



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월31일
(11) 등록번호 10-1934171
(24) 등록일자 2018년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/031 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/037 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/031 (2013.01)
G03F 7/027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7022632
(22) 출원일자(국제) 2015년03월16일
심사청구일자 2016년08월18일
(85) 번역문제출일자 2016년08월18일
(65) 공개번호 10-2016-0110496
(43) 공개일자 2016년09월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/057678
(87) 국제공개번호 WO 2015/141618
국제공개일자 2015년09월24일

(73) 특허권자
아사히 가세이 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
(72) 발명자
안자이 노부히로
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치
사사노 다이ске
일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보쵸 1쵸메 105반치
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인코리아나

(30) 우선권주장
JP-P-2014-053398 2014년03월17일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011059176 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 35 항

심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 경화 릴리프 패턴의 제조 방법, 그리고 반도체 장치

(57) 요약

감광성 수지 조성물은, (A) 폴리아미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리옥사졸 전구체가 될 수 있는 폴리하이드록시아미드, 폴리아미노아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조티아졸, 및 페놀 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지 ;

(B) 감광제 ; 및 (C) 다관능 (메트)아크릴레이트 및 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함한다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/037 (2013.01)

G03F 7/0388 (2013.01)

G03F 7/0751 (2013.01)

G03F 7/2012 (2013.01)

G03F 7/40 (2013.01)

(72) 발명자

고가 히로코

일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

이노우에 다이헤이

일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

요리스에 도모히로

일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

(56) 선행기술조사문헌

JP2011059656 A*

JP2012091430 A*

JP2013114238 A*

JP08062847 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

JP-P-2014-184564 2014년09월10일 일본(JP)

JP-P-2014-185392 2014년09월11일 일본(JP)

명세서

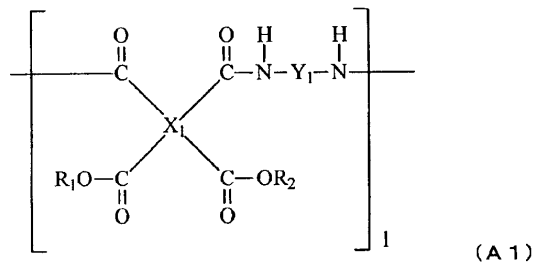
청구범위

청구항 1

이하의 성분 :

(A) 하기 일반식 (A1) :

[화학식 1]



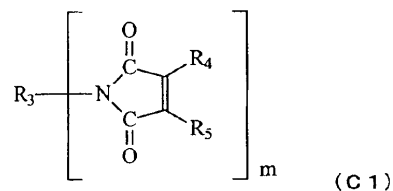
{식 중, X_1 은, 4 개의 유기기이며, Y_1 은, 2 개의 유기기이며, 1 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 라디칼 중합 가능한 1 개의 유기기이다. 단, R_1 및 R_2 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

로 나타내는 폴리이미드 전구체 ;

(B) 광 중합 개시제 ; 그리고

(C) 하기 일반식 (C1) :

[화학식 2]



{식 중, R_3 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R_4 및 R_5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 m 은, 1 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 말레이미드를 포함하는 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물 ;

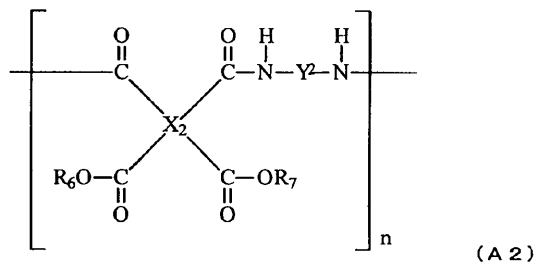
을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

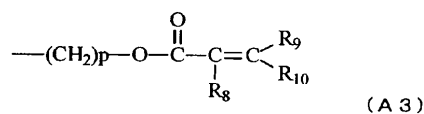
상기 (A) 성분이, 하기 일반식 (A2) :

[화학식 3]



{식 중, X_2 는, 4 개의 유기기이며, Y^2 는, 2 개의 유기기이며, n 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_6 및 R_7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 하기 일반식 (A3) :

[화학식 4]



(식 중, R_8 , R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 p 는, 2 ~ 10 의 정수이다.)

로 나타내는 1 개의 유기기이다. 단, R_6 및 R_7 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

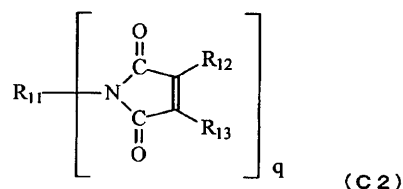
로 나타내는 폴리이미드 전구체인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (C) 성분이, 하기 일반식 (C2) :

[화학식 5]



{식 중, R_{11} 은 단결합, 또는 2 ~ 3 개의 유기기이며, R_{12} 및 R_{13} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 q 는, 2 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 분자량 1000 미만의 말레이미드인, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 성분이, 옥심계 광 중합 개시제인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ; 및

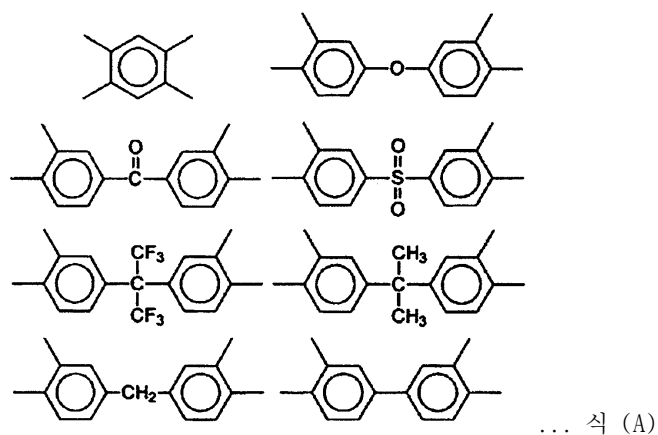
상기 (C) 성분 1 ~ 40 질량부 ;
를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,
상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ; 및
상기 (C) 성분 10 ~ 35 질량부 ;
를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

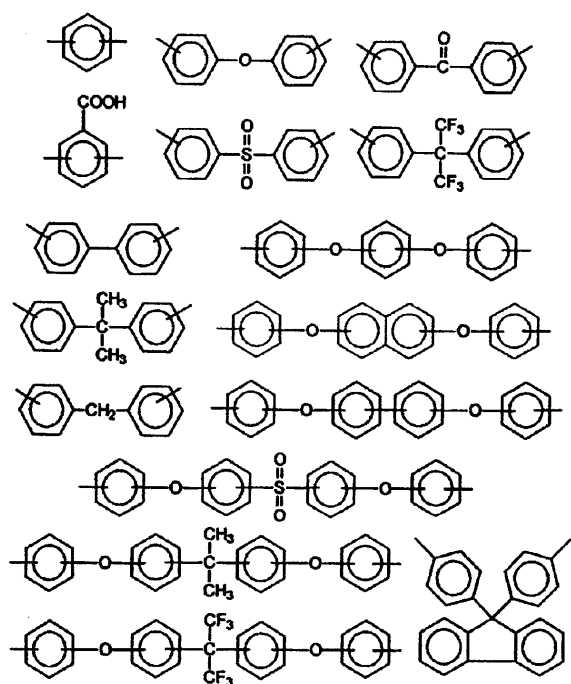
청구항 7

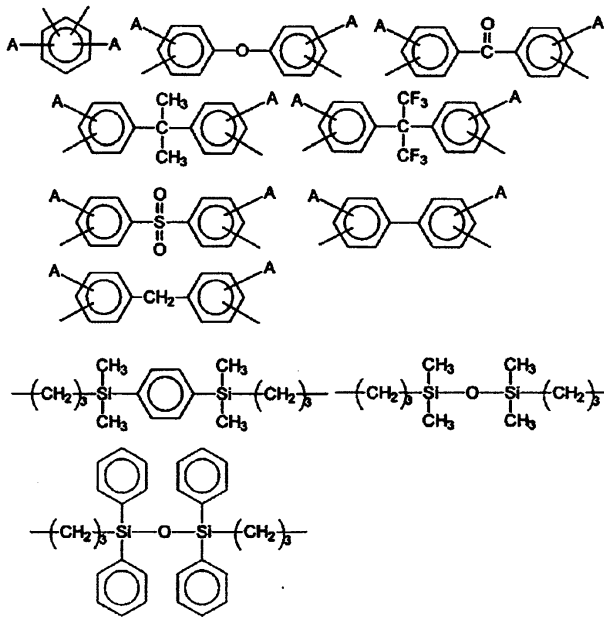
제 1 항에 있어서,
상기 X_1 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



를 포함하고,

상기 Y_1 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조





... 식 (B)

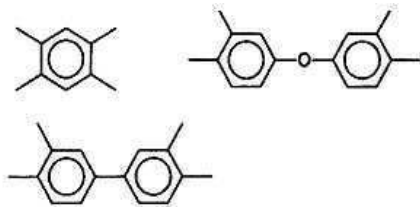
{식 중, A 는, 메틸기 (-CH₃), 에틸기 (-C₂H₅), 프로필기 (-C₃H₇) 또는 부틸기 (-C₄H₉) 를 나타낸다.}

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

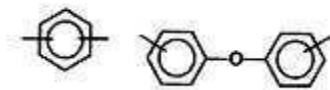
상기 X₁ 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (A)

를 포함하고,

상기 Y₁ 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (B)

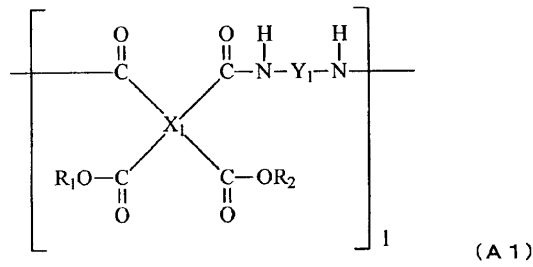
를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

이하의 성분 :

(A) 하기 일반식 (A1) :

[화학식 6]



{식 중, X_1 은, 4 개의 유기기이며, Y_1 은, 2 개의 유기기이며, 1 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 라디칼 중합 가능한 1 개의 유기기이다. 단, R_1 및 R_2 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

로 나타내는 폴리이미드 전구체 ;

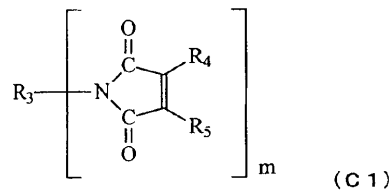
(B) 하기 (B1) 및 (B2) 성분 :

(B1) 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.15 ~ 0.5 이며, 또한 0.001 wt% 용액의 g 선 흡광도 및 h 선 흡광도가 0.2 이하인, 옥심에스테르 화합물, 및

(B2) 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.1 이하이며, 또한 0.001 wt% 용액의 g 선 흡광도 또는 h 선 흡광도가 0.05 이상인, 옥심에스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 광 중합 개시제 ;

(C) 하기 일반식 (C1) :

[화학식 7]



{식 중, R_3 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R_4 및 R_5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 m 은, 1 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 말레이미드를 포함하는 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물 ; 그리고

(F) 용제 ;

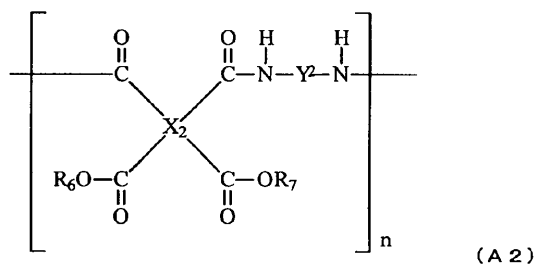
를 포함하는, 바니시상의 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

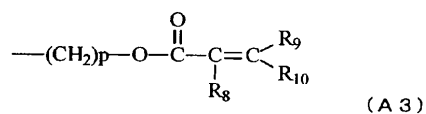
상기 (A) 성분이, 하기 일반식 (A2) :

[화학식 8]



{식 중, X_2 는, 4 개의 유기기이며, Y^2 는, 2 개의 유기기이며, n 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_6 및 R_7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 하기 일반식 (A3) :

[화학식 9]



(식 중, R_8 , R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 p 는, 2 ~ 10 의 정수이다.)

로 나타내는 1 개의 유기기이다. 단, R_6 및 R_7 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

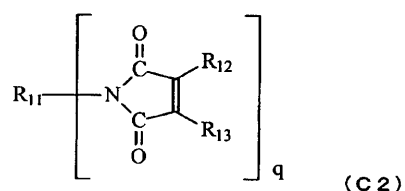
로 나타내는 폴리이미드 전구체인, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 (C) 성분이, 하기 일반식 (C2) :

[화학식 10]



{식 중, R_{11} 은 단결합, 또는 2 ~ 3 개의 유기기이며, R_{12} 및 R_{13} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 q 는, 2 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 분자량 1000 미만의 말레이미드인, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

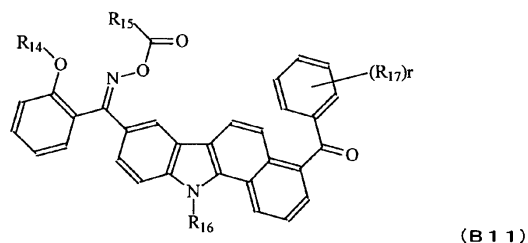
상기 (B1) 성분의 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가, 0.15 ~ 0.35 인, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

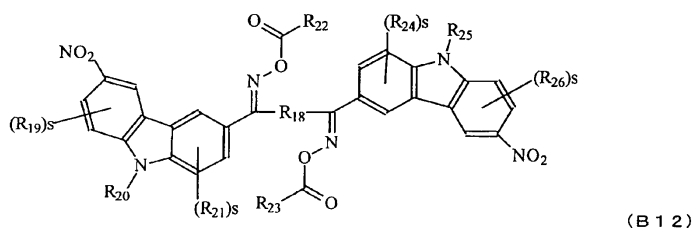
상기 (B1) 성분이, 하기 일반식 (B11) 및 (B12) :

[화학식 11]



{식 중, R_{14} 는 $C_1 \sim C_{10}$ 의 불소 함유 알킬기이며, R_{15} , R_{16} , 및 R_{17} 은, 각각 독립적으로, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기, 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알콕시기이며, 또한 r 은 $0 \sim 5$ 의 정수이다.}

[화학식 12]



{식 중, R_{18} 은 $C_1 \sim C_{30}$ 의 2 개의 유기기이며, $R_{19} \sim R_{26}$ 은, 각각 독립적으로, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기, 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 알콕시기이며, 또한 s 는 $0 \sim 3$ 의 정수이다.}

로 나타내는 옥시메스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ; 및

상기 (C) 성분 1 ~ 40 질량부 ;

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ; 및

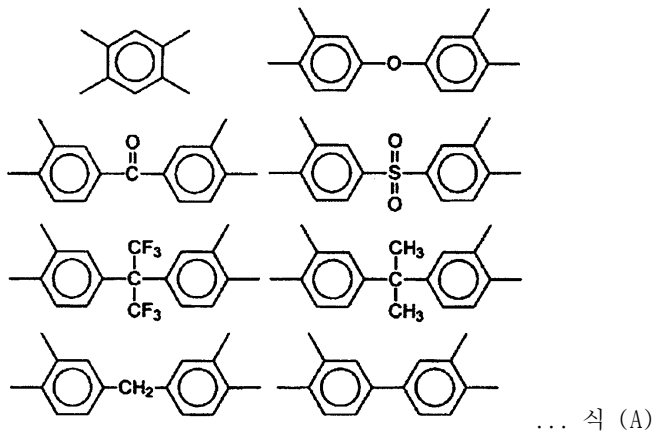
상기 (C) 성분 10 ~ 35 질량부 ;

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 16

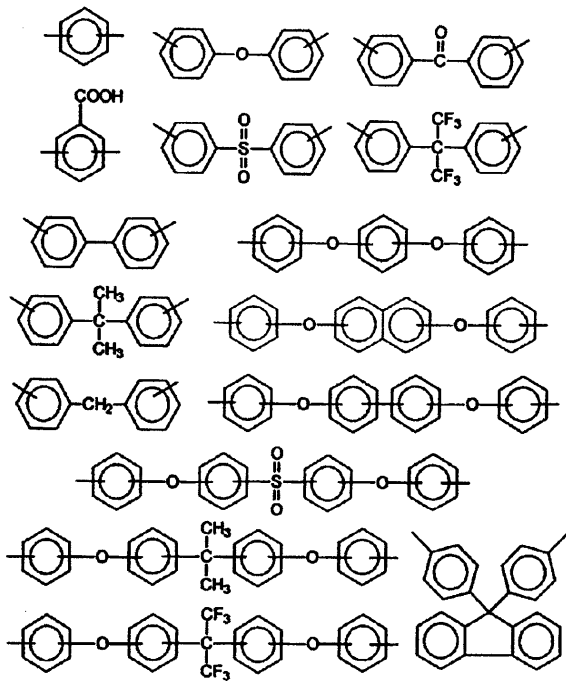
제 9 항에 있어서,

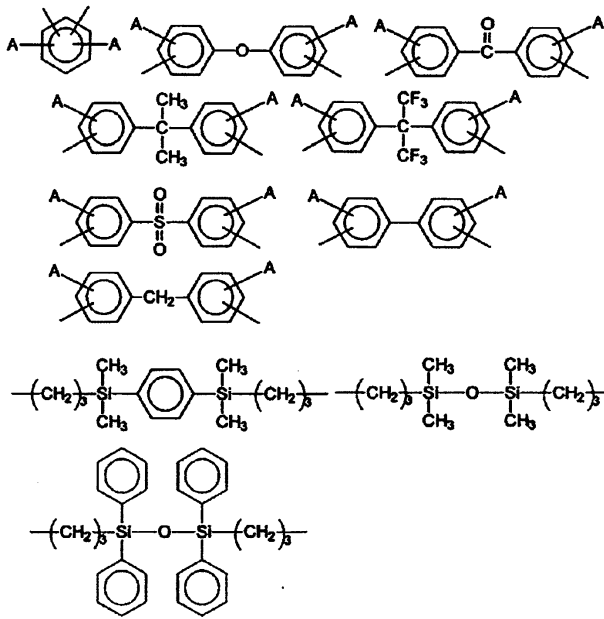
상기 X_1 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



를 포함하고,

상기 Y₁ 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조





... 식 (B)

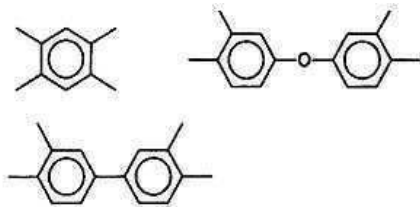
{식 중, A 는, 메틸기 (-CH₃), 에틸기 (-C₂H₅), 프로필기 (-C₃H₇) 또는 부틸기 (-C₄H₉) 를 나타낸다.}

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 17

제 9 항에 있어서,

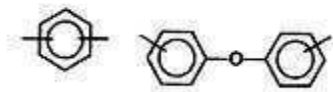
상기 X₁ 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (A)

를 포함하고,

상기 Y₁ 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (B)

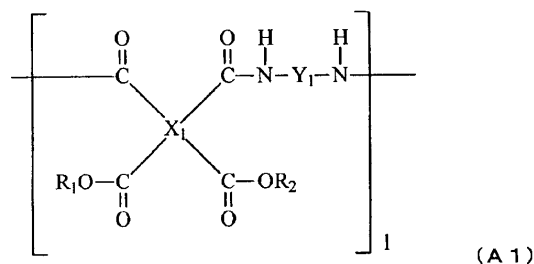
를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 18

이하의 성분 :

(A) 하기 일반식 (A1) :

[화학식 13]



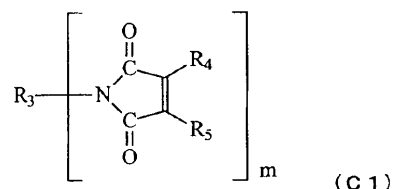
{식 중, X_1 은, 4 개의 유기기이며, Y_1 은, 2 개의 유기기이며, 1 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 라디칼 중합 가능한 1 개의 유기기이다. 단, R_1 및 R_2 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

로 나타내는 폴리이미드 전구체 ;

(B) 광 중합 개시제 ;

(C) 하기 일반식 (C1) :

[화학식 14]

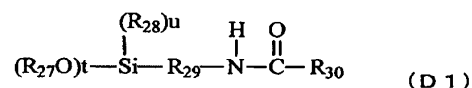


{식 중, R_3 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R_4 및 R_5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 m 은, 1 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 말레이미드를 포함하는 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물 ; 그리고

(D) 하기 일반식 (D1) :

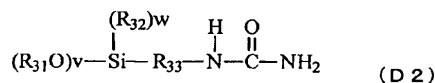
[화학식 15]



{식 중, R_{27} 및 R_{28} 은 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이며, R_{29} 는 $C_1 \sim C_6$ 의 2 개의 유기기이며, R_{30} 은, 질소, 산소, 및 황 으로 이루어지는 군에서 선택되는 원자에 의해 카르보닐기와 결합하는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 유기기이며, t 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, u 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 t 및 u 는, $t + u = 3$ 의 관계를 만족시킨다.}

로 나타내는 실리콘 함유 화합물, 및 하기 일반식 (D2) :

[화학식 16]



{식 중, R_{31} 및 R_{32} 는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이며, R_{33} 은 $C_1 \sim C_6$ 의 2 개의 유기기이며, v 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, w 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 v 및 w 는, $v + w = 3$ 의 관계를 만족시킨다.}

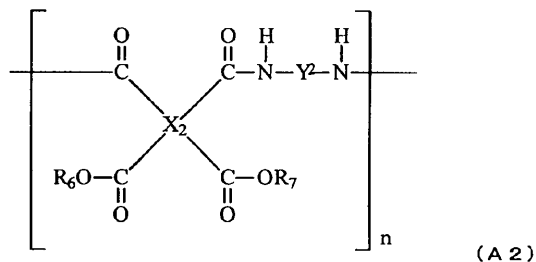
로 나타내는 실리콘 함유 화합물 ;
을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

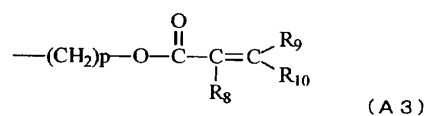
상기 (A) 성분이, 하기 일반식 (A2) :

[화학식 17]



{식 중, X_2 는, 4 개의 유기기이며, Y^2 는, 2 개의 유기기이며, n 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_6 및 R_7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 하기 일반식 (A3) :

[화학식 18]



(식 중, R_8 , R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 p 는, 2 ~ 10 의 정수이다.)

