



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년03월22일  
(11) 등록번호 10-1022994  
(24) 등록일자 2011년03월10일

(51) Int. Cl.  
C08L 83/04 (2006.01) C08F 290/14 (2006.01)  
C08G 77/20 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-7005309  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년09월28일  
심사청구일자 2009년03월16일  
(85) 번역문제출일자 2009년03월13일  
(65) 공개번호 10-2009-0051097  
(43) 공개일자 2009년05월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/068961  
(87) 국제공개번호 WO 2008/041630  
국제공개일자 2008년04월10일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2006-267045 2006년09월29일 일본(JP)  
JP-P-2006-298506 2006년11월02일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2005298800 A  
JP1979162787 A  
JP1992036353 A  
전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자  
아사히 가세이 일렉트로닉스 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치  
(72) 발명자  
기무라 마사시  
일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고  
미카와 마사토  
일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

심사관 : 이상우

**(54) 폴리오르가노실록산 조성물**

**(57) 요약**

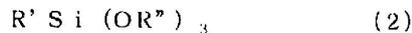
하기 (a) ~ (c) 성분을 함유하는 폴리오르가노실록산 조성물.

(a) 하기 일반식 (1) 로 나타내는 적어도 1 종의 실란올 화합물, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 적어도 1 종의 알콕시실란 화합물, 그리고 하기 일반식 (3), 하기 일반식 (4) 및 Ba(OH)<sub>2</sub> 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 촉매를 혼합하고, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 중합되는 방법으로 얻어지는 폴리오르가노실록산 100 질량부.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(b) 광 중합 개시제 0.1 ~ 20 질량부.

(c) 광 중합성의 불포화 결합기를 2 개 이상 갖는, (a) 성분 이외의 화합물 1 ~ 100 질량부.

(72) 발명자

**후지야마 히데유키**

일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

**고바야시 다카아키**

일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

**요리스에 도모히로**

일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 (a) ~ (c) 성분을 함유하는 폴리오르가노실록산 조성물로서,

(a) 하기 일반식 (1) 로 나타내는 적어도 1 종의 실란올 화합물, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 적어도 1 종의 알콕시실란 화합물, 그리고 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 금속 알콕사이드, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 금속 알콕사이드, 및 Ba(OH)<sub>2</sub> 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 촉매를 혼합하고, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 중합시키는 방법으로 얻어지는 폴리오르가노실록산 100 질량부

[화학식 1]



[화학식 2]



(R 은 적어도 방향족기를 1 개 함유하는 탄소수 6 ~ 20 의 기이다. R' 는 에폭시기 및 탄소-탄소 이중 결합기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 함유하는 탄소수 2 ~ 17 의 유기기이다. R'' 는 메틸기 또는 에틸기이다)

[화학식 3]



(M 은 규소, 게르마늄, 티타늄, 지르코늄 중 어느 하나를 나타내고, R''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다)

[화학식 4]



(M' 는 붕소 또는 알루미늄을 나타내고, R'''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다)

(b) 광 중합 개시제 0.1 ~ 20 질량부

(c) 광 중합성의 불포화 결합기를 2 개 이상 갖는, (a) 성분 이외의 화합물 1 ~ 100 질량부

상기 (c) 화합물이 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리(1,2-프로필렌글리콜)디아크릴레이트[1,2-프로필렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리(1,2-프로필렌글리콜)디메타크릴레이트[1,2-프로필렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리테트라메틸렌글리콜디아크릴레이트[테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10], 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트[테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10], 1,4-시클로헥산디아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리아크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리-2-히드록시에틸이소시아누레이트트리아크릴레이트, 트리-2-히드록시에틸이소시아누레이트트리메타크릴레이트, 글리세롤디아크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르-메타크릴산 부가물, 글리세롤디글리시딜에테르-아크릴산 부가물, 비스페놀 A 디글리시딜에테르-아크릴산 부가물, 비스페놀 A 디글리시딜에테르-메타크릴산 부가물, 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 30], 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 4 ~ 30], N,N'-비스(2-메타크릴로일옥시에틸)우레아로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 감광성 수지 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 화합물이 에폭시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 4 ~ 30], 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트[테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물인 감광성 수지 조성물.

**청구항 3**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 상기 (a) 성분 100 질량부에 대해, (e) 0.1 ~ 20 질량부의  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-O-CO-C(CH}_3)=\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-O-CO-CH=CH}_2$ , 및  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}$  (좌측에 기재된  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  는 에폭시기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 유기 규소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 촉매가 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 금속 알콕사이드 및 상기 일반식 (4) 로 나타내는 금속 알콕사이드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 금속 알콕사이드인 조성물.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(a) 폴리오르가노실록산이 상기 실란을 화합물, 상기 알콕실란 화합물, 상기 촉매, 그리고 수산화칼륨 및 수산화나트륨을 혼합하고, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 중합시키는 방법으로 얻어진 것임을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(a) 성분 100 질량부에 대해, 50 ~ 200 질량부의 (d) 실리콘 레진을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 조성물을 유리 기판에 코트하고, 50 ~ 150°C 에서 1 분 ~ 30 분간 가열하여 조성물 부착 유리 기판을 얻는 단계와, 그 조성물 부착 유리 기판의 그 조성물면에, 별도로 준비한 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 조성물을 채운 성형물용의 형의 개구부를 대고 누르는 단계와, 그 유리 기판측으로부터 노광하는 단계와, 그 성형물의 형을 그 유리 기판으로부터 박리하는 단계와, 150°C ~ 250°C 의 온도에서 0.5 시간 ~ 2 시간 가열하는 단계를 순차적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라스틱 렌즈 또는 액정 편광판용 광학 소자의 제조 방법.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 조성물을 유리 기판 또는 실리콘 기판에 코트하고, 50 ~ 150°C 에서 1 분 ~ 30 분간 가열하여 조성물 부착 유리 기판 또는 실리콘 기판을 얻는 단계와, 마이크로 플라스틱 렌즈의 원 패턴으로 이루어지는 복수 장의 마스크로, 각 마스크에는 얼라이언트 마크가 있고, 각 렌즈 패턴에 대해 직경이 상이한 동심원 패턴으로 되어 있는 복수 장의 마스크를 사용하여, 현상 깎기 후의 잔막 포화 최저 노광량 ÷ 마스크 장 수의 일정 광량으로 원 직경이 작은 마스크로부터 순서대로 마스크 1 장씩 자외선을 복수회 노광하는 단계와, 노광 후에 현상하는 단계와, 현상 후 150°C ~ 250°C 의 온도에서 0.5 시간 ~ 2 시간 가열하는 단계를 순차적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라스틱 렌즈의 제조 방법.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 조성물을 기재 상에 도포하는 것을 특징으로 하는 폴리오르가노실록산막의 형성 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 기재된 방법에 의해 얻어지는 폴리오르가노실록산막을, 활성 광선의 조사 및 가열로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방법에 의해 경화시킨 것을 특징으로 하는 폴리오르가노실록산 경화막.

**청구항 11**

금속 배선을 포함하는 기재 상 또는 금속 배선을 포함하지 않는 기재 상에 제 9 항에 기재된 방법에 의해 폴리오르가노실록산막을 형성하는 공정, 패터닝 마스크를 개재하여 그 막에 활성 광선을 조사하고 노광부를 광 경화시키는 공정, 현상액을 사용하여 그 막의 미경화 부분을 제거하는 공정, 기재마다 가열하는 공정으로 이루어지는 폴리오르가노실록산 경화 릴리프 패턴의 형성 방법.

**청구항 12**

제 11 항에 기재된 방법에 의해 얻어지는 폴리오르가노실록산 경화 릴리프 패턴.

**청구항 13**

제 10 항에 기재된 경화막을 포함하는 반도체 장치.

**청구항 14**

제 12 항에 기재된 경화 릴리프 패턴을 포함하는 반도체 장치.

**청구항 15**

집적 회로가 형성된 결정 기관 상에 형성된 마이크로 구조체와, 상기 마이크로 구조체를 피복하기 위한 패키지재와, 상기 패키지재를 상기 마이크로 구조체 상에 지지하기 위한 스페이서재를 갖는 반도체 장치에 있어서, 상기 스페이서재가 제 10 항에 기재된 경화막인 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,  
집적 회로가 포토 다이오드를 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서,  
마이크로 구조체가 마이크로 렌즈인 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

**청구항 18**

마이크로 구조체 상에 직접 또는 박막층을 통하여 폴리오르가노실록산막을 형성하는 공정, 패터닝 마스크를 개재하여 그 막에 활성 광선을 조사하고 노광부를 광 경화시키는 공정, 현상액을 사용하여 그 막의 미경화 부분을 제거하는 공정, 기재마다 가열하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제 15 항에 기재된 반도체 장치를 제조하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 전자 부품의 절연 재료나 반도체 장치에 있어서의 표면 보호막, 층간 절연막, a 선 차폐막 등의 형성, 및 이미지 센서나 마이크로 머신, 또는 마이크로 액추에이터를 탑재한 반도체 장치 등에 사용되는 수지 조성물, 및 그것을 사용하여 제조되는 반도체 장치 등에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, UV-i 선에서의 감광 특성이 우수하고, 250℃ 이하에서의 저온 경화가 가능하며, 이 가열 경화 과정에서의 체적 수축이 매우 작고, 또한 가열 경화 후의 수지 구조체 및 수지막에 있어서 우수한 투명성과 저디가스(degas)성을 고레벨로 달성시킬 수 있고, 또한 원하는 바에 따라 소프트베이크 후의 도막을 탭 프리로 하는 것도 가능한, 신규 폴리오르가노실록산 조성물 및 이것을 사용하여 제조되는 반도체 장치 등에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 전자 부품의 절연 재료, 그리고 반도체 장치의 표면 보호막, 층간 절연막, 및  $\alpha$  선 차폐막 등의 용도에는 우수한 내열성과 전기 특성, 기계 특성을 겸비하는 폴리이미드 수지가 널리 사용되고 있다. 이 수지는, 통상적으로 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 형태로 제공되고, 이것을 기체에 도포하고, 소프트베이크를 실시하며, 원하는 패턴링 마스크를 개재하여 활성 광선을 조사(노광)하고 현상하고 열 경화 처리를 실시함으로써, 내열성의 폴리이미드 수지로 이루어지는 경화 필름 패턴을 용이하게 형성시킬 수 있다는 특징을 가지고 있다(예를 들어, 특허 문헌 1 참조).
- [0003] 최근, 반도체 장치의 제조 공정에서는 주로 구성 요소의 재질이나 구조 설계상의 이유에서, 상기 열 경화 처리를 보다 낮은 온도에서 실시하는 것이 가능한 재료에 대한 요구가 높아지고 있다. 그러나, 종래의 폴리이미드 수지 전구체 조성물의 경우, 경화 처리 온도를 낮추면 열이미드화를 완결시키지 못하고, 각종 경화막 물성이 저하되기 때문에, 경화 처리 온도의 하한은 겨우 300℃ 전후이었다.
- [0004] 또, 최근 반도체 장치의 설계 사상으로서, 종래부터의 다층 고밀도화의 흐름과 동시에 전기 저항과 여기에 수반되는 저항 노이즈, 저항 발열 등을 저감하는 목적으로, 필요 지점의 배선 단면을 대면적화하는 시도가 이루어지고 있다. 특히, 높이 10 마이크로 이상의 「거대 배선」층을 종래의 폴리이미드 전구체 조성물로 피복하여 열 경화하면, 주로 잔존 용매 성분의 휘산에 의해, 40% 전후의 체적 수축을 초래하여 「거대 배선」상과 그 주변에서 큰 단차가 발생하기 때문에, 이것을 보다 균일하고, 또한 평탄하게 피복할 수 있는 재료에 대한 요구도 높다.
- [0005] 특허 문헌 2 에는, 저온 경화가 가능하고, 열 경화 과정에서의 체적 수축이 적은 감광성 실록산계 재료가 개시되어 있는데, 이 개시되어 있는 기술만으로는 전자 부품이나 반도체 장치의 표면 보호막, 층간 절연막,  $\alpha$  선 차폐막 등을 안정적으로 형성시킬 만큼의 성능, 예를 들어 하지(下地) 기체와의 밀착성이나 실용 레벨의 역학 특성 등을 실현시키는 것은 어렵다.
- [0006] 또한, 이 특허 문헌 2 에 개시되어 있는 재료는, 기체 상에 도포 후, 종래의 폴리이미드 전구체 조성물로 실시하는 소프트베이크를 실시하더라도 도막이 텍성과 유동성을 남긴 상태이다. 따라서, 도포 후의 기체와 반송 중인 장치의 접촉에 의한 장치 오염의 염려나, 기체 상에서의 도막의 유동을 방지하기 위해 항상 기체를 수평으로 유지하는 것이 필수적이 되는 등, 공정 상의 새로운 제약을 발생시키는 것을 부정할 수 없다.
- [0007] 즉 저온 경화성이 우수하고, 경화시의 체적 수축이 작으며, 또한 종래의 폴리이미드 전구체를 대체할 수 있을 만큼의 실용적인 성능을 갖는 감광성 막 형성 재료는 여전히 발견되지 않은 것이 현상이다.
- [0008] 한편, 집적 회로 내에 또는 그것과는 별도로, 광학적 기능이나 기계적 기능을 가진 소자를 탑재한 반도체 장치가 실용화되어 있다. 이들의 대부분은, 실리콘 등의 결정 기관에 종래부터 알려진 반도체 프로세스를 사용하여 트랜지스터 등의 소자를 형성한 후, 반도체 장치의 목적에 따른 기능을 가지는 소자(마이크로 구조체)를 형성하고, 이들을 일체로 하여 패키징함으로써 제조된다.
- [0009] 이와 같은 패키지 기술의 예로서, 예를 들어 특허 문헌 3 에는 집적 회로가 형성된 결정 기관 상에 형성된 마이크로 구조체와, 상기 마이크로 구조체를 피복하기 위한 패키지재와, 상기 패키지재를 상기 마이크로 구조체 상에 지지하기 위한 스페이서를 갖는 반도체 장치 및 그 예가 상세하게 개시되어 있다. 특허 문헌 3 에 개시된 기술은, 마이크로 렌즈 어레이, 케미컬 센서 등의 각종 센서, 또는 표면 탄성과 장치 등의 광범위한 반도체 장치에 바람직하게 사용할 수 있는데, 특허 문헌 3 에 기재된 발명을 실시하려면, 패키지재를 마이크로 구조체 상에 지지하기 위한 스페이서가 중요한 역할을 한다. 스페이서에 요구되는 특성으로는 하기의 3 가지가 고려된다.
- [0010] 먼저 첫번째로, 이 스페이서는, 지지체로서 필요한 부분에만 형성되어야 하기 때문에, 그것 자체가 감광성을 갖는 부재로 형성되어 있으면 유리하다. 그 이유는, 스페이서 자체가 감광성을 가지고 있으면, 필요한 부분에만 스페이서를 남기기 때문에, 통상적으로 사용되는 리소그래피 공정과 에칭 공정 중, 후자를 생략할 수 있기 때문이다.
- [0011] 또, 이 스페이서의 주변에는 내열성이 낮은 부재, 예를 들어 에폭시 수지 등의 접착제가 사용되고 있는 것 이외에 그 하부에 위치하는 마이크로 구조체 등도 반드시 내열성이 높다고는 할 수 없다. 그 때문에 두번째로, 이 스페이서를 형성하는 프로세스는 저온일수록 바람직하다고 할 수 있다.
- [0012] 세번째로, 스페이서는 마이크로 구조체를 포함하는 폐쇄된 공간, 특허 문헌 3 의 기체를 인용한다면 「캐비티」를

