



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

(45) 공고일자 2022년10월19일  
(11) 등록번호 10-2456730  
(24) 등록일자 2022년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/038 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
C08G 73/12 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
G03F 7/028 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)  
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G03F 7/0382 (2013.01)  
C08G 73/1046 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0041090  
(22) 출원일자 2020년04월03일  
심사청구일자 2020년04월03일  
(65) 공개번호 10-2020-0119202  
(43) 공개일자 2020년10월19일  
(30) 우선권주장 JP-P-2019-074130 2019년04월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
JP09127695 A\*  
KR1020180005227 A\*  
KR1020180098347 A\*  
KR1020180121917 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
아사히 가세이 가부시킴가이샤  
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고

(72) 발명자  
사카타 이사오  
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고  
아사히 가세이 가부시킴가이샤 나이  
후지오카 다카노부  
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고  
아사히 가세이 가부시킴가이샤 나이  
히라타 다츠야  
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고  
아사히 가세이 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

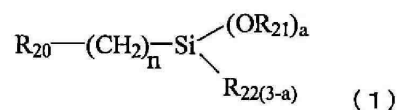
심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 **네거티브형 감광성 수지 조성물, 폴리이미드의 제조 방법 및 경화 릴리프 패턴의 제조 방법**

**(57) 요약**

[과제] 높은 내약품성 및 해상도가 얻어지고, 또한, 고온 보존 시험 후, Cu 층의, 수지층에 접하는 계면에서 보이드의 발생을 억제할 수 있는 네거티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[해결 수단] 네거티브형 감광성 수지 조성물이, (A) 폴리이미드 전구체, (B) 광 중합 개시제, (C) 일반식 (1) 로 나타내는 실란 커플링제, 및 (D)  $\gamma$ -부티로락톤, 디메틸술폰사이드, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 아세트아세트산에틸, 숙신산디메틸, 말론산디메틸, 및  $\epsilon$ -카프로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 유기 용매를 포함한다.



{식 중, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, n 은 1 ~ 6 의 정수이며, R<sub>21</sub> 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, R<sub>22</sub> 는 하이드록실기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, 그리고 R<sub>20</sub> 은 에폭시기, 페닐아미노기, 우레이드기, 및 이소시아네이트기를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.}

(52) CPC특허분류

*C08G 73/1075* (2013.01)

*C08G 73/12* (2013.01)

*C08L 79/08* (2013.01)

*G03F 7/028* (2013.01)

*G03F 7/0755* (2013.01)

*G03F 7/20* (2013.01)

*G03F 7/26* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

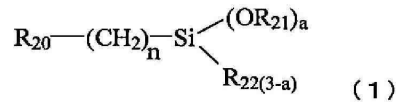
**청구항 1**

이하의 성분 :

(A) 폴리이미드 전구체 ;

(B) 광 중합 개시제 ;

(C) 하기 일반식 (1) :



{식 중, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, n 은 1 ~ 6 의 정수이며, R<sub>21</sub> 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, R<sub>22</sub> 는 하이드록실기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, 그리고 R<sub>20</sub> 은 에폭시기, 페닐아미노기, 우레이드기, 및 이소시아네이트기를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.}

로 나타내는 실란 커플링제 ; 및

(D) γ-부티로락톤, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 아세트아세트산에틸, 숙신산디메틸, 말론산디메틸, 및 ε-카프로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 2 종 이상의 유기 용매 ;

를 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 에 있어서, R<sub>20</sub> 이 페닐아미노기, 및 우레이드기를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 에 있어서, R<sub>20</sub> 이 페닐아미노기를 포함하는 치환기인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

(E) 열염기 발생제를 추가로 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 5**

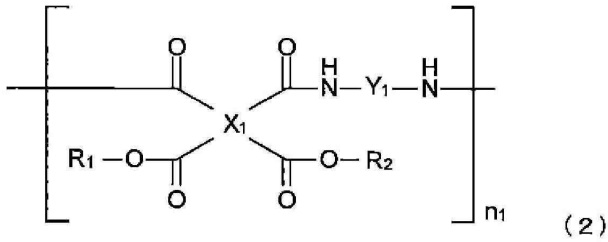
제 1 항에 있어서,

상기 (D) 유기 용매가, γ-부티로락톤, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 아세트아세트산에틸, 숙신산디메틸, 말론산디메틸, 및 ε-카프로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2 종을 함유하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (2) :



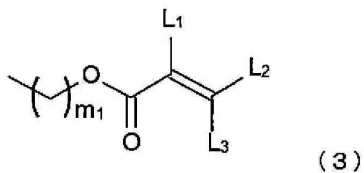
{식 중, X<sub>1</sub> 은 4 개의 유기기이며, Y<sub>1</sub> 은 2 개의 유기기이며, n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이며, 그리고 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, 그리고 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이다.}

로 나타내는 구조 단위를 갖는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 하기 일반식 (3) :



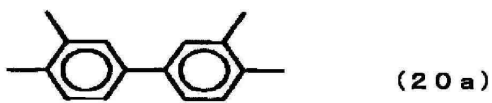
{식 중, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> 및 L<sub>3</sub> 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 m<sub>1</sub> 은, 2 ~ 10 의 정수이다.}

으로 나타내는 1 개의 유기기인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서, X<sub>1</sub> 이, 하기 일반식 (20a) :

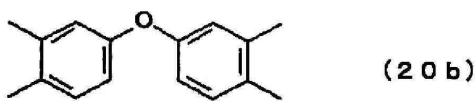


로 나타내는 구조를 갖는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서, X<sub>1</sub> 이, 하기 일반식 (20b) :



로 나타내는 구조를 갖는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 10**

제 6 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서, X<sub>1</sub> 이, 하기 일반식 (20c) :



로 나타내는 구조를 갖는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 11**

제 6 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서, Y<sub>1</sub> 이, 하기 일반식 (21b) :

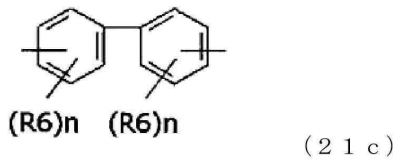


로 나타내는 구조를 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 12**

제 6 항에 있어서,

상기 일반식 (2) 에 있어서, Y<sub>1</sub> 이, 하기 일반식 (21c) :



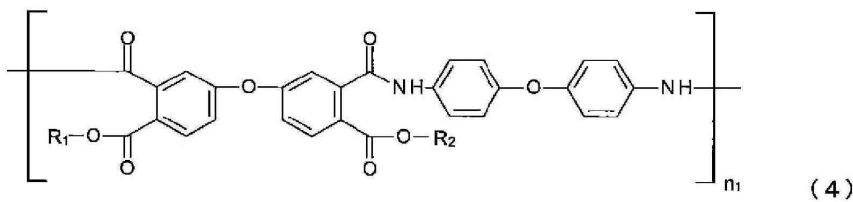
{식 중, R<sub>6</sub> 은, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기, 및 탄소수 1 ~ 10 의 함불소 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 기이며, 그리고 n 은, 0 ~ 4 에서 선택되는 정수이다.}

로 나타내는 구조를 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 13**

제 6 항에 있어서,

상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (4) :



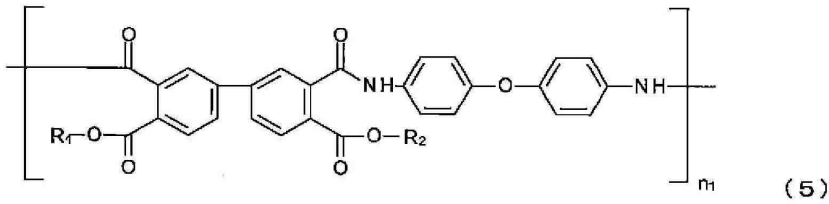
{식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.}

로 나타내는 구조 단위를 갖는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 14**

제 6 항에 있어서,

상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (5) :



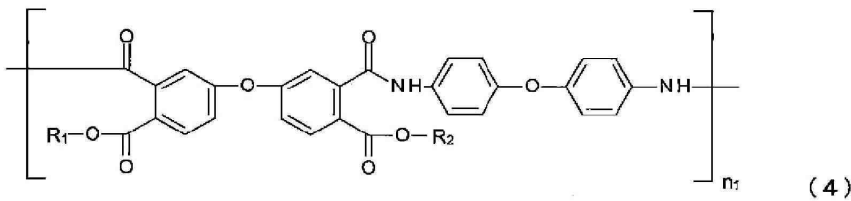
{식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.}

로 나타내는 구조 단위를 갖는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 15**

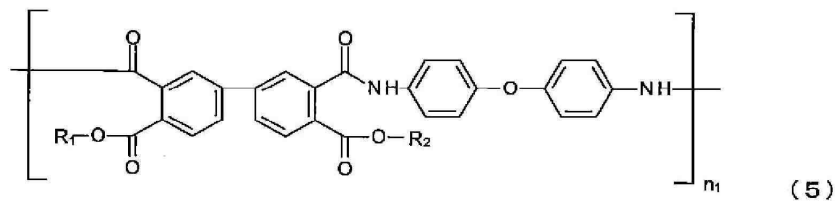
제 6 항에 있어서,

상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (4) :



{식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.} 로 나타내는 구조 단위와,

하기 일반식 (5) :



{식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다. 이 들은, 일반식 (4) 중의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 n<sub>1</sub> 과 동일해도 되고, 또는 상이해도 된다.}

로 나타내는 구조 단위를 동시에 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 16**

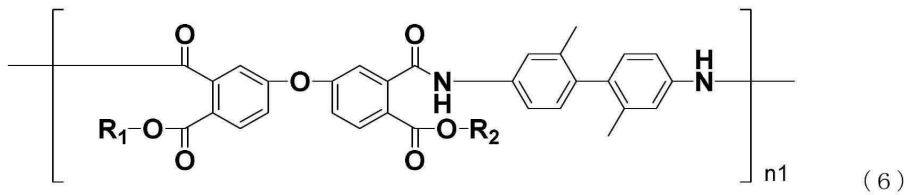
제 15 항에 있어서,

상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 상기 일반식 (4) 와 (5) 로 나타내는 구조 단위의 공중합체인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 17**

제 6 항에 있어서,

상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (6) :



{식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.}

으로 나타내는 구조 단위를 갖는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 18**

제 1 항에 있어서,

100 질량부의 상기 (A) 폴리이미드 전구체와,

상기 (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부를 기준으로 하여 0.1 ~ 20 질량부의 상기 (B) 광 중합 개시제와,

상기 (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부를 기준으로 하여 0.1 ~ 20 질량부의 상기 (C) 실란 커플링제

를 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

**청구항 19**

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물을 폴리이미드로 변환하는 공정을 포함하는 폴리이미드의 제조 방법.

**청구항 20**

이하의 공정 :

(1) 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여, 감광성 수지층을 상기 기판 상에 형성하는 공정 ;

(2) 상기 감광성 수지층을 노광하는 공정 ;

(3) 노광 후의 상기 감광성 수지층을 현상하여, 릴리프 패턴을 형성하는 공정 ; 및,

(4) 상기 릴리프 패턴을 가열 처리하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정 ;

을 포함하는, 경화 릴리프 패턴의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 네거티브형 감광성 수지 조성물, 폴리이미드의 제조 방법 및 경화 릴리프 패턴의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 전자 부품의 절연 재료, 및 반도체 장치의 패시베이션막, 표면 보호막, 층간 절연막 등에는, 우수한 내열성, 전기 특성 및 기계 특성을 겸비하는 폴리이미드 수지, 폴리벤조옥사졸 수지, 페놀 수지 등이 사용되고 있다. 이들 수지 중에서도, 감광성 수지 조성물의 형태로 제공되는 것은, 그 조성물의 도포, 노광, 현상, 및 큐어에 의한 열이미드화 처리에 의해, 내열성의 릴리프 패턴 피막을 용이하게 형성할 수 있다. 이와 같은 감광성 수지 조성물은, 종래의 비감광형 재료에 비해, 대폭적인 공정 단축을 가능하게 한다는 특징을 가지고 있다.

