



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0165403
(43) 공개일자 2024년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/022 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/022 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7034614
(22) 출원일자(국제) 2023년03월16일
심사청구일자 2024년10월17일
(85) 번역문제출일자 2024년10월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/010281
(87) 국제공개번호 WO 2023/182136
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-048073 2022년03월24일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 베이크라이트 가부시키가이샤
일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5
방 8고
(72) 발명자
다카하시, 도요세이
일본 1400002 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와
2쵸메 5방 8고 스미토모 베이크라이트 가부시키가
이샤 내
스즈키, 사키코
일본 1400002 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와
2쵸메 5방 8고 스미토모 베이크라이트 가부시키가
이샤 내
다카다, 와타루
일본 1400002 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와
2쵸메 5방 8고 스미토모 베이크라이트 가부시키가
이샤 내
(74) 대리인
양영준, 박보현

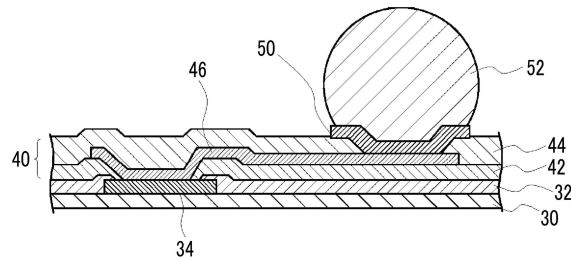
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 포지티브형 감광성 수지 조성물, 경화막, 및 반도체 장치

(57) 요약

반도체 장치의 재배선층에 이용되는 포지티브형 감광성 수지 조성물로서, 당해 감광성 수지 조성물은, (A) 바이페놀 구조를 갖는 페놀 수지, (B) 가교제, 및 (C) 감광제를 포함하고, 당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 인장 파단 강도는, 100MPa 이상인, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

대표도



100

(52) CPC특허분류

G03F 7/0395 (2013.01)

H01L 21/768 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

반도체 장치의 재배선층에 이용되는 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

당해 감광성 수지 조성물은,

(A) 바이페놀 구조를 갖는 페놀 수지,

(B) 가교제, 및

(C) 감광제를 포함하고,

당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 인장 파단 강도는, 100MPa 이상인, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 인장 신장률은, 20% 이상인, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도는, 200℃ 이상 300℃ 이하인, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

상기 (A) 바이페놀 구조를 갖는 페놀 수지의 중량 평균 분자량은, 12,000 이상 500,000 이하인, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

상기 (B) 가교제는, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글라이콜우릴을 포함하는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

(D) 유연성 에폭시 수지를 더 포함하는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 6에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

상기 (D) 유연성 에폭시 수지는, 탄소수 4 이상의 에터 결합을 갖는 알킬렌 구조를 갖는 에폭시 수지인, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

(E) 밀착 조제를 더 포함하는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,

상기 (C) 감광제는, 열산발생제 혹은 광산발생제, 또는 이들의 조합을 포함하는, 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화막.

청구항 11

반도체 소자와,

상기 반도체 소자의 표면 상에 마련된 재배선층을 구비하는 반도체 장치로서,

상기 재배선층 중의 절연층이, 청구항 10에 기재된 경화막으로 구성되는, 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 그 경화막, 및 당해 경화막을 절연층으로서 구비하는 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기·전자 분야에 있어서는, 절연층 등의 경화막을 형성하기 위하여, 열경화성 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물이 이용되는 경우가 있다. 그 때문에, 열경화성 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물이 지금까지 검토되어 오고 있다. 열경화성 수지를 포함하는 감광성 수지 조성물에 의하여, 재배선층 중의 절연막이나, 재배선층 이외의 부분의 절연막을 형성하는 것이 알려져 있다.

[0003] 일례로서, 특허문헌 1에는, 알칼리 수용액 가용성 수지, 가교제, 광중합 개시제 및 특정 일반식으로 나타나는 에폭시 수지(열경화성 수지)를 함유하는 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 1에는, 이 감광성 수지 조성물의 광감도는 양호하다고 기재되어 있다. 또, 특허문헌 1에는, 이 감광성 수지 조성물에 의하여 형성된 막은, 굴곡성, 밀착성, 연필 경도, 내용제성, 내산성, 내열성, 내금도금성 등이 우수하다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2016-80871호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 전자 디바이스의 고도화·복잡화에 따라, 전자 디바이스에는 종래 이상의 신뢰성이 요구되도록 되어 오고 있다. 그 때문에, 경화막의 개량 및 이 경화막을 형성하기 위한 감광성 수지 조성물의 개량에 의하여, 전자 디바이스의 신뢰성을 향상시키는 것이 요구되고 있다. 또, 최근, 반도체 칩에 대한 열대미지 저감을 위하여, 경화막을 형성할 때의 가열 온도를 비교적 낮게 하는 것(예를 들면, 200℃ 정도로 하는 것)이 요구되어 오고 있다.

[0006] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 포지티브형 감광성 수지 조성물에 있어서, 특정 페놀 수지와, 가교제와, 감광제를 조합하여 사용함으로써, 저온 경화성이면서, 경화물의 기계적 특성이 우수하고, 결과적으로 기판에 대한 밀착성이 우수한 수지막이 얻어지는 것을 알아내, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에 의하면,
- [0008] 반도체 장치의 재배선층에 이용되는 포지티브형 감광성 수지 조성물로서,
- [0009] 당해 감광성 수지 조성물은,
- [0010] (A) 바이페놀 구조를 갖는 페놀 수지,
- [0011] (B) 가교제, 및
- [0012] (C) 감광제를 포함하고,
- [0013] 당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 인장 파단 강도는, 100MPa 이상인, 포지티브형 감광성 수지 조성물이 제공된다.
- [0014] 또 본 발명에 의하면, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화막이 제공된다.
- [0015] 또한 본 발명에 의하면,
- [0016] 반도체 소자와,
- [0017] 상기 반도체 소자의 표면 상에 마련된 재배선층을 구비하는 반도체 장치로서,
- [0018] 상기 재배선층 중의 절연층이, 상기 경화막으로 구성되는, 반도체 장치가 제공된다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 의하면, 저온 경화성을 갖는 포지티브형 감광성 수지 조성물, 및 이것을 경화하여 얻어지는, 기계적 강도가 우수한 경화막이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 실시형태에 있어서의 반도체 장치의 구성예를 나타내는 단면도이다.

