



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0083262
(43) 공개일자 2020년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/075 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0757 (2013.01)
C08K 5/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0173616
(22) 출원일자 2019년12월24일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2018-247071 2018년12월28일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오페마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
하야시, 구미코
일본 군마쎄 안나까시 마쯔이다마찌 히토키 1반지
10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
스고, 미치히로
일본 군마쎄 안나까시 마쯔이다마찌 히토키 1반지
10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물, 적층체 및 패턴 형성 방법**

(57) 요약

[과제] 유연성을 유지하면서, 소성 변형하기 어려운 감광성 수지 피막을 부여할 수 있는 실리콘 골격 함유 폴리머를 포함하는 감광성 수지 조성물, 해당 조성물을 사용하여 얻어지는 적층체 및 해당 조성물을 사용하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

[해결수단] (A) 실리콘 골격 함유 폴리머, (B) 광 산 발생제, 및 (C) 과산화물을 포함하는 감광성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/0045 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 실리콘 골격 함유 폴리머,

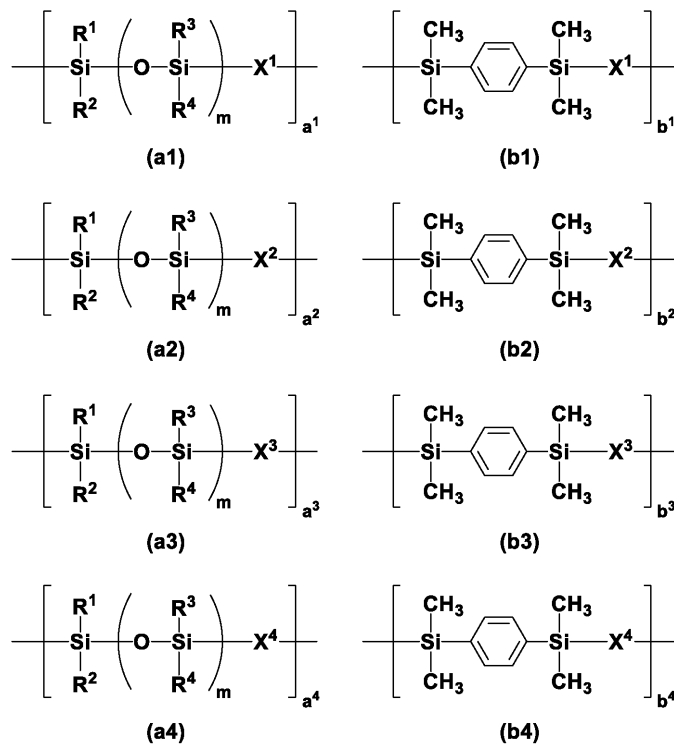
(B) 광 산 발생제, 및

(C) 과산화물

을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

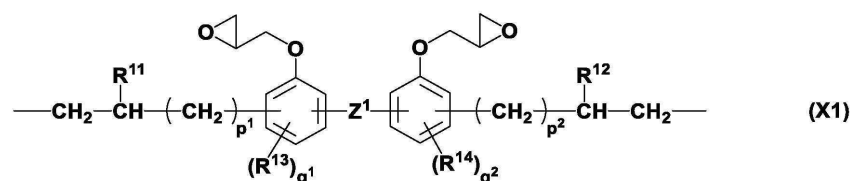
제1항에 있어서, (A) 실리콘 골격 함유 폴리머가, 하기 식 (a1) 내지 (a4) 및 (b1) 내지 (b4)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인 감광성 수지 조성물.



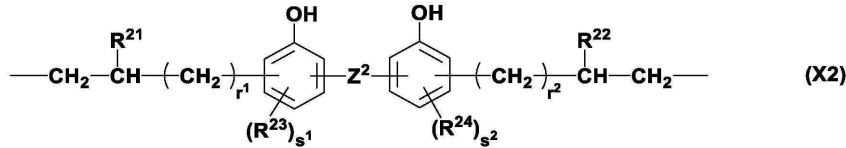
[식 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이다. m은 1 내지 600의 정수이다.

a¹ 내지 a⁴ 및 b¹ 내지 b⁴는 0 ≤ a¹ < 1, 0 ≤ a² < 1, 0 ≤ a³ < 1, 0 ≤ a⁴ < 1, 0 ≤ b¹ < 1, 0 ≤ b² < 1, 0 ≤ b³ < 1, 0 ≤ b⁴ < 1, 0 < a¹ + a² + a³ + a⁴ < 1, 0 < b¹ + b² + b³ + b⁴ < 1 및 a¹ + a² + a³ + a⁴ + b¹ + b² + b³ + b⁴ = 1을 만족하는 수이다.

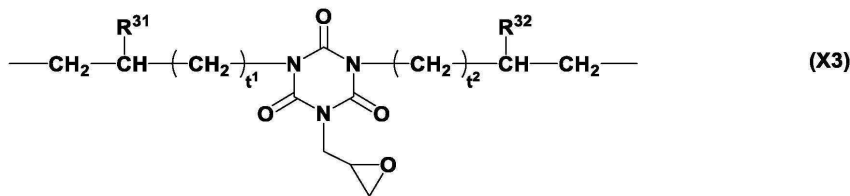
X¹은 하기 식 (X1)로 표시되는 2가의 기이다. X²는 하기 식 (X2)로 표시되는 2가의 기이다. X³은 하기 식 (X3)으로 표시되는 2가의 기이다. X⁴는 하기 식 (X4)로 표시되는 2가의 기이다.



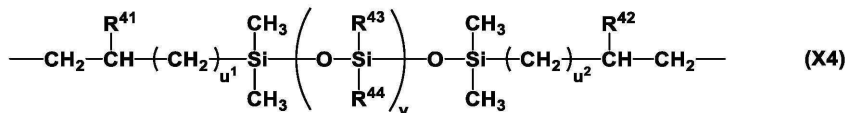
(식 중, Z^1 은 단결합, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일기 또는 플루오렌-9,9-디일기이다. R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이다. p^1 및 p^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. q^1 및 q^2 는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.)



(식 중, Z^2 은 단결합, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일기 또는 플루오렌-9,9-디일기이다. R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이다. r^1 및 r^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. s^1 및 s^2 는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.)



(식 중, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. t^1 및 t^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다.)



(식 중, R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{43} 및 R^{44} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이다. u^1 및 u^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. v 는 0 내지 600의 정수이다.)]

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (C) 과산화물이 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르 및 퍼옥시디카르보네이트로부터 선택되는 유기 과산화물인 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, (C) 과산화물의 함유량이 (A) 실리콘 골격 함유 폴리머 100질량부에 대하여 0.1 내지 50질량부인 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 또한, (D) 가교제를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 또한, (E) 용제를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 또한, (F) 퀀처를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 8

개구 폭이 10 내지 100 μ m이며, 또한 깊이가 10 내지 120 μ m인 홈 및 구멍 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 갖는 기관과, 해당 기관 상에 제1항 또는 제2항에 기재된 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 감광성 수지 피막을 구비하는 적층체.

청구항 9

- (i) 제1항 또는 제2항에 기재된 감광성 수지 조성물을 사용하여, 기관 상에 감광성 수지 피막을 형성하는 공정,
- (ii) 상기 감광성 수지 피막을 노광하는 공정, 및
- (iii) 상기 노광한 감광성 수지 피막을 현상액을 사용하여 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 또한, (iv) 현상에 의해 패턴이 형성된 감광성 수지 피막을 100 내지 250 $^{\circ}$ C의 온도에서 후경화하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 기관이, 개구 폭이 10 내지 100 μ m이며, 또한 깊이가 10 내지 120 μ m인 홈 및 구멍의 어느 한쪽 또는 양쪽을 갖는 것인 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물, 적층체 및 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 감광성을 갖는 반도체 소자 보호막이나 다층 프린트 기관용 절연막으로는, 감광성 폴리이미드 조성물, 감광성 에폭시 수지 조성물, 감광성 실리콘 조성물 등이 이용되어 왔다. 이러한 기관이나 회로의 보호용으로 적용되는 감광성 재료로서, 특히 가요성이 우수한 감광성 실리콘 조성물이 제안되어 있다(특허문헌 1). 이 감광성 실리콘 조성물은, 저온에서 경화 가능하고, 또한 내습 접착성 등의 신뢰성이 우수한 피막을 형성할 수 있지만, N-메틸-2-피롤리돈과 같은 용해력이 강한 포토레지스트 박리액 등에 대한 내약품성이 떨어진다는 문제가 있었다.

[0003] 그것에 대하여, 실페닐렌 골격 함유 실리콘형 폴리머를 주성분으로 한 감광성 실리콘 조성물이 제안되어 있다(특허문헌 2). 이 감광성 실리콘 조성물은, 포토레지스트 박리액 등에 대한 내약품성이 향상되지만, 히트 사이클 시험(-25 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지, 125 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지를 1,000사이클 반복함) 시에 기관으로부터 경화물이 박리되거나, 경화물에 균열이 생기거나 하는 등의 문제가 있어, 신뢰성의 가일층 향상이 요망되고 있다.

[0004] 또한, 반도체의 보호막이나 절연막으로서뿐만 아니라, 광학 부재 등의 부품으로서 사용될 때에는, 신뢰성은 물론, 일정한 힘을 가한 후에도, 원래의 형상으로 되돌아갈 것이 요구된다. 그 때문에 소성 변형률이 낮은 재료가 요구되고 있다. 그러나, 중합체의 골격에 포함되어 있는 실리콘 골격이 나선 구조를 취하기 때문에, 변형하기 쉽다. 필러와 유기 과산화물을 경화제로서 첨가함으로써 강도가 올라가기는 하지만, 그러면 실리콘 골격의 유연성을 유지할 수 없다. 그 때문에, 유연성을 유지한 채, 소성 변형률이 낮은 재료가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2002-88158호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2012-001668호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 유연성을 유지하면서, 소성 변형하기 어려운 감광성 수지 피막을 부여할 수 있는 실리콘 골격 함유 폴리머를 포함하는 감광성 수지 조성물, 해당 조성물을 사용하여 얻어지는 적층체, 및 해당 조성물을 사용하는 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 분자 중에 비닐기를 갖지 않는 실리콘 골격 함유 폴리머에 있어서, 실리콘 골격 함유 폴리머 측쇄의 탄화수소간에서의 가교를 형성시키기 위해 과산화물의 수소 인발능을 사용함으로써 실록산 골격끼리 가교하는 것에 의해 나선 구조의 신장을 방지하고, 실리콘의 유연성은 유지한 채, 소성 변형하기 어려운 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0008] 따라서, 본 발명은 하기 감광성 수지 조성물, 적층체 및 패턴 형성 방법을 제공한다.

