



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월09일  
(11) 등록번호 10-2214856  
(24) 등록일자 2021년02월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/10 (2006.01) C08F 290/14 (2006.01)  
C09D 179/08 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)  
G03F 7/031 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)  
H01L 21/311 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08G 73/1039 (2013.01)  
C08F 290/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7008796
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월19일  
심사청구일자 2018년11월22일
- (85) 번역문제출일자 2015년04월06일
- (65) 공개번호 10-2015-0097459
- (43) 공개일자 2015년08월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/007467
- (87) 국제공개번호 WO 2014/097633  
국제공개일자 2014년06월26일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2012-279343 2012년12월21일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP11035684 A  
JP2001254014 A\*  
US05260408 A  
JP2011164454 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
에이치디 마이크로시스템즈 가부시카가이샤  
일본국 도쿄도 분쿄구 코라쿠 1쵸메 4반 25고
- (72) 발명자  
에노모토 테츠야  
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13  
반 1고 히다치가세이 가부시카가이샤나이  
오노 케이시  
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13  
반 1고 히다치가세이 가부시카가이샤나이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인원전

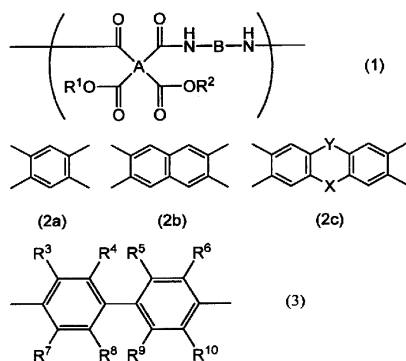
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 전구체, 그 폴리이미드 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물, 그것을 사용한 패턴 경화막의 제조 방법 및 반도체 장치

(57) 요약

하기 일반식(1)로 표시되는 구조단위를 전 구조단위에 대하여 50mol% 이상 가지는 폴리이미드 전구체. 일반식(1) 중, A는, 하기 일반식(2a)~(2c)로 표시되는 4가의 유기기 중 어느 하나이고, B는, 하기 일반식(3)으로 표시되는 2가의 유기기이다.



(52) CPC특허분류

*C08G 73/1042* (2013.01)  
*C08G 73/1053* (2013.01)  
*C08G 73/1067* (2013.01)  
*C08G 73/1071* (2013.01)  
*C09D 179/08* (2013.01)  
*G03F 7/027* (2013.01)  
*G03F 7/031* (2013.01)  
*H01L 21/02118* (2013.01)  
*H01L 21/311* (2013.01)

(72) 발명자

**오에 마사유키**

일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반  
1고 히다치 가세이듀퐁 마이쿠로시스템즈 가부시  
키가이샤나이

**스즈키 케이코**

일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반  
1고 히다치 가세이듀퐁 마이쿠로시스템즈 가부시  
키가이샤나이

**소에지마 카즈야**

일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반  
1고 히다치 가세이듀퐁 마이쿠로시스템즈 가부시  
키가이샤나이

**스즈키 에츠하루**

일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반  
1고 히다치 가세이듀퐁 마이쿠로시스템즈 가부시  
키가이샤나이

명세서

청구범위

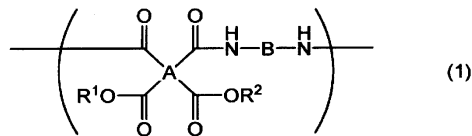
청구항 1

(a) 하기 일반식(1)로 표시되는 구조단위를 전(全) 구조단위에 대하여 50mol% 이상 가지는 폴리이미드 전구체와,

(b) 하기 일반식(22)로 표시되는 화합물, 하기 일반식(23)으로 표시되는 화합물, 하기 일반식(24)로 표시되는 화합물, 또는 하기 일반식(25)로 표시되는 화합물과,

(c) 용제

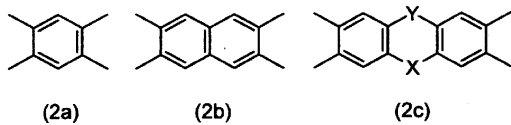
를 함유하는 감광성 수지 조성물.



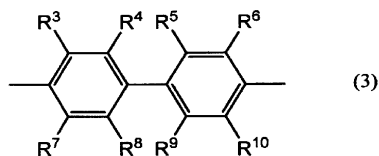
(일반식(1) 중, A는, 하기 일반식(2a)~(2c)로 표시되는 4가의 유기기 중 어느 하나이다.

B는, 하기 일반식(3)으로 표시되는 2가의 유기기이다.

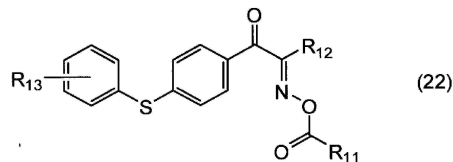
R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 독립하여 수소 원자, 또는 1가의 유기기이다.)



(일반식(2c) 중, X 및 Y는, 각각 독립하여 각각이 결합되는 벤젠환과 공역하지 않는 2가의 기, 또는 단결합이다.)

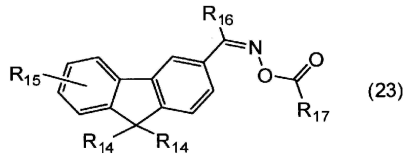


(일반식(3) 중, R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup>은, 각각 독립하여 수소 원자, 또는 1가의 기이며, R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup> 중 적어도 1개는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.)

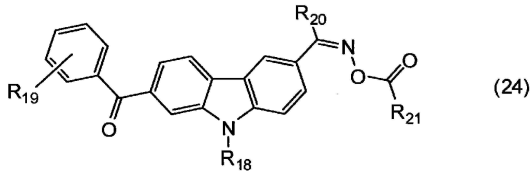


(일반식(22) 중, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 페닐기이다.

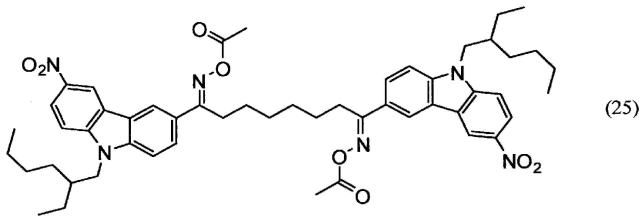
R<sub>13</sub>은, -H, -OH, -COOH, -O(CH<sub>2</sub>)OH, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, -COO(CH<sub>2</sub>)OH 또는 -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH이다.)



(일반식(23) 중, R<sub>14</sub>는, 각각 탄소수 1~6의 알킬기이며, R<sub>15</sub>는, NO<sub>2</sub> 또는 ArCO(Ar은 아릴기이다.)이고, R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기, 또는 톨릴기이다.)



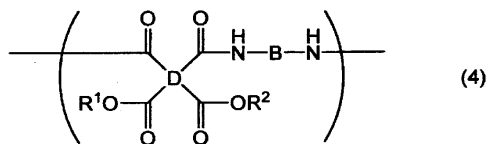
(일반식(24) 중, R<sub>18</sub>은, 탄소수 1~6의 알킬기이며, R<sub>19</sub>는 아세탈 결합을 가지는 유기기이며, R<sub>20</sub> 및 R<sub>21</sub>은, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기 또는 톨릴기이다.)



**청구항 2**

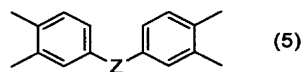
제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식(4)로 표시되는 구조단위를 더 가지는 감광성 수지 조성물.



(일반식(4) 중, D는 하기 일반식(5)로 표시되는 4가의 유기기이다.

B, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 상기 일반식(1)과 동일하다.)



(일반식(5) 중, Z는, 에테르 결합(-O-), 또는 술피드 결합(-S-)이다.)

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 폴리이미드 전구체가, 상기 일반식(1)로 표시되는 구조단위와, 상기 일반식(4)로 표시되는 구조단위를 가지는 폴리이미드 전구체이며, 일반식(1)과 일반식(4)의 몰비가 5/5~9/1인 감광성 수지 조성물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)의  $R^1$  또는  $R^2$ 가, 탄소 탄소 불포화 이중 결합을 가지는 1가의 유기기인 감광성 수지 조성물.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

테트라졸 혹은 테트라졸 유도체, 또는 벤조트리아졸 혹은 벤조트리아졸 유도체를 더 함유하는 감광성 수지 조성물.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 가열하여 얻어지는 경화막.

**청구항 10**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 가열하여 얻어지는 패턴 경화막.

**청구항 11**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판 위에 도포하고 건조하여 도막을 형성하는 공정,

상기 형성한 도막에 활성 광선을 조사하여 패턴상(狀)으로 노광하는 공정,

상기 노광부 이외의 미(未)노광부를 현상에 의해 제거하여 패턴 수지막을 얻는 공정, 및

패턴 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함하는 패턴 경화막의 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 기재된 패턴 경화막의 제조 방법으로 얻어지는 패턴 경화막을 가지는 반도체 장치.

**청구항 13**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)의 A는, 상기 일반식(2b) 또는 (2c)로 표시되는 4가의 유기기인 감광성 수지 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 폴리이미드 전구체, 그 폴리이미드 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물, 그것을 사용한 패턴 경화막의 제조 방법 및 반도체 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 반도체 집적회로(LSI)의 보호막 재료로서, 폴리이미드 수지 등의 높은 내열성을 가지는 유기 재료가 널리 적용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 및 2).

[0003] 이와 같은 폴리이미드 수지를 사용한 보호막(경화막)은, 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드 전구체를 함유하는

수지 조성물을 기판 위에 도포 및 건조하여 형성한 수지막을, 가열하여 경화함으로써 얻어진다.