형성하는 것이기 때문에, 패키지가 완료된 후에 그 중에 포함되는 휘발 성분 등이 잔존하는 것은 바람직하지 않다. 즉, 이 스페이서는 저휘발 성분인 것이 요구된다.

- [0013] 스페이서에는 이상과 같은 특성이 요구된다고 생각되지만, 특허 문헌 3 에는 스페이서에 바람직하게 사용되는 구체적인 부재의 개시는 되어 있지 않다.
- [0014] 특허 문헌 1 : 일본 특허공보 제2826940호
- [0015] 특허 문헌 2 : 유럽 특허공보 제1196478호
- [0016] 특허 문헌 3 : 일본 공표특허공보 2003-516634호

**발명의 상세한 설명**

- [0017] 발명의 개시
- [0018] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0019] 본 발명의 과제는, 최근 전자 부품의 절연 재료나 반도체 장치에 있어서의 표면 보호막, 층간 절연막, α 선 차폐막 등의 형성, 및 이미지 센서나 마이크로 머신, 또는 마이크로 액추에이터를 탑재한 반도체 장치 등에 사용되는 수지 조성물에 대한 요구, 즉 UV-i 선에서의 감광 특성이 우수하고, 250℃ 이하에서의 저온 경화가 가능하며, 이 가열 경화 과정에서 체적 수축이 매우 작고, 또한 가열 경화 후의 수지 구조체 및 수지막에 있어서 우수한 투명성과 저디가스성을 고레벨로 달성시킬 수 있고, 또한 원하는 바에 따라 소프트베이크 후의 코팅막을택 프리로 할 수도 있는, 신규 폴리오르가노실록산 조성물을 실현하는 것에 있다.

- [0020] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0021] 제 1 본 발명은, 하기 (a) ~ (c) 성분을 함유하는 조성물이다.
- [0022] (a) 하기 일반식 (1) 로 나타내는 적어도 1 종의 실란올 화합물, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 적어도 1 종의 알콕시실란 화합물, 그리고 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 금속 알콕사이드, 하기 일반식 (4) 로 나타내는 금속 알콕사이드 및 Ba(OH)<sub>2</sub> 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 촉매를 혼합하고, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 중합되는 방법으로 얻어지는 폴리오르가노실록산 100 질량부.

[0023] [화학식 1]

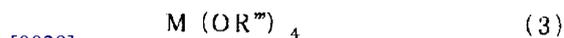


[0025] [화학식 2]



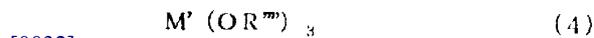
[0027] (R 은 적어도 방향족기를 1 개 함유하는 탄소수 6 ~ 20 의 기이다. R' 는 에폭시기 및 탄소-탄소 이중 결합기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 함유하는 탄소수 2 ~ 17 의 유기기이다. R'' 는 메틸기 또는 에틸기이다)

[0028] [화학식 3]



[0030] (M 은 규소, 게르마늄, 티타늄, 지르코늄 중 어느 하나를 나타내고, R''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다)

[0031] [화학식 4]



[0033] (M' 는 붕소 또는 알루미늄을 나타내고, R'''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다)

[0034] (b) 광 중합 개시제 0.1 ~ 20 질량부.

[0035] (c) 광 중합성의 불포화 결합기를 2 개 이상 갖는, (a) 성분 이외의 화합물 1 ~ 100 질량부.

- [0036] 추가로 상기 (a) 성분 100 질량부에 대해 (e) 밀착체로서 0.1 ~ 20 질량부의  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-O-CO-C(CH}_3)=\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-O-CO-CH=CH}_2$ , 및  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}$  (좌측에 기재된  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  는 에폭시기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 유기 규소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 제 1 본 발명에 기재된 조성물이 바람직하다.
- [0037] 또, 상기 촉매가 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 금속 알콕사이드 및 상기 일반식 (4) 로 나타내는 금속 알콕사이드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 금속 알콕사이드인 제 1 본 발명에 기재된 조성물인 것이 바람직하다.
- [0038] (a) 폴리오르가노실록산이 상기 실란을 화합물, 상기 알콕시실란 화합물, 상기 촉매, 그리고 수산화칼륨 및 수산화나트륨을 혼합하고, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 중합시키는 방법으로 얻어진 것임을 특징으로 하는 제 1 본 발명에 기재된 조성물인 것이 바람직하다.
- [0039] 또, (a) 성분 100 질량부에 대해, 50 ~ 200 질량부의 (d) 실리콘 레진을 함유하는 것을 특징으로 하는 제 1 본 발명에 기재된 조성물인 것이 바람직하다.
- [0040] 제 2 본 발명은, 제 1 본 발명에 기재된 조성물을 유리 기판에 코트하고, 50 ~ 150°C 에서 1 분 ~ 30 분간 가열하여 조성물 부착 유리 기판을 얻는 단계와, 그 조성물 부착 유리 기판의 그 조성물면에, 별도로 준비한 제 1 본 발명에 기재된 조성물을 채운 성형물용의 형(型)의 개구부를 대고 누르는 단계와, 그 유리 기판측으로부터 노광하는 단계와, 그 성형물의 형을 그 유리 기판으로부터 박리하는 단계와, 150°C ~ 250°C 의 온도에서 0.5 시간 ~ 2 시간 가열하는 단계를 순차적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라스틱 렌즈 또는 액정 편광판용 광학 소자의 제조 방법이다.
- [0041] 제 3 본 발명은, 제 1 본 발명에 기재된 조성물을 유리 기판 또는 실리콘 기판에 코트하고, 50 ~ 150°C 에서 1 분 ~ 30 분간 가열하여 조성물 부착 유리 기판 또는 실리콘 기판을 얻는 단계와, 마이크로 플라스틱 렌즈의 원패턴으로 이루어지는 복수 장의 마스크로, 각 마스크에는 얼라이언트 마크가 있고, 각 렌즈 패턴에 대해 직경이 상이한 동심원 패턴으로 되어 있는 복수 장의 마스크를 사용하여, 현상 깎기 후의 잔막 포화 최저 노광량 ÷ 마스크 장 수의 일정 광량으로 원 직경이 작은 마스크로부터 순서대로 마스크 1 장씩 자외선을 복수회 노광하는 단계와, 노광 후에 현상하는 단계와, 현상 후 150°C ~ 250°C 의 온도에서 0.5 시간 ~ 2 시간 가열하는 단계를 순차적으로 실시하는 것을 특징으로 하는 마이크로 플라스틱 렌즈의 제조 방법이다.
- [0042] 제 4 본 발명은, 제 1 본 발명에 기재된 조성물을 기재 상에 도포하는 것을 특징으로 하는 폴리오르가노실록산막의 형성 방법이다.
- [0043] 제 5 본 발명은, 제 4 본 발명에 기재된 방법에 의해 얻어지는 폴리오르가노실록산막을, 활성 광선의 조사 및 가열로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 방법에 의해 경화시킨 것을 특징으로 하는 폴리오르가노실록산 경화막이다.
- [0044] 제 6 본 발명은, 금속 배선을 포함하는 기재 상 또는 금속 배선을 포함하지 않는 기재 상에 제 4 본 발명에 기재된 방법에 의해 폴리오르가노실록산막을 형성하는 공정, 패터닝 마스크를 개재하여 그 막에 활성 광선을 조사하고 노광부를 광 경화시키는 공정, 현상액을 사용하여 그 막의 미경화 부분을 제거하는 공정, 기재마다 가열하는 공정으로 이루어지는 폴리오르가노실록산 경화 릴리프 패턴의 형성 방법이다.
- [0045] 제 7 본 발명은, 제 6 본 발명에 기재된 방법에 의해 얻어지는 폴리오르가노실록산 경화 릴리프 패턴이다.
- [0046] 제 8 본 발명은, 제 5 본 발명에 기재된 경화막을 포함하는 반도체 장치이다.
- [0047] 제 9 본 발명은, 제 7 본 발명에 기재된 경화 릴리프 패턴을 포함하는 반도체 장치이다.
- [0048] 제 10 본 발명은, 집적 회로가 형성된 결정 기판 상에 형성된 마이크로 구조체와, 상기 마이크로 구조체를 피복하기 위한 패키징재와, 상기 패키징재를 상기 마이크로 구조체 상에 지지하기 위한 스페이서재를 갖는 반도체 장치에 있어서, 상기 스페이서재가 제 5 본 발명에 기재된 경화막인 것을 특징으로 하는 반도체 장치이다.
- [0049] 제 11 본 발명은, 집적 회로가 포토 다이오드를 포함하는 것을 특징으로 하는 제 10 본 발명에 기재된 반도체 장치이다.
- [0050] 제 12 본 발명은, 마이크로 구조체가 마이크로 렌즈인 것을 특징으로 하는 제 10 본 발명 또는 제 11 본 발명에 기재된 반도체 장치이다.

[0051] 제 13 본 발명은, 마이크로 구조체 상에 직접 또는 박막층을 통하여 폴리오르가노실록산막을 형성하는 공정, 패턴닝 마스크를 개재하여 그 막에 활성 광선을 조사하고 노광부를 광 경화시키는 공정, 현상액을 사용하여 그 막의 미경화 부분을 제거하는 공정, 기재마다 가열하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제 10 본 발명 내지 제 12 본 발명 중 어느 한 항에 기재된 반도체 장치를 제조하는 방법이다.

