(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0040991
(43) 공개일자 2025년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) *C08K 5/29* (2006.01)
G03F 7/037 (2006.01) *G03F 7/095* (2006.01)
G03F 7/16 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7005315
(22) 출원일자(국제) 2023년08월25일
심사청구일자 2025년02월19일
(85) 번역문제출일자 2025년02월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/030662
(87) 국제공개번호 WO 2024/048435
국제공개일자 2024년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-137028 2022년08월30일 일본(JP)

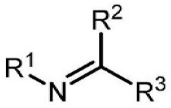
(71) 출원인
후지필름 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
아사카와 다이스케
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 15 항

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

(57) 요 약

환화 수지 및 그 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지와, 식 (A-1)로 나타나고, 식 (A-1)이 갖는 총 탄소 원자수가 3~30인 화합물 A를 포함하는 수지 조성물, 경화물, 적층체, 경화물의 제조 방법, 적층체의 제조 방법, 반도체 디바이스의 제조 방법, 및, 반도체 디바이스; 식 (A-1) 중, R^1은 1가의 유기기를 나타내고, R^1에 있어서의 식 (A-1) 중에 기재된 질소 원자와의 결합 부위는 탄소 원자이며, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^3은 1가의 유기기를 나타내며, R^2와 R^3이 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.


(A-1)

(52) CPC특허분류
B32B 27/34 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 290/145 (2013.01)
C08K 5/29 (2013.01)
G03F 7/037 (2013.01)
G03F 7/095 (2013.01)
G03F 7/168 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/26 (2013.01)

명 세 서

청구범위

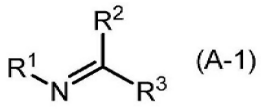
청구항 1

환화 수지 및 그 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지와,

하기 식 (A-1)로 나타나고, 식 (A-1)이 갖는 총 탄소 원자수가 3~30인 화합물 A를 포함하는

수지 조성물.

[화학식 1]



(A-1)

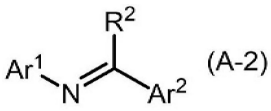
식 (A-1) 중, R^1은 1가의 유기기를 나타내고, R^1에 있어서의 식 (A-1) 중에 기재된 질소 원자와의 결합 부위는 탄소 원자이며, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^3은 1가의 유기기를 나타내며, R^2와 R^3이 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화합물 A로서, 하기 식 (A-2)로 나타나는 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

[화학식 2]



(A-2)

식 (A-2) 중, Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향족기이며, 상기 방향족기의 환원 및 상기 치환기 중 적어도 일방에, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 인 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 갖는 기이고, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 Ar^1, 상기 Ar^2 및 상기 R^2 중 적어도 하나가 페놀성 수산기를 갖는, 수지 조성물.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 Ar^1, 상기 Ar^2 및 상기 R^2 중 적어도 하나가 복소환 구조를 갖는, 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지가 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체인, 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

광중합 개시제 및 중합성 화합물을 더 포함하는, 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는, 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 9

청구항 8에 기재된 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 적층체.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정 및 상기 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 막을 50~450℃에서 가열하는 가열 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 13

청구항 10에 기재된 경화물의 제조 방법을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 14

청구항 10에 기재된 경화물의 제조 방법을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 15

청구항 8에 기재된 경화물을 포함하는, 반도체 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 현대에서는 다양한 분야에 있어서, 수지를 포함하는 수지 조성물로 제조된 수지 재료를 활용하는 것이 행해지고 있다.

[0003] 예를 들면, 폴리이미드 등의 환화 수지는, 내열성 및 절연성 등이 우수하기 때문에, 다양한 용도에 적용되고 있다. 상기 용도로서는, 특별히 한정되지 않지만, 실장용의 반도체 디바이스를 예로 들면, 절연막이나 밀봉재의 재료, 또는, 보호막으로서의 이용을 들 수 있다. 또, 플렉시블 기판의 베이스 필름이나 커버레이 등으로서도 이

용되고 있다.

[0004] 예를 들면 상술한 용도에 있어서, 폴리이미드 등의 환화 수지는, 환화 수지, 또는, 폴리이미드 전구체 등의 환화 수지의 전구체를 포함하는 수지 조성물의 형태로 이용된다.

[0005] 이와 같은 수지 조성물을, 예를 들면 도포 등에 의하여 기재(基材)에 적용하여 감광막을 형성하고, 그 후, 필요에 따라 노광, 현상, 가열 등을 행함으로써, 경화물을 기재 상에 형성할 수 있다.

[0006] 폴리이미드 전구체 등의 상기 환화 수지의 전구체는, 예를 들면 가열에 의하여 환화되며, 경화물 중에서 폴리이미드 등의 환화 수지가 된다.

[0007] 수지 조성물은, 공지의 도포 방법 등에 의하여 적용 가능하기 때문에, 예를 들면, 적용되는 수지 조성물의 적용시의 형상, 크기, 적용 위치 등의 설계의 자유도가 높은 등, 제조상의 적응성이 우수하다고 할 수 있다. 폴리이미드 등의 환화 수지가 갖는 높은 성능에 더하여, 이와 같은 제조상의 적응성이 우수한 관점에서, 상술한 수지 조성물의 산업상의 응용 전개가 점점 기대되고 있다.

[0008] 예를 들면, 특허문헌 1에는, (A) 알칼리 가용성 수지, (B) 공중합체 수지, (C) 라디칼 및 염기를 발생하는 광중합 개시제, (D) 에폭시 수지, 및 (E) 흑색 착색제를 포함하는 경화성 수지 조성물로서, 상기 (A) 알칼리 가용성 수지가 (A1) 카복실기 함유 이미드 수지를 포함하고, 상기 (E) 흑색 착색제의 함유량이, 상기 경화성 수지 조성물의 고형분 전체 질량에 대하여 1.0질량% 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 평10-186659호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 경화물을 얻기 위한 수지 조성물에 있어서, 얻어지는 경화물이 고온 조건에 노출된 후이더라도, 기재와의 밀착성이 우수할 것이 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은, 얻어지는 경화물이 고온 조건에 노출된 후이더라도, 기재와의 밀착성이 우수한 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 상기 경화물을 포함하는 적층체, 상기 경화물의 제조 방법, 상기 적층체의 제조 방법, 상기 경화물의 제조 방법을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법, 및, 상기 경화물을 포함하는 반도체 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

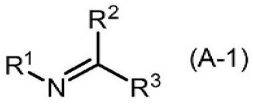
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 대표적인 실시형태의 예를 이하에 나타낸다.

[0013] <1> 환화 수지 및 그 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지와,

[0014] 하기 식 (A-1)로 나타나고, 식 (A-1)이 갖는 총 탄소 원자수가 3~30인 화합물 A를 포함하는 수지 조성물.

[0015] [화학식 1]

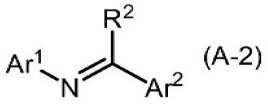
[0016] 

(A-1)

[0017] 식 (A-1) 중, R^1은 1가의 유기기를 나타내고, R^1에 있어서의 식 (A-1) 중에 기재된 질소 원자와의 결합 부위는 탄소 원자이며, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^3은 1가의 유기기를 나타내며, R^2와 R^3이 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

[0018] <2> 상기 화합물 A로서, 하기 식 (A-2)로 나타나는 화합물을 포함하는, <1>에 기재된 수지 조성물.

[0019] [화학식 2]

[0020] 

[0021] 식 (A-2) 중, Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향족기로서, 상기 방향족기의 환원 및 상기 치환기 중 적어도 일방에, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 인 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 갖는 기이며, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0022] <3> 상기 Ar^1, 상기 Ar^2 및 상기 R^2 중 적어도 하나가 페놀성 수산기를 갖는, <2>에 기재된 수지 조성물.

[0023] <4> 상기 Ar^1, 상기 Ar^2 및 상기 R^2 중 적어도 하나가 복소환 구조를 갖는, <2> 또는 <3>에 기재된 수지 조성물.

[0024] <5> 상기 수지가 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0025] <6> 광중합 개시제 및 중합성 화합물을 더 포함하는, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0026] <7> 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0027] <8> <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

[0028] <9> <8>에 기재된 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 적층체.

[0029] <10> <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

[0030] <11> 상기 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정 및 상기 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함하는, <10>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0031] <12> 상기 막을 50~450℃에서 가열하는 가열 공정을 포함하는, <10> 또는 <11>에 기재된 경화물의 제조 방법.

[0032] <13> <10> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

[0033] <14> <10> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 경화물의 제조 방법을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

[0034] <15> <8>에 기재된 경화물을 포함하는, 반도체 디바이스.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 의하면, 얻어지는 경화물이 고온 조건에 노출된 후이더라도, 기재와의 밀착성이 우수한 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 상기 경화물을 포함하는 적층체, 상기 경화물의 제조 방법, 상기 적층체의 제조 방법, 상기 경화물의 제조 방법을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법, 및, 상기 경화물을 포함하는 반도체 디바이스가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명의 주요한 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은, 명시한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 명세서에 있어서 "~"라는 기호를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0038] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 말은, 독립적인 공정뿐만 아니라, 그 공정의 소기의 작용을 달성할 수 있는 한에 있어서, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 공정도 포함하는 의미이다.

[0039] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기(원자단)와 함께 치환기를 갖는 기(원자단)도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.

[0040] 본 명세서에 있어서 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 광을 이용한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의

입자선을 이용한 노광도 포함한다. 또, 노광에 이용되는 광으로서는, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등의 활성광선 또는 방사선을 들 수 있다.

[0041] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"는, "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하고, "(메트)아크릴"은, "아크릴" 및 "메타크릴"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하며, "(메트)아크릴로일"은, "아크릴로일" 및 "메타크릴로일"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미한다.

[0042] 본 명세서에 있어서, 구조식 중의 Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타내며, Bu는 뷰틸기를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타낸다.

[0043] 본 명세서에 있어서, 전고형분이란, 조성물의 전체 성분으로부터 용제를 제외한 성분의 총 질량을 말한다. 또 본 명세서에 있어서, 고형분 농도란, 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율이다.

[0044] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법을 이용하여 측정한 값이며, 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다. 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면, HLC-8220GPC(도소(주)제)를 이용하고, 칼럼으로서 가드 칼럼 HZ-L, TSKgel Super HZM-M, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ3000 및 TSKgel Super HZ2000(이상, 도소(주)제)을 직렬로 연결하여 이용함으로써 구할 수 있다. 그들의 분자량은 특별히 설명하지 않는 한, 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정한 것으로 한다. 단, 용해성이 낮은 경우 등, 용리액으로서 THF가 적합하지 않은 경우에는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)를 이용할 수도 있다. 또, GPC 측정에 있어서의 검출은 특별히 설명하지 않는 한, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.

[0045] 본 명세서에 있어서, 적층체를 구성하는 각층(各層)의 위치 관계에 대하여, "상(上)" 또는 "하(下)"라고 기재했을 때에는, 주목하고 있는 복수의 층 중 기준이 되는 층의 상측 또는 하측에 다른 층이 있으면 된다. 즉, 기준이 되는 층과 상기 다른 층의 사이에, 추가로 제3의 층이나 요소가 개재하고 있어도 되고, 기준이 되는 층과 상기 다른 층은 접하고 있을 필요는 없다. 특별히 설명하지 않는 한, 기재에 대하여 층이 적층되어 가는 방향을 "상"이라고 칭하거나, 또는, 수지 조성물층이 있는 경우에는, 기재로부터 수지 조성물층을 향하는 방향을 "상"이라고 칭하며, 그 반대 방향을 "하"라고 칭한다. 또한, 이와 같은 상하 방향의 설정은, 본 명세서 중에 있어서의 편의를 위함이며, 실제의 양태에 있어서는, 본 명세서에 있어서의 "상"방향은, 연직 상향과 상이한 경우도 있을 수 있다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 특별한 기재가 없는 한, 조성물은, 조성물에 포함되는 각 성분으로서, 그 성분에 해당하는 2종 이상의 화합물을 포함해도 된다. 또, 특별한 기재가 없는 한, 조성물에 있어서의 각 성분의 함유량이란, 그 성분에 해당하는 모든 화합물의 합계 함유량을 의미한다.

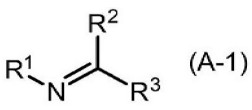
[0047] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 온도는 23℃, 기압은 101,325Pa(1기압), 상대 습도는 50%RH이다.

[0048] 본 명세서에 있어서, 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.

[0049] (수지 조성물)

[0050] 본 발명의 수지 조성물은, 환화 수지 및 그 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지와, 하기 식 (A-1)로 나타나고, 식 (A-1)이 갖는 총 탄소 원자수가 3~30인 화합물 A를 포함한다.

[0051] [화학식 3]

[0052] 

(A-1)

[0053] 식 (A-1) 중, R^1은 1가의 유기기를 나타내고, R^1에 있어서의 식 (A-1) 중에 기재된 질소 원자와의 결합 부위는 탄소 원자이며, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^3은 1가의 유기기를 나타내며, R^2와 R^3이 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

[0054] 본 발명의 수지 조성물은, 노광 및 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되는 것이 바람직하고, 노광 및 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용한 현상에 제공되는 막의 형성에 이용되는 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명의 수지 조성물은, 예를 들면, 반도체 디바이스의 절연막, 재배선층용 층간 절연막, 스트레스 버퍼막 등

의 형성에 이용할 수 있으며, 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는 것이 바람직하다.

[0056] 특히, 본 발명의 수지 조성물이, 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는 것도, 본 발명의 바람직한 양태의 하나이다.

[0057] 또, 본 발명의 수지 조성물은, 포지티브형 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되어도 되고, 네거티브형 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되어도 된다.

[0058] 본 발명에 있어서, 네거티브형 현상이란, 노광 및 현상에 있어서, 현상에 의하여 비노광부가 제거되는 현상을 말하며, 포지티브형 현상이란, 현상에 의하여 노광부가 제거되는 현상을 말한다.

[0059] 상기 노광의 방법, 상기 현상액, 및, 상기 현상의 방법으로서는, 예를 들면, 후술하는 경화물의 제조 방법의 설명에 있어서의 노광 공정에 있어서 설명된 노광 방법, 현상 공정에 있어서 설명된 현상액 및 현상 방법이 사용된다.

[0060] 본 발명의 수지 조성물에 의하면, 고온 조건에 노출된 후이더라도, 기재(특히, 금속 기재, 나아가서는, 구리 기재)와의 밀착성이 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

[0061] 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 불명하지만, 하기와 같이 추측된다.

[0062] 본 발명의 수지 조성물은, 특정 구조를 갖는 화합물 A를 포함한다.

[0063] 종래부터, 수지 조성물로 형성되는 경화물과 기재의 밀착성을 향상시키기 위하여, 질소 원자를 갖는 화합물을 수지 조성물에 배합하는 것이 행해지고 있다.

[0064] 여기에서, 상기 화합물에 있어서의 질소 원자수를 증가시킴으로써, 상기 밀착성은 보다 향상된다고 생각되고 있다.

[0065] 그러나, 상기 화합물은 열안정성이 낮은 경우가 있고, 예를 들면 고온 조건에 노출된 경우에는 밀착성을 유지할 수 없는 경우가 있었다.

[0066] 예를 들면, 선행 문헌 1에는 2-피리딘카발데하이드=2-피리딜하이드라존이 기재되어 있지만, 이 화합물은, 시프염기 부위인 C=N 결합에 있어서의 질소 원자에 대하여, 단결합으로 질소 원자가 직접 결합한 구조를 갖고 있다. 이와 같은 구조를 갖는 화합물은, 고온 조건하에 있어서 분해되기 쉬운 것을 알 수 있었다.

[0067] 본 명세서에 있어서, 어느 구조와 어느 구조가 직접 결합한다는 것은, 구조끼리의 사이에 연결기 등을 개재하지 않고 결합하는 것을 말한다.

[0068] 본 발명에 관한 화합물 A는 식 (A-1)로 나타나는 구조를 갖는다. 식 (A-1)로 나타나는 화합물은, 상기와 같이 시프염기 부위인 C=N 결합에 있어서의 질소 원자에 대하여, 질소 원자가 아닌 탄소 원자가 직접 결합하고 있는 점에서 내열성이 우수하고, 화합물 A는 고온 조건하에 있어서도 분해되기 어렵다고 생각된다.

[0069] 그 결과, 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물은, 고온 조건에 노출된 후이더라도 기재(특히, 금속 기재, 나아가서는 구리 기재)와의 밀착성이 우수하다고 생각된다.

[0070] 일반적으로는, 기재와의 밀착성을 향상시키고자 하는 경우에는, 화합물 중의 질소 원자수를 증가시킨다는 방책이 취해지는 경우가 있다. 그러나, 본 발명은, 단순히 질소 원자수를 증가시키는 것이 아니라, 상술한 바와 같이 시프염기 부위인 C=N 결합에 있어서의 질소 원자에 대하여, 질소 원자가 아닌 탄소 원자가 직접 결합하고 있다는 구조를 도입함으로써, 고온 조건에 노출된 후이더라도 기재와의 밀착성을 향상시킬 수 있다는 효과가 얻어지는 것을 알아낸 것이다. 이와 같은 효과는 선행 문헌으로부터는 예기할 수 없는 것이다.

[0071] 또, 본 발명에 관한 화합물 A는 상술한 바와 같이 열안정성이 높은 화합물이며, 이와 같은 화합물은 조성물의 보관 중에도 분해되기 어렵다고 생각된다. 결과적으로, 이와 같은 화합물 A를 포함하는 조성물은, 조성물 자체의 안정성(조성물 안정성)도 우수하다고 생각된다.

[0072] 여기에서, 특허문헌 1에는, 환화 수지의 전구체, 및, 화합물 A를 포함하는 조성물에 대해서는 기재되어 있지 않다.

[0073] 이하, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0074] <특정 수지>

[0075] 본 발명의 수지 조성물은, 환화 수지 및 그 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(특정 수지)를 포함한다.

[0076] 환화 수지는, 주쇄 구조 중에 이미드환 구조 또는 옥사졸환 구조를 포함하는 수지인 것이 바람직하다.

[0077] 본 발명에 있어서, "주쇄"란, 수지 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 나타내고, "측쇄"란 그 이외의 결합쇄를 말한다.

[0078] 환화 수지로서는, 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸, 폴리아마이드이미드 등을 들 수 있다.

[0079] 환화 수지의 전구체란, 외부 자극에 의하여 화학 구조의 변화를 발생시켜 환화 수지가 되는 수지를 말하며, 열에 의하여 화학 구조의 변화를 발생시켜 환화 수지가 되는 수지가 바람직하고, 열에 의하여 폐환 반응을 발생시켜 환 구조가 형성됨으로써 환화 수지가 되는 수지가 보다 바람직하다.

[0080] 환화 수지의 전구체로서는, 폴리이미드 전구체, 폴리벤즈옥사졸 전구체, 폴리아마이드이미드 전구체 등을 들 수 있다.

[0081] 즉, 수지 조성물은, 특정 수지로서, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈옥사졸 전구체, 폴리아마이드이미드, 및, 폴리아마이드이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0082] 수지 조성물은, 특정 수지로서, 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0083] 특정 수지는 중합성기를 갖는 것이 바람직하고, 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0084] 특정 수지가 라디칼 중합성기를 갖는 경우, 본 발명의 수지 조성물은, 라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하고, 라디칼 중합 개시제를 포함하며, 또한, 라디칼 가교제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한 필요에 따라, 증감제를 포함할 수 있다. 이와 같은 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 네거티브형 감광막이 형성된다.

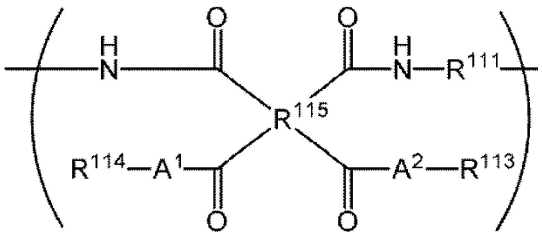
[0085] 또, 특정 수지는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다.

[0086] 특정 수지가 산분해성기를 갖는 경우, 수지 조성물은, 광산발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 화학 증폭형인 포지티브형 감광막 또는 네거티브형 감광막이 형성된다.

[0087] 〔폴리이미드 전구체〕

[0088] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체는, 그 종류 등은 특별히 한정되지 않지만, 하기 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0089] [화학식 4]



(2)

[0090]

[0091] 식 (2) 중, A^1 및 A^2는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 $-NR^z-$를 나타내고, R^{111}은, 2가의 유기기를 나타내며, R^{115}는, 4가의 유기기를 나타내고, R^{113} 및 R^{114}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, R^z는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0092] 식 (2)에 있어서의 A^1 및 A^2는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 $-NR^z-$를 나타내고, 산소 원자가 바람직하다.

[0093] R^z는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다.

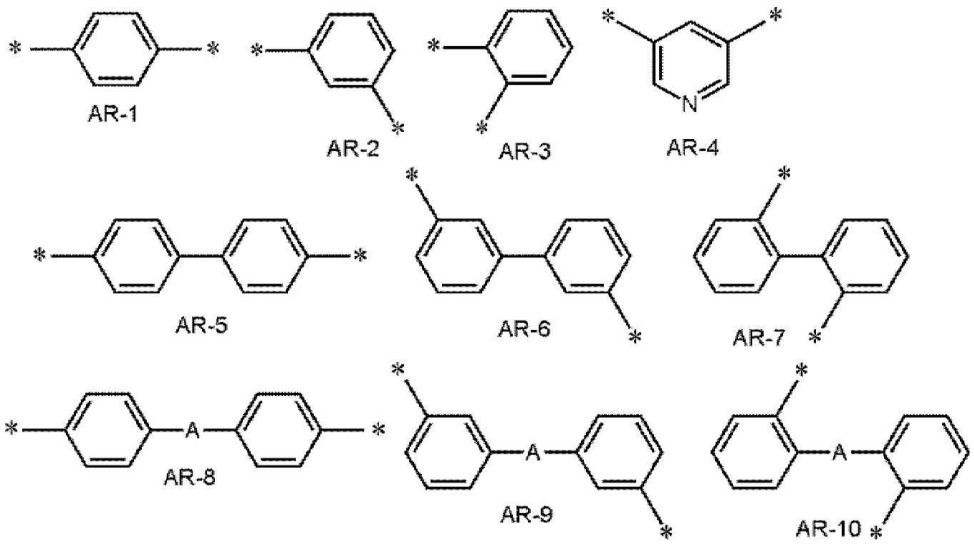
[0094] 식 (2)에 있어서의 R^{111}은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족기, 환상의 지방족기 및 방향족기를 포함하는 기가 예시되며, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환

상의 지방족기, 탄소수 3~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 기가 보다 바람직하다. 상기 직쇄 또는 분기의 지방족기는 쇄 중의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 환상의 지방족기 및 방향족기는 환원의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다. 식 (2)에 있어서의 R^{111}의 예로서는, -Ar- 및 -Ar-L-Ar-로 나타나는 기를 들 수 있으며, -Ar-L-Ar-로 나타나는 기가 바람직하다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$ 혹은 -NHCO-, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. 이들의 바람직한 범위는, 상술한 바와 같다.

[0095] R^{111}은, 다이아민으로부터 유도되는 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 제조에 이용되는 다이아민으로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족, 환상의 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 다이아민은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0096] 구체적으로는, R^{111}은, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 3~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기를 포함하는 다이아민인 것이 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 다이아민인 것이 보다 바람직하다. 상기 직쇄 또는 분기의 지방족기는 쇄 중의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고 상기 환상의 지방족기 및 방향족기는 환원의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다. 방향족기를 포함하는 기의 예로서는, 하기를 들 수 있다.

[0097] [화학식 5]

[0098] 

[0099] 식 중, A는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, $-SO_2-$, -NHCO-, 또는, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -C(=O)-, -S-, 혹은, $-SO_2-$로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, $-CH_2-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, $-C(CF_3)_2-$, 또는, $-C(CH_3)_2-$인 것이 더 바람직하다.

[0100] 식 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0101] 다이아민으로서는, 구체적으로는, 1,2-다이아미노에테인, 1,2-다이아미노프로페인, 1,3-다이아미노프로페인, 1,4-다이아미노뷰테인 또는 1,6-다이아미노헥세인;

[0102] 1,2- 또는 1,3-다이아미노사이클로펜테인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-다이아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥세인, 비스-(4-아미노사이클로헥실)메테인, 비스-(3-아미노사이클로헥실)메테인, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메틸사이클로헥실메테인 및 아이소포론다이아민;

[0103] m- 또는 p-페닐렌다이아민, 다이아미노톨루엔, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노다이페닐

에터, 3,3-다이아미노다이페닐에터, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노다이페닐설파이드, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노벤조페논, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 3,3'-다이메톡시-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)설폰, 4,4'-다이아미노파라터페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]설폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 3,3'-다이에틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-하이드로안트라센, 3,3',4,4'-테트라아미노바이페닐, 3,3',4,4'-테트라아미노다이페닐에터, 1,4-다이아미노안트라퀴논, 1,5-다이아미노안트라퀴논, 3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-다이메틸-3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 2,4- 및 2,5-다이아미노큐멘, 2,5-다이메틸-p-페닐렌다이아민, 아세토구아나민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌다이아민, 2,4,6-트라이메틸-m-페닐렌다이아민, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인, 2,7-다이아미노플루오렌, 2,5-다이아미노피리딘, 1,2-비스(4-아미노페닐)에테인, 다이아미노벤즈아닐라이드, 다이아미노벤조산의 에스터, 1,5-다이아미노나프탈렌, 다이아미노벤조트라이플루오라이드, 1,3-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 1,4-비스(4-아미노페닐)옥타플루오로뷰테인, 1,5-비스(4-아미노페닐)데카플루오로펜테인, 1,7-비스(4-아미노페닐)테트라데카플루오로헵테인, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-다이메틸페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐]헥사플루오로프로페인, p-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 4,4'-비스(3-아미노-5-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 2,2-비스[4-(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노-2,2'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐, 2,2',5,5',6,6'-헥사플루오로톨리딘 및 4,4'-다이아미노쿼터페닐로부터 선택되는 적어도 1종의 다이아민을 들 수 있다.

[0104] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0030~0031에 기재된 다이아민 (DA-1)~(DA-18)도 바람직하다.

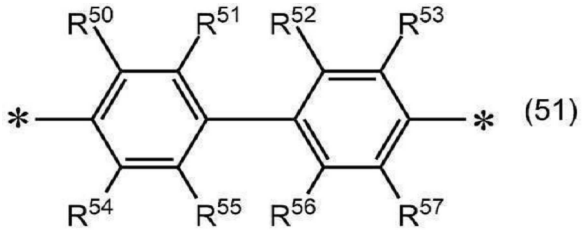
[0105] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0032~0034에 기재된 2개 이상의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민도 바람직하게 이용된다.

[0106] R^{111}은, 얻어지는 유기막의 유연성의 관점에서, -Ar-L-Ar-로 나타나는 것이 바람직하다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$ 또는 -NHCO-, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. Ar은, 페닐렌기가 바람직하고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S- 또는 $-SO_2-$가 바람직하다. 여기에서의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0107] 또, R^{111}은, i선 투과율의 관점에서, 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 특히, i선 투과율, 입수 용이성의 관점에서, 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0108] 식 (51)

[0109] [화학식 6]



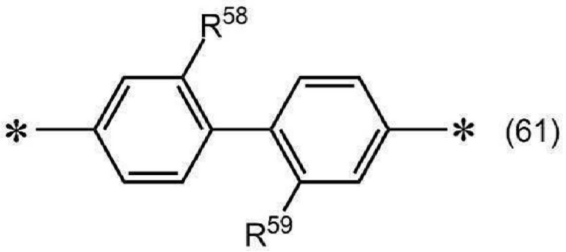
(51)

[0110]

[0111] 식 (51) 중, R^{50}~R^{57}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, R^{50}~R^{57} 중 적어도 하나는, 불소 원자, 메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0112] R^{50}~R^{57}의 1가의 유기기로서는, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 불화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0113] [화학식 7]



(61)

[0114]

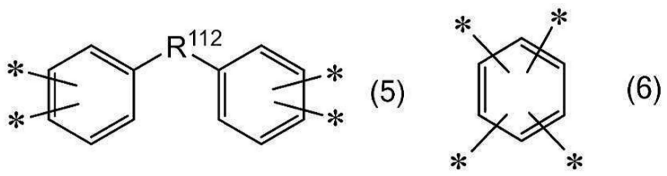
[0115] 식 (61) 중, R^{58} 및 R^{59}는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0116] 식 (51) 또는 (61)의 구조를 부여하는 다이아민으로서는, 2,2'-다이메틸벤지딘, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-비스(플루오로)-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0117] 식 (2)에 있어서의 R^{115}는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 방향환을 포함하는 4가의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (5) 또는 식 (6)으로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0118] 식 (5) 또는 식 (6) 중, *는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0119] [화학식 8]



(5) (6)

[0120]

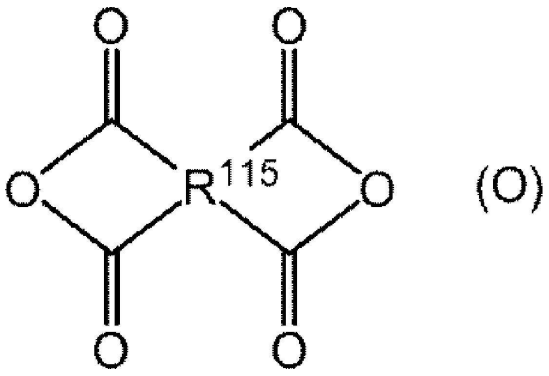
[0121] 식 (5) 중, R^{112}는 단결합 또는 2가의 연결기이며, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, $-SO_2-$, 및 -NHCO-, 및, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -CO-, -S- 및 $-SO_2-$로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, $-CH_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-C(CH_3)_2-$, -O-, -CO-, -S- 및 $-SO_2-$로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기인 것이 더 바람직하다.

[0122] R^{115}는, 구체적으로는, 테트라카복실산 이무수물로부터 무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 폴리이미드 전구체는, R^{115}에 해당하는 구조로서, 테트라카복실산 이무수물 잔기를, 1종만 포함

해도 되고, 2종 이상 포함해도 된다.

[0123] 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (O)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0124] [화학식 9]

[0125] 

[0126] 식 (O) 중, R^{115}는, 4가의 유기기를 나타낸다. R^{115}의 바람직한 범위는 식 (2)에 있어서의 R^{115}의 바람직한 범위와 동일하다.

[0127] 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는, 파이로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설파이드테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설폰테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(2,3-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인 이무수물, 1,3-다이페닐헥사플루오로프로페인-3,3,4,4-테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,6-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카복실산 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,8,9,10-페난트렌테트라카복실산 이무수물, 1,1-비스(2,3-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,1-비스(3,4-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카복실산 이무수물, 및, 이들의 탄소수 1~6의 알킬 및 탄소수 1~6의 알콕시 유도체를 들 수 있다.

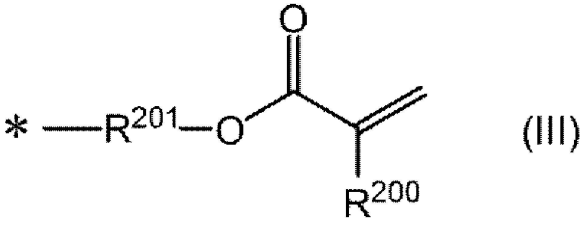
[0128] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0038에 기재된 테트라카복실산 이무수물 (DAA-1)~(DAA-5)도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0129] 식 (2)에 있어서, R^{111}과 R^{115} 중 적어도 일방이 OH기를 갖는 것도 가능하다. 보다 구체적으로는, R^{111}로서, 비스아미노페놀 유도체의 잔기를 들 수 있다.

[0130] 식 (2)에 있어서의 R^{113} 및 R^{114}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. 1가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 환상 알킬기, 방향족기, 또는 폴리알킬렌옥시기를 포함하는 것이 바람직하다. 또, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 중합성기를 포함하는 것이 바람직하고, 양방이 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다. R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 2 이상의 중합성기를 포함하는 것도 바람직하다. 중합성기로서는, 열, 라디칼 등의 작용에 의하여, 가교 반응하는 것이 가능한 기이며, 라디칼 중합성기가 바람직하다. 중합성기의 구체예로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기, 알콕시메틸기, 하이드록시메틸기, 아실옥시메틸기, 에폭시기, 옥세탄일기, 벤즈옥사졸일기, 블록 아이소사이아네이트기, 아미노기를 들 수 있다. 폴리이미드 전구체가 갖는 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기가 바람직하다.

[0131] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 아이소알릴기, 2-메틸알릴기, 바이닐기와 직접 결합한 방향환을 갖는 기(예를 들면, 바이닐페닐기 등), (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기, 하기 식 (III)으로 나타나는 기 등을 들 수 있으며, 하기 식 (III)으로 나타나는 기가 바람직하다.

[0132] [화학식 10]

[0133] 

(III)

[0134] 식 (III)에 있어서, R^{200}은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 메틸올기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0135] 식 (III)에 있어서, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0136] 식 (III)에 있어서, R^{201}은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$, 사이클로알킬렌기 또는 폴리알킬렌옥시기를 나타낸다.

[0137] 적합한 R^{201}의 예는, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기, 도데카메틸렌기 등의 알킬렌기, 1,2-뷰테인다이일기, 1,3-뷰테인다이일기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$, 폴리알킬렌옥시기를 들 수 있고, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 알킬렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$, 사이클로헥실기, 폴리알킬렌옥시기가 보다 바람직하며, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 알킬렌기, 또는 폴리알킬렌옥시기가 더 바람직하다.

[0138] 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌옥시기란, 알킬렌옥시기가 2 이상 직접 결합된 기를 말한다. 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 복수의 알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌기는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0139] 폴리알킬렌옥시기가, 알킬렌기가 상이한 복수 종의 알킬렌옥시기를 포함하는 경우, 폴리알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌옥시기의 배열은, 랜덤인 배열이어도 되고, 블록을 갖는 배열이어도 되며, 교호(交互) 등의 패턴을 갖는 배열이어도 된다.

[0140] 상기 알킬렌기의 탄소수(알킬렌기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 탄소수를 포함한다)는, 2 이상인 것이 바람직하고, 2~10인 것이 보다 바람직하며, 2~6인 것이 보다 바람직하고, 2~5인 것이 더 바람직하며, 2~4인 것이 한층 바람직하고, 2 또는 3인 것이 보다 더 바람직하며, 2인 것이 특히 바람직하다.

[0141] 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0142] 또, 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 알킬렌옥시기의 수(폴리알킬렌옥시기의 반복수)는, 2~20이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다.

[0143] 폴리알킬렌옥시기로서는, 용제 용해성 및 내용제성의 관점에서는, 폴리에틸렌옥시기, 폴리프로필렌옥시기, 폴리트라이메틸렌옥시기, 폴리테트라메틸렌옥시기, 또는, 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합된 기가 바람직하고, 폴리에틸렌옥시기 또는 폴리프로필렌옥시기가 보다 바람직하며, 폴리에틸렌옥시기가 더 바람직하다. 상기 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합된 기에 있어서, 에틸렌옥시기와 프로필렌옥시기는 랜덤으로 배열되어 있어도 되고, 블록을 형성하여 배열되어 있어도 되며, 교호 등의 패턴상으로 배열되어 있어도 된다. 이들 기에 있어서의 에틸렌옥시기 등의 반복수의 바람직한 양태는 상술한 바와 같다.