로 나타내는 1 개의 유기기이다. 단, R_6 및 R_7 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

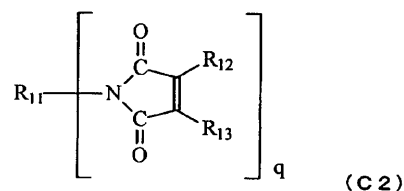
로 나타내는 폴리이미드 전구체인, 감광성 수지 조성물.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 (C) 성분이, 하기 일반식 (C2) :

[화학식 19]



{식 중, R_{11} 은 단결합, 또는 2 ~ 3 개의 유기기이며, R_{12} 및 R_{13} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 q 는, 2 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 분자량 1000 미만의 말레이미드인, 감광성 수지 조성물.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 (B) 성분이, 옥심계 광 중합 개시제인, 감광성 수지 조성물.

청구항 22

제 18 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

상기 (C) 성분 1 ~ 40 질량부 ; 및

상기 (D) 성분 0.2 ~ 40 질량부 ;

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 23

제 18 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

상기 (C) 성분 10 ~ 35 질량부 ; 및

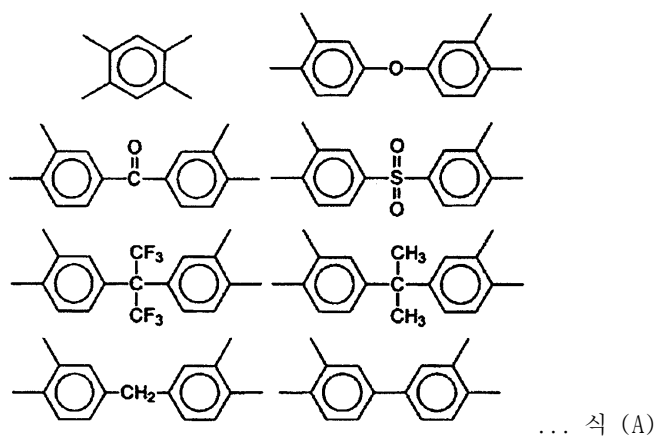
상기 (D) 성분 0.2 ~ 40 질량부 ;

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 24

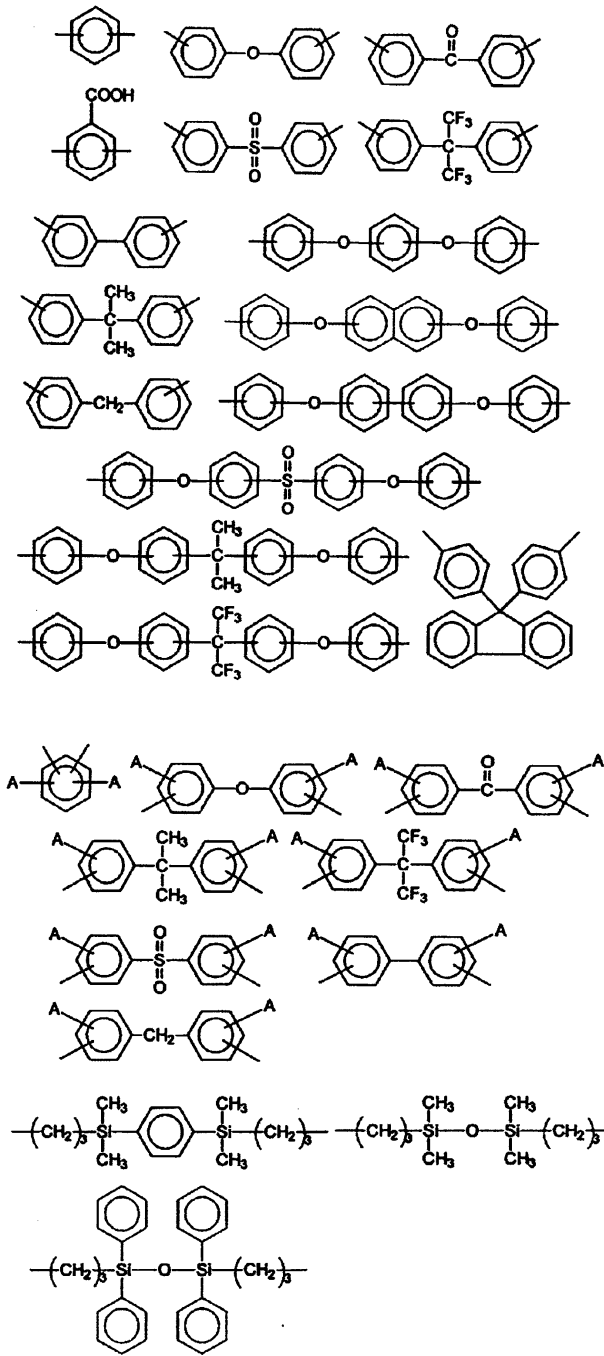
제 18 항에 있어서,

상기 X_1 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



를 포함하고,

상기 Y₁ 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



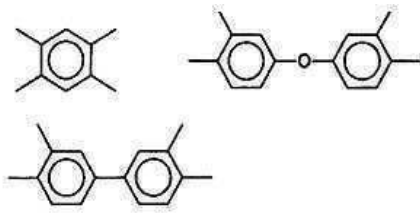
{식 중, A 는, 메틸기 (-CH₃), 에틸기 (-C₂H₅), 프로필기 (-C₃H₇) 또는 부틸기 (-C₄H₉) 를 나타낸다.}

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 25

제 18 항에 있어서,

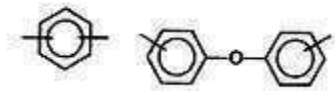
상기 X₁ 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (A)

를 포함하고,

상기 Y_1 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (B)

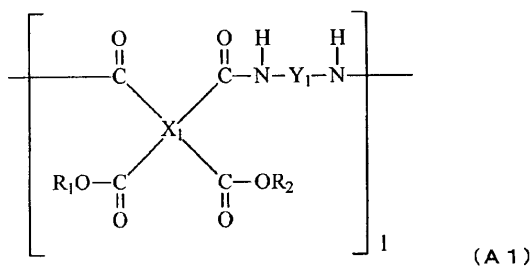
를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 26

이하의 성분 :

(A) 하기 일반식 (A1) :

[화학식 20]



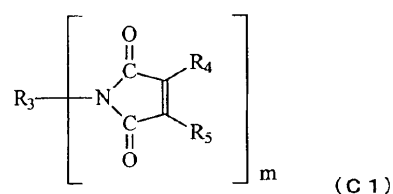
{식 중, X_1 은, 4 개의 유기기이며, Y_1 은, 2 개의 유기기이며, 1 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 라디칼 중합 가능한 1 개의 유기기이다. 단, R_1 및 R_2 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

로 나타내는 폴리이미드 전구체 ;

(B) 광 중합 개시제 ;

(C) 하기 일반식 (C1) :

[화학식 21]



{식 중, R_3 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R_4 및 R_5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 m 은, 1 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 말레이미드를 포함하는 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물 ; 그리고

{식 중, R_{11} 은 단결합, 또는 2 ~ 3 개의 유기기이며, R_{12} 및 R_{13} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 q 는, 2 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 분자량 1000 미만의 말레이미드인, 감광성 수지 조성물.

청구항 29

제 26 항에 있어서,

상기 (B) 성분이, 옥심계 광 중합 개시제인, 감광성 수지 조성물.

청구항 30

제 26 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

상기 (C) 성분 1 ~ 40 질량부 ; 및

상기 (E) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 31

제 26 항에 있어서,

상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

상기 (C) 성분 10 ~ 35 질량부 ; 및

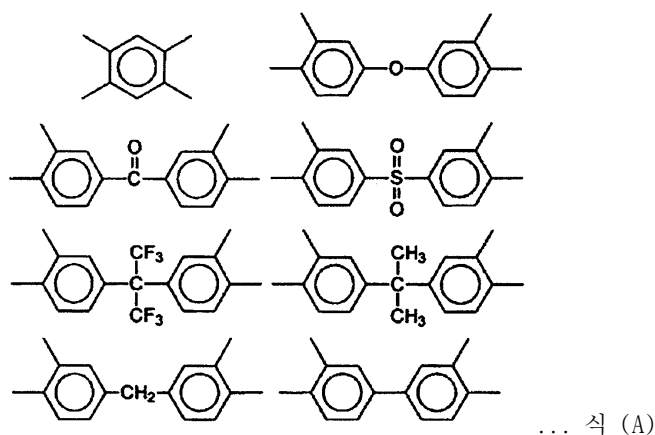
상기 (E) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 32

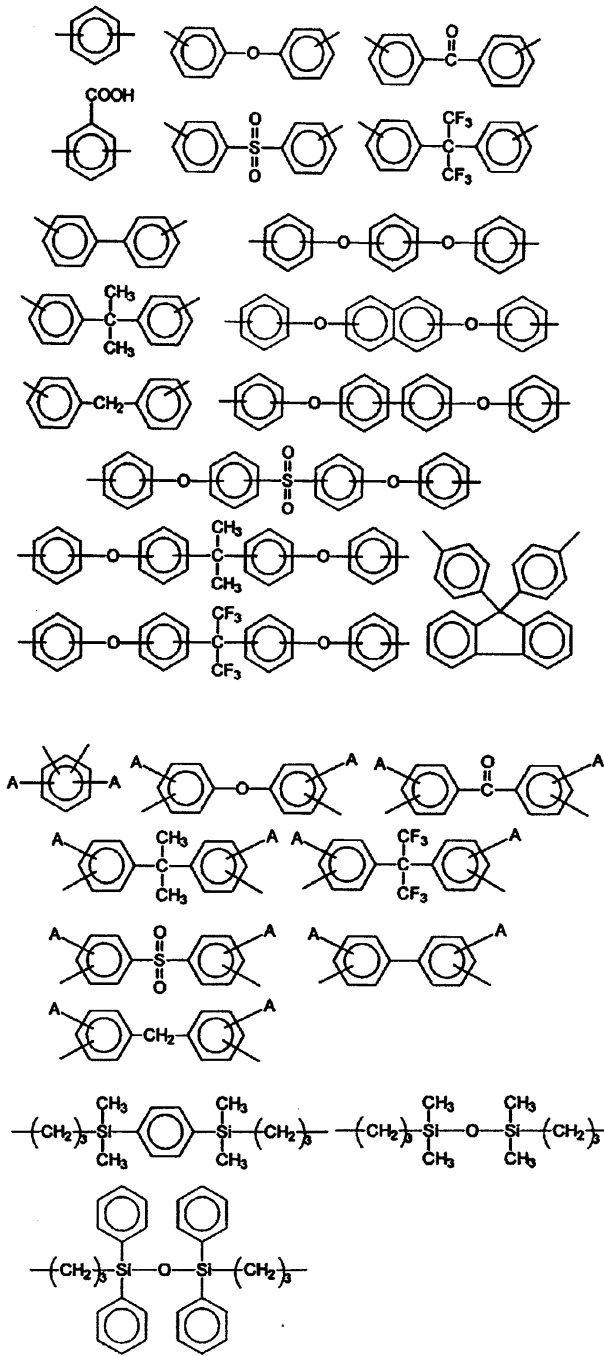
제 26 항에 있어서,

상기 X_1 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



를 포함하고,

상기 Y₁ 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (B)

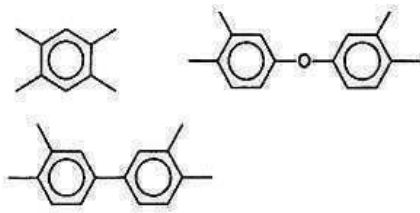
{식 중, A 는, 메틸기 (-CH₃), 에틸기 (-C₂H₅), 프로필기 (-C₃H₇) 또는 부틸기 (-C₄H₉) 를 나타낸다.}

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 33

제 26 항에 있어서,

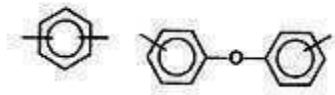
상기 X₁ 은 하기 식 (A) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (A)

를 포함하고,

상기 Y_1 은 하기 식 (B) 로 나타내는 적어도 1 종의 구조



... 식 (B)

를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 34

이하의 :

- (1) 제 1 항 내지 제 33 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여, 감광성 수지층을 그 기판 상에 형성하는 공정과,
- (2) 그 감광성 수지층을 노광하는 공정과,
- (3) 그 노광 후의 감광성 수지층을 현상하여, 릴리프 패턴을 형성하는 공정과,
- (4) 그 릴리프 패턴을 가열 처리에 제공하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정을 포함하는, 경화 릴리프 패턴의 제조 방법.

청구항 35

제 34 항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 경화 릴리프 패턴을 구비하는, 반도체 장치.

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 예를 들어 전자 부품의 절연 재료, 반도체 장치에 있어서의 패시베이션막, 버퍼 코트막 및 층간 절연막 등의 릴리프 패턴의 형성에 사용되는 감광성 수지 조성물, 그것을 사용한 경화 릴리프 패턴의 제조 방법, 경화 릴리프 패턴을 구비하는 반도체 장치, 그리고 폴리벤조옥사졸 수지와와의 밀착성이 우수한 수지막에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 종래, 전자 부품의 절연 재료, 및 반도체 장치의 패시베이션막, 표면 보호막, 층간 절연막 등에는, 우수한 내열성, 전기 특성 및 기계 특성을 갖는 폴리이미드 등의 수지가 이용되고 있다. 이 폴리이미드 등의 수지 중에서도, 감광성 폴리이미드 전구체의 형태로 제공되는 수지는, 그 전구체의 도포, 노광, 현상, 및 큐어에 의한 열이미드화 처리에 의해, 내열성의 릴리프 패턴 피막을 용이하게 형성할 수 있다. 감광성 폴리이미드 전구체는, 종래의 비감광형 폴리이미드에 비해, 대폭적인 공정 단축을 가능하게 한다는 특징을 가지고 있다.
- [0003] 한편, 최근에는, 집적도 및 기능의 향상, 그리고 칩 사이즈의 왜소화의 관점에서, 반도체 장치의 프린트 배선 기판에 대한 실장 방법도 변화하고 있다. 종래의 금속 핀과 납-주석 공정 땀납에 의한 실장 방법으로부터, 보다 고밀도인 실장이 가능한 BGA (볼 그립 도어레이), CSP (칩 사이즈 패키징) 등과 같이, 폴리이미드 등의 수지의 피막이, 직접 땀납 범프에 접촉하는 구조가 사용되도록 되고 있다. 이와 같은 범프 구조를 형성할 때, 당해 피막에는 높은 내열성과 내약품성이 요구된다. 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤조옥사졸 전구체를 포함하는 조성물에 열가교제를 첨가함으로써, 폴리이미드 피막 또는 폴리벤조옥사졸 피막의 내열성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다 (특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-287889호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 반도체 장치의 재배선 공정에 있어서는, 층간 절연막 형성 공정을 전공정의 메이커와 후공정의 메이커에서 따로 따로 실시하기 때문에, 전 공정에서 형성한 폴리벤조옥사졸 피막 상에, 후공정에서 폴리이미드 등의 수지의 피막을 형성하는 것이 늘어나고 있다. 그러나, 종래의 감광성 수지 조성물에서는 폴리벤조옥사졸 피막 상에 추가의 피막을 형성할 때에, 밀착성이 불충분하기 때문에, 현상·큐어 후에 박리가 발생한다는 문제가 있었다. 또, Si 기판 및 Cu 기판에 대한 수지의 밀착성을 향상시키는 밀착 보조제는 종래 알려져 있었지만, 밀착 보조제를 사용하면, 릴리프 패턴의 해상성 또는 내열성이 악화되는 문제가 있었다.
- [0006] 또한, 금속 재배선층의 시드층을 형성할 때, 금속을 수지의 표면에 간극 없이 스퍼터할 필요가 있다. 그러기 위해서는, 감광성 수지 패턴의 개구부는, 패턴닝이 종료한 시점에서, 측면이 저면에 대해 수직보다 완만한 순테이퍼형, 바람직하게는 테이퍼 각도가 80 ° 이하가 되어 있는 것이 바람직하지만, 종래의 감광성 수지 조성물을 사용해도, 패턴닝이 종료한 시점에서, 개구부의 측면을 순테이퍼형으로 하는 것이 어려웠다.
- [0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 폴리벤조옥사졸 수지, Si 기판 및 Cu 기판과의 밀착성이 우수하고, 해상도 및 내열성이 높고, 나아가서는 개구부의 측면이 순테이퍼형이 되는 경화막을 제작하기 위한 감광성 수지 조성물, 그 감광성 수지 조성물을 사용하는 경화 릴리프 패턴의 제조 방법, 그 경화 릴리프 패턴을 구비하는 반도체 장치, 그리고, 폴리벤조옥사졸 수지와와의 밀착성이 우수한 수지막이 유리 전이 온도 250 °C 이하의 수지 기판 상에 적층되어 있는 적층체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 수지 구조, 개시제의 종류, 및 커플러의 종류 중 어느 것을 특정함으로써 얻어지는 감광성 수지 조성물이, 폴리벤조옥사졸 수지, Si 기판 및 Cu 기판과의 밀착성이 우수하고, 해상도 및 내열성이 높고, 나아가서는 개구부의 측면이 순테이퍼형이 되는 경화 릴리프 패턴을 부여하는 것, 그리고, 특정의 수지를 포함하고, 또한 특정의 가교 밀도와 특정의 5 % 중량 감소 온도를 갖는 수지막이, 폴리벤조옥사졸 수지와와의 밀착성이 우수함과 함께, 유리 전이 온도 250 °C 이하의 수지 기판 상에 적층될 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0009] [1]

[0010] 이하의 성분 :

[0011] (A) 폴리아미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리오キサ졸 전구체가 될 수 있는 폴리하이드록시아미드, 폴리아미노아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조티아졸, 및 페놀 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지 ;

[0012] (B) 감광제 ; 그리고

[0013] (C) 다관능 (메트)아크릴레이트 및 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 ;

[0014] 을 포함하는 감광성 수지 조성물.

[0015] [2]

[0016] 상기 (A) 성분이, 폴리아미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 및 폴리벤조티아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지인, [1] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

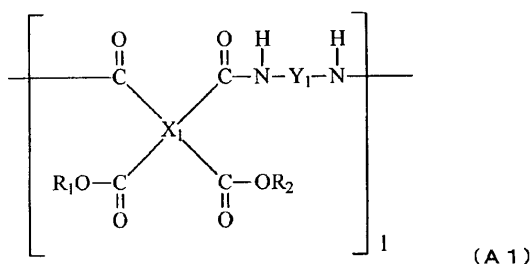
[0017] [3]

[0018] 상기 (C) 성분이, 상기 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물인, [1] 또는 [2] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0019] [4]

[0020] 상기 (A) 성분이, 하기 일반식 (A1) :

[0021] [화학식 1]

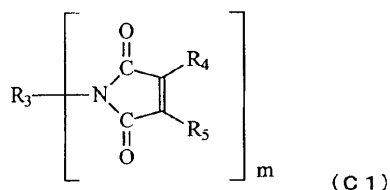


[0022] {식 중, X₁ 은, 4 개의 유기기이며, Y₁ 은, 2 개의 유기기이며, 1 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R₁ 및 R₂ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 라디칼 중합 가능한 1 개의 유기기이다. 단, R₁ 및 R₂ 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

[0024] 로 나타내는 폴리아미드 전구체이며, 또한

[0025] 상기 (C) 성분이, 하기 일반식 (C1) :

[0026] [화학식 2]



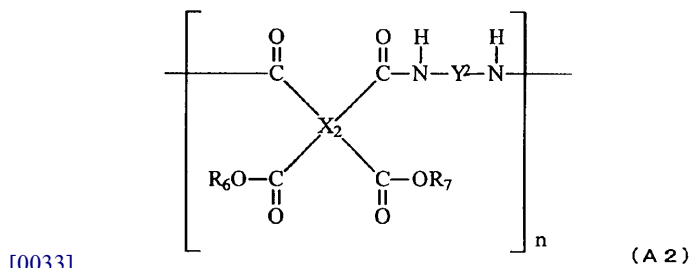
[0027] {식 중, R₃ 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R₄ 및 R₅ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 m 은, 1 이상의 정수이다.}

[0029] 로 나타내는 말레이미드를 포함하는, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0030] [5]

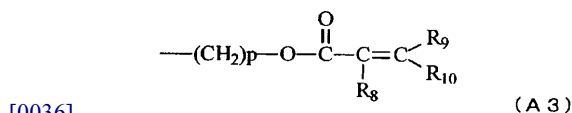
[0031] 상기 (A) 성분이, 하기 일반식 (A2) :

[0032] [화학식 3]



[0034] {식 중, X₂ 는, 4 개의 유기기이며, Y² 는, 2 개의 유기기이며, n 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R₆ 및 R₇ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 하기 일반식 (A3) :

[0035] [화학식 4]



[0037] (식 중, R₈, R₉ 및 R₁₀ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 p 는, 2 ~ 10 의 정수이다.)