[0052] 발명의 효과

[0053] 본 발명의 조성물은, UV-i 선에서의 감광 특성이 우수하고, 250℃ 이하에서의 저온 경화가 가능하며, 이 가열 경화 과정에서의 체적 수축을 매우 작게 하는 것을 가능하게 한다. 또, 본 발명의 경화 릴리프 패턴의 형성 방법은 우수한 투명성 및 저디가스성을 고레벨로 달성할 수 있는 경화 릴리프 패턴을 기판 상에 용이하게 형성하는 것을 가능하게 한다. 또한, 본 발명의 반도체 장치의 제조 방법은 우수한 투명성, 고내열성 및 저디가스를 동시에 달성하는 경화 릴리프 패턴을 갖는 반도체 장치의 제조를 가능하게 한다.

**실시예**

[0185] 다음으로, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 설명한다.

[0186] [합성예 1]

[0187] (폴리오르가노실록산 P-1 의 합성)

[0188] 수냉 콘덴서 및 진공 시일이 부착된 교반 날개를 장착한 용량 2 리터의 환저 플라스크에, 디페닐실란디올 (이하 DPD) 540.78g (2.5mol), 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 (이하 MEMO) 577.41g (2.325mol), 테트라-iso프로폭시탄 (이하 TIP) 24.87g (0.0875mol) 을 주입하고, 교반을 개시하였다. 이것을 오일 베스에 침지시키고 가열 온도를 120℃ 로 설정하여, 실온으로부터 가열을 개시하였다. 도중에 중합 반응의 진행에 수반되어 발생하는 메탄올을 수냉 콘덴서로 환류시키면서, 반응 용액 온도가 일정해질 때까지 반응시키고, 그 후 추가로 30 분간 가열 교반을 계속하였다.

[0189] 그 후, 콜드 트랩과 진공 펌프에 접속된 호스를 장착하고, 오일 베스를 사용하여 80℃ 에서 가열하면서 강교반하고, 메탄올이 돌비되지 않을 정도로 서서히 진공도를 올려감으로써 메탄올을 증류 제거하여, 폴리오르가노실록산 P-1 (23℃ 에 있어서의 점도 100 포이즈) 을 얻었다.

[0190] [합성예 2]

[0191] (폴리오르가노실록산 P-2 의 합성)

[0192] 수냉 콘덴서 및 진공 시일이 부착된 교반 날개를 장착한 용량 2 리터의 환저 플라스크에, DPD 를 432.62g (2.0mol), MEMO 를 495.71g (1.996mol), TIP 를 0.568g (0.002mol), 수산화나트륨을 0.16g (0.004mol) 을 주입하고, 교반을 개시하였다. 이것을 오일 베스에 침지시키고 가열 온도를 80℃ 로 설정하여, 실온으로부터 가열을 개시하였다. 도중에 중합 반응의 진행에 수반되어 발생하는 메탄올을 수냉 콘덴서로 환류시키면서, 반응 용액 온도가 일정해질 때까지 반응시키고, 그 후 추가로 30 분간 가열 교반을 계속하였다.

[0193] 그 후, 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 이온 교환 수지 (오르가노 (주) 제조 앰버리스트 15, 건조 중량 40g 을 메탄올로 팽윤·세정한 것) 를 충전한 유리 칼럼에 통액시켜, 나트륨 이온을 제거하였다.

[0194] 이것을 진공 시일이 부착된 교반 날개 및 콜드 트랩과 진공 펌프에 접속된 호스를 장착한 환저 플라스크로 옮겨, 80℃ 로 가열한 오일 베스에 침지시키고 강 교반하면서, 메탄올이 돌비되지 않을 정도로 서서히 진공도를 올려감으로써 메탄올을 증류 제거하여, 폴리오르가노실록산 P-2 (23℃ 에 있어서의 점도 50 포이즈) 를 얻었다.  
ICP-MS 이온 분석의 결과, P-2 중의 나트륨 이온 농도는 1ppm 미만이었다.

[0195] [합성예 3]

[0196] (폴리오르가노실록산 P-3 의 합성)

[0197] 합성예 1 에 있어서의 TIP 를 테트라-iso프로폭시지크로늄으로 한 것 이외에는 합성예 1 과 동일하게 하여 폴리오르가노실록산 P-3 (23℃ 에 있어서의 점도 78 포이즈) 을 얻었다.

[0198] [합성예 4]

[0199] (폴리오르가노실록산 P-4 의 합성)

- [0200] 합성에 1 에 있어서의 MEMO 를 565.0g (2.275mol), TIP 를 트리-iso프로폭시알루미늄 30.63g (0.15mol) 으로 한 것 이외에는 합성에 1 과 동일하게 하여 폴리오르가노실록산 P-4 (23℃ 에 있어서의 점도 122 포이즈) 를 얻었다.
- [0201] [합성에 5]
- [0202] (폴리오르가노실록산 P-5 의 합성)
- [0203] 합성에 2 에 있어서의 MEMO 를 496.7g (2.0mol) 으로 하고, TIP 를 첨가하지 않고, 수산화나트륨만을 촉매로 하여 중합한 것 이외에는 합성에 2 와 동일한 조작을 실시하여, 폴리오르가노실록산 P-5 (메탄올 증류 제거 직후의 23℃ 에서의 점도 52 포이즈) 를 얻었다. 이것은 이온 교환 처리 전부터 약간 백탁한 상태였지만, 메탄올 증류 제거 후에는 더욱 백탁화가 진행되어, 실온에서 하루 동안 방치한 후에는 백색 미분 결정상의 침전을 수반하였다. 또, 합성에 2 와 동일하게 한 ICP-MS 이온 분석의 결과, P-5 중의 나트륨 이온 농도는 1ppm 미만이었다.
- [0204] [합성에 6]
- [0205] (폴리아미드 P-6 의 합성)
- [0206] 용량 5ℓ 의 세퍼러블 플라스크에 디페닐에테르-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물 310.22g (1.00mol), 2-히드록시에틸메타크릴레이트 270.69g (2.08mol), 피리딘 158.2g (2.00mol), 감마부티로락톤 1000g 을 투입, 혼합하고, 상온에서 16 시간 교반 방치하였다. 여기에 디시클로헥실카르보디이미드 400.28g (1.94mol) 을 감마부티로락톤 400g 에 용해 희석시킨 것을 빙랭하에서, 30 분 정도에 걸쳐 적하 투입하고, 계속해서 4,4'-디아미노디페닐에테르 185.97g (0.93mol) 을 감마부티로락톤 650g 에 분산시킨 것을 60 분 정도에 걸쳐 첨가하였다. 빙랭인 상태에서 3 시간 교반하고, 그 후 에탄올을 50g 첨가하여 빙랭 바스를 떼어내고, 추가로 1 시간 교반 방치하였다. 상기 프로세스에서 석출된 고형분 (디시클로헥실우레아) 을 가압 여과 분리한 후, 반응액을 40ℓ 의 에탄올에 적하 투입하고, 그 때 석출되는 중합체를 분리, 세정하여, 50℃ 에서 24 시간 진공 건조시킴으로써 폴리아미드 P-6 을 얻었다. 폴리스티렌 환산 GPC 중량 평균 분자량 (테트라히드로푸란 중) 은 25500 이었다.
- [0207] [실시에 1]
- [0208] (폴리오르가노실록산 조성물 C-1 의 조제)
- [0209] 합성에 1 에서 얻어진 폴리오르가노실록산 P-1 을 100 질량부, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 을 4 질량부, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논을 1 질량부, 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트 (테트라메틸렌글리콜 유닛 수 8 ; 닛폰 유지 제조 PDT-650) 를 10 질량부, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 5 질량부, 각각 계량 혼합하고, 구멍 직경 0.2 마이크론의 테플론 (등록 상표) 제조 필터로 여과하여, 바니시상의 폴리오르가노실록산 조성물 C-1 을 얻었다.
- [0210] [실시에 2]
- [0211] (폴리오르가노실록산 조성물 C-2 의 조제)
- [0212] 합성에 1 에서 얻어진 폴리오르가노실록산 P-1 을 100 질량부, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 을 4 질량부, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논을 1 질량부, 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트 (테트라메틸렌글리콜 유닛 수 8 ; 닛폰 유지 제조 PDT-650) 를 30 질량부, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란을 10 질량부, 실리콘 레진 (토오레·다우코닝 제조 217 플레이크) 을 150 질량부, N-메틸-2-피롤리돈을 40 질량부, 각각 계량 혼합하고, 구멍 직경 0.2 마이크론의 테플론 (등록 상표) 제조 필터로 여과하여, 바니시상의 폴리오르가노실록산 조성물 C-2 를 얻었다.
- [0213] [실시에 3]
- [0214] (폴리오르가노실록산 조성물 C-3 의 조제)
- [0215] 폴리오르가노실록산으로서 합성에 2 의 P-2 를 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 폴리오르가노실록산 C-3 을 얻었다.
- [0216] [실시에 4]

- [0217] (폴리오르가노실록산 조성물 C-4 의 조제)
- [0218] 폴리오르가노실록산으로서 합성에 3 의 P-3 을 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 폴리오르가노실록산 C-4 를 얻었다.
- [0219] [실시예 5]
- [0220] (폴리오르가노실록산 조성물 C-5 의 조제)
- [0221] 폴리오르가노실록산으로서 합성에 4 의 P-4 를 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 폴리오르가노실록산 C-5 를 얻었다.
- [0222] [비교예 1]
- [0223] (폴리오르가노실록산 조성물 C-6 의 조제)
- [0224] 폴리오르가노실록산으로서 합성에 5 의 P-5 를 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 계량 혼합하였다. 그 후 구멍 직경 0.2 미크론의 테플론 (등록 상표) 제조 필터로 여과하려고 하였으나, 도중에 폴리오르가노실록산 P-5 에서 유래되는 백탁 성분이 원인이라고 생각되는 막힘을 일으켜, 여과가 불가능해져 그 후의 조작을 단념하였다.
- [0225] [비교예 2]
- [0226] (폴리오르가노실록산 조성물 C-7 의 조제)
- [0227] 실시예 1 의 조성으로부터 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트 (테트라메틸렌글리콜 유닛 수 8 ; 닛폰 유 지 제조 PDT-650) 를 제외한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 바니시상의 폴리오르가노실록산 조성물 C-7 을 얻었다.
- [0228] [비교예 3]
- [0229] (감광성 폴리아미드 조성물 C-8 의 조제)
- [0230] 합성에 6 에서 얻어진 감광성 폴리아미드 P-6 을 100 질량부, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심 4 질량부, 1-페닐-5-메르캅토-1,2,3,4-테트라졸 1 질량부, N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린 3 질량부, N-니트로소디페닐아민 0.05 질량부, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 4 질량부, N-메틸-2-피롤리돈 240 질량부를 혼합 용해시켜, 구멍 직경 0.2 미크론의 테플론 (등록 상표) 필터로 여과하여, 바니시상의 감광성 폴리아미드 조성물 C-8 을 얻었다.
- [0231] (택성 평가)
- [0232] 본 발명의 실시예, 비교예에서 얻어진 바니시상의 감광성 조성물을 스핀 코터 (토요 일렉트론 제조 형식명 크린 트랙 마크 7) 를 사용하여 5 인치 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 125℃ 에서 12 분간 소프트베이크하여, 초기 막두께 44 미크론의 도막을 얻었다.
- [0233] 이 도막을 손끝으로 만져, 택성 (끈적임) 의 정도를 평가하였다. 평가의 기준으로는 소프트베이크 전과 동등 레벨의 끈적임인 경우를 「×」, 만졌을 때에 점착성이 있고, 접촉 자국이 명확하게 남는 경우를 「△」, 경미한 접촉 자국이 남거나 또는 남지 않는 경우를 「○」로 한 3 단계로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0234] (리소그래피 평가)
- [0235] 상기와 동일하게 하여 얻은 도막에, i 선 스테퍼 노광기 (니콘 제조 형식명 NSR2005i8A) 에 의해, CMOS 이미지 센서의 렌즈 어레이 보호용 스페이스 구조를 본뜬 격자상 패턴을 디자인한 평가용 포토마스크를 통해, 노광량을 100 ~ 900mJ/cm<sup>2</sup> 의 범위에서 가로 방향으로 100mJ/cm<sup>2</sup> 씩, 포커스를 16 미크론에서 32 미크론의 범위에서 세로 방향으로 2 미크론씩, 각각 단계적으로 변화시켜 노광하였다. 노광으로부터 30 분 후, 실시예 1 ~ 5 및 비교예 2 ~ 3 의 조성물로부터 얻어진 도막에 관해서는, 현상액으로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 사용하여, 미노광부가 완전하게 용해 소실될 때까지의 시간에 1.4 를 곱한 시간의 회전 스프레이 현상을 실시하고, 계속해서 이소프로판올로 10 초간 회전 스프레이 린스하여 격자상의 릴리프 패턴을 얻었다. 비교예 3 의 조성물로부터 얻어진 도막에 관해서는 현상액으로서 시클로펜타논을, 린스액으로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 사용하여 상기와 동일한 현상, 린스 처리를 실시하여 격자상의 릴리프 패턴을 얻었다.