[0003] 그런데, 반도체 장치 (이하, 「소자」라고도 한다.) 는, 목적에 맞춰, 여러 가지 방법으로 프린트 기판에 실장된다. 종래의 소자는, 소자의 외부 단자 (패드) 로부터 리드 프레임까지 가는 와이어로 접속하는 와이어 본딩법에 의해 제작되는 것이 일반적이었다. 그러나, 소자의 고속화가 진행되어, 동작 주파수가 GHz 까지 도달한 오늘날, 실장에 있어서의 각 단자의 배선 길이의 차이가, 소자의 동작에 영향을 미치는 데까지 도달하였다. 그 때문에, 하이 엔드 용도의 소자의 실장에서는, 실장 배선의 길이를 정확하게 제어할 필요가 발생하여, 와이어 본딩으로는 그 요구를 만족시키는 것이 곤란해졌다.

[0004] 따라서, 반도체 칩의 표면에 재배선층을 형성하고, 그 위에 범프 (전극) 를 형성한 후, 그 칩을 뒤집어, 프린트 기판에 직접 실장하는, 플립 칩 실장이 제안되어 있다 (예를 들어 특허문헌 1 참조). 이 플립 칩 실장에서는, 배선 거리를 정확하게 제어할 수 있기 때문에, 고속의 신호를 취급하는 하이 엔드 용도의 소자에, 또는 실장 사이즈가 작기 때문에 휴대전화 등에, 각각 채용되어, 수요가 급확대되고 있다. 플립 칩 실장에 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 페놀 수지 등의 재료를 사용하는 경우, 그 수지층의 패턴이 형성된 후에, 금속 배선층 형성 공정을 거친다. 금속 배선층은, 통상, 수지층 표면을 플라즈마 에칭하여 표면을 조화 (粗化) 한 후, 도금의 시드층이 되는 금속층을, 1 μm 이하의 두께로 스퍼터에 의해 형성한 후, 그 금속층을 전극으로 하여, 전해 도금에 의해 형성된다. 이때, 일반적으로, 시드층이 되는 금속으로는 티탄 (Ti) 이, 전해 도금에 의해 형성되는 재배선층의 금속으로는 구리 (Cu) 가 사용된다.

[0005] 또, 최근, 팬 아웃형 반도체 패키지가 주목받고 있다. 팬 아웃형의 반도체 패키지에서는, 반도체 칩을 봉지재 (수지층) 로 덮음으로써 반도체 칩의 칩 사이즈보다 큰 칩 봉지체를 형성한다. 또한, 반도체 칩 및 봉지재의 영역에까지 미치는 재배선층을 형성한다. 재배선층은, 얇은 막두께로 형성된다. 또, 재배선층은, 봉지재의 영역까지 형성할 수 있기 때문에, 외부 접속 단자의 수를 많게 할 수 있다.

[0006] 이와 같은 금속 재배선층에 대해, 신뢰성 시험 후에 재배선된 금속층과 수지층의 밀착성이 높을 것이 요구된다. 특히 최근에는, 재배선층을 가열 경화시키는 온도가 보다 저온일 것이 요구되고 있다. 신뢰성 시험으로는, 예를 들어, 공기 중, 125 °C 이상의 고온에서 100 시간 이상 보존하는, 고온 보존 시험 ; 배선을 장착하여 전압을 인가하면서, 공기 중에서, 125 °C 정도의 온도에서 100 시간 이상에 걸친 보존하에서의 동작을 확인하는, 고온 동작 시험 ; 공기 중에서, -65 °C ~ -40 °C 정도의 저온 상태와, 125 °C ~ 150 °C 정도의 고온 상태를 사이클로 왕복시키는, 온도 사이클 시험 ; 85 °C 이상의 온도에서 습도 85 % 이상의 수증기 분위기 하에서 보존하는, 고온고습 보존 시험 ; 고온고습 보존 시험과 동일한 시험을, 배선을 장착하여 전압을 인가하면서 실시하는, 고온고습 바이어스 시험 ; 그리고 공기 중 또는 질소하에서 260 °C 의 땀납 리플로노를 복수회 통과시키는, 땀납 리플로 시험 등을 들 수 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-338947호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 그러나, 종래, 상기 신뢰성 시험 중에서, 고온 보존 시험의 경우, 시험 후, 재배선된 Cu 층의, 수지층에 접하는 계면에서 보이드가 발생한다는 문제가 있었다. 특히, 가열 경화시키는 온도가 저온인 경우, 보다 현저해지는 경향이 있다. Cu 층과 수지층의 계면에서 보이드가 발생하면, 양자의 밀착성이 저하해 버린다.

[0009] 또, 보이드의 문제에 더하여, 금속 재배선층에는 내약품성이 요구되고, 또, 미세화 요구도 커지고 있다. 이 때문에, 특히 반도체의 재배선층의 형성에 사용되는 감광성 수지 조성물에는, 보이드의 발생을 억제함과 함께, 높은 내약품성과 해상성을 나타낼 것이 요구된다.

[0010] 본 발명은, 이와 같은 종래의 실정을 감안하여 고안된 것으로, 높은 내약품성 및 해상도가 얻어지고, 또한, 고온 보존 (high temperature storage) 시험 후, Cu 층의, 수지층에 접하는 계면에서 보이드의 발생을 억제할 수 있는 네거티브형 감광성 수지 조성물 (이하, 본 명세서에 있어서 간단히 「감광성 수지 조성물」 이라고도 한다.) 을 제공하는 것을 목적의 하나로 한다. 또, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 경

화 릴리프 패턴의 형성 방법을 제공하는 것도 목적의 하나이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명자들은, 특정 폴리이미드 전구체와, 특정 구조를 갖는 실란 커플링제, 및 특정 유기 용매를 조합함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0012] [1]

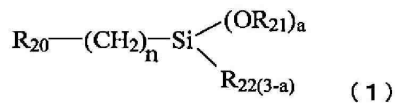
[0013] 이하의 성분 :

[0014] (A) 폴리이미드 전구체 ;

[0015] (B) 광 중합 개시제 ;

[0016] (C) 하기 일반식 (1) :

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] {식 중, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, n 은 1 ~ 6 의 정수이며, R<sub>21</sub> 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, R<sub>22</sub> 는 하이드록실기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, 그리고 R<sub>20</sub> 은 에폭시기, 페닐아미노기, 우레이드기, 및 이소시아네이트기를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.}

[0020] 로 나타내는 실란 커플링제 ; 및

[0021] (D) γ-부티로락톤, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 아세트아세트산에틸, 숙신산디메틸, 말론산디메틸, 및 ε-카프로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는, 유기 용매 ;

[0022] 를 포함하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0023] [2]

[0024] 상기 일반식 (1) 에 있어서, R<sub>20</sub> 이 페닐아미노기, 및 우레이드기를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, [1] 에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0025] [3]

[0026] 상기 일반식 (1) 에 있어서, R<sub>20</sub> 이 페닐아미노기를 포함하는 치환기인, [1] 또는 [2] 에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0027] [4]

[0028] (E) 열염기 발생제를 추가로 포함하는, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0029] [5]

[0030] 상기 (D) 유기 용매가, γ-부티로락톤, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 아세트아세트산에틸, 숙신산디메틸, 말론산디메틸, 및 ε-카프로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 2 종을 함유하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0031] [6]

[0032] 상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (2) :



[0055] [화학식 6]



[0056] 로 나타내는 구조를 갖는, [6] 또는 [7] 에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.  
 [0057] [11]

[0058] 상기 일반식 (2) 에 있어서, Y<sub>1</sub> 이, 하기 일반식 (21b) :

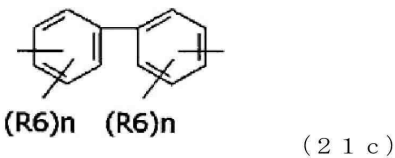
[0059] [화학식 7]



[0060] 로 나타내는 구조를 포함하는, [6] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.  
 [0061] [12]

[0062] 상기 일반식 (2) 에 있어서, Y<sub>1</sub> 이, 하기 일반식 (21c) :

[0063] [화학식 8]

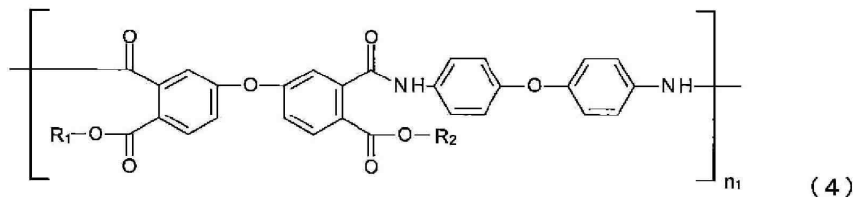


[0064] {식 중, R<sub>6</sub> 은, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기, 및 탄소수 1 ~ 10 의 함불소 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개의 기이며, 그리고 n 는, 0 ~ 4 에서 선택되는 정수이다.}

[0065] 로 나타내는 구조를 포함하는, [6] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.  
 [0066] [13]

[0067] 상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (4) :

[0068] [화학식 9]

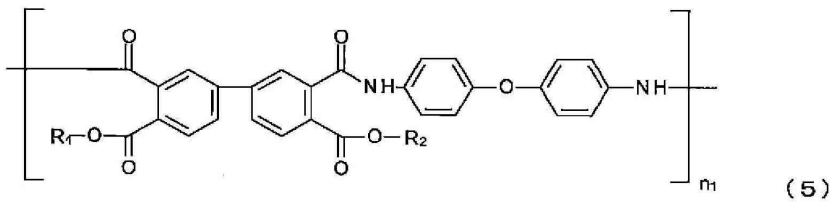


[0069] {식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.}

[0070] 로 나타내는 구조 단위를 갖는, [6] 또는 [7] 에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.  
 [0071] [14]

[0072] 상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (5) :

[0077] [화학식 10]



[0078]

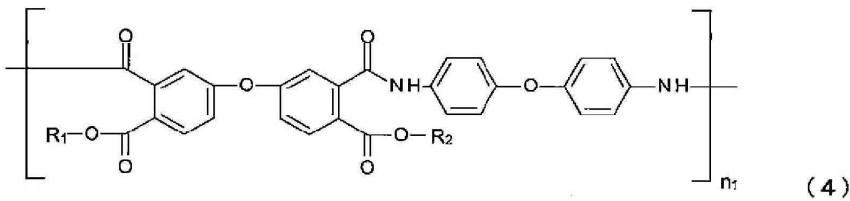
[0079] {식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.}

[0080] 로 나타내는 구조 단위를 갖는, [6] 또는 [7] 에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0081] [15]

[0082] 상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (4) :

[0083] [화학식 11]

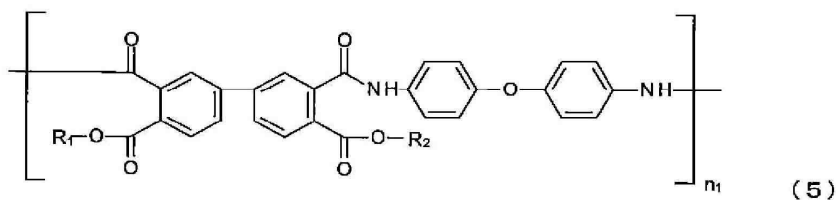


[0084]

[0085] {식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.} 로 나타내는 구조 단위와,

[0086] 하기 일반식 (5) :

[0087] [화학식 12]



[0088]

[0089] {식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다. 이들은, 일반식 (4) 중의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 n<sub>1</sub> 과 동일해도 되고, 또는 상이해도 된다.}

[0090] 로 나타내는 구조 단위를 동시에 포함하는, [6] 또는 [7] 에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0091] [16]

[0092] 상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 상기 일반식 (4) 와 (5) 로 나타내는 구조 단위의 공중합체인, [15] 에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물.

