), 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산이다.
- [0079] 폴리아믹산 에스테르(3)는, 이하의 폴리아믹산 에스테르(3a)~(3b)의 적어도 어느 하나이다.
- [0080] 폴리아믹산 에스테르(3a)는, 하기 식(3-a), 및 하기 식(1-b)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산 에스테르이다.
- [0081] 폴리아믹산 에스테르(3b)는, 하기 식(3-b), 하기 식(1-b), 및 하기 식(1-c)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산 에스테르이다.

**화학식 7**



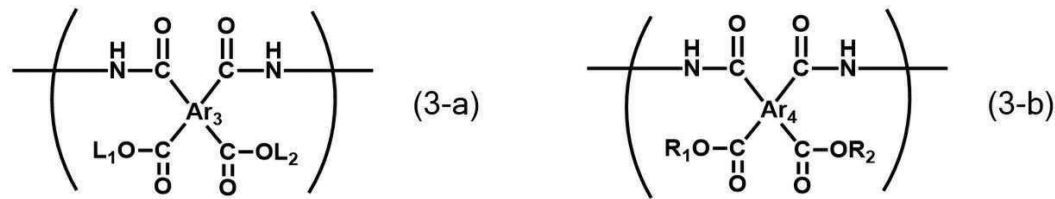
- [0082]
- [0083] [식(1-a) 중, Ar<sub>1</sub>은 4가의 유기기를 나타낸다.
- [0084] 식(1-b) 중, X는 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 2가의 방향족기를 나타낸다.
- [0085] 식(1-c) 중, Y는 광 중합성기를 가지는 2가의 방향족기를 나타낸다.]

**화학식 8**



- [0086]
- [0087] [식(2) 중, Ar<sub>2</sub>는 4가의 유기기를 나타낸다.]

화학식 9



[0088]

[0089] [식(3-a) 중, Ar<sub>3</sub>은 4개의 유기기를 나타내고, L<sub>1</sub>, 및 L<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 광 중합성기를 가지는 1개의 유기기를 나타낸다.

[0090] 식(3-b) 중, Ar<sub>4</sub>는 4개의 유기기를 나타내고, R<sub>1</sub>, 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 1개의 유기기를 나타낸다.]

[0091] <<Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, 및 Ar<sub>4</sub>>>

[0092] Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, 및 Ar<sub>4</sub>는, 각각 독립적으로, 4개의 유기기를 나타낸다.

[0093] 4개의 유기기로서는, 특별히 제한되지 않지만, 2개 이상의 방향족환을 가지는 4개의 유기기인 것이, 절연막의 유전 정접이 보다 낮아지는 점에서 바람직하다.

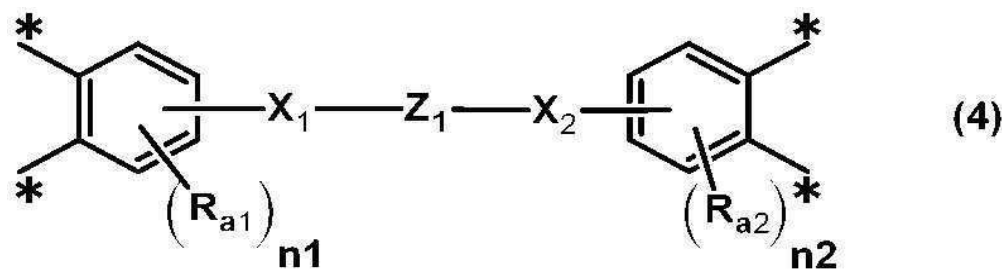
[0094] 2개 이상의 방향족환을 가지는 4개의 유기기가 가지는 방향족환의 수로서는, 2개 이상이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 4개 이상이어도 된다. 방향족환의 수의 상한치로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 8개 이하이어도 되고, 6개 이하이어도 된다.

[0095] 「2개 이상의 방향족환」에 있어서의 방향족환의 세는 방법에 관해, 나프탈렌환, 안트라센환과 같은 2 이상의 방향족환이 축합하여 이루어지는 다환 방향족환은 1개의 방향족환으로서 센다. 그 때문에, 나프탈렌환은 1개의 방향족환으로서 센다. 한편, 비페닐환은 축합환은 아니기 때문에 2개의 방향족환으로서 센다. 그리고, 페릴렌환은, 2개의 나프탈렌환이 결합해서 이루어지는 구조로 간주하여, 2개의 방향족환으로서 센다.

[0096] 방향족환으로서, 방향족 탄화수소환, 방향족 복소환 등을 들 수 있다.

[0097] Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, 및 Ar<sub>4</sub>로서는, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 하기 식(4)로 나타내는 4개의 유기기를 나타내는 것이 바람직하다.

화학식 10



[0098]

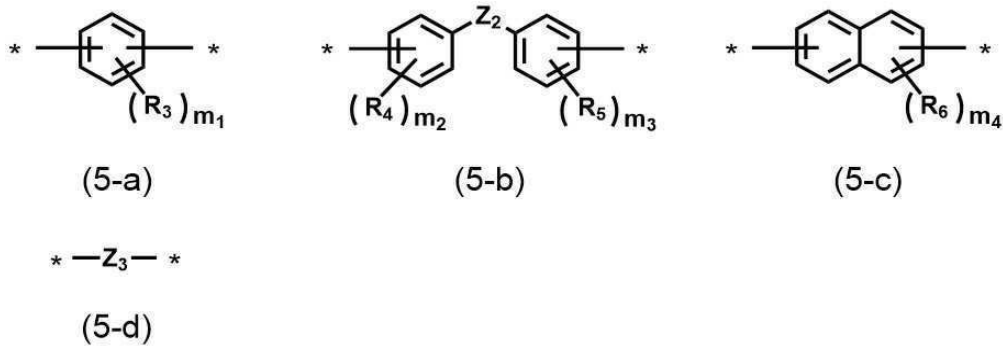
[0099] [식(4) 중, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 직접 결합, 에테르 결합(-O-), 에스테르 결합(-COO-), 아마이드 결합(-NHCO-), 우레탄 결합(-NHCOO-), 우레아 결합(-NHCONH-), 티오에테르 결합(-S-) 또는 설포닐 결합(-SO<sub>2</sub>-)을 나타낸다.

[0100] R<sub>a1</sub> 및 R<sub>a2</sub>는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1-6의 알킬기를 나타낸다.

[0101] Z<sub>1</sub>은 하기 식(5-a), 하기 식(5-b), 하기 식(5-c) 또는 하기 식(5-d)로 나타내는 2개의 유기기를 나타낸다.

- [0102] n1 및 n2는 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다.
- [0103] R<sub>a1</sub>이 복수인 경우, 복수의 R<sub>a1</sub>은 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sub>a2</sub>가 복수인 경우, 복수의 R<sub>a2</sub>는 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0104] \*는 결합손을 나타낸다.]
- [0105] 식(4) 중의 R<sub>a1</sub> 및 R<sub>a2</sub>에 있어서의 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 들 수 있다. 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 알킬기, 알킬렌기는, 그 구조에 있어서 특별히 언급되어 있지 않은 한, 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 되고, 환상이어도 되고, 이들의 2 이상의 조합이어도 된다.
- [0106] 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기에 있어서의 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 히드록시기, 머캡토기, 카르복시기, 시아노기, 포름일기, 할로포름일기, 설펜기, 아미노기, 니트로기, 니트로소기, 옥소기, 티옥시기, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기 등을 들 수 있다.
- [0107] 덧붙여, 「치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기」의 「탄소 원자수 1~6」이란, 치환기를 제외한 「알킬기」의 탄소 원자수를 가리킨다. 또한, 치환기의 수로서는 특별히 한정되지 않는다.

**화학식 11**



- [0108]
- [0109] [식(5-a) 중, R<sub>3</sub>은 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 탄소 원자수 2~6의 알케닐기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기를 나타내고, m<sub>1</sub>은 0~4의 정수를 나타낸다. m<sub>1</sub>이 2 이상일 때, R<sub>3</sub>은 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0110] 식(5-b) 중, Z<sub>2</sub>는 직접 결합, 또는 하기 식(6-a) 혹은 하기 식(6-b)로 나타내는 2가의 유기기를 나타내고, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 탄소 원자수 2~6의 알케닐기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기를 나타내고, m<sub>2</sub> 및 m<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. m<sub>2</sub>가 2 이상일 때, R<sub>4</sub>는 동일해도 되고, 상이해도 된다. m<sub>3</sub>이 2 이상일 때, R<sub>5</sub>는 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0111] 식(5-c) 중, R<sub>6</sub>은 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 탄소 원자수 2~6의 알케닐기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기를 나타내고, m<sub>4</sub>는 0~6의 정수를 나타낸다. m<sub>4</sub>가 2 이상일 때, R<sub>6</sub>은 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0112] 식(5-d) 중, Z<sub>3</sub>은 직접 결합, 또는 하기 식(6-a) 혹은 하기 식(6-b)로 나타내는 2가의 유기기를 나타낸다.
- [0113] \*는 결합손을 나타낸다.]

화학식 12



[0114]

[0115] [식(6-a) 중, R<sub>7</sub>, 및 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

[0116] 식(6-b) 중, R<sub>9</sub>, 및 R<sub>10</sub>은 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기 또는 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 6~12의 아릴렌기를 나타낸다.

[0117] \*는 결합손을 나타낸다.]

[0118] Z<sub>1</sub>은, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 식(5-b)로 나타내는 2가의 유기기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0119] 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 식(5-b)에 있어서, Z<sub>2</sub>는 직접 결합을 나타내는 것이 바람직하다.

[0120] 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 식(5-b)에 있어서, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 메틸기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0121] R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>에 있어서의 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 탄소 원자수 1~6의 할로겐화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0122] 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다.

[0123] 탄소 원자수 1~6의 할로겐화 알킬기에 있어서의 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0124] 탄소 원자수 1~6의 할로겐화 알킬기에 있어서의 할로겐화는, 일부에 있어도 되고, 전체에 있어도 된다.

[0125] R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>에 있어서의 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기에 있어서의 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 히드록시기, 머캡토기, 카르복시기, 시아노기, 포름일기, 할로포름일기, 설포기, 아미노기, 니트로기, 니트로소기, 옥소기, 티옥시기, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0126] 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기, 탄소 원자수 1~6의 할로겐화 알킬렌기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등을 들 수 있다.

[0127] 덧붙여, 「치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기」의 「탄소 원자수 1~6」이란, 치환기를 제외한 「알킬렌기」의 탄소 원자수를 가리킨다. 또한, 치환기의 수로서는 특별히 한정되지 않는다.

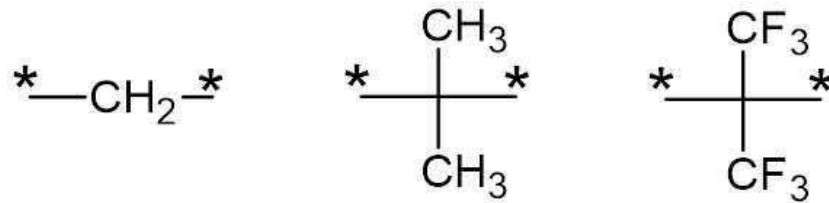
[0128] R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>에 있어서의 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 6~10의 아릴렌기에 있어서의 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 할로겐화되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 할로겐화되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기 등을 들 수 있다. 덧붙여, 할로겐화는, 일부에 있어도 되고, 전체에 있어도 된다.

[0129] 아릴렌기로서는, 예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0130] 덧붙여, 「치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 6~10의 아릴렌기」의 「탄소 원자수 6~10」이란, 치환기를 제외한 「아릴렌기」의 탄소 원자수를 가리킨다. 또한, 치환기의 수로서는 특별히 한정되지 않는다.

[0131] 식(6-a)로 나타내는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 이하의 식으로 나타내는 2가의 유기기를 들 수 있다.

**화학식 13**

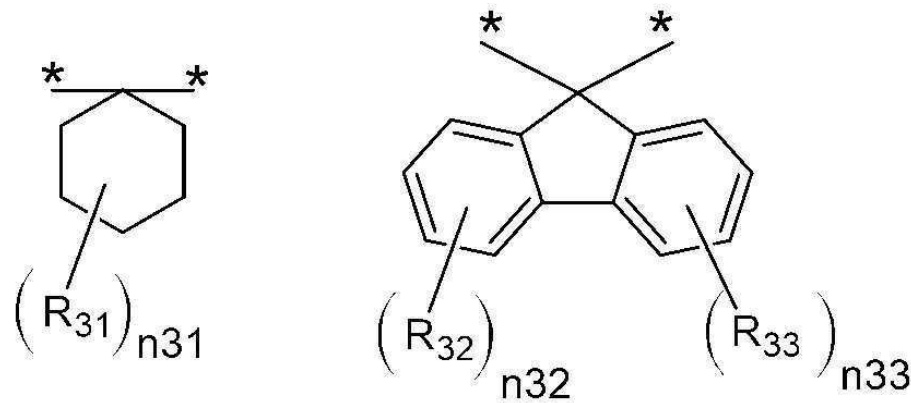


[0132]

[0133] 식 중, \*는 결합손을 나타낸다.

[0134] 식(6-b)로 나타내는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 이하의 식으로 나타내는 2가의 유기기를 들 수 있다.

**화학식 14**



[0135]

[0136] 식 중, R<sub>31</sub>~R<sub>33</sub>은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기를 나타낸다. n<sub>31</sub>은, 0~5의 정수를 나타낸다. n<sub>32</sub> 및 n<sub>33</sub>은 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. R<sub>31</sub>이 복수인 경우, 복수의 R<sub>31</sub>은 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sub>32</sub>가 복수인 경우, 복수의 R<sub>32</sub>는 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sub>33</sub>이 복수인 경우, 복수의 R<sub>33</sub>은 동일해도 되고 상이해도 된다. \*는 결합손을 나타낸다.

[0137] R<sub>31</sub>~R<sub>33</sub>에 있어서의 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~6의 알킬기, 탄소 원자수 1~6의 할로겐화 알킬기를 들 수 있다.

[0138] 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다.

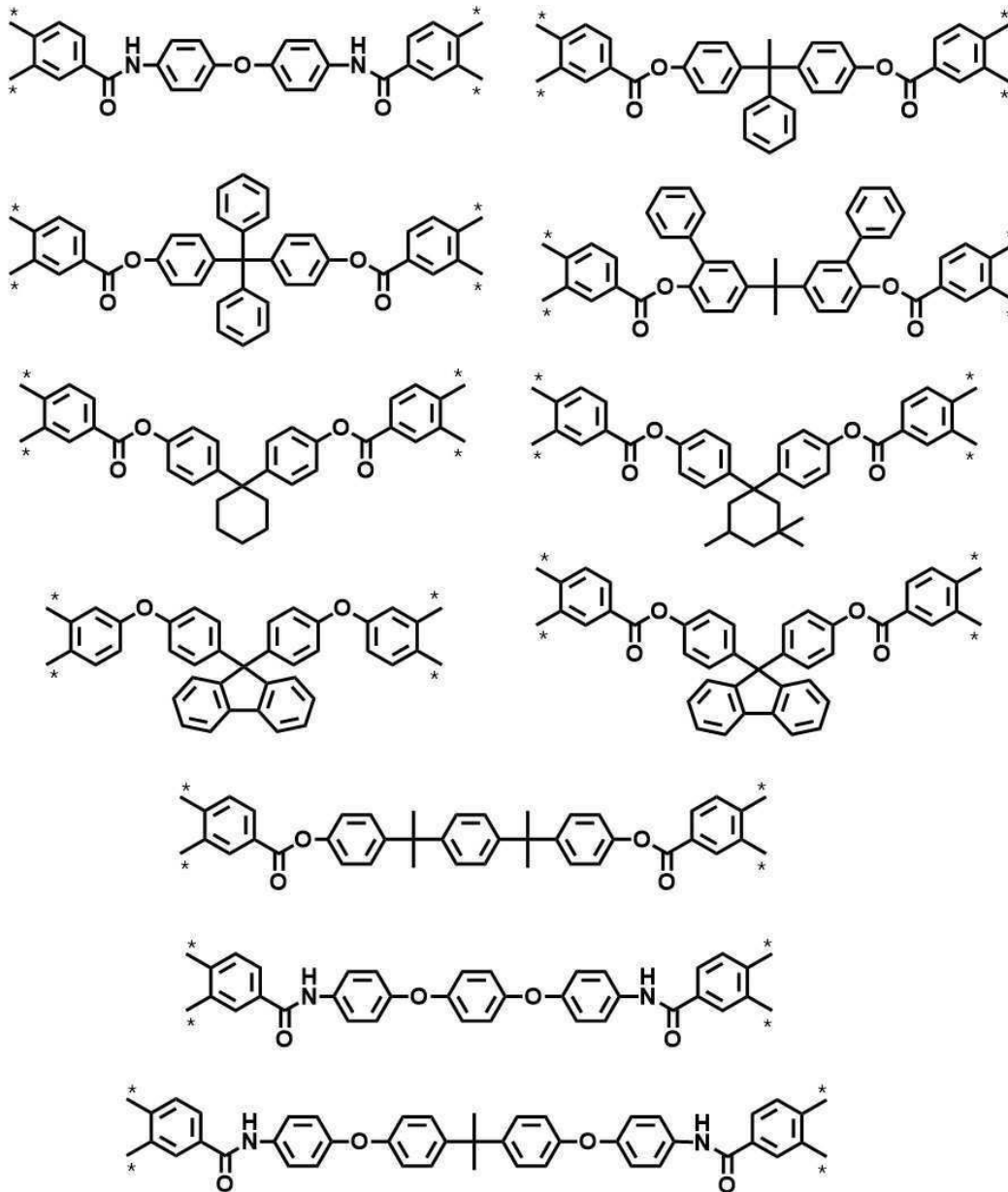
[0139] 탄소 원자수 1~6의 할로겐화 알킬기에 있어서의 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 탄소 원자수 1~6의 할로겐화 알킬기에 있어서의 할로겐화는, 일부에 있어도 되고, 전부에 있어도 된다.