[0144] 식 (2)에 있어서, R^{113}이 수소 원자인 경우, 또는, R^{114}가 수소 원자인 경우, 폴리이미드 전구체는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3급 아민 화합물과 상대염을 형성하고 있어도 된다. 이와 같은 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3급 아민 화합물의 예로서는, N,N-다이메틸아미노프로필메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0145] 식 (2)에 있어서, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이, 산분해성기 등의 극성 변환기여도 된다. 산분해성기로서는, 산의 작용으로 분해되어, 페놀성 하이드록시기, 카복시기 등의 알칼리 가용성기를 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 아세탈기, 케탈기, 실릴기, 실릴에터기, 제3급 알킬에스터기 등이 바람직하고, 노광 감도의 관점에서는, 아세탈기 또는 케탈기가 보다 바람직하다.

[0146] 산분해성기의 구체예로서는, tert-뷰톡시카보닐기, 아이소프로폭시카보닐기, 테트라하이드로피란일기, 테트라하

이드로퓨란일기, 에톡시에틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, 트라이메틸실릴기, tert-뷰톡시카보닐메틸기, 트라이메틸실릴에터기 등을 들 수 있다. 노광 감도의 관점에서는, 에톡시에틸기, 또는, 테트라하이드로퓨란일기가 바람직하다.

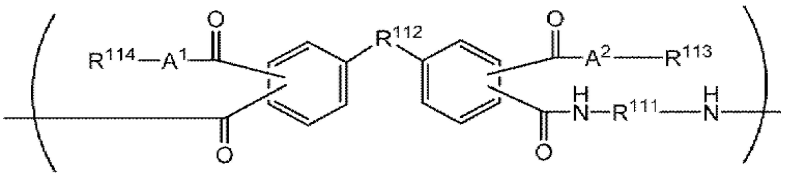
[0147] 폴리이미드 전구체는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 전구체 중의 불소 원자 함유량은, 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0148] 또, 기판과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리이미드 전구체는, 실록세인 구조를 갖는 지방족기와 공중합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 다이아민으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 이용하는 양태를 들 수 있다.

[0149] 식 (2)로 나타나는 반복 단위는, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체 중 적어도 1종이, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 갖는 전구체인 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체가 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 포함함으로써, 노광 래티튜드의 폭을 보다 넓히는 것이 가능해진다.

[0150] 식 (2-A)

[0151] [화학식 11]

[0152] 

[0153] 식 (2-A) 중, A^1 및 A^2는, 산소 원자를 나타내고, R^{111} 및 R^{112}는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타내며, R^{113} 및 R^{114}는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방은, 중합성기를 포함하는 기이며, 양방이 중합성기를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

[0154] A^1, A^2, R^{111}, R^{113} 및 R^{114}는, 각각 독립적으로, 식 (2)에 있어서의 A^1, A^2, R^{111}, R^{113} 및 R^{114}와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다. R^{112}는, 식 (5)에 있어서의 R^{112}와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0155] 폴리이미드 전구체는, 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 1종 포함하고 있어도 되지만, 2종 이상으로 포함하고 있어도 된다. 또, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 구조 이성체를 포함하고 있어도 된다. 폴리이미드 전구체는, 상기 식 (2)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함하고 있어도 된다.

[0156] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체의 일 실시형태로서, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 함유량이, 전체 반복 단위의 50몰% 이상인 양태를 들 수 있다. 상기 합계 함유량은, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하며, 90몰% 초과인 것이 특히 바람직하다. 상기 합계 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 말단을 제외한 폴리이미드 전구체에 있어서의 모든 반복 단위가, 식 (2)로 나타나는 반복 단위여도 된다.

[0157] 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 5,000~100,000이 바람직하고, 10,000~50,000이 보다 바람직하며, 15,000~40,000이 더 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 수평균 분자량(Mn)은, 2,000~40,000이 바람직하고, 3,000~30,000이 보다 바람직하며, 4,000~20,000이 더 바람직하다.

[0158] 상기 폴리이미드 전구체의 분자량의 분산도는, 1.5 이상이 바람직하고, 1.8 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 7.0 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하다.

[0159] 본 명세서에 있어서, 분자량의 분산도란, 중량 평균 분자량/수평균 분자량에 의하여 산출되는 값이다.

[0160] 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리이미드 전구체를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 상기 복수 종의 폴리이미드 전구체를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위 내인 것도 바람직하다.

[0161] 〔폴리이미드〕

[0162] 본 발명에 이용되는 폴리이미드는, 알칼리 가용성 폴리이미드여도 되고, 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액에 대하여 가용(可溶)인 폴리이미드여도 된다.

[0163] 본 명세서에 있어서, 알칼리 가용성 폴리이미드란, 100g의 2.38질량% 테트라메틸암모늄 수용액에 대하여, 23℃에서 0.1g 이상 용해되는 폴리이미드를 말하고, 패턴 형성성의 관점에서는, 0.5g 이상 용해되는 폴리이미드인 것이 바람직하며, 1.0g 이상 용해되는 폴리이미드인 것이 더 바람직하다. 상기 용해질의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100g 이하인 것이 바람직하다.

[0164] 폴리이미드는, 얻어지는 유기막의 막 강도 및 절연성의 관점에서는, 복수 개의 이미드 구조를 주쇄에 갖는 폴리이미드인 것이 바람직하다.

[0165] -불소 원자-

[0166] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다.

[0167] 불소 원자는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132}, 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131}에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132}, 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131}에 불화 알킬기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0168] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 불소 원자의 양은, 5질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0169] -규소 원자-

[0170] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 규소 원자를 갖는 것도 바람직하다.

[0171] 규소 원자는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131}에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131}에 후술하는 유기 변성 (폴리)실록세인 구조로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0172] 상기 규소 원자 또는 상기 유기 변성 (폴리)실록세인 구조는 폴리이미드의 측쇄에 포함되어 있어도 되지만, 폴리이미드의 주쇄에 포함되는 것이 바람직하다.

[0173] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 규소 원자의 양은, 1질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0174] -에틸렌성 불포화 결합-

[0175] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하다.

[0176] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 주쇄 말단에 갖고 있어도 되고, 측쇄에 갖고 있어도 되지만, 측쇄에 갖는 것이 바람직하다.

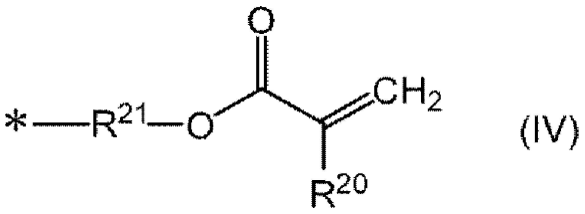
[0177] 상기 에틸렌성 불포화 결합은, 라디칼 중합성을 갖는 것이 바람직하다.

[0178] 에틸렌성 불포화 결합은, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132} 또는 R^{131}에 포함되는 것이 바람직하고, R^{132} 또는 R^{131}에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0179] 이들 중에서도, 에틸렌성 불포화 결합은, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131}에 포함되는 것이 바람직하고, R^{131}에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0180] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기 등의 방향환에 직접 결합한, 치환되어 있어도 되는 바이닐기를 갖는 기, (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기, 하기 식 (IV)로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

[0181] [화학식 12]

[0182] 

(IV)

[0183] 식 (IV) 중, R^{20}은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 메틸올기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

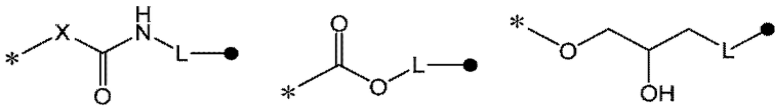
[0184] 식 (IV) 중, R^{21}은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, $-C(=O)O-$, $-O(C=O)NH-$, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기(알킬렌기의 탄소수는 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2 또는 3이 특히 바람직하다, 알킬렌옥시기의 반복수는 1~12가 바람직하며, 1~6이 보다 바람직하고, 1~3이 특히 바람직하다), 또는 이들을 2 이상 조합한 기를 나타낸다.

[0185] 상기 탄소수 2~12의 알킬렌기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상 또는 이들의 조합에 의하여 나타나는 알킬렌기 중 어느 것이어도 된다.

[0186] 상기 탄소수 2~12의 알킬렌기로서는, 탄소수 2~8의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2~4의 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0187] 이들 중에서도, R^{21}은 하기 식 (R1)~식 (R3) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하고, 식 (R1)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0188] [화학식 13]

[0189] 

(R1) (R2) (R3)

[0190] 식 (R1)~(R3) 중, L은 단결합, 또는, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기 혹은 이들을 2 이상 결합한 기를 나타내고, X는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, Ü는 식 (IV) 중의 R^{21}이 결합되는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0191] 식 (R1)~(R3) 중, L로서의 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기의 바람직한 양태는, 식 (IV)의 R^{21}로서의 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기의 바람직한 양태와 동일하다.

[0192] 식 (R1) 중, X는 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0193] 식 (R1)~(R3) 중, *는 식 (IV) 중의 *와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0194] 식 (R1)로 나타나는 구조는, 예를 들면, 페놀성 하이드록시기 등의 하이드록시기를 갖는 폴리이미드와, 아이소사이아네이토기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 2-아이소사이아네이토에틸메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0195] 식 (R2)로 나타나는 구조는, 예를 들면, 카복시기를 갖는 폴리이미드와, 하이드록시기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0196] 식 (R3)으로 나타나는 구조는, 예를 들면, 페놀성 하이드록시기 등의 하이드록시기를 갖는 폴리이미드와, 글리시딜기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 글리시딜메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0197] 식 (IV) 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, 폴리이미드의 주쇄와의 결합 부위인 것이 바람직하다.

[0198] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.0005~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0199] -에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기-

[0200] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기를 갖고 있어도 된다.

[0201] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기로서는, 에폭시기, 옥세탄일기 등의 환상 에터기, 메톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 메틸올기 등을 들 수 있다.

[0202] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131}에 포함되는 것이 바람직하다.

[0203] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.001~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0204] -극성 변환기-

[0205] 폴리이미드는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다. 폴리이미드에 있어서의 산분해성기는, 상술한 식 (2)에 있어서의 R^{113} 및 R^{114}에 있어서 설명한 산분해성기와 동일하며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0206] 극성 변환기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131}, R^{132}, 폴리이미드의 말단 등에 포함된다.

[0207] -산가-

[0208] 폴리이미드가 알칼리 현상에 제공되는 경우, 현상성을 향상시키는 관점에서는, 폴리이미드의 산가는, 30mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 50mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하며, 70mgKOH/g 이상인 것이 더 바람직하다.

[0209] 상기 산가는 500mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 400mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 200mgKOH/g 이하인 것이 더 바람직하다.

[0210] 폴리이미드가 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액을 이용한 현상(예를 들면, "용제 현상")에 제공되는 경우, 폴리이미드의 산가는, 1~35mgKOH/g이 바람직하고, 2~30mgKOH/g이 보다 바람직하며, 5~20mgKOH/g이 더 바람직하다.

[0211] 상기 산가는, 공지의 방법에 의하여 측정되고, 예를 들면, JIS K 0070:1992에 기재된 방법에 의하여 측정된다.

[0212] 폴리이미드에 포함되는 산기로서는, 보존 안정성 및 현상성의 양립의 관점에서, pKa가 0~10인 산기가 바람직하고, 3~8인 산기가 보다 바람직하다.

[0213] pKa란, 산으로부터 수소 이온이 방출되는 해리 반응을 생각하고, 그 평형 상수 Ka를 그 음의 상용 대수 pKa에 의하여 나타낸 것이다. 본 명세서에 있어서, pKa는, 특별히 설명하지 않는 한, ACD/ChemSketch(등록 상표)에 의한 계산값으로 한다. pKa는, 일본 화학회편 "개정 5판 화학 편람 기초편"에 게재된 값을 참조해도 된다.

[0214] 산기가 예를 들면 인산 등의 다가의 산인 경우, 상기 pKa는 제1 해리 상수이다.

[0215] 이와 같은 산기로서, 폴리이미드는, 카복시기, 및, 페놀성 하이드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 페놀성 하이드록시기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0216] -페놀성 하이드록시기-

[0217] 알칼리 현상액에 의한 현상 속도를 적절한 것으로 하는 관점에서는, 폴리이미드는, 페놀성 하이드록시기를 갖는 것이 바람직하다.

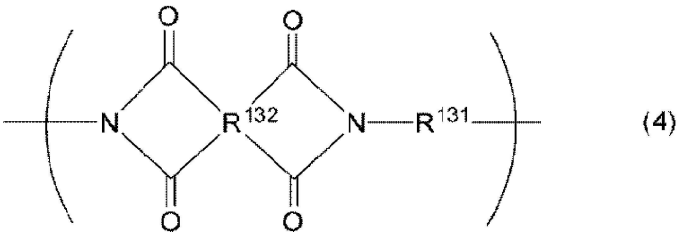
[0218] 폴리이미드는, 페놀성 하이드록시기를 주쇄 말단에 가져도 되고, 측쇄에 가져도 된다.

[0219] 페놀성 하이드록시기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132} 또는 R^{131}에 포함되는 것이 바람직하다.

[0220] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 페놀성 하이드록시기의 양은, 0.1~30mol/g인 것이 바람직하고, 1~20mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0221] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드로서는, 이미드 구조를 갖는 고분자 화합물이면, 특별히 한정은 없지만, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0222] [화학식 14]

[0223] 

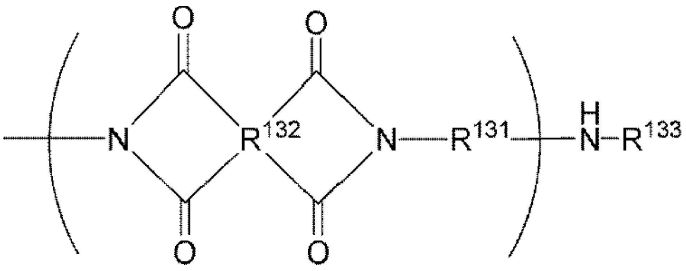
(4)

[0224] 식 (4) 중, R^{131}은, 2가의 유기기를 나타내고, R^{132}는, 4가의 유기기를 나타낸다.

[0225] 중합성기를 갖는 경우, 중합성기는, R^{131} 및 R^{132} 중 적어도 일방에 위치하고 있어도 되고, 하기 식 (4-1) 또는 식 (4-2)에 나타내는 바와 같이 폴리이미드의 말단에 위치하고 있어도 된다.

[0226] 식 (4-1)

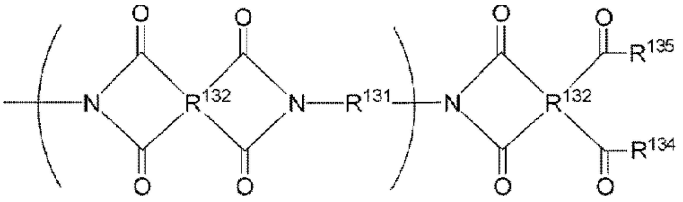
[0227] [화학식 15]

[0228] 

[0229] 식 (4-1) 중, R^{133}은 중합성기이고, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0230] 식 (4-2)

[0231] [화학식 16]

[0232] 

[0233] R^{134} 및 R^{135} 중 적어도 일방은 중합성기이고, 중합성기가 아닌 경우는 유기기이며, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0234] 중합성기로서는, 상술한 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기, 또는, 상술한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 가교성기를 들 수 있다.

[0235] R^{131}은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R^{111}과 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0236] R^{131}로서는, 다이아민의 아미노기의 제거 후에 잔존하는 다이아민 잔기를 들 수 있다. 다이아민으로서는, 지방족, 환식 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 폴리이미드 전구체의 식 (2) 중의 R^{111}의 예를 들 수 있다.

[0237] R^{131}은, 적어도 2개의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민 잔기인 것이, 소성 시에 있어서의 휨의 발생을 보다 효과적으로 억제하는 점에서 바람직하다. 보다 바람직하게는, 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄

중 어느 하나 또는 양방을 1분자 중에 합하여 2개 이상 포함하는 다이아민 잔기이고, 더 바람직하게는 상기 다이아민이며, 방향환을 포함하지 않는 다이아민 잔기이다.

[0238] 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양방을 1분자 중에 합하여 2개 이상 포함하는 다이아민으로서는, 제파민(등록 상표) KH-511, ED-600, ED-900, ED-2003, EDR-148, EDR-176, D-200, D-400, D-2000, D-4000(이상 상품명, HUNTSMAN(주)제), 1-(2-(2-(2-아미노프로폭시)에톡시)프로폭시)프로판-2-아민, 1-(1-(1-(2-아미노프로폭시)프로판-2-일)옥시)프로판-2-아민 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0239] R^{132}는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R^{115}와 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0240] 예를 들면, R^{115}로서 예시되는 4가의 유기기의 4개의 결합자가, 식 (4) 중의 4개의 -C(=O)-의 부분과 결합하여 축합환을 형성한다.

[0241] R^{132}는, 테트라카복실산 이무수물로부터 무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 폴리이미드 전구체의 식 (2) 중의 R^{115}의 예를 들 수 있다. 유기막의 강도의 관점에서, R^{132}는 1~4개의 방향환을 갖는 방향족 다이아민 잔기인 것이 바람직하다.

[0242] R^{131}과 R^{132} 중 적어도 일방에 OH기를 갖는 것도 바람직하다. 보다 구체적으로는, R^{131}로서, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 상기의 (DA-1)~(DA-18)을 바람직한 예로서 들 수 있고, R^{132}로서, 상기의 (DAA-1)~(DAA-5)를 보다 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0243] 폴리이미드는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 중의 불소 원자의 함유량은 10질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0244] 기판과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리이미드는, 실록세인 구조를 갖는 지방족의 기를 공중합해도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 들 수 있다.

[0245] 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시키기 위하여, 폴리이미드의 주쇄 말단은 모노아민, 산무수물, 모노카복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스터 화합물 등의 말단 밀봉제에 의하여 밀봉되어 있는 것이 바람직하다. 이들 중, 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하며, 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설폰산, 3-아미노벤젠설폰산, 4-아미노벤젠설폰산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.

[0246] -이미드화율(폐환율)-

[0247] 폴리이미드의 이미드화율("폐환율"이라고도 한다)은, 얻어지는 유기막의 막 강도, 절연성 등의 관점에서는, 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0248] 상기 이미드화율의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 100% 이하이면 된다.

[0249] 상기 이미드화율은, 예를 들면 하기 방법에 의하여 측정된다.

[0250] 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 이미드 구조 유래의 흡수 피크인 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P1을 구한다. 다음으로, 그 폴리이미드를 350℃에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P2를 구한다. 얻어진 피크 강도 P1, P2를 이용하고, 하기 식에 근거하여, 폴리이미드

의 이미드화율을 구할 수 있다.

[0251] 이미드화율(%)=(피크 강도 P1/피크 강도 P2)×100

[0252] 폴리이미드는, 반복 단위 전부가 R^{131} 및 R^{132}의 조합이 동일한 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하고 있어도 되고, R^{131} 및 R^{132}의 조합이 상이한 2종 이상을 포함하는 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하고 있어도 된다. 폴리이미드는, 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다. 다른 종류의 반복 단위로서는, 예를 들면, 상술한 식 (2)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0253] 폴리이미드는, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물(일부를 산무수물 또는 모노산 클로라이드 화합물 또는 모노 활성 에스터 화합물인 말단 밀봉제로 치환)과 다이아민을 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻으며, 그 후 나머지의 다이카복실산을 산 클로라이드화하여, 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용하여, 폴리이미드 전구체를 얻고, 이것을, 이미 알려진 이미드화 반응법을 이용하여 완전 이미드화시키는 방법, 또는, 도중에 이미드화 반응을 정지하며, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법, 나아가서는, 완전 이미드화한 폴리머와, 그 폴리이미드 전구체를 블렌딩함으로써, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 또, 그 외 공지의 폴리이미드의 합성 방법을 적용할 수도 있다.

[0254] 폴리이미드의 중량 평균 분자량(Mw)은, 5,000~100,000이 바람직하고, 10,000~50,000이 보다 바람직하며, 15,000~40,000이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량을 5,000 이상으로 함으로써, 경화 후의 막의 내절곡성을 향상시킬 수 있다. 기계 특성(예를 들면, 파단 신도)이 우수한 유기막을 얻기 위하여, 중량 평균 분자량은, 15,000 이상이 특히 바람직하다.

[0255] 폴리이미드의 수평균 분자량(Mn)은, 2,000~40,000이 바람직하고, 3,000~30,000이 보다 바람직하며, 4,000~20,000이 더 바람직하다.

[0256] 상기 폴리이미드의 분자량의 분산도는, 1.5 이상이 바람직하고, 1.8 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상이 더 바람직하다. 폴리이미드의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 7.0 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하다.

[0257] 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리이미드를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 상기 복수 종의 폴리이미드를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위 내인 것도 바람직하다.

[0258] 〔폴리벤즈옥사졸 전구체〕

[0259] 폴리벤즈옥사졸 전구체로서는, 국제 공개공보 제2022/145355호의 단락 0073~0095에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 기재는 본 명세서에 원용된다.

[0260] 〔폴리벤즈옥사졸〕

[0261] 폴리벤즈옥사졸로서는, 국제 공개공보 제2022/145355호의 단락 0096~0103에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 기재는 본 명세서에 원용된다.

[0262] 〔폴리아마이드이미드 전구체〕

[0263] 폴리아마이드이미드 전구체로서는, 국제 공개공보 제2022/145355호의 단락 0104~0119에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 기재는 본 명세서에 원용된다.

[0264] 〔폴리아마이드이미드〕

[0265] 폴리아마이드이미드로서는, 국제 공개공보 제2022/145355호의 단락 0120~0133에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 기재는 본 명세서에 원용된다.

[0266] 〔폴리이미드 전구체 등의 제조 방법〕

[0267] 폴리이미드 전구체 등은, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민을 반응시켜 폴리암산을 얻고, 축합제 또는 알킬화제를 이용하여

에스터화하는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻으며, 그 후 다이아민과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 나머지의 다이카복실산을 할로젠화제를 이용하여 산 할로젠화하여, 다이아민과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용하여 얻을 수 있다. 상기 제조 방법 중, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 나머지의 다이카복실산을 할로젠화제를 이용하여 산 할로젠화하여, 다이아민과 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.

[0268] 상기 축합제로서는, 예를 들면 다이사이클로헥실카보다이이미드, 다이아이소프로필카보다이이미드, 1-에톡시카보닐-2-에톡시-1,2-다이하이드로퀴놀린, 1,1-카보닐다이옥시-다이-1,2,3-벤조트라이아졸, N,N'-다이석신이미딜카보네이트, 무수 트라이플루오로아세트산 등을 들 수 있다.

[0269] 상기 알킬화제로서는, N,N-다이메틸폼아마이드다이메틸아세탈, N,N-다이메틸폼아마이드다이에틸아세탈, N,N-다이알킬폼아마이드다이알킬아세탈, 오쏘폼산 트라이메틸, 오쏘폼산 트라이에틸 등을 들 수 있다.

[0270] 상기 할로젠화제로서는, 염화 싸이오닐, 염화 옥사릴, 옥시 염화 인 등을 들 수 있다.

[0271] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0272] 유기 용제로서는, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 피리딘, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터(다이글라임), N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 프로피온산 에틸, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸폼아마이드, 테트라하이드로퓨란, γ-뷰티로락톤 등이 예시된다.

[0273] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 염기성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 염기성 화합물은 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0274] 염기성 화합물은, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 피리딘, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔, N,N-다이메틸-4-아미노피리딘 등이 예시된다.

[0275] -말단 밀봉제-

[0276] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에 있어서, 보존 안정성을 보다 향상시키기 위하여, 폴리이미드 전구체 등의 수지 말단에 잔존하는 카복실산 무수물, 산무수물 유도체, 혹은, 아미노기를 밀봉하는 것이 바람직하다. 수지 말단에 잔존하는 카복실산 무수물, 및 산무수물 유도체를 밀봉할 때, 말단 밀봉제로서는, 모노알코올, 페놀, 싸이올, 싸이오페놀, 모노아민 등을 들 수 있으며, 반응성, 막의 안정성으로부터, 모노알코올, 페놀류나 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 모노알코올의 바람직한 화합물로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 뷰탄올, 헥산올, 옥탄올, 도데신올, 벤질알코올, 2-페닐에탄올, 2-메톡시에탄올, 2-클로로메탄올, 퍼퓨릴알코올 등의 1급 알코올, 아이소프로판올, 2-뷰탄올, 사이클로헥실알코올, 사이클로펜탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 2급 알코올, t-뷰틸알코올, 아다만테인알코올 등의 3급 알코올을 들 수 있다. 페놀류의 바람직한 화합물로서는, 페놀, 메톡시페놀, 메틸페놀, 나프탈렌-1-올, 나프탈렌-2-올, 하이드록시스타이렌 등의 페놀류 등을 들 수 있다. 또, 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설폰산, 3-아미노벤젠설폰산, 4-아미노벤젠설폰산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.

[0277] 또, 수지 말단의 아미노기를 밀봉할 때, 아미노기와 반응 가능한 관능기를 갖는 화합물로 밀봉하는 것이 가능하다. 아미노기에 대한 바람직한 밀봉제는, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드, 카복실산 브로마이드, 설폰산 클로라이드, 무수 설폰산, 설폰산 카복실산 무수물 등이 바람직하고, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드가 보다 바람직하다. 카복실산 무수물의 바람직한 화합물로서는, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 옥살산, 무수 석신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 벤조산, 5-노보넨-2,3-다이카복실산 무수물 등을 들 수 있다. 또, 카복실산 클로라이드의 바람직한 화합물로서는, 염화 아세틸, 아크릴산 클로라이드, 프로피온일

클로라이드, 메타크릴산 클로라이드, 피발로일 클로라이드, 사이클로헥세인카보닐 클로라이드, 2-에틸헥산오일 클로라이드, 신나모일 클로라이드, 1-아다만테인카보닐 클로라이드, 헵타플루오로뷰티릴 클로라이드, 스테아르산 클로라이드, 벤조일 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0278] -고체 석출-

[0279] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에 있어서, 고체를 석출하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는, 반응액 중에 공존하고 있는 탈수 축합제의 흡수 부생물을 필요에 따라 여과 분리한 후, 물, 지방족 저급 알코올, 또는 그 혼합액 등의 빈(貧)용매에, 얻어진 중합체 성분을 투입하고, 중합체 성분을 석출시킴으로써, 고체로서 석출시켜, 건조시킴으로써 폴리이미드 전구체 등을 얻을 수 있다. 정제도를 향상시키기 위하여, 폴리이미드 전구체 등을 재용해, 재침 석출, 건조 등의 조작을 반복해도 된다. 또한, 이온 교환 수지를 이용하여 이온성 불순물을 제거하는 공정을 포함하고 있어도 된다.

[0280] 〔함유량〕

[0281] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 특정 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 한층 바람직하다. 또, 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 99.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 98질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 97질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 95질량% 이하인 것이 한층 더 바람직하다.

[0282] 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0283] 본 발명의 수지 조성물은, 적어도 2종의 수지를 포함하는 것도 바람직하다.

[0284] 구체적으로는, 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지와, 후술하는 다른 수지를 합계 2종 이상 포함해도 되고, 특정 수지를 2종 이상 포함하고 있어도 되지만, 특정 수지를 2종 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0285] 본 발명의 수지 조성물이 특정 수지를 2종 이상 포함하는 경우, 예를 들면, 폴리이미드 전구체로서, 이무수물 유래의 구조(상술한 식 (2)에서 말하는 R^{115})가 상이한 2종 이상의 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0286] <다른 수지>

[0287] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 특정 수지와, 특정 수지와는 상이한 다른 수지(이하, 간단히 "다른 수지"라고도 한다)를 포함해도 된다.

[0288] 다른 수지로서는, 페놀 수지, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리실록세인, 실록세인 구조를 포함하는 수지, (메트)아크릴 수지, (메트)아크릴아마이드 수지, 유레테인 수지, 뷰티랄 수지, 스타이릴 수지, 폴리에터 수지, 폴리에스터 수지 등을 들 수 있다.

[0289] 예를 들면, (메트)아크릴 수지를 더 더함으로써, 도포성이 우수한 수지 조성물이 얻어지고, 또, 내용제성이 우수한 패턴(경화물)이 얻어진다.

[0290] 예를 들면, 후술하는 중합성 화합물 대신에, 또는, 후술하는 중합성 화합물에 더하여, 중량 평균 분자량이 20,000 이하인 중합성기가가 높은(예를 들면, 수지 1g에 있어서의 중합성기의 함유 몰양이 1×10^{-3}몰/g 이상인) (메트)아크릴 수지를 수지 조성물에 첨가함으로써, 수지 조성물의 도포성, 패턴(경화물)의 내용제성 등을 향상시킬 수 있다.

[0291] 본 발명의 수지 조성물이 다른 수지를 포함하는 경우, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 1질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 2질량% 이상인 것이 한층 바람직하며, 5질량% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 더 한층 바람직하다.

[0292] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 50질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0293] 본 발명의 수지 조성물의 바람직한 일 양태로서, 다른 수지의 함유량이 저함유량인 양태로 할 수도 있다. 상기 양태에 있어서, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 1질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0질량% 이상이면 된다.

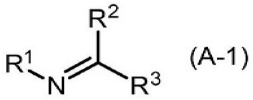
[0294] 본 발명의 수지 조성물은, 다른 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0295] <화합물 A>

[0296] 본 발명의 수지 조성물은, 화합물 A를 포함한다.

[0297] 화합물 A는, 하기 식 (A-1)로 나타나고, 식 (A-1)이 갖는 총 탄소 원자수가 3~30인 화합물이다.

[0298] [화학식 17]

[0299] 

[0300] 식 (A-1) 중, R^1은 1가의 유기기를 나타내고, R^1에 있어서의 식 (A-1) 중에 기재된 질소 원자와의 결합 부위는 탄소 원자이며, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^3은 1가의 유기기를 나타내며, R^2와 R^3이 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

[0301] 〔총 탄소 원자수〕

[0302] 식 (A-1)이 갖는 총 탄소 원자수는 3~30이다.

[0303] 식 (A-1)이 갖는 총 탄소 원자수란, 식 (A-1)로 나타나는 화합물에 포함되는 모든 탄소 원자의 합계수를 말한다.

[0304] 총 탄소 원자수가 30 이하임으로써, 얻어지는 경화물의 내약품성이 우수하다. 기판에 흡착되지 않았던 구리 부식 방지제는 막의 표면이나 중간 정도의 깊이 위치에 존재한다고 생각된다. 그러나, 총 탄소 원자수가 30을 초과하는 것 같은 분자가 상기와 같이 막의 표면 등에 존재해 버리면, 막의 가소성이 증대되어 막의 용해성이 증대되어 버려, 내약품성이 저하된다고 생각된다.

[0305] 상기 탄소 원자수의 하한은 4 이상인 것이 바람직하고, 5 이상인 것이 보다 바람직하며, 6 이상인 것이 더 바람직하다.

[0306] 상기 탄소 원자수의 상한은 25 이하인 것이 바람직하고, 22 이하인 것이 보다 바람직하며, 20 이하인 것이 더 바람직하다.

[0307] 〔R^1〕

[0308] 식 (A-1) 중, R^1은 지방족기 또는 방향족기 중 어느 것이어도 되지만, 방향족기인 것이 바람직하다.

[0309] 상기 지방족기로서는, 알킬기 등을 들 수 있다.

[0310] 상기 방향족기로서는, 방향족 탄화 수소기여도 되고, 방향족 복소환기여도 되지만, 가열 조건에 노출된 후의 경화물의 밀착성의 관점에서는, 방향족 복소환기인 것이 바람직하다.

[0311] 상기 방향족 탄화 수소기로서는, 탄소수 6~30의 방향족 탄화 수소기인 것이 바람직하고, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 보다 바람직하며, 페닐기인 것이 더 바람직하다.

[0312] 또, R^1이 방향족 탄화 수소기인 경우, 방향족 탄화 수소기는 치환기를 더 가져도 된다. 치환기로서는 특별히 한정되지 않고, 알킬기, 알콕시기, 하이드록시기, 다이메틸포스포릴기 등을 들 수 있다.

[0313] 이들 중에서도, 치환기로서, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 인 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 갖는 치환기를 갖는 것이 바람직하다.

[0314] R^1이 치환기를 갖는 방향족 탄화 수소기인 경우, 치환기는, R^1에 있어서의 식 (A-1) 중의 질소 원자와 결합하는 환원에 대하여, 인접하는 환원에 결합하는 것이 바람직하다. 예를 들면, R^1이 하이드록시기를 갖는 페닐기인 경우, 상기 페닐기에 있어서 식 (A-1) 중의 질소 원자와의 결합 부위와, 상기 하이드록시기가 오쏘위에 존재하는 것이 바람직하다.

[0315] 상기 방향족 복소환기에 있어서의 복소 원자로서는, 질소 원자, 황 원자, 산소 원자 등을 들 수 있지만, 질소 원자 및 황 원자 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하고, 질소 원자를 포함하는 것이 더 바람직하며, 질소 원자를 2개 이상 포함하는 것이 특히 바람직하다. 또, 질소 원자 및 황 원자를 포함하는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.

[0316] 방향족 복소환기에 있어서의 복소 원자의 수는, 특별히 한정되지 않지만, 1~8인 것이 바람직하고, 1~6인 것이 보다 바람직하며, 2~4인 것이 더 바람직하다.

[0317] 상기 방향족 복소환기는, 5원환 구조로부터 1개의 수소 원자를 제거한 기, 6원환 구조로부터 1개의 수소 원자를 제거한 기, 5원환 구조와 6원환 구조가 축합된 환 구조, 또는, 6원환 구조와 6원환 구조가 축합된 환 구조로부터 1개의 수소 원자를 제거한 기가 바람직하다.

[0318] 5원환 구조로부터 하나의 수소 원자를 제거한 기에 있어서의 5원환 구조로서는, 피롤환, 피라졸환, 이미다졸환, 1,2,3-트라이아졸환, 1,2,4-트라이아졸환, 테트라졸환, 싸이아졸환, 싸이오펜환, 옥사졸환, 퓨란환 등을 들 수 있다.

[0319] 6원환 구조로부터 하나의 수소 원자를 제거한 기에 있어서의 6원환 구조로서는, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 1,2,4-트라이아진환, 1,3,5-트라이아진환 등을 들 수 있다.

[0320] 5원환 구조와 6원환 구조가 축합된 환 구조로부터 하나의 수소 원자를 제거한 기에 있어서의 5원환 구조와 6원환 구조가 축합된 환 구조로서는, 인돌환, 아이소인돌환, 인돌리딘환, 인다졸환, 벤즈이미다졸환, 7-아자인돌환, 7-아자인다졸환, 피라졸로"1,5-a"피리미딘환, 퓨린환, 벤조싸이오펜환, 벤즈아이소싸이아졸환 등을 들 수 있다.