- [0004] 반도체 집적회로의 미세화에 따라, low-k층이라고 불리는 층간 절연막의 유전율을 저감할 필요가 있다. 유전율을 저감하기 위해서, 예를 들면, 공공구조를 가지는 층간 절연막을 적용하는 방법이 있다. 그러나, 이 방법에서는 기계적 강도가 저하된다는 과제가 발생하고 있다. 이와 같은 기계적 강도가 약한 층간 절연막을 보호하기 위해서, 층간 절연막 위에 보호막을 형성하는 방법이 있다.
- [0005] 또한, 범프라고 불리는 돌기상(突起狀)의 외부 전극이 형성되는 영역에 있어서, 층간 절연막에 작용하는 응력이 집중되어, 층간 절연막이 파괴되지 않도록 하기 위해서, 보호막에는 후막(厚膜) 형성성(形成性)(예를 들면 5 $\mu$ m 이상)이나 고탄성률화(예를 들면 4GPa 이상)의 요구가 높아지고 있다. 그러나, 보호막을 후막화 및 고탄성률화함으로써, 보호막의 응력이 증대되고, 반도체 웨이퍼의 휨이 커져서, 반송이나 웨이퍼 고정 시에 문제가 발생하는 경우가 있다. 그 때문에, 저응력의 폴리이미드 수지의 개발이 요망되고 있다.
- [0006] 폴리이미드 수지를 저응력으로 하는 방법으로서, 폴리이미드의 열팽창 계수를 실리콘 웨이퍼의 열팽창 계수에 접근하기 위해서, 폴리이미드의 분자쇄를 강직한 골격으로 하는 방법(예를 들면 특허문헌 3), 폴리이미드에 실록산 구조 등의 유연한 구조를 도입하여 폴리이미드의 탄성률을 저감하는 방법(예를 들면 특허문헌 4) 등을 들 수 있다.
- [0007] 한편, 보호막을 형성하기 위해서 사용되는 폴리이미드 수지가 감광성이면, 용이하게 패턴 수지막(패턴 형성된 수지막)을 형성하는 것이 가능하다. 이와 같은 패턴 수지막을 가열하여 경화함으로써, 용이하게 패턴 경화막(패턴 형성된 경화막)을 형성할 수 있다.
- [0008] 폴리이미드 수지를 감광성으로 하는 방법으로서, 폴리이미드에 감광성을 부여하는 방법을 들 수 있다. 폴리이미드에 감광성을 부여하는 방법으로서, 폴리이미드 전구체에 에스테르 결합이나 이온 결합을 통하여 메타크릴로일기를 도입하는 방법, 광중합성 올레핀을 가지는 가용성 폴리이미드를 사용하는 방법, 벤조페논 골격을 가지고, 또한 질소 원자가 결합하는 방향환의 오르토 위치에 알킬기를 가지는 자기 증감형 폴리이미드를 사용하는 방법 등이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 5). 이들 방법 중에서도, 폴리이미드 전구체에 에스테르 결합을 통하여 메타크릴로일기를 도입하는 방법은, 폴리이미드 전구체를 합성할 때, 사용되는 모노머를 자유롭게 선택하는 것이 가능하고, 또한, 메타크릴로일기가 화학 결합을 통하여 도입되고 있는 점에서, 시간 경과 안정성이 뛰어나다는 특징이 있다.
- [0009] 그러나, 상기의 저응력의 폴리이미드 수지에 있어서, 분자쇄를 강직한 골격으로 하기 위해서 방향환 유닛을 다량으로 도입했을 경우, 공역(共役)하는 방향환 유닛이 분자쇄 내에 많이 포함되게 되어, 폴리이미드 수지의 전구체인 폴리이미드산(폴리이미드 전구체)이어도, 자외선 영역에 흡수를 가지고 만다. 그 때문에, 패턴 수지막을 형성하기 위한 노광 공정에 있어서 널리 사용되고 있는 i선(파장 365nm)의 투과율이 저하되어, 감도 및 해상도가 저하되는 경향이 있었다. 또한, 보호막을 후막화했을 경우, i선 투과율이 더 저하되어, 패턴 수지막의 형성을 할 수 없게 되는 경향이 있었다. 또한, 실록산 구조 등의 유연한 구조를 도입했을 경우, 내열성이 저하되는 경우가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 제3526829호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 제4524808호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허공개 평5-295115호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허공개 평7-304950호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본 특허공개 평7-242744호

**발명의 내용**

**발명의 개요**

- [0012] 본 발명의 목적은, 뛰어난 i선 투과율을 나타내고, 또한 저응력인 패턴 경화막을 부여하는, 폴리이미드 전구체,

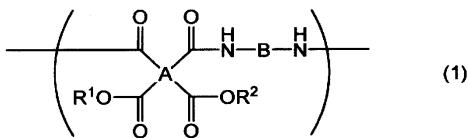
및 그것을 사용한 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은, 뛰어난 i선 투과율을 나타내고, 또한 저응력인 패턴 경화막의 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명에 의하면, 이하의 폴리이미드 전구체 등이 제공된다.

[0015] 1. 하기 일반식(1)로 표시되는 구조단위를 전(全) 구조단위에 대하여 50mol% 이상 가지는 폴리이미드 전구체.

**화학식 1**



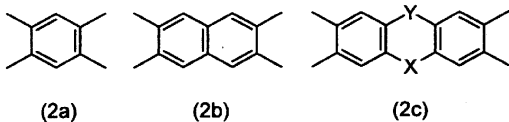
[0016]

(일반식(1) 중, A는, 하기 일반식(2a)~(2c)로 표시되는 4가의 유기기 중 어느 하나이다.

[0018] B는, 하기 일반식(3)으로 표시되는 2가의 유기기이다.

[0019] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 독립하여 수소 원자, 또는 1가의 유기기이다.)

**화학식 2**

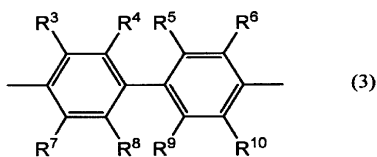


[0020]

(일반식(2c) 중, X 및 Y는, 각각 독립하여 각각이 결합되는 벤젠환과 공역하지 않는 2가의 기, 또는 단결합이다.)

[0021]

**화학식 3**



[0022]

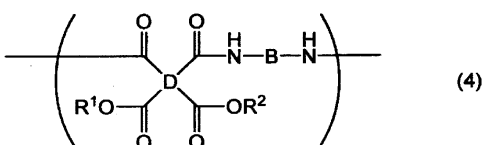
(일반식(3) 중, R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup>은, 각각 독립하여 수소 원자, 또는 1가의 기이며, R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup> 중 적어도 1개는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.)

[0023]

[0024] 2. 하기 일반식(4)로 표시되는 구조단위를 더 가지는 1에 기재된 폴리이미드 전구체.

[0024]

**화학식 4**

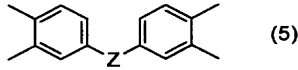


[0025]

[0026] (일반식(4) 중, D는 하기 일반식(5)로 표시되는 4가의 유기기이다.

[0027] B, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 상기 일반식(1)과 동일하다.)

**화학식 5**



[0028]

[0029] (일반식(5) 중, Z는, 에테르 결합(-O-), 또는 술피드 결합(-S-)이다.)

[0030] 3. 상기 일반식(1)로 표시되는 구조단위와, 상기 일반식(4)로 표시되는 구조단위를 가지는 폴리이미드 전구체이며, 일반식(1)과 일반식(4)의 몰비가 5/5~9/1인 2에 기재된 폴리이미드 전구체.

[0031] 4. 상기 일반식(1)의 R<sup>1</sup> 또는 R<sup>2</sup>가, 탄소 탄소 불포화 이중 결합을 가지는 1가의 유기기인 1~3 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 전구체.

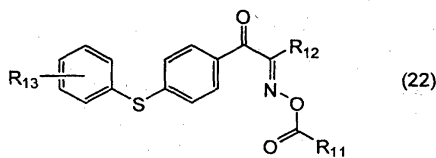
[0032] 5. (a) 1~4 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 전구체와, (b) 활성 광선 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물과, (c) 용제를 함유하는 감광성 수지 조성물.

[0033] 6. 테트라졸 혹은 테트라졸 유도체, 또는 벤조트리아졸 혹은 벤조트리아졸 유도체를 더 함유하는 5에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0034] 7. (b)성분이, 옥시메스테르 화합물을 함유하는 5 또는 6에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0035] 8. 상기 옥시메스테르 화합물이, 하기 일반식(22)로 표시되는 화합물, 하기 일반식(23)으로 표시되는 화합물, 또는 하기 일반식(24)로 표시되는 화합물인 7에 기재된 감광성 수지 조성물.

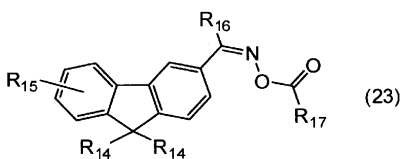
**화학식 6**



[0036]

[0037] (식(22) 중, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 페닐기이다. R<sub>13</sub>은, -H, -OH, -COOH, -O(CH<sub>2</sub>)OH, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, -COO(CH<sub>2</sub>)OH 또는 -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH이다.)

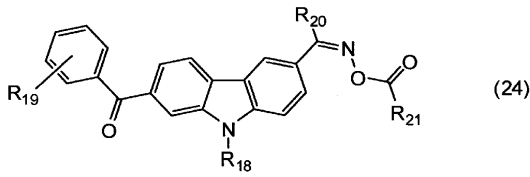
**화학식 7**



[0038]

[0039] (식(23) 중, R<sub>14</sub>는, 각각 탄소수 1~6의 알킬기이며, R<sub>15</sub>는, NO<sub>2</sub> 또는 ArCO(Ar는 아릴기를 나타낸다.)이고, R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기, 또는 톨릴기이다.)

화학식 8



[0040]

[0041] (식(24) 중, R<sub>18</sub>은, 탄소수 1~6의 알킬기이며, R<sub>19</sub>는 아세탈 결합을 가지는 유기기이며, R<sub>20</sub> 및 R<sub>21</sub>은, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기 또는 톨릴기이다.)

[0042] 9. 1~4 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 전구체를 가열하여 얻어지는 경화막.

[0043] 10. 5~8 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 가열하여 얻어지는 패턴 경화막.

[0044] 11. 5~8 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판 위에 도포하고 건조하여 도막을 형성하는 공정,

[0045] 상기 형성한 도막에 활성 광선을 조사하여 패턴상(狀)으로 노광하는 공정,

[0046] 상기 노광부 이외의 미(未)노광부를 현상에 의해 제거하여 패턴 수지막을 얻는 공정, 및

[0047] 패턴 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함하는 패턴 경화막의 제조 방법.

[0048] 12. 11에 기재된 패턴 경화막의 제조 방법으로 얻어지는 패턴 경화막을 가지는 반도체 장치.

[0049] 본 발명에 의하면, 뛰어난 i선 투과율을 나타내고, 또한 저응력인 패턴 경화막을 부여하는, 폴리이미드 전구체, 및 그것을 사용한 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

[0050] 본 발명에 의하면, 뛰어난 i선 투과율을 나타내고, 또한 저응력인 패턴 경화막의 형성 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] [도 1] 본 발명의 일 실시형태인 재(再)배선 구조를 가지는 반도체 장치의 개략 단면도이다.

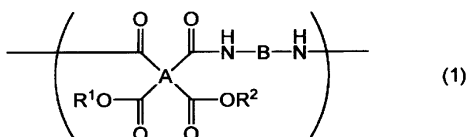
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 발명을 실시하기 위한 형태

[0053] [폴리이미드 전구체]

[0054] 본 발명의 폴리이미드 전구체는, 하기 일반식(1)로 표시되는 구조단위를 전 구조단위에 대하여 50mol% 이상 가진다.

