

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0171470
(43) 공개일자 2023년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 23/00 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 24/29 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7039473
(22) 출원일자(국제) 2022년05월16일
심사청구일자 2023년11월16일
(85) 번역문제출일자 2023년11월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/020338
(87) 국제공개번호 WO 2022/244717
국제공개일자 2022년11월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-082953 2021년05월17일 일본(JP)

(71) 출원인
후지필름 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
키타지마 슌스케
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
나카무라 아츠시
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영옥

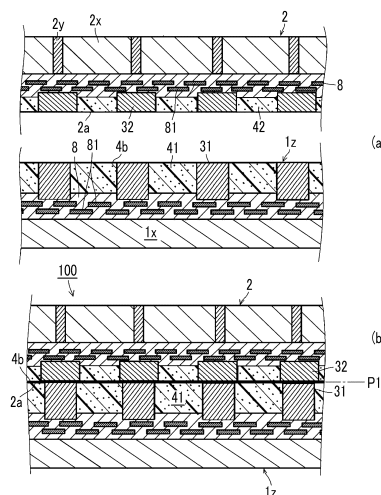
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 함유부 형성용 조성물, 접합체의 제조 방법, 접합체, 디바이스의 제조 방법, 및, 디바이스

(57) 요약

기관 A를 준비하는 공정, 상기 기관 A의 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정, 기관 B를 준비하는 공정, 상기 기관 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과, 상기 기관 B에 있어서의 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함하는 접합체의 제조 방법에 있어서 사용되는 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로서, 상기 폴리이미드 함유부는 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로 형성되는 부재이며, 상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮은 폴리이미드 함유부 형성용 조성물, 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용한 접합체의 제조 방법, 접합체, 디바이스의 제조 방법, 및, 디바이스.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01L 24/32 (2013.01)

H01L 24/83 (2013.01)

H01L 2224/2919 (2013.01)

H01L 2224/32145 (2013.01)

H01L 2224/83031 (2013.01)

H01L 2224/83047 (2013.01)

H01L 2224/83048 (2013.01)

H01L 2224/83203 (2013.01)

H01L 2224/83895 (2013.01)

(72) 발명자

사이에 토시유키

일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

야마자키 켄타

일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 A를 준비하는 공정,

상기 기판 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정,

배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 B를 준비하는 공정, 및,

상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과, 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함하는 접합체의 제조 방법에 있어서 사용되는 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로서,

상기 폴리이미드 함유부는 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로 형성되는 부재이며,

상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮은 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

폴리이미드 전구체 및 용제를 포함하는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

마이그레이션 억제제를 더 포함하는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가 350℃ 이하인, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 30℃ 이상 낮은, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도가 380℃ 이하인, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 A의 형태가 웨이퍼인, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판 B의 형태가 칩인, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기판 B의 형태가 웨이퍼인, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,
접합 공정에 있어서, 폴리이미드 함유부를 구비한 기판 A의 온도가 70℃ 이상으로 예열되어 있는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리이미드 함유부 형성 공정과, 상기 접합 공정의 사이에, 기판 A의 폴리이미드 함유부의 표면을 평탄화하는 평탄화 공정을 포함하는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 12

청구항 11에 있어서,
상기 평탄화 공정이, 물리 연마에 의하여 행해지는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 13

청구항 11에 있어서,
상기 평탄화 공정이, 화학 연마에 의하여 행해지는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,
상기 접합 공정에 있어서, 상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면에 포함되는 전극과, 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면에 있어서의 전극이 직접 접하도록 접합되는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,
상기 접합 공정 전에, 상기 기판 B의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 제2 폴리이미드 함유부를 형성하는 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정을 더 포함하는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,
감광성 화합물을 더 포함하는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리이미드 함유부 형성 공정이, 기판 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 적용하고, 가열하는 것을 포함하는, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 가열에 있어서의 가열 온도가, 375℃ 이하인, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

청구항 19

배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 A를 준비하는 공정,

상기 기판 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정,

배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 B를 준비하는 공정, 및,

상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과, 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함하고,

상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮은 온도인 접합체의 제조 방법.

청구항 20

청구항 19에 기재된 제조 방법에 의하여 얻어지는 집합체.

청구항 21

청구항 19에 기재된 집합체의 제조 방법을 포함하는, 디바이스의 제조 방법.

청구항 22

청구항 20에 기재된 집합체를 포함하는, 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 함유부 형성용 조성물, 집합체의 제조 방법, 집합체, 디바이스의 제조 방법, 및, 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화나 태블릿형의 단말 등의 전자기기는 점점 소형화되고, 한편 그 기능은 다양화되고 있다. 그 요구에 대응하기 위하여, 전자기기에 내장되는 전자 회로에는, 가일층의 소형화, 고집적화, 고밀도 실장이 필요해지고 있다. 다기능이며 높은 퍼포먼스와 신뢰성을 유지하면서 소형화를 실현하는 기술로서, SIP(System in Package), MCM(Multi Chip Module), POP(Package on Package) 등의 실장 기술이 주목을 받고 있다. 이들 기술에 의하면, 부품 개수를 줄여 반도체 제조 공정을 간략화할 수 있기 때문에, 전자기기를 저비용화하는 관점에서도 기대되고 있다.

[0003] 그러나, SIP에서는 와이어 본딩에 의하여 각 칩 사이를 연결하기 때문에, 종래의 SOC(System on Chip)와 동등한 처리 속도를 얻는 것이 어렵다. 또, 와이어 본딩에 의한 접속은 제조 공정도 번잡한 것이 되어, 제품 코스트나 제품 품질에 있어서도 개선이 요망되고 있었다. 이와 같은 과제에 대응하는 것으로서, COC(Chip on Chip)의 실장 기술이 개발되었다. COC에서는, 칩 사이를 플립 칩 접속으로 연결하여 전송 거리를 짧게 할 수 있기 때문에, SOC와 동등한 고속 성능을 얻을 수 있다. 도 1은 일반적인 COC의 구조를 나타내는 단면도이다. 이 예에 있어서의 COC는 도터 칩(제1 기판)(1)과 마더 칩(제2 기판)(2)을 구비하여 이루어진다. 마더 칩(2)에는 전자 회로(도시하지 않음) 및 플립 칩 전극(도시하지 않음)이 형성되고, 땀납 전극(범프)(93)을 개재하여 도터 칩(1)이 지지되면서 접속되어 있다. 땀납 전극(93)의 주위는 언더 필(94)로 매립되어 있어 절연성이 확보되어 있다. 마더 칩(2)은 본딩 필름(91)에 의하여 베이스 기판(98)에 접촉함으로써 절연성을 유지하면서 탑재되어 있다. 그 전기적인 접속은 와이어 본딩 패드(97b), 와이어 본딩(96) 및 기판 전극(97a)을 개재하여 행해진다. 이와 같은 COC 구조는 밀봉 수지(95)로 밀봉되어 반도체 디바이스(90)가 구성된다. 이 반도체 디바이스(90)에는 땀납 볼(99)이 마련되고, 이것을 개재하여 전자기기에 도입된다. 또, 이 플립 칩 실장의 기술을 더 응용하여, TSV(Through silicon via, 스루 실리콘 비아)를 이용한 3차원 실장에 관한 기술 및 그 재료가 검토되고 있다(비특허문헌 1).

선행기술문헌

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Using Permanent and Temporary Polyimide Adhesives in 3D-TSV Processing to Avoid Thin Wafer Handling (Journal of Microelectronics and ElectronicPackaging (2010) 7, pp. 214-219

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 상기 도 1과 같은 구조의 COC 구조의 소자에서는, 도터 칩(1)과 마더 칩(2)을 뿔납 범프(93)로 접속 고정된 후에, 그 간극에 언더 필(94)이 매입(埋入)된다. 따라서, 언더 필을 구성하는 재료에는 유동성이 있는 수지가 채용되어, 뿔납 범프 사이에 충전한 후에 경화하여 성형되고 있다.
- [0006] 여기에서, 수지의 접착력에 의하여 도터 칩(1)과 마더 칩(2)이 접착되어 있지만, 접착성 향상의 관점에서, 이들 2개의 기판의 사이의 최대 박리 항력의 향상이 요구되고 있다.
- [0007] 따라서, 본 발명은, 2개의 기판을 접합할 때에 2개의 기판의 사이의 최대 박리 항력이 큰 접합체가 얻어지는 폴리이미드 함유부 형성용 조성물, 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용한 접합체의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의하여 얻어지는 접합체, 상기 접합체의 제조 방법을 포함하는 디바이스의 제조 방법, 및, 상기 접합체를 포함하는 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 구체적인 양태의 예를 이하에 나타낸다.
- [0009] <1> 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 A를 준비하는 공정,
- [0010] 상기 기판 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정,
- [0011] 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 B를 준비하는 공정, 및,
- [0012] 상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함하는 접합체의 제조 방법에 있어서 사용되는 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로서,
- [0013] 상기 폴리이미드 함유부는 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로 형성되는 부재이며,
- [0014] 상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮은
- [0015] 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0016] <2> 폴리이미드 전구체 및 용제를 포함하는, <1>에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0017] <3> 마이그레이션 억제제를 더 포함하는, <1> 또는 <2>에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0018] <4>상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가 350℃ 이하인, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0019] <5>상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 30℃ 이상 낮은, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0020] <6> 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도가 380℃ 이하인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0021] <7> 상기 기판 A의 형태가 웨이퍼인, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0022] <8> 상기 기판 B의 형태가 칩인, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.

- [0023] <9> 상기 기관 B의 형태가 웨이퍼인, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0024] <10> 접합 공정에 있어서, 폴리이미드 함유부를 구비한 기관 A의 온도가 70℃ 이상으로 예열되어 있는, <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0025] <11> 상기 폴리이미드 함유부 형성 공정과, 상기 접합 공정의 사이에, 기관 A의 폴리이미드 함유부의 표면을 평탄화하는 평탄화 공정을 포함하는, <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0026] <12> 상기 평탄화 공정이, 물리 연마에 의하여 행해지는, <11>에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0027] <13> 상기 평탄화 공정이, 화학 연마에 의하여 행해지는, <11>에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0028] <14> 상기 접합 공정에 있어서, 상기 기관 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면에 포함되는 전극과, 상기 기관 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면에 있어서의 전극이 직접 접하도록 접합되는, <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0029] <15> 상기 접합 공정 전에, 상기 기관 B의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 제2 폴리이미드 함유부를 형성하는 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정을 더 포함하는, <1> 내지 <14> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0030] <16> 감광성 화합물을 더 포함하는, <1> 내지 <15> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0031] <17> 상기 폴리이미드 함유부 형성 공정이, 기관 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 적용하고, 가열하는 것을 포함하는, <1> 내지 <16> 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0032] <18> 상기 가열에 있어서의 가열 온도가, 375℃ 이하인, <17>에 기재된 폴리이미드 함유부 형성용 조성물.
- [0033] <19> 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기관 A를 준비하는 공정,
- [0034] 상기 기관 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정,
- [0035] 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기관 B를 준비하는 공정, 및,
- [0036] 상기 기관 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과, 상기 기관 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함하고,
- [0037] 상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮은 온도인 접합체의 제조 방법.
- [0038] <20> <19>에 기재된 제조 방법에 의하여 얻어지는 접합체.
- [0039] <21> <19>에 기재된 접합체의 제조 방법을 포함하는, 디바이스의 제조 방법.
- [0040] <22> <20>에 기재된 접합체를 포함하는, 디바이스.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에 의하면, 2개의 기관을 접합할 때에 2개의 기관의 사이의 최대 박리 항력이 큰 접합체가 얻어지는 폴리이미드 함유부 형성용 조성물, 및, 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용한 접합체의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의하여 얻어지는 접합체, 상기 접합체의 제조 방법을 포함하는 디바이스의 제조 방법, 및, 상기 접합체를 포함하는 디바이스가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 COC 반도체 디바이스의 구조를 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 관한 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법으로 기관을 접합할 때의 공정을 모식적인 단면도로 나타낸 공정 설명도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 관한 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법으로 기관을 접합할 때의 공정을 모식적인 단면도로 나타낸 공정 설명도이다(도 2의 계속).

도 4는 본 발명의 일 실시형태에 관한 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법으로 기판을 접합할 때의 공정을 모식적인 단면도로 나타낸 공정 설명도이다(도 3의 계속).

도 5는 TSV를 이용한 3차원 실장 반도체 디바이스의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

도 6은 실시예에서 사용한 기판의 상세를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0044] 이하에 기재하는 본 발명에 있어서의 구성 요소의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 또, 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면, “알킬기”란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0046] 본 명세서에 있어서 “노광”이란, 특별히 설명하지 않는 한, 광을 이용한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선을 이용한 묘화도 노광에 포함시킨다. 또, 노광에 이용되는 광으로서, 일반적으로, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등의 활성광선 또는 방사선을 들 수 있다.
- [0047] 본 명세서에 있어서, “~”를 이용하여 나타나는 수치 범위는, “~”의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0048] 본 명세서에 있어서, “(메트)아크릴레이트”는, “아크릴레이트” 및 “메타크릴레이트”의 쌍방, 또는, 어느 하나를 나타내고, “(메트)아크릴”은, “아크릴” 및 “메타크릴”의 쌍방, 또는, 어느 하나를 나타내며, “(메트)아크릴로일”은, “아크릴로일” 및 “메타크릴로일”의 쌍방, 또는, 어느 하나를 나타낸다.
- [0049] 본 명세서에 있어서 “공정”이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우이더라도 그 공정의 소기 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.
- [0050] 본 명세서에 있어서, 고형분이란, 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율이다. 또, 고형분 농도는, 특별히 설명하지 않는 한 25℃에 있어서의 농도를 말한다.
- [0051] 본 발명에 있어서의 온도는, 특별히 설명하지 않는 한, 25℃로 한다.
- [0052] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 침투 크로마토그래피(GPC 측정)에 따라, 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다. 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면, HLC-8220(도소(주)제)를 이용하여, 칼럼으로서 가드 칼럼 HZ-L, TSKgel Super HZM-M, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ3000, TSKgel Super HZ2000(도소(주)제) 중 어느 하나를 이용함으로써 구할 수 있다. 용리액은 특별히 설명하지 않는 한, THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정된 것으로 한다. 또, 검출은 특별히 설명하지 않는 한, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.
- [0053] (폴리이미드 함유부 형성용 조성물)
- [0054] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물은, 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 A를 준비하는 공정, 상기 기판 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정, 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 B를 준비하는 공정, 및, 상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과, 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함하는 접합체의 제조 방법에 있어서 사용되는 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이며, 상기 폴리이미드 함유부는 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로 형성되는 부재이고, 상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮다.
- [0055] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물(이하, 간단히 “수지 조성물”이라고도 한다.)을 이용함으로써, 웨이퍼와 웨이퍼, 웨이퍼와 칩 등 2개의 기판을 폴리이미드 함유부를 개재하여 접합할 때에, 2개의 기판의 사이의 최대 박리 항력이 큰 접합체를 제조하는 것이 가능해진다.
- [0056] 구체적으로는, 접합 온도보다 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도(Tg)가 낮다는 구성을 채용함으로써, 접합시

에 폴리이미드 함유부의 충분한 유동성을 확보할 수 있기 때문에, 접합 시의 최대 박리 항력을 증대하는 것이 가능해진다.

- [0057] 본 발명에 있어서 접합 온도란, 접합 시의 폴리이미드 함유부의 온도이며, 예를 들면 접합에 이용되는 장치의 설정 온도로 할 수 있다.
- [0058] 또, 접합 시의 온도를 높은 온도로 함으로써, 접합 시간을 단축할 수 있으며, 접합 프로세스의 택트 타임을 저감시킬 수도 있다.
- [0059] 여기에서, 상술과 같은 2개의 기관을 접합할 때에는, 접합 시의 위치 맞춤 정밀도가 낮아, 각 기관 상의 전극 등의 금속부끼리의 접합 어긋남이 발생하여, 배선 부분이 노출이 되는 부분이 발생하는 경우가 있다. 이와 같은 경우에는, 배선 부분 간의 폴리이미드 함유부에는 내전압 성능이 요구된다.
- [0060] 여기에서, 예를 들면, 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 마이그레이션 억제제를 함유시킨 경우에는, 상기 금속부로부터 폴리이미드 함유부로 금속이 이행하는 것을 억제할 수 있으며, 내전압 성능을 향상시킬 수 있다고 생각된다.
- [0061] 이하, 본 발명의 수지 조성물의 상세에 대하여 설명한다.
- [0062] <기관 A를 준비하는 공정>
- [0063] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법은, 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기관 A를 준비하는 공정을 포함한다.
- [0064] 준비 공정에 있어서는, 기관 A를 공지의 방법(예를 들면, 실리콘 기관 등의 기관에 대한 도금 등)에 의하여 제조해도 되고, 구입 등의 수단에 의하여 입수해도 된다.
- [0065] [기관 A]
- [0066] 기관 A는, 배선 단자를 갖는 면을 갖는다.
- [0067] 이하, 기관 A에 있어서의 배선 단자를, 배선 단자 A라고도 기재한다.
- [0068] 기관 A의 형태는, 웨이퍼여도 되고 칩이어도 되지만, 웨이퍼인 것도 본 발명의 바람직한 양태의 하나이다.
- [0069] 본 발명에 있어서, 웨이퍼란 반도체를 포함하는 기관을 말하고, 복수의 반도체 등의 요소에 의하여 형성된 패들 등을 포함하는 개념이다.
- [0070] 본 발명에 있어서, 칩이란, 다이싱 등에 의하여 형성되는 반도체를 포함하는 개편을 말하며, 편면 칩이어도 되고, 양면 칩이어도 된다.
- [0071] 기관 A의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 다각형 평판상, 원판상, 다면체상 등을 들 수 있다.
- [0072] 기관 A의 두께는, 0.1~5mm가 바람직하고, 0.2~1mm가 보다 바람직하다.
- [0073] 기관 A에 있어서의 배선 단자 A는, 필러 전극인 것이 바람직하다.
- [0074] 또, 상기 배선 단자 A는, 금속을 포함하는 것이 바람직하고, 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 로듐(Rh), 납(Pb), 비스무트(Bi) 및 인듐(In)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 금속을 포함하는 것이 보다 바람직하며, 구리, 주석 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 금속을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에서는, 금속 X 또는 그 금속을 포함하는 합금 중 적어도 일방을 포함하는 것을 총칭하여 간단히 "금속 X를 포함한다"라고 기재한다. 또한, 합금은 상기에 예시한 것 이외의 원소를 포함하고 있어도 된다. 예를 들면 구리 합금은 규소 원자를 포함하여 쿨슨 합금을 형성하고 있어도 된다. 또, 불가피적으로 용존하는 산소나, 석출 시에 혼재하는 원료 화합물의 유기 잔기 등이 존재하고 있어도 된다.
- [0075] 상기 배선 단자 A는, 복수가 상이한 부재를 포함하여 이루어지는 배선 단자여도 된다.
- [0076] 예를 들면, 기관 상에 구리, 은, 금, 또는 이들 중 어느 하나 또는 복수를 포함하는 합금 등의 금속으로 이루어지는 전극으로서 이용되는 부분(이하, "전극"이라고도 한다)을 갖고, 구리 등의 전극 상에, 니켈, 주석, 납, 또는 이들 중 어느 하나 또는 복수를 포함하는 합금 등의 금속으로 이루어지는 뿔납으로서 이용되는 부분(이하, "도통로"라고도 한다)이 형성되어 있으며, 전극과, 도통로가 직렬로 존재함으로써 하나의 배선 단자 A를 형성

하고 있어도 된다.

- [0077] 이들 중에서도, 상기 배선 단자 A는, 구리를 포함하는 부재, 및, 주석을 포함하는 부재를 적어도 포함하여 이루어지는 배선 단자 A인 것이 바람직하다. 이와 같은 배선 단자 A를 구비하는 면을 갖는 기판 A의 예로서는, 본원 실시예에 있어서 사용한 기판 b)의 예를 들 수 있다. 기판 b)에 있어서는, 구리로 이루어지는 전극의 위에, 주석으로 이루어지는 도통로가 형성되어 있다.
- [0078] 또, 전극에 이용되는 재료는 특별히 한정되지 않지만, 주석, 금, 은, 구리, 알루미늄, 텅스텐, 팔라듐, 백금, 코발트, 니켈, 아연, 루테튬, 이리듐, 로듐, 또는, 이들 합금을 들 수 있다. 그중에서도, 전극으로서는 구리를 포함하는 금속, 알루미늄을 포함하는 금속, 텅스텐을 포함하는 금속, 니켈을 포함하는 금속, 혹은 금을 포함하는 금속이 바람직하고, 구리를 포함하는 금속이 보다 바람직하며, 구리가 더 바람직하다.
- [0079] 전극에 이용되는 금속으로서는, 접합 공정에서도 용융하지 않는 금속을 이용하는 것이 바람직하다. 전극에 이용되는 금속의 용점으로서, 500℃ 이상인 것이 바람직하고, 700℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 800℃ 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 예를 들면, 3000℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0080] 도통로에 이용되는 재료는 특별히 한정되지 않지만, 주석, 납, 은, 구리, 아연, 비스무트, 또는 인듐, 혹은 이들의 합금을 들 수 있다. 그중에서도, 본 발명에 있어서는 주석 또는 주석 합금(주석을 포함하는 금속)의 땀납이 바람직하다. 최근에는 납을 사용하지 않는 무연 땀납의 기술도 진보하고 있어, 그와 같은 재료를 선정하는 것도 바람직하다.
- [0081] 도통로에 이용되는 금속으로서는, 접합 공정에서 용융하는 금속이 바람직하다. 도통로에 이용되는 금속의 용점은 400℃ 이하인 것이 바람직하고, 300℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 250℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 상기 용점의 하한은, 실온에서 고체이면 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 150℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0082] 또, 배선 단자 A는 기판 A 상에 복수 개 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0083] 기판 A에 이용되는 재료는 특별히 한정되지 않고, 실리콘, 질화 실리콘, 폴리실리콘, 산화 실리콘, 어모퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기판, 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성(磁性)막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기판, 종이, SOG(Spin On Glass), TFT(박막 트랜지스터) 어레이 기판, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전극판 등 특별히 제약되지 않는다. 기재에는 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 등에 의한 밀착층이나 산화층 등의 층이 표면에 마련되어 있어도 된다. 본 발명에서는, 특히, 반도체 제작 기판이 바람직하고, 실리콘 기판(실리콘 웨이퍼)이 보다 바람직하다. 기판 A는 전자 회로를 포함하는 전자 회로 영역을 갖고 있어도 된다. 또, 상기 전자 회로는, 반도체 등의 소자를 갖고 있어도 된다. 또, 상기 전자 회로는, 상기 배선 단자 A와 전기적으로 접합되어 있는 것이 바람직하다.
- [0084] 기판 A가 웨이퍼인 경우의 사이즈로서는, 직경(기판 A가 원형이 아닌 경우는 최대 직경)을 100mm 이상으로 할 수 있다. 또, 대형의 기판으로서, 예를 들면, 200mm 이상인 것이 바람직하고, 250mm 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 2,000mm 이하인 것이 바람직하다.
- [0085] 기판 A가 칩인 경우의 사이즈로서는, 직경(기판 A가 원형이 아닌 경우는 최대 직경)을 7mm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10mm 이상이 보다 바람직하며, 20mm 이상이 더 바람직하다. 상한으로서, 예를 들면, 50mm 이하인 것이 바람직하고, 40mm 이하인 것이 보다 바람직하며, 30mm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0086] <폴리이미드 함유부 형성 공정>
- [0087] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법은, 상기 기판 A의 상기 배선 단자(배선 단자 A)를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정을 포함한다.
- [0088] 폴리이미드 함유부는, 상기 배선 단자 A와 접하도록 형성되는 것이 바람직하고, 배선 단자 A와 배선 단자 A의 사이의 오목부를 충전하도록 형성되는 것이 보다 바람직하다.
- [0089] 또, 폴리이미드 함유부는, 상기 배선 단자 A의 적어도 일부의 위에 형성되면 되지만, 예를 들면, 상기 배선 단자 A 모두의 위에 형성되는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태의 하나이다.
- [0090] 상기 폴리이미드 함유부 형성 공정은, 기판 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 적용하고, 가열하는 것을 포함하는 것이 바람직하다. 적용 및 가열의 상세에 대해서는 후술한다.

- [0091] [폴리이미드 함유부]
- [0092] 상기 폴리이미드 함유부는 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로 형성되는 부재이며, 상기 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 적어도 가열하여 얻어지는 부재인 것이 바람직하다.
- [0093] 폴리이미드 함유부는, 폴리이미드를 포함하는 부재이며, 폴리이미드 이외의 성분을 더 포함해도 된다.
- [0094] 폴리이미드 이외의 성분으로서는, 후술하는 수지 조성물에 포함되는 폴리이미드 및 그 전구체 이외의 성분, 및, 그 성분이 가열에 의하여 변성(분해, 중합, 구조 변화 등)한 성분 등을 들 수 있다.
- [0095] 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도는, 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮으면 되지만, 350℃ 이하인 것이 바람직하고, 320℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 300℃ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0096] 상기 유리 전이 온도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 내열성의 관점에서는 200℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0097] 최대 박리 항력을 증대하는 관점에서는, 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도는, 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 30℃ 이상 낮은 것이 바람직하고, 50℃ 이상 낮은 것이 보다 바람직하며, 70℃ 이상 낮은 것이 더 바람직하다.
- [0098] 또, 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도는, 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 30℃ 이상 높은 것이 바람직하다.
- [0099] 폴리이미드 함유부의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 그 물성의 효과를 발휘하는 관점에서, 접합 공정의 직전의 두께(후술하는 평탄화 공정이 행해지는 경우는, 평탄화 공정이 행해지기 직전 상태의 두께)로 100nm 이상인 것이 바람직하고, 300nm 이상인 것이 보다 바람직하며, 500nm 이상인 것이 더 바람직하고, 1μm 이상인 것이 한층 바람직하며, 2μm 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 1mm 이하인 것이 바람직하고, 500μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 200μm 이하인 것이 더 바람직하다. 막의 두께는, 공지의 막두께 측정 장치를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0100] 후술하는 접합체에 있어서의 폴리이미드 함유부의 열확산율은, $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이상인 것이 바람직하고, $3.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0101] 상기 폴리이미드 함유부의 열확산율은, 예를 들면, 폴리이미드 함유부가 필터를 포함하는 경우는 필터의 재료종, 필터의 입자경(필터를 2종 이상 포함하는 경우는 그 입자경의 조합), 필터의 열확산율, 필터의 함유량, 폴리이미드의 구조, 폴리이미드의 열확산율, 폴리이미드의 함유량 등의 설계에 의하여 조정할 수 있다.
- [0102] 폴리이미드 함유부는 절연성의 부재인 것이 바람직하다. 폴리이미드 함유부의 절연성(전기 저항)은 특별히 한정되지 않지만, 체적 저항률로 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 바람직하고, $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, $1 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것이 실제적이다. 절연 파괴 전압은, 1kV/mm 이상인 것이 바람직하고, 10kV/mm 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 한정되지 않지만 1000kV/mm 이하인 것이 실제적이다. 본 명세서에 있어서 체적 저항률과 절연 파괴 전압의 측정 등은 JIS C2151: 2006, JIS C2318: 2007에 준거하는 것으로 한다.
- [0103] [적용 공정]
- [0104] 폴리이미드 함유부 형성 공정은, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물(수지 조성물)을, 상기 기판 A의 상기 배선 단자 A를 갖는 면 상에 적용하는 것(적용 공정)을 포함하는 공정인 것이 바람직하다.
- [0105] 수지 조성물을 기재 A 상에 적용하는 수단으로서는, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 익스트루전 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 및 잉크젯법 등이 예시된다. 막의 두께의 균일성의 관점에서, 보다 바람직하게는 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 또는, 잉크젯법이며, 막의 두께의 균일성의 관점 및 생산성의 관점에서 스핀 코트법 및 슬릿 코트법이 바람직하다. 방법에 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 코트법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하다. 스핀 코트법의 경우는, 예를 들면, 500~3,500rpm의 회전수로, 10초~3분 정도 적용할 수 있다.

- [0106] 또, 미리 가(假)지지체 상에 상기 부여 방법에 따라 부여하여 형성한 도막을, 기재 상에 전사(轉寫)하는 방법을 적용할 수도 있다.
- [0107] 전사 방법에 관해서는 일본 공개특허공보 2006-023696호의 단락 0023, 0036-0051이나, 일본 공개특허공보 2006-047592호의 단락 0096-0108에 기재된 제작 방법을 본 발명에 있어서도 적합하게 이용할 수 있다.
- [0108] 또, 기재의 단부에 있어서 여분의 막의 제거를 행하는 공정을 행해도 된다. 이와 같은 공정의 예에는, 에지 비드 린스(EBR), 백 린스 등을 들 수 있다.
- [0109] 또 수지 조성물을 기재에 도포하기 전에 기재를 다양한 용제를 도포하여, 기재의 젖음성을 향상시킨 후에 수지 조성물을 도포하는 프리웨트 공정을 채용해도 된다.
- [0110] 또, 수지 조성물이 용제를 포함하는 경우에는, 수지 조성물을 기재 A에 적용한 후에, 수지 조성물로 이루어지는 부재(이하, 간단히 "막"이라고도 한다)를 건조시키는 공정(건조 공정)을 포함해도 된다.
- [0111] 건조 공정에 있어서의 건조 온도는 50~150℃인 것이 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.
- [0112] 적용 직후의 두께(건조 공정을 행하는 경우는, 건조 후의 두께)는 특별히 한정되지 않고, 얻어지는 폴리이미드 함유부의 두께가 후술하는 두께가 되도록 적절히 조정하면 된다.
- [0113] 폴리이미드 함유부 형성 공정은, 수지 조성물로 이루어지는 부재를 패터닝하는 공정을 포함해도 된다. 수지 조성물로서 후술하는 광중합 개시제 등의 감광성 화합물을 포함하는 것을 이용한 경우에는, 이 패터닝을 노광 및 현상함으로써 행할 수 있다.
- [0114] 폴리이미드 함유부 형성 공정은 형성된 후, 그 표면이 평탄화되어도 된다. 평탄화의 상세는 후술한다. 또한, 패터닝을 행한 경우, 현상 등에 의하여 제거된 부분의 두께는 후술하는 막두께차(T1-T2)의 산출에 이용하지 않는 것으로 한다.
- [0115] [노광 공정]
- [0116] 상기 막은, 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정에 제공되어도 된다.
- [0117] 즉, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 관한 폴리이미드 함유부(이하, "경화물")라고도 한다.)의 제조 방법은, 적용 공정에 의하여 형성된 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정을 포함해도 된다.
- [0118] 선택적으로 노광한다란, 막의 일부를 노광하는 것을 의미하고 있다. 또, 선택적으로 노광함으로써, 막에는 노광된 영역(노광부)과 노광되어 있지 않은 영역(비노광부)이 형성된다.
- [0119] 노광량은, 본 발명의 수지 조성물을 경화할 수 있는 한 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 파장 365nm에 서의 노광 에너지 환산으로 50~10,000mJ/cm²가 바람직하고, 200~8,000mJ/cm²가 보다 바람직하다.
- [0120] 노광 파장은, 190~1,000nm의 범위에서 적절히 정할 수 있으며, 240~550nm가 바람직하다.
- [0121] 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), 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. 본 발명의 수지 조성물에 대해서는, 특히 고압 수은등에 의한 노광이 바람직하고, 그중에서도, i선에 의한 노광이 바람직하다. 이로써, 특히 높은 노광 감도가 얻어질 수 있다.
- [0122] 또, 노광의 방식은 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 막의 적어도 일부가 노광되는 방식이면 되지만, 포토마스크를 사용한 노광, 레이저 다이렉트 이미징법에 의한 노광 등을 들 수 있다.
- [0123] <노광 후 가열 공정>
- [0124] 상기 막은, 노광 후에 가열하는 공정(노광 후 가열 공정)에 제공되어도 된다.
- [0125] 즉, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 관한 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 가열하는 노광 후 가열 공정을 포함해도 된다.

- [0126] 노광 후 가열 공정은, 노광 공정 후, 현상 공정 전에 행할 수 있다.
- [0127] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 온도는, 50℃~140℃인 것이 바람직하고, 60℃~120℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0128] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 시간은, 30초간~300분간이 바람직하고, 1분간~10분간이 보다 바람직하다.
- [0129] 노광 후 가열 공정에 있어서의 승온 속도는, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분이 바람직하고, 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 3~10℃/분이 더 바람직하다.
- [0130] 또, 승온 속도는 가열 도중에 적절히 변경해도 된다.
- [0131] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지의 핫플레이트, 오븐, 적외선 히터 등을 이용할 수 있다.
- [0132] 또, 가열 시에, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것도 바람직하다.
- [0133] <현상 공정>
- [0134] 노광 후의 상기 막은, 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정에 제공되어도 된다.
- [0135] 즉, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 관한 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함해도 된다. 현상을 행함으로써, 막의 노광부 및 비노광부 중 일방이 제거되어, 패턴이 형성된다.
- [0136] 여기에서, 막의 비노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 네거티브형 현상이라고 하며, 막의 노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 포지티브형 현상이라고 한다.
- [0137] [현상액]
- [0138] 현상 공정에 있어서 이용되는 현상액으로서는, 알칼리 수용액, 또는, 유기 용제를 포함하는 현상액을 들 수 있다.
- [0139] 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-부틸아민, 트라이에틸아민, 메틸다이에틸아민, 다이메틸에탄올아민, 트라이에탄올아민, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 테트라펜틸암모늄하이드록사이드, 테트라헥실암모늄하이드록사이드, 테트라옥틸암모늄하이드록사이드, 에틸트라이메틸암모늄하이드록사이드, 부틸트라이메틸암모늄하이드록사이드, 메틸트라이아밀암모늄하이드록사이드, 다이부틸다이펜틸암모늄하이드록사이드, 다이메틸비스(2-하이드록시에틸)암모늄하이드록사이드, 트라이메틸페닐암모늄하이드록사이드, 트라이메틸벤질암모늄하이드록사이드, 트라이에틸벤질암모늄하이드록사이드, 피롤, 피페리딘이 바람직하고, 보다 바람직하게는 TMAH이다. 현상액에 있어서의 염기성 화합물의 함유량은, 예를 들면 TMAH를 이용하는 경우, 현상액 전체 질량 중 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.1~5질량%가 보다 바람직하며, 0.3~3질량%가 더 바람직하다.
- [0140] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는, 에스터류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ-부티로락톤, ε-카프로락톤, δ-발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예: 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 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(예: 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-메톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸,

2-옥소뷰탄산 메틸, 2-옥소뷰탄산 에틸 등, 및, 에터류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸 에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류, 설폭사이드류로서, 다이메틸설폭사이드, 및, 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 펜탄올, 옥탄올, 다이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 메틸아이소뷰틸카비놀, 트라이에틸렌글라이콜 등, 및, 아마이드류로서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 다이메틸폼아마이드 등을 적합하게 들 수 있다.

[0141] 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 가장 바람직하다.

[0142] 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.

[0143] 현상액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.

[0144] 다른 성분으로서, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.

[0145] [현상액의 공급 방법]

[0146] 현상액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 막이 형성된 기재를 현상액에 침지하는 방법, 기재 상에 형성된 막에 노즐을 이용하여 현상액을 공급하는 퍼즐 현상, 또는, 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없고, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.

[0147] 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.

[0148] 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.

[0149] 또 현상 공정에 있어서의 현상액의 공급 방법으로서, 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 등이 채용 가능하다.

[0150] 현상 시간으로서, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 현상 시의 현상액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃에서 행할 수 있다.

[0151] 현상 공정에 있어서, 현상액을 이용한 처리 후, 린스액에 의한 패턴의 세정(린스)을 더 행해도 된다. 또, 패턴 상에 접하는 현상액이 완전히 건조되기 전에 린스액을 공급하는 등의 방법을 채용해도 된다.

[0152] [린스액]

[0153] 현상액이 알칼리 수용액인 경우, 린스액으로서, 예를 들면 물을 이용할 수 있다. 현상액이 유기 용제를 포함하는 현상액인 경우, 린스액으로서, 예를 들면, 현상액에 포함되는 용제와는 상이한 용제(예를 들면, 물, 현상액에 포함되는 유기 용제와는 상이한 유기 용제)를 이용할 수 있다.

[0154] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우의 유기 용제로서, 에스터류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-뷰틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소뷰틸, 프로피온산 뷰틸, 뷰티르산 아이소프로필, 뷰티르산 에틸, 뷰티르산 뷰틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ -뷰티로락톤, ϵ -카프로락톤, δ -발레로락톤, 알킬

옥시아세트산 알킬(예: 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 뷰틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 뷰틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 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(예: 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, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소뷰탄산 메틸, 2-옥소뷰탄산 에틸 등, 및, 에터류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류, 설폭사이드류로서 다이메틸설폭사이드, 및, 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 펜탄올, 옥탄올, 다이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 메틸아이소뷰틸카비놀, 트라이에틸렌글라이콜 등, 및, 아마이드류로서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 다이메틸폼아마이드 등을 적합하게 들 수 있다.