[0140] R<sub>31</sub>~R<sub>33</sub>에 있어서의 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기의 구체예로서는, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 알콕시기로 한 것을 들 수 있다.

[0141] 2개 이상의 방향족환을 가지는 4가의 유기기로서는, 예를 들면, 이하의 식으로 나타내는 4가의 유기기를 들 수 있다.



화학식 16



[0143]

[0144] 식 중, \*는 결합손을 나타낸다.

[0145] <<X>>

[0146] X는, 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 2개의 방향족기를 나타낸다. 탄소 원자수 5 이상의 알킬기는, 당해 2개의 방향족기의 방향족환에 직접하고 있어도 되고, 다른 연결기를 통해서 결합하고 있어도 된다.

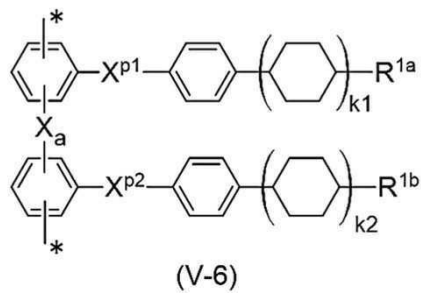
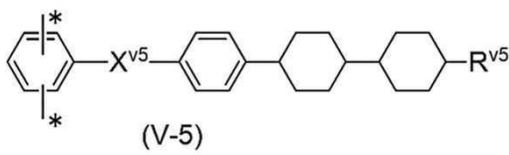
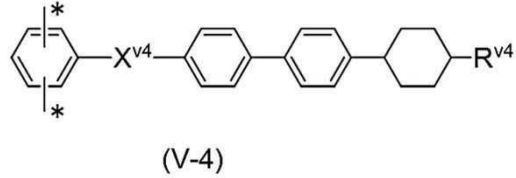
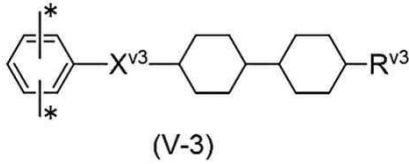
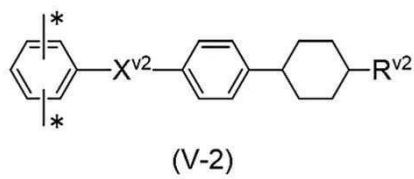
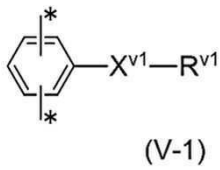
[0147] 알킬기의 탄소 원자수로서는, 5 이상이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 40 이하이어도 되고, 35 이하이어도 되고, 30 이하이어도 된다.

[0148] 알킬기의 탄소 원자수는, 8 이상 40 이하가 바람직하고, 10 이상 35 이하가 보다 바람직하고, 12 이상 30 이하가 특히 바람직하다.

[0149] 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 되고, 환상이어도 되고, 이들 2종 이상의 조합이어도 된다.

[0150] X로서는, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 식(V-1)~(V-6)의 어느 하나로 나타내는 2개의 방향족기를 나타내는 것이 바람직하다.

화학식 17



[0151]

[0152] (식(V-1) 중,  $X^{v1}$ 은, -O-,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ ,  $-\text{COO-}$ , 또는  $-\text{OCO-}$ 를 나타낸다.  $R^{v1}$ 은, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.)

[0153] 식(V-2)~(V-5) 중,  $X^{v2}\sim X^{v5}$ 는, 각각 독립적으로,  $-(\text{CH}_2)_a-$ (a는 1~15의 정수이다.),  $-\text{CONH-}$ ,  $-\text{NHCO-}$ ,  $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{NH-}$ ,  $-\text{O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ ,  $-\text{COO-}$ , 또는  $-\text{OCO-}$ 를 나타낸다.  $R^{v2}\sim R^{v5}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.

[0154] 식(V-6) 중,  $X_a$ 는, 단결합,  $-\text{O-}$ ,  $-\text{NH-}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{-O-}$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CO-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{O-C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m\text{-NHCO-}$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{-OCO-}$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-\text{CONH-}$ ,  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{-NH-}$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.), 또는  $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_m\text{-SO}_2-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.  $X^{p1}$  및  $X^{p2}$ 는, 각각 독립적으로,  $-(\text{CH}_2)_a-$ (a는 1~15의 정수이다.),  $-\text{CONH-}$ ,  $-\text{NHCO-}$ ,  $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{NH-}$ ,  $-\text{O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ ,  $-\text{COO-}$ , 또는  $-\text{OCO-}$ 를 나타낸다.  $R^{1a}$  및  $R^{1b}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.  $k_1$  및  $k_2$ 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타낸다.

[0155] 식(V-1)~(V-6) 중, \*는 결합손을 나타낸다.)

[0156]  $X^{v1}\sim X^{v5}$ 로서는, -O-를 나타내는 것이 바람직하다.

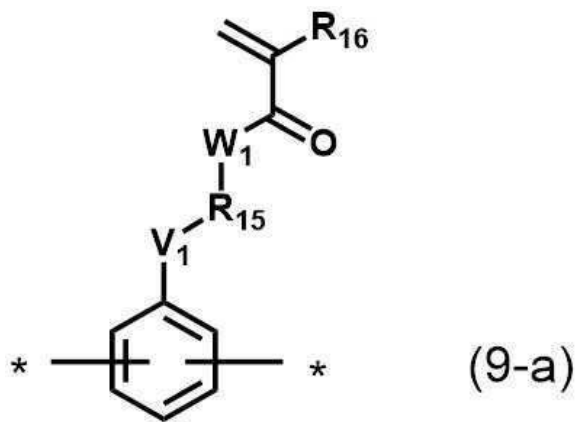
[0157]  $X^{p1}$  및  $X^{p2}$ 로서는,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ 를 나타내는 것이 바람직하다.

[0158]  $X_a$ 로서는, 단결합을 나타내는 것이 바람직하다.

[0159] <<Y>>

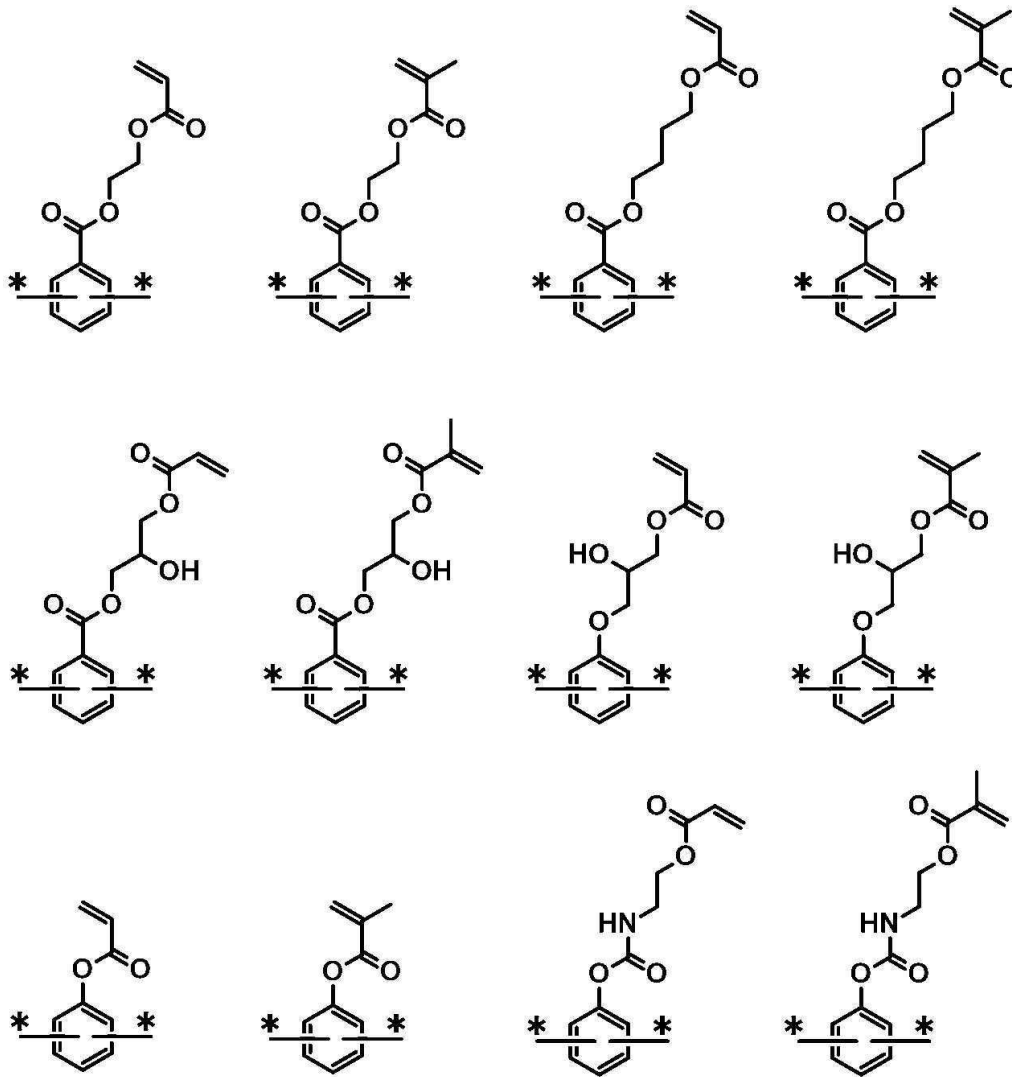
- [0160] Y는, 광 중합성기를 가지는 2개의 방향족기를 나타낸다.
- [0161] 광 중합성기로서는, 예를 들면, 라디칼 중합성기, 양이온 중합성기, 음이온 중합성기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 라디칼 중합성기가 바람직하다.
- [0162] 라디칼 중합성기로서는, 예를 들면, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 프로페닐에테르기, 비닐 에테르기, 비닐기 등을 들 수 있다.
- [0163] 광 중합성기를 가지는 2개의 방향족기에 있어서의 방향족환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 등을 들 수 있다.
- [0164] 광 중합성기를 가지는 2개의 방향족기는, 예를 들면, 광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물로부터 2개의 아미노기를 제외한 잔기이다.
- [0165] 광 중합성기를 가지는 2개의 방향족기로서는, 하기 식(9-a)로 나타내는 2개의 유기기가 바람직하다.

**화학식 18**



- [0166]
- [0167] [식(9-a) 중, V<sub>1</sub>은 직접 결합, 에테르 결합(-O-), 에스테르 결합(-COO-), 아마이드 결합(-NHCO-), 우레탄 결합(-NHCOO-), 또는 우레아 결합(-NHCONH-)을 나타내고, W<sub>1</sub>은 산소 원자 또는 NH기를 나타내고, R<sub>15</sub>는 직접 결합, 또는 수산기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기를 나타내고, R<sub>16</sub>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, \*는 결합손을 나타낸다.]
- [0168] 식(9-a)에 있어서의 2개의 결합손은, 예를 들면, 질소 원자에 결합하는 결합손이다.
- [0169] 본 명세서에 있어서, 수산기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기로서는, 예를 들면, 1,1-에틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,2-프로필렌기, 1,3-프로필렌기, 1,4-부틸렌기, 1,2-부틸렌기, 2,3-부틸렌기, 1,2-펜틸렌기, 2,4-펜틸렌기, 1,2-헥실렌기, 1,2-시클로프로필렌기, 1,2-시클로부틸렌기, 1,3-시클로부틸렌기, 1,2-시클로펜틸렌기, 1,2-시클로헥실렌기, 이들의 수소 원자의 적어도 일부가 수산기로 치환된 알킬렌기(예를 들면, 2-히드록시-1,3-프로필렌기) 등을 들 수 있다.
- [0170] V<sub>1</sub>은 에스테르 결합(-COO-)을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0171] W<sub>1</sub>은 산소 원자를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0172] R<sub>15</sub>는 1,2-에틸렌기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0173] 식(9-a)로 나타내는 2개의 유기기로서는, 이하의 식으로 나타내는 2개의 유기기를 들 수 있다.

화학식 19



[0174]

[0175]

식 중, \*는 결합손을 나타낸다. 2개의 결합손은, 예를 들면, 광 중합성기를 가지는 치환기에 대하여 메타위(位)에 위치한다.

[0176]

<<L<sub>1</sub>, 및 L<sub>2</sub>>>

[0177]

L<sub>1</sub>, 및 L<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로, 광 중합성기를 가지는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0178]

광 중합성기로서는, 예를 들면, 라디칼 중합성기, 양이온 중합성기, 음이온 중합성기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 라디칼 중합성기가 바람직하다.

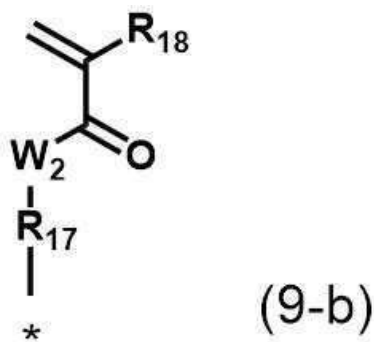
[0179]

라디칼 중합성기로서는, 예를 들면, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 프로페닐에테르기, 비닐 에테르기, 비닐기 등을 들 수 있다.

[0180]

광 중합성기를 가지는 1가의 유기기로서는, 하기 식(9-b)로 나타내는 1가의 유기기가 바람직하다.

화학식 20



[0181]

[0182] [식(9-b) 중, W<sub>2</sub>는 산소 원자 또는 NH기를 나타내고, R<sub>17</sub>은 직접 결합, 또는 수산기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 2~6의 알킬렌기를 나타내고, R<sub>18</sub>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, \*는 결합순을 나타낸다.]

[0183] W<sub>2</sub>는 산소 원자를 나타내는 것이 바람직하다.

[0184] R<sub>17</sub>은 1,2-에틸렌기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0185] <<R<sub>1</sub>, 및 R<sub>2</sub>>>

[0186] R<sub>1</sub>, 및 R<sub>2</sub>는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타낸다.

[0187] 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~30의 알킬기를 들 수 있다.

[0188] 탄소 원자수 1~30의 알킬기로서는, 직쇄상 알킬기, 분기쇄상 알킬기, 지환식 알킬기 등을 들 수 있다.

[0189] 탄소 원자수 1~30의 직쇄상 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기(아밀기), 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기(라우릴기), 트리데실기, 테트라데실기(미리스틸기), 펜타데실기, 헥사데실기(팔미틸기), 헵타데실기(마르가틸기), 옥타데실기(스테아릴기), 노나데실기, 이코실기(아라킬기), 헨이코실기, 도코실기(베헤닐기), 트리코실기, 테트라코실기(리그노세틸기), 펜타코실기, 헥사코실기, 헵타코실기 등을 들 수 있다.

[0190] 탄소 원자수 1~30의 분기쇄상 알킬기로서는, 예를 들면, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, sec-이소아밀기, 이소헥실기, 네오헥실기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기, 1-에틸헥실기, 2-에틸헥실기, 3-에틸헥실기, 4-에틸헥실기, 2-에틸펜틸기, 헵탄-3-일기, 헵탄-4-일기, 4-메틸헥산-2-일기, 3-메틸헥산-3-일기, 2,3-디메틸펜탄-2-일기, 2,4-디메틸펜탄-2-일기, 4,4-디메틸펜탄-2-일기, 6-메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 옥탄-2-일기, 6-메틸헵탄-2-일기, 6-메틸옥틸기, 3,5,5-트리메틸헥실기, 노난-4-일기, 2,6-디메틸헵탄-3-일기, 3,6-디메틸헵탄-3-일기, 3-에틸헵탄-3-일기, 3,7-디메틸옥틸기, 8-메틸노닐기, 3-메틸노난-3-일기, 4-에틸옥탄-4-일기, 9-메틸데실기, 운데칸-5-일기, 3-에틸노난-3-일기, 5-에틸노난-5-일기, 2,2,4,5,5-펜타메틸헥산-4-일기, 10-메틸운데실기, 11-메틸도데실기, 트리데칸-6-일기, 트리데칸-7-일기, 7-에틸운데칸-2-일기, 3-에틸운데칸-3-일기, 5-에틸운데칸-5-일기, 12-메틸트리데실기, 13-메틸테트라데실기, 펜타데칸-7-일기, 펜타데칸-8-일기, 14-메틸펜타데실기, 15-메틸헥사데실기, 헵타데칸-8-일기, 헵타데칸-9-일기, 3,13-디메틸펜타데칸-7-일기, 2,2,4,8,10,10-헥사메틸운데칸-5-일기, 16-메틸헵타데실기, 17-메틸옥타데실기, 노나데칸-9-일기, 노나데칸-10-일기, 2,6,10,14-테트라메틸펜타데칸-7-일기, 18-메틸노나데실기, 19-메틸이코실기, 헨이코산-10-일기, 20-메틸헨이코실기, 21-메틸도코실기, 트리코산-11-일기, 22-메틸트리코실기, 23-메틸테트라코실기, 펜타코산-12-일기, 펜타코산-13-일기, 2,22-디메틸트리코산-11-일기, 3,21-디메틸트리코산-11-일기, 9,15-디메틸트리코산-11-일기, 24-메틸헵타코실기, 25-메틸헥사코실기, 헵타코산-13-일기 등을 들 수 있다.