화학식 9



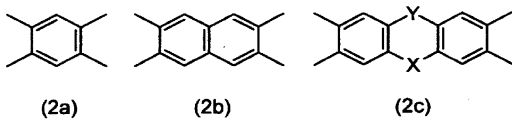
[0055]

[0056] (일반식(1) 중, A는, 하기 일반식(2a)~(2c)로 표시되는 4가의 유기기 중 어느 하나이다.

[0057] B는, 하기 일반식(3)으로 표시되는 2가의 유기기이다.

[0058] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 각각 독립하여 수소 원자, 또는 1가의 유기기이다.)

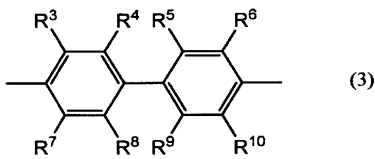
화학식 10



[0059]

[0060] (일반식(2c) 중, X 및 Y는, 각각 독립하여 각각이 결합되는 벤젠환과 공역하지 않는 2가의 기, 또는 단결합이다.)

화학식 11



[0061]

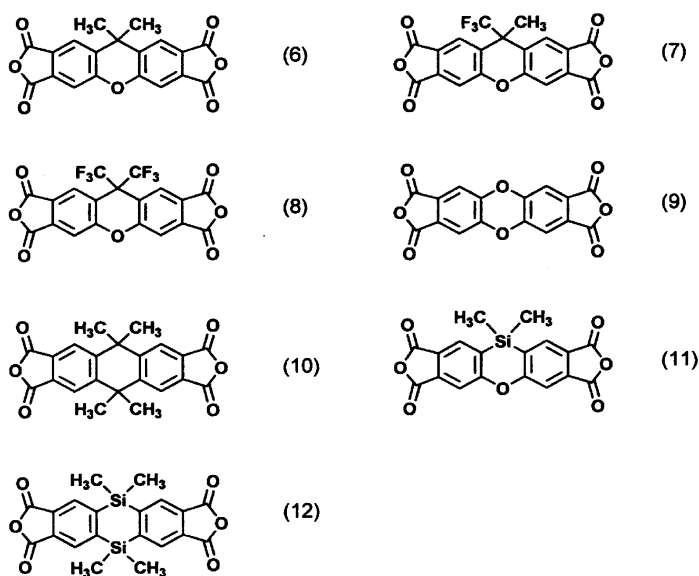
[0062] (일반식(3) 중, R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup>은, 각각 독립하여 수소 원자, 또는 1가의 기이며, R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup> 중 적어도 1개는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다.)

[0063] 일반식(1)의 A는, 폴리이미드 전구체의 원료로서 사용하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구조이며, 일반식(2a)~(2c)로 표시되는 4가의 유기기 중 어느 하나이다.

[0064] A의 구조를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로서는, 피로멜리트산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르본산 이무수물, 하기 일반식(6)~(12)로 표시되는 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다.

[0065] 폴리이미드 전구체의 중합시, 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 이상의 테트라카르본산 이무수물을 조합하여 사용해도 된다.

화학식 12



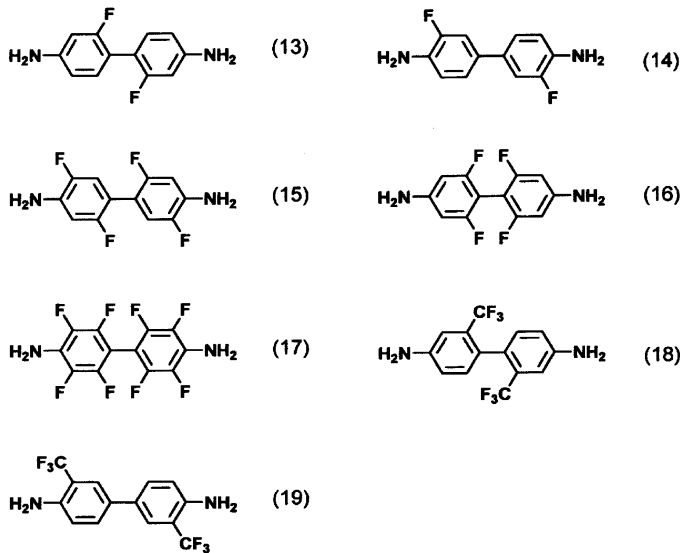
[0066]

[0067] 이들 중에서도 저열팽창화의 관점에서, A의 구조를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로서는, 피로멜리트산 이

무수물, 식(6) 및 식(8)로 표시되는 테트라카르본산 이무수물을 사용하는 것이 바람직하고, 피로멜리트산 이무수물, 식(6)으로 표시되는 테트라카르본산 이무수물을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

- [0068] 일반식(1) 중의 B는, 폴리이미드 전구체의 원료로서 사용하는 디아민에서 유래하는 구조이며, 일반식(3)으로 표시되는 2가의 유기기이다.
- [0069] 일반식(3)의  $R^3 \sim R^{10}$  중 적어도 1개는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이며, 바람직하게는  $R^3 \sim R^{10}$ 의 2개 이상이 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이며, 더욱 바람직하게는  $R^3 \sim R^{10}$ 의 2개 이상이 트리플루오로메틸기이다.
- [0070] 폴리이미드 전구체가, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기와 같은 소수성기를 가짐으로써, 흡수율을 저감할 수 있다. 따라서, 반도체 집적회로 위에 본 발명의 폴리이미드 전구체를 도포하여 가열 경화하고, 폴리이미드로 이루어지는 보호막을 형성했을 경우에, 그 보호막은 저흡수율화(低吸수率化)한 막이다. 이와 같은 보호막은, 범프 형성 공정에 있어서의 금속 박막 증착과 같은 고진공 프로세스에 있어서, 진공 배기 시간의 단축 및 증착 장치의 오염을 억제할 수 있어, 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] B의 구조를 부여하는 디아민으로서는, 예를 들면, 하기 일반식(13)~(19)로 표시되는 디아민을 들 수 있다.
- [0072] 폴리이미드 전구체의 중합 시, 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 이상의 디아민을 조합하여 사용해도 된다.

**화학식 13**

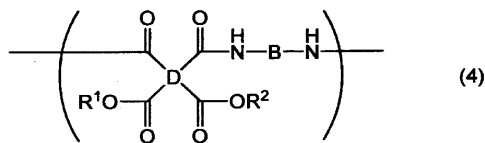


- [0073]
- [0074] 이들 디아민 중에서도, i선 투과율의 관점에서 식(13), 식(18) 및 식(19)로 표시되는 디아민이 바람직하고, 저흡수율화의 관점에서 식(18) 및 식(19)로 표시되는 디아민을 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 식(18)로 표시되는 디아민이 특히 바람직하다.
- [0075] 일반식(1) 중의  $R^1$  및  $R^2$ 의 1가의 유기기는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 탄소수가 1~10의 알킬기를 가지는 아크릴옥시알킬기, 탄소수가 1~10의 알킬기를 가지는 메타크릴옥시알킬기를 포함한다.
- [0076] 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 2-프로필기, n-부틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-디실기, n-도데실기 등을 들 수 있다.
- [0077] 탄소수 3~20의 시클로알킬기로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 아다만틸기 등을 들 수 있다.
- [0078] 탄소수가 1~10의 알킬기를 가지는 아크릴옥시알킬기로서는, 아크릴옥시에틸기, 아크릴옥시프로필기, 아크릴옥시부틸기 등을 들 수 있다.
- [0079] 탄소수가 1~10의 알킬기를 가지는 메타크릴옥시알킬기로서는, 메타크릴옥시에틸기, 메타크릴옥시프로필기, 메

타크릴옥시부틸기 등을 들 수 있다.

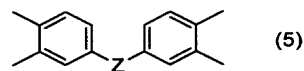
- [0080]  $R^1$  및  $R^2$ 의 1가의 유기기는,  $R^1$  및  $R^2$  중 적어도 1개가, 탄소 탄소 불포화 이중 결합을 가지는 1가의 유기기인 것이 바람직하다.
- [0081] 폴리이미드 전구체가, 탄소 탄소 불포화 이중 결합을 가지는 1가의 유기기를 가지는 경우, 예를 들면 i선 노광 등의 활성 광선 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물의 라디칼에 의해, 라디칼 중합하여 분자쇄간의 가교가 가능하게 된다.
- [0082] 탄소 탄소 불포화 이중 결합을 가지는 1가의 유기기로서는, 예를 들면 탄소수가 1~10의 알킬기를 가지는 아크릴옥시알킬기, 탄소수가 1~10의 알킬기를 가지는 메타크릴옥시알킬기를 들 수 있다.
- [0083] 본 발명의 폴리이미드 전구체는, 일반식(1)로 표시되는 구조를 전 구조단위에 대하여 50mol% 이상 가짐으로써 폴리이미드의 분자쇄가 강직(剛直)하게 되고 저열팽창화되어, 저응력화된다.
- [0084] 일반식(1)로 표시되는 구조는, 전 구조단위에 대하여 60mol% 이상 가지면 바람직하고, 전 구조단위에 대하여 70mol% 이상 가지면 보다 바람직하다.
- [0085] 폴리이미드 전구체에 있어서의 일반식(1)로 표시되는 구조의 비율의 상한은 특별히 없지만, 예를 들면 전 구조단위에 대하여 95mol% 이하이다.
- [0086] 일반식(1)로 표시되는 구조의 비율을 상기 범위로 하기 위해서는, 폴리이미드 전구체 중합 시의 테트라카르본산 이무수물과 디아민의 배합량을 적절히 조정하면 된다.
- [0087] 본 발명의 폴리이미드 전구체는, i선 투과율, 경화 후의 밀착성 및 기계 특성을 향상시키는 목적으로, 일반식(1)로 표시되는 구조 외에, 하기 일반식(4)로 표시되는 구조를 더 가져도 된다.

**화학식 14**



- [0088] (일반식(4) 중, D는 하기 일반식(5)로 표시되는 4가의 유기기이다.
- [0089] B,  $R^1$  및  $R^2$ 는, 각각 상기 일반식(1)과 동일하다.)

**화학식 15**

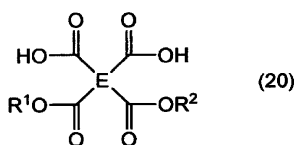


- [0091] (일반식(5) 중, Z는, 에테르 결합(-O-), 또는 술피드 결합(-S-)이다.)
- [0092] 일반식(4)에 있어서, Z를 포함하는 부분은, 폴리이미드 전구체의 원료인 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구조이다. Z를 포함하는 부분의 구조를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로서는, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 티오에테르디프탈 산무수물 등을 들 수 있다. 경화 후의 밀착성의 관점에서, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물이 바람직하다.
- [0093] 폴리이미드 전구체 중합 시에 있어서, 이들 테트라카르본산 이무수물은 단독으로 사용해도 되고, 2 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0094] 일반식(4)의 B,  $R^1$  및  $R^2$ 는, 일반식(1)의 B,  $R^1$  및  $R^2$ 와 동일하고, 바람직한 기도 일반식(1)의 B,  $R^1$  및  $R^2$ 와 동

일하다.