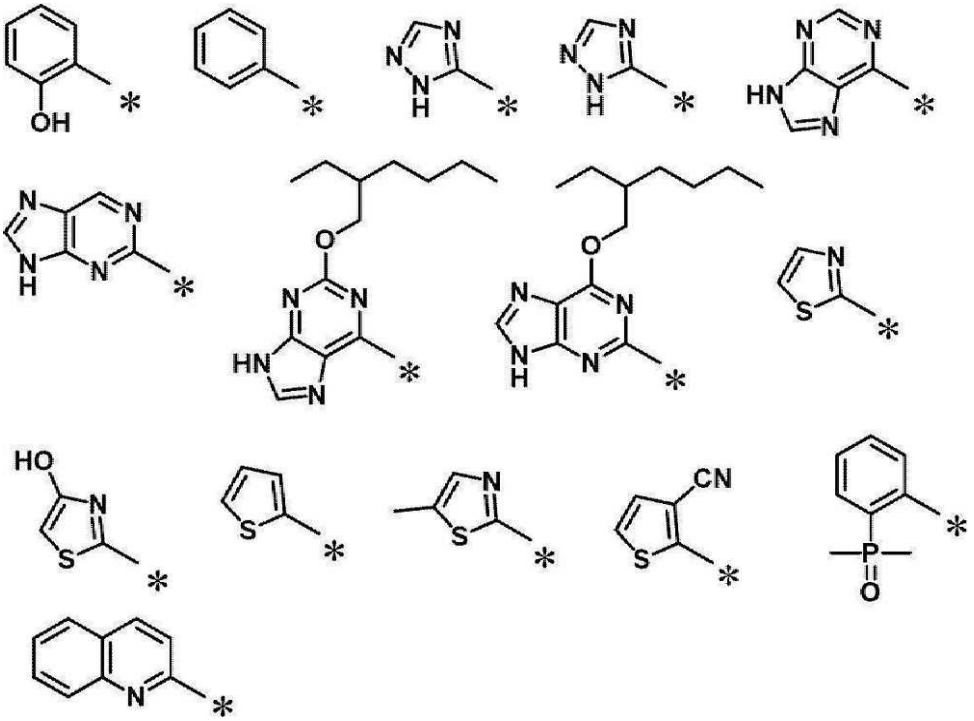
[0321] 5원환 구조와 6원환 구조가 축합된 환 구조로부터 하나의 수소 원자를 제거한 기에 있어서의 5원환 구조와 6원환 구조가 축합된 환 구조로서는, 나프탈렌환, 퀴놀린환, 아이소퀴놀린환, 퀴녹살린환, 프탈라진환, 퀴노아졸린환, 시놀린환, 나프티리딘환, 피리도[3,2-d]피리미딘환, 피리도[4,3-d]피리미딘환, 피리도[3,4-b]피라진환, 피리도[2,3-b]피라진환, 프테리딘환 등을 들 수 있다.

[0322] 상기 방향족 복소환기는, 치환기를 더 가져도 된다. 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 하이드록시기, 사이아노기 등을 들 수 있다.

[0323] 예를 들면, 화합물 A의 용제에 대한 용해성을 증대시키는 관점에서는, 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기 등의 직쇄 알킬기, 또는, 아이소프로필기, 2-에틸헥실기 등의 분기 알킬기)를 포함하는 치환기를 가져도 된다.

[0324] R^1의 바람직한 구체예를 이하에 기재한다. 본 발명은 이하의 구조에 한정되는 것은 아니다. 하기 구조 중, *는 식 (A-1) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0325] [화학식 18]



[0326]

[0327] 〔R^2〕

[0328] 식 (A-1) 중, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0329] R^2에 있어서의 1가의 유기기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 알킬기, 아릴기 등을 들 수 있으며, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 페닐기가 바람직하다.

[0330] 〔R^3〕

[0331] 식 (A-1) 중, R^3은 1가의 유기기를 나타내고, 지방족기 또는 방향족기 중 어느 것이어도 되지만, 방향족기인 것이 바람직하다.

[0332] 상기 지방족기로서는, 알킬기 등을 들 수 있다.

[0333] 상기 방향족기로서는, 방향족 탄화 수소기여도 되고, 방향족 복소환기여도 되지만, 가열 조건에 노출된 후의 경화물의 밀착성의 관점에서는, 방향족 탄화 수소기인 것이 바람직하다.

[0334] 상기 방향족 탄화 수소기로서는, 탄소수 6~30의 방향족 탄화 수소기인 것이 바람직하고, 페닐기 또는 나프틸기인 것이 보다 바람직하며, 페닐기인 것이 더 바람직하다.

[0335] 또, R^3이 방향족 탄화 수소기인 경우, 방향족 탄화 수소기는 치환기를 더 가져도 된다. 치환기로서는 특별히 한정되지 않고, 알킬기, 알콕시기, 하이드록시기 등을 들 수 있지만, 하이드록시기가 바람직하다.

[0336] R^3이 치환기를 갖는 방향족 탄화 수소기인 경우, 치환기는, R^1에 있어서의 식 (A-1) 중의 질소 원자와 결합하는 환원에 대하여, 인접하는 환원에 결합하는 것이 바람직하다. 예를 들면, R^1이 하이드록시기를 갖는 페닐기인 경우, 상기 페닐기에 있어서 식 (A-1) 중의 질소 원자와의 결합 부위와, 상기 하이드록시기가 오쏘위에 존재하는 것이 바람직하다.

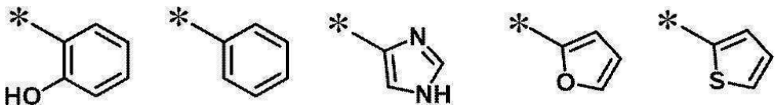
[0337] R^3이 방향족 복소환기인 경우의, 방향족 복소환기의 바람직한 양태는, 상술한 R^1이 방향족 복소환기인 경우의 바람직한 양태와 동일하다.

[0338] 또, R^3이 질소 원자를 갖지 않는 방향족 복소환기인 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다. 이와 같은

양태에 있어서의 방향족 복소환기로서는, 퓨란일기, 싸이엔일기 등을 들 수 있다.

[0339] R^3의 바람직한 구체예를 이하에 기재한다. 본 발명은 이하의 구조에 한정되는 것은 아니다. 하기 구조 중, *는 식 (A-1) 중의 탄소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

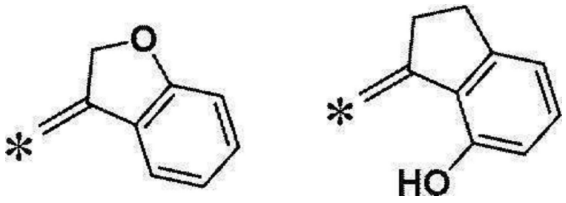
[0340] [화학식 19]

[0341] 

[0342] 또, R^2와 R^3은 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 형성되는 환 구조는, 상술한 R^3에 있어서의 방향족환 구조와 축합되는 환 구조인 것이 바람직하고, 상술한 R^3에 있어서의 방향족환 구조와 축합되는 지방족 환 구조인 것이 보다 바람직하며, 상술한 R^3에 있어서의 방향족환 구조와 축합되는 지방족 5원환 구조인 것이 더 바람직하다.

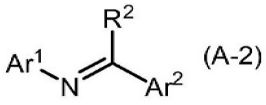
[0343] R^2와 R^3이 결합하여 환 구조를 형성하는 경우의 구조의 예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 하기 구조 중, *는 식 (A-1) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다. 하기 구조 중의 *와 이중 결합에 의하여 직접 결합하는 탄소 원자는, 식 (A-1) 중의 탄소 원자이다.

[0344] [화학식 20]

[0345] 

[0346] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 화합물 A로서, 하기 식 (A-2)로 나타나는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0347] [화학식 21]

[0348] 

[0349] 식 (A-2) 중, Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로, 치환기를 가져도 되는 방향족기로서, 상기 방향족기의 환원 및 상기 치환기 중 적어도 일방에, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 및 인 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원자를 갖는 기이며, R^2는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0350] 식 (A-2) 중, Ar^1의 바람직한 양태는, 상술한 식 (A-1) 중의 R^1이 방향족기인 경우의 바람직한 양태와 동일하다.

[0351] 식 (A-2) 중, R^2의 바람직한 양태는, 상술한 식 (A-1) 중의 R^2의 바람직한 양태와 동일하다.

[0352] 식 (A-2) 중, Ar^2의 바람직한 양태는, 상술한 식 (A-1) 중의 R^3이 방향족기인 경우의 바람직한 양태와 동일하다.

[0353] 상기 Ar^1, 상기 Ar^2 및 상기 R^2 중 적어도 하나가 페놀성 수산기를 갖는 것이 바람직하다.

[0354] 그중에서도, 상기 Ar^1 및 상기 Ar^2 중 적어도 하나가 페놀성 수산기를 갖는 것이 바람직하다.

[0355] 구체적으로는, 상기 Ar^1 및 상기 Ar^2 중 적어도 하나가 2-하이드록시페닐기인 것이 바람직하다.

[0356] 상기 Ar^1, 상기 Ar^2 및 상기 R^2 중 적어도 하나가 복소환 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0357] 그중에서도, 상기 Ar^1 및 상기 Ar^2 중 적어도 하나가 복소환 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0358] 복소환 구조로서는, 방향족 복소환 구조가 바람직하다. 상기 방향족 복소환 구조의 바람직한 양태는, 상술한 R^1

또는 R^3이 방향족 복소환기인 경우의 바람직한 양태와 동일하다.

[0359] 〔분자량〕

[0360] 화합물 A의 분자량은, 150~2,000인 것이 바람직하고, 160~1,000인 것이 보다 바람직하며, 180~500인 것이 더 바람직하다.

[0361] 〔합성 방법〕

[0362] 화합물 A는, 예를 들면, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의하여 합성할 수 있다. 또, 그 외 공지의 합성 방법을 이용하여 합성해도 되고, 합성 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0363] 〔구체예〕

[0364] 화합물 A의 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 실시예에서 사용된 F-1~F-23을 들 수 있다.

[0365] 〔함유량〕

[0366] 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대한, 화합물 A의 함유량은, 0.01~10질량%인 것이 바람직하다. 하한은, 0.02질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.05질량% 이상이 더 바람직하고, 0.10질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한은, 8질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 5질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 3질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0367] 화합물 A는 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0368] 또, 본 발명의 수지 조성물에 있어서의, 특정 수지 100질량부에 대한 화합물 A의 함유량은, 0.05~8질량부가 바람직하고, 0.10~5질량부가 보다 바람직하다.

[0369] <유기 금속 착체>

[0370] 본 발명의 수지 조성물은, 내약품성의 관점에서, 유기 금속 착체를 포함하고 있어도 된다.

[0371] 유기 금속 착체는, 금속 원자를 포함하는 유기 착체 화합물인 한 특별히 한정되지 않지만, 금속 원자 및 유기기를 포함하는 착체 화합물인 것이 바람직하고, 금속 원자에 대하여 유기기가 배위한 화합물인 것이 보다 바람직하며, 메탈로센 화합물인 것이 더 바람직하다.

[0372] 메탈로센 화합물이란, 치환기를 가져도 되는 사이클로펜타다이엔일 음이온 유도체 2개를 η^5-배위자로서 갖는 유기 금속 착체를 말한다.

[0373] 상기 유기기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 탄화 수소기, 또는, 탄화 수소기와 헤테로 원자의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하다. 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 황 원자, 질소 원자가 바람직하다.

[0374] 상기 유기기 중 적어도 하나는 환상기인 것이 바람직하고, 적어도 2개는 환상기인 것이 보다 바람직하다.

[0375] 상기 환상기는, 5원환의 환상기 및 6원환의 환상기로부터 선택되는 것이 바람직하고, 5원환의 환상기인 것이 보다 바람직하다.

[0376] 상기 환상기는, 탄화 수소환이어도 되고 복소환이어도 되지만, 탄화 수소환이 바람직하다.

[0377] 5원환의 환상기로서는, 사이클로펜타다이엔일기가 바람직하다.

[0378] 유기 금속 착체는, 1분자 중에 2~4개의 환상기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0379] 유기 금속 착체에 포함되는 금속으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 제4족 원소에 해당하는 금속인 것이 바람직하고, 타이타늄, 지르코늄 및 하프늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속인 것이 보다 바람직하며, 타이타늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속인 것이 더 바람직하고, 타이타늄인 것이 특히 바람직하다.

[0380] 유기 금속 착체는, 금속 원자를 2개 이상 포함해도 되고, 금속 원자를 1개만 포함해도 되지만, 금속 원자를 1개만 포함하는 것이 바람직하다. 유기 금속 착체가 금속 원자를 2개 이상 포함하는 경우, 1종만의 금속 원자를 포함해도 되고, 2종 이상의 금속 원자를 포함해도 된다.

[0381] 유기 금속 착체는, 페로센 화합물, 타이타노센 화합물, 지르코노센 화합물 또는 하프노센 화합물인 것이 바람직

하고, 타이타노센 화합물, 지르코노센 화합물 또는 하프노센 화합물인 것이 보다 바람직하며, 타이타노센 화합물, 또는, 지르코노센 화합물인 것이 더 바람직하고, 타이타노센 화합물인 것이 특히 바람직하다.

[0382] 유기 금속 착체가 광라디칼 중합 개시능을 갖는 양태도 바람직하다.

[0383] 본 발명에 있어서, 광라디칼 중합 개시능을 갖는다란, 광의 조사에 의하여 라디칼 중합을 개시시킬 수 있는 프리 라디칼을 발생시킬 수 있는 것을 의미한다. 예를 들면, 라디칼 가교제와 유기 금속 착체를 포함하는 조성물에 대하여, 유기 금속 착체가 광을 흡수하는 파장역이며, 라디칼 가교제가 광을 흡수하지 않는 파장역의 광을 조사했을 때에, 라디칼 가교제의 소실의 유무를 확인함으로써 광라디칼 중합 개시능의 유무를 확인할 수 있다. 소실의 유무를 확인하기 위해서는, 라디칼 가교제의 종류에 따라 적절히 방법을 선택할 수 있지만, 예를 들면 IR 측정(적외 분광 측정) 또는 HPLC 측정(고속 액체 크로마토그래피)에 의하여 확인할 수 있다.

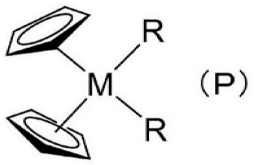
[0384] 유기 금속 착체가 광라디칼 중합 개시능을 갖는 경우, 유기 금속 착체는 메탈로센 화합물인 것이 바람직하고, 타이타노센 화합물, 지르코노센 화합물 또는 하프노센 화합물인 것이 보다 바람직하며, 타이타노센 화합물, 또는, 지르코노센 화합물인 것이 더 바람직하고, 타이타노센 화합물인 것이 특히 바람직하다.

[0385] 유기 금속 착체가 광라디칼 중합 개시능을 갖지 않는 경우, 유기 금속 착체는, 타이타노센 화합물, 테트라알콕시타이타늄 화합물, 타이타늄아실레이트 화합물, 타이타늄킬레이트 화합물, 지르코노센 화합물 및 하프노센 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하고, 타이타노센 화합물, 지르코노센 화합물 및 하프노센 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 보다 바람직하며, 타이타노센 화합물 및 지르코노센 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 더 바람직하고, 타이타노센 화합물인 것이 특히 바람직하다.

[0386] 유기 금속 착체의 분자량은, 50~2,000이 바람직하고, 100~1,000이 보다 바람직하다.

[0387] 유기 금속 착체로서는, 하기 식 (P)로 나타나는 화합물을 바람직하게 들 수 있다.

[0388] [화학식 22]

[0389] 

[0390] 식 (P) 중, M은, 금속 원자이며, R은 각각 독립적으로, 치환기이다.

[0391] R은, 각각 독립적으로, 방향족기, 알킬기, 할로젠 원자 및 알킬설폰일옥시기로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0392] 식 (P) 중의 M이 나타내는 금속 원자로서는, 철 원자, 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자가 바람직하고, 타이타늄 원자, 지르코늄 원자 또는 하프늄 원자가 보다 바람직하며, 타이타늄 원자 또는 지르코늄 원자가 더 바람직하고, 타이타늄 원자가 특히 바람직하다.

[0393] 식 (P) 중의 R에 있어서의 방향족기로서는, 탄소수 6~20의 방향족기를 들 수 있으며, 탄소수 6~20의 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 페닐기, 1-나프틸기, 또는, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.

[0394] 식 (P) 중의 R에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 옥틸기, 아이소프로필기, t-뷰틸기, 아이소펜틸기, 2-에틸헥실기, 2-메틸헥실기, 사이클로펜틸기 등을 들 수 있다.

[0395] 상기 R에 있어서의 할로젠 원자로서는, F, Cl, Br, I를 들 수 있다.

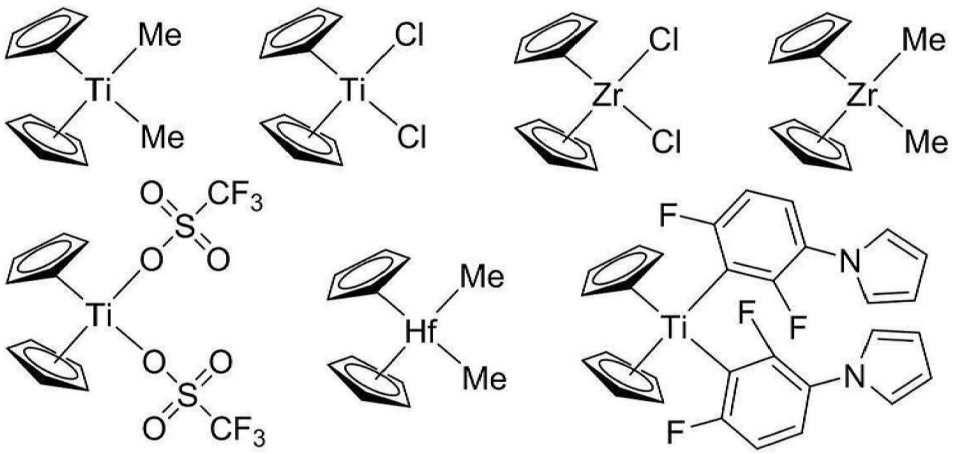
[0396] 상기 R에 있어서의 알킬설폰일옥시기를 구성하는 알킬기로서는, 탄소수 1~20의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 옥틸기, 아이소프로필기, t-뷰틸기, 아이소펜틸기, 2-에틸헥실기, 2-메틸헥실기, 사이클로펜틸기 등을 들 수 있다.

[0397] 상기 R은, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 치환기의 예로서는, 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 하이드록시기, 카복시기, 아미노기, 사이아노기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 알콕시카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아실옥시기, 모노알킬아미노기, 다이알킬아미노기, 모노아릴아미노기 및 다이아릴아미노기 등을 들 수 있다.

[0398] 유기 금속 착체의 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 테트라아이소프로폭시타이타늄, 테트라키스(2-에틸헥

실옥시)타이타늄, 다이아이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트)타이타늄, 다이아이소프로폭시비스(아세틸아세토네이토)타이타늄, 비스(η5-2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄, 펜타메틸사이클로펜타다이엔일타이타늄트라이메톡사이드, 비스(η5-2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로페닐)타이타늄 및, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0399] [화학식 23]



[0400]

[0401] 또, 국제 공개공보 제2018/025738호의 단락 0078~0088에 기재된 화합물도 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0402] 유기 금속 착체의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~30질량%가 바람직하다. 하한은, 1.0질량% 이상이 보다 바람직하며, 1.5질량% 이상이 더 바람직하고, 3.0질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한은, 25질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0403] 유기 금속 착체는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0404] <중합성 화합물>

[0405] 본 발명의 수지 조성물은, 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0406] 여기에서, 본 발명의 수지 조성물은, 후술하는 광중합 개시제 및 중합성 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

[0407] 중합성 화합물로서는, 라디칼 가교제, 또는, 다른 가교제를 들 수 있다.

[0408] 〔라디칼 가교제〕

[0409] 본 발명의 수지 조성물은, 라디칼 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0410] 라디칼 가교제는, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다. 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기가 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기, (메트)아크릴로일기, 말레이미드기, (메트)아크릴아마이드기 등을 들 수 있다.

[0411] 이들 중에서도, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴아마이드기, 바이닐페닐기가 바람직하고, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.

[0412] 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 1개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하지만, 2개 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다. 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖고 있어도 된다.

[0413] 상기 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 2~15개 갖는 화합물이 바람직하고, 에틸렌성 불포화 결합을 2~10개 갖는 화합물이 보다 바람직하며, 2~6개 갖는 화합물이 더 바람직하다.

[0414] 얻어지는 패턴(경화물)의 막 강도의 관점에서는, 본 발명의 수지 조성물은, 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물과, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

[0415] 라디칼 가교제의 분자량은, 2,000 이하가 바람직하고, 1,500 이하가 보다 바람직하며, 900 이하가 더 바람직하

다. 라디칼 가교제의 분자량의 하한은, 100 이상이 바람직하다.

[0416] 라디칼 가교제의 구체예로서는, 불포화 카복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 말레산 등)이나 그 에스터류, 아마이드류를 들 수 있으며, 바람직하게는, 불포화 카복실산과 다가 알코올 화합물의 에스터, 및 불포화 카복실산과 다가 아민 화합물의 아마이드류이다. 또, 하이드록시기나 아미노기, 설판일기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능 아이소사이아네이트류 또는 에폭시류의 부가 반응물이나, 단관능 혹은 다관능의 카복실산의 탈수 축합 반응물 등도 적합하게 사용된다. 또, 아이소사이아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류의 부가 반응물, 또한, 할로젠노기나 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류의 치환 반응물도 적합하다. 또, 다른 예로서, 상기의 불포화 카복실산 대신에, 불포화 포스폰산, 스타이렌 등의 바이닐벤젠 유도체, 바이닐에터, 알릴에터 등으로 치환한 화합물군을 사용하는 것도 가능하다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0113~0122의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0417] 라디칼 가교제는, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다. 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물로서는, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0203에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0418] 상술 이외의 바람직한 라디칼 가교제로서는, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0204~0208에 기재된 라디칼 중합성 화합물 등을 들 수 있다. 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0419] 라디칼 가교제로서는, 다이펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-330(닛폰 가야쿠(주)제)), 다이펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-320(닛폰 가야쿠(주)제), A-TMMT(신나카무라 가가쿠 고교(주)제)), 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-310(닛폰 가야쿠(주)제)), 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD DPHA(닛폰 가야쿠(주)제), A-DPH(신나카무라 가가쿠 고교사제)), 및 이들의 (메트)아크릴로일기가 에틸렌글라이콜 잔기 또는 프로필렌글라이콜 잔기를 개재하여 결합되어 있는 구조가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.

[0420] 라디칼 가교제의 시판품으로서는, 예를 들면 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 4관능 아크릴레이트인 SR-494, 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 2관능 메타크릴레이트인 SR-209, 231, 239 (이상, 사토머사제), 펜틸렌옥시쇄를 6개 갖는 6관능 아크릴레이트인 DPCA-60, 아이소뷰틸렌옥시쇄를 3개 갖는 3관능 아크릴레이트인 TPA-330(이상, 닛폰 가야쿠(주)제), 유레테인 올리고머인 UAS-10, UAB-140(이상, 닛폰 세이시사제), NK 에스터 M-40G, NK 에스터 4G, NK 에스터 M-9300, NK 에스터 A-9300, UA-7200(이상, 신나카무라 가가쿠 고교사제), DPHA-40H(닛폰 가야쿠(주)제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(이상, 교에이샤 가가쿠사제), 블렘머 PME400(니치유(주)제) 등을 들 수 있다.

[0421] 라디칼 가교제로서는, 일본 공고특허공보 소48-041708호, 일본 공개특허공보 소51-037193호, 일본 공고특허공보 평02-032293호, 일본 공고특허공보 평02-016765호에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인아크릴레이트류나, 일본 공고특허공보 소58-049860호, 일본 공고특허공보 소56-017654호, 일본 공고특허공보 소62-039417호, 일본 공고특허공보 소62-039418호에 기재된 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 유레테인 화합물류도 적합하다. 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 소63-277653호, 일본 공개특허공보 소63-260909호, 일본 공개특허공보 평01-105238호에 기재되는, 분자 내에 아미노 구조나 설파이드 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다.

[0422] 라디칼 가교제는, 카복시기, 인산기 등의 산기를 갖는 라디칼 가교제여도 된다. 산기를 갖는 라디칼 가교제는, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카복실산의 에스터가 바람직하고, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제가 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제에 있어서, 지방족 폴리하이드록시 화합물이 펜타에리트리톨 또는 다이펜타에리트리톨인 화합물이다. 시판품으로서는, 예를 들면, 도아 고세이(주)제의 다염기산 변성 아크릴 올리고머로서, M-510, M-520 등을 들 수 있다.

[0423] 산기를 갖는 라디칼 가교제의 산가는, 0.1~300mgKOH/g이 바람직하고, 1~100mgKOH/g이 보다 바람직하다. 라디칼 가교제의 산가가 상기 범위이면, 제조상의 취급성이 우수하고, 현상성이 우수하다. 또, 중합성이 양호하다. 상기 산가는, JIS K 0070:1992의 기재에 준거하여 측정된다.

[0424] 수지 조성물은, 패턴의 해상성과 막의 신축성의 관점에서, 2관능의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다.

[0425] 구체적인 화합물로서는, 트라이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, PEG(폴리에틸렌글라이콜)200 다이아크릴레이트, PEG200 다이메타크릴레이트, PEG600 다이아크릴레이트, PEG600 다이메타크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 다이프로필렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이프로필렌글라이콜다이아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이메타크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜테인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이메타크릴레이트, 다이메틸올-트라이사이클로데케인다이아크릴레이트, 다이메틸올-트라이사이클로데케인다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 EO(에틸렌옥사이드) 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 PO(프로필렌옥사이드) 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 PO 부가물 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 아이소시아누르산 EO 변성 다이아크릴레이트, 아이소시아누르산 EO 변성 다이메타크릴레이트, 그 외 유레테인 결합을 갖는 2관능 아크릴레이트, 유레테인 결합을 갖는 2관능 메타크릴레이트를 사용할 수 있다. 이들은 필요에 따라, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0426] 또한, 예를 들면 PEG200 다이아크릴레이트란, 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트이며, 폴리에틸렌글라이콜쇄의 식량(式量)이 200 정도인 것을 말한다.

[0427] 본 발명의 수지 조성물은, 패턴(경화물)의 휨 억제의 관점에서, 라디칼 가교제로서, 단관능 라디칼 가교제를 바람직하게 이용할 수 있다. 단관능 라디칼 가교제로서는, n-뷰틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 뷰톡시에틸(메트)아크릴레이트, 카비톨(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아마이드, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 유도체, N-바이닐피롤리돈, N-바이닐카프로락탐 등의 N-바이닐 화합물류, 알릴글리시딜에터 등이 바람직하게 이용된다. 단관능 라디칼 가교제로서는, 노광 전의 휘발을 억제하기 위하여, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다.

[0428] 그 외, 2관능 이상의 라디칼 가교제로서는, 다이알릴프탈레이트, 트라이알릴트라이멜리테이트 등의 알릴 화합물류를 들 수 있다.

[0429] 라디칼 가교제를 함유하는 경우, 라디칼 가교제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0질량% 초과 60질량% 이하인 것이 바람직하다. 하한은 5질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 30질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0430] 라디칼 가교제는 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0431] 〔다른 가교제〕

[0432] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 라디칼 가교제와는 상이한, 다른 가교제를 포함하는 것도 바람직하다.

[0433] 다른 가교제란, 상술한 라디칼 가교제 이외의 가교제를 말하며, 상술한 광산발생제, 또는, 광염기 발생제의 감광에 의하여, 조성물 중의 다른 화합물 또는 그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 촉진되는 기를 분자 내에 복수 개 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 조성물 중의 다른 화합물 또는 그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 산 또는 염기의 작용에 의하여 촉진되는 기를 분자 내에 복수 개 갖는 화합물이 바람직하다.

[0434] 상기 산 또는 염기는, 노광 공정에 있어서, 광산발생제 또는 광염기 발생제로부터 발생하는 산 또는 염기인 것이 바람직하다.

[0435] 다른 가교제로서는, 국제 공개공보 제2022/145355호의 단락 0179~0207에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 기재는 본 명세서에 원용된다.

[0436] 〔중합 개시제〕

[0437] 본 발명의 수지 조성물은, 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 개시제는 열중합 개시제여도 되고 광

중합 개시제여도 되지만, 특히 광중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0438] 광중합 개시제는, 광라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 제한은 없으며, 공지의 광라디칼 중합 개시제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 자외선 영역으로부터 가시 영역의 광선에 대하여 감광성을 갖는 광라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 또, 광여기된 증감제와 작용하여, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.

[0439] 광라디칼 중합 개시제는, 파장 약 240~800nm(바람직하게는 330~500nm)의 범위 내에서 적어도 약 50L·mol^{-1}·cm^{-1}의 몰 흡광 계수를 갖는 화합물을, 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다. 화합물의 몰 흡광 계수는, 공지의 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 자외 가시 분광 광도계(Varian사제 Cary-5 spectrophotometer)로, 아세트산 에틸 용제를 이용하여, 0.01g/L의 농도로 측정하는 것이 바람직하다.

[0440] 광라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 화합물을 임의로 사용할 수 있다. 예를 들면, 할로겐화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트라이아진 골격을 갖는 화합물, 옥사다이아졸 골격을 갖는 화합물, 트라이할로메틸기를 갖는 화합물 등), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 헥사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케톡심에터, 아미노아세토페논 등의 α-아미노케톤 화합물, 하이드록시아세토페논 등의 α-하이드록시케톤 화합물, 아조계 화합물, 아자이드 화합물, 메탈로센 화합물, 유기 붕소 화합물, 철 아렌 착체 등을 들 수 있다. 이들의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0165~0182, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0138~0151의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 일본 공개특허공보 2014-130173호의 단락 0065~0111, 일본 특허공보 제6301489호에 기재된 화합물, MATERIAL STAGE 37~60p, vol. 19, No. 3, 2019에 기재된 퍼옥사이드계 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/221177호에 기재된 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/110179호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-043864호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-044030호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-167313호에 기재된 과산화물계 개시제를 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0441] 케톤 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0087에 기재된 화합물이 예시되며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 시판품으로는, 카야큐어-DETX-S(닛폰 가야쿠(주)제)도 적합하게 이용된다.

[0442] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 광라디칼 중합 개시제로서는, 하이드록시아세토페논 화합물, 아미노아세토페논 화합물, 및, 아실포스핀 화합물을 적합하게 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평10-291969호에 기재된 아미노아세토페논계 개시제, 일본 특허공보 제4225898호에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제를 이용할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0443] α-하이드록시케톤계 개시제로서는, Omnirad 184, Omnirad 1173, Omnirad 2959, Omnirad 127(이상, IGM Resins B.V.사제), IRGACURE 184(IRGACURE는 등록 상표), DAROCUR 1173, IRGACURE 500, IRGACURE-2959, IRGACURE 127(이상, BASF사제)을 이용할 수 있다.

[0444] α-아미노케톤계 개시제로서는, Omnirad 907, Omnirad 369, Omnirad 369E, Omnirad 379EG(이상, IGM Resins B.V.사제), IRGACURE 907, IRGACURE 369, 및, IRGACURE 379(이상, BASF사제)를 이용할 수 있다.

[0445] 아미노아세토페논계 개시제, 아실포스핀옥사이드계 개시제, 메탈로센 화합물로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0161~0163에 기재된 화합물도 적합하게 사용할 수 있다. 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

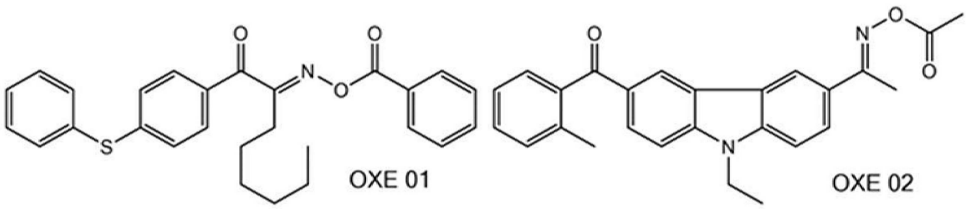
[0446] 광라디칼 중합 개시제로서, 보다 바람직하게는 옥심 화합물을 들 수 있다. 옥심 화합물을 이용함으로써, 노광 래티튜드를 보다 효과적으로 향상시키는 것이 가능해진다. 옥심 화합물은, 노광 래티튜드(노광 마진)가 넓고, 또한, 광경화 촉진제로서도 작용하기 때문에, 특히 바람직하다.

[0447] 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-080068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp. 1653-1660)에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp. 156-162)에 기재된 화합물, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995년, pp. 202-232)에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-066385호에 기재된 화합물, 일본 공표특허공보 2004-534797호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-019766호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제6065596호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/152153호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/051680호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-198865호에 기재된 화합물, 국제 공

개공보 제2017/164127호의 단락 번호 0025~0038에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2013/167515호에 기재된 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0448] 바람직한 옥심 화합물로서는, 예를 들면, 하기의 구조의 화합물이나, 3-(벤조일옥시(이미노))뷰탄-2-온, 3-(아세톡시(이미노))뷰탄-2-온, 3-(프로피온일옥시(이미노))뷰탄-2-온, 2-(아세톡시(이미노))펜탄-3-온, 2-(아세톡시(이미노))-1-페닐프로판-1-온, 2-(벤조일옥시(이미노))-1-페닐프로판-1-온, 3-((4-톨루엔설폰일옥시)이미노)뷰탄-2-온, 및 2-(에톡시카보닐옥시(이미노))-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다. 수지 조성물에 있어서는, 특히 광라디칼 중합 개시제로서 옥심 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제로서의 옥심 화합물은, 분자 내에 >C=N-O-C(=O)-의 연결기를 갖는다.