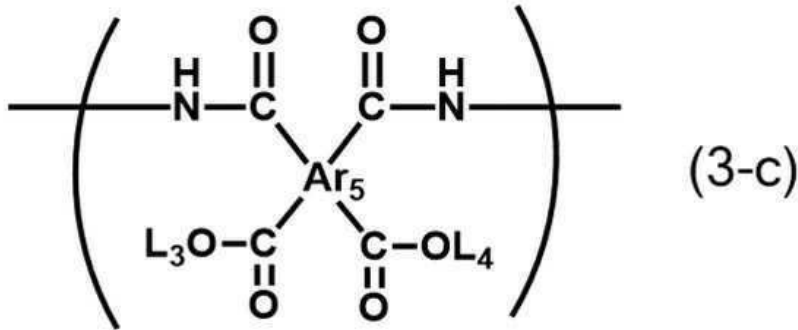
[0191] 탄소 원자수 1~30의 지환식 알킬기로서는, 예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 4-tert-부틸 시클로헥실기, 1,6-디메틸 시클로헥실기, 멘틸기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 비시클로

[2.2.1]헵탄-2-일기, 보르닐기, 이소보닐기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-4-일기, 트리시클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일기, 시클로도데실기 등을 들 수 있다.

[0192] 폴리아믹산 에스테르(3)는, 이하의 폴리아믹산 에스테르(3c)이어도 된다.

[0193] 폴리아믹산 에스테르(3c): 상기 식(3-b), 하기 식(3-c), 및 상기 식(1-b)로 나타내는 구조 단위를 가지는 폴리아믹산 에스테르. 다만, 식(3-b)에 있어서, Ar<sub>4</sub>에 있어서의 4가의 유기기는, 2개 이상의 방향족환을 가지는 4가의 유기기를 나타낸다.

**화학식 21**



[0194]

[0195] [식(3-c) 중, Ar<sub>5</sub>는 4가의 유기기를 나타내고, L<sub>3</sub>, 및 L<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 광 중합성기를 가지는 1가의 유기기를 나타낸다.]

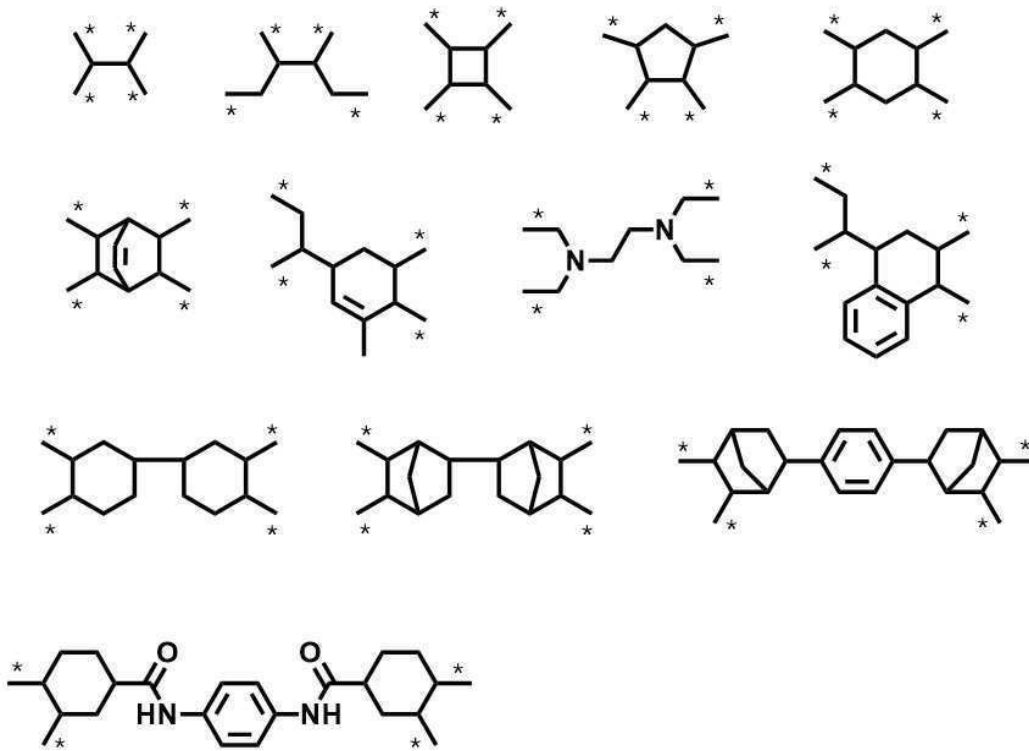
[0196] L<sub>3</sub>, 및 L<sub>4</sub>에 있어서의 광 중합성기를 가지는 1가의 유기기로서는, 예를 들면, L<sub>1</sub>, 및 L<sub>2</sub>의 설명으로 예시한 광 중합성기를 가지는 1가의 유기기를 들 수 있다.

[0197] <<Ar<sub>5</sub>>>

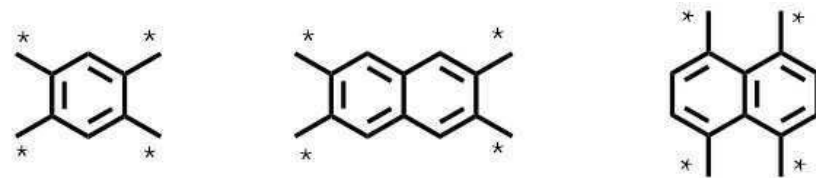
[0198] Ar<sub>5</sub>는, 4가의 유기기를 나타낸다.

[0199] 4가의 유기기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 2개 이상의 방향족환을 가지는 4가의 유기기 이외의 4가의 유기기를 들 수 있다. 그러한 4가의 유기기로서는, 예를 들면, 이하의 식으로 나타내는 4가의 유기기를 들 수 있다.

화학식 22



화학식 23



[0202] 식 중, \*는 결합손을 나타낸다.

[0203] <<그 외의 4개의 유기기>>

[0204] 특정의 중합체는, 지금까지 예시한 4개의 유기기 이외의 4개의 유기기를 가지고 있어도 된다.

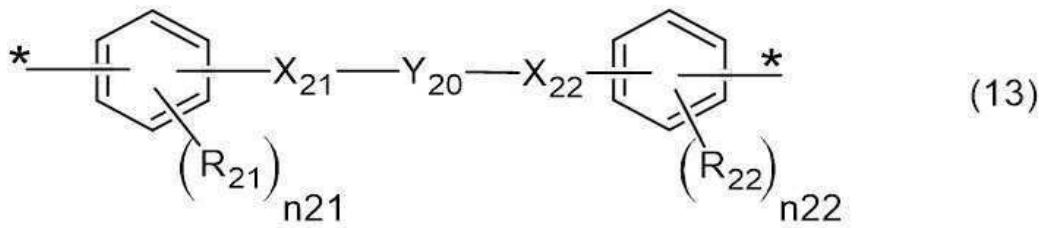
[0205] <<그 외의 2개의 유기기>>

[0206] 특정의 중합체는, X, 및 Y 이외의 2개의 유기기를 가지고 있어도 된다. 그러한 2개의 유기기로서는, 예를 들면, 얻어지는 절연막에 있어서, 보다 낮은 유전 정접이 얻어지는 점으로부터, 3개 이상의 방향족환을 가지는 2개의 유기기가 바람직하다. 3개 이상의 방향족환을 가지는 2개의 유기기는, 예를 들면, 3개 이상의 방향족환을 가지는 방향족 디아민 화합물로부터 2개의 아미노기를 제외한 잔기이다.

[0207] 3개 이상의 방향족환을 가지는 2개의 유기기에 있어서의 방향족환이 수로서는, 3개 이상이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 4개 이상이어도 된다. 방향족환의 수의 상한치로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 8개 이하이어도 되고, 6개 이하이어도 된다.

[0208] 3개 이상의 방향족환을 가지는 2개의 유기기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 하기 식(13)로 나타내는 2개의 유기기이다.

화학식 24



[0209]

[0210] [식(13) 중, X<sub>21</sub> 및 X<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 직접 결합, 에테르 결합(-O-), 에스테르 결합(-COO-), 아마이드 결합(-NHCO-), 우레탄 결합(-NHCOO-), 우레아 결합(-NHCONH-), 티오에테르 결합(-S-) 또는 설포닐 결합(-SO<sub>2</sub>-)을 나타낸다.

[0211] R<sub>21</sub> 및 R<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

[0212] Y<sub>20</sub>은 상기 식(5-a), 상기 식(5-b) 또는 상기 식(5-c)로 나타내는 2가의 유기기를 나타낸다.

[0213] n<sub>21</sub> 및 n<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다.

[0214] R<sub>21</sub>이 복수인 경우, 복수의 R<sub>21</sub>은 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sub>22</sub>가 복수인 경우, 복수의 R<sub>22</sub>는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0215] \*는 결합손을 나타낸다.]

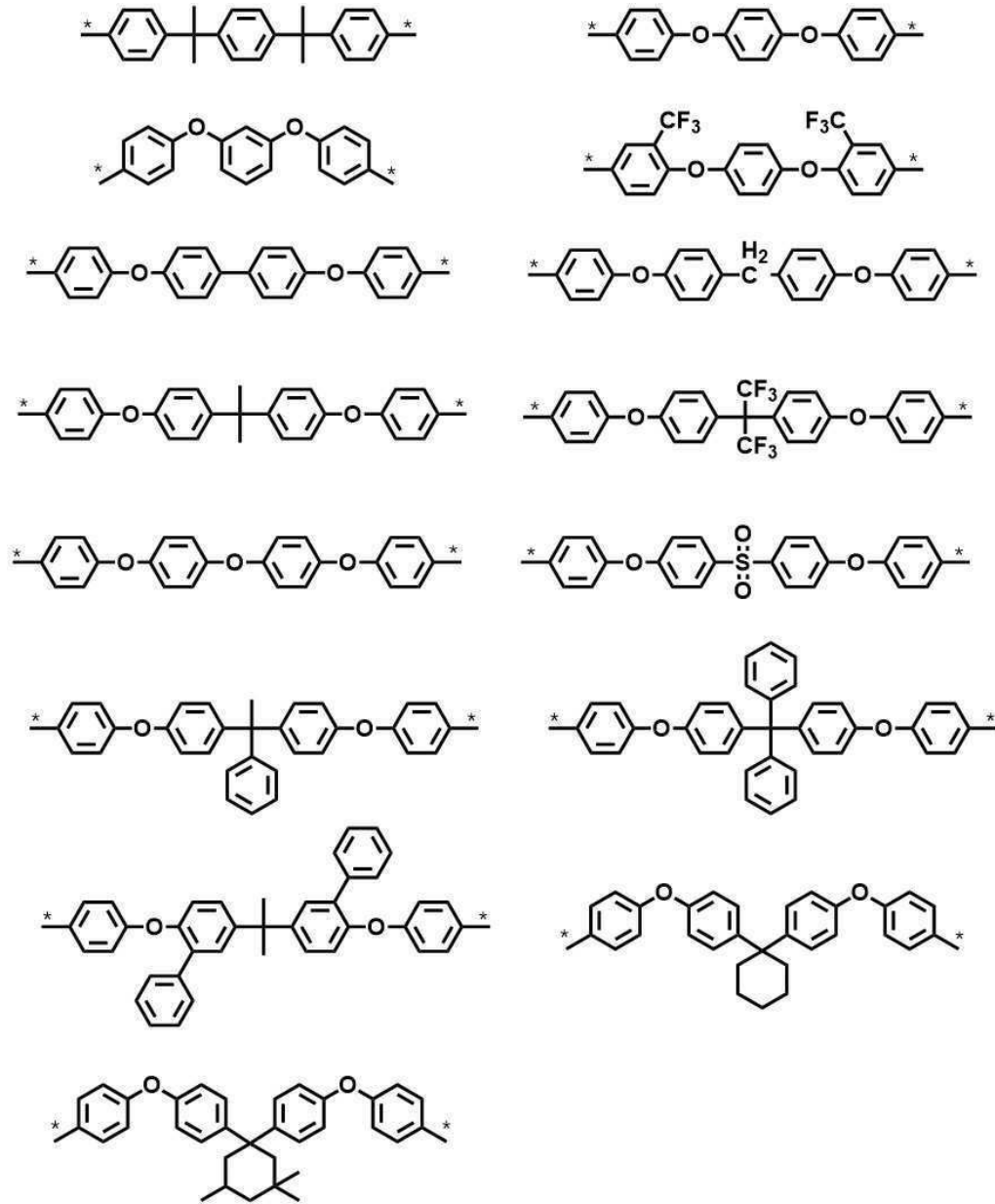
[0216] 식(13) 중의 R<sub>21</sub> 및 R<sub>22</sub>에 있어서의 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 들 수 있다. 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 알킬기, 알킬렌기는, 그 구조에 있어서 특별히 언급되어 있지 않은 한, 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 되고, 환상이어도 되고, 이들 2 이상의 조합이어도 된다.

[0217] 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기에 있어서의 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 히드록시기, 머캡토기, 카르복시기, 시아노기, 포름일기, 할로포름일기, 설포기, 아미노기, 니트로기, 니트로소기, 옥소기, 티옥시기, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0218] 덧붙여, 「치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기」의 「탄소 원자수 1~6」이란, 치환기를 제외한 「알킬기」의 탄소 원자수를 가리킨다. 또한, 치환기의 수로서는 특별히 한정되지 않는다.

[0219] 3개 이상의 방향족환을 가지는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 이하의 식으로 나타내는 2가의 유기기를 들 수 있다.

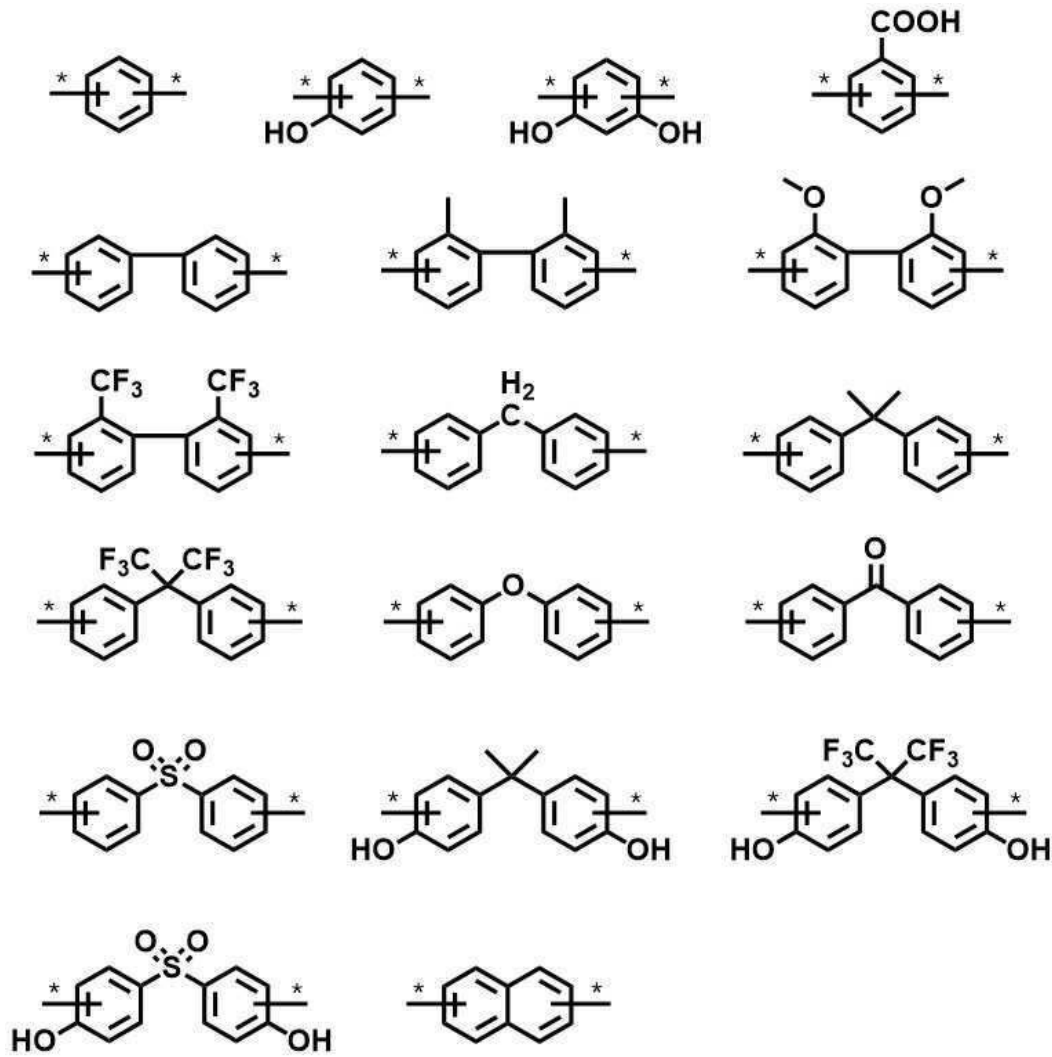
화학식 25



[0220]



화학식 27



[0224]

[0225] 식 중, \*는 결합손을 나타낸다.

