



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월09일
 (11) 등록번호 10-1121936
 (24) 등록일자 2012년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/075 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7018975
 (22) 출원일자(국제) 2008년03월25일
 심사청구일자 2009년09월11일
 (85) 번역문제출일자 2009년09월11일
 (65) 공개번호 10-2010-0009536
 (43) 공개일자 2010년01월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/055480
 (87) 국제공개번호 WO 2008/123210
 국제공개일자 2008년10월16일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2007-098088 2007년04월04일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성10083080 A

JP2006045316 A

JP평성05202146 A

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물

(57) 요 약

감광기로서 스티릴기를 갖는 감광성 실리콘과, 특정 구조의 광중합 개시제를 함유하는 감광성 수지 조성물을 사용한다. 그로써, LSI 칩의 버퍼 코트 재료나 재배선층으로서 바람직한, 공기 중에서 광중합 경화할 수 있는 감광성 수지 조성물, 그리고 감광성 수지 조성물을 사용한 경화 릴리프 패턴의 형성 방법 및 경화 릴리프 패턴을 포함하는 반도체 장치를 제공한다.

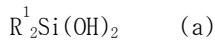
특허청구의 범위

청구항 1

(A) 하기 (I)에 기재된 감광성 실리콘 화합물 100 질량부 및 (B) 하기 (II)에 기재된 광중합 개시제 0.1 ~ 20 질량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

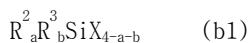
(I) 하기 일반식 (a)로 나타내는 적어도 1종의 실란올 화합물 (이하, (a) 성분)에 대해, (b) 성분으로서 하기 일반식 (b1), (b2), (b3) 및 (b4)로 나타내는 화합물 (이하, (b1), (b2), (b3) 및 (b4) 성분)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물이고, (b1) 성분을 몰수로 10 % 이상 100 % 이하 함유하는 (b) 성분을, (a) 성분/(b) 성분 = 40 몰%/60 몰% ~ 60 몰%/40 몰%의 비율로 첨가하고 촉매를 사용하여, 물을 첨가하지 않고 축합시킴으로써 얻어지는 감광성 실리콘 화합물.

여기서, (b) 성분의 몰수 = ((b1) 성분의 몰수) + ((b2) 성분의 몰수) + (3/2 × (b3) 성분의 몰수) + (2 × (b4) 성분의 몰수) 이다.



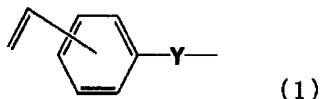
(R^1 은 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 칙사슬 알킬기, $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 의 분자 알킬기, $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 의 고리형 알킬기, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 의 아릴기, $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 의 알킬아릴기 및 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 의 아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 기이다.

R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)



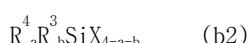
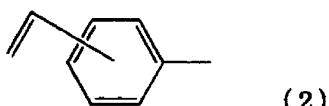
(R^2 는 하기 식 (1) 또는 (2)로 나타내는 치환기, R^3 은 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 탄화수소기, X는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 알콕시기, a는 1, 2에서 선택되는 정수, b는 0, 1에서 선택되는 정수, a + b는 2를 초과하지 않는다. a가 2인 경우, R^2 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[화학식 1]



(Y는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 탄화수소기, 또는 산소, 질소, 불소 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 탄화수소기이다)

[화학식 2]



(R^4 는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 칙사슬 알킬기, $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 의 분자 알킬기, $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 의 고리형 알킬기, $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 의 아릴기, $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 의 알킬아릴기, $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ 의 아릴알킬기, $\text{C}_2 \sim \text{C}_{17}$ 의 에폭시기 또는 불포화 이중 결합 함유 탄화수소기, $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 아미노기, 우레이도기 또는 메르캅토기 함유 탄화수소기 및 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 함볼소 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 기, R^3 은 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 탄화수소기, X는 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 의 알콕시기, a는 1, 2에서 선택되는 정수, b는 0, 1에서 선택되는 정수이고, a + b는 2를 초과하지 않는다. a가

2 인 경우, R^4 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)



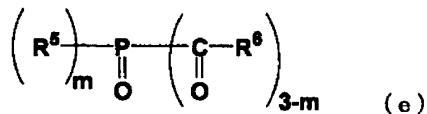
(M^1 은 봉소 또는 알루미늄이고, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기이다)



(M^2 는 규소, 게르마늄, 티탄 또는 지르코늄이고, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기이다)

(Ⅱ) 하기 식 (e) 로 나타내는 포스핀옥사이드기를 갖는 적어도 1 종의 광중합 개시제.

[화학식 3]



(m 은 1, 2 에서 선택되는 정수, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기, $C_1 \sim C_3$ 의 알콕시 또는 할로겐 치환 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종의 기. R^5 및 R^6 이 복수개 있는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 감광성 실리콘 화합물을 얻기 위해서 사용하는 촉매가 산성 화합물, 염기성 화합물 및 불화물염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

청구항 3

적어도 기재 상에 제 1 항 또는 제 2 항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 도포하여 도포막을 얻는 공정, 도포막에 활성 광선을 조사하여 노광부를 광경화시키는 공정, 현상액을 사용하여 그 막의 미경화 부분을 제거하는 공정, 광경화된 막을 가열하는 공정을 순서대로 포함하는 경화 텔리프 패턴의 형성 방법.

청구항 4

제 3 항에 기재된 방법에 의해 얻어지는 경화 텔리프 패턴.