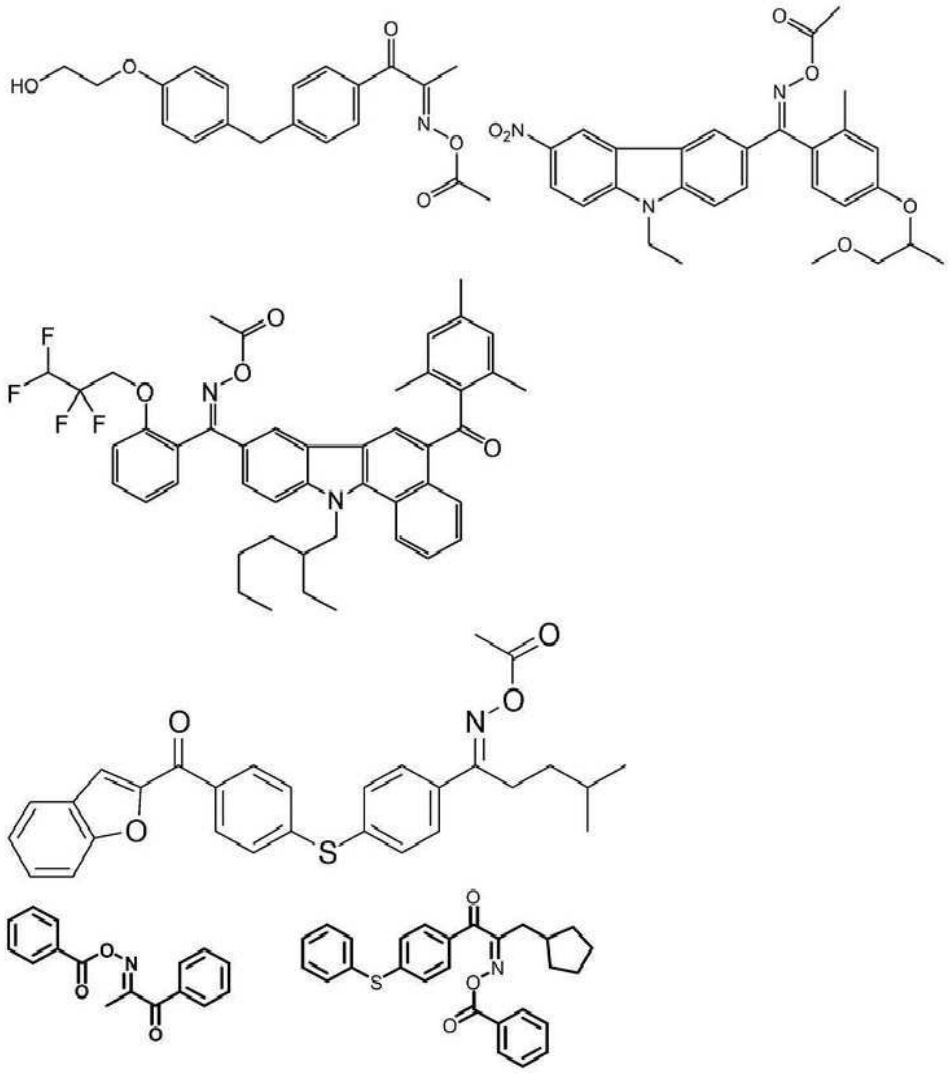
[0449] [화학식 24]



[0450]

[0451] 옥심 화합물의 시판품으로서는, IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE OXE 03, IRGACURE OXE 04(이상, BASF사제), 아데카옵토머 N-1919((주)ADEKA제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광라디칼 중합 개시제 2), TR-PBG-304, TR-PBG-305(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)제), 아데카 아클즈 NCI-730, NCI-831 및 아데카 아클즈 NCI-930((주)ADEKA제), DFI-091(다이토 케믹스(주)제), SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA제)를 들 수 있다. 또, 하기의 구조의 옥심 화합물을 이용할 수도 있다.

[0452] [화학식 25]



[0453]

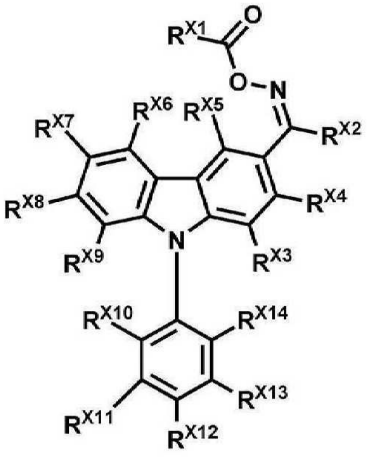
[0454] 광라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0169~0171에 기재된 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물, 카바졸환 중 적어도 하나의 벤젠환이 나프탈렌환이 된 골격을 갖는 옥심 화합물, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다.

[0455] 또, 국제 공개공보 제2021/020359호에 기재된 단락 0208~0210에 기재된 나이트로기를 갖는 옥심 화합물, 벤조퓨란 골격을 갖는 옥심 화합물, 카바졸 골격에 하이드록시기를 갖는 치환기가 결합한 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

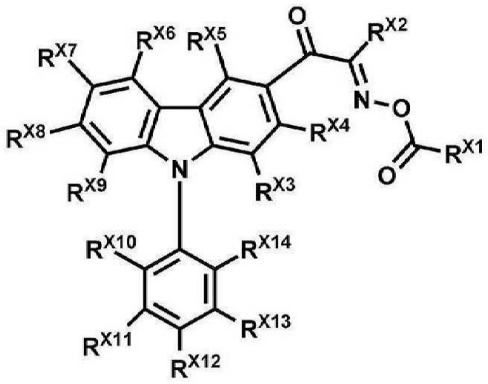
[0456] 광중합 개시제로서는, 방향족환에 전자 구인성기가 도입된 방향족환기 Ar^{OX1}을 갖는 옥심 화합물(이하, 옥심 화합물 OX라고도 한다)을 이용할 수도 있다. 상기 방향족환기 Ar^{OX1}이 갖는 전자 구인성기로서는, 아실기, 나이트로기, 트라이플루오로메틸기, 알킬설핀일기, 아릴설핀일기, 알킬설폰일기, 아릴설폰일기, 사이아노기를 들 수 있으며, 아실기 및 나이트로기가 바람직하고, 내광성이 우수한 막을 형성하기 쉽다는 이유에서 아실기인 것이 보다 바람직하며, 벤조일기인 것이 더 바람직하다. 벤조일기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록시기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환옥시기, 알켄일기, 알킬설판일기, 아릴설판일기, 아실기 또는 아미노기인 것이 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환 옥시기, 알킬설판일기, 아릴설판일기 또는 아미노기인 것이 보다 바람직하며, 알콕시기, 알킬설판일기 또는 아미노기인 것이 더 바람직하다.

[0457] 옥심 화합물 OX는, 식 (OX1)로 나타나는 화합물 및 식 (OX2)로 나타나는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 식 (OX2)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0458] [화학식 26]



(OX1)



(OX2)

[0459]

[0460] 식 중, R^{X1}은, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설판일기, 아릴설판일기, 알킬설핀일기, 아릴설핀일기, 알킬설폰일기, 아릴설폰일기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 포스피노일기, 카바모일기 또는 설파모일기를 나타내고,

[0461] R^{X2}는, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설판일기, 아릴설판일기, 알킬설핀일기, 아릴설핀일기, 알킬설폰일기, 아릴설폰일기, 아실옥시기 또는 아미노기를 나타내며,

[0462] R^{X3}~R^{X14}는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다.

[0463] 단, R^{X10}~R^{X14} 중 적어도 하나는, 전자 구인성기이다.

[0464] 상기 식에 있어서, R^{X12}가 전자 구인성기이며, R^{X10}, R^{X11}, R^{X13}, R^{X14}는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0465] 옥심 화합물 OX의 구체예로서는, 일본 특허공보 제4600600호의 단락 번호 0083~0105에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0466] 특히 바람직한 옥심 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2007-269779호에 나타나는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 공개특허공보 2009-191061호에 나타나는 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0467] 광라디칼 중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물, α-하이드록시케톤 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트라이아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 사이클로펜타다이엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 할로메틸옥사다이아졸 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.

[0468] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트라이아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트라이아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 보다 바람직하고, 메탈로센 화합물 또는 옥심 화합물이 더 바람직하다.

[0469] 광라디칼 중합 개시제로서는, 국제 공개공보 제2021/020359호에 기재된 단락 0175~0179에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0470] 광라디칼 중합 개시제로서는, 2관능 혹은 3관능 이상의 광라디칼 중합 개시제를 이용해도 된다. 그와 같은 광라디칼 중합 개시제를 이용함으로써, 광라디칼 중합 개시제의 1분자로부터 2개 이상의 라디칼이 발생하기 때문에,

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

[0471] 수지 조성물이 광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%가 바람직하고, 0.1~20질량%가 보다 바람직하며, 0.5~15질량%가 더 바람직하고, 1.0~10질량%가 보다 더 바람직하다. 광중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0472] 또한, 광중합 개시제는 열중합 개시제로서도 기능하는 경우가 있기 때문에, 오븐이나 핫플레이트 등의 가열에 의하여 광중합 개시제에 의한 가교를 더 진행시킬 수 있는 경우가 있다.

[0473] 〔증감제〕

[0474] 수지 조성물은, 증감제를 포함하고 있어도 된다. 증감제는, 특정 활성 방사선을 흡수하여 전자 여기 상태가 된다. 전자 여기 상태가 된 증감제는, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제 등과 접촉하여, 전자 이동, 에너지 이동, 발열 등의 작용이 발생한다. 이로써, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제는 화학 변화를 일으켜 분해되어, 라디칼, 산 또는 염기를 생성한다.

[0475] 사용 가능한 증감제로서, 벤조페논계, 미힐러케톤계, 쿠마린계, 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트라이페닐메테인계, 안트라퀴논계, 안트라센계, 안트라피리돈계, 벤질리덴계, 옥소놀계, 피라졸로트라이아졸아조계, 피리돈아조계, 사이아닌계, 페노싸이아진계, 피롤로피라졸아조메타인계, 잔텐계, 프탈로사이아닌계, 벤조피란계, 인디고계 등의 화합물을 사용할 수 있다.

[0476] 증감제로서는, 예를 들면, 미힐러케톤, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로펜테인, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로헥산온, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)-4-메틸사이클로헥산온, 4,4'-비스(다이메틸아미노)칼콘, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼콘, p-다이메틸아미노신나밀리덴인단온, p-다이메틸아미노벤질리덴인단온, 2-(p-다이메틸아미노페닐바이페닐렌)-벤조싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노페닐바이닐렌)벤조싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노페닐바이닐렌)아이소나프토싸이아졸, 1,3-비스(4'-다이메틸아미노벤잘)아세톤, 1,3-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)아세톤, 3,3'-카보닐-비스(7-다이에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-다이메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이메틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카보닐-7-다이메틸아미노쿠마린, 3-메톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린(7-(다이에틸아미노)쿠마린-3-카복실산 에틸), N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐다이에탄올아민, N-p-톨릴다이에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모폴리노벤조페논, 다이메틸아미노벤조산 아이소아밀, 다이에틸아미노벤조산 아이소아밀, 2-머캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 2-머캅토벤조싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노스타이릴)벤즈옥사졸, 2-(p-다이메틸아미노스타이릴)벤조싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노스타이릴)나프토(1,2-d)싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노벤조일)스타이렌, 다이페닐아세트아마이드, 벤즈아닐라이드, N-메틸아세트아닐라이드, 3',4'-다이메틸아세트아닐라이드 등을 들 수 있다.

[0477] 또, 다른 증감 색소를 이용해도 된다.

[0478] 증감 색소의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0161~0163의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0479] 수지 조성물이 증감제를 포함하는 경우, 증감제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하며, 0.5~10질량%가 더 바람직하다. 증감제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0480] 〔연쇄 이동제〕

[0481] 본 발명의 수지 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3판(고분자 학회 편, 2005년) 683-684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 분자 내에 -S-S-, $-SO_2-S-$, -N-O-, SH, PH, SiH, 및 GeH를 갖는 화합물군, RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 중합에 이용되는 싸이오카보닐싸이오기를 갖는 다이싸이오벤조에이트, 트라이싸이오카보네이트, 다이싸이오카바메이트, 잔테이트 화합물 등이 이용된다. 이들은, 저활성의 라디칼에 수소를 공여하여, 라디칼을 생성하거나, 혹은, 산화된 후, 탈프로톤함으로써 라디칼을 생성할 수 있다. 특히, 싸이올 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0482] 또, 연쇄 이동제는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0152~0153에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0483] 수지 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부가 바람직하고, 0.1~10질량부가 보다 바람직하며, 0.5~5질량부가 더 바람직하다. 연쇄 이동제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 연쇄 이동제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0484] <염기 발생제>

[0485] 본 발명의 수지 조성물은, 염기 발생제를 포함해도 된다. 여기에서, 염기 발생제란, 물리적 또는 화학적인 작용에 의하여 염기를 발생할 수 있는 화합물이다. 바람직한 염기 발생제로서는, 열염기 발생제 및 광염기 발생제를 들 수 있다.

[0486] 특히, 수지 조성물이 환화 수지의 전구체를 포함하는 경우, 수지 조성물은 염기 발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 수지 조성물이 열염기 발생제를 함유함으로써, 예를 들면 가열에 의하여 전구체의 환화 반응을 촉진시킬 수 있어, 경화물의 기계 특성이나 내약품성이 양호한 것이 되고, 예를 들면 반도체 패키지 중에 포함되는 재배선층용 층간 절연막으로서의 성능이 양호해진다.

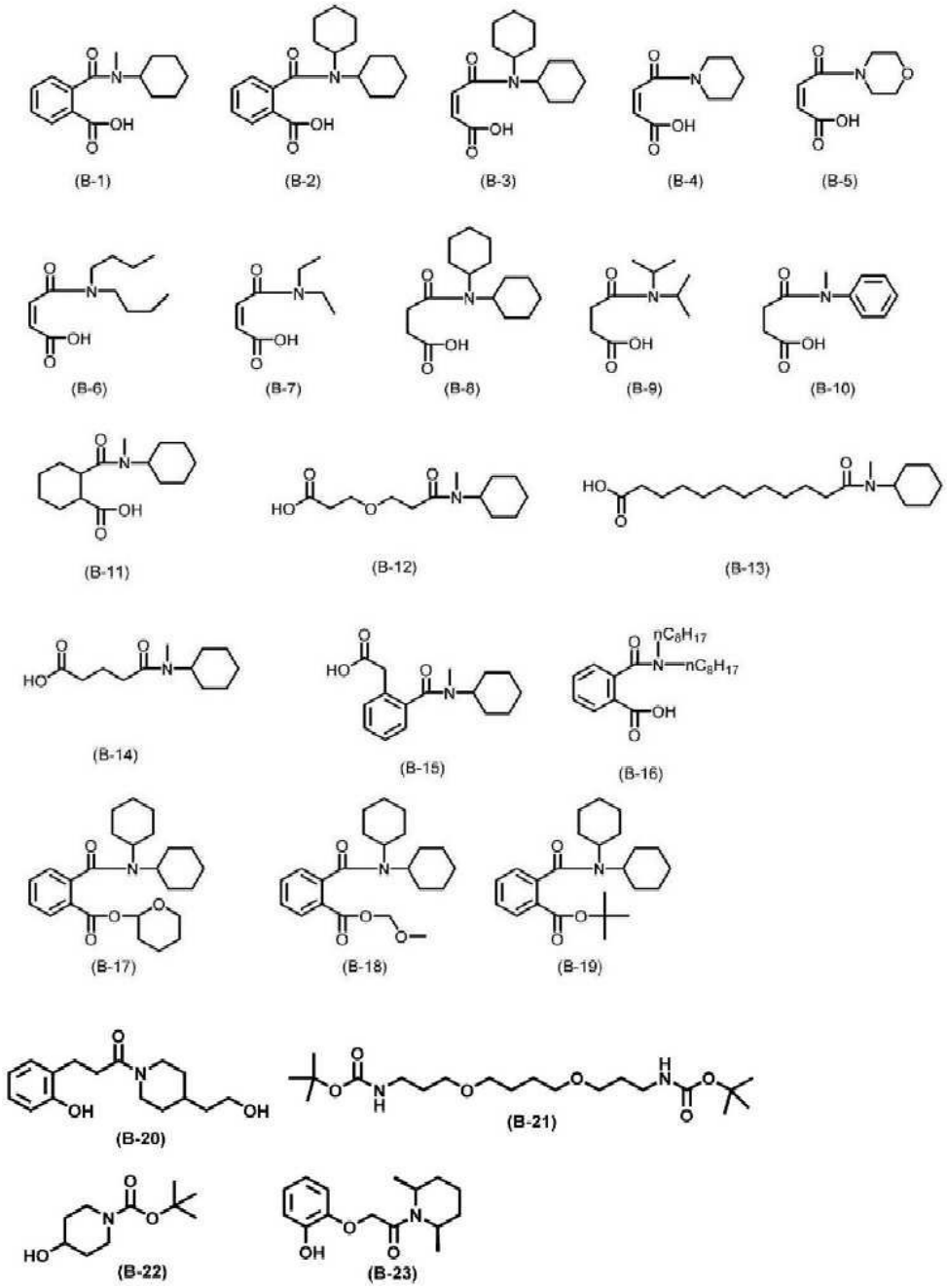
[0487] 염기 발생제로서는, 이온형 염기 발생제여도 되고, 비이온형 염기 발생제여도 된다. 염기 발생제로부터 발생하는 염기로서는, 예를 들면, 2급 아민, 3급 아민을 들 수 있다.

[0488] 염기 발생제는 특별히 한정되지 않고, 공지의 염기 발생제를 이용할 수 있다. 공지의 염기 발생제로서는, 예를 들면, 카바모일옥심 화합물, 카바모일하이드록실아민 화합물, 카밤산 화합물, 폼아마이드 화합물, 아세트아마이드 화합물, 카바메이트 화합물, 벤질카바메이트 화합물, 나이트로벤질카바메이트 화합물, 설폰아마이드 화합물, 이미다졸 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 피리딘 유도체 화합물, α-아미노아세토페논 유도체 화합물, 4급 암모늄염 유도체 화합물, 이미늄염, 피리디늄염, α-락톤환 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 프탈이미드 유도체 화합물, 아실옥시이미노 화합물 등을 들 수 있다.

[0489] 비이온형 염기 발생제의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2022/145355호의 단락 0249~0275에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 기재는 본 명세서에 원용된다.

[0490] 염기 발생제로서는, 하기의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0491] [화학식 27]



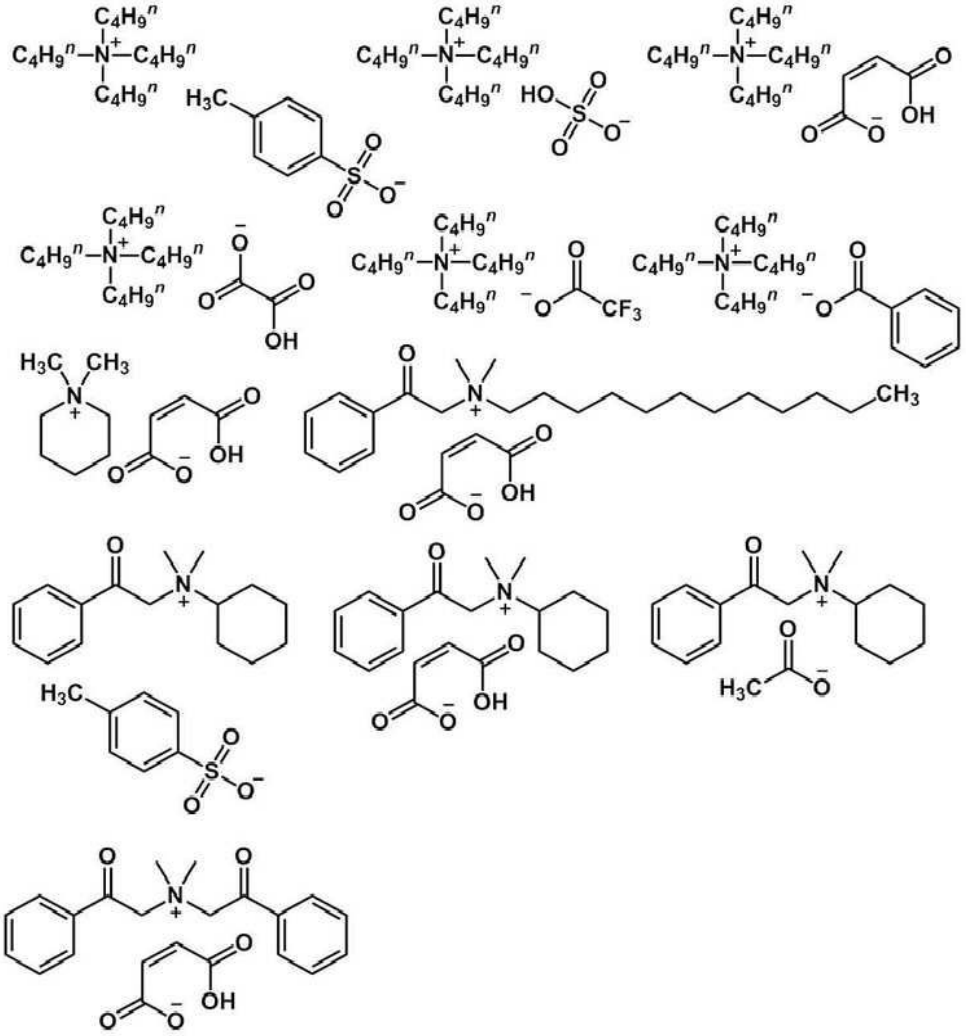
[0492]

[0493] 비이온형 염기 발생제의 분자량은, 800 이하가 바람직하고, 600 이하가 보다 바람직하며, 500 이하가 더 바람직하다. 하한은, 100 이상이 바람직하고, 200 이상이 보다 바람직하며, 300 이상이 더 바람직하다.

[0494] 이온형 염기 발생제의 구체적인 바람직한 화합물로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/038002호의 단락 번호 0148~0163에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0495] 암모늄염의 구체예로서는, 하기의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

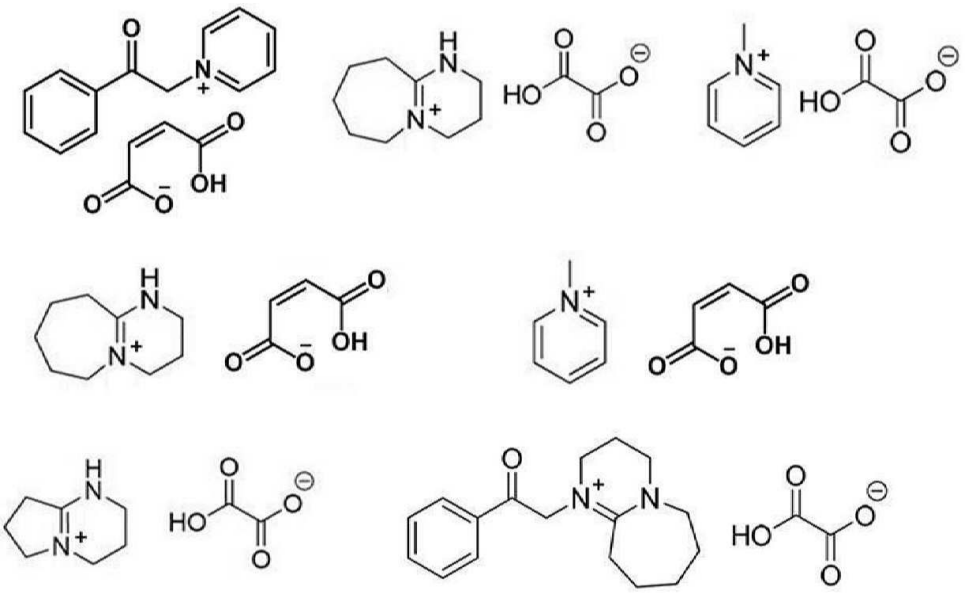
[0496] [화학식 28]



[0497]

[0498] 이미늄염의 구체예로서는, 하기의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0499] [화학식 29]



[0500]

[0501] 수지 조성물이 염기 발생제를 포함하는 경우, 염기 발생제의 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 100질량부에 대

하여, 0.1~50질량부가 바람직하다. 하한은, 0.3질량부 이상이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이상이 더 바람직하다. 상한은, 30질량부 이하가 보다 바람직하며, 20질량부 이하가 더 바람직하고, 10질량부 이하가 한층 바람직하며, 5질량부 이하가 보다 한층 바람직하고, 4질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0502] 염기 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0503] <용제>

[0504] 본 발명의 수지 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0505] 용제는, 공지의 용제를 임의로 사용할 수 있다. 용제는 유기 용제가 바람직하다. 유기 용제로서는, 에스터류, 에터류, 케톤류, 환상 탄화 수소류, 설폭사이드류, 아마이드류, 유레아류, 알코올류 등의 화합물을 들 수 있다.

[0506] 에스터류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-뷰틸, 아세트산 아이소뷰틸, 아세트산 헥실, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 프로피온산 뷰틸, 뷰티르산 아이소프로필, 뷰티르산 에틸, 뷰티르산 뷰틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ-뷰티로락톤, ε-카프로락톤, δ-발레로락톤, γ-발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예를 들면, 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 뷰틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 뷰틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예를 들면, 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예를 들면, 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소뷰탄산 메틸, 2-옥소뷰탄산 에틸, 헥산산 에틸, 헵탄산 에틸, 말론산 다이메틸, 말론산 다이에틸 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0507] 에터류로서, 예를 들면, 에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 다이에틸렌글라이콜뷰틸메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 에틸렌글라이콜모노뷰틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트, 다이프로필렌글라이콜다이메틸에터 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0508] 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 3-메틸사이클로헥산온, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0509] 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류를 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0510] 설폭사이드류로서, 예를 들면, 다이메틸설폭사이드를 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0511] 아마이드류로서, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-사이클로헥실-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아이소뷰틸아마이드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, 3-뷰톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, N-폼일모폴린, N-아세틸모폴린 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0512] 유레아류로서, N,N,N',N'-테트라메틸유레아, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0513] 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-뷰탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에톡시에탄올, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노헥실에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 폴리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 폴리프로필렌글라이콜, 테트라에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 에틸렌글라이콜모노벤질에터, 에틸렌글라이콜모노페닐에터, 메틸페닐카비놀, n-아밀알코올, 메틸아밀알

코올, 및, 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다.

[0514] 용제는, 도포면 성상(性狀)의 개량 등의 관점에서, 2종 이상을 혼합하는 형태도 바람직하다.

[0515] 본 발명에서는, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 아세트산 뷰틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, γ-뷰티로락톤, γ-발레로락톤, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, 톨루엔, 다이메틸설폭사이드, 에틸카비톨아세테이트, 뷰틸카비톨아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌글라이콜메틸에터, 및 프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온으로부터 선택되는 1종의 용제, 또는, 2종 이상으로 구성되는 혼합 용제가 바람직하다. 다이메틸설폭사이드와 γ-뷰티로락톤의 병용, 다이메틸설폭사이드와 γ-발레로락톤의 병용, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드와 γ-뷰티로락톤의 병용, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드와 γ-뷰티로락톤과 다이메틸설폭사이드의 병용 또는, N-메틸-2-피롤리돈과 락트산 에틸의 병용이 특히 바람직하다. 또, 이들의 병용된 용제에, 톨루엔을 용제의 전체 질량에 대하여 1~10질량% 정도 더 첨가하는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.

[0516] 특히, 수지 조성물의 보존 안정성 등의 관점에서는, 용제로서 γ-발레로락톤을 포함하는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다. 이와 같은 양태에 있어서, 용제의 전체 질량에 대한 γ-발레로락톤의 함유량은, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 또, 상기 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않고 100질량%여도 된다. 상기 함유량은, 수지 조성물에 포함되는 특정 수지 등의 성분의 용해도 등을 고려하여 결정하면 된다.

[0517] 또, 다이메틸설폭사이드와 γ-발레로락톤을 병용하는 경우, 용제의 전체 질량에 대하여, 60~90질량%의 γ-발레로락톤과, 10~40질량%의 다이메틸설폭사이드를 포함하는 것이 바람직하고, 70~90질량%의 γ-발레로락톤과, 10~30질량%의 다이메틸설폭사이드를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 75~85질량%의 γ-발레로락톤과, 15~25질량%의 다이메틸설폭사이드를 포함하는 것이 더 바람직하다.

[0518] 용제의 함유량은, 도포성의 관점에서, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분 농도가 5~80질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 5~75질량%가 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하며, 10~70질량%가 되는 양으로 하는 것이 더 바람직하고, 20~70질량%가 되도록 하는 것이 한층 바람직하다. 용제 함유량은, 도막의 원하는 두께와 도포 방법에 따라 조절하면 된다. 용제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

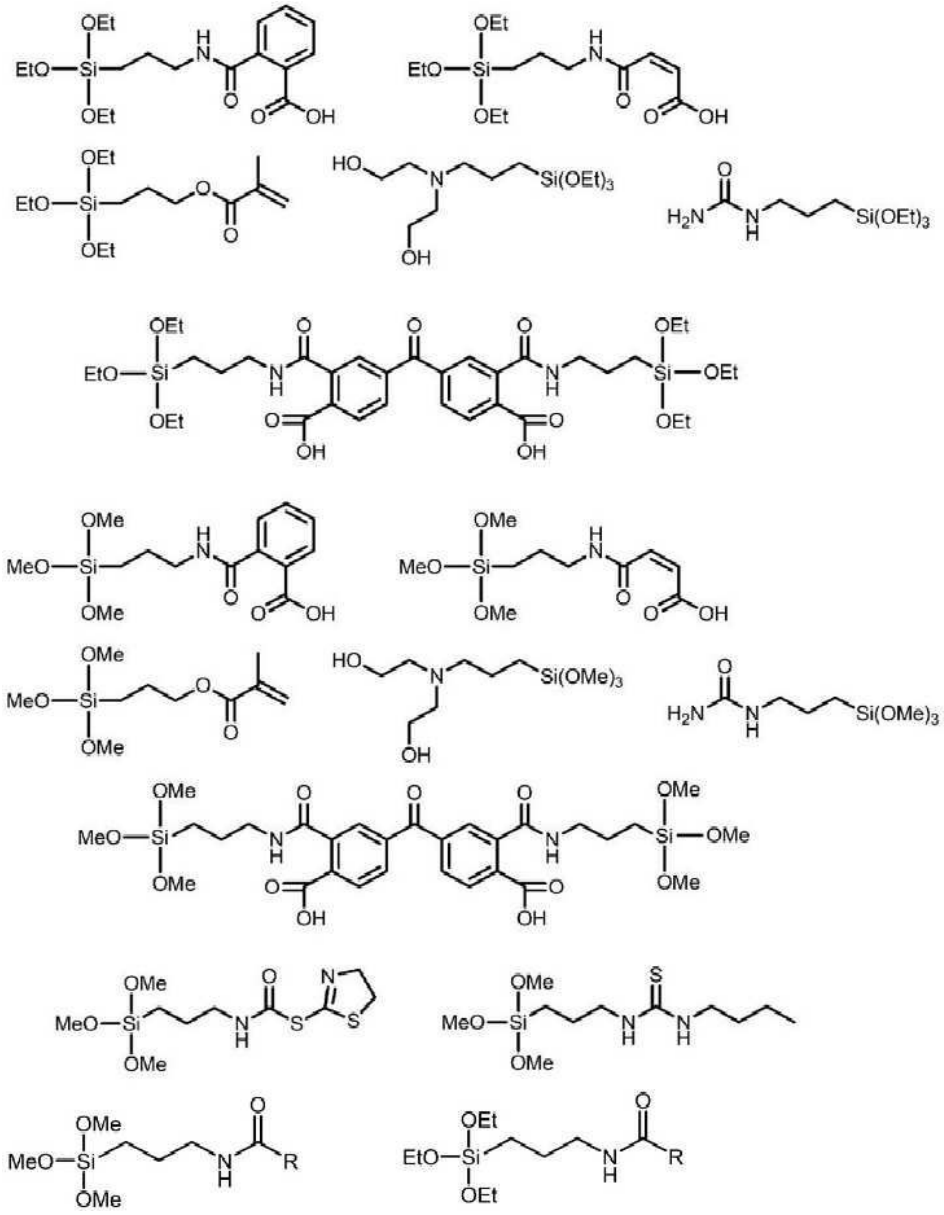
[0519] <금속 접착성 개량제>

[0520] 본 발명의 수지 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키는 관점에서, 금속 접착성 개량제를 포함하는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제로서는, 알콕시실릴기를 갖는 실레인 커플링제, 알루미늄계 접착 조제(助劑), 티이타늄계 접착 조제, 설폰아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물, 인산 유도체 화합물, β-케토에스터 화합물, 아미노 화합물 등을 들 수 있다.

[0521] 〔실레인 커플링제〕

[0522] 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0316에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2018-173573호의 단락 0067~0078에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 일본 공개특허공보 2011-128358호의 단락 0050~0058에 기재된 바와 같이 상이한 2종 이상의 실레인 커플링제를 이용하는 것도 바람직하다. 실레인 커플링제는, 하기 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이하의 식 중, Me는 메틸기를, Et는 에틸기를 나타낸다. 또, 하기 R은 블록 아이소사이아네이트기에 있어서의 블록화제 유래의 구조를 들 수 있다. 블록화제로서는, 탈리 온도에 따라 선택하면 되지만, 알코올 화합물, 페놀 화합물, 피라졸 화합물, 트라이아졸 화합물, 락탐 화합물, 활성 메틸렌 화합물 등을 들 수 있다. 예를 들면, 탈리 온도를 160~180℃로 하고자 하는 관점에서는, 카프로락탐 등이 바람직하다. 이와 같은 화합물의 시판품으로서는, X-12-1293(신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제) 등을 들 수 있다.

[0523] [화학식 30]



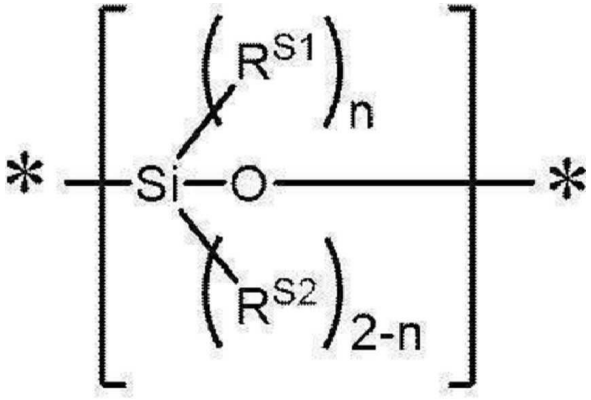
[0524]

[0525] 다른 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이에톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이에톡시실레인, p-스타이릴트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이에톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-뷰틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 트리스-(트라이메톡시실릴프로필)아이소사이아누레이트, 3-유레이도프로필트라이알콕시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이메톡시실레인, 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인, 3-아이소사이아네이트프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0526] 또, 실레인 커플링제로서, 알콕시실릴기를 복수 개 갖는 올리고머 타입의 화합물을 이용할 수도 있다.

[0527] 이와 같은 올리고머 타입의 화합물로서는, 하기 식 (S-1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 화합물 등을 들 수 있다.

[0528] [화학식 31]



(S-1)

[0529]

[0530] 식 (S-1) 중, R^{S1}은 1가의 유기기를 나타내고, R^{S2}는 수소 원자, 하이드록시기 또는 알콕시기를 나타내며, n은 0~2의 정수를 나타낸다.

[0531] R^{S1}은 중합성기를 포함하는 구조인 것이 바람직하다. 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기, 에폭시기, 옥세탄일기, 벤즈옥사졸일기, 블록 아이소사이아네이트기, 아미노기 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 아이소알릴기, 2-메틸알릴기, 바이닐기와 직접 결합된 방향환을 갖는 기(예를 들면, 바이닐페닐기 등), (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기 등을 들 수 있으며, 바이닐페닐기, (메트)아크릴아마이드기 또는 (메트)아크릴로일옥시기가 바람직하고, 바이닐페닐기 또는 (메트)아크릴로일옥시기가 보다 바람직하며, (메트)아크릴로일옥시기가 더 바람직하다.