[0155] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 사이클로펜탄온, γ -뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 사이클로헥산온, PGMEA, PGMEA가 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ -뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, PGMEA, PGMEA가 보다 바람직하며, 사이클로헥산온, PGMEA가 더 바람직하다.

[0156] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 린스액은, 50질량% 이상이 유기 용제인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 유기 용제인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 유기 용제인 것이 더 바람직하다. 또, 린스액은, 100질량%가 유기 용제여도 된다.

[0157] 린스액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.

[0158] 다른 성분으로서, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.

[0159] [린스액의 공급 방법]

[0160] 린스액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 기재를 린스액에 침지하는 방법, 기제에 액 용기에 의하여 린스액을 공급하는 방법, 기제에 린스액을 샤워로 공급하는 방법, 기제 상에 스트레이트 노즐 등의 수단에 의하여 린스액을 연속 공급하는 방법이 있다.

[0161] 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 없고, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.

[0162] 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.

[0163] 또 린스 공정에 있어서의 린스액의 공급 방법으로서, 린스액이 연속적으로 기제에 계속 공급되는 공정, 기제 상에서 린스액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기제 상에서 린스액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.

[0164] 린스 시간으로서, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 린스 시의 린스액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃에서 행할 수 있다.

[0165] <가열 공정>

[0166] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(린스 공정을 행하는 경우는, 린스 후의 패턴)은, 상기 현상에 의하여 얻어진

패턴(수지 조성물로 이루어지는 부재)을 가열하는 가열 공정에 공급하는 것이 바람직하다.

- [0167] 즉, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 관한 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 가열하는 가열 공정을 포함해도 된다. 또, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 관한 경화물의 제조 방법은, 현상 공정을 행하지 않고 다른 방법으로 얻어진 패턴, 또는, 적용 공정에 의하여 얻어진 막을 가열하는 가열 공정을 포함하는 것도 바람직하며, 현상 공정을 행하지 않고, 적용 공정에 의하여 얻어진 막을 가열하는 가열 공정을 포함하는 것도 보다 바람직하다.
- [0168] 가열 공정에 있어서, 폴리이미드 전구체 등의 수지는 환화되어 폴리이미드 등의 수지가 된다.
- [0169] 또, 특정 수지, 또는 특정 수지 이외의 가교체에 있어서의 미반응의 가교성기의 가교 등도 진행된다.
- [0170] 가열 공정에 있어서의 가열 온도(최고 가열 온도)로서는, 375℃ 이하가 바람직하고, 350℃ 이하가 보다 바람직하며, 300℃ 이하가 한층 바람직하고, 250℃ 이하로 할 수도 있다.
- [0171] 상기 가열 온도의 하한은, 160℃ 이상인 것이 바람직하고, 170℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 180℃ 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0172] 가열 공정에 있어서의 가열 온도, 가열 시간 등의 가열 조건을 조정함으로써, 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도를 조정하는 것이 가능해진다. 구체적으로는, 보다 고온에서, 보다 장시간 가열함으로써, 폴리이미드의 폐환율이 증대하여, 유리 전이 온도는 높아진다고 생각된다.
- [0173] 가열 공정은, 가열에 의하여, 상기 염기 발생체로부터 발생한 염기 등의 작용에 의하여, 상기 패턴 내에서 상기 폴리이미드 전구체의 환화 반응을 촉진시키는 공정인 것이 바람직하다.
- [0174] 가열 공정에 있어서의 가열은, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하다. 상기 승온 속도는 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 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.
- [0175] 추가로, 급속 가열 가능한 오븐의 경우, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~8℃/초의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하고, 2~7℃/초가 보다 바람직하며, 3~6℃/초가 더 바람직하다.
- [0176] 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, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 용제의 비점보다, 30~200℃ 낮은 온도부터 승온시키는 것이 바람직하다.
- [0177] 가열 시간(최고 가열 온도에서의 가열 시간)은, 5~360분인 것이 바람직하고, 10~300분인 것이 보다 바람직하며, 15~240분인 것이 더 바람직하다.
- [0178] 특히 다층의 적층체를 형성하는 경우, 층간의 밀착성의 관점에서, 가열 온도는 30℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 100℃ 이상인 것이 더 바람직하고, 120℃ 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0179] 상기 가열 온도의 상한은, 350℃ 이하인 것이 바람직하고, 250℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 240℃ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0180] 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 시간에 행하면 바람직하고, 15초~30분간이 보다 바람직하다. 전처리는 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.
- [0181] 또한, 가열 후 냉각해도 되고, 이 경우의 냉각 속도로서는, 1~5℃/분인 것이 바람직하다.
- [0182] 가열 공정은, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내거나, 감압하에서 행하는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것이 특정 수지의 분해를 방지하는 점에서 바람직하다. 산소 농도는, 50ppm(체적비)

이하가 바람직하고, 20ppm(체적비) 이하가 보다 바람직하다.

- [0183] 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.
- [0184] <현상 후 노광 공정>
- [0185] 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.
- [0186] 즉, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 관한 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정을 포함해도 된다. 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 관한 경화물의 제조 방법은, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정을 포함해도 되고, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정의 일방만을 포함해도 된다.
- [0187] 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.
- [0188] 현상 후 노광 공정에 있어서는, 현상 공정에 있어서 얻어진 패턴의 적어도 일부가 노광되면 되지만, 상기 패턴의 전부가 노광되는 것이 바람직하다.
- [0189] 현상 후 노광 공정에 있어서의 노광량은, 감광성 화합물이 감도를 갖는 파장에 있어서의 노광 에너지 환산으로, 50~20,000mJ/cm²인 것이 바람직하고, 100~15,000mJ/cm²인 것이 보다 바람직하다.
- [0190] 현상 후 노광 공정은, 예를 들면, 상술한 노광 공정에 있어서의 광원을 이용하여 행할 수 있으며, 브로드밴드광을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0191] <기관 B를 준비하는 공정>
- [0192] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 집합체의 제조 방법은, 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기관 B를 준비하는 공정을 포함한다.
- [0193] 기관 B의 형태는, 웨이퍼여도 되고 칩이어도 된다. 이들은, 원하는 집합체의 설계에 따라 선택하면 된다.
- [0194] [기관 B]
- [0195] 기관 B는, 배선 단자를 갖는다.
- [0196] 이하, 기관 B에 있어서의 배선 단자를, 배선 단자 B라고도 기재한다.
- [0197] 기관 B의 두께는, 0.1~5mm가 바람직하고, 0.2~1mm가 보다 바람직하다.
- [0198] 후술하는 집합 공정에 의하여 얻어지는 집합체에 있어서, 상기 배선 단자 B의 적어도 일부가 상술한 기관 A에 있어서의 배선 단자 A와 전기적으로 접합된다.
- [0199] 기관 B에 이용되는 재료는 특별히 한정되지 않고, 상술한 기관 A와 동일한 재료를 바람직하게 들 수 있다.
- [0200] 또, 배선 단자 B의 바람직한 양태도, 배선 단자 A의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0201] 기관 B는 전자 회로를 포함하는 전자 회로 영역을 갖고 있어도 된다. 또, 상기 전자 회로는, 반도체 등의 소자를 갖고 있어도 된다. 또, 상기 전자 회로는, 상기 배선 단자와 전기적으로 접합되어 있는 것이 바람직하다.
- [0202] 기관 B가 웨이퍼인 경우의 사이즈로서는, 직경(기관 B가 원형이 아닌 경우는 최대 직경)을 100mm 이상으로 할 수 있다. 또, 대형의 기관으로서, 예를 들면, 200mm 이상인 것이 바람직하고, 250mm 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 2,000mm 이하인 것이 바람직하다.
- [0203] 기관 B가 칩인 경우의 사이즈로서는, 직경(기관 B가 원형이 아닌 경우는 최대 직경)을 7mm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 8mm 이상이 보다 바람직하며, 10mm 이상이 더 바람직하다. 상한으로서, 예를 들면, 50mm 이하인 것이 바람직하고, 30mm 이하인 것이 보다 바람직하며, 20mm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0204] <제2 폴리이미드 함유부 형성 공정>
- [0205] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 집합체의 제조 방법은, 집합 공정 전에, 상기 기관 B의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 제2 폴리이미드 함유부를 형성하는 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정을 더

포함하는 것이 바람직하다.

- [0206] 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정은, 예를 들면, 상술한 기관 A에 대한 폴리이미드 함유부 형성 공정과 동일한 방법에 의하여 행할 수 있다.
- [0207] 여기에서, 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정에 있어서는, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용해도 되고, 다른 공지의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용해도 되지만, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0208] 단, 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정에 있어서 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용하는 경우, 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정에 있어서 이용되는 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물의 조성과, 기관 A에 대한 폴리이미드 함유부 형성 공정에 있어서 이용되는 폴리이미드 함유부 형성용 조성물의 조성은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0209] 제2 폴리이미드 함유부의 바람직한 양태는, 상술한 기관 A에 있어서 형성되는 폴리이미드 함유부의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0210] 후술하는 접합 공정에 있어서, 제2 폴리이미드 함유부와 상술한 기관 A에 있어서 형성되는 폴리이미드 함유부가 적어도 일부에서 접하도록 접합함으로써, 접합체에 있어서의 접착성이 향상된다고 생각된다.
- [0211] 또, 제2 폴리이미드 함유부를 형성하는 경우, 제2 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도는, 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮은 것이 바람직하다.
- [0212] 최대 박리 항력을 증대하는 관점에서는, 제2 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도는, 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 30℃ 이상 낮은 것이 바람직하고, 50℃ 이상 낮은 것이 보다 바람직하며, 70℃ 이상 낮은 것이 더 바람직하다.
- [0213] 또, 제2 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도는, 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 30℃ 이상 높은 것이 바람직하다.
- [0214] [평탄화 공정]
- [0215] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법은, 상기 폴리이미드 함유부 형성 공정과, 접합 공정의 사이에, 기관 A의 폴리이미드 함유부의 표면을 평탄화하는 평탄화 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0216] 후술하는 접합 공정에 있어서는, 기재 A에 있어서의 평탄화된 폴리이미드 함유부와, 기재 B의 표면(또는, 평탄화되어 있어도 되는 제2 폴리이미드 함유부의 표면)이 접촉하도록 접합되는 것이 바람직하다.
- [0217] 상기 평탄화에 의하여, 기관 A에 있어서의 배선 단자 A는 상기 폴리이미드 함유부로부터 노출되는 것이 바람직하다.
- [0218] 상기 평탄화는, 커팅, 기계 연마, 연삭, 플라즈마 처리, 레이저 어블레이션 등의 물리 연마에 의하여 행해져도 되고, CMP(Chemical Mechanical Polishing) 등의 화학 연마에 의하여 행해져도 된다.
- [0219] 또, 커팅 후에 CMP를 행하는 등, 이들 방법을 조합해도 된다.
- [0220] 구체적으로는, 예를 들면, 폴리이미드 함유부의 표면을 다이아몬드 화이트로 절삭하고, 폴리이미드 함유부의 새로운 표면과, 배선 단자 A를 노출시키는 양태를 들 수 있다. 기관 A에 있어서의 배선 단자 A와 폴리이미드 함유부를, 배선 단자 A가 노출하도록 평탄화 처리를 행함으로써, 배선 단자 A와 폴리이미드 함유부의 일괄 평탄화에 의한 배선 단자 A의 노출이 가능해진다.
- [0221] 평탄화는, 예를 들면 서페이스 플레너(Surface Planer)로 행할 수 있다. 서페이스 플레너로서는, 예를 들면 스펀들에 다이아몬드 화이트가 장착된 것이 예시되며, 디스크제의 DFS8910, DFS8960, DAS8920, DAS8930(모두 상품명)이 예시된다.
- [0222] -TTV-
- [0223] 평탄화 공정에 있어서, 폴리이미드 함유부는 배선 단자 A와 함께 평탄화되는 것이 바람직하다. 상기 평탄화의 정도로서는, 폴리이미드 함유부 및 배선 단자 A의 TTV(Total Thickness Variation: 토탈 시크니스 배리에이션)가 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 5 μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 3 μm 이하인 것이 더 바람직하다.

- [0224] 본 발명에 있어서, TTV란, 폴리이미드 함유부의 에지부로부터 1mm 이상 내측의 영역을 한 번이 2mm인 정사각형의 구획으로 분할(폴리이미드 함유부의 면적이 미소한 것 등, 한 번이 2mm인 정사각형의 구획으로 분할할 수 없는 경우는 폴리이미드 함유부의 에지부로부터 1mm 이상 내측에 있어서의 전체 영역을 1구획으로 한다)하고, 각 구획마다 일방의 표면과 타방의 표면의 사이의 최대 두께(T1)와, 일방의 표면과 타방의 표면의 사이의 최소 두께(T2)를 측정하며, 각 구획마다 막두께차(T1-T2)를 산출하고, 막두께차(T1-T2)가 큰 순서대로 각 구획에 서열을 마련하며, 최상위 구획(가장 막두께차가 큰)으로부터 막두께차가 큰 순서대로 총 구획수의 10%(소수점 이하가 존재하는 경우는 버림)에 상당하는 개수의 구획군 및 최하위 구획(가장 막두께차가 작은)으로부터 막두께차가 작은 순서대로 총 구획수의 10%(소수점 이하가 존재하는 경우는 버림)에 상당하는 개수의 구획군을 제외하고, 남은 구획군의 각 막두께차(T1-T2)의 산술 평균값을 말한다.
- [0225] 본 명세서에 있어서는, 여기에서 정의하는 폴리이미드 함유부의 TTV를 특히 의미하는 경우에, "구획 평가 TTV"라고 칭하는 경우가 있다. 폴리이미드 함유부의 TTV를 상기 상한값 이하로 함으로써, 막두께가 대체로 균일해져, 기판 B와의 접착성이 향상된다.
- [0226] -Ra-
- [0227] 본 발명의 폴리이미드 함유부는, 기판 A의 표면과 접하는 측과는 반대 측의 면의 표면 조도인 Ra가 10nm 이상 1.5 μ m 이하인 것이 바람직하다. 상한으로서, 1 μ m 이하인 것이 바람직하고, 500nm 이하인 것이 보다 바람직하며, 300nm 이하인 것이 더 바람직하고, 200nm 이하인 것이 한층 바람직하며, 150nm 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 120nm 이하인 것이 한층 더 바람직하다.
- [0228] 폴리이미드 함유부의 표면 조도를 상기 하한값 이상으로 함으로써, 앵커 효과가 작용하여 기판 B와의 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0229] 또, 표면 조도를 상기 상한값 이하로 함으로써, 기판 B와의 접합 시에, 거품 등을 포함하여 접합되어 버리는 것에 의한 보이드 등의 결함 발생을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0230] 기판 B 상에 제2 폴리이미드 함유부를 형성하는 경우, 상기 제2 폴리이미드 함유부 형성 공정과 접합 공정의 사이에, 제2 폴리이미드 함유부의 표면을 평탄화하는 제2 평탄화 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0231] 제2 평탄화 공정은, 상술한 기판 A에 있어서의 평탄화 공정과 동일한 방법에 의하여 행할 수 있다.
- [0232] [접합 공정]
- [0233] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법은, 상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과, 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함한다.
- [0234] 상기 기판 B가 제2 폴리이미드 함유부를 갖는 경우, 접합 공정은, 상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과, 상기 기판 B에 있어서의 상기 제2 폴리이미드 함유부를 갖는 면을 접합하는 공정이다.
- [0235] 접합에 의하여, 기판 A에 있어서의 배선 단자 A와, 기판 B에 있어서의 배선 단자 B가 전기적으로 접합된다.
- [0236] 상기 접합 공정에 있어서, 상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면에 포함되는 전극과, 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면에 있어서의 전극이 직접 접하도록 접합되는 것도, 본 발명의 바람직한 양태의 하나이다.
- [0237] 즉, 배선 단자 A 및 배선 단자 B 모두가, 도통로를 갖지 않는 것도 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가 접합 온도보다 낮음으로써, 도통로를 사용하지 않는 경우이더라도, 기판 A와 기판 B의 접착성, 전기적인 접속성을 확보할 수 있다.
- [0238] 접합은, 가열을 포함하는 수단에 의하여 행해지는 것이 바람직하고, 가열 및 가압을 포함하는 수단에 의하여 행해지는 것이 보다 바람직하다.
- [0239] 접합 시의 온도(접합 온도)는, 100℃ 이상인 것이 바람직하고, 150℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 180℃ 이상인 것이 더 바람직하다. 상한으로서, 450℃ 이하인 것이 바람직하고, 400℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 380℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 350℃ 이하인 것이 특히 바람직하며, 300℃ 이하인 것이 한층 바람직하고, 280℃ 이하인 것이 보다 한층 바람직하며, 260℃ 이하인 것이 한층 더 바람직하고, 250℃ 이하인 것이 한층 더 바람직하다.
- [0240] 이 온도는, 상술한 바와 같이, 도통로를 용융시켜 전극 간의 접합을 가능하게 하는 것을 고려하여, 도통로의

융점 근방의 온도인 것이 바람직하다.

- [0241] 접합 공정에 있어서의 가열 시간은 특별히 한정되지 않지만, 5초 이상인 것이 바람직하고, 1분 이상인 것이 보다 바람직하며, 2분 이상인 것이 더 바람직하다. 상한으로서는, 30분 이하인 것이 실제적이다.
- [0242] 가열 시의 환경은 특별히 한정되지 않지만, 감압 분위기하, 기계적으로 폴리이미드 함유부를 가압하면서 행하는 것이 바람직하다. 분위기압으로서는, 1×10^{-5} mbar 이상인 것이 바람직하고, 1×10^{-4} mbar 이상인 것이 보다 바람직하며, 5×10^{-4} mbar 이상인 것이 더 바람직하다. 상한으로서는, 0.1mbar 이하인 것이 바람직하고, 1×10^{-2} mbar 이하인 것이 보다 바람직하며, 5×10^{-3} mbar 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0243] 접합은 2개의 기관(기관 A 및 기관 B)을 협지하여 행하는 것이 바람직하고, 이때 기관에 압력을 가하는 것이 바람직하다. 기관에 가하는 압력은, 1kN 이상인 것이 바람직하고, 5kN 이상인 것이 보다 바람직하며, 10kN 이상인 것이 더 바람직하다. 상한으로서는, 100kN 이하인 것이 실제적이다. 접합 공정에 있어서 이용되는 장치는 특별히 한정되지 않지만, 전자 부품의 리플로에 이용되는 장치를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0244] 또, 접합 공정에 있어서, 폴리이미드 함유부를 구비한 기관 A의 온도가 70℃ 이상으로 예열되어 있는 것도 바람직하다.
- [0245] 또, 기관 B가 제2 폴리이미드 함유부를 포함하는 경우, 기관 B의 온도가 70℃ 이상으로 예열되어 있는 것도 바람직하다.
- [0246] 상기 온도는, 70℃ 이상인 것이 바람직하고, 90℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 온도의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 130℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0247] 상기 양태에 의하여, 접합 프로세스의 택트 타임을 저감시킬 수 있다.
- [0248] 또, 접합 시의 폴리이미드 함유부의 유동성이 향상되고, 최대 박리 항력이 향상되는 경우도 있다.
- [0249] [그 외의 공정]
- [0250] 또한, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법은 상기에 규정되는 각 공정 간에 그 외의 공정을 개재시키는 것을 방해하는 것은 아니다. 또, 접합 공정으로서 기관 A와 기관 B를 면과 면에서 대치시켜 접합하는 예를 중심으로 설명했지만, 기관 A에 대하여 복수의 기관 B를 병렬하여 배치하여 접합하는 바와 같은 형태로 해도 된다. 혹은, 상응하는 두께가 있는 기관 A와 기관 B를 병설하여 그 측면끼리를 접합하는 형태 등도 들 수 있다.
- [0251] <접합체의 제조 방법의 예>
- [0252] 이하, 접합체의 제조 방법의 일례에 대하여 도면을 사용하여 설명한다.
- [0253] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 관한 접합체의 제조 방법으로 기관을 접촉할 때의 공정(일부)을 모식적으로 단면도로 나타낸 공정 설명도이다. 먼저, 실리콘 웨이퍼(1x)에 전자 회로 영역(8)이 배치되고, 거기에 전극(31)(배선 단자 A)이 포함된 기관 A(하지 기관)(1)을 준비한다(도 2의 (a)). 기관 A(1)의 전자 회로 영역(8)의 내부에는 이미 도체 혹은 반도체로 구성된 전자 회로(81)가 형성되어 있다. 전자 회로를 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 정법에 의하여 형성할 수 있다. 또, 전자 회로의 구조나 부재도 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 트랜지스터 및 그것을 전극에 도통시키는 배선 구조를 들 수 있다.
- [0254] 상기 기관 A(1)의 전극을 배치한 면(전자 회로 영역을 갖는 면)(P0)에 수지 조성물을 적용하여 수지 조성물로 이루어지는 부재(수지 조성물층)(4)를 형성한다(도 2의 (b)). 이 상태로, 수지 조성물층을 가열하여 건조시켜도 된다(건조 공정). 또, 건조한 후, 포토리소그래피나 이온 스퍼터링 등에 의하여 수지 조성물층(4)을 패터닝해도 된다.
- [0255] 그 후, 본 실시형태에서는, 수지 조성물층(4)을 가열하여 환화를 촉진하여 경화시킨 폴리이미드 함유부(41)로 한다(도 2의 (c)). 이로써, 기관 A(1)에 폴리이미드 함유부(41)를 배치한 폴리이미드 함유부 배치 기관(1y)을 형성한다. 이 예와 같이, 폴리이미드 함유부(41)는 경화에 의하여 수지 조성물층(4)과 비교하여 수축해도 된다. 도면에서는 약간 과장하여 나타내고 있지만, 수축률은 특별히 한정되지 않으며, 보다 작은 수축률이어도 되고, 혹은 경화에 의하여 수축하지 않아도 된다.
- [0256] 또, 도면에 기재된 기관 A는 배선 단자 A로서 전극(31)만을 갖고 있지만, 전극(31) 상에 도통로를 형성해도 된

다. 도통로는, 기관 A에 처음부터 형성되어 있어도 되고, 폴리이미드 함유부를 경화 전에 패터닝하여, 패터닝부에 도금 등으로 도통로를 제작해도 된다.

- [0257] 본 실시형태의 폴리이미드 함유부 배치 기관(1y)에 있어서는, 전극(31)의 높이(h1, h2)가 불균일해져 있다. 또, 폴리이미드 함유부의 표면(4a)도 파도가 친 것과 같이 되어 평탄한 상태는 아니다. 본 실시형태에 있어서는, 평탄화를 행함으로써, 이와 같은 전극(31)의 높이의 불균일을 해소하고, 그 선단 표면을 노출시켜, 폴리이미드 함유부의 표면도 평탄화된다.
- [0258] 이와 같이 평탄화를 행함으로써, 기관의 접착성이 향상된다고 생각된다.
- [0259] 또, 도통로를 형성하지 않아도, 배선 단자끼리의 접합성이 향상된다고 생각된다.
- [0260] 도 3은 평탄화한 후의 폴리이미드 함유부 배치 기관(적층체)(1z)을 나타내고 있다. 이 폴리이미드 함유부의 표면(4b)에는 전극(31)의 선단(31a)이 노출되고, 폴리이미드 함유부의 표면(4b)의 전체에 있어서 평탄화되어 있다.
- [0261] 적층체(평탄화된 폴리이미드 함유부 배치 기관)(1z)에 대하여, 기관 B를 별도 준비한다(도 4의 (a)). 기관 B(2)는, 스루홀 전극(2y)을 갖는 실리콘 웨이퍼(2x), 거기에 배치된 회로 배선(81)을 갖는 회로 배선 영역(8), 회로 배선 영역(8) 내에 형성된 전극(32)(배선 단자 B)을 구비한다.
- [0262] 본 실시형태에 있어서, 기관 B에 있어서의 배선 단자 B를 갖는 면에도, 제2 폴리이미드 함유부(42)가 형성되어 있으며, 그 표면(2a)은 기관 A에 있어서의 폴리이미드 함유부(41)의 표면과 동일하게 평탄화되어 있다. 제2 폴리이미드 함유부(42)의 형성 및 평탄화는, 폴리이미드 함유부(41)의 형성 및 평탄화의 방법과 동일한 방법에 의하여 행할 수 있다.
- [0263] 이와 같이, 기관 A의 폴리이미드 함유부(41) 및 전극(31)의 표면과 기관 B의 제2 폴리이미드 함유부(42) 및 전극(32)의 표면이 모두 평탄화되어 있음으로써, 이번 실시형태와 같이 도통로가 없는 경우이더라도 전기적인 접속성이 향상된다.
- [0264] 이때, 적층체의 전극(31)의 부분과 기관 B(2)에 마련된 전극(32)이 접촉하도록 얼라이먼트(위치 맞춤)된다.
- [0265] 여기에서, 폴리이미드 함유부(41) 및 제2 폴리이미드 함유부(42) 중 적어도 일방이 마이그레이션 억제제를 포함하는 경우, 이 얼라이먼트에 위치 어긋남이 발생했다고 해도, 전극(31)(전극(32))으로부터 폴리이미드 함유부(41)(제2 폴리이미드 함유부(42))로 금속이 이행하는 것을 억제할 수 있으며, 내전압 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0266] 배선 단자 B에 있어서도, 전극(32) 상에 도통로를 형성해도 된다. 도통로는, 기관 B에 처음부터 형성되어 있어도 되고, 제2 폴리이미드 함유부를 경화 전에 패터닝하여, 패터닝부에 도금 등으로 도통로를 제작해도 된다.
- [0267] 이어서, 본 실시형태에 있어서는, 얼라이먼트된 기관 B(2)와 적층체(1z)를 폴리이미드 함유부(41) 및 제2 폴리이미드 함유부(42)를 개재하여, 접합면(P1)에서 맞게 하여 접합한다(도 4의 (b)).
- [0268] 이로써, 2개의 기관이 접합된 접합체(100)가 형성된다. 접합체(100)에 있어서는, 전극(31)과 전극(32)이 전기적으로 접합된다(접합 공정).
- [0269] 이것과 동시에, 상기의 가열에 의하여 폴리이미드 함유부(41)를 연화시키고, 적층체(1z)의 폴리이미드 함유부 표면(4b)과, 기관 B의 표면(평탄화된 제2 폴리이미드 함유부(42)의 표면)(2a)을 접촉시켜, 접합체(100)를 형성한다.
- [0270] 본 발명에 있어서는, 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮기 때문에, 폴리이미드 함유부는 충분히 연화되어, 접착성이 우수하다고 생각된다.
- [0271] 이로써, 기관 A와 기관 B의 사이의 전기적인 접속을 행함과 함께, 양자의 강고한 고정 상태를 실현할 수 있다.
- [0272] 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서는, 적층체(1z)의 폴리이미드 함유부 표면(4b) 및 제2 폴리이미드 함유부 표면(2a)의 평탄성이 높기 때문에, 당접면에서의 기관 B(2)와의 치밀하며 또한 정확한 당접 상태를 얻을 수 있다. 보다 치밀하고 정확한 당접 상태를 실현함으로써, 당접면에 발생하기 쉬운 보이드를 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0273] (디바이스의 제조 방법)
- [0274] 본 발명에 관한 디바이스는, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법에 의

하여 얻어진 집합체를 구비한다.

- [0275] 본 발명의 반도체 디바이스의 제조 방법은, 본 발명의 집합체의 제조 방법을 포함한다.
- [0276] 본 발명에 관한 디바이스에는, 반도체 디바이스, 전자 디바이스 등이 포함되며, 반도체 디바이스 또는 전자 디바이스인 것이 바람직하다.
- [0277] 디바이스로서는, 예를 들면, 반도체 신기술 연구회편 "도해 최첨단 반도체 패키지 기술의 모든 것" 고교 초사카이 pp. 8-19, 110-114, 160-165, 간토 가쿠인 다이가쿠 표면 광학 연구소편 "도해 표면 처리 기술의 모든 것" 고교 초사카이 pp. 32-41, 56-59에 기재된 각 디바이스 등을 들 수 있다.
- [0278] 구체적으로는, 상술한 폴리이미드 함유부를 칩 간의 언더 필에 대체하는 접착 필름으로서 이용하는 양태나, 상술한 폴리이미드 함유부를 칩을 고정하는 다이본딩 필름으로서 이용하는 양태를 들 수 있다.
- [0279] 그 외, LED(light emitting diode)의 소자의 실장, 플랫 패널 디스플레이의 광학 소자의 실장, 파워 반도체 패키지의 실장 등, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물은 다방면에 걸쳐 응용할 수 있다.
- [0280] 또, 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물은 관통 전극(TSV: Through silicon via, 스루 실리콘 비아)을 마련한 반도체 소자의 3차원 실장에도 적합하게 이용할 수 있다.
- [0281] 도 5는 3차원 실장 디바이스를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 본 실시형태에서는 복수의 반도체 소자(반도체 칩)(101a~101d)가 적층된 적층체(101)가, 배선 기판(120) 상에 배치되어 있다. 복수의 반도체 소자(101a~101d)는, 모두 실리콘 기판 등의 반도체 웨이퍼로 이루어진다. 적층체(101)는, 관통 전극을 갖지 않는 반도체 소자(101a)와, 관통 전극(102b~102d)를 갖는 반도체 소자(101b~101d)를 플립 칩 접속한 구조를 갖고 있다. 관통 전극을 갖는 반도체 소자 측의 접속 패드가, 뿔뿔 뿔 등의 금속 뿔뿔(103a, 103b, 103c)로 접속되어 있다. 각 반도체 소자(101a~101d)의 간극에는, 수지층(110)이 형성되어 있다. 이 적층체의 제조 방법으로서 본 발명에 있어서의 집합체의 제조 방법을 이용할 수 있다. 즉, 예를 들면 수지층(110) 중 적어도 하나(바람직하게는 모두)를, 상술한 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물로 이루어지는 폴리이미드 함유부로 할 수 있다. 배선 기판(120)의 일방의 면에는, 표면 전극(120a)이 마련되어 있다. 배선 기판(120)과 적층체(기판/기판 적층체)(101)의 사이에는, 재배선층(105)이 형성된 절연층(115)이 배치되어 있다. 재배선층(105)의 일단은, 뿔뿔 뿔 등의 금속 뿔뿔(103d)를 개재하여, 반도체 소자(101d)의 재배선층(105) 측의 면에 형성된 전극 패드에 접속되어 있다. 또, 재배선층(105)의 타단은, 배선 기판의 표면 전극(120a)과, 뿔뿔 뿔 등의 금속 뿔뿔(103e)를 개재하여 접속되어 있다. 절연층(115)과 적층체(101)의 사이에는, 수지층(110a)이 형성되어 있다. 이 절연층(115)과 적층체(101)의 접합에도, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용할 수 있다. 즉, 예를 들면 수지층(110a)을, 상술한 폴리이미드 함유부로 할 수 있다. 또, 절연층(115)과 배선 기판(120)의 사이에는, 수지층(110b)이 형성되어 있다. 이 절연층(115)과 배선 기판(120)의 접합에도, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용할 수 있다. 즉, 예를 들면 수지층(110b)을, 상술한 폴리이미드 함유부로 할 수 있다.
- [0282] (수지 조성물의 상세)
- [0283] 이하, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물에 포함되는 각 성분의 상세에 대하여 설명한다.
- [0284] 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물은, 폴리이미드 및 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(이하, "특정 수지"라고도 한다), 및, 용제를 포함하는 것이 바람직하고, 폴리이미드 전구체 및 용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0285] 또, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물은, 감광성 화합물을 더 포함하는 것이 바람직하다. 감광성 화합물로서는, 광중합 개시제, 광산발생제 등을 들 수 있으며, 광중합 개시제가 바람직하다.
- [0286] <특정 수지>
- [0287] 본 발명의 수지 조성물은, 폴리이미드 및 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(특정 수지)를 포함하는 것이 바람직하고, 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0288] 또, 특정 수지는 중합성기를 갖는 것이 바람직하고, 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0289] 특정 수지가 라디칼 중합성기를 갖는 경우, 본 발명의 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하며, 또한, 후술하는 라디칼 가교제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 필요에 따라, 후술하는 증감제를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 본 발명의 수지

조성물로부터는, 예를 들면, 네거티브형 감광막이 형성된다.

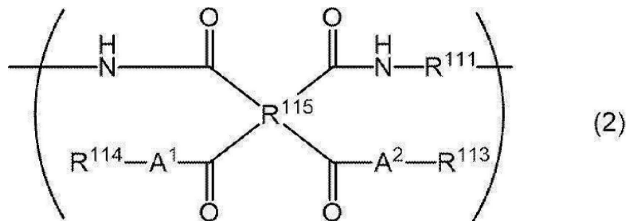
[0290] 또, 특정 수지는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다.

[0291] 특정 수지가 산분해성기를 갖는 경우, 본 발명의 수지 조성물은, 후술하는 광산발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 본 발명의 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 화학 증폭형인 포지티브형 감광막 또는 네거티브형 감광막이 형성된다.

[0292] [폴리이미드 전구체]

[0293] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체는, 그 종류 등 특별히 정하는 것은 아니지만, 하기 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0294] [화학식 1]



[0295]

[0296] 식 (2) 중, A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 -NH-를 나타내고, R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타내며, R¹¹⁵는, 4가의 유기기를 나타내고, R¹¹³ 및 R¹¹⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

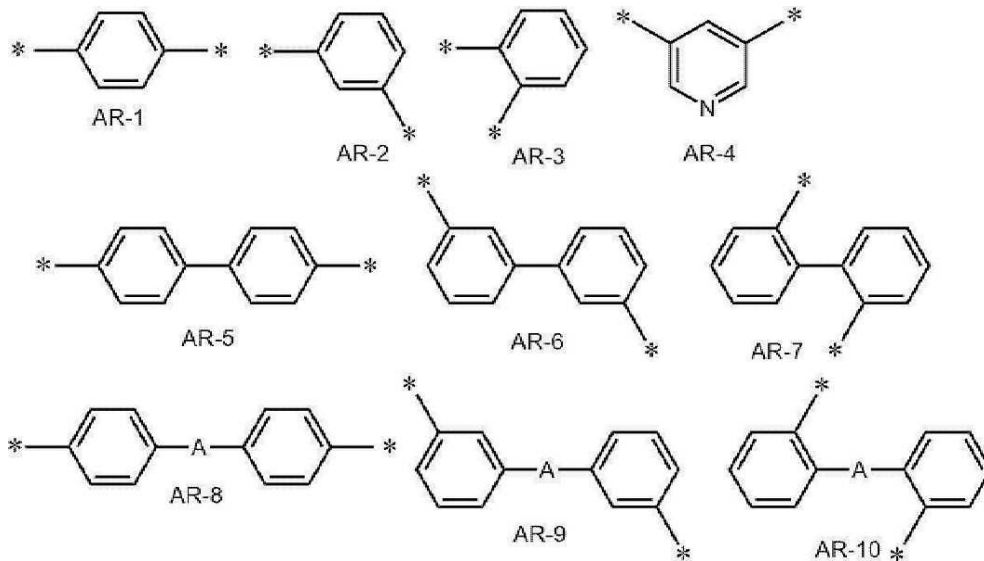
[0297] 식 (2)에 있어서의 A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 -NH-를 나타내고, 산소 원자가 바람직하다.

[0298] 식 (2)에 있어서의 R¹¹¹은, 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 환상의 지방족기, 탄소수 3~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 기가 보다 바람직하다. 상기 직쇄 또는 분기의 지방족기는 쇠 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. 본 발명의 바람직한 실시형태로서, -Ar- 및 -Ar-L-Ar-로 나타나는 기인 것이 예시되며, 특히 바람직하게는 -Ar-L-Ar-로 나타나는 기이다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂- 또는 -NHCO-, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. 이들의 바람직한 범위는, 상술한 바와 같다.

[0299] R¹¹¹은, 다이아민으로부터 유도되는 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 제조에 이용되는 다이아민으로서, 직쇄 또는 분기의 지방족, 환상의 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 다이아민은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0300] 구체적으로는, 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 쇠 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.

[0301] [화학식 2]



[0302]

[0303] 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-, -SO₂-, -NHCO-, 또는, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -C(=O)-, -S-, 혹은, -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH₂-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-, 또는, -C(CH₃)₂-인 것이 더 바람직하다.