청구항 5

제 4 항에 기재된 경화 텔리프 패턴을 포함하는 반도체 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 디바이스, 다층 배선 기판, 마이크로 렌즈 등의 광학 재료에 사용되는 수지 절연막에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 LSI 칩의 버퍼 코트 재료나 재배선층에 바람직한, 패터닝된 절연막을 제작하기 위한 감광성 수지 조성물 및 그것을 사용하여 얻어지는 수지 절연막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LSI 칩의 버퍼 코트 재료나 재배선층 재료로 대표되는 절연 재료에 대한 성능 요구는, 예를 들어 LSI 의 고성능화에 따라 고해상, 저온 열처리, 저응력, 저유전율의 특성에 있어서 엄격함이 늘어나고 있다. 특히, 충간 절연막 재료가 저유전율화의 요구를 만족시키기 위해 내응력, 내열성에 약해지거나, 재배선 Cu 에도 고속화가

요구되어, 재배선에 사용하는 Cu 가 전류 밀도 증대로 인해 후막화되는 경향이 되고 있다. 그 때문에, 베퍼 코트 재료나 재배선층 재료로는, 지금까지의 고해상도, 내약품성, 내온도 스트레스 내성에 더하여, 후막 형성능, 평탄화능, 저응력, 저유전율, 저온 열경화 처리도 만족시켜야 하게 되었다.

[0003] 종래에는, LSI 칩의 베퍼 코트 재료나 재배선층 재료로는, 예를 들어 감광성 폴리이미드가, 그 대표예 중 하나로서 사용되어 왔다. 감광성 폴리이미드로는, 측사슬에 광중합성을 갖는 이중 결합을 가진 폴리이미드 전구체와 광중합 개시제를 함유하는 조성물이 널리 사용되고 있으며, 그 조성물은 LSI 웨이퍼 상에 스판 코트한 후, 포토 마스크를 통해 광 조사함으로써 광 가교 반응에 의해 측사슬의 이중 결합을 가교시킨다. 그 후, 현상에 의해 패턴 형성하고, 열경화 처리에 의해 가교 사슬을 분해 휘발시킴과 동시에 폴리이미드 구조를 형성시킴으로써, 패터닝된 절연막이 된다. 이렇게 하여 형성된 폴리이미드로 이루어지는 절연막은 내열성, 내약품성, 기계 특성이 우수하다.

[0004] 이와 같은 감광성 폴리이미드의 문제점으로서, 잔류 응력이 크기 때문에 후막 형성시에 크랙이 발생되기 쉽다는 것, 열경화 처리에 있어서 4 할에 가까운 수축이 일어나기 때문에 LSI 웨이퍼 표면의 단차에 대한 평탄화능이 낮다는 것, 열경화 처리의 온도가 200 °C 이하의 저온에서는 폴리이미드 구조의 형성이 불충분하여 기계 특성이 떨어진다는 것을 들 수 있다.

[0005] 이에 대해, 특히 문헌 1 에는, 광중합성 관능기를 갖는 트리알콕시실란과 디아릴실란디올을 축합하여 얻어지는, 독일의 Fraunhofer ISC 사 제조의 ORMOCEC ONE 이라는 감광성 실리콘 화합물의 개시가 있다. 이 화합물과 광중합 개시제의 조성물은 광 조사에 의해 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있고, 그 패턴은 150 °C 라는 저온에서 열경화 처리할 수 있으며, 경화 후의 절연막은 300 °C 이상이라는 폴리이미드와 동등한 내열성을 갖는다.

한편, 10 Mpa 이하의 저잔류 응력, 열경화 처리에 의한 수축이 적어 열경화 전후에서의 막 감소가 3 % 이내라는 성질로 대표되는 바와 같이, 폴리이미드로는 달성할 수 없는 우수한 특성을 갖는다.

[0006] 특히 문헌 1 에 있어서는, 그 감광성 실리콘 화합물이 갖는 광중합성 관능기로서 (메트)아크릴옥시기, 스티릴기의 개시가 있다.

[0007] 또, 특히 문헌 2 에는 광중합성 또는 열중합성을 갖는 실리콘 수지로서 스티릴기를 갖는 비닐페닐메틸디에톡시 실란 및 디이소부틸실란디올을 반응시켜 얻어지는 감광성 실리콘 화합물의 개시가 있다.

[0008] 특히 문헌 1 : 캐나다 특허 제2378756호 명세서

[0009] 특히 문헌 2 : 미국 특허 출원 공개 2004/0242830호 명세서

발명의 상세한 설명

[0010] 발명의 개시

[0011] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0012] 본 발명자는 보다 고급성을 갖는 경화막을 얻기 위해서, 광 중합성 관능기로서 스티릴기를 갖는 감광성 실리콘 화합물을 검토하였다. 그러나, 상기 문헌 1 또는 2 에 기재된 스티릴기를 갖는 감광성 실리콘 화합물과 광중합 개시제의 조합으로는, 공기 분위기 중에서의 중합 반응이 충분히 진행되지 않아, 잔막률이 매우 낮은 것만 얻을 수 있었다.

[0013] 본 발명은 공기 분위기 중에서 광 조사에 의해 광경화막을 형성할 수 있는, 광중합성 관능기로서 스티릴기를 갖는 감광성 실리콘 화합물과 광중합 개시제로 이루어지는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 과제를 해결하기 위한 수단

[0015] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해서, 감광기로서 스티릴기를 갖는 감광성 실리콘 화합물과, 포스핀옥사이드기를 갖는 광중합 개시제의 조합이 유효하다는 것을 알아내어, 본 발명을 이루기에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0016] 1. (A) 하기 (I) 에 기재된 감광성 실리콘 화합물 100 질량부 및 (B) 하기 (II) 에 기재된 광중합 개시제 0.1 ~ 20 질량부를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[0017] (I) 하기 일반식 (a) 로 나타내는 적어도 1 종의 실란을 화합물 (이하, (a) 성분) 에 대해, (b) 성분으로서 하기 일반식 (b1), (b2), (b3) 및 (b4) 로 나타내는 화합물 (이하, (b1), (b2), (b3) 및 (b4) 성분) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물이고, (b1) 성분을 몰수로 10 % 이상 100 % 이하 함유하는 (b) 성분

을, (a) 성분/(b) 성분 = 40 몰%/60 몰% ~ 60 몰%/40 몰% 의 비율로 첨가하고 촉매를 사용하여, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 축합시킴으로써 얻어지는 감광성 실리콘 화합물.

[0018] 여기서, (b) 성분의 몰수 = ((b1) 성분의 몰수) + ((b2) 성분의 몰수) + (3/2 × (b3) 성분의 몰수) + (2 × (b4) 성분의 몰수) 이다.