[0226] 폴리이미드는, 예를 들면, 디아민 성분과 테트라카르복시산 유도체의 반응 생성물인 폴리아믹산의 이미드화물이다.

[0227] 폴리이미드의 이미드화율은 100%일 필요는 없다. 폴리이미드의 이미드화율은, 예를 들면 90% 이상이어도 되고, 95% 이상이어도 되고, 98% 이상이어도 된다.

[0228] 폴리아믹산은, 예를 들면, 디아민 성분과 테트라카르복시산 유도체의 반응 생성물이다.

[0229] 폴리아믹산 에스테르는, 예를 들면, 디아민 성분과 테트라카르복시산 디에스테르의 반응 생성물이다.

[0230] 여기서, 테트라카르복시산 유도체로서는, 테트라카르복시산, 테트라카르복시산 디에스테르, 테트라카르복시산 디할로젠화물, 테트라카르복시산 2무수물 등을 들 수 있다.

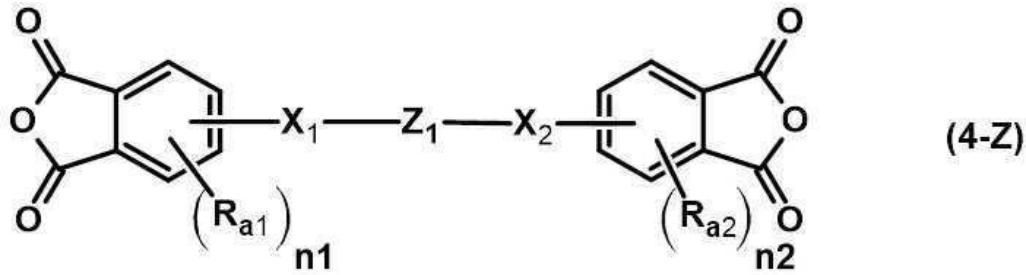
[0231] 테트라카르복시산 유도체는, 2개 이상의 방향족환을 가지는 테트라카르복시산 유도체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0232] 식(1-a) 중의 Ar<sub>1</sub>, 식(2) 중의 Ar<sub>2</sub>, 식(3-a) 중의 Ar<sub>3</sub>, 및 식(3-b) 중의 Ar<sub>4</sub>인 4개의 유기기는, 예를 들면, 2개 이상의 방향족환을 가지는 테트라카르복시산 유도체로부터 카르복실기, 카르복시산 에스테르기, 또는 카르복시산 2무수물기를 제외한 잔기인 것이 바람직하다.

[0233] 2개 이상의 방향족환을 가지는 테트라카르복시산 유도체로서는, 이하의 식(4-Z)로 나타내는 테트라카르복시산 2

무수물이 바람직하다.

**화학식 28**



[0234]

[0235]

[식(4-Z) 중,  $X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 직접 결합, 에테르 결합(-O-), 에스테르 결합(-COO-), 아마이드 결합(-NHCO-), 우레탄 결합(-NHCOO-), 우레아 결합(-NHCONH-), 티오에테르 결합(-S-) 또는 설포닐 결합(-SO<sub>2</sub>-)을 나타낸다.

[0236]

$R_{a1}$  및  $R_{a2}$ 는 각각 독립적으로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다.

[0237]

$Z_1$ 은 상기 식(5-a), 상기 식(5-b), 상기 식(5-c) 또는 상기 식(5-d)로 나타내는 2개의 유기기를 나타낸다.

[0238]

$n_1$  및  $n_2$ 는 각각 독립적으로 0~3의 정수를 나타낸다.

[0239]

$R_{a1}$ 이 복수인 경우, 복수의  $R_{a1}$ 은 동일해도 되고 상이해도 된다.  $R_{a2}$ 가 복수인 경우, 복수의  $R_{a2}$ 는 동일해도 되고 상이해도 된다.]

[0240]

디아민 성분은, 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0241]

디아민 성분은, 광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0242]

식(1-b) 중의 X인 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 2개의 방향족기는, 예를 들면, 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물로부터 2개의 아미노기를 제외한 잔기이다.

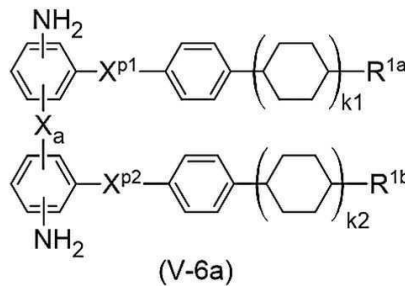
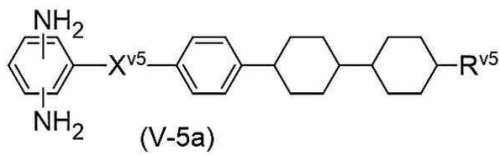
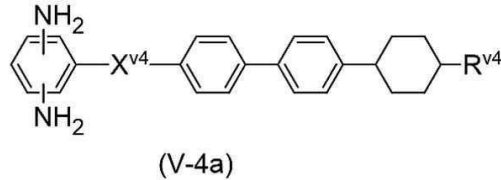
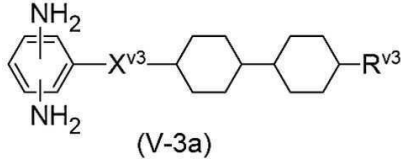
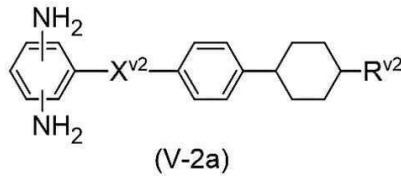
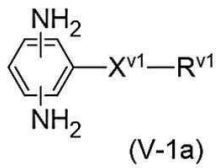
[0243]

식(1-c) 중의 Y인 광 중합성기를 가지는 2개의 방향족기는, 예를 들면, 광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물로부터 2개의 아미노기를 제외한 잔기이다.

[0244]

탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물로서는, 하기 식(V-1a)~(V-6a)로 나타내는 디아민 화합물이 바람직하다.

화학식 29



[0245]

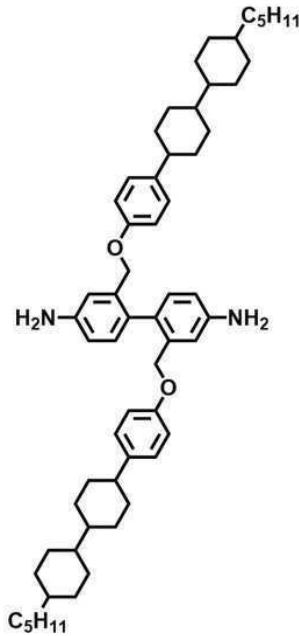
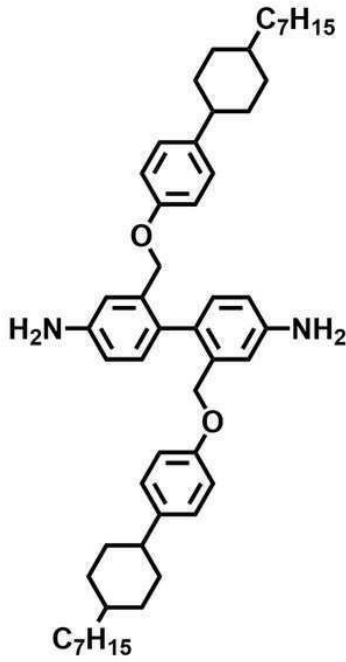
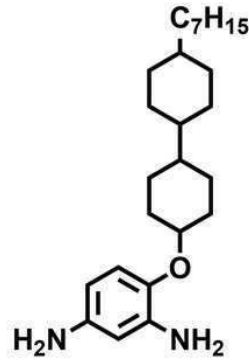
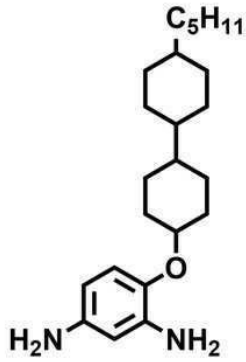
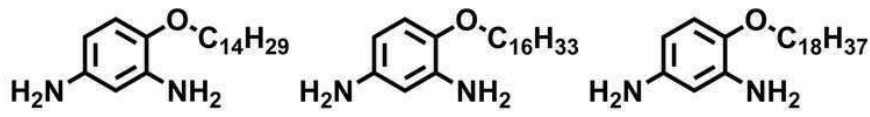
[0246] (식(V-1a) 중,  $X^{v1}$ 은, -O-,  $-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-OCO-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$ 를 나타낸다.  $R^{v1}$ 은, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.

[0247] 식(V-2a)~(V-5a) 중,  $X^{v2}$ ~ $X^{v5}$ 는, 각각 독립적으로,  $-(CH_2)_a-$ (a는 1~15의 정수이다.),  $-CONH-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-CON(CH_3)-$ ,  $-NH-$ ,  $-O-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-OCO-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$ 를 나타낸다.  $R^{v2}$ ~ $R^{v5}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.

[0248] 식(V-6a) 중,  $X_a$ 는, 단결합,  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-O-(CH_2)_m-O-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-SO_2-$ ,  $-O-C(CH_3)_2-$ ,  $-CO-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-NH-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-SO_2-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-CONH-(CH_2)_m-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.),  $-CONH-$ ,  $-NH-(CH_2)_m-NH-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.), 또는  $-SO_2-(CH_2)_m-SO_2-$ (m은 1~6의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.  $X^{p1}$  및  $X^{p2}$ 는, 각각 독립적으로,  $-(CH_2)_a-$ (a는 1~15의 정수이다.),  $-CONH-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-CON(CH_3)-$ ,  $-NH-$ ,  $-O-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-OCO-$ ,  $-COO-$ , 또는  $-OCO-$ 를 나타낸다.  $R^{1a}$  및  $R^{1b}$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 5~20의 알킬기를 나타낸다.  $k_1$  및  $k_2$ 는, 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타낸다.)

[0249] 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물의 구체예를 이하에 예시한다.

화학식 30

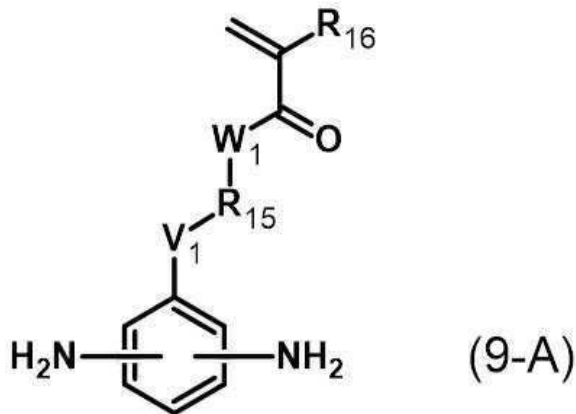


[0250]

[0251]

광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물로서는, 하기 식(9-A)로 나타내는 방향족 디아민 화합물이 바람직하다.

화학식 31



[0252]

[0253] (식(9-A) 중의  $V_1$ ,  $W_1$ ,  $R_{15}$ , 및  $R_{16}$ 은, 식(9-a) 중의  $V_1$ ,  $W_1$ ,  $R_{15}$ , 및  $R_{16}$ 과 각각 동의이다.)

[0254] 폴리아미드를 구성하는 전(全) 테트라카르복시산 유도체에 대한, 2개 이상의 방향족환을 가지는 방향족 테트라카르복시산 유도체의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 20 몰%~100 몰%가 바람직하고, 40 몰%~100 몰%가 보다 바람직하다.

[0255] 폴리아믹산을 구성하는 전 테트라카르복시산 유도체에 대한, 2개 이상의 방향족환을 가지는 방향족 테트라카르복시산 유도체의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 20 몰%~100 몰%가 바람직하고, 40 몰%~100 몰%가 보다 바람직하다.

[0256] 폴리아믹산 에스테르를 구성하는 전 테트라카르복시산 유도체에 대한, 2개 이상의 방향족환을 가지는 방향족 테트라카르복시산 유도체의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 20 몰%~100 몰%가 바람직하고, 40 몰%~100 몰%가 보다 바람직하다.

[0257] 폴리아미드를 구성하는 전(全) 디아민 성분에 대한, 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 5 몰%~80 몰%가 바람직하고, 10 몰%~70 몰%가 보다 바람직하고, 15 몰%~65 몰%가 특히 바람직하다.

[0258] 폴리아믹산을 구성하는 전 디아민 성분에 대한, 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 5 몰%~80 몰%가 바람직하고, 10 몰%~70 몰%가 보다 바람직하고, 15 몰%~65 몰%가 특히 바람직하다.

[0259] 폴리아믹산 에스테르를 구성하는 전 디아민 성분에 대한, 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 5 몰%~80 몰%가 바람직하고, 10 몰%~70 몰%가 보다 바람직하고, 15 몰%~65 몰%가 특히 바람직하다.

[0260] 폴리아미드를 구성하는 전 디아민 성분에 대한, 광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 충분한 감광성을 얻는 관점으로부터, 10 몰%~90 몰%가 바람직하고, 15 몰%~75 몰%가 보다 바람직하고, 20 몰%~60 몰%가 특히 바람직하다.

[0261] 폴리아믹산을 구성하는 전 디아민 성분에 대한, 광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 충분한 감광성을 얻는 관점으로부터, 10 몰%~90 몰%가 바람직하고, 15 몰%~75 몰%가 보다 바람직하고, 20 몰%~60 몰%가 특히 바람직하다.

[0262] 폴리아믹산 에스테르를 구성하는 전 디아민 성분에 대한, 광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 충분한 감광성을 얻는 관점으로부터, 10 몰%~90 몰%가 바람직하고, 15 몰%~75 몰%가 보다 바람직하고, 20 몰%~60 몰%가 특히 바람직하다.

[0263] 폴리아미드, 폴리아믹산, 및 폴리아믹산 에스테르에 있어서의, 광 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물(A)과 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물(B)과의 몰 비율(A:B)로서는, 특별히 제한되지

않지만, 3:1~0.3:1이 바람직하고, 2:1~0.5:1이 보다 바람직하고, 1.5:1~0.5:1이 특히 바람직하다.

[0264] 폴리아미드, 폴리아믹산, 및 폴리아믹산 에스테르를 구성하는 전 디아민 성분에 대한, 팽 중합성기를 가지는 방향족 디아민 화합물과 탄소 원자수 5 이상의 알킬기를 가지는 방향족 디아민 화합물과의 합계의 몰 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 30 몰% 이상이 바람직하고, 40 몰% 이상이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상이 특히 바람직하다. 합계의 몰 비율의 상한치로서는, 특별히 제한되지 않지만, 합계의 몰 비율은, 100 몰% 이하이어도 되고, 90 몰% 이하이어도 된다.

[0265] 폴리아믹산을 구성하는 전 디아민 성분에 대한, 3개 이상의 방향족환을 가지는 방향족 디아민 화합물의 비율로서는, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는 관점으로부터, 5 몰%~60 몰%가 바람직하고, 10 몰%~55 몰%가 보다 바람직하고, 15 몰%~50 몰%가 특히 바람직하다.

[0266] 특정의 중합체의 중량 평균 분자량으로서, 특별히 한정되지 않지만, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, 본 명세서에서는 GPC로 약칭한다)에 의한 폴리에틸렌옥사이드 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량은, 5,000~100,000이 바람직하고, 7,000~50,000이 보다 바람직하고, 10,000~50,000이 더욱 바람직하고, 10,000~40,000이 특히 바람직하다.