- [0096] 폴리이미드 전구체에 있어서, 일반식(1)로 표시되는 구조단위와 일반식(4)로 표시되는 구조단위의 양쪽을 가지는 경우는, 폴리이미드 전구체는 공중합체가 된다. 폴리이미드 전구체의 공중합체로서는, 예를 들면 블록 공중합체, 랜덤 공중합체를 들 수 있지만, 특별히 제한은 없다.
- [0097] 폴리이미드 전구체가, 일반식(1)로 표시되는 구조단위 및 일반식(4)로 표시되는 구조단위의 양쪽을 가지는 경우, 보다 낮은 응력과 보다 양호한 *i*선 투과율을 얻는다는 관점에서, 일반식(1)로 표시되는 구조단위와 일반식(4)로 표시되는 구조단위의 몰비[식(1)/식(4)]은, 5/5~9/1이 바람직하고, 6/4~9/1이 보다 바람직하고, 7/3~9/1이 더욱 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 폴리이미드 전구체는, 일반식(1)로 표시되는 구조단위 및 일반식(4)로 표시되는 구조단위 이외의 구조단위(그 밖의 구조단위)를 가져도 된다.
- [0099] 그 밖의 구조단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로서는, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다. 그 밖의 구조단위를 부여하는 디아민으로서의 파라페닐렌디아민, 4,4'-옥시디아닐린, 2,2'-디메틸벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등을 들 수 있다.
- [0100] 응력과 *i*선 투과율의 관점에서, 그 밖의 구조단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물은, 폴리이미드 전구체의 원료로서 사용하는 테트라카르본산 이무수물 총량에 대하여, 20mol% 이하인 것이 바람직하고, 10mol% 이하인 것이 보다 바람직하지만, 그 밖의 구조단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물은 사용하지 않고, 일반식(1) 및 (4)의 구조를 부여하는 테트라카르본산 이무수물만을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0101] 그 밖의 구조를 부여하는 디아민은, 디아민 총량에 대하여, 20mol% 이하인 것이 바람직하고, 10mol% 이하인 것이 보다 바람직하지만, 일반식(3)의 구조를 부여하는 디아민만을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0102] 본 발명의 폴리이미드 전구체의 분자량은, 폴리스티렌 환산으로의 중량평균분자량이 10000~100000인 것이 바람직하고, 15000~100000인 것이 보다 바람직하고, 20000~85000인 것이 더욱 바람직하다.
- [0103] 경화 후의 응력을 충분히 저하시키는 관점에서, 폴리이미드 전구체의 중량평균분자량이 10000 이상인 것이 바람직하다. 또한, 용체에 대한 용해성이나 용액의 취급성을 향상시키는 관점에서, 폴리이미드 전구체의 중량평균분자량은 100000 이하인 것이 바람직하다.
- [0104] 또한, 중량평균분자량은, 겔 침투 크로마토그래피법에 의해 측정할 수 있고, 표준 폴리스티렌 검량선을 이용하여 환산함으로써 구할 수 있다.
- [0105] [폴리이미드 전구체의 제조 방법]
- [0106] 본 발명의 폴리이미드 전구체는, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 부가 중합시켜 합성할 수 있다.
- [0107] 폴리이미드 전구체를 합성할 때에 사용되는 테트라카르본산 이무수물과 디아민의 몰비[테트라카르본산 이무수물/디아민]은 통상 1.0이며, 분자량이나 말단 잔기를 제어할 목적으로, 0.7~1.3의 범위의 몰비로 실시하면 바람직하다. 몰비가 0.7~1.3이면, 얻어지는 폴리이미드 전구체의 분자량이 적당한 정도가 되어, 경화 후의 응력이 보다 충분히 낮아지는 경향이 있다.
- [0108] 본 발명의 폴리이미드 전구체는, 예를 들면, 원료인 테트라카르본산 이무수물을 하기 일반식(20)으로 표시되는 디에스테르유도체로 유도한 후, 하기 일반식(21)로 표시되는 산염화물로 변환하여, 디아민과 알칼리성 화합물 존재하에서 축합시킴으로써 합성할 수도 있다.

**화학식 16**

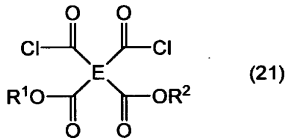


[0109]

[0110] (식 중, E는, 4개의 유기기이다.

[0111] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 일반식(1) 중의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>와 동일하다.)

**화학식 17**



[0112]

[0113] (식 중, E는, 4개의 유기기이다.

[0114] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 일반식(1) 중의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>와 동일하다.)

[0115] 일반식(20) 및 (21)에 있어서, E는, 일반식(1)의 A, 또는 일반식(4)의 Z와 2개 벤젠환 구조 부분에 대응한다.

[0116] 식(20)으로 표시되는 디에스테르 유도체는, 원료인 테트라카르본산 이무수물 1몰에 대하여, 적어도 2몰당량 이상의 알코올류를 염기성 촉매 존재하에서 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

[0117] 다만, 식(20)으로 표시되는 디에스테르 유도체를 식(21)로 표시되는 산염화물로 변환하는 경우, 미반응의 알코올류가 남아 있으면, 염소화제가 미반응의 알코올류와 반응하여 버려, 산염화물로 변환이 충분히 진행되지 않는 것이 염려된다. 따라서, 알코올류의 당량으로서는, 테트라카르본산 이무수물 1몰에 대하여 2.0~2.5몰당량인 것이 바람직하고, 2.0~2.3몰당량인 것이 보다 바람직하고, 2.0~2.2몰당량인 것이 더욱 바람직하다.

[0118] 테트라카르본산 이무수물과 반응시킬 알코올류로서는, 탄소수 1~20의 알킬기를 가지는 알코올, 탄소수 3~20의 시클로알킬기를 가지는 알코올, 알킬기의 탄소수가 1~10의 아크릴옥시알킬기를 가지는 알코올, 알킬기의 탄소수가 1~10의 메타크릴옥시알킬기를 가지는 알코올을 사용할 수 있다.

[0119] 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-히드록시부틸아크릴레이트, 2-히드록시부틸메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0120] 테트라카르본산 이무수물과 알코올류의 반응에 사용하는 염기성 촉매로서는, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노나-5-엔 등을 사용할 수 있다.

[0121] 원료로서, 2종류 이상의 테트라카르본산 이무수물을 사용하는 경우, 각각의 테트라카르본산 이무수물을 별개로 에스테르 유도체로 유도하여, 이들 에스테르 유도체를 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 미리, 2종류 이상의 테트라카르본산 이무수물을 혼합한 후, 동시에 에스테르 유도체로 유도해도 된다.

[0122] 식(20)으로 표시되는 디에스테르 유도체를 식(21)로 표시되는 산염화물로 변환하기 위해서는, 디에스테르 유도체 1몰에 대하여, 통상 2몰당량의 염소화제를 반응시키는 것에 의해 사용하여 실시하지만, 합성되는 폴리이미드 전구체의 분자량을 제어하기 위해서, 당량을 적절히 조정해도 된다.

[0123] 염소화제로서는, 염화티오닐이나 디클로로옥살산을 사용할 수 있고, 염소화제의 당량으로서는 1.5~2.5몰당량이 바람직하고, 1.6~2.4몰당량이 보다 바람직하고, 1.7~2.3몰당량이 더욱 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 분자량을 높게 조정하여, 경화 후의 응력을 향상시키는 관점에서, 1.5몰당량~2.5몰당량이 바람직하다.

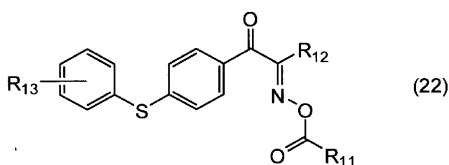
[0124] 식(21)로 표시되는 산염화물에, 염기성 화합물 존재하에서, 원료인 디아민을 첨가함으로써, 본 발명의 폴리이미드 전구체를 얻을 수 있다. 염기성 화합물은, 산염화물과 디아민이 반응했을 때에 발생하는 염화수소를 포착할 목적으로 사용된다.

[0125] 염기성 화합물로서는, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 트리에틸아민 등을 사용할 수 있고, 염소화제의 양에 대하여, 1.5~2.5배량(몰) 사용하는 것이 바람직하고, 1.7~2.4배량인 것이 보다 바람직하고, 1.8~2.3 배량인 것

이 더욱 바람직하다. 얻어지는 폴리이미드 전구체의 분자량을 높게 하고, 경화 후의 응력을 향상시키는 관점에서, 1.5~2.5배인 것이 바람직하다.

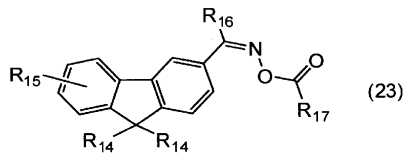
- [0126] 상기 부가 중합, 축합 반응, 디에스테르 유도체의 합성, 및 산염화물의 합성은, 유기용매 중에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0127] 사용하는 유기용매로서는, 합성되는 폴리이미드 전구체를 완전하게 용해하는 극성 용매가 바람직하다. 해당 극성 용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 테트라메틸요소, 헥사메틸인산트리아미드,  $\gamma$ -부티로락톤 등을 들 수 있다.
- [0128] [감광성 수지 조성물]
- [0129] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 이하의 성분(a)~(c)를 함유한다:
- [0130] (a) 본 발명의 폴리이미드 전구체
- [0131] (b) 활성 광선 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물
- [0132] (c) 용제
- [0133] 성분(a)의 본 발명의 폴리이미드 전구체는, 상술한 바와 같다.
- [0134] 폴리이미드 전구체는, 감광성 수지 조성물 중에 20~60질량% 함유하는 것이 바람직하고, 25~55질량% 함유하는 것이 보다 바람직하고, 30~55질량% 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0135] [활성 광선을 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물]
- [0136] (b)성분인 활성 광선을 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물로서는, 예를 들면, 후술하는 옥시메스테르 화합물, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-디아미노벤조페논(미히라케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-디아미노벤조페논, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판온-1 등의 방향족 케톤; 알킬안트라퀴논 등의 방향환과 축환한 퀴논류; 벤조인알킬에테르 등의 벤조인에테르 화합물; 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물; 벤질디메틸케탈 등의 벤질 유도체를 들 수 있다.
- [0137] 이들 중에서도, 감도가 뛰어나고, 양호한 패턴을 부여하기 위해, 옥시메스테르 화합물이 바람직하다.
- [0138] 양호한 감도, 잔막율이 얻어지는 관점에서, 상기 옥시메스테르 화합물은, 하기 식(22)로 표시되는 화합물, 하기 식(23)으로 표시되는 화합물, 및 하기 식(24)로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

**화학식 18**



- [0139]
- [0140] 식(22) 중, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 4~10의 시클로알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, 탄소수 1~8의 알킬기, 탄소수 4~6의 시클로알킬기 또는 페닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 4~6의 시클로알킬기 또는 페닐기인 것이 보다 바람직하고, 메틸기, 시클로펜틸기 또는 페닐기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0141] R<sub>13</sub>은, -H, -OH, -COOH, -O(CH<sub>2</sub>)OH, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, -COO(CH<sub>2</sub>)OH 또는 -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH를 나타내고, -H, -O(CH<sub>2</sub>)OH, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, -COO(CH<sub>2</sub>)OH 또는 -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH인 것이 바람직하고, -H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH 또는 -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH인 것이 보다 바람직하다.