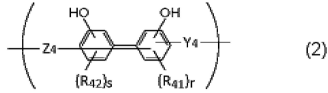
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 수치 범위의 "x~y"는 "x 이상 y 이하"를 나타내고, 하한값 x 및 상한값 y를 모두 포함한다. 예를 들면, "1~5질량%"란 "1질량% 이상 5질량% 이하"를 의미한다. 또, 이하의 도면에 있어서, 동일한 구성 요소에는 공통의 부호를 붙이고, 적절히 설명을 생략한다. 또, 도면은 개략도이며, 실제의 치수 비율과는 일치하고 있지 않다.
- [0022] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환인지 무치환인지를 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 치환기를 갖는 것의 양방을 포함하는 것이다. 예를 들면 "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.
- [0023] [포지티브형 감광성 수지 조성물]
- [0024] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 반도체 장치의 재배선층을 형성하기 위하여 이용되는 수지 재료이다. 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (A) 페놀 수지, (B) 가교제, 및 (C) 감광제를 포함하고,
- [0025] 페놀 수지 (A)는, 바이페놀 구조를 갖는 페놀 수지, 환언하면, 바이페닐형 페놀 수지이다.
- [0026] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 인장 파단 강도가, 100MPa 이상이다.
- [0027] 본 발명자는, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 저온 경화성을 향상시킴과 함께, 얻어지는 경화막의 기계적 강도를 개선하기 위하여 검토를 행했다. 그 결과, 포지티브형 감광성 수지 조성물이 특정 성분을 포함하는 구성으로 함으로써, 당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 인장 파단 강도가, 100MPa 이상이 되어, 따라서 상기 과제가 해결되는 것을 알아냈다.

[0028] 이하에, 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 이용되는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0029] (페놀 수지 (A))

[0030] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 페놀 수지로서, 바이페닐형 페놀 수지 (a1)을 포함한다. 바이페닐형 페놀 수지 (a1)로서는, 저온에서의 경화성 및 경화막의 신뢰성을 향상시키는 관점에서, 하기 식 (2)로 나타나는 바이페놀 골격을 갖는 구조 단위를 갖는 바이페닐형 페놀 수지가 바람직하다.



[0031]

[0032] 상기 식 (2) 중, R_{41} , 및 R_{42} 는, 각각 독립적으로, 수산기, 할로젠 원자, 카복실기, 탄소수 1~20의 포화 또는 불포화의 알킬기, 탄소수 1~20의 알킬에터기, 탄소수 3~20의 포화 또는 불포화의 지환식기, 또는 탄소수 6~20의 방향족 구조를 갖는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1개의 치환기이며, 이들은 에스터 결합, 에터 결합, 아마이드 결합, 카보닐 결합을 개재하여 결합하고 있어도 되고, r , 및 s 는, 각각 독립적으로, 0~3의 정수이며, Y_4 , 및 Z_4 는, 각각 독립적으로, 단결합, 또는 불포화 결합을 갖고 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족기, 탄소수 3~20의 지환식기, 및 탄소수 6~20의 방향족 구조를 갖는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되고, Z_4 는, 2개의 벤젠환 중 어느 일방에 결합한다.

[0033]

본 실시형태에 있어서, 바이페닐형 페놀 수지 (a1)의 중량 평균 분자량은, 200℃ 이하(예를 들면, 180℃)의 저온에서의 경화성을 향상시키는 관점에서, 12,000 이상이고, 바람직하게는, 15,000 이상이며, 보다 바람직하게는, 18,000 이상이고, 더 바람직하게는, 20,000 이상이다. 또, 바이페닐형 페놀 수지 (a1)의 중량 평균 분자량은, 적절한 용제 용해성을 유지하는 관점에서, 500,000 이하이며, 바람직하게는, 400,000 이하이고, 보다 바람직하게는, 300,000 이하이며, 더 바람직하게는, 200,000 이하이다.

[0034]

식 (2)로 나타나는 구조 단위를 갖는 바이페닐형 페놀 수지 (a1)은, 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2018-155938호의 기재된 방법을 이용하여 얻을 수 있다.

[0035]

본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의, 바이페닐형 페놀 수지 (a1)의 함유량은, 저온 경화 시의 경화성 향상의 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는 5질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 10질량% 이상이며, 더 바람직하게는, 15질량% 이상이다. 또, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 바이페닐형 페놀 수지 (a1)의 함유량은, 인성(靱性) 악화의 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 70질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 60질량% 이하이며, 더 바람직하게는, 50질량% 이하이다.

[0036]

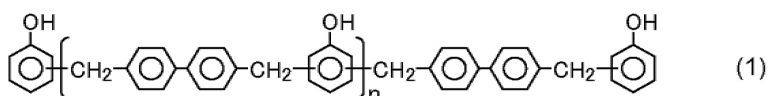
본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 저온에서의 경화성 및 경화막의 신뢰성을 향상시키는 관점에서, 상술한 바이페닐형 페놀 수지 (a1) 이외의 페놀 수지 (a2)를 더 포함해도 된다.

[0037]

페놀 수지 (a2)로서, 구체적으로는, 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 노볼락 수지, 페놀-바이페닐 노볼락 수지, 알릴화 노볼락형 페놀 수지, 자일릴렌 노볼락형 페놀 수지 등의 노볼락형 페놀 수지; 노볼락형 페놀 수지, 레졸형 페놀 수지, 크레졸 노볼락 수지 등의 페놀 화합물과 알데하이드 화합물의 반응물; 페놀아랄킬 수지 등의 페놀 화합물과 다이메탄올 화합물의 반응물을 들 수 있다.

[0038]

그중에서도, 페놀 수지 (a2)로서는, 저온 경화성의 수지 조성물을 얻는 관점에서, 이하의 식 (1)로 나타나는 구조를 갖는 수지인 것이 바람직하다.



[0039]

[0040] 상기 식 (1) 중, n 은, 저온에서의 경화성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 6 이상이고, 보다 바람직하게는 10 이상, 더 바람직하게는 14 이상이다.

[0041]

또, 용제 용해성의 관점에서, n 은, 바람직하게는 72 이하이며, 보다 바람직하게는 54 이하, 더 바람직하게는 36 이하이다.