- [0236] 얻어진 릴리프 패턴을 광학 현미경 하에서 육안으로 관찰하여, 현상 부분의 잔재의 유무 (○ : 잔재 없음, △ : 국소적으로 약간 잔재 있음, × : 잔재 많음), 패턴의 팽윤 유무 (○ : 팽윤 없고 샤프, △ : 국소적으로 약간 팽윤, × : 분명하게 팽윤), 기재로부터의 부상이나 박리 등의 유무 (○ : 부상이나 박리 없음, △ : 국소적으로 약간 부상이나 박리 있음, × : 전체면이나 또는 명확한 부상이나 박리 있음) 를 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0237] (저온 경화 특성 ; 경화 필름의 인장 신도의 평가)
- [0238] 상기 실시예, 비교예의 각 조성물을 상기 서술한 리소그래피 평가와 동일하게 하여 5 인치 실리콘 웨이퍼 상에 알루미늄을 진공 증착한 기재 상에 도포, 소프트베이크한 후, 세로형 큐어로 (코요 사모 시스템 제조, 형식명 VF-2000B) 를 사용하여, 질소 분위기하, 180℃ 에서 2 시간의 가열 경화 처리를 실시하여, 경화 후 막두께 15μm 의 수지막을 제조하였다. 이 수지막을 다이싱소 (디스코 제조, 형식명 DAD-2H/6T) 를 사용하여 3.0mm 폭으로 컷하고, 10% 염산 수용액에 침지시켜 실리콘 웨이퍼 상으로부터 박리하여, 직사각형의 필름 샘플로 하였다.
- [0239] 이 필름 샘플을 23℃, 55%RH 의 분위기에 24 시간 방치한 후, ASTM D-882-88 에 준거한 텐실론에 의한 인장 시험을 실시하여 신도를 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0240] (디가스성 5% 중량 감소 온도 및 150℃ 균열 중량 감소율의 평가)
- [0241] 상기 인장 신도 평가용으로 조정된 직사각형의 필름 샘플을 사용하여 2 개의 방법에 의해 디가스성을 평가하였다. 모든 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0242] 1) 5% 중량 감소 온도
- [0243] 열 중량 감소 측정 장치 (시마즈 제조, 형식명 TGA-50) 를 사용하여 5% 의 중량 감소를 지시하는 온도를 측정하였다. 측정 조건은 측정 온도 범위 25℃ ~ 450℃, 승온 속도 10℃ /min, 질소 분위기이다.
- [0244] 2) 150℃ 균열 중량 감소율
- [0245] 동일하게 TGA-50 을 사용하여 150℃ 균열 처리시에 있어서의 중량 감소율 (단위%) 을 측정하였다. 측정 조건은 150℃ 까지의 승온 속도 10℃ /min, 150℃ 에서의 균열 처리 시간 22 시간, 질소 분위기이다.
- [0246] (가열 경화시의 체적 수축률의 평가)
- [0247] 상기 인장 신도 평가용 샘플을 제조할 때에 실시한, 세로형 큐어를 사용한 180℃ 에서 2 시간의 가열 경화 처리 (큐어) 의 전후에서의 도막의 두께를 측정 단차계 (KLA 텐콜 제조, 형식명 P-15) 로 측정하고, 그 변화율 (잔막률, 단위%) 을 산출하여, 체적 수축률의 지표로 하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0248] (투명성의 평가)
- [0249] 두께 1mm, 40mm 사방의 석영판에 상기 실시예, 비교예의 조성물을 간이 스핀 코터로 균일하게 도포하고, 125℃ 에서 6 분간 소프트베이크하여, 브로드 밴드 노광기 (케논 제조, 형식명 PLA-501) 를 사용하여 전면 노광하였다. 이것에 인장 신도 평가용 샘플 제조시와 동일한 방법으로 180℃ 에서 2 시간의 가열 경화 처리를 실시하여, 막두께 10 마이크론 전후의 가열 경화막을 얻었다. 이것의 가열 경화 막두께 10 마이크론당 파장 600nm 에서의 광 투과율을 자외 가시 분광 광도계 (시마즈 제조, UV1600PC) 로 측정, 산출하여, 투명성의 지표로 하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 1

	택성	리소그래픽 특성		
		현상부 잔재	패턴 팽윤	패턴들뜸박리
실시예1	×	○	○	○
실시예2	○	○	○	○
실시예3	○	○	○	○
실시예4	○	○	○	○
실시예5	○	○	○	○
비교예1	-	-	-	-
비교예2	×	△	△	×
비교예3	○	○	○	○

[0250]

표 2

	저온경화성: 신도 (%)	디가스성		체적수축률: 큐어후의 잔막률 (%)	투명성:막두께 10 마이크론 당 광 투과율 (%)
		5% 중량감소 온도 (°C)	150°C 균열 중량 감소율 (%)		
실시에 1	15	356	0.3	95	100
실시에 2	24	349	0.5	98	100
실시에 3	21	351	0.4	99	100
실시에 4	19	345	0.3	98	99.9
실시에 5	20	349	0.2	98	100
비교예 1	-	-	-	-	-
비교예 2	3	350	0.3	94	99.9
비교예 3	측정불능	249	5.2	72	81.2

[0251]

[0252]

본 발명의 실시예는 우수한 리소그래피 특성과 저온 경화 특성을 나타내고, 가열 경화시의 체적 수축이 매우 작으며, 또 가열 경화 후에도 우수한 투명성과 저디가스성을 고레벨로 달성한다. 또한, 실시예 1 과 실시예 2 ~ 5 의 소프트베이크 후의 도막의택성을 비교하면, 원하는 바에 따라 소프트베이크 후의 도막을택 프리로 할 수도 있다.

[0253]

비교예 1 은 폴리오르가노실록산의 중합시에 촉매로서 수산화나트륨만을 사용한 경우인데, 중합시에 계가 백탁되고, 이로 인해 바니시상 조성물도 여과가 불가능하여, 실용 불가능하다.

[0254]

비교예 2 는 본 발명의 필수 성분인 (C) 광 중합성의 불포화 결합기를 2 개 이상 갖는, (a) 성분 이외의 화합물을 적용하지 않는 경우인데, 리소그래피 특성은 물론 저온 경화성도 본 발명보다 떨어진다.

[0255]

비교예 3 은 종래부터 이용되고 있는 일반적인 감광성 폴리이미드 (폴리이미드 전구체) 의 예인데, 저온 경화 특성, 디가스성, 체적 수축, 투명성 중 어느 것을 취하더라도 본 발명과는 거리가 멀어, 본 발명의 우위성은 명백하다. 본 발명의 오르가노실록산 조성물은 전자 부품의 절연 재료나 반도체 장치에 있어서의 표면 보호막, 층간 절연막, a 선 차폐막 등의 형성 및 이미지 센서나 마이크로 머신, 또는 마이크로 액추에이터를 탑재한 반도체 장치 등 및 그 형성에 사용되는 수지 조성물로서 바람직하다.

[0256]

[실시에 6]

[0257]

1) DPD 와 MEMO 를 1 대 1 몰로 반응시켜 감광성 수지로 한 독일 Fraunhofer ISC 사에서 얻은 ORMOCER (등록 상표) ONE (ORMOCER ONE 합성의 반응 온도는 80°C, 반응 시간은 15 분, 촉매는 Ba(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 를 0.002몰) 에, 광 중합 개시제 IRGACURE369 0.1 질량% (치바가이기사 제조) 와 폴리에틸렌옥사이드비스페놀 A 디메타크릴레이트 (닛폰 유지 (주) 제조, 상품명 ; 내열성 브렌마 PDBE450) 를 20 질량% 를 첨가 혼합하고, 0.2µm 의 필터로 여과한 후, 감광성 수지 조성물로 한다. 최종 점도로는 15 포이즈이다.

[0258]

2) 그 조성물을 무알칼리 유리 (두께 0.7mm, 가로 세로 10cm × 10cm, 코닝 제조) 상에 스핀 코트 조건 1000rpm 으로 30 초간 스핀 코트하여 30µm 두께의 스핀 코트막을 얻었다. 이 스핀 코트막을 120°C 에서 5 분간 프리 베이크하여, 잔존 휘발 성분을 제거하였으나, 이 때 막의 수축도 평탄성 저하도 없었다.

[0259]

3) 마스크없이 전면 (前面) 에서부터, 400mJ/cm<sup>2</sup> 의 광량으로 UV 노광 (파장 365nm) 을 실시하여 가교 반응시켰다.

[0260]

4) 마지막으로 N<sub>2</sub> 중에서 250°C 에서 2 시간 큐어를 실시하여 경화 완료시켰다. 이 때, 실록산 구조를 갖는 유기 무기 감광성 수지는 SiO<sub>2</sub> 나노 사이즈 입자가 열처리 전부터 응집되어 있기 때문에, 열 경화 처리를 실시해도 막수축은 발생되지 않고, 매우 평탄한 막구조를 유지하고 있었다.

[0261]

[실시에 7]

[0262]

1) 실시예 6 과 동일한 ORMOCER (등록 상표) ONE 에, 광 중합 개시제 IRGACURE369 0.1 질량% (치바가이기사 제조) 와 폴리에틸렌옥사이드비스페놀 A 디메타크릴레이트 (닛폰 유지 (주) 제조, 상품명 ; 내열성 브렌마 PDBE450) 20 질량% 와 MEMO 3 질량% 를 첨가 혼합하고, 0.2µm 의 필터로 여과한 후, 감광성 수지 조성물로 한다. 최종 점도로는 15 포이즈이다.