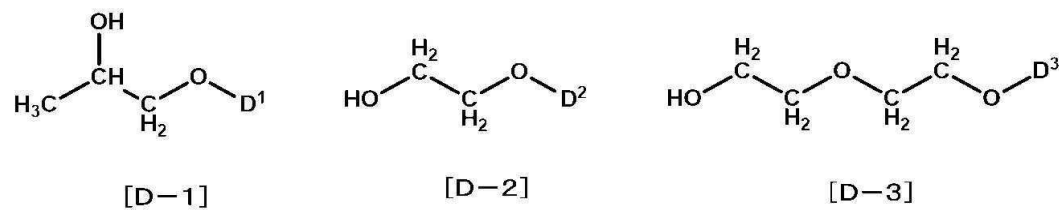
[0267] <<특정의 중합체의 제조 방법>>

[0268] 특정의 중합체의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 디아민 성분과 테트라카르복시산 유도체를 반응시켜 폴리아믹산, 폴리아믹산 에스테르 또는 폴리아미드를 얻는 공지의 방법을 들 수 있다. 폴리아믹산, 폴리아믹산 에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, WO 2013/157586호 공보에 기재되는 바와 같은 공지의 방법으로 합성할 수 있다.

[0269] 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르의 제조는, 예를 들면, 디아민 성분과 테트라카르복시산 유도체를 용매 중에서(중축합) 반응시키는 것에 의해 수행된다.

[0270] 상기 용매의 구체예로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈,  $\gamma$ -부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸프로피온 아미드, N,N-디메틸이소부티르산 아미드, 디메틸설포사이드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 들 수 있다. 또한, 중합체의 용매 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 시클로펜탄온, 4-히드록시-4-메틸-2-펜탄온, 또는 하기의 식[D-1]~식[D-3]으로 나타내는 용매를 이용할 수 있다.

**화학식 32**



[0271] (식[D-1] 중, D<sup>1</sup>은 탄소 원자수 1~3의 알킬기를 나타내고, 식[D-2] 중, D<sup>2</sup>는 탄소 원자수 1~3의 알킬기를 나타내고, 식[D-3] 중, D<sup>3</sup>은 탄소 원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

[0273] 이들 용매는 단독으로 사용해도, 혼합하여 사용해도 된다. 추가로, 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르를 용해하지 않는 용매이어도, 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르가 석출하지 않는 범위에서, 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다.

[0274] 디아민 성분과 테트라카르복시산 유도체를 용매 중에서 반응시킬 때에는, 반응은 임의의 농도에서 수행할 수 있지만, 바람직하게는 1 질량%~50 질량%, 보다 바람직하게는 5 질량%~30 질량%이다. 반응 초기는 고농도에서 수행하고, 그 후, 용매를 추가할 수도 있다.

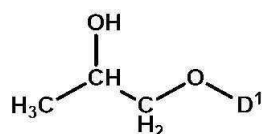
[0275] 반응에 있어서는, 디아민 성분의 합계 몰수와 테트라카르복시산 유도체의 합계 몰수의 비는 0.8~1.2인 것이 바람직하다. 통상의 중축합 반응 같이, 이 몰비가 1.0에 가까울수록 생성하는 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르의 분자량은 커진다.

- [0276] 디아민 성분과 테트라카르복시산 유도체를 반응시킬 때에는, 광 중합성기의 중합을 피하기 위해서, 열중합 금지제를 반응계에 첨가해도 된다.
- [0277] 열중합 금지제로서는, 예를 들면, 히드로퀴논, 4-메톡시페놀, N-니트로소디페닐아민, p-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N-페닐나프틸아민, 에틸렌디아민 4아세트산, 1,2-시클로헥산디아민 4아세트산, 글리콜에테르디아민 4아세트산, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 5-니트로소-8-히드록시퀴놀린, 1-니트로소-2-나프톨, 2-니트로소-1-나프톨, 2-니트로소-5-(N-에틸-N-설포프로필아미노) 페놀, N-니트로소-N-페닐 히드록실 아민 암모늄염, N-니트로소-N(1-나프틸) 히드록실아민 암모늄 염 등을 들 수 있다.
- [0278] 열중합 금지제의 사용량으로서는, 특별히 한정되지 않는다.
- [0279] 폴리이미드는, 상기 반응에서 얻어진 폴리아믹산을 탈수 폐환하여 얻을 수 있다.
- [0280] 폴리이미드를 얻는 방법으로서, 상기 반응에서 얻어진 폴리아믹산의 용액을 그대로 가열하는 열이미드화, 또는 폴리아믹산의 용액에 촉매를 첨가하는 화학 이미드화를 들 수 있다. 용액 중에서 열이미드화시키는 경우의 온도는, 100℃~400℃, 바람직하게는 120℃~250℃이며, 이미드화 반응에 의해 생성하는 물을 계외로 제외하면서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0281] 상기 화학 이미드화는, 반응에서 얻어진 폴리아믹산의 용액에, 염기성 촉매와 산무수물을 첨가하고, -20℃~250℃, 바람직하게는 0℃~180℃에서 교반하는 것에 의해 수행할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아미드 산기의 0.1 몰배~30 몰배, 바람직하게는 0.2 몰배~20 몰배이며, 산무수물의 양은 아미드 산기의 1 몰배~50 몰배, 바람직하게는 1.5 몰배~30 몰배이다. 염기성 촉매로서는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 트리에틸아민은 부생성물인 폴리이소이미드가 생성하기 어렵기 때문에 바람직하다. 산무수물로서는, 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 무수 아세트산을 이용하면 반응 종료 후의 정제가 용이해지므로 바람직하다. 화학 이미드화에 의한 이미드 화율(폴리이미드 전구체가 가지는 전(全) 반복 단위에 대한 폐환되는 반복 단위의 비율, 폐환율이라고도 한다.)은, 촉매량과 반응 온도, 반응 시간을 조절하는 것에 의해 제어할 수 있다.
- [0282] 상기 이미드화의 반응 용액으로부터, 생성한 이미드화물을 회수하는 경우에는, 반응 용액을 용매에 투입하여 침전시키면 된다. 침전에 이용하는 용매로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 벤젠, 물 등을 들 수 있다. 용매에 투입하여 침전시킨 폴리머는 여과하여 회수한 후, 상압 혹은 감압 하에서, 상온 혹은 가열하여 건조할 수 있다.
- [0283] 특정의 중합체는, 말단 봉지가 되어 있어도 된다. 말단 봉지의 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 모노아민 또는 산무수물을 이용한 종래 공지의 방법을 이용할 수 있다.

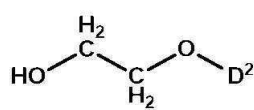
[0284] <용매>

[0285] 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 함유되는 용매로서는, 특정의 중합체에 대한 용해성의 점으로부터, 유기 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸프로피온 아미드, N,N-디메틸이소부티르산 아미드, 디메틸설폭시드, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, γ-부티로락톤, α-아세틸-γ-부티로락톤, 테트라메틸요소, 1,3-디메틸-2-이미다조리논, N-시클로헥실-2-피롤리돈, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸 에테르, 2-히드록시이소부티르산 메틸, 락트산 에틸 또는 하기의 식[D-1]~식[D-3]으로 나타내는 용매 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상의 조합으로 이용할 수 있다.

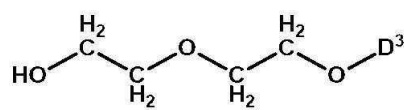
**화학식 33**



[D-1]



[D-2]



[D-3]

[0286]

- [0287] (식[D-1] 중,  $D^1$ 은 탄소 원자수 1~3의 알킬기를 나타내고, 식[D-2] 중,  $D^2$ 는 탄소 원자수 1~3의 알킬기를 나타내고, 식[D-3] 중,  $D^3$ 은 탄소 원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)
- [0288] 용매는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 소망의 도포막 두께 및 점도에 따라서, 특정의 중합체 100 질량부에 대해, 예를 들면, 30 질량부~1500 질량부의 범위, 바람직하게는 100 질량부~1000 질량부의 범위에서 이용할 수 있다.
- [0289] <그 외의 성분>
- [0290] 실시의 형태에서는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물은, 특정의 중합체 및 용매 이외의 그 외의 성분을 추가로 함유하고 있어도 된다. 그 외의 성분으로서, 예를 들면, 광 라디칼 중합 개시제(「광 라디칼 개시제」라고도 말한다), 가교성 화합물(「가교제」라고도 말한다), 열경화제, 그 외의 수지 성분, 필러, 증감제, 접착 조제, 열중합 금지제, 아졸 화합물, 힌더드페놀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0291] <<광 라디칼 중합 개시제>>
- [0292] 광 라디칼 중합 개시제로서는, 광 경화시에 사용하는 광원에 흡수를 가지는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, tert-부틸 퍼옥시-iso-부티레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(벤조일디옥시) 헥산, 1,4-비스[ $\alpha$ -(tert-부틸디옥시)-iso-프로폭시]벤젠, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸디옥시) 헥센 히드로퍼옥시드,  $\alpha$ -(iso-프로필 페닐)-iso-프로필 히드로퍼옥시드, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 1,1-비스(tert-부틸디옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 부틸-4,4-비스(tert-부틸디옥시) 발레레이트, 시클로헥산온 퍼옥시드, 2,2',5,5'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐) 벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐) 벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-아밀퍼옥시카르보닐) 벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(tert-헥실퍼옥시카르보닐) 벤조페논, 3,3'-비스(tert-부틸퍼옥시카르보닐)-4,4'-디카르복시벤조페논, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-tert-부틸디퍼옥시소프탈레이트 등의 유기 과산화물; 9,10-안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 1,2-벤조안트라퀴논 등의 퀴논류; 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르,  $\alpha$ -메틸벤조인,  $\alpha$ -페닐벤조인 등의 벤조인 유도체; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-1-[4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐) 벤질)-페닐]-2-메틸-프로판-1-온, 페닐글리옥시릭 에스테르 메틸 에스테르, 2-메틸-1-[4-(메틸티오) 페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온 등의 알킬페논계 화합물; 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 등의 아실 포스핀 옥사이드계 화합물; 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오) 페닐]-1,2-옥탄디온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온 등의 옥심 에스테르계 화합물을 들 수 있다. i선 경화성의 관점에서부터, 옥심 에스테르계 화합물이 특히 바람직하다.
- [0293] 광 라디칼 중합 개시제는, 시판품으로서 입수가 가능하고, 예를 들면, IRGACURE[등록상표] 651, 동(同) 184, 동 2959, 동 127, 동 907, 동 369, 동 379EG, 동 819, 동 819DW, 동 1800, 동 1870, 동 784, 동 OXE01, 동 OXE02, 동 OXE03, 동 OXE04, 동 250, 동 1173, 동 MBF, 동 TPO, 동 4265, 동 TPO(이상, BASF사 제), KAYACURE[등록상표] DETX-S, 동 MBP, 동 DMBI, 동 EPA, 동 OA(이상, 니혼 카야쿠(주)), VICURE-10, 동 55(이상, STAUFFER Co. LTD 제), ESACURE KIP150, 동 TZT, 동 1001, 동 KT046, 동 KB1, 동 KL200, 동 KS300, 동 EB3, 트리아진-PMS, 트리아진 A, 트리아진 B(이상, 니혼 시버헤그너(주)), 아데카 읍토머 N-1717, 동 N-1414, 동 N-1606, 아데카 아크루즈 N-1919T, 동 NCI-831E, 동 NCI-930, 동 NCI-730(이상, (주) ADEKA 제)가 들 수 있다.
- [0294] 이들 광 라디칼 중합 개시제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0295] 광 라디칼 중합 개시제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대해, 0.1 질량부~20 질량부가 바람직하고, 광 감도 특성의 관점에서부터 0.5 질량부~15 질량부가 보다 바람직하다. 광 라디칼 중합 개시제를 특정의 중합체 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 함유하는 경우에는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 광 감도가 향상하기 쉽고, 한편으로, 20 질량부 이하 함유하는 경우에는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 후막 경화성이 개선하기 쉽다.
- [0296] <<가교성 화합물>>
- [0297] 실시의 형태에서는, 릴리프 패턴의 해상성을 향상시키기 위해서, 광 라디칼 중합성의 불포화 결합을 가지는 모

노머(가교성 화합물)를 임의로 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 함유시킬 수 있다.

- [0298] 이러한 가교성 화합물로서는, 광 라디칼 중합 개시제에 의해 라디칼 중합 반응하는 중합성기를 포함하는 화합물이 바람직하고, (메타)아크릴 화합물이나 말레이미드 화합물을 들 수 있지만, 특별히 이하로 한정하는 것은 아니다. (메타)아크릴 화합물로서는, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌글리콜 모노 또는 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜의 모노 또는 디(메타)아크릴레이트, 글리세롤의 모노, 디 또는 트리(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올의 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올의 디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올의 디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올의 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜의 디(메타)아크릴레이트, 시클로헥산 디(메타)아크릴레이트, 시클로헥산 디메탄올의 디(메타)아크릴레이트, 트리스클로데칸 디메탄올의 디(메타)아크릴레이트, 디옥산글리콜의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A의 모노 또는 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 F의 디(메타)아크릴레이트, 수첨 비스페놀 A의 디(메타)아크릴레이트, 벤젠 트리메타크릴레이트, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌의 디(메타)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아누레이트의 디(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 아크릴 아미드 및 그의 유도체, 메타크릴 아미드 및 그의 유도체, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 글리세롤의 디 또는 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨의 디, 트리, 또는 테트라(메타)아크릴레이트, 및 이들 화합물의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 부가물 등의 화합물, 2-이소시아네이트 에틸(메타)아크릴레이트 또는 이소시아네이트 함유 (메타)아크릴레이트, 및 이들에 메틸에틸케톤옥심,  $\epsilon$ -카프로락탐,  $\gamma$ -카프로락탐, 3,5-디메틸피라졸, 말론산 디에틸, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 블록제를 부가한 화합물을 들 수 있다. 또한, 말레이미드 화합물로서는, 1,2-비스(말레이미드)에탄, 1,4-비스(말레이미드) 부탄, 1,6-비스(말레이미드) 헥산, N,N'-1,4-페닐렌 비스말레이미드, N,N'-1,3-페닐렌 디말레이미드, 4,4'-비스말레이미드 디페닐메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(2-말레이미드에틸) 디설피드, 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판, 1,6'-비스말레이미드(2,2,4-트리메틸)헥산 등을 들 수 있다. 말레이미드 화합물의 시판품으로서, BMI-689, BMI-1500, BMI-1700, BMI-3000(이상, Designer Molecules Inc. 제) 등을 들 수 있다. 또한, 이들 화합물은 단독으로 사용해도, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, (메타)아크릴레이트는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0299] 가교성 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 질량부~100 질량부이며, 보다 바람직하게는 1 질량부~50 질량부이다.
- [0300] <<열경화제>>
- [0301] 열경화제로서는, 예를 들면, 헥사메톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸글리콜우릴, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(히드록시메틸)글리콜우릴, 1,3-비스(히드록시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(부톡시메틸)요소 및 1,1,3,3-테트라키스(메톡시메틸)요소 등을 들 수 있다.
- [0302] 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 있어서의 열경화제의 함유량은, 특별히 한정되지 않는다.
- [0303] <<필러>>
- [0304] 필러로서는, 예를 들면 무기 필러를 들 수 있고, 구체적으로는 실리카, 질화 알루미늄, 질화 보론, 지르코니아, 알루미늄 등의 줄을 들 수 있다.
- [0305] 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에서의 필러의 함유량은, 특별히 한정되지 않는다.
- [0306] <<그 외의 수지 성분>>
- [0307] 실시의 형태에서는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물은, 특정의 중합체 이외의 수지 성분을 추가로 함유해도 된다. 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 함유시킬 수 있는 수지 성분으로서, 예를 들면, 특정의 중합체 이외의 폴리이미드, 폴리옥사졸, 폴리옥사졸 전구체, 페놀 수지, 폴리아미드, 에폭시 수지, 실록산 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다.
- [0308] 이들 수지 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01 질량부~20 질량부의 범위이다.
- [0309] <<중감제>>