- [0042] 바이페닐형 페놀 수지 (a2)의 중량 평균 분자량은, 저온에서의 경화성을 향상시키는 관점에서, 예를 들면, 500 이상이며, 바람직하게는, 2000 이상이고, 보다 바람직하게는, 3000 이상이며, 더 바람직하게는, 4000 이상이다. 또, 바이페닐형 페놀 수지 (a2)의 중량 평균 분자량은, 용제 용해성의 관점에서, 예를 들면, 50000 이하이며, 바람직하게는, 20000 이하이고, 보다 바람직하게는, 15000 이하이며, 더 바람직하게는, 10000 이하이다.
- [0043] 포지티브형 감광성 수지 조성물이 바이페닐형 페놀 수지 (a2)를 포함하는 경우, 그 함유량은, 저온 경화 시의 인성 향상의 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 5질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 10질량% 이상이며, 더 바람직하게는, 15질량부 이상이다. 또, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 바이페닐형 페놀 수지 (a2)의 함유량은, 얻어지는 경화막의 기계적 특성의 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 70질량부 이하이고, 보다 바람직하게는, 60질량부 이하이며, 더 바람직하게는, 50질량부 이하이다.
- [0044] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 페놀 수지 (a1) 및 (a2) 이외의 열경화성 수지를 포함해도 된다. 이와 같은 수지의 구체예로서, 상술한 바이페닐형 페놀 수지 이외의 페놀 수지, 하이드록시스타이렌 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리벤즈옥사졸 수지, 폴리이미드 수지, 환상 올레핀 수지를 들 수 있다.
- [0045] 또, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 페놀 수지 (A)의 함유량은, 저온에서의 경화성 및 경화막의 신뢰성을 향상시키는 관점에서, 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 30질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 45질량% 이상이며, 더 바람직하게는, 50질량% 이상이고, 보다 더 바람직하게는, 55질량% 이상이다. 또, 내약성이나 감광성을 향상시키는 관점에서, 감광성 수지 조성물 중의 성분 (A)의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 95질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 90질량% 이하이며, 더 바람직하게는, 85질량% 이하이다. 여기에서, 페놀 수지 (A)는, 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 이용되는 페놀 수지의 합계량이며, 페놀 수지 (A)는, 상술한 바이페닐형 페놀 수지 (a1), 및 필요에 따라 이용되는 페놀 수지 (a2)로 이루어진다.
- [0046] (가교제 (B))
- [0047] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 페놀 수지 (A)와 가교 반응할 수 있는 반응성기를 갖는 가교제 (B)를 포함한다. 이와 같은 가교제 (B)로서는, 2관능 이상의 요소 수지계 가교제 (b1)이 바람직하게 이용된다.
- [0048] 2관능 이상의 요소 수지계 가교제 (b1)로서는, 예를 들면, 2~4관능의 알콕시메틸화 글라이콜우릴 화합물을 들 수 있다. 알콕시메틸화 글라이콜우릴 화합물이란, 글라이콜우릴 화합물의 아미노기의 수소 원자가, 알콕시메틸올기로 치환된 화합물을 말한다. 알콕시메틸화 글라이콜우릴의 구체예로서는, 예를 들면, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글라이콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글라이콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(하이드록시메틸)글라이콜우릴, 1,3-비스(하이드록시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(부톡시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(메톡시메틸)요소, 1,3-비스(하이드록시메틸)-4,5-다이하이드록시-2-이미다졸린온, 및 1,3-비스(메톡시메틸)-4,5-다이메톡시-2-이미다졸린온 등을 들 수 있다.
- [0049] 가교제 (B)는, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 저온 경화성을 저해하지 않는 범위에서, 상술한 22관능 이상의 요소 수지계 가교제 (b1)에 더하여, 그 외의 가교제 (b2)를 포함해도 된다. 그 외의 가교제 (b2)로서는, 예를 들면, 1,2-벤젠다이메탄올, 1,3-벤젠다이메탄올, 1,4-벤젠다이메탄올(파라자일렌글라이콜), 1,3,5-벤젠트라이메탄올, 4,4'-바이페닐다이메탄올, 2,6-피리딘다이메탄올, 2,6-비스(하이드록시메틸)-p-크레졸, 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이알콕시메틸페놀) 등의 메틸올기를 갖는 화합물; 플로로글루사이드 등의 페놀류; 1,4-비스(메톡시메틸)벤젠, 1,3-비스(메톡시메틸)벤젠, 4,4'-비스(메톡시메틸)바이페닐, 3,4'-비스(메톡시메틸)바이페닐, 3,3'-비스(메톡시메틸)바이페닐, 2,6-나프탈렌다이카복실산 메틸, 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이메톡시메틸페놀) 등의 알콕시메틸기를 갖는 화합물; 헥사메틸올멜라민, 헥사부탄올멜라민 등으로 대표되는 메틸올멜라민 화합물; 헥사메톡시멜라민 등의 알콕시멜라민 화합물; 메틸올벤조구아나민 화합물, 다이메틸올에틸렌유레아 등의 메틸올유레아 화합물; 알킬화 요소 수지; 다이사이아노아닐린, 다이사이아노페놀, 사이아노페닐설폰산 등의 사이아노 화합물; 1,4-페닐렌다이아미노사이아네이트, 3,3'-다이메틸다이페닐메테인-4,4'-다이아미노사이아네이트 등의 아이소사이아네이트 화합물; 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 비스페놀 A 다이글리시딜에터, 아이소사이아누르산 트라이글리시딜, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 나프탈렌계 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락 수지형 에폭시 수지 등의 에폭시기 함유 화합물; N,N'-1,3-페닐렌다이말레이미드, N,N'-메틸렌다이말레이미드 등의 말레이미드 화합물 등을 들 수 있다.

[0050] 2관능 이상의 요소 수지계 가교제 (b1)의 함유량은, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 저온 경화 시의 인성 향상의 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 50질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 55질량% 이상이며, 더 바람직하게는, 60질량% 이상이다. 또, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 2관능 이상 요소 수지계 가교제 (b1)의 함유량은, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 저온 경화 시의 열기계 특성을 유지하는 관점에서, 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 90질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 85질량% 이하, 더 바람직하게는, 80질량% 이하이다.

[0051] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의, 가교제 (B)의 함유량은, 저온 경화 시의 인성 향상의 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 50질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 55질량% 이상이며, 더 바람직하게는, 60질량% 이상이다. 또, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 가교제 (B)의 함유량은, 저온 경화 시의 열기계 특성을 유지하는 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 90질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 85질량% 이하이며, 더 바람직하게는, 80질량% 이하이다. 여기에서, 가교제 (B)는, 상술한 2관능 이상의 요소 수지계 가교제 (b1), 및 필요에 따라 이용되는 그 외의 가교제 (b2)로 이루어진다.

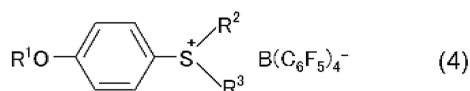
[0052] (감광제 (C))

[0053] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 경화막을 안정적으로 형성하는 관점에서, 감광제 (C)를 포함한다. 감광제 (C)는, 구체적으로는, 열에너지 또는 광에너지를 흡수함으로써 산을 발생하는 산발생제이다. 저온에서의 경화성 및 내약성을 향상시키는 관점에서, 감광제 (C)는, 열에너지에 의하여 산을 발생하는 열산발생제 (c1) 또는 광에너지에 의하여 산을 발생하는 광산발생제 (c2) 중 어느 하나, 또는 양방을 포함한다.