[0304]

식 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0305]

다이아민으로서, 구체적으로는, 1,2-다이아미노에테인, 1,2-다이아미노프로페인, 1,3-다이아미노프로페인, 1,4-다이아미노뷰테인 또는 1,6-다이아미노헥세인; 1,2- 또는 1,3-다이아미노사이클로헥세인, 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 또는 아이소포론다이아민; m- 또는 p-페닐렌다이아민, 다이아미노톨루엔, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 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'-다이아미노파라테페닐, 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'-다이메틸-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- 또는 2,5-다이아미노퀴넨, 2,5-다이메틸-p-페닐렌다이아민, 아세트구아나민, 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-아미노페

닐)데카플루오로헵테인, 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)다이페닐설편, 4,4'-비스(3-아미노-5-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설편, 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'-다이아미노퀴터페닐로부터 선택되는 적어도 1종의 다이아민을 들 수 있다.

[0306] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0030~0031에 기재된 다이아민 (DA-1)~(DA-18)도 바람직하다.

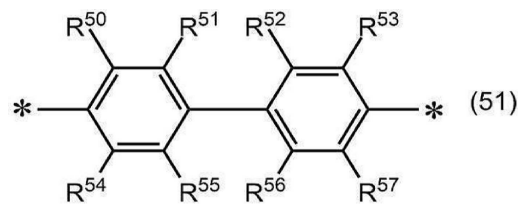
[0307] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0032~0034에 기재된 2개 이상의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민도 바람직하게 이용된다.

[0308] R^{111} 은, 얻어지는 유기막의 유연성의 관점에서, -Ar-L-Ar-로 나타나는 것이 바람직하다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂- 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 -SO₂-가 바람직하다. 여기서의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0309] 또, R^{111} 은, i선 투과율의 관점에서, 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 특히, i선 투과율, 입수의 용이성의 관점에서, 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0310] 식 (51)

[0311] [화학식 3]

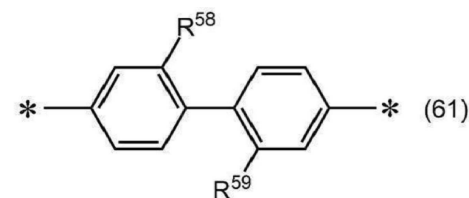


[0312]

[0313] 식 (51) 중, $R^{50} \sim R^{57}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, $R^{50} \sim R^{57}$ 중 적어도 하나는, 불소 원자, 메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0314] $R^{50} \sim R^{57}$ 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.

[0315] [화학식 4]



[0316]

[0317] 식 (61) 중, R^{58} 및 R^{59} 은, 각각 독립적으로, 불소 원자, 메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

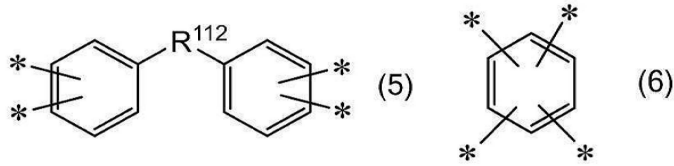
[0318] 식 (51) 또는 (61)의 구조를 부여하는 다이아민으로서, 2,2'-다이메틸벤지딘, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-비스(플루오로)-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바

이페닐 등을 들 수 있다. 이들은 1종으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0319] 식 (2)에 있어서의 R^{115} 는, 4개의 유기기를 나타낸다. 4개의 유기기로서는, 방향환을 포함하는 4개의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (5) 또는 식 (6)으로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0320] 식 (5) 또는 식 (6) 중, *는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0321] [화학식 5]



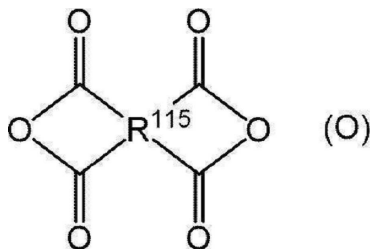
[0322]

[0323] 식 (5) 중, R^{112} 는 단결합 또는 2개의 연결기이며, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, 및 -NHCO-, 및, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -CO-, -S- 및 -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -CO-, -S- 및 -SO₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2개의 기인 것이 더 바람직하다.

[0324] 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 포함해도 되고, 2종 이상 포함해도 된다.

[0325] 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (0)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0326] [화학식 6]



[0327]

[0328] 식 (0) 중, R^{115} 는, 4개의 유기기를 나타낸다. R^{115} 의 바람직한 범위는 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0329] 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는, 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설파이드테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설포테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐메테인트테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐메테인트테트라카복실산 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-페틸렌테트라카복실산 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.

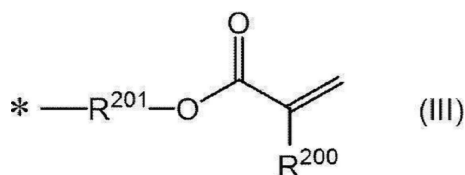
[0330] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0038에 기재된 테트라카복실산 이무수물 (DAA-1)~(DAA-5)도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0331] 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.

[0332] 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.

[0333] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 아이소알릴기, 2-메틸알릴기, 바이닐기와 직접 결합된 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.

[0334] [화학식 7]



[0335]

[0336] 식 (III)에 있어서, R^{200} 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 메틸올기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0337] 식 (III)에 있어서, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0338] 식 (III)에 있어서, R^{201} 은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$, 사이클로알킬렌기 또는 폴리알킬렌옥시기를 나타낸다.

[0339] 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.

[0340] 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌옥시기란, 알킬렌옥시기가 2 이상 직접 결합한 기를 말한다. 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 복수의 알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌기는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0341] 폴리알킬렌옥시기가, 알킬렌기가 상이한 복수 종의 알킬렌옥시기를 포함하는 경우, 폴리알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌옥시기의 배열은, 랜덤인 배열이어도 되고, 블록을 갖는 배열이어도 되며, 교호 등의 패턴을 갖는 배열이어도 된다.

[0342] 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 특히 바람직하며, 2인 것이 가장 바람직하다.

[0343] 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0344] 또, 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 알킬렌옥시기의 수(폴리알킬렌옥시기의 반복수)는, 2~20이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다.

[0345] 폴리알킬렌옥시기로서는, 용제 용해성 및 내용제성의 관점에서는, 폴리에틸렌옥시기, 폴리프로필렌옥시기, 폴리트라이메틸렌옥시기, 폴리테트라메틸렌옥시기, 또는, 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한

기가 바람직하고, 폴리에틸렌옥시기 또는 폴리프로필렌옥시기보다 바람직하며, 폴리에틸렌옥시기가 더 바람직하다. 상기 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한 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.

[0346] 식 (2)에 있어서, R^{113} 이 수소 원자인 경우, 또는, R^{114} 가 수소 원자인 경우, 폴리아미드 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.

[0347] 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.

[0348] 산분해성기의 구체예로서는, tert-부톡시카보닐기, 아이소프로폭시카보닐기, 테트라하이드로피란일기, 테트라하이드로퓨란일기, 에톡시에틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, 트라이메틸실릴기, tert-부톡시카보닐메틸기, 트라이메틸실릴에터기 등을 들 수 있다. 노광 감도의 관점에서는, 에톡시에틸기, 또는, 테트라하이드로퓨란일기가 바람직하다.

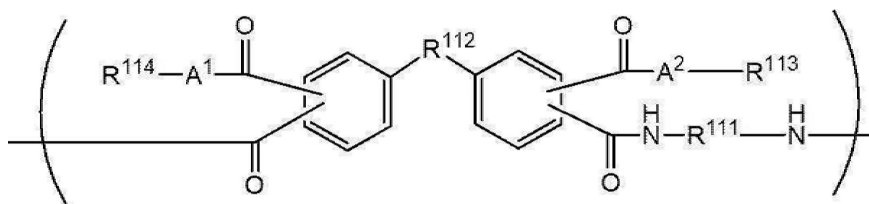
[0349] 또, 폴리아미드 전구체는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리아미드 전구체 중의 불소 원자 함량은, 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0350] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리아미드 전구체는, 실록세인 구조를 갖는 지방족기와 공중합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 다이아민으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 이용하는 양태를 들 수 있다.

[0351] 식 (2)로 나타나는 반복 단위는, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서 이용하는 폴리아미드 전구체 중 적어도 1종이, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 갖는 전구체인 것이 바람직하다. 폴리아미드 전구체가 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 포함함으로써, 노광 래티튜드의 폭을 보다 넓히는 것이 가능해진다.

[0352] 식 (2-A)

[0353] [화학식 8]



[0354]

[0355] 식 (2-A) 중, A^1 및 A^2 는, 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.

[0356] 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 의미이고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0357] R^{112} 는, 식 (5)에 있어서의 R^{112} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0358] 폴리아미드 전구체는, 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 1종 포함하고 있어도 되지만, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 또, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 구조 이성체를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리아미드 전구체는, 상기 식 (2)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함해도 되는 것은 말할 필요도 없다.

[0359] 본 발명에 있어서의 폴리아미드 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.

- [0360] 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 5,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 10,000~50,000이며, 더 바람직하게는 15,000~40,000이다. 또, 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 2,000~40,000이고, 보다 바람직하게는 3,000~30,000이며, 더 바람직하게는 4,000~20,000이다.
- [0361] 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.
- [0362] 본 명세서에 있어서, 분자량의 분산도란, 중량 평균 분자량/수평균 분자량에 의하여 산출된 값이다.
- [0363] 또, 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.
- [0364] [폴리이미드]
- [0365] 본 발명에 이용되는 폴리이미드는, 알칼리 가용성 폴리이미드여도 되고, 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액에 대하여 가용(可溶)인 폴리이미드여도 된다.
- [0366] 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.
- [0367] 또, 폴리이미드는, 얻어지는 유기막의 막 강도 및 절연성의 관점에서는, 복수 개의 이미드 구조를 주쇄에 갖는 폴리이미드인 것이 바람직하다.
- [0368] 본 명세서에 있어서, “주쇄”란, 수지를 구성하는 고분자 화합물의 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 말하고, “측쇄”란 그 이외의 결합쇄를 말한다.
- [0369] -불소 원자-
- [0370] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다.
- [0371] 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.
- [0372] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 불소 원자의 양은, 5질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.
- [0373] -규소 원자-
- [0374] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 규소 원자를 갖는 것도 바람직하다.
- [0375] 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.
- [0376] 또, 상기 규소 원자 또는 상기 유기 변성 (폴리)실록세인 구조는 폴리이미드의 측쇄에 포함되어 있어도 되지만, 폴리이미드의 주쇄에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0377] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 규소 원자의 양은, 1질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0378] -에틸렌성 불포화 결합-

[0379] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하다.

[0380] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 주쇄 말단에 갖고 있어도 되고, 측쇄에 갖고 있어도 되지만, 측쇄에 갖는 것이 바람직하다.

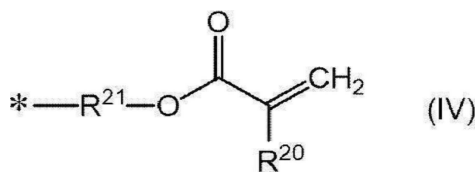
[0381] 상기 에틸렌성 불포화 결합은, 라디칼 중합성을 갖는 것이 바람직하다.

[0382] 에틸렌성 불포화 결합은, 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 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0383] 이들 중에서도, 에틸렌성 불포화 결합은, 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 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0384] 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.

[0385] [화학식 9]



[0386]

[0387] 식 (IV) 중, R^{20} 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 메틸올기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

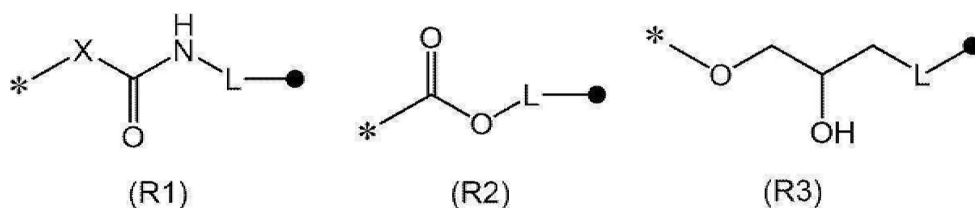
[0388] 식 (IV) 중, R^{21} 은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, $-C(=O)O-$, $-O(C=O)NH-$, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기(알킬렌기의 탄소수는 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2 또는 3이 특히 바람직하다; 반복수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다), 또는 이들을 2 이상 조합한 기를 나타낸다.

[0389] 또, 상기 탄소수 2~12의 알킬렌기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상 또는 이들의 조합에 의하여 나타나는 알킬렌기 중 어느 것이어도 된다.

[0390] 상기 탄소수 2~12의 알킬렌기로서는, 탄소수 2~8의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2~4의 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0391] 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.

[0392] [화학식 10]



[0393]

[0394] 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, ●는 식 (IV) 중의 R^{21} 이 결합되는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

- [0395] 식 (R1)~(R3) 중, L에 있어서의 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기의 바람직한 양태는, 상술한 R^{21} 에 있어서의, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0396] 식 (R1) 중, X는 산소 원자인 것이 바람직하다.
- [0397] 식 (R1)~(R3) 중, *는 식 (IV) 중의 *와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0398] 식 (R1)로 나타나는 구조는, 예를 들면, 페놀성 하이드록시기 등의 하이드록시기를 갖는 폴리이미드와, 아이소시아네이트기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 2-아이소시아네이트에틸메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0399] 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.
- [0400] 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.
- [0401] 식 (IV) 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, 폴리이미드의 주쇄와의 결합 부위인 것이 바람직하다.
- [0402] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.0005~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0403] -에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기-
- [0404] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기를 갖고 있어도 된다.
- [0405] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기로서는, 에폭시기, 옥세탄일기 등의 환상 에터기, 메톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 메틸올기 등을 들 수 있다.
- [0406] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0407] 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.
- [0408] -극성 변환기-
- [0409] 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.
- [0410] 극성 변환기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} , R^{132} , 폴리이미드의 말단 등에 포함된다.
- [0411] -산가-
- [0412] 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.
- [0413] 또, 상기 산가는 500mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 400mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 200mgKOH/g 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0414] 또, 폴리이미드가 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액을 이용한 현상(예를 들면, 후술하는 "용제 현상")에 제공되는 경우, 폴리이미드의 산가는, 1~35mgKOH/g이 바람직하고, 2~30mgKOH/g이 보다 바람직하며, 5~20mgKOH/g이 더 바람직하다.
- [0415] 상기 산가는, 공지의 방법에 의하여 측정되고, 예를 들면, JIS K 0070:1992에 기재된 방법에 의하여 측정된다.

[0416] 또, 폴리아미드에 포함되는 산기로서는, 보존 안정성 및 현상성의 양립의 관점에서, pKa가 0~10인 산기가 바람직하고, 3~8인 산기가 보다 바람직하다.

[0417] pKa란, 산으로부터 수소 이온이 방출되는 해리 반응을 생각하여, 그 평형 상수 Ka를 그 음의 상용대수 pKa에 의하여 나타낸 것이다. 본 명세서에 있어서, pKa는, 특별히 설명하지 않는 한, ACD/ChemSketch(등록 상표)에 의한 계산값으로 한다. 또는, 일본 화학회편 "개정 5판 화학 편람 기초편"에 게재된 값을 참조해도 된다.

[0418] 또, 산기가 예를 들면 인산 등의 다가의 산인 경우, 상기 pKa는 제1 해리 상수이다.

[0419] 이와 같은 산기로서, 폴리아미드는, 카복시기, 및, 페놀성 하이드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 페놀성 하이드록시기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0420] -페놀성 하이드록시기-

[0421] 알칼리 현상액에 의한 현상 속도를 적절한 것으로 하는 관점에서는, 폴리아미드는, 페놀성 하이드록시기를 갖는 것이 바람직하다.

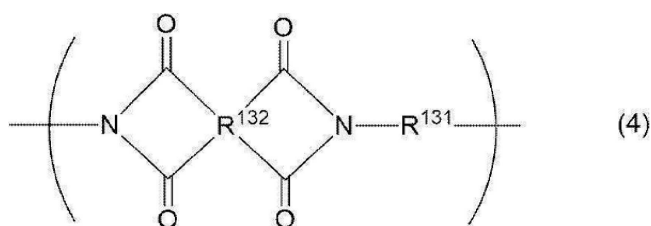
[0422] 폴리아미드는, 페놀성 하이드록시기를 주쇄 말단에 가져도 되고, 측쇄에 가져도 된다.

[0423] 페놀성 하이드록시기는, 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 바람직하다.

[0424] 폴리아미드의 전체 질량에 대한 페놀성 하이드록시기의 양은, 0.1~30mol/g인 것이 바람직하고, 1~20mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0425] 본 발명에서 이용하는 폴리아미드로서는, 이미드 구조를 갖는 고분자 화합물이면, 특별히 한정은 없지만, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0426] [화학식 11]



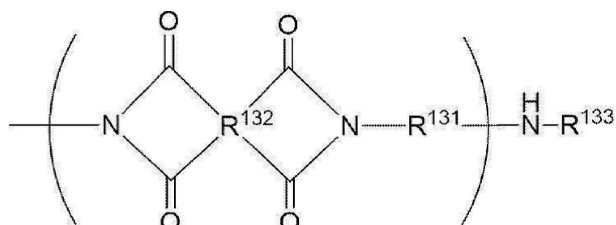
[0427]

[0428] 식 (4) 중, R^{131} 은, 2가의 유기기를 나타내고, R^{132} 는, 4가의 유기기를 나타낸다.

[0429] 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 폴리아미드의 말단에 위치하고 있어도 된다.

[0430] 식 (4-1)

[0431] [화학식 12]

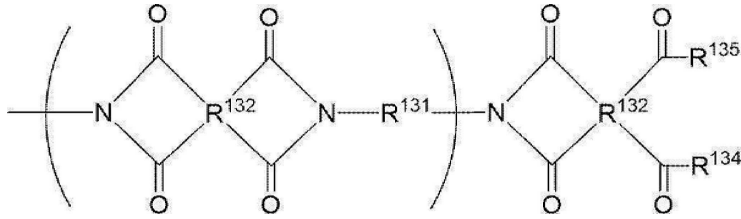


[0432]

[0433] 식 (4-1) 중, R^{133} 은 중합성기이고, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0434] 식 (4-2)

[0435] [화학식 13]



[0436]

[0437] R^{134} 및 R^{135} 중 적어도 일방은 중합성기이고, 중합성기가 아닌 경우는 유기기이며, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0438] 중합성기로서는, 상술한 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기, 또는, 상술한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 가교성기를 들 수 있다.

[0439] R^{131} 은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R^{111} 과 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0440] 또, 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.

[0441] 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 함하여 2개 이상 포함하는 다이아민 잔기이고, 더 바람직하게는 상기 다이아민이며, 방향환을 포함하지 않는 다이아민 잔기이다.

[0442] 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양방을 1분자 중에 함하여 2개 이상 포함하는 다이아민으로서, 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.

[0443] R^{132} 는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0444] 예를 들면, R^{115} 로서 예시되는 4가의 유기기의 4개의 결합자가, 상기 식 (4) 중의 4개의 $-C(=O)-$ 의 부분과 결합하여 축합환을 형성한다.

[0445] 또, 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.

[0446] 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.

[0447] 또, 폴리이미드는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 중의 불소 원자의 함유량은 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0448] 또, 기관과의 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.

- [0449] 또, 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-에타닐일아닐린, 3-에타닐일아닐린, 4-에타닐일아닐린, 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-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 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.
- [0450] -이미드화율(폐환(閉環)율)-
- [0451] 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.
- [0452] 상기 이미드화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100% 이하이면 된다.
- [0453] 상기 이미드화율은, 예를 들면 하기 방법에 의하여 측정된다.
- [0454] 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 이미드 구조 유래의 흡수 피크인 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P1을 구한다. 다음으로, 그 폴리이미드를 350°C 에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P2를 구한다. 얻어진 피크 강도 P1, P2를 이용하고, 하기 식에 근거하여, 폴리이미드의 이미드화율을 구할 수 있다.
- [0455] 이미드화율(%)=(피크 강도 P1/피크 강도 P2)×100
- [0456] 폴리이미드는, 모두가 1종의 R^{131} 또는 R^{132} 를 포함하는 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하고 있어도 되고, 2개 이상의 상이한 종류의 R^{131} 또는 R^{132} 를 포함하는 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리이미드는, 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함하고 있어도 된다. 다른 종류의 반복 단위로서는, 예를 들면, 상술한 식 (2)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.
- [0457] 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 공지된 폴리이미드의 합성 방법을 적용할 수도 있다.
- [0458] 폴리이미드의 중량 평균 분자량(M_w)은, 바람직하게는 5,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 10,000~50,000이며, 더 바람직하게는 15,000~40,000이다. 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.
- [0459] 또, 폴리이미드의 수평균 분자량(M_n)은, 바람직하게는 2,000~40,000이고, 보다 바람직하게는, 3,000~30,000이며, 더 바람직하게는, 4,000~20,000이다.
- [0460] 상기 폴리이미드의 분자량의 분산도는, 1.5 이상이 바람직하고, 1.8 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리이미드의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 7.0 이하

가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하다.

- [0461] 또, 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리이미드를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 상기 복수 종의 폴리이미드를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위 내인 것도 바람직하다.
- [0462] [폴리이미드 전구체 등의 제조 방법]
- [0463] 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 산할로젠화하여, 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 산할로젠화하여, 다이아민과 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.
- [0464] 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.
- [0465] 상기 알킬화제로서는, N,N-다이메틸폼아마이드다이메틸아세탈, N,N-다이메틸폼아마이드다이에틸아세탈, N,N-다이알킬폼아마이드다이알킬아세탈, 오쏘폼산 트라이메틸, 오쏘폼산 트라이에틸 등을 들 수 있다.
- [0466] 상기 할로젠화제로서는, 염화 싸이오닐, 염화 옥사릴, 옥시 염화 인 등을 들 수 있다.
- [0467] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0468] 유기 용제로서는, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 피리딘, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터(다이글라임), N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 프로피온산 에틸, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸폼아마이드, 테트라하이드로퓨란, γ-부티로락톤 등이 예시된다.
- [0469] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 염기성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 염기성 화합물은 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0470] 염기성 화합물은, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 피리딘, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운테스-7-엔, N,N-다이메틸-4-아미노피리딘 등이 예시된다.
- [0471] -말단 밀봉제-
- [0472] 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, 부탄올, 헥산올, 옥탄올, 도데신올, 벤질알코올, 2-페닐에탄올, 2-메톡시에탄올, 2-클로로메탄올, 퍼퓨릴알코올 등의 1급 알코올, 아이소프로판올, 2-부탄올, 사이클로헥실알코올, 사이클로펜탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 2급 알코올, t-부틸알코올, 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-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 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.

[0473] 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-다리카복실산 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, 헵타플루오로부티릴 클로라이드, 스테아르산 클로라이드, 벤조일 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0474] -고체 석출-

[0475] 폴리이미드 전구체 등의 제조 시에, 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.

[0476] [함유량]

[0477] 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 보다 한층 바람직하다.

[0478] 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.

[0479] 또, 본 발명의 수지 조성물은, 적어도 2종의 수지를 포함하는 것도 바람직하다.

[0480] 구체적으로는, 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지와, 후술하는 다른 수지를 함께 2종 이상 포함해도 되고, 특정 수지를 2종 이상 포함하고 있어도 되지만, 특정 수지를 2종 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0481] 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.

[0482] <다른 수지>

[0483] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 특정 수지와, 특정 수지와는 상이한 다른 수지(이하, 간단히 "다른 수지"라고도 한다)를 포함해도 된다.

[0484] 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.

[0485] 예를 들면, (메트)아크릴 수지를 더 더함으로써, 도포성이 우수한 수지 조성물이 얻어지고, 또, 내용제성이 우수한 패턴(경화물)이 얻어진다.

[0486] 예를 들면, 후술하는 중합성 화합물 대신에, 또는, 후술하는 중합성 화합물에 더하여, 중량 평균 분자량이 20,000 이하인 중합성기기가 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.

- [0487] 또, 다른 수지를 필러의 분산제로서 수지 조성물에 첨가할 수도 있다. 이와 같은 양태에 있어서, 다른 수지로서는, 공지의 필러의 분산제를 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0488] 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.
- [0489] 또, 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.
- [0490] 또, 본 발명의 수지 조성물의 바람직한 일 양태로서, 다른 수지의 함유량이 저함유량인 양태로 할 수도 있다. 상기 양태에 있어서, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분으로부터에 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 않고, 0질량% 이상이면 된다.
- [0491] 본 발명의 수지 조성물은, 다른 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 함계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0492] <중합성 화합물>
- [0493] 본 발명의 수지 조성물은, 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0494] 중합성 화합물로서는, 라디칼 가교제, 또는, 다른 가교제를 들 수 있다.
- [0495] [라디칼 가교제]
- [0496] 본 발명의 수지 조성물은, 라디칼 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0497] 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 등의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0498] 이들 중에서도, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴아마이드기, 바이닐페닐기가 바람직하고, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.
- [0499] 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.
- [0500] 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.
- [0501] 또, 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.
- [0502] 라디칼 가교제의 분자량은, 2,000 이하가 바람직하고, 1,500 이하가 보다 바람직하며, 900 이하가 더 바람직하다. 라디칼 가교제의 분자량의 하한은, 100 이상이 바람직하다.
- [0503] 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, 설파닐기 등의 구핵성(求核性) 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, 할로제노기나 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다

관능의 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.

[0504] 또, 라디칼 가교제는, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다. 그 예로서는, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에테인트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 헥세인다이올다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(아크릴로일옥시프로필)에터, 트라이(아크릴로일옥시에틸)아이소사시아누레이드, 글리세린이나 트라이메틸올에테인 등의 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후, (메트)아크릴레이트화한 화합물, 일본 공고특허공보 소48-041708호, 일본 공고특허공보 소50-006034호, 일본 공개특허공보 소51-037193호 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인(메트)아크릴레이트류, 일본 공개특허공보 소48-064183호, 일본 공고특허공보 소49-043191호, 일본 공고특허공보 소52-030490호 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스터아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2008-292970호의 단락 0254-0257에 기재된 화합물도 적합하다. 또, 다관능 카복실산에 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 환상 에터기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능(메트)아크릴레이트 등도 들 수 있다.

[0505] 또, 상술한 것 이외의 바람직한 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 2010-160418호, 일본 공개특허공보 2010-129825호, 일본 특허공보 제4364216호 등에 기재되는, 플루오렌환을 갖고, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 2개 이상 갖는 화합물이나, 카도 수지도 사용하는 것이 가능하다.

[0506] 또한, 그 외의 예로서는, 일본 공고특허공보 소46-043946호, 일본 공고특허공보 평01-040337호, 일본 공고특허공보 평01-040336호에 기재된 특정 불포화 화합물이나, 일본 공개특허공보 평02-025493호에 기재된 바이닐포스폰산계 화합물 등도 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 소61-022048호에 기재된 퍼플루오로알킬기를 포함하는 화합물을 이용할 수도 있다. 또한 일본 접착 협회지 vol. 20, No. 7, 300~308페이지(1984년)에 광중합성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.

[0507] 상기 외에, 일본 공개특허공보 2015-034964호의 단락 0048-0051에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0087~0131에 기재된 화합물도 바람직하게 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0508] 또, 일본 공개특허공보 평10-062986호에 있어서 식 (1) 및 식 (2)로서 그 구체예와 함께 기재된, 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메트)아크릴레이트화한 화합물도, 라디칼 가교제로서 이용할 수 있다.

[0509] 또한, 일본 공개특허공보 2015-187211호의 단락 0104~0131에 기재된 화합물도 라디칼 가교제로서 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0510] 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.

[0511] 라디칼 가교제의 시판품으로서는, 예를 들면 사토머사제의 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 4관능 아크릴레이트인 SR-494, 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 2관능 메타크릴레이트인 사토머사제의 SR-209, 231, 239, 닛폰 가야쿠(주)제의 펜틸렌옥시쇄를 6개 갖는 6관능 아크릴레이트인 DPCA-60, 아이소뷰틸렌옥시쇄를 3개 갖는 3관능 아크릴레이트인 TPA-330, 유레테인 올리고머 UAS-10, UAB-140(닛폰 세이시사제), NK 에스터 M-40G, NK 에스터 4G, NK 에스터 M-9300, NK 에스터 A-9300, UA-7200(신나카무라 가가쿠 고교사제), DPHA-40H(닛폰 가야쿠(주)제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(이상, 교에이샤 가가쿠사제), 블럼퍼 PME400(니치유(주)제) 등을 들 수 있다.

[0512] 라디칼 가교제로서는, 일본 공고특허공보 소48-041708호, 일본 공개특허공보 소51-037193호, 일본 공고특허공보

평02-032293호, 일본 공개특허공보 평02-016765호에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인아크릴레이트류나, 일본 공개특허공보 소58-049860호, 일본 공개특허공보 소56-017654호, 일본 공개특허공보 소62-039417호, 일본 공개특허공보 소62-039418호에 기재된 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 유레테인 화합물류도 적합하다. 또한, 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.

[0513] 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.

[0514] 산기를 갖는 라디칼 가교제의 바람직한 산가는, 0.1~300mgKOH/g이고, 특히 바람직하게는 1~100mgKOH/g이다. 라디칼 가교제의 산가가 상기 범위이면, 제조상의 취급성이 우수하고, 나아가서는, 현상성이 우수하다. 또, 중합성이 양호하다. 상기 산가는, JIS K 0070:1992의 기재에 준거하여 측정된다.

[0515] 수지 조성물은, 패턴의 해상성과 막의 신축성의 관점에서, 2관능의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다.

[0516] 구체적인 화합물로서는, 트라이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, PEG(폴리에틸렌글라이콜)200 다이아크릴레이트, PEG200 다이메타크릴레이트, PEG600 다이아크릴레이트, PEG600 다이메타크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이메타크릴레이트, 3-메틸-1,5-헥세인다이올다이아크릴레이트, 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 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.

[0517] 또한, 예를 들면 PEG200 다이아크릴레이트란, 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트로서, 폴리에틸렌글라이콜쇄의 식량(式量)이 200 정도인 것을 말한다.

[0518] 본 발명의 수지 조성물은, 패턴(경화물)의 탄성률 제어에 따른 휨 억제제의 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.

[0519] 그 외에, 2관능 이상의 라디칼 가교제로서는, 다이알릴프탈레이트, 트라이알릴트라이멜리테이트 등의 알릴 화합물류를 들 수 있다.

[0520] 라디칼 가교제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 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.

[0521] 라디칼 가교제는 1종을 단독으로 사용해도 되지만, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0522] [다른 가교제]

[0523] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 라디칼 가교제와는 상이한, 다른 가교제를 포함하는 것도 바람직하다.

[0524] 본 발명에 있어서, 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.

[0525] 상기 산 또는 염기는, 노광 공정에 있어서, 광산발생제 또는 광염기 발생제로부터 발생하는 산 또는 염기인 것이 바람직하다.

[0526] 다른 가교제로서는, 아실옥시메틸기, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물이 바람직하고, 아실옥시메틸기, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 질소 원자에 직접 결합한 구조를 갖는 화합물이 보다 바람직하다.

[0527] 다른 가교제로서는, 예를 들면, 펄라민, 글라이콜우릴, 요소, 알킬렌 요소, 벤조구아나민 등의 아미노기 함유 화합물에 폼알데하이드 또는 폼알데하이드와 알코올을 반응시켜, 상기 아미노기의 수소 원자를 아실옥시메틸기, 메틸올기 또는 알콕시메틸기로 치환한 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 방법에 의하여 제조된 화합물과 동일한 구조를 갖는 화합물이면 된다. 또, 이들 화합물의 메틸올기끼리가 자기 축합하여 이루어지는 올리고머어도 된다.

[0528] 상기의 아미노기 함유 화합물로서, 펄라민을 이용한 가교제를 펄라민계 가교제, 글라이콜우릴, 요소 또는 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 요소계 가교제, 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 알킬렌 요소계 가교제, 벤조구아나민을 이용한 가교제를 벤조구아나민계 가교제라고 한다.

[0529] 이들 중에서도, 본 발명의 수지 조성물은, 요소계 가교제 및 펄라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 글라이콜우릴계 가교제 및 펄라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

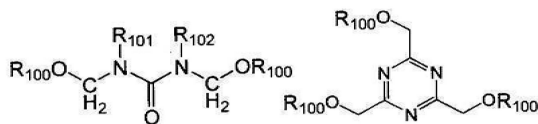
[0530] 본 발명에 있어서의 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기 중 적어도 하나를 함유하는 화합물로서는, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기가, 직접 방향족기나 하기 유레아 구조의 질소 원자 상에, 또는, 트라이아진 상에 치환된 화합물을 구조예로서 들 수 있다.

[0531] 상기 화합물이 갖는 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기는, 탄소수 2~5가 바람직하고, 탄소수 2 또는 3이 바람직하며, 탄소수 2가 보다 바람직하다.

[0532] 상기 화합물이 갖는 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기의 총수는 1~10이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~8, 특히 바람직하게는 3~6이다.

[0533] 상기 화합물의 분자량은 바람직하게는 1500 이하이며, 180~1200이 바람직하다.

[0534] [화학식 14]



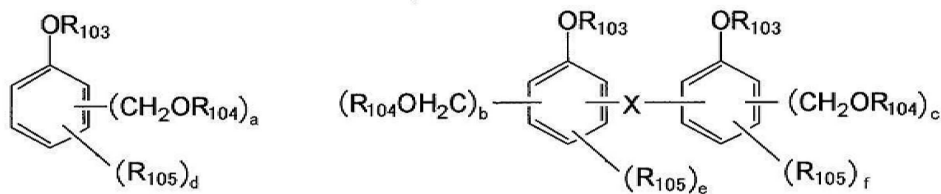
[0535]

[0536] R₁₀₀은, 알킬기 또는 아실기를 나타낸다.

[0537] R₁₀₁ 및 R₁₀₂는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내고, 서로 결합되어 환을 형성해도 된다.

[0538] 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기가 직접 방향족기로 치환된 화합물로서는, 예를 들면 하기 일반식과 같은 화합물을 들 수 있다.

[0539] [화학식 15]



[0540]

[0541] 식 중, X는 단결합 또는 2가의 유기기를 나타내고, 개개의 R₁₀₄는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아실기를 나타내며, R₁₀₃은, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기, 아릴기, 아랄킬기, 또는, 산의 작용에 의하여 분해되어, 알칼리 가용성기를 발생시키는 기(예를 들면, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기, -C(R⁴)₂COOR⁵로 나타나는 기(R⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, R⁵는 산의 작용에 의하여 탈리되는 기를 나타낸다.))를 나타낸다.

[0542] R₁₀₅는 각각 독립적으로 알킬기 또는 알켄일기를 나타내고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 1~3이며, d는 0~4이고, e는 0~3이며, f는 0~3이고, a+d는 5 이하이며, b+e는 4 이하이고, c+f는 4 이하이다.

[0543] 산의 작용에 의하여 분해되어, 알칼리 가용성기를 발생시키는 기, 산의 작용에 의하여 탈리되는 기, -C(R⁴)₂COOR⁵로 나타나는 기에 있어서의 R⁵에 대해서는, 예를 들면, -C(R₃₆)(R₃₇)(R₃₈), -C(R₃₆)(R₃₇)(OR₃₉), -C(R₀₁)(R₀₂)(OR₃₉) 등을 들 수 있다.

[0544] 식 중, R₃₆~R₃₉는, 각각 독립적으로, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R₃₆과 R₃₇은, 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0545] 상기 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0546] 상기 알킬기는, 직쇄상, 분기쇄상 중 어느 것이어도 된다.

[0547] 상기 사이클로알킬기로서는, 탄소수 3~12의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~8의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다.

[0548] 상기 사이클로알킬기는 단환 구조여도 되고, 축합환 등의 다환 구조여도 된다.

[0549] 상기 아릴기는 탄소수 6~30의 방향족 탄화 수소기인 것이 바람직하고, 페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0550] 상기 아랄킬기로서는, 탄소수 7~20의 아랄킬기가 바람직하고, 탄소수 7~16의 아랄킬기가 보다 바람직하다.

[0551] 상기 아랄킬기는 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의도하고 있으며, 이들 알킬기 및 아릴기의 바람직한 양태는, 상술한 알킬기 및 아릴기의 바람직한 양태와 동일하다.

[0552] 상기 알켄일기는 탄소수 3~20의 알켄일기가 바람직하고, 탄소수 3~16의 알켄일기가 보다 바람직하다.