[0532] R^{S2}는 알콕시기인 것이 바람직하고, 메톡시기 또는 에톡시기인 것이 보다 바람직하다.

[0533] n은 0~2의 정수를 나타내고, 1인 것이 바람직하다.

[0534] 여기에서, 올리고머 타입의 화합물에 포함되는 복수의 식 (S-1)로 나타나는 반복 단위의 구조는, 각각 동일해도 된다.

[0535] 여기에서, 올리고머 타입의 화합물에 포함되는 복수의 식 (S-1)로 나타나는 반복 단위 중, 적어도 하나에 있어서 n이 1 또는 2인 것이 바람직하고, 적어도 2개에 있어서 n이 1 또는 2인 것이 보다 바람직하며, 적어도 2개에 있어서 n이 1인 것이 더 바람직하다.

[0536] 이와 같은 올리고머 타입의 화합물로서는 시판품을 이용할 수 있고, 시판품으로서는 예를 들면, KR-513(신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제)을 들 수 있다.

[0537] 〔알루미늄계 접착 조제〕

[0538] 알루미늄계 접착 조제로서는, 예를 들면, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 에틸아세토아세테이트알루미늄다이아이소프로필레이트 등을 들 수 있다.

[0539] 그 외의 금속 접착성 개량제로서는, 일본 공개특허공보 2014-186186호의 단락 0046~0049에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0032~0043에 기재된 설파이드계 화합물을 이용할 수도 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0540] 금속 접착성 개량제의 함유량은 특정 수지 100질량부에 대하여, 0.01~30질량부가 바람직하고, 0.1~10질량부가 보다 바람직하며, 0.5~5질량부가 더 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 패턴과 금속층의 접착성이 양호해지고, 상기 상한값 이하로 함으로써 패턴의 내열성, 기계 특성이 양호해진다. 금속 접착성 개량제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0541] <마이그레이션 억제제>

[0542] 본 발명의 수지 조성물은, 마이그레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이그레이션 억제제를 포함함

으로써, 예를 들면, 수지 조성물을 금속층(또는 금속 배선)에 적용하여 막을 형성했을 때에, 금속층(또는 금속 배선) 유래의 금속 이온이 막 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0543] 단, 상술한 화합물 A에 해당하는 화합물은, 마이그레이션 억제제에는 해당하지 않는 것으로 한다.

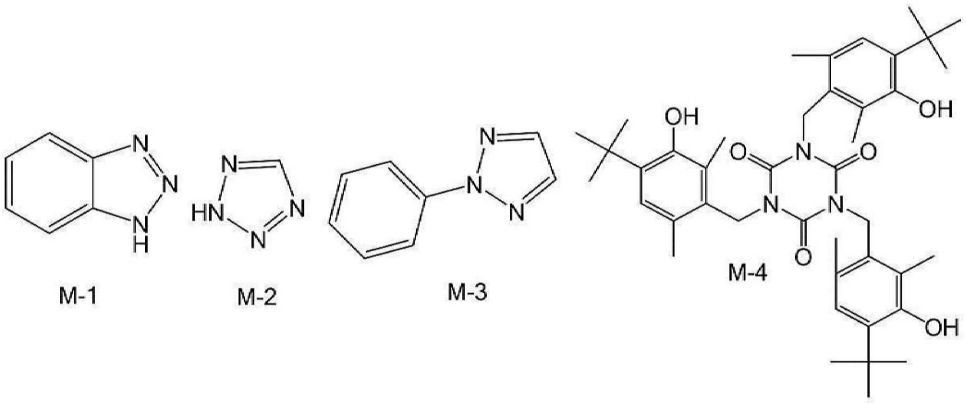
[0544] 마이그레이션 억제제로서는, 특별히 제한은 없지만, 복소환(피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환, 2H-피란환 및 6H-피란환, 트라이아진환)을 갖는 화합물, 싸이오 요소류 및 설판일기를 갖는 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 1,2,4-트라이아졸, 벤조트라이아졸, 3-아미노-1,2,4-트라이아졸, 3,5-다이아미노-1,2,4-트라이아졸 등의 트라이아졸계 화합물, 1H-테트라졸, 5-페닐테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0545] 마이그레이션 억제제로서는, 할로젠 이온 등의 음이온을 포착하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다.

[0546] 그 외의 마이그레이션 억제제로서는, 일본 공개특허공보 2013-015701호의 단락 0094에 기재된 방청제, 일본 공개특허공보 2009-283711호의 단락 0073~0076에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-059656호의 단락 0052에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-194520호의 단락 0114, 0116 및 0118에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0166에 기재된 화합물 등을 사용할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0547] 마이그레이션 억제제의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0548] [화학식 32]



[0549]

[0550] 본 발명의 수지 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~5.0질량%인 것이 바람직하고, 0.05~2.0질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%인 것이 더 바람직하다.

[0551] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0552] <중합 금지제>

[0553] 본 발명의 수지 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 금지제로서는 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 아미노계 화합물, N-옥실 프리 라디칼 화합물계 화합물, 나이트로계 화합물, 나이트로소계 화합물, 헤테로 방향환계 화합물, 금속 화합물 등을 들 수 있다.

[0554] 중합 금지제의 구체적인 화합물로서는, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0310에 기재된 화합물, p-하이드로퀴논, o-하이드로퀴논, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 페녹사진, 1,4,4-트라이메틸-2,3-다이아자바이사이클로[3.2.2]노나-2-엔-N,N-다이옥사이드 등을 들 수 있다. 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0555] 본 발명의 수지 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.02~15질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.05~10질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0556] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범

위인 것이 바람직하다.

[0557] <광흡수제>

[0558] 본 발명의 수지 조성물은, 노광에 의하여 그 노광 파장의 흡광도가 작아지는 화합물(광흡수제)을 포함하는 것도 바람직하다.

[0559] 수지 조성물에 포함되는 소정 화합물 a가 광흡수제에 해당하는지 아닌지(즉, 노광에 의하여 그 노광 파장의 흡광도가 작아지는지 아닌지)는, 하기의 방법에 의하여 판정할 수 있다.

[0560] 먼저, 수지 조성물에 포함되는 농도와 동일 농도의 화합물 a의 용액을 조제하고, 노광광의 파장에 있어서의 화합물 a의 몰 흡광 계수($mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$, "몰 흡광 계수 1"이라고도 한다.)를 측정한다. 상기 측정은, 화합물 a의 몰 흡광 계수의 저하 등의 변화의 영향이 작아지도록 신속하게 행한다. 상기 용액에 있어서의 용제는, 수지 조성물이 용제를 포함하는 경우는 그 용제를, 수지 조성물이 용제를 포함하지 않는 경우는 N-메틸-2-피롤리돈을 이용한다.

[0561] 다음으로, 상기 화합물 a의 용액에 대하여 노광광의 조사를 행한다. 노광량은 1몰의 화합물 a에 대하여 적산량으로서 500mJ로 한다.

[0562] 그 후, 노광 후의 상기 화합물 a의 용액을 이용하여, 노광광의 파장에 있어서의 화합물 a의 몰 흡광 계수($mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$, "몰 흡광 계수 2"라고도 한다.)를 측정한다.

[0563] 상기 몰 흡광 계수 1 및 몰 흡광 계수 2로부터, 하기 식에 근거하여 감쇠율(%)을 산출하고, 감쇠율(%)이 5% 이상인 경우에, 화합물 a는 노광에 의하여 그 노광 파장의 흡광도가 작아지는 화합물(즉, 광흡수제)이라고 판단한다.

[0564] 감쇠율(%)=1-몰 흡광 계수 2/몰 흡광 계수 1×100

[0565] 상기 감쇠율은, 10% 이상인 것이 바람직하고, 20% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 감쇠율의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0% 이상이면 된다.

[0566] 상기 노광광의 파장으로서는, 수지 조성물을 감광막의 형성에 이용하는 경우에는 그 감광막이 노광되는 파장이면 된다.

[0567] 또, 상기 노광광의 파장으로서는, 수지 조성물에 포함되는 광중합 개시제가 감도를 갖는 파장인 것이 바람직하다. 광중합 개시제가 소정 파장에 대하여 감도를 갖는다는 것은, 광중합 개시제를 소정 파장에 있어서 노광했을 때에 중합 개시종을 발생하는 것을 말한다.

[0568] 상기 노광광의 파장으로서는, 광원과의 관계로 말하면, (1) 반도체 레이저(파장 830nm, 532nm, 488nm, 405nm, 375nm, 355nm etc.), (2) 메탈할라이드 램프, (3) 고압 수은등, g선(파장 436nm), h선(파장 405nm), i선(파장 365nm), 브로드(g, h, i선의 3파장), (4) 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), F2 엑시머 레이저(파장 157nm), (5) 극단 자외선; EUV(파장 13.6nm), (6) 전자선, (7) YAG 레이저의 제2 고조파 532nm, 제3 고조파 355nm 등을 들 수 있다.

[0569] 노광광의 파장은, 예를 들면 광중합 개시제가 감도를 갖는 파장을 선택하면 되지만, h선(파장 405nm) 또는 i선(파장 365nm)이 바람직하고, i선(파장 365nm)이 보다 바람직하다.

[0570] 광흡수제는, 노광에 의하여 라디칼 중합 개시종을 발생하는 화합물이어도 되지만, 해상성 및 내약품성의 관점에서는, 노광에 의하여 라디칼 중합 개시종을 발생하지 않는 화합물인 것이 바람직하다.

[0571] 광흡수제가 노광에 의하여 라디칼 중합 개시종을 발생하는 화합물인지 아닌지는, 하기의 방법에 의하여 판정된다.

[0572] 수지 조성물에 포함되는 농도와 동일 농도의 광흡수제, 및, 라디칼 가교제를 포함하는 용액을 조제한다. 수지 조성물이 라디칼 가교제를 포함하는 경우, 상기 용액 중의 라디칼 가교제로서는, 수지 조성물에 포함되는 라디칼 가교제와 동일한 화합물을 동일 농도로 사용한다. 수지 조성물이 라디칼 가교제를 포함하지 않는 경우, 메타크릴산 메틸을 광흡수제의 5배의 농도로 사용한다.

[0573] 그 후, 노광광의 조사를 행한다. 노광량은 적산량으로서 500mJ로 한다.

[0574] 노광 후에, 예를 들면 고속 액체 크로마토그래피에 의하여 중합성 화합물의 중합을 판단하고, 중합성 화합물의 전체 몰양에 대하여 중합한 중합성 화합물의 몰양의 비율이 10% 이하인 경우에, 광흡수제가 노광에 의하여 라디칼 중합 개시종을 발생하지 않는 화합물이라고 판정한다.

[0575] 상기 몰양의 비율은 5% 이하인 것이 바람직하고, 3% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 몰양의 비율의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0%여도 된다.

[0576] 상기 노광광의 파장으로서는, 수지 조성물을 감광막의 형성에 이용하는 경우에는 그 감광막이 노광되는 파장이면 된다.

[0577] 또, 상기 노광광의 파장으로서는, 수지 조성물에 포함되는 광중합 개시제가 감도를 갖는 파장인 것이 바람직하다.

[0578] 노광에 의하여 라디칼 중합 개시종을 발생하는 화합물로서는, 상술한 광라디칼 중합 개시제와 동일한 화합물을 들 수 있다. 조성물이 광흡수제로서 광라디칼 중합 개시제를 포함하는 경우, 발생하는 라디칼종의 중합 개시능이 가장 낮은 것을 광흡수제, 그 이외를 광중합 개시제로 한다.

[0579] 노광에 의하여 라디칼 중합 개시종을 발생하지 않는 화합물로서는, 광산발생제, 광염기 발생제, 그 외, 노광에 의하여 흡수 파장이 변화하는 색소 등을 들 수 있다.

[0580] 이들 중에서도, 광흡수제로서는, 나프토퀴논다이아자이드 화합물, 또는, 노광에 의하여 흡광도가 변화하는 색소인 것이 바람직하고, 나프토퀴논다이아자이드 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0581] 또, 광흡수제로서, 예를 들면, 광산발생제 또는 광염기 발생제와, pH에 의하여 노광 파장의 흡광도가 작아지는 화합물을 조합하여 이용하는 것도 생각된다.

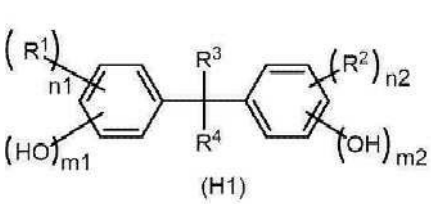
[0582] 〔나프토퀴논다이아자이드 화합물〕

[0583] 나프토퀴논다이아자이드 화합물로서는, 노광에 의하여 인덴카복실산을 발생시켜 그 노광 파장의 흡광도가 작아지는 화합물을 들 수 있으며, 1,2-나프토퀴논다이아자이드 구조를 갖는 화합물이 바람직하다.

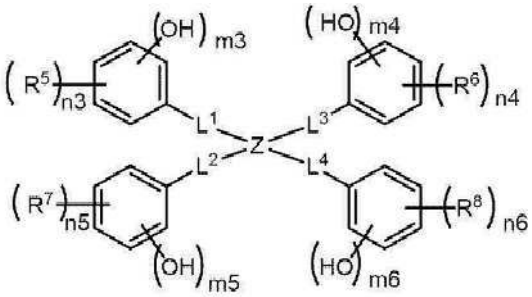
[0584] 나프토퀴논다이아자이드 화합물로서는, 하이드록시 화합물의 나프토퀴논다이아자이드설폰산 에스터인 것이 바람직하다.

[0585] 상기 하이드록시 화합물로서는, 하기 식 (H1)~(H6) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이 바람직하다.

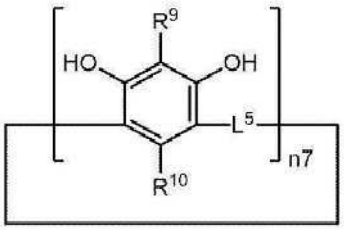
[0586] [화학식 33]



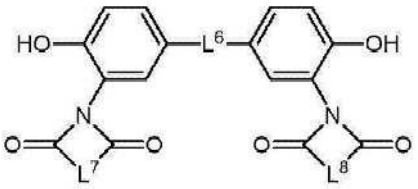
(H1)



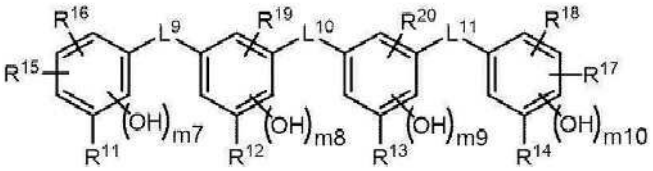
(H2)



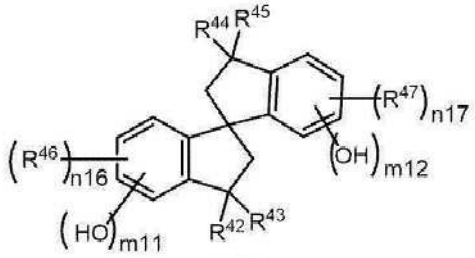
(H3)



(H4)



(H5)



(H6)

[0587]

[0588] 식 (H1) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내고, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, n1, n2, m1 및 m2는 각각 독립적으로, 0~5의 정수이고, m1 및 m2 중 적어도 하나는 1~5의 정수이다.

[0589] 식 (H2) 중, Z는 4가의 유기기를 나타내고, L^1, L^2, L^3 및 L^4는 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 유기기를 나타내며, R^5, R^6, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내고, n3, n4, n5 및 n6은 각각 독립적으로, 0~3의 정수이며, m3, m4, m5 및 m6은 각각 독립적으로, 0~2의 정수이고, m3, m4, m5 및 m6 중 적어도 하나는 1 또는 2이다.

[0590] 식 (H3) 중, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, L^5는 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타내며, n7은 3~8의 정수를 나타낸다.

[0591] 식 (H4) 중, L^6은 2가의 유기기를 나타내고, L^7 및 L^8은 각각 독립적으로, 지방족의 3급 또는 4급 탄소를 포함하는 2가의 유기기를 나타낸다.

[0592] 식 (H5) 중, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20}은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는

1가의 유기기를 나타내고, L^9, L^{10} 및 L^{11}은 각각 독립적으로, 단결합 또는 2가의 유기기를 나타내며, m7, m8, m9, m10은 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타내고, m7, m8, m9, m10 중 적어도 하나는 1 또는 2이다.

[0593] 식 (H6) 중, R^{42}, R^{43}, R^{44}, 및 R^{45}는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^{46}, 및 R^{47}은 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내며, n16 및 n17은 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타내고, m11 및 m12는 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타내며, m11 및 m12 중 적어도 하나는 1~4의 정수이다.

[0594] 식 (H1) 중, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 탄소수 1~60의 1가의 유기기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~30의 1가의 유기기인 것이 보다 바람직하다. R^1 및 R^2에 있어서의 1가의 유기기로서는, 치환기를 가져도 되는 탄화 수소기를 들 수 있고, 예를 들면, 하이드록시기 등의 치환기를 가져도 되는 방향족 탄화 수소기 등을 들 수 있다.

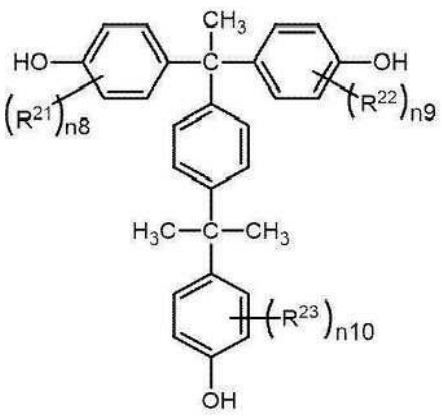
[0595] 식 (H1) 중, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 탄소수 1~60의 1가의 유기기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~30의 1가의 유기기인 것이 보다 바람직하다. R^3 및 R^4에 있어서의 1가의 유기기로서는, 치환기를 가져도 되는 탄화 수소기를 들 수 있고, 예를 들면, 하이드록시기 등의 치환기를 가져도 되는 탄화 수소기 등을 들 수 있다.

[0596] 식 (H1) 중, n1 및 n2는 각각 독립적으로, 0 또는 1인 것이 바람직하고, 0인 것이 보다 바람직하다.

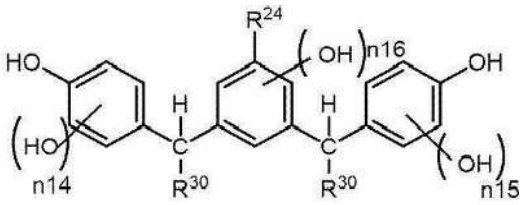
[0597] 식 (H1) 중, m1 및 m2는 모두 1인 것이 바람직하다.

[0598] 식 (H1)로 나타나는 화합물은, 식 (H1-1)~식 (H1-5) 중 어느 하나로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

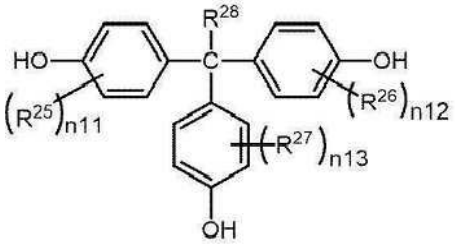
[0599] [화학식 34]



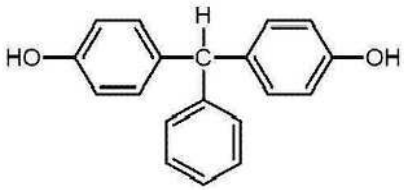
(H1-1)



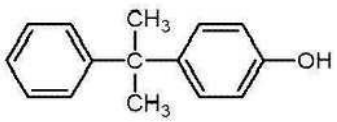
(H1-2)



(H1-3)



(H1-4)

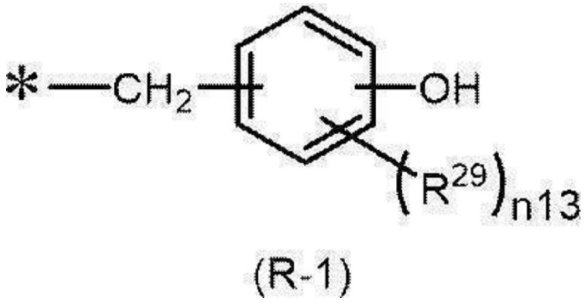


(H1-5)

[0600]

[0601] 식 (H1-1) 중, R^{21}, R^{22} 및 R^{23}은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 1가의 유기기가 바람직하며, 수소 원자 또는 하기 식 (R-1)로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0602] [화학식 35]



(R-1)

[0603]

[0604] 식 (R-1) 중, R^{29}는 수소 원자, 알킬기 또는 알콕시기를 나타내고, n13은 0~2의 정수를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0605] (H1-1) 중, n8, n9 및 n10은 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타내고, 0 또는 1이 바람직하다.

[0606] 식 (H1-2) 중, R^{24}는 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 탄소수 1~20의 알콕시기가 바람직하다. n14, n15 및 n16은 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타낸다. R^{30}은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

[0607] 식 (H1-3) 중, R^{25}, R^{26}, R^{27} 및 R^{28}은 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내고, 수소 원자, 알킬기 또는 상술한 식 (R-1)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

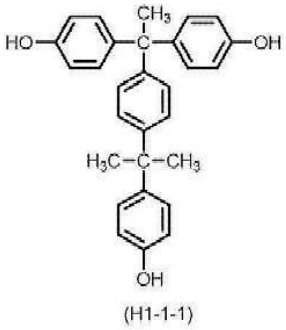
[0608] 식 (H1-3) 중, n11, n12 및 n13은 각각 독립적으로, 0~2의 정수를 나타내고, 0 또는 1이 바람직하다.

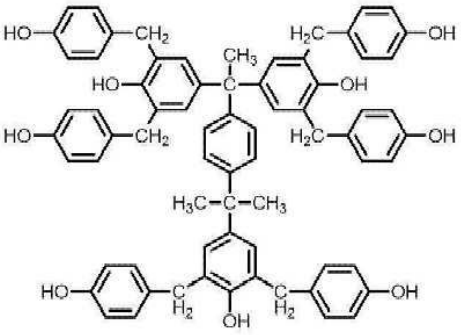
[0609] 식 (H1-1)로 나타나는 화합물로서는, 하기 식 (H1-1-1)~식 (H1-1-4) 중 어느 하나로 나타나는 화합물이 바람직하다.

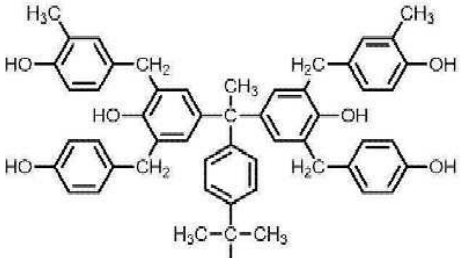
[0610] 식 (H1-2)로 나타나는 화합물로서는 하기 식 (H1-2-1) 또는 (H1-2-2)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

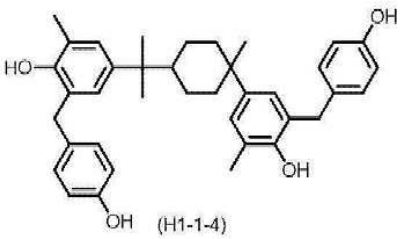
[0611] 식 (H1-3)으로 나타나는 화합물로서는 하기 식 (H1-3-1)~식 (H1-3-3)으로 나타나는 화합물이 바람직하다.

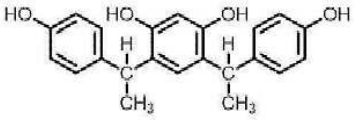
[0612] [화학식 36]

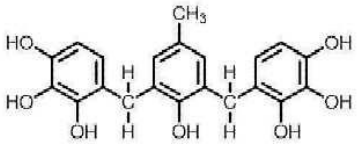

(H1-1-1)

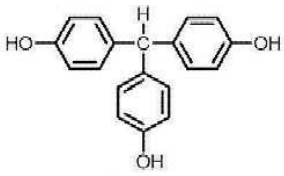

(H1-1-2)

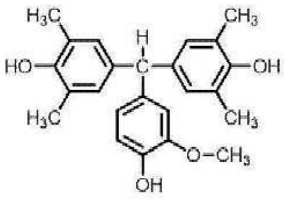

(H1-1-3)

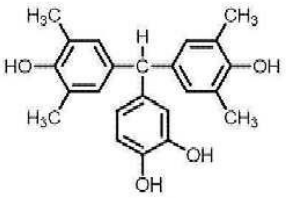

(H1-1-4)


(H1-2-1)


(H1-2-2)


(H1-3-1)

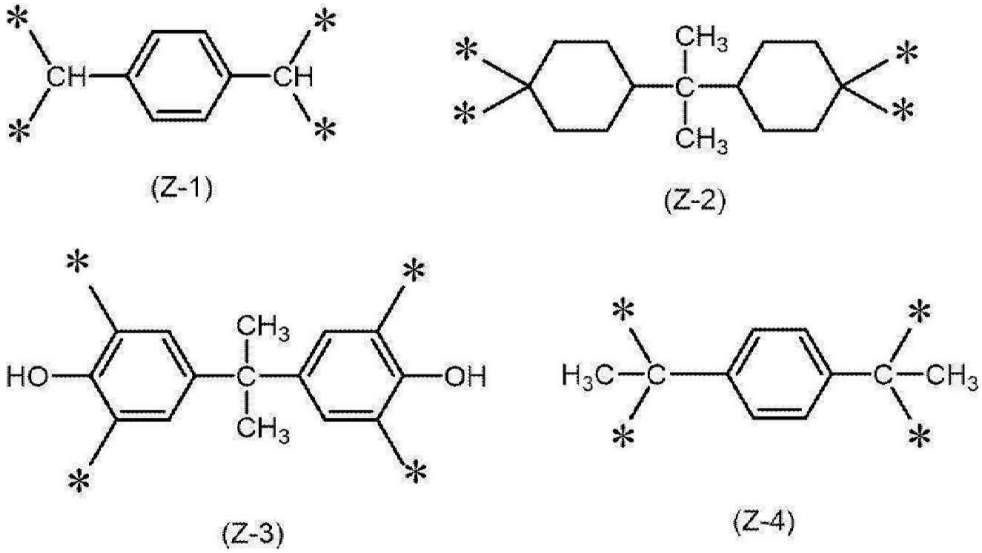

(H1-3-2)


(H1-3-3)

[0613]

[0614] 식 (H2) 중, Z는 탄소수 1~20의 4가의 기인 것이 바람직하고, 하기 식 (Z-1)~(Z-4) 중 어느 하나로 나타나는 기가 보다 바람직하다. 하기 식 (Z-1)~(Z-4) 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0615] [화학식 37]



[0616]

[0617] 식 (H2) 중, L^1, L^2, L^3 및 L^4는 각각 독립적으로, 단결합 또는 메틸렌기인 것이 바람직하다.

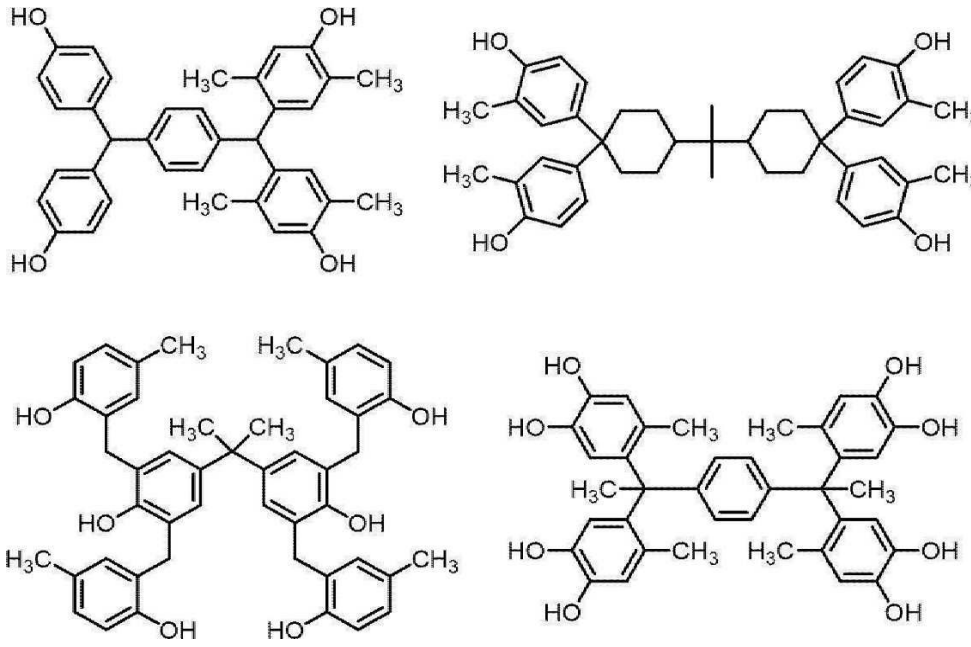
[0618] 식 (H2) 중, R^5, R^6, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로, 탄소수 1~30의 유기기가 바람직하다.

[0619] 식 (H2) 중, n3, n4, n5 및 n6은 각각 독립적으로, 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하다.

[0620] 식 (H2) 중, m3, m4, m5 및 m6은 각각 독립적으로, 1 또는 2인 것이 바람직하고, 1인 것이 보다 바람직하다.

[0621] 식 (H2)로 나타나는 화합물로서는, 하기 구조의 화합물이 예시된다.

[0622] [화학식 38]

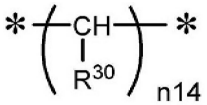


[0623]

[0624] 식 (H3) 중, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 1가의 유기기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0625] 식 (H3) 중, L^5는 각각 독립적으로, 하기 식 (L-1)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0626] [화학식 39]



(L-1)

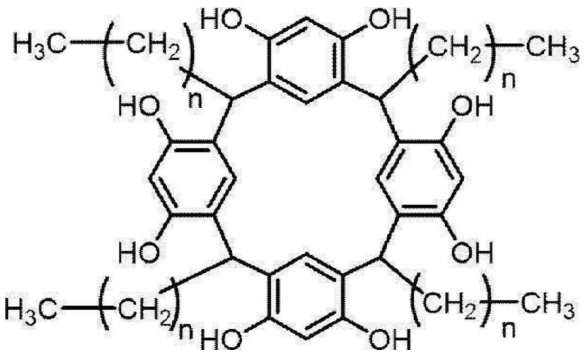
[0627]

[0628] 식 (L-1) 중, R^{30}은 탄소수 1~20의 1가의 유기기를 나타내고, n14는 1~5의 정수를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0629] 식 (H3) 중, n7은 4~6의 정수인 것이 바람직하다.

[0630] 식 (H3)으로 나타나는 화합물로서는, 하기 화합물을 들 수 있다. 하기 식 중, n은 각각 독립적으로, 0~9의 정수를 나타낸다.

[0631] [화학식 40]



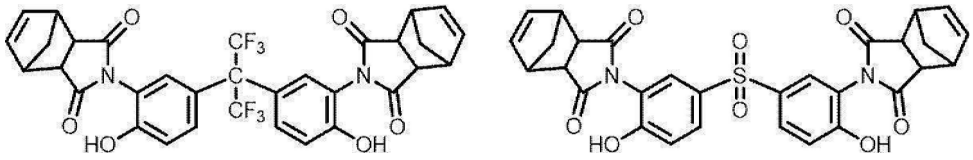
[0632]

[0633] 식 (H4) 중, L^6은 $-C(CF_3)_2-$, $-S(=O)_2-$ 또는 -C(=O)-인 것이 바람직하다.

[0634] 식 (H4) 중, L^7 및 L^8은 각각 독립적으로, 탄소수 2~20의 2가의 유기기인 것이 바람직하다.

[0635] 식 (H4)로 나타나는 화합물로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0636] [화학식 41]

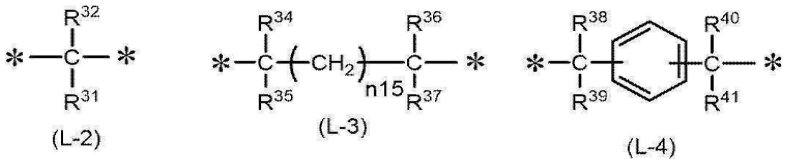


[0637]

[0638] 식 (H5) 중, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19} 및 R^{20}은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 알릴기 또는 아실기가 바람직하다.

[0639] 식 (H5) 중, L^9, L^{10} 및 L^{11}은 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -S-, $-S(=O)_2-$, -C(=O)-, -C(=O)O-, 사이클로펜틸리덴, 사이클로헥실리덴, 페닐렌 또는 탄소수 1~20의 2가의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (L-2)~식 (L-4) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0640] [화학식 42]



(L-2) (L-3) (L-4)

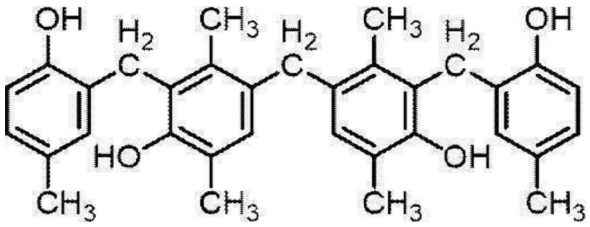
[0641]

[0642] 식 (L-2)~식 (L-4) 중, R^{31} 및 R^{32}는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기 또는 아릴기를 나타내고,

R^{34}, R^{35}, R^{36} 및 R^{37}은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, n15는, 1~5의 정수이고, R^{38}, R^{39}, R^{40} 및 R^{41}은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0643] 식 (H5)로 나타나는 화합물로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0644] [화학식 43]

[0645] 

[0646] 식 (H6) 중, R^{42}, R^{43}, R^{44}, 및 R^{45}는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 1가의 유기기가 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직하다.

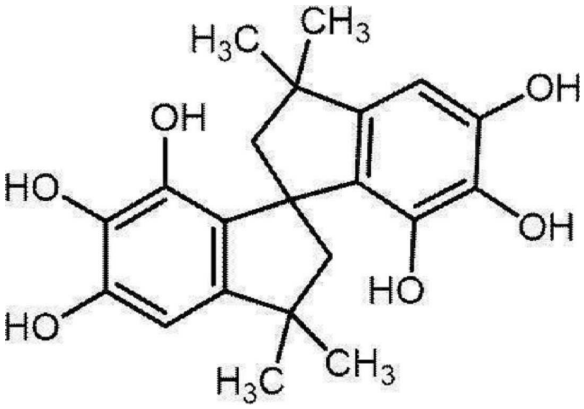
[0647] 식 (H6) 중, R^{46}, 및 R^{47}은 각각 독립적으로, 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다.

[0648] 식 (H6) 중, n16 및 n17은 각각 독립적으로, 0~2의 정수가 바람직하고, 0 또는 1이 보다 바람직하다.