[0054] 열산발생제 (c1)로서는, 설포늄 화합물 또는 그 염이 바람직하게 이용된다.

[0055] 설포늄 화합물 또는 그 염은, 구체적으로는, 양이온부로서 설포늄 이온을 갖는 설포늄염이다. 이때, 설포늄 화합물 또는 그 염의 음이온부는, 구체적으로는, 붕화물 이온, 안티모니 이온, 인 이온 또는 트라이플루오로메테인설포산 이온 등의 설포산 이온이며, 저온에서의 반응 속도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 붕화물 이온 또는 안티모니 이온이고, 보다 바람직하게는 붕화물 이온이다. 이들 음이온은 치환기를 가져도 된다.

[0056] 설포늄 화합물 또는 그 염은, 바람직하게는 하기 식 (4)로 나타나는 설포늄염을 포함한다.



[0057]

[0058] 상기 일반식 (4) 중, R^1 은 수소 원자 또는 1가의 유기기이며, 저온에서의 반응성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 수소 원자 또는 아실기이고, 보다 바람직하게는 아실기이며, 더 바람직하게는 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$ -기이다.

[0059] R^2 는 1가의 유기기이고, 저온에서의 반응성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 쇠상 혹은 분기쇄를 갖는 탄화수소기 또는 치환기를 가져도 되는 벤질기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환되어도 되는 벤질기 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기이고, 더 바람직하게는 메틸기 또는 방향환부가 메틸기로 치환되어도 되는 벤질기이다.

[0060] R^3 은 1가의 유기기이고, 저온에서의 반응성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 쇠상 혹은 분기쇄를 갖는 탄화수소기이며, 보다 바람직하게는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 메틸기이다.

[0061] 열산발생제 (c1)의 다른 바람직한 예로서, 트라이페닐설포늄트라이플루오로메테인설포네이트 등의 트라이페닐설포늄염을 들 수 있다.

[0062] 광산발생제 (c2)로서는, 나프토퀴논다이아자이드 화합물, 다이아릴설포늄염, 트리아릴설포늄염, 다이알킬페닐설포늄염, 다이아릴아이오도늄염, 아릴다이아조늄염, 방향족 테트라카복실산 에스터, 방향족 설포산 에스터, 나이트로벤질에스터, 방향족 N-옥시이미드설포네이트, 방향족 설파마이드, 벤조퀴논다이아조설포산 에스터 등을 들 수 있다. 그중에서도 나프토퀴논다이아자이드 화합물인 것이 바람직하다.

[0063] 나프토퀴논다이아자이드 화합물로서는, 예를 들면, 트리스(4-하이드록시페닐)-1-에틸-4-아이소프로필벤젠의 나프토퀴논다이아자이드 부가물, 테트라하이드록시벤조페논의 나프토퀴논다이아자이드 부가물 등을 사용할 수 있

다. 여기에서, 나프토크논다이아자이드 부가물은, 예를 들면, o-퀴논다이아자이드설폰일 클로라이드류를, 하이드록시 화합물이나 아미노 화합물과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0064] 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 감광제 (C)의 함유량은, 저온에서의 경화성을 향상시키는 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 3질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 5질량% 이상이며, 더 바람직하게는, 8질량% 이상이다. 또, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 감광제 (C)의 함유량은, 신뢰성 저하를 억제하는 관점에서, 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 20질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 18질량% 이하이며, 더 바람직하게는 16질량% 이하이다. 여기에서, 감광제 (C)는, 열산발생제 (c1) 및/또는 광산발생제 (c2)로 이루어진다.

[0065] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 바람직하게는, 감광제 (C)로서, 상술한 열산발생제 (c1) 및 광산발생제 (c2)를 조합하여 포함한다. 이로써, 얻어지는 포지티브형 감광성 수지 조성물의 경화물의 기계적 강도가 개선된다. 감광성 수지 조성물이 열산발생제 (c1) 및 광산발생제 (c2)를 조합하여 포함하는 경우, 이들의 질량비로 환산한 배합 비율로서 나타나는 열산발생제 (c1):광산발생제 (c2)가, 예를 들면, 2:8~8:2이고, 바람직하게는, 3:7~7:3, 보다 바람직하게는, 4:6~6:4가 되는 양이다.

[0066] (유연성 에폭시 수지 (D))

[0067] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 유연성 에폭시 수지 (D)를 포함하는 것이 바람직하다. 이로써, 이 감광성 수지 조성물의 경화물은, 원하는 범위의 인장 파단 강도를 가질 수 있다. 유연성 에폭시 수지 (D)로서는, 탄소수 4 이상의 에터 결합을 갖는 알킬렌 구조를 갖는 에폭시 수지 (d1)이 바람직하게 이용된다.

[0068] 상기 유연성 에폭시 수지 (d1)은, 에폭시 수지의 일부 또는 전부가, 탄소 원자수 2~20의 알킬렌 구조 및 탄소 원자수 2~20의 에터 결합을 갖는 알킬렌 구조로부터 선택되는 유연 구조를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 이와 같은 유연성 에폭시 수지 (d1)의 예로서는, DIC Corporation사제 EXA-4850-150, EXA-4816, 및 EXA-4822(에터 결합을 갖는 알킬렌 구조를 함유하는 에폭시 수지); ADEKA사제 EP-4000S, EP-4000SS, EP-4003S, EP-4010S, 및 EP-4011S(에터 결합을 갖는 알킬렌 구조를 함유하는 에폭시 수지); 신니혼 리카사제 BEO-60E 및 BPO-20E(에터 결합을 갖는 알킬렌 구조를 함유하는 에폭시 수지); 미쓰비시 가가쿠사제 YX7105, YX7110, 및 YX7400(에터 결합을 갖는 알킬렌 구조를 함유하는 에폭시 수지), 및 YX7180(에터 결합을 갖는 알킬렌 구조를 함유하는 페녹시 수지) 등을 들 수 있다. 유연성 에폭시 수지 (d1)은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0069] 유연성 에폭시 수지 (d1)을 이용하는 경우, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 그 함유량은, 저온 경화 시의 인성 향상의 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 3질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 5질량% 이상, 더 바람직하게는, 10질량% 이상이다. 또, 저온 경화 시의 열기계 특성을 유지하는 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 유연성 에폭시 수지 (d1)의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 바람직하게는, 60질량% 이하이고, 보다 바람직하게는, 50질량% 이하이며, 더 바람직하게는, 40질량% 이하이다.