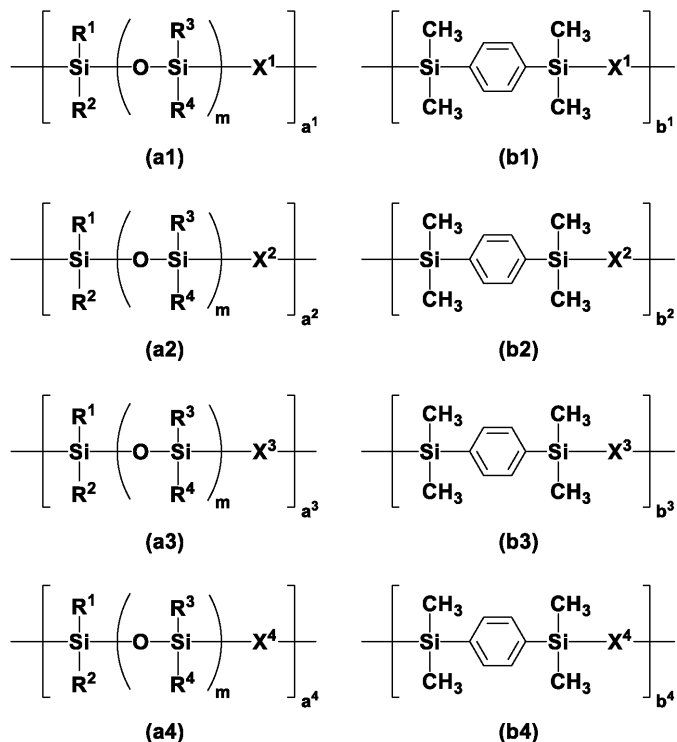
[0009] 1. (A) 실리콘 골격 함유 폴리머,

[0010] (B) 광 산 발생제, 및

[0011] (C) 과산화물

[0012] 을 포함하는 감광성 수지 조성물.

[0013] 2. (A) 실리콘 골격 함유 폴리머가, 하기 식 (a1) 내지 (a4) 및 (b1) 내지 (b4)로 표시되는 반복 단위를 포함하는 것인 1의 감광성 수지 조성물.



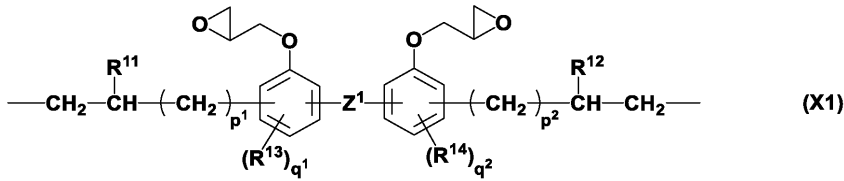
[0014]

[0015] [식 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이다. m은 1 내지 600의 정수이다.

[0016] a¹ 내지 a⁴ 및 b¹ 내지 b⁴는 0 ≤ a¹ < 1, 0 ≤ a² < 1, 0 ≤ a³ < 1, 0 ≤ a⁴ < 1, 0 ≤ b¹ < 1, 0 ≤ b² < 1, 0 ≤ b³ < 1, 0 ≤ b⁴ < 1,

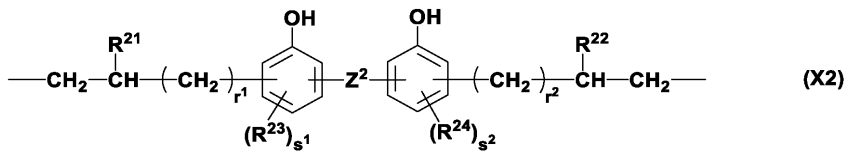
$0 < a^1 + a^2 + a^3 + a^4 < 1$, $0 < b^1 + b^2 + b^3 + b^4 < 1$ 및 $a^1 + a^2 + a^3 + a^4 + b^1 + b^2 + b^3 + b^4 = 1$ 을 만족하는 수이다.

[0017] X^1 은 하기 식 (X1)로 표시되는 2가의 기이다. X^2 는 하기 식 (X2)로 표시되는 2가의 기이다. X^3 은 하기 식 (X3)으로 표시되는 2가의 기이다. X^4 는 하기 식 (X4)로 표시되는 2가의 기이다.



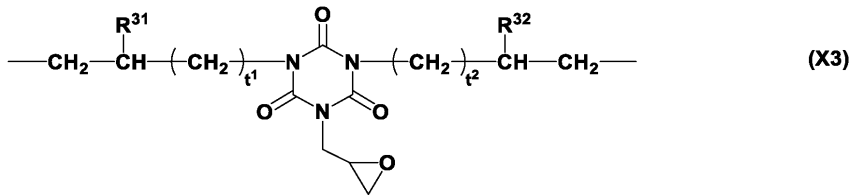
[0018]

[0019] (식 중, Z^1 은 단결합, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일기 또는 플루오렌-9,9-디일기이다. R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이다. p^1 및 p^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. q^1 및 q^2 는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.)



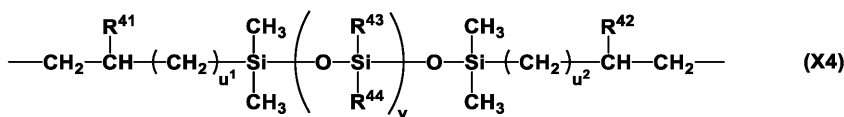
[0020]

[0021] (식 중, Z^2 는 단결합, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일기 또는 플루오렌-9,9-디일기이다. R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이다. r^1 및 r^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. s^1 및 s^2 는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.)



[0022]

[0023] (식 중, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. t^1 및 t^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다.)



[0024]

[0025] (식 중, R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{43} 및 R^{44} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이다. u^1 및 u^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. v 는 0 내지 600의 정수이다.)

[0026] 3. (C) 과산화물이, 피옥시케탈, 하이드로피옥사이드, 디알킬피옥사이드, 디아실피옥사이드, 피옥시에스테르 및 피옥시디카르보네이트로부터 선택되는 유기 과산화물인 1 또는 2의 감광성 수지 조성물.

[0027] 4. (C) 과산화물의 함유량이 (A) 실리콘 골격 함유 폴리머 100질량부에 대하여 0.1 내지 50질량부인 1 내지 3 중 어느 것의 감광성 수지 조성물.

[0028] 5. 또한, (D) 가교제를 포함하는 1 내지 4 중 어느 것의 감광성 수지 조성물.

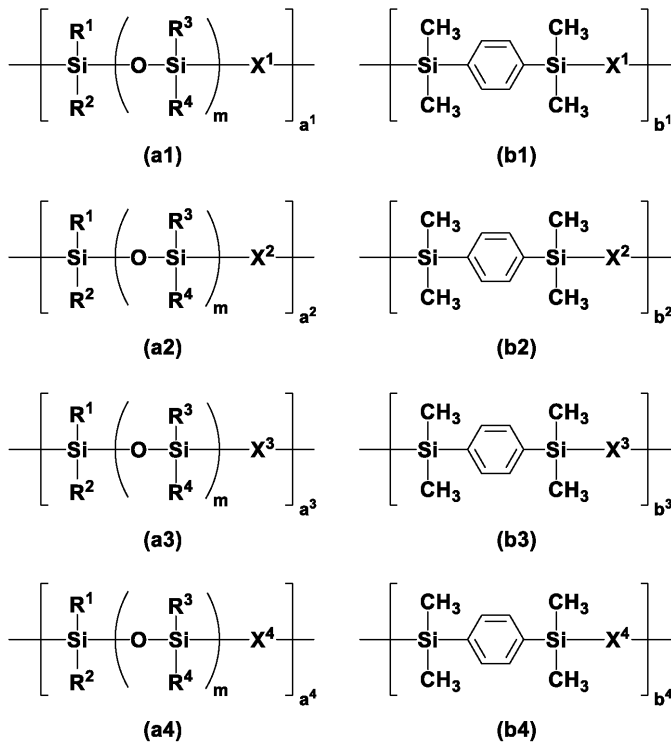
- [0029] 6. 또한, (E) 용제를 포함하는 1 내지 5 중 어느 것의 감광성 수지 조성물.
- [0030] 7. 또한, (F) 톨렌을 포함하는 1 내지 6 중 어느 것의 감광성 수지 조성물.
- [0031] 8. 개구 폭이 10 내지 100 μm 이며, 또한 깊이가 10 내지 120 μm 인 홈 및 구멍 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 갖는 기판과, 해당 기판 상에 1 내지 7 중 어느 것의 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 감광성 수지 피막을 구비하는 적층체.
- [0032] 9. (i) 1 내지 7 중 어느 것의 감광성 수지 조성물을 사용하여, 기판 상에 감광성 수지 피막을 형성하는 공정,
- [0033] (ii) 상기 감광성 수지 피막을 노광하는 공정, 및
- [0034] (iii) 상기 노광한 감광성 수지 피막을 현상액을 사용하여 현상하는 공정을 포함하는 패턴 형성 방법.
- [0035] 10. 또한, (iv) 현상에 의해 패턴이 형성된 감광성 수지 피막을 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 후경화하는 공정을 포함하는 9의 패턴 형성 방법.
- [0037] 11. 상기 기판이, 개구 폭이 10 내지 100 μm 이며, 또한 깊이가 10 내지 120 μm 인 홈 및 구멍 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 갖는 것인 9 또는 10의 패턴 형성 방법.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용함으로써, 용이하게 피막을 형성할 수 있고, 해당 피막은, 내광성이 우수하고, 또한 미세 가공에도 우수한 성능을 가지며, 양호한 신뢰성(밀착성, 내균열성), 해상성, 가요성을 갖는 감광성 수지 피막의 형성 재료로서 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 (A) 실리콘 골격 함유 폴리머, (B) 광 산 발생제 및 (C) 과산화물을 포함하는 것이다.
- [0040] [(A) 실리콘 골격 함유 폴리머]
- [0041] (A) 성분의 에폭시기 및/또는 페놀성 히드록시기 함유 실리콘 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 하기 식 (a1) 내지 (a4) 및 (b1) 내지 (b4)로 표시되는 반복 단위(이하, 각각 반복 단위 a1 내지 a4 및 b1 내지 b4라고도 한다.)를 포함하는 것이 바람직하다.



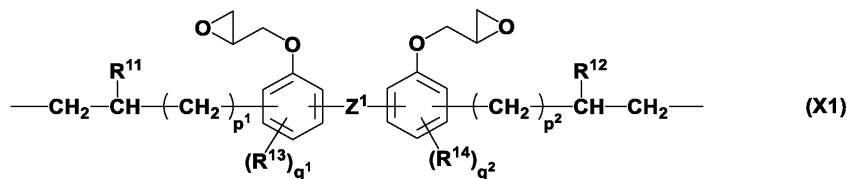
[0042]

[0043] 식 (a1) 내지 (a4) 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이다. m은 1 내지 600의 정수이다. m이 2 이상인 정수일 때, 각 R³은 서로 동일하거나 상이해도 되며, 각 R⁴는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 반복 단위 a1 내지 a4 중, 실록산 단위가 2 이상 있는 경우, 각 실록산 단위는 모두 동일해도 되고, 2종 이상의 상이한 실록산 단위를 포함하고 있어도 된다. 2종 이상의 상이한 실록산 단위를 포함하는 경우(즉, m이 2 이상인 정수일 때), 실록산 단위가 랜덤하게 결합한 것이어도 되고 교대로 결합한 것이어도 되며, 동종의 실록산 단위의 블록을 복수 포함하는 것이어도 된다.

[0044] 상기 1가 탄화수소기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기, 시클로헥실기, 이들의 구조 이성체 등의 알킬기, 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중, 메틸기 및 페닐기가 원료의 입수 용이함으로부터 바람직하다.

[0045] 식 중, m은 1 내지 600의 정수이지만, 1 내지 400의 정수가 바람직하고, 1 내지 200의 정수가 보다 바람직하다.