[0093] [17]

[0094] 상기 (A) 폴리이미드 전구체가, 하기 일반식 (6) :



- [0118] (A) 폴리이미드 전구체 ;
- [0119] (B) 광 중합 개시제 ;
- [0120] (C) 특정 구조를 갖는 실란 커플링제 ; 및
- [0121] (D) 특정 유기 용매 ;
- [0122] 를 포함한다.

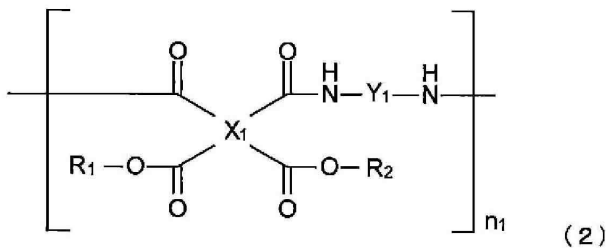
[0123] 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 높은 해상도를 얻는다는 관점에서, 100 질량부의 (A) 폴리이미드 전구체와, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부를 기준으로 하여 0.1 ~ 20 질량부의 (B) 광 중합 개시제와, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부를 기준으로 하여 0.1 ~ 20 질량부의 (C) 특정 구조를 갖는 실란 커플링제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0124] (A) 폴리이미드 전구체

[0125] 본 실시형태에 있어서의 (A) 폴리이미드 전구체는, 네거티브형 감광성 수지 조성물에 포함되는 수지 성분이며, 가열 고리화 처리를 실시함으로써 폴리이미드로 변환된다.

[0126] 폴리이미드 전구체는, 하기 일반식 (2) :

[0127] [화학식 14]

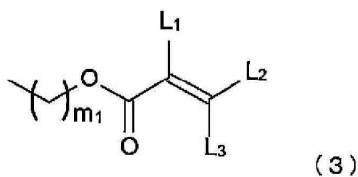


[0128] {식 중, X<sub>1</sub> 은 4 개의 유기기이며, Y<sub>1</sub> 은 2 개의 유기기이며, n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이며, 그리고 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이다.}

[0130] 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리아미드인 것이 바람직하다.

[0131] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 바람직하게는, 하기 일반식 (3) :

[0132] [화학식 15]



[0133] {식 중, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> 및 L<sub>3</sub> 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이며, 그리고 m<sub>1</sub> 은, 2 ~ 10 의 정수이다.}

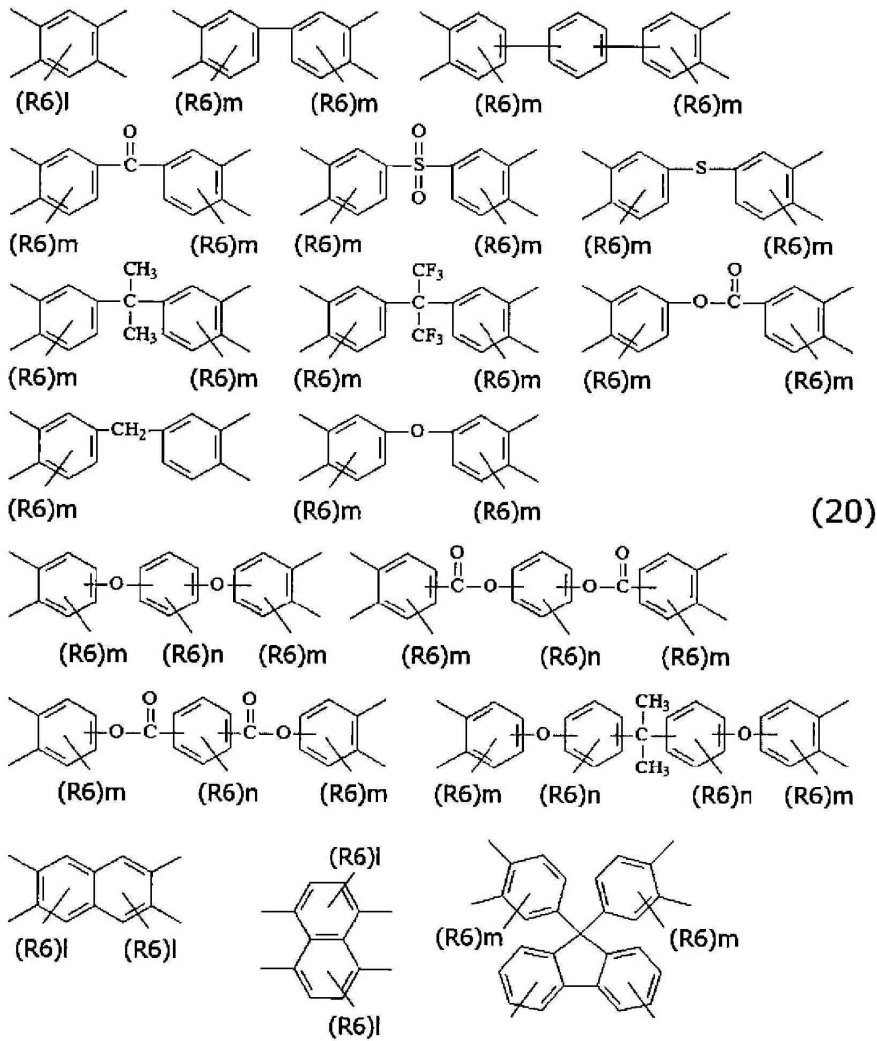
[0135] 으로 나타내는 1 개의 유기기이다.

[0136] 일반식 (2) 에 있어서의 n<sub>1</sub> 은, 2 ~ 150 의 정수이면 한정되지 않지만, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 감광 특성 및 기계 특성의 관점에서, 3 ~ 100 의 정수가 바람직하고, 5 ~ 70 의 정수가 보다 바람직하다.

[0137] 일반식 (2) 중, X<sub>1</sub> 로 나타내는 4 개의 유기기는, 내열성과 감광 특성을 양립시킨다는 관점에서, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 40 의 유기기이며, 보다 바람직하게는, -COOR<sub>1</sub> 기 및 -COOR<sub>2</sub> 기와 -CONH- 기가 서로 오르토 위치에 있는 방향족기, 또는 지환형 지방족기이다. X<sub>1</sub> 로 나타내는 4 개의 유기기로서, 구체적으로는, 방향족 고리

를 함유하는 탄소 원자수 6 ~ 40 의 유기기, 예를 들어, 하기 일반식 (20) :

[0138] [화학식 16]



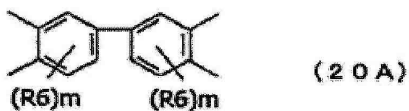
[0139]

[0140] {식 중, R<sub>6</sub> 은, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기, 및 탄소수 1 ~ 10 의 할로소 탄화수소 기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 가의 기이며, l 은, 0 ~ 2 에서 선택되는 정수이며, m 은 0 ~ 3 에서 선택되는 정수이며, 그리고 n 은 0 ~ 4 에서 선택되는 정수이다.} 으로 나타내는 구조를 갖는 기를 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, X<sub>1</sub> 의 구조는 1 종이어도 되고 2 종 이상의 조합이어도 된다.

상기 식 (20) 으로 나타내는 구조를 갖는 X<sub>1</sub> 기는, 내열성과 감광 특성을 양립시킨다는 관점에서 바람직하다.

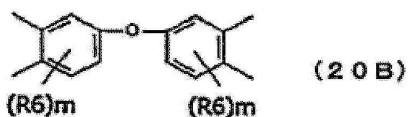
[0141] X<sub>1</sub> 기로는, 상기 식 (20) 으로 나타내는 구조 중에서도, 하기 식 (20A), (20B), 또는 (20C) :

[0142] [화학식 17]



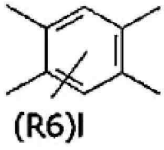
[0143]

[0144] [화학식 18]



[0145]

[0146] [화학식 19]

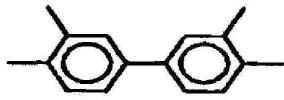


(20C)

[0147]

[0148] 로 나타내는 구조는, 내약품성, 해상도, 및 고온 보존 시험 후의 보이드 억제에 관점에서 보다 바람직하고, 하기 식 (20a), (20b) 또는 (20c) :

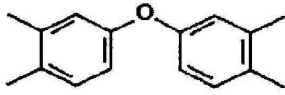
[0149] [화학식 20]



**(20a)**

[0150]

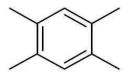
[0151] [화학식 21]



**(20b)**

[0152]

[0153] [화학식 22]



(20c)

[0154]

[0155] 로 나타내는 구조가 특히 바람직하다.

[0156] 상기 일반식 (2) 중, Y<sub>1</sub> 로 나타내는 2 개의 유기기는, 내열성과 감광 특성을 양립시킨다는 관점에서, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 40 의 방향족기이며, 예를 들어, 하기 식 (21) :

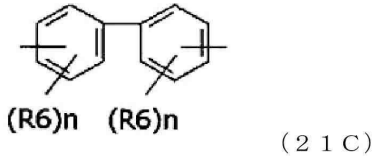


[0164] [화학식 25]



[0165]

[0166] [화학식 26]



[0167]

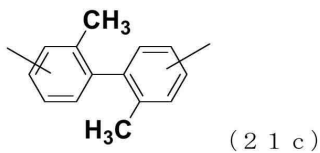
[0168] 로 나타내는 구조는, 내약품성, 해상도, 및 고온 보존 시험 후의 보이드 억제에 관점에서 바람직하고, 하기 식 (21b) 또는 (21c) :

[0169] [화학식 27]



[0170]

[0171] [화학식 28]



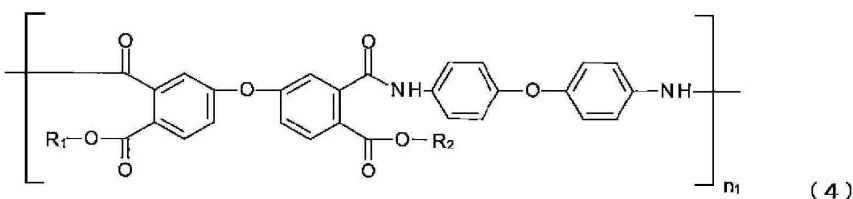
[0172]

[0173] 로 나타내는 구조가 특히 바람직하다.

[0174] 상기 일반식 (3) 중의  $L_1$  은, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하고,  $L_2$  및  $L_3$  은, 감광 특성의 관점에서 수소 원자인 것이 바람직하다. 또,  $m_1$  은, 감광 특성의 관점에서 2 이상 10 이하의 정수, 바람직하게는 2 이상 4 이하의 정수이다.

[0175] 일 실시형태에 있어서, (A) 폴리이미드 전구체는, 하기 일반식 (4) :

[0176] [화학식 29]



[0177]

[0178] {식 중,  $R_1$  및  $R_2$  는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며,  $R_1$  및  $R_2$  의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고  $n_1$  은 2 ~ 150 의 정수이다.}

[0179] 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체인 것이 바람직하다.