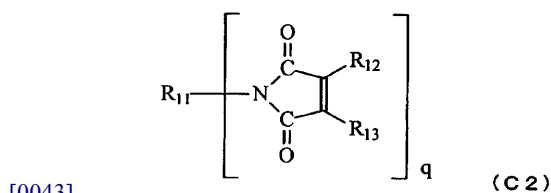
[0038] 로 나타내는 1 개의 유기기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 포화 지방족기이다. 단, R₆ 및 R₇ 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

[0039] 로 나타내는 폴리이미드 전구체인, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0040] [6]

[0041] 상기 (C) 성분이, 하기 일반식 (C2) :

[0042] [화학식 5]



[0044] {식 중, R₁₁ 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R₁₂ 및 R₁₃ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 q 는, 2 ~ 4 의 정수이다.}

[0045] 로 나타내는 말레이미드를 포함하는, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0046] [7]

[0047] 상기 (B) 성분이, 옥심계 광 중합 개시제인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0048] [8]

[0049] 상기 (B) 성분이, 하기 (B1) 및 (B2) 성분 :

[0050] (B1) 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.15 ~ 0.5 이며, 또한 0.001 wt% 용액의 g 선 흡광도 및 h 선 흡광도가 0.2 이하인, 옥심에스테르 화합물 ; 및

[0051] (B2) 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.1 이하이며, 또한 0.001 wt% 용액의 g 선 흡광도 또는 h 선 흡광도가 0.05 이상인, 옥심에스테르 화합물 ;

[0052] 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

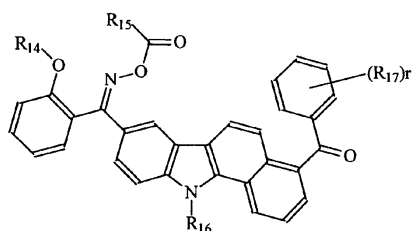
[0053] [9]

[0054] 상기 (B1) 성분의 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가, 0.15 ~ 0.35 인, [8] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0055] [10]

[0056] 상기 (B1) 성분이, 하기 일반식 (B11) 및 (B12) :

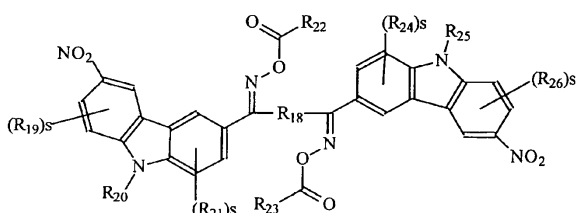
[0057] [화학식 6]



[0058] (B11)

[0059] {식 중, R₁₄ 는 C₁ ~ C₁₀ 의 불소 함유 알킬기이며, R₁₅, R₁₆, 및 R₁₇ 은, 각각 독립적으로, C₁ ~ C₂₀ 의 알킬기, C₃ ~ C₂₀ 의 시클로알킬기, C₆ ~ C₂₀ 의 아릴기, 또는 C₁ ~ C₂₀ 의 알콕시기이며, 또한 r 은 0 ~ 5 의 정수이다.}

[0060] [화학식 7]



[0061] (B12)

[0062] {식 중, R₁₈ 은 C₁ ~ C₃₀ 의 2 개의 유기기이며, R₁₉ ~ R₂₆ 은, 각각 독립적으로, C₁ ~ C₂₀ 의 알킬기, C₃ ~ C₂₀ 의 시클로알킬기, C₆ ~ C₂₀ 의 아릴기, 또는 C₁ ~ C₂₀ 의 알콕시기이며, 또한 s 는 0 ~ 3 의 정수이다.}

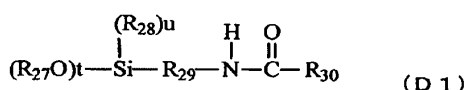
[0063] 로 나타내는 옥심에스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [8] 또는 [9] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0064] [11]

[0065] 상기 (A) ~ (C) 성분에 더하여,

[0066] (D) 하기 일반식 (D1) :

[0067] [화학식 8]



[0068] (D1)

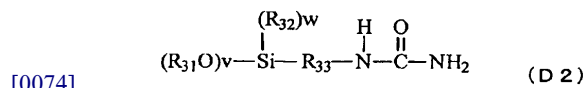
[0069] {식 중, R₂₇ 및 R₂₈ 은 C₁ ~ C₄ 의 알킬기이며, R₂₉ 는 C₁ ~ C₆ 의 2 개의 유기기이며, R₃₀ 은, 질소, 산소, 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 원자에 의해 카르보닐기와 결합하는 C₁ ~ C₂₀ 의 유기기이며, t 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, u 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 t 및 u 는, t + u = 3 의 관계를 만족시킨다.}

[0070] 로 나타내는 실리콘 함유 화합물을 포함하는, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0071] [12]

[0072] 상기 (D) 성분으로서, 상기 식 (D1) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물에 더하여, 하기 일반식 (D2) :

[0073] [화학식 9]



[0075] {식 중, R_{31} 및 R_{32} 는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이며, R_{33} 은 $C_1 \sim C_6$ 의 2 개의 유기기이며, v 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, w 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 v 및 w 는, $v + w = 3$ 의 관계를 만족시킨다.}

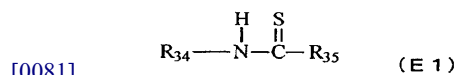
[0076] 로 나타내는 실리콘 함유 화합물을 추가로 포함하는, [11] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0077] [13]

[0078] 상기 (A) ~ (C) 성분에 더하여,

[0079] (E) 하기 일반식 (E1) :

[0080] [화학식 10]



[0082] {식 중, R_{34} 는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 유기기 혹은 실리콘 함유 유기기, R_{35} 는, 질소, 산소, 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 원자에 의해 티오카르보닐기와 결합하는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 유기기이다.}

[0083] 로 나타내는 황 함유 화합물을 포함하는, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0084] [14]

[0085] 상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

[0086] 상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ; 및

[0087] 상기 (C) 성분 1 ~ 40 질량부 ;

[0088] 를 포함하는, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0089] [15]

[0090] 상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

[0091] 상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ; 및

[0092] 상기 (C) 성분 10 ~ 35 질량부 ;

[0093] 를 포함하는, [1] ~ [10] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0094] [16]

[0095] 상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,

[0096] 상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

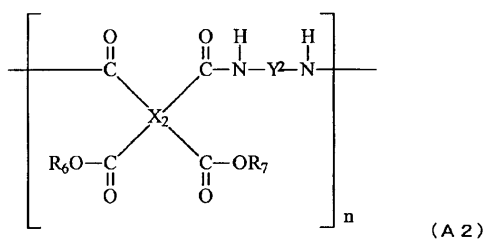
[0097] 상기 (C) 성분 1 ~ 40 질량부 ; 및

[0098] 상기 (D) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

[0099] 를 포함하는, [11] 또는 [12] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0100] [17]

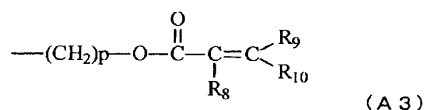
- [0101] 상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,
 [0102] 상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;
 [0103] 상기 (C) 성분 10 ~ 35 질량부 ; 및
 [0104] 상기 (D) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;
 [0105] 를 포함하는, [11] 또는 [12] 에 기재된 감광성 수지 조성물.
 [0106] [18]
 [0107] 상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,
 [0108] 상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;
 [0109] 상기 (C) 성분 1 ~ 40 질량부 ; 및
 [0110] 상기 (E) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;
 [0111] 를 포함하는, [13] 에 기재된 감광성 수지 조성물.
 [0112] [19]
 [0113] 상기 (A) 성분 100 질량부에 대해,
 [0114] 상기 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;
 [0115] 상기 (C) 성분 10 ~ 35 질량부 ; 및
 [0116] 상기 (E) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;
 [0117] 를 포함하는, [13] 에 기재된 감광성 수지 조성물.
 [0118] [20]
 [0119] 이하의 성분 :
 [0120] (AX) 감광성 폴리이미드 전구체와 ;
 [0121] 하기 (B1) 및 (B2) 성분 :
 [0122] (B1) 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.15 ~ 0.5 이며, 또한 0.001 wt% 용액의 g 선 흡광도 및 h 선 흡광도가 0.2 이하인, 옥심에스테르 화합물, 및
 [0123] (B2) 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.1 이하이며, 또한 0.001 wt% 용액의 g 선 흡광도 또는 h 선 흡광도가 0.05 이상인, 옥심에스테르 화합물,
 [0124] 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 ;
 [0125] 을 포함하는, 감광성 수지 조성물.
 [0126] [21]
 [0127] 상기 (AX) 성분이며, 하기 일반식 (A2) :
 [0128] [화학식 11]



- [0129]
 [0130] {식 중, X_2 는, 4 개의 유기기이며, Y^2 는, 2 개의 유기기이며, n 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_6 및 R_7 은, 각각

독립적으로, 수소 원자, 하기 일반식 (A3) :

[화학식 12]



(식 중, R₈, R₉ 및 R₁₀ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 p 는, 2 ~ 10 의 정수이다.)

로 나타내는 1 개의 유기기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 포화 지방족기이다. 단, R₆ 및 R₇ 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

로 나타내는 폴리이미드 전구체인, [20] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

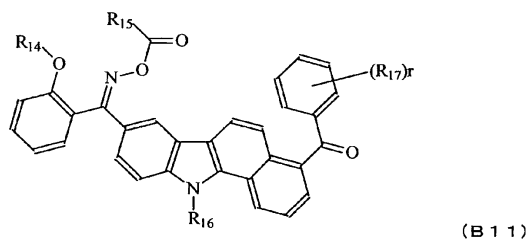
[22]

상기 (B1) 성분의 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.15 ~ 0.35 인, [20] 또는 [21] 에 기재된 감광성 수지 조성물.

[23]

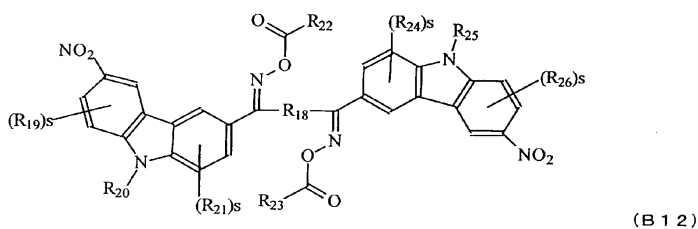
상기 (B1) 성분이, 하기 일반식 (B11) 및 (B12) :

[화학식 13]



{식 중, R₁₄ 는 C₁ ~ C₁₀ 의 불소 함유 알킬기이며, R₁₅, R₁₆, 및 R₁₇ 은, 각각 독립적으로, C₁ ~ C₂₀ 의 알킬기, C₃ ~ C₂₀ 의 시클로알킬기, C₆ ~ C₂₀ 의 아릴기, 또는 C₁ ~ C₂₀ 의 알콕시기이며, 또한 r 은 0 ~ 5 의 정수이다.}

[화학식 14]



{식 중, R₁₈ 은 C₁ ~ C₃₀ 의 2 개의 유기기이며, R₁₉ ~ R₂₆ 은, 각각 독립적으로, C₁ ~ C₂₀ 의 알킬기, C₃ ~ C₂₀ 의 시클로알킬기, C₆ ~ C₂₀ 의 아릴기, 또는 C₁ ~ C₂₀ 의 알콕시기이며, 또한 s 는 0 ~ 3 의 정수이다.}

로 나타내는 옥시메스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [20] ~ [22] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[24]

상기 (AX) 성분 100 질량부에 대한 상기 (B1) 성분 및 (B2) 성분의 합계 함유량이, 0.1 ~ 10 질량부인, [20] ~ [23] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0149] [25]
 [0150] 상기 (AX) 성분 100 질량부에 대한 상기 (B1) 성분 및 (B2) 성분의 합계 함유량이 0.5 ~ 5 질량부인, [20] ~ [24] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물.

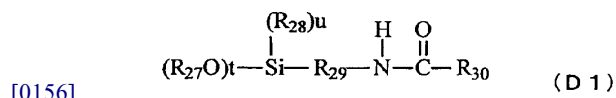
[0151] [26]

[0152] 이하의 성분 :

[0153] (AY) 폴리이미드 전구체 ; 및

[0154] (D) 하기 일반식 (D1) :

[0155] [화학식 15]



[0157] {식 중, R₂₇ 및 R₂₈ 은 C₁ ~ C₄ 의 알킬기이며, R₂₉ 는 C₁ ~ C₆ 의 2 개의 유기기이며, R₃₀ 은, 질소, 산소, 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 원자에 의해 카르보닐기와 결합하는 C₁ ~ C₂₀ 의 유기기이며, t 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, u 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 t 및 u 는, t + u = 3 의 관계를 만족시킨다.}

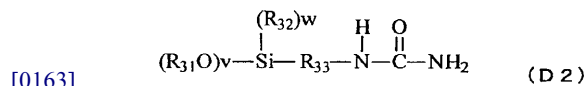
[0158] 로 나타내는 실리콘 함유 화합물 ;

[0159] 을 포함하는, 수지 조성물.

[0160] [27]

[0161] 상기 (D) 성분으로서, 상기 식 (D1) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물에 더하여, 하기 일반식 (D2) :

[0162] [화학식 16]



[0164] {식 중, R₃₁ 및 R₃₂ 는 C₁ ~ C₄ 의 알킬기이며, R₃₃ 은 C₁ ~ C₆ 의 2 개의 유기기이며, v 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, w 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 v 및 w 는, v + w = 3 의 관계를 만족시킨다.}

[0165] 로 나타내는 실리콘 함유 화합물을 추가로 포함하는, [26] 에 기재된 수지 조성물.

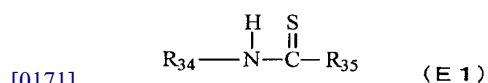
[0166] [28]

[0167] 이하의 성분 :

[0168] (AY) 폴리이미드 전구체 ; 및

[0169] (E) 하기 일반식 (E1) :

[0170] [화학식 17]



[0172] {식 중, R₃₄ 는 C₁ ~ C₂₀ 의 유기기 또는 실리콘 함유 유기기이며, R₃₅ 는 질소, 산소, 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 원자에 의해 티오카르보닐기와 결합하는 C₁ ~ C₂₀ 의 유기기이다.}

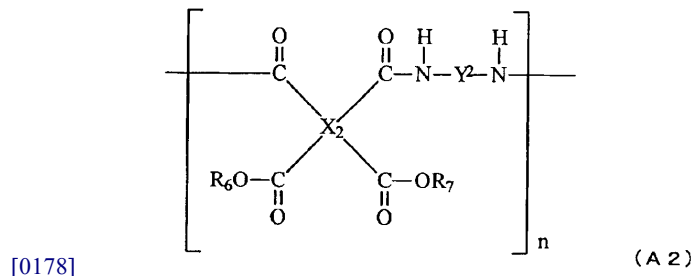
[0173] 로 나타내는 황 함유 화합물 ;

[0174] 을 포함하는, 수지 조성물.

[0175] [29]

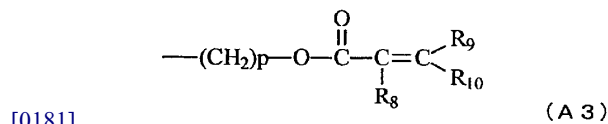
[0176] 상기 (AY) 성분이, 하기 일반식 (A2) :

[0177] [화학식 18]



[0179] {식 중, X_2 는, 4 개의 유기기이며, Y^2 는, 2 개의 유기기이며, n 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_6 및 R_7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 하기 일반식 (A3) :

[0180] [화학식 19]



[0182] (식 중, R_8 , R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 p 는, 2 ~ 10 의 정수이다.)

[0183] 로 나타내는 1 개의 유기기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 포화 지방족기이다. 단, R_6 및 R_7 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

[0184] 로 나타내는 폴리이미드 전구체인, [26] ~ [28] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0185] [30]

[0186] 상기 (AY) 성분 100 질량부에 대해,

[0187] 상기 (D1) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ; 및

[0188] 상기 (D2) 성분 0.1 ~ 20 질량부 ;

[0189] 를 포함하는, [27] 에 기재된 수지 조성물.

[0190] [31]

[0191] 상기 (AY) 성분 100 질량부에 대해, 상기 (E) 성분 0.1 ~ 20 질량부를 포함하는, [28] 또는 [29] 에 기재된 수지 조성물.

[0192] [32]

[0193] (B) 감광제를 추가로 함유하는, [26] ~ [31] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0194] [33]

[0195] 이하의 :

[0196] (1) [1] ~ [25] 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물 또는 [32] 에 기재된 수지 조성물을 기판 상에 도포하여, 감광성 수지층을 그 기판 상에 형성하는 공정과,

[0197] (2) 그 감광성 수지층을 노광하는 공정과,

[0198] (3) 그 노광 후의 감광성 수지층을 현상하여, 릴리프 패턴을 형성하는 공정과,

[0199] (4) 그 릴리프 패턴을 가열 처리에 제공하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정

- [0200] 을 포함하는, 경화 릴리프 패턴의 제조 방법.
- [0201] [34]
- [0202] [33] 에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 경화 릴리프 패턴을 구비하는, 반도체 장치.
- [0203] [35]
- [0204] 이하의 성분 :
- [0205] (A) 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리옥사졸 전구체가 될 수 있는 폴리하이드록시아미드, 폴리아미노아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조티아졸, 및 페놀 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지,
- [0206] 를 포함하고,
- [0207] 가교 밀도가 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 이상, $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 이하이며, 또한
- [0208] 5 % 중량 감소 온도가 250 °C 이상 400 °C 이하인,
- [0209] 수지막.
- [0210] [36]
- [0211] 상기 가교 밀도가, $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 이상, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 이하인, [35] 에 기재된 수지막.
- [0212] [37]
- [0213] 상기 (A) 성분이, 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 및 폴리벤조티아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지인, [35] 또는 [36] 에 기재된 수지막.
- [0214] [38]
- [0215] [35] ~ [37] 중 어느 한 항에 기재된 수지막이, 유리 전이 온도가 200 °C 이하의 수지 기판 상에 적층되어 있는 적층체.
- [0216] [39]
- [0217] [35] ~ [37] 중 어느 한 항에 기재된 수지막이, 유리 전이 온도가 250 °C 이하의 수지 기판 상에 적층되어 있는 적층체.

발명의 효과

- [0218] 본 발명에 의하면, 폴리벤조옥사졸 수지, Si 기판 및 Cu 기판과의 밀착성이 우수하고, 해상도 및 내열성이 높고, 나아가서는 개구부의 측면이 순테이퍼형이 되는 경화막을 제작하기 위한 감광성 수지 조성물, 그 감광성 수지 조성물을 사용하는 경화 릴리프 패턴의 제조 방법, 그 경화 릴리프 패턴을 구비하는 반도체 장치, 그리고 폴리벤조옥사졸 수지와와의 밀착성이 우수한 수지막, 및 그 수지막이 유리 전이 온도 250 °C 이하의 수지 기판 상에 적층되어 있는 적층체를 제공한다.