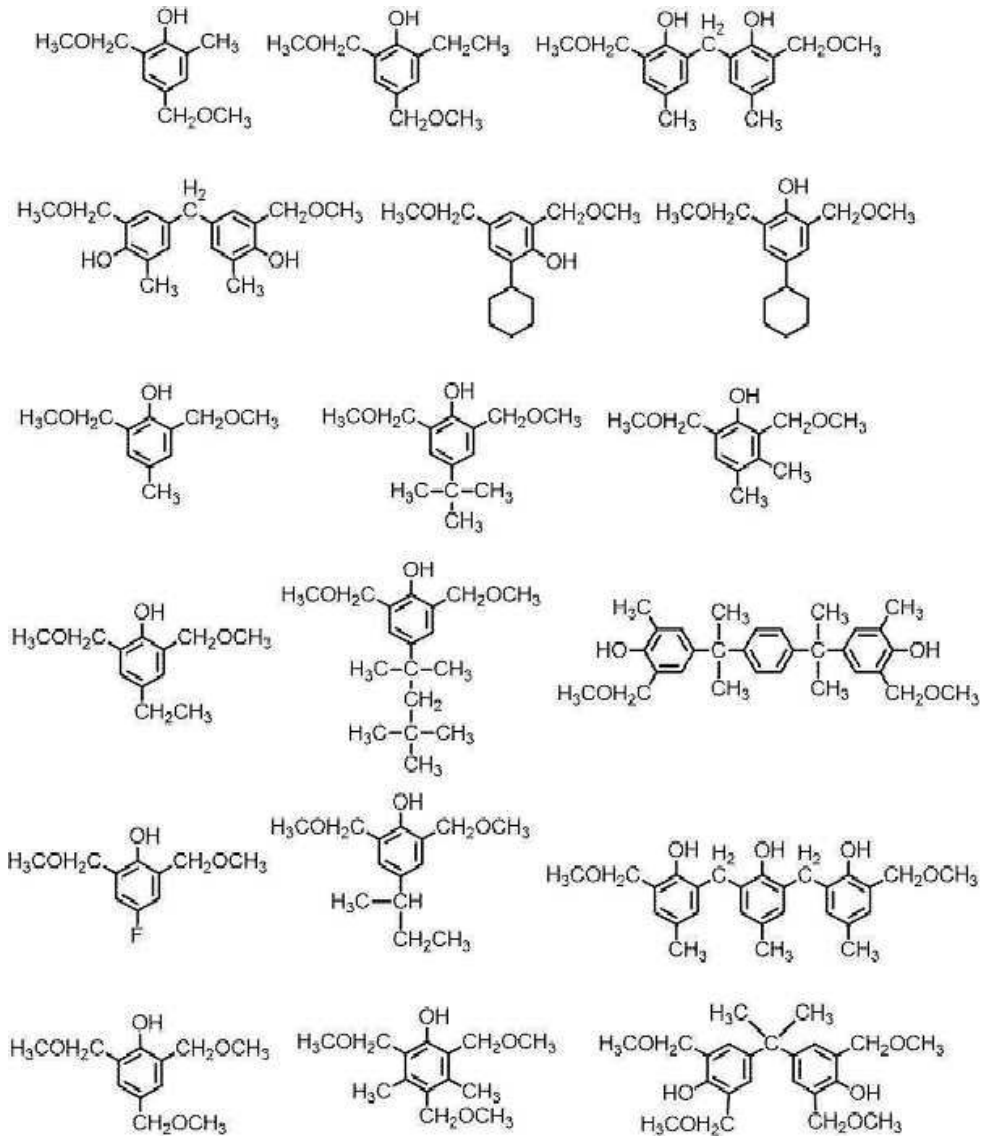
[0553] 또, 이들 기는 본 발명의 효과가 얻어지는 범위 내에서, 공지의 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0554] R₀₁ 및 R₀₂는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 알켄일기를 나타낸다.

[0555] 산의 작용에 의하여 분해되어, 알칼리 가용성기를 발생시키는 기, 또는 산의 작용에 의하여 탈리되는 기로서는 바람직하게는, 제3급 알킬에스터기, 아세탈기, 큐밀에스터기, 엔올에스터기 등이다. 더 바람직하게는, 제3급 알킬에스터기, 아세탈기이다.

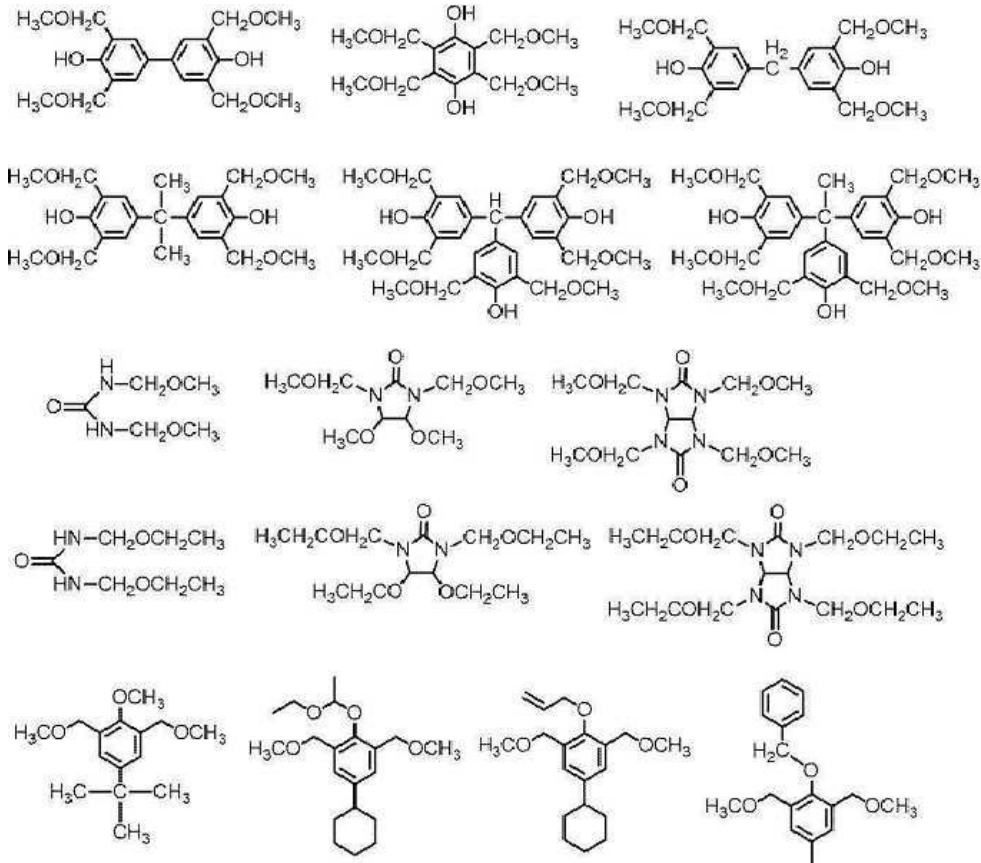
[0556] 알콕시메틸기를 갖는 화합물로서는 구체적으로 이하의 구조를 들 수 있다. 아실옥시메틸기를 갖는 화합물은 하기 화합물의 알콕시메틸기를 아실옥시메틸기로 변경한 화합물을 들 수 있다. 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸을 분자 내에 갖는 화합물로서는 이하와 같은 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0557] [화학식 16]



[0558]

[0559] [화학식 17]



[0560]

[0561] 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기 중 적어도 하나를 함유하는 화합물은, 시판 중인 것을 이용해도 되고, 공지된 방법에 의하여 합성한 것을 이용해도 된다.

[0562] 내열성의 관점에서, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기가, 직접 방향환이나 트라이아진환 상에 치환된 화합물이 바람직하다.

[0563] 멜라민계 가교제의 구체예로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 헥사프로폭시메틸멜라민, 헥사뷰톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다.

[0564] 요소계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면, 모노하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 다이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 트라이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 테트라하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 모노메톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라메톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노에톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이에톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이에톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라에톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 다이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 트라이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 테트라프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 모노뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 또는, 테트라뷰톡시메틸화 글라이콜우릴 등의 글라이콜우릴계 가교제;

[0565] 비스메톡시메틸 요소, 비스에톡시메틸 요소, 비스프로폭시메틸 요소, 비스뷰톡시메틸 요소 등의 요소계 가교제,

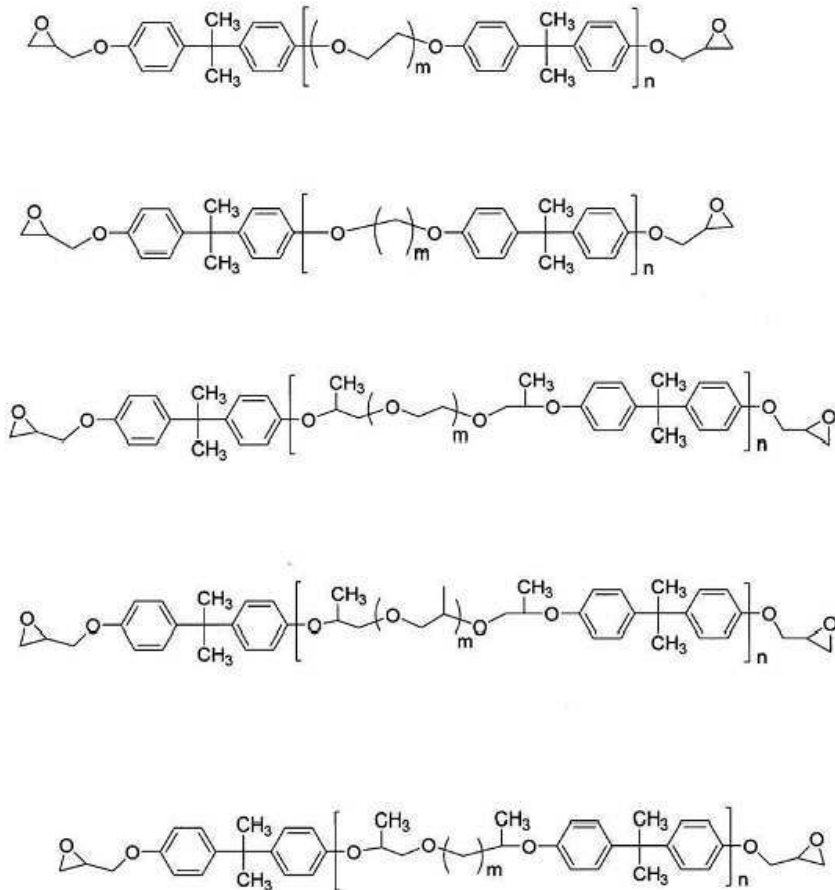
[0566] 모노하이드록시메틸화 에틸렌 요소 또는 다이하이드록시메틸화 에틸렌 요소, 모노메톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이메톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노에톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이에톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 다이프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 에틸렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 에틸렌 요소 등의 에틸렌 요소계 가교제,

[0567] 모노하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 다이하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 모노메톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이메톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노에톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이에톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 다이프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 프로필렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 프로필렌 요소 등의 프로필렌 요소계 가교제,

- [0568] 1,3-다이(메톡시메틸)4,5-다이하이드록시-2-이미다졸리딘온, 1,3-다이(메톡시메틸)-4,5-다이메톡시-2-이미다졸리딘온 등을 들 수 있다.
- [0569] 벤조구아나민계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면 모노하이드록시메틸화 벤조구아나민, 다이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 트라이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 테트라하이드록시메틸화 벤조구아나민, 모노메톡시메틸화 벤조구아나민, 다이메톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이메톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라메톡시메틸화 벤조구아나민, 모노에톡시메틸화 벤조구아나민, 다이에톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이에톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라에톡시메틸화 벤조구아나민, 모노프로폭시메틸화 벤조구아나민, 다이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 트라이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 테트라프로폭시메틸화 벤조구아나민, 모노뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 다이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라뷰톡시메틸화 벤조구아나민 등을 들 수 있다.
- [0570] 그 외, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물로서는, 방향환(바람직하게는 벤젠환)에 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 직접 결합한 화합물도 적합하게 이용된다.
- [0571] 이와 같은 화합물의 구체예로서는, 벤젠다이메탄올, 비스(하이드록시메틸)크레졸, 비스(하이드록시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(하이드록시메틸)다이페닐에터, 비스(하이드록시메틸)벤조페논, 하이드록시메틸벤조산 하이드록시메틸페닐, 비스(하이드록시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(하이드록시메틸)바이페닐, 비스(메톡시메틸)벤젠, 비스(메톡시메틸)크레졸, 비스(메톡시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(메톡시메틸)다이페닐에터, 비스(메톡시메틸)벤조페논, 메톡시메틸벤조산 메톡시메틸페닐, 비스(메톡시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(메톡시메틸)바이페닐, 4,4',4''-에틸리텐트리스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀], 5,5'-[2,2,2-트라이플루오로-1-(트라이플루오로메틸)에틸리텐]비스[2-하이드록시-1,3-벤젠다이메탄올], 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이올 등을 들 수 있다.
- [0572] 다른 가교제로서는 시판품을 사용해도 되며, 적합한 시판품으로서는, 46DMOC, 46DMOEP(이상, 아사히 유키자이 고교사제), DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DML-BisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 혼슈 가가쿠 고교사제), 니카락(등록 상표, 이하 동일) MX-290, 니카락 MX-280, 니카락 MX-270, 니카락 MX-279, 니카락 MW-100LM, 니카락 MX-750LM(이상, 산와 케미컬사제) 등을 들 수 있다.
- [0573] 또, 본 발명의 수지 조성물은, 다른 가교제로서, 에폭시 화합물, 옥세테인 화합물, 및, 벤즈옥사진 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0574] -에폭시 화합물(에폭시기를 갖는 화합물)-
- [0575] 에폭시 화합물로서는, 1분자 중에 에폭시기를 2 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시기는, 200℃ 이하에서 가교 반응하며, 또한, 가교에서 유래하는 탈수 반응이 일어나지 않기 때문에 막수축이 발생하기 어렵다. 이 때문에, 에폭시 화합물을 함유하는 것은, 본 발명의 수지 조성물의 저온 경화 및 휨의 억제에 효과적이다.
- [0576] 에폭시 화합물은, 폴리에틸렌옥사이드기를 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 보다 탄성률이 저하되고, 또 휨을 억제할 수 있다. 폴리에틸렌옥사이드기는, 에틸렌옥사이드의 반복 단위수가 2 이상인 것을 의미하고, 반복 단위수가 2~15인 것이 바람직하다.
- [0577] 에폭시 화합물의 예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지; 비스페놀 F형 에폭시 수지; 프로필렌글라이콜다이글리시딜에터, 네오펜틸글라이콜다이글리시딜에터, 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 뷰틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 헥사메틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 트라이메틸올프로펜트라이글리시딜에터 등의 알킬렌글라이콜형 에폭시 수지 또는 다가 알코올 탄화 수소형 에폭시 수지; 폴리프로필렌글라이콜다이글리시딜에터 등의 폴리알킬렌글라이콜형 에폭시 수지; 폴리메틸(글리시딜옥시프로필)실록세인 등의 에폭시기 함유 실리콘 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 구체적으로는, 에피클론(등록 상표) 850-S, 에피클론(등록 상표) HP-4032, 에피클론(등록 상표) HP-7200, 에피클론(등록 상표) HP-820, 에피클론(등록 상표) HP-4700, 에피클론(등록 상표) HP-4770, 에피클론(등록 상표) EXA-830LVP, 에피클론(등록 상표) EXA-8183, 에피클론(등록 상표) EXA-8169, 에피클론(등록 상표) N-660, 에피클론(등록 상표) N-665-EXP-S, 에피클론(등록 상표) N-740(이상 상품명, DIC(주)제), 리카레진(등록 상표) BEO-20E, 리카레진(등록 상표) BEO-60E, 리카레진(등록 상표) HBE-100, 리카레진(등록 상표)

DME-100, 리카레진(등록 상표) L-200(상품명, 신니혼 리카(주)제), EP-4003S, EP-4000S, EP-4088S, EP-3950S(이상 상품명, (주)ADEKA제), 셀록사이드(등록 상표) 2021P, 셀록사이드(등록 상표) 2081, 셀록사이드(등록 상표) 2000, EHPE3150, 에폴리드(등록 상표) GT401, 에폴리드(등록 상표) PB4700, 에폴리드(등록 상표) PB3600(이상 상품명, (주)다이셀제), NC-3000, NC-3000-L, NC-3000-H, NC-3000-FH-75M, NC-3100, CER-3000-L, NC-2000-L, XD-1000, NC-7000L, NC-7300L, EPPN-501H, EPPN-501HY, EPPN-502H, EOCN-1020, EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, CER-1020, EPPN-201, BREN-S, BREN-10S(이상 상품명, 닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다. 또 이하의 화합물도 적합하게 이용된다.

[0578] [화학식 18]



[0579]

[0580] 식 중 n 은 1~5의 정수, m 은 1~20의 정수이다.

[0581] 상기 구조 중에서도, 내열성과 신도 향상을 양립시키는 점에서, n은 1~2, m은 3~7인 것이 바람직하다.

[0582] -옥세테인 화합물(옥세탄일기를 갖는 화합물)-

[0583] 옥세테인 화합물로서는, 1분자 중에 옥세테인환을 2개 이상 갖는 화합물, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세테인, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세탄일)메톡시]메틸}벤젠, 3-에틸-3-(2-에틸헥실메틸)옥세테인, 1,4-벤젠다이카복실산-비스[(3-에틸-3-옥세탄일)메틸]에스터 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 도아 고세이(주)제의 아론 옥세테인 시리즈(예를 들면, OXT-121, OXT-221)를 적합하게 사용할 수 있고, 이들은 단독으로, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.

[0584] -벤즈옥사진 화합물(벤즈옥사졸일기를 갖는 화합물)-

[0585] 벤즈옥사진 화합물은, 개환 부가 반응에서 유래하는 가교 반응 때문에, 경화 시에 탈가스가 발생하지 않고, 또한 열수축을 작게 하여 휨의 발생이 억제되는 점에서 바람직하다.

[0586] 벤즈옥사진 화합물의 바람직한 예로서는, P-d형 벤즈옥사진, F-a형 벤즈옥사진(이상, 상품명, 시코쿠 가세이 고교사제), 폴리하이드록시스타이렌 수지의 벤즈옥사진 부가물, 페놀 노불락형 다이하이드로벤즈옥사진 화합물을

들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.

- [0587] 다른 가교제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~15질량%인 것이 더 바람직하고, 1.0~10질량%인 것이 특히 바람직하다. 다른 가교제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 다른 가교제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0588] [중합 개시제]
- [0589] 본 발명의 수지 조성물은, 광 및/또는 열에 의하여 중합을 개시시킬 수 있는 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다. 특히 광중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0590] 광중합 개시제는, 광라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 제한은 없고, 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 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.
- [0591] 광라디칼 중합 개시제는, 파장 약 240~800nm(바람직하게는 330~500nm)의 범위 내에서 적어도 약 $50\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 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.
- [0592] 광라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 화합물을 임의로 사용할 수 있다. 예를 들면, 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트라이아진 골격을 갖는 화합물, 옥사다이하졸 골격을 갖는 화합물, 트라이할로메틸기를 갖는 화합물 등), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 핵사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케톡시메터, 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 내용도 본 명세서에 원용된다.
- [0593] 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.
- [0594] 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.
- [0595] 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(상품명: 모두 BASF사제)을 이용할 수 있다.
- [0596] α -아미노케톤계 개시제로서는, Omnirad 907, Omnirad 369, Omnirad 369E, Omnirad 379EG(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE 907, IRGACURE 369, 및, IRGACURE 379(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.
- [0597] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 파장 광원에 극대 흡수 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0598] 아실포스핀옥사이드계 개시제로서는, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 또, Omnirad 819, Omnirad TPO(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE-819나 IRGACURE-TPO(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.

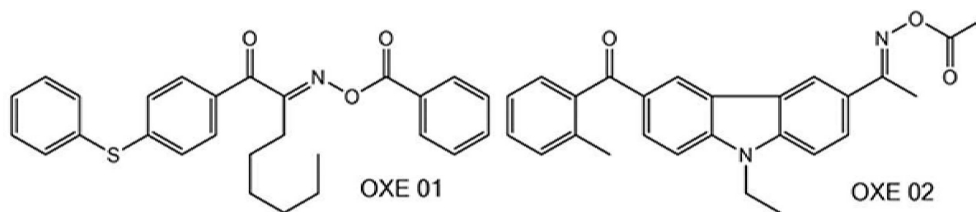
[0599] 메탈로센 화합물로서는, IRGACURE-784, IRGACURE-784EG(모두 BASF사제), Keycure VIS 813(King Brother Chem사제) 등이 예시된다.

[0600] 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.

[0601] 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 공개공보 제2017/164127호의 단락 번호 0025-0038에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2013/167515호에 기재된 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0602] 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. 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 특히 광라디칼 중합 개시제로서 옥심 화합물(옥심계의 광라디칼 중합 개시제)을 이용하는 것이 바람직하다. 옥심계의 광라디칼 중합 개시제는, 분자 내에 $>C=N-O-C(=O)-$ 의 연결기를 갖는다.

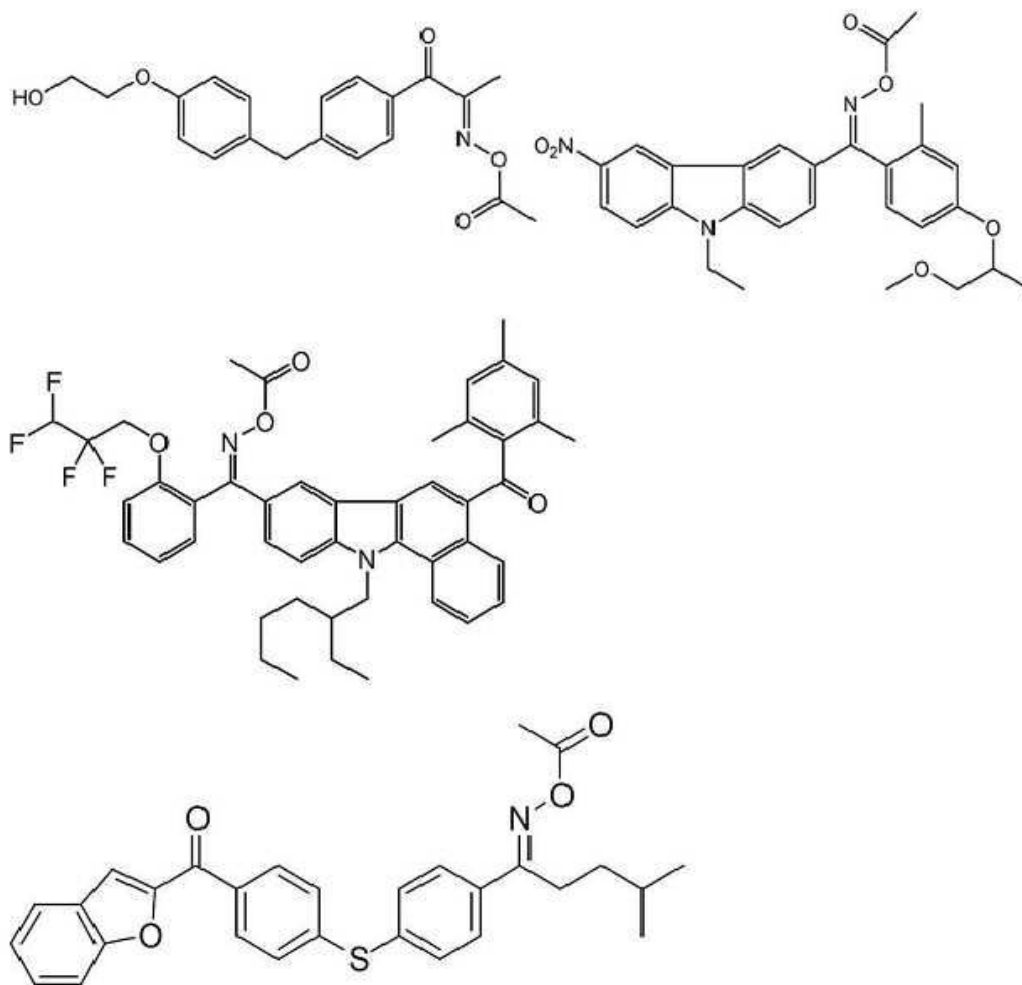
[0603] [화학식 19]



[0604]

[0605] 시판품에서는 IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE OXE 03, IRGACURE OXE 04(이상, BASF사제), 아테카 옵토머 N-1919((주)ADEKA제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광라디칼 중합 개시제 2)도 적합하게 이용된다. 또, TR-PBG-304, TR-PBG-305(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)제), 아테카 아클즈 NCI-730, NCI-831 및 아테카 아클즈 NCI-930((주)ADEKA제)도 이용할 수 있다. 또, DFI-091(다이토 케믹스(주)제), SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA제)를 이용할 수 있다. 또, 하기의 구조의 옥심 화합물을 이용할 수도 있다.

[0606] [화학식 20]



[0607]

[0608] 광라디칼 중합 개시제로서는, 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2014-137466호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제06636081호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0609] 광라디칼 중합 개시제로서는, 카바졸환 중 적어도 하나의 벤젠환이 나프탈렌환이 된 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2013/083505호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0610] 또, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용하는 것도 가능하다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재되어 있는 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호의 단락 0345에 기재되어 있는 화합물 24, 36~40, 일본 공개특허공보 2013-164471호의 단락 0101에 기재되어 있는 화합물 (C-3) 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0611] 광중합 개시제로서는, 나이트로기를 갖는 옥심 화합물을 이용할 수 있다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물은, 이량체로 하는 것도 바람직하다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2013-114249호의 단락 번호 0031-0047, 일본 공개특허공보 2014-137466호의 단락 번호 0008-0012, 0070-0079에 기재되어 있는 화합물, 일본 특허공보 제4223071호의 단락 번호 0007-0025에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 나이트로기를 갖는 옥심 화합물로서는, 아데카 아클즈 NCI-831((주)ADEKA 제)도 들 수 있다.

[0612] 광라디칼 중합 개시제로서는, 벤조퓨란 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 국제 공개공보 제2015/036910호에 기재되어 있는 OE-01-OE-75를 들 수 있다.

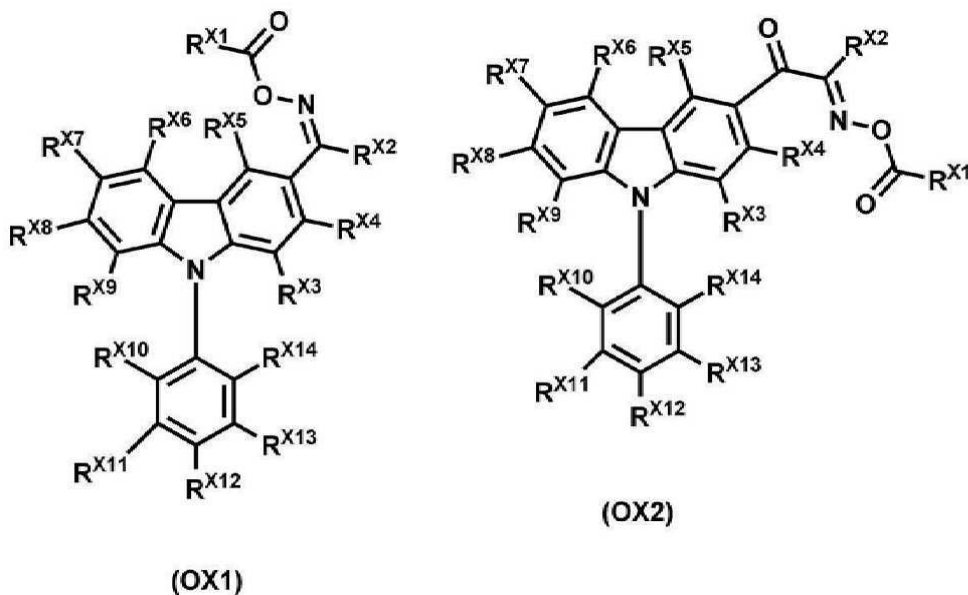
[0613] 광라디칼 중합 개시제로서는, 카바졸 골격에 하이드록시기를 갖는 치환기가 결합된 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 이와 같은 광중합 개시제로서는 국제 공개공보 제2019/088055호에 기재된 화합물 등을 들 수 있으며, 이

내용은 본 명세서에 원용된다.

[0614] 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, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 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, 복소환 옥시기, 알켄일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실기 또는 아미노기인 것이 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기 또는 아미노기인 것이 보다 바람직하며, 알콕시기, 알킬설펜일기 또는 아미노기인 것이 더 바람직하다.

[0615] 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.

[0616] [화학식 21]



[0617]

[0618] 식 중, R^{X1} 은, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 포스피노일기, 카바모일기 또는 설파모일기를 나타내고,

[0619] R^{X2} 는, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실옥시기 또는 아미노기를 나타내며,

[0620] $R^{X3} \sim R^{X14}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다;

[0621] 단, $R^{X10} \sim R^{X14}$ 중 적어도 1개는, 전자 구인성기이다.

[0622] 상기 식에 있어서, R^{X12} 가 전자 구인성기이며, R^{X10} , R^{X11} , R^{X13} , R^{X14} 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0623] 옥심 화합물 OX의 구체예로서는, 일본 특허공보 제4600600호의 단락 번호 0083~0105에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0624] 가장 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.

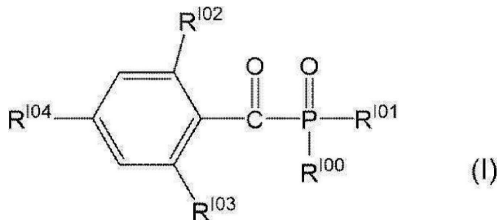
[0625] 광라디칼 중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물,

α -하이드록시케톤 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 사이클로펜타다이엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 할로메틸옥사다이아졸 화합물, 3-아릴치환 쿠마린 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.

[0626] 더 바람직한 광라디칼 중합 개시제는, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 한층 바람직하며, 메탈로센 화합물 또는 옥심 화합물을 이용하는 것이 보다 한층 바람직하다.

[0627] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-다이아미노벤조페논(미힐러 케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-다이아미노벤조페논, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-프로판온-1 등의 방향족 케톤, 알킬안트라퀴논 등의 방향족과 축화된 퀴논류, 벤조인 알킬에터 등의 벤조인에터 화합물, 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물, 벤질다이메틸케탈 등의 벤질 유도체 등을 이용할 수도 있다. 또, 하기 식 (I)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.

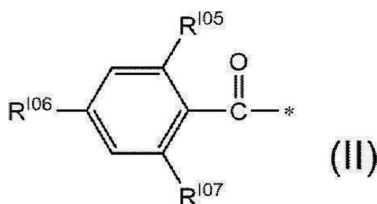
[0628] [화학적식 22]



[0629]

[0630] 식 (I) 중, R^{100} 은, 탄소수 1~20의 알킬기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 페닐기, 또는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 할로젠 원자, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~18의 알킬기 및 탄소수 1~4의 알킬기 중 적어도 하나로 치환된 페닐기, 혹은, 바이페닐기이며, R^{101} 은, 식 (II)로 나타나는 기이거나, R^{100} 과 동일한 기이고, $R^{102} \sim R^{104}$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 할로젠 원자이다.

[0631] [화학적식 23]



[0632]

[0633] 식 중, $R^{105} \sim R^{107}$ 은, 상기 식 (I)의 $R^{102} \sim R^{104}$ 와 동일하다.

[0634] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0635] 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 기

재되어 있는 Cmpd 1~7, 일본 공개특허공보 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.

[0636] 광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량%이고, 한층 바람직하게는 1.0~10질량%이다. 광중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0637] 또한, 광중합 개시제는 열중합 개시제로서도 기능하는 경우가 있기 때문에, 오븐이나 핫플레이트 등의 가열에 의하여 광중합 개시제에 의한 가교를 더 진행시킬 수 있는 경우가 있다.

[0638] -열중합 개시제-

[0639] 본 발명에 관한 수지 조성물은, 열중합 개시제를 포함하는 것도 바람직하다.

[0640] 열중합 개시제로서는, 중합성 화합물의 종류에 따라 선택할 수 있지만, 열라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 열라디칼 중합 개시제는, 열의 에너지에 의하여 라디칼을 발생하여, 중합성을 갖는 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다.

[0641] 또, 상술한 광중합 개시제도 열에 의하여 중합을 개시하는 기능을 갖는 경우가 있으며, 열중합 개시제로서 첨가할 수 있는 경우가 있다.

[0642] 열중합 개시제로서는, 공지의 아조계 화합물, 공지의 과산화물계 화합물 등을 들 수 있다. 아조계 화합물로서는, 아조비스계 화합물을 들 수 있다. 아조계 화합물은, 사이아노기를 갖는 화합물이어도 되고, 사이아노기를 갖지 않는 화합물이어도 된다. 과산화물계 화합물로서는, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 다이알킬퍼옥사이드, 다이아실퍼옥사이드, 퍼옥시다이카보네이트, 퍼옥시에스터 등을 들 수 있다.

[0643] 열중합 개시제로서는, 시판품을 이용할 수도 있고, 후지필름 와코 준야쿠(주)제의 V-40, V-601, VF-096, 니치유(주)제의 퍼렉실 0, 퍼렉실 D, 퍼렉실 I, 퍼렉사 250, 퍼렉사 25Z, 퍼큐밀 D, 퍼큐밀 D-40, 퍼큐밀 D-40MB, 퍼큐밀 H, 퍼큐밀 P, 퍼큐밀 ND 등을 들 수 있다.

[0644] 또, 열라디칼 중합 개시제로서, 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2008-063554호의 단락 0074~0118에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0645] 수지 조성물에 있어서의 열중합 개시제의 함유량으로서, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.05질량% 이상 10질량% 이하가 바람직하고, 0.1질량% 이상 10질량% 이하가 보다 바람직하며, 0.1질량% 이상 5질량% 이하가 더 바람직하고, 0.5질량% 이상 3질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0646] 수지 조성물(특히, 제2 수지 조성물)은, 열중합 개시제를, 1종 단독으로 포함하고 있어도 되고, 2종 이상을 포함하고 있어도 된다. 2종 이상을 포함하는 경우, 그 합계량이 상기 범위 내가 되는 것이 바람직하다.

[0647] [증감제]

[0648] 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.

[0649] 사용 가능한 증감제로서, 벤조페논계, 미힐러케톤계, 쿠마린계, 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트라이페닐메테인계, 안트라퀴논계, 안트라센계, 안트라피리돈계, 벤질리텐계, 옥소놀계, 피라졸로트라이아졸아조계, 피리돈아조계, 사이아닌계, 페노싸이아진계, 피롤로피라졸아조메타인계, 잔텐계, 프탈로사이아닌계, 벤조피란계, 인디고계 등의 화합물을 사용할 수 있다.

[0650] 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(다이에틸아미노)칼론, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼론, p-다이에틸아미노신나릴리덴인단온, p-다이에틸아미노벤질리덴인단온, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)-벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노

노페닐바이닐렌)벤조싸이아졸, 2-(p-다이메틸아미노페닐바이닐렌)아이소나프토싸이아졸, 1,3-비스(4'-다이메틸아미노벤잘)아세톤, 1,3-비스(4'-다이메틸아미노벤잘)아세톤, 3,3'-카보닐-비스(7-다이메틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-다이메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이메틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카보닐-7-다이메틸아미노쿠마린, 3-메톡시카보닐-7-다이메틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이메틸아미노쿠마린(7-(다이메틸아미노)쿠마린-3-카복실산 에틸), N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐다이에탄올아민, N-p-톨릴다이에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모폴리노벤조페논, 다이메틸아미노벤조산 아이소아밀, 다이메틸아미노벤조산 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.

[0651] 또, 다른 증감 색소를 이용해도 된다.

[0652] 증감 색소의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0161~0163의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0653] 수지 조성물이 증감제를 포함하는 경우, 증감제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.1~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~10질량%인 것이 더 바람직하다. 증감제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0654] [연쇄 이동제]

[0655] 본 발명의 수지 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3판(고분자학회편, 2005년) 683-684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 분자 내에 -S-S-, -SO₂-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.

[0656] 또, 연쇄 이동제는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0152-0153에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0657] 본 발명의 수지 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 함유량은, 본 발명의 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.

[0658] [광산발생제]

[0659] 본 발명의 수지 조성물은, 광산발생제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0660] 광산발생제란, 200nm~900nm의 광조사에 의하여, 브린스테드산, 및 루이스산 중 적어도 일방을 발생시키는 화합물을 나타낸다. 조사되는 광은, 바람직하게는 파장 300nm~450nm의 광이고, 보다 바람직하게는 330nm~420nm의 광이다. 광산발생제 단독 또는 증감제와의 병용에 있어서, 감광하여 산을 발생시키는 것이 가능한 광산발생제인 것이 바람직하다.

[0661] 발생하는 산의 예로서는, 할로젠화 수소, 카복실산, 설펡산, 설피산, 싸이오설피산, 인산, 인산 모노에스터, 인산 다이에스터, 붕소 유도체, 인 유도체, 안티모니 유도체, 과산화 할로젠, 설펡아마이드 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0662] 본 발명의 수지 조성물에 이용되는 광산발생제로서는, 예를 들면, 퀴논다이아자이드 화합물, 옥심설포네이트 화합물, 유기 할로젠화 화합물, 유기 붕산염 화합물, 다이설펡 화합물, 오늄염 화합물 등을 들 수 있다.

[0663] 감도, 보존 안정성의 관점에서, 유기 할로젠 화합물, 옥심설포네이트 화합물, 오늄염 화합물이 바람직하고, 형성되는 막의 기계 특성 등으로부터, 옥심에스터가 바람직하다.