[0070] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 에폭시 수지 (d1) 이외의 다른 에폭시 수지 (d2)를 포함해도 된다. 다른 에폭시 수지 (d2)로서는, 비스페놀 A형 페녹시 수지, 비스페놀 F형 페녹시 수지, 비스페놀 S형 페녹시 수지, 비스페놀아세토펜논형 페녹시 수지, 노볼락형 페녹시 수지, 바이페닐형 페녹시 수지, 플루오렌형 페녹시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 페녹시 수지, 노보넨형 페녹시 수지, 나프탈렌형 페녹시 수지, 안트라센형 페녹시 수지, 아다만테인형 페녹시 수지, 터펜형 페녹시 수지, 및 트라이메틸사이클로헥세인형 페녹시 수지 등을 들 수 있다.

[0071] (밀착 조제(助劑) (E))

[0072] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 밀착 조제 (E)를 포함하는 것이 바람직하다. 이로써, 예를 들면 기관과의 밀착성을 보다 높일 수 있다.

[0073] 밀착 조제 (E)는, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 아미노기 함유 실레인 커플링제, 에폭시기 함유 실레인 커플링제, (메트)아크릴로일기 함유 실레인 커플링제, 머캅토기 함유 실레인 커플링제, 바이닐기 함유 실레인 커플링제, 유레이도기 함유 실레인 커플링제, 설파이드기 함유 실레인 커플링제 등의 실레인 커플링제를 이용할 수 있다.

- [0074] 실레인 커플링제를 이용하는 경우, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0075] 아미노기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, γ -아미노프로필메틸다이에톡시실레인, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필트라이메톡시실레인, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필메틸다이에톡시실레인, N- β (아미노에틸) γ -아미노프로필메틸다이에톡시실레인, N-페닐- γ -아미노-프로필트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0076] 에폭시기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 γ -글리시독시프로필트라이메톡시실레인, γ -글리시독시프로필메틸다이에톡시실레인, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, γ -글리시딜프로필트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0077] (메트)아크릴로일기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 γ -((메트)아크릴로일옥시프로필)트라이메톡시실레인, γ -((메트)아크릴로일옥시프로필)메틸다이에톡시실레인, γ -((메트)아크릴로일옥시프로필)메틸다이에톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0078] 머캅토기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0079] 바이닐기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 바이닐트리스(β -메톡시에톡시)실레인, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0080] 유레이도기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 3-유레이도프로필트라이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0081] 설파이드기 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 비스(3-(트라이메톡시실릴)프로필)다이설파이드, 비스(3-(트라이메톡시실릴)프로필)테트라설파이드 등을 들 수 있다.
- [0082] 산무수물 함유 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수물, 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수물, 3-다이메틸메톡시실릴프로필석신산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0083] 밀착 조제로서는, 실레인 커플링제뿐만 아니라, 타이타늄 커플링제나 지르코늄 커플링제 등도 들 수 있다.
- [0084] 밀착 조제가 이용되는 경우, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상의 밀착 조제가 병용되어도 된다.
- [0085] 밀착 조제가 이용되는 경우, 그 함유량은, 페놀 수지 (A) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.3~15질량부, 보다 바람직하게 0.4~12질량부, 더 바람직하게는 0.5~10질량부이다.
- [0086] (계면활성제)
- [0087] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 계면활성제를 포함할 수 있다. 계면활성제를 포함함으로써, 도공 시에 있어서의 젖음성을 향상시켜, 균일한 수지막 그리고 경화막을 얻을 수 있다. 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 알킬계 계면활성제, 및 아크릴계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0088] 계면활성제는, 불소 원자 및 규소 원자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 계면활성제를 포함하는 것이 바람직하다. 이로써, 균일한 수지막이 얻어지는 것(도포성의 향상)이나, 현상성의 향상에 더하여, 접착 강도의 향상에도 기여한다. 이와 같은 계면활성제로서는, 예를 들면, 불소 원자 및 규소 원자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 비이온계 계면활성제인 것이 바람직하다. 계면활성제로서 사용 가능한 시판품으로서는, 예를 들면, DIC 주식회사제의 "메가팩" 시리즈의, F-251, F-253, F-281, F-430, F-477, F-551, F-552, F-553, F-554, F-555, F-556, F-557, F-558, F-559, F-560, F-561, F-562, F-563, F-565, F-568, F-569, F-570, F-572, F-574, F-575, F-576, R-40, R-40-LM, R-41, R-94 등의, 불소를 함유하는 올리고머 구조의 계면활성제, 주식회사 네오스제의 프터젠트 250, 프터젠트 251 등의 불소 함유 비이온계 계면활성제, 위커·케미사제의 SILFOAM(등록 상표) 시리즈(예를 들면 SD 100 TS, SD 670, SD 850, SD 860, SD 882) 등의 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.
- [0089] 포지티브형 감광성 수지 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 감광성 수지 조성물은 1 또는 2 이상의 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0090] 감광성 수지 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 그 양은, 페놀 수지 (A) 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.001~1질량부, 바람직하게는 0.005~0.5질량부이다.
- [0091] (용제)