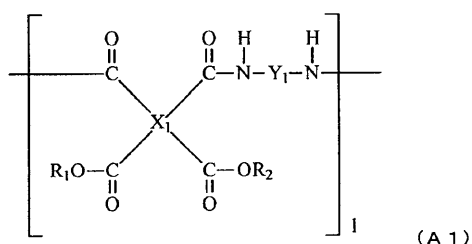
도면의 간단한 설명

- [0219] 도 1A 는, 테이퍼 각도의 평가 방법의 일 공정을 나타내는 개략도이다.
- 도 1B 는, 테이퍼 각도의 평가 방법의 일 공정을 나타내는 개략도이다.
- 도 1C 는, 테이퍼 각도의 평가 방법의 일 공정을 나타내는 개략도이다.
- 도 1D 는, 테이퍼 각도의 평가 방법의 일 공정을 나타내는 개략도이다.
- 도 1E 는, 테이퍼 각도의 평가 방법의 일 공정을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0220] 본 발명에 대해, 이하에 구체적으로 설명한다. 또한 본 명세서를 통해서, 일반식에 있어서 동일 부호로 나타내고 있는 구조는, 분자 중에 복수 존재하는 경우, 서로 동일하거나 상이해도 된다.
- [0221] <수지 조성물>
- [0222] (A) 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리옥사졸 전구체가 될 수 있는 폴리하이드록시아미드, 폴리아미노아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조티아졸, 및 페놀 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지 ;
- [0223] (B) 감광제 ; 및
- [0224] (C) 다관능 (메트)아크릴레이트 및 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 ;
- [0225] 을 포함하는 수지 조성물에 대해 설명한다.
- [0226] (A) 성분
- [0227] 본 조성물 중에서 사용되는 (A) 성분은, 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리옥사졸 전구체가 될 수 있는 폴리하이드록시아미드, 폴리아미노아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조티아졸, 및 페놀 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지이다. 그 중에서도, 폴리벤조옥사졸 수지와 밀착성의 관점에서, 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조티아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지가 바람직하다.
- [0228] 이들 수지의 중량 평균 분자량은, 열처리 후의 내열성 및 기계 특성의 관점에서, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로, 1,000 이상인 것이 바람직하고, 5,000 이상이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량의 상한은 100,000 이하인 것이 바람직하다.
- [0229] (A) 성분의 수지는, 수지 조성물로 필립스 패턴을 형성하기 위해서, 감광성 수지인 것이 바람직하다. 감광성 수지는, 후술하는 (B) 감광제와 함께 사용되면, 감광성 수지 조성물을 형성하고, 그 후의 현상 공정에 있어서 용해 또는 미용해에 의한 현상을 일으키는 수지이다.
- [0230] 감광성 수지로서는, 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 및 폴리벤조티아졸 중에서도, 열처리 후의 수지가 내열성 및 기계 특성이 우수하다는 관점에서, 폴리이미드 전구체, 폴리아미드, 및/또는 폴리이미드가 바람직하게 사용된다. 또, 이들의 감광성 수지는, 후술하는 (B) 감광제와 함께, 네거티브형과 포지티브형 중 어느 감광성 수지 조성물을 조제할까라는 관점 등에서, 원하는 용도에 따라 선택될 수 있다.
- [0231] [폴리이미드 전구체]
- [0232] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 내열성 및 감광성의 관점에서, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 및 (AY) 폴리이미드 전구체의 하나는, 바람직하게는, 하기 일반식 (A1) :

[0233] [화학식 20]

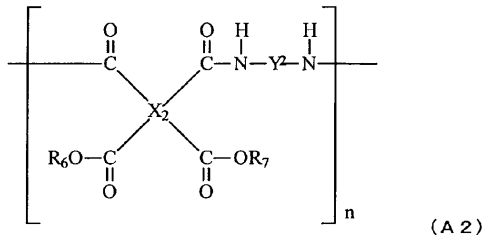


- [0234]
- [0235] {식 중, X_1 은, 4 개의 유기기이며, Y_1 은, 2 개의 유기기이며, 1 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 라디칼 중합 가능한 1 개의 유기기이다. 단, R_1 및 R_2 의 양자가 동시에 수

소 원자인 경우는 없다.}

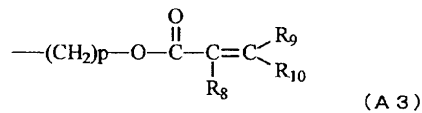
로 나타내는 구조를 갖는 폴리아미드이며, 보다 바람직하게는, 하기 일반식 (A2) :

[화학식 21]



{식 중, X_2 는, 4 개의 유기기이며, Y^2 는, 2 개의 유기기이며, n 은, 2 ~ 150 의 정수이며, R_6 및 R_7 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 하기 일반식 (A3) :

[화학식 22]



(식 중, R_8 , R_9 및 R_{10} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 p 는, 2 ~ 10 의 정수이다.)

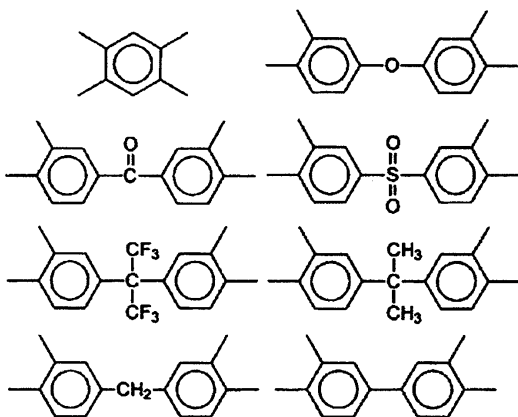
로 나타내는 1 개의 유기기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 포화 지방족기이다. 단, R_6 및 R_7 의 양자가 동시에 수소 원자인 경우는 없다.}

로 나타내는 구조를 갖는 폴리아미드이다.

(A) 수지, (AX) 감광성 폴리아미드 전구체, 또는 (AY) 폴리아미드 전구체는, 가열 (예를 들어 180 °C 이상) 고리화 처리에 의해, 폴리아미드로 변환된다.

일반식 (A2) 중, X_2 로 나타내는 4 개의 유기기는, 내열성 및 감광 특성의 관점에서, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 40 의 유기기이며, 더욱 바람직하게는, ---COOR_6 기 및 ---COOR_7 기와 ---CONH--- 기가 서로 오르토 위치에 있는 방향족기, 또는 지환식 지방족기이다. X_2 로 나타내는 4 개의 유기기로서 더욱 바람직하게는, 하기 식 :

[화학식 23]

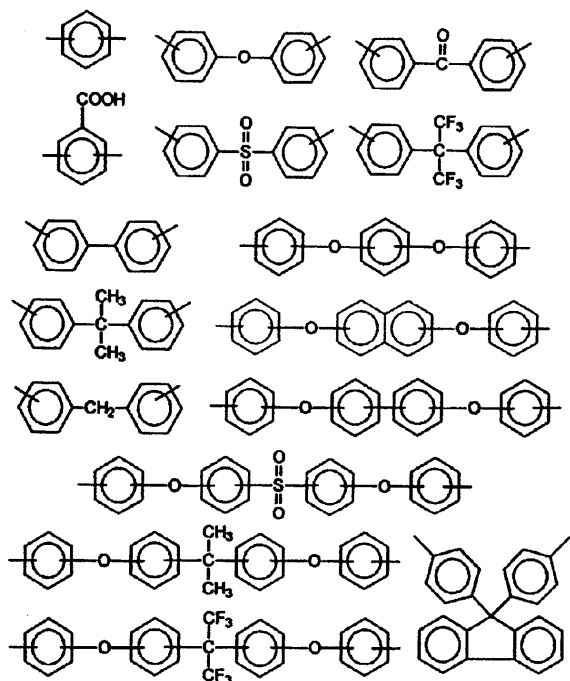


로 나타내는 구조를 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. X_2 의 구조는 1 종이거나 2 종 이상의 조합이어도 된다.

일반식 (A2) 중, Y^2 로 나타내는 2 개의 유기기는, 내열성 및 감광 특성의 관점에서, 바람직하게는 탄소수 6 ~

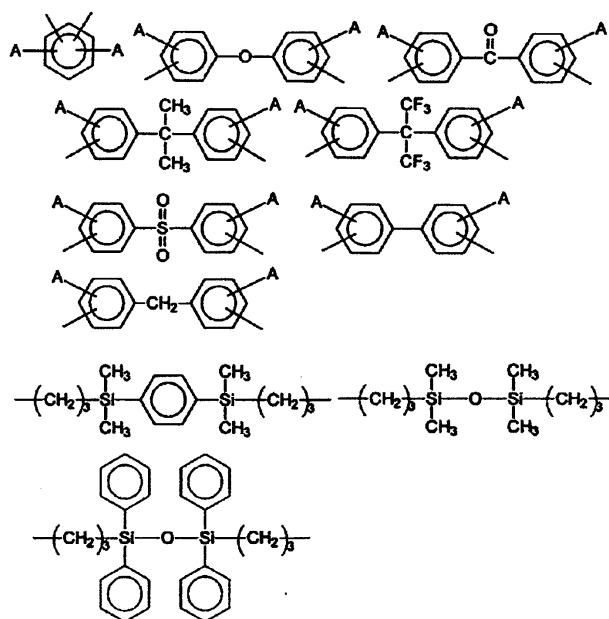
40 의 방향족기이며, 예를 들어, 하기 식 :

[0251] [화학식 24]



[0252]

[0253] [화학식 25]



[0254]

[0255] {식 중, A 는, 메틸기 ($-\text{CH}_3$), 에틸기 ($-\text{C}_2\text{H}_5$), 프로필기 ($-\text{C}_3\text{H}_7$) 또는 부틸기 ($-\text{C}_4\text{H}_9$) 를 나타낸다.}

[0256] 로 나타내는 구조를 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, Y^2 의 구조는 1종이거나 2종 이상의 조합이어도 된다.

[0257] R_6 및 R_7 에 대해서는, 일반식 (A3) 중의 R_8 은, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하고, R_9 및 R_{10} 은, 감광 특성의 관점에서 수소 원자인 것이 바람직하다. 또, p 는, 감광 특성의 관점에서, 바람직하게는 2 이상 10 이하의 정수이며, 보다 바람직하게는 2 이상 4 이하의 정수이다.

[0258] (A) 성분의 수지로서 폴리아미드 전구체를 사용하는 경우, 및 (AX) 감광성 폴리아미드 전구체 또는 (AY) 폴리이

미드 전구체를 사용하는 경우에, 감광성 수지 조성물에 감광성을 부여하는 방식으로서, 에스테르 결합형과 이온 결합형을 들 수 있다. 전자는, 폴리아미드 전구체의 측사슬에 에스테르 결합에 의해 광 중합성기, 즉 올레핀성 이중 결합을 갖는 화합물을 도입하는 방법이며, 후자는, 폴리아미드 전구체의 카르복실기와, 아미노기를 갖는 (메트)아크릴 화합물의 아미노기를 이온 결합을 통하여 결합시켜, 광 중합성기를 부여하는 방법이다.

[0259] [폴리아미드 전구체의 조제 방법]

[0260] 에스테르 결합형의 폴리아미드 전구체는, 먼저, 전술한 4 개의 유기기 X_2 를 포함하는 테트라카르복실산 2 무수물과, 광 중합성의 불포화 이중 결합을 갖는 알코올류 및 임의로 포화 지방족 알코올류를 반응시켜, 부분적으로 에스테르화한 테트라카르복실산 (이하, 액시드/에스테르체라고도 한다) 을 조제한 후, 이것과 전술한 2 개의 유기기 Y_2 를 포함하는 디아민류를 아미드 중축합시킴으로써 얻어진다.

[0261] (액시드/에스테르체의 조제)

[0262] 에스테르 결합형의 폴리아미드 전구체를 조제하기 위해서 바람직하게 사용되는, 4 개의 유기기 X_2 를 포함하는 테트라카르복실산 2 무수물로서는, 예를 들어, 무수 피로멜리트산, 디페닐에테르-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 비페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 디페닐술폰-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 디페닐메탄-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 2,2-비스(3,4-무수 프탈산)프로판, 2,2-비스(3,4-무수 프탈산)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0263] 에스테르 결합형의 폴리아미드 전구체를 조제하기 위해서 바람직하게 사용되는, 광 중합성의 불포화 이중 결합을 갖는 알코올류로서는, 예를 들어, 2-아크릴로일옥시에틸알코올, 1-아크릴로일옥시-3-프로필알코올, 2-아크릴아미드에틸알코올, 메틸올비닐케톤, 2-하이드록시에틸비닐케톤, 2-하이드록시-3-메톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-t-부톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-시클로헥실옥시프로필아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸알코올, 1-메타크릴로일옥시-3-프로필알코올, 2-메타크릴아미드에틸알코올, 2-하이드록시-3-메톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-t-부톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-시클로헥실옥시프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0264] 광 중합성의 불포화 이중 결합을 갖는 알코올류에, 탄소수 1 ~ 4 의 포화 지방족 알코올로서 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올 등을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0265] 상기에서 설명한 바람직한 테트라카르복실산 2 무수물과 상기에서 설명한 알코올류를, 피리딘 등의 염기성 촉매의 존재하, 적당한 반응 용매 중, 온도 20 ~ 50 °C 에서 4 ~ 10 시간에 걸쳐 교반하고, 용해하여, 혼합함으로써, 산무수물의 에스테르화 반응이 진행되어, 원하는 액시드/에스테르체를 얻을 수 있다.

[0266] 반응 용매로서는, 액시드/에스테르체, 및 이것과 디아민 성분의 아미드 중축합 생성물인 폴리아미드 전구체를 완전히 용해하는 용매가 바람직하고, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸sulfoxide, 테트라메틸우레아, γ -부티로락톤 등을 들 수 있다.

[0267] 그 밖의 반응 용매로서는, 케톤류, 에스테르류, 락톤류, 에테르류, 할로젠화 탄화수소류, 탄화수소류 등을 들 수 있고, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 옥살산디에틸, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,4-디클로로부탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다. 이들은, 필요에 따라, 단독으로 사용하거나 2 종 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0268] (폴리아미드 전구체의 조제)

[0269] 액시드/에스테르체 (전형적으로는, 반응 용매 중의 용액) 에, 빙랭하, 적당한 탈수 촉합제, 예를 들어, 디시클로헥실카르보디이미드, 1-에톡시카르보닐-2-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린, 1,1-카르보닐디옥시-디-1,2,3-벤조트리아졸, N,N'-디숙신이미딜카보네이트 등을 투입하고, 혼합하여 액시드/에스테르체를 폴리산 무수물로 변환한다. 그 후, 바람직한 2 개의 유기기 Y_1 을 포함하는 디아민류를 별도 용매에 용해 또는 분산시킨 용액 또는 분산체를, 폴리산 무수물에 적하하고, 아미드 중축합시킴으로써, 목적으로 하는 감광성 수지를 얻을 수 있다.

- [0270] 2 개의 유기기 Y₁ 을 포함하는 바람직한 디아민류로서는, 예를 들어, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 술폰, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 술폰, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 에테르, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 에테르, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노프로필디메틸실릴)벤젠, 오르토-톨리딘술폰, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 ; 이들의 디아민류의 벤젠 고리 상의 수소 원자의 일부가, 메틸기, 에틸기, 하이드록시메틸기, 하이드록시에틸기, 할로젠 등으로 치환된 화합물, 예를 들어 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐 ; 그리고 이들의 혼합물 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0271] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포함으로써 기판 상에 형성되는 감광성 수지층과 각종 기판의 밀착성을 향상시키기 위해서, (A) 성분의 수지로서 폴리이미드 전구체를 사용하는 경우, 및 (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체를 조제하는 경우, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라페닐디실록산 등의 디아미노실록산류를 공중합할 수도 있다.
- [0272] 아미드 중축합 반응의 종료 후, 반응액 중에 공존하고 있는 탈수 축합제의 흡수 부생물을, 필요에 따라 여과 분리한 후, 물, 지방족 저급 알코올, 또는 그 혼합액 등의 반응매를, 얻어진 중합체 성분에 투입하여, 중합체 성분을 석출시키고, 또한, 재용해, 재침전 석출 조작 등을 반복함으로써, 중합체를 정제하고, 진공 건조를 실시하여, 목적으로 하는 폴리이미드 전구체를 단리한다. 정제도를 향상시키기 위해서, 음이온 및/또는 양이온 교환 수지를 적당한 유기 용매로 팽윤시켜 충전한 칼럼에, 이 중합체의 용액을 통하여, 이온성 불순물을 제거해득된다.
- [0273] 에스테르 결합형의 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로, 8,000 ~ 150,000 인 것이 바람직하고, 9,000 ~ 50,000 인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 8,000 이상인 경우, 기계 물성이 양호하고, 150,000 이하인 경우, 현상액에 대한 분산성이 양호하고, 또한 릴리프 패턴의 해상 성능이 양호하다. 겔 퍼미에이션 크로마토그래피의 전개 용매로서는, 테트라하이드로푸란, 및/또는 N-메틸-2-피롤리돈이 추천된다. 또 분자량은 표준 단분산 폴리스티렌을 사용하여 작성한 검량선으로부터 구한다. 표준 단분산 폴리스티렌으로서, 쇼와 전공사 제조의 유기 용매계 표준 시료 STANDARD SM-105 를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0274] (B) 감광제
- [0275] (B) 감광제로서는, UV 경화용의 광 중합 개시제로서 종래 이용되고 있는 화합물을 임의로 선택할 수 있다. (B) 감광제로서 바람직하게 사용할 수 있는 화합물로서는, 예를 들어, 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4-벤조일-4'-메틸디페닐케톤, 디벤질케톤, 플루오레논 등의 벤조페논 유도체 ; 2,2'-디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤 등의 아세토페논 유도체 ; 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤 유도체 ; 벤질 (benzil), 벤질디메틸케탈, 벤질-β-메톡시에틸아세탈 등의 벤질 유도체 ; 벤조인, 벤조인메틸에테르 등의 벤조인 유도체 ; 1-페닐-1,2-부탄디온-2-(o-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-벤조일)옥심, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-3-에톡시프로판트리온-2-(o-벤조일)옥심 등의 옥심류 ; N-페닐글리신 등의 N-아릴글리신류 ; 벤조일페클로라이드 등의 과산화물류 ; 방향족 비이미다졸류 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 이들의 1 종을 사용하거나 2 종 이상의 혼합물을 사용해도 된다. 이들 중에서는, 특히 광 감도의 관점에서, 옥심류가 보다 바람직하다.
- [0276] (B) 감광제로서 사용되는 옥심류는, 하기 (B1) 및 (B2) 성분 :

[0277] (B1) 0.001 wt% 용액에 대해, g 선 흡광도 및 h 선 흡광도가 0.2 이하이며, 또한 i 선 흡광도가 0.15 ~ 0.5 인 옥시메스테르 화합물 ; 및

[0278] (B2) 0.001 wt% 용액에 대해, g 선 흡광도 또는 h 선 흡광도가 0.05 이상이며, 또한 i 선 흡광도가 0.1 이하인 옥시메스테르 화합물 ;

[0279] 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

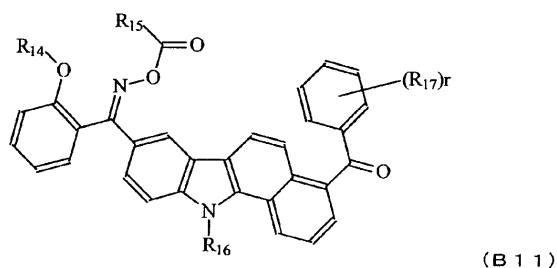
[0280] 옥시메스테르 화합물의 흡광도는, 그 화합물을 N-메틸피롤리돈에 0.001 wt% 의 농도로 용해시키고, 1 cm 의 석영 셀 및 통상적인 분광 광도계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0281] (B1) 성분으로서 바람직한 화합물로서는, 예를 들어 이르가큐어 OXE03 (BASF 사 제조, 상품명), 아데카 옵토머 NCI831 (ADEKA 사 제조, 상품명), TR-PBG326 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명), HTPI426 (헤레우스사 제조, 상품명), HTPI428 (헤레우스사 제조, 상품명) 등, 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0282] (B1) 성분으로서 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.15 보다 작은 화합물을 사용하면, 흡광도가 충분하지 않기 때문에, 경화를 위해서 대량의 개시제를 첨가할 필요가 생긴다. 그 경우는, 도막 표면에 있어서의 산소 저해의 영향을 받기 어려워지기 때문에, 표면 경화도가 올라, 노광 및 현상 후의 개구부가 순테이퍼 형상이 되지 않는다. i 선 흡광도가 0.5 를 초과하는 경우, 또는 g 선 흡광도 및 h 선 흡광도의 적어도 일방이 0.2 를 초과하는 경우에 대해서도, 흡광도가 너무 높아 표면 경화가 진행되기 쉬워, 노광 및 현상 후의 개구부가 순테이퍼 형상이 되지 않는다.

[0283] 보다 바람직한 (B1) 성분은, 0.001 wt% 용액의 i 선 흡광도가 0.15 ~ 0.35 의 옥시메스테르 화합물이며, 더욱 바람직한 (B1) 성분은, 하기 일반식 (B11) 및 (B12) :

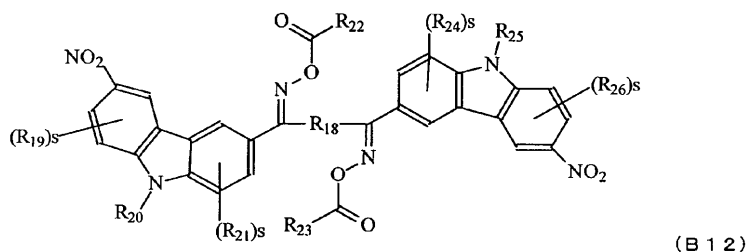
[0284] [화학식 26]



[0285]

[0286] {식 중, R₁₄ 는 C₁ ~ C₁₀ 의 불소 함유 알킬기이며, R₁₅, R₁₆, 및 R₁₇ 은, 각각 독립적으로, C₁ ~ C₂₀ 의 알킬기, C₃ ~ C₂₀ 의 시클로알킬기, C₆ ~ C₂₀ 의 아릴기, 또는 C₁ ~ C₂₀ 의 알콕시기이며, 또한 r 은 0 ~ 5 의 정수이다.}

[0287] [화학식 27]



[0288]

[0289] {식 중, R₁₈ 은 C₁ ~ C₃₀ 의 2 가의 유기기이며, R₁₉ ~ R₂₆ 은, 각각 독립적으로, C₁ ~ C₂₀ 의 알킬기, C₃ ~ C₂₀ 의 시클로알킬기, C₆ ~ C₂₀ 의 아릴기, 또는 C₁ ~ C₂₀ 의 알콕시기이며, 또한 s 는 0 ~ 3 의 정수이다.}

[0290] 로 나타내는 옥시메스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.