[0046] 식 (a1) 및 (b1) 중, X¹은 하기 식 (X1)로 표시되는 2가의 기이다.

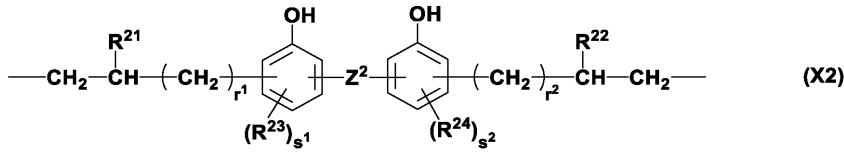


[0047]

[0048] 식 (X1) 중, Z¹은 단결합, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일기 또는 플루오렌-9,9-디일기이다. R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이다. p¹ 및 p²는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. q¹ 및 q²는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.

[0049] 상기 알킬기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이들의 구조 이성체 등을 들 수 있다. 상기 알콕시기로서는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그의 구체예로서는, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 이들의 구조 이성체 등을 들 수 있다.

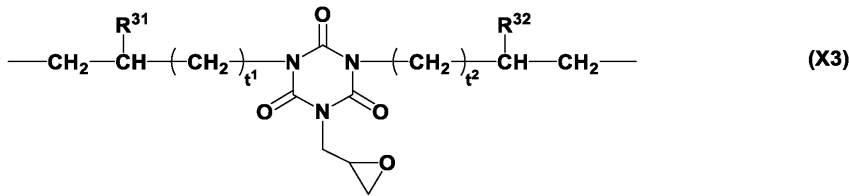
[0050] 식 (a2) 및 (b2) 중, X^2 는 하기 식 (X2)로 표시되는 2가의 기이다.



[0051]

[0052] 식 (X2) 중, Z^2 는 단결합, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2,2-디일기 또는 플루오렌-9,9-디일기이다. R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기이다. r^1 및 r^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. s^1 및 s^2 는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다. 상기 알킬기 및 알콕시기로서는, 전술한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

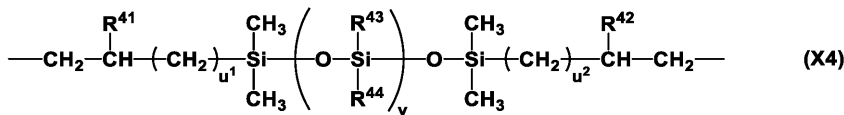
[0053] 식 (a3) 및 (b3) 중, X^3 은 하기 식 (X3)으로 표시되는 2가의 기이다.



[0054]

[0055] 식 (X3) 중, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. t^1 및 t^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다.

[0056] 식 (a4) 및 (b4) 중, X^4 는 하기 식 (X4)로 표시되는 2가의 기이다.



[0057]

[0058] 식 (X4) 중, R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. R^{43} 및 R^{44} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기이다. u^1 및 u^2 는 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수이다. v 는 0 내지 600의 정수이지만, 0 내지 400의 정수가 바람직하고, 0 내지 200의 정수가 보다 바람직하다. 상기 1가 탄화수소기로서는, R^1 내지 R^4 의 설명에 있어서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 식 (X4)로 표시되는 기에 있어서, v 가 2 이상인 정수일 때, 첨자 v 로 나타내는 실록산 단위는, 랜덤하게 결합한 것이어도 되고 교대로 결합한 것이어도 되며, 동종의 실록산 단위의 블록을 복수 포함하는 것이어도 된다.

[0059] (A) 성분의 실리콘 골격 함유 폴리머는, 분자 중에, 에폭시기, 히드록시기 등의 가교기 또는 가교 반응이 생기는 반응점을 갖는 것이다.

[0060] (A) 성분의 실리콘 골격 함유 폴리머는, 그 중량 평균 분자량(M_w)이 3,000 내지 500,000인 것이 바람직하고, 5,000 내지 200,000인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 M_w 는, 테트라히드로푸란을 용출 용제로서 사용한, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 측정값이다.

[0061] 식 중, a^1 내지 a^4 및 b^1 내지 b^4 는, $0 \leq a^1 < 1$, $0 \leq a^2 < 1$, $0 \leq a^3 < 1$, $0 \leq a^4 < 1$, $0 \leq b^1 < 1$, $0 \leq b^2 < 1$, $0 \leq b^3 < 1$, $0 \leq b^4 < 1$, $0 < a^1 + a^2 + a^3 + a^4 < 1$, $0 < b^1 + b^2 + b^3 + b^4 < 1$ 및 $a^1 + a^2 + a^3 + a^4 + b^1 + b^2 + b^3 + b^4 = 1$ 을 만족하는 수이지만, $0 \leq a^1 \leq 0.8$, $0 \leq a^2 \leq 0.8$, $0 \leq a^3 \leq 0.8$, $0 \leq a^4 \leq 0.8$, $0 \leq b^1 \leq 0.95$, $0 \leq b^2 \leq 0.95$, $0 \leq b^3 \leq 0.95$, $0 \leq b^4 \leq 0.95$, $0.05 \leq a^1 + a^2 + a^3 + a^4 \leq 0.8$, $0.2 \leq b^1 + b^2 + b^3 + b^4 \leq 0.95$ 및 $a^1 + a^2 + a^3 + a^4 + b^1 + b^2 + b^3 + b^4 = 1$ 을 만족하는 수가 보다 바람직하고, $0 \leq a^1 \leq 0.7$, $0 \leq a^2 \leq 0.7$, $0 \leq a^3$

≤ 0.7 , $0 \leq a^4 \leq 0.7$, $0 \leq b^1 \leq 0.9$, $0 \leq b^2 \leq 0.9$, $0 \leq b^3 \leq 0.9$, $0 \leq b^4 \leq 0.9$, $0.1 \leq a^1 + a^2 + a^3 + a^4 \leq 0.7$, $0.3 \leq b^1 + b^2 + b^3 + b^4 \leq 0.9$ 및 $a^1 + a^2 + a^3 + a^4 + b^1 + b^2 + b^3 + b^4 = 1$ 을 만족하는 수가 더욱 바람직하다.

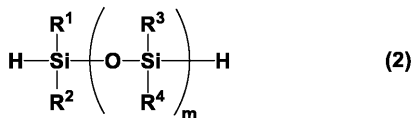
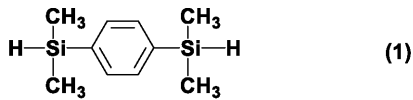
[0062] 전술한 각 반복 단위는, 랜덤하게 결합하고 있어도, 블록 중합체로서 결합하고 있어도 된다. 또한, 각 반복 단위 중의 실록산 단위는, 랜덤하게 결합하고 있어도, 동종의 실록산 단위의 블록을 복수 포함하는 것이어도 된다. 또한, 상기 실리콘 수지에 있어서, 실리콘(실록산 단위) 함유율은, 30 내지 80질량%인 것이 바람직하다.

[0063] (A) 성분의 실리콘 골격 함유 폴리머는, 필름 형성능을 부여하는 것으로서 기능한다. 또한, 얻어진 수지 필름은, 적층체, 기판 등에 대한 양호한 밀착성, 양호한 패턴 형성능, 내균열성 및 내열성을 갖는다.

[0064] (A) 성분의 실리콘 골격 함유 폴리머는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0065] [실리콘 골격 함유 폴리머의 제조 방법]

[0066] 상기 실리콘 골격 함유 폴리머는, 하기 식 (1)로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (1)이라고도 한다.)과, 하기 식 (2)로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (2)라고도 한다.)과, 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (3)이라고도 한다.), 하기 식 (4)로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (4)라고도 한다.), 하기 식 (5)로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (5)라고도 한다.) 및 하기 식 (6)으로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (6)이라고도 한다.)로부터 선택되는 적어도 1종을, 금속 촉매 존재 하, 부가 중합시킴으로써 제조할 수 있다.



[0067]

[0076] 각 원료 화합물은, 화합물 (3) 내지 (6)으로부터 선택되는 적어도 1종이 갖는 알케닐기의 합계에 대하여, 식 (1)로 표시되는 화합물 및 식 (2)로 표시되는 화합물이 갖는 히드로실릴기의 합계가, 몰비로, 바람직하게는 0.67 내지 1.67, 보다 바람직하게는 0.83 내지 1.25가 되도록 배합하는 것이 좋다.

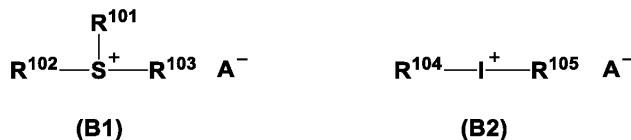
[0077] 상기 실리콘 골격 함유 폴리머의 Mw는, α -알릴 페놀과 같은 모노알릴 화합물 또는 트리에틸 히드로실란과 같은 모노 히드로실란이나 모노 히드로실록산을 분자량 조정제로서 사용함으로써 제어하는 것이 가능하다.

[0078] [(B) 광 산 발생제]

[0079] (B) 성분의 광 산 발생제는, 광조사에 의해 분해하고, 산을 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 파장 190 내지 500nm의 광을 조사함으로써 산을 발생시키는 것이 바람직하다. 본 발명의 조성물은 산 발생제의 상용성이 우수하기 때문에, 폭 넓은 산 발생제를 사용할 수 있다.

[0080] (B) 광 산 발생제는, 경화 촉매로서 사용된다. 상기 광 산 발생제로서는, 예를 들어 오늄염, 디아조메탄 유도체, 글리옥심 유도체, β -케토술폰 유도체, 디술폰 유도체, 니트로벤질술폰네이트 유도체, 술폰산에스테르 유도체, 이미드-일-술폰네이트 유도체, 옥심술폰네이트 유도체, 이미노술폰네이트 유도체, 트리아진 유도체 등을 들 수 있다.

[0081] 상기 오늄염으로서는, 하기 식 (B1)로 표시되는 술포늄염 또는 하기 식 (B2)로 표시되는 요오도늄염을 들 수 있다.



[0082]

[0083] 식 (B1) 및 (B2) 중, R^{101} 내지 R^{105} 는 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기이다. A^- 는 비친핵성 대향 이온이다.

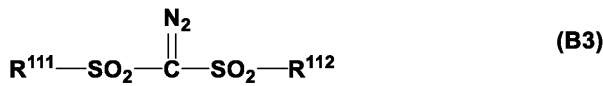
[0084] 상기 알킬기로서는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 상기 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 비페닐틸기 등을 들 수 있다. 상기 아르알킬기로서는, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 치환기로서는, 옥소기, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 직쇄상, 분지상 또는 환상의 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 7 내지 25의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 24의 아릴티오기 등을 들 수 있다.

[0086] R^{101} 내지 R^{105} 로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기, 2-옥소시클로헥실기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기; 페닐기, 나프틸기, 비페닐틸기, o-, m- 또는 p-메톡시페닐기, 에톡시페닐기, m- 또는 p-tert-부톡시페닐기, 2-, 3- 또는 4-메틸페닐기, 에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 디메틸페닐기, 터페닐틸기, 비페닐틸옥시페닐기, 비페닐틸티오페닐기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기가 바람직하다. 이들 중, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아르알킬기가 보다 바람직하다.