**화학식 19**



[0142]

[0143]

[0144]

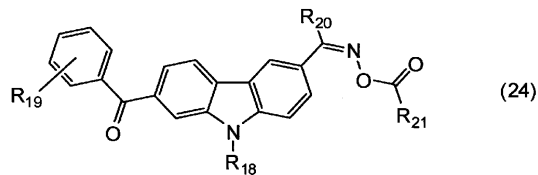
[0145]

식(23) 중, R<sub>14</sub>는, 각각 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, 프로필기인 것이 바람직하다.

R<sub>15</sub>는, NO<sub>2</sub> 또는 ArCO(여기서, Ar는 아릴기를 나타낸다.)를 나타내고, Ar로서는, 톨릴기가 바람직하다.

R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기, 또는 톨릴기를 나타내고, 메틸기, 페닐기 또는 톨릴기인 것이 바람직하다.

**화학식 20**



[0146]

[0147]

[0148]

[0149]

[0150]

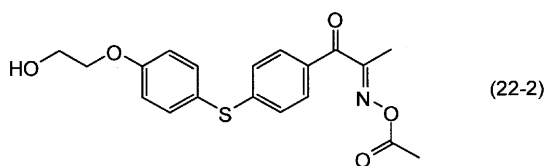
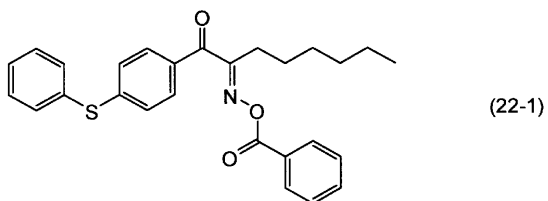
(식(24) 중, R<sub>18</sub>은, 탄소수 1~6의 알킬기를 나타내고, 에틸기인 것이 바람직하다.

R<sub>19</sub>는 아세탈 결합을 가지는 유기기이며, 후술하는 식(24-1)로 표시되는 화합물이 가지는 R<sub>19</sub>에 대응하는 치환기인 것이 바람직하다.

R<sub>20</sub> 및 R<sub>21</sub>은, 각각 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기 또는 톨릴기를 나타내고, 메틸기, 페닐기 또는 톨릴기인 것이 바람직하고, 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

상기 식(22)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면, 하기 식(22-1)로 표시되는 화합물 및 하기 식(22-2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 하기 식(22-1)로 표시되는 화합물은 IRGACURE OXE-01(BASF 가부시키가이샤제, 상품명)로서 입수 가능하다.

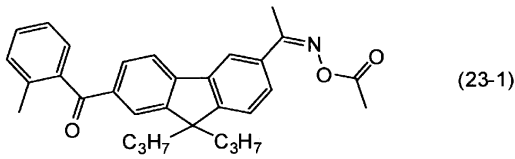
**화학식 21**



[0151]

[0152] 상기 식(23)으로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면, 하기 식(23-1)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 이 화합물은, DFI-091(다이토케믹스 가부시킴가이사제, 상품명)로서 입수 가능하다.

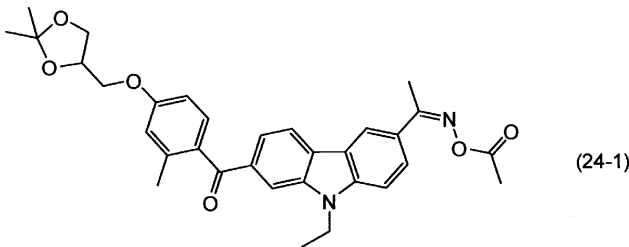
**화학식 22**



[0153]

[0154] 상기 식(24)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들면, 하기 식(24-1)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 아데카옵도머 N-1919(가부시킴가이사 ADEKA제, 상품명)로서 입수 가능하다.

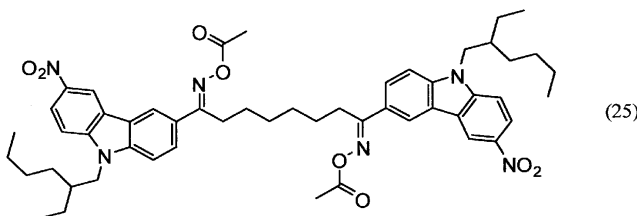
**화학식 23**



[0155]

[0156] 그 밖의 옥심에스테르 화합물로서는, 하기 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

**화학식 24**



[0157]

[0158] 이들 활성 광선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0159] 활성 광선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물의 함유량으로서는, (a) 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여, 0.01~10중량부인 것이 바람직하고, 0.01~5중량부인 것이 보다 바람직하고, 0.05~3중량부인 것이 더욱 바람직하다. 배합량이 0.01중량부 이상이면, 노광부의 가교가 보다 충분히 진행되어, 조성물의 감광 특성(감도, 해상도)이 보다 양호하게 되는 경향이 있고, 10중량부 이하이면, 얻어지는 경화막의 내열성을 보다 양호하게 할 수 있다.

[0160] (c) 용제로서는, (a) 성분인 폴리이미드 전구체를 완전하게 용해하는 극성 용제가 바람직하다. 해당 극성 용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, 테트라메틸요소, 헥사메틸인산트리 아미드, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 시클로헥산온, 시클로펜탄온, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌카보네이트, 락트산에틸, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0161] 용제의 함유량은, 감광성 수지 조성물중에 40~80질량% 함유하는 것이 바람직하고, 45~75질량% 함유하는 것이 보다 바람직하고, 45~70질량% 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0162] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (a) 폴리이미드 전구체, (b) 활성 광선의 조사에 의해 라디칼을 발생하는 화합물, (c) 용제를 포함하면 좋고, 이하의 그 밖의 성분을 더 포함해도 된다.
- [0163] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 경화 후의 실리콘 기관 등에 대한 밀착성을 향상시키기 위해서, (d) 유기 실란 화합물을 포함해도 된다.
- [0164] 유기 실란 화합물로서는,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 비스(2-히드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 트리에톡시실릴프로필에틸카르바메이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필숙신산 무수물, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0165] 감광성 수지 조성물이 유기 실란 화합물을 함유하는 경우에 있어서, 유기 실란 화합물의 함유량은, 경화 후의 밀착성의 관점에서, 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여, 0.1~20중량부로 하는 것이 바람직하고, 0.5~15중량부로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.5~10중량부로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0166] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라 (e) 부가 중합성 화합물을 포함해도 된다.
- [0167] 부가 중합성 화합물로서는, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 스티렌, 디비닐벤젠, 4-비닐톨루엔, 4-비닐피리딘, N-비닐피롤리돈, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 1,3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로판, 1,3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로판, 메틸렌비스아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0168] 이들 부가 중합성 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0169] 감광성 수지 조성물이 부가 중합성 화합물을 함유하는 경우에 있어서, 부가 중합성 화합물의 함유량은, 현상액에 대한 용해성 및 얻어지는 경화막의 내열성의 관점에서, 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여, 1~100중량부로 하는 것이 바람직하고, 1~75중량부로 하는 것이 보다 바람직하고, 1~50중량부로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0170] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 양호한 보존 안정성을 확보하기 위해서, (f) 라디칼 중합 금지제 또는 라디칼 중합 억제제를 포함해도 된다.
- [0171] 라디칼 중합 금지제 또는 라디칼 중합 억제제로서는, p-메톡시페놀, 디페닐-p-벤조퀴논, 벤조퀴논, 하이드로퀴논, 피로갈롤, 페노티아진, 레졸시놀, 오르토디니트로벤젠, 파라디니트로벤젠, 메타디니트로벤젠, 페난트라퀴논, N-페닐-2-나프틸아민, 쿠페론, 2, 5-톨루퀴논, 타닌산, 파라벤질아미노페놀, 니트로소아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0172] 감광성 수지 조성물이 라디칼 중합 금지제 또는 라디칼 중합 억제제를 함유하는 경우에 있어서, 라디칼 중합 금지제 또는 라디칼 중합 억제제의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 보존 안정성 및 얻어지는 경화막의 내열성의 관점에서, 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여, 0.01~30중량부인 것이 바람직하고, 0.01~10중량부인 것이 보다 바람직하고, 0.05~5중량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0173] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구리 기관 위에 사용하는 경우에는, 감광성 수지 조성물은 (g) 테트라졸 혹은 테트라졸 유도체, 또는 벤조트리아졸 혹은 벤조트리아졸 유도체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0174] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구리 기관(예를 들면 후술하는 도 1에 있어서의 재배선층(6)) 위에 사용하는 경우, 조성물이 상기 식(22)로 표시되는 옥시메스테르 화합물(예를 들면, IRGACURE OXE-01(BASF 가부시기가이

샤제, 상품명))을 포함하면, 패턴 경화막을 형성할 때에, 개구부에 폴리이미드 잔사(殘渣)가 발생하는 경우가 있다. 이 원인에 대하여, 본 발명자들은, 구리 기관 위에서는, 특정의 옥심에스테르 화합물이 프리베이크 시에 라디칼을 발생하여, 미노광부도 경화시켜 버린다는 것에 기인한다고 추측하고 있다. 이 과제를 해결하기 위해서, 감광성 수지 조성물에 (g)성분을 함유시키는 것이 바람직하다. (g)성분을 함유하면, 개구부에 폴리이미드 잔사가 발생하는 것을 억제할 수 있다.

[0175] 상기 효과를 나타내는 상세한 기구는 분명하지 않지만, 구리 기관 위에 (g)성분이 박막을 형성해, 활성인 금속면과 수지 조성물이 직접 접하는 것을 방지함으로써, 미노광부에서의 불필요한 광개시제의 분해나 라디칼 중합반응이 억제되어, 구리 기관 위에서의 감광 특성을 확보하는 것이 가능하게 된 것이라고 추측된다.

[0176] 테트라졸, 테트라졸 유도체로서는, 1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸, 1-메틸-1H-테트라졸, 5,5'-비스-1H-테트라졸, 1-메틸-5-에틸-테트라졸, 1-메틸-5-메르캅토-테트라졸, 1-카복시메틸-5-메르캅토-테트라졸 등을 들 수 있다.