[0291] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, (B2) 성분의 옥시메스테르 화합물도 광 중합 개시제로서 기능한다.

[0292] (B2) 성분의 옥시메스테르 화합물의 흡광도는, (B1) 성분의 옥시메스테르 화합물의 경우와 동일하게 하여 측정

될 수 있다.

[0293] (B2) 성분으로서 바람직한 화합물로서는, 예를 들어 TR-PBG340 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명) 을 들 수 있다.

[0294] (B2) 성분으로서 0.001 wt% 용액의 g 선 흡광도 및 h 선 흡광도가 0.05 보다 작은 화합물을 사용하면, 흡광도가 충분하지 않기 때문에, 경화를 위해서 대량의 개시제를 첨가할 필요가 생긴다. 그 경우는, 도막 표면에 있어서의 산소 저해의 영향을 받기 어려워지기 때문에, 표면 경화도가 올라, 노광 및 현상 후의 개구부가 순테이퍼 형상이 되지 않는다. i 선 흡광도가 0.1 을 초과하는 경우에 대해서도, 흡광도가 너무 높아 표면 경화가 진행되기 쉬워, 노광 및 현상 후의 개구부가 순테이퍼 형상이 되지 않는다.

[0295] (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대한 (B1) 성분 및 (B2) 성분의 합계 사용량은, 0.1 ~ 20 질량부의 범위에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 질량부의 범위이다. (B1) 성분 및 (B2) 성분의 합계 사용량이, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상일 때, 광 감도가 우수하고, 그리고 20 질량부 이하일 때, 순테이퍼성이 우수하다.

[0296] (C) 다관능 (메트)아크릴레이트 및 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종

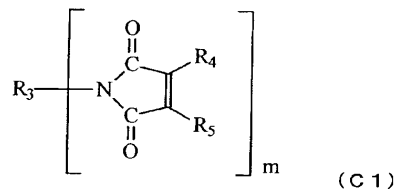
[0297] (C) 성분은, 다관능 (메트)아크릴레이트 및 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다. 「(메트)아크릴레이트」 는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.

(C) 성분은, 중합 가능한 모노머여도 된다. (C) 성분만을 중합함으로써 얻어지는 호모폴리머의 유리 전이 온도는, 200 °C 이상인 것이 바람직하다.

[0298] 다관능 (메트)아크릴레이트로서는, 이소시아누르산트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0299] 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물은, 하기 일반식 (C1) :

[0300] [화학식 28]



[0301]

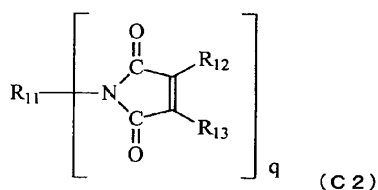
[0302] {식 중, R₃ 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R₄ 및 R₅ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고 m 은, 1 이상의 정수이다.}

[0303] 로 나타내는 말레이미드인 것이 바람직하다.

[0304] 식 (C1) 에 있어서, m 은, 2 이상의 정수 또는 3 이상의 정수여도 된다.

[0305] 분자량 1000 미만의 저분자량 이미드 화합물은, 하기 일반식 (C2) :

[0306] [화학식 29]



[0307]

[0308] {식 중, R₁₁ 은 단결합, 수소 원자 또는 1 ~ 3 개의 유기기이며, R₁₂ 및 R₁₃ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기 또는 할로젠 원자이며, 그리고

q 는, 2 ~ 4 의 정수이다.)

[0309] 로 나타내는 말레이미드인 것이 보다 바람직하다.

[0310] (C) 성분으로서 저분자량 이미드 화합물을 사용함으로써, 폴리벤조옥사졸 수지 상에서의 현상 후 밀착성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다. 폴리벤조옥사졸 수지 상에서의 릴리프 패턴이 현상 후 밀착성이 우수한 메커니즘은 확실하지 않지만, 릴리프 패턴의 도막 형성 시의 용매 건조를 위한 가열 공정 (약 100 ℃) 에 있어서, (C) 성분으로서의 저분자량 이미드 화합물과 폴리벤조옥사졸 수지가 스택킹되어, 수지 계면에서 상호 작용함으로써, 현상 시에 있어서의 도막과 폴리벤조옥사졸 수지 사이의 계면으로의 현상액의 스며듦, 또는 용매화에 의한 용해가 억제되어, 결과적으로 릴리프 패턴의 박리가 억제된다고 추찰된다.

[0311] (C) 저분자량 이미드 화합물의 구체예로서는, 1-페닐피롤리딘-2,5-디온, 숙신이미드, N-펜틸숙신이미드, 글루타진, 2,6(1H,3H)-피리딘디온, N-에틸말레이미드, 플루오르이미드, N-페닐말레이미드, N-(4-클로로페닐)말레이미드, N-(2-클로로페닐)말레이미드, N-(4-메틸페닐)말레이미드, N-(4-에톡시페닐)말레이미드, N-이소프로필말레이미드, N-메틸말레이미드, N-(2-니트로페닐)말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, 1-(2,4-디메틸페닐)-3-피롤린-2,5-디온, 1-(1,1'-비페닐-4-일)-1H-피롤-2,5-디온, N-시클로헥실말레이미드, N-부틸말레이미드, 1-(하이드록시메틸)-1H-피롤-2,5-디온, 3-메틸-4-비닐-1H-피롤-2,5-디온, N-(4-아미노페닐)말레이미드, 3,4-디브로모-3-피롤린-2,5-디온, N-벤질말레이미드, 6,7-메틸렌디옥시-4-메틸-3-말레이미드쿠마린, 말레이미드, 2,3-디클로로말레이미드, N-(4-하이드록시페닐)말레이미드, N-(4-아세틸페닐)말레이미드, N-프로필말레이미드, N-(1-피레닐)말레이미드, N-(4-메톡시페닐)말레이미드, N-(플루오란텐-3-일)말레이미드, N-(4-비닐페닐)말레이미드, N-(m-비닐페닐)말레이미드, 4- [(2,5-디옥소-1-피롤릴)메틸] 시클로헥산카복실산숙신이미드, 에오신-5-말레이미드, 스쿠알렌말레이미드, N-(2,4,6-트리브로모페닐)말레이미드, 벤조페논-4-말레이미드, 말레이미드니트록사이드, N-(3-니트로페닐)말레이미드, N-(4-니트로페닐)말레이미드, 2,5-디옥소-3-피롤린-1-헥산산, 3-(N-말레이미드프로피오닐)비오시틴, N-(2,4-디니트로아닐리노)말레이미드, 쿠마린말레이미드, N-(4-브로모페닐)말레이미드, N-이소부틸말레이미드, N-tert-부틸말레이미드, N-옥틸말레이미드, N-데실말레이미드, N-브로모메틸말레이미드, N-시아노메틸말레이미드, N-에톡시메틸말레이미드, N-3-니트로-4-메틸벤질말레이미드, N-아릴옥시메틸말레이미드, N-아미노메틸말레이미드, N-디에틸아미노메틸말레이미드, N-디부틸아미노메틸말레이미드, N-(1-피페리디노메틸)말레이미드, N-(1-모르폴리노메틸)말레이미드, N-아닐리노메틸말레이미드, N-(2-에톡시에틸)말레이미드, 프로피온산2-(2,5-디옥소-3-피롤린-1-일)에틸, N-(2,2,2-트리플루오로에틸)말레이미드, N-(메틸말레오일에틸)말레이미드, N-(3-아세톡시프로필)말레이미드, 1-(2-하이드록시프로필)-1H-피롤-2,5-디온, N-메톡시말레이미드, N-아세틸옥시말레이미드, N-벤질옥시말레이미드, N-벤젠술포닐옥시말레이미드, N-(디메틸아미노)말레이미드, N-아세틸아미노말레이미드, N-(1-모르폴리노)말레이미드, N-(페닐술포닐)말레이미드, N-아닐리노말레이미드, N,N'-(1,2-페닐렌)비스(말레이미드), N,N'-(1,3-페닐렌)비스(말레이미드), N,N'-에틸렌비스(말레이미드), 1,6-비스말레이미드헥산, N-도데실말레이미드, N-(2-메톡시페닐)말레이미드, N-(클로로메틸)말레이미드, N,N'-(4-메틸-1,3-페닐렌)비스(말레이미드), 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄, N,N'-(1,4-페닐렌)비스(말레이미드), 폴리페닐렌메탄말레이미드, N,N'-[술포닐비스(4,1-페닐렌)] 비스(말레이미드), N- [4-(페닐아조)페닐] 말레이미드, 1,1'-(2,2,4-트리메틸헥산-1,6-디일)비스(1H-피롤-2,5-디온), 1,1'- [메틸렌비스(2-에틸-6-메틸-4,1-페닐렌)] 비스(1H-피롤-2,5-디온), N,N'- [(1,3-페닐렌)비스옥시비스(3,1-페닐렌)] 비스(말레이미드), N-(4-말레이미드부틸옥시)숙신이미드, N-(8-말레이미드카프릴옥시)숙신이미드, 4- [(2,5-디옥소-1-피롤릴)메틸]시클로헥산-1-카복실산3-술포숙신이미드, 2,2',3,3'-테트라페닐-N,N'-에틸렌디말레이미드, 플루오레세인말레이미드, N,N',N'-[니트릴로트리스(에틸렌)]트리스(말레이미드) 등을 들 수 있다.

[0312] 폴리벤조옥사졸 수지와와의 분자간 상호 작용의 관점에서, 저분자량 이미드 화합물은 고리형 구조를 갖는 것이 바람직하고, 고리형 구조 중에 불포화 결합을 갖는 것이 보다 바람직하다. 고리형 구조 중에 불포화 결합을 갖는 저분자량 이미드 화합물 중에서도, 일반식 (C1) 또는 (C2) 로 나타내는 바와 같이, 평면성이 있고, 또한 벤조옥사졸과 입체적으로 스택킹되기 쉬운 말레이미드 구조를 갖는 화합물이, 폴리벤조옥사졸 수지 상에서의 현상 후 밀착성의 관점에서, 보다 바람직하다.

[0313] 또한, 말레이미드 구조를 갖는 화합물 중에서도, 가교 반응에 의해 현상액에 용해되기 어려워진다는 관점에서, 2 개의 말레이미드가, 1 개의 말레이미드보다 바람직하다. 또, 2 개의 말레이미드는, 3 개의 말레이미드보다 입체 장애가 작고, 또한 폴리벤조옥사졸과 스택킹되기 쉽다. 그 때문에, 폴리벤조옥사졸 수지와와의 밀착성이라는 관점에서, 비스말레이미드가 더욱 바람직하다. 그 중에서도, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄, 또는 폴리페닐렌메탄말레이미드는, 감광성 수지 조성물의 큐어 시의

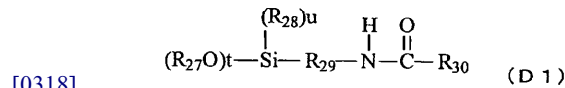
수축을 억제하고, 또한 폴리이미드 또는 폴리벤조옥사졸 수지와 밀착성을 향상시킨다는 관점에서, 더욱 바람직하다.

[0314] (C) 성분의 배합량은, 감광성 수지 조성물이 (A) 성분의 수지 100 질량부, 및 (B) 성분 0.1 ~ 20 질량부를 포함할 때에, 1 ~ 40 질량부이며, 바람직하게는 10 ~ 35 질량부이다. (C) 성분의 배합량이 1 질량부 미만이면, 밀착성이 불충분하고, 40 질량부를 초과하면, 당해 조성물로부터 얻어지는 경화 필리프 패턴이 물러져, 패시베이션막, 버퍼 코트막, 층간 절연막 등의 용도에 적합하지 않다.

[0315] (D) 실리콘 함유 화합물

[0316] (D) 성분은, 하기 일반식 (D1) :

[0317] [화학식 30]



[0319] {식 중, R_{27} 및 R_{28} 은 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이며, R_{29} 는 $C_1 \sim C_6$ 의 2 가의 유기기이며, R_{30} 은 질소, 산소, 및 황에서 선택되는 원자에 의해 카르보닐기와 결합하는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 유기기이며, t 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, u 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 t 및 u 는, $t + u = 3$ 의 관계를 만족시킨다.}

[0320] 로 나타내는 실리콘 함유 화합물이다.

[0321] R_{30} 으로서는, 구체적으로는,

[0322] 메틸아미노기, 에틸아미노기, n-프로필아미노기, n-부틸아미노기, n-헥실아미노기, n-옥틸아미노기, 이소프로필아미노기, 이소부틸아미노기, t-부틸아미노기, 이소아밀아미노기, 시클로헥틸기, 시클로헥실아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디부틸아미노기, 디시클로헥실아미노기 등의 모노 및 디알킬아미노기 ;

[0323] 페닐아미노기, 벤질아미노기, 디페닐아미노기 등의 방향 고리 함유 아미노기 ;

[0324] 피코틸기, 아미노트리아질기, 푸르푸릴아미노기, 모르폴리노기 등의 복소 고리 함유 아미노기 ;

[0325] 메톡시기, 에톡시기, n-부톡시기, t-부톡시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기 등의 알콕시기 ;

[0326] 페녹시기, 벤질옥시기, 톨릴옥시기 등의 알킬아릴옥시기 또는 아릴알킬옥시기 ;

[0327] 푸르푸릴알콕시기, 2-피리디닐에톡시기 등의 복소 고리 함유 알콕시기 ;

[0328] 메틸티오기, 에틸티오기, n-부틸티오기, t-부틸티오기, 헥실티오기, 시클로헥실티오기 등의 알킬티오기 또는 페닐티오기 ;

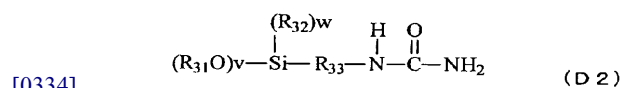
[0329] 이들의 혼합물, 등을 들 수 있다.

[0330] 식 (D1) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물은, 아미노기를 갖는 규소 화합물에 이소시아네이트 화합물을 반응시키는 방법, 이소시아네이트기를 갖는 규소 화합물에 아민, 알코올, 또는 티올을 반응시키는 방법 등에 의해 얻어진다.

[0331] 식 (D1) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 내열성 및 밀착성을 향상시킨다는 관점에서 0.5 ~ 10 질량부인 것이 보다 바람직하다. 식 (D1) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물을 (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해 0.1 질량부 이상 배합함으로써, 우수한 밀착성이 담보되고, 20 질량부 이하로 배합함으로써, 우수한 내열성이 유지된다.

[0332] (D) 성분으로서, 식 (D1) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물에 더하여, 하기 일반식 (D2) :

[0333] [화학식 31]



[0335] {식 중, R_{31} 및 R_{32} 는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기이며, R_{33} 은 $C_1 \sim C_6$ 의 2 개의 유기기이며, v 는 1, 2, 및 3 에서 선택되는 정수이며, w 는 0, 1, 및 2 에서 선택되는 정수이며, 또한 v 및 w 는, $v + w = 3$ 의 관계를 만족시킨다.}

[0336] 로 나타내는 실리콘 함유 화합물을 감광성 수지 조성물에 추가로 첨가하는 것이 바람직하다.

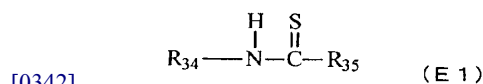
[0337] 식 (D2) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물로서는, 예를 들어, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, 3-우레이드프로필에톡시디메톡시실란, 3-우레이드프로필디에톡시메톡시실란, 3-우레이드프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이드프로필에틸디메톡시실란, 3-우레이드프로필에틸디메톡시실란, 3-우레이드프로필디메틸메톡시실란, 3-우레이드프로필디메틸메톡시실란 등, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0338] 식 (D2) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 내열성 및 밀착성을 향상시킨다는 관점에서 0.5 ~ 10 질량부인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 수지 조성물을 감광성 수지 조성물로서 조제하는 경우, 식 (D1) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물에 더하여, 추가로 식 (D2) 로 나타내는 실리콘 함유 화합물을 수지 조성물에 첨가함으로써, 얻어지는 필립 패턴의 밀착성 및 내열성을 향상시키면서, 해상성을 향상시킬 수 있다.

[0339] (E) 황 함유 화합물

[0340] (E) 성분은, 하기 일반식 (E1) :

[0341] [화학식 32]



[0343] {식 중, R_{34} 는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 유기기 혹은 실리콘 함유 유기기, R_{35} 는 질소, 산소, 및 황에서 선택되는 원자에 의해 티오카르보닐기와 결합하는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 유기기이다.}

[0344] 로 나타내는 황 함유 화합물이다.

[0345] R_{34} 에 대해서는, $C_1 \sim C_{20}$ 의 유기기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기, 톨릴기, 벤질기 등을 들 수 있고, 그리고 실리콘 함유 유기기로서는, 트리메톡시실릴프로필기, 트리에톡시실릴프로필기, 메틸디메톡시실릴프로필기, 메틸디에톡시실릴프로필기, 트리에톡시실릴에틸기 등을 들 수 있다.

[0346] R_{35} 로서는, 예를 들어,

[0347] 메틸아미노기, 에틸아미노기, n-프로필아미노기, n-부틸아미노기, n-헥실아미노기, n-옥틸아미노기, 이소프로필아미노기, 이소부틸아미노기, t-부틸아미노기, 이소아밀아미노기, 시클로펜틸기, 시클로헥실아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디부틸아미노기, 디시클로헥실아미노기 등의 모노 및 디알킬아미노기 ;

[0348] 페닐아미노기, 벤질아미노기, 디페닐아미노기 등의 방향 고리 함유 아미노기 ;

[0349] 피코틸기, 아미노트리아질기, 푸르푸릴아미노기, 모르폴리노기 등의 복소 고리 함유 아미노기 ;

[0350] 메톡시기, 에톡시기, n-부톡시기, t-부톡시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기 등의 알콕시기 ;

[0351] 페녹시기, 벤질옥시기, 톨릴옥시기 등의 알킬아릴옥시기 또는 아릴알킬옥시기 ;

[0352] 푸르푸릴알콕시기, 2-피리디닐에톡시기 등의 복소 고리 함유 알콕시기 ;

[0353] 메틸티오기, 에틸티오기, n-부틸티오기, t-부틸티오기, 헥실티오기, 시클로헥실티오기 등의 알킬티오기 또는 페닐티오기 ;

[0354] 등을 들 수 있다.

[0355] (E) 황 함유 화합물의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 내열성 및 밀착성을 향상시킨다는 관점에서 0.5 ~ 10 질

량부인 것이 보다 바람직하다. (E) 황 함유 화합물을 (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해 0.1 질량부 이상으로 배합함으로써, 우수한 밀착성이 담보되고, 20 질량부 이하로 배합함으로써, 우수한 내열성이 유지된다.

[0356] 그 밖의 성분

[0357] 본 발명의 수지 조성물은, (A) ~ (E) 성분 이외의 성분을 추가로 함유해도 된다.

[0358] 그 밖의 성분으로서는, 용제를 사용할 수 있다. 그 경우, (A) ~ (E) 성분을 용제에 용해하여, 바니시상의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0359] 용제로서는, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체에 대한 용해성의 관점에서, 극성의 유기 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 시클로헥산, γ -부티로락톤, α -아세틸- γ -부티로락톤, 테트라메틸우레아, 1,3-디메틸-2-이미다졸리논, N-시클로헥실-2-피롤리돈 등이 사용된다. 이들은 단독 또는 2 종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0360] 용제는, 수지 조성물의 원하는 도포막 두께 및 점도에 따라, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 예를 들어 30 ~ 1500 질량부의 범위에서, 바람직하게는 100 ~ 1000 질량부의 범위에서 사용될 수 있다.

[0361] 또한, 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킨다는 관점에서, 알코올류를 포함하는 용제가 바람직하다. 알코올류로서는, 예를 들어, 분자 내에 알코올성 수산기를 가지며, 또한 올레핀계 이중 결합을 갖지 않는 알코올이며, 그 구체예로서는, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올 등의 알킬알코올류 ; 락트산에틸 등의 락트산에스테르류 ; 프로필렌글리콜-1-메틸에테르, 프로필렌글리콜-2-메틸에테르, 프로필렌글리콜-1-에틸에테르, 프로필렌글리콜-2-에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-(n-프로필)에테르, 프로필렌글리콜-2-(n-프로필)에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류 ; 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르 등의 모노알코올류 ; 2-하이드록시이소부티르산에스테르류 ; 에틸렌글리콜, 및 프로필렌글리콜 등의 디알코올류를 들 수 있다. 이들 중에서도, 알킬알코올류, 락트산에스테르류, 프로필렌글리콜모노알킬에테르류, 및 2-하이드록시이소부티르산에스테르류가 바람직하다. 알킬알코올류로서는 에틸알코올이 바람직하다. 락트산에틸, 프로필렌글리콜-1-메틸에테르, 프로필렌글리콜-1-에틸에테르, 및 프로필렌글리콜-1-(n-프로필)에테르가 보다 바람직하다.