[0180] 일반식 (4) 에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$  의 적어도 일방은, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 1 개의 유기기인 것이 보다 바람직하다. (A) 폴리이미드 전구체가, 일반식 (4) 로 나타내는 폴리이미드 전구체를 포함함으로써, 특히 해상도의 효과가 높아진다.

[0181] 일 실시형태에 있어서, (A) 폴리이미드 전구체는, 하기 일반식 (5) :

[0182] [화학식 30]



[0183]

[0184] {식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.}

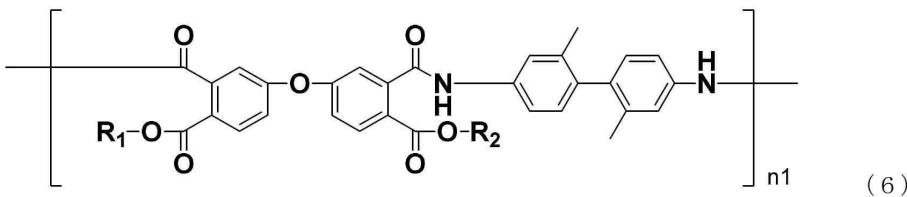
[0185] 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체인 것이 바람직하다.

[0186] 일반식 (5) 에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 1 개의 유기기인 것이 보다 바람직하다. (A) 폴리이미드 전구체가, 일반식 (4) 로 나타내는 폴리이미드 전구체에 더하여, 일반식 (5) 로 나타내는 폴리이미드 전구체를 포함함으로써, 특히 해상성의 효과가 더욱 높아진다.

[0187] 이들 중에서, (A) 폴리이미드 전구체는, 상기 일반식 (4) 와 (5) 로 나타내는 구조 단위를 동시에 포함하거나, 또는, 상기 일반식 (4) 와 (5) 로 나타내는 구조 단위의 공중합체인 것이, 내약품성, 해상도, 및 고온 보존 시험 후의 보이드 억제에 관점에서 특히 바람직하다. (A) 폴리이미드 전구체가 일반식 (4) 와 (5) 로 나타내는 구조 단위의 공중합체인 경우에는, 일방의 식 중의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 n<sub>1</sub> 이, 각각, 타방의 식 중의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 n<sub>1</sub> 과는 동일하거나, 또는 상이해도 된다.

[0188] 일 실시형태에 있어서, (A) 폴리이미드 전구체는, 하기 일반식 (6) :

[0189] [화학식 31]



[0190]

[0191] {식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 1 개의 유기기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 1 개의 유기기이며, 그리고 n<sub>1</sub> 은 2 ~ 150 의 정수이다.}

[0192] 으로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체인 것이 바람직하다.

[0193] 일반식 (6) 에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 의 적어도 일방은, 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 1 개의 유기기인 것이 보다 바람직하다. (A) 폴리이미드 전구체가, 일반식 (6) 으로 나타내는 폴리이미드 전구체를 포함함으로써, 특히 내약품성의 효과가 높아진다.

[0194] (A) 폴리이미드 전구체의 조제 방법

[0195] (A) 폴리이미드 전구체는, 먼저 전술한 일반식 (2) 중의 4 개의 유기기 X<sub>1</sub> 을 포함하는 테트라카르복실산 2 무수물과, 광 중합성의 불포화 이중 결합을 갖는 알코올류 및 임의로 불포화 이중 결합을 갖지 않는 알코올류를 반응시켜, 부분적으로 에스테르화한 테트라카르복실산 (이하, 애시드/에스테르체라고도 한다) 을 조제한 후, 이것과, 전술한 일반식 (2) 중의 2 개의 유기기 Y<sub>1</sub> 을 포함하는 디아민류를 아미드 중축합시킴으로써 얻어진다.

[0196] (애시드/에스테르체의 조제)

[0197] 본 실시형태에서는, (A) 폴리이미드 전구체를 조제하기 위해서 바람직하게 사용되는, 4 개의 유기기 X<sub>1</sub> 을 포함하는 테트라카르복실산 2 무수물로는, 상기 일반식 (20) 으로 나타내는 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물을 비롯해, 예를 들어, 무수 피로멜리트산, 디페닐에테르-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 벤조페논-

3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 비페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 디페닐술폰-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 디페닐메탄-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 2,2-비스(3,4-무수 프탈산)프로판, 2,2-비스(3,4-무수 프탈산)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 등을, 바람직하게는 무수 피로벨리트산, 디페닐에테르-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물, 비페닐-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2 무수물을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, 이들은 단독으로 사용할 수 있는 것은 물론 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0198] 본 실시형태에서는, (A) 폴리이미드 전구체를 조제하기 위해서 바람직하게 사용되는, 광 중합성의 불포화 이중 결합을 갖는 알코올류로는, 예를 들어, 2-아크릴로일옥시에틸알코올, 1-아크릴로일옥시-3-프로필알코올, 2-아크릴아미드에틸알코올, 메틸올비닐케톤, 2-하이드록시에틸비닐케톤, 2-하이드록시-3-메톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-t-부톡시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시-3-시클로헥실옥시프로필아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸알코올, 1-메타크릴로일옥시-3-프로필알코올, 2-메타크릴아미드에틸알코올, 메틸올비닐케톤, 2-하이드록시에틸비닐케톤, 2-하이드록시-3-메톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-부톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-t-부톡시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-시클로헥실옥시프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0199] 상기 광 중합성의 불포화 이중 결합을 갖는 알코올류에, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 네오펜틸알코올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 1-노난올, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노에틸에테르, 벤질알코올 등의 불포화 이중 결합을 갖지 않는 알코올류를 일부 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0200] 또, 폴리이미드 전구체로서, 상기 불포화 이중 결합을 갖지 않는 알코올류만으로 조제된 비감광성 폴리이미드 전구체를, 감광성 폴리이미드 전구체와 혼합하여 사용해도 된다. 해상성의 관점에서, 비감광성 폴리이미드 전구체는, 감광성 폴리이미드 전구체 100 질량부를 기준으로 하여, 200 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0201] 상기 바람직한 테트라카르복실산 2 무수물과 상기 알코올류를, 피리딘 등의 염기성 촉매의 존재하, 후술하는 바와 같은 용제 중, 온도 20 ~ 50 °C 에서 4 ~ 10 시간 교반 용해하고, 혼합함으로써, 산 무수물의 에스테르화 반응이 진행되고, 원하는 에시드/에스테르체를 얻을 수 있다.

[0202] (폴리이미드 전구체의 조제)

[0203] 상기 에시드/에스테르체 (전형적으로는 후술하는 용제 중의 용액) 에, 빙랭하, 적당한 탈수 촉합제, 예를 들어, 디시클로헥실카르보다이미드, 1-에톡시카르보닐-2-에톡시-1,2-디하이드로퀴놀린, 1,1-카르보닐디옥시-디-1,2,3-벤조트리아졸, N,N'-디숙신이미딜카보네이트 등을 투입 혼합하여 에시드/에스테르체를 폴리산 무수물로 한 후, 이것에, 본 실시형태에서 바람직하게 사용되는 2 가의 유기기 Y<sub>1</sub> 을 포함하는 디아민류를 별도 용매에 용해 또는 분산시킨 것을 적하 투입하고, 아미드 중축합시킴으로써, 목적의 폴리이미드 전구체를 얻을 수 있다. 대체적으로는, 상기 에시드/에스테르체를, 염화티오닐 등을 사용하여 에시드 부분을 산 클로라이드화한 후에, 피리딘 등의 염기 존재하에, 디아민 화합물과 반응시킴으로써, 목적의 폴리이미드 전구체를 얻을 수 있다.

[0204] 본 실시형태에서 바람직하게 사용되는 2 가의 유기기 Y<sub>1</sub> 을 포함하는 디아민류로는, 상기 일반식 (21) 로 나타내는 구조를 갖는 디아민을 비롯해, 예를 들어, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰파이드, 3,4'-디아미노디페닐술폰파이드, 3,3'-디아미노디페닐술폰파이드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 술폰, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 술폰, 4,4-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 에테르, 비스 [4-(3-아미노페녹시)페닐] 에테르, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판, 2,2-비스 [4-(4-아미노페녹시)페닐] 헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노프로필디메틸실릴)벤젠, 오르토-톨리딘

술폰, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 및 이들의 벤젠 고리 상의 수소 원자의 일부가, 메틸기, 에틸기, 하이드록시메틸기, 하이드록시에틸기, 할로겐 등으로 치환된 것, 예를 들어 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 및 그들의 혼합물 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0205] 아미드 중축합 반응 종료 후, 당해 반응액 중에 공존하고 있는 탈수 축합제의 흡수 부생물을 필요에 따라 여과 분리한 후, 물, 지방족 저급 알코올, 또는 그들의 혼합액 등의 반응매를, 얻어진 중합체 성분 투입하고, 중합체 성분을 석출시키고, 또한, 재용해, 재침 석출 조작 등을 반복함으로써, 중합체를 정제하고, 진공 건조를 실시하여, 목적의 폴리이미드 전구체를 단리한다. 정제도를 향상시키기 위해서, 음이온 및/또는 양이온 교환수지를 적당한 유기 용제로 팽윤시켜 충전한 칼럼에, 이 중합체의 용액을 통과시켜, 이온성 불순물을 제거해오 된다.

[0206] 상기 (A) 폴리이미드 전구체의 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량으로 측정할 경우에, 8,000 ~ 150,000 인 것이 바람직하고, 9,000 ~ 50,000 인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 8,000 이상인 경우, 기계 물성이 양호하고, 150,000 이하인 경우, 현상액에의 분산성이 양호하고, 릴리프 패턴의 해상 성능이 양호하다. 겔 퍼미에이션 크로마토그래피의 전개 용매로는, 테트라하이드로푸란, 및 N-메틸-2-피롤리돈이 추천된다. 또 중량 평균 분자량은 표준 단분산 폴리스티렌을 사용하여 작성한 검량선으로부터 구한다. 표준 단분산 폴리스티렌으로는, 쇼와 전공사 제조 유기 용매계 표준 시료 STANDARD SM-105 로부터 선택하는 것이 추천된다.

[0207] (B) 광 중합 개시제

[0208] 본 실시형태에 사용되는 (B) 광 중합 개시제에 대해 설명한다. 광 중합 개시제로는, 광 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하고, 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4-벤조일-4'-메틸디페닐케톤, 디벤질케톤, 플루오레논 등의 벤조페논 유도체, 2,2'-디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐 케톤 등의 아세토페논 유도체, 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 디에틸티오크산톤 등의 티오크산톤 유도체, 벤질, 벤질디메틸케탈, 벤질-β-메톡시에틸아세탈 등의 벤질 유도체, 벤조인, 벤조인메틸에테르 등의 벤조인 유도체, 1-페닐-1,2-부탄디온-2-(o-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(o-벤조일)옥심, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(o-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-3-에톡시프로판트리온-2-(o-벤조일)옥심 등의 옥심류, N-페닐글리신 등의 N-아릴글리신류, 벤조일퍼클로라이드 등의 과산화물류, 방향족 비이미다졸류, 티타노센류, α-(n-옥탄술폰닐옥시이미노)-4-메톡시벤질시아니드 등의 광산 발생제류 등을 바람직하게 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 상기 광 중합 개시제 중에서는, 특히 광 감도의 관점에서, 옥심류가 보다 바람직하다.

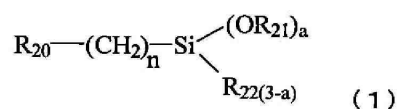
[0209] 네거티브형 감광성 수지 조성물 중의 (B) 광 중합 개시제의 배합량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 20 질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 1 질량부 이상 8 질량부 이하이다. 상기 배합량은, 광 감도 또는 패턴성의 관점에서 0.1 질량부 이상이며, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화 후의 감광성 수지층의 물성의 관점에서 20 질량부 이하이다.