[0087] 상기 비친핵성 대향 이온으로서는, 염화물 이온, 브롬화물 이온 등의 할라이드 이온; 트리플레이트 이온, 1,1,1-트리플루오로에탄술포네이트 이온, 노나플루오로부탄술포네이트 이온 등의 플루오로알칸술포네이트 이온; 토실레이트 이온, 벤젠술포네이트 이온, 4-플루오로벤젠술포네이트 이온, 1,2,3,4,5-펜타플루오로벤젠술포네이트 이온 등의 아릴술포네이트 이온; 메실레이트 이온, 부탄술포네이트 이온 등의 알칸술포네이트 이온; 트리플루오로메탄술포네이트 이온 등의 플루오로알칸술포네이트 이온; 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드 이온 등의 플루오로알칸술포닐메티드 이온; 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 이온 등의 보레이트 이온 등을 들 수 있다.

[0088] 상기 디아조메탄 유도체로서는, 하기 식 (B3)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



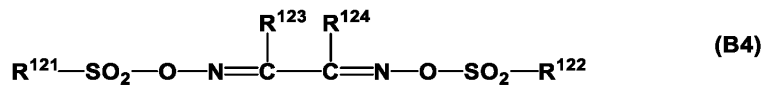
[0089]

[0090] 식 (B3) 중, R^{111} 및 R^{112} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 할로겐화 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기이다.

[0091] 상기 알킬기는, 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그의 구체예로서는, R^{101} 내지 R^{105} 의 설명에 있어서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 상기 할로겐화 알킬기로서는, 트리플루오로메틸기, 1,1,1-트리플루오로에틸기, 1,1,1-트리클로로에틸기, 노나플루오로부틸기 등을 들 수 있다.

[0092] 상기 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기로서는, 페닐기; 2-, 3- 또는 4-메톡시페닐기, 2-, 3- 또는 4-에톡시페닐기, 3- 또는 4-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기; 2-, 3- 또는 4-메틸페닐기, 에틸페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-부틸페닐기, 디메틸페닐기 등의 알킬페닐기; 플루오로페닐기, 클로로페닐기, 1,2,3,4,5-펜타플루오로페닐기 등의 할로겐화 아릴기 등을 들 수 있다. 상기 아르알킬기로서는, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

[0093] 상기 글리옥심 유도체로서는, 하기 식 (B4)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



[0094]

[0095] 식 (B4) 중, R^{121} 내지 R^{124} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 할로겐화 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기이다. 또한, R^{123} 및 R^{124} 는, 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성하고 있어도 되고, 환을 형성하는 경우, R^{123} 및 R^{124} 가 결합하여 형성되는 기는, 탄소수 1 내지 12의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기이다.

[0096] 상기 알킬기, 할로겐화 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기 및 아르알킬기로서는, R^{111} 및 R^{112} 로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 상기 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0097] 상기 오늄염으로서 구체적으로는, 트리플루오로메탄술폰산디페닐요도늄, 트리플루오로메탄술폰산(p-tert-부톡시페닐)페닐요도늄, p-톨루엔술폰산디페닐요도늄, p-톨루엔술폰산(p-tert-부톡시페닐)페닐요도늄, 트리플루오로메탄술폰산트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산(p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, p-톨루엔술폰산트리페닐술포늄, p-톨루엔술폰산(p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, p-톨루엔술폰산비스(p-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, p-톨루엔술폰산트리스(p-tert-부톡시페닐)술포늄, 노나플루오로부탄술폰산트리페닐술포늄, 부탄술폰산트리페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산트리메틸술포늄, p-톨루엔술폰산트리메틸술포늄, 트리플루오로메탄술폰산시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, p-톨루엔술폰산시클로헥실메틸(2-옥소시클로헥실)술포늄, 트리플루오로메탄술폰산디메틸페닐술포늄, p-톨루엔술폰산디메틸페닐술포늄, 트리플루오로메탄술폰산디시클로헥실페닐술포늄, p-톨루엔술폰산디시클로헥실페닐술포늄, 비스(4-tert-부틸페닐)요도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐(4-티오펜시페닐)술포늄헥사플루오로안티모네이트, [4-(4-비페닐릴티오)페닐]-4-비페닐릴페닐술포늄 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드, 테트라키스(플루오로페닐)붕산트리페닐술포늄, 테트라키스(플루오로페닐)붕산트리스[4-(4-아세틸페닐)티오펜]술포늄, 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산트리페닐술포늄, 테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산트리스[4-(4-아세틸페닐)티오펜]술포늄 등을 들 수 있다.

[0098] 상기 디아조메탄 유도체로서 구체적으로는, 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(크실렌술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(시클로펜틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(이소부틸술포닐)디아조메탄, 비스(sec-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-프로필술포닐)디아조메탄, 비스(이소프로필술포닐)디아조메탄, 비스(tert-부틸술포닐)디아조메탄, 비스(n-펜틸술포닐)디아조메탄, 비스(이소펜틸술포닐)디아조메탄, 비스(sec-펜틸술포닐)디아조메탄, 비스(tert-펜틸술포닐)디아조메탄,

1-시클로헥실술포닐-1-(tert-부틸술포닐)디아조메탄, 1-시클로헥실술포닐-1-(tert-펜틸술포닐)디아조메탄, 1-tert-펜틸술포닐-1-(tert-부틸술포닐)디아조메탄 등을 들 수 있다.

[0099] 상기 글리옥심 유도체로서 구체적으로는, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-α-디페닐글리옥심, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-α-디시클로헥실글리옥심, 비스-o-(p-톨루엔술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-(p-톨루엔술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-α-디페닐글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-α-디시클로헥실글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-2,3-펜탄디온글리옥심, 비스-o-(n-부탄술포닐)-2-메틸-3,4-펜탄디온글리옥심, 비스-o-(메탄술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(트리플루오로메탄술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(1,1,1-트리플루오로에탄 술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(tert-부탄술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(퍼플루오로옥탄술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(시클로헥산 술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(벤젠술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(p-플루오로 벤젠술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(p-tert-부틸벤젠 술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(크실렌술포닐)-α-디메틸글리옥심, 비스-o-(감포술포닐)-α-디메틸글리옥심 등을 들 수 있다.

[0100] 상기 β-케토술포닐 유도체로서 구체적으로는, 2-시클로헥실카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판, 2-이소프로필카르보닐-2-(p-톨루엔술포닐)프로판 등을 들 수 있다.

[0101] 상기 디술포닐 유도체로서 구체적으로는, 디페닐디술포닐, 디시클로헥실디술포닐 등을 들 수 있다.

[0102] 상기 니트로벤질술포네이트 유도체로서 구체적으로는, p-톨루엔술포닐산 2,6-디니트로벤질, p-톨루엔술포닐산 2,4-디니트로벤질 등을 들 수 있다.

[0103] 상기 술포닐산에스테르 유도체로서 구체적으로는, 1,2,3-트리스(메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(p-톨루엔술포닐옥시)벤젠 등을 들 수 있다.

[0104] 상기 이미드-일-술포네이트 유도체로서 구체적으로는, 프탈이미드-일-트리플레이트, 프탈이미드-일-토실레이트, 5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드-일-트리플레이트, 5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드-일-토실레이트, 5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드-일-n-부틸술포네이트, n-트리플루오로메틸술포닐옥시나프틸이미드 등을 들 수 있다.

[0105] 상기 옥심술포네이트 유도체로서 구체적으로는, α-(벤젠술포닐옥시이미노)-4-메틸페닐아세토니트릴 등을 들 수 있다.

[0106] 상기 이미노술포네이트 유도체로서 구체적으로는, (5-(4-메틸페닐)술포닐옥시 이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-(4-(4-메틸페닐)술포닐옥시)페닐술포닐옥시이미노)-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴 등을 들 수 있다.

[0107] 또한, 2-메틸-2-[(4-메틸페닐)술포닐]-1-[(4-메틸티오)페닐]-1-프로판 등도 적합하게 사용할 수 있다.

[0108] (B) 성분의 광 산 발생체로서는, 특히 상기 오염염이 바람직하고, 상기 술포닐염이 보다 바람직하다.

[0109] (B) 성분의 함유량은, 광경화성의 관점에서, (A) 성분 100질량부에 대하여, 0.05 내지 20질량부가 바람직하고, 0.05 내지 5질량부가 보다 바람직하다. (B) 성분의 함유량이 0.05질량부 이상이면, 산의 발생량이 부족하여 가교 반응이 충분히 진행하지 못할 우려가 없으므로 바람직하다. 또한, 20질량부 이하에서는 산 발생체 자신의 흡광도가 증대하는 것을 억제할 수 있고, 투명성이 저하된다고 하는 문제가 생길 우려가 없기 때문에 바람직하다.

[0110] [(C) 과산화물]

[0111] (C) 성분의 과산화물은, 중합체 측쇄의 반응기 이외의 가교제로서 사용된다. 상기 과산화물로서는, 유기 과산화물이 바람직하다. 유기 과산화물로서는, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시) 3,3,5-트리메틸시클로헥산, n-부틸-4,4-디(tert-부틸퍼옥시)부티레이트, 1,1-디(tert-펜틸퍼옥시) 3,3,5-트리메틸시클로헥산 등의 퍼옥시케탈, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, tert-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신-3 등의 디알킬퍼옥사이드, 디이소노나노일퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시2-에틸엑사노에이트, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, tert-펜틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-펜틸퍼옥시아세테이트 등의 알킬퍼옥시에스테르, tert-부틸퍼옥시이소프로필카르보

네이트, tert-펜틸퍼옥시2-에틸헥실카르보네이트 등의 모노퍼옥시카르보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카르보네이트, 1,6-비스(4-tert-부틸퍼옥시카르보닐옥시)헥산, 비스(4-tert-부틸시클로헥시실)퍼옥시디카르보네이트 등의 퍼옥시디카르보네이트, 벤조일퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 특히, 분해 온도가 비교적 높은 퍼옥시케탈, 디알킬퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르가, 취급성이나 보존성의 관점에서 바람직하다. 또한, 이들 유기 과산화물로서는, 임의의 유기 용제나 탄화수소, 유동 파라핀, 불활성 고체 등으로 희석한 것을 사용해도 된다.

[0112] (C) 성분의 함유량은, (A) 성분 100질량부에 대하여, 0.1 내지 50질량부가 바람직하고, 1 내지 20질량부가 보다 바람직하다. (C) 성분의 함유량이 상기 범위이면, 내열성, 밀착성이 특히 향상되기 때문에 바람직하다.

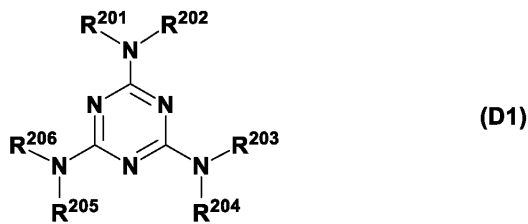
[0113] [(D) 가교제]

[0114] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 또한, (D) 가교제를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 가교제는, 전술한 (A) 성분의 페놀성 히드록시기, 또는 R¹³, R¹⁴, R²³ 또는 R²⁴로 표시되는 알콕시기와 축합 반응을 일으키고, 패턴의 형성을 용이하게 얻기 위한 성분인 동시에, 경화물의 강도를 더욱 높이는 것이다.