- [0263] 2) 이 스핀 코트막을 120℃ 에서 5 분간 프리베이크하여 잔존 휘발 성분을 제거하였으나, 이 때 막의 수축도 평탄성 저하도 없었다.
- [0264] 3) 마스크없이 전면에서부터, 400mJ/cm<sup>2</sup> 의 광량으로 UV 노광 (파장 365nm) 을 실시하여 가교 반응시켰다.
- [0265] 4) 마지막으로 N<sub>2</sub> 중에서 250℃ 에서 2 시간 큐어를 실시하여 경화 완료시켰다. 이 때, 실록산 구조를 갖는 유기 무기 감광성 수지는 SiO<sub>2</sub> 나노 사이즈 입자가 열처리 전부터 응집되어 있기 때문에, 열 경화 처리를 실시해도 막수축은 발생되지 않고, 매우 평탄한 막구조를 유지하고 있었다.
- [0266] [비교예 4]
- [0267] 1) 실시예 6 에 있어서, 폴리에틸렌옥사이드비스페놀 A 디메타크릴레이트 (닛폰 유지 (주) 제조, 상품명 ; 내열성 브렌마 PDBE450) 를 첨가 혼합하지 않는 것 이외는, 동일하게 실시하여, 감광성 수지 조성물을 얻었다. 최종 점도로는 15 포이즈이었다.
- [0268] 2) 이 스핀 코트막을 120℃ 에서 5 분간 프리베이크하여 잔존 휘발 성분을 제거하였으나, 이 때 막의 수축도 평탄성 저하도 없었다.
- [0269] 3) 마스크없이 전면에서부터 400mJ/cm<sup>2</sup> 의 광량으로 UV 노광 (파장 365nm) 을 실시하여 가교 반응시켰다.
- [0270] 4) 마지막으로 N<sub>2</sub> 중에서 250℃ 에서 2 시간 큐어를 실시하여 경화 완료시켰다. 이 때, 실록산 구조를 갖는 유기 무기 감광성 수지는 SiO<sub>2</sub> 나노 사이즈 입자가 열처리 전부터 응집되어 있기 때문에, 열 경화 처리를 실시해도 막수축은 발생하지 않고, 매우 평탄한 막구조를 유지하고 있었다.
- [0271] 실시예 6, 7, 및 비교예 4 에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여, 이하의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 정리하여 표 3 에 나타낸다.
- [0272] <밀착력 평가 방법>
- [0273] Cu 스퍼터막이 형성된 Si 웨이퍼 상에 각 실시예 6 ~ 7 및 비교예 4 의 1) ~ 4) 에서 막 형성 후, 크로스컷 테이프 박리 시험 (JIS K5400) 에서, 크로스컷 가이드 1.0 을 사용하여 가로 세로 1mm 의 정사각형 100 개가 생기도록 커터 나이프로 자국을 내고, 위에서부터 셀로판 테이프를 붙인 후 박리하여, 셀로판 테이프에 부착되지 않고 기판 상에 남은 정사각형의 수를 셈으로써 밀착성을 평가하였다.
- [0274] 이 경우의 밀착력은 100 개 남았을 경우 60Mpa, 50 개 부근인 경우 30Mpa, 10 개 이하인 경우 10Mpa 에 상당한다.
- [0275] <파단점 신도 평가 방법>
- [0276] Al 스퍼터막이 형성된 Si 웨이퍼 상에 각 실시예 6 ~ 7 및 비교예 4 의 1) ~ 4) 에서 막 형성 후, 다이싱소 (디스코 제조 형식명 DAD-2H/6T) 를 사용하여 3.0mm 폭으로 컷하고, 10 질량% 염산수에 침지시키고, 실리콘 웨이퍼 상으로부터 박리하여, 직사각형 형상의 필름 샘플로 하였다. 인장 파단 변형 시험 (JIS K7161) 에서, 측정 장치 (ORIENTEC 제조 텐실론 형식 UTM-II-20) 에 세트하고, 척 사이 거리 50mm, 인장 속도 40mm/분으로 측정하였다.
- [0277] <내습성 시험>
- [0278] 실시예 6 ~ 7 및 비교예 4 의 유리 기판 상에 막 형성한 수지에 대해, 향온 향습 장치 (YAMATO 제조 형식 IW221) 로 온도 60℃, 습도 90% 의 조건으로, 1000 시간까지 스트레스 시험을 실시하여, 스트레스 전후의 광 투과율의 변화 (광 투과 측정기 : 시마즈 제조 UV-3101PC 400nm 파장), 박리, 크랙 등을 평가하였다.

표 3

	실시예 6	실시예 7	비교예 4
파단점 신도	14%	14%	4%
N <sub>2</sub> 중 250℃, 2시간 큐어 후의 크랙	무	무	유
밀착력 평가	30개	100개	30개
내습성 시험	24H 박리	1000H 패스	수시간 박리
내습시험전 투과율 %	98	98	98
내습시험후 투과율 %	박리 때문에 무	97	박리 때문에 무

[0279]

[0280]

표 3 으로부터는, 가교성 모노머를 함유함으로써 파단점 신도가 향상되고, 고온에서도 크랙이나 박리가 발생하지 않는다는 내온도 충격성을 가지며, 내습성이 향상된다는 것을 알 수 있었다. 또, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub> 를 함유함으로써 더욱 내습성이 향상되고, 밀착력이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0281]

[실시예 8]

[0282]

마이크로 플라스틱 렌즈 및 액정 편광판용 광학 소자의 제조 방법

[0283]

마이크로 플라스틱 렌즈 및 액정 편광판용 광학 소자는 금속형의 종류가 상이할 뿐, 제조 방법은 동일하다.

[0284]

1) 유리 기판에 대한 코트 및 가열 단계 : 코닝 제조 무알칼리 유리 기판 (10cm 정사각형, 두께 0.7mm) 상에, 실시예 2 에서 얻어지는 감광성 수지 조성물을 NMP 용제로 70 질량% 첨가하고 희석시킨 후, 2500rpm, 30 초의 조건으로, 스핀 코터를 사용하여 도포한다. 코트한 유리 기판면을 위로 하여 핫 플레이트 상에서 120℃ 에서 5 분간 가열한다. NMP 건조 제거 후의 감광성 수지 조성물의 두께는 1μm 이다.

[0285]

2) 형을 대고 누르는 단계 : 실시예 2 에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 Ni 금속제의 마이크로 플라스틱 렌즈 형 또는 액정 편광판용 광학 소자의 형에 스포이트로 5 방울 적하하고, 가열 처리 후 냉각시킨 유리의 수지 코트면을 아래로 하여, 형 내의 적하 수지에 대고 눌러 밀착시킨다.

[0286]

노광 단계 : 유리 기판과 금속형으로 감광성 수지를 사이에 끼운 상태에서, 유리 기판측으로부터 CANON 제조 근접 노광 장치 미러 프로젝션 얼라이너를 사용하여, 자외선을 전체면 마스크없이 조사한다. i 선 파장 (365nm) 에서의 조사량은 400mJ/cm<sup>2</sup> 이다.

[0287]

3) 형 박리 단계 : 자외선 경화 후, 금속형을 유리 기판으로부터 박리한다.

[0288]

4) 최종 가열 단계 : 큐어 오븐을 사용하여, N<sub>2</sub> 중 250℃ 의 온도에서 2 시간 가열한다.

[0289]

[실시예 9]

[0290]

마스크를 사용한 마이크로 플라스틱 렌즈 제조 방법

[0291]

1) 기판에 대한 코트 및 가열 단계 : 실시예 2 에서 얻어지는 감광성 수지 조성물에 NMP 를 40 질량% 첨가 혼합하고 희석시킨 후, 실리콘 기판 상에 적하하여, 2500rpm, 30 초의 조건으로 스핀 코터를 사용하여 코트한다. 코트한 실리콘 기판면을 위로 하여 핫 플레이트 상에서 120℃ 에서 5 분간 가열한다. NMP 건조 제거 후의 감광성 수지의 두께는 6μm 이다.

[0292]

2) 복수회 노광 단계 : 마이크로 플라스틱 렌즈의 원 패턴으로 이루어지는 3 장의 마스크를 미리 준비한다. Si 웨이퍼 상에서의 렌즈 치수가 직경 2μm, 4μm, 6μm 인 네거티브형 감광 레지스트용 패턴의 렌즈 어레이 (가로 세로 5 개, 합계 25 개) 를 CAD 로 제조하여 마스크로 한다. 원 패턴은, 그 직경이 제일 큰 직경 ÷ 노광 횟수 = 제일 작은 직경이 되도록 제조한다. 또, 각 마스크에는 얼라이먼트 마크가 있고, 각 렌즈 패턴이 직경이 상이한 동심원 패턴으로 되어 있다. 현상 짚기 후의 잔막 포화치가 3μm 이고, 이 때의 필요 최저 노광량이 90mJ/cm<sup>2</sup> 이기 때문에, 90 ÷ 3 = 30mJ/cm<sup>2</sup> 의 일정 광량으로, 동심원 직경이 작은 2μm 의 마스크에서부터 순서대로 동심원에 겹쳐서 자외선 노광한다.

[0293] 3) 현상 단계 : 회전 스프레이법으로 현상한다. 사용되는 현상액으로는 시클로헥사논을 사용하여 20 초간 스프레이 현상하고, 린스액으로서 이소프로필알코올을 사용하여 10 초간 린스한다.

[0294] 4) 최종 가열 단계 : 큐어 오븐을 사용하여, N<sub>2</sub> 중 250℃ 의 온도에서 2 시간 가열한다.

**산업상 이용 가능성**

[0295] 본 발명의 폴리오르가노실록산 조성물은 전자 부품의 절연 재료나 반도체 장치에 있어서의 표면 보호막, 층간 절연막, α 선 차폐막 등의 형성 및 이미지 센서나 마이크로 머신 또는 마이크로 액추에이터를 탑재한 반도체 장치 등 및 그 형성에 사용되는 수지 조성물로서 바람직하게 이용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0054] 도 1 은 노광 장치에서의 노광 설정치와 그 때의 현상 후의 잔막 두께의 상관을 나타낸 도면이다.

[0055] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0056] 이하, 본 발명의 조성물을 구성하는 각 성분 에 대해, 이하 구체적으로 설명한다.

[0057] (a) 폴리오르가노실록산

[0058] 본 발명의 조성물에 사용되는 폴리오르가노실록산은, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 적어도 1 종의 실란을 화합물과, 동일하게 하기 일반식 (2) 로 나타내는 적어도 1 종의 알콕시실란 화합물과, 동일하게 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 적어도 1 종의 촉매를 혼합하고, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 중합시키는 방법으로 얻어지는 것이다.

[0059] [화학식 5]

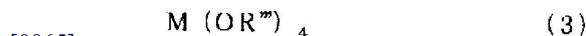


[0061] [화학식 6]



[0063] (R 은 적어도 방향족기를 1 개 함유하는 탄소수 6 ~ 20 의 기이다. R' 는 에폭시기 및 탄소-탄소 이중 결합기를 적어도 1 개 함유하는 탄소수 2 ~ 17 의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 함유하는 유기기이다. R'' 는 메틸기 또는 에틸기이다)

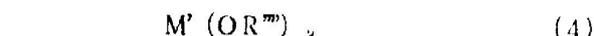
[0064] [화학식 7]



[0066] (M 은 규소, 게르마늄, 티타늄, 지르코늄 중 어느 하나를 나타내고, R''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다)

[0067] 이 때, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 촉매의 전부, 또는 그 일부를 하기 일반식 (4) 로 나타내는 적어도 1 종의 촉매로 치환해도 된다.

[0068] [화학식 8]



[0070] (M' 는 붕소 또는 알루미늄을 나타내고, R'''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다)

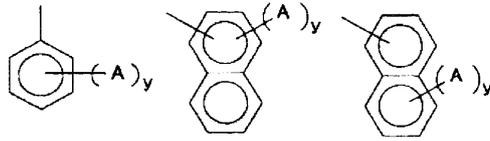
[0071] 또, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 촉매의 전부, 또는 그 일부를 Ba(OH)<sub>2</sub> 로 치환해도 된다.

[0072] 그 중에서도, 상기 촉매가 상기 일반식 (3) 및 상기 일반식 (4) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 금속 알콕사이드인 것이 바람직하다.

[0073] 또한, 적극적으로 물을 첨가시키지 않고 폴리오르가노실록산을 중합하는 과정에 있어서, 그 촉매로서 수산화칼륨 및 수산화나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 알칼리 금속 수산화물을 사용할 수도 있다.

[0074] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 실란을 화합물에 있어서, R 은 적어도 방향족기를 1 개 함유하는 탄소수 6 ~ 20 의 기이다. 구체적으로는, 이하의 구조로 나타내는 기 중에서 선택되는 적어도 1 개의 기인 것이 바람직하다.

[0075] [화학식 9]



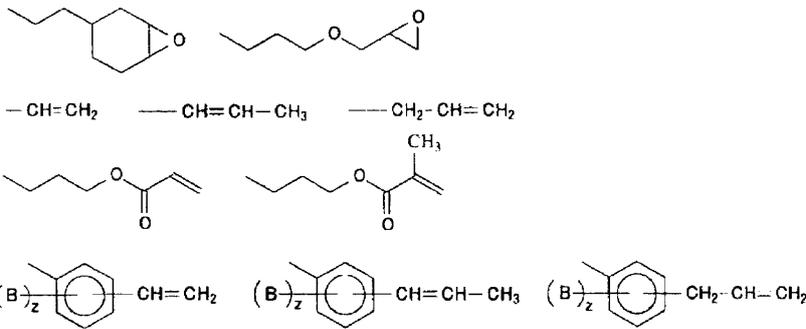
A = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>, -CH=CH-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>

y = 0 ~ 2

[0076]

[0077] 상기 일반식 (2) 로 나타내는 알콕시실란 화합물에 있어서, R' 는 에폭시기 및 탄소-탄소 이중 결합기를 적어도 1 개 함유하는 탄소수 2 ~ 17 의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 함유한다. R' 는 메틸기 또는 에틸기이다. R' 의 구체예로서는 이하의 구조로 나타내는 기 중에서 선택되는 적어도 1 개의 기인 것이 바람직하다.