[0210] (C) 특정 구조를 갖는 실란 커플링제

[0211] 본 실시형태에 사용되는 (C) 특정 구조를 갖는 실란 커플링제에 대해 설명한다.

[0212] 본 실시형태에 관련된 (C) 특정 구조를 갖는 실란 커플링제는 하기 일반식 (1) 로 나타내는 구조를 갖는다.

[0213] [화학식 32]



[0214] {식 중, a 는 1 ~ 3 의 정수이며, n 은 1 ~ 6 의 정수이며, R<sub>21</sub> 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, R<sub>22</sub> 는 하이드록실기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이며, 그리고 R<sub>20</sub> 은 에폭시기, 페닐아미노기, 및 우레이드기를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.}

- [0216] 일반식 (1) 에 있어서, a 는, 1 ~ 3 의 정수이면 한정되지 않지만, 금속 재배선층과의 접착성 등의 관점에서, 2 또는 3 이 바람직하고, 3 이 보다 바람직하다.
- [0217] n 은 1 ~ 6 의 정수이면 한정되지 않지만, 금속 재배선층과의 접착성의 관점에서, 1 이상 4 이하가 바람직하다. 현상성의 관점에서, 2 이상 5 이하가 바람직하다.
- [0218] R<sub>21</sub> 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이면 한정되지 않는다. 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기 등을 예시할 수 있다.
- [0219] R<sub>22</sub> 는, 하이드록실기, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이면 한정되지 않는다. 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로는, R<sub>21</sub> 과 동일한 알킬기를 예시할 수 있다.
- [0220] R<sub>20</sub> 은, 에폭시기, 페닐아미노기, 우레이드기, 이소시아네이트기를 포함하는 치환기이면 한정되지 않는다. 이들 중에서, 현상성이나 금속 재배선층의 접착성의 관점에서, 페닐아미노기를 포함하는 치환기, 및 우레이드기를 포함하는 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하고, 페닐아미노기를 포함하는 치환기가 보다 바람직하다.
- [0221] 에폭시기를 함유하는 실란 커플링제로는, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 등을 예시할 수 있다.
- [0222] 페닐아미노기를 함유하는 실란 커플링제로는, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란을 예시할 수 있다.
- [0223] 우레이드기를 함유하는 실란 커플링제로는, 3-우레이도프로필트리아록시실란을 예시할 수 있다.
- [0224] 이소시아네이트기를 함유하는 실란 커플링제로는, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란을 예시할 수 있다.
- [0225] (D) 특정 구조를 갖는 유기 용매
- [0226] 본 실시형태에 관련된 유기 용매는, γ-부티로락톤, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 아세트아세트산에틸, 숙신산디메틸, 말론산디메틸, 및 ε-카프로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하면 한정되지 않는다. 상기 유기 용매를 포함함으로써, 봉지재와의 밀착성을 충분히 발현할 수 있다. 그 중에서, (A) 폴리이미드 전구체의 용해성의 관점에서, γ-부티로락톤, 디메틸술폭사이드, 테트라하이드로푸르푸릴알코올, 아세트아세트산에틸, ε-카프로락톤이 바람직하고, 구리 표면 보이드 억제제의 관점에서, 상기 군에서 선택되는 유기 용매를 적어도 2 종 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0227] 본 실시형태에 관련된 특정 구조를 갖는 유기 용매가, 봉지재와의 밀착성이 양호한 이유는 확실하지 않지만, 본 발명자들은 하기와 같이 추정하고 있다.
- [0228] 종래, 폴리이미드 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물을 용해시키는 유기 용매는, N-메틸-2-피롤리돈이나 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매가 사용되어 왔다. 이들 용매는, 폴리이미드 전구체의 용해능은 매우 높지만, 최근 요구되고 있는 가열 경화 온도가 저온 (예를 들어 200 ℃ 미만) 인 경우에는, 생성하는 폴리이미드와의 친화성이 높기 때문에 필름 중에 다량으로 잔존하는 경향이 있다. 그 때문에, 상기 (C) 특정 구조를 갖는 실란 커플링제와의 상호 작용 등에 의해, 성능을 저하시켜 버린다. 한편으로, 상기 용매를 포함함으로써, 가열 경화 온도가 저온이 되어도, 가열 경화 후에 필름에 잔존하는 용매를 충분히 저감할 수 있기 때문에, 봉지재와의 밀착성이 양호한 경향이 있다.
- [0229] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 유기 용매의 사용량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 바람직하게는 100 ~ 1000 질량부이며, 보다 바람직하게는 120 ~ 700 질량부이며, 더욱 바람직하게는 125 ~ 500 질량부의 범위이다.
- [0230] (E) 열염기 발생제
- [0231] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 (A) ~ (D) 성분 이외의 성분을 추가로 함유하고 있어도 된다. 특히, 가열 경화 온도의 저온화에 대응하기 위해, (E) 열염기 발생제를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0232] 열염기 발생제란, 가열함으로써 염기를 발생하는 화합물을 말한다. 열염기 발생제를 함유함으로써, 감광성 수지 조성물의 이미드화를 더욱 촉진할 수 있다.

- [0233] 열염기 발생제로는, 그 종류를 특별히 정하는 것은 아니지만, tert-부톡시카르보닐기에 의해 보호된 아민 화합물이나, 국제 공개 제2017/038598호에 개시된 열염기 발생제 등을 들 수 있다. 그러나, 이들로 한정되지 않고, 그 외에도 공지된 열염기 발생제를 사용할 수 있다.
- [0234] tert-부톡시카르보닐기에 의해 보호된 아민 화합물로는, 에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 2-아미노-1-부탄올, 1-아미노-2-부탄올, 3-아미노-2,2-디메틸-1-프로판올, 4-아미노-2-메틸-1-부탄올, 발리놀, 3-아미노-1,2-프로판디올, 2-아미노-1,3-프로판디올, 티라민, 노르에페드린, 2-아미노-1-페닐-1,3-프로판디올, 2-아미노시클로헥산올, 4-아미노시클로헥산올, 4-아미노시클로헥산에탄올, 4-(2-아미노에틸)시클로헥산올, N-메틸에탄올아민, 3-(메틸아미노)-1-프로판올, 3-(이소프로필아미노)프로판올, N-시클로헥실에탄올아민, α-[2-(메틸아미노)에틸]벤질알코올, 디에탄올아민, 디이소프로판올아민, 3-피롤리디놀, 2-피롤리딘메탄올, 4-하이드록시피페리딘, 3-하이드록시피페리딘, 4-하이드록시-4-페닐피페리딘, 4-(3-하이드록시페닐)피페리딘, 4-피페리딘메탄올, 3-피페리딘메탄올, 2-피페리딘메탄올, 4-피페리딘에탄올, 2-피페리딘에탄올, 2-(4-피페리딜)-2-프로판올, 1,4-부탄올비스(3-아미노프로필)에테르, 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄, 2,2'-옥시비스(에틸아민), 1,14-디아미노-3,6,9,12-테트라옥사테트라데칸, 1-아자-15-크라운 5-에테르, 디에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르, 1,11-디아미노-3,6,9-트리옥사운데칸, 또는, 아미노산 및 그 유도체의 아미노기를 tert-부톡시카르보닐기에 의해 보호한 화합물을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0235] (E) 열염기 발생제의 배합량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 30 질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 1 질량부 이상 20 질량부 이하이다. 상기 배합량은, 이미드화 촉진 효과의 관점에서 0.1 질량부 이상이며, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 경화 후의 감광성 수지층의 물성의 관점에서 20 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0236] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 (A) ~ (E) 성분 이외의 성분을 추가로 함유하고 있어도 된다.
- [0237] (A) ~ (E) 성분 이외의 성분으로는, 한정되지 않지만, 함질소 복소 고리 화합물, 힌더드 페놀 화합물, 유기 티탄 화합물, 증감제, 광 중합성 불포화 모노머, 열 중합 금지제 등을 들 수 있다.
- [0238] <함질소 복소 고리 화합물>
- [0239] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 구리 또는 구리 합금으로 이루어지는 기관 상에 경화막을 형성하는 경우에는, 구리 상의 변색을 억제하기 위해서, 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 함질소 복소 고리 화합물을 임의로 포함해도 된다. 구체적으로는, 아졸 화합물, 및 푸린 유도체 등을 들 수 있다.
- [0240] 아졸 화합물로는, 1H-트리아졸, 5-메틸-1H-트리아졸, 5-에틸-1H-트리아졸, 4,5-디메틸-1H-트리아졸, 5-페닐-1H-트리아졸, 4-t-부틸-5-페닐-1H-트리아졸, 5-하이드록시페닐-1H-트리아졸, 페닐트리아졸, p-에톡시페닐트리아졸, 5-페닐-1-(2-디메틸아미노에틸)트리아졸, 5-벤질-1H-트리아졸, 하이드록시페닐트리아졸, 1,5-디메틸트리아졸, 4,5-디에틸-1H-트리아졸, 1H-벤조트리아졸, 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3,5-비스(α, α-디메틸벤질)페닐]-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3-t-부틸-5-메틸-2-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3,5-디-t-아밀-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 4-메틸-1H-벤조트리아졸, 4-카르복시-1H-벤조트리아졸, 5-카르복시-1H-벤조트리아졸, 1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 5-페닐-1H-테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸, 1-메틸-1H-테트라졸 등을 들 수 있다.
- [0241] 특히 바람직하게는, 톨릴트리아졸, 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 및 4-메틸-1H-벤조트리아졸을 들 수 있다. 또, 이들 아졸 화합물은, 1 종으로 사용해도 되고 2 종 이상의 혼합물로 사용해도 상관없다.
- [0242] 푸린 유도체의 구체예로는, 푸린, 아데닌, 구아닌, 히포크산틴, 크산틴, 테오브로민, 카페인, 요산, 이소구아닌, 2,6-디아미노푸린, 9-메틸아데닌, 2-하이드록시아데닌, 2-메틸아데닌, 1-메틸아데닌, N-메틸아데닌, N,N-디메틸아데닌, 2-플루오로아데닌, 9-(2-하이드록시에틸)아데닌, 구아닌옥심, N-(2-하이드록시에틸)아데닌, 8-아미노아데닌, 6-아미노-8-페닐-9H-푸린, 1-에틸아데닌, 6-에틸아미노푸린, 1-벤질아데닌, N-메틸구아닌, 7-(2-하이드록시에틸)구아닌, N-(3-클로로페닐)구아닌, N-(3-에틸페닐)구아닌, 2-아자아데닌, 5-아자아데닌, 8-아자아데닌, 8-아자구아닌, 8-아자푸린, 8-아자크산틴, 8-아자히포크산틴 등 및 그 유도체를 들 수 있다.

[0243] 네거티브형 감광성 수지 조성물이 상기 아졸 화합물 또는 푸린 유도체를 함유하는 경우의 배합량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 광 감도 특성의 관점에서 0.5 ~ 5 질량부가 보다 바람직하다. 아졸 화합물의 (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대한 배합량이 0.1 질량부 이상인 경우, 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 구리 또는 구리 합금 상에 형성한 경우에, 구리 또는 구리 합금 표면의 변색이 억제되고, 한편, 20 질량부 이하인 경우에는 광 감도가 우수하다.