- [0310] 실시의 형태에서는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에는, 광 감도를 향상시키기 위해서 증감제를 임의로 배합할 수 있다.
- [0311] 증감제로서는, 예를 들면, 미힐러케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-디에틸아미노벤즈알)시클로펜탄, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤즈알)시클로헥산온, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤즈알)-4-메틸시클로헥산온, 4,4'-비스(디메틸아미노), 4,4'-비스(디에틸아미노)칼콘, p-디메틸아미노신나미리덴 인다논, p-디메틸아미노벤질리덴 인다논, 2-(p-디메틸아미노페닐비페닐렌)-벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐비닐렌)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐비닐렌)이소나프토티아졸, 1,3-비스(4'-디메틸아미노벤즈알)아세톤, 1,3-비스(4'-디에틸아미노벤즈알)아세톤, 3,3'-카르보닐-비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-디메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-메톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐디에탄올아민, N-p-톨일디에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모르폴리노벤조페논, 디메틸아미노벤조산 이소아밀, 디에틸아미노벤조산 이소아밀, 2-머캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티일)벤즈 사졸, 2-(p-디메틸아미노스티일)벤즈티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티일)나프토티(1,2-d)티아졸, 2-(p-디메틸아미노벤조일)스티렌 등을 들 수 있다.
- [0312] 이들은 단독으로, 또는 복수의 조합으로 이용할 수 있다.
- [0313] 증감제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대해, 0.1 질량부~25 질량부인 것이 바람직하다.
- [0314] <<접착 조제>>
- [0315] 실시의 형태에서는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 막과 기재와의 접착성을 향상시키기 위해서, 접착 조제를 임의로 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 배합할 수 있다.
- [0316] 접착 조제로서는, 예를 들면,  $\gamma$ -아미노프로필디메톡시실란, N-( $\beta$ -아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-(메타)아크릴옥시프로필디메톡시메틸실란, 3-(메타)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 디메톡시메틸-3-피페리디노프로필실란, 디에톡시-3-글리시독시프로필메틸실란, N-(3-디에톡시메틸실릴프로필)석신이미드, N-[3-(트리에톡시실릴)프로필]프탈아미드 산, 벤조페논-3,3'-비스(N-[3-트리에톡시실릴]프로필아미드)-4,4'-디카르복시산, 벤젠-1,4-비스(N-[3-트리에톡시실릴]프로필아미드)-2,5-디카르복시산, 3-(트리에톡시실릴)프로필 석식 안하이드라이드, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제, 및 알루미늄 트리스(에틸아세트아세테이트), 알루미늄 트리스(아세틸아세토네이트), 에틸아세토아세테이트 알루미늄 디이소프로피레이트 등의 알루미늄계 접착 조제 등을 들 수 있다.
- [0317] 이들 접착 조제 중에서는, 접착력의 점으로부터 실란 커플링제를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0318] 접착 조제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대해, 0.5 질량부~25 질량부의 범위가 바람직하다.
- [0319] <<열중합 금지제>>
- [0320] 실시의 형태에서는, 특별히 용매를 포함하는 용액의 상태에서의 보존시의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 점도 및 광 감도의 안정성을 향상시키기 위해서, 열중합 금지제를 임의로 배합할 수 있다.
- [0321] 열중합 금지제로서는, 예를 들면, 히드로퀴논, 4-메톡시페놀, N-니트로소디페닐아민, p-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N-페닐나프틸아민, 에틸렌디아민 4아세트산, 1,2-시클로헥산디아민 4아세트산, 글리콜에테르디아민 4아세트산, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 5-니트로소-8-히드록시퀴놀린, 1-니트로소-2-나프톨, 2-니트로소-1-나프톨, 2-니트로소-5-(N-에틸-N-설포프로필아미노)페놀, N-니트로소-N-페닐히드록실아민 암모늄 염, N-니트로소-N(1-나프틸)히드록실아민 암모늄 염 등이 이용된다.
- [0322] 열중합 금지제의 함유량으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대해, 0.005 질량부~12 질량부의 범위가 바람직하다.
- [0323] <<아졸 화합물>>
- [0324] 예를 들면, 구리 또는 구리 합금으로 이루어지는 기판을 이용하는 경우에는, 기판 변색을 억제하기 위해서 아졸 화합물을 임의로 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 배합할 수 있다.

[0325] 아졸 화합물로서는, 예를 들면, 1H-트리아졸, 5-메틸-1H-트리아졸, 5-에틸-1H-트리아졸, 4,5-디메틸-1H-트리아졸, 5-페닐-1H-트리아졸, 4-t-부틸-5-페닐-1H-트리아졸, 5-히드록시페닐-1H-트리아졸, 페닐트리아졸, p-에톡시페닐트리아졸, 5-페닐-1-(2-디메틸아미노에틸) 트리아졸, 5-벤질-1H-트리아졸, 히드록시페닐트리아졸, 1,5-디메틸트리아졸, 4,5-디에틸-1H-트리아졸, 1H-벤조트리아졸, 2-(5-메틸-2-히드록시페닐) 벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질) 페닐]-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-히드록시페닐) 벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-아밀-2-히드록시페닐) 벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-t-옥틸페닐) 벤조트리아졸, 히드록시페닐벤조트리아졸, 톨일트리아졸, 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 4-메틸-1H-벤조트리아졸, 4-카르복시-1H-벤조트리아졸, 5-카르복시-1H-벤조트리아졸, 1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸, 1-메틸-1H-테트라졸 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는, 4-카르복시-1H-벤조트리아졸 및 5-카르복시-1H-벤조트리아졸을 들 수 있다.

[0326] 또한, 이들 아졸 화합물은, 1종으로 이용해도 2종 이상의 혼합물로 이용해도 된다.

[0327] 아졸 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대해, 0.1 질량부~20 질량부인 것이 바람직하고, 광 감도 특성의 관점으로부터 0.5 질량부~5 질량부인 것이 보다 바람직하다. 아졸 화합물의 특정의 중합체 100 질량부에 대한 함유량이 0.1 질량부 이상인 경우에는, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 구리 또는 구리 합금 상에 형성했을 때에, 구리 또는 구리 합금 표면의 변색이 억제되고, 한편, 20 질량부 이하인 경우에는, 광 감도가 뛰어나기 때문에 바람직하다.

[0328] <<힌더드페놀 화합물>>

[0329] 실시의 형태에서는, 구리 상의 변색을 억제하기 위해서 힌더드페놀 화합물을 임의로 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 배합할 수 있다.

[0330] 힌더드페놀 화합물로서는, 예를 들면, 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,5-디-t-부틸-하이드로퀴논, 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트, 이소옥틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트, 4,4'-메틸렌 비스(2,6-디-t-부틸페놀), 4,4'-티오-비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트], 2,2-티오-디에틸렌 비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌 비스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-히드로신남아미드), 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트], 트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질) 벤젠, 1,3,5-트리스(3-히드록시-2,6-디메틸-4-이소프로필벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-s-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스[4-(1-에틸프로필)-3-히드록시-2,6-디메틸벤질]-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스[4-트리에틸메틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질]-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(3-히드록시-2,6-디메틸-4-페닐벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,5,6-트리메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-5-에틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-6-에틸-3-히드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-6-에틸-3-히드록시-2,5-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-5,6-디에틸-3-히드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,5-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-5-에틸-3-히드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0331] 이들 중에서도, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-히드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온이 특히 바람직하다.

[0332] 힌더드페놀 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 특정의 중합체 100 질량부에 대해, 0.1 질량부~20 질량부인 것이 바람직하고, 광 감도 특성의 관점으로부터 0.5 질량부~10 질량부인 것이 보다 바람직하다. 힌더드페놀 화합물의 특정의 중합체 100 질량부에 대한 함유량이 0.1 질량부 이상인 경우, 예를 들면 구리 또는 구리 합금 상에 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 형성했을 경우에, 구리 또는 구리 합금의 변색·부식이 방지되

고, 한편, 20 질량부 이하인 경우에는 광 감도가 뛰어나기 때문에 바람직하다.

- [0333] 절연막 형성용 감광성 수지 조성물은, 후술하는 경화 릴리프 패턴의 제조를 위한 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0334] (절연막)
- [0335] 본 발명의 절연막은, 본 발명의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 도포막의 조성물이다.
- [0336] 도포 방법으로서, 종래부터 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 도포에 이용되고 있는 방법, 예를 들면, 스펀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커텐 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하는 방법, 스프레이 코터로 분무 도포하는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0337] 조성물을 얻을 때의 조성의 방법으로서, 예를 들면, 핫 플레이트에 의하는 것, 오븐을 이용하는 것, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐을 이용하는 것 등 여러 가지의 방법을 선택할 수 있다. 조성은, 예를 들면, 130℃~250℃에서 30분~5시간의 조건으로 수행할 수 있다. 가열 경화시의 분위기 기체로서는 공기를 이용해도 되고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 이용할 수도 있다.
- [0338] 절연막의 두께로서는, 특별히 한정되지 않지만, 1 μm~100 μm가 바람직하고, 2 μm~50 μm가 보다 바람직하다.
- [0339] (감광성 레지스트 필름)
- [0340] 본 발명의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물은, 감광성 레지스트 필름(소위, 드라이 필름 레지스트)으로 이용할 수 있다.
- [0341] 감광성 레지스트 필름은, 기재 필름과, 본 발명의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 감광성 수지층(감광성 수지막)과, 커버 필름을 갖는다.
- [0342] 통상, 기재 필름 상에, 감광성 수지층과, 커버 필름이 이 순서로 적층되어 있다.
- [0343] 감광성 레지스트 필름은, 예를 들면, 기재 필름 상에, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 도포하고, 건조시켜 감광성 수지층을 형성한 후, 그 감광성 수지층 상에 커버 필름을 적층하는 것에 의해 제조할 수 있다.
- [0344] 도포 방법으로서, 종래부터 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 도포에 이용되고 있는 방법, 예를 들면, 스펀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커텐 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하는 방법, 스프레이 코터로 분무 도포하는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0345] 건조의 방법으로서, 예를 들면, 20℃~200℃에서 1분~1시간의 조건을 들 수 있다.
- [0346] 얻어지는 감광성 수지층의 두께로서는, 특별히 한정되지 않지만, 1 μm~100 μm가 바람직하고, 2 μm~50 μm가 보다 바람직하다.
- [0347] 기재 필름으로는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 열가소성 수지 필름 등이 이용할 수 있다. 이 열가소성 수지로서는, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르를 들 수 있다. 기재 필름의 두께는, 2 μm~150 μm가 바람직하다.
- [0348] 커버 필름으로는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름 등이 이용할 수 있다. 커버 필름으로서, 감광성 수지층과의 접착력이 기재 필름보다도 작은 필름이 바람직하다. 커버 필름의 두께는, 2 μm~150 μm가 바람직하고, 2 μm~100 μm가 보다 바람직하고, 5 μm~50 μm가 특히 바람직하다.
- [0349] 기재 필름과 커버 필름이란, 동일한 필름 재료이어도 되고, 상이한 필름을 이용해도 된다.
- [0350] (경화 릴리프 패턴 부착 기관의 제조 방법)
- [0351] 본 발명의 경화 릴리프 패턴 부착 기관의 제조 방법은,
- [0352] (1) 본 발명에 따른 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 기관 상에 도포하여, 감광성 수지층(감광성 수지막)을 상기 기관 상에 형성하는 공정과,
- [0353] (2) 상기 감광성 수지층을 노광하는 공정과,
- [0354] (3) 상기 노광 후의 감광성 수지층을 현상하여, 릴리프 패턴을 형성하는 공정과,
- [0355] (4) 상기 릴리프 패턴을 가열 처리하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정

- [0356] 을 포함한다.
- [0357] 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0358] (1) 본 발명에 따른 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여, 감광성 수지층을 상기 기판 상에 형성하는 공정
- [0359] 본 공정에서는, 본 발명에 따른 절연막 형성용 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하고, 필요에 따라서, 그 후에 건조시켜, 감광성 수지층을 형성한다. 도포 방법으로는, 종래부터 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 도포에 이용되고 있는 방법, 예를 들면, 스핀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커텐 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하는 방법, 스프레이 코터로 분무 도포하는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0360] 필요에 따라서, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물로 이루어지는 도막을 건조시킬 수 있고, 그리고 건조 방법으로는, 예를 들면, 풍건(風乾), 오븐 또는 핫 플레이트에 의한 가열 건조, 진공 건조 등의 방법이 이용할 수 있다. 구체적으로는, 풍건 또는 가열 건조를 수행하는 경우, 20℃~200℃에서 1분 ~1시간의 조건으로 건조를 수행할 수 있다. 이상에 의해 기판 상에 감광성 수지층을 형성할 수 있다.
- [0361] (2) 감광성 수지층을 노광하는 공정
- [0362] 본 공정에서는, 상기 (1) 공정에서 형성한 감광성 수지층을, 컨택트 얼라이너, 미러 프로젝션, 스텝퍼 등의 노광 장치를 이용하여, 패턴을 가지는 포토마스크 또는 레티클을 통해서 또는 직접으로, 자외선 광원 등에 의해 노광한다.
- [0363] 노광 시에 사용되는 광원으로는, 예를 들면, g선, h선, i선, ghi선 브로드 밴드, 및 KrF 엑시머 레이저를 들 수 있다. 노광량은 25 mJ/cm<sup>2</sup>~2000 mJ/cm<sup>2</sup>가 바람직하다.
- [0364] 이 후, 광 감도의 향상 등의 목적으로, 필요에 따라서, 임의의 온도 및 시간의 조합에 의한 노광 후 베이킹(PEB) 및/또는 현상 전 베이킹을 수행하여도 된다. 베이킹 조건의 범위는, 온도는 50℃~200℃인 것이 바람직하고, 시간은 10초~600초인 것이 바람직하지만, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물의 여러 특성을 저해하는 것이 아닌 한, 이 범위로 한정되지 않는다.
- [0365] (3) 노광 후의 감광성 수지층을 현상하여, 릴리프 패턴을 형성하는 공정
- [0366] 본 공정에서는, 노광 후의 감광성 수지층 가운데 미노광부를 현상 제거한다. 노광(조사) 후의 감광성 수지층을 현상하는 현상 방법으로는, 종래 알려져 있는 포토레지스트의 현상 방법, 예를 들면, 회전 스프레이법, 패들법, 초음파 처리를 수반하는 침지법 등의 중으로부터 임의의 방법을 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 현상의 후, 현상액을 제거하는 목적으로 린스를 수행하여도 된다. 추가로, 릴리프 패턴의 형상을 조정하는 등의 목적으로, 필요에 따라서, 임의의 온도 및 시간의 조합에 의한 현상 후 베이킹을 수행하여도 된다.
- [0367] 현상에 사용되는 현상액으로는, 유기 용매가 바람직하다. 유기 용매로서는, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, γ-부티로락톤, α-아세틸-γ-부티로락톤 등이 바람직하다. 또한, 각 용매를 2종 이상, 예를 들면 여러 종류 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0368] 린스에 사용되는 린스액으로는, 현상액과 혼화하고, 절연막 형성용 감광성 수지 조성물에 대해서 용해성이 낮은 유기 용매가 바람직하다. 린스액으로는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 톨루엔, 크실렌 등이 바람직하다. 또한, 각 용매를 2종 이상, 예를 들면 여러 종류 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0369] (4) 릴리프 패턴을 가열 처리하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정
- [0370] 본 공정에서는, 상기 현상에 의해 얻어진 릴리프 패턴을 가열하여 경화 릴리프 패턴으로 변환한다. 가열 경화의 방법으로는, 예를 들면, 핫 플레이트에 의하는 것, 오븐을 이용하는 것, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐을 이용하는 것 등 여러 가지의 방법을 선택할 수 있다. 가열은, 예를 들면, 130℃~250℃에서 30분 ~5시간의 조건으로 수행할 수 있다. 가열 경화시의 분위기 기체로서는 공기를 이용해도 되고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 이용할 수도 있다.
- [0371] 경화 릴리프 패턴의 두께로서는, 특별히 한정되지 않지만, 1 μm~100 μm가 바람직하고, 2 μm~50 μm가 보다 바람직하다.

[0372] (반도체 장치)

[0373] 실시의 형태에서는, 반도체 소자와 상기 반도체 소자의 상부 또는 하부에 설치된 경화막을 구비하는 반도체 장치도 제공된다. 경화막은, 본 발명의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물로부터 형성되는 경화 릴리프 패턴이다. 경화 릴리프 패턴은, 예를 들면, 상술한 경화 릴리프 패턴 부착 기관의 제조 방법에 있어서의 공정 (1)~(4)에 의해 얻을 수 있다.

[0374] 또한, 본 발명은, 기관으로서 반도체 소자를 이용하고, 상술한 경화 릴리프 패턴 부착 기관의 제조 방법을 공정의 일부로서 포함하는 반도체 장치의 제조 방법에도 적용할 수 있다. 본 발명의 반도체 장치는, 경화 릴리프 패턴을, 표면 보호막, 층간 절연막, 재배선용 절연막, 플립 칩 장치용 보호막, 또는 범프 구조를 가지는 반도체 장치의 보호막 등으로서 형성하고, 기지의 반도체 장치의 제조 방법과 조합함으로써 제조할 수 있다.

[0375] (표시체 장치)

[0376] 실시의 형태에서는, 표시체 소자와 상기 표시체 소자의 상부에 설치된 경화막을 구비하는 표시체 장치로서, 상기 경화막은 상술의 경화 릴리프 패턴인 표시체 장치가 제공된다. 여기서, 당해 경화 릴리프 패턴은, 당해 표시체 소자에 직접 접하여 적층되어 있어도 되고, 다른 층을 사이에 끼우고 적층되어 있어도 된다. 예를 들면, 상기 경화막으로서, TFT(Thin Film Transistor) 액정 표시 소자 및 칼라 필터 소자의 표면 보호막, 절연막, 및 평탄화막, MVA(Multi-domain Vertical Alignment)형 액정표시장치용의 돌기, 및 유기 EL(Electro-Luminescence) 소자 음극용의 격벽을 들 수 있다.

[0377] 본 발명의 절연막 형성용 감광성 수지 조성물은, 상기와 같은 반도체 장치에의 적용의 외, 다층 회로의 층간 절연막, 플렉서블 구리 장판의 커버 코트, 솔더 레지스트막, 및 액정 배향막 등의 용도에도 유용하다.