- [0092] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 바람직하게는 용제를 포함한다. 이로써, 단차 기관에 대하여 도포법에 의하여 감광성 수지막을 용이하게 형성할 수 있다. 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물이 용제를 포함하는 경우, 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 예를 들면 바니시상이다.
- [0093] 용제는, 통상, 유기 용제를 포함한다. 상술한 각 성분을 용해 또는 분산 가능하며, 또한, 각 구성 성분과 실질적으로 화학 반응하지 않는 것인 한, 유기 용제는 특별히 한정되지 않는다.
- [0094] 유기 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 프로필렌글라이콜메틸에틸에터, 프로필렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜1-모노메틸에터2-아세테이트, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 벤질알코올, 프로필렌카보네이트, 에틸렌글라이콜다이아세테이트, 프로필렌글라이콜다이아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 다이프로필렌글라이콜메틸-n-프로필에터, 아세트산 부틸, γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용되어도 되고 복수 조합하여 이용되어도 된다.
- [0095] 용제를 이용하는 경우는, 포지티브형 감광성 수지 조성물 중의 불휘발 성분의 농도가, 바람직하게는 30~75질량%, 보다 바람직하게는 35~70질량%가 되도록 이용된다. 이 범위로 함으로써, 각 성분을 충분히 용해 또는 분산시킬 수 있다. 또, 양호한 도포성을 담보할 수 있고, 나아가서는 스핀 코트 시의 평탄성의 양호화로도 이어진다. 또한, 불휘발 성분의 함유량을 조정함으로써, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 점도를 적절히 제어할 수 있다.
- [0096] (그 외 성분)
- [0097] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 상기의 성분에 더하여, 필요에 따라, 상기 기재된 성분 이외의 성분을 포함해도 된다. 그와 같은 성분으로서는, 예를 들면, 산화 방지제, 실리카 등의 충전제, 증감제, 필름화제 등을 들 수 있다.
- [0098] (포지티브형 감광성 수지 조성물의 특성)
- [0099] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 성분을 포함함으로써, 당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 180℃에서 경화하여 얻어지는 경화물의 인장 파단 강도를, 100MPa 이상으로 할 수 있다.
- [0100] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 경화막의 인장 파단 강도의 하한값은, 취성 파괴를 억제하는 관점에서, 100MPa 이상이며, 바람직하게는, 105MPa 이상이고, 보다 바람직하게는, 110MPa 이상이다. 또 경화막을 보다 안정적으로 얻는 관점에서, 경화막의 인장 파단 강도의 상한값은, 예를 들면, 200MPa 이하이며, 바람직하게는, 180MPa 이하이고, 보다 바람직하게는, 150MPa 이하이다.
- [0101] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 상기 성분을 포함함으로써, 이하의 조건 1에서 측정되는, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 경화막의 인장 신장률을, 20% 이상으로 할 수 있다.
- [0102] (조건 1)
- [0103] (i) 당해 포지티브형 감광성 수지 조성물을 200℃, 180분의 조건에서 경화하여 상기 경화막을 형성하고, 상기 경화막으로부터, 6.5mm×20mm×10 μ m 두께의 시료를 제작한다.
- [0104] (ii) JIS K7161에 근거하여, 23℃, 시험 속도 5mm/min의 조건에서 상기 시료의 인장 시험을 실시하여 상기 인장 신장률을 구한다.
- [0105] 본 실시형태의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 경화막의 인장 신장률의 하한값은, 취성 파괴를 억제하는 관점에서, 20% 이상이며, 바람직하게는, 25% 이상이고, 보다 바람직하게는, 30% 이상이며, 보다 더 바람직하게는, 40% 이상이다. 또 경화막을 보다 안정적으로 얻는 관점에서, 경화막의 인장 신장률의 상한값은, 100% 이하이며, 바람직하게는, 190% 이하이고, 보다 바람직하게는, 80% 이하이며, 더 바람직하게는, 70% 이하이다.
- [0106] 본 실시형태에 있어서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도(Tg)는, 내열성 향상의 관점에서, 바람직하게는, 200℃ 이상이며, 보다 바람직하게는, 220℃ 이상이다. 또, 취성 악화를 억제하는 관점에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 300℃ 이하이며, 보다 바람직하게는 280℃ 이하, 더 바람직하게는 260℃ 이하이다.
- [0107] 여기에서, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 경화물의 Tg는, 소정의 시험편(폭 3mm×길이 10mm×두께 0.005~0.015mm)에 대하여, 열기계 분석 장치(TMA)를 이용하여, 개시 온도 30℃, 측정 온도 범위 30~440℃, 승온 속도 10℃/min의 조건하에서 측정을 행한 결과로부터 산출된다.

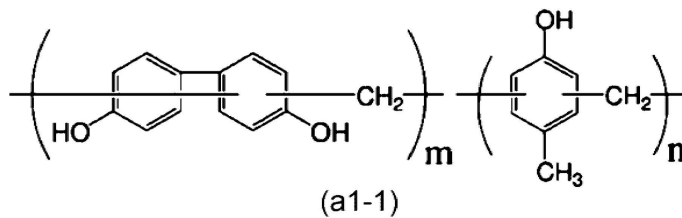
- [0108] [경화 수지막]
- [0109] 본 실시형태에 있어서의 감광성 수지 조성물을 경화함으로써 수지막이 얻어진다. 또, 본 실시형태에 있어서의 수지막은, 감광성 수지 조성물의 건조막 또는 경화막이다. 즉, 수지막은, 감광성 수지 조성물을 건조 또는 경화시켜 이루어지며, 바람직하게는 감광성 수지 조성물을 경화시켜 이루어진다.
- [0110] 이 수지막은, 예를 들면 영구막, 레지스트 등의 전자 장치용의 수지막을 형성하기 위하여 이용된다. 이들 중에서도, 저온에서 수지막이 얻어지는 관점, 우수한 가공성을 갖는 관점, 및 신뢰성이 우수한 수지막이 얻어지는 관점에서, 영구막을 형성하는 용도에 이용되는 것이 바람직하다.
- [0111] 본 실시형태에 의하면, 예를 들면, 감광성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 수지막에 대하여, 전자 장치 등을 제작하기 위하여 유용한 수지막으로 하는 데 있어서 요구되는, 가공성 또는 신뢰성이 우수한 막을 얻는 것도 가능해진다.
- [0112] 상기 영구막은, 감광성 수지 조성물에 대하여 프리베이크, 노광 및 현상을 행하여, 원하는 형상으로 패터닝한 후, 포스트베이크함으로써 경화시키는 것에 의하여 얻어진 수지막으로 구성된다. 영구막은, 버퍼 코트막 등의 전자 장치의 보호막, 재배선용 절연막 등의 층간막, 댐재(dam material) 등에 이용할 수 있다.
- [0113] 레지스트는, 예를 들면, 네거티브형 감광성 수지 조성물을 스핀 코트, 롤 코트, 플로 코트, 딥 코트, 스프레이 코트, 닥터 코트 등의 방법으로, 레지스트에 의하여 마스크되는 대상에 도공하고, 네거티브형 감광성 수지 조성물로부터 용매를 제거함으로써 얻어진 수지막으로 구성된다.
- [0114] 도 1은, 본 실시형태에 있어서의 수지막을 갖는 전자 장치의 구성예를 나타내는 단면도이다.
- [0115] 도 1에 나타난 전자 장치(100)는, 상기 수지막을 구비하는 전자 장치로 할 수 있다. 구체적으로는, 전자 장치(100) 중, 패시베이션막(32), 절연층(42) 및 절연층(44)으로 이루어지는 군 중 하나 이상을, 수지막으로 할 수 있다. 여기에서, 수지막은, 상술한 영구막인 것이 바람직하다.
- [0116] 전자 장치(100)는, 예를 들면 반도체 칩이다. 이 경우, 예를 들면 전자 장치(100)를, 범프(52)를 개재하여 배선 기판 상에 탑재함으로써 반도체 패키지가 얻어진다. 전자 장치(100)는, 트랜지스터 등의 반도체 소자가 마련된 반도체 기판과, 반도체 기판 상에 마련된 다층 배선층(도시하지 않는다.)을 구비하고 있다. 다층 배선층 중 최상층에는, 층간 절연막(30)과, 층간 절연막(30) 상에 마련된 최상층 배선(34)이 마련되어 있다. 최상층 배선(34)은, 예를 들면, 알루미늄 Al에 의하여 구성된다. 또, 층간 절연막(30) 상 및 최상층 배선(34) 상에는, 패시베이션막(32)이 마련되어 있다. 패시베이션막(32)의 일부에는, 최상층 배선(34)이 노출되는 개구가 마련되어 있다.
- [0117] 패시베이션막(32) 상에는, 재배선층(40)이 마련되어 있다. 재배선층(40)은, 패시베이션막(32) 상에 마련된 절연층(42)과, 절연층(42) 상에 마련된 재배선(46)과, 절연층(42) 상 및 재배선(46) 상에 마련된 절연층(44)을 갖는다. 절연층(42)에는, 최상층 배선(34)에 접속되는 개구가 형성되어 있다. 재배선(46)은, 절연층(42) 상 및 절연층(42)에 마련된 개구 내에 형성되어, 최상층 배선(34)에 접속되어 있다. 절연층(44)에는, 재배선(46)에 접속되는 개구가 마련되어 있다.
- [0118] 절연층(44)에 마련된 개구 내에는, 예를 들면 UBM(Under Bump Metallurgy)층(50)을 개재하여 범프(52)가 형성된다. 전자 장치(100)는, 예를 들면 범프(52)를 개재하여 배선 기판 등에 접속된다.
- [0119] 이상, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명했지만, 이들은 본 발명의 예시이며, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수도 있다.
- [0120] 실시예
- [0121] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의하여 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] (실시예 1~7, 비교예 1)
- [0123] 표 1에 기재된 배합으로 감광성 수지 조성물을 조제했다. 구체적으로는, 먼저, 표 1에 따라 배합된 각 성분을, 질소 분위기하에서 교반 혼합 후, 구멍 직경 0.2 μ m의 폴리에틸렌제 필터로 여과함으로써, 바니시상의 감광성 수지 조성물을 얻었다. 표 1에 기재된 각 성분의 상세를 이하에 나타낸다.
- [0124] (페놀 수지 (A))