[0244] <힌더드 페놀 화합물>

[0245] 또, 구리 표면 상의 변색을 억제하기 위해서, 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 힌더드 페놀 화합물을 임의로 포함해도 된다. 힌더드 페놀 화합물로는, 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀, 2,5-디-*t*-부틸-하이드로퀴논, 옥타데실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 이소옥틸-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 4,4'-티오-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-*t*-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시-하이드로신남아미드), 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스(4-에틸-6-*t*-부틸페놀), 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 트리스-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(3-하이드록시-2,6-디메틸-4-이소프로필벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*s*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스[4-(1-에틸프로필)-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질]-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스[4-트리에틸메틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질]-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(3-하이드록시-2,6-디메틸-4-페닐벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,5,6-트리메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-5-에틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-6-에틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-6-에틸-3-하이드록시-2,5-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-5,6-디에틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,5-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-5-에틸-3-하이드록시-2-메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 이들 중에서도, 1,3,5-트리스(4-*t*-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트리온 등이 특히 바람직하다.

[0246] 힌더드 페놀 화합물의 배합량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 광 감도 특성의 관점에서 0.5 ~ 10 질량부인 것이 보다 바람직하다. 힌더드 페놀 화합물의 (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대한 배합량이 0.1 질량부 이상인 경우, 예를 들어 구리 또는 구리 합금 상에 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 형성한 경우에, 구리 또는 구리 합금의 변색·부식이 방지되고, 한편, 20 질량부 이하인 경우에는 광 감도가 우수하다.

[0247] <유기 티탄 화합물>

[0248] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 유기 티탄 화합물을 함유해도 된다. 유기 티탄 화합물을 함유함으로써, 저온에서 경화한 경우에도 내약품성이 우수한 감광성 수지층을 형성할 수 있다.

[0249] 사용 가능한 유기 티탄 화합물로는, 티탄 원자에 유기 화학 물질이 공유 결합 또는 이온 결합을 개재하여 결합하고 있는 것을 들 수 있다.

[0250] 유기 티탄 화합물의 구체적 예를 이하의 I) ~ VII) 에 나타낸다 :

[0251] I) 티탄 킬레이트 화합물 : 그 중에서도, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 보존 안정성 및 양호한 패턴이 얻어지는 점에서, 알콕시기를 2 개 이상 갖는 티탄 킬레이트가 보다 바람직하다. 구체적인 예는, 티타늄비스(트리에탄올아민)디이소프로폭사이드, 티타늄디(*n*-부톡사이드)비스(2,4-펜탄디오네이트), 티타늄디이소프로폭사이드비스(2,4-펜탄디오네이트), 티타늄디이소프로폭사이드비스(테트라메틸헥탄디오네이트), 티타늄디이소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트) 등이다.

[0252] II) 테트라알콕시티탄 화합물 : 예를 들어, 티타늄테트라(n-부톡사이드), 티타늄테트라에톡사이드, 티타늄테트라(2-에틸헥소사이드), 티타늄테트라이소부톡사이드, 티타늄테트라이소프로폭사이드, 티타늄테트라메톡사이드, 티타늄테트라메톡시프로폭사이드, 티타늄테트라메틸페녹사이드, 티타늄테트라(n-노닐옥사이드), 티타늄테트라(n-프로폭사이드), 티타늄테트라스테아릴옥사이드, 티타늄테트라키스[비스{2,2-(알릴옥시메틸)부톡사이드}] 등이다.

[0253] III) 티타노센 화합물 : 예를 들어, 펜타메틸시클로펜타디엔티타늄트리메톡사이드, 비스( $n_5$ -2,4-시클로펜타디엔-1-일)비스(2,6-디플루오로페닐)티타늄, 비스( $n_5$ -2,4-시클로펜타디엔-1-일)비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)티타늄 등이다.

[0254] IV) 모노알콕시티탄 화합물 : 예를 들어, 티타늄트리스(디옥틸포스페이트)이소프로폭사이드, 티타늄트리스(도데실벤젠술포네이트)이소프로폭사이드 등이다.

[0255] V) 티타늄옥사이드 화합물 : 예를 들어, 티타늄옥사이드비스(펜탄디오네이트), 티타늄옥사이드비스(테트라메틸헥탄디오네이트), 프탈로시아닌티타늄옥사이드 등이다.

[0256] VI) 티타늄테트라아세틸아세토네이트 화합물 : 예를 들어, 티타늄테트라아세틸아세토네이트 등이다.

[0257] VII) 티타네이트 커플링제 : 예를 들어, 이소프로필트리도데실벤젠술포닐티타네이트 등이다.

[0258] 그 중에서도, 유기 티탄 화합물은, 상기 I) 티탄 킬레이트 화합물, II) 테트라알콕시티탄 화합물, 및 III) 티타노센 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물인 것이, 보다 양호한 내약품성을 발휘한다는 관점에서 바람직하고, 티타늄디이소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트), 티타늄테트라(n-부톡사이드), 및 비스( $n_5$ -2,4-시클로펜타디엔-1-일)비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)티타늄이 특히 바람직하다.

[0259] 유기 티탄 화합물을 배합하는 경우의 배합량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.05 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 2 질량부이다. 그 배합량이 0.05 질량부 이상인 경우, 양호한 내열성 및 내약품성이 발현하고, 한편으로는 10 질량부 이하인 경우, 보존 안정성이 우수하다.

[0260] <증감제>

[0261] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 광 감도를 향상시키기 위해서, 증감제를 임의로 포함해도 된다. 그 증감제로는, 예를 들어, 미힐러 케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-디에틸아미노벤잘)시클로펜탄, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤잘)시클로헥산온, 2,6-비스(4'-디에틸아미노벤잘)-4-메틸시클로헥산온, 4,4'-비스(디메틸아미노)칼콘, 4,4'-비스(디에틸아미노)칼콘, p-디메틸아미노신나말리덴인단논, p-디메틸아미노벤질리덴인단논, 2-(p-디메틸아미노페닐비닐렌)-벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐비닐렌)벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노페닐비닐렌)이소나프토티아졸, 1,3-비스(4'-디메틸아미노벤잘)아세톤, 1,3-비스(4'-디에틸아미노벤잘)아세톤, 3,3'-카르보닐-비스(7-디에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-디메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카르보닐-7-디메틸아미노쿠마린, 3-메톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카르보닐-7-디에틸아미노쿠마린, N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐디에탄올아민, N-p-톨릴디에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모르폴리노벤조페논, 디메틸아미노벤조산이소아밀, 디에틸아미노벤조산이소아밀, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-메르캅토테트라졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈옥사졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈티아졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)나프토(1,2-d)티아졸, 2-(p-디메틸아미노벤조일)스티렌 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 예를 들어 2 ~ 5 종류의 조합으로 사용할 수 있다.

[0262] 광 감도를 향상시키기 위한 증감제를 네거티브형 감광성 수지 조성물이 함유하는 경우의 배합량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 25 질량부인 것이 바람직하다.

[0263] <광 중합성 불포화 모노머>

[0264] 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 릴리프 패턴의 해상성을 향상시키기 위해서, 광 중합성의 불포화 결합을 갖는 모노머를 임의로 포함해도 된다. 이와 같은 모노머로는, 광 중합 개시제에 의해 라디칼 중합 반응하는 (메트)아크릴 화합물이 바람직하고, 특히 이하로 한정하는 것은 아니지만, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의, 에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌글리콜의 모노 또는 디아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜의 모노 또는 디아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤의 모노, 디 또는 트리아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 시클로헥산디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 네

오펜틸글리콜의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 의 모노 또는 디아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 벤젠트리메타크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 아크릴아미드 및 그 유도체, 메타크릴아미드 및 그 유도체, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤의 디 또는 트리아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 펜타에리트리톨의 디, 트리, 또는 테트라아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 그리고 이들 화합물의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 부가물 등의 화합물을 들 수 있다.

[0265] 릴리프 패턴의 해상성을 향상시키기 위한 상기 광 중합성의 불포화 결합을 갖는 모노머를 감광성 수지 조성물이 함유하는 경우, 광 중합성의 불포화 결합을 갖는 모노머의 배합량은, (A) 폴리이미드 전구체 100 질량부에 대해, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하다.

[0266] <열 중합 금지제>

[0267] 또, 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 특히 용제를 포함하는 용액 상태에서의 보존 시의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 점도 및 광 감도의 안정성을 향상시키기 위해서, 열 중합 금지제를 임의로 포함해도 된다. 열 중합 금지제로는, 예를 들어, 하이드로퀴논, N-니트로소디페닐아민, p-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N-페닐나프틸아민, 에틸렌디아민 4 아세트산, 1,2-시클로헥산디아민 4 아세트산, 글리콜에테르디아민 4 아세트산, 2,6-디-tert-부틸-p-메틸페놀, 5-니트로소-8-하이드록시퀴놀린, 1-니트로소-2-나프톨, 2-니트로소-1-나프톨, 2-니트로 소-5-(N-에틸-N-술포프로필아미노)페놀, N-니트로소-N-페닐하이드록실아민암모늄염, N-니트로소-N(1-나프틸)하이드록실아민암모늄염 등이 사용된다.

[0268] <경화 릴리프 패턴의 제조 방법 및 반도체 장치>

[0269] 또, 본 발명은, (1) 상기 서술한 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여, 감광성 수지층을 상기 기판 상에 형성하는 공정과, (2) 상기 감광성 수지층을 노광하는 공정과, (3) 노광 후의 상기 감광성 수지층을 현상하여 릴리프 패턴을 형성하는 공정과, (4) 상기 릴리프 패턴을 가열 처리하여, 경화 릴리프 패턴을 형성하는 공정을 포함하는, 경화 릴리프 패턴의 제조 방법을 제공한다.

[0270] (1) 감광성 수지층 형성 공정

[0271] 본 공정에서는, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 기재 상에 도포하고, 필요에 따라, 그 후 건조시켜, 감광성 수지층을 형성한다. 도포 방법으로는, 종래부터 감광성 수지 조성물의 도포에 이용되고 있던 방법, 예를 들어, 스핀 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터, 스크린 인쇄기 등으로 도포하는 방법, 스프레이 코터로 분무 도포하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0272] 필요에 따라, 네거티브형 감광성 수지 조성물을 포함하는 도막을 건조시킬 수 있다. 건조 방법으로는, 풍건, 오븐 또는 핫 플레이트에 의한 가열 건조, 진공 건조 등의 방법이 사용된다. 구체적으로는, 풍건 또는 가열 건조를 실시하는 경우, 20 °C ~ 140 °C 에서 1 분 ~ 1 시간의 조건하에서 건조를 실시할 수 있다. 이상과 같이, 기판 상에 감광성 수지층 (네거티브형 감광성 수지층) 을 형성할 수 있다.

[0273] (2) 노광 공정

[0274] 본 공정에서는, 상기에서 형성한 네거티브형 감광성 수지층을, 컨택트 얼라이너, 미러 프로젝션, 스테퍼 등의 노광 장치를 사용하여, 패턴을 갖는 포토마스크 또는 레티클을 개재하여 또는 직접, 자외선 광원 등에 의해 노광한다.

[0275] 이 후, 광 감도의 향상 등의 목적으로, 필요에 따라, 임의의 온도 및 시간의 조합에 의한 노광 후 베이크 (PEB) 및/또는 현상 전 베이크를 실시해도 된다. 베이크 조건의 범위에 대해서는, 온도는 40 °C ~ 120 °C 이며, 그리고 시간은 10 초 ~ 240 초인 것이 바람직하지만, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물의 제 특성을 저해하는 것이 아닌 한, 이 범위로 한정되지 않는다.

[0276] (3) 릴리프 패턴 형성 공정

[0277] 본 공정에서는, 노광 후의 감광성 수지층 중 미노광부를 현상 제거한다. 노광 (조사) 후의 감광성 수지층을 현상하는 현상 방법으로는, 종래 알려져 있는 포토레지스트의 현상 방법, 예를 들어, 회전 스프레이법, 퍼들법, 초음파 처리를 수반하는 침지법 등 중에서 임의의 방법을 선택하여 사용할 수 있다. 또, 현상 후, 릴리프 패턴의 형상을 조정하는 등의 목적으로, 필요에 따라, 임의의 온도 및 시간의 조합에 의한 현상 후 베이크를 실시해도 된다.