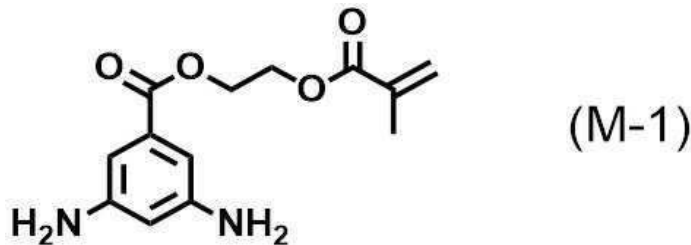
[0378] [실시예]

[0379] 다음에 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0380] 하기 합성에 및 비교 합성예로 나타내는 화합물은 하기에서 나타내는 것이다.

[0381] BEM-S: 3,5-디아미노벤조산 2-(메타크릴로일옥시) 에틸(미츠보시 카가쿠코교(주) 제)

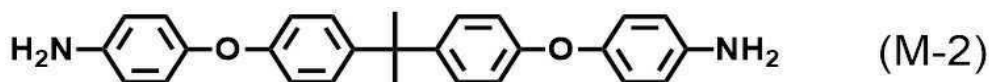
**화학식 34**



[0382]

[0383] BAPP: 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시) 페닐]프로판

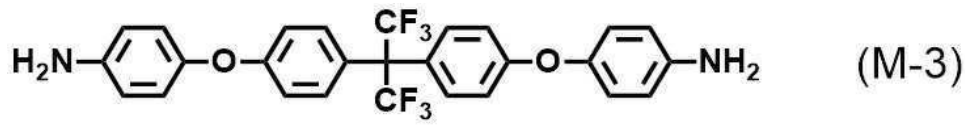
**화학식 35**



[0384]

[0385] HFBAPP: 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시) 페닐]헥사플루오로프로판

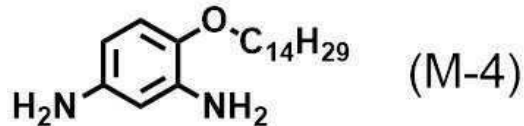
화학식 36



[0386]

[0387] APC-14: 4-테트라테실옥시-1,3-페닐렌 디아민(도료 카세이 코교(주) 제)

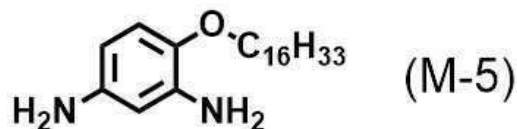
화학식 37



[0388]

[0389] APC-16: 4-헥사데실옥시-1,3-페닐렌디아민(와카야마 세이카 코교(주) 제)

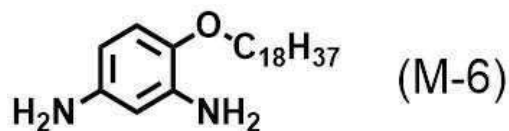
화학식 38



[0390]

[0391] DAB-C18: 4-옥타데실옥시-1,3-페닐렌디아민(와카야마 세이카 코교(주) 제)

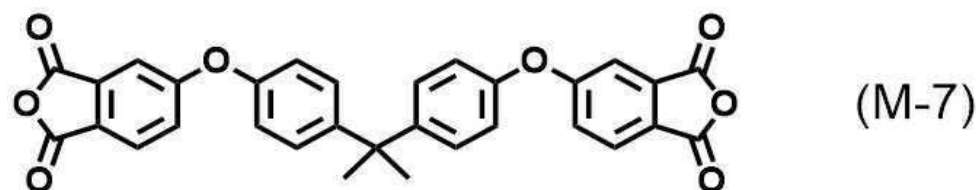
화학식 39



[0392]

[0393] BPADA: 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페옥시) 디프탈산 무수물

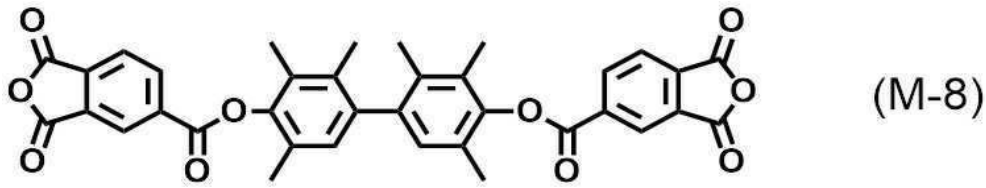
화학식 40



[0394]

[0395] TMPBP-TME: 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸-[1,1'-비페닐]-4,4'-디일 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로이소벤조퓨란-5-카르복실레이트)(혼슈 카가쿠 코교(주) 제)

화학식 41



[0396]

[0397] 6FDA: 4,4' -[피플루오로(프로판-2,2-디일)]디무수 프탈산(다이킨 코교(주) 제)

화학식 42



[0398]

[0399] 하기 합성예로 나타내는 중량 평균 분자량(Mw)은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, 본 명세서에서는 GPC로 약칭한다)에 의한 측정 결과이다. 측정에는, GPC 장치(HLC-8320 GPC(토소(주) 제))를 이용하고, 측정 조건은 이하와 같다.

[0400] · 컬럼: Shodex[등록상표] KD-805 / Shodex[등록상표] KD-803(쇼와 덴코(주) 제)

[0401] · 컬럼 온도: 50℃

[0402] · 유량: 1mL/분

[0403] · 용리액: N,N-디메틸포름아미드(DMF), 브롬화 리튬 수화물(30 mM)/인산(30 mM)/테트라히드로퓨란(1%)

[0404] · 표준 시료: 폴리에틸렌옥시드

[0405] 하기 합성예로 나타내는 화학 이미드화율은, 핵자기 공명 장치(이하, 본 명세서에서는 NMR로 약칭한다)에 의한 측정 결과이다. 측정에는, NMR 장치(JNM-ECA500)(니혼 덴시(주) 제)를 이용하고, 측정 조건은 하기 대로이다.

[0406] · 측정 온도: 실온

[0407] · 측정 용매: 중수소화 테트라히드로퓨란(THF-d8)

[0408] 또한, 화학 이미드화율은 이미드화 전후로 변화하지 않는 구조에 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로 하고, 이 프로톤의 피크 적산치와, 9.5 ppm~11.0 ppm 부근에 나타나는 아믹산의 NH기에 유래하는 프로톤 피크 적산치를 이용하여 이하의 식에 의해서 산출했다.

[0409] 화학 이미드화율(%) = (1 - a · x/y) X 100

[0410] 상기 식에 있어서, x는 아믹산의 NH기 유래의 프로톤 피크 적산치, y는 기준 프로톤의 피크 적산치, a는 폴리 아믹산(이미드화율이 0%)의 경우에 있어서의 아믹산의 NH기 프로톤 1개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.

[0411] <합성예 1> 폴리아미드(P-1)의 합성

[0412] 4구 플라스크에 BEM-S 5.50 g(20.81 mmol), DAB-C18 14.56 g(38.65 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 211.43 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 14.86 g(28.54 mmol), TMPBP-TME 18.39 g(29.73 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 90.61 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 20시간 교반함으로써 폴리아미드 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 177.65 g, 무수 아세트산 18.21 g, 및 트리에틸아민 3.01 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 다음에 N-에틸-2-피롤리돈 532.95 g을 가하고, 메탄올 중에 적하하고, 생성된 침전물을 여과 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리아미드

분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 25,770이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0413] <합성예 2> 폴리이미드(P-2)의 합성

[0414] 4구 플라스크에 BEM-S 5.10 g(19.30 mmol), DAB-C18 10.38 g(27.57 mmol), HFBAPP 4.29 g(8.27 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 200.71 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 13.78 g(26.47 mmol), TMPBP-TME 17.05 g(27.57 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 86.02 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 20시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 168.65 g, 무수 아세트산 16.89 g, 및 트리에틸아민 2.79 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 다음에 N-에틸-2-피롤리돈 505.95 g을 가하고, 메탄올 중에 적하하고, 생성된 침전물을 여과 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 32,863이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0415] <합성예 3> 폴리이미드(P-3)의 합성

[0416] 4구 플라스크에 BEM-S 5.40 g(20.43 mmol), DAB-C18 14.29 g(37.95 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 200.02 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 8.51 g(16.35 mmol), TMPBP-TME 14.45 g(23.35 mmol), 6FDA 7.78 g(17.51 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 85.72 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 20시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 168.10 g, 무수 아세트산 17.88 g, 및 트리에틸아민 2.95 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 다음에 N-에틸-2-피롤리돈 504.30 g을 가하고, 메탄올 중에 적하하고, 생성된 침전물을 여과 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 28,569이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0417] <합성예 4> 폴리이미드(P-4)의 합성

[0418] 4구 플라스크에 BEM-S 5.50 g(20.81 mmol), APC-14 12.39 g(38.65 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 195.12 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.92 g(17.84 mmol), TMPBP-TME 14.71 g(23.78 mmol), 6FDA 8.67 g(16.65 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 83.62 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 20시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 163.97 g, 무수 아세트산 18.21 g, 및 트리에틸아민 3.01 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 다음에 N-에틸-2-피롤리돈 491.91 g을 가하고, 메탄올 중에 적하하고, 생성된 침전물을 여과 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 32,929이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0419] <합성예 5> 폴리이미드(P-5)의 합성

[0420] 4구 플라스크에 BEM-S 5.50 g(20.81 mmol), APC-16 13.47 g(38.65 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 199.43 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.92 g(17.84 mmol), TMPBP-TME 14.71 g(23.78 mmol), 6FDA 8.67 g(16.65 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 85.47 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 20시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 167.58 g, 무수 아세트산 18.21 g, 및 트리에틸아민 3.01 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 다음에 N-에틸-2-피롤리돈 502.76 g을 가하고, 메탄올 중에 적하하고, 생성된 침전물을 여과 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 30,568이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0421] <합성예 6> 폴리이미드(P-6)의 합성

[0422] 4구 플라스크에 BEM-S 7.05 g(26.68 mmol), BAPP 4.38 g(10.67 mmol), DAB-C18 6.03 g(16.01 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 98.95 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.22 g(13.87 mmol), TMPBP-TME 13.20 g(21.35 mmol), 6FDA 7.11 g(16.01 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 156.05 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 19시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 16.34 g, 및 트리에틸아민 2.79 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 희석하고, 이 희석 용액을 메탄올 중에 적하했다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻

었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 22,930이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 98%였다.

[0423]

<합성에 7> 폴리이미드(P-7)의 합성

[0424]

4구 플라스크에 BEM-S 6.96 g(26.34 mmol), BAPP 4.32 g(10.53 mmol), DAB-C18 5.95 g(15.80 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 97.67 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.40 g(14.22 mmol), TMPBP-TME 13.03 g(21.07 mmol), 6FDA 7.02 g(15.80 mmol), 무수 말레인산 0.31 g(3.16 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 157.33 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 19시간 교반함으로써 폴리아믹산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 16.13 g, 및 트리에틸아민 2.66 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 회석하고, 이 회석 용액을 메탄올 중에 적하했다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 22,959이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 100%였다.

[0425]

<합성에 8> 폴리이미드(P-8)의 합성

[0426]

4구 플라스크에 BEM-S 6.95 g(26.31 mmol), BAPP 4.32 g(10.52 mmol), DAB-C18 5.95 g(15.79 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 97.57 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.39 g(14.21 mmol), TMPBP-TME 13.02 g(21.05 mmol), 6FDA 7.01 g(15.79 mmol), 이타콘산 무수물 0.35 g(3.16 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 157.43 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 19시간 교반함으로써 폴리아믹산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 16.12 g, 및 트리에틸아민 2.66 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 회석하고, 이 회석 용액을 메탄올 중에 적하했다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 26,102이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 100%였다.

[0427]

<합성에 9> 폴리이미드(P-9)의 합성

[0428]

4구 플라스크에 BEM-S 6.93 g(26.21 mmol), BAPP 4.30 g(10.49 mmol), DAB-C18 5.92 g(15.73 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 97.22 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.37 g(14.16 mmol), TMPBP-TME 12.97 g(20.97 mmol), 6FDA 6.99 g(15.73 mmol), 5-노르보르넨-2,3-디카르복시산 무수물 0.52 g(3.15 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 157.78 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 19시간 교반함으로써 폴리아믹산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 16.06 g, 및 트리에틸아민 2.65 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 회석하고, 이 회석 용액을 메탄올 중에 적하했다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 26,096이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0429]

<합성에 10> 폴리이미드(P-10)의 합성

[0430]

4구 플라스크에 BEM-S 6.80 g(25.72 mmol), BAPP 4.22 g(10.29 mmol), DAB-C18 5.81 g(15.43 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 95.37 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, TMPBP-TME 21.32 g(34.46 mmol), 6FDA 6.85 g(15.43 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 159.63 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 22시간 교반함으로써 폴리아믹산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 15.75 g, 및 트리에틸아민 2.60 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 회석하고, 이 회석 용액을 메탄올 중에 적하했다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 33,309이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0431]

<합성에 11> 폴리이미드(P-11)의 합성

[0432]

4구 플라스크에 BEM-S 6.75 g(25.54 mmol), BAPP 4.19 g(10.22 mmol), DAB-C18 5.77 g(15.33 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 94.73 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, TMPBP-TME 21.17 g(34.23 mmol), 6FDA 6.81 g(15.33 mmol), 무수 말레인산 0.30 g(3.07 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 160.27 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 19시간 교반함으로써 폴리아믹산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 15.65 g, 및 트리에틸아민 2.58 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 회석하고, 이 회석 용액을 메탄올

중에 적하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 29,575이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 100%였다.

[0433] <합성예 12> 폴리이미드(P-12)의 합성

[0434] 4구 플라스크에 BEM-S 10.09 g(38.18 mmol), DAB-C18 6.16 g(16.36 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 92.09 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.66 g(14.73 mmol), TMPBP-TME 13.49 g(21.82 mmol), 6FDA 7.27 g(16.36 mmol), 무수 말레인산 0.32 g(3.27 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 162.91 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 19시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 16.70 g, 및 트리에틸아민 2.76 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 희석하고, 이 희석 용액을 메탄올 중에 적하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 22,161이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 100%였다.

[0435] <합성예 13> 폴리이미드(P-13)의 합성

[0436] 4구 플라스크에 BEM-S 8.43 g(38.18 mmol), BAPP 5.46 g(13.30 mmol), DAB-C18 3.01 g(7.98 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 95.76 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 6.92 g(13.30 mmol), TMPBP-TME 16.45 g(26.60 mmol), 6FDA 4.73 g(10.64 mmol) 및 N-에틸-2-피롤리돈 159.24 g을 플라스크 내에 가하고, 50℃에서 19시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 150.00 g, 무수 아세트산 16.29 g, 및 트리에틸아민 2.69 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 192.86 g을 가하여 희석하고, 이 희석 용액을 메탄올 중에 적하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 23,237이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 98%였다.

[0437] <비교 합성예 1> 폴리이미드(P-14)의 합성

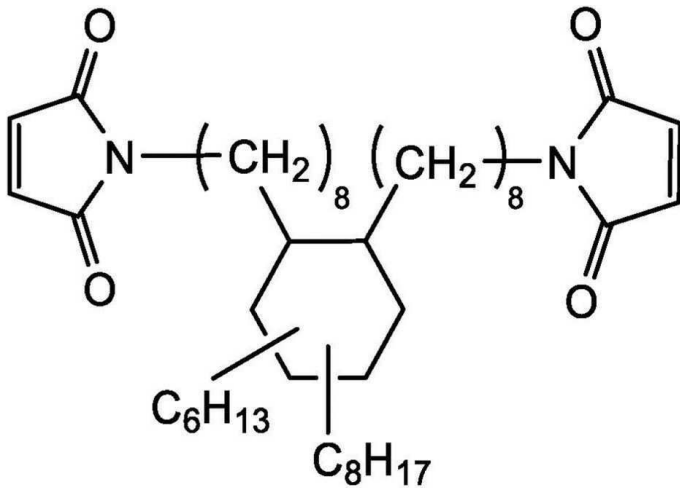
[0438] 4구 플라스크에 BEM-S 2.81 g(10.62 mmol), HFBAPP 10.23 g(19.72 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 96.15 g을 가하고, 공기 하, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 추가로, BPADA 7.58 g(14.57 mmol), TMPBP-TME 9.39 g(15.17 mmol), 및 N-에틸-2-피롤리돈 73.85 g을 플라스크 내에 가하고, 실온에서 39시간 교반함으로써 폴리아미산 용액을 얻었다. 다음에, N-에틸-2-피롤리돈 100.00 g, 무수 아세트산 9.29 g, 및 트리에틸아민 1.54 g을 플라스크 내에 가하고, 60℃에서 3시간 교반함으로써 화학 이미드화를 수행했다. 반응 용액에 N-에틸-2-피롤리돈 128.57 g을 가하여 희석하고, 이 희석 용액을 메탄올 중에 적하였다. 생성된 침전물을 메탄올로 세정 후, 60℃에서 감압 건조함으로써 폴리이미드 분말을 얻었다. GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 44,173이며, NMR(THF-d8)에 의한 화학 이미드화율은 99%였다.