[0115] 상기 가교제로서는, Mw가 150 내지 10,000, 특히 200 내지 3,000의 수지가 바람직하다. Mw가 150 이상이면, 충분한 광경화성을 얻을 수 있고, 10,000 이하에서는 조성물의 경화 후의 내열성을 악화시킬 우려가 없기 때문에 바람직하다.

[0116] 또한, 상기 가교제로서는, 1분자 중에 평균하여 2개 이상의 메틸올기 및/또는 알콕시메틸기를 포함하는, 멜라민 화합물, 구아나민 화합물, 글리콜우릴 화합물, 우레아 화합물 등의 질소 함유 화합물, 포름알데히드 또는 포름알데히드-알코올에 의해 변성된 아미노 축합물, 1분자 중에 평균하여 2개 이상의 메틸올기 또는 알콕시메틸기를 갖는 페놀 화합물 및 1분자 중에 평균하여 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물도 바람직하다.

[0117] 상기 멜라민 화합물로서는, 하기 식 (D1)로 표시되는 것을 들 수 있다.



[0118]

[0119] 식 (D1) 중, R²⁰¹ 내지 R²⁰⁶은 각각 독립적으로 메틸올기, 탄소수 2 내지 5의 알콕시메틸기, 또는 수소 원자이지만, 적어도 하나는 메틸올기 또는 알콕시메틸기이다. 상기 알콕시메틸기로서는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기 등을 들 수 있다.

[0120] 식 (D1)로 표시되는 멜라민 화합물로서는, 트리메톡시메틸모노메틸올멜라민, 디메톡시메틸모노메틸올멜라민, 트리메틸올멜라민, 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다.

[0121] 식 (D1)로 표시되는 멜라민 화합물은, 예를 들어 먼저 공지된 방법에 따라 멜라민 모노머를 포름알데히드로 메틸올화하여 변성시키거나, 또는 이것을 추가로 알코올로 알콕시화하여 변성시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 상기 알코올로서는, 저급 알코올, 예를 들어 탄소수 1 내지 4의 알코올이 바람직하다.

[0122] 상기 구아나민 화합물로서는, 테트라메틸올구아나민, 테트라메톡시메틸구아나민, 테트라메톡시에틸구아나민 등을 들 수 있다.

[0123] 상기 글리콜우릴 화합물로서는, 테트라메틸올글리콜우릴, 테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴 등을 들 수 있다.

[0124] 상기 우레아 화합물로서는, 테트라메틸올우레아, 테트라메톡시메틸우레아, 테트라메톡시에틸우레아, 테트라에톡시메틸우레아, 테트라프로톡시메틸우레아 등을 들 수 있다.

[0125] 상기 포름알데히드 또는 포름알데히드-알코올에 의해 변성된 아미노 축합물로서는, 포름알데히드 또는 포름알데히드-알코올에 의해 변성된 멜라민 축합물, 포름알데히드 또는 포름알데히드-알코올에 의해 변성된 요소 축합물 등을 들 수 있다.

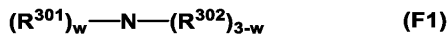
[0126] 상기 변성 멜라민 축합물로서는, 식 (D1)로 표시되는 화합물 또는 이 다량체(예를 들어 2량체, 3량체 등의 올리고머체)와, 포름알데히드를 통상법에 따라 원하는 분자량이 될 때까지 부가 축합 중합시켜 얻어지는 것을 들 수

있다.

- [0127] 포름알데히드 또는 포름알데히드-알코올에 의해 변성된 요소 축합물로서는, 메톡시메틸화 요소 축합물, 에톡시 메틸화 요소 축합물, 프로폭시메틸화 요소 축합물 등을 들 수 있다.
- [0128] 상기 변성 요소 축합물은, 예를 들어 공지된 방법에 따라 원하는 분자량의 요소 축합물을 포름알데히드로 메틸 율화하여 변성시키거나, 또는 이것을 추가로 알코올로 알콕시화하여 변성시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0129] 상기 1분자 중에 평균하여 2개 이상의 메틸올기 또는 알콕시메틸기를 갖는 페놀 화합물로서는, (2-히드록시-5-메틸)-1,3-벤젠 디메탄올, 2,2',6,6'-테트라메톡시메틸 비스페놀 A 등을 들 수 있다.
- [0130] 상기 1분자 중에 평균하여 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스 페놀 F형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, 트리페놀알칸형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐 아르알킬형 에폭시 수지, 나프탈렌환 함유 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0131] (D) 성분을 포함하는 경우, 그의 함유량은, (A) 성분 100질량부에 대하여, 0.5 내지 50질량부가 바람직하고, 1 내지 30질량부가 보다 바람직하다. 0.5질량부 이상이면 광조사 시에 충분한 경화성이 얻어지고, 50질량부 이하 에서는 감광성 수지 조성물 중의 (A) 성분의 비율이 저하되지 않기 때문에, 경화물에 충분한 효과를 발현시킬 수 있다. (D) 성분의 가교제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0132] [(E) 용제]
- [0133] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 또한, (E) 용제를 포함해도 된다. 상기 용제로서는, (A) 내지 (D) 성분이나, 후술하는 각종 첨가제가 용해 가능한 용제라면 특별히 한정되지 않지만, 이들 성분의 용해성이 우수하다는 점에서 유기 용제가 바람직하다.
- [0134] 상기 유기 용제로서는, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 메틸-2-n-펜틸 케톤 등의 케톤류; 3-메톡시부탄올, 3-메틸 -3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME), 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글 리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피 온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산tert-부틸, 프로필렌글리콜모노-tert-부틸에 테르아세테이트, γ -부티로락톤 등의 에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 광 산 발생제의 용해성이 가장 우수한 락트산에틸, 시클로헥사논, 시 클로펜타논, PGMEA, γ -부티로락톤 및 이들의 혼합 용제가 바람직하다.
- [0135] (E) 성분의 사용량은, 감광성 수지 조성물의 상용성 및 점도의 관점에서 (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100질량 부에 대하여, 50 내지 2,000질량부가 바람직하고, 50 내지 1,000질량부가 보다 바람직하고, 50 내지 100질량부 가 특히 바람직하다.
- [0136] [(F) 켄처]
- [0137] 본 발명의 감광 수지 조성물은, 또한, (F) 켄처를 포함해도 된다. 켄처로서는, 광 산 발생제로부터 발생된 산 이 감광성 수지 피막 내를 확산할 때의 확산 속도를 억제할 수 있는 화합물이 적합하다. 상기 켄처를 배합함으 로써, 해상도가 향상되고, 노광 후의 감도 변화를 억제하고, 기관 의존성 또는 환경 의존성을 작게 하여, 노광 여유도나 패턴 형상을 향상시킬 수 있다.
- [0138] 상기 켄처로서는, 제1급, 제2급 또는 제3급 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환 아민류, 카르 복시기를 갖는 질소 함유 화합물, 술폰닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 히드록시기를 갖는 질소 함유 화합물, 히 드록시페닐기를 갖는 질소 함유 화합물, 알코올성 질소 함유 화합물, 아미드 유도체, 이미드 유도체 등을 들 수 있다.
- [0139] 상기 제1급 지방족 아민류로서는, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, sec-부틸아민, tert-부틸아민, 펜틸아민, tert-펜틸아민, 시클로펜틸아민, 헥실아민, 시클로헥실 아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 세틸아민, 메틸렌디아민, 에틸렌디아민, 테트라에 틸렌펜타민 등을 들 수 있다.

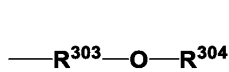
- [0140] 상기 제2급 지방족 아민류로서는, 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디이소프로필아민, 디-n-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-sec-부틸아민, 디펜틸아민, 디시클로펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디도데실아민, 디세틸아민, N,N-디메틸메틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸테트라에틸렌펜타민 등을 들 수 있다.
- [0141] 상기 제3급 지방족 아민류로서는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리아소프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리아소부틸아민, 트리-sec-부틸아민, 트리펜틸아민, 트리시클로펜틸아민, 트리헥실아민, 트리시클로헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리도데실아민, 트리세틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸테트라에틸렌펜타민 등을 들 수 있다.
- [0142] 상기 혼성 아민류로서는, 디메틸에틸아민, 메틸에틸프로필아민, 벤질아민, 페넬아민, 벤질디메틸아민 등을 들 수 있다.
- [0143] 상기 방향족 아민류 및 복소환 아민류로서는, 아닐린 유도체(예를 들어, 아닐린, N-메틸아닐린, N-에틸아닐린, N-프로필아닐린, N,N-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 에틸아닐린, 프로필아닐린, 트리메틸아닐린, 2-니트로아닐린, 3-니트로아닐린, 4-니트로아닐린, 2,4-디니트로아닐린, 2,6-디니트로아닐린, 3,5-디니트로아닐린, N,N-디메틸톨루이딘 등), 디페닐(p-톨릴)아민, 메틸디페닐아민, 트리페닐아민, 페닐렌디아민, 나프틸아민, 디아미노나프탈렌, 피롤 유도체(예를 들어, 피롤, 2H-피롤, 1-메틸피롤, 2,4-디메틸피롤, 2,5-디메틸피롤, N-메틸피롤 등), 옥사졸 유도체(예를 들어, 옥사졸, 이소옥사졸 등), 티아졸 유도체(예를 들어, 티아졸, 이소티아졸 등), 이미다졸 유도체(예를 들어, 이미다졸, 4-메틸이미다졸, 4-메틸-2-페닐이미다졸 등), 피라졸 유도체, 푸라잔 유도체, 피롤린 유도체(예를 들어, 피롤린, 2-메틸-1-피롤린 등), 피롤리딘 유도체(예를 들어, 피롤리딘, N-메틸피롤리딘, 피롤리디논, N-메틸-2-피롤리돈 등), 이미다졸린 유도체, 이미다졸리딘 유도체, 피리딘 유도체(예를 들어, 피리딘, 메틸피리딘, 에틸피리딘, 프로필피리딘, 부틸피리딘, 4-(1-부틸펜틸)피리딘, 디메틸피리딘, 트리메틸피리딘, 트리에틸피리딘, 페닐피리딘, 3-메틸-2-페닐피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 디페닐피리딘, 벤리딘, 메톡시피리딘, 부톡시피리딘, 디메톡시피리딘, 1-메틸-2-피리딘, 4-피롤리디노피리딘, 1-메틸-4-페닐피리딘, 2-(1-에틸프로필)피리딘, 아미노피리딘, 디메틸아미노피리딘 등), 피리다진 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸리딘 유도체, 피페리딘 유도체, 피페라진 유도체, 모르폴린 유도체, 인돌 유도체, 이소인돌 유도체, 1H-인다졸 유도체, 인돌린 유도체, 퀴놀린 유도체(예를 들어, 퀴놀린, 3-퀴놀린 카르보니트릴 등), 이소퀴놀린 유도체, 신놀린 유도체, 퀴나졸린 유도체, 퀴녹살린 유도체, 프탈라진 유도체, 퓨린 유도체, 프테리딘 유도체, 카르바졸 유도체, 페난트리딘 유도체, 아크리딘 유도체, 페나진 유도체, 1,10-페난트롤린 유도체, 아데닌 유도체, 아데노신 유도체, 구아닌 유도체, 구아노신 유도체, 우라실 유도체, 우리딘 유도체 등을 들 수 있다.
- [0144] 상기 카르복시기를 갖는 질소 함유 화합물로서는, 아미노벤조산, 인돌 카르복실산, 아미노산 유도체(예를 들어, 니코틴산, 알라닌, 아르기닌, 아스파르트산, 글루탐산, 글리신, 히스티딘, 이소류신, 글리실류신, 류신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 리신, 3-아미노피라진-2-카르복실산, 메톡시알라닌 등) 등을 들 수 있다.
- [0145] 상기 술포닐기를 갖는 질소 함유 화합물로서는, 3-피리딘 술폰산, p-톨루엔술폰산피리디늄 등을 들 수 있다.
- [0146] 상기 히드록시기를 갖는 질소 함유 화합물, 히드록시페닐기를 갖는 질소 함유 화합물 및 알코올성 질소 함유 화합물로서는, 2-히드록시피리딘, 아미노크레졸, 2-퀴놀린디올, 3-인돌메탄올히드레이트, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 2,2'-이미노디에탄올, 2-아미노에탄올, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노-1-부탄올, 4-(2-히드록시에틸)모르폴린, 2-(2-히드록시에틸)피리딘, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 1-[2-(2-히드록시에톡시)에틸]피페라진, 피페리딘에탄올, 1-(2-히드록시에틸)피롤리딘, 1-(2-히드록시에틸)-2-피롤리디논, 3-피페리디노-1,2-프로판디올, 3-피롤리디노-1,2-프로판디올, 8-히드록시우로리딘, 3-퀴놀리디놀, 3-트로판올, 1-메틸-2-피롤리딘에탄올, 1-아지리딘에탄올, N-(2-히드록시에틸)프탈이미드, N-(2-히드록시에틸)이소니코틴아미드 등을 들 수 있다.
- [0147] 상기 아미드 유도체로서는, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로피온아미드, 벤즈아미드 등을 들 수 있다.
- [0148] 상기 이미드 유도체로서는, 프탈이미드, 숙신이미드, 말레이미드 등을 들 수 있다.