[0649] 식 (H6) 중, n16 및 n17은 각각 독립적으로, 1~3의 정수가 바람직하고, 2 또는 3이 보다 바람직하다.

[0650] 식 (H6)으로 나타나는 화합물로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0651] [화학식 44]

[0652] 

[0653] 그 외, 하이드록시 화합물로서는, 2,3,4-트라이하이드록시벤조페논, 2,4,4'-트라이하이드록시벤조페논, 2,4,6-트라이하이드록시벤조페논, 2,3,4-트라이하이드록시-2'-메틸벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,4,6,3',4'-펜타하이드록시벤조페논, 2,3,4,2',4'-펜타하이드록시벤조페논, 2,3,4,2',5'-펜타하이드록시벤조페논, 2,4,6,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논, 2,3,4,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논 등의 폴리하이드록시벤조페논류,

[0654] 2,3,4-트라이하이드록시아세토페논, 2,3,4-트라이하이드록시페닐펜틸케톤, 2,3,4-트라이하이드록시페닐헥실케톤 등의 폴리하이드록시페닐알킬케톤류,

[0655] 비스(2,4-다이하이드록시페닐)메테인, 비스(2,3,4-트라이하이드록시페닐)메테인, 비스(2,4-다이하이드록시페닐)프로페인-1, 비스(2,3,4-트라이하이드록시페닐)프로페인-1, 노르다이하이드로노르아이레틴산, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인 등의 비스((폴리)하이드록시페닐)알케인류,

[0656] 3,4,5-트라이하이드록시벤조산 프로필, 2,3,4-트라이하이드록시벤조산 페닐, 3,4,5-트라이하이드록시벤조산 페닐 등의 폴리하이드록시벤조산 에스터류,

[0657] 비스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)메테인, 비스(3-아세틸-4,5,6-트라이하이드록시페닐)-메테인, 비스(2,3,4-

트라이하이드록시벤조일)벤젠, 비스(2,4,6-트라이하이드록시벤조일)벤젠 등의 비스(폴리하이드록시벤조일)알케인 또는 비스(폴리하이드록시벤조일)아릴류,

[0658] 에틸렌글라이콜-다이(3,5-다이하이드록시벤조에이트), 에틸렌글라이콜-다이(3,4,5-트라이하이드록시벤조에이트) 등의 알킬렌-다이(폴리하이드록시벤조에이트)류,

[0659] 2,3,4-바이페닐트라이올, 3,4,5-바이페닐트라이올, 3,5,3',5'-바이페닐테트롤, 2,4,2',4'-바이페닐테트롤, 2,4,6,3',5'-바이페닐펜톨, 2,4,6,2',4',6'-바이페닐헥솔, 2,3,4,2',3',4'-바이페닐헥솔 등의 폴리하이드록시바이페닐류,

[0660] 4,4'-싸이오비스(1,3-다이하이드록시)벤젠 등의 비스(폴리하이드록시)설파이드류,

[0661] 2,2',4,4'-테트라하이드록시다이페닐에터 등의 비스(폴리하이드록시페닐)에터류,

[0662] 2,2',4,4'-테트라하이드록시다이페닐설폭사이드 등의 비스(폴리하이드록시페닐)설폭사이드류,

[0663] 2,2',4,4'-다이페닐설폰 등의 비스(폴리하이드록시페닐)설폰류,

[0664] 트리스(4-하이드록시페닐)메테인, 4,4',4"-트라이하이드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트라이페닐메테인, 4,4'-3",4"-테트라하이드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트라이페닐메테인, 4-[비스(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)메틸]-2-메톡시-페놀, 4,4'-(3,4-다이올-벤질리덴)비스[2,6-다이메틸페놀], 4,4'-[(2-하이드록시-페닐)메틸렌]비스[2-사이클로헥실-5-메틸페놀, 4,4',2",3",4"-펜타하이드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트라이페닐메테인, 2,3,4,2',3',4'-헥사하이드록시-5,5'-다이아세틸트라이페닐메테인, 2,3,4,2',3',4',3",4"-옥타하이드록시-5,5'-다이아세틸트라이페닐메테인, 2,4,6,2',4',6'-헥사하이드록시-5,5'-다이프로피오닐트라이페닐메테인 등의 폴리하이드록시트라이페닐메테인류, 4,4'-(페닐메틸렌)비스페놀, 4,4'-(1-페닐-에틸리덴)비스[2-메틸페놀], 4,4',4"-에틸리덴-트리스페놀 등의 폴리하이드록시트라이페닐에테인류,

[0665] 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스파이로바이-인데인-5,6,5',6'-테트롤, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스파이로바이-인데인-5,6,7,5',6',7'-헥소올, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스파이로바이-인데인-4,5,6,4',5',6'-헥소올, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스파이로바이-인데인-4,5,6,5',6',7'-헥소올 등의 폴리하이드록시스파이로바이인데인류, 2,4,4-트라이메틸-2',4',7'-트라이하이드록시플라반 등의 폴리하이드록시플라반류,

[0666] 3,3-비스(3,4-다이하이드록시페닐)프탈라이드, 3,3-비스(2,3,4-트라이하이드록시페닐)프탈라이드, 3',4',5',6'-테트라하이드록시스파이로[프탈라이드-3,9'-잔텐] 등의 폴리하이드록시프탈라이드류, 모린, 케르세틴, 루틴 등의 플라보노 색소류,

[0667] α,α',α"-트리스(4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(3,5-다이에틸-4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(3,5-다이n-프로필-4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(3,5-다이아이소프로필-4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(3,5-다이n-뷰틸-4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(3-메틸-4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(3-메톡시-4-하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, α,α',α"-트리스(2,4-다이하이드록시페닐)1,3,5-트라이아이소프로필벤젠, 1,3,5-트리스(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐싸이오메틸)메시틸렌, 1-[α-메틸-α-(4'-하이드록시페닐)에틸]-4-[α,α'-비스(4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[α-메틸(4'-하이드록시페닐)에틸]-3-[α,α'-비스(4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[α-메틸-α-(3',5'-다이메틸-4'-하이드록시페닐)에틸]-4-[α,α'-비스(3",5"-다이메틸-4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[α-메틸(3'-메틸-4'-하이드록시페닐)에틸]-4-[α',α'-비스(3"-메틸-4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[α-메틸-α-(3'-메톡시-4'-하이드록시페닐)에틸]-4-[α',α'-비스(3"-메톡시-4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[α-메틸-α-(2',4'-다이하이드록시페닐)에틸]-4-[α',α'-비스(4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠, 1-[α-메틸(2',4'-다이하이드록시페닐)에틸]-3-[α',α'-비스(4"-하이드록시페닐)에틸]벤젠 등의 일본 공개특허공보 평4-253058에 기재된 폴리하이드록시 화합물, α,α,α',α',α",α"-헥사키스-(4-하이드록시페닐)-1,3,5-트라이에틸벤젠 등의 일본 공개특허공보 평5-224410호에 기재된 폴리하이드록시 화합물, 1,2,2,3-테트라(p-하이드록시페닐)프로페인, 1,3,3,5-테트라(p-하이드록시페닐)펜테인 등의 일본 공개특허공보 평5-303200호, EP-530148에 기재된 폴리(하이드록시페닐)알케인류,

[0668] p-비스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)벤젠, p-비스(2,4,6-트라이하이드록시벤조일)벤젠, m-비스(2,3,4-트라이

하이드록시벤조일)벤젠, m-비스(2,4,6-트라이하이드록시벤조일)벤젠, p-비스(2,5-다이하이드록시-3-브로민벤조일)벤젠, p-비스(2,3,4-트라이하이드록시-5-메틸벤조일)벤젠, p-비스(2,3,4-트라이하이드록시-5-메톡시벤조일)벤젠, p-비스(2,3,4-트라이하이드록시-5-나이트로벤조일)벤젠, p-비스(2,3,4-트라이하이드록시-5-사이아노벤조일)벤젠, 1,3,5-트리스(2,5-다이하이드록시벤조일)벤젠, 1,3,5-트리스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)벤젠, 1,2,3-트리스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)벤젠, 1,2,4-트리스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)벤젠, 1,2,4,5-테트라키스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)벤젠, α,α'-비스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)p-자일렌, α,α',α'-트리스(2,3,4-트라이하이드록시벤조일)메실렌,

[0669] 2,6-비스-(2-하이드록시-3,5-다이메틸벤질)-p-크레졸, 2,6-비스-(2-하이드록시-5'-메틸벤질)-p-크레졸, 2,6-비스-(2,4,6-트라이하이드록시벤질)-p-크레졸, 2,6-비스-(2,3,4-트라이하이드록시벤질)-p-크레졸, 2,6-비스(2,3,4-트라이하이드록시벤질)-3,5-다이메틸-페놀, 4,6-비스-(4-하이드록시-3,5-다이메틸벤질)-파이로갈롤, 2,6-비스-(4-하이드록시-3,5-다이메틸벤질)-1,3,4-트라이하이드록시-페놀, 4,6-비스-(2,4,6-트라이하이드록시벤질)-2,4-다이메틸-페놀, 4,6-비스-(2,3,4-트라이하이드록시벤질)-2,5-다이메틸-페놀, 2,6-비스-(4-하이드록시벤질)-p-크레졸, 2,6-비스(4-하이드록시벤질)-4-사이클로헥실페놀, 2,6-비스(4-하이드록시-3-메틸벤질)-p-크레졸, 2,6-비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸벤질)-p-크레졸, 2,6-비스(4-하이드록시-2,5-다이메틸벤질)-p-크레졸, 2,6-비스(4-하이드록시-3-메틸벤질)-4-페닐-페놀, 2,2',6,6'-테트라키스[(4-하이드록시페닐)메틸]-4,4'-메틸렌다이페놀, 2,2',6,6'-테트라키스[(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)메틸]-4,4'-메틸렌다이페놀, 2,2',6,6'-테트라키스[(4-하이드록시-3-메틸페닐)메틸]-4,4'-메틸렌다이페놀, 2,2'-비스[(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)메틸]6,6'-다이메틸-4,4'-메틸렌다이페놀, 2,2',3,3'-테트라하이드로-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스파이로바이(1H-인덴)-5,5',6,6',7,7'헥산올, 비스(4-하이드록시-3,5-다이메틸페닐)-(4-하이드록시-3-메톡시페닐)메테인 등을 들 수 있다.

[0670] 또, 노볼락 수지 등 페놀 수지의 저핵체를 이용할 수도 있다.

[0671] 나프토퀴논다이아자이드설폰산으로서는, 6-다이아조5,6-다이하이드로-5-옥소-1-나프탈렌설폰산, 1,2-나프토퀴논-(2)-다이아조-5-설폰산 등을 들 수 있으며, 이들은 혼합하여 이용해도 된다.

[0672] 하이드록시 화합물의 나프토퀴논다이아자이드설폰산 에스터의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 나프토퀴논다이아자이드설폰산을 클로르설폰산 또는 염화 싸이오닐로 설폰일 클로라이드로 하고, 얻어진 나프토퀴논다이아자이드설폰일 클로라이드와, 하이드록시 화합물을 축합 반응시킴으로써 얻어진다.

[0673] 예를 들면, 하이드록시 화합물과 나프토퀴논다이아자이드설폰일 클로라이드의 소정량을 다이옥세인, 아세톤, 또는 테트라하이드로퓨란 등의 용매 중에 있어서, 트라이에틸아민 등의 염기성 촉매의 존재하에서 반응시켜 에스터화를 행하고, 얻어진 생성물을 수세, 건조함으로써 얻을 수 있다.

[0674] 나프토퀴논다이아자이드설폰산 에스터에 있어서의 에스터화율은, 특별히 한정되지 않지만, 10% 이상인 것이 바람직하고, 20% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또 상기 에스터화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100%여도 된다.

[0675] 상기 에스터화율은, 하이드록시 화합물이 갖는 하이드록시기 중, 에스터화된 기의 비율로서, ^{1}H-NMR 등에 의하여 확인할 수 있다.

[0676] 그 외, 광흡수제로서, 일본 공개특허공보 2019-206689호의 단락 0088~0108에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0677] <그 외의 첨가제>

[0678] 본 발명의 수지 조성물은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 필요에 따라, 각종 첨가물, 예를 들면, 계면활성제, 고급 지방산 유도체, 열중합 개시제, 무기 입자, 자외선 흡수제, 유기 타이타늄 화합물, 산화 방지제, 광산발생제, 응집 방지제, 페놀계 화합물, 다른 고분자 화합물, 가소제 및 그 외의 조제류(예를 들면, 소포제, 난연제 등) 등을 포함하고 있어도 된다. 그 외, 본 발명의 수지 조성물은, 유레아 화합물, 카보다이이미드 화합물 또는 아이소유레아 화합물을 포함해도 된다. 이들 성분을 적절히 함유시킴으로써, 막 물성 등의 성질을 조정할 수 있다. 이들 성분은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2012-003225호의 단락 번호 0183 이후(대응하는 미국 특허출원 공개공보 제2013/0034812호의 단락 번호 0237)의 기재, 일본 공개특허공보 2008-250074호의 단락 번호 0101~0104, 0107~0109 등의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 이들 첨가제를 배합하는 경우, 그 합계 함유량은 본 발명의 수지 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0679] 이들 다른 첨가제로서는, 국제 공개공보 제2022/145355호의 단락 0316~00358에 기재된 화합물을 들 수 있다. 상기 기재는 본 명세서에 원용된다.

[0680] <수지 조성물의 특성>

[0681] 본 발명의 수지 조성물의 점도는, 수지 조성물의 고형분 농도에 의하여 조정할 수 있다. 도포막 두께의 관점에서, 1,000㎟/s~12,000㎟/s가 바람직하고, 2,000㎟/s~10,000㎟/s가 보다 바람직하며, 2,500㎟/s~8,000㎟/s가 더 바람직하다. 상기 범위이면, 균일성이 높은 도포막을 얻는 것이 용이해진다. 1,000㎟/s 이상이면, 예를 들면 재배선용 절연막으로서 필요해지는 막두께로 도포하는 것이 용이하고, 12,000㎟/s 이하이면, 도포면상(狀)이 우수한 도막이 얻어진다.

[0682] <수지 조성물의 함유 물질에 대한 제한>

[0683] 본 발명의 수지 조성물의 함수율은, 2.0질량% 미만인 것이 바람직하고, 1.5질량% 미만인 것이 보다 바람직하며, 1.0질량% 미만인 것이 더 바람직하다. 2.0% 미만이면, 수지 조성물의 보존 안정성이 향상된다.

[0684] 수분의 함유량을 유지하는 방법으로서는, 보관 조건에 있어서의 습도의 조정, 보관 시의 수용 용기의 공극률 저감 등을 들 수 있다.

[0685] 본 발명의 수지 조성물의 금속 함유량은, 절연성의 관점에서, 5질량ppm(parts per million) 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 금속으로서는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 구리, 크로뮴, 니켈 등을 들 수 있지만, 유기 화합물과 금속의 착체로서 포함되는 금속은 제외한다. 금속을 복수 포함하는 경우는, 이들 금속의 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0686] 또, 본 발명의 수지 조성물에 의도치 않게 포함되는 금속 불순물을 저감시키는 방법으로서는, 본 발명의 수지 조성물을 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 본 발명의 수지 조성물을 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하거나, 장치 내를 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 라이닝하여 컨태미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.

[0687] 본 발명의 수지 조성물은, 반도체 재료로서의 용도를 고려하면, 할로젠 원자의 함유량이, 배선 부식성의 관점에서, 500질량ppm 미만이 바람직하고, 300질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 200질량ppm 미만이 더 바람직하다. 그 중에서도, 할로젠 이온의 상태로 존재하는 것은, 5질량ppm 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 할로젠 원자로서는, 염소 원자 및 브로민 원자를 들 수 있다. 염소 원자 및 브로민 원자, 또는 염소 이온 및 브로민 이온의 합계가 각각 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0688] 할로젠 원자의 함유량을 조절하는 방법으로서는, 이온 교환 처리 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0689] 본 발명의 수지 조성물의 수용 용기로서는 종래 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 수용 용기로서는, 원재료나 본 발명의 수지 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6종 6층의 수지로 구성된 다층 보틀이나, 6종의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다.

[0690] <수지 조성물의 경화물>

[0691] 본 발명의 수지 조성물을 경화함으로써, 수지 조성물의 경화물을 얻을 수 있다.

[0692] 본 발명의 경화물은, 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물이다.

[0693] 수지 조성물의 경화는 가열에 의한 것인 것이 바람직하고, 가열 온도가 120℃~400℃가 보다 바람직하며, 140℃~380℃가 더 바람직하고, 170℃~350℃가 특히 바람직하다. 수지 조성물의 경화물의 형태는, 특별히 한정되지 않으며, 필름상, 봉상, 구상, 펠릿상 등, 용도에 맞추어 선택할 수 있다. 본 발명에 있어서, 경화물은, 필름상인 것이 바람직하다. 수지 조성물의 패턴 가공에 의하여, 벽면에 대한 보호막의 형성, 도통(導通)을 위한 바이어 홀(via hole) 형성, 임피던스나 정전 용량 혹은 내부 응력의 조정, 방열 기능 부여 등, 용도에 맞추어, 이 경화물의 형상을 선택할 수도 있다. 경화물(경화물로 이루어지는 막)의 막두께는, 0.5μm 이상 150μm 이하인 것이 바람직하다.

[0694] 본 발명의 수지 조성물을 경화했을 때의 수축률은, 50% 이하가 바람직하고, 45% 이하가 보다 바람직하며, 40% 이하가 더 바람직하다. 여기에서, 수축률은, 수지 조성물의 경화 전후의 체적 변화의 백분율을 가리키며, 하기

의 식으로부터 산출할 수 있다.

[0695] 수축률[%]=100-(경화 후의 체적÷경화 전의 체적)×100

[0696] <수지 조성물의 경화물의 특성>

[0697] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 이미드화 반응률은, 70% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하며, 90% 이상이 더 바람직하다. 70% 이상이면, 기계 특성이 우수한 경화물이 되는 경우가 있다.

[0698] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 파단 신도는, 30% 이상이 바람직하고, 40% 이상이 보다 바람직하며, 50% 이상이 더 바람직하다.

[0699] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도(Tg)는, 180℃ 이상인 것이 바람직하고, 210℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 230℃ 이상인 것이 더 바람직하다.

[0700] <수지 조성물의 조제>

[0701] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 각 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정은 없으며, 종래 공지의 방법으로 행할 수 있다.

[0702] 혼합 방법으로서는, 교반 날개에 의한 혼합, 볼 밀에 의한 혼합, 탱크를 회전시키는 혼합 등을 들 수 있다.

[0703] 혼합 중의 온도는 10~30℃가 바람직하고, 15~25℃가 보다 바람직하다.

[0704] 본 발명의 수지 조성물 중의 먼지나 미립자 등의 이물을 제거할 목적으로, 필터를 이용한 여과를 행하는 것이 바람직하다. 필터 구멍 직경은, 예를 들면 5μm 이하가 바람직하고, 1μm 이하가 보다 바람직하며, 0.5μm 이하가 더 바람직하고, 0.1μm 이하가 보다 더 바람직하다. 필터의 재질은, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론이 바람직하다. 필터의 재질이 폴리에틸렌인 경우는 HDPE(고밀도 폴리에틸렌)인 것이 보다 바람직하다. 필터는, 유기 용제로 미리 세정한 것을 이용해도 된다. 필터 여과 공정에서는, 복수 종의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 종의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 또는 재질이 상이한 필터를 조합하여 사용해도 된다. 접속 양태로서는, 예를 들면, 1단째로서 구멍 직경 1μm의 HDPE 필터를, 2단째로서 구멍 직경 0.2μm의 HDPE 필터를, 직렬로 접속한 양태를 들 수 있다. 또, 각종 재료를 복수 회 여과해도 된다. 복수 회 여과하는 경우는, 순환 여과여도 된다. 또, 가압하여 여과를 행해도 된다. 가압하여 여과를 행하는 경우, 가압하는 압력은 예를 들면 0.01MPa 이상 1.0MPa 이하가 바람직하고, 0.03MPa 이상 0.9MPa 이하가 보다 바람직하며, 0.05MPa 이상 0.7MPa 이하가 더 바람직하고, 0.05MPa 이상 0.5MPa 이하가 보다 더 바람직하다.

[0705] 필터를 이용한 여과 외에, 흡착재를 이용한 불순물의 제거 처리를 행해도 된다. 필터 여과와 흡착재를 이용한 불순물 제거 처리를 조합해도 된다. 흡착재로서는, 공지의 흡착재를 이용할 수 있다. 예를 들면, 실리카젤, 제올라이트 등의 무기계 흡착재, 활성탄 등의 유기계 흡착재를 들 수 있다.

[0706] 필터를 이용한 여과 후, 보틀에 충전한 수지 조성물을 감압하에 두고, 탈기하는 공정을 실시해도 된다.

[0707] (경화물의 제조 방법)

[0708] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0709] 경화물의 제조 방법은, 상기 막 형성 공정, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정, 및, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0710] 경화물의 제조 방법은, 상기 막 형성 공정, 상기 노광 공정, 상기 현상 공정, 및, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 가열하는 가열 공정 및 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0711] 또, 경화물의 제조 방법은, 상기 막 형성 공정, 및, 상기 막을 가열하는 공정을 포함하는 것도 바람직하다.

[0712] 이하, 각 공정의 상세에 대하여 설명한다.

[0713] <막 형성 공정>

[0714] 본 발명의 수지 조성물은, 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정에 이용할 수 있다.

[0715] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0716] 〔기재〕

[0717] 기재의 종류는, 용도에 따라 적절히 정할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 기재로서는, 예를 들면, 실리콘, 질화 실리콘, 폴리실리콘, 산화 실리콘, 어모퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기재, 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성(磁性)막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기재(예를 들면, 금속으로 형성된 기재, 및, 금속층이 예를 들면 도금이나 증착 등에 의하여 형성된 기재 중 어느 것이어도 된다), 종이, SOG(Spin On Glass), TFT(박막 트랜지스터) 어레이 기재, 몰드 기재, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전극판 등을 들 수 있다. 기재는, 특히, 반도체 제작 기재가 바람직하고, 실리콘 기재, Cu 기재 및 몰드 기재가 보다 바람직하다.

[0718] 이들 기재에는 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 등에 의한 밀착층이나 산화층 등의 층이 표면에 마련되어 있어도 된다.

[0719] 기재의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 원형상이어도 되고, 직사각형상이어도 된다.

[0720] 기재의 사이즈는, 원형상이면, 예를 들면 직경이 100~450㎜가 바람직하고, 200~450㎜가 보다 바람직하다. 직사각형상이면, 예를 들면 단변의 길이가 100~1000㎜가 바람직하고, 200~700㎜가 보다 바람직하다.

[0721] 기재로서는, 예를 들면 판상, 바람직하게는 패널상의 기재(기판)가 이용된다.

[0722] 수지층(예를 들면, 경화물로 이루어지는 층)의 표면이나 금속층의 표면에 수지 조성물을 적용하여 막을 형성하는 경우는, 수지층이나 금속층이 기재가 된다.

[0723] 수지 조성물을 기재 상에 적용하는 수단으로서는, 도포가 바람직하다.

[0724] 적용하는 수단으로서는, 구체적으로는, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비어 코트법, 익스트루전 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 막의 두께의 균일성의 관점에서, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 또는, 잉크젯법이 바람직하고, 막의 두께의 균일성의 관점 및 생산성의 관점에서 스핀 코트법 및 슬릿 코트법이 보다 바람직하다. 적용하는 수단에 따라 수지 조성물의 고형분 농도나 도포 조건을 조정함으로써, 원하는 두께의 막을 얻을 수 있다. 또, 기재의 형상에 따라서도 도포 방법을 적절히 선택할 수 있으며, 웨이퍼 등의 원형 기재이면 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하고, 직사각형 기재이면 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하다. 스핀 코트법의 경우는, 예를 들면, 500~3,500rpm의 회전수로, 10초~3분 정도 적용할 수 있다.

[0725] 또, 미리 가지지체 상에 상기 부여 방법에 의하여 부여하여 형성한 도막을, 기재 상에 전사(轉寫)하는 방법을 적용할 수도 있다.

[0726] 전사 방법에 관해서는 일본 공개특허공보 2006-023696호의 단락 0023, 0036~0051이나, 일본 공개특허공보 2006-047592호의 단락 0096~0108에 기재된 제작 방법을 적합하게 이용할 수 있다.

[0727] 또, 기재의 단부(端部)에 있어서 여분의 막의 제거를 행하는 공정을 행해도 된다. 이와 같은 공정의 예에는, 에지 비드 린스(EBR), 백 린스 등을 들 수 있다.

[0728] 수지 조성물을 기재에 도포하기 전에 기재에 다양한 용제를 도포하여, 기재의 젖음성을 향상시킨 후에 수지 조성물을 도포하는 프리웨트 공정을 채용해도 된다.

[0729] <건조 공정>

[0730] 상기 막은, 막 형성 공정(층 형성 공정) 후에, 용제를 제거하기 위하여, 형성된 막(층)을 건조하는 공정(건조 공정)에 제공되어도 된다.

[0731] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 건조하는 건조 공정을 포함해도 된다.

[0732] 상기 건조 공정은 막 형성 공정 후, 노광 공정 전에 행해지는 것이 바람직하다.

[0733] 건조 공정에 있어서의 막의 건조 온도는 50~150℃가 바람직하고, 70℃~130℃가 보다 바람직하며, 90℃~110℃가 더 바람직하다. 또, 감압에 의하여 건조를 행해도 된다. 건조 시간으로서는, 30초~20분이 예시되며, 1분~10분이 바람직하고, 2분~7분이 보다 바람직하다.

[0734] <노광 공정>

[0735] 상기 막은, 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정에 제공되어도 된다.

[0736] 경화물의 제조 방법은, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정을 포함해도 된다.

[0737] 선택적으로 노광한다란, 막의 일부를 노광하는 것을 의미하고 있다. 또, 선택적으로 노광함으로써, 막에는 노광된 영역(노광부)과 노광되어 있지 않은 영역(비노광부)이 형성된다.

[0738] 노광량은, 본 발명의 수지 조성물을 경화할 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 파장 365nm에서의 노광 에너지 환산으로 50~10,000mJ/cm^2가 바람직하고, 200~8,000mJ/cm^2가 보다 바람직하다.

[0739] 노광 파장은, 190~1,000nm의 범위에서 적절히 정할 수 있고, 240~550nm가 바람직하다.

[0740] 노광 파장은, 광원과의 관계로 말하면, (1) 반도체 레이저(파장 830nm, 532nm, 488nm, 405nm, 375nm, 355nm etc.), (2) 메탈할라이드 램프, (3) 고압 수은등, g선(파장 436nm), h선(파장 405nm), i선(파장 365nm), 브로드(g, h, i선의 3파장), (4) 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), F_2 엑시머 레이저(파장 157nm), (5) 극자외선; EUV(파장 13.6nm), (6) 전자선, (7) YAG 레이저의 제2 고조파 532nm, 제3 고조파 355nm 등을 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물에 대해서는, 특히 고압 수은등에 의한 노광이 바람직하고, 노광 감도의 관점에서, i선에 의한 노광이 보다 바람직하다.

[0741] 노광의 방식은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 막의 적어도 일부가 노광되는 방식이면 되지만, 포토마스크를 사용한 노광, 레이저 다이렉트 이미징법에 의한 노광 등을 들 수 있다.

[0742] <노광 후 가열 공정>

[0743] 상기 막은, 노광 후에 가열하는 공정(노광 후 가열 공정)에 제공되어도 된다.

[0744] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 가열하는 노광 후 가열 공정을 포함해도 된다.

[0745] 노광 후 가열 공정은, 노광 공정 후, 현상 공정 전에 행할 수 있다.

[0746] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 온도는, 50℃~140℃가 바람직하고, 60℃~120℃가 보다 바람직하다.

[0747] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 시간은, 30초간~300분간이 바람직하고, 1분간~10분간이 보다 바람직하다.

[0748] 노광 후 가열 공정에 있어서의 승온 속도는, 가열 개시 시의 온도로부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분이 바람직하고, 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 3~10℃/분이 더 바람직하다.

[0749] 또, 승온 속도는 가열 도중에 적절히 변경해도 된다.

[0750] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서는, 특별히 한정되지 않으며, 공지의 핫플레이트, 오븐, 적외선 히터 등을 이용할 수 있다.

[0751] 또, 가열 시에, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기하에서 행하는 것도 바람직하다.

[0752] <현상 공정>

[0753] 노광 후의 상기 막은, 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정에 제공되어도 된다.

[0754] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함해도 된다.

[0755] 현상을 행함으로써, 막의 노광부 및 비노광부 중 일방이 제거되어, 패턴이 형성된다.

[0756] 여기에서, 막의 비노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 네거티브형 현상이라고 하며, 막의 노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 포지티브형 현상이라고 한다.

[0757] 〔현상액〕

[0758] 현상 공정에 있어서 이용되는 현상액으로서는, 알칼리 수용액, 또는, 유기 용제를 포함하는 현상액을 들 수 있다.

[0759] 현상액이 알칼리 수용액인 경우, 알칼리 수용액이 포함할 수 있는 염기성 화합물로서는, 무기 알칼리류, 제1급 아민류, 제2급 아민류, 제3급 아민류, 제4급 암모늄염을 들 수 있으며, TMAH(테트라메틸암모늄하이드록사이드), 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 수산화 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 다이에틸아민, 다이-n-뷰틸아민, 트라이에틸아민, 메틸다이에틸아민, 다이메틸에탄올아민, 트라이에탄올아민, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄하이드록사이드, 테트라펜틸암모늄하이드록사이드, 테트라헥실암모늄하이드록사이드, 테트라옥틸암모늄하이드록사이드, 에틸트라이메틸암모늄하이드록사이드, 뷰틸트라이메틸암모늄하이드록사이드, 메틸트라이아밀암모늄하이드록사이드, 다이뷰틸다이펜틸암모늄하이드록사이드, 다이메틸비스(2-하이드록시에틸)암모늄하이드록사이드, 트라이메틸페닐암모늄하이드록사이드, 트라이메틸벤질암모늄하이드록사이드, 트라이에틸벤질암모늄하이드록사이드, 피롤, 피페리딘이 바람직하고, 보다 바람직하게는 TMAH이다. 현상액에 있어서의 염기성 화합물의 함유량은, 현상액 전체 질량 중 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.1~5질량%가 보다 바람직하며, 0.3~3질량%가 더 바람직하다.

[0760] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제로서는, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0387에 기재된 화합물을 이용할 수 있다. 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 펜탄올, 옥탄올, 다이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 메틸아이소뷰틸카비놀, 트라이에틸렌글라이콜 등, 아마이드류로서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 다이메틸폼아마이드 등도 적합하게 들 수 있다.

[0761] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 사이클로펜탄온, γ-뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 및, 사이클로헥산온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 현상액이 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ-뷰티로락톤 및 다이메틸설폭사이드로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 현상액이 보다 바람직하며, 사이클로펜탄온을 포함하는 현상액이 특히 바람직하다.

[0762] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 현상액의 전체 질량에 대한 유기 용제의 함유량은, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 상기 함유량은, 100질량%여도 된다.

[0763] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 현상액은 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 더 포함해도 된다. 현상액 중의 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방이 패턴에 침투함으로써, 패턴의 파단 신도 등의 성능이 향상되는 경우가 있다.

[0764] 염기성 화합물로서는, 경화 후의 막에 잔존한 경우의 신뢰성(경화물을 더 가열한 경우의 기재와의 밀착성)의 관점에서는, 유기 염기가 바람직하다.

[0765] 염기성 화합물로서는, 아미노기를 갖는 염기성 화합물이 바람직하며, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염, 3급 아마이드 등이 바람직하지만, 이미드화 반응을 촉진시키기 위해서는, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민 또는 암모늄염이 바람직하고, 2급 아민, 3급 아민 또는 암모늄염이 보다 바람직하며, 2급 아민 또는 3급 아민이 더 바람직하고, 3급 아민이 특히 바람직하다.

[0766] 염기성 화합물로서는, 경화물의 기계 특성(파단 신도)의 관점에서는, 경화막(얻어지는 경화물) 중에 잔존하기 어려운 것이 바람직하고, 환화의 촉진의 관점에서는, 기화 등에 의하여, 가열 전에 잔존량이 감소하기 어려운 것인 것이 바람직하다.

[0767] 따라서, 염기성 화합물의 비점은, 상압(101,325Pa)에서 30℃~350℃가 바람직하고, 80℃~270℃가 보다 바람직하며, 100℃~230℃가 더 바람직하다.

[0768] 염기성 화합물의 비점은, 현상액에 포함되는 유기 용제의 비점으로부터 20℃를 감산한 온도보다 높은 것이 바람직하고, 현상액에 포함되는 유기 용제의 비점보다 높은 것이 보다 바람직하다.

[0769] 예를 들면, 유기 용제의 비점이 100℃인 경우, 사용되는 염기성 화합물은, 비점이 80℃ 이상이 바람직하고, 비점이 100℃ 이상이 보다 바람직하다.

[0770] 현상액은 염기성 화합물을 1종만 함유해도 되고, 2종 이상을 함유해도 된다.

[0771] 염기성 화합물의 구체예로서는, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 헥실아민, 도데실아민, 사이클로헥실아민, 사이클로헥실메틸아민, 사이클로헥실다이메틸아민, 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-다이메틸아닐린, 다이페닐아민, 피리딘, 뷰틸아민, 아이소뷰틸아민, 다이뷰틸아민, 트라

이뷰틸아민, 다이사이클로헥실아민, DBU(다이아자바이사이클로운데센), DABCO(1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인), N,N-다이아이소프로필에틸아민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄하이드록사이드, 에틸렌다이아민, 뷰테인다이아민, 1,5-다이아미노펜테인, N-메틸헥실아민, N-메틸다이사이클로헥실아민, 트라이옥틸아민, N-에틸에틸렌다이아민, N,N-다이에틸에틸렌다이아민, N,N,N',N'-테트라뷰틸-1,6-헥세인다이아민, 스페르미딘, 다이아미노사이클로헥세인, 비스(2-메톡시에틸)아민, 피페리딘, 메틸피페리딘, 다이메틸피페리딘, 피페라진, 트로판, N-페닐벤질아민, 1,2-다이아닐리노에테인, 2-아미노에탄올, 톨루이딘, 아미노페놀, 헥실아닐린, 페닐렌다이아민, 페닐에틸아민, 다이벤질아민, 피롤, N-메틸피롤, N,N,N,N-테트라메틸에틸렌다이아민, N,N,N,N-테트라메틸-1,3-프로페인다이아민 등을 들 수 있다.

[0772] 염기 발생제의 바람직한 양태는, 상술한 조성물에 포함되는 염기 발생제의 바람직한 양태와 동일하다. 특히, 염기 발생제는 열염기 발생제인 것이 바람직하다.

[0773] 현상액이 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 포함하는 경우, 염기성 화합물 또는 염기 발생제의 함유량은, 현상액의 전체 질량에 대하여, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.1질량% 이상이 바람직하다.