[0177] 이들 중에서도, 1H-테트라졸 또는 5-아미노-1H-테트라졸이 바람직하다.

[0178] 벤조트리아졸, 벤조트리아졸 유도체로서는, 벤조트리아졸, 1H-벤조트리아졸-1-아세토니트릴, 벤조트리아졸-5-카르복산, 1H-벤조트리아졸-1-메탄올, 카르복시벤조트리아졸, 메르캅토벤조옥사졸 등을 들 수 있다.

[0179] 이들 중에서도, 벤조트리아졸이 바람직하다.

[0180] (g)성분은, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0181] 이들은, 성분(a) 100중량부에 대하여, 통상, 1종류에 대하여 0.1~10중량부이며, 2종류 이상을 조합하는 경우는 합계로 0.1~10중량부이다. 보다 바람직하게는 0.2~5중량부이다. 0.1중량부 미만이면 금속층에 대한 밀착성의 향상 효과가 저하되는 경향이 있다.

[0182] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 성분(a)~(c) 및 임의로 성분(d)~(g)로부터 선택되는 1 이상을 포함하면 되고, 이들 성분으로 실질적으로 구성되어 있어도 되며, 이들 성분만으로 구성되어 있어도 된다.

[0183] 상기 「실질적으로 구성되는」이란, 예를 들면 감광성 수지 조성물 중의 성분(a)~(c) 및 성분(d)~(g)의 합계량이 조성물 전체의, 95중량% 이상, 97중량% 이상, 98중량% 이상, 또는 99중량% 이상인 것을 의미한다.

[0184] [경화막]

[0185] 본 발명의 폴리이미드 전구체를 가열 처리하여 폴리이미드화를 진행시킴으로써 경화막을 얻을 수 있다.

[0186] 폴리이미드 전구체를 폴리이미드로 변환하는 가열 온도로서는, 80~450℃가 바람직하고, 100~450℃가 보다 바람직하고, 200~400℃인 것이 더욱 바람직하다. 80℃ 미만에서는 이미드화가 충분히 진행되지 않아, 내열성이 저하될 우려가 있고, 450℃ 초과 온도에서 가열 처리를 실시하면, 경화되어 얻어지는 폴리이미드가 열화되어 버릴 우려가 있다.

[0187] 본 발명의 폴리이미드 전구체를 경화하여 얻어지는 경화막의 잔류 응력은, 30MPa 이하인 것이 바람직하고, 27MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 25MPa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 얻어지는 경화막의 잔류 응력이 30MPa 초과인 경우, 경화 후 막두께가 10 $\mu$ m가 되도록 경화막을 후막(厚膜) 형성했을 경우에, 웨이퍼의 휨이 커져, 웨이퍼의 반송이나 흡착 고정에서 문제가 발생할 우려가 있다.

[0188] 경화막의 잔류 응력은, 폴리이미드막 형성 전후에서의 실리콘 웨이퍼의 곡률 반경의 변화량을 이용하여, 하기 식(I)로부터 산출할 수 있다.

[0189] 또한, 실리콘 웨이퍼의 곡률 반경은, 실리콘 웨이퍼를 주사(走査)하는 레이저의 반사 각도로부터 계산되고, 박막 스트레스 측정 장치(예를 들면 KLA-Tencor사제 FLX-2320)를 이용하여 측정할 수 있다.

수학식 1

$$\sigma = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6Rt} \quad (1)$$

$\sigma$  : 잔류응력 (Pa)

$E / (1 - \nu)$  : 실리콘 웨이퍼의 이축 탄성계수 (Pa)

$h$  : 실리콘 웨이퍼의 두께 (m)

$t$  : 폴리이미드막 두께 (m)

$R$  : 실리콘 웨이퍼의 곡률반경의 변화량 (m)

[0190]

[0191]

본 발명의 폴리이미드 전구체를 경화하여 얻어지는 폴리이미드를, 경화 후 막두께 10 $\mu$ m가 되도록 형성하기 위해서는, 예를 들면 폴리이미드 전구체를 20 $\mu$ m 정도의 두께로 형성한다.

[0192]

폴리이미드 전구체 용액을 기판 위에 도포 및 건조하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 수지막의 막두께가 20 $\mu$ m에 있어서, 해당 수지막의 i선 투과율이 5% 이상인 것이 바람직하고, 8% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30% 이상인 것이 특히 바람직하다. i선 투과율이 5% 미만이면, i선이 심부(深部)까지 도달하지 않아, 라디칼이 충분히 발생되지 않기 때문에, 감광 특성이 저하될 우려가 있다.

[0193]

또한, 상기 i선 투과율은, 예를 들면, 유리판에 폴리이미드 전구체를 도포 건조함으로써 수지막을 형성하고, 자외 가지 분광 광도계에 의해 측정하는 것이 가능하다.

[0194]

[패턴 경화막]

[0195]

본 발명의 패턴 경화막은, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 노광 및 가열함으로써 얻어진다. 본 발명의 패턴 경화막은 층간 절연막인 Low-K재의 보호층으로서 사용되는 것이 바람직하다. Low-K재로서는, 다공질 실리카, 벤조시클로부텐, 수소 실세스퀴옥산, 폴리알릴에테르 등을 들 수 있다.

[0196]

본 발명의 패턴 경화막의 제조 방법은, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 기판 위에 도포하고 건조하여 도막을 형성하는 공정, 형성한 도막에 활성 광선을 조사하여 패턴상으로 노광하는 공정, 노광부 이외의 미노광부를 현상에 의해 제거하여 패턴 수지막을 얻는 공정, 및 패턴 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함한다.

[0197]

폴리이미드 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물을, 기판 위에 도포하고 건조하여 도막을 형성하는 공정에 있어서, 감광성 수지 조성물을 기판 위에 도포하는 방법으로서, 침지법, 스프레이법, 스크린 인쇄법, 스핀 코트법 등을 들 수 있다.

[0198]

기판으로서, 실리콘 웨이퍼, 금속 기판, 세라믹 기판 등을 들 수 있다. 본 발명의 폴리이미드 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물은, 저응력의 경화막을 형성할 수 있으므로, 특히, 12인치 이상의 대구경의 실리콘 웨이퍼에의 적용에 적합하다.

[0199]

감광성 수지 조성물을 기판 위에 도포한 후, 용제를 가열에 의해 제거(건조)함으로써, 점착성이 적은 도막(수지막)을 형성할 수 있다.

[0200]

또한, 건조할 때의 가열 온도는 80~130 $^{\circ}$ C인 것이 바람직하고, 건조 시간은 30~300초인 것이 바람직하다. 건조는 핫 플레이트 등의 장치를 이용하여 행하는 것이 바람직하다.

[0201]

도막에 활성 광선을 조사하여 패턴상으로 노광하는 공정, 및 노광부 이외의 미노광부를 현상에 의해 제거하여 패턴 수지막을 얻는 공정에 있어서, 패턴상의 노광은, 얻어진 도막에, 원하는 패턴이 그려진 마스크를 통해 활성 광선을 조사함으로써 실시한다.

[0202]

본 발명의 감광성 수지 조성물은 i선 노광용에 적합하지만, 조사하는 활성 광선으로서, 자외선, 원자외선, 가시광선, 전자선, X선 등을 이용할 수 있다.

[0203]

노광 후에 미노광부를 적당한 현상액으로 용해 제거함으로써, 원하는 패턴을 얻을 수 있다.

[0204]

현상액으로서, 특별히 제한은 없지만, 1,1,1-트리클로로에탄 등의 난연성 용매; 탄산나트륨 수용액, 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액 등의 알칼리 수용액; N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로펜탄온,  $\gamma$ -부티로락톤, 아세트산에스테르류 등의 양(良)용매; 이들 양용

매와 저급 알코올, 물, 방향족 탄화수소 등의 빈(貧)용매와의 혼합 용매 등이 사용된다. 현상 후는 필요에 따라 빈용매(예를 들면, 물, 에탄올, 2-프로판올) 등으로 린스 세정을 실시한다.

- [0205] 패턴 수지막을 가열 처리하는 공정에 있어서, 얻어진 패턴 수지막을 예를 들면 80~400℃에서 5~300분간 가열함으로써, 감광성 수지 조성물에 포함되는 폴리이미드 전구체의 이미드화를 진행시켜 패턴 경화막을 얻을 수 있다.
- [0206] 이 가열 처리하는 공정은, 가열 시의 폴리이미드의 산화 열화를 억제하기 위해서, 100ppm 이하의 저산소 농도에서 경화할 수 있는 경화로(硬化爐)를 이용하는 것이 바람직하고, 예를 들면 인너트 가스 오븐(inert gas oven)이나 종형 확산로(縱型擴散爐)를 이용하여 실시할 수 있다.
- [0207] [경화막 또는 패턴 경화막의 사용예]
- [0208] 본 발명의 경화막 또는 패턴 경화막은, 반도체 장치의 표면 보호층, 층간 절연층, 재배선층 등으로서 사용할 수 있다. 반도체 장치로서는, MPU 등의 Logic계 반도체나 DRAM나 NAND 플래시 등의 메모리계 반도체 등을 들 수 있다.
- [0209] 도 1은 본 발명의 일 실시형태인 재배선 구조를 가지는 반도체 장치의 개략 단면도이다. 본 실시형태의 반도체 장치는 다층 배선 구조를 가지고 있다. 층간 절연층(층간 절연막)(1) 위에는 Al배선층(2)이 형성되고, 그 상부에는 절연층(절연막)(3)(예를 들면 P-SiN층)이 더 형성되고, 소자의 표면 보호층(표면 보호막)(4)이 더 형성되어 있다. 배선층(2)의 퍼트(putt)부(5)에서는 재배선층(6)이 형성되고, 외부 접속 단자인 뿔납, 금 등으로 형성된 도전성 볼(7)과의 접속 부분인 코어(8)의 상부까지 뻗어 있다. 표면 보호층(4) 위에는, 커버 코트층(9)이 더 형성되어 있다. 재배선층(6)은, 배리어 메탈(10)을 통하여 도전성 볼(7)에 접속되어 있지만, 이 도전성 볼(7)을 유지하기 위해서, 칼라(collar)(11)가 설치되어 있다. 이와 같은 구조의 패키지를 실장할 때에는, 응력을 더 완화하기 위해서, 언더필(under fill)(12)를 개재하는 경우도 있다.
- [0210] 본 발명의 경화막 또는 패턴 경화막은, 상기 실시형태의 커버 코트재, 재배선용 코어재, 뿔납 등의 불용 칼라재, 언더필재 등, 소위 패키지 용도에 사용할 수 있다.
- [0211] 본 발명의 경화막 또는 패턴 경화막은, 메탈층이나 봉지재 등과의 접착성이 뛰어난과 동시에 내구리(耐銅) 이미그레이션성이 뛰어나고, 응력 완화 효과도 높기 때문에, 본 발명의 경화막 또는 패턴 경화막을 가지는 반도체소자는, 매우 신뢰성이 뛰어난 것이 된다.
- [0212] **실시예**
- [0213] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여, 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0214] 실시예 1-6 및 비교예 1-5
- [0215] [폴리아미드산의 합성과 평가]
- [0216] N-메틸-2-피롤리돈 150ml에, 표 1에 나타내는 테트라카르본산 이무수물 1 및 필요에 따라 테트라카르본산 2를 실온에서 교반 용해했다. 다음으로, 표 1에 나타내는 디아민 1 및 필요에 따라 디아민 2를 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하여 폴리아미드산 용액(폴리이미드 전구체 용액)을 얻었다.
- [0217] 얻어진 폴리아미드 전구체에 관하여, 이하의 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0218] (1) 중량평균분자량
- [0219] 얻어진 폴리아미드산의 중량평균분자량을, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의해, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0220] 구체적으로는, 폴리아미드산 0.5mg에 대하여 용매[THF/DMF=1/1(용적비)]1ml의 용액을 사용하여, 이하의 측정 조건에서 GPC법에 의해 측정했다.
- [0221] 측정 장치: 검출기 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼사제 L4000 UV
- [0222] 펌프: 가부시키가이샤 히타치세이사쿠쇼사제 L6000
- [0223] 가부시키가이샤 시마즈세이사쿠쇼사제 C-R4A Chromatopac