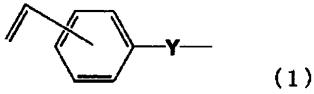
[0019] $R_2^1 Si(OH)_2$ (a)

[0020] (R^1 은 $C_1 \sim C_{12}$ 의 칙사슬 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 분지 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 고리형 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기 및 $C_7 \sim C_{12}$ 의 아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종의 기이다. R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0021] $R_a^2 R_b^3 SiX_{4-a-b}$ (b1)

[0022] (R^2 는 하기 식 (1) 또는 (2)로 나타내는 치환기, R^3 은 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기, a 는 1, 2 에서 선택되는 정수, b 는 0, 1 에서 선택되는 정수, a + b 는 2 를 초과하지 않는다. a 가 2 인 경우, R^2 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

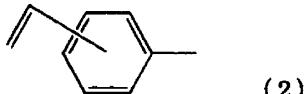
[0023] [화학식 1]



[0024]

[0025] (Y 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기, 또는 산소, 질소, 불소 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유하는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기이다)

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] $R_a^4 R_b^3 SiX_{4-a-b}$ (b2)

[0029] (R^4 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 칙사슬 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 분지 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 고리형 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 아릴알킬기, $C_2 \sim C_{17}$ 의 에폭시기 또는 불포화 이중 결합 함유 탄화수소기, $C_1 \sim C_{12}$ 의 아미노기, 우레이도기 또는 메르캅토기 함유 탄화수소기 및 $C_1 \sim C_{12}$ 의 함불소 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종의 기, R^3 은 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기, a 는 1, 2 에서 선택되는 정수, b 는 0, 1 에서 선택되는 정수이고, a + b 는 2 를 초과하지 않는다. a 가 2 인 경우, R^4 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0030] $M^1 X_3$ (b3)

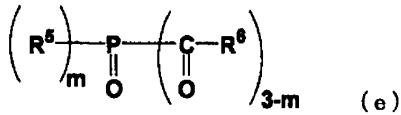
[0031] (M^1 은 봉소 또는 알루미늄이고, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기이다)

[0032] $M^2 X_4$ (b4)

[0033] (M^2 는 규소, 게르마늄, 티탄 또는 지르코늄이고, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기이다)

[0034] (Ⅱ) 하기 식 (e)로 나타내는 포스핀옥사이드기를 갖는 적어도 1종의 광중합 개시제.

[0035] [화학식 3]



[0036]

[0037] (m 은 1, 2에서 선택되는 정수, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기, $C_1 \sim C_3$ 의 알콕시 또는 할로겐 치환 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 기. R^5 및 R^6 이 복수개 있는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0038] 2. 상기 (A) 감광성 실리콘 화합물을 얻기 위해서 사용하는 촉매가 산성 화합물, 염기성 화합물 및 불화물염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 상기 1에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0039] 3. 적어도 기재 상에 상기 1 또는 2 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 도포하여 도포막을 얻는 공정, 도포막에 활성 광선을 조사하여 노광부를 광경화시키는 공정, 현상액을 사용하여 그 막의 미경화 부분을 제거하는 공정, 광경화된 막을 가열하는 공정을 순서대로 포함하는 경화 릴리프 패턴의 형성 방법.

[0040] 4. 상기 3에 기재된 방법에 의해 얻어지는 경화 릴리프 패턴.

[0041] 5. 상기 4에 기재된 경화 릴리프 패턴을 포함하는 반도체 장치.

발명의 효과

[0043] 본 발명의 조성물은 저온에서의 열경화 처리가 가능하고, 광중합성 관능기로서 스티릴기를 사용하더라도 공기 중에서 광중합 경화할 수 있다는 효과를 갖는다.

실시예

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0045] 본 발명에 대해 이하 구체적으로 설명한다.

[0046] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (A) 하기 (1)에 기재된 감광성 실리콘 화합물 100질량부 및 (B) 하기 (Ⅱ)에 기재된 광중합 개시제 0.1 ~ 20질량부를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0047] (I) 하기 일반식 (a)로 나타내는 적어도 1종의 실란을 화합물 (이하, (a) 성분)에 대해, (b) 성분으로서 하기 일반식 (b1), (b2), (b3) 및 (b4)로 나타내는 화합물 (이하, (b1), (b2), (b3) 및 (b4) 성분)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물이고, (b1) 성분을 몰수로 10% 이상 100% 이하 함유하는 (b) 성분을, (a) 성분/(b) 성분 = 40몰%/60몰% ~ 60몰%/40몰%의 비율로 첨가하고 촉매를 사용하여, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 축합시킴으로써 얻어지는 감광성 실리콘 화합물.

[0048] 여기서, (b) 성분의 몰수 = ((b1) 성분의 몰수) + ((b2) 성분의 몰수) + (3/2 × (b3) 성분의 몰수) + (2 × (b4) 성분의 몰수)이다.

[0049] $R^1_2Si(OH)_2$ (a)

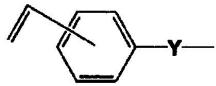
[0050] (R^1 은 $C_1 \sim C_{12}$ 의 직사슬 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 분지 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 고리형 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기 및 $C_7 \sim C_{12}$ 의 아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 기이다. R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0051] $R^2_aR^3_bSiX_{4-a-b}$ (b1)

[0052] (R^2 는 하기 식 (1) 또는 (2)로 나타내는 치환기, R^3 은 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기, X는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기, a는 1, 2에서 선택되는 정수, b는 0, 1에서 선택되는 정수, a + b는 2를 초과하지 않는다. a가 2

인 경우, R^2 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0053] [화학식 4]

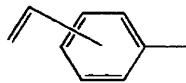


(1)

[0054]

(Y 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기, 또는 산소, 질소, 불소 및 황으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유하는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기이다)

[0056] [화학식 5]



(2)

[0057]

$R_a^4 R_b^3 SiX_{4-a-b}$ (b2)

[0059]