[0278] 현상에 사용되는 현상액으로는, 예를 들어, 네거티브형 감광성 수지 조성물에 대한 양용매, 또는 그 양용매와

빈용매의 조합이 바람직하다. 양용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 시클로펜탄온, 시클로헥산온,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\alpha$ -아세틸- $\gamma$ -부티로락톤 등이 바람직하다.

빈용매로는, 예를 들어, 톨루엔, 크실렌, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 락트산에틸, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 및 물 등이 바람직하다. 양용매와 빈용매를 혼합하여 사용하는 경우에는, 네거티브형 감광성 수지 조성물 중의 폴리머의 용해성에 의해 양용매에 대한 빈용매의 비율을 조정하는 것이 바람직하다.

또, 각 용매를 2 종 이상, 예를 들어 수 종류 조합하여 사용할 수도 있다.

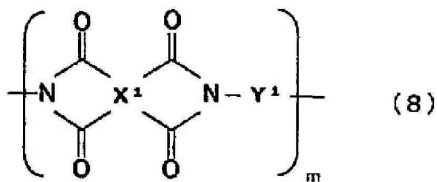
[0279] (4) 경화 릴리프 패턴 형성 공정

[0280] 본 공정에서는, 상기 현상에 의해 얻어진 릴리프 패턴을 가열하여 감광 성분을 회산시킴과 함께, (A) 폴리이미드 전구체를 이미드화시킴으로써, 폴리이미드로 이루어지는 경화 릴리프 패턴으로 변환한다. 가열 경화의 방법으로는, 예를 들어, 핫 플레이트에 의한 것, 오븐을 사용하는 것, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐을 사용하는 것 등 여러 가지 방법을 선택할 수 있다. 가열은, 예를 들어, 170 °C ~ 400 °C 에서 30 분 ~ 5 시간의 조건으로 실시할 수 있다. 가열 경화 시의 분위기 기체로는, 공기를 사용해도 되고, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스를 사용할 수도 있다.

[0281] <폴리이미드>

[0282] 상기 폴리이미드 전구체 조성물로 형성되는 경화 릴리프 패턴에 포함되는 폴리이미드의 구조는, 하기 일반식 (8) 로 나타낸다.

[0283] [화학식 33]



[0284] (식 중,  $X^1$  및  $Y^1$  은, 일반식 (2) 중의  $X_1$  및  $Y_1$  과 동일하고,  $m$  은 양의 정수이다.)

[0286] 일반식 (2) 중의 바람직한  $X_1$  과  $Y_1$  은, 동일한 이유에 의해, 일반식 (8) 의 폴리이미드에 있어서도 바람직하다. 일반식 (8) 의 반복 단위수  $m$  은, 양의 정수이면 되고, 특별히 한정은 없지만, 2 ~ 150 의 정수, 또는 3 ~ 140 의 정수여도 된다.

[0287] 또, 상기에서 설명된 네거티브형 감광성 수지 조성물을 폴리이미드로 변환하는 공정을 포함하는 폴리이미드의 제조 방법도 본 발명의 일 양태이다.

[0288] <반도체 장치>

[0289] 본 실시형태에서는, 상기 서술한 경화 릴리프 패턴의 제조 방법에 의해 얻어지는 경화 릴리프 패턴을 갖는 반도체 장치도 제공된다. 따라서, 반도체 소자인 기재와, 상기 서술한 경화 릴리프 패턴 제조 방법에 의해 그 기재 상에 형성된 폴리이미드의 경화 릴리프 패턴을 갖는 반도체 장치가 제공될 수 있다. 또, 본 발명은, 기재로서 반도체 소자를 사용하고, 상기 서술한 경화 릴리프 패턴의 제조 방법을 공정의 일부로서 포함하는 반도체 장치의 제조 방법에도 적용할 수 있다. 본 발명의 반도체 장치는, 상기 경화 릴리프 패턴 제조 방법으로 형성되는 경화 릴리프 패턴을, 표면 보호막, 층간 절연막, 재배선용 절연막, 플립 칩 장치용 보호막, 또는 범프 구조를 갖는 반도체 장치의 보호막 등으로서 형성하고, 이미 알려진 반도체 장치의 제조 방법과 조합함으로써 제조할 수 있다.

[0290] <표시체 장치>

[0291] 본 실시형태에서는, 표시체 소자와 그 표시체 소자의 상부에 형성된 경화막을 구비하는 표시체 장치로서, 그 경화막은 상기 서술한 경화 릴리프 패턴인 표시체 장치가 제공된다. 여기서, 당해 경화 릴리프 패턴은, 당해 표시체 소자에 직접 접해 적층되어 있어도 되고, 다른 층을 사이에 두고 적층되어 있어도 된다. 예를 들어, 그 경화막으로서, 박막 트랜지스터 (TFT) 액정 표시 소자 및 컬러 필터 소자의 표면 보호막, 절연막, 및 평탄화막, 멀티 도메인 수직 배향 (MVA) 형 액정 표시 장치용의 돌기, 그리고 유기 일렉트로 루미네선스 (EL) 소자 음극용의 격벽을 들 수 있다.

- [0292] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 상기와 같은 반도체 장치에 대한 적용 외에, 다층 회로의 층간 절연, 플렉시블 구리 피복판의 커버 코트, 솔더 레지스트막, 및 액정 배향막 등의 용도에도 유용하다.
- [0293] 실시예
- [0294] 이하, 실시예에 의해 본 실시형태를 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 실시예, 비교예, 및 제조예에 있어서는, 폴리머 또는 네거티브형 감광성 수지 조성물의 물성을 이하의 방법에 따라 측정 및 평가하였다.
- [0295] <측정 및 평가 방법>
- [0296] (1) 중량 평균 분자량
- [0297] 각 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 을, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피법 (표준 폴리스티렌 환산) 을 사용하여 이하의 조건하에서 측정하였다.
- [0298] 펌프 : JASCO PU-980
- [0299] 검출기 : JASCO RI-930
- [0300] 칼럼 오븐 : JASCO CO-965 40 °C
- [0301] 칼럼 : 쇼와 전공 (주) 제조 Shodex KD-806M 직렬로 2 개, 또는
- [0302] 쇼와 전공 (주) 제조 Shodex 805M/806M 직렬
- [0303] 표준 단분산 폴리스티렌 : 쇼와 전공 (주) 제조 Shodex STANDARD SM-105
- [0304] 이동상 : 0.1 mol/L LiBr/N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)
- [0305] 유속 : 1 mL/min.
- [0306] (2) Cu 상의 경화 릴리프 패턴의 제작
- [0307] 6 인치 실리콘 웨이퍼 (후지미 전자 공업 주식회사 제조, 두께  $625 \pm 25 \mu\text{m}$ ) 상에, 스퍼터 장치 (L-440S-FHL 형, 캐논 아발파사 제조) 를 사용하여 200 nm 두께의 Ti, 400 nm 두께의 Cu 를 이 순서로 스퍼터하였다. 계속해서, 이 웨이퍼 상에, 후술하는 방법에 의해 조제한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 코터 디벨로퍼 (D-Spin60A 형, SOKUDO 사 제조) 를 사용하여 회전 도포하고, 110 °C 에서 180 초간 핫 플레이트로 프리베이크를 실시하여, 약 7  $\mu\text{m}$  두께의 도막을 형성하였다. 이 도막에, 테스트 패턴이 형성된 마스크를 사용하여, 프리즈마 GHI (울트라텍사 제조) 에 의해 500 mJ/cm<sup>2</sup> 의 에너지를 조사하였다. 이어서, 이 도막을, 현상액으로서 시클로펜탄온을 사용하여 코터 디벨로퍼 (D-Spin60A 형, SOKUDO 사 제조) 로 스프레이 현상하고, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트로 린스함으로써, Cu 상의 릴리프 패턴을 얻었다.
- [0308] Cu 상에 그 릴리프 패턴을 형성한 웨이퍼를, 승온 프로그램식 큐어노 (VF-2000 형, 코요 린드버그사 제조) 를 사용하여, 질소 분위기하, 표 1 에 기재된 큐어 온도에서 2 시간 가열 처리함으로써, Cu 상에 약 4 ~ 5  $\mu\text{m}$  두께의 수지로 이루어지는 경화 릴리프 패턴을 얻었다.
- [0309] (3) Cu 상의 경화 릴리프 패턴의 해상성 평가
- [0310] 상기 방법으로 얻은 경화 릴리프 패턴을 광학 현미경하에서 관찰하고, 최소 개구 패턴의 사이즈를 구하였다. 이때, 얻어진 패턴의 개구부의 면적이, 대응하는 패턴 마스크 개구 면적의 1/2 이상이면 해상된 것으로 간주하고, 해상된 개구부 중 최소 면적을 갖는 것에 대응하는 마스크 개구변의 길이를 해상도로 하였다.
- [0311] 해상도가 10  $\mu\text{m}$  미만인 것을 「우수」, 10  $\mu\text{m}$  이상 14  $\mu\text{m}$  미만인 것을 「양호」, 14  $\mu\text{m}$  이상 18  $\mu\text{m}$  미만인 것을 「가능」, 18  $\mu\text{m}$  이상인 것을 「불가」로 하였다.
- [0312] (4) Cu 상의 경화 릴리프 패턴의 고온 보존 (high temperature storage) 시험과, 그 후의 보이드 면적 평가
- [0313] Cu 상에 그 경화 릴리프 패턴을 형성한 웨이퍼를, 승온 프로그램식 큐어노 (VF-2000 형, 코요 린드버그사 제조) 를 사용하여, 공기 중, 150 °C 에서 168 시간 가열하였다. 계속해서, 플라즈마 표면 처리 장치 (EXAM 형, 신코 정기사 제조) 를 사용하여, Cu 상의 수지층을 모두 플라즈마 에칭에 의해 제거하였다. 플라즈마 에칭 조건은 하기와 같다.