[0362] 용제가, 올레핀계 이중 결합을 갖지 않는 알코올을 함유하는 경우, 전체 용제 중에 차지하는, 올레핀계 이중 결합을 갖지 않는 알코올의 함유량은, 5 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 30 질량% 이다. 올레핀계 이중 결합을 갖지 않는 알코올의 함유량이 5 질량% 이상이면, 수지 조성물의 보존 안정성이 양호하고, 50 질량% 이하이면, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체의 용해성이 양호하다.

[0363] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 서술한 (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 및 (AY) 폴리이미드 전구체 이외의 수지 성분을 추가로 함유해도 된다. 함유할 수 있는 수지 성분으로서는, 에폭시 수지, 실록산 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지 성분의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.01 ~ 20 질량부의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0364] 본 발명의 수지 조성물이 감광성인 경우, 수지 조성물은, 상기 서술한 (B1) 및 (B2) 성분 이외의 감광제를 포함해도 되고, 그리고 (B1) 및 (B2) 성분 이외의 감광제로서 UV 경화를 위해서 통상적으로 이용되고 있는 광 중합 개시제를 임의로 선택할 수 있다.

[0365] 통상적으로 이용되고 있는 광 중합 개시제로서는, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어,

[0366] 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4-벤조일-4'-메틸디페닐케톤, 디벤질케톤, 플루오레논 등의 벤조페논 유도체 ;

[0367] 2,2'-디에톡시아세토폰, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤 등의 아세토폰 유도체 ;

[0368] 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤 유도체 ;

[0369] 벤질, 벤질디메틸케탈, 벤질- β -메톡시에틸아세탈 등의 벤질 유도체 ;

- [0370] 벤조인, 벤조인메틸에테르 등의 벤조인 유도체 ;
- [0371] 1-페닐-1,2-부탄디온-2-(o-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-벤조일)옥심, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-3-에톡시프로판트리온-2-(o-벤조일)옥심, 이르가큐어 OXE01 (BASF 사 제조, 상품명), 이르가큐어 OXE02 (BASF 사 제조, 상품명), 아데카 옵토머 N-1919 (ADEKA 사 제조, 상품명), TR-PBG304 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명), TR-PBG305 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명) 등의 옥심류 ;
- [0372] N-페닐글리신 등의 N-아릴글리신류 ;
- [0373] 벤조일퍼클로라이드 등의 과산화물류 ;
- [0374] 방향족 비이미다졸류 ;
- [0375] 등이 바람직하다.
- [0376] 이들의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 사용해도 된다. 상기의 감광제 중에서는, 광 감도의 관점에서, 옥심류가 보다 바람직하다.
- [0377] 상기 감광제의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 광 감도의 관점에서 2 ~ 15 질량부인 것이 바람직하다. 상기 감광제를 (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해 0.1 질량부 이상으로 배합함으로써, 광 감도가 우수한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있고, 20 질량부 이하로 배합함으로써, 후막 경화성이 우수한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0378] 또, 본 발명의 수지 조성물이 감광성인 경우, 광 감도를 향상시키기 위해서, 수지 조성물에 증감제를 임의로 배합할 수 있다.
- [0379] 증감제로서는, 예를 들어, 미힐러케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-디에틸아미노벤잘)시클로헥산, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤잘)-4-메틸시클로헥사논, 4,4'-비스(디메틸아미노)칼콘, 4,4'-비스(디에틸아미노)칼콘, p-디메틸아미노신나밀리덴인다는, p-디메틸아미노벤질리덴인다는, 2-(p-디메틸아미노페닐비페닐렌)-벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐비닐렌)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐비닐렌)이소나프토티아졸, 1,3-비스(4'-디메틸아미노벤잘)아세톤, 1,3-비스(4'-디에틸아미노벤잘)아세톤, 3,3'-카르보닐-비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-디메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-메톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐디에탄올아민, N-p-톨릴디에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모르폴리노벤조페논, 디메틸아미노벤조산이소아밀, 디에틸아미노벤조산이소아밀, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-메르캅토테트라졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈옥사졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)나프토(1,2-d)티아졸, 2-(p-디메틸아미노벤조일)스티렌 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 예를 들어 2 ~ 5 종류의 조합으로 사용할 수 있다.
- [0380] 광 감도를 향상시키기 위한 증감제를 네거티브형 감광성 수지 조성물에 함유시키는 경우, 증감제의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 25 질량부인 것이 바람직하다.
- [0381] 릴리프 패턴의 해상성을 향상시키기 위해서, (C) 성분과는 상이한 광 중합성의 불포화 결합을 갖는 모노머를 수지 조성물에 배합할 수 있다. 이와 같은 모노머로서는, 광 중합 개시제에 의해 라디칼 중합 반응하는 (메트)아크릴 화합물이 바람직하고, 한정되는 것은 아니지만, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등으로 대표되는, 에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌글리콜의 모노 또는 디아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 프로필렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜의 모노 또는 디아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 글리세롤의 모노, 디 또는 트리아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 시클로헥산디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 ; 1,4-부탄디올의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 ; 1,6-헥산디올의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 ; 네오펜틸렌글리콜의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트 ; 비스페놀 A 의 모노 또는 디아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 벤젠트리메타크릴레이트 ; 이소보르닐아크릴레이트 및 메타크릴레이트 ; 아크릴아미드 및 그 유도체 ; 메타크릴아미드 및 그 유도체 등을 들 수 있다.
- [0382] 릴리프 패턴의 해상성을 향상시키기 위해서, 상기의 광 중합성의 불포화 결합을 갖는 모노머를 네거티브형 감광

성 수지 조성물에 함유시키는 경우, 모노머의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하다.

[0383] 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 형성되는 막과 기재의 접착성을 향상시키기 위해서, 접착 보조제를 수지 조성물에 배합할 수 있다. 접착 보조제로서는, γ -아미노프로필디메톡시실란, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메톡시메틸실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 디메톡시메틸-3-피페리디노프로필실란, 디에톡시-3-글리시독시프로필메틸실란, N-(3-디에톡시메틸실릴프로필)숙신이미드, N-[3-(트리에톡시실릴)프로필] 프탈아미드산, 벤조페논-3,3'-비스(N-[3-트리에톡시실릴] 프로필아미드)-4,4'-디카르복실산, 벤젠-1,4-비스(N-[3-트리에톡시실릴] 프로필아미드)-2,5-디카르복실산, 3-(트리에톡시실릴)프로필숙시닉안하이드라이드, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제 ; 및 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 에틸아세토아세테이트알루미늄디소프로필레이트 등의 알루미늄계 접착 보조제를 들 수 있다.

[0384] 이들의 접착 보조제 중에서도, 접착력의 관점에서, 실란 커플링제가 바람직하다. 네거티브형 감광성 수지 조성물이 접착 보조제를 함유하는 경우, 접착 보조제의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.5 ~ 25 질량부의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0385] 용제를 포함하는 용액의 상태로 보존될 때에, 감광성 수지 조성물의 점도 및 광 감도의 안정성을 향상시키기 위해서, 열중합 금지제를 감광성 수지 조성물에 배합할 수 있다. 열중합 금지제로서는, 하이드로퀴논, N-니트로소디페닐아민, p-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N-페닐나프틸아민, 에틸렌디아민 4 아세트산, 1,2-시클로헥산디아민 4 아세트산, 글리콜에테르디아민 4 아세트산, 2,6-디-tert-부틸-p-메틸페놀, 5-니트로소-8-하이드록시퀴놀린, 1-니트로소-2-나프톨, 2-니트로소-1-나프톨, 2-니트로소-5-(N-에틸-N-술포프로필아미노)페놀, N-니트로소-N-페닐하이드록실아민암모늄염, N-니트로소-N(1-나프틸)하이드록실아민암모늄염 등이 사용된다.

[0386] 감광성 수지 조성물 중의 열중합 금지제의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.005 ~ 12 질량부의 범위인 것이 바람직하다.

[0387] 원하는 바에 따라, 가교제를 수지 조성물에 배합해도 된다. 가교제는, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 형성된 필리프 패턴을 가열 경화할 때에, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체를 가교할 수 있거나, 또는 가교제 자체로 가교 네트워크를 형성할 수 있다. 가교제는, 네거티브형 감광성 수지 조성물로 형성된 경화막의 내열성 및 내약품성을 더욱 강화할 수 있다. 가교제로서는, 아미노 수지 및 그 유도체가 바람직하게 사용되고, 그 중에서도, 우레아 수지, 글리콜우레아 수지, 하이드록시에틸렌우레아 수지, 펄라민 수지, 벤조구아나민 수지, 및 이들의 유도체가, 보다 바람직하게 사용된다. 특히 바람직한 가교제는, 알콕시메틸화우레아 화합물 및 알콕시메틸화멜라민 화합물이며, 그들의 예로서 MX-290 (닛폰 카바이트사 제조), UFR-65 (닛폰 사이텍사 제조), 및 MW-390 (닛폰 카바이트사 제조) 을 들 수 있다.

[0388] 내열성 및 내약품성과, 그것들 이외의 성능의 밸런스를 유지하기 위해서, 수지 조성물 중의 가교제의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.5 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 질량부이다. 그 배합량이 0.5 질량부 이상인 경우, 양호한 내열성 및 내약품성이 발현되고, 20 질량부 이하인 경우, 보존 안정성이 우수하다.

[0389] 구리 또는 구리 합금으로 이루어지는 기판을 사용하는 경우에는, 기판 표면의 변색을 억제하기 위해서, 아졸 화합물을 수지 조성물에 배합할 수 있다. 아졸 화합물로서는, 1H-트리아졸, 5-메틸-1H-트리아졸, 5-에틸-1H-트리아졸, 4,5-디메틸-1H-트리아졸, 5-페닐-1H-트리아졸, 4-t-부틸-5-페닐-1H-트리아졸, 5-하이드록시페닐-1H-트리아졸, 페닐트리아졸, p-에톡시페닐트리아졸, 5-페닐-1-(2-디메틸아미노에틸)트리아졸, 5-벤질-1H-트리아졸, 하이드록시페닐트리아졸, 1,5-디메틸트리아졸, 4,5-디에틸-1H-트리아졸, 1H-벤조트리아졸, 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α , α -디메틸벤질)페닐]-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 4-메틸-1H-벤조트리아졸, 4-카르복시-1H-벤조트리아졸, 5-카르복시-1H-벤조트리아졸, 1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸, 1-메틸-1H-테트라졸 등을 들 수 있다. 바람직한 아졸 화합물로서는, 톨릴트리아졸, 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 및 4-메틸-1H-벤조트리아졸을 들 수 있다. 이들 아졸 화합물은, 1 종으로 사용하거나 2 종 이상의 혼합물로 사용해도 된다.

- [0390] 수지 조성물 중의 아졸 화합물의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 광 감도의 관점에서 0.5 ~ 5 질량부인 것이 보다 바람직하다. (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대한 아졸 화합물의 배합량이, 0.1 질량부 이상이면, 본 발명의 수지 조성물을 구리 또는 구리 합금 상에 형성한 경우에, 구리 또는 구리 합금 표면의 변색이 억제되고, 10 질량부 이하이면, 광 감도가 우수하다.
- [0391] 또, 구리 또는 구리 합금으로 이루어지는 기판의 표면의 변색을 억제하기 위해서, 힌더드페놀 화합물을 수지 조성물에 배합할 수 있다. 힌더드페놀 화합물로서는, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀, 2,5-디-*t*-부틸-하이드로퀴논, 옥타데실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 이소옥틸-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 4,4'-티오-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-비스 [3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스 [3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오-디에틸렌비스 [3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시-하이드로신나미드), 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-*t*-부틸페놀), 펜타에리트리톨테트라키스 [3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(3-하이드록시-2,6-디메틸-4-이소프로필벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*s*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스 [4-(1-에틸프로필)-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질]-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스 [4-트리에틸메틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질]-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(3-하이드록시-2,6-디메틸-4-페닐벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,5,6-트리메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-5-에틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-6-에틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-6-에틸-3-하이드록시-2,5-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-5,6-디에틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,5-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-5-에틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 등이 바람직하다.
- [0392] 힌더드페놀 화합물의 배합량은, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 광 감도의 관점에서 0.5 ~ 10 질량부인 것이 보다 바람직하다. (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대한 힌더드페놀 화합물의 배합량이, 0.1 질량부 이상이면, 예를 들어 구리 또는 구리 합금 상에 본 발명의 수지 조성물을 형성한 경우에, 구리 또는 구리 합금의 변색·부식이 방지되고, 20 질량부 이하이면, 광 감도가 우수하다.
- [0393] <경화 릴리프 패턴의 제조 방법 및 반도체 장치>
- [0394] 본 발명의 수지 조성물이 감광성인 경우, 이하의 공정 :
- [0395] (1) 상기 서술한 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여, 감광성 수지층을 그 기판 상에 형성하는 공정과,
- [0396] (2) 그 감광성 수지층을 노광하는 공정과,
- [0397] (3) 그 노광 후의 감광성 수지층을 현상하여, 릴리프 패턴을 형성하는 공정과,
- [0398] (4) 그 릴리프 패턴을 가열 처리에 제공하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정
- [0399] 을 포함하는 경화 릴리프 패턴의 제조 방법을 제공할 수 있다. 이하, 각 공정의 전형적인 양태에 대해 설명한다.
- [0400] (1) 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 감광성 수지층을 그 기판 상에 형성하는 공정
- [0401] 본 공정에서는, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하고, 필요에 따라, 그 후에 건조시켜, 감광성

수지층을 형성한다. 도포 방법으로서, 종래부터 감광성 수지 조성물의 도포에 이용되고 있던 방법, 예를 들어, 스핀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하는 방법, 스프레이 코터로 분무 도포하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0402] 필요에 따라, 감광성 수지 조성물로 이루어지는 도막을 건조시킬 수 있고, 건조 방법으로서, 풍건, 오븐 또는 핫 플레이트에 의한 가열 건조, 진공 건조 등의 방법이 이용된다. 또, 도막의 건조는, 감광성 수지 조성물 중의 (A) 수지의 변성, 혹은 (AX)의 감광성 폴리이미드 전구체, (AY)의 폴리이미드 전구체 (폴리아미드산에스테르)의 이미드화가 일어나지 않는 조건에서 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 풍건 또는 가열 건조를 실시하는 경우, 20 ℃ ~ 140 ℃ 에서 1 분 ~ 1 시간의 조건으로 건조를 실시할 수 있다. 이상에 의해 기판 상에 감광성 수지층을 형성할 수 있다.

[0403] (2) 감광성 수지층을 노광하는 공정

[0404] 본 공정에서는, 상기에서 형성한 감광성 수지층을, 콘택트 얼라이너, 미러 프로젝션, 스텝퍼 등의 노광 장치를 사용하여, 패턴을 갖는 포토마스크 또는 레티클을 개재하여 또는 직접, 자외선 광원 등에 의해 노광한다.

[0405] 이 후, 광 감도의 향상 등의 목적에서, 필요에 따라, 임의의 온도 및 시간의 조합에 의한 노광 후 베이킹 (PEB) 및/또는 현상 전 베이킹을 실시해도 된다. 베이킹 조건의 범위는, 온도는 40 ~ 120 ℃, 시간은 10 초 ~ 240 초가 바람직하지만, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 제특성을 저해하는 것이 아닌 한, 이 범위에 한정되지 않는다.

[0406] (3) 노광 후의 감광성 수지층을 현상하여 릴리프 패턴을 형성하는 공정

[0407] 본 공정에서는, 노광 후의 감광성 수지층 중 미노광부를 현상 제거한다. 노광 (조사) 후의 감광성 수지층을 현상하는 현상 방법으로서, 종래 알려져 있는 포토레지스트의 현상 방법, 예를 들어 회전 스프레이법, 패들법, 초음파 처리를 수반하는 침지법 등 중에서 임의의 방법을 선택하여 사용할 수 있다. 또, 현상 후, 릴리프 패턴의 형상을 조정하는 등의 목적에서, 필요에 따라 임의의 온도 및 시간의 조합에 의한 현상 후 베이킹을 실시해도 된다.

[0408] 현상에 사용되는 현상액으로서, 감광성 수지 조성물에 대한 양용매, 또는 그 양용매와 빈용매의 조합이 바람직하다. 양용매로서, N-메틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 시클로펜타논, 시클로헥사논, γ-부티로락톤, α-아세틸-γ-부티로락톤 등이 바람직하고, 빈용매로서 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 락트산에틸, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 및 물 등이 바람직하다.

양용매와 빈용매를 혼합하여 사용하는 경우에는, 감광성 수지 조성물 중의 폴리머의 용해성에 의해 양용매에 대한 빈용매의 비율을 조정하는 것이 바람직하다. 또, 각 용매를 2 종 이상, 예를 들어 여러 종류 조합하여 사용할 수도 있다.

[0409] (4) 릴리프 패턴을 가열 처리에 제공하여 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정

[0410] 본 공정에서는, 상기 현상에 의해 얻어진 릴리프 패턴을 가열하여 감광 성분을 회산시킴과 함께, (A) 수지, (AX) 감광성 폴리이미드 전구체 또는 (AY) 폴리이미드 전구체를 가열 경화시킴으로써, 경화 릴리프 패턴으로 변환한다. 가열 경화의 방법으로서, 핫 플레이트를 사용하는 방법, 오븐을 사용하는 방법, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐을 사용하는 방법 등의 여러 가지의 방법을 선택할 수 있다. 가열은, 예를 들어 200 ℃ ~ 400 ℃ 에서 30 분 ~ 5 시간의 조건으로 실시할 수 있다. 가열 경화 시의 분위기 기체로서는, 공기를 사용해도 되고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 사용해도 된다.

[0411] <반도체 장치>

[0412] 상기에서 설명한 경화 릴리프 패턴의 제조 방법에 의해 얻어지는 경화 릴리프 패턴을 구비하는, 반도체 장치를 제공할 수도 있다. 보다 상세하게는, 반도체 소자인 기재와, 상기 서술한 경화 릴리프 패턴 제조 방법에 의해 그 기재 상에 형성된 폴리이미드의 경화 릴리프 패턴을 갖는 반도체 장치를 제공할 수 있다. 또, 본 발명은, 기재로서 반도체 소자를 사용하여, 상기 서술한 경화 릴리프 패턴의 제조 방법을 공정의 일부로서 포함하는 반도체 장치의 제조 방법에도 적용될 수 있다. 본 발명의 반도체 장치는, 상기에서 설명한 경화 릴리프 패턴의 제조 방법에 의해, 경화 릴리프 패턴을, 표면 보호막, 층간 절연막, 재배선용 절연막, 플립칩 장치용 보호막, 또는 범프 구조를 갖는 반도체 장치의 보호막 등으로서 형성하고, 또한 경화 릴리프 패턴의 제조 방법과 공지된 반도체 장치의 제조 방법과 조합함으로써 제조될 수 있다.