[0149] 상기 랜처로서, 하기 식 (F1)로 표시되는 것을 사용해도 된다.

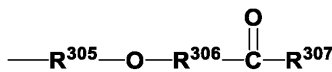


[0150]

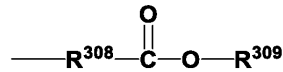
[0151] 식 (F1) 중, w는 1, 2 또는 3이다. R³⁰¹은, 하기 식 (F2) 내지 (F4)로 표시되는 치환기로부터 선택되는 어느 치환기이다. R³⁰²는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, 에테르 결합 또는 히드록시기를 포함하고 있어도 된다. 또한, R³⁰¹이 2 이상 존재하는 경우에는, 2개의 R³⁰¹이, 서로 결합하고 이들이 결합하는 질소 원자와 함께 환을 형성해도 된다. 또한, R³⁰¹이 2 이상 존재하는 경우에는, 이들은 동일해도 되고 상이해도 되고, R³⁰²가 2 이상 존재하는 경우에는, 이들은 동일해도 되고 상이해도 된다.



(F2)



(F3)



(F4)

[0152]

[0153] 식 (F2) 내지 (F4) 중, R³⁰³, R³⁰⁵ 및 R³⁰⁸은 각각 독립적으로 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1 내지 4의 알칸디일기이다. R³⁰⁴ 및 R³⁰⁷은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 및 락톤환으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고 있어도 된다. R³⁰⁶은 단결합, 또는 직쇄상 또는 분지상의 탄소수 1 내지 4의 알칸디일기이다. R³⁰⁹는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, 히드록시기, 에테르 결합, 에스테르 결합 및 락톤환으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하고 있어도 된다.

[0154]

식 (F1)로 표시되는 화합물로서는, 트리스[2-(메톡시메톡시)에틸]아민, 트리스[2-(2-메톡시에톡시)에틸]아민, 트리스[2-(2-메톡시에톡시 메톡시)에틸]아민, 트리스[2-(1-메톡시에톡시)에틸]아민, 트리스[2-(1-에톡시에톡시)에틸]아민, 트리스[2-(1-에톡시프로폭시)에틸]아민, 트리스[2-{2-(2-히드록시에톡시)에톡시}에틸]아민, 4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10-디아자비시클로[8.8.8]헥사코산, 4,7,13,18-테트라 옥사-1,10-디아자비시클로[8.5.5]에이코산, 1,4,10,13-테트라옥사-7,16-디아자비시클로옥타데칸, 1-아자-12-크라운-4, 1-아자-15-크라운-5, 1-아자-18-크라운-6, 트리스(2-포르밀옥시에틸)아민, 트리스(2-아세톡시에틸)아민, 트리스(2-프로피오닐옥시에틸)아민, 트리스(2-부틸옥시에틸)아민, 트리스(2-이소부틸옥시에틸)아민, 트리스(2-발레틸옥시에틸)아민, 트리스(2-피발로일옥시에틸)아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)2-(아세톡시아세톡시)에틸아민, 트리스(2-메톡시카르보닐옥시 에틸)아민, 트리스(2-tert-부톡시카르보닐옥시에틸)아민, 트리스[2-(2-옥소 프로폭시)에틸]아민, 트리스[2-(메톡시카르보닐메틸)옥시에틸]아민, 트리스[2-(tert-부톡시카르보닐메틸옥시)에틸]아민, 트리스[2-(시클로헥실옥시카르보닐메틸옥시)에틸]아민, 트리스(2-메톡시카르보닐)에틸아민, 트리스(2-에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시 에틸)-2-(에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(2-메톡시에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(2-메톡시에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(2-히드록시에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(2-아세톡시에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-[(메톡시카르보닐)메톡시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시 에틸)-2-[(메톡시카르보닐)메톡시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-히드록시 에틸)-2-(2-옥소프로폭시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(2-옥소프로폭시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(테트라히드로푸르푸릴옥시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시에틸)-2-(테트라히드로푸르푸릴옥시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-[(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)옥시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-아세톡시 에틸)-2-[(2-옥소테트라히드로푸란-3-일)옥시카르보닐]에틸아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)-2-(4-히드록시부톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-포르밀옥시에틸)-2-(4-포르밀옥시부톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-포르밀 옥시에틸)-2-(2-포르밀옥시에톡시카르보닐)에틸아민, N,N-비스(2-메톡시 에틸)-2-(메톡시카르보닐)에틸아민, N-(2-히드록시에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-아세톡시 에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-히드록시에틸)비스[2-(에톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-아세톡시 에틸)비스[2-(에톡시카르보닐)에틸]아민, N-(3-히드록시-1-프로필)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(3-아세톡시-1-프로필)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-(2-메톡시에틸)비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-부

틸비스[2-(메톡시카르보닐)에틸]아민, N-부틸 비스[2-(2-메톡시에톡시카르보닐)에틸]아민, N-메틸비스(2-아세톡시에틸)아민, N-에틸비스(2-아세톡시에틸)아민, N-메틸비스(2-피발로일옥시에틸)아민, N-에틸비스[2-(메톡시카르보닐옥시)에틸]아민, N-에틸비스[2-(tert-부톡시카르보닐옥시)에틸]아민, 트리스(메톡시카르보닐메틸)아민, 트리스(에톡시카르보닐메틸)아민, N-부틸비스(메톡시카르보닐메틸)아민, N-헥실비스(메톡시카르보닐메틸)아민 및 β-(디에틸아미노)-δ-발레로락톤을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0155] (F) 성분의 함유량은, (A) 성분 100질량부에 대하여, 0 내지 3질량부이지만, 함유하는 경우에는, 감도의 관점에서 0.01 내지 2질량부가 바람직하고, 0.05 내지 1질량부가 보다 바람직하다. (F) 성분은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0156] [다른 첨가제]

[0157] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 전술한 각 성분 이외에, 다른 첨가제를 포함해도 된다. 다른 첨가제로서는, 예를 들어 도포성을 향상시키기 위해 관용되어 있는 계면 활성제를 들 수 있다.

[0158] 상기 계면 활성제로서는, 비이온성의 것이 바람직하고, 예를 들어 불소계 계면 활성제, 구체적으로는 퍼플루오로알킬폴리옥시에틸렌 에탄올, 불소화 알킬에스테르, 퍼플루오로알킬아민옥사이드, 불소 함유 오르가노실록산계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은, 시판되고 있는 것을 사용할 수 있어, 예를 들어 Fluorad(등록 상표) 「FC-430」(쓰리엠사제), 서플론(등록 상표) 「S-141」 및 「S-145」(AGC세이미케미칼(주)제), 유니다임(등록 상표) 「DS-401」, 「DS-4031」 및 「DS-451」(다이킨 고교(주)제), 메가페이스(등록 상표) 「F-8151」(DIC(주)제), 「X-70-093」(신에쓰 가가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 Fluorad 「FC-430」 및 「X-70-093」이 바람직하다. 상기 계면 활성제의 함유량은, (A) 성분 100질량부에 대하여, 0.01 내지 5질량부가 바람직하다.

[0159] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 다른 첨가제로서, 실란 커플링제를 포함해도 된다. 실란 커플링제를 포함함으로써, 해당 조성물로부터 얻어지는 수지 피막의 피접착체에 대한 밀착성을 더욱 높일 수 있다. 실란 커플링제로서는, 에폭시기 함유 실란 커플링제, 방향족기 함유 아미노실란 커플링제 등을 들 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 실란 커플링제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 함유하는 경우에는, 본 발명의 감광성 수지 조성물 중, 0.01 내지 5질량%가 바람직하다.

[0160] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 통상의 방법으로 조제할 수 있다. 예를 들어, 상기 각 성분을 교반, 혼합하고, 그 후 필요에 따라 고형분을 필터 등에 의해 여과함으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 조제할 수 있다.

[0161] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 예를 들어 반도체 소자의 보호막, 배선의 보호막, 커버레이 필름, 솔더 마스크, 관통 전극용 절연막(TSV용)의 재료, 나아가, 3차원 적층에 있어서의 적층 기관간의 접착제로서 적합하게 사용된다.

[0162] [패턴 형성 방법]

[0163] 본 발명의 패턴 형성 방법은,

[0164] (i) 상기 감광성 수지 조성물을 사용하여, 기관 상에 감광성 수지 피막을 형성하는 공정,

[0165] (ii) 상기 감광성 수지 피막을 노광하는 공정, 및

[0166] (iii) 상기 노광한 감광성 수지 피막을 현상액을 사용하여 현상하는 공정

[0167] 을 포함하는 것이다.

[0168] 공정 (i)는, 상기 감광성 수지 조성물을 기관 상에 도포하고, 해당 기관 상에 감광성 수지 피막을 형성하는 공정이다. 상기 기관으로서는, 예를 들어 실리콘 웨이퍼, 관통 전극용 실리콘 웨이퍼, 이면 연마에 의해 박막화한 실리콘 웨이퍼, 플라스틱 또는 세라믹 기관, 이온 스퍼터링법이나 도금법 등에 의해 기관 전체면 또는 기관의 일부에 Ni, Au 등의 금속을 갖는 기관 등을 들 수 있다. 개구 폭이 10 내지 100 μm 또한 깊이가 10 내지 120 μm 인 홈 및 구멍 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 갖는 기관이 사용되는 경우도 있다.