- [0314] 출력 : 133 W
- [0315] 가스종 · 유량 : O<sub>2</sub> : 40 mL/분 + CF<sub>4</sub> : 1 mL/분
- [0316] 가스압 : 50 Pa
- [0317] 모드 : 하드 모드
- [0318] 에칭 시간 : 1800 초
- [0319] 수지층을 모두 제거한 Cu 표면을, FE-SEM (S-4800 형, 히타치 하이테크놀로지스사 제조) 에 의해 관찰하고, 화상 해석 소프트웨어 (A 상군, 아사히 화학사 제조) 를 사용하여, Cu 층의 표면에서 차지하는 보이드의 면적을 산출하였다. 비교예 1 에 기재된 감광성 수지 조성물을 평가했을 때의 보이드의 총 면적을 100 % 로 했을 때에, 보이드의 총 면적 비율이 50 % 미만인 것을 「우수」, 50 % 이상 75 % 미만인 것을 「양호」, 75 % 이상 100 % 미만인 것을 「가능」, 100 % 이상인 것을 「불가」로 판정하였다.
- [0320] (5) 경화 릴리프 패턴 (폴리이미드 도막) 의 내약품성 평가
- [0321] Cu 상에 형성한 그 경화 릴리프 패턴을, 레지스트 박리액 {ATMI 사 제조, 제품명 ST-44, 주성분 : 2-(2-아미노에톡시)에탄올, 및 1-시클로헥실-2-피롤리돈} 을 50 °C 로 가열한 것에 5 분간 침지하고, 유수로 1 분간 세정하고, 풍건하였다. 그 후, 막표면을 광학 현미경으로 육안 관찰하고, 크랙 등의 약액에 의한 데미지의 유무, 및/또는 약액 처리 후의 막두께의 변화율에 기초하여 내약품성을 평가하였다. 평가 기준으로서, 크랙 등의 데미지가 발생하지 않고, 막두께 변화율이 약품 침지 전의 막두께를 기준으로 하여 10 % 이내인 것을 「우수」, 10 ~ 15 % 인 것을 「양호」, 15 ~ 20 % 인 것을 「가능」으로 하고, 크랙이 발생한 것, 또는 막두께 변화율이 20 % 를 초과하는 것을 「불가」로 하였다.
- [0322] (6) 봉지재와의 밀착성 시험
- [0323] 에폭시계 봉지재로서 나가세 쉘텍사사 제조의 R4000 시리즈를 준비하였다.
- [0324] 이어서, 알루미늄 슈퍼탄 실리콘 웨이퍼 상에 봉지재를 두께가 약 150 마이크로미터 되도록 스핀 코팅하고, 130 °C 에서 열 경화시켜 에폭시계 봉지재를 경화시켰다. 상기 에폭시계 경화막 상에 실시예, 비교예에서 제작한 감광성 수지 조성물을 최종 막두께가 10 마이크로미터 되도록 도포하였다. 도포한 감광성 수지 조성물을 500 mJ/cm<sup>2</sup> 의 노광 조건으로 전체면을 노광한 후, 180 °C 2 시간 열경화시켜, 두께 10 마이크로미터의 1 층째의 경화막을 제작하였다.
- [0325] 상기 1 층째의 경화막 상에 1 층째의 경화막 형성에서 사용한 감광성 수지 조성물을 도포하고, 1 층째의 경화막 제작 시와 동일한 조건으로 전체면을 노광한 후, 열경화시켜, 두께 10 마이크로미터의 2 층째의 경화막을 제작하였다.
- [0326] 상기 샘플의 감광성 수지 경화막 상에 에폭시 수지를 도포하고, 계속해서 핀을 세우고, 인취 시험기 (퀴드 그룹사 제조, 세바스찬 5 형) 를 사용하여 밀착성 시험을 실시하였다. 이하의 기준에 따라, 평가하였다.
- [0327] 평가 : 접착 강도 70 MPa 이상 : 밀착력 우수
- [0328] 50 MPa 이상 - 70 MPa 미만 : 밀착력 양호
- [0329] 30 MPa 이상 - 50 MPa 미만 : 밀착력 가능
- [0330] 30 MPa 미만 : 밀착력 불가
- [0331] 제조예 1 : (A) 폴리이미드 전구체로서의 폴리머 A-1 의 합성
- [0332] 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물 (ODPA) 155.1 g 을 2 L 용량의 셰퍼러블 플라스크에 넣고, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 (HEMA) 131.2 g 과 γ-부티로락톤 400 mL 를 넣어 실온하에서 교반하고, 교반하면서 피리딘 81.5 g 을 첨가하여 반응 혼합물을 얻었다. 반응에 의한 발열의 종료 후에 반응 혼합물을 실온까지 방랭하고, 16 시간 방치하였다.
- [0333] 다음으로, 방랭하에 있어서, 디시클로헥실카르보디이미드 (DCC) 206.3 g 을 γ-부티로락톤 180 mL 에 용해한 용액을 교반하면서 40 분에 걸쳐 반응 혼합물에 첨가하고, 계속해서 4,4'-옥시디아닐린 (ODA) 93.0 g 을 γ-부티로락톤 350 mL 에 현탁한 것을 교반하면서 60 분에 걸쳐 첨가하였다. 추가로 실온에서 2 시간 교반한 후, 에틸알코올 30 mL 를 첨가하여 1 시간 교반하고, 다음으로 γ-부티로락톤 400 mL 를 첨가하였다. 반응 혼합

물에 생긴 침전물을 여과에 의해 제거하여, 반응액을 얻었다.

- [0334] 얻어진 반응액을 3 L 의 에틸알코올에 첨가하여, 조(粗)폴리머로 이루어지는 침전물을 생성하였다. 생성한 조폴리머를 여과 분리하고, 테트라하이드로퓨란 1.5 L 에 용해하여, 조폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조폴리머 용액을 28 L 의 물에 적하하여 폴리머를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 분리한 후, 진공 건조하여 분말상의 폴리머 (폴리머 A-1) 를 얻었다. 폴리머 (A-1) 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정할 바, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 20,000 이었다.
- [0335] 제조예 2 : (A) 폴리이미드 전구체로서의 폴리머 A-2 의 합성
- [0336] 제조예 1 의 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물 (ODPA) 155.1 g 대신에, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물 (BPDA) 147.1 g 을 사용한 것 이외에는, 전술한 제조예 1 에 기재된 방법과 동일하게 하여 반응을 실시해, 폴리머 (A-2) 를 얻었다. 폴리머 (A-2) 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정할 바, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 22,000 이었다.
- [0337] 제조예 3 : (A) 폴리이미드 전구체로서의 폴리머 A-3 의 합성
- [0338] 제조예 1 의 4,4'-옥시디아닐린 (ODA) 93.0 g 대신에, p-페닐렌디아민 50.2 g 을 사용한 것 이외에는, 전술한 제조예 1 에 기재된 방법과 동일하게 하여 반응을 실시해, 폴리머 (A-3) 을 얻었다. 폴리머 (A-3) 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정할 바, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 19,000 이었다.
- [0339] 제조예 4 : (A) 폴리이미드 전구체로서의 폴리머 A-4 의 합성
- [0340] 제조예 1 의 4,4'-옥시디프탈산 2 무수물을 플루오렌산 2 무수물 (229.2 g), 4,4'-옥시디아닐린을 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB) (148.5 g) 으로 변경한 것 이외에는, 전술한 제조예 1 에 기재된 방법과 동일하게 하여 반응을 실시해, 폴리머 (A-4) 를 얻었다. 폴리머 (A-4) 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정할 바, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 12,000 이었다.
- [0341] 제조예 5 : (A) 폴리이미드 전구체로서의 폴리머 A-5 의 합성
- [0342] 제조예 1 의 4,4'-옥시디아닐린 (ODA) 93.0 g 대신에, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민 (m-TB) 98.6 g 을 사용한 것 이외에는, 전술한 제조예 1 에 기재된 방법과 동일하게 하여 반응을 실시해, 폴리머 (A-5) 를 얻었다. 폴리머 (A-5) 의 분자량을 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (표준 폴리스티렌 환산) 로 측정할 바, 중량 평균 분자량 (Mw) 은 21,000 이었다.
- [0343] 제조예 6 : (E) 열염기 발생제 E-1 의 합성
- [0344] 용량 1 L 의 나스형 플라스크 중에, 디에틸렌글리콜비스(3-아미노프로필)에테르 (토요 화학공업 주식회사 제조) 100 g 과 에탄올 100 g 을 첨가하여 스티어로 혼합 교반해 균일 용액으로 하고, 빙수로 5 ℃ 이하로 냉각하였다. 이것에, 2 탄산디-tert-부틸 (토요 화학공업 주식회사 제조) 215 g 을 에탄올 120 g 에 용해한 것을 적하 깔때기에 의해 적하하였다. 이때, 반응 액온이 50 ℃ 이하를 유지하도록 적하 속도를 조정하면서 적하를 실시하였다. 적하 종료로부터 2 시간 후, 반응액을 50 ℃ 에서 3 시간 감압 농축함으로써, 목적의 화합물 E-1 을 얻었다.
- [0345] <실시에 1>
- [0346] 폴리머 A-1 을 사용하여 이하의 방법으로 네거티브형 감광성 수지 조성물을 조제하고, 조제한 조성물의 평가를 실시하였다. (A) 폴리이미드 전구체로서 폴리머 A-1 : 100 g, (B) 광 중합 개시제로서 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)-옥심 (광 중합 개시제 B-1 에 해당) : 3 g 을, (C) KBM-403 (1.5 g) (D) 유기 용제 γ-부틸락톤 (이하에서는 GBL 로 표기) : 150 g 에 용해하였다. 얻어진 용액의 점도를, 소량의 GBL 을 추가로 첨가하는 것에 의해, 약 30 포이즈로 조정하고, 네거티브형 감광성 수지 조성물로 하였다. 그 조성물을, 전술한 방법에 따라 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0347] <실시에 2 ~ 13, 비교예 1 ~ 3>
- [0348] 표 1 에 나타내는 바와 같은 성분과 배합비로 조제하는 것 이외에는, 실시에 1 과 동일한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 조제하고, 실시에 1 과 동일한 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다. 표 1 에 기재되어 있는, 화합물은 각각 이하와 같다.

- [0349] B-1 : 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)-옥심
- [0350] C-1 : 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (KBM-403)
- [0351] C-2 : N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 (KBM-573)
- [0352] C-3 : 3-우레이도프로필트리에톡시실란 (KBE-585)
- [0353] C-4 : 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 (KBE-9007)
- [0354] C-5 : 3-아미노프로필트리메톡시실란 (KBM-903)
- [0355] D-1 :  $\gamma$ -부틸락톤 (이하에서는 GBL 로 표기)
- [0356] D-2 : 디메틸설폭사이드 (DMSO)
- [0357] E-1 : 제조예 5 로 나타내는 화합물
- [0358] E-2 : 1-(tert-부톡시카르보닐)-4-하이드록시피페리딘 (토쿄 화성 공업 주식회사 제조)

표 1

	실시예 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	비교예 1	비교예 2	비교예 3
	A-1	100	100	100	100				50	100	100	100		100	100	
(A) 폴리이미드 전구체	A-2				100				50							
	A-3					100										100
	A-4						100									
	A-5							100					100			
	B-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(C) 실란 커플링제	C-1	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
	C-2		1.5													
	C-3			1.5												
	C-4				1.5											
	C-5															
(D) 유기 용매	D-1	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	120	150	150	150	150
	D-2											30				
(D) 열영기 발생제	E-1									1						
	E-2										20					
큐어 온도 (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
해상성	양호	양호	가능	가능	양호	가능	가능	양호	우수	양호	양호	양호	양호	불가	불가	불가
구리 포이드 평가	가능	양호	양호	가능	가능	가능	가능	가능	우수	양호	양호	양호	양호	불가	불가	불가
내약품성 평가	가능	양호	양호	가능	가능	가능	가능	가능	우수	양호	양호	양호	양호	불가	불가	불가
봉지제와의 밀착성 평가	양호	양호	양호	양호	양호	양호	가능	양호	양호	양호	양호	우수	양호	가능	가능	불가

(단위: g)

[0359]

[0360]

표 1로부터 분명한 바와 같이, 상기 일반식 (1)로 나타내는 특정 구조를 갖는 (C) 실란 커플링제를 포함하는 실시예 1 ~ 13에서는, 상기 일반식 (1)로 나타내는 특정 구조를 갖는 (C) 실란 커플링제를 포함하지 않는 비교예 1 ~ 3에 비해, 높은 내약품성 및 해상도가 얻어졌다. 또한, 고온 보존 시험 후, Cu 층의 수지층에 접하는 계면에서 보이드의 발생도 억제할 수 있고, 봉지제와의 밀착성도 양호하였다.

**산업상 이용가능성**

[0361]

본 발명에 의한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용함으로써, 높은 내약품성과 해상성을 가지는 경화 릴리프 패턴을 얻을 수 있고, 또한, Cu 표면의 보이드 발생을 억제할 수 있다. 본 발명은, 예를 들어 반도체 장치, 다층 배선 기판 등의 전기·전자 재료의 제조에 유용한 감광성 재료의 분야에서 바람직하게 이용할 수 있다.