[0125] (바이페닐형 페놀 수지 (a1))

[0126] · 페놀 수지 a1-1: 이하의 방법으로 제조한, 식 (a1-1)을 갖는 바이페닐형 페놀 수지, 스미토모 베이크라이트사 제, PR-X21024, Mw=45,000

[0127] (페놀 수지 a1-1의 제조)

[0128] 온도계, 교반기, 원료 투입구 및 건조 질소 가스 도입관을 구비한 4구의 유리제 둥근 바닥 플라스크 내에, 4,4'-바이페놀 186.2g(1.00mol)과, p-크레졸 86.5g(0.8mol)과 폼알데하이드 28.5g(0.94mol)과 p-톨루엔설폰산 15.5g(0.09mol)과, 308g의 γ -부티로락톤을 투입한 후, 질소를 흘려보내면서 이러한 둥근 바닥 플라스크를, 유욕(油浴) 내에서 반응액을 환류시키면서 100℃에서 5.5시간의 중축합 반응을 행했다. 다음으로, 얻어진 반응액을 실온까지 냉각한 후, 411g의 아세톤을 첨가하여 균일해질 때까지 교반 혼합했다. 그 후, 둥근 바닥 플라스크 내에 있는 반응액을 물 10L에 적하 혼합함으로써, 수지 성분을 석출시켰다. 다음으로, 석출한 수지 성분을 여과 분리하여 회수한 후, 60℃에서의 진공 건조를 행함으로써, 하기 식 (a1-1)로 나타나는 페놀 수지를 얻었다. 얻어진 페놀 수지 (a1-1)의 중량 평균 분자량은, 45,000이었다.

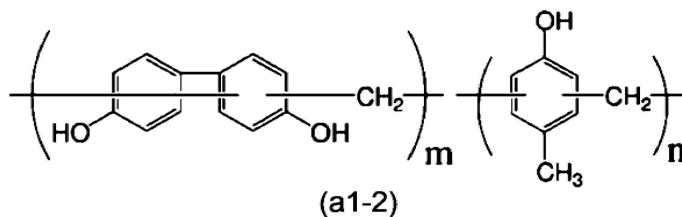


[0129]

[0130] · 페놀 수지 a1-2: 이하의 방법으로 제조한, 식 (a1-2)를 갖는 바이페닐형 페놀 수지, 스미토모 베이크라이트사 제, Mw=45,000

[0131] (페놀 수지 a1-1의 제조)

[0132] 온도계, 교반기, 원료 투입구 및 건조 질소 가스 도입관을 구비한 4구의 유리제 둥근 바닥 플라스크 내에, 4,4'-바이페놀 186.2g(1.00mol)과, p-크레졸 86.5g(0.8mol)과 폼알데하이드 24.0g(0.8mol)과 옥살산·2수화물 11.3g(0.09mol)과, 308g의 γ -부티로락톤을 투입한 후, 질소를 흘려보내면서 이러한 둥근 바닥 플라스크를, 유욕 내에서 반응액을 환류시키면서 100℃에서 6시간의 중축합 반응을 행했다. 다음으로, 얻어진 반응액을 실온까지 냉각한 후, 411g의 아세톤을 첨가하여 균일해질 때까지 교반 혼합했다. 그 후, 둥근 바닥 플라스크 내에 있는 반응액을 물 10L에 적하 혼합함으로써, 수지 성분을 석출시켰다. 다음으로, 석출한 수지 성분을 여과 분리하여 회수한 후, 60℃에서의 진공 건조를 행함으로써, 하기 식 (a1-2)로 나타나는 페놀 수지를 얻었다. 얻어진 페놀 수지 (a1-2)의 중량 평균 분자량은, 11,000이었다.



[0133]

[0134] (가교제 (B))

[0135] (요소 수지계 가교제 (b1))

[0136] · 가교제 b1-1: 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글라이콜우릴, 다이토 케믹스사제, CROLIN-318

[0137] 가교제 b1-2: 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글라이콜우릴, 주식회사 산와 케미컬사제, 니카락 MX-279

[0138] 가교제 b1-3: 1,3-비스(메톡시메틸)-4,5-다이메톡시-2-이미다졸린온, 주식회사 산와 케미컬사제, 니카락 MX-280

[0139] (에폭시 수지계 가교제 (b2))

[0140] 가교제 b2-1: 페녹시형 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬사제, YX-7105