[0078] [화학식 10]



B = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

z = 0 ~ 2

[0079]

[0080] 본 발명의 폴리오르가노실록산은 상기 일반식 (1) 로 나타내는 적어도 1 종의 실란을 화합물과, 동일하게 상기 일반식 (2) 로 나타내는 적어도 1 종의 알콕시실란 화합물과, 동일하게 상기 일반식 (3), 상기 일반식 (4) 및 Ba(OH)<sub>2</sub> 로 나타내는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 촉매를 혼합하고, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 중합시키는 방법으로 얻어진다.

[0081] 상기 일반식 (3) 및 상기 일반식 (4) 로 나타내는 금속 알콕사이드는, 실란을 화합물 (실란올기) 과 알콕시실란 화합물 (알콕시실릴기) 의 탈 알코올 축합 반응을 촉매하면서, 자신도 알콕시기 함유 화합물로서 역할을 하여 탈 알코올 축합 반응에 관여하고, 분자 내에 도입되는 형태로 폴리실록산 내지는 폴리실세스퀴옥산 구조를 형성한다.

[0082] 그 혼합 비율은 본 발명의 실란을 화합물과 알콕시실란 화합물을 1 : 1 로 혼합하는 것을 기본으로 하고, 실란을 화합물 50 몰에 대해, 알콕시실란 화합물을 30 ~ 70 몰의 비율로 혼합할 수 있다. 여기에 본 발명의 금속 알콕사이드를 혼합할 때에, 알콕시실란 화합물의 일부를 치환하는 (알콕시실란 화합물 혼합량을 일정한 비율로 줄인다) 형태로 전체의 혼합비를 조정하는 것이 바람직하다.

[0083] 구체적으로는, 금속 알콕사이드로서 본 발명의 일반식 (3) 으로 나타내는 4 가(價)의 금속 알콕사이드를 사용하는 경우에는, 4 가의 금속 알콕사이드와 알콕시실란 화합물을, 각각 1 : 2 의 몰비로 환산하여 치환하는 (4 가의 금속 알콕사이드 혼합량을 1 몰 늘릴 때마다, 알콕시실란 화합물을 2 몰 줄인다) 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 일반식 (4) 로 나타내는 3 가의 금속 알콕사이드를 사용하는 경우에는, 3 가의 금속 알콕사이드와 알콕시실란 화합물을, 각각 2 : 3 의 몰비로 환산하여 치환하는 것이 바람직하다.

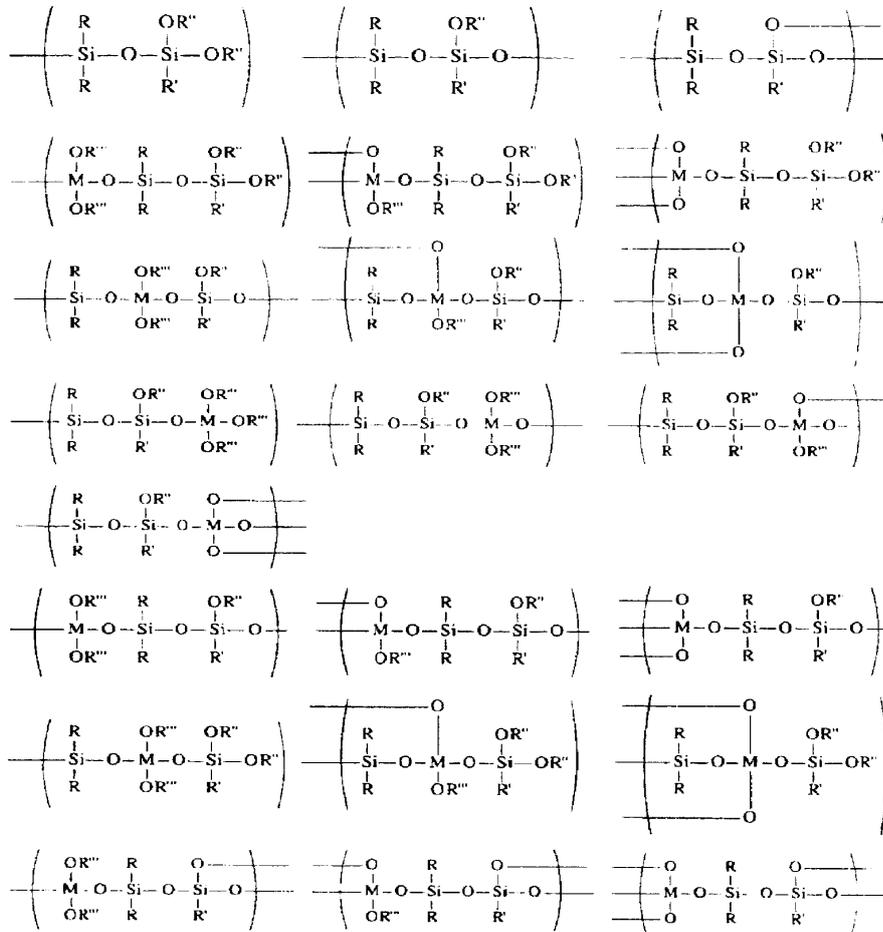
- [0084] 촉매는 40℃ ~ 150℃ 이하의 온도에서 0.1 ~ 10 시간 중축합 조건에서 사용되고, 그 중에서도 얻어지는 액체 수지의 투명성 관점에서,  $Ti(O-CH(CH_3)_2)_4$  가 바람직하게 사용된다. 촉매 첨가량은 a) 와 b) 의 총 몰% 에 대해, 1 ~ 10 몰% 가 바람직하고, 1 ~ 3 몰% 가 보다 바람직하다.
- [0085] 상기 a) 와 b) 를 함유하는 화합물을 0% 의 물의 존재하에서 75 ~ 85℃ 의 온도에서 30 ~ 1 시간 가수 분해 하는 단계를 거친 것으로는, 독일 Fraunhofer ISC 사로부터 「ORMOCER」(등록 상표) ONE 으로서 입수할 수 있다.
- [0086] 본 발명에 바람직한 실란을 화합물로는 디페닐실란디올, 디-p-톨루일실란디올, 디-p-스티릴실란디올, 디나프틸 실란디올 등을 들 수 있는데, 가격, 입수성, 공중합과 내열성 관점 등을 고려하면, 디페닐실란디올이 특히 바람직하다.
- [0087] 또, 본 발명에 바람직한 알콕시실란 화합물로는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 1-프로페닐트리메톡시실란, 1-프로페닐트리에톡시실란, 2-프로페닐트리메톡시실란, 2-프로페닐트리에톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란, p-(1-프로페닐페닐)트리메톡시실란, p-(1-프로페닐페닐)트리에톡시실란, p-(2-프로페닐페닐)트리메톡시실란, p-(2-프로페닐페닐)트리에톡시실란 등을 들 수 있고, 우수한 UV-i 선 감광 특성을 얻기 위해서는 광 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란이 보다 바람직하고, 가격이나 유해성, 유연성과 고가교성의 성능 등을 고려하면, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란이 특히 바람직하다.
- [0088] 또, 본 발명에 바람직한 3 가 또는 4 가의 금속 알콕사이드로는, 트리메톡시알루미늄, 트리에톡시알루미늄, 트리-n프로폭시알루미늄, 트리-iso프로폭시알루미늄, 트리-n부톡시알루미늄, 트리-iso부톡시알루미늄, 트리-sec부톡시알루미늄, 트리-tert부톡시알루미늄, 트리메톡시붕소, 트리에톡시붕소, 트리-n프로폭시붕소, 트리-iso프로폭시붕소, 트리-n부톡시붕소, 트리-iso부톡시붕소, 트리-sec부톡시붕소, 트리-tert부톡시붕소테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라-n프로폭시실란, 테트라-iso프로폭시실란, 테트라-n부톡시실란, 테트라-iso부톡시실란, 테트라-sec부톡시실란, 테트라-tert부톡시실란, 테트라메톡시게르마늄, 테트라에톡시게르마늄, 테트라-n프로폭시게르마늄, 테트라-iso프로폭시게르마늄, 테트라-n부톡시게르마늄, 테트라-iso부톡시게르마늄, 테트라-sec부톡시게르마늄, 테트라-tert부톡시게르마늄, 테트라메톡시티탄, 테트라에톡시티탄, 테트라-n프로폭시티탄, 테트라-iso프로폭시티탄, 테트라-n부톡시티탄, 테트라-iso부톡시티탄, 테트라-sec부톡시티탄, 테트라-tert부톡시티탄, 테트라메톡시지르코늄, 테트라에톡시지르코늄, 테트라-n프로폭시지르코늄, 테트라-iso프로폭시지르코늄, 테트라-n부톡시지르코늄, 테트라-iso부톡시지르코늄, 테트라-sec부톡시지르코늄, 테트라-tert부톡시지르코늄 등을 들 수 있다. 신속하고 또한 균일한 중합 반응을 달성하려면 반응 온도 영역에서 액상인 것이 바람직하고, 또 촉매로서의 활성 높이나 입수성 등을 고려하면, 테트라-iso프로폭시티탄이 특히 바람직하다.
- [0089] 이상, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 실란을 화합물과 알콕시실란 화합물, 금속 알콕사이드를 적절히 혼합하고, 가열함으로써, 본 발명의 폴리오르가노실록산을 중합 생성시킬 수 있다. 이 때의 가열 온도나 승온 속도는 생성되는 폴리오르가노실록산의 중합도를 제어하는데 있어서 중요한 파라미터이다. 목적으로 하는 중합도에 의하기도 하지만, 상기 원료 혼합물을 대략 70℃ ~ 150℃ 정도로 가열하여, 중합시키는 것이 바람직하다.
- [0090] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 실란을 화합물에 대해, 금속 알콕사이드의 중합시 첨가량이 2 몰% 를 하회하면, 상기 적합 온도 범위 이상으로 가열했다고 하더라도, 폴리오르가노실록산의 중합도를 생각대로 높일 수 없다. 이와 같은 경우, 수산화칼륨이나 수산화나트륨을 촉매로서 적당량 첨가하면, 금속 알콕사이드의 부족분을 보충하여, 생성되는 폴리오르가노실록산의 중합도를 적당히 제어할 수 있게 된다. 이 경우, 반응 종료 후에 칼륨 이온이나 나트륨 이온이 폴리오르가노실록산 중에 잔존하는데, 이들 알칼리 경금속 이온은 이온 교환수지 등을 사용하여 용이하게 제거 정제할 수 있기 때문에, 실용상 특히 문제가 되지 않아 바람직하다.
- [0091] 단, 본 발명에서 바람직한 금속 알콕사이드를 중합시에 첨가하지 않고, 수산화칼륨 또는 수산화나트륨의 촉매 작용만으로 본 발명의 실란을 화합물과 알콕시실란 화합물을 중합하고자 하면, 중합 조건에 관계없이, 결정성이

높은 중합체 성분이 일부 생성되는 것은 피할 수 없고, 이것이 결정화되어 석출되어, 백탁이나 침전이 되고, 계가 불균화되기 때문에 바람직하지 않다. 이 「결정화」를 회피하는 의미에서도, 본 발명의 금속 알콕사이드를 중합시에 첨가하는 것이 중요하고, 그 중합 첨가량은 본 발명에서 바람직하게 사용되는 실란올 화합물에 대해, 적어도 0.1 몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 몰% 이상이다.

[0092] 금속 알콕사이드의 중합 첨가량의 상한은 목적으로 하는 폴리오르가노실록산의 성능에 의존한다. 본 발명의 목적과 같이 우수한 UV-i 선 감광 특성을 달성하려면, 전술한 광 중합성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 알콕사이드 실란 화합물은 필수이고, 그 최저 필요량으로부터 계산하여, 금속 알콕사이드의 중합 첨가량의 상한은 본 발명에서 바람직하게 사용되는 실란올 화합물에 대해, 많어도 40 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하이다.

[0093] 또, 본 발명의 폴리오르가노실록산은 이하의 반복 단위 (5) 의 화학 구조에서 선택되는 적어도 1 개의 구조를 갖는 것이다.

[0094] [화학식 11]



(5)

[0095]

[0096] (R 은 적어도 방향족기를 1 개 함유하는 탄소수 6 ~ 20 의 기이다. R'가 에폭시기 및 탄소-탄소 이중 결합기를 적어도 1 개 함유하는 탄소수 2 ~ 17 의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 포함하는 기이다. R'' 는 메틸기 또는 에틸기이다. 또, M 은 규소, 게르마늄, 티타늄, 지르코늄 중 어느 하나를 나타내고, R''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다. R 은 가교되어 있어도 되고, 되어 있지 않아도 된다)

[0097] 이 때, 상기 화학 구조 중, (6) 을 (7) 에, (8) 을 (9) 에, (10) 을 (11) 에 각각 전부 또는 그 일부를 치환할 수도 있다. 여기서, M 은 규소, 게르마늄, 티타늄, 지르코늄 중 어느 하나를 나타내고, R''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, M' 는 붕소 또는 알루미늄을 나타내고, R'''' 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.