[0774] 염기성 화합물 또는 염기 발생제가 현상액이 이용되는 환경에서 고체인 경우, 염기성 화합물 또는 염기 발생제의 함유량은, 현상액의 전고형분에 대하여, 70~100질량%인 것도 바람직하다.

[0775] 현상액은 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 1종만 함유해도 되고, 2종 이상을 함유해도 된다. 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방이 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0776] 현상액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.

[0777] 다른 성분으로서는, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.

[0778] 〔현상액의 공급 방법〕

[0779] 현상액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 막이 형성된 기재를 현상액에 침지하는 방법, 기재 상에 형성된 막에 노즐을 이용하여 현상액을 공급하는 퍼들 현상, 또는, 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없으며, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.

[0780] 현상액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 현상액을 스트레이트 노즐로 공급하는 방법, 또는 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부에 대한 현상액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다.

[0781] 또, 현상액을 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하고, 스핀 건조 후에 재차 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하는 공정을 채용해도 되며, 이 공정을 복수 회 반복해도 된다.

[0782] 현상 공정에 있어서의 현상액의 공급 방법으로서는, 현상액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 현상액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 현상액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등을 들 수 있다.

[0783] 현상 시간으로서는, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 현상 시의 현상액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 10~45℃가 바람직하고, 18℃~30℃가 보다 바람직하다.

[0784] 현상 공정에 있어서, 현상액을 이용한 처리 후, 린스액에 의한 패턴의 세정(린스)을 더 행해도 된다. 또, 패턴 상에 접하는 현상액이 완전히 건조되지 않는 동안에 린스액을 공급하는 등의 방법을 채용해도 된다.

[0785] 〔린스액〕

[0786] 현상액이 알칼리 수용액인 경우, 린스액으로서는, 예를 들면 물을 이용할 수 있다. 현상액이 유기 용제를 포함하는 현상액인 경우, 린스액으로서는, 예를 들면, 현상액에 포함되는 용제와는 상이한 용제(예를 들면, 물, 현상액에 포함되는 유기 용제와는 상이한 유기 용제)를 이용할 수 있다.

[0787] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우의 유기 용제로서는, 상술한 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우에 있어서 예시한 유기 용제와 동일한 유기 용제를 들 수 있다.

[0788] 린스액에 포함되는 유기 용제는, 현상액에 포함되는 유기 용제와는 상이한 유기 용제인 것이 바람직하고, 현상

액에 포함되는 유기 용제보다, 패턴의 용해도가 작은 유기 용제가 보다 바람직하다.

[0789] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 유기 용제는, 사이클로펜탄온, γ-뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 사이클로헥산온, PGMEA, PGME가 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ-뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, PGMEA, PGME가 보다 바람직하며, 사이클로헥산온, PGMEA가 더 바람직하다.

[0790] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 린스액의 전체 질량에 대하여, 유기 용제는 50질량% 이상이 바람직하고, 70질량% 이상이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 더 바람직하다. 또, 린스액의 전체 질량에 대하여, 유기 용제는 100질량%여도 된다.

[0791] 린스액은 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 포함해도 된다.

[0792] 특별히 한정되지 않지만, 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 린스액이 유기 용제와 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 포함하는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.

[0793] 린스액에 포함되는 염기성 화합물 및 염기 발생제로서는, 상술한 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우에 포함해도 되는 염기성 화합물 및 염기 발생제로서 예시된 화합물을 들 수 있으며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0794] 린스액에 포함되는 염기성 화합물 및 염기 발생제는, 린스액에 있어서의 용제에 대한 용해도 등을 고려하여 선택하면 된다.

[0795] 린스액이 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 포함하는 경우, 염기성 화합물 또는 염기 발생제의 함유량은 린스액의 전체 질량에 대하여, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.1질량% 이상이 바람직하다.

[0796] 염기성 화합물 또는 염기 발생제가 린스액이 이용되는 환경에서 고체인 경우, 염기성 화합물 또는 염기 발생제의 함유량은, 린스액의 전고형분에 대하여, 70~100질량%인 것도 바람직하다.

[0797] 린스액이 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 포함하는 경우, 린스액은 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 1종만 함유해도 되고, 2종 이상을 함유해도 된다. 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방이 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0798] 린스액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.

[0799] 다른 성분으로서는, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.

[0800] 〔린스액의 공급 방법〕

[0801] 린스액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 기재를 린스액에 침지하는 방법, 기재에 액 융기에 의하여 린스액을 공급하는 방법, 기재에 린스액을 샤워로 공급하는 방법, 기재 상에 스트레이트 노즐 등의 수단에 의하여 린스액을 연속 공급하는 방법이 있다.

[0802] 린스액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 린스액을 샤워 노즐, 스트레이트 노즐, 스프레이 노즐 등으로 공급하는 방법이 있으며, 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부에 대한 린스액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없으며, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.

[0803] 즉, 린스 공정은, 린스액을 상기 노광 후의 막에 대하여 스트레이트 노즐에 의하여 공급, 또는, 연속 공급하는 공정인 것이 바람직하고, 린스액을 스프레이 노즐에 의하여 공급하는 공정인 것이 보다 바람직하다.

[0804] 린스 공정에 있어서의 린스액의 공급 방법으로서는, 린스액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 린스액이 대략 정지 상태에서 유지되는 공정, 기재 상에서 린스액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.

[0805] 린스 시간으로서는, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 린스 시의 린스액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 10~45℃가 바람직하고, 18℃~30℃가 보다 바람직하다.

[0806] 현상 공정에 있어서, 현상액을 이용한 처리 후, 또는, 린스액에 의한 패턴의 세정 후에, 처리액과 패턴을 접촉시키는 공정을 포함해도 된다. 또, 패턴 상에 접하는 현상액 또는 린스액이 완전히 건조되지 않은 상태에서 처리액을 공급하는 등의 방법을 채용해도 된다.

[0807] 상기 처리액으로서는, 물 및 유기 용제 중 적어도 일방과, 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 포함하는 처리액을 들 수 있다.

[0808] 상기 유기 용제, 및, 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방의 바람직한 양태는, 상술한 린스액에 있어서 이용되는 유기 용제, 및, 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방의 바람직한 양태와 동일하다.

[0809] 처리액의 패턴에 대한 공급 방법은, 상술한 린스액의 공급 방법과 동일한 방법을 이용할 수 있고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0810] 처리액에 있어서의 염기성 화합물 또는 염기 발생제의 함유량은, 처리액의 전체 질량에 대하여, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.1질량% 이상인 것이 바람직하다.

[0811] 또, 염기성 화합물 또는 염기 발생제가 처리액이 이용되는 환경에서 고체인 경우, 염기성 화합물 또는 염기 발생제의 함유량은, 처리액의 전고형분에 대하여, 70~100질량%인 것도 바람직하다.

[0812] 처리액이 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 포함하는 경우, 처리액은 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방을 1종만 함유해도 되고, 2종 이상을 함유해도 된다. 염기성 화합물 및 염기 발생제 중 적어도 일방이 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0813] <가열 공정>

[0814] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(린스 공정을 행하는 경우는, 린스 후의 패턴)은, 상기 현상에 의하여 얻어진 패턴을 가열하는 가열 공정에 제공되어도 된다.

[0815] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 가열하는 가열 공정을 포함해도 된다.

[0816] 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정을 행하지 않고 다른 방법으로 얻어진 패턴, 또는, 막 형성 공정에 의하여 얻어진 막을 가열하는 가열 공정을 포함해도 된다.

[0817] 가열 공정에 있어서, 폴리이미드 전구체 등의 수지는 환화되어 폴리이미드 등의 수지가 된다.

[0818] 또, 특정 수지, 또는 특정 수지 이외의 가교제에 있어서의 미반응의 가교성기의 가교 등도 진행된다.

[0819] 가열 공정에 있어서의 가열 온도(최고 가열 온도)로서는, 50~450℃가 바람직하고, 150~350℃가 보다 바람직하며, 150~250℃가 더 바람직하고, 160~250℃가 한층 바람직하며, 160~230℃가 특히 바람직하다.

[0820] 가열 공정은, 가열에 의하여, 상기 염기 발생제로부터 발생한 염기 등의 작용에 의하여, 상기 패턴 내에서 상기 폴리이미드 전구체의 환화 반응을 촉진시키는 공정인 것이 바람직하다.

[0821] 가열 공정에 있어서의 가열은, 가열 개시 시의 온도로부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하다. 상기 승온 속도는 2~10℃/분이 보다 바람직하고, 3~10℃/분이 더 바람직하다. 승온 속도를 1℃/분 이상으로 함으로써, 생산성을 확보하면서, 산 또는 용제의 과잉된 휘발을 방지할 수 있고, 승온 속도를 12℃/분 이하로 함으로써, 경화물의 잔존 응력을 완화할 수 있다.

[0822] 또한, 급속 가열 가능한 오븐의 경우, 가열 개시 시의 온도로부터 최고 가열 온도까지 1~8℃/초의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하고, 2~7℃/초가 보다 바람직하며, 3~6℃/초가 더 바람직하다.

[0823] 가열 개시 시의 온도는, 20℃~150℃가 바람직하고, 20℃~130℃가 보다 바람직하며, 25℃~120℃가 더 바람직하다. 가열 개시 시의 온도는, 최고 가열 온도까지 가열하는 공정을 개시할 때의 온도를 말한다. 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물을 기재 상에 적용한 후, 건조시키는 경우, 이 건조 후의 막(층)의 온도이며, 예를 들면, 수지 조성물에 포함되는 용제의 비점보다, 30~200℃ 낮은 온도부터 승온시키는 것이 바람직하다.

[0824] 가열 시간(최고 가열 온도에서의 가열 시간)은, 5~360분이 바람직하고, 10~300분이 보다 바람직하며, 15~240분이 더 바람직하다.

[0825] 특히 다층의 적층체를 형성하는 경우, 층간의 밀착성의 관점에서, 가열 온도는 30℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상이 보다 바람직하며, 100℃ 이상이 더 바람직하고, 120℃ 이상이 특히 바람직하다.

[0826] 상기 가열 온도의 상한은, 350℃ 이하가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하며, 240℃ 이하가 더 바람직하다.

[0827] 가열은 단계적으로 행해도 된다. 예로서, 25℃부터 120℃까지 3℃/분으로 승온하고, 120℃에서 60분 유지하며, 120℃부터 180℃까지 2℃/분으로 승온하고, 180℃에서 120분 유지하는 것과 같은 공정을 행해도 된다. 또, 미국 특허공보 제9159547호에 기재된 바와 같이 자외선을 조사하면서 처리하는 것도 바람직하다. 이와 같은 전처리 공정에 의하여 막의 특성을 향상시키는 것이 가능하다. 전처리 공정은 10초간~2시간 정도의 짧은 시간으로 행하면 되고, 15초~30분간이 보다 바람직하다. 전처리 공정은 2단계 이상의 스텝으로 해도 되고, 예를 들면 100~150℃의 범위에서 1단계째의 전처리 공정을 행하고, 그 후에 150~200℃의 범위에서 2단계째의 전처리 공정을 행해도 된다.

[0828] 또한, 가열 후 냉각해도 되고, 이 경우의 냉각 속도로서는, 1~5℃/분인 것이 바람직하다.

[0829] 가열 공정은, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내거나, 감압하에서 행하는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것이 특정 수지의 분해를 방지하는 관점에서 바람직하다. 산소 농도는, 50ppm(체적비) 이하가 바람직하고, 20ppm(체적비) 이하가 보다 바람직하다.

[0830] 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 핫플레이트, 적외로(赤外爐), 전열식 오븐, 열풍식 오븐, 적외선 오븐 등을 들 수 있다.

[0831] <현상 후 노광 공정>

[0832] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(린스 공정을 행하는 경우는, 린스 후의 패턴)은, 상기 가열 공정 대신에, 또는, 상기 가열 공정에 더하여, 현상 공정 후의 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정에 제공되어도 된다.

[0833] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정을 포함해도 된다. 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정을 포함해도 되고, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정의 일방만을 포함해도 된다.

[0834] 현상 후 노광 공정에 있어서는, 예를 들면, 광염기 발생제의 감광에 의하여 폴리이미드 전구체 등의 환화가 진행되는 반응이나, 광산발생제의 감광에 의하여 산분해성기의 탈리가 진행되는 반응 등을 촉진시킬 수 있다.

[0835] 현상 후 노광 공정에 있어서는, 현상 공정에 있어서 얻어진 패턴의 적어도 일부가 노광되면 되지만, 상기 패턴의 전부가 노광되는 것이 바람직하다.

[0836] 현상 후 노광 공정에 있어서의 노광량은, 감광성 화합물이 감도를 갖는 파장에 있어서의 노광 에너지 환산으로, 50~20,000mJ/cm^2가 바람직하고, 100~15,000mJ/cm^2가 보다 바람직하다.

[0837] 현상 후 노광 공정은, 예를 들면, 상술한 노광 공정에 있어서의 광원을 이용하여 행할 수 있으며, 브로드밴드광을 이용하는 것이 바람직하다.

[0838] <금속층 형성 공정>

[0839] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방에 제공된 것이 바람직하다)은, 패턴 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정에 제공되어도 된다.

[0840] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방에 제공된 것이 바람직하다) 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0841] 금속층으로서는, 특별히 한정 없이, 기존의 금속종을 사용할 수 있으며, 구리, 알루미늄, 니켈, 바나듐, 타이타늄, 크로뮴, 코발트, 금, 텅스텐, 주석, 은 및 이들 금속을 포함하는 합금이 예시되고, 구리 및 알루미늄이 보다 바람직하며, 구리가 더 바람직하다.

[0842] 금속층의 형성 방법은, 특별히 한정 없이, 기존의 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 2007-157879호, 일본 공표특허공보 2001-521288호, 일본 공개특허공보 2004-214501호, 일본 공개특허공보 2004-101850호, 미국 특허공보 제7888181B2, 미국 특허공보 제9177926B2에 기재된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 포토리소그래피, PVD(물리 증착법), CVD(화학 기상 성장법), 리프트 오프, 전해 도금, 무전해 도금, 에칭, 인쇄, 및 이들을 조합한 방법 등이 생각된다. 보다 구체적으로는, 스퍼터링, 포토리소그래피 및 에칭을 조합한 패터닝 방법, 포토리소그래피와 전해 도금을 조합한 패터닝 방법을 들 수 있다. 도금의 바람직한 양태로서는, 황산 구리나 사이안화 구리 도금액을 이용한 전해 도금을 들 수 있다.

[0843] 금속층의 두께로서는, 가장 후육(厚肉)의 부분에서, 0.01~50μm가 바람직하고, 1~10μm가 보다 바람직하다.

[0844] <용도>

[0845] 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 경화물의 적용 가능한 분야로서는, 전자 디바이스의 절연막, 재배선층용 층간 절연막, 스트레스 버퍼막 등을 들 수 있다. 그 외, 밀봉 필름, 기판 재료(플렉시블 프린트 기판의 베이스 필름이나 커버레이, 층간 절연막), 또는 상기와 같은 실장 용도의 절연막을 에칭으로 패턴 형성하는 것 등을 들 수 있다. 이들 용도에 대해서는, 예를 들면, 사이언스&테크놀로지(주) "폴리이미드의 고기능화와 응용 기술" 2008년 4월, 가키모토 마사아키/감수, CMC 테크니컬 라이브러리 "폴리이미드 재료의 기초와 개발" 2011년 11월 발행, 일본 폴리이미드·방향족계 고분자 연구회/편 "최신 폴리이미드 기초와 응용" 엔·티·에스, 2010년 8월 등을 참조할 수 있다.

[0846] 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 본 발명의 경화물은, 오프셋 판면 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품의 에칭으로의 사용, 일렉트로닉스, 특히, 마이크로일렉트로닉스에 있어서의 보호 래커 및 유전층의 제조 등에도 이용할 수도 있다.

[0847] (적층체, 및, 적층체의 제조 방법)

[0848] 본 발명의 적층체란, 본 발명의 경화물로 이루어지는 층을 복수 층 갖는 구조체를 말한다.

[0849] 적층체는, 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하는 적층체이며, 3층 이상 적층한 적층체로 해도 된다.

[0850] 상기 적층체에 포함되는 2층 이상의 상기 경화물로 이루어지는 층 중, 적어도 하나가 본 발명의 경화물로 이루어지는 층이며, 경화물의 수축, 또는, 상기 수축에 따른 경화물의 변형 등을 억제하는 관점에서는, 상기 적층체에 포함되는 모든 경화물로 이루어지는 층이 본 발명의 경화물로 이루어지는 층인 것도 바람직하다.

[0851] 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 본 발명의 경화물의 제조 방법을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 경화물의 제조 방법을 복수 회 반복하는 것을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0852] 본 발명의 적층체는, 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 양태가 바람직하다. 상기 금속층은, 상기 금속층 형성 공정에 의하여 형성되는 것이 바람직하다.

[0853] 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 복수 회 행해지는 경화물의 제조 방법의 사이에, 경화물로 이루어지는 층 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 금속층 형성 공정의 바람직한 양태는 상술한 바와 같다.

[0854] 상기 적층체로서는, 예를 들면, 제1 경화물로 이루어지는 층, 금속층, 제2 경화물로 이루어지는 층의 3개의 층이 이 순서로 적층된 층 구조를 적어도 포함하는 적층체를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0855] 상기 제1 경화물로 이루어지는 층 및 상기 제2 경화물로 이루어지는 층은, 모두 본 발명의 경화물로 이루어지는 층인 것이 바람직하다. 상기 제1 경화물로 이루어지는 층의 형성에 이용되는 본 발명의 수지 조성물과, 상기 제2 경화물로 이루어지는 층의 형성에 이용되는 본 발명의 수지 조성물은, 조성이 동일한 조성물이어도 되고, 조성이 상이한 조성물이어도 된다. 본 발명의 적층체에 있어서의 금속층은, 재배선층 등의 금속 배선으로서 바람직하게 이용된다.

[0856] <적층 공정>

[0857] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 적층 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0858] 적층 공정이란, 패턴(수지층) 또는 금속층의 표면에, 재차, (a) 막 형성 공정(층 형성 공정), (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방을, 이 순서로 행하는 것을 포함하는 일련의 공정이다. 단, (a) 막 형성 공정 및 (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방을 반복하는 양태여도 된다. 또, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방의 이후에는 (e) 금속층 형성 공정을 포함해도 된다. 적층 공정에는, 상기 건조 공정 등을 적절히 더 포함하고 있어도 되는 것은 말할 필요도 없다.

[0859] 적층 공정 후, 추가로 적층 공정을 행하는 경우에는, 상기 노광 공정 후, 상기 가열 공정 후, 또는, 상기 금속층 형성 공정 후에, 표면 활성화 처리 공정을 더 행해도 된다. 표면 활성화 처리로서는, 플라즈마 처리가 예시된다. 표면 활성화 처리의 상세에 대해서는 후술한다.

[0860] 상기 적층 공정은, 2~20회 행하는 것이 바람직하고, 2~9회 행하는 것이 보다 바람직하다.

[0861] 예를 들면, 수지층/금속층/수지층/금속층/수지층/금속층과 같이, 수지층을 2층 이상 20층 이하로 하는 구성이 바람직하고, 2층 이상 9층 이하로 하는 구성이 더 바람직하다.

[0862] 상기 각층은 각각, 조성, 형상, 막두께 등이 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0863] 본 발명에서는 특히, 금속층을 마련한 후, 상기 금속층을 덮도록, 상기 본 발명의 수지 조성물의 경화물(수지층)을 더 형성하는 양태가 바람직하다. 구체적으로는, (a) 막 형성 공정, (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방, (e) 금속층 형성 공정의 순서로 반복하는 양태, 또는, (a) 막 형성 공정, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방, (e) 금속층 형성 공정의 순서로 반복하는 양태를 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물층(수지층)을 적층하는 적층 공정과, 금속층 형성 공정을 번갈아 행함으로써, 본 발명의 수지 조성물층(수지층)과 금속층을 번갈아 적층할 수 있다.

[0864] (표면 활성화 처리 공정)

[0865] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 상기 금속층 및 수지 조성물층의 적어도 일부를 표면 활성화 처리하는, 표면 활성화 처리 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0866] 표면 활성화 처리 공정은, 통상, 금속층 형성 공정 후에 행하지만, 상기 현상 공정 후(바람직하게는, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방의 이후), 수지 조성물층에 표면 활성화 처리 공정을 행하고 나서, 금속층 형성 공정을 행해도 된다.

[0867] 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에만 행해도 되고, 노광 후의 수지 조성물층의 적어도 일부에만 행해도 되며, 금속층 및 노광 후의 수지 조성물층의 양방에 대하여, 각각, 적어도 일부에 행해도 된다. 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에 대하여 행하는 것이 바람직하고, 금속층 중, 표면에 수지 조성물층을 형성하는 영역의 일부 또는 전부에 표면 활성화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 금속층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 그 표면에 마련되는 수지 조성물층(막)과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0868] 표면 활성화 처리는, 노광 후의 수지 조성물층(수지층)의 일부 또는 전부에 대해서도 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 수지 조성물층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 표면 활성화 처리한 표면에 마련되는 금속층이나 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 특히 네거티브형 현상을 행하는 경우 등, 수지 조성물층이 경화되어 있는 경우에는, 표면 처리에 의한 대미지를 받기 어려워, 밀착성이 향상되기 쉽다.

[0869] 표면 활성화 처리는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2021/112189호의 단락 0415에 기재된 방법에 의하여 실시할 수 있다. 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0870] (반도체 디바이스 및 그 제조 방법)

[0871] 본 발명은, 본 발명의 경화물, 또는, 적층체를 포함하는 반도체 디바이스도 개시한다.

[0872] 또, 본 발명은, 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 적층체의 제조 방법을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법도 개시한다.

[0873] 본 발명의 수지 조성물을 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용한 반도체 디바이스의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0213~0218의 기재 및 도 1의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0874] 실시예

[0875] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한, 적절히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다. "부", "%"는 특별히 설명하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0876] <환화 수지의 전구체의 제조 방법>

[0877] [합성예 1: 환화 수지의 전구체(수지 1)의 합성]

[0878] 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물(ODPA) 23.48g과 비스프탈산 이무수물(BPDA) 22.27g을 세퍼러블 플라스크에 넣고, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 39.69g과 테트라하이드로퓨란 136.83g을 넣어 실온(25℃)하에서 교반하며, 교반하면서 피리딘 24.66g을 더하여 반응 혼합물을 얻었다. 반응에 의한 발열의 종료 후에 실온까지 방랭하고, 16시간 방치했다.

[0879] 다음으로, 빙랭하에 있어서, 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC) 62.46g을 테트라하이드로퓨란 61.57g에 용해한 용액을 교반하면서 40분 동안 반응 혼합물에 더하고, 계속해서 4,4'-다이아미노다이페닐에터(DADPE) 27.42g을 테트라하이드로퓨란 119.73g에 현탁한 것을 교반하면서 60분 동안 더했다. 실온에서 2시간 더 교반한 후, 에틸알코올 7.17g을 더하여 1시간 교반하고, 다음으로, 테트라하이드로퓨란 136.83g을 더했다. 반응 혼합물에 발생한 침전물을 여과에 의하여 제거하여, 반응액을 얻었다.

[0880] 얻어진 반응액을 716.21g의 에틸알코올에 더하여 조(粗)폴리머로 이루어지는 침전물을 생성했다. 생성한 조폴리머를 여과 분리하고, 테트라하이드로퓨란 403.49g에 용해하여 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액을 8470.26g의 물에 적하하여 폴리머를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 분리한 후, 진공 건조하여 분말상의 수지 1을 80.3g 얻었다. 수지 1의 분자량을 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(표준 폴리스타이렌 환산)로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 20,000이었다. ^{1}H-NMR에 의하여, 수지 1의 구조는, 하기 식 (P-1)로 나타나는 구조인 것을 확인했다.

[0881] 〔합성예 2: 환화 수지의 전구체(수지 2)의 합성〕

[0882] 21.2g의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물과, 18.0g의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 23.9g의 피리딘과, 250mL의 다이글라임(다이글라임, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터)을 혼합하고, 60℃의 온도에서 4시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 합성했다. 이어서, 반응 혼합물을 -10℃로 냉각하고, 온도를 -10±5℃로 유지하면서, 17.0g의 염화 싸이오닐을 60분 동안 더했다. 50mL의 N-메틸피롤리돈으로 희석한 후, 100mL의 N-메틸피롤리돈에 12.6g의 4,4'-다이아미노다이페닐에터를 용해시킨 용액을, -10±5℃에서 60분 동안 반응 혼합물에 적하하여, 혼합물을 실온에서 2시간 교반했다. 그 후, 에탄올 10.0g을 첨가하여 실온에서 1시간 교반했다.

[0883] 이어서, 6000g의 물을 더하여 폴리이미드 전구체를 침전시켜, 침전물(물-폴리이미드 전구체 혼합물)을 15분간 교반했다. 교반 후의 침전물(폴리이미드 전구체의 고체)을 여과 채취하여, 테트라하이드로퓨란 500g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 6000g의 물(빈용매)을 더하여 폴리이미드 전구체를 침전시켜, 침전물(물-폴리이미드 전구체 혼합물)을 15분간 교반했다. 교반 후의 침전물(폴리이미드 전구체의 고체)을 다시 여과하고 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조했다.

[0884] 건조 후의 분체 46.6g을 테트라하이드로퓨란 419.6g에 용해시킨 후에, 2.3g의 트라이에틸아민을 첨가하여 실온에서 35분간 교반했다. 그 후, 에탄올 3000g을 첨가하여, 침전물을 여과 채취했다. 얻어진 침전물을 테트라하이드로퓨란 281.8g에 용해했다. 거기에 물 17.1g과 이온 교환 수지 UP6040(AmberTec사제) 46.6g을 첨가하여, 4시간 교반했다. 그 후, 이온 교환 수지를 여과로 제거하고, 얻어진 폴리머 용액을 5,600g의 물에 더하여 침전물을 얻었다. 침전물을 여과 채취하여, 감압하 45℃에서 24시간 건조시킴으로써, 수지 2를 45.1g 얻었다.

[0885] ^{1}H-NMR에 의하여, 수지 2의 구조는, 하기 식 (P-2)로 나타나는 구조인 것을 확인했다. 수지 2의 분자량을 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(표준 폴리스타이렌 환산)로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 20,000이었다. 또, 4,4'-다이아미노다이페닐에터의 당량을 적절히 조정함으로써, Mw가 5,000인 수지 2, Mw가 10,000인 수지 2, Mw가 30,000인 수지 2에 대해서도 각각 합성했다.

[0886] 〔합성예 3~9: 환화 수지의 전구체(수지 3~수지 9)의 합성〕

[0887] 사용하는 화합물을 적절히 변경한 것 이외에는, 합성예 2와 동일한 방법에 의하여 하기 식 (P-3)~식 (P-9) 중 어느 하나로 나타나는 구조의 수지 3~수지 9를 합성했다.

[0888] 수지 3의 Mw는 20,000, 수지 4의 Mw는 20,000, 수지 5의 Mw는 20,000, 수지 6의 Mw는 20,000, 수지 7의 Mw는 20,000, 수지 8의 Mw는 20,000, 수지 9의 Mw는 20,000이었다.

[0889] 〔합성예 10: 환화 수지의 전구체(수지 10)의 합성〕

[0890] 콘덴서 및 교반기를 장착한 플라스크 내에서, 수분을 제거하면서, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈산 무수물(도쿄 가세이 고교(주)제) 18.0g(40.5밀리몰)을 N-메틸피롤리돈(NMP) 80.0g에 용해했다. 이어서, 4,4'-다이아미노다이페닐에터(도쿄 가세이 고교(주)제) 7.95g(39.7밀리몰)을 첨가하여, 25℃에서 3시간 교반하고, 45℃에서 3시간 더 교반했다. 이어서, 피리딘 12.8g(160밀리몰), 무수 아세트산 10.3g(101밀리몰), N-메틸피롤리돈(NMP) 40.0g을 첨가하고, 80℃에서, 3시간 교반하며, N-메틸피롤리돈(NMP) 50g을 더하고, 희석했다.

[0891] 이 반응액을, 1리터의 메탄올 중에서 침전시켜, 3000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 수지를 여과하여 취득하고,

1리터의 메탄올 중에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 얻어진 수지를 감압하에서, 40℃에서 1일 건조하여, 수지 10을 얻었다. 수지 10의 분자량을 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(표준 폴리스타이렌 환산)로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 20,000이었다. ^{1}H-NMR에 의하여, 수지 10의 구조는, 하기 식 (P-10)으로 나타나는 구조인 것을 확인했다.

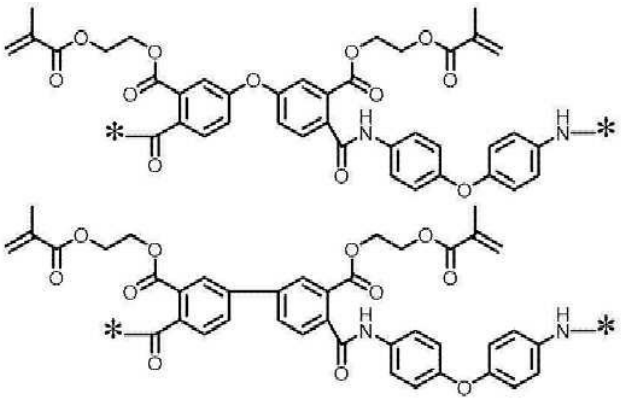
[0892] 〔합성예 11: 환화 수지의 전구체(수지 11)의 합성〕

[0893] 사용하는 화합물을 적절히 변경한 것 이외에는, 합성예 10과 동일한 방법에 의하여 하기 식 (P-11)로 나타나는 구조의 수지 11을 합성했다.

[0894] 수지 11의 Mw는 20,000이었다.

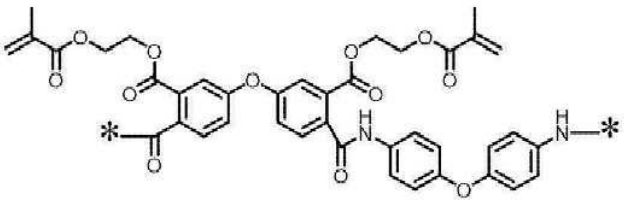
[0895] [화학식 45]

P-1

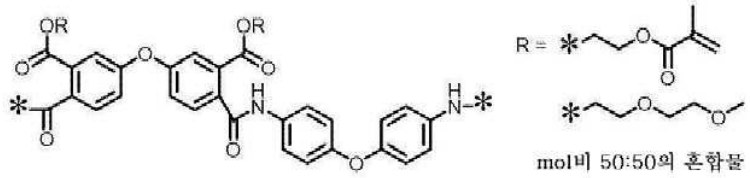


※2종류의 산무수물 유래 골격이 mol비 50:50의 혼합물

P-2

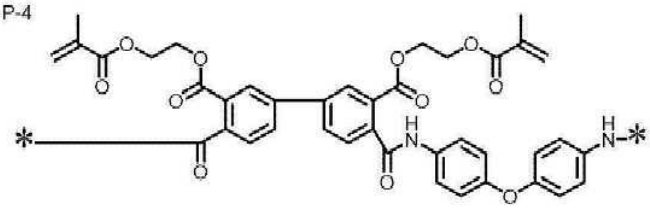


P-3

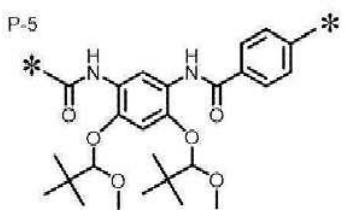


mol비 50:50의 혼합물

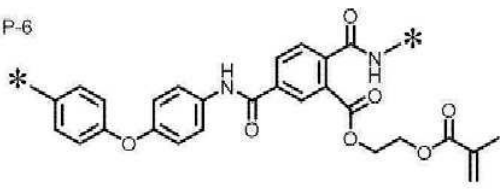
P-4



P-5



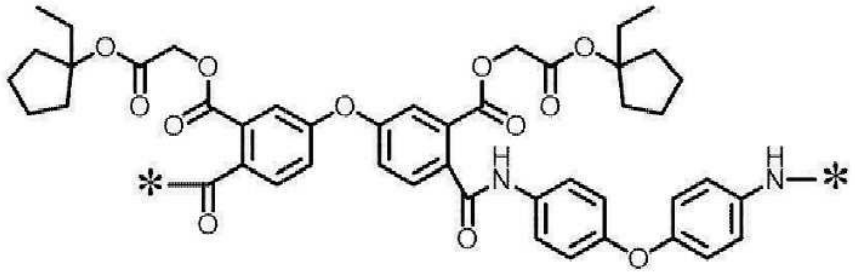
P-6



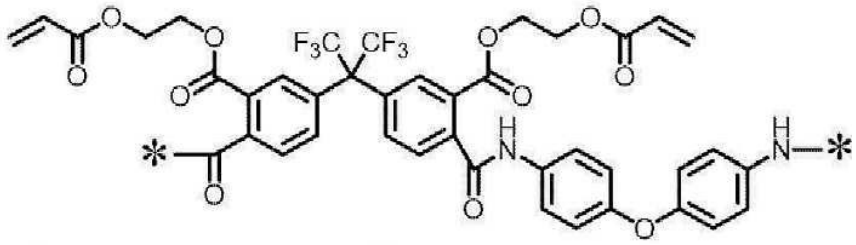
[0896]

[0897] [화학식 46]

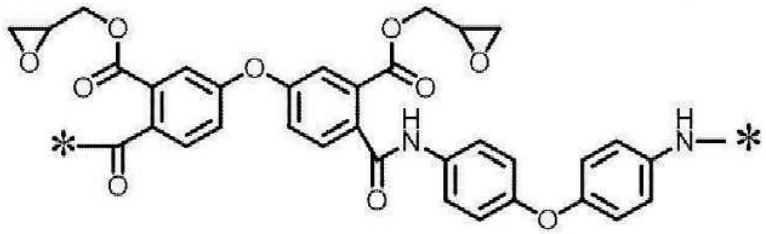
P-7



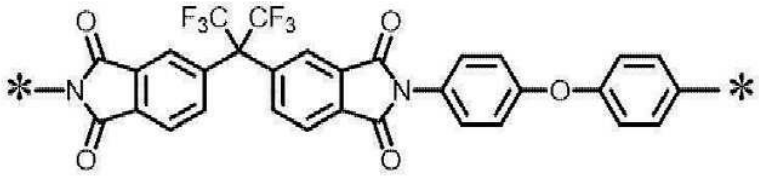
P-8



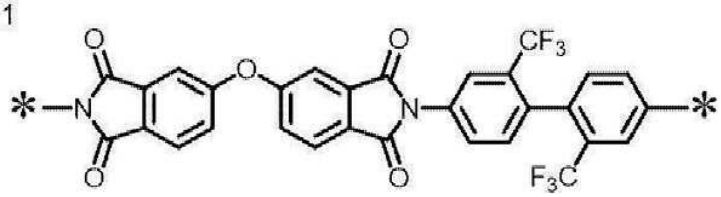
P-9



P-10



P-11



[0898]

[0899] <실시예 및 비교예>

[0900] 각 실시예에 있어서, 각각, 하기 표에 기재된 성분을 혼합하여, 각 수지 조성물을 얻었다. 또, 비교예에 있어서, 하기 표에 기재된 성분을 혼합하여, 비교용 조성물을 얻었다.