- [0224] 측정 조건: 컬럼 Gelpack GL-S300MDT-5×2개
- [0225] 용리액: THF/DMF=1/1(용적비)
- [0226] LiBr(0.03mol/l), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(0.06mol/l)
- [0227] 유속: 1.0ml/min
- [0228] 검출기: UV270nm
- [0229] (2) i선 투과율
- [0230] 얻어진 폴리아미드산의 용액을 유리판에 스핀 코트하고, 핫 플레이트 위에 있어서 100℃에서 3분간 가열 처리하고, 막두께 20 $\mu$ m의 도막을 형성하고, 해당 도막의 365nm의 i선 투과율을 측정하여, 이하의 기준으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0231] i선 투과율이 20% 이상 : ○
- [0232] i선 투과율이 10% 이상 20% 미만 : △
- [0233] i선 투과율이 10% 미만 : ×
- [0234] 또한, i선 투과율의 측정은, 히타치하이테크놀로지스사제 가시 자외 분광광도계 U-3310을 이용하여, 캐스트 필름법에 의해 측정했다.
- [0235] (3) 잔류 응력
- [0236] 얻어진 폴리아미드산의 용액을, 두께 625 $\mu$ m의 6인치 실리콘 웨이퍼에 도포하여, 경화 후 막두께가 10 $\mu$ m가 되도록 스핀 코트 했다. 이것을, 코요린드버그제 중형 확산로를 이용하고, 질소 분위기하, 375에서 1시간 가열 경화하여, 폴리이미드막을 얻었다. 얻어진 폴리이미드막의 잔류 응력을 측정하여, 이하의 기준으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0237] 잔존 응력이 30MPa 이하 : ○
- [0238] 잔존 응력이 30MPa 초과 35MPa 이하 : △
- [0239] 잔존 응력이 35MPa 초과 : ×
- [0240] 또한, 경화막의 잔류 응력은, KLATencor사제 박막 스트레스 측정 장치 FLX-2320을 이용하여 실온에서 측정했다.
- [0241] (4) 흡수율
- [0242] 잔류 응력을 측정된 실리콘 웨이퍼 위에 형성된 폴리이미드막인 경화막을 불화 수소산 수용액에 침지하여, 폴리이미드막을 실리콘 웨이퍼로부터 박리했다.
- [0243] 얻어진 폴리이미드막을 실온에 있어서, 24시간 순수(純水)에 침지한 후, 10mg을 잘라내서, 시차열 열중량 동시 측정 장치(TG/DTA7000, 에스아이아이나노테크놀로지사제)에 설치했다. 승온속도 매분 200℃로 실온에서부터 150℃까지 승온 하고, 150℃에서 30분 방치한 후의 중량을 읽어내고, 초기 중량으로부터의 감소량을 초기 중량으로 나눈 값을 흡수율로서 산출하여, 이하의 기준으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0244] 흡수율이 1% 이하 : ○
- [0245] 흡수율이 1% 초과 2% 이하 : △
- [0246] 흡수율이 2% 초과 : ×

표 1

	실시예						비교예				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
테트라카르본산 이무수물1	PMDA 21.81g (100mmol)	NTCA 26.82g (100mmol)	MMXDA 35.03g (100mmol)	PMDA 16.36g (75mmol)	PMDA 13.09g (60mmol)	MMXDA 26.27g (75mmol)	PMDA 21.81g (100mmol)	PMDA 16.36g (75mmol)	ODPA 31.02g (100mmol)	ODPA 31.02g (100mmol)	s-BPDA 29.42g (100mmol)
테트라카르본산 이무수물2	—	—	—	ODPA 7.76g (25mmol)	ODPA 12.41g (40mmol)	ODPA 7.76g (25mmol)	—	ODPA 7.76g (25mmol)	—	—	—
디아민1	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	DMAP 21.23g (100mmol)	TFDB 8.01g (25mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	DMAP 21.23g (100mmol)	TFDB 16.01g (50mmol)
디아민2	—	—	—	—	—	—	—	DMAP 15.92g (75mmol)	—	—	DMAP 10.61g (50mmol)
일반식(1)로 표시되는 구조단위의 전체 구조단위에 차지하는 비율 (mol%)	100	100	100	75	60	75	0	25	0	0	0
중량평균 분자량	69000	60000	70000	85500	107000	80000	75000	84000	65000	66900	50000
i선 투과율	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×
전류율력	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
흡수율	○	○	○	○	○	○	△	△	○	×	△

[0247]

[0248] 표 1 중의 각 성분을 이하에 나타낸다.

[0249] PMDA: 피로멜리트산 이무수물

[0250] s-BPDA: 4,4'-비페닐테트라카르본산 이무수물

[0251] NTCA: 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르본산 이무수물

[0252] MMXDA: 9, 9'-디메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르본산 이무수물

[0253] ODPA: 4,4'-옥시디프탈산 이무수물

[0254] TFDB: 2, 2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘

[0255] DMAP: 2, 2'-디메틸벤지딘

[0256] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1-6에서는 20% 이상의 i선 투과율과 30MPa 이하의 응력을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 한편, 불소 원자를 포함하지 않는 디아민을 사용한 비교예 1 및 불소 원자를 포함하는 디아민과 불소 원자를 포함하지 않는 디아민을 병용한 비교예 2 및 비교예 5에서는, 30MPa 이하의 응력을 나타내지만, i선 투과율이 낮아지고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 전구체에 대응한 특성의 산이수물을 사용하지 않은 비교예 3 및 비교예 4에서는, 20% 이상의 i선 투과율을 나타내지만, 35MPa 이상의 높은 응력이 되고 있는 것을 알 수 있다.

[0257] 실시예 7-12 및 비교예 6-9

[0258] [폴리아미드산에스테르(폴리아미드 전구체)의 합성과 평가]

[0259] 표 2에 나타내는 테트라카르본산 이무수물 1, 알콜화합물 1 및 디아민 1, 및 필요에 따라 테트라카르본산 이무수물 2, 알콜화합물 2 및 디아민 2를 각각 사용하여, 하기 폴리아미드산에스테르 합성법 1 또는 폴리아미드산에스테르 합성법 2에 의해, 폴리아미드산에스테르를 합성했다.

[0260] 얻어진 폴리아미드산에스테르인 폴리이미드 전구체에 대하여, 실시예 1-6 및 비교예 1-5와 동일하게 하여 평가했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0261] (i) 폴리아미드산에스테르 합성법 1

[0262] 표 2에 나타내는 테트라카르본산 이무수물 1, 알콜화합물 1, 및 촉매량의 1,8-디아자비스클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU)을, 중량비로 테트라카르본산 이무수물 1의 4배량의 N-메틸-2-피롤리돈 중에 용해하고, 실온에서 48시간 교반하여 에스테르 용액 1을 얻었다.

[0263] 또한, 필요에 따라, 표 2에 나타내는 테트라카르본산 이무수물 성분 2, 알콜화합물 2, 및 촉매량의 DBU를, 중량비로 테트라카르본산 이무수물 2의 4배량의 N-메틸-2-피롤리돈 중에 용해하고, 실온에서 48시간 교반하여 에스

테르 용액 2를 얻었다.

- [0264] 얻어진 에스테르 용액 1과 에스테르 용액 2를 혼합한 후, 빙욕(氷浴) 중에서 냉각하면서, 테트라카르본산 이무수물 1 및 테트라카르본산 이무수물 2의 총량에 대하여 2.2배 몰당량의 염화티오닐을 적하한 후, 1시간 교반하여, 산염화물 용액을 조제했다.
- [0265] 별도로, 표 2에 나타내는 디아민 1 및 필요에 따라 디아민 2, 염화티오닐의 2배 몰당량의 피리딘을, 중량비로 디아민 1 및 디아민 2의 4배량의 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시킨 용액을 준비하고, 먼저 조제한 산염화물 용액에, 빙욕 중에서 냉각하면서 적하했다. 적하 종료 후, 반응액을 증류수에 적하했다.
- [0266] 적하 종료후, 침전물을 여과하여 모으고, 증류수로 수회 세정한 후, 진공 건조하여 폴리아미드산에스테르를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산에스테르 100중량부를, N-메틸-2-피롤리돈 150중량부에 용해하여, 폴리아미드산에스테르 용액을 조제했다.
- [0267] (ii) 폴리아미드산에스테르 합성법 2
- [0268] 테트라카르본산 이무수물 1 및 테트라카르본산 이무수물 2의 에스테르화를 따로 실시하지 않고, 동일한 반응 용기 내에서 실시한 것 이외는 폴리아미드산에스테르 합성법 1과 동일하게 조작을 실시하여, 폴리아미드산에스테르를 얻었다.
- [0269] 얻어진 폴리아미드산에스테르 100중량부를, N-메틸-2-피롤리돈 150중량부에 용해하여, 폴리아미드산에스테르 용액을 조제했다.