(R^4 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 칙사슬 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 분자 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 고리형 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 아릴알킬기, $C_2 \sim C_{17}$ 의 에폭시기 또는 불포화 이중 결합 함유 탄화수소기, $C_1 \sim C_{12}$ 의 아미노기, 우레이도기 또는 메르캅토기 함유 탄화수소기 및 $C_1 \sim C_{12}$ 의 함불소 탄화수소기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종의 기, R^3 은 $C_1 \sim C_{12}$ 의 탄화수소기, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기, a 는 1, 2 에서 선택되는 정수, b 는 0, 1 에서 선택되는 정수이고, a + b 는 2 를 초과하지 않는다. a 가 2 인 경우, R^4 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0060]

$M^1 X_3$ (b3)

[0061] (M^1 은 붕소 또는 알루미늄이고, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기이다)

[0062]

$M^2 X_4$ (b4)

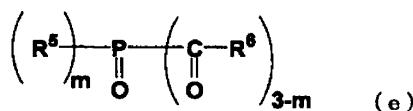
[0063]

(M^2 는 규소, 게르마늄, 티탄 또는 지르코늄이고, X 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기이다)

[0064]

(Ⅱ) 하기 식 (e) 로 나타내는 포스핀옥사이드기를 갖는 적어도 1 종의 광중합 개시제.

[0065] [화학식 6]



[0066]

(m 은 1, 2 에서 선택되는 정수, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기, $C_1 \sim C_3$ 의 알콕시 또는 할로겐 치환 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종의 기. R^5 및 R^6 이 복수개 있는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0068]

상기 (a) 성분의 실란을 화합물에 있어서, R^1 은 $C_1 \sim C_{12}$ 의 칙사슬 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 분자 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 고리형 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기 및 $C_7 \sim C_{12}$ 의 아릴알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종의 기이다. 이들 중에서도, 경화물의 고굴절률화의 관점에서 $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기가 바람직하다.

- [0069] 알킬아릴기란 알킬기를 가지는 아릴기이고, 아릴알킬기란 아릴기를 가지는 알킬기이다. R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R^1 로서 구체적으로 사용할 수 있는 치환기로는, 예를 들어 이소프로필기, 이소부틸기, 시클로헥실기, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 트리메틸페닐기, 나프틸기를 들 수 있다. 이 중 바람직하게 사용할 수 있는 것은 C_3 이상의 분자 알킬기, C_5 이상의 고리형 알킬기 및 페닐기이고, 가장 바람직한 것은 페닐기이다. 이와 같은 상기 (a) 성분의 실란을 화합물로서 바람직하게 사용되는 것으로는, 예를 들어 디페닐실란디올, 디이소프로필실란디올, 디이소부틸실란디올, 디시클로헥실실란디올 등을 들 수 있다.
- [0070] (b) 성분은 (b1), (b2), (b3) 및 (b4) 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물이고, (b1) 성분을 몰수로 10 % 이상 100 % 이하 함유한다.
- [0071] (b1) 성분은 감광기로서 스티릴기를 갖는 것을 특징으로 하는 알콕시실란 화합물이다. R^2 로서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기로는, 예를 들어 스티릴기, 1-스티릴메틸기, 1-스티릴에틸기 등을 들 수 있다. R^3 으로서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다. X로서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기 등을 들 수 있다. 이와 같은 (b1)으로서 바람직하게 사용되는 것으로는, 예를 들어 스티릴트리메톡시실란, 스티릴트리에톡시실란, 스티릴메틸디메톡시실란, 스티릴메틸디에톡시실란, 1-스티릴메틸트리메톡시실란, 1-스티릴메틸트리에톡시실란, 1-스티릴에틸트리메톡시실란, 1-스티릴에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0072] (b2) 성분은 디알콕시실란 화합물 또는 트리알콕시실란 화합물이다. R^3 으로서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있다. R^4 로서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기로는 알킬기, 예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기를, 아릴기, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 나프틸기를, 에폭시기 함유기, 예를 들어 3-글리시독시기, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기를, 불포화 이중 결합 함유기, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 3-메타크릴옥시프로필기, 3-아크릴옥시프로필기를, 아미노기 함유기, 예를 들어 3-아미노프로필기, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필기, 3-페닐아미노프로필기를, 우레이도기 함유기, 예를 들어 3-우레이도프로필기를, 메르캅토기 함유기, 예를 들어 3-메르캅토프로필기를, 함볼소 탄화수소기, 예를 들어 트리플루오로프로필기, 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸기를 들 수 있다. X로서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기를 들 수 있다.
- [0073] 이와 같은 (b2) 성분으로서 바람직하게 사용할 수 있는 것으로는, 예를 들어 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 디이소프로필디메톡시실란, 디이소부틸디메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-데실트리메톡시실란, 디시클로펜틸디메톡시실란, 디시클로펜틸디에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 3-글리시독시트리메톡시실란, 3-글리시독시트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 3-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0074] (b3) 성분은 트리알콕시알루미늄 또는 트리알콕시붕소이다. X로서 바람직하게 사용되는 치환기로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소 프로폭시기, n-부폭시기, 이소부폭시기, sec-부폭시기, tert-부폭시기를 들 수 있다. 이와 같은 (b3) 성분으로서 바람직하게 사용할 수 있는 것으로는, 예를 들어 트리메톡시알루미늄, 트리에톡시알루미늄, 트리-n-프로폭시알루미늄, 트리이소프로폭시알루미늄, 트리-n-부폭시알루미늄, 트리이소부폭시알루미늄, 트리-sec-부폭시알루미늄, 트리-tert-부폭시알루미늄, 트리메톡시붕소, 트리에톡시붕소, 트리-n-프로폭시붕소, 트리-iso-프로폭시붕소, 트리-n-부폭시붕소, 트리-iso-부폭시붕소, 트리-sec-부폭시붕소를 들 수 있다.
- [0075] (b4) 성분은 테트리알콕시실란, 테트라알콕시게르마늄, 테트라알콕시티탄 또는 테트라알콕시지르코늄이다. X로서 바람직하게 사용되는 치환기로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부폭시기, 이소부폭시기, sec-부폭시기, tert-부폭시기를 들 수 있다.
- [0076] 상기 (A) 감광성 실리콘 화합물은 상기 (a) 성분의 실란을 화합물에 대해, 상기 (b1), (b2), (b3) 및 (b4) 성분

으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물이고, (b1) 성분을 몰수로 10 % 이상 100 % 이하, 보다 바람직하게는 50 % 이상 100 % 이하, 더욱 바람직하게는 80 % 이상 100 % 이하 함유하는 (b) 성분을, (a)/(b) = 40 몰%/60 몰% ~ 60 몰%/40 몰% 의 비율로 첨가하고 촉매를 사용하여, 적극적으로 물을 첨가하지 않고 축합시킴으로써 얻어지는, 감광기로서 스티릴기를 갖는 감광성 실리콘 화합물이다.