[0141] 가교제 b2-2: 에폭시 수지(비스페놀 A형 페녹시), 미쓰비시 케미컬 주식회사제, JER-1256

- [0142] 가교제 b2-3: 비스페놀 A형 에폭시 수지, 주식회사 오사카 소다사제, LX-01
- [0143] (감광제 (C))
- [0144] (열산발생제 (c1))
- [0145] · 열산발생제 c1-1: 식 (c1-1)로 나타나는 화합물(산신 가가쿠 주식회사제, 산에이드 SI-150)
- (c1-1)
- [0146]
- [0147] (광산발생제 (c2))
- [0148] · 광산발생제 c2-1: 4,4'-(1-{4-[1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐}에틸리덴)다이페놀의 3-다이아조-3,4-다이하이드로-4-옥소-1-나프탈렌설포산 에스터, 다이토 케믹스사제, DS-427
- [0149] (밀착 조제)
- [0150] · 밀착 조제 1: 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제, KBM-403E
- [0151] (계면활성제)
- [0152] · 계면활성제 1: 불소계 계면활성제, 3M 재팬사제, FC4432(10% GBL)
- [0153] (용매)
- [0154] · 용매 1: γ-뷰티로락톤, 산와 유카 고교사제
- [0155] 얻어진 수지 조성물에 대하여, 이하의 물성을 측정했다.
- [0156] (저온 경화성(경화 온도))
- [0157] 상기에서 얻은 감광성 수지 조성물을, 8인치 실리콘 웨이퍼 상에, 건조 후의 막두께가 10 μm가 되도록 스핀 코트하고, 이너트 오븐(고요 서모 시스템사제, 품번 CLH-21CD-(V)-S) 중, 질소 분위기하, 하기의 온도 설정 및 측정 내부 온도에 따라 열처리함으로써 경화했다. 경화 온도를 표 1에 나타낸다.
- [0158] · 180℃ 경화: 상온(30℃)→30분 동안 180℃까지 승온→180℃에서 2시간 유지→30분 동안 상온으로 강온
- [0159] (인장 파단 신장률)
- [0160] 각 예에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 180℃, 120분의 조건에서 경화하여 경화막을 형성했다. 얻어진 경화막으로부터, 6.5mm×20mm×10 μm 두께의 시험편을 제작했다.
- [0161] 시료의 인장 시험을, JIS K7161에 근거하여, 오리엔텍사제 인장 시험기(텐실론 RTA-100), 23℃, 시험 속도 5mm/min의 조건에서 실시했다. 1개의 시료에 대하여 8회 측정을 행하고, 그 평균값(표 1 중 "ave.")을 인장 신장률(%)로 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0162] (파단 응력)
- [0163] 상술한 시험편에 대하여, 오리엔텍사제의 인장 시험기(텐실론 RTC-1210A)를 이용하여 인장 시험(연신 속도: 5mm/분)을 23℃ 분위기 중에서 실시했다. 막이 파단한 강도로부터 막 강도(MPa)를 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0164] (유리 전이 온도(Tg), 선팅창 계수(CTE))
- [0165] 각 예에서 얻어진 감광성 수지 조성물의 경화막을 180℃, 120분의 조건에서 제작하고, 얻어진 경화막으로부터 폭 3mm×길이 10mm×두께 10mm의 시험편을 얻었다.
- [0166] 각 예의 시험편에 대하여, 열기계 분석 장치(TMA, Seiko Instruments Inc사제, SS6000)를 이용하여, 개시 온도 30℃, 측정 온도 범위 30~440℃, 승온 속도 10℃/min의 조건하에서 측정을 행하고, 측정 결과로부터, Tg(℃) 및 50~100℃의 온도 영역의 선팅창 계수(ppm/℃)를 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0167] (현상성)

[0168] 상기에서 얻어진 감광성 수지 조성물을, 각각, 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코터를 이용하여 도포한 후, 핫 플레이트에 100℃에서 4분간 프리베이크하여, 막두께 약 6.0μm의 도막을 얻었다. 이 도막에 돛판 인사츠사제 마스크(테스트 차트 No. 1: 폭 0.88~50μm의 네거티브 패턴 및 제거 패턴이 그려져 있다)를 통하여, i선 스테퍼(니콘사제·NSR-4425i)를 이용하여, 노광량을 변화시켜 조사했다.

[0169] 다음으로, 현상액으로서 2.38%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액을 이용하여, 프리베이크 후의 막두께와 현상 후의 막두께의 차가 1.0μm가 되도록 현상 시간을 조절하여 2회 퍼들 현상을 행함으로써 노광부를 용해 제거한 후, 순수로 10초간 린스했다. 한 번이 100μm인 정사각형의 비아 홀의 패턴이 형성되는 최저 노광량 +100mJ/cm²의 에너지로 노광된 패턴으로 라인 패턴의 해상도를 평가했다. 해상도는, 10μm 간격의 라인 패턴으로 개구되어 있는지를 확인했다. 개구되어 있는 경우는, "A", 개구되어 있지 않은 경우는 "B"로 하여, 표 1에 나타낸다.

표 1

표 1														
<수지 조성물의 조성>		단위												
바이페닐형 페놀 수지 (a1)	바이페닐형 페놀 수지 (a1-2)	결량부	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	비교예 1				
	바이페닐형 페놀 수지 (a1-1)	결량부	-	-	-	-	-	-	-	-				
	가교제 (b1-1)	결량부	36	-	-	36	36	-	-	36				
	가교제 (b1-2)	결량부	-	36	-	-	-	36	-	-				
요소 수지계 가교제 (b1)	가교제 (b1-3)	결량부	-	-	36	-	-	-	-	-				
	가교제 (b2-1)	결량부	30	30	30	-	-	-	-	30				
	가교제 (b2-2)	결량부	-	-	-	30	-	-	-	-				
에폭시 수지계 가교제 (b2)	가교제 (b1-3)	결량부	-	-	-	-	-	-	-	-				
	가교제 (b1-3)	결량부	-	-	-	30	30	30	-	-				
열산화성제 (c1)	열산화성제 (c1-1)	결량부	10	10	10	10	10	10	10	10				
	열산화성제 (c2-1)	결량부	15	15	15	15	15	15	15	15				
평산화성제 (c2)	평산화성제 (c2-1)	결량부	3	3	3	3	3	3	3	3				
	밀착 조제 1	결량부	0	0	0	0	0	0	0	0				
개면활성제	개면활성제 1	결량부	292	292	292	292	292	292	292	292				
	용제 1	결량부												
<수지 조성물의 특성>														
경화 온도(시간)	경화 온도(시간)	℃/min	180/120	180/120	180/120	180/120	180/120	180/120	200/120	200/120				
	유리 전이 온도(Tg)	℃	245	257	245	246	260	255	262	215				
인장 파단 신도	인장 파단 신도	%	45	47	45	46	48	48	49	20				
	파단 강도	Mpa	115	119	120	114	112	121	119	135				
선팅장 계수(CTE)	선팅장 계수(CTE)	ppm/℃	45	46	44	44	47	42	44	43				
	현상성	-	A	A	A	A	A	A	A	A				

[0171] 이 출원은, 2022년 3월 24일에 출원된 일본 출원 특원 2022-048073호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 원용한다.

부호의 설명

[0172] 30 층간 절연막
32 패시베이션막
34 최상층 배선
40 재배선층
42, 44 절연층
46 재배선
50 UBM층
52 범프
100 전자 장치

도면

도면1