[0098] [화학식 12]



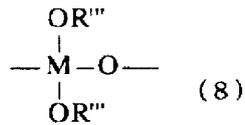
[0099]

[0100] [화학식 13]



[0101]

[0102] [화학식 14]



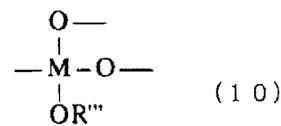
[0103]

[0104] [화학식 15]



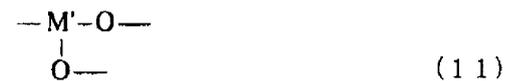
[0105]

[0106] [화학식 16]



[0107]

[0108] [화학식 17]



[0109]

[0110] (b) 광 중합 개시제

[0111] 본 발명의 조성물에는 감광성을 부여할 목적으로, 광 중합 개시제를 첨가하는 것이 중요하다. 바람직한 것으로는 365nm 에 흡수를 가지는 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0112] (1) 벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4-벤조일-4'-메틸디페닐케톤, 디벤질케톤, 플루오레논 등의 벤조페논 유도체

[0113] (2) 2,2'-디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸프로판-1-온, 페닐글리옥실산메틸 등의 아세토페논 유도체

[0114] (3) 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤 유도체

[0115] (4) 벤질, 벤질디메틸케탈, 벤질-β-메톡시에틸아세탈 등의 벤질 유도체

[0116] (5) 벤조인, 벤조인메틸에테르, 2-히드록시-2-메틸-1페닐프로판-1-온 등의 벤조인 유도체

[0117] (6) 1-페닐-1,2-부탄디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-벤조일)옥심, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-3-에톡시프로판트리온-2-(0-벤조일)옥심, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티

오)-2-(0-벤조일옥심)], 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) 등의 옥심계 화합물

[0118] (7) 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-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-메틸프로판 등의  $\alpha$ -히드록시케톤계 화합물

[0119] (8) 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 (IRGACURE369), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)부탄-1-온 등의  $\alpha$ -아미노알킬페논계 화합물

[0120] (9) 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드계 화합물

[0121] (10) 비스( $n^5$ -2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)티타늄 등의 티타노센 화합물

[0122] (11) 에틸-p-(N,N-디메틸아미노벤조에이트) 등의 벤조에이트 화합물

[0123] (12) 9-페닐 아크리딘 등의 아크리딘 유도체

[0124] 등을 바람직하게 들 수 있다. 또, 이들의 사용에 있어서는, 단독이어도 되고, 2 종 이상의 혼합물이어도 상관없다.

[0125] 상기한 광 중합 개시제 중에서는, 특히 광 감도의 점에서 (8)의  $\alpha$ -아미노알킬페논계 화합물이 보다 바람직하다. 그 첨가량은 본 발명의 (a) 성분 에 대해 0.1 ~ 20 질량부로 하는 것이 바람직하고, 1 ~ 10 질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 첨가량이 0.1 질량부 이상이고, 노광시에 광 라디칼 중합이 충분히 진행될 만큼의 라디칼이 공급되며, 노광부의 경화가 충분히 진행되어, 실용적인 릴리프 패턴을 얻을 수 있다. 반대로 첨가량이 20 질량부 이하이면, 도막 표면 부근에서의 노광 흡수가 지나치게 커지지 않고, 기판면 부근까지 노광 광선이 도달하여, 광 라디칼 중합이 막두께 방향으로 균일해지기 때문에, 실용적인 릴리프 패턴을 얻을 수 있다.

[0126] (c) 광 중합성의 불포화 결합기를 2 개 이상 갖는, (a) 성분 이외의 화합물

[0127] 본 발명의 조성물에는, 제막 특성이나 감광 특성 그리고 경화 후의 역학 특성을 개선할 목적으로, 광 중합성의 불포화 결합기를 2 개 이상 갖는, (a) 성분 이외의 화합물을 첨가하는 것이 중요하다. 이와 같은 모노머로는, 광 중합 개시제의 작용에 의해 중합 가능한 다관능 (메트)아크릴산에스테르계 화합물이 바람직하고, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리(1,2-프로필렌글리콜)디아크릴레이트[1,2-프로필렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리(1,2-프로필렌글리콜)디메타크릴레이트[1,2-프로필렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리테트라메틸렌글리콜디아크릴레이트[테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10], 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트[테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10], 1,4-시클로헥산디아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리아크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리-2-히드록시에틸이소시아누레이트트리아크릴레이트, 트리-2-히드록시에틸이소시아누레이트트리메타크릴레이트, 글리세롤디아크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르-메타크릴산 부가물, 글리세롤디글리시딜에테르-아크릴산 부가물, 비스페놀 A 디글리시딜에테르-아크릴산 부가물, 비스페놀 A 디글리시딜에테르-메타크릴산 부가물, 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 30], 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 4 ~ 30], N,N'-비스(2-메타크릴로일옥시에틸)우레아 등을 들 수 있다.

[0128] 그 중에서도, 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 4 ~ 30], 폴리테트라메틸렌글리콜 디메타크릴레이트[테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10] 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물이 바람직하다.

[0129] 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛 수 4 ~ 30] 으로는, 다음 식의 닛폰 유지 (주) 제조의 내열성 브렌마 PDBE-200, 250, 450, 1300 을 예로서 들 수 있다.



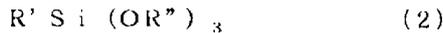
성 개선 효과가 더욱 높아지는 경향이, 본 발명자들의 검토에 의해 밝혀져 있어, 더욱 바람직하다.

[0141] 이들 본 발명에 바람직한 실리콘 레진의 첨가량은 본 발명의 (a) 성분내에 대해 50 ~ 200 질량부인 것이 바람직하다. 텍성이나 유동성의 개선 효과를 얻으려면 최소 50 질량부 이상은 필요하고, 또 200 질량부 이하이면 i 선 감광성 등의 리소그래피 특성을 유지할 수 있다.

[0142] (e) 유기 규소 화합물

[0143] 본 발명의 조성물에 있어서는, 각종 기재와도 밀착성을 향상시킬 목적으로 유기 규소 화합물을 첨가할 수 있다. 유기 규소 화합물로는, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 화합물을 첨가해도 된다.

[0144] [화학식 20]



[0145] (R 은 적어도 방향족기를 1 개 함유하는 탄소수 6 ~ 20 의 기이다. R' 는 에폭시기 및 탄소-탄소 이중 결합기를 적어도 1 개 함유하는 탄소수 2 ~ 17 의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 기를 함유하는 유기기이다. R'' 는 메틸기 또는 에틸기이다)

[0147] 구체적으로는 이하와 같은 것을 들 수 있다 (이하, 알콕시의 표기는 메톡시기 또는 에톡시기를 나타낸다). 비닐트리알콕시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리알콕시실란, 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-글리시독시프로필메틸디알콕시실란, p-스티릴트리알콕시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리알콕시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디알콕시실란, 3-아크릴옥시프로필트리알콕시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디알콕시실란, N-2(아미노에틸)-3-아미노프로필트리알콕시실란, N-2(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디알콕시실란, 3-아미노프로필트리알콕시실란, 3-트리알콕시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸렌)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리알콕시실란, 3-우레이도프로필트리알콕시실란, 3-우레이도프로필메틸디알콕시실란, 3-메르캅토프로필트리알콕시실란, 3-메르캅토프로필메틸디알콕시실란, 비스(트리알콕시실릴프로필)테트라솔파이드, 3-이소시아나토프로필트리알콕시실란이다.

[0148] 그 중에서도 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CO-CH=CH<sub>2</sub>, 및 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O (좌측에 기재된 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 는 에폭시기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물이 바람직하다.

또한 그 중에서도 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, 즉, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (이하, MEMO 로 약칭하는 경우도 있다) 이 유연성과 SolGel 가공성의 관점에서 바람직하다. 밀착제를 첨가하는 경우의 첨가량은 본 발명의 (a) 성분내에 대해 감광성 수지 조성물의 안정성 관점에서 0 ~ 20 질량부가 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.1 ~ 15 질량부, 더욱 바람직하게는 3 ~ 10 질량부이다.

[0149] (f) 용매

[0150] 본 발명의 조성물에 있어서는 용매를 첨가하여 점도를 조정할 수도 있다. 바람직한 용매로는 N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 (이하, 「NMP」 라고도 말한다), N-에틸-2-피롤리돈, 테트라히드로푸란, N,N-디메틸아세트아미드 (이하, 「DMAc」 라고도 말한다), 디메틸술폰, 헥사메틸포스포르아미드, 피리딘, 시클로펜타논, γ-부티로락톤 (이하, 「GBL」 라고도 말한다), α-아세틸-γ-부티로락톤, 테트라메틸우레아, 1,3-디메틸-2-이미다졸리논, N-시클로헥실-2-피롤리돈, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아니솔, 아세트산에틸, 락트산에틸, 락트산부틸 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로, 또는 2 종 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 이들 중에서도 N-메틸-2-피롤리돈이나 γ-부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 특히 바람직하다. 이들의 용매는 도포 막두께, 점도에 따라 본 발명의 조성물에 적절히 첨가할 수 있는데, 본 발명의 (a) 성분내에 대해 5 ~ 100 질량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0151] (g) 그 밖의 첨가제

[0152] 본 발명의 조성물에는 원하는 바에 따라 광 감도 향상을 위한 증감제를 첨가할 수 있다. 이와 같은 증감제로는, 예를 들어 미힐라케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-디에틸아미노벤질리덴)시클로펜타논, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤질리덴)시클로헥사논, 2,6-비스(4'-디메틸아미노벤질리덴)-4-메틸시클로헥사논, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤질리덴)-4-메틸시클로헥사논, 4,4'-비스(디메틸아미노)칼콘, 4,4'-비스(디에틸아미노)칼콘, 2-(4'-디메틸아미노신나릴리덴)인다논, 2-(4'-디메틸아미노벤질리덴)인다논, 2-(p-4'-디메틸아미노비

페닐)벤조티아졸, 1,3-비스(4-디메틸아미노벤질리덴)아세톤, 1,3-비스(4-디에틸아미노벤질리덴)아세톤, 3,3'-카르보닐-비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-디메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카르보닐-7-디메틸 아미노쿠마린, 3-메톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, N-페닐-N-에틸에탄올아민, N-페닐디에탄올아민, N-p-톨릴디에탄올아민, N-페닐에탄올아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)아닐린, 4-모르폴리노벤조페논, 4-디메틸아미노벤조산이소아밀, 4-디에틸아미노벤조산이소아밀, 벤조트리아졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-메르캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-시클로헥실-5-메르캅토-1,2,3,4-테트라졸, 1-(tert-부틸)-5-메르캅토-1,2,3,4-테트라졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈옥사졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)나프토(1,2-p)티아졸, 2-(p-디메틸아미노벤조일)스티렌 등을 들 수 있다. 또, 사용에 있어서는, 단독이어도 되고, 2 종 이상의 혼합물이어도 상관없다. 그 첨가량은 다른 첨가제 성분량과의 균형을 있으나, 본 발명의 (a) 성분에 대해 0.1 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 5 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0153] 본 발명의 조성물에는, 원하는 바에 따라 보존시의 점도나 광 감도의 안정성을 향상시킬 목적으로 중합 금지제를 첨가할 수 있다. 이와 같은 중합 금지제로는, 예를 들어 히드로퀴논, N-니트로소디페닐아민, p-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N-페닐나프틸아민, 에틸렌디아민 4 아세트산, 1,2-시클로헥산디아민 4 아세트산, 글리콜 에테르디아민 4 아세트산, 2,6-디-tert-부틸-p-메틸페놀, 5-니트로소-8-히드록시퀴놀린, 1-니트로소-2-나프톨, 2-니트로소-1-나프톨, 2-니트로소-5-(N-에틸-N-술포프로필아미노)페놀, N-니트로소-N-페닐히드록시아민암모늄염, N-니트로 소-N-페닐히드록실아민암모늄염, N-니트로소-N-(1-나프틸)히드록실아민암모늄염, 비스(4-히드록시-3,5-디tert-부틸)페닐메탄 등을 사용할 수 있다. 그 첨가량은 본 발명의 (a) 성분에 대해 0 ~ 5 질량부인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 1 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0154] 이상 이외에도 본 발명의 조성물에는 자외선 흡수제나 도막 평활성 부여제 등을 비롯해, 본 발명의 조성물의 제 특성을 저해하는 것이 아닌 한 필요에 따라 여러 가지 첨가제를 적절히 배합할 수 있다.