[0077] 여기서, (b) 성분의 몰수 = ((b1) 성분의 몰수) + ((b2) 성분의 몰수) + (3/ 2 × (b3) 성분의 몰수) + (2 × (b4) 성분의 몰수) 이다.

[0078] (b3) 성분은 3 개의 알콕시기 (관능기)를 가지고, (b4) 성분은 4 개의 알콕시기 (관능기)를 갖는다. 또, (b1) 및 (b2) 성분은 알콕시기를 2 개 또는 3 개 갖는 경우가 있는데, 3 개 갖는 경우라도 반응에 기여하는 것은 2 개뿐이기 때문에, 2 관능을 기준으로 하였다. 따라서, 상기 식과 같이 계수를 곱한다.

[0079] (a) 성분/(b) 성분의 비율은 40 몰%/60 몰% ~ 60 몲%/40 몰% 이고, 바람직하게는 45 몰%/55 몰% ~ 55 몲%/45 몰%, 보다 바람직하게는 48 몲%/52 몲% ~ 52 몲%/48 몲%, 가장 바람직하게는 50 몲%/50 몲% 이다. 축합 온도는 50 ~ 150 °C, 바람직하게는 70 ~ 120 °C 이다. 축합시에는 가열 환류 후 생성되는 알코올의 감압 증류 제거를 실시한다.

[0080] 사용할 수 있는 촉매로는 산성 화합물로서 $Ti(OR^7)_4$, $Zr(OR^7)_4$, $B(OR^7)_3$, $Al(OR^7)_3$, 염기성 화합물로서 알칼리 토금속 수산화물, 불화물염으로서 NH_4F , NR^7_4F (여기서 R^7 는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 직사슬형 탄화수소기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 분지 알킬기, $C_3 \sim C_{12}$ 의 고리형 알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 기이다) 를 들 수 있다.

[0081] 구체적으로는, 산성 화합물로는, 예를 들어 트리메톡시알루미늄, 트리에톡시알루미늄, 트리-n-프로록시알루미늄, 트리-iso-프로록시알루미늄, 트리-n-부톡시알루미늄, 트리-iso-부톡시알루미늄, 트리-sec-부톡시알루미늄, 트리-tert-부톡시알루미늄, 트리메톡시붕소, 트리에톡시붕소, 트리-n-프로록시붕소, 트리-iso-프로록시붕소, 트리-n-부톡시붕소, 트리-iso-부톡시붕소, 트리-sec-부톡시붕소, 테트라메톡시티탄, 테트라에톡시티탄, 테트라-n-프로록시티탄, 테트라-iso-프로록시티탄, 테트라-tert-부톡시티탄, 테트라메톡시지르코늄, 테트라에톡시지르코늄, 테트라-n-프로록시지르코늄, 테트라-iso-프로록시지르코늄, 테트라-n-부톡시지르코늄, 테트라-iso-부톡시지르코늄, 테트라-sec-부톡시지르코늄, 테트라-tert-부톡시지르코늄을 들 수 있다.

[0082] 염기성 화합물로는, 예를 들어 수산화바륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화스트론튬, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화암모늄, 테트라메틸수산화암모늄, 테트라부틸수산화암모늄, 트리에틸아민을 들 수 있다.

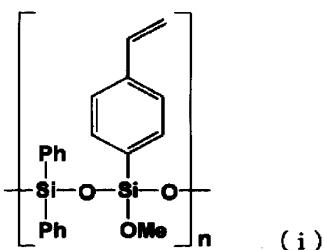
[0083] 불화물염으로는, 예를 들어 불화암모늄, 불화테트라메틸암모늄, 불화테트라부틸암모늄을 들 수 있다.

[0084] 이들 촉매 중, 바람직하게 사용되는 것은 테트라-iso-프로록시티탄(티탄이소프로록사이드), 수산화바륨, 수산화스트론튬, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이다.

[0085] 촉매의 사용량은 실란을 화합물 (a) 성분과 (b) 성분의 합계에 대해, 0.01 ~ 10 질량%, 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량% 이다. 반응 진행의 관점에서 촉매의 사용량은 0.01 질량% 이상이다. 열경화 막의 특성의 관점에서 촉매의 사용량은 10 질량% 이하이다. 또한, (b3) 성분인 트리알콕시알루미늄, 트리알콕시붕소 및 (b4) 성분인 테트라알콕시티탄, 테트라알콕시지르코늄은 촉매로서의 기능도 겸하고 있다.

[0086] 여기서, 예를 들어 (a) 성분이 디페닐실란디올, (b) 성분이 (b1) 성분 스티릴트리메톡시실란 단독인 경우, 생성되는 축합체의 구조는 하기 식 (i) 과 같은 직선 형상이 된다.

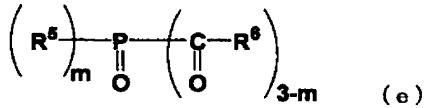
[0087] [화학식 7]



[0088]

[0089] (B) 하기 식 (e)로 나타내는 포스핀옥사이드기를 갖는 적어도 1종의 광중합 개시제에 대해 설명한다.