[0664] 퀴논다이아자이드 화합물로서는, 1가 또는 다가의 하이드록시 화합물에 퀴논다이아자이드의 설펡산이 에스터 결합한 것, 1가 또는 다가의 아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설펡산이 설펡아마이드 결합한 것, 폴리하이드

록시폴리아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설폰산이 에스터 결합 및/또는 설폰아마이드 결합한 것 등을 들 수 있다. 이들 폴리하이드록시 화합물, 폴리아미노 화합물, 폴리하이드록시폴리아미노 화합물의 모든 관능기가 퀴논다이아자이드로 치환되어 있지 않아도 되지만, 평균하여 관능기 전체의 40몰% 이상이 퀴논다이아자이드로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 퀴논다이아자이드 화합물을 함유시킴으로써, 일반적인 자외선인 수은등의 i선(파장 365nm), h선(파장 405nm), g선(파장 436nm)에 감광하는 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0665] 하이드록시 화합물로서 구체적으로는, 페놀, 트라이하이드록시벤조페논, 4메톡시페놀, 아이소프로판올, 옥탄올, t-Bu알코올, 사이클로헥산올, 나프톨, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, TrisP-SA, TrisOCR-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, 메틸렌 트리스-FR-CR, BisRS-26X, DML-MBPC, DML-MBOC, DML-OCHP, DML-PCHP, DML-PC, DML-PTBP, DML-34X, DML-EP, DML-POP, 다이메틸올-BisOC-P, DML-PFP, DML-PSBP, DML-MTrisPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-BP, TML-HQ, TML-pp-BPF, TML-BPA, TMOM-BP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP(이상, 상품명, 혼슈 가가쿠 고교제), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, TEP-BIP-A, 46DMOC, 46DMOEP, TM-BIP-A(이상, 상품명, 아사히 유키자이 고교제), 2,6-다이메톡시메틸-4-t-부틸페놀, 2,6-다이메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-다이아세톡시메틸-p-크레졸, 나프톨, 테트라하이드록시벤조페논, 갈산 메틸에스터, 비스페놀 A, 비스페놀 E, 메틸렌 비스페놀, BisP-AP(상품명, 혼슈 가가쿠 고교제), 노볼락 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0666] 아미노 화합물로서 구체적으로는, 아닐린, 메틸아닐린, 다이메틸아민, 부틸아민, 1,4-페닐렌다이아민, 1,3-페닐렌다이아민, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노다이페닐설파이드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0667] 또, 폴리하이드록시폴리아미노 화합물로서 구체적으로는, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 3,3'-다이하이드록시벤지딘 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

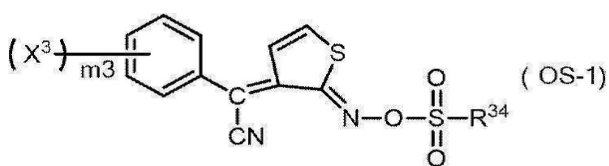
[0668] 이들 중에서도, 퀴논다이아자이드 화합물로서, 페놀 화합물 및 4-나프토퀴논다이아자이드설폰일기의 에스터를 포함하는 것이 바람직하다. 이로써 i선 노광에 대한 보다 높은 감도와, 보다 높은 해상도를 얻을 수 있다.

[0669] 본 발명의 수지 조성물에 이용하는 퀴논다이아자이드 화합물의 함유량은, 수지 100질량부에 대하여, 1~50질량부가 바람직하고, 10~40질량부가 보다 바람직하다. 퀴논다이아자이드 화합물의 함유량을 이 범위로 함으로써, 노광부와 미노광부의 콘트라스트가 얻어짐으로써 보다 고감도화를 도모할 수 있기 때문에 바람직하다. 증감제 등을 필요에 따라 더 첨가해도 된다.

[0670] 광산발생제는, 옥심설포네이트기를 포함하는 화합물(이하, 간단히 "옥심설포네이트 화합물"이라고도 한다)인 것이 바람직하다.

[0671] 옥심설포네이트 화합물은, 옥심설포네이트기를 갖고 있으면 특별히 제한은 없지만, 하기 식 (OS-1), 후술하는 식 (OS-103), 식 (OS-104), 또는, 식 (OS-105)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물인 것이 바람직하다.

[0672] [화학식 24]



[0673]

[0674] 식 (OS-1) 중, X^3 은, 알킬기, 알콕시기, 또는, 할로젠 원자를 나타낸다. X^3 이 복수 존재하는 경우는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 상기 X^3 에 있어서의 알킬기 및 알콕시기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 X^3 에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~4의, 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다. 상기 X^3 에 있어서의 알콕시기로서는, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알콕시기가 바람직하다. 상기 X^3 에 있어서의 할로젠 원자로서는, 염소 원자 또는 불소 원자가 바람직하다.

[0675] 식 (OS-1) 중, m3은, 0~3의 정수를 나타내고, 0 또는 1이 바람직하다. m3이 2 또는 3일 때, 복수의 X^3 은 동일해도 되고 상이해도 된다.

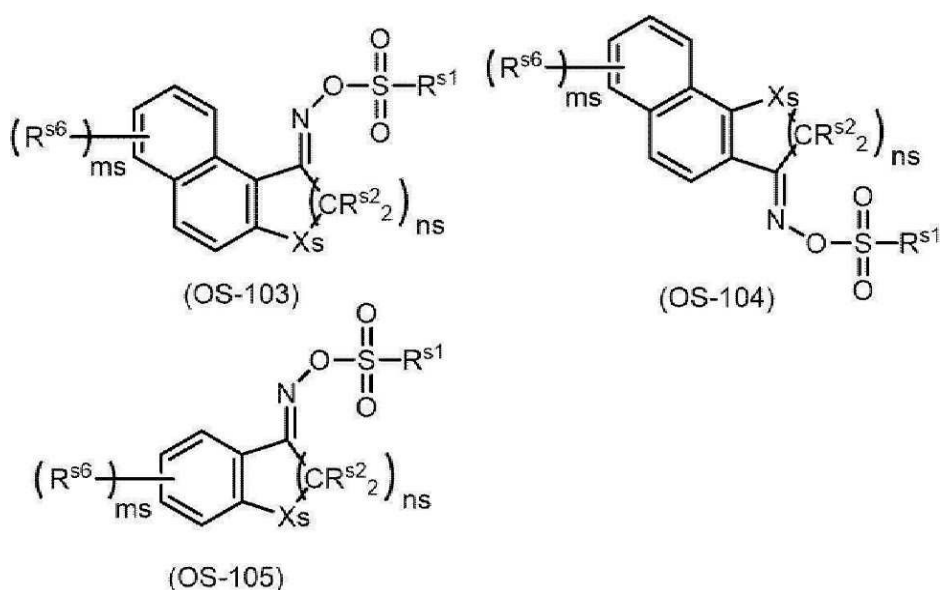
[0676] 식 (OS-1) 중, R^{34} 은, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수

1~5의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알콕시기, W로 치환되어 있어도 되는 페닐기, W로 치환되어 있어도 되는 나프틸기 또는 W로 치환되어 있어도 되는 안트라닐기인 것이 바람직하다. W는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기 또는 탄소수 1~5의 할로젠화 알콕시기, 탄소수 6~20의 아릴기, 탄소수 6~20의 할로젠화 아릴기를 나타낸다.

[0677] 식 (OS-1) 중, m_3 이 3이고, X^3 이 메틸기이며, X^3 의 치환 위치가 오쏘위이고, R^{34} 가 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기, 7,7-다이메틸-2-옥소노보닐메틸기, 또는, p-톨릴기인 화합물이 특히 바람직하다.

[0678] 식 (OS-1)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0064~0068, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0158~0167에 기재된 이하의 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0679] [화학식 25]



[0680]

[0681] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s1} 은 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 복수 존재하는 경우가 있는 R^{s2} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자를 나타내며, 복수 존재하는 경우가 있는 R^{s6} 은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 설포산기, 아미노설포닐기 또는 알콕시설포닐기를 나타내고, X_s 는 0 또는 S를 나타내며, ns 는 1 또는 2를 나타내고, ms 는 0~6의 정수를 나타낸다.

[0682] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s1} 로 나타나는 알킬기(탄소수 1~30이 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~30이 바람직하다) 또는 헤테로아릴기(탄소수 4~30이 바람직하다)는, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서 공지의 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0683] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s2} 는, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하다) 또는 아릴기(탄소수 6~30이 바람직하다)인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 화합물 중에 2 이상 존재하는 경우가 있는 R^{s2} 중, 1개 또는 2개가 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자인 것이 바람직하고, 1개가 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자인 것이 보다 바람직하며, 1개가 알킬기이고, 또한 나머지가 수소 원자인 것이 특히 바람직하다. R^{s2} 로 나타나는 알킬기 또는 아릴기는, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서 공지의 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0684] 식 (OS-103), 식 (OS-104), 또는, 식 (OS-105) 중, X_s 는 0 또는 S를 나타내고, 0인 것이 바람직하다. 상기 식 (OS-103)~(OS-105)에 있어서, X_s 를 환원으로서 포함하는 환은, 5원환 또는 6원환이다.

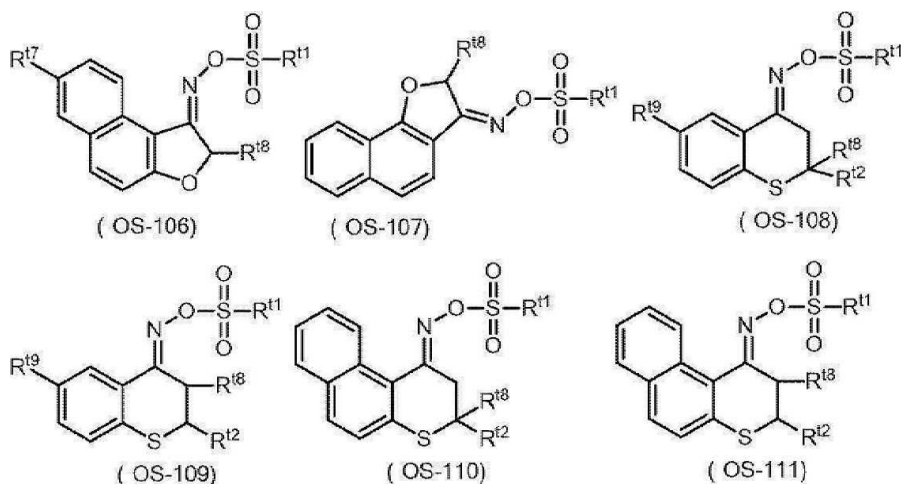
[0685] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, ns 는 1 또는 2를 나타내며, X_s 가 0인 경우, ns 는 1인 것이 바람직하고, 또, X_s 가 S인 경우, ns 는 2인 것이 바람직하다.

[0686] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s6} 으로 나타나는 알킬기(탄소수 1~30이 바람직하다) 및 알킬옥시기(탄소수 1~30이 바람직하다)는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0687] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, ms는 0~6의 정수를 나타내며, 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하며, 0인 것이 특히 바람직하다.

[0688] 또, 상기 식 (OS-103)으로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-106), 식 (OS-110) 또는 식 (OS-111)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하고, 상기 식 (OS-104)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-107)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하며, 상기 식 (OS-105)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-108) 또는 식 (OS-109)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하다.

[0689] [화학식 26]



[0690]

[0691] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t1} 은 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R^{t7} 은, 수소 원자 또는 브로민 원자를 나타내며, R^{t8} 은 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 메톡시메틸기, 페닐기 또는 클로로페닐기를 나타내고, R^{t9} 는 수소 원자, 할로젠 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타내며, R^{t2} 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0692] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t7} 은, 수소 원자 또는 브로민 원자를 나타내고, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0693] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t8} 은, 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 메톡시메틸기, 페닐기 또는 클로로페닐기를 나타내며, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자 또는 페닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~8의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0694] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t9} 는, 수소 원자, 할로젠 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타내고, 수소 원자인 것이 바람직하다.

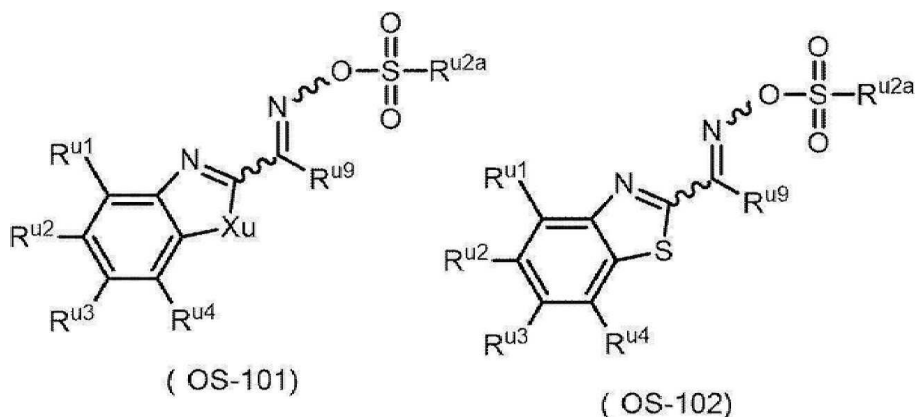
[0695] R^{t2} 는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0696] 또, 상기 옥심설포네이트 화합물에 있어서, 옥심의 입체 구조(E, Z)에 대해서는, 어느 일방이어도 되고, 혼합물이어도 된다.

[0697] 상기 식 (OS-103)~식 (OS-105)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0088~0095, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0168~0194에 기재된 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0698] 옥심설포네이트기를 적어도 하나를 포함하는 옥심설포네이트 화합물의 적합한 다른 양태로서는, 하기 식 (OS-101), 식 (OS-102)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0699] [화학식 27]



[0700]

[0701] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, R^{u9} 는, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 아실기, 카바모일기, 설펜모일기, 설포기, 사이아노기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{u9} 가 사이아노기 또는 아릴기인 양태가 보다 바람직하며, R^{u9} 가 사이아노기, 페닐기 또는 나프틸기인 양태가 더 바람직하다.

[0702] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, R^{u2a} 는, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0703] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, X_u 는, $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-NR^{u5}-$, $-CH_2-$, $-CR^{u6}H-$ 또는 $CR^{u6}R^{u7}-$ 을 나타내고, $R^{u5} \sim R^{u7}$ 은 각각 독립적으로, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0704] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아미노기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 아마이드기, 설포기, 사이아노기 또는 아릴기를 나타낸다. $R^{u1} \sim R^{u4}$ 중 2개가 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 이때, 환이 축환하여 벤젠환과 함께 축합환을 형성하고 있어도 된다. $R^{u1} \sim R^{u4}$ 로서는, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 또, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 중 적어도 2개가 서로 결합하여 아릴기를 형성하는 양태도 바람직하다. 그중에서도, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 가 모두 수소 원자인 양태가 바람직하다. 상기한 치환기는, 모두, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

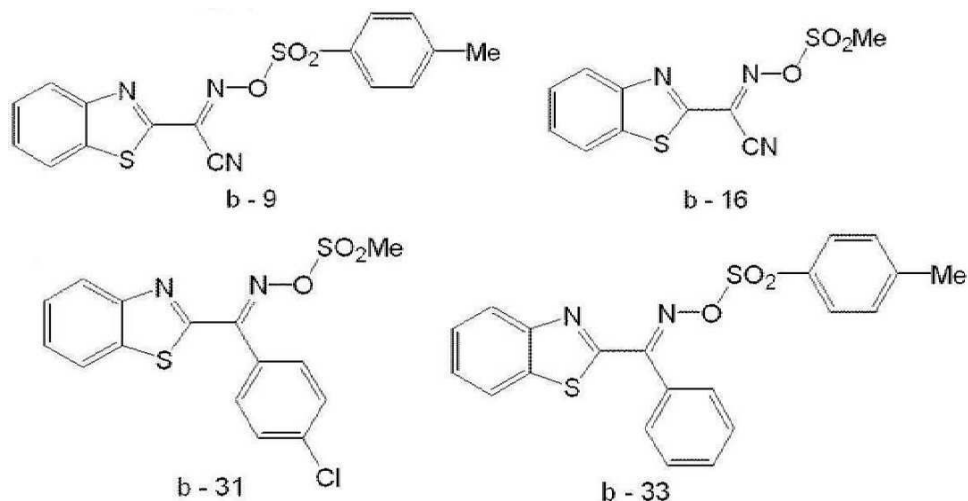
[0705] 상기 식 (OS-101)로 나타나는 화합물은, 식 (OS-102)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0706] 또, 상기 옥심설포네이트 화합물에 있어서, 옥심이나 벤조싸이아졸환의 입체 구조(E, Z 등)에 대해서는 각각, 어느 일방이어도 되고, 혼합물이어도 된다.

[0707] 식 (OS-101)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0102~0106, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0195~0207에 기재된 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 포함된다.

[0708] 상기 화합물 중에서도, 하기 b-9, b-16, b-31, b-33이 바람직하다.

[0709] [화학식 28]

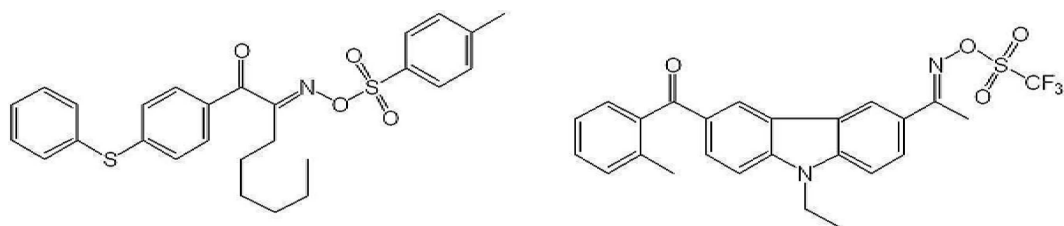


[0710]

[0711] 시판품으로서, WPAG-336(후지필름 와코 준야쿠(주)제), WPAG-443(후지필름 와코 준야쿠(주)제), MBZ-101(미도리 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0712] 또, 하기 구조식으로 나타나는 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0713] [화학식 29]



[0714]

[0715] 유기 할로젠화 화합물로서는, 구체적으로는, 와카바야시 등 "Bull. Chem. Soc. Japan" 42, 2924(1969), 미국 특허공보 제3,905,815호, 일본 공고특허공보 소46-4605호, 일본 공개특허공보 소48-36281호, 일본 공개특허공보 소55-32070호, 일본 공개특허공보 소60-239736호, 일본 공개특허공보 소61-169835호, 일본 공개특허공보 소61-169837호, 일본 공개특허공보 소62-58241호, 일본 공개특허공보 소62-212401호, 일본 공개특허공보 소63-70243호, 일본 공개특허공보 소63-298339호, M. P. Hutt "Jurnal of Heterocyclic Chemistry" 1(No3), (1970) 등에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다. 특히, 트라이할로메틸기가 치환된 옥사졸 화합물: S-트라이아진 화합물을 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0716] 보다 적합하게는, 적어도 하나의 모노, 다이, 또는 트라이할로젠 치환 메틸기가 s-트라이아진환에 결합한 s-트라이아진 유도체, 구체적으로는, 예를 들면, 2,4,6-트리스(모노클로로메틸)-s-트라이아진, 2,4,6-트리스(다이클로로메틸)-s-트라이아진, 2,4,6-트리스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-메틸-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-n-프로필-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(α, α, β -트라이클로로에틸)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-페닐-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-클로로페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-뷰타다이엔일]-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-스타이릴-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-메톡시스타이릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-i-프로필옥시스타이릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(4-나톡시나프틸)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-페닐싸이오-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-벤질싸이오-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2,4,6-트리스(다이브로모메틸)-s-트라이아진, 2,4,6-트리스(트라이브로모메틸)-s-트라이아진, 2-메틸-4,6-비스(트라이브로모메틸)-s-트라이아진, 2-메톡시-4,6-비스(트라이브로모메틸)-s-트라이아진 등을 들 수 있다.

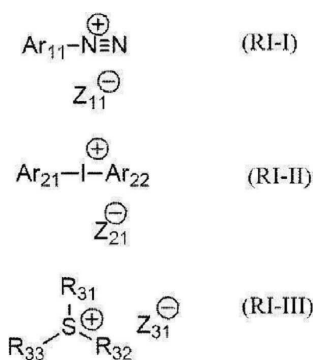
[0717] 유기 붕산염 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 소62-143044호, 일본 공개특허공보 소62-150242호, 일본 공개특허공보 평9-188685호, 일본 공개특허공보 평9-188686호, 일본 공개특허공보 평9-188710호, 일본 공개특허공보 2000-131837호, 일본 공개특허공보 2002-107916호, 일본 특허공보 제2764769호, 일본 공개특허공보 2002-116539호 등, 및, Kunz, Martin "Rad Tech '98.Proceeding April 19-22, 1998, Chicago" 등에 기재되는 유기 붕산염, 일본 공개특허공보 평6-157623호, 일본 공개특허공보 평6-175564호, 일본 공개특허공보 평6-175561호에 기재된 유기 붕소 설포늄 착체 혹은 유기 붕소 옥소설포늄 착체, 일본 공개특허공보 평6-175554호, 일본 공개특허공보 평6-175553호에 기재된 유기 붕소 아이오도늄 착체, 일본 공개특허공보 평9-188710호에 기재된 유기 붕소 포스포늄 착체, 일본 공개특허공보 평6-348011호, 일본 공개특허공보 평7-128785호, 일본 공개특허공보 평7-140589호, 일본 공개특허공보 평7-306527호, 일본 공개특허공보 평7-292014호 등의 유기 붕소 천이 금속 배위 착체 등을 구체예로서 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0718] 다이설피온 화합물로서는, 일본 공개특허공보 소61-166544호, 일본 특허출원 2001-132318 등에 기재되어 있는 화합물 및 다이아조다이설피온 화합물을 들 수 있다.

[0719] 상기 오늄염 화합물로서는, 예를 들면, S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974), T. S. Bal et al, Polymer, 21,423(1980)에 기재된 다이아조늄염, 미국 특허공보 제4,069,055호, 일본 공개특허공보 평4-365049호 등에 기재된 암모늄염, 미국 특허공보 제4,069,055호, 동 4,069,056호의 각 명세서에 기재된 포스포늄염, 유럽 특허공보 제104,143호, 미국 특허공보 제339,049호, 동 제410,201호의 각 명세서, 일본 공개특허공보 평2-150848호, 일본 공개특허공보 평2-296514호에 기재된 아이오도늄염, 유럽 특허공보 제370,693호, 동 390,214호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 미국 특허공보 제4,933,377호, 동 161,811호, 동 410,201호, 동 339,049호, 동 4,760,013호, 동 4,734,444호, 동 2,833,827호, 독일 특허공보 제2,904,626호, 동 3,604,580호, 동 3,604,581호의 각 명세서에 기재된 설포늄염, J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,1047(1979)에 기재된 셀레노늄염, C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)에 기재된 아르소늄염, 피리디늄염 등의 오늄염 등을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0720] 오늄염으로서, 하기 일반식 (RI-I)~(RI-III)으로 나타나는 오늄염을 들 수 있다.

[0721] [화학식 30]



[0722]

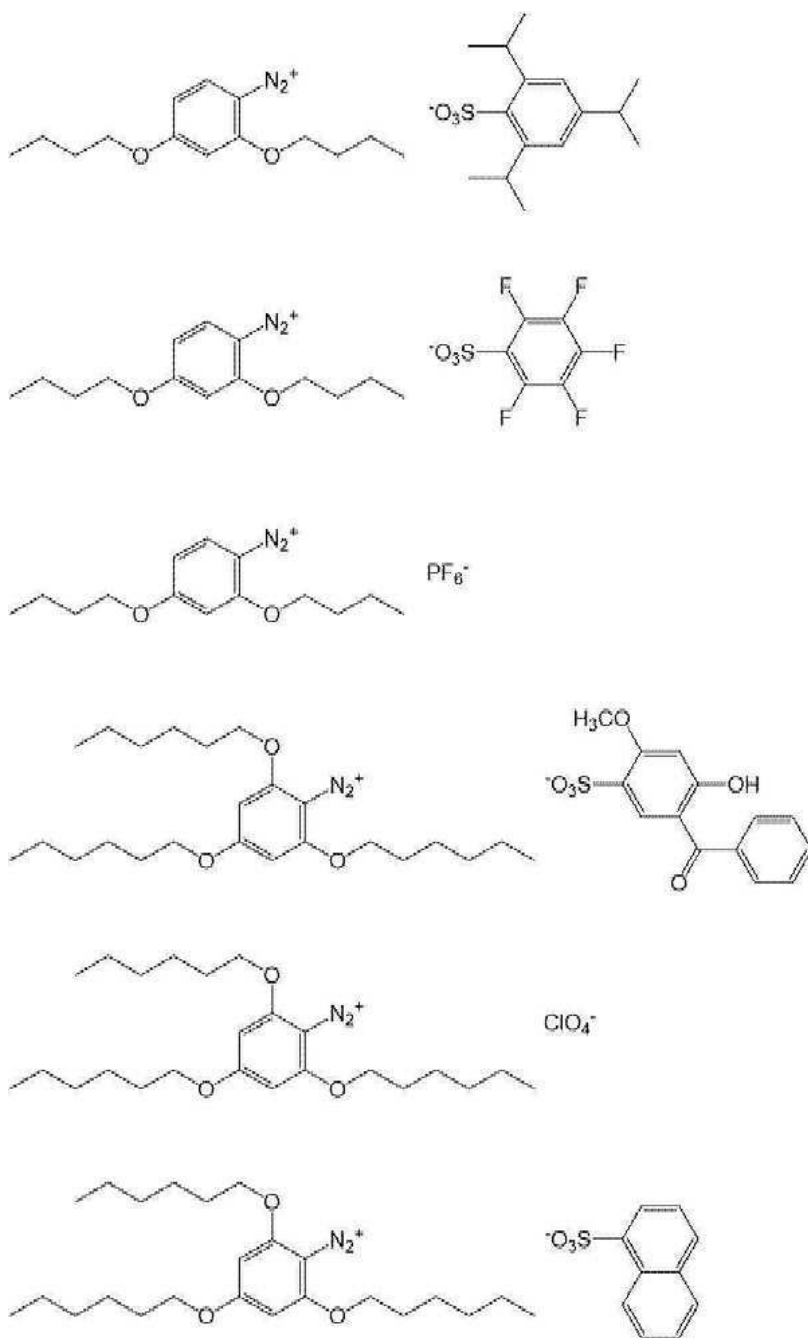
[0723] 식 (RI-I) 중, Ar₁₁은 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴기를 나타내며, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 탄소수 2~12의 알카인일기, 탄소수 6~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 2~12의 다이알킬아미노기, 알킬기의 탄소수가 1~12인 알킬아마이드기 또는 아릴기의 탄소수가 6~20인 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복시기, 사이아노기, 설펜일기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z₁₁[⊖]은 1가의 음이온을 나타내며, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 싸이오설펜산 이온, 황산 이온이고, 안정성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온이 바람직하다.

식 (RI-II) 중, Ar₂₁, Ar₂₂는 각각 독립적으로 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 아릴기를 나타내고, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 탄소수 2~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 모노알킬아미노기, 알킬기의 탄소수가 각각 독립적으로 1~12인 다이알킬아미노기, 알킬기의 탄소수가 탄소수 1~12인

알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복시기, 사이아노기, 설펜일기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z_{21}^- 은 1가의 음이온을 나타내고, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 싸이오설펜산 이온, 황산 이온이며, 안정성, 반응성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 카복실산 이온이 바람직하다. 식 (RI-III) 중, R_{31} , R_{32} , R_{33} 은 각각 독립적으로 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴기 또는 알킬기, 알켄일기, 알카인일기를 나타내며, 바람직하게는 반응성, 안정성의 면에서, 아릴기인 것이 바람직하다. 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 탄소수 2~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 모노알킬아미노기, 알킬기의 탄소수가 각각 독립적으로 탄소수 1~12인 다이알킬아미노기, 알킬기의 탄소수가 탄소수 1~12인 알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복시기, 사이아노기, 설펜일기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z_{31}^- 은 1가의 음이온을 나타내며, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 싸이오설펜산 이온, 황산 이온이고, 안정성, 반응성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 카복실산 이온이 바람직하다.

[0724] 바람직한 광산발생제의 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

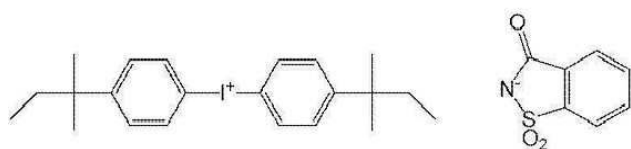
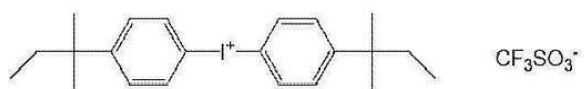
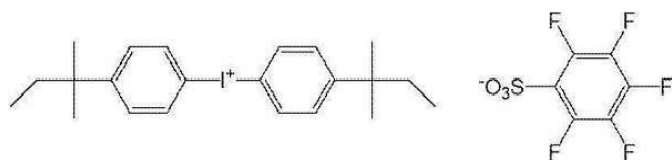
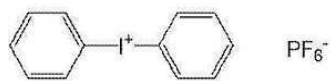
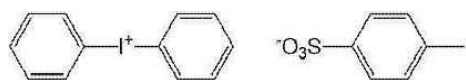
[0725] [화학식 31]



[0726]

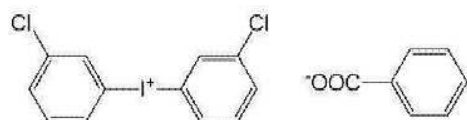
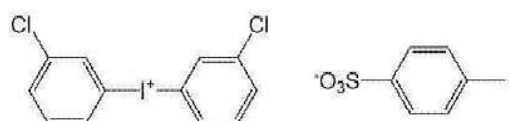
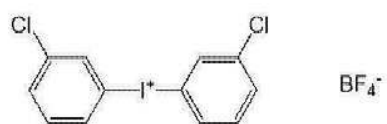
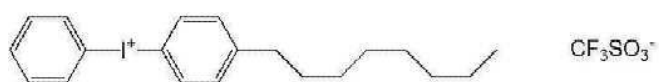
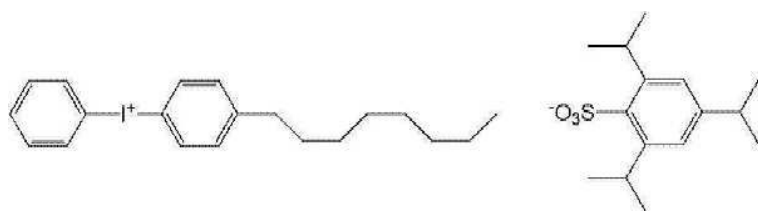
[0727]

[화학식 32]



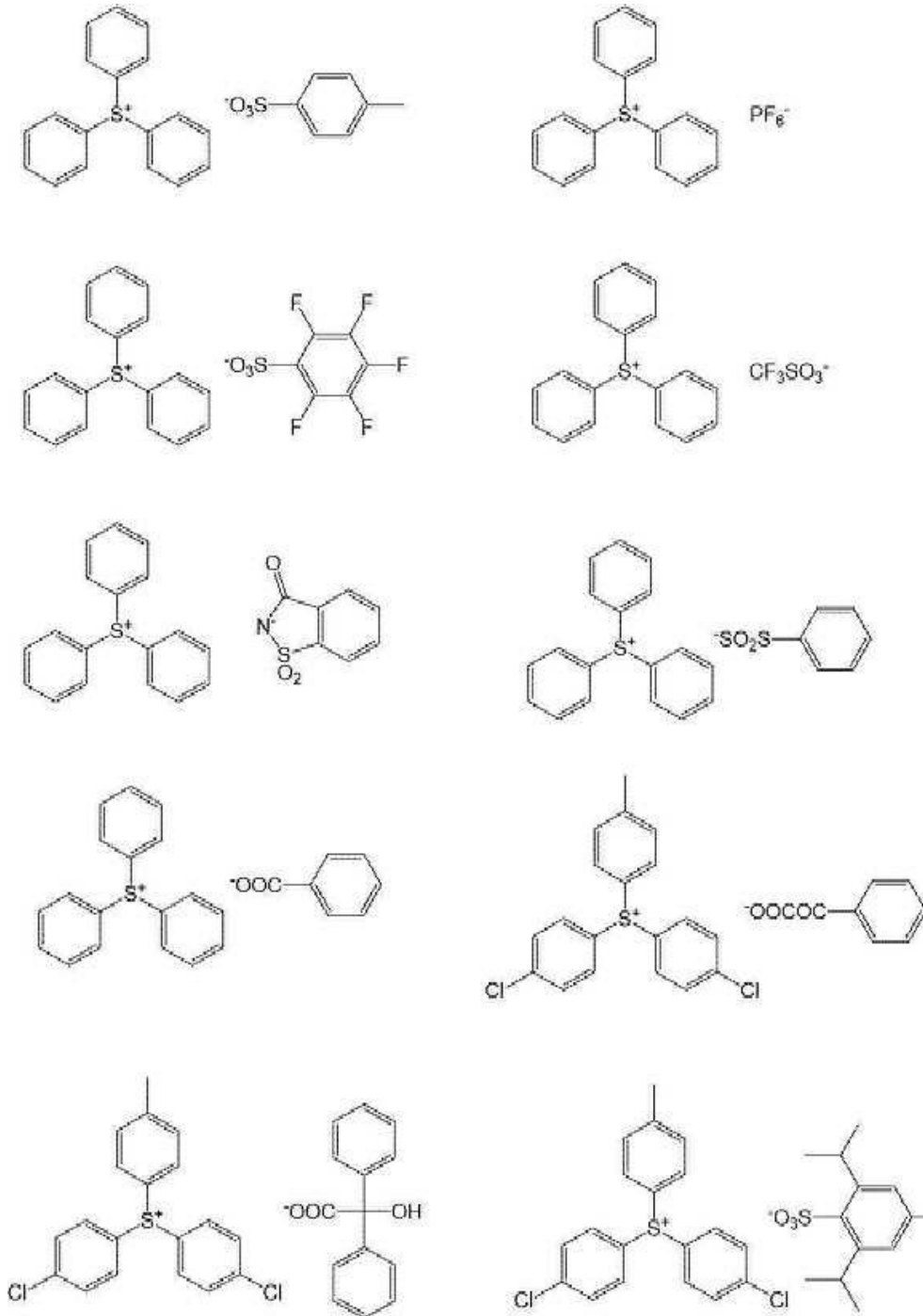
[0728]

[0729] [화학식 33]



[0730]

[0731] [화학식 34]



[0732]

[0733] 광산발생제는, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~20질량% 사용하는 것이 바람직하고, 0.5~18질량% 사용하는 것이 보다 바람직하며, 0.5~10질량% 사용하는 것이 더 바람직하고, 0.5~3질량% 사용하는 것이 한층 바람직하며, 0.5~1.2질량% 사용하는 것이 보다 한층 바람직하다.

[0734] 광산발생제는, 1종 단독으로 사용되어도 되고, 복수 종의 조합으로 사용되어도 된다. 복수 종의 조합의 경우에는, 그들의 합계량이 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0735] 또, 원하는 광원에 대하여, 감광성을 부여하기 위하여, 증감제와 병용하는 것도 바람직하다.

[0736] <염기 발생제>

[0737] 본 발명의 수지 조성물은, 염기 발생제를 포함해도 된다. 여기에서, 염기 발생제란, 물리적 또는 화학적인 작용에 의하여 염기를 발생할 수 있는 화합물이다. 본 발명의 수지 조성물에 있어 바람직한 염기 발생제로서는, 열

염기 발생제 및 광염기 발생제를 들 수 있다.

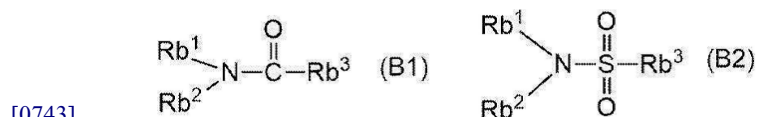
[0738] 특히, 수지 조성물이 환화 수지의 전구체를 포함하는 경우, 수지 조성물은 염기 발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 수지 조성물이 열염기 발생제를 함유함으로써, 예를 들면 가열에 의하여 전구체의 환화 반응을 촉진시킬 수 있어, 경화물의 기계 특성이나 내약품성이 양호한 것이 되고, 예를 들면 반도체 패키지 중에 포함되는 재배선층용 층간 절연막으로서의 성능이 양호해진다.

[0739] 염기 발생제로서는, 이온형 염기 발생제여도 되고, 비이온형 염기 발생제여도 된다. 염기 발생제로부터 발생하는 염기로서는, 예를 들면, 2급 아민, 3급 아민을 들 수 있다.