[0439] 실시예 및 비교예로 나타내는 화합물은 하기에서 나타내는 것이다.

[0440] · NK 에스테르 A-DOD-N: 1,10-데칸디올 디아크릴레이트(신나카무라 카가쿠 코교(주) 제)

[0441] · BMI-689: 식으로 나타내는 말레이미드 화합물(Designer Molecules Inc. 제)

화학식 43



[0442]

[0443]

· CaA-BTZ: 5-카르복시벤조트리아졸(Sigma-Aldrich Japan G. K.사 제)

[0444]

· CBT-SG: 4-카르복시벤조트리아졸 및 5-카르복시벤조트리아졸의 혼합물(조호쿠 카가쿠 코교(주) 제)

[0445]

· KBM-5103: 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(신에츠 카가쿠 코교(주) 제)

[0446]

<실시에 1>

[0447]

합성예 1에서 얻어진 폴리이미드(P-1) 5.81 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 0.58 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.12 g, CaA-BTZ 0.17 g, KBM-5103 0.11 g, N-에틸-2-피롤리돈 3.96 g, 및 시클로헥산은 9.24 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경(孔径) 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.

[0448]

<실시에 2>

[0449]

합성예 2에서 얻어진 폴리이미드(P-2) 5.32 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 0.80 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.21 g, CaA-BTZ 0.16 g, KBM-5103 0.11 g, N-에틸-2-피롤리돈 7.02 g,  $\gamma$ -부티로락톤 9.36 g, 및 시클로헥산은 7.02 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.

[0450]

<실시에 3>

[0451]

합성예 2에서 얻어진 폴리이미드(P-2) 7.66 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.15 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.31 g, CaA-BTZ 0.23 g, KBM-5103 0.15 g, N-에틸-2-피롤리돈 12.15 g,  $\gamma$ -부티로락톤 16.20 g, 및 시클로헥산은 12.15 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.

[0452]

<실시에 4>

[0453]

합성예 3에서 얻어진 폴리이미드(P-3) 7.02 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.05 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.28 g, CaA-BTZ 0.21 g, KBM-5103 0.14 g, N-에틸-2-피롤리돈 6.39 g,  $\gamma$ -부티로락톤 8.52 g, 및 시클로헥산은 6.39 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.

[0454]

<실시에 5>

[0455]

합성예 3에서 얻어진 폴리이미드(P-3) 10.08 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.51 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.40 g, CaA-BTZ 0.30 g, KBM-5103 0.20 g, N-에틸-2-피롤리돈 11.25 g,  $\gamma$ -부티로락톤 15.00 g, 및 시클로헥산은 11.25 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.

- [0456] <실시예 6>
- [0457] 합성예 4에서 얻어진 폴리이미드(P-4) 8.06 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.21 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.32 g, CaA-BTZ 0.24 g, KBM-5103 0.16 g, N-에틸-2-피롤리돈 9.00 g,  $\gamma$ -부티로락톤 12.00 g, 및 시클로헥산온 9.00 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0458] <실시예 7>
- [0459] 합성예 5에서 얻어진 폴리이미드(P-5) 8.06 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.21 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.32 g, CaA-BTZ 0.24 g, KBM-5103 0.16 g, N-에틸-2-피롤리돈 9.00 g,  $\gamma$ -부티로락톤 12.00 g, 및 시클로헥산온 9.00 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0460] <실시예 8>
- [0461] 합성예 6에서 얻어진 폴리이미드(P-6) 8.82 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.32 g 및 BMI-689 0.88 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.26 g, CBT-SG 0.13 g, KBM-5103 0.18 g, N-에틸-2-피롤리돈 8.52 g,  $\gamma$ -부티로락톤 11.36 g, 및 시클로헥산온 8.52 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0462] <실시예 9>
- [0463] 합성예 7에서 얻어진 폴리이미드(P-7) 8.82 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.32 g 및 BMI-689 0.88 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.26 g, CBT-SG 0.13 g, KBM-5103 0.18 g, N-에틸-2-피롤리돈 8.52 g,  $\gamma$ -부티로락톤 11.36 g, 및 시클로헥산온 8.52 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0464] <실시예 10>
- [0465] 합성예 7에서 얻어진 폴리이미드(P-7) 8.56 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.28 g 및 BMI-689 0.86 g, 광 라디칼 개시제로서 아테카 아크루즈 NCI-930 0.09 g, IRGACURE[등록상표] 819 0.51 g, CBT-SG 0.13 g, KBM-5103 0.17 g, N-에틸-2-피롤리돈 8.52 g,  $\gamma$ -부티로락톤 11.36 g, 및 시클로헥산온 8.52 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0466] <실시예 11>
- [0467] 합성예 8에서 얻어진 폴리이미드(P-8) 8.82 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.32 g 및 BMI-689 0.88 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.26 g, CBT-SG 0.13 g, KBM-5103 0.18 g, N-에틸-2-피롤리돈 8.52 g,  $\gamma$ -부티로락톤 11.36 g, 및 시클로헥산온 8.52 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0468] <실시예 12>
- [0469] 합성예 9에서 얻어진 폴리이미드(P-9) 8.82 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.32 g 및 BMI-689 0.88 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.26 g, CBT-SG 0.13 g, KBM-5103 0.18 g, N-에틸-2-피롤리돈 8.52 g,  $\gamma$ -부티로락톤 11.36 g, 및 시클로헥산온 8.52 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0470] <실시예 13>
- [0471] 합성예 10에서 얻어진 폴리이미드(P-10) 9.23 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.38 g 및 BMI-689 0.92 g, 광 라디칼 개시제로서 아테카 아크루즈 NCI-930 0.09 g 및 IRGACURE[등록상표] 819 0.55 g, CBT-SG 0.14 g, KBM-5103 0.18 g, N-에틸-2-피롤리돈 11.25 g,  $\gamma$ -부티로락톤 15.00 g, 및 시클로헥산온 11.25 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0472] <실시예 14>

- [0473] 합성예 11에서 얻어진 폴리이미드(P-11) 7.97 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.20 g 및 BMI-689 0.80 g, 광 라디칼 개시제로서 아테카 아크루즈 NCI-930 0.08 g 및 IRGACURE[등록상표] 819 0.48 g, CBT-SG 0.12 g, KBM-5103 0.16 g, N-에틸-2-피롤리돈 8.76 g,  $\gamma$ -부티로락톤 11.68 g, 및 시클로헥산온 8.76 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0474] <실시예 15>
- [0475] 합성예 12에서 얻어진 폴리이미드(P-12) 8.56 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.28 g 및 BMI-689 0.86 g, 광 라디칼 개시제로서 아테카 아크루즈 NCI-930 0.09 g 및 IRGACURE[등록상표] 819 0.51 g, CBT-SG 0.13 g, KBM-5103 0.17 g, N-에틸-2-피롤리돈 8.52 g,  $\gamma$ -부티로락톤 11.36 g, 및 시클로헥산온 8.52 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0476] <실시예 16>
- [0477] 합성예 13에서 얻어진 폴리이미드(P-13) 10.70 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.61 g 및 BMI-689 1.07 g, 광 라디칼 개시제로서 아테카 아크루즈 NCI-930 0.11 g 및 IRGACURE[등록상표] 819 0.64 g, CBT-SG 0.16 g, KBM-5103 0.21 g, N-에틸-2-피롤리돈 10.65 g,  $\gamma$ -부티로락톤 14.20 g, 및 시클로헥산온 10.65 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0478] <비교예 1>
- [0479] 비교 합성예 1에서 얻어진 폴리이미드(P-14) 10.00 g, 가교제로서 NK 에스테르 A-DOD-N 1.50 g, 광 라디칼 개시제로서 IRGACURE[등록상표] OXE01 0.40 g, CaA-BTZ 0.30 g, KBM-5103 0.20 g, N-에틸-2-피롤리돈 12.45 g,  $\gamma$ -부티로락톤 16.61 g, 및 시클로헥산온 12.45 g을 혼합하고 용해시킨 후, 공경 5 $\mu$ m의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 여과함으로써, 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 조제했다.
- [0480] <비교예 2>
- [0481] 비교예 1에서 얻어진 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물 32.89 g에, N-에틸-2-피롤리돈 4.32 g,  $\gamma$ -부티로락톤 5.76 g, 및 시클로헥산온 4.32 g을 혼합하여 희석했다.
- [0482] [전기 특성 평가]
- [0483] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 4, 실시예 6 내지 실시예 16 및 비교예 1에서 조제한 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 20 $\mu$ m 두께의 알루미늄 박(箔)을 피복시킨 4 인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 115 $^{\circ}$ C, 270초간 소성함으로써, 알루미늄 박 상에 약 25 $\mu$ m의 감광성 수지막을 형성했다. 얻어진 감광성 수지막 상에 i선 얼라이너(PLA-501, 캐논(주) 제)을 이용하여, 웨이퍼 상에 500 mJ/cm<sup>2</sup>로 전면 노광한 후, 고온 클린 오븐(CLH-21 CD(V)-S, 코요 씨모 시스템(주))을 이용하여, 질소 분위기 중, 230 $^{\circ}$ C, 2시간 소성했다. 추가로, 소성한 알루미늄 박을 6N 염산에 침지하여, 알루미늄 박을 용해시킴으로써, 필름을 얻었다. 얻어진 필름의 60 GHz에 있어서의 유전 정접을, 스포르트 실린더 공진기를 이용하여 측정했다. 유전 정접의 측정 조건은 이하와 같다.
- [0484] · 측정 방법: 스포르트 실린더 공진기
- [0485] · 벡터 네트워크 애널라이저: FieldFox N9926A(키사이트 · 테크놀로지스(주) 제)
- [0486] · 공진기: CR-760(EM 랩(주) 제)
- [0487] · 측정 주파수: 약 60 GHz
- [0488] 필름의 60 GHz에 있어서의 유전 정접의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	수지	유전 정접(60GHz)
실시예 1	폴리이미드 (P-1)	0.0055
실시예 2	폴리이미드 (P-2)	0.0061
실시예 4	폴리이미드 (P-3)	0.0061
실시예 6	폴리이미드 (P-4)	0.0066
실시예 7	폴리이미드 (P-5)	0.0064
실시예 8	폴리이미드 (P-6)	0.0060
실시예 9	폴리이미드 (P-7)	0.0057
실시예 10	폴리이미드 (P-7)	0.0056
실시예 11	폴리이미드 (P-8)	0.0059
실시예 12	폴리이미드 (P-9)	0.0058
실시예 13	폴리이미드 (P-10)	0.0055
실시예 14	폴리이미드 (P-11)	0.0055
실시예 15	폴리이미드 (P-12)	0.0061
실시예 16	폴리이미드 (P-13)	0.0061
비교예 1	폴리이미드 (P-14)	0.0079

[0489]

[0490]

표 1의 결과로부터, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 4, 실시예 6 내지 실시예 16의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 필름은, 비교예 1의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 필름보다도 60 GHz에 있어서의 유전 정접이 낮은 값을 나타냈다.

[0491]

[감광성 평가]

[0492]

실시예 3, 실시예 5 내지 실시예 16, 및 비교예 2에서 조제한 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을 8 인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코터(CLEAN TRACK ACT-8, 도쿄 일렉트론(주) 제)을 이용하여 도포 후, 115℃, 270초간 소성함으로써, 웨이퍼 상에 막 두께 약 6.5 μm의 감광성 수지막을 형성했다. 얻어진 감광성 수지막 상에 i선 스텝퍼(NSR-2205 i12D, 니콘(주) 제)을 이용하여 7 mm 각(角)의 노광 패턴(노광량: 300mJ/cm<sup>2</sup>)을 작성했다. 노광 후, 자동 현상 장치(AD-1200, 미카사(주) 제)를 이용하여, 현상액으로서 시클로펜탄온으로 스프레이 현상하고, 린스액으로서 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)로 스프레이 린스했다. 또한, 시클로펜탄온에 의한 현상 시간은 미노광부(0 mJ/cm<sup>2</sup>)가 완전하게 현상될 때까지의 시간으로 하고, PGMEA에 의한 린스 시간은 10초간으로 했다. 성막 직후의 막 두께와 미노광부 및 노광부(300 mJ/cm<sup>2</sup>)에 있어서의 현상 후의 막 두께를 간섭 막 두께계(람다 에이스 VM-2110, SCREEN(주) 제)를 이용하여 측정하는 것에 의해서, 노광부에 있어서 현상되지 않고 잔존한 막 두께의 비율(잔막율(%))을 이하의 식에 의해서 산출했다.

[0493]

잔막율(%) = [(미노광부의 막 두께) 또는 (노광부의 막 두께)]/(성막 직후의 막 두께) X 100

[0494]

즉, 잔막율이 80%이면, 현상 후의 막 두께는 성막 직후의 막 두께의 80%가 현상되지 않고 잔존하고 있는 것을 의미하고 있다. 현상 시간 및 현상 후 잔막율의 측정 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	수지	현상 시간 (초)	현상 후 잔막율 (%)	
			미노광부 (0mJ/cm <sup>2</sup> )	노광부 (300mJ/cm <sup>2</sup> )
실시예 3	폴리이미드 (P-2)	120	<1	90
실시예 5	폴리이미드 (P-3)	75	<1	92
실시예 6	폴리이미드 (P-4)	90	<1	94
실시예 7	폴리이미드 (P-5)	70	<1	93
실시예 8	폴리이미드 (P-6)	40	<1	89
실시예 9	폴리이미드 (P-7)	40	<1	89
실시예 10	폴리이미드 (P-7)	30	<1	88
실시예 11	폴리이미드 (P-8)	45	<1	90
실시예 12	폴리이미드 (P-9)	50	<1	90
실시예 13	폴리이미드 (P-10)	120	<1	89
실시예 14	폴리이미드 (P-11)	80	<1	89
실시예 15	폴리이미드 (P-12)	35	<1	93
실시예 16	폴리이미드 (P-13)	50	<1	86
비교예 2	폴리이미드 (P-14)	500	<1	84

[0495]

[0496]

표 2의 결과로부터, 실시예 3, 실시예 5 내지 실시예 16, 및 비교예 2의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물은, 현상 후에 미노광부의 감광성 수지막은 모두 현상되고, 노광부의 감광성 수지막은 대부분 현상되지 않았다. 추가로, 비교예 2의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 감광성 수지막은, 실시예 3 및 실시예 5 내지 실시예 16의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 감광성 수지막과 비교하여 시클로펜탄온에 의한 현상 시간이 길었다. 즉, 실시예 3 및 실시예 5 내지 실시예 16의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 감광성 수지막은 현상액에 대한 용해성이 높고, 현상 공정에 따른 현상 시간의 단축이나 사용하는 현상액의 삭감에 유효하다.

[0497]

[잔류 응력 평가]

[0498]

실시예 3, 실시예 5, 및 비교예 2에서 조제한 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물을, 두께 724 μm의 신폴 8 인치 실리콘 웨이퍼에 대해서, 스핀 코터(CLEAN TRACK ACT-8, 도쿄 일렉트론(주) 제)을 이용하여 도포 후, 115℃, 270초간 소성함으로써, 웨이퍼 상에 막 두께 약 6.5 μm의 감광성 수지막을 형성했다.

[0499]

다음에, i선 스텝퍼(NSR-2205 i12D, 니콘(주) 제)을 이용하여 500 mJ/cm<sup>2</sup>로 전면 노광했다. 그 다음에 고온 클린 오븐(CLH-21 CD(V)-S, 코요 씨모 시스템(주))을 이용하여 질소 분위기 중, 230℃, 2시간 소성하여, 폴리이미드 경화막을 얻었다. 얻어진 폴리이미드막의 잔류 응력을 실온하, 박막 응력 측정 장치(FLX-3300-T: 케이 엘 에이·텐코르(주) 제)를 이용하여 측정했다.

[0500]

잔류 응력을 측정한 결과를 표 3에 나타낸다. 얻어진 측정치가 25 MPa 이하를 「양호」, 30 MPa 이상을 「불량」이라고 했다.

표 3

	수지	잔류 응력 (MPa)
실시예 3	폴리이미드 (P-2)	양호 (22.9)
실시예 5	폴리이미드 (P-3)	양호 (20.7)
비교예 2	폴리이미드 (P-6)	불량 (31.3)

[0501]

- [0502] 표 3의 결과로부터, 실시예 3 및 실시예 5의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 폴리이미드 경화막은, 비교예 2의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물로부터 얻어진 폴리이미드 경화막보다도 잔류 응력이 작기 때문에, 실리콘 웨이퍼가 휘어지기 어렵고, 반송이나 웨이퍼 고정 때의 결함이 생기기 어렵다.
- [0503] 즉, 실시예 1 내지 실시예 16의 절연막 형성용 네가티브형 감광성 수지 조성물은 짧은 현상 시간에 릴리프 패턴의 제작이 가능할 뿐만이 아니고, 유전 정접이 낮고, 추가로 잔류 응력이 작기 때문에, 뛰어난 전기 특성을 필요로 하는 전자 재료의 제조에 적합하게 이용할 수 있다.