[0090] [화학식 8]



[0091]

[0092] (m 은 1, 2에서 선택되는 정수, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴기, $C_7 \sim C_{12}$ 의 알킬아릴기, $C_1 \sim C_3$ 의 알콕시 또는 할로겐 치환 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 기이다. R^5 및 R^6 이 복수개 있는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다)

[0093] (B) 광중합 개시제로는, 상기 식 (e)로 나타내는 포스핀옥사이드기를 갖는 광중합 개시제이면 어느 것이라도 사용할 수 있는데, 구체적으로는, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드 (상품명 : IRGACURE819), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드 (상품명 : CGI403), 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 (상품명 : DAROCURE TPO)를 들 수 있다. 이와 같은 광중합 개시제의 첨가량은 상기 (A) 감광성 실리콘에 대해 0.1 ~ 20 질량부이고, 0.2 ~ 10 질량부가 보다 바람직하고, 0.2 ~ 5 질량부가 더욱 바람직하다. 감도의 관점에서 0.1 질량부 이상이고, 기계 특성의 관점에서 20 질량부 이하이다.

[0094] 또한, 광중합 개시제로서 상기 (B) 이외의 것도 상기 (B)의 10 질량%를 초과하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.

[0095] 상기 (B) 이외의 광중합 개시제로는, 예를 들어 하기 화합물을 들 수 있다.

[0096] (1) 벤조페논 유도체 : 예를 들어 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4-벤조일-4'-메틸디페닐케톤, 디벤질케톤, 풀루오레논

[0097] (2) 아세토페논 유도체 : 예를 들어 2,2'-디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로페오페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE651), 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE184), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE907), 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로페오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸프로판-1-온 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE127), 페닐글리옥실산메틸

[0098] (3) 티오크산톤 유도체 : 예를 들어 티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 디에틸티오크산톤

[0099] (4) 벤질 유도체 : 예를 들어 벤질, 벤질디메틸케탈, 벤질- β -메톡시에틸아세탈

[0100] (5) 벤조인 유도체 : 예를 들어 벤조인, 벤조인메틸에테르, 2-히드록시-2-메틸-1페닐프로판-1-온 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, DAROCURE1173)

[0101] (6) 옥심계 화합물 : 예를 들어 1-페닐-1,2-부탄디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-메톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-벤조일)옥심, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(0-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐-3-에톡시프로판트리온-2-(0-벤조일)옥심, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)] (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE OXE01), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE OXE02)

[0102] (7) α -히드록시케톤계 화합물 : 예를 들어 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로페오닐)-벤질]-페닐}-2-메틸프로판

[0103] (8) α -아미노알킬페논계 화합물 : 예를 들어 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE369), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)부탄-1-온 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRGACURE379)

[0104] (9) 포스핀옥사이드계 화합물 : 예를 들어 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀옥사이드 (치바 스페셜티 케

미컬즈사 제조, IRGACURE819), 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸 벤조일-디페닐-포스핀옥사이드 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, DAROCURE TPO)

[0105] (10) 티타노센 화합물 : 예를 들어 비스(n^5 -2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-페롤-1-일)페닐)티타늄 (치바 스페셜티 케미컬즈사 제조, IRCACURE784)

[0106] 또, 이들의 사용에 있어서는, 단독이어도 되고 2 종 이상의 혼합물이어도 관계없다.

[0107] 이들 광중합 개시제는 광중합 증감제와 함께 사용할 수 있다. 광중합 증감제로는, 예를 들어 4,4'-비스에틸아미노벤조페논, 1-페닐-1H-테트라졸-5-티올, 2,2'-(페닐이미노)디에탄올 등을 들 수 있다. 이들 사용에 있어서는, 단독이어도 되고, 2 종 이상을 혼합해도 된다. 그 첨가량은 (B) 광중합 개시제에 대해 1 ~ 100 질량부가 바람직하고, 1 ~ 60 질량부가 보다 바람직하다.

[0108] 본 발명에 있어서는, 가교성 모노머로서 광중합성의 불포화 결합기를 2 개 이상 갖는 화합물을 첨가할 수도 있다. 이와 같은 모노머로는, 광중합 개시제의 작용에 의해 중합 가능한 다관능 (메트)아크릴 화합물이 바람직하고, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트[에틸렌글리콜 유닛의 수 2 ~ 20], 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 [에틸렌글리콜 유닛의 수 2 ~ 20], 폴리(1,2-프로필렌글리콜)디아크릴레이트 [1,2-프로필렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리(1,2-프로필렌글리콜)디메타크릴레이트 [1,2-프로필렌글리콜 유닛 수 2 ~ 20], 폴리테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10], 폴리테트라메틸렌글리콜디메타크릴레이트 [테트라메틸렌글리콜 유닛 수 2 ~ 10], 1,4-시클로헥산디아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 [에틸렌글리콜 유닛의 수 2 ~ 20], 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리-2-히드록시에틸이소시아누레이트트리아크릴레이트, 트리-2-히드록시에틸이소시아누레이트트리메타크릴레이트, 글리세롤디아크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 메틸렌비스아크릴아미드, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르-메타크릴산 부가물, 글리세롤디글리시딜에테르-아크릴산 부가물, 비스페놀 A 디글리시딜에테르-아크릴산 부가물, 비스페놀 A 디글리시딜에테르-메타크릴산 부가물, 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트 [에틸렌글리콜 유닛의 수 2 ~ 30], 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트 [에틸렌글리콜 유닛의 수 2 ~ 30], N,N'-비스(2-메타크릴오일옥시에틸)우레아 등을 들 수 있다. 또, 이들의 사용에 있어서는 필요에 따라 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 상관없다. 그 첨가량은 (A) 감광성 실리콘 화합물에 대해, 1 ~ 100 질량부인 것이 바람직하고, 5 ~ 50 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0109] 본 발명에 있어서는, 더욱 감광성 실리콘 화합물과 기재의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 밀착 보조제를 첨가할 수도 있다. 사용할 수 있는 밀착 보조제로는, 예를 들어 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 또는 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실란 화합물 등을 들 수 있다.

이들 사용에 있어서는, 단독으로 사용해도 되고 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 그 첨가량은 (A) 감광성 실리콘 화합물에 대해 0.1 ~ 20 중량부가 바람직하고, 0.5 ~ 10 중량부가 보다 바람직하다.