[0155] <경화 릴리프 패턴 및 폴리오르가노실록산막의 형성 방법>

[0156] 다음으로, 본 발명의 조성물을 사용하여 경화 릴리프 패턴을 형성하는 방법의 적합예를 이하에 나타낸다.

[0157] 먼저, 그 조성물을 실리콘 웨이퍼, 세라믹 기판, 알루미늄 기판 등 이외에, 원하는 각종 기재 상에 도포한다. 도포 장치 또는 도포 방법으로는 스핀 코터, 다이 코터, 스프레이 코터, 침지, 인쇄, 블레이드 코터, 롤 코팅 등을 이용할 수 있다. 도포된 기재를 80 ~ 200℃ 에서 1 ~ 15 분 소프트베이크한 후, 콘택트 얼라이너, 미러 프로젝션, 스테퍼 등의 노광 투영 장치를 사용하여, 원하는 포토마스크를 개재하여 활성 광선을 조사한다.

[0158] 활성 광선으로는 X 선, 전자선, 자외선, 가시광선 등을 이용할 수 있는데, 본 발명에 있어서는 200 ~ 500nm 의 파장의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 패턴의 해상도 및 취급성면에서, 그 광원 파장은 특히 UV-i 선 (365nm) 이 바람직하고, 노광 투영 장치로는 스테퍼가 특히 바람직하다.

[0159] 이 후, 광 감도의 향상 등의 목적으로, 필요에 따라 임의의 온도, 시간의 조합 (바람직하게는 온도 40℃ ~ 200℃, 시간 10 초 ~ 360 초) 에 의한 노광 후 베이크 (PEB) 나 현상 전 베이크를 실시해도 된다.

[0160] 다음으로 현상을 실시하는데 침지법, 패들법, 및 회전 스프레이법 등의 방법에서 선택하여 실시할 수 있다. 현상액으로는 본 발명의 조성물의 양(良)용매를 단독으로, 또는 양용매와 빈(貧)용매를 적절히 혼합하여 사용할 수 있다. 양용매로는 N-메틸-2-피롤리돈, N-아세틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술포사이드, 감마부티로락톤, α-아세틸-감마부티로락톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등이, 빈용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 물 등이 사용된다.

[0161] 현상 종료 후, 린스액에 의해 세정을 실시하여 현상액을 제거함으로써, 릴리프 패턴이 부착된 도막이 얻어진다. 린스액으로는 증류수, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 단독으로 또는 적절히 혼합하여 사용하거나, 또는 단계적으로 조합하여 사용할 수도 있다.

[0162] 이와 같이 하여 얻어진 릴리프 패턴은 150 ~ 250℃ 라는, 종래의 폴리이미드 전구체 조성물보다 훨씬 낮은 경화 온도에서 경화 릴리프 패턴으로 변환된다. 이 가열 경화는 핫 플레이트, 이너트 오븐, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐 등을 사용하여 실시할 수 있다. 가열 경화시킬 때의 분위기 기체로는 공기를 사용하여도 되고, 필요에 따라 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 사용하여도 된다.

- [0163] 상기 서술한 경화 릴리프 패턴을 실리콘 웨이퍼 등의 기재 상에 형성된 반도체 장치의 표면 보호막, 층간 절연막,  $\alpha$  선 차폐막 및 마이크로 렌즈 어레이 등의 마이크로 구조체와 그 패키지재 사이의 지지체 (격벽) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나로서 사용하고, 다른 공정은 주지된 반도체 장치의 제조 방법을 적용함으로써, CMOS 이미지 센서 등의 광학 소자를 포함하는 각종의 반도체 장치를 제조할 수 있다. 또, 상기 서술한 조성물을 경화시킨 수지로 이루어지는 도막을 갖는 전자 부품이나 반도체 장치를 얻을 수 있다.
- [0164] <성형물용의 형을 이용한 마이크로 플라스틱 렌즈 및 액정 편광판용 광학 소자의 제조 방법>
- [0165] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 밀착성이 양호하게 유리 기판에 금속형을 사용하여 형성하는 방법을 이하에 서술한다. 마이크로 플라스틱 렌즈 및 액정 편광판용 광학 소자는 형의 크기, 종류가 상이할 뿐, 제조 방법은 동일하다.
- [0166] 1) 유리 기판에 대한 코트 및 가열 단계 : 본 발명의 감광성 수지 조성물을 NMP 등의 용제를 사용하여 희석하고, 예를 들어 스핀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하거나, 스프레이 코터 등으로 분무 도포하는 방법에 의해 기판 상에 코트하여, 감광성 수지 조성물의 박막을 형성한다. 감광성 수지 조성물의 두께는 0.1 ~ 10 $\mu$ m 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 1 ~ 3 $\mu$ m 이다. 가열은 코트한 유리 기판의 감광성 수지 조성물의 박막 형성면을 위로 하여 실시한다. 사용하는 장치로는 오븐, 원적외선로, 핫 플레이트 등, 가열할 수 있는 장치이면 공지된 것을 사용할 수 있고, 유리 기판과 감광성 수지 조성물의 밀착성을 높이는 관점에서 그 중에서도 핫 플레이트가 바람직하다. 가열은 50 $^{\circ}$ C ~ 150 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 100 $^{\circ}$ C ~ 140 $^{\circ}$ C 의 범위에서 1 분 ~ 30 분간, 바람직하게는 5 분 ~ 10 분간 실시한다.
- [0167] 2) 성형물용의 형을 대고 누르는 단계 : 별도로, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 마이크로 플라스틱 렌즈의 형 또는 액정 편광판용 광학 소자의 형을 채우고, 성형물용의 형의 개구부를 1) 단계에서 얻어진 유리 기판의 박막 형성면에 대고 눌러 밀착시킨다. 성형물용의 형을 채우는 방법으로는 스포이트나 디스펜서 등으로 적하한다. 성형물용의 형의 재질에는 고무, 유리, 플라스틱, 금속 등이 사용된다. 금속의 성형물용의 형의 경우에는 니켈제가 바람직하다.
- [0168] 3) 노광 단계 : 유리 기판과 성형물용의 형에 감광성 수지를 사이에 둔 상태에서 유리 기판측으로부터 자외선 조사한다. 광 경화형 수지로서의 패턴의 해상도 및 취급성면에서, 노광 광원 파장은 i 선이 바람직하고, 장치로는 근접 노광 타입의 프로젝션 얼라이너가 바람직하다.
- [0169] 4) 형 박리 단계 : 자외선 경화 후, 성형물용의 형을 유리 기판으로부터 박리한다.
- [0170] 5) 가열 단계 : 150 $^{\circ}$ C ~ 250 $^{\circ}$ C 의 온도에서 0.5 시간 ~ 2 시간 가열함으로써, 잔존 메타크릴기를 결합시켜, 내열성이 우수한 마이크로 플라스틱 렌즈 및 액정 편광판용 광학 소자를 얻을 수 있다. 가열은 핫 플레이트, 오븐, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐에 의해 실시할 수 있다. 가열 변환시킬 때의 분위기 기체로는 공기를 사용하여도 되고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 사용할 수 있다.
- [0171] <마스크를 사용한 마이크로 플라스틱 렌즈 제조 방법>
- [0172] 본 발명의 실록산 구조를 갖는 투명 감광성 수지 조성물을 밀착성이 양호하게 유리 기판 또는 실리콘 기판 (이하, 기판이라고 한다) 에 마스크를 사용하여 마이크로 플라스틱 렌즈를 형성하는 방법을 이하에 서술한다.
- [0173] 1) 기판에 대한 코트 및 가열 단계 : 본 발명의 감광성 수지 조성물을 NMP 등의 용제를 사용하여 희석하고, 예를 들어 스핀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하거나, 스프레이 코터 등으로 분무 도포하는 방법에 의해 기판 상에 코트하여, 감광성 수지 조성물의 박막을 형성한다. 감광성 수지 막의 두께는 1 ~ 30 $\mu$ m 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 $\mu$ m, 더욱 바람직하게는 3 ~ 6 $\mu$ m 이다.
- [0174] 가열은 코트한 유리 기판의 감광성 수지 조성물의 박막 형성면을 위로 하여 실시한다. 사용하는 장치로는 오븐, 원적외선로, 핫 플레이트 등, 가열할 수 있는 장치이면 공지된 것을 사용할 수 있고, 기판과 감광성 수지 조성물의 밀착성을 높이는 관점에서, 그 중에서도 핫 플레이트가 바람직하다. 가열은 50 $^{\circ}$ C ~ 150 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 100 $^{\circ}$ C ~ 140 $^{\circ}$ C 의 범위에서 1 분 ~ 30 분간, 바람직하게는 5 분 ~ 10 분간 실시한다.
- [0175] 2) 복수회 노광 단계 : 마이크로 플라스틱 렌즈의 원 패턴으로 이루어지는 복수 장의 마스크를 사용하여, 현상 깎기 후의 잔막 포화 최저 노광량  $\div$  마스크 장 수의 일정 광량으로 원 직경이 작은 마스크로부터 순서대로 마스크 1 장씩 자외선 노광한다. 이들의 복수 장의 마스크는 얼라이먼트 마크를 맞추면, 각 렌즈 패턴이 직경이 상이한 동심원 패턴으로 되어 있다. 예를 들어, 그 네거티브형 투명 감광 수지를 3 장 마스크로 마이크

로 플라스틱 렌즈 형상으로 노광 형성하려면, 현상 후의 잔막이 포화되는 최저 노광량 ÷ 마스크 장 수 (예를 들어,  $90\text{mJ}/\text{cm}^2 \div 3 = 30\text{mJ}/\text{cm}^2$  의 노광량) 에서, 패턴이 작은 마스크부터 순서대로 동일한 노광량으로 얼라이먼트 마크를 사용하여 3 회 노광한다.

[0176] 3) 현상 단계 : 현상은 종래 알려져 있는 포토레지스트의 현상 방법, 예를 들어 회전 스프레이법, 패들법, 초음파 처리를 수반하는 침지법 등 중에서 임의의 방법을 선택하여 실시할 수 있다.

[0177] 사용되는 현상액으로는 상기의 폴리머 전구체에 대한 양용매와 빈용매의 조합이 바람직하다. 이 양용매로는 N-메틸피롤리돈, N-아세틸-2-피롤리돈, N, N'-디메틸아세트아미드, 시클로펜타논, 시클로헥사논,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -아세틸- $\gamma$ -부티로락톤, 메틸이소부틸케톤 등이, 또한 빈용매로는 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 및 물 등이 사용된다. 양용매에 대한 빈용매의 비율은 실록산 구조를 갖는 감광성 수지의 용해성에 의해 조정된다. 각 용매를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0178] 4) 최종 가열 단계 :  $150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  의 온도에서 0.5 시간 ~ 2 시간 가열함으로써, 잔존 메타크릴기를 결합시켜 내열성이 우수한 마이크로 플라스틱 렌즈 및 액정 편광판용 광학 소자를 얻을 수 있다. 가열은 핫 플레이트, 오븐, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐에 의해 실시할 수 있다. 가열 변환시킬 때의 분위기 기체로는 공기를 사용하여도 되고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 사용할 수 있다.

[0179] 또한, 상기 현상 깎기 후의 잔막 포화 최저 노광량이란 이하의 것을 의미한다.

[0180] 네거티브형 레지스트는 노광량에 의해 현상 후의 잔막물이 상이하다.

[0181] 현상 깎기 후의 잔막 포화 최저 노광량의 결정 방법은 하기 도 1 의 그래프로부터 실시한다.

[0182] 노광 장치에서의 노광 설정치를 가로축에 나타내고, 그 때의 현상 후의 잔막 두께를 세로축에 나타내면, 잔막 두께가  $2.5\mu\text{m}$  부근에서 포화되어 있는 것을 알 수 있다.

[0183] 이 때의 최저 노광량이 도 1 의 그래프로부터  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  라고 알 수 있다.

[0184] 이와 같은 최저 노광량 (예를 들어, 「 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 」) 을 현상 깎기 후의 잔막 포화 최저 노광량이라고 한다.

도면

도면1