[0740] 본 발명에 관한 염기 발생제에 대하여 특별히 제한은 없으며, 공지된 염기 발생제를 이용할 수 있다. 공지의 염기 발생제로서는, 예를 들면, 카바모일옥심 화합물, 카바모일하이드록실아민 화합물, 카바산 화합물, 폼아마이드 화합물, 아세트아마이드 화합물, 카바메이트 화합물, 벤질카바메이트 화합물, 나이트로벤질카바메이트 화합물, 설포아마이드 화합물, 이미다졸 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 피리딘 유도체 화합물, α-아미노아세토페논 유도체 화합물, 4급 암모늄염 유도체 화합물, 피리디늄염, α-락톤환 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 프탈이미드 유도체 화합물, 아실옥시이미노 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0741] 비이온형 염기 발생제의 구체적인 화합물로서는, 식 (B1), 식 (B2), 또는 식 (B3)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0742] [화학식 35]



[0744] 식 (B1) 및 식 (B2) 중, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은 각각 독립적으로, 제3급 아민 구조를 갖지 않는 유기기, 할로젠 원자 또는 수소 원자이다. 단, Rb^1 및 Rb^2 가 동시에 수소 원자가 되는 경우는 없다. 또, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은 모두 카복시기를 갖는 경우는 없다. 또한, 본 명세서에서 제3급 아민 구조란, 3개의 질소 원자의 3개의 결합손이 모두 탄화수소계의 탄소 원자와 공유 결합하고 있는 구조를 가리킨다. 따라서, 결합한 탄소 원자가 카보닐기를 이루는 탄소 원자인 경우, 즉 질소 원자와 함께 아마이드기를 형성하는 경우는 예외로 한다.

[0745] 식 (B1), (B2) 중, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은, 이들 중 적어도 1개가 환상 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 적어도 2개가 환상 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 환상 구조로서는, 단환 및 축합환 중 어느 것이어도 되고, 단환 또는 단환이 2개 축합된 축합환이 바람직하다. 단환은, 5원환 또는 6원환이 바람직하고, 6원환이 보다 바람직하다. 단환은, 사이클로헥세인환 및 벤젠환이 바람직하고, 사이클로헥세인환이 보다 바람직하다.

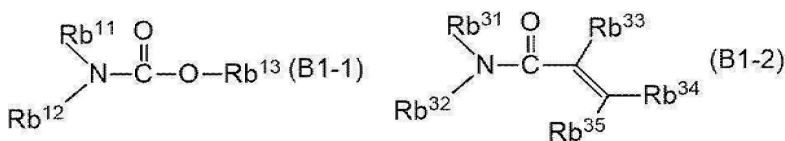
[0746] 보다 구체적으로 Rb^1 및 Rb^2 는, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 또는 아릴알킬기(탄소수 7~25가 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)인 것이 바람직하다. 이들 기는, 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 된다. Rb^1 과 Rb^2 는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 형성되는 환으로서, 4~7원의 합질소 복소환이 바람직하다. Rb^1 및 Rb^2 는 특히, 치환기를 가져도 되는 직쇄, 분기, 또는 환상의 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)인 것이 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 사이클로알킬기(탄소수 3~24가 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)인 것이 보다 바람직하며, 치환기를 가져도 되는 사이클로헥실기가 더 바람직하다.

[0747] Rb^3 으로서, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다), 아릴알켄일기(탄소수 8~24가 바람직하고, 8~20이 보다 바람직하며, 8~16이 더 바람직하다), 알콕실기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴옥시기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 또는 아릴알킬옥시기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)를 들 수 있다. 그중에서도, 사이클로알킬기(탄소

수 3~24가 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴알켄일기, 아릴알킬옥시기가 바람직하다. Rb³은 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0748] 식 (B1)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (B1-1) 또는 하기 식 (B1-2)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0749] [화학식 36]



[0750]

[0751] 식 중, Rb¹¹ 및 Rb¹², 및, Rb³¹ 및 Rb³²는, 각각, 식 (B1)에 있어서의 Rb¹ 및 Rb²와 동일하다.

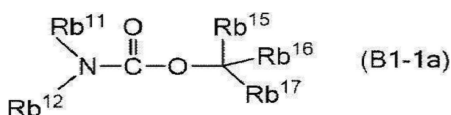
[0752] Rb¹³은 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이고, 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 된다. 그중에서도, Rb¹³은 아릴알킬기가 바람직하다.

[0753] Rb³³ 및 Rb³⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~8이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다)이고, 수소 원자가 바람직하다.

[0754] Rb³⁵는, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이고, 아릴기가 바람직하다.

[0755] 식 (B1-1)로 나타나는 화합물은, 식 (B1-1a)로 나타나는 화합물도 또한 바람직하다.

[0756] [화학식 37]



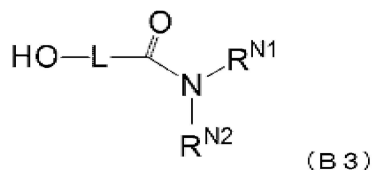
[0757]

[0758] Rb¹¹ 및 Rb¹²는 식 (B1-1)에 있어서의 Rb¹¹ 및 Rb¹²와 동일한 의미이다.

[0759] Rb¹⁵ 및 Rb¹⁶은 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다)이고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0760] Rb¹⁷은 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이고, 그중에서도 아릴기가 바람직하다.

[0761] [화학식 38]



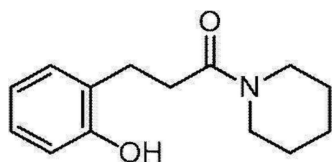
[0762]

[0763] 식 (B3)에 있어서, L은, 인접하는 산소 원자와 탄소 원자를 연결하는 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 갖는 2가의 탄화 수소기로서, 연결쇄의 경로 상의 원자수가 3 이상인 탄화 수소기를 나타낸다. 또, R^{N1} 및 R^{N2} 는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타낸다.

[0764]

본 명세서에 있어서, "연결쇄"란, 연결 대상의 2개의 원자 또는 원자군의 사이를 연결하는 경로 상의 원자쇄 중, 이들 연결 대상을 최단(최소 원자수)으로 연결하는 것을 말한다. 예를 들면, 하기 식으로 나타나는 화합물에 있어서, L은, 페닐렌에틸렌기로 구성되고, 포화 탄화 수소기로서 에틸렌기를 가지며, 연결쇄는 4개의 탄소 원자로 구성되어 있고, 연결쇄의 경로 상의 원자수(즉, 연결쇄를 구성하는 원자의 수이며, 이하, "연결쇄 길이" 혹은 "연결쇄의 길이"라고도 한다.)는 4이다.

[0765] [화학식 39]

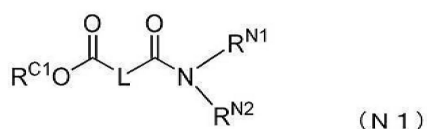


[0766]

[0767] 식 (B3)에 있어서의 L 중의 탄소수(연결쇄 중의 탄소 원자 이외의 탄소 원자도 포함한다)는, 3~24인 것이 바람직하다. 상한은, 12 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 이하인 것이 더 바람직하고, 8 이하인 것이 특히 바람직하다. 하한은, 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 분자 내 환화 반응을 신속하게 진행시키는 관점에서, L의 연결쇄 길이의 상한은, 12 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하며, 6 이하인 것이 더 바람직하고, 5 이하인 것이 특히 바람직하다. 특히, L의 연결쇄 길이는, 4 또는 5인 것이 바람직하고, 4인 것이 가장 바람직하다. 염기 발생제의 구체적인 바람직한 화합물로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2020/066416호의 단락 번호 0102~0168에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2018/038002호의 단락 번호 0143~0177에 기재된 화합물도 들 수 있다.

[0768] 또, 염기 발생제는 하기 식 (N1)로 나타나는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

[0769] [화학식 40]



[0770]

[0771] 식 (N1) 중, R^{N1} 및 R^{N2} 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, RC1은 수소 원자 또는 보호기를 나타내며, L은 2가의 연결기를 나타낸다.

[0772] L은 2가의 연결기이며, 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 연결기의 연결쇄 길이는 1 이상인 것이 바람직하고, 2 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한으로서는, 12 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하며, 5 이하인 것이 더 바람직하다. 연결쇄 길이란, 식 중의 2개의 카보닐기의 사이에 있어서 최단의 도정(道程)이 되는 원자 배열에 존재하는 원자의 수이다.

[0773] 식 (N1) 중, R^{N1} 및 R^{N2} 는 각각 독립적으로 1가의 유기기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)를 나타내며, 탄화 수소기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다)인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 지방족 탄화 수소기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직하다) 또는 방향족 탄화 수소기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하

며, 6~10이 더 바람직하다)를 들 수 있으며, 지방족 탄화 수소기가 바람직하다. R^{N1} 및 R^{N2} 로서, 지방족 탄화 수소를 이용하면, 발생하는 염기의 염기성이 높아 바람직하다. 또한, 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 또, 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기가 지방족 탄화 수소쇄 중이거나 방향족 중, 치환기 중에 산소 원자를 갖고 있어도 된다. 특히, 지방족 탄화 수소기가 탄화 수소쇄 중에 산소 원자를 갖고 있는 양태가 예시된다.

[0774] R^{N1} 및 R^{N2} 를 구성하는 지방족 탄화 수소기로서는, 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬기, 환상 알킬기, 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기, 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기를 들 수 있다. 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬기는, 탄소수 1~24인 것이 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다. 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬기는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, 세컨더리 뷰틸기, 터셔리 뷰틸기, 아이소펜틸기, 네오펜틸기, 터셔리 펜틸기, 아이소헥실기 등을 들 수 있다.

[0775] 환상 알킬기는, 탄소수 3~12인 것이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다. 환상 알킬기는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로옥틸기 등을 들 수 있다.

[0776] 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기는, 탄소수 4~24인 것이 바람직하고, 4~18이 보다 바람직하며, 4~12가 더 바람직하다. 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기는, 예를 들면, 사이클로헥실메틸기, 사이클로헥실에틸기, 사이클로헥실프로필기, 메틸사이클로헥실메틸기, 에틸사이클로헥실에틸기 등을 들 수 있다.

[0777] 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기는, 탄소수 2~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~4가 더 바람직하다. 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기는, 쇠상이어도 되고 환상이어도 되며, 직쇄여도 되고 분기여도 된다.

[0778] 그중에서도, 후술하는 분해 생성 염기의 비점을 높이는 관점에서, R^{N1} 및 R^{N2} 는 탄소수 5~12의 알킬기가 바람직하다. 단, 금속(예를 들면 구리)의 층과 적층할 때의 밀착성을 증진하는 처방에 있어서는, 환상의 알킬기를 갖는 기나 탄소수 1~8의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0779] R^{N1} 및 R^{N2} 는 서로 연결되어 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 환상 구조를 형성함에 있어서는, 산소 원자 등을 쇠 중에 갖고 있어도 된다. 또, R^{N1} 및 R^{N2} 가 형성하는 환상 구조는, 단환이어도 되고, 축합환이어도 되지만, 단환이 바람직하다. 형성되는 환상 구조로서는, 식 (N1) 중의 질소 원자를 함유하는 5원환 또는 6원환이 바람직하고, 예를 들면, 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 피롤린환, 피롤리딘환, 이미다졸리딘환, 피라졸리딘환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환 등을 들 수 있으며, 피롤린환, 피롤리딘환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환을 바람직하게 들 수 있다.

[0780] R^{C1} 은 수소 원자 또는 보호기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다.

[0781] 보호기로서는, 산 또는 염기의 작용에 의하여 분해되는 보호기가 바람직하고, 산으로 분해되는 보호기를 바람직하게 들 수 있다.

[0782] 보호기의 구체예로서는, 쇠상 혹은 환상의 알킬기 또는 쇠 중에 산소 원자를 갖는 쇠상 혹은 환상의 알킬기를 들 수 있다. 쇠상 혹은 환상의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, tert-뷰틸기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다. 쇠 중에 산소 원자를 갖는 쇠상의 알킬기로서는, 구체적으로는 알킬옥시알킬기를 들 수 있으며, 더 구체적으로는, 메틸옥시메틸(MOM)기, 에틸옥시에틸(EE)기 등을 들 수 있다. 쇠 중에 산소 원자를 갖는 환상의 알킬기로서는, 에폭시기, 글리시딜기, 옥세탄일기, 테트라하이드로퓨란일기, 테트라하이드로피란일(THP)기 등을 들 수 있다.

[0783] L을 구성하는 2가의 연결기로서는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 탄화 수소기가 바람직하고, 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하다. 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 또, 탄화 수소쇄 중에 탄소 원자 이외의 종류의 원자를 갖고 있어도 된다. 보다 구체적으로는, 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 탄화 수소 연결기인 것이 바람직하고, 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기, 2가의 방향족 탄화 수소기, 또는 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기와 2가의 방향족 탄화 수소기의 조합에 관한 기가 보다 바람직하며, 쇠 중에 산소 원자를 갖고 있어도 되는 2가의 지방족 탄화 수소기가 더 바람직하다. 이들 기는, 산소 원자를 갖고 있지 않는 편이 바람직하다.

[0784] 2가의 탄화 수소 연결기는, 탄소수 1~24인 것이 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다. 2

가의 지방족 탄화 수소기는, 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~4가 더 바람직하다. 2가의 방향족 탄화 수소기는, 탄소수 6~22인 것이 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다. 2가의 지방족 탄화 수소기와 2가의 방향족 탄화 수소기의 조합에 관한 기(예를 들면, 아틸렌알킬기)는, 탄소수 7~22인 것이 바람직하고, 7~18이 보다 바람직하며, 7~10이 더 바람직하다.

[0785] 연결기 L로서는, 구체적으로, 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬렌기, 환상 알킬렌기, 쇠상 알킬렌기와 환상 알킬렌기의 조합에 관한 기, 산소 원자를 쇠 중에 갖고 있는 알킬렌기, 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기, 환상의 알켄일렌기, 아틸렌기, 아틸렌알킬렌기가 바람직하다.

[0786] 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬렌기는, 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~4가 더 바람직하다.

[0787] 환상 알킬렌기는, 탄소수 3~12인 것이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다.

[0788] 쇠상 알킬렌기와 환상 알킬렌기의 조합에 관한 기는, 탄소수 4~24인 것이 바람직하고, 4~12가 보다 바람직하며, 4~6이 더 바람직하다.

[0789] 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬렌기는, 쇠상이어도 되고 환상이어도 되며, 직쇄여도 되고 분기여도 된다. 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬렌기는, 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.

[0790] 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기는, 탄소수 2~12인 것이 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다. 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기는, C=C 결합의 수는 1~10인 것이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다.

[0791] 환상의 알켄일렌기는, 탄소수 3~12인 것이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하다. 환상의 알켄일렌기는, C=C 결합의 수는 1~6이 바람직하고, 1~4가 보다 바람직하며, 1~2가 더 바람직하다.

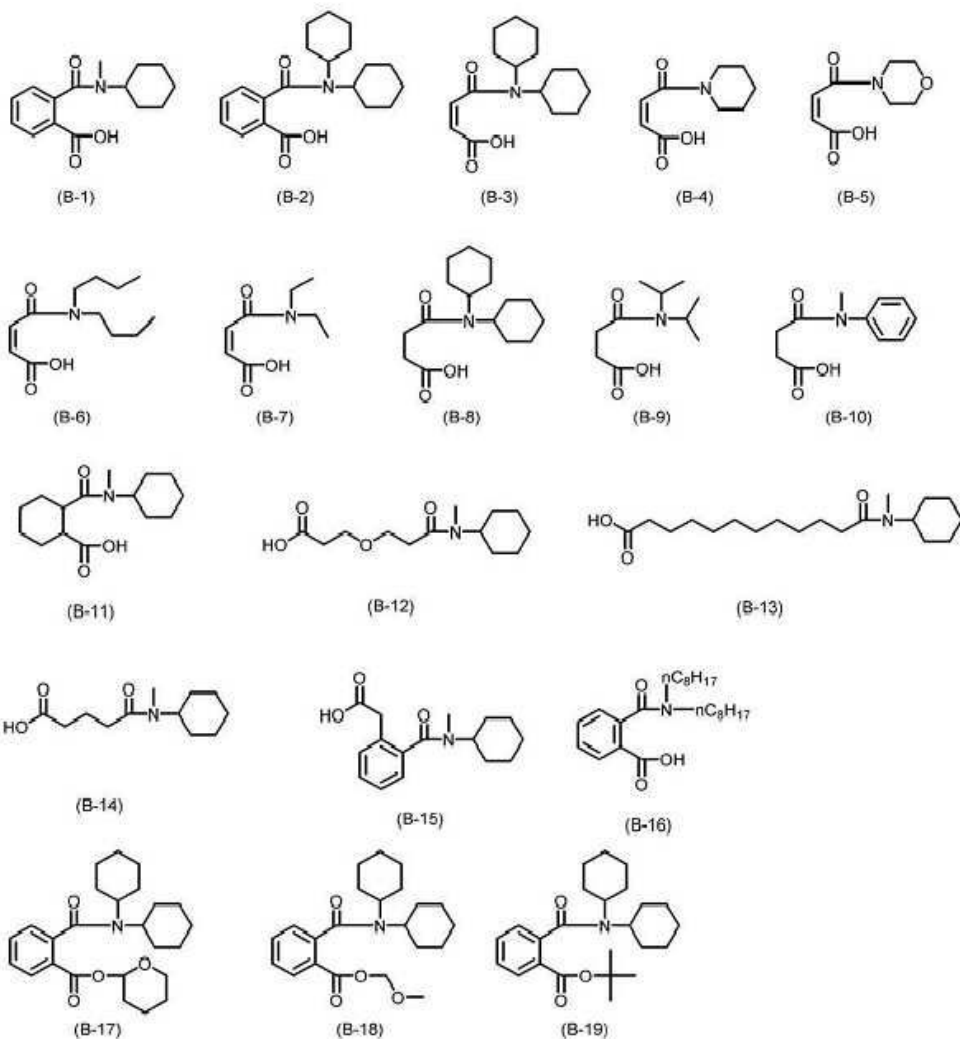
[0792] 아틸렌기는, 탄소수 6~22인 것이 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다.

[0793] 아틸렌알킬렌기는, 탄소수 7~23인 것이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다.

[0794] 그중에서도, 쇠상 알킬렌기, 환상 알킬렌기, 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬렌기, 쇠상의 알켄일렌기, 아틸렌기, 아틸렌알킬렌기가 바람직하고, 1,2-에틸렌기, 프로페인다이일기(특히 1,3-프로페인다이일기), 사이클로헥세인다이일기(특히 1,2-사이클로헥세인다이일기), 바이닐렌기(특히 시스바이닐렌기), 페닐렌기(1,2-페닐렌기), 페닐렌메틸렌기(특히 1,2-페닐렌메틸렌기), 에틸렌옥시에틸렌기(특히 1,2-에틸렌옥시-1,2-에틸렌기)가 보다 바람직하다.

[0795] 염기 발생제로서는, 하기의 예를 들 수 있지만, 본 발명이 이것에 의하여 한정되어 해석되는 것은 아니다.

[0796] [화학식 41]



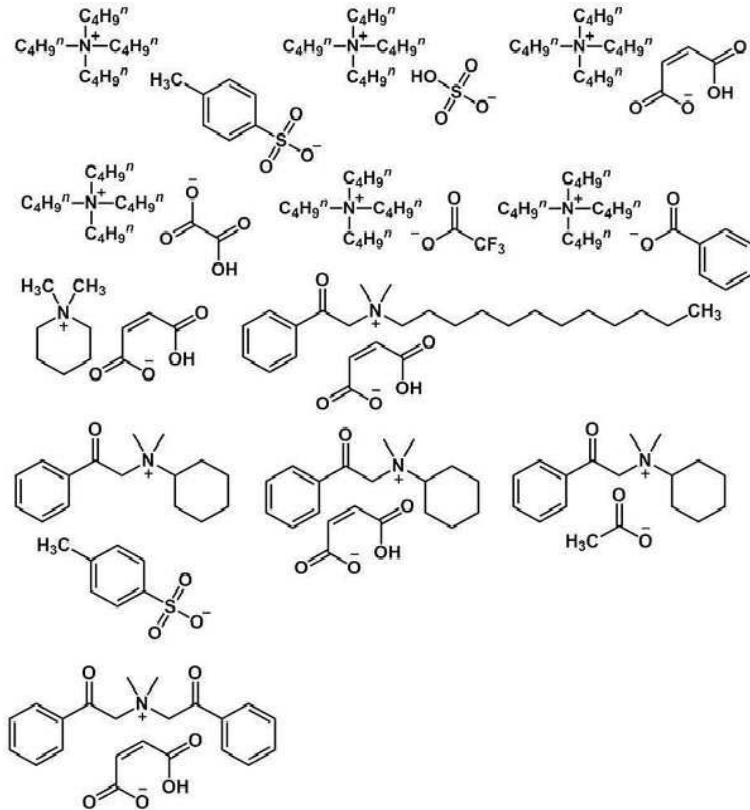
[0797]

[0798] 비이온형 염기 발생제의 분자량은, 800 이하인 것이 바람직하고, 600 이하인 것이 보다 바람직하며, 500 이하인 것이 더 바람직하다. 하한으로서, 100 이상인 것이 바람직하고, 200 이상인 것이 보다 바람직하며, 300 이상인 것이 더 바람직하다.

[0799] 이온형 염기 발생제의 구체적인 바람직한 화합물로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/038002호의 단락 번호 0148~0163에 기재된 화합물도 들 수 있다.

[0800] 암모늄염의 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

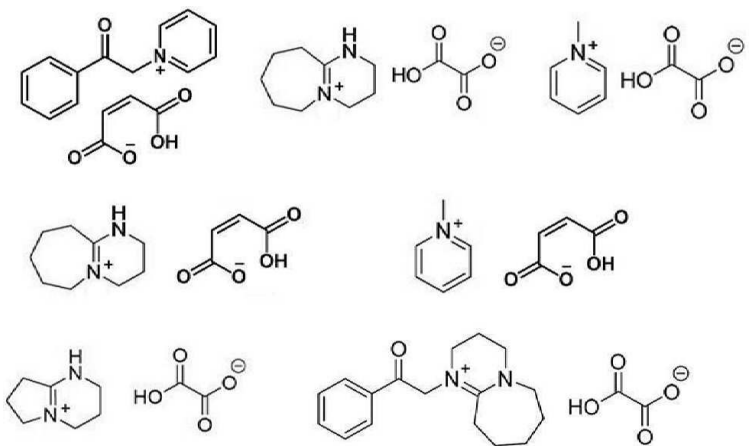
[0801] [화학식 42]



[0802]

[0803] 이미늄염의 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0804] [화학식 43]



[0805]

[0806] 본 발명의 수지 조성물이 염기 발생제를 포함하는 경우, 염기 발생제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물 중의 수지 100질량부에 대하여, 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 이하여도 되고, 4질량부 이하여도 된다.

[0807] 염기 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0808] <용제>

[0809] 본 발명의 수지 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0810] 용제는, 공지의 용제를 임의로 사용할 수 있다. 용제는 유기 용제가 바람직하다. 유기 용제로서는, 에스테르류,

에터류, 케톤류, 환상 탄화 수소류, 설폭사이드류, 아마이드류, 유레아류, 알코올류 등의 화합물을 들 수 있다.

- [0811] 에스테르류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 아이소부틸, 아세트산 헥실, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤, δ -발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예를 들면, 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(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 알킬에스테르류(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.
- [0812] 에터류로서, 예를 들면, 에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 다이에틸렌글라이콜부틸메틸에터, 트라이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트, 다이프로필렌글라이콜다이메틸에터 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0813] 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 3-메틸사이클로헥산온, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0814] 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0815] 설폭사이드류로서, 예를 들면, 다이메틸설폭사이드를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0816] 아마이드류로서, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-사이클로헥실-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아이소부틸아마이드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, 3-부톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, N-폼일모폴린, N-아세틸모폴린 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0817] 유레아류로서, N,N,N',N'-테트라메틸유레아, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리돈 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0818] 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에톡시에탄올, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노헥실에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 폴리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 폴리프로필렌글라이콜, 테트라에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노벤질에터, 에틸렌글라이콜모노페닐에터, 메틸페닐카비놀, n-아밀알코올, 메틸아밀알코올, 및 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다.
- [0819] 용제는, 도포면 성상의 개량 등의 관점에서, 2종 이상을 혼합하는 형태도 바람직하다.
- [0820] 본 발명에서는, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, 에틸카비톨아세테이트, 부틸카비톨아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌글라이콜메틸에터, 및 프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온으로부터 선택되는 1종의 용제, 또는, 2종 이상으로 구성되는 혼합 용제가 바람직하다. 다이메틸설폭사이드와 γ -부티로락톤의 병용, 또는, N-메틸-2-피롤리돈과 락트산 에틸의 병용이 특히 바람직하다.
- [0821] 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.

[0822] 본 발명의 수지 조성물은, 용제를 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 용제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

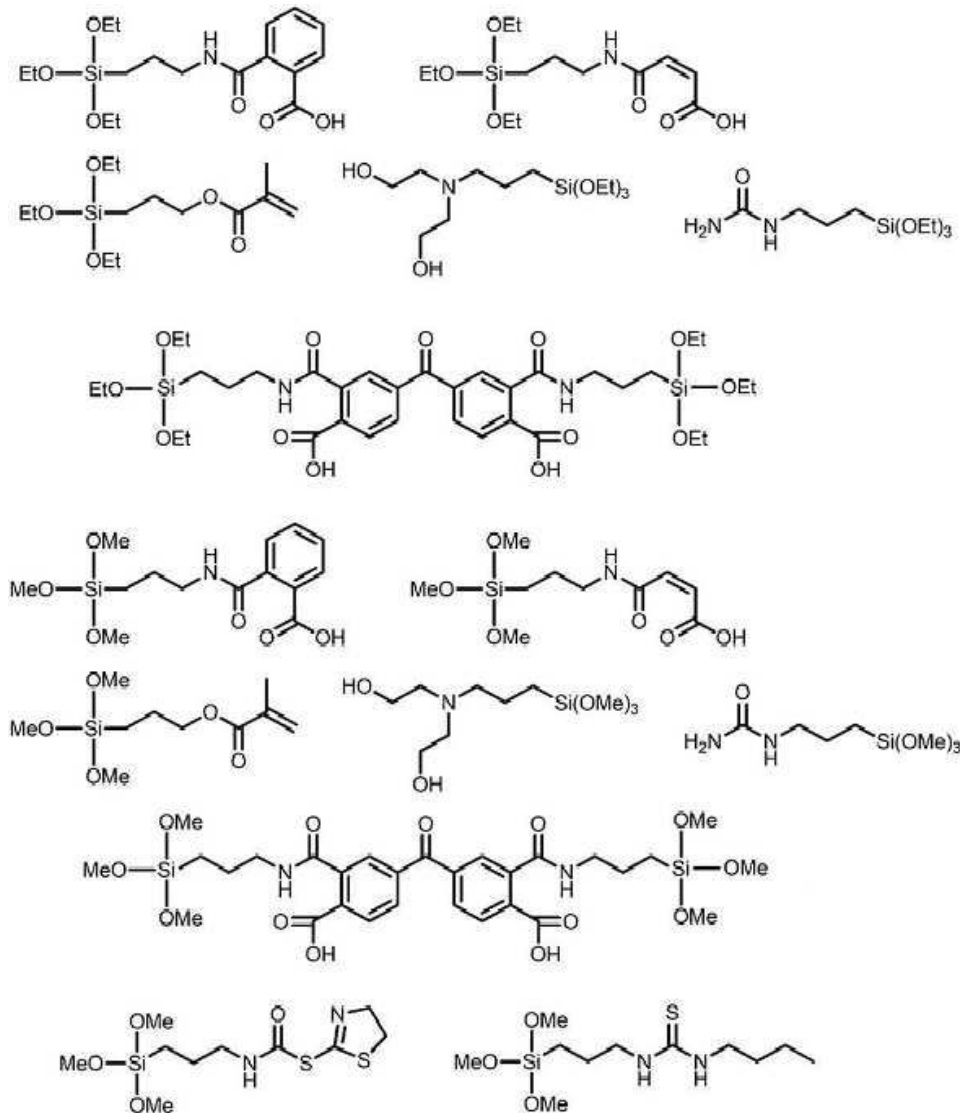
[0823] <금속 접착성 개량제>

[0824] 본 발명의 수지 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키기 위한 금속 접착성 개량제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제로서는, 알콕시실릴기를 갖는 실레인 커플링제, 알루미늄계 접착 조제(助劑), 타이타늄계 접착 조제, 실폰아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물, 인산 유도체 화합물, β 케토에스터 화합물, 아미노 화합물 등을 들 수 있다.

[0825] [실레인 커플링제]

[0826] 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0167에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191002호의 단락 0062~0073에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2011/080992호의 단락 0063~0071에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191252호의 단락 0060~0061에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-041264호의 단락 0045~0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2014/097594호의 단락 0055에 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. 또, 실레인 커플링제는, 하기 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이하의 식 중, Me는 메틸기를, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0827] [화학식 44]



[0828]

[0829]

다른 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시 사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, p-스타이릴트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-트라이메톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-뷰틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 트리스-(트라이메톡시실릴프로필)아 이소사이아누레이트, 3-유레이도프로필트라이알콕시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이메톡시실레인, 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인, 3-아이소사이아네이트프로필트라이메톡시실레인, 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수 물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0830]

[알루미늄계 접착 조제]

[0831]

알루미늄계 접착 조제로서는, 예를 들면, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세토 네이트), 에틸아세토아세테이트알루미늄다이아이소프로필레이트 등을 들 수 있다.

[0832]

또, 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.

[0833] 금속 접착성 개량제의 함유량은 특정 수치 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~30질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1~10질량부의 범위이며, 더 바람직하게는 0.5~5질량부의 범위이다. 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 사용하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0834] <마이그레이션 억제제>

[0835] 본 발명의 수치 조성물은, 마이그레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이그레이션 억제제를 포함함으로써, 금속층(금속 배선) 유래의 금속 이온이 막 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제 가능해진다.

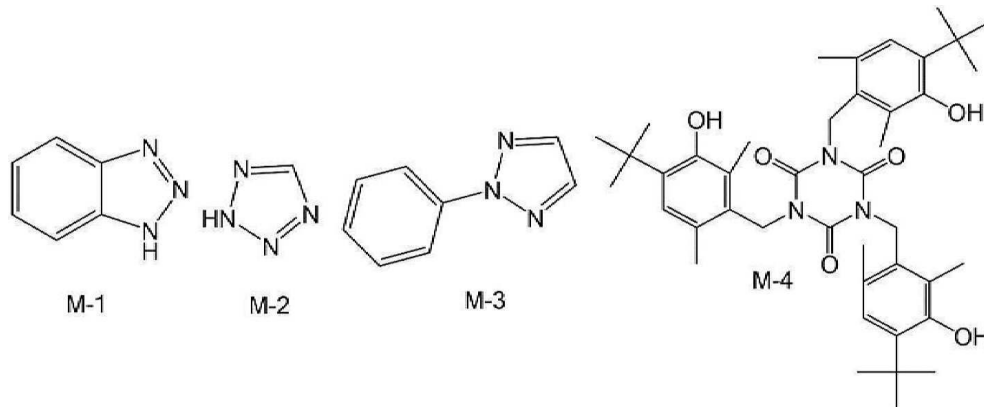
[0836] 마이그레이션 억제제로서는, 특별히 제한은 없지만, 복소환(피롤환, 푸란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환, 2H-피란환 및 6H-피란환, 트리아진환)을 갖는 화합물, 싸이오 요소류 및 설파닐기를 갖는 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 1,2,4-트리아아졸, 벤조트리아아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아아졸, 3,5-다이아미노-1,2,4-트리아아졸 등의 트리아아졸계 화합물, 1H-테트라졸, 5-페닐테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0837] 또는 할로젠 이온 등의 음이온을 포착하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다.

[0838] 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, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.

[0839] 마이그레이션 억제제의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0840] [화학식 45]



[0841]

[0842] 본 발명의 수치 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 본 발명의 수치 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.

[0843] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0844] <중합 금지제>

[0845] 본 발명의 수치 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.

[0846] 중합 금지제의 구체적인 화합물로서는, p-하이드로퀴논, o-하이드로퀴논, o-메톡시페놀, p-메톡시페놀, 다이-tert-부틸-p-크레졸, 파이로갈롤, p-tert-부틸카테콜, 1,4-벤조퀴논, 다이페닐-p-벤조퀴논, 4,4'-싸이오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), N-나이트로소페닐하이드록시아민 제1 세륨

염, N-나이트로소-N-페닐하이드록시아민알루미늄염, N-나이트로소다이페닐아민, N-페닐나프틸아민, 에틸렌다이아민 사아세트산, 1,2-사이클로헥세인다이아민 사아세트산, 글라이콜에터다이아민 사아세트산, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 5-나이트로소-8-하이드록시퀴놀린, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-나이트로소-1-나프톨, 2-나이트로소-5-(N-에틸-N-설포프로필아미노)페놀, N-나이트로소-N-(1-나프틸)하이드록시아민암모늄염, 비스(4-하이드록시-3,5-tert-부틸)페닐메테인, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트라이아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트라이온, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 페노싸이아진, 페녹사진, 1,1-다이페닐-2-피크릴하이드라질, 다이부틸다이싸이오카바네이트 구리(II), 나이트로벤젠, N-나이트로소-N-페닐하이드록시아민알루미늄염, N-나이트로소-N-페닐하이드록시아민암모늄염 등이 적합하게 이용된다. 또, 일본 공개특허공보 2015-127817호의 단락 0060에 기재된 중합 금지제, 및, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0031-0046에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0847] 본 발명의 수지 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.02~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.05~10질량%인 것이 더 바람직하다.

[0848] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0849] <산포착제>

[0850] 본 발명의 수지 조성물은, 노광부터 가열까지의 경시에 따른 성능 변화를 저감시키기 위하여, 산포착제를 함유하는 것이 바람직하다. 여기에서 산포착제란, 계 내에 존재함으로써 발생산을 포착할 수 있는 화합물을 가리키며, 산성도가 낮고 pKa가 높은 화합물인 것이 바람직하다. 산포착제로서는, 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하고, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염, 3급 아마이드 등이 바람직하며, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염이 바람직하고, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염이 보다 바람직하다.

[0851] 산포착제로서는, 이미다졸 구조, 다이아자바이사이클로 구조, 오늄 구조, 트라이알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 알킬아민 유도체, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 아닐린 유도체 등을 바람직하게 들 수 있다. 오늄 구조를 갖는 경우, 산포착제는 암모늄, 다이아조늄, 아이오도늄, 설포늄, 포스포늄, 피리디늄 등으로부터 선택되는 양이온과, 산발생제가 발생하는 산보다 산성도가 낮은 산의 음이온을 갖는 염인 것이 바람직하다.

[0852] 이미다졸 구조를 갖는 산포착제로서는 이미다졸, 2,4,5-트라이페닐이미다졸, 벤즈이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸 등을 들 수 있다. 다이아자바이사이클로 구조를 갖는 산포착제로서는, 1,4-다이아자바이사이클로[2,2,2]옥테인, 1,5-다이아자바이사이클로[4,3,0]노스-5-엔, 1,8-다이아자바이사이클로[5,4,0]운데스-7-엔 등을 들 수 있다. 오늄 구조를 갖는 산포착제로서는 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 트리아틸설포늄하이드록사이드, 페나실설포늄하이드록사이드, 2-옥소알킬기를 갖는 설포늄하이드록사이드, 구체적으로는 트라이페닐설포늄하이드록사이드, 트리스(t-부틸페닐)설포늄하이드록사이드, 비스(t-부틸페닐)아이오도늄하이드록사이드, 페나실싸이오페늄하이드록사이드, 2-옥소프로필싸이오페늄하이드록사이드 등을 들 수 있다. 트라이알킬아민 구조를 갖는 산포착제로서는, 트라이(n-부틸)아민, 트라이(n-옥틸)아민 등을 들 수 있다. 아닐린 구조를 갖는 산포착제로서는, 2,6-다이아이소프로필아닐린, N,N-다이메틸아닐린, N,N-다이부틸아닐린, N,N-다이헥실아닐린 등을 들 수 있다. 피리딘 구조를 갖는 산포착제로서는, 피리딘, 4-메틸피리딘 등을 들 수 있다. 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 알킬아민 유도체로서는, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, N-페닐다이에탄올아민, 트리스(메톡시에톡시에틸)아민 등을 들 수 있다. 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 아닐린 유도체로서는, N,N-비스(하이드록시에틸)아닐린 등을 들 수 있다.