[0169] 도포 방법으로는 공지의 리소그래피 기술을 채용하여 행할 수 있다. 예를 들어, 침지법, 스핀 코팅법, 롤 코팅법 등의 방법에 의해 도포할 수 있다. 도포량은 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 막 두께가 0.1 내지 200 μm , 바람직하게는 1 내지 150 μm 가 되는 감광성 수지 피막을 형성하는 도포량으로 할 수 있다.

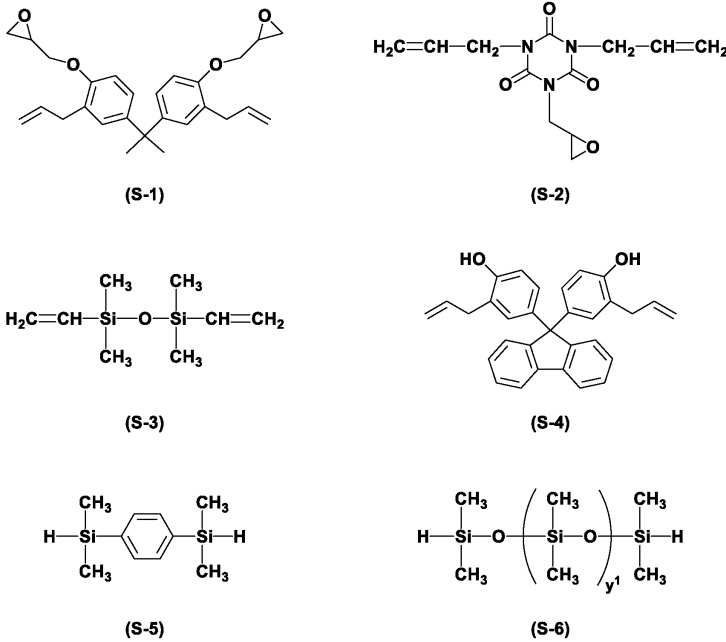
- [0170] 도포 방법으로는, 공지된 방법으로 되고, 예를 들어 침지법, 스핀 코팅법, 롤 코팅법 등을 들 수 있다. 도포량은, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 얻어지는 감광성 수지 피막의 막 두께가 바람직하게는 0.1 내지 200 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 150 μm 가 되도록 도포하는 것이 바람직하다.
- [0171] 기판면에 있어서의 막 두께 균일성을 향상시킬 목적으로, 감광성 수지 조성물을 도포하기 전에 용제를 기판에 적하해도 된다(프리웨트법). 적하하는 용제는, 목적에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 상기 용제로서는, 예를 들어 이소프로필알코올(IPA) 등의 알코올류, 시클로헥산 등의 케톤류, PGME 등의 글리콜 등이 바람직하지만, 감광성 수지 조성물에 사용되는 용제를 사용하는 것도 가능하다.
- [0172] 여기서, 광경화 반응을 효율적으로 행하기 위해, 필요에 따라 예비 가열(프리베이크)에 의해 용제 등을 미리 휘발시켜 두어도 된다. 프리베이크는, 예를 들어 40 내지 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분 내지 1시간 정도 행할 수 있다.
- [0173] 이어서, (ii) 상기 감광성 수지 피막을 노광한다. 이 때, 노광은, 파장 1 내지 600nm의 광으로 행하는 것이 바람직하고, 10 내지 600nm의 광으로 행하는 것이 보다 바람직하고, 190 내지 500nm의 광으로 행하는 것이 더욱 바람직하다. 이와 같은 파장의 광으로서, 방사선 발생 장치에 의해 발생된 다양한 파장의 광, 예를 들어 g선, h선, i선 등의 자외선, 파장 248nm이나 193nm의 원자외선 등을 들 수 있다. 이들 중, 파장 248 내지 436 nm의 광이 특히 바람직하다. 노광량은, 10 내지 10,000mJ/cm²가 바람직하다.
- [0174] 또한, 현상 감도를 높이기 위해, 노광 후 베이킹(PEB)을 행해도 된다. PEB는, 40 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.5 내지 10분간으로 하는 것이 바람직하다. PEB에 의해, 노광 부분이 가교하여 현상액인 유기 용제에 불용인 불용화 패턴이 형성된다.
- [0175] (iii) 노광 후 또는 PEB 후, 현상액으로 현상하고, 비노광부를 용해 제거하여 패턴을 형성한다. 현상액으로서, 예를 들어 IPA 등의 알코올류, 시클로헥산 등의 케톤류, PGME 등의 글리콜류 등의 유기 용제가 바람직하지만, 감광성 수지 조성물에 사용되는 용제를 사용하는 것도 가능하다. 현상 방법으로는, 통상의 방법, 예를 들어 패턴 형성된 기판을 상기 현상액에 침지하는 방법 등을 들 수 있다. 그 후, 필요에 따라, 세정, 린스, 건조 등을 행하여, 원하는 패턴을 갖는 피막이 얻어진다.
- [0176] 또한, (iv) 패턴을 형성한 피막을, 오븐이나 핫 플레이트를 사용하여, 바람직하게는 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 150 내지 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 후경화해도 된다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하면, 200 $^{\circ}\text{C}$ 전후의 비교적 저온의 후경화에서도, 각종 필름 특성이 우수한 피막을 얻을 수 있다. 또한, 후경화 온도가 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 이면 감광성 수지 조성물의 가교 밀도를 높이고, 잔존하는 휘발 성분을 제거할 수 있고, 기판에 대한 밀착력, 내열성이나 강도, 전기 특성, 또한 접합 강도의 관점에서 바람직하다. 후경화 시간은 10분간 내지 10시간, 특히 10분간 내지 3시간으로 할 수 있다. 후경화 후의 수지 피막(경화 피막)의 막 두께는, 통상 1 내지 200 μm , 바람직하게는 5 내지 50 μm 이다.
- [0177] 패턴을 형성할 필요가 없는 경우, 예를 들어 단지 균일한 피막을 형성하고 싶은 경우에는, 상기 패턴 형성 방법에 있어서의 (ii)에서, 상기 포토마스크를 통하지 않고 적절한 파장의 광으로 노광하는 공정을 채용함으로써, 피막 형성을 행하면 된다.
- [0178] [기판의 접합 방법]
- [0179] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 두 기판을 접합하기 위한 접착제로서도 사용할 수 있다. 기판의 접합 방법으로는, 열 및 압력의 적합한 조건 하에서, 두 개의 기판간에 접착성 결합이 형성되도록, 본 발명의 조성물에서 피막을 형성한 기판을 제2 기판과 접합시키는 방법을 들 수 있다. 피막을 형성한 기판 및 제2 기판의 어느 한쪽 또는 양쪽이, 다이싱 가공 등에 의해 칩화되는 경우도 있다. 접합 조건으로서, 가열 온도는 50 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 1 내지 60분간으로 하는 것이 바람직하다. 접합 장치로서, 웨이퍼 본더 장치를 사용하여, 하중을 가하면서 감압 하에서의 웨이퍼끼리의 첩부, 또는 플립 칩 본더 장치를 사용한 칩-웨이퍼 또는 칩-칩 접합을 행해도 된다. 기판간에 형성된 접착층은, 후술하는 후경화 처리에 의해 결합력이 높아지고, 영구 접합이 된다.
- [0180] 첩부(접합)를 행한 기판을 전술한 공정 (iv)과 동일 조건에서 후경화 처리함으로써 상기 피막의 가교 밀도가 증가하고, 기판 접착력을 높일 수 있다. 또한, 접합 시의 가열에 의해 가교 반응이 일어나지만, 상기 가교 반응에 있어서는 탈가스를 수반하는 부반응이 생기지 않기 때문에, 특히 기판 접착제로서 사용한 경우에 있어서, 접합 결합(보이드)을 유기하지 않는다.
- [0181] [적층체]
- [0182] 본 발명의 적층체는, 개구 폭이 10 내지 100 μm 이며, 또한 깊이가 10 내지 120 μm 인 홈 및 구멍 중 어느 한쪽 또

는 양쪽을 갖는 기관에, 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 감광성 수지 피막이 형성된 것이다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 감광성 수지 피막을 형성함으로써, 본 발명의 적층체는, 기관과 경화물 층의 밀착성이 우수한 것이 되어, 기관이 요철을 갖는 경우에도 높은 평탄성을 갖게 된다.

[0183] [실시예]

[0184] 이하, 합성예, 비교 합성예, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다. 하기 합성예에 있어서, 각 중합체의 Mw는, 칼럼으로서 TSKgel Super HZM-H(도소(주)제)를 사용하고, 유량 0.6mL/분, 용출 용제 테트라히드로푸란, 칼럼 온도 40℃의 분석 조건으로, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 GPC에 의해 측정하였다.

[0185] 하기 합성예에 있어서 사용한 화합물 (S-1) 내지 (S-6)을 이하에 나타낸다.



[0186]

[0187] [1] 실리콘 수지의 합성

[0188] [합성예 1] 수지 1의 합성

[0189] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치 및 환류 냉각기를 구비한 3L 플라스크에, 화합물 (S-1) 63.0g(0.15몰), 화합물 (S-2) 119.2g(0.45몰) 및 화합물 (S-3) 18.6g(0.10몰)을 첨가한 후, 톨루엔 2,000g을 추가하고, 70℃에서 가열하였다. 그 후, 염화백금산 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%) 1.0g을 투입하고, 화합물 (S-5) 58.2g(0.30몰) 및 화합물 (S-6)(y¹=38) 553.4(0.20몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다(히드로실릴기의 합계/알케닐기의 합계=1/1(몰비)). 적하 종료 후, 100℃까지 가열하고, 6시간 숙성한 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류 제거하고, 수지 1을 얻었다. 수지 1은, ¹H-NMR(Bruker사제)에 의해, 반복 단위 a1, b1, a3, b3, a4 및 b4를 포함하는 것임을 확인하였다. 수지 1의 Mw는 38,000, 실리콘 함유율은 70.4질량%였다.

[0190] [합성예 2] 수지 2의 합성

[0191] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치 및 환류 냉각기를 구비한 3L 플라스크에, 화합물 (S-2) 106.0g(0.40몰), 화합물 (S-4) 64.5g(0.15g) 및 화합물 (S-3) 9.3g(0.05몰)을 첨가한 후, 톨루엔 2,000g을 추가하고, 70℃에서 가열하였다. 그 후, 염화백금산 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%) 1.0g을 투입하고, 화합물 (S-5) 9.7g(0.05몰) 및 화합물 (S-6)(y¹=8) 276.7g(0.45몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다(히드로실릴기의 합계/알케닐기의 합계=1/1(몰비)). 적하 종료 후, 100℃까지 가열하고, 6시간 숙성한 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류 제거하고, 수지 2를 얻었다. 수지 2는, ¹H-NMR(Bruker사제)에 의해, 반복 단위 a2, b2, a3, b3, a4 및 b4를 포함하는 것임을 확인하였다. 수지 2의 Mw는 36,000, 실리콘 함유율은 61.3질량%였다.