표 2

항목	실시에						비교예			
	7	8	9	10	11	12	6	7	8	9
테트라카르본산 이무수물1	PMDA 16.36g (75mmol)	PMDA 16.36g (75mmol)	PMDA 16.36g (75mmol)	PMDA 16.36g (75mmol)	MMXDA 26.27g (75mmol)	PMDA 17.45g (80mmol)	PMDA 21.81g (100mmol)	PMDA 16.36g (75mmol)	ODPA 31.02g (100mmol)	s-BPDA 29.42g (100mmol)
알콜 화합물1	HEMA 19.52g (150mmol)	HEMA 19.52g (150mmol)	HEMA 19.52g (150mmol)	HEMA 26.03g (200mmol)	HEMA 19.52g (150mmol)	HEMA 20.82g (160mmol)	HEMA 26.03g (200mmol)	HEMA 19.52g (150mmol)	HEMA 26.03g (200mmol)	HEMA 26.03g (200mmol)
테트라카르본산 이무수물2	ODPA 7.76g (25mmol)	ODPA 7.76g (25mmol)	ODPA 7.76g (25mmol)	ODPA 7.76g (25mmol)	ODPA 7.76g (25mmol)	ODPA 6.21g (20mmol)	—	ODPA 7.76g (25mmol)	—	—
알콜 화합물2	IPA 3.01g (50mmol)	HEMA 6.51g (50mmol)	HEMA 6.51g (50mmol)	—	HEMA 6.51g (50mmol)	HEMA 5.21g (40mmol)	—	HEMA 6.51g (50mmol)	—	—
디아민1	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 28.81g (90mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	TFDB 32.02g (100mmol)	DMAP 21.23g (100mmol)	TFDB 24.01g (25mmol)	DMAP 21.23g (100mmol)	TFDB 16.01g (50mmol)
디아민2	—	—	—	—	—	—	—	DMAP 5.31g (75mmol)	—	DMAP 10.61g (50mmol)
일반식(1)로 표시되는 구조단위의 전체 구조단위에 차지하는 비율	75	75	75	75	75	80	0	25	0	0
합성법	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
중량평균 분자량	36000	33000	11700	34300	54000	33000	37200	35000	60000	25000
i선 투과율	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×
잔류응력	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
흡수율	○	○	○	○	○	○	△	×	×	△

- [0270]
- [0271] 표 2 중의 각 성분을 이하에 나타낸다.
- [0272] HEMA: 메타크릴산2-히드록시에틸
- [0273] IPA: 2-프로판올
- [0274] 표 2에 나타내는 바와 같이, 실시예 7-12의 폴리아미드산에스테르는, 20% 이상의 i선 투과율과 30MPa 이하의 응력을 양립하고 있는 것을 알 수 있다. 한편, 불소 원자를 포함하지 않는 디아민을 사용한 비교예 6 및 불소 원자를 포함하는 디아민과 불소 원자를 포함하지 않는 디아민을 병용 한 비교예 7 및 비교예 9의 폴리아미드산에스테르에서는, 30MPa 이하의 응력을 나타내지만, i선 투과율이 낮아지고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리아미드 전구체에 대응한 특성의 산이수물을 사용하지 않은 비교예 8의 폴리아미드산에스테르에서는, 20% 이상의 i선 투과율을 나타내지만, 35MPa 이상의 높은 응력이 되고 있는 것을 알 수 있다.

- [0275] 실시예 13-17 및 비교예 10-13
- [0276] [감광성 수지 조성물의 조제 및 평가]
- [0277] 실시예 7-11 및 비교예 6-9에서 얻어진 폴리아미드산에스테르 중 어느 하나 100중량부, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 20중량부, 및 1, 2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)페닐-2-(0-벤조일옥심)] 2중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 150중량부에 균일하게 용해할 때까지 교반한 후, 1 $\mu$ m 필터를 이용하여 가압 여과함으로써 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- [0278] 얻어진 감광성 수지 조성물에 관하여, 감광 특성, 잔류 응력 및 흡수율을 평가했다. 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0279] 또한, 감광 특성은 후술하는 방법으로 평가하고, 잔류 응력 및 흡수율은 실시예 1과 동일하게 하여 평가했다.
- [0280] 실시예 18
- [0281] [감광성 수지 조성물의 조제 및 평가]
- [0282] 실시예 12에서 얻어진 폴리아미드산에스테르 100중량부, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 20중량부, 1, 2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)페닐-2-(0-벤조일옥심)] 2중량부 및 벤조트리아졸 3중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 150중량부에 균일하게 용해할 때까지 교반 한 후, 1 $\mu$ m 필터를 이용하여 가압 여과함으로써 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- [0283] 얻어진 감광성 수지 조성물에 관하여, 실시예 13-17과 동일한 평가, 및 구리 기관 위의 잔사(殘渣)를 평가했다. 결과를 표 3에 나타냈다. 구리 기관 위의 잔사는 후술하는 방법으로 평가했다.
- [0284] 실시예 19
- [0285] [감광성 수지 조성물의 조제 및 평가]
- [0286] 실시예 12에서 얻어진 폴리아미드산에스테르 100중량부, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 20중량부, 1, 2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)페닐-2-(0-벤조일옥심)] 2중량부 및 테트라졸 3중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 150중량부에 균일하게 용해할 때까지 교반 한 후, 1 $\mu$ m 필터를 이용하여 가압 여과함으로써 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- [0287] 얻어진 감광성 수지 조성물에 관하여, 실시예 18과 동일하게 하여 평가를 실시했다. 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0288] 실시예 20
- [0289] [감광성 수지 조성물의 조제 및 평가]
- [0290] 실시예 12에서 얻어진 폴리아미드산에스테르 100중량부, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 20중량부, 상기 식(22-2)로 표시되는 화합물 2중량부 및 벤조트리아졸 2중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 150중량부에 균일하게 용해할 때까지 교반 한 후, 1 $\mu$ m 필터를 이용하여 가압 여과함으로써 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- [0291] 얻어진 감광성 수지 조성물에 관하여, 실시예 18과 동일하게 하여 평가를 실시했다. 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0292] 실시예 21
- [0293] [감광성 수지 조성물의 조제 및 평가]
- [0294] 실시예 12에서 얻어진 폴리아미드산에스테르 100중량부, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 20중량부 및 상기 식(25)로 표시되는 화합물 2중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 150중량부에 균일하게 용해할 때까지 교반 한 후, 1 $\mu$ m 필터를 이용하여 가압 여과함으로써 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- [0295] 얻어진 감광성 수지 조성물에 관하여, 실시예 13-17과 동일하게 하여 평가를 실시했다. 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0296] [감광 특성 및 구리 기관 상의 잔사의 평가]
- [0297] (a) 감광 특성
- [0298] 얻어진 감광성 수지 조성물을, 6인치 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 100 $^{\circ}$ C에서 3분간, 핫 플레이트 위에서 건조시켜, 막두께 10 $\mu$ m의 도막을 형성했다. 이 도막에 포토마스크를 통하여, i선 스텝퍼 FPA-3000 iW(캐논 가부시키가이샤제)를 이용하여, 50~500mJ/cm<sup>2</sup>의 i선을 50mJ/cm<sup>2</sup> 조각으로 소정의 패턴에 조사하여 노광을 실시했다. 또한, 동일한 두께의 미노광의 도막을 시클로펜탄온에 침지하여 완전하게 용해할 때까지의

시간의 2배를 현상 시간으로서 설정하고, 노광 후의 웨이퍼를 시클로펜탄온에 침지하여 퍼들(puddle) 현상한 후, 이소프로판올로 린스 세정을 실시했다. 이 때의, 노광부의 도막의 용해량이 초기 막두께의 10% 미만인 되는 최소 노광량을 감도로 하고, 스퀘어 홀상(狀)의 개구부의 마스크 치수의 최소값을 해상도 하여, 이하의 기준으로 감광 특성을 평가했다.

[0299] (a-1) 감도

[0300] 감도가 300mJ/cm<sup>2</sup> 이하 : ○

[0301] 감도가 300mJ/cm<sup>2</sup> 초과 500mJ/cm<sup>2</sup> 이하 : △

[0302] 감도가 500mJ/cm<sup>2</sup> 초과 : ×

[0303] (a-2) 해상도

[0304] 해상도가 10μm 이하 : ○

[0305] 해상도가 10μm 초과 30μm 이하 : △

[0306] 해상도가 30μm 초과 : ×

[0307] (b) 구리 기판 위의 잔사 평가

[0308] 구리 기판 위에서의 잔사를 측정하기 위해서 준비한 구리 기판(상기 (a) 감광 특성의 평가와 동일한 방법으로 Cu기판 위에 패턴 경화막을 형성한 것)을 코요 린드버그제 중형 확산로를 이용하여, 질소 분위기하, 375℃와 300℃에서 1시간 가열 경화하여, 패턴 부착 폴리이미드막(경화막)을 얻었다. O<sub>2</sub> 애싱 장치(야마하가카쿠 가부시 키가이샤제)로 2분간 애싱하고, Cu산화막 제거 용액 Z-200(가부시키가이샤 월드메탈사제)에 5분간 침지한 후, 순수로 세정하고, 경화막 표면에 부착되어 있는 수분을 닦아낸 후, 건풍(乾風)했다. 패턴 개구부의 잔사를, 히타치하이테크놀로지사제 SEM를 이용하여 관찰하고, 개구부에 폴리이미드 잔사가 없는 것을 ○로 했다. 또한, 표 3의 잔사 평가에 있어서 「-」로 있는 것은 평가를 실시하지 않은 것을 나타낸다.

표 3

항목	실시예										비교예			
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	10	11	12	13	
폴리아미드산 에스테르	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예12	실시예12	실시예12	실시예12	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9
감도	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○
해상도	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	△	○	△
잔류응력	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
흡수율	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	△
잔사	-	-	-	-	-	○	○	○	○	-	-	-	-	-

[0309]

[0310] 표 3에 나타내는 바와 같이, 실시예 13-21의 감광성 수지 조성물은, 양호한 감도와 해상도를 나타냄과 동시에, 실시예 13-21의 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화막은, 30MPa 이하의 낮은 응력이 되는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 10의 수지 조성물에서는, 현상시에 박리가 발생하여, 감도 및 해상도를 평가할 수 없었다. 비교예 11 및 비교예 13의 수지 조성물에서는, 폴리아미드산에스테르의 i선 투과율이 낮기 때문에, 해상도의 저하를 볼 수 있는 것을 알 수 있다. 비교예 12의 수지 조성물에서는, 양호한 감도와 해상도를 나타내지만, 얻어지는 경화막의 잔류 응력이 35MPa보다 높은 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

[0311] 산업상의 이용 가능성

[0312] 본 발명의 폴리이미드 전구체를 포함하는 수지 조성물은, 반도체 장치 등의 전자 부품의 보호막 재료나 패턴막 형성 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0313] 상기에 본 발명의 실시형태 또는 실시예를 몇 가지 상세히 설명했지만, 당업자는, 본 발명의 신규 교시 및 효과로부터 실질적으로 벗어나지 않고, 이들 예시인 실시형태 또는 실시예에 많은 변경을 가하는 것이 용이하다. 따라서, 이들의 많은 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

[0314] 본 명세서에 기재된 문헌 및 본원의 파리 우선의 기초가 되는 일본 출원 명세서의 내용을 모두 여기에 원용한다.

도면

도면1