[0901] 구체적으로는, 용제 이외의 표에 기재된 각 성분의 함유량(배합량)은, 표의 각란(各欄)의 "질량부"란에 기재된 양(질량부)으로 했다.

[0902] 용제의 함유량(배합량)은, 조성물의 고형분 농도가 표 중의 "고형분 농도"의 값(질량%)이 되도록 하고, 용제의 전체 질량에 대한 각 용제의 함유량의 비율(질량비)은, 표 중의 "비율"란에 기재된 비율이 되도록 했다.

[0903] 얻어진 수지 조성물 및 비교용 조성물을, 미세 구멍의 폭이 0.8㎛인 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터를 이용하여 가압 여과했다.

[0904] 또, 표 중, "-"의 기재는 해당하는 성분을 조성물이 함유하고 있지 않은 것을 나타내고 있다.

[0905] [표 1]

[0906]

			실시예 1	비교예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
조성	수지	종류	주지 1	주지 1	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		질량부	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	모노머	종류	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		질량부	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	중합 개시제 또는 광산 발생제	종류	I-2	I-2	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		질량부	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	염기 발생제	종류	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		질량부	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	중합 금지제	종류	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		질량부	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	실레인 커플링제	종류	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		질량부	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	마이그레이션 억제제	종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	첨가제	종류	E-1	E-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	2.4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		종류	E-2	E-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	0.9	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	화합물 A	종류	F-1	FR-1	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14
		질량부	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	용제	종류	NMP	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		비율	45	45	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		종류	EL	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		비율	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		비율	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	고형분 농도		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	막두께(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	노광 파장(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	노광 조건		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
프로세스	현상액		사이클로펜타논	사이클로헥산논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논	사이클로펜타논
	현상 조건		네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브
	큐어 온도(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	큐어 시간(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
평가	내열 시험 후의 밀착성		B	D	B	C	C	B	B	A	A	B	B	B	B	C	C	B
	조성물 안정성		A	E	A	A	A	D	B	C	C	C	C	C	A	A	A	A

[0907] [표 2]

			실시예	16	실시예	17	실시예	18	실시예	19	실시예	20	실시예	21	실시예	22	실시예	23	실시예	24	실시예	25	실시예	26	실시예	27	실시예	28	실시예	29	실시예	30	실시예	31
조성	수지	종류	주지 2	F-15	주지 2	F-16	주지 2	F-17	주지 2	F-18	주지 2	F-19	주지 2	F-20	주지 2	F-21	주지 2	F-22	주지 2	F-23	주지 2	1	주지 2	1	주지 2	1	주지 2	1	주지 2	1	주지 2	1
		Mw	20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000		20000	
		질량부	35		35		35		35		35		35		35		35		35		35		35		35		35		35		35	
	모노머	종류	M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1		M-1	
		질량부	6		6		6		6		6		6		6		6		6		6		6		6		6		6		6	
	중합 개시제 또는 광산 발생제	종류	I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1		I-1	
		질량부	1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1	
	염기 발생제	종류	A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1		A-1	
		질량부	2		2		2		2		2		2		2		2		2		2		2		2		2		2		2	
	중합 금지제	종류	B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1		B-1	
		질량부	0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1	
	실레인 커플링제	종류	C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1		C-1	
		질량부	1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1		1	
	마이그레이션 억제제	종류	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		질량부	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
	첨가제	종류	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		질량부	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		종류	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
		질량부	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
	화합물 A	종류	F-15		F-16		F-17		F-18		F-19		F-20		F-21		F-22		F-23		F-1		F-1		F-1		F-1		F-1		F-1	
		질량부	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.6		1.5		0.1		0.03		0.15		0.15	
		종류	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		F-7		F-16	FR-1
		질량부	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		0.15		0.15	0.15
	용제	종류	GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL		GBL	GBL
		비율	40		40		40		40		40		40		40		40		40		40		40		40		40		40		40	40
		종류	DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO		DMSO	DMSO
		비율	10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10		10	10
		종류	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	-
		비율	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	-
	고형분 농도		42		42		42		42		42		42		42		42		42		42		42		42		42		42		42	42
프로세스	막두께(μm)		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20	20
	노광 파장(nm)		365		365		365		365		365		365		365		365		365		365		365		365		365		365		365	365
	노광 조건		M		M		M		M		M		M		M		M		M		M		M		M		M		M		M	M
	현상액		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온		사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온
	현상 조건		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브		네거티브	네거티브
	큐어 온도(℃)		230		230		230		230		230		230		230		230		230		230		230		230		230		230		230	230
	큐어 시간(min)		180		180		180		180		180		180		180		180		180		180		180		180		180		180		180	180
내열 시험 홈의 밀착성			B		A		B		C		B		B		C		C		C		A		B		C		A		A	C
평가	조성물 안정성		A		A		A		B		A		A		A		A		C		A		A		A		A		A	B

[0908]

[0909] [표 3]

			실시예	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
조성	수지	종류		수지 3	수지 4	수지 5	수지 6	수지 7	수지 8	수지 9	수지 10	수지 11	수지 11	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2/수지 3
		Mw		20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	30000	10000	5000	20000	20000	20000/20000
		질량부		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	25	45	17/17
	모노머	종류		M-1	M-1	M-2	M-1	M-2	M-1	M-2	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		질량부		3	3	6	3	3	3	3	3	3	3	6	6	6	6	6	6
	중합 개시제 또는 광산 발생제	종류		I-1	I-1	I-3	I-1	I-4	I-1	I-4	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		질량부		1.1	1.1	3	1.1	3	1.1	3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	염기 발생제	종류		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		질량부		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	중합 금지제	종류		B-1	B-1	-	B-1	-	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		질량부		0.1	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	실레인 커플링제	종류		C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		질량부		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	마이그레이션 억제제	종류		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	첨가제	종류		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	화합물 A	종류		F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F1	F-1	F4	F-1	F-7	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		질량부		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		종류		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	용제	종류		GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		비율		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		종류		DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		비율		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		종류		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		비율		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	고형분 농도			42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	막두께(μm)			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
프로세스	노광 파장(nm)			365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	노광 조건			M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	현상액			사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	TMAH 수용액	사이클로 펜탄온	TMAH 수용액	사이클로 펜탄온	TMAH 수용액	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온
	현상 조건			네거티브	네거티브	포지티브	네거티브	포지티브	네거티브	포지티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브
	큐어 온도(℃)			230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	큐어 시간(min)			180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
평가	내열 시험 후의 밀착성			B	B	C	B	C	B	C	B	B	A	A	B	B	B	B	B
	조성물 안정성			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A

[0910]

[0911] [표 4]

			실시예 48	실시예 49	실시예 50	실시예 51	실시예 52	실시예 53	실시예 54	실시예 55	실시예 56	실시예 57	실시예 58	실시예 59	실시예 60	실시예 61	실시예 62	실시예 63
조성	수지	종류	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		질량부	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	모노머	종류	DPHA	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		질량부	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	중합 개시계 또는 광산 발생제	종류	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-5	I-1/I-2	I-6	I-7	I-1	I-1	I-1	I-1
		질량부	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.5	3	2	2	0.6/0.6	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	염기 발생제	종류	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		질량부	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	중합 금지제	종류	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3
		질량부	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.5	0.1	0.1
	실레인 커플링제	종류	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		질량부	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	마이그레이션 억제제	종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	첨가제	종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	화합물 A	종류	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		질량부	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	03	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		질량부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	용제	종류	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		비율	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		종류	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		비율	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		비율	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
고형분 농도			42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
막두께(μm)			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
노광 파장(nm)			365	365	365	365	365	365	365	365	405	365	365	365	365	365	365	365
노광 조건			M	M	M	M	M	M	M	M	D	M	M	M	M	M	M	M
현상 조건	현상액		사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온	사이클로펜탄온
			네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브
	큐어 온도(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	큐어 시간(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
내열 시험 후의 밀착성			C	B	C	C	C	C	C	B	B	B	B	B	B	B	B	B
조성물 안정성			B	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0912]

[0913] [표 5]

			실시예 64	실시예 65	실시예 66	실시예 67	실시예 68	실시예 69	실시예 70	실시예 71	실시예 72	실시예 73	실시예 74	실시예 75	실시예 76	실시예 77	실시예 78	실시예 79
조성	수지	종류	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2	주지 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		질량부	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	모노머	종류	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		질량부	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	중합 개시제 또는 광산 발생제	종류	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		질량부	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	염기 발생제	종류	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		질량부	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	중합 금지제	종류	B-4	B-1/B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		질량부	0.1	0.05/0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	실레인 커플링제	종류	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1/C-2	C-4	C-5	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		질량부	1	1	0.5	3	1	1	0.5/0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	마이그레이션 억제제	종류	–	–	–	–	–	–	–	–	–	D-1	D-2	D-3	D-4	–	–	–
		질량부	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.1	0.1	0.1	–	–	–	–
	첨가제	종류	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	E-3	E-4	E-5
		질량부	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	2	2
		종류	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		질량부	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	화합물 A	종류	F-1	F-1	F-1	F-1	F4	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		질량부	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		종류	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		질량부	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	용제	종류	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		비율	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		종류	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		비율	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		종류	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		비율	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	고형분 농도		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	막두께(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
프로세스	노광 파장(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	노광 조건		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	현상액		사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온	사이클로 펜탄온
	현상 조건		네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브
	큐어 온도(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	큐어 시간(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
내열 시험 후의 필착성			B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
평가	조성물 안정성		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0914]

[0915] [표 6]

			실시예 80	실시예 81	실시예 82	실시예 83	실시예 84	실시예 85	실시예 86	실시예 87	실시예 88	실시예 89	실시예 90	실시예 91	실시예 92	실시예 93	실시예 94	실시예 95	실시예 96	실시예 97
조성	수지	종류	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 2	수지 1
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		결합부	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	29	50
	모노머	종류	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	DPHA	M-1
		결합부	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	4.5	5
	중합 개시제 또는 광산 발생제	종류	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		결합부	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8	1.5
	염기 발생제	종류	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-1	A-1	-
		결합부	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-
	중합 금지제	종류	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-
		결합부	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-
	실레인 커플링 제	종류	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-
		결합부	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1	0.6	-
	마이그레이션 억제제	종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		결합부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	첨가제	종류	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-7	E-8	E-8
		결합부	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	5	5
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-9	E-9
		결합부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
	화합물 A	종류	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		결합부	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		종류	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		결합부	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	용제	종류	GBL	GBL	GBL	NMP	GBL	GVL	MDMPA	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	NMP
		비율	40	30	10	20	30	40	45	38	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		종류	DMSO	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	EL
		비율	10	20	40	35	10	10	10	10	10	-	10	10	10	10	10	10	10	10
		종류	-	-	-	-	NMP	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		비율	-	-	-	-	10	-	-	42	42	42	42	42	42	42	42	42	37	55
프로세스	고형분 농도		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	30	10	20	20	20	20	20
	막두께(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	30	10	20	20	20	20	20	20
	노광 파장(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	노광 조건		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	현상액		사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논	사이클로 펜타논
	현상 조건		네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브	네거티브
	큐어 온도(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	200	180	160	IR	230	230
	큐어 시간(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	120	120	120	180	180	180
평가	내열 시험 후의 밀착성		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B
	조성물 안정성		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0916]

[0917] 표에 기재한 각 성분의 상세는 하기와 같다.

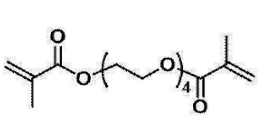
[0918] 〔수지〕

[0919] · 수지 1~수지 11: 상기 합성예에 의하여 얻어진 수지 1~수지 11

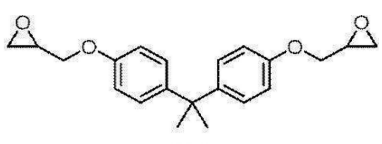
[0920] 〔모노머(중합성 화합물)〕

[0921] · M-1~M-2: 하기 구조의 화합물. 괄호의 첨자는 반복수를 나타낸다.

[0922] [화학식 47]



M-1



M-2

[0923]

[0924] · DPHA: KAYARAD DPHA(닛폰 가야쿠(주)제)

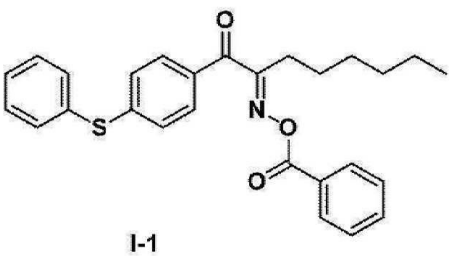
[0925] 〔중합 개시제 또는 광산발생제〕

[0926] · I-1~I-5: 하기 구조의 화합물

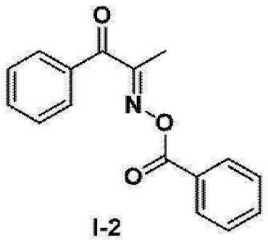
[0927] · I-6: Omnirad 1312(IGM사제)

[0928] · I-7: Omnirad TPO H(IGM사제)

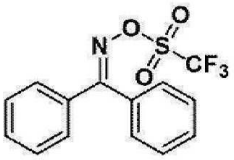
[0929] [화학식 48]



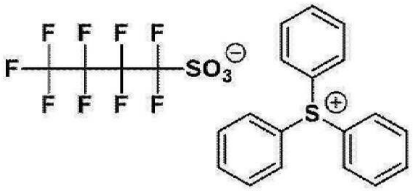
I-1



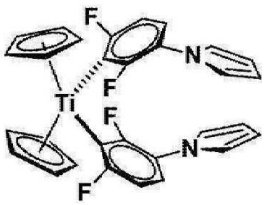
I-2



I-3



I-4



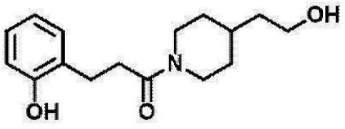
I-5

[0930]

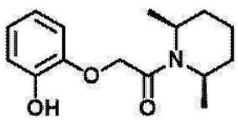
[0931] 〔염기 발생제〕

[0932] · A-1~A-5: 하기 구조의 화합물

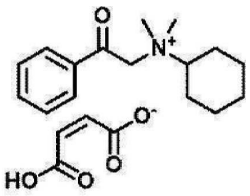
[0933] [화학식 49]



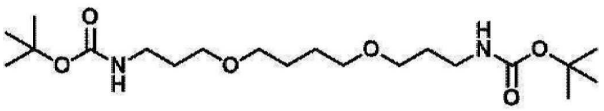
A-1



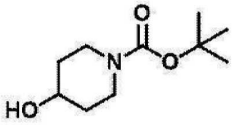
A-2



A-3



A-4



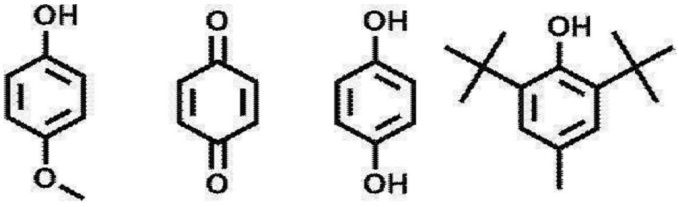
A-5

[0934]

[0935] 〔중합 금지제〕

[0936] · B-1~B-4: 하기 구조의 화합물

[0937] [화학식 50]



B-1 B-2 B-3 B-4

[0938]

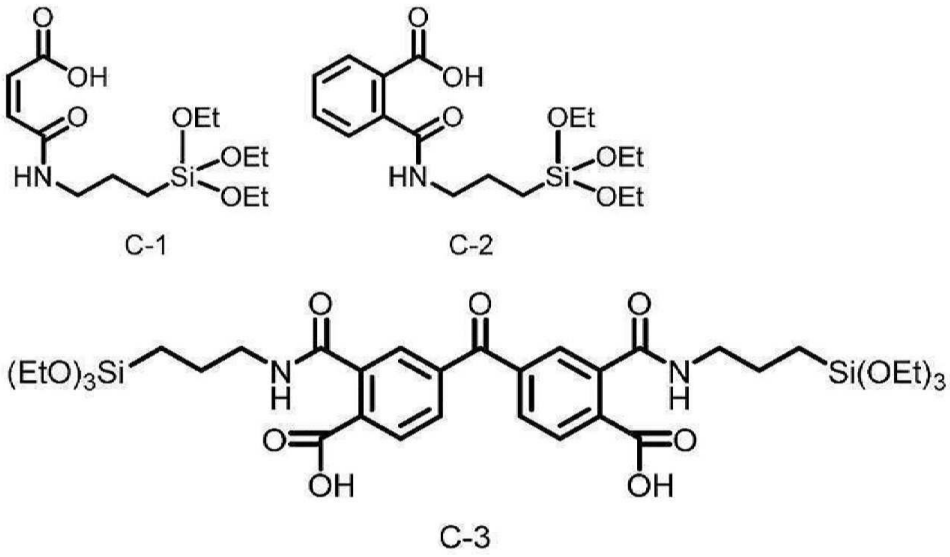
[0939] 〔실레인 커플링제(금속 접착성 개량제)〕

[0940] · C-1~C-3: 하기 구조의 화합물. 하기 식 중, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0941] · C-4: X-12-1293(신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제, 아이소사이아네이트기를 보호한 실레인 커플링제)

[0942] · C-5: KR-513(신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제, 아크릴기 함유 올리고머인 실레인 커플링제)

[0943] [화학식 51]

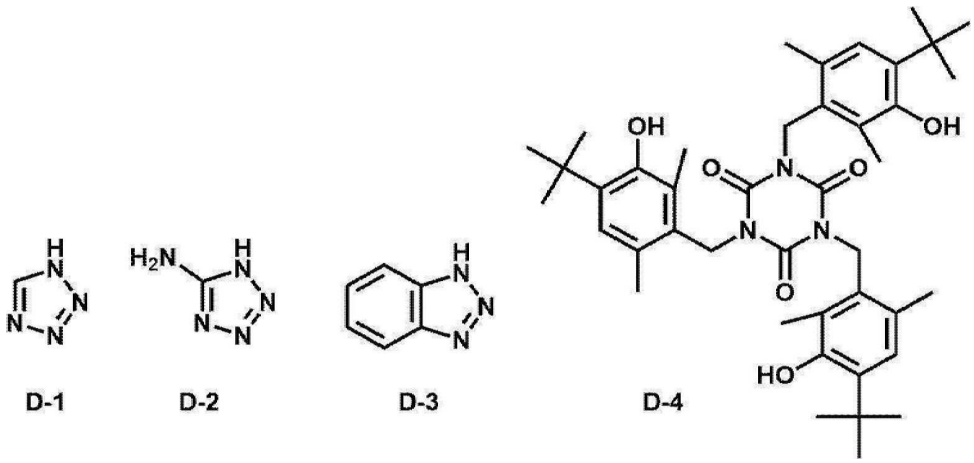


[0944]

[0945] 〔마이그레이션 억제제〕

[0946] · D-1~D-4: 하기 구조의 화합물

[0947] [화학식 52]



[0948]

[0949] 〔첨가제〕

[0950] · E-1~E-7, E-9: 하기 구조의 화합물

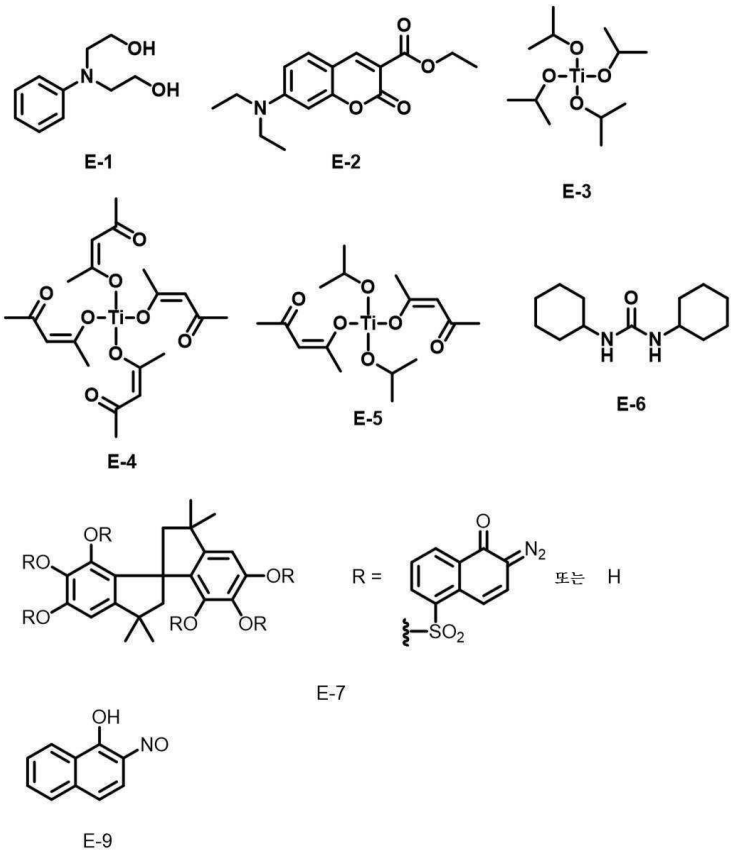
[0951] E-8은 일본 공개특허공보 2019-206689호의 단락 0184에 기재된 방법으로 합성했다.

[0952] 구체적으로는, 교반기, 적하 깔때기 및 온도계를 장착한 세퍼러블 플라스크 내에서 4,4'-(1-(2-(4-하이드록시페닐)-2-프로필)페닐)에틸리덴)비스페놀(혼슈 가가쿠 고교사제 상품명 Tris-PA) 30g(0.0707몰)을, 이 OH기의 83.3몰%에 상당하는 양의 1,2-나프토퀴논다이아자이드-5-설폰산 클로라이드 47.49g(0.177몰)을 아세톤 300g에 교반 용해한 후, 플라스크를 항온조에서 30℃로 조정했다.

[0953] 다음으로, 아세톤 18g에 트라이에틸아민 17.9g을 용해하고, 적하 깔때기에 투입한 후, 이것을 30분 동안 플라스크 내로 적하했다. 적하 종료 후, 추가로 30분간 교반을 계속하고, 그 후, 염산을 적하하며, 추가로 30분간 교

반을 행하여, 반응을 종료시켰다. 그 후, 반응물을 여과하여, 트라이에틸아민 염산염을 제거했다. 비커 내에서 순수 1640g과 염산 30g을 혼합 교반하고, 혼합물에 여과액을 교반하면서 적하하여, 석출물을 얻었다. 이 석출물을 수세, 여과한 후, 40℃ 감압하에서 48시간 건조하여, E-8을 얻었다.

[0954] [화학식 53]



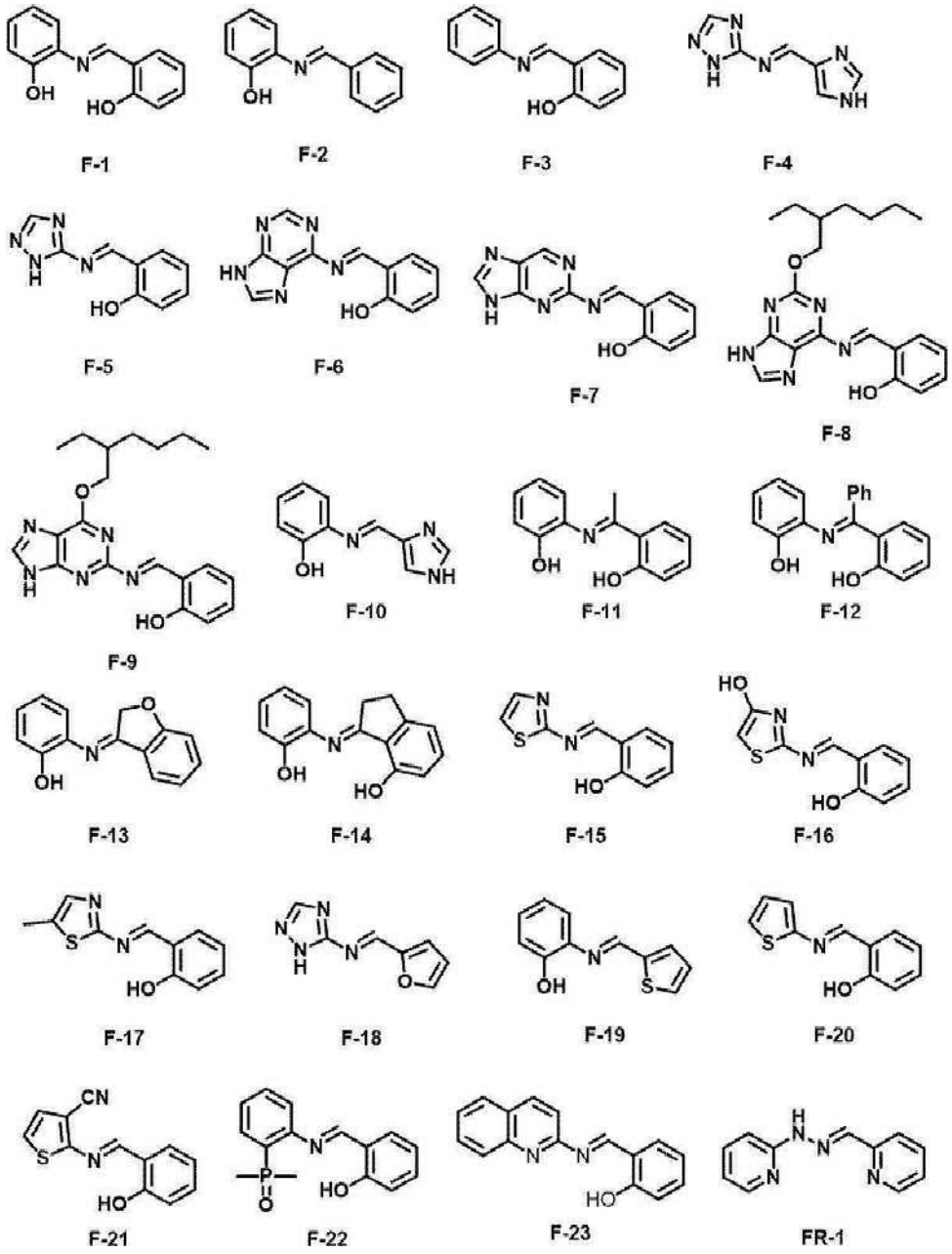
[0955]

[0956] 〔화합물 A〕

[0957] F-1~F-23: 하기 구조의 화합물. F-1~F-23은 상술한 화합물 A에 해당하는 화합물이다.

[0958] FR-1: 하기 구조의 화합물. FR-1은 상술한 화합물 A에는 해당하지 않는 화합물이다.

[0959] [화학식 54]



[0960]

[0961] -F-1의 합성-

[0962] 플라스크 내에서 2-아미노페놀 10.00g과 에탄올 170mL를 교반하고, 2-하이드록시벤즈알데하이드 11.18g을 첨가했다. 폼산 0.08g을 첨가한 후에 90℃로 승온하고, 2시간 교반했다. 실온까지 공랭함으로써 고체가 석출되었기 때문에, 감압 여과에 의하여 고체를 회수하고, 에탄올 85mL로 스프레이 세정했다. 고체를 진공 건조함으로써, F-1을 18.53g 얻었다(수율 95%).

[0963] 1H NMR (400 MHz, DMSO-d6): δ 13.82 (br s, 1H), 9.75 (br s, 1H), 8.97 (s, 1H), 7.62 (dd, 1H), 7.40-7.35 (m, 2H), 7.14 (dt, 1H), 6.99 (d, 1H), 6.96-6.94 (m, 2H), 6.89 (dt, 1H).

[0964] 또, 적절히 원료를 변경한 것 이외에는, F-1의 합성과 동일한 방법에 의하여, F-2~F-23을 합성했다.

[0965] 〔용제〕

[0966] · NMP: N-메틸-2-피롤리돈

[0967] · EL: 락트산 에틸

[0968] · DMSO: 다이메틸설폭사이드

[0969] ·GBL: γ-뷰티로락톤

[0970] ·GVL: γ-발레로락톤

[0971] ·MDMPA: 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드

[0972] ·toluene: 톨루엔

[0973] <평가>

[0974] 〔내열 시험 후의 밀착성의 평가〕

[0975] 전처리를 행하지 않은 8inch의 Cu 배선 패턴 부착 Si 웨이퍼(L/S 10μm(두께 5μm)의(빗살무늬형) Cu 배선 패턴 부착 Si 웨이퍼) 상에 각 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물 또는 비교용 조성물을 스핀 코트법에 의하여 층상으로 적용하여, 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층을 형성했다. 얻어진 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층을 형성한 구리 기판을 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 구리 기판 상에 표의 "막두께(μm)"란에 기재된 막두께이며, 두께가 균일한 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층으로 했다. 구리 기판 상의 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층을, 500mJ/cm^2의 노광 에너지로, 표의 "현상 조건"란에 "네거티브"라고 기재된 예에 있어서는 한 변이 100μm인 정사각형상의 비마스크부가 형성된 포토마스크를, 표의 "현상 조건"란에 "포지티브"라고 기재된 예에 있어서는 한 변이 100μm인 정사각형상의 마스크부가 형성된 포토마스크를 각각 사용하여 표의 "노광 파장(nm)"란에 기재된 노광 파장(nm)의 광에 의하여 노광했다.

[0976] 노광 조건의 란에 "M"이라고 기재된 예에 있어서는, 광원으로서 스테퍼를 이용하여 노광했다.

[0977] 노광 조건의 란에 "D"라고 기재된 예에 있어서는, 광원으로서, 다이렉트 노광 장치(애드텍 DE-6UH III)를 이용하여, 포토마스크는 사용하지 않고, 한 변이 100μm인 사각형의 범위에 레이저 다이렉트 이메징 노광을 행했다.

[0978] 그 후, 표에 기재된 현상액으로 60초간 현상하여, 한 변이 100μm인 정사각형상의 수지층을 얻었다. 표의 "TMAH 수용액"의 기재는, 테트라메틸암모늄하이드록사이드의 2.38질량% 수용액을 의미하고 있다.

[0979] "큐어 온도"란에 수치가 기재된 예에 있어서는, 핫플레이트를 사용하여, 상기 노광 후의 수지 조성물층을, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하고, 표의 "큐어 온도(℃)"란에 기재된 온도에 도달한 후, 상기 온도를 표의 "큐어 시간(min)"의 시간 동안 유지하여, 경화물을 얻었다.

[0980] "큐어 온도(℃)"란에 "IR"이라고 기재된 예에 있어서는, 적외선 램프 가열 장치(어드밴스 리코사제, RTP-6)를 이용하여, 각 실시예에 있어서 얻어진 수지막을, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하고, 230℃에 도달한 후, 상기 온도를 표의 "큐어 시간(min)"의 시간 동안 유지하여, 경화물을 얻었다.

[0981] 얻어진 경화물이 부착된 구리 기판을, 온도 175℃, 대기하의 조 내에서 192시간 경과시켰다.

[0982] 단면 SEM(주사형 현미경) 측정을 실시하여, Cu 배선 패턴과 경화물의 사이의 공극 면적률을 평가했다. 공극 면적률은, 하기의 식에 의하여 산출했다.

[0983] 공극 면적률(%)=(SEM 측정에 의하여 관찰된 공극부의 면적)/(경화물의 전체 면적)×100

[0984] 얻어진 공극 면적률의 값으로부터, 하기 평가 기준에 따라 평가를 행했다. 평가 결과는 표의 "내열 시험 후의 밀착성"란에 기재했다. 공극 면적률이 작으면 작을수록 경화막의 내열 시험 후의 밀착성이 우수하다고 할 수 있고, 장기간의 경과 후이더라도 금속층과 경화물의 사이에 공극이 발생하기 어렵다고 할 수 있다.

[0985] -평가 기준-

[0986] A: 공극 면적률이 0.5% 이하였다.

[0987] B: 공극 면적률이 0.5% 초과 1% 이하였다.

[0988] C: 공극 면적률이 1% 초과 2% 이하였다.

[0989] D: 공극 면적률이 2%를 초과했다.

[0990] 〔조성물 안정성〕

[0991] 각 실시예 또는 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물 또는 비교용 조성물을, 차광 조건하에서 38℃, 3일동안 정치했다. 상기 정치의 완료 후, 점도계(도키 산교 RE-85L)를 이용하여, 점도를 측정하고, 초기 상태(상기 정치

실시 전)와 비교하여, 상기 정치 완료 후의 점도 변화율을 하기 식에 따라 산출하여, 하기 평가 기준에 따라 평가했다. 평가 결과는 표의 "조성물 안정성"란에 기재했다. 점도 변화율이 작을수록 조성물은 조성물 안정성이 우수하다고 할 수 있다.

[0992] 점도 변화율(%)=|(상기 정치 완료 후의 점도-상기 정치 실시 전의 점도)|/(상기 정치 실시 전의 점도)×100

[0993] -평가 기준-

[0994] A: 상기 점도 변화율의 절댓값이 3% 이하였다.

[0995] B: 상기 점도 변화율의 절댓값이 3% 초과 5% 이하였다.

[0996] C: 상기 점도 변화율의 절댓값이 5% 초과 8% 이하였다.

[0997] D: 상기 점도 변화율의 절댓값이 8% 초과 10% 이하였다.

[0998] E: 상기 점도 변화율의 절댓값이 10%를 초과했다.

[0999] 이상의 결과로부터, 본 발명의 수지 조성물로 형성되는 경화물은, 내열 시험 후이더라도 밀착성이 우수한 것을 알 수 있다.

[1000] 비교예 1에 관한 비교용 조성물은, 화합물 A를 함유하지 않는다. 이와 같은 비교용 조성물에 대해서는, 내열 시험 후의 경화물의 밀착성이 뒤떨어지는 것을 알 수 있다.

[1001] <실시예 101>

[1002] 실시예 1에 있어서 사용한 수지 조성물을, 표면에 구리박층이 형성된 수지 기재의 구리박층의 표면에 스핀 코트법에 의하여 층상으로 적용하고, 100℃에서 5분간 건조하여, 막두께 20μm의 감광막을 형성한 후, 스테퍼((주)니콘제, NSR1505 i6)를 이용하여 노광했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선폭이 10μm인 바이너리 마스크)를 통하여, 파장 365nm로 행했다. 상기 노광 후, 사이클로펜탄온으로 2분간 현상하고, PGMEA로 30초간 린스하여, 층의 패턴을 얻었다.

[1003] 이어서, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온시키고, 230℃에 도달한 후, 230℃에서 180분간 유지하여, 재배선층용 층간 절연막을 형성했다. 이 재배선층용 층간 절연막은, 절연성이 우수했다.

[1004] 또, 이 재배선층용 층간 절연막을 사용하여 반도체 디바이스를 제조한 결과, 문제없이 동작하는 것을 확인했다.