- [0413] <수지막>
- [0414] (A) 성분으로서, 폴리아미드 전구체인 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리옥사졸 전구체가 될 수 있는 폴리하이드록시아미드, 폴리아미노아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조티아졸, 및 페놀 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지를 포함하고, 가교 밀도가 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 이상, $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 이하이며, 또한 5 % 중량 감소 온도가 250 °C 이상 400 °C 이하인 수지막도 본 발명의 실시형태의 하나이다.
- [0415] 수지막에 포함되는 (A) 성분은, 상기 감광성 수지 조성물 또는 수지 조성물에 포함되는 (A) 성분으로서 설명된 수지와 동일해도 된다. 폴리벤조옥사졸 수지와의 밀착성의 관점에서, (A) 성분으로서는, 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 폴리아미드산염, 폴리아미드산아미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조이미다졸, 및 폴리벤조티아졸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 수지가 바람직하다. 수지막 중에는, (A) 성분이, 수지막을 구성하는 모든 성분의 합계 질량에 대해, 50 질량% 이상 포함되는 것이 바람직하고, 70 질량% 이상 포함되는 것이 보다 바람직하다. 필요에 따라, A 성분 이외의 수지가 수지막에 포함되어 있어도 된다.
- [0416] 수지막에 포함되어 있는 수지의 중량 평균 분자량은, 열처리 후의 내열성 및 기계 특성의 관점에서, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산으로, 1,000 이상인 것이 바람직하고, 5,000 이상인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량의 상한은 100,000 이하인 것이 바람직하다.
- [0417] 가교 밀도는, 수지막 1 cm^3 중에 포함되는 화학적으로 가교되어 있는 관능기의 몰수이다. 가교는, (A) 성분 에 가교성 관능기를 갖는 모노머를 공중합시켜 두고, 그들의 가교성 관능기끼리를 반응시키는 방법 ; (A) 성분 에, (A) 성분과 화학적으로 가교 반응하는 가교제를 첨가해 두고, 그 가교제를 개재하여 (A) 성분의 분자 사슬 끼리를 가교시키는 방법 ; (A) 성분 에 다관능 모노머를 첨가해 두고, 그들의 다관능 모노머끼리를 가교시키는 방법 등으로 달성된다. 수지 중에서 가교가 일어났을 경우, 유리 전이 온도 이상의 저장 탄성률이 가교 밀도에 따라 오른다. 이 때, 탄성이 이상적인 고무 탄성만에 의해 야기되는 경우, 가교 밀도와 저장 탄성률의 사이에는 하기 관계식 :
- [0418]
$$n = E' / 3RT$$
- [0419] {n : 가교 밀도, E' : 저장 탄성률, R : 기체 정수, T : 절대 온도}
- [0420] 가 성립하는 것이 알려진다.
- [0421] 따라서, 이상적인 고무 탄성체의 경우에는, 수지막의 유리 전이 온도 이상에서의 저장 탄성률을 측정함으로써, 가교 밀도를 구할 수 있다. 유리 전이 온도 이상에서의 저장 탄성률은, 예를 들어 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다. 단, 현실의 탄성체는 이상적인 고무 탄성체이기 때문에, 반드시 가교 밀도와 저장 탄성률의 사이에, 이 관계식은 엄밀하게는 성립하는 것은 아니다. 그 경우는, 유리 전이 온도 이상의 저장 탄성률이 오른 것을, 예를 들어 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여 확인하면서, 수지막 중에 포함되는 가교성의 관능기의 수 및, 그 반응물을 분광학적인 방법으로 구할 수 있으면, 그것으로부터 가교 밀도를 계산할 수 있다.
- [0422] 본 발명에서 사용되는 수지막의 가교 밀도는, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 이상, $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 이하, 바람직하게는 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 이상, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 이하이다. 가교 밀도가 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 미만이면, 수지막과 폴리벤조옥사졸 수지의 밀착성이 충분하지 않다. 가교 밀도가 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 를 초과하면, 수지막이 물러져, 본 발명에서 상정하는 패시베이션막, 버퍼 코트막 및 층간 절연막 등의 용도에 적합하지 않다.
- [0423] 5 % 중량 감소 온도는, 질소하에서, 열중량 측정 장치를 사용하여, 10 °C / min 의 속도로 승온함으로써 구해진다. 5 % 중량 감소 온도가 250 °C 미만의 경우, 내열성이 너무 낮아, 본 발명에서 상정하는 패시베이션막, 버퍼 코트막 및 층간 절연막 등의 용도에 적합하지 않다. 5 % 중량 감소 온도가 400 °C 를 초과하는 경우에는, 폴리벤조옥사졸 수지와의 밀착성이 충분하지 않다.
- [0424] 수지막은, 기재 상에, 예를 들어, 수지막의 전구체가 되는 성분을 용해시킨 용액을 도포하고, 250 °C 이하의 온도에서 가열함으로써 얻어진다. 가열하기 전에 노광 공정이 있어도 된다. 또, 이 때, 가열 온도를 250 °C 이하로 함으로써, 유리 전이 온도가 250 °C 이하인 수지 기판을 포함하는 기재 상에 당해 수지막을 형성하거나, 또는 가열 온도를 200 °C 이하로 함으로써, 유리 전이 온도가 200 °C 이하인 수지 기판을 포함하는 기재 상

에 당해 수지막을 형성하여, 적층체를 얻을 수 있다.

[0425] 본 발명의 수지 조성물은, 상기와 같은 반도체 장치에 대한 적용 외에, 다층 회로의 층간 절연, 플렉시블 구리 피복판의 커버 코트, 솔더 레지스트막, 및 액정 배향막 등의 용도에도 유용하다.

[0426] 실시예

[0427] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 실시예, 비교예, 및 제조예에 있어서는, 수지, 수지막 및 수지 조성물의 물성을 이하의 방법에 따라 측정 및 평가했다.

[0428] (1) 중량 평균 분자량

[0429] 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피법 (표준 폴리스티렌 환산) 으로 측정했다. 측정에 사용한 칼럼은, 쇼와 전공 주식회사 제조 Shodex (상표명) 805M/806M 직렬이며, 표준 단분산 폴리스티렌으로서는, 쇼와 전공 주식회사 제조 Shodex STANDARD SM-105 를 선택하고, 전개 용매는 N-메틸-2-피롤리돈이며, 그리고 검출기로서는, 쇼와 전공 제조 Shodex (상표명) RI-930 을 사용했다.

[0430] (2) 폴리벤조옥사졸 수지와의 밀착성 평가

[0431] 폴리벤조옥사졸 수지를 도포, 경화한 6 인치 실리콘 웨이퍼 상에, 수지막의 전구체 또는 감광성 수지 조성물을 스핀 도포하고, 건조시켜 약 10 μm 두께의 도막을 수지막 전구체 또는 감광성 수지층으로서 형성했다. 이 도막에, 테스트 패턴이 형성된 레티클을 사용하여 i 선 스텝퍼 NSR2005i8A (니콘사 제조) 에 의해, 1500 mJ/cm² 에너지를 조사하여 노광했다. 이어서, 웨이퍼 상에 형성한 도막을, 시클로펜타논을 사용하여 현상기 (D-SPIN636 형, 일본, 다이닛폰 스크린 제조사 제조) 로 스프레이 현상하고, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트로 린스하여 미노광부를 현상 제거하고, 수지막 전구체 또는 감광성 수지 조성물의 릴리프 패턴을 얻었다.

[0432] 릴리프 패턴을 형성한 웨이퍼를 승온 프로그램식 큐어로(爐) (VF-2000 형, 일본, 코요 린드버그사 제조) 를 사용하여, 질소 분위기하, 200 ~ 300 °C 에서 2 시간 가열 처리함으로써, 폴리벤조옥사졸 수지가 도포, 경화된 기관 상에, 수지막 또는 감광성 수지 조성물의 경화 릴리프 패턴을 얻었다. 막두께 측정은, Tencor P-15 형 단차계 (케이엘에이 텐코르사 제조) 를 사용하여 실시했다. 얻어진 각 패턴에 대해, 패턴 형상 및 패턴부의 폭을 광학 현미경하에서 관찰하고, 이하의 기준에 따라 평가했다 :

[0433] 양호 : 얻어진 20 μm 패턴의 개구부의 면적이, 대응하는 패턴 마스크 개구 면적의 1/2 이상이며, 또한 박리가 없다.

[0434] 불량 : 개구부의 면적이, 대응하는 패턴 마스크 개구 면적의 1/2 미만이거나, 또는 박리가 있다.

[0435] (3) 개구 패턴의 테이퍼 각도 평가

[0436] 감광성 수지 조성물을 6 인치 실리콘 웨이퍼 상에 회전 도포하고, 건조시켜 8.5 μm 두께의 도막을 형성했다. 이 도막에, 테스트 패턴이 형성된 마스크를 개재하여, 프리즈마 GHI (미국, 울트라테크사 제조) 에 의해 500 mJ/cm² 의 에너지를 조사했다. 이어서, 조사 후의 도막을, 시클로펜타논을 사용하여 현상기 (D-SPIN636 형, 일본, 다이닛폰 스크린 제조사 제조) 로 스프레이 현상하고, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트로 린스하여 미노광부를 현상 제거함으로써, 릴리프 패턴을 얻었다.

[0437] 이 릴리프 패턴을 갖는 실리콘 웨이퍼를 액체 질소에 침지하고, 50 μm 폭 라인 앤드 스페이스 (1 : 1) 부분을 라인에 대해 수직의 방향으로 할단했다. 얻어진 단면을, SEM (히타치 하이테크놀로지즈 S-4800 형) 에 의해 관찰했다. 도 1A ~ 도 1E 를 참조하여, 하기 공정 1 ~ 5 를 포함하는 방법에 의해 테이퍼 각도를 평가했다 :

[0438] 1. 개구부의 상변과 하변을 그은 것 (도 1A) ;

[0439] 2. 개구부의 높이를 결정하는 것 (도 1B) ;

[0440] 3. 높이의 중앙 부분을 지나 상변 및 하변에 평행한 직선 (중앙선) 을 그은 것 (도 1C) ;

[0441] 4. 중앙선과 개구부 패턴의 교점 (중앙점) 을 구하는 것 (도 1D)

[0442] ; 및

[0443] 5. 중앙점에 있어서의 패턴의 기울기에 맞추어 접선을 긋고, 그 접선과 하변이 형성하는 각을 테이퍼각이라고

간주하는 것 (도 1E).

- [0444] 상기 웨이퍼에 대해, 승온 프로그램식 큐어로 (VF-2000 형, 일본, 코요 린드버그사 제조) 를 사용하여, 질소 분위기하, 200 ~ 390 °C 에 있어서 2 시간 가열 처리를 실시함으로써, 실리콘 웨이퍼 상에 약 4 ~ 5 μm 두께의 경화 릴리프 패턴을 얻었다.
- [0445] 이 릴리프 패턴에 대해, Tencor P-15 형 단차계 (케이엘에이 텐코르사 제조) 를 사용하여 막두께 측정을 실시하고, 상기과 동일하게 하여 라인 앤드 스페이스 (1 : 1) 부분의 테이퍼각을 구했다.
- [0446] (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가
- [0447] 수지 조성물을 6 인치 실리콘 웨이퍼 상에, 회전 도포하고, 건조시켜 8.5 μm 두께의 도막을 형성했다. 이 도막에, 테스트 패턴이 형성된 마스크를 사용하여, 프리즈마 GHI (미국, 울트라테크사 제조) 에 의해, 500 mJ/cm² 의 에너지를 조사했다. 이어서, 조사 후의 도막을, 시클로펜타논을 사용하여 현상기 (D-SPIN636 형, 일본, 다이닛폰 스크린 제조사 제조) 로 스프레이 현상하고, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트로 린스하여 미노광부를 현상 제거함으로써, 릴리프 패턴을 얻었다.
- [0448] 이 릴리프 패턴을 형성한 웨이퍼를, 승온 프로그램식 큐어로 (VF-2000 형, 일본, 코요 린드버그사 제조) 를 사용하여, 질소 분위기하, 200 ~ 390 °C 에 있어서 2 시간 가열 처리함으로써, 실리콘 웨이퍼 상 및 구리 기판 상에 약 4 ~ 5 μm 두께의 폴리이미드의 경화 릴리프 패턴을 각각 얻었다.
- [0449] 막두께 측정은, Tencor P-15 형 단차계 (케이엘에이 텐코르사 제조) 를 사용하여 실시했다. Si 상에 얻어진 패턴에 대해서는, 패턴 형상 및 패턴부의 폭을 광학 현미경하에서 관찰하여, 최소 개구 패턴의 사이즈를 구했다.
- [0450] (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정
- [0451] 기판이 되는 6 인치 실리콘 웨이퍼 (일본, 후지미 전자 공업 주식회사 제조, 두께 625 \pm 25 μm) 상에, 및 이 실리콘 웨이퍼에 200 nm 두께의 Ti 및 400 nm 두께의 Cu 를 이 순서로 스퍼터한 스퍼터체 상에, 각각, 경화 후의 막두께가 약 4 ~ 5 μm 가 되도록 수지 조성물을 회전 도포했다. 이어서, 수지 조성물이 감광성인 경우는, 평행광 마스크 얼라이너 PLA-501FA (일본, 캐논사 제조) 에 의해, 500 mJ/cm² 의 에너지를 조사했다. 수지 조성물이 감광성이 아닌 경우에는, 이 조사를 실시하지 않았다.
- [0452] 그 후, 질소 분위기하, 200 ~ 390 °C 에 있어서 2 시간 가열하여 열 경화함으로써, 경화막을 얻었다. 얻어진 경화막을 웨이퍼로부터 벗겨, 경화 테이프를 얻었다.
- [0453] 얻어진 경화 테이프를, 하중 200 g/mm², 승온 속도 10 °C / 분, 20 ~ 500 °C 의 범위에서 열기계 시험 장치 (시마즈 제작소 제조 TMA-50) 에 의해 측정하고, 온도를 가로축, 변위량을 세로축에 취한 측정 차트에 있어서의 경화 테이프의 열팽창점의 접선 교점을 유리 전이 온도 (Tg) 로 했다.
- [0454] (6) 경화막의 Si 밀착성 및 Cu 밀착성의 측정
- [0455] 기판이 되는 6 인치 실리콘 웨이퍼 (일본, 후지미 전자 공업 주식회사 제조, 두께 625 \pm 25 μm) 상에, 및 이 실리콘 웨이퍼에 200 nm 두께의 Ti 및 400 nm 두께의 Cu 를 이 순서로 스퍼터한 스퍼터체 상에, 각각, 경화 후의 막두께가 약 4 ~ 5 μm 가 되도록 수지 조성물을 회전 도포했다. 이어서, 수지 조성물이 감광성인 경우는, 평행광 마스크 얼라이너 PLA-501FA (일본, 캐논사 제조) 에 의해, 500 mJ/cm² 의 에너지를 조사했다. 수지 조성물이 감광성이 아닌 경우에는, 이 조사를 실시하지 않았다.
- [0456] 그 후, 질소 분위기하, 200 °C ~ 390 °C 에 있어서 2 시간 가열하여 열 경화함으로써, 경화막을 얻었다.
- [0457] 얻어진 경화막의 Si 또는 Cu 에 대한 밀착성을, 크로스 컷 테스트 (JIS K5400) 에 의해 평가했다. 즉, 도막 상에, 가로 세로 1 mm 의 정방형 100 개가 생기도록 커터 나이프로 홈집을 내고, 위로부터 셀로판 (등록상표) 테이프를 철회하여, 기포가 없어질 때까지 밀착시킨 후, 박리했을 때, 셀로판 (등록상표) 테이프에 부착되지 않고 기판 상에 남은 정방형의 수를 셈으로써, 평가했다.
- [0458] (7) 가교 밀도
- [0459] 수지막을 기재로부터 벗긴 후, 동적 점탄성 측정 장치 레오바이브론 모델 DDV-01FP (오리엔텍사 제조) 를 사용하여, 30 °C 에서 400 °C 까지, 5 °C / min 으로 승온하면서, 3.5, 11, 35, 110 Hz 의 각 주파수에서, 미소한 진동을 부여함으로써, 각 온도에서의 저장 탄성률을 구했다. 또, 380 형 FTIR (니코레이사 제조) 을 사용하

여, 수지막 중의 가교기의 반응률을 구하고, 그것으로부터 가교 밀도를 계산했다.

[0460] (8) 5 % 중량 감소 온도

[0461] 수지막을 기재로부터 벗긴 후, 열중량 측정 장치 (시마즈 제작소 제조 TGA-50) 를 이용하여, 30 ℃ 에서 500 ℃ 까지, 질소하에서 10 ℃ /min 으로 승온하고, 중량이 초기치로부터 5 % 감소하는 온도를 구했다.

[0462] <제조예 1>

[0463] ((A) 성분으로서의 폴리아미드 전구체 A (폴리머 A) 의 합성)

[0464] 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물 (ODPA) 155.1 g 을 2 리터 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 (HEMA) 131.2 g 과 γ -부티로락톤 400 ml 를 넣어 실온하에서 교반하고, 교반하면서 피리딘 81.5 g 을 첨가하여 반응 혼합물을 얻었다. 반응에 의한 발열의 종료 후에 실온까지 방랭하고, 16 시간 방치했다.

[0465] 다음으로, 방랭하에 있어서, 디시클로헥실카르보디이미드 (DCC) 206.3 g 을 γ -부티로락톤 180 ml 에 용해한 용액을 교반하면서 40 분에 걸쳐 반응 혼합물에 첨가하고, 계속해서 4,4'-디아미노디페닐에테르 (DADPE) 93.0 g 을 γ -부티로락톤 350 ml 에 현탁한 것을 교반하면서 60 분에 걸쳐 첨가했다. 또한 실온에서 2 시간 교반한 후, 에틸알코올 30 ml 를 첨가하여 1 시간 교반하고, 다음으로, γ -부티로락톤 400 ml 를 첨가했다. 반응 혼합물에 생긴 침전물을 여과에 의해 제거하여, 반응액을 얻었다.

[0466] 얻어진 반응액을 3 리터의 에틸알코올에 첨가하여 조(粗)폴리머로 이루어지는 침전물을 생성했다. 생성된 조폴리머를 여과 분리하고, 테트라하이드로퓨란 1.5 리터에 용해하여 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액을 28 리터의 물에 적하하여 폴리머를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 분리한 후, 진공 건조시켜 분말상의 폴리머 (폴리아미드 전구체 A (이하, 「폴리머 A」 라고도 한다)) 를 얻었다. 폴리아미드 전구체 A 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정한 결과, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 20,000 이었다.

[0467] <제조예 2>

[0468] ((A) 성분으로서의 폴리아미드 전구체 B (폴리머 B) 의 합성)

[0469] 제조예 1 의 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물 155.1 g 대신에, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물 147.1 g 을 사용한 것 이외는, 전술한 제조예 1 에 기재된 방법과 동일하게 하여 반응을 실시하고, 폴리아미드 전구체 B (이하, 「폴리머 B」 라고도 한다) 를 얻었다. 폴리아미드 전구체 B 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정한 결과, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 22,000 이었다.

[0470] <제조예 3>

[0471] (폴리아미드산 (폴리머 C) 의 합성)

[0472] 4,4'-디아미노디페닐에테르 (DADPE) 93.0 g 을 2 리터 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣고, N-메틸피롤리돈 400 ml 를 첨가하여 실온하에서 교반 용해했다. 그 후, 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물 (ODPA) 155.1 g 을 첨가하여 80 ℃ 에서 5 시간 반응시킴으로써, 폴리머 C (폴리아미드 전구체인 폴리아미드산) 의 용액을 얻었다. 폴리머 A-1 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정한 결과, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 20,000 이었다.

[0473] <제조예 4>

[0474] (실리콘 함유 화합물 D-1 의 합성)

[0475] 500 ml 3 구 플라스크에, 헥사아민 10.2 g 을 넣고, N-메틸피롤리돈 146.4 g 을 첨가하여 용해시킨 후, 적하 깔때기로부터 3-우레이드프로필트리에톡시실란 26.4 g 을 적하하고, 그대로 실온에서 5 시간 교반 반응시킴으로써, 실리콘 함유 화합물 D-1 의 용액을 얻었다.

[0476] <실시에 1>

[0477] 폴리아미드 전구체 A (폴리머 A) 및 폴리아미드 전구체 B (폴리머 B) 를 사용하여 이하의 방법으로 감광성 수지 조성물을 조제하고, 조제한 조성물의 평가를 실시했다. (A) 성분으로서 폴리머 A 50 g 및 폴리머 B 50 g 을, (B) 성분으로서 아데카 옵토머 NC1831 (ADEKA 사 제조, 상품명, 0.001 wt% 용액의 g 선, h 선, 및 i 선

흡광도는, 각각 0, 0.13, 및 0.22 이다) 2 g, (C) 성분으로서 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄 10 g, 추가로, 헥사메톡시메틸멜라민 4 g, 및 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 8 g, (D) 성분으로서 실리콘 함유 화합물 D-1 3 g, 및 2-니트로소-1-나프톨 0.05 g 과 함께, N-메틸피롤리돈 (이하에서는 NMP 라고 한다) 80 g 과 락트산에틸 20 g 으로 이루어지는 혼합 용매에 용해했다. 얻어진 용액의 점도를, 소량의 그 혼합 용매를 추가로 첨가함으로써 약 35 포이즈로 조정하여, 감광성 수지 조성물로 했다.

[0478] 그 조성물을, 전술한 (2) 폴리벤조옥사졸 수지와 밀착성 평가의 방법에 따라 실리콘 웨이퍼에 도포하여 건조시키고, 노광, 현상, 200 °C 에서 열 경화했을 때의 폴리벤조옥사졸 (PBO) 수지 기재 상에서의 밀착성은 「양호」였다.

[0479] <실시에 2>

[0480] 실시예 1 의, 본 발명에 있어서의 (C) 성분으로서의 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄의 배합량을 20 g 으로 변경하여 네거티브형 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시했다. PBO 수지 기재 상에서의 밀착성을 평가한 결과 「양호」였다. 단, 이 때 그 조성물의 열 경화 온도는 200 °C 로 했다.

[0481] <실시에 3>

[0482] 실시예 1 의, 본 발명에 있어서의 (C) 성분을 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄으로 변경하여 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시했다. PBO 수지 기재 상에서의 밀착성을 평가한 결과 「양호」였다. 단, 이 때 그 조성물의 열 경화 온도는 200 °C 로 했다.

[0483] <실시에 4>

[0484] 실시예 3 의, 본 발명에 있어서의 (C) 성분으로서의 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄의 배합량을 20 g 으로 변경하여 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시예 3 과 동일한 평가를 실시했다. PBO 수지 기재 상에서의 밀착성을 평가한 결과 「양호」였다. 단, 이 때 그 조성물의 열 경화 온도는 200 °C 로 했다.

[0485] <실시에 5>

[0486] 실시예 1 의, 본 발명에 있어서의 (C) 성분을 N-페닐말레이미드로 변경하여 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시했다. PBO 수지 기재 상에서의 밀착성을 평가한 결과 「양호」였다. 단, 이 때 그 조성물의 열 경화 온도는 200 °C 로 했다.