[0853] 바람직한 산포착제의 구체예로서는, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 헥실아민, 도데실아민, 사이클로헥실아민, 사이클로헥실메틸아민, 사이클로헥실다이메틸아민, 아닐린, N-메틸아닐린, N,N-다이메틸아닐린, 다이페닐아민, 피리딘, 부틸아민, 아이소부틸아민, 다이부틸아민, 트라이부틸아민, 다이사이클로헥실아민, DBU(다이아자바이사이클로운데센), DABCO(1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인), N,N-다이아이소프로필에틸아민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 에틸렌다이아민, 1,5-다이아미노펜테인, N-메틸헥실아민, N-메틸다이사이클로헥실아민, 트라이옥틸아민, N-에틸에틸렌다이아민, N,N-다이에틸에틸렌다이아민, N,N,N',N'-테트라부틸-1,6-헥세인다이아민, 스페르미딘, 다이아미노사이클로헥세인, 비스(2-메톡시에틸)아민, 피페리딘, 메틸피페리딘, 피페라진, 트로판, N-페닐벤질아민, 1,2-다이아닐리노에테인, 2-아

미노에탄올, 톨루이딘, 아미노페놀, 헥실아닐린, 페닐렌다이아민, 페닐에틸아민, 다이벤질아민, 피콜, N-메틸피콜, 구아니딘, 아미노피콜리딘, 피라졸, 피라졸린, 아미노모폴린, 아미노알킬모폴린 등을 들 수 있다.

[0854] 이들 산포착제는, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0855] 본 발명에 관한 조성물은, 산포착제를 함유해도 되고 함유하지 않아도 되지만, 함유하는 경우, 산포착제의 함유량은, 조성물의 전고형분을 기준으로 하여, 통상은 0.001~10질량%이며, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0856] 산발생제와 산포착제의 사용 비율은, 산발생제/산포착제(몰비)=2.5~300인 것이 바람직하다. 즉, 감도, 해상도의 점에서 몰비가 2.5 이상인 것이 바람직하고, 노광 후 가열 처리까지의 경시에 따른 릴리프 패턴의 굽어짐에 의한 해상도의 저하 억제에 300 이하가 바람직하다. 산발생제/산포착제(몰비)는, 보다 바람직하게는 5.0~200, 더 바람직하게는 7.0~150이다.

[0857] 본 발명의 수지 조성물은, 필러를 포함해도 된다.

[0858] 필러는, 열전도성인 것이 바람직하다. 필러는 전기 절연성이어도 되고, 반도체나 도전성이어도 된다. 전기 절연성 및 도전성의 정도는, 설계나 목적에 따라, 적절히 선택된다.

[0859] 예를 들면, 전기 절연성 필러의 경우에는, 그 필러의 체적 저항률의 하한은, $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 바람직하고, $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 체적 저항률의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0860] 한편, 반도체나, 도전성 필러의 경우에는, 그 필러의 체적 저항률의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 실용적으로는 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이다. 또, 체적 저항률의 상한은, $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만인 것이 바람직하다.

[0861] 필러의 열확산율은, 예를 들면, $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이상인 것이 바람직하고, $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이상인 것이 보다 바람직하며 $2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이상인 것이 더 바람직하고, $3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 필러의 열확산율의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 이하인 것이 바람직하다.

[0862] 필러의 밀도는, 예를 들면, 4.0 g/cm^3 이하인 것이 바람직하고, 3.0 g/cm^3 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 필러의 밀도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 1.0 g/cm^3 이상인 것이 바람직하다. 또한, 필러가 다공질이나 중공 입자인 등 공극부나 공동부를 갖는 것인 경우에는, 본 명세서에서는, 필러의 밀도란, 필러를 구성하는 성분 중 고형분의 밀도를 의미한다.

[0863] 바람직하게는, 필러는 전기 절연성의 재료를 포함한다. 전기 절연성의 필러 재료는, 예를 들면, 질소 화합물, 산소 화합물, 규소 화합물, 붕소 화합물, 탄소 화합물 및 이들의 복합적인 화합물로 이루어지는 전기 절연성의 세라믹이다. 질소 화합물로서는, 예를 들면, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 질화 규소 등을 들 수 있다. 산소 화합물로서는, 산화 알루미늄(알루미나), 산화 마그네슘(마그네시아), 산화 아연, 산화 규소(실리카), 산화 베릴륨, 산화 타이타늄(타이타니아), 산화 구리, 아산화 구리 등 금속 산화물을 들 수 있다. 규소 화합물 및 탄소 화합물로서는, 탄화 규소를 들 수 있다. 붕소 화합물로서는, 예를 들면, 붕화 타이타늄 등 금속 붕화물을 들 수 있다. 그 외의 탄소 화합물로서는, 예를 들면, 다이아몬드 등, σ 결합이 지배적인 탄소 기질 재료이다. 그리고, 상기의 복합적인 화합물로서는, 마그네사이트(탄산 마그네슘), 페로브스카이트(타이타늄산 칼슘), 텔크, 마이카, 카올린, 벤토나이트, 파이프레이트 등의 광물계의 세라믹을 들 수 있다. 또, 전기 절연성의 필러 재료는, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 금속 수산화물이어도 된다.

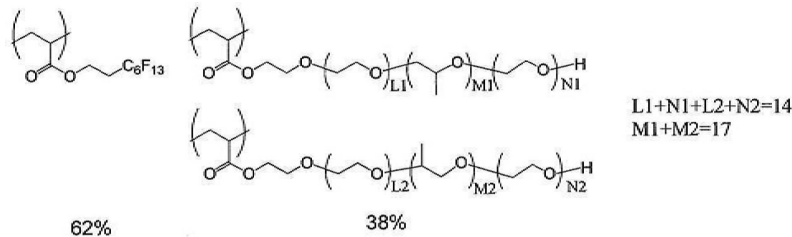
[0864] 이들 중에서도, 열전도성 등의 관점에서, 필러 재료는, 질소 화합물로 이루어지는 세라믹, 금속 산화물로 이루어지는 세라믹 및 금속 수산화물 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 그리고, 필러 재료는, 예를 들면, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 질화 규소, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 아연, 및 산화 베릴륨 및 수산화 알루미늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 필러 재료는, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 질화 규소, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 아연 및 산화 베릴륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이 특히 바람직하고, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 질화 규소 및 산화 알루미늄 중 적어도 1종을 포함하는 것이 더 바람직하다. 또한, 질화 붕소는, c-BN(입방정 구조), w-BN(우르자이트광 구조), h-BN(육방정 구조), r-BN(능면체정 구조), t-BN(난층 구조) 등 중 어느 구조여도 된다. 질화 붕소의 형상에는, 구상인 것과 인편상(鱗片狀)인 것이 있지만, 모두 이용할 수 있다. 또, 닛폰 쇼쿠바이제의 IX-3

시리즈 등도 적합하게 사용할 수 있다.

- [0865] 도전성의 필러 재료로서는, 예를 들면, 흑연, 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 섬유(피치계, PAN계), 카본 나노 튜브(CNT), 카본 나노 파이버(CNF) 등, π 결합이 지배적인 탄소 기질 재료를 들 수 있다. 또, 이와 같은 필러 재료로서는, 은, 구리, 철, 니켈, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속, 및, 스테인리스(SUS) 등의 합금이어도 된다. 또한, 이와 같은 필러 재료로서는, 이중 원소가 도핑된 산화 아연 등의 도전성 금속 산화물이나, 페라이트 등의 도전성 세라믹도 사용할 수 있다.
- [0866] 필러는, 반도체나 도전성의 열전도성 입자를 실리카 등의 전기 절연성 재료로 피복 또는 표면 처리를 한 구성이어도 된다. 이와 같은 양태에 의하면, 열전도성 및 전기 절연성을 개개에 제어하기 쉬워지기 때문에, 열전도성 및 전기 절연성의 조정이 용이해진다. 예를 들면 표면에 실리카의 막을 성막하는 방법으로서, 물 유리법과 졸 겔법을 들 수 있다.
- [0867] 이들 필러는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 필러의 형상에 대해서는, 특별한 한정 없이 다양한 형상의 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 섬유상, 판상, 인편상, 봉상, 구상, 튜브상, 곡판상, 바늘상 등을 들 수 있다.
- [0868] 필러는, 실레인 커플링 처리, 타이타네이트 커플링 처리, 에폭시 처리, 유레테인 처리, 산화 처리 등의 표면 처리가 실시되어 있어도 된다. 표면 처리에 이용되는 표면 처리제는, 예를 들면, 폴리올, 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 실리카(산화 규소), 함수 실리카, 알칸올아민, 스테아르산, 오가노실록세인, 산화 지르코늄, 하이드로젠다이메티콘, 실레인 커플링제, 타이타네이트 커플링제 등이다. 그중에서도 실레인 커플링제가 바람직하다.
- [0869] 필러의 크기에 대하여, 필러의 평균 입자경은, 30 μm 이하인 것이 바람직하고, 20 μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 μm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0870] 또, 필러의 평균 입자경은, 0.01 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.05 μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.1 μm 이상인 것이 더 바람직하고, 0.3 μm 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0871] 필러의 "평균 입자경"은, 폴리이미드 함유부 중의 필러를 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 필러의 입자가 응집되어 있지 않는 부분(1차 입자)을 관측하여 구할 수 있다.
- [0872] 평균 입자경은, SEM에 의하여 관찰된 각 입자의 외관상의 윤곽에 대한 최소 포함 원의 직경의 평균값으로서 산출할 수 있다.
- [0873] 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의하여 기재할 수 있다.
- [0874] 필러는, 입자경이 상이한 적어도 2종의 입자군이 혼합된 입상 혼합물을 포함하고 있어도 된다. 어느 입자군의 "입자경"도, 필러의 "입자경"의 경우와 동일한 방법에 의하여 구한다. 이와 같은 구성으로 하면, 큰 입자끼리의 사이에 작은 입자가 메워져, 단일 직경 필러만을 포함하는 경우에 비하여, 필러끼리의 간격이 감소하고, 나아가서는 접촉점이 증가하기 때문에, 열전도성이 향상된다. 예를 들면, 입자경이 상이한 2종의 입자군이 혼합된 경우에는, 이들 입자군을 포함하는 필러의 입도 분포에 있어서, 2개의 피크가 관측된다. 따라서, 필러의 입도 분포에 있어서의 피크수를 확인함으로써, 필러인 입상 혼합물 중에, 입자경이 상이한 입자군이 몇 종류 포함되어 있는지를 확인할 수 있다.
- [0875] 필러의 입도 분포에 있어서의 피크수가 복수 존재하는 경우에는, 적어도 2개의 피크의 사이에 대하여, 피크 입자경비(피크 정점에 상당하는 입자경끼리의 비)는, 1.5~50인 것이 바람직하다. 하한은, 2 이상인 것이 바람직하고, 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은, 40 이하인 것이 바람직하고, 20 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 피크비가 상기 범위이면, 대경 필러가 조대 입자가 되는 것을 억제하면서, 대경 필러의 간극의 공간을 소경 필러가 차지하는 것이 용이해진다.
- [0876] 또, 적어도 2개의 피크의 사이에 대하여, 입도가 작은 피크에 대한 입도의 큰 피크의 피크 강도비는, 0.2~5.0인 것이 바람직하다. 하한은, 0.2 이상인 것이 바람직하고, 0.5 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은, 5.0 이하인 것이 바람직하고, 3.0 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0877] 필러의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 10질량% 이상이 바람직하고, 30질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0878] 상기 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 리소그래피에 의한 가공성의 관점에서, 90질량% 이하인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0879] 수지 조성물이 필러를 함유하는 경우, 필러 이외의 성분의 함유량에 있어서의 "수지 조성물의 전고형분에 대하여"라는 주지의 기재는, "수지 조성물의 전고형분으로부터 필러를 제외한 전체 질량에 대하여"라고 바꾸어 읽는 것으로 한다.
- [0880] 전체 필러 중에 있어서의, 입자경이 0.5~15 μm 인 입자군의 비율은, 50질량% 이상이 바람직하고, 80질량% 이상이 보다 바람직하다. 이 비율의 상한은, 100질량%로 할 수도 있고, 99질량% 이하로 할 수도 있다. 이 비율은, 99질량% 이하가 바람직하고, 95질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0881] 상기와 같이, 필러는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있으며, 필러가 2종 이상 포함되는 경우에는, 그들의 합계량이 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0882] <그 외의 첨가제>
- [0883] 본 발명의 수지 조성물은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 필요에 따라, 각종 첨가물, 예를 들면, 계면활성제, 고급 지방산 유도제, 자외선 흡수제, 유기 타이타늄 화합물, 산화 방지제, 응집 방지제, 페놀계 화합물, 다른 고분자 화합물, 가소제 및 그 외의 조제류(예를 들면, 소포제, 난연제 등) 등을 배합할 수 있다. 이들 성분을 적절히 함유시킴으로써, 막물성 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 기재에 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 이들 첨가제를 배합하는 경우, 그 합계 배합량은 본 발명의 수지 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0884] [계면활성제]
- [0885] 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 탄화 수소계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제는 비이온형 계면활성제여도 되고, 양이온형 계면활성제여도 되며, 음이온형 계면활성제여도 된다.
- [0886] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 계면활성제를 함유시킴으로써, 도포액으로서 조제했을 때의 액특성(특히, 유동성)이 보다 향상되어, 도포 두께의 균일성이나 액 절감성을 보다 개선할 수 있다. 즉, 계면활성제를 함유하는 조성물을 적용한 도포액을 이용하여 막 형성하는 경우에 있어서는, 피도포면과 도포액의 계면 장력이 저하되어, 피도포면에 대한 젖음성이 개선되고, 피도포면에 대한 도포성이 향상된다. 이 때문에, 두께 편차가 작은 균일 두께의 막 형성을 보다 적합하게 행할 수 있다.
- [0887] 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면, 메가팍 F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동 R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F554, 동 F780, RS-72-K(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431, 동 FC171, 노백 FC4430, 동 FC4432(이상, 3M 제팬(주)제), 서프론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S393, 동 KH-40(이상, 아사히 글라스(주)제), PF636, PF656, PF6320, PF6520, PF7002(OMNOVA사제) 등을 들 수 있다. 불소계 계면활성제는, 일본 공개특허공보 2015-117327호의 단락 0015~0158에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-132503호의 단락 0117~0132에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이들의 내용은 본 명세서에 원용된다. 불소계 계면활성제로서 블록 폴리머를 이용할 수도 있고, 구체예로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2011-89090호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0888] 불소계 계면활성제는, 불소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위와, 알킬렌옥시기(바람직하게는 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기)를 2 이상(바람직하게는 5 이상) 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 함불소 고분자 화합물도 바람직하게 이용할 수 있으며, 하기 화합물도 본 발명에서 이용되는 불소계 계면활성제로서 예시된다.

[0889] [화학식 46]



[0890]

[0891] 상기의 화합물의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 3,000~50,000이고, 5,000~30,000인 것이 보다 바람직하다.

[0892] 불소계 계면활성제는, 에틸렌성 불소화기를 측쇄에 갖는 함불소 중합체를 불소계 계면활성제로서 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-164965호의 단락 0050~0090 및 단락 0289~0295에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 시판품으로서, 예를 들면 DIC(주)제의 메가팩 RS-101, RS-102, RS-718K 등을 들 수 있다.

[0893] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은, 3~40질량%가 적합하고, 보다 바람직하게는 5~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는, 도포막 두께의 균일성이나 액 절감성의 점에서 효과적이며, 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.

[0894] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면, 도레이 실리콘 DC3PA, 도레이 실리콘 SH7PA, 도레이 실리콘 DC11PA, 도레이 실리콘 SH21PA, 도레이 실리콘 SH28PA, 도레이 실리콘 SH29PA, 도레이 실리콘 SH30PA, 도레이 실리콘 SH8400(이상, 도레이·다우코닝(주)제), TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4460, TSF-4452(이상, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사제), KP341, KF6001, KF6002(이상, 신에쓰 실리콘(주)제), BYK307, BYK323, BYK330(이상, 빅케미(주)제) 등을 들 수 있다.

[0895] 탄화 수소계 계면활성제로서는, 예를 들면, 파이오닌 A-76, 뉴칼젠 FS-3PG, 파이오닌 B-709, 파이오닌 B-811-N, 파이오닌 D-1004, 파이오닌 D-3104, 파이오닌 D-3605, 파이오닌 D-6112, 파이오닌 D-2104-D, 파이오닌 D-212, 파이오닌 D-931, 파이오닌 D-941, 파이오닌 D-951, 파이오닌 E-5310, 파이오닌 P-1050-B, 파이오닌 P-1028-P, 파이오닌 P-4050-T 등(이상, 다케모토 유시사제), 등을 들 수 있다.

[0896] 비이온형 계면활성제로서는, 글리세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세롤에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리에틸렌글라이콜다이라우레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이스테아레이트, 소비탄 지방산 에스터 등이 예시된다. 시판품으로서, 플루로닉(등록 상표) L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2(BASF사제), 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1(BASF사제), 솔스퍼스 20000(니혼 루브리콜(주)제), NCW-101, NCW-1001, NCW-1002(와코 준야쿠 고교(주)제), 파이오닌 D-6112, D-6112-W, D-6315(다케모토 유시(주)제), 올핀 E1010, 서피놀 104, 400, 440(닛신 가가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0897] 양이온형 계면활성제로서 구체적으로는, 오가노실록세인폴리머 KP341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제), (메트)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로 No.75, No.77, No.90, No.95(교에이샤 가가쿠(주)제), W001(유쇼(주)제) 등을 들 수 있다.

[0898] 음이온형 계면활성제로서 구체적으로는, W004, W005, W017(유쇼(주)제), 산땃 BL(산요 가세이(주)제) 등을 들 수 있다.

[0899] 계면활성제는, 1종만을 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합해도 된다.

[0900] 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.001~2.0질량%가 바람직하고, 0.005~1.0질량%가 보다 바람직하다.

[0901] [고급 지방산 유도체]

[0902] 본 발명의 수지 조성물은, 산소에 기인하는 중합 저해를 방지하기 위하여, 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체를 첨가하여, 도포 후의 건조의 과정에서 본 발명의 수지 조성물의 표면에 편재시켜도 된다.

[0903] 또, 고급 지방산 유도체는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0155에 기재된 화합물을 이용할 수도

있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0904] 본 발명의 수지 조성물이 고급 지방산 유도체를 갖는 경우, 고급 지방산 유도체의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~10질량%인 것이 바람직하다. 고급 지방산 유도체는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 고급 지방산 유도체가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0905] [자외선 흡수제]

[0906] 본 발명의 조성물은, 자외선 흡수제를 포함하고 있어도 된다. 자외선 흡수제로서는, 살리실레이트계, 벤조페논계, 벤조트라이아졸계, 치환 아크릴로나이트릴계, 트라이아진계 등의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.

[0907] 살리실레이트계 자외선 흡수제의 예로서는, 페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트, p-t-뷰틸페닐살리실레이트 등을 들 수 있으며, 벤조페논계 자외선 흡수제의 예로서는, 2,2'-다이하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-다이하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥틸옥시벤조페논 등을 들 수 있다. 또, 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-뷰틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-뷰틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-아밀-5'-아이소뷰틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소뷰틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소뷰틸-5'-프로필페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-뷰틸페닐)벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트라이아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸)페닐]벤조트라이아졸 등을 들 수 있다.

[0908] 치환 아크릴로나이트릴계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴산 에틸, 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴산2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 또한, 트라이아진계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-[(2-하이드록시-3-트라이데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-다이하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 모노(하이드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-프로필옥시페닐)-6-(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 비스(하이드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-뷰톡시페닐)-6-(2,4-다이뷰톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-뷰톡시-2-하이드록시프로필옥시)페닐]-1,3,5-트리아진 등의 트리스(하이드록시페닐)트리아진 화합물 등을 들 수 있다.

[0909] 본 발명에 있어서는, 상기 각종 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0910] 본 발명의 조성물은, 자외선 흡수제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 자외선 흡수제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.001질량% 이상 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이상 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0911] [유기 타이타늄 화합물]

[0912] 본 실시형태의 수지 조성물은, 유기 타이타늄 화합물을 함유해도 된다. 수지 조성물이 유기 타이타늄 화합물을 함유함으로써, 저온에서 경화된 경우이더라도 내약품성이 우수한 수지층을 형성할 수 있다.

[0913] 사용 가능한 유기 타이타늄 화합물로서는, 타이타늄 원자에 유기기가 공유 결합 또는 이온 결합을 통하여 결합하고 있는 것을 들 수 있다.

[0914] 유기 타이타늄 화합물의 구체예를, 이하의 I)~VII)로 나타낸다:

[0915] I) 타이타늄킬레이트 화합물: 그중에서도, 수지 조성물의 보존 안정성이 양호하고, 양호한 경화 패턴이 얻어지는 점에서, 알콕시기를 2개 이상 갖는 타이타늄킬레이트 화합물이 보다 바람직하다. 구체적인 예는, 타이타늄비스(트라이에탄올아민)다이아이소프로폭사이드, 타이타늄다이(n-뷰톡사이드)비스(2,4-펜테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(2,4-펜테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(테트라메틸헥테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트) 등이다.

[0916] II) 테트라알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라(n-뷰톡사이드), 타이타늄테트라에톡사이드, 타이

타늄테트라(2-에틸헥소옥사이드), 타이타늄테트라아이스뷰톡사이드, 타이타늄테트라아이스프로폭사이드, 타이타늄테트라메톡사이드, 타이타늄테트라메톡시프로폭사이드, 타이타늄테트라메틸페녹사이드, 타이타늄테트라(n-노닐옥사이드), 타이타늄테트라(n-프로폭사이드), 타이타늄테트라스테아릴옥사이드, 타이타늄테트라키스[비스{2,2-(아릴옥시메틸)뷰톡사이드}] 등이다.

[0917] III) 타이타노센 화합물: 예를 들면, 펜타메틸사이클로펜타다이엔일타이타늄트라이메톡사이드, 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로페닐)타이타늄, 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄 등이다.

[0918] IV) 모노알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄트리스(다이옥틸포스페이트)아이스프로폭사이드, 타이타늄트리스(도데실벤젠설포네이트)아이스프로폭사이드 등이다.

[0919] V) 타이타늄옥사이드 화합물: 예를 들면, 타이타늄옥사이드비스(펜테인다이오네이트), 타이타늄옥사이드비스(테트라메틸헵테인다이오네이트), 프탈로사이아닌타이타늄옥사이드 등이다.

[0920] VI) 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 등이다.

[0921] VII) 타이타네이트 커플링제: 예를 들면, 아이소프로필트라이도데실벤젠설포닐타이타네이트 등이다.

[0922] 그중에서도, 유기 타이타늄 화합물로서는, 상기 I) 타이타늄킬레이트 화합물, II) 테트라알콕시타이타늄 화합물, 및 III) 타이타노센 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이, 보다 양호한 내약품성을 나타낸다는 관점에서 바람직하다. 특히, 타이타늄다이아아이스프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트), 타이타늄테트라(n-뷰톡사이드), 및 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄이 바람직하다.

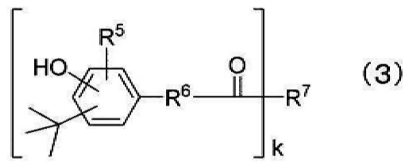
[0923] 유기 타이타늄 화합물을 배합하는 경우, 그 배합량은, 특정 수치 100질량부에 대하여, 0.05~10질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2질량부이다. 배합량이 0.05질량부 이상인 경우, 얻어지는 경화 패턴에 양호한 내열성 및 내약품성이 보다 효과적으로 발현되고, 한편 10질량부 이하인 경우, 조성물의 보존 안정성이 보다 우수하다.

[0924] [산화 방지제]

[0925] 본 발명의 조성물은, 산화 방지제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서 산화 방지제를 함유함으로써, 경화 후의 막의 신도 특성이나, 금속 재료와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 산화 방지제로서는, 페놀 화합물, 아인산 에스터 화합물, 싸이오에터 화합물 등을 들 수 있다. 페놀 화합물로서는, 페놀계 산화 방지제로서 알려진 임의의 페놀 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 페놀 화합물로서는, 힌더드 페놀 화합물을 들 수 있다. 페놀성 하이드록시기에 인접하는 부위(오쏘위)에 치환기를 갖는 화합물이 바람직하다. 상술한 치환기로서는 탄소수 1~22의 치환 또는 무치환의 알킬기가 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 동일 분자 내에 페놀기와 아인산 에스터기를 갖는 화합물도 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 인계 산화 방지제도 적합하게 사용할 수 있다. 인계 산화 방지제로서는 트리스[2-[(2,4,8,10-테트라키스(1,1-다이메틸에틸)다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-6-일)옥시]에틸]아민, 트리스[2-[(4,6,9,11-테트라-tert-뷰틸다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-2-일)옥시]에틸]아민, 아인산 에틸비스(2,4-다이-tert-뷰틸-6-메틸페닐) 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 시판품으로서, 예를 들면, 아데카스타브 AO-20, 아데카스타브 AO-30, 아데카스타브 AO-40, 아데카스타브 AO-50, 아데카스타브 AO-50F, 아데카스타브 AO-60, 아데카스타브 AO-60G, 아데카스타브 AO-80, 아데카스타브 AO-330(이상, (주)ADEKA제) 등을 들 수 있다. 또, 산화 방지제는, 일본 특허공보 제6268967호의 단락 번호 0023~0048에 기재된 화합물을 사용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 본 발명의 조성물은, 필요에 따라, 잠재(潛在) 산화 방지제를 함유해도 된다. 잠재 산화 방지제로서는, 산화 방지제로서 기능하는 부위가 보호기로 보호된 화합물로서, 100~250℃에서 가열하거나, 또는 산/염기 촉매 존재하에서 80~200℃에서 가열함으로써 보호기가 탈리되어 산화 방지제로서 기능하는 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제로서는, 국제 공개공보 제2014/021023호, 국제 공개공보 제2017/030005호, 일본 공개특허공보 2017-008219호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 잠재 산화 방지제의 시판품으로서, 아데카 아클즈 GPA-5001((주)ADEKA제) 등을 들 수 있다.

[0926] 바람직한 산화 방지제의 예로서는, 2,2-싸이오비스(4-메틸-6-t-뷰틸페놀), 2,6-다이-t-뷰틸페놀 및 식 (3)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0927] [화학식 47]



[0928]

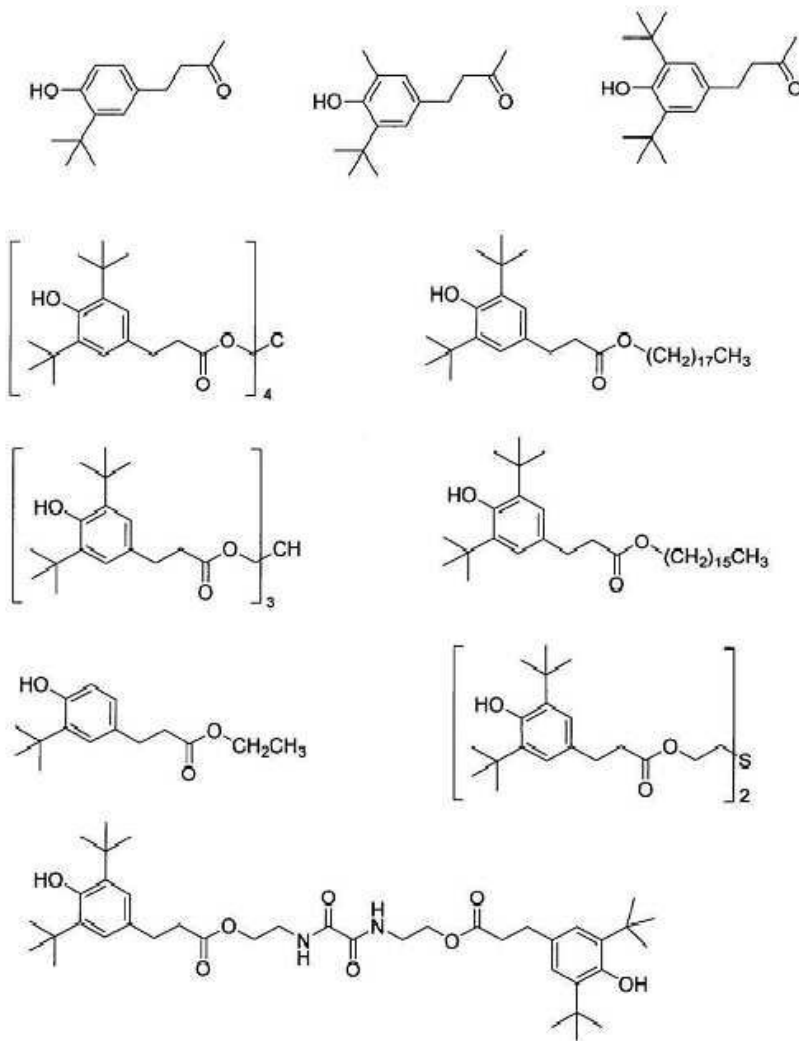
[0929] 일반식 (3) 중, R^5 는 수소 원자 또는 탄소수 2 이상(바람직하게는 탄소수 2~10)의 알킬기를 나타내고, R^6 은 탄소수 2 이상(바람직하게는 탄소수 2~10)의 알킬렌기를 나타낸다. R^7 은, 탄소수 2 이상(바람직하게는 탄소수 2~10)의 알킬렌기, 산소 원자, 및 질소 원자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 1~4가의 유기기를 나타낸다. k 는 1~4의 정수를 나타낸다.

[0930] 식 (3)으로 나타나는 화합물은, 수지가 갖는 지방족기나 페놀성 수산기의 산화 열화를 억제한다. 또, 금속 재료에 대한 방청 작용에 의하여, 금속 산화를 억제할 수 있다.

[0931] 수지와 금속 재료에 동시에 작용할 수 있기 때문에, k 는 2~4의 정수가 보다 바람직하다. R^7 로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알킬에터기, 알킬실릴기, 알콕시실릴기, 아릴기, 아릴에터기, 카복실기, 카보닐기, 알릴기, 바이닐기, 복소환기, $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NHNH}-$, 그들을 조합한 것 등을 들 수 있으며, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 이 중에서도, 현상액에 대한 용해성이나 금속 밀착성의 점에서, 알킬에터기, $-\text{NH}-$ 를 갖는 것이 바람직하고, 수지와와의 상호 작용과 금속 착형성에 의한 금속 밀착성의 점에서 $-\text{NH}-$ 가 보다 바람직하다.

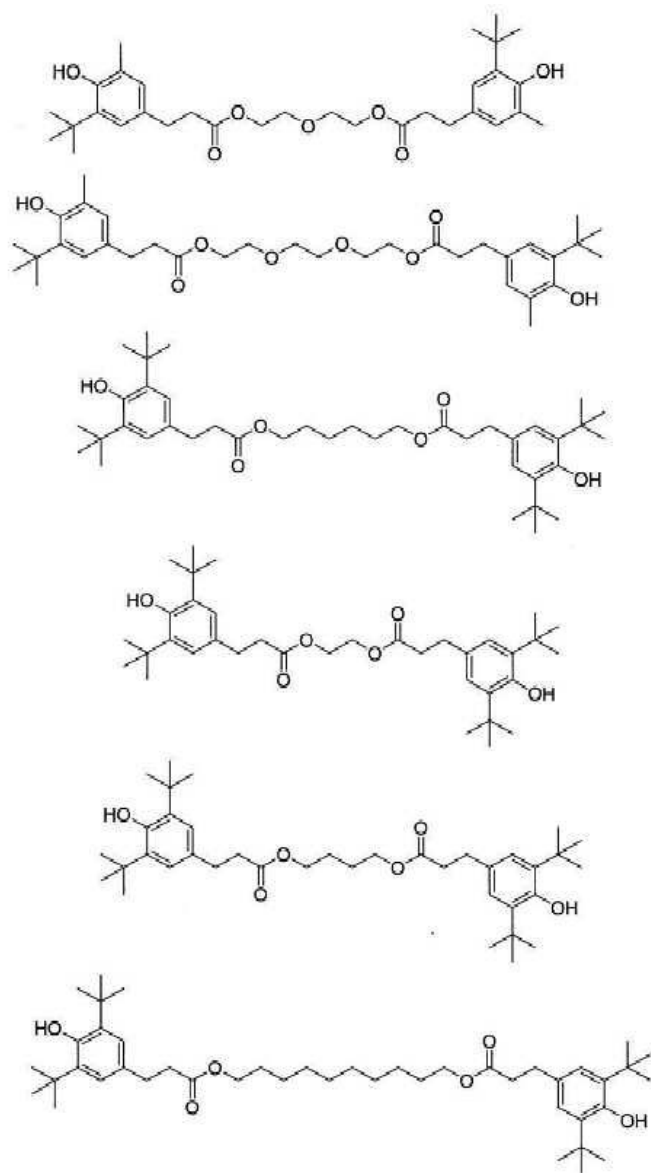
[0932] 일반식 (3)으로 나타나는 화합물은, 예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 하기 구조에 한정되지 않는다.

[0933] [화학식 48]



[0934]

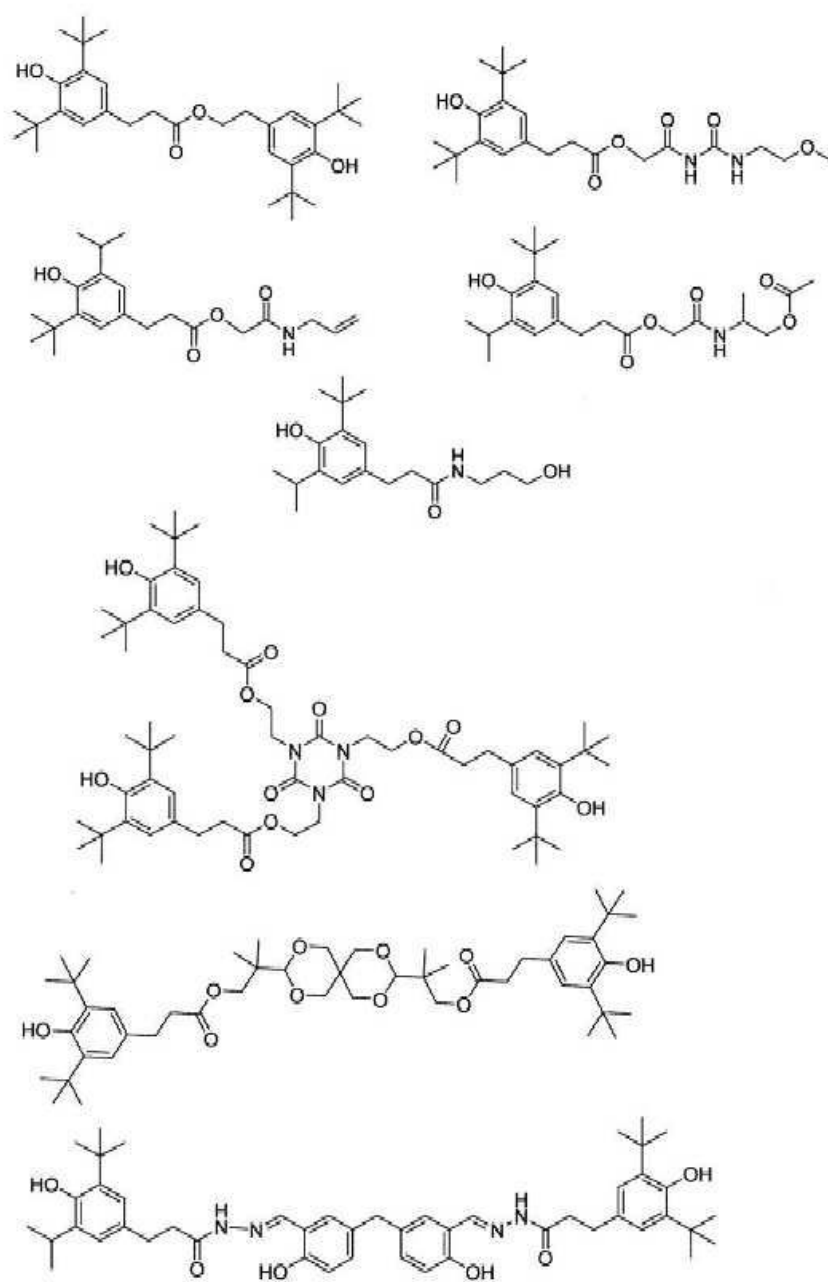
[0935] [화학식 49]



[0936]

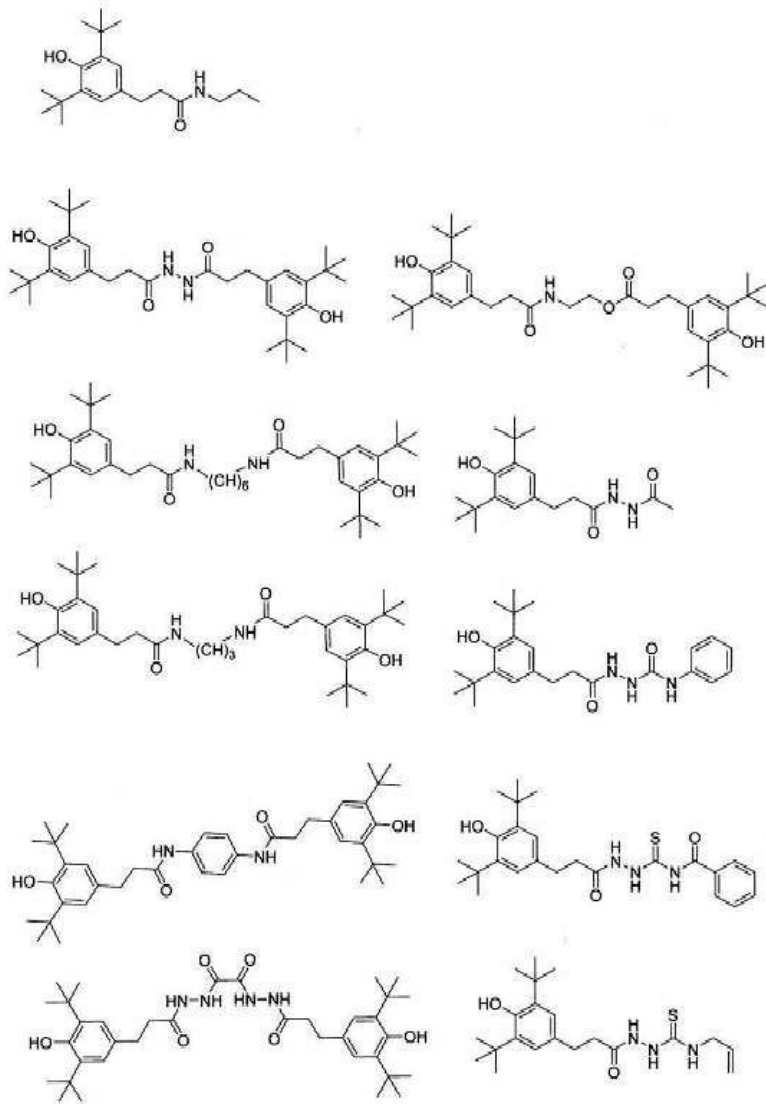
[0937]

[화학식 50]



[0938]

[0939] [화학식 51]



[0940]

[0941] 산화 방지제의 첨가량은, 특정 수지 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.5~5질량부가 보다 바람직하다. 첨가량을 0.1질량부 이상으로 함으로써, 고온 고습 환경하에 있어서도 신도 특성이나 금속 재료에 대한 밀착성 향상의 효과가 얻어지기 쉽고, 또 10질량부 이하로 함으로써, 예를 들면 감광제와의 상호 작용에 의하여, 수지 조성물의 감도가 향상된다. 산화 방지제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0942] [응집 방지제]

[0943] 본 실시형태의 수지 조성물은, 필요에 따라 응집 방지제를 함유해도 된다. 응집 방지제로서는, 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.