[0110] 상기 (A) 감광성 실리콘 화합물 및 상기 (B) 광중합 개시제를 함유하는 감광성 수지 조성물은 상기 (A) 감광성 실리콘 화합물과 상기 (B) 광중합 개시제를 무용매에서 반응시켜 얻을 수 있는데, 용매를 사용하는 경우에는 아세트산프로필에 공 (共) 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 이 때 사용되는 용매는, 상기 (A) 감광성 실리콘 화합물과 상기 (B) 광중합 개시제의 양자가 용해되는 것이면 특별히 제한은 없는데, 구체적으로는 N,N'-디메틸포름아미드, N-메틸-2-페롤리돈 (이하, 「NMP」라고도 한다), N-에틸-2-페롤리돈, 테트라하이드로푸란, N,N'-디메틸아세트아미드 (이하, 「DMAc」라고도 한다), 디메틸су포사이드, 헥사메틸포스포르아미드, 피리딘, 시클로펜타논, γ-부티로락톤 (이하, 「GBL」라고도 한다), α-아세틸-γ-부티로락톤, 테트라메틸우레아, 1,3-디메틸-2-이미다졸리논, N-시클로헥실-2-페롤리돈, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아니솔, 아세트산에틸, 락트산에틸, 락트산부틸 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2 종 이상의 조합으로 사용할 수 있다. 이들 용매는, 도포 막두께, 점도에 따라 본 발명의 조성물에 적절히 첨가할 수 있는데, (A) 실리콘 화합물에 대해 5 ~ 100 질량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0111] 다음으로, 경화 릴리프 패턴의 형성 방법에 대해 설명한다. 경화 릴리프 패턴의 형성은 적어도 기재 상에 상기 감광성 수지 조성물을 도포하여 도포막을 얻는 공정, 도포막에 활성 광선을 조사하여 노광부를 광경화시키

는 공정, 현상액을 사용하여 그 막의 미경화 부분을 제거하는 공정, 광경화된 막을 가열하는 공정을 순서대로 실시한다.

[0112] 기재로는 실리콘 웨이퍼, 세라믹 기판, 알루미늄 기판 등 이외에, 원하는 각종 기재를 들 수 있다. 기재 상에 상기 감광성 수지 조성물을 도포하는 방법으로는, 예를 들어 스팬 코터, 바 코터, 블레이드 코터, 커튼 코터, 스크린 인쇄기로 도포하거나, 스프레이 코터로 분무 도포하는 방법을 들 수 있다. 도포막의 두께는 1 ~ 100 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 ~ 50 μm 이다.

[0113] 얻어지는 도포막은 용매를 함유하는 경우에는 풍건, 오븐 또는 핫 플레이트에 의한 가열 건조, 진공 건조에 의해 건조시킨다.

[0114] 이와 같이 하여 얻어진 도포막은 도포된 기재를 80 ~ 200 °C에서 소프트 베이크한 후, 노광 장치, 예를 들어 콘택트 열라이너, 미러 프로젝션, 스템페를 사용하여, 공기 중에서 자외선 광원에 의해 노광된다. 광경화형 수지로서의 패턴 해상도 및 취급성 면에서, 그 광원 파장은 i 선이 바람직하고, 장치로는 스템페가 바람직하다.

[0115] 이 후, 광 감도의 향상 등의 목적으로, 필요에 따라 임의의 온도, 시간의 조합(바람직하게는 온도 40 °C ~ 200 °C, 시간 10 초 ~ 360 초)에 의한 노광 베이크(PEB) 나, 현상 전 베이크(프리 베이크)를 실시해도 된다.

[0116] 현상은 종래 알려져 있는 포토 레지스트의 현상 방법, 예를 들어 회전 스프레이법, 패들법, 초음파 처리를 수반하는 침지법 중에서 임의의 방법을 선택하여 실시할 수 있다.

[0117] 사용되는 현상액으로는, 상기의 (A) 감광성 실리콘 화합물에 대한 양(良)용매와 빈(貧)용매의 조합이 바람직하다. 이 양용매로는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, N-아세틸-2-피롤리돈, N,N'-디메틸아세트아미드, 시클로펜타논, 시클로헥사논, γ-부티로락톤, α-아세틸-γ-부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가, 또, 빈용매로는, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 물이 사용된다. 양용매에 대한 빈용매의 비율은 (A) 감광성 실리콘 화합물의 용해성에 의해 조정된다. 각 용매를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0118] 현상 종료 후, 린스액에 의해 세정을 실시하고, 현상액을 제거함으로써 릴리프 패턴이 형성된 도막이 얻어진다. 린스액으로는 중류수, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 단독 또는 적절히 혼합하여 사용하거나, 또 단계적으로 조합하여 사용할 수도 있다.

[0119] 기재까지 함께 가열하는 공정으로는, 경화 릴리프 패턴이 형성된 기재를 100 °C 이상으로 가열하고, 미반응 스티릴기를 결합시켜 열처리한다. 가열 온도는 100 °C 이상 300 °C 이하가 바람직하다. 가열시의 미반응 이중 결합 반응의 진행 관점에서 100 °C 이상, 열분해를 방지한다는 관점에서 300 °C 이하이다. 시간은 0.5 ~ 5 시간이 바람직하다. 가열은 핫 플레이트, 오븐, 온도 프로그램을 설정할 수 있는 승온식 오븐에 의해 실시할 수 있다. 가열할 때의 분위기 기체로는 공기를 사용해도 되고, 불활성 가스, 예를 들어 질소, 아르곤을 사용할 수 있다.

[0120] 상기 서술한 경화 릴리프 패턴을, 실리콘 웨이퍼 등의 기재 상에 형성된 반도체 장치의 표면 보호막, 층간 절연막 및 α 선 차폐막으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것으로서 사용하고, 다른 공정은 주지된 반도체 장치의 제조 방법을 적용함으로써, 각종 반도체 장치를 제조할 수 있다.