[0487] <실시에 6>

[0488] 실시예 1 의, 본 발명에 있어서의 (C) 성분을 N,N',N''-[니트릴로트리스(에틸렌)]트리스(말레이이미드)로 변경하여 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시했다. PBO 수지 기재 상에서의 밀착성을 평가한 결과 「양호」였다. 단, 이 때 그 조성물의 열 경화 온도는 200 °C 로 했다.

[0489] <실시에 7>

[0490] 실시예 2 에 있어서, 본 발명에 있어서의 (C) 성분을, 단독 중합체의 유리 전이 온도가 200 °C 이상인 다관능 메타크릴레이트인, 이소시아누르산트리아크릴레이트로 변경하여 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시예 2 와 동일한 평가를 실시했다. PBO 수지 기재 상에서의 밀착성을 평가한 결과 「양호」였다. 단, 이 때 그 조성물의 열 경화 온도는 200 °C 로 했다.

[0491] <비교예 1>

[0492] 실시예 1 의, 본 발명에 있어서의 (C) 성분으로서의 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄을 빼내어 네거티브형 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시했다. PBO 수지 기재 상에서의 밀착성을 평가한 결과 「불량」이었다. 단, 이 때 그 조성물의 열 경화 온도는 200 °C 로 했다.

[0493] 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 의 평가 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

표 1

	(A)성분	(B)성분	(C)성분 (배합량 : g)	(D)성분	열경화 온도 °C	PBO 밀착성
실시예 1	폴리머 A/폴리머 B	B 1	C 1 (10)	D 1	200	양호
실시예 2	↑	↑	C 1 (20)	↑	↑	양호
실시예 3	↑	↑	C 2 (10)	↑	↑	양호
실시예 4	↑	↑	C 2 (20)	↑	↑	양호
실시예 5	↑	↑	C 3 (10)	↑	↑	양호
실시예 6	↑	↑	C 4 (10)	↑	↑	양호
실시예 7	↑	↑	C 5 (20)	↑	↑	양호
비교예 1	↑	↑	—	↑	↑	불량

[0494]

[0495] 표 1 중의 약호의 설명

[0496] B1 : 아데카 옵토머 NCI831 (ADEKA 사 제조, 상품명)

[0497] C1 : 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄

[0498] C2 : 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄

[0499] C3 : N-페닐말레이미드

[0500] C4 : N,N',N' '- [니트릴로트리스(에틸렌)] 트리스(말레이이미드)

[0501] C5 : 이소시아누르산트리아크릴레이트

[0502] D1 : 실리콘 함유 화합물 D-1

[0503] <실시예 8>

[0504] (AX) 성분으로서 폴리머 A 50 g 및 폴리머 B 50 g, (B) 성분으로서 이르가큐어 OXE03 (BASF 사 제조, 상품명, 0.001 wt% 용액의 g 선, h 선, 및 i 선 흡광도는, 각각 0, 0, 및 0.27 이다) 2 g, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 8 g 및 2-니트로소-1-나프톨 0.05 g, 그리고 디페닐아세트아미드 5 g, N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프탈아미드산 0.5 g, 및 벤조페논-3,3'-비스(N-(3-트리에톡시실릴)프로필아미드)-4,4'-디카르복실산 0.5 g 을, N-메틸피롤리돈 및 락트산에틸로 이루어지는 혼합 용매 (중량비 8 : 2) 에 용해하고, 점도가 약 35 포이즈가 되도록 용매의 양을 조정함으로써, 감광성 수지 조성물 용액을 얻었다.

[0505] 이 조성물에 대해, 전술한 (3) 개구 패턴의 테이퍼 각도 평가 및 (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.

[0506] <실시예 9>

[0507] (AX) 성분으로서 폴리머 A 50 g 및 폴리머 B 50 g 을, (B) 성분으로서 이르가큐어 OXE03 2 g, (C) 성분으로서 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄 16 g, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 8 g 및 2-니트로소-1-나프톨 0.05 g, 그리고 디페닐아세트아미드 5 g, N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프탈아미드산 0.5 g, 및 벤조페논-3,3'-비스(N-(3-트리에톡시실릴)프로필아미드)-4,4'-디카르복실산 0.5 g 을, N-메틸피롤리돈 및 락트산에틸로 이루어지는 혼합 용매 (질량비 8 : 2) 에 용해하고, 점도가 약 35 포이즈가 되도록 용매의 양을 조정함으로써, 감광성 수지 조성물 용액을 얻었다.

[0508] 이 조성물에 대해, 실시예 8 과 동일한 방법에 의해 평가했다.

[0509] <실시예 10>

[0510] 실시예 9 에 있어서, (B) 성분으로서 이르가큐어 OXE03 2 g 대신에 아데카 옵토머 NCI831 (ADEKA 사 제조, 상품명, 0.001 wt% 용액의 g 선, h 선, 및 i 선 흡광도는, 각각 0, 0.13, 및 0.22 이다) 2 g 을 사용한 것 외에는, 실시예 9 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물 용액을 조제했다.

[0511] 이 조성물에 대해, 실시예 8 과 동일한 방법에 의해 평가했다.

[0512] <실시예 11>

[0513] 실시예 9 에 있어서, (B) 성분으로서 TR-PBG340 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명, 0.001 wt % 용액의 g 선, h 선, 및 i 선 흡광도는, 각각 0.04, 0.06, 및 0.04 이다) 2 g 을 사용한 것 외에는 실시예 9 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물 용액을 조제했다.

[0514] 이 조성물에 대해, 실시예 8 과 동일한 방법에 의해 평가했다.

[0515] <비교예 2>

[0516] 실시예 8 에 있어서, (B) 성분의 대체 성분으로서 TR-PBG304 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명, 0.001 wt % 용액의 g 선, h 선, 및 i 선 흡광도는, 각각 0, 0, 및 0.12 이다) 4 g 을 사용한 것 외에는, 실시예 8 과 동일하게 감광성 수지 조성물을 조제했다.

[0517] 이 조성물에 대해, 실시예 8 과 동일한 방법에 의해 평가했다.

[0518] 실시예 8 ~ 11 및 비교예 2 의 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

표 2

	(A X) 성분	(B) 성분	(C) 성분	대체 성분	열경화 온도 °C	열경화 전		열경화 후	
						테이퍼 각도	최소 개구 μm	테이퍼 각도	최소 개구 μm
실시예 8	폴리머 A/ 폴리머 B	B 1	—	—	200	85	12	68	12
					390			65	12
실시예 9	↑	↑	C 1	—	200	80	14	68	14
실시예 10	↑	B 2	↑	—	↑	81	14	69	14
실시예 11	↑	B 3	↑	—	↑	76	14	64	14
비교예 2	↑	—	—	B 4	200	94	12	84	12
					390			81	12

[0519]

[0520] 표 2 중의 약호의 설명

[0521] -(B) 성분-

[0522] B1 : 이르가큐어 OXE03 (BASF 사 제조, 상품명)

[0523] B2 : 아데카 옵토머 NCI831 (ADEKA 사 제조, 상품명)

[0524] B3 : TR-PBG340 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명)

[0525] -(C) 성분-

[0526] C1 : 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄

[0527] -대체 성분-

[0528] B4 : TR-PBG304 (상주 강력 전자 신재료 유한 공사 제조, 상품명)

[0529] <실시예 12>

[0530] (AY) 성분으로서 폴리머 C 100 g, (B) 성분으로서 이르가큐어 OXE03 (BASF 사 제조, 상품명) 및 (D) 성분으로서 실리콘 함유 화합물 D-1 3 g 을, N-메틸피롤리돈 및 락트산에틸로 이루어지는 혼합 용매 (질량비 8 : 2) 중에 용해하고, 점도가 약 35 포이즈가 되도록 용매의 양을 조정함으로써, 수지 조성물을 얻었다.

[0531] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.

[0532] <실시예 13>

[0533] (AY) 성분으로서 폴리머 A 50 g 및 폴리머 B 50 g, (B) 성분으로서 이르가큐어 OXE03 (BASF 사 제조, 상품명) 4 g, (D) 성분으로서 실리콘 함유 화합물 D-1 3 g, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 8 g, 2-니트로소-1-나프톨 0.05 g, 및 디페닐아세트아미드 5 g 을, N-메틸피롤리돈 및 락트산에틸로 이루어지는 혼합 용매 (질량비 8 : 2) 에 용해하고, 점도가 약 35 포이즈가 되도록 용매의 양을 조정함으로써, 수지 조성물을 얻었다.

- [0534] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.
- [0535] <실시에 14>
- [0536] (AY) 성분으로서 폴리머 A 50 g 및 폴리머 B 50 g, (B) 성분으로서 이르가큐어 OXE3 (BASF 사 제조, 상품명) 을 4 g, (D) 성분으로서 실리콘 함유 화합물 D-1 3 g 및 A-1160 (3-우레이드프로필트리에톡시실란의 50 질량% 용액, 모멘티브사 제조) 을 메탄올 용액으로서 3 g, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 8 g, 2-니트로소-1-나프톨 0.05 g, 및 디페닐아세트아미드 5 g 을, N-메틸피롤리돈 및 락트산에틸로 이루어지는 혼합 용매 (질량비 8 : 2) 에 용해하고, 점도가 약 35 포이즈가 되도록 용매의 양을 조정함으로써, 수지 조성물을 얻었다.
- [0537] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.
- [0538] <실시에 15>
- [0539] 실시예 14 에 있어서, 경화를 위한 가열 온도를 200 ℃ 에서 390 ℃ 로 변경한 것 외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 경화막을 형성하고, 평가했다.
- [0540] <실시에 16>
- [0541] (AY) 성분으로서 폴리머 A 50 g 및 폴리머 B 50 g, (B) 성분으로서 아데카 옵토머 NCI831 (ADEKA 사 제조, 상품명) 4 g, (C) 성분으로서 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄 16 g, (D) 성분으로서 실리콘 함유 화합물 D-1 3 g 및 A-1160 (3-우레이드프로필트리에톡시실란의 50 질량% 용액, 모멘티브사 제조) 을 메탄올 용액으로서 3 g, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 8 g, 2-니트로소-1-나프톨 0.05 g, 및 디페닐아세트아미드 5 g 과 함께, N-메틸피롤리돈 및 락트산에틸로 이루어지는 혼합 용매 (질량비 8 : 2) 에 용해하고, 점도가 약 35 포이즈가 되도록 용매의 양을 조정함으로써, 수지 조성물을 얻었다.
- [0542] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.
- [0543] <실시에 17>
- [0544] 실시예 16 에 있어서, (C) 성분을 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄으로부터 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄으로 변경한 것 외에는 실시예 16 과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.
- [0545] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.
- [0546] <실시에 18>
- [0547] 실시예 16 에 있어서, (D) 성분 대신에, (E) 성분으로서 디시클로헥실티오우레아 3 g 을 사용한 것 외에는 실시예 16 과 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.
- [0548] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.
- [0549] <비교예 3>
- [0550] 실시예 12 에 있어서, (D) 성분의 대체 성분으로서 N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프탈아미드산 0.5 g 및 벤조페논-3,3'-비스(N-(3-트리에톡시실릴)프로필아미드)-4,4'-디카르복실산 0.5 g 을 사용한 것 외에는, 실시예 12 와 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.
- [0551] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.
- [0552] <비교예 4>
- [0553] 실시예 14 에 있어서, (D) 성분의 대체 성분으로서 N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프탈아미드산 0.5 g 및 벤조페논-3,3'-비스(N-(3-트리에톡시실릴)프로필아미드)-4,4'-디카르복실산 0.5 g 을 사용한 것 외에는, 실시예 14 와 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.

[0554] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.

[0555] <비교예 5>

[0556] 실시예 15 에 있어서, (D) 성분의 대체 성분으로서 N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프탈아미드산 0.5 g 및 벤조페논-3,3'-비스(N-(3-트리에톡시실릴)프로필아미드)-4,4'-디카르복실산 0.5 g 을 사용한 것 외에는, 실시예 15 와 동일하게 하여 수지 조성물을 얻었다.

[0557] 이 수지 조성물에 대해, 전술한 (5) 경화막의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정, (6) 경화막의 Si, Cu 밀착성의 측정, (4) 최소 개구 패턴 사이즈 평가 방법에 의해 평가했다.

[0558] 실시예 12 ~ 18 및 비교예 3 ~ 5 의 평가 결과를 하기 표 3 에 나타낸다.

표 3

	(A Y) 성분	(B) 성분	(C) 성분	(D) 성분	(E) 성분	대체 성분	열경화 온도 ℃	S i 상			C u 상	
								T g ℃	밀착성	최소 개구 μm	T g ℃	밀착성
실시예 12	폴리머 C	B 1	—	D 1	—	—	200	208	100	—	206	100
실시예 13	폴리머 A/ 폴리머 B	↑	—	↑	—	—	200	209	100	12	205	100
실시예 14	↑	↑	—	D 2	—	—	200	208	100	10	206	100
실시예 15	↑	↑	—	↑	—	—	390	298	100	10	295	100
실시예 16	↑	B 2	C 1	↑	—	—	200	235	100	12	233	100
실시예 17	↑	↑	C 2	↑	—	—	200	219	100	12	221	100
실시예 18	↑	↑	C 1	—	E 1	—	200	230	100	12	231	100
비교예 3	폴리머 C	B 1	—	—	—	D 3	200	195	100	—	194	100
비교예 4	폴리머 A/ 폴리머 B	↑	—	—	—	↑	200	197	100	12	195	100
비교예 5	↑	↑	—	—	—	↑	390	279	100	12	276	100

[0559]

[0560] 표 3 중의 약호의 설명

[0561] B1 : 이르가큐어 OXE03 (BASF 사 제조, 상품명)

[0562] B2 : 아데카 옵토머 NCI831 (ADEKA 사 제조, 상품명)

[0563] C1 : 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄

[0564] C2 : 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄

[0565] D1 : 실리콘 함유 화합물 D-1

[0566] D2 : 실리콘 함유 화합물 D-1/A-1160 (3-우레이드프로필트리에톡시실란의 50 % 용액, 모멘티브사 제조)

[0567] D3 : N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프탈아미드산/벤조페논-3,3'-비스(N-(3-트리에톡시실릴)프로필아미드)-4,4'-디카르복실산

[0568] <실시예 19>

[0569] (A) 성분으로서 폴리머 A 50 g 및 폴리머 B 50 g 을, 아데카 옵토머 NCI831 (ADEKA 사 제조, 상품명, 0.001 wt % 용액의 g 선, h 선, 및 i 선 흡광도는, 각각 0, 0.13, 및 0.22 이다) 2 g, 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄 10 g, 실리콘 함유 화합물 D-1 3 g, 및 2-니트로소-1-나프톨 0.05 g 과 함께, N-메틸피롤리돈 (이하에서는 NMP 라고 한다) 80 g 과 락트산에틸 20 g 으로 이루어지는 혼합 용매에 용해하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액의 점도를, 소량의 그 혼합 용매를 추가로 첨가함으로써 약 35 포이즈로 조정하여, 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0570] 그 조성물을, 전술한 (2) 폴리벤조옥사졸 수지와 밀착성 평가의 방법에 따라 실리콘 웨이퍼에 도포하여 건조 시키고, 노광, 현상, 200 ℃ 에서 열 경화하여 수지막을 얻었다. 이 때 폴리벤조옥사졸 (PBO) 수지 기재 상에서의 밀착성은 「양호」 였다.

[0571] 또, 전술한 (7) 가교 밀도에 대해서는, IR 에 의한 말레이미드의 반응률 그리고 조성, 밀도로부터 7.0×10^{-4} mol/cm³ 로 구해졌다. 또, 110 Hz, 300 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률은 0.08 GPa 이며, 전술한 (8) 5 % 중

량 감소 온도는 340 °C 였다.

<실시에 20>

실시에 19 에 있어서, 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄의 첨가량 20 g 으로 변경한 것 외에는, 실시에 19 와 동일하게 감광성 수지 조성물을 조합했다.

그 조성물을, 전술한 (2) 폴리벤조옥사졸 수지와 밀착성 평가의 방법에 따라 실리콘 웨이퍼에 도포하여 건조시키고, 노광, 현상, 200 °C 에서 열 경화하여 수지막을 얻었다. 이 때 폴리벤조옥사졸 (PBO) 수지 기재 상에서의 밀착성은 「양호」 였다.

또, 전술한 (7) 가교 밀도에 대해서는, IR 에 의한 말레이미드의 반응률 그리고 조성, 밀도로부터 $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 로 구해졌다. 또, 110 Hz, 300 °C 에 있어서의 저장 탄성률은 0.16 GPa 이며, 전술한 (8) 5 % 중량 감소 온도는 370 °C 였다.

<비교예 6>

실시에 19 에 있어서, 4,4'-비스말레이미드디페닐메탄을 첨가하지 않은 것 외에는, 실시에 19 와 동일하게 수지 조성물을 조합하고, 그 조성물의 열 경화 수지막을 얻었다. 이 때, 전술한 (2) 폴리벤조옥사졸 수지와 밀착성 평가의 방법에 따라 평가한, 폴리벤조옥사졸 (PBO) 수지 기재 상에서의 밀착성은 「불량」 이었다.

또, 전술한 (7) 가교 밀도에 대해서는, IR 에 의한 말레이미드의 반응률 그리고 조성, 밀도로부터 0 mol/cm³ 로 구해졌다. 또, 110 Hz, 300 °C 에 있어서의 저장 탄성률은 0.02 GPa 이며, 전술한 (8) 5 % 중량 감소 온도는 320 °C 였다.

실시에 19 및 20 그리고 비교예 6 의 평가 결과를 하기 표 4 에 나타낸다.

표 4

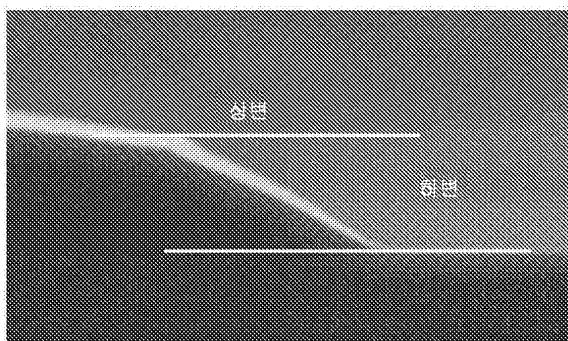
	(A) 성분	4,4'-비스디페닐 메탄말레이미드의 배합량 (g)	열경화 온도 °C	가교 밀도 mol/cm^3	저장 탄성률 G Pa	5 % 열중량 감소 온도 °C	PBO 밀착성
실시에 19	폴리머 A / 폴리머 B	10	200	7.0×10^{-4}	0.08	340	양호
실시에 20	↑	20	200	1.4×10^{-3}	0.16	370	양호
비교예 6	↑	—	200	0	0.02	320	불량

산업상 이용가능성

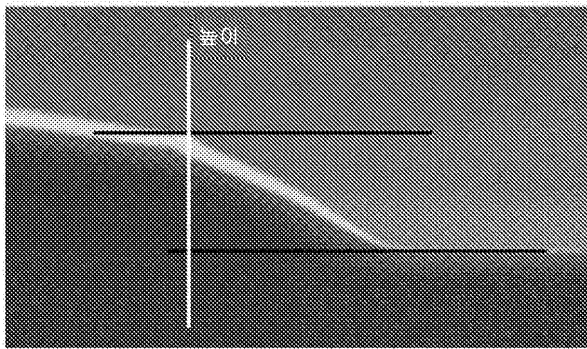
본 발명의 수지 조성물 및 수지막은, 예를 들어 반도체 장치, 다층 배선 기판 등의 전기·전자 재료의 제조에 유용한 감광성 재료의 분야에서 바람직하게 이용할 수 있다.

도면

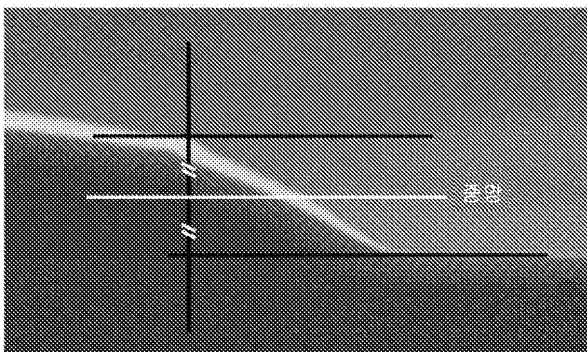
도면1a



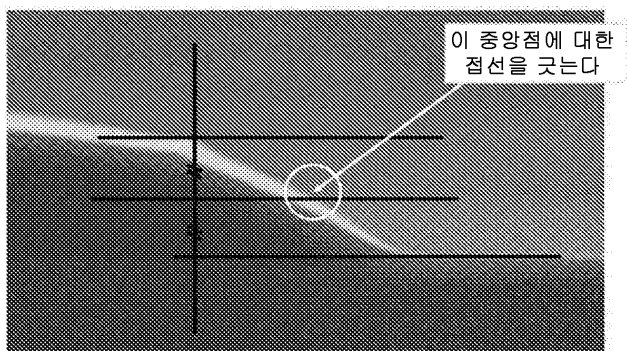
도면1b



도면1c



도면1d



도면1e