[0192] [합성예 3] 수지 3의 합성

- [0193] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치 및 환류 냉각기를 구비한 3L 플라스크에, 화합물 (S-1) 84.0g(0.20몰), 화합물 (S-2) 53.0g(0.20g) 및 화합물 (S-4) 43.0g(0.10g)을 첨가한 후, 톨루엔 2,000g을 추가하고, 70℃에서 가열하였다. 그 후, 염화백금산 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%) 1.0g을 투입하고, 화합물 (S-5) 38.8g(0.20몰) 및 화합물 (S-6)($y^1=8$) 184.5g(0.3몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다(히드로실릴기의 합계/알케닐기의 합계=1/1(몰비)). 적하 종료 후, 100℃까지 가열하고, 6시간 숙성한 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류 제거하고, 수지 3을 얻었다. 수지 3은, $^1\text{H-NMR}$ (Bruker사제)에 의해, 반복 단위 a1, a2, b1, b2, a3 및 b3을 포함하는 것임을 확인하였다. 수지 3의 Mw는 32,000, 실리콘 함유율은 45.7질량%였다.
- [0194] [합성예 4] 수지 4의 합성
- [0195] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치 및 환류 냉각기를 구비한 3L 플라스크에, 화합물 (S-1) 42.0g(0.10몰), 화합물 (S-2) 79.5g(0.30g), 화합물 (S-4) 64.5g(0.15g) 및 화합물 (S-3) 9.3g(0.05몰)을 첨가한 후, 톨루엔 2,000g을 추가하고, 70℃에서 가열하였다. 그 후, 염화백금산 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%) 1.0g을 투입하고, 화합물 (S-5) 38.8g(0.20몰) 및 화합물 (S-6)($y^1=38$) 830.1g(0.30몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다(히드로실릴기의 합계/알케닐기의 합계=1/1(몰비)). 적하 종료 후, 100℃까지 가열하고, 6시간 숙성한 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류 제거하고, 수지 4를 얻었다. 수지 4는, $^1\text{H-NMR}$ (Bruker사제)에 의해, 반복 단위 a1, b1, a2, b2, a3, b3, a4 및 b4를 포함하는 것임을 확인하였다. 수지 4의 Mw는 41,000, 실리콘 함유율은 78.8질량%였다.
- [0196] [합성예 5] 수지 5의 합성
- [0197] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치 및 환류 냉각기를 구비한 3L 플라스크에, 화합물 (S-2) 53.0g(0.20몰), 화합물 (S-4) 129.0g(0.30g)을 첨가한 후, 톨루엔 2,000g을 추가하고, 70℃에서 가열하였다. 그 후, 염화백금산 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%) 1.0g을 투입하고, 화합물 (S-5) 38.8g(0.20몰) 및 화합물 (S-6)($y^1=38$) 830.1g(0.30몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다(히드로실릴기의 합계/알케닐기의 합계=1/1(몰비)). 적하 종료 후, 100℃까지 가열하고, 6시간 숙성한 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류 제거하였다. 수지 5는, $^1\text{H-NMR}$ (Bruker사제)에 의해, 반복 단위 a2, b3, a3 및 b3을 포함하는 것임을 확인하였다. 수지 5의 Mw는 41,000, 실리콘 함유율은 78.9질량%였다.
- [0198] [합성예 6] 수지 6의 합성
- [0199] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치 및 환류 냉각기를 구비한 3L 플라스크에, 화합물 (S-2) 145.7g(0.55g), 화합물 (S-4) 215.0g(0.50g) 및 화합물 (S-3) 9.3g(0.05몰)을 첨가한 후, 톨루엔 2,000g을 추가하고, 70℃에서 가열하였다. 그 후, 염화백금산 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%) 1.0g을 투입하고, 화합물 (S-5) 58.2g(0.30몰) 및 화합물 (S-6)($y^1=8$) 430.5g(0.70몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다(히드로실릴기의 합계/알케닐기의 합계=1/1(몰비)). 적하 종료 후, 100℃까지 가열하고, 6시간 숙성한 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류 제거하고, 수지 6을 얻었다. 수지 6은, $^1\text{H-NMR}$ (Bruker사제)에 의해, 반복 단위 a2, b2, a3, b3, a4 및 b4를 포함하는 것임을 확인하였다. 수지 6의 Mw는 39,000, 실리콘 함유율은 51.2질량%였다.
- [0200] [합성예 7] 수지 7의 합성
- [0201] 교반기, 온도계, 질소 치환 장치 및 환류 냉각기를 구비한 3L 플라스크에, 화합물 (S-2) 79.5g(0.30g), 화합물 (S-4) 215.0g(0.50g) 및 화합물 (S-3) 55.8g(0.30몰)을 첨가한 후, 톨루엔 2,000g을 추가하고, 70℃에서 가열하였다. 그 후, 염화백금산 톨루엔 용액(백금 농도 0.5질량%) 1.0g을 투입하고, 화합물 (S-5) 58.2g(0.30몰) 및 화합물 (S-6)($y^1=8$) 123.0g(0.20몰)을 1시간에 걸쳐 적하하였다(히드로실릴기의 합계/알케닐기의 합계=1/1(몰비)). 적하 종료 후, 100℃까지 가열하고, 6시간 숙성한 후, 반응 용액으로부터 톨루엔을 감압 증류 제거하고, 수지 7을 얻었다. 수지 7은, $^1\text{H-NMR}$ (Bruker사제)에 의해, 반복 단위 a2, b2, a3, b3, a4 및 b4를 포함하는 것임을 확인하였다. 수지 7의 Mw는 32,000, 실리콘 함유율은 33.6질량%였다.
- [0202] [2] 감광성 수지 조성물의 조제
- [0203] [실시에 1 내지 12, 비교예 1 내지 4]

[0204] 표 1에 기재된 배합량을 따라 각 성분을 배합하고, 그 후 상온에서 교반, 혼합, 용해한 후, 테플론(등록 상표) 제 1.0 μ m 필터로 정밀 여과를 행하고, 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 4의 감광성 수지 조성물을 얻었다.

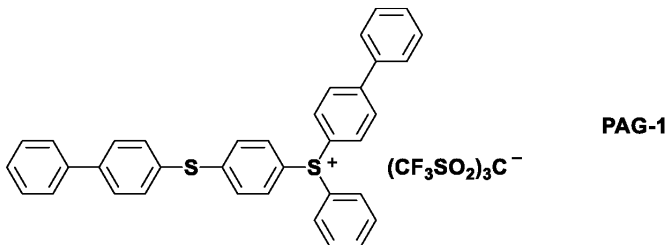
표 1

		실시예												비교예				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	
(A) 성분 (질량부)	수지 1	100	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-	100	-	-	-
	수지 2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	수지 3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	수지 4	-	-	-	100	-	-	-	-	-	100	100	100	100	-	100	-	-
	수지 5	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	수지 6	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	수지 7	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 성분 (질량부)	PAG-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
(C) 성분 (질량부)	과산화물 1	3	3	3	3	3	3	3	-	-	0.1	10	3	-	-	-	-	
	과산화물 2	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	
	과산화물 3	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	
(D) 성분 (질량부)	CL-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
(E) 성분 (질량부)	시클로펜타논	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
(F) 성분 (질량부)	AM-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	

[0205]

[0206] 표 1에 기재한 광 산 발생제 PAG-1, 과산화물 1 내지 3, 가교제 CL-1, 톨렌AM-1은, 이하와 같다.

[0207] · PAG-1



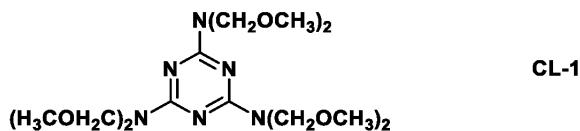
[0208]

[0209] · 과산화물 1: 퍼쿠밀 D(니치유 화학(주)제): 디쿠밀퍼옥사이드

[0210] · 과산화물 2: 퍼헥사 25B(니치유 화학(주)제): 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산

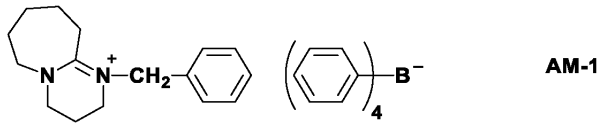
[0211] · 과산화물 3: 나이퍼 BMT-K40(니치유 화학(주)제): 벤조일퍼옥사이드

[0212] · CL-1



[0213]

[0214] · AM-1



[0215]

[0216] [3] 수지 피막의 평가

[0217] (1) 소성 변형률의 평가

[0218] 감광성 수지 조성물을 포함하는 경화 피막의 소성 변형률을 평가하기 위해, 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 4의 각 감광성 수지 조성물을 13cm×15cm, 두께 0.7mm의 철판 상에 바 코터를 사용하여 도포하고, 190℃의 오븐으로 2시간 가열하고, 막 두께가 50μm의 수지 피막을 얻었다. 이 수지 피막을 스트립형으로 처리하고, 20mm 간격으로 표시를 하고, 5%의 변형이 1시간 걸리도록 인장 시험기((주) 시마즈 세이사쿠쇼제)를 사용하여 시험하고, 제하한 후의 20mm 간격 사이의 변화량을 조사하였다. 변화량이 1% 미만인 것을 ◎, 1% 이상 3% 미만인 것을 ○, 3% 이상인 것을 ×로 하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0219] (2) 신뢰성(밀착성, 내균열성)의 평가

[0220] 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 4의 각 감광 수지 조성물을 스핀 코터를 사용하여, 두께가 10μm가 되도록 코팅하였다. 용제를 제거하기 위해, 핫 플레이트 위에서, 100℃에서 3분간 가열하고, 건조시켰다.

[0221] 웨이퍼에 도포한 조성물 전체면에 대하여, 마스크를 통하지 않고, 수스 마이크로텍사의 마스크 얼라이너 MA8을 사용하여, 고압 수은등을 광원으로 하는 광(파장 365nm)을 조사하고, PEB를 행하여, PGMEA에 5분간 침지시켰다. 이 조작 후에 남은 피막을 190℃의 오븐으로 1시간 가열하고, 수지 피막을 얻었다.

[0222] 얻어진 웨이퍼를 다이싱 블레이드를 구비하는 다이싱 소((주)DISCO제 DAD685, 스피들 회전수: 40,000rpm, 절단 속도: 20mm/sec)를 사용하여 절단하고, 10mm×10mm인 정사각형의 시험편을 얻었다. 얻어진 시험편(각 10편씩)을 히트 사이클 시험(-25℃에서 10분간 유지, 125℃에서 10분간 유지를 1,000사이클 반복함)에 제공하고, 히트 사이클 시험 후의 수지 필름의 웨이퍼로부터의 박리 상태, 균열의 유무를 광학 현미경에 의해 확인하였다. 전혀 박리·균열이 생기지 않은 것을 양호, 1개라도 박리가 생긴 것을 박리, 1개라도 균열이 생긴 것을 균열로 하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0223] (3) 내열성의 평가

[0224] 신뢰성 평가에서 제작한 시험편의 시험 전 질량을 측정하여, 그 후, 시험편을 200℃에서 가열한 오븐에 1,000시간 방치한 후, 시험편을 오븐으로부터 취출하여, 질량을 측정하였다. 시험 전후의 질량 변화율이 0.5% 미만이었던 경우를 양호, 시험 전후의 질량 변화율이 0.5% 이상이었던 경우를 불량으로 판정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예												비교예				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	
소성 변형률	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	◎	×	×	×	×	
신뢰성	밀착성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	
	내균열성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	균열	균열	균열	균열
내열성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	불량	불량	불량	불량

[0225]