[0944] 본 발명에 있어서는, 응집 방지제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0945] 본 발명의 조성물은, 응집 방지제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 응집 방지제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0946] [페놀계 화합물]

[0947] 본 실시형태의 수지 조성물은, 필요에 따라 페놀계 화합물을 함유해도 된다. 페놀계 화합물로서는, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, 메틸렌트리스-FR-CR, BisRS-26X(이상, 상품명, 혼슈 가가쿠 고교(주)제),

BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-BIPC-F(이상, 상품명, 아사히 유키자이 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

- [0948] 본 발명에 있어서는, 페놀계 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0949] 본 발명의 조성물은, 페놀계 화합물을 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 페놀계 화합물의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0950] [다른 고분자 화합물]
- [0951] 다른 고분자 화합물로서는, 실록세인 수지, (메트)아크릴산을 공중합한 (메트)아크릴 폴리머, 노볼락 수지, 레졸 수지, 폴리하이드록시스타이렌 수지 및 그들의 공중합체 등을 들 수 있다. 다른 고분자 화합물은 메틸올기, 알콕시메틸기, 에폭시기 등의 가교기가 도입된 변성체여도 된다.
- [0952] 본 발명에 있어서는, 다른 고분자 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0953] 본 발명의 조성물은, 다른 고분자 화합물을 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 다른 고분자 화합물의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0954] <수지 조성물의 특성>
- [0955] 본 발명의 수지 조성물의 점도는, 수지 조성물의 고형분 농도에 의하여 조정할 수 있다. 도포막 두께의 관점에서, $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 바람직하고, $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 보다 바람직하며, $2,500\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 더 바람직하다. 상기 범위이면, 균일성이 높은 도포막을 얻는 것이 용이해진다. $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 이상이면, 예를 들면 재배선용 절연막으로서 필요해지는 막두께로 도포하는 것이 용이하고, $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 이하이면, 도포면상(狀)이 우수한 도막이 얻어진다.
- [0956] <수지 조성물의 함유 물질에 대한 제한>
- [0957] 본 발명의 수지 조성물의 함유율은, 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.
- [0958] 수분의 함유량을 유지하는 방법으로서, 보관 조건에 있어서의 습도의 조정, 보관 시의 수용 용기의 공극률 저감 등을 들 수 있다.
- [0959] 본 발명의 수지 조성물의 금속 함유량은, 절연성의 관점에서, 5질량ppm(parts per million) 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 금속으로서, 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.
- [0960] 또, 본 발명의 수지 조성물에 의도치 않게 포함되는 금속 불순물을 저감시키는 방법으로서, 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 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.
- [0961] 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.
- [0962] 할로젠 원자의 함유량을 조절하는 방법으로서, 이온 교환 처리 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0963] 본 발명의 수지 조성물의 수용 용기로서는 종래 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 또, 수용 용기로서는, 원재료나 본 발명의 수지 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6중 6층의 수지로 구성한 다층 보틀이나, 6층의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다.

- [0964] <수지 조성물의 경화물>
- [0965] 본 발명의 수지 조성물을 경화함으로써, 이 수지 조성물의 경화물을 얻을 수 있다.
- [0966] 본 발명의 경화물은, 본 발명의 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물이다.
- [0967] 수지 조성물의 경화는 가열에 의한 것이 바람직하고, 가열 온도가 120℃~400℃의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 140℃~380℃의 범위 내에 있는 것이 더 바람직하고, 170℃~350℃의 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다. 수지 조성물의 경화물의 형태는, 특별히 한정되지 않으며, 필름상, 봉상, 구상, 펠릿상 등, 용도에 맞추어 선택할 수 있다. 본 발명에 있어서, 이 경화물은, 필름상인 것이 바람직하다. 또, 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. 이 경화물(경화물로 이루어지는 막)의 막두께는, 0.5μm 이상 150μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0968] 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, 하기의 식으로부터 산출할 수 있다.
- [0969] 수축률[%]=100-(경화 후의 체적÷경화 전의 체적)×100
- [0970] <수지 조성물의 경화물의 특성>
- [0971] 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.
- [0972] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 파단 신도는, 30% 이상이 바람직하고, 40% 이상이 보다 바람직하며, 50% 이상이 더 바람직하다.
- [0973] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도(Tg)는, 180℃ 이상인 것이 바람직하고, 210℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 230℃ 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0974] (접합체의 제조 방법)
- [0975] 본 발명의 접합체의 제조 방법은, 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 A를 준비하는 공정, 상기 기판 A의 상기 배선 단자를 구비하는 면 상에 폴리이미드 함유부를 형성하는 폴리이미드 함유부 형성 공정, 배선 단자를 구비하는 면을 갖는 기판 B를 준비하는 공정, 및, 상기 기판 A의 폴리이미드 함유부를 갖는 면과 상기 기판 B에 있어서의 상기 배선 단자를 구비하는 면을 접합하는 접합 공정을 포함하고, 상기 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가, 상기 접합 공정에 있어서의 접합 온도보다 낮은 온도이다.
- [0976] 본 발명의 접합체의 제조 방법에 있어서의 기판 A, 기판 B 및 각 공정의 상세는, 상술한 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법에 있어서의 기판 A, 기판 B 및 각 공정의 상세와 동일하며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0977] (접합체)
- [0978] 본 발명의 접합체는, 본 발명의 접합체의 제조 방법에 의하여 얻어지는 접합체이다.
- [0979] 접합체의 바람직한 양태는, 상술한 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물이 이용되는 접합체의 제조 방법에 있어서의 접합체의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0980] 실시예
- [0981] 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.
- [0982] <합성예 1; 폴리머 P-1의 합성>
- [0983] 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물(ODPA) 7.76g(25밀리몰) 및 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물 6.23g(25밀리몰)을 반응 용기에 넣고, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 13.4g 및 γ-뷰티로락톤 100mL를 더했다. 실온하에서 교반하면서, 피리딘 7.91g을 더함으로써, 반응 혼합물을 얻었다. 반응에 의한 발열의 종료 후, 실온

까지 방랭하고, 16시간 더 정치했다.

[0984] 다음으로, 방랭하에 있어서, 반응 혼합물에, 다이사이클로헥실카보다이미드(DCC) 20.6g(99.9밀리몰)을 γ -뷰티로락톤 30mL에 용해한 용액을, 교반하면서 40분 동안 더했다. 계속해서, 4,4'-다이아미노다이페닐에터(DADPE) 9.3g(46밀리몰)을 γ -뷰티로락톤 350mL에 현탁한 현탁액을, 교반하면서 60분 동안 더했다.

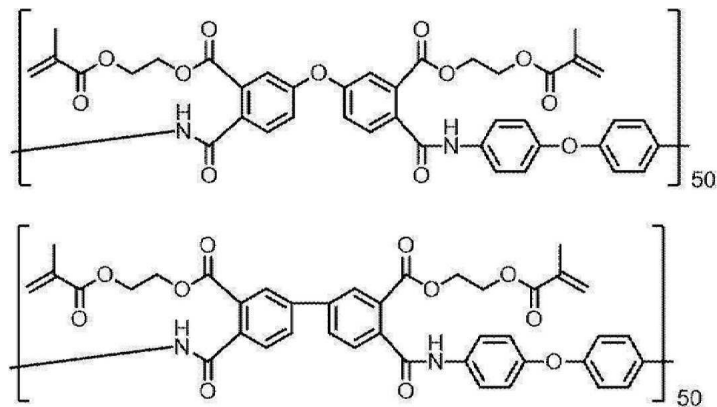
[0985] 또한 실온에서 2시간 교반한 후, 에틸알코올 3mL를 더하여 1시간 교반했다. 그 후, γ -뷰티로락톤 100mL를 더했다. 반응 혼합물에 발생한 침전물을, 여과에 의하여 제거하여, 반응액을 얻었다.

[0986] 얻어진 반응액을 3리터의 에틸알코올에 더하여, 조(粗) 폴리머로 이루어지는 침전물을 생성했다. 생성한 조 폴리머를 여과 채취하고, 테트라하이드로퓨란 200mL에 용해하여 조 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조 폴리머 용액을 3리터의 물에 적하하여 폴리머를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 채취한 후에 진공 건조함으로써, 분말상의 폴리머 P-1을 얻었다.

[0987] 이 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)을 측정한 결과, 23,000이었다.

[0988] 폴리머 P-1은 하기 구조의 수지이다. 괄호의 첨자는 각 반복 단위의 몰비를 나타낸다.

[0989] [화학식 52]



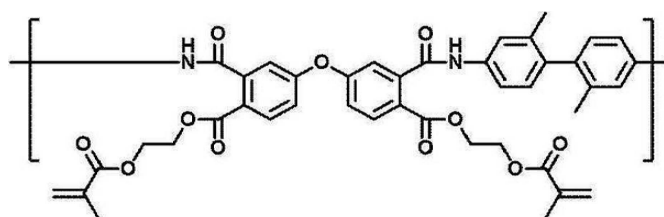
[0990]

[0991] <합성예 2; 폴리머 P-2의 합성>

[0992] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조한 것)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 100g의 다이글라임을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 반응 혼합물을 냉각하고, 16.12g(135.5밀리몰)의 SOCl_2 를 2시간 동안 더했다. 이어서, 100mL의 N-메틸피롤리돈에 12.74g(60.0밀리몰)의 2,2'-다이메틸바이페닐-4,4'-다이아민을 용해시킨 용액을, -5~0℃의 온도 범위로 조정하면서, 2시간 동안 반응 혼합물에 적하했다. 반응 혼합물을 0℃에서 1시간 반응시킨 후, 에탄올을 70g 더하고, 실온에서 1시간 교반했다. 이어서, 5리터의 수중에서 폴리이미드 전구체를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5,000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여 제거하고, 4리터의 수중에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 2일간 건조했다. 이 폴리이미드 전구체(폴리머 P-2)의 중량 평균 분자량은, 29,000이었다.

[0993] 폴리머 P-2는 하기 구조의 수지이다.

[0994] [화학식 53]



[0995]

[0996] <합성예 3; 폴리머 P-3의 합성>

[0997] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조한 것)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 100g의 다이글라임을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 반응 혼합물을 냉각하고, 16.12g(135.5밀리몰)의 SOCl_2 를 2시간 동안 더했다. 이어서, 100mL의 N-메틸피롤리돈에 12.74g(60.0밀리몰)의 2,2'-다이메틸바이페닐-4,4'-다이아민을 용해시킨 용액을, -5~0℃의 온도 범위로 조정하면서, 2시간 동안 반응 혼합물에 적하했다. 반응 혼합물을 0℃에서 1시간 반응시킨 후, 에탄올을 70g 더하고, 실온에서 1시간 교반했다. 이어서, 5리터의 수중에서 폴리이미드 전구체를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5,000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여 제거하고, 4리터의 수중에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 2일간 건조했다. 이 폴리이미드 전구체(폴리머 P-3)의 중량 평균 분자량은, 29,000이었다.

드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 100g의 다이글라이머를 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl_2 에 의하여 염소화한 후, 합성에 2와 동일하게 N-메틸피롤리돈에 4,4'-다이아미노다이페닐에터를 용해시킨 용액을, 반응 혼합물에 적하하고, 그 후 얻은 반응 혼합물을 정제, 건조했다. 이 폴리이미드 전구체(폴리머 P-3)의 중량 평균 분자량은, 18,000이었다.

폴리머 P-3은 하기 구조의 수지이다.

[화학식 54]

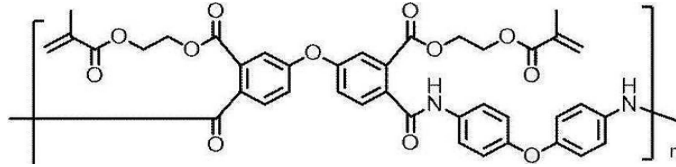


표 1에 기재와 같이 각 성분을 혼합하여, 균일한 용액으로 조제했다. 얻어진 용액을, 미세 구멍의 폭이 20 μm 인 필터를 통과시켜 압력 0.4MPa로, 가압 여과하여, 수지 조성물을 얻었다.

구체적으로는, 표에 기재된 성분의 함유량은, 표에 기재된 양(질량부)으로 했다. 또, 표 중, "-"의 기재는 해당하는 성분을 조성물이 함유하고 있지 않은 것을 나타내고 있다.

[표 1]

	조성물								
성분	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P-1	-	21.4	-	-	-	-	-	-	-
P-2	-	-	20.35	-	-	-	-	-	-
P-3	35.5	-	-	35.5	35.5	35.5	35.5	42.15	35.5
B-1	5.4	-	-	5.4	5.4	5.4	2.7	-	5.4
B-2	-	-	5	-	-	-	-	-	-
B-3	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-
B-4	-	-	6	-	-	-	2.7	-	-
C-1	1.3	-	-	1.3	-	0.6	1.3	-	1.3
C-2	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-
C-3	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-
C-4	-	-	1	-	-	-	-	-	-
C-5	-	-	-	-	1.3	0.7	-	-	-
D-1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
E-1	2.4	2.4	2.4	1.2	2.4	2.4	2.4	2.4	1.2
E-2	-	-	-	1.2	-	-	-	-	1.2
A-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05
A-2	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-
G-1	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	-
G-2	-	-	-	-	-	-	-	-	4.4
H-1	10.7	-	-	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
H-2	-	14.9	14.9	-	-	-	-	-	-
H-3	-	44.6	44.6	-	-	-	-	-	-
H-4	39.6	-	-	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6

표에 기재된 약어의 상세는 하기와 같다.

[수지]

· P-1~P-3: 상기에서 합성한 P-1~P-3

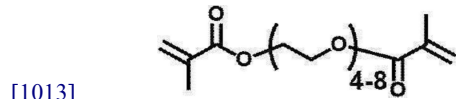
[중합성 화합물]

· B-1: 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트(Arkema사제)

· B-2: 라이트 아크릴레이트 DCP-A(교에이샤 가가쿠제)

[1011] · B-3: 하기 구조의 화합물, 괄호의 첨자는 반복수를 나타낸다.

[1012] [화학식 55]



[1014] · B-4: NK 에스터 A-TMMT(신나카무라 가가쿠제)

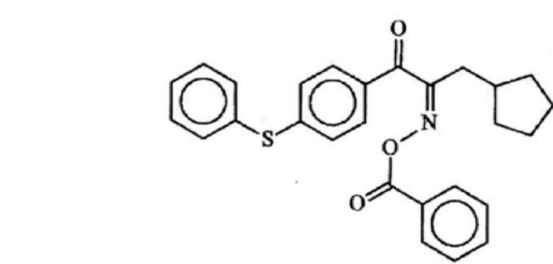
[1015] [개시제]

[1016] · C-1: Irgacure OXE-01(BASF사제)

[1017] · C-2: 퍼큐밀 D(니치유사제)

[1018] · C-3: 하기 구조의 개시제

[1019] [화학식 56]



[1020]

[1021] · C-4: IRGACURE OXE 02(BASF사제)

[1022] · C-5: IRGACURE 784(BASF사제)

[1023] [금속 접착성 개량제]

[1024] · D-1: N-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]말레인아마이드산

[1025] [마이그레이션 억제제]

[1026] · E-1: 5-아미노테트라졸

[1027] · E-2: 1H-Tetrazole

[1028] [중합 금지제]

[1029] · A-1: 4MeHQ(4-메톡시페놀)

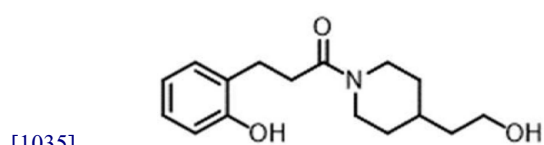
[1030] · A-2: TEMPO(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실)

[1031] [염기 발생제]

[1032] · G-1: 1-[4-(2-하이드록시에틸)-1-피페리딘]-3-(2-하이드록시페닐)-1-프로판온

[1033] · G-2: 하기 화합물

[1034] [화학식 57]



[1035]

[1036] [용제]

[1037] · H-1: GBL(γ-뷰티로락톤)

- [1038] · H-2: EL(락트산 에틸)
- [1039] · H-3: NMP(N-메틸피롤리돈)
- [1040] · H-4: DMSO(다이메틸설폭사이드)
- [1041] <기판의 제작>
- [1042] 도금에서 이하의 사이즈, 금속종을 갖는 필러 기판을 제작했다.
- [1043] a) 피치; 25 μm , 구리 필러 직경; 10 μm , 구리 필러 높이; 10 μm
- [1044] b) 피치; 45 μm , 구리/주석 필러 직경; 20 μm , 구리/주석 필러 높이; 2/8 μmm , 실리콘 웨이퍼, 구리, 주석이 이 순서대로 형성되어 있다.
- [1045] c) 피치; 45 μm , 구리 필러 직경; 20 μm , 구리 필러 높이; 10 μm
- [1046] d) 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 두께 5 μm 의 SiO_2 막을 CVD(chemical vapor deposition)로 형성하고, 포토리소그래피 및 드라이 에칭에 의하여 피치 45 μm , 직경 20 μm 의 홀 패턴을 정사각형 배열로 형성했다. 홀 패턴을 형성한 면에 대하여 타이타늄 및 구리의 박층을 CVD로 순서대로 형성한 후, 도금에 의하여 홀 패턴 내에 구리를 충전했다. 그 후, 패턴 내에 구리가 충전된 SiO_2 막을 내부의 구리와 함께 두께 3 μm 가 될 때까지 CMP에 의하여 연마했다.
- [1047] 제작한 필러 기판의 상세를 이하에 설명한다.
- [1048] 도 6의 (a)는 상기 a) 및 c)의 개략 단면도이다.
- [1049] 도 6의 (a)에 있어서, 10은 기판을, 12는 구리에 의하여 형성된 배선 단자(필러)를 각각 나타낸다.
- [1050] 도 6의 (a) 중, 각 필러에 있어서의 필러의 직경 d의 산술 평균값이 필러 직경이며, a)에 있어서는 10 μm , c)에 있어서는 20 μm 이다.
- [1051] 도 6의 (a) 중, 각 필러에 있어서의 필러의 간격 p의 산술 평균값이 피치이며, a)에 있어서는 10 μm , c)에 있어서는 20 μm 이다.
- [1052] 도 6의 (a) 중, 각 필러에 있어서의 필러의 높이 h의 산술 평균값이 필러 높이이며, a)에 있어서는 10 μm , c)에 있어서는 10 μm 이다.
- [1053] 도 6의 (b)는 상기 b)의 개략 단면도이다.
- [1054] 도 6의 (b)에 있어서, 10은 기판을, 12는 배선 단자를 나타내고 있으며, 배선 단자(12)는 주석에 의하여 형성된 필러(도통로)(14), 구리에 의하여 형성된 필러(전극)(16)로 형성되어 있다.
- [1055] 도 6의 (b) 중, 각 필러에 있어서의 필러의 직경 d의 산술 평균값이 필러 직경이며, b)에 있어서는 20 μm 이다.
- [1056] 도 6의 (b) 중, 각 필러에 있어서의 필러의 간격 p의 산술 평균값이 피치이며, b)에 있어서는 45 μm 이다.
- [1057] 도 6의 (b) 중, 각 필러에 있어서의 도통로의 높이(h1)의 산술 평균값이 주석 필러 높이이며, b)에 있어서는 8 μm 이다.
- [1058] 도 6의 (b) 중, 각 필러에 있어서의 전극의 높이(h2)의 산술 평균값이 구리 필러 높이이며, b)에 있어서는 2 μm 이다.
- [1059] <기판/기판 적층체(접합체)의 제작(실시예 1~14, 16, 19)>
- [1060] 후술하는 표에 기재된 각 조성물을 a), b), c)의 각 기판에, 15 μm 막두께가 되도록 도포하고, 100℃에서 5분간 베이킹했다. 또한 표의 "성막 온도", "성막 시간"의 란에 기재된 온도, 시간의 조건에서 추가 베이킹하여, 폴리이미드 함유부를 얻었다. 그 후 DISCO제 Surface planer DAS8920를 이용하여 표면을 잔막 5 μm 가 되도록 커팅함으로써 폴리이미드 함유부의 표면의 평탄화를 행했다. 평탄화를 행한 기판은 각 2장(표의 기판 A, 기판 B) 제작하고, 표에 기재한 조합으로, EVG사제 본더 540으로 기판끼리의 접합을 실시했다. 표의 "접합"의 란에 기판·기판과 표에 기재된 예에 있어서는, 기판끼리를 접합시켰다. 기판·칩이라고 기재된 예에 있어서는, 기판 중 일방을 다이싱하여 제작한 한 변이 10mm인 정사각형의 칩을 준비하여, 상기 칩과 기판을 접착시켰다. 접합 온도는 표의 "접합 온도"의 란에 기재된 온도로 하여, 표에 기재된 "접합 온도", "접합 시간", "가압력", 분위기압: 1

$\times 10^{-3}$ mbar의 조건에서 접합을 실시하여, 기관 적층체(접합체)를 얻었다. 1mbar은 100Pa이다. 또, 1N은 0.102kg이다.

[1061] <기관/기관 적층체(접합체)의 제작(실시예 15)>

[1062] 실시예 15에서는, 평탄화를 행한 기관을 각 2장(표의 기관 A 및 기관 B) 제작한 후에, 기관 B만을 조성물 도포면에 RAD3510F/12(LINTEC사제)로 표면에 보호 테이프를 첩부했다. 그 후, 기관 B에 대하여 DFG8560(DISCO사제)을 이용하여, 이면(조성물 도포면과는 반대 측의 면) 연마를 행하고, 웨이퍼 두께를 150 μ m까지 막화 후에, EVG사제 본더 540으로 기관끼리의 접합을 실시한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 평가를 실시했다.

[1063] <기관/기관 적층체(접합체)의 제작(실시예 17)>

[1064] 실시예 17에서는, 기관 B에 조성물 4를 이용하고, 또한 10 μ m 막두께가 되도록 도포한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 기관 제작 및 평가를 실시했다.

[1065] <기관/기관 적층체(접합체)의 제작(실시예 18)>

[1066] 실시예 18에서는, 기관 B로서 기관 d)를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 기관 제작 및 평가를 실시했다.

[1067] <기관/기관 적층체(접합체)의 제작(실시예 20)>

[1068] 실시예 20에서는, 기관 B를 70℃에서 예열하고 나서, 70℃인 상태로 접합을 개시한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 기관 제작 및 평가를 실시했다.

[1069] <최대 박리 항력의 평가>

[1070] 얻어진 각 기관 적층체를 다이싱기를 이용하여 7mm $\times$ 7mm의 사이즈로 컷팅하고, XYZTEC사제 condor Sigma 다이테스터를 이용하여, 웨어 톨을 이용하여 7mm $\times$ 7mm의 사이즈의 최대 박리 항력(kg/cm²)을 측정했다. 1수준에 대하여 5개의 시험편을 제작하고, 각 5회의 측정을 행하여, 그 산술 평균값을 채용했다. 최대 박리 항력은 하기의 3단계로 평가했다. 평가 결과는, 표의 "최대 박리 항력"의 란에 기재했다. 최대 박리 항력이 클수록, 접합체는 접착성이 우수하다고 할 수 있다.

[1071] A: 최대 박리 항력이 50kg/cm² 이상이였다.

[1072] B: 최대 박리 항력이 50kg/cm² 미만, 40kg/cm² 이상이였다.

[1073] C: 최대 박리 항력이 40kg/cm² 미만, 30kg/cm² 이상이였다.

[1074] D: 최대 박리 항력이 30kg/cm² 미만이었다.

[1075] <유리 전이 온도의 측정>

[1076] 각 기관 적층체에 있어서의 폴리이미드 함유부를 회수하고, 폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도(Tg)를 UBM사제 Rheogel E4000을 이용하여 측정했다. 측정 결과는, 표의 "유리 전이 온도"의 란에 기재했다.

[1077]

[표 2]

	기판 A	조성물	성막 온도	성막 시간	유리 전이 온도	기판 B	조성물	성막 온도	성막 시간	유리 전이 온도	접합	접합 온도	접합 시간	가압력	최대 박리 항력
실시예 1	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 2	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	A
실시예 3	c	조성물 3	375℃	1h	315℃	c	조성물 3	375℃	1h	315℃	기판-기판	380℃	5min	14kN	B
실시예 4	a	조성물 4	230℃	3h	223℃	a	조성물 4	230℃	3h	223℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 5	a	조성물 5	230℃	3h	243℃	a	조성물 5	230℃	3h	243℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 6	a	조성물 6	230℃	3h	233℃	a	조성물 6	230℃	3h	233℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 7	a	조성물 7	230℃	3h	232℃	a	조성물 7	230℃	3h	232℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 8	a	조성물 8	230℃	3h	225℃	a	조성물 8	230℃	3h	225℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 9	a	조성물 9	230℃	3h	225℃	a	조성물 9	230℃	3h	225℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 10	a	조성물 1	350℃	1h	243℃	a	조성물 1	350℃	1h	243℃	기판-기판	350℃	5min	14kN	A
실시예 11	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	기판-칩	380℃	5sec	5kg	B
실시예 12	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	기판-칩	380℃	5sec	20kg	A
실시예 13	a	조성물 5	230℃	3h	243℃	a	조성물 5	230℃	3h	243℃	기판-기판	380℃	5sec	20kg	A
실시예 14	a	조성물 5	350℃	1h	273℃	a	조성물 5	350℃	1h	273℃	기판-기판	380℃	5sec	20kg	B
실시예 15	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	a(표면 연마)	조성물 1	230℃	3h	223℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 16	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	a	조성물 4	230℃	3h	223℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 17	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	a	조성물 4	230℃	3h	223℃	기판-기판	300℃	5min	14kN	B
실시예 18	a	조성물 1	230℃	3h	223℃	d	-	-	-	-	기판-칩	380℃	5sec	20kg	A
실시예 19	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	기판-기판	230℃	5min	14kN	C
실시예 20	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	기판-기판	230℃	5min	14kN	B
비교예 1	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	기판-기판	190℃	5min	14kN	D
비교예 2	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	b	조성물 2	200℃	3h	200℃	기판-칩	190℃	5sec	5kg	D

[1078]

[1079]

상기 표의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 함유부 형성용 조성물을 이용함으로써, 최대 박리 항력이 큰 접합체가 얻어졌다.

[1080]

폴리이미드 함유부의 유리 전이 온도가 접합 온도보다 높은 비교예 1 및 비교예 2에 있어서는, 최대 박리 항력이 작은 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[1081]

1 기판 A(하지 기판, 도터 칩)

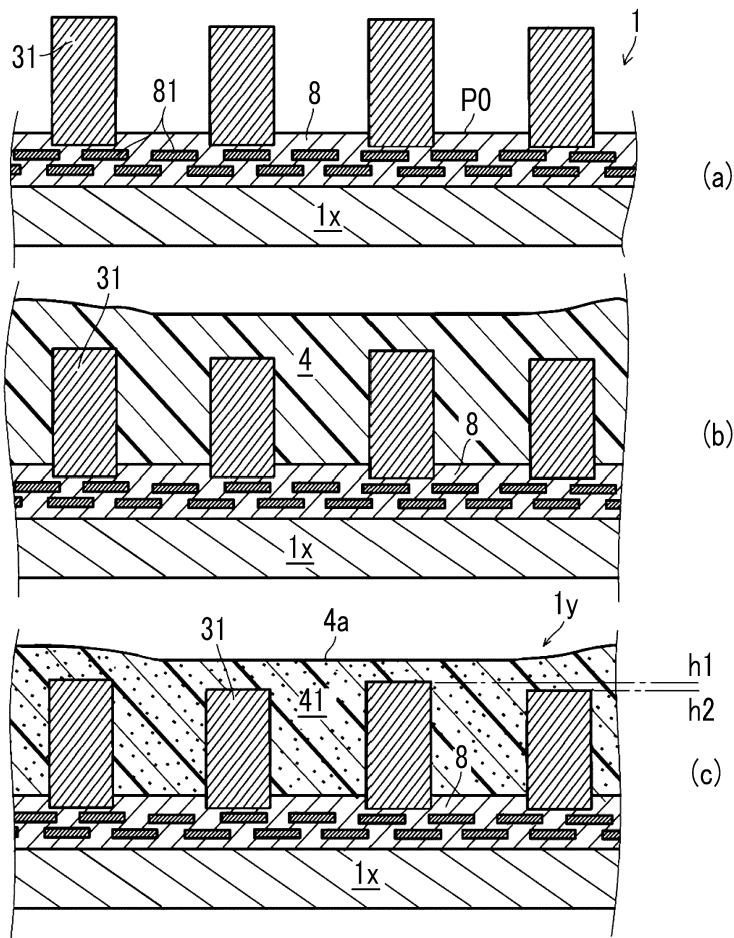
1x 실리콘 웨이퍼

1y 폴리이미드 함유부 배치 기판

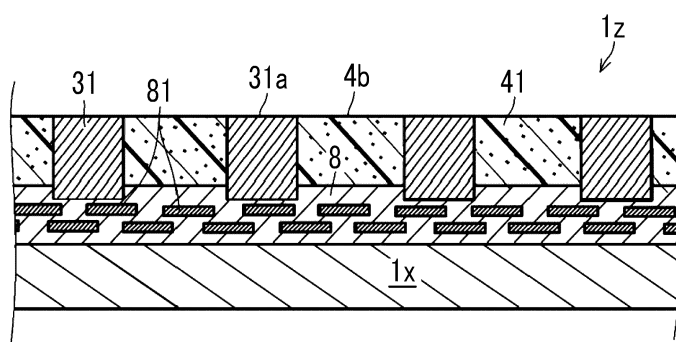
1z 적층체

2 기판 B(마더 칩)
 2a 기판 B에 있어서의 제2 폴리이미드 함유부의 표면
 2x 실리콘 웨이퍼
 2y 스루홀 전극
 31 전극(금속부)
 31a 전극의 선단
 32 전극(금속부)
 4 수지 조성물층
 4a 폴리이미드 함유부의 표면(평탄화 전)
 4b 폴리이미드 함유부의 표면(평탄화 후)
 41 폴리이미드 함유부
 42 제2 폴리이미드 함유부
 8 전자 회로 영역
 10 기판
 12 배선 단자 A
 14 도통로
 16 전극
 81 전자 회로
 90 반도체 디바이스
 91 본딩 필름
 93 뿔납 전극(범프)
 94 언더 필
 95 밀봉 수지
 96 와이어 본딩
 97a 기판 전극
 97b 와이어 본딩 패드
 98 베이스 기판
 99 뿔납 볼
 100 집합체
 101a~101d 반도체 소자
 101 집합체
 102b~102d 관통 전극
 103a~103e 금속 범프
 105 재배선층
 110, 110a, 110b 수지층
 115 절연층

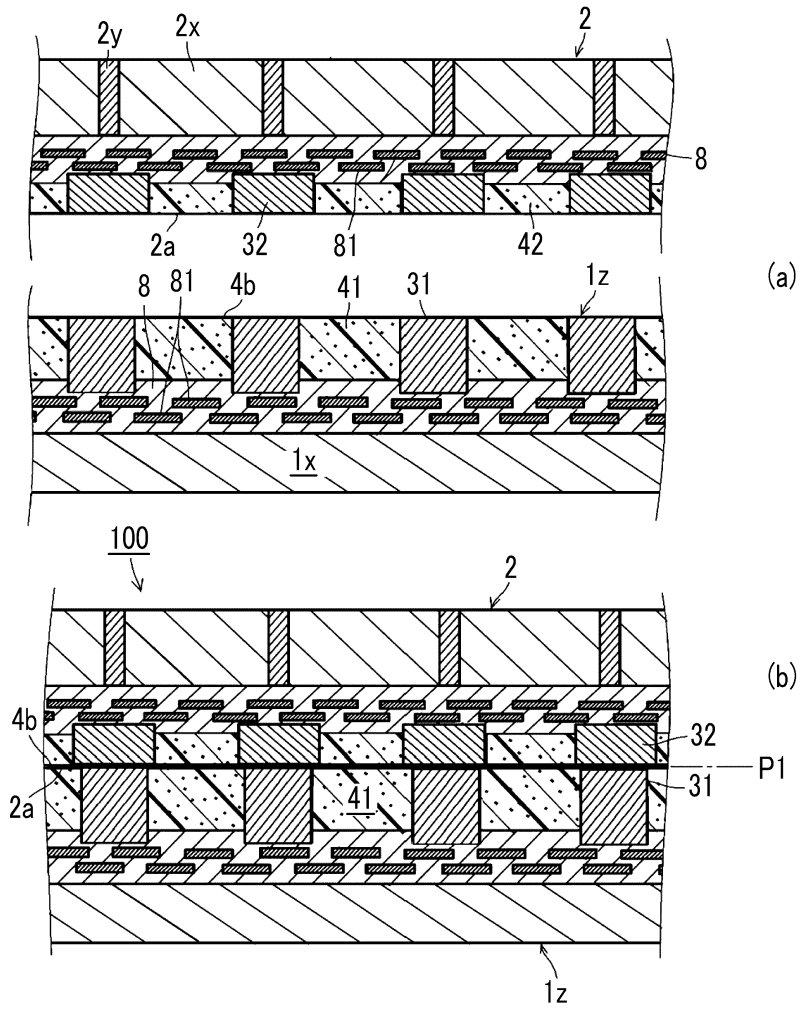
도면2



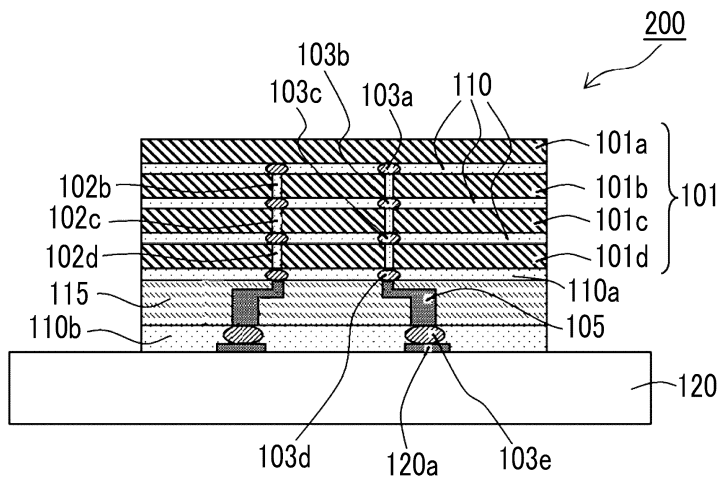
도면3



도면4



도면5



도면6