실시예

[0122] 다음으로, 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0123] [실시예 1]

<감광성 실리콘 화합물의 합성>

[0125] 500 ml의 가지형 플라스크 중에 디페닐실란디올 0.5 몰 (108.16 g), 스티릴트리메톡시실란 0.5 몰 (112.15 g), 티탄테트라이소프로록사이드 0.011 몰 (3.13 g)을 주입하고, 냉각기를 가지 플라스크에 장착하고, 혼합물의 온도를 오일 배스에서 실온에서부터 80 °C 까지 서서히 승온시켰다. 오일 배스의 온도를 80 °C로 하고, 발생되는 메탄올에 의한 리플랙스를 확인한 후, 1 시간 동온도에서 리플랙스를 계속시켰다. 가지 플라스크에 의해 냉각기를 제거하고, 동일한 온도에서 메탄올을 진공화에 의해 제거하였다. 이 때, 돌비가 일어나지 않도록 서서히 진공도를 높여 1 ~ 3 torr 정도가 되면, 80 °C에서 교반하면서 진공화를 계속하였다. 마지막으

로 상압으로 되돌려 메탄을 제거를 종료하고, 감광성 실리콘 화합물을 합성하였다.

[0126] <감광성 수지 조성물의 조제와 평가>

합성한 감광성 실리콘 화합물 100 질량부에, 광중합 개시제로서 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조 DAROCURE TPO (2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드) 1 질량부를, 교반하면서 용해시켜 감광성 수지 조성물 (이하, 「바니시」라고도 한다) 을 조성하였다.

[0128] 이 바니시를 스픈 코터를 사용하여 실리콘 웨이퍼 상에 스픈 코트하고, 120 °C 에서 6 분 프리베이크하였다. 계속해서 i 선 노광기 (캐논 주식회사 제조 PLA 노광기) 를 사용하여 공기 분위기 중에서 수지면 전체를 노광하였다 (노광량 500mJ/cm²). 이것을 PGMEA (프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트) 를 현상액으로 하여 스픈 현상한 결과, 현상 전후 막두께의 차이로부터 구한 잔막률은 70 % 이었다. 이 현상막을 N₂ 분위기 중에서 3 시간 180 °C 열처리하여 경화 완료시켰는데, 이 열처리 과정에서 막감소는 확인되지 않았다.

[0129] [실시예 2]

[0130] 촉매로서 티탄테트라이소프로포록사이드 0.011 몰 대신에 수산화바륨 0.001 몰을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 감광성 실리콘 화합물을 합성하고, 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 70 % 이었다. 이 현상막을 N₂ 분위기 중에서 3 시간 180 °C 열처리하여 경화 완료시켰는데, 이 열처리 과정에서 막감소는 확인되지 않았다.

[0131] [실시예 3]

[0132] 광중합 개시제로서 DAROCURE TPO 대신에 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조 CGI 403 (비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 감광성 실리콘 화합물을 합성하고, 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 50 % 이었다. 이 현상막을 N₂ 분위기 중에서 3 시간 180 °C 열처리하여 경화 완료시켰는데, 이 열처리 과정에서 막감소는 확인되지 않았다.

[0133] [실시예 4]

[0134] 광중합 개시제로서 DAROCURE TPO 대신에 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조 IRUGACURE 819 (비스(2,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 감광성 실리콘 화합물을 합성하고, 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 40 % 이었다. 이 현상막을 N₂ 분위기 중에서 3 시간 180 °C 에서 열처리하여 경화 완료시켰는데, 이 열처리 과정에서 막감소는 확인되지 않았다.

[0135] [실시예 5]

[0136] 감광성 실리콘 화합물로서 실시예 1 에서 합성한 것 대신에, 독일의 프라운호퍼 연구소로부터 구입한 RF11 (디이소부틸실란디올과 스티릴메틸디에톡시실란을, 촉매를 사용하여 적극적으로 물을 첨가하지 않고 축합시킴으로써 얻어진 감광성 실리콘 화합물) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 60 % 이었다. 이 현상막을 N₂ 중에서 3 시간 180 °C 에서 열처리하여 경화 완료시켰는데, 이 열처리 과정에서 막감소는 확인되지 않았다.

[0137] [비교예 1]

[0138] 광중합 개시제로서 DAROCURE TPO 대신에 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조 IRUGACURE 369 (2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논-1) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 감광성 실리콘 화합물을 합성하고, 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 0 % 이었다.

[0139] [비교예 2]

[0140] 광중합 개시제로서 DAROCURE TPO 대신에 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조 IRUGACURE 127 (2-히드록시-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로파오닐)벤질]-페닐}-2-메틸프로판) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 감광성 실리콘 화합물을 합성하고, 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 0 % 이었다.

[0141] [비교예 3]

[0142] 광중합 개시제로서 DAROCURE TPO 대신에 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조 IRUGACURE OXE02 (에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일], 1-(0-아세틸옥심)) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 감광성 실리콘 화합물을 합성하고, 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 0 % 이었다.

[0143] [비교예 4]

[0144] 광중합 개시제로서 DAROCURE TPO 대신에 치바 스페셜티 케미컬즈사 제조 IRUGACURE 369 (2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논-1) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일하게 감광성 수지 조성물을 조제하여, 그 평가를 실시하였다. 이 때 노광 현상 후의 잔막률은 0 % 이었다.

[0145] 이상, 실시예 1 ~ 5, 비교예 1 ~ 4 의 결과를 표 1 에 정리한다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
감광성 실리콘 *1	100		100	100		100	100	100	
감광성 실리콘 *2		100							
RF11					100				100
DAROCURE TPO	1	1			1				
CGI 403			1						
IRGACURE 819				1					
IRGACURE 369						1			1
IRGACURE 127							1		
IRGACURE OXE02								1	
잔막률 %	70	70	50	40	60	0	0	0	0

*1 디페닐실란디올/스티릴트리메톡시실란 축합물, 티탄이소프로포사이드 축매

*2 디페닐실란디올/스티릴트리메톡시실란 축합물, 수산화바릴륨 축매

[0146]

산업상 이용 가능성

[0147] 본 발명은 전자 재료, 예를 들어 반도체 디바이스, 다층 배선 기판에 사용되는 감광성 절연막의 분야에서 바람직하게 이용할 수 있다.