



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월18일  
(11) 등록번호 10-2648552  
(24) 등록일자 2024년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/037 (2006.01) C08G 73/22 (2006.01)  
G03F 7/031 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/32 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/037 (2013.01)  
C08G 73/22 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7004826  
(22) 출원일자(국제) 2022년08월26일  
심사청구일자 2022년02월14일  
(85) 번역문제출일자 2022년02월14일  
(65) 공개번호 10-2022-0031113  
(43) 공개일자 2022년03월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/032182  
(87) 국제공개번호 WO 2021/039841  
국제공개일자 2021년03월04일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-154278 2019년08월27일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090001178 A  
KR1020120120334 A  
KR1020180003410 A  
WO2017135751 A1

(73) 특허권자  
후지필름 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3  
0고  
(72) 발명자  
이노우에 카즈오미  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
에노모토 유이치로  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
시마다 카즈토  
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
(74) 대리인  
하영욱

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **경화막의 제조 방법, 광경화성 수지 조성물, 적층체의 제조 방법, 및, 반도체 디바이스의 제조 방법**

(57) 요약

광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정, 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하고, 상기 광경화성 수지 조성물이 특정 조성인, 경화막의 제조 방법, 상기 경화막의 제조 방법에 이용되는 광경화성 수지 조성물, 상기 경화막의 제조 방법을 포함하는 적층체의 제조 방법, 및, 상기 경화막의 제조 방법을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/031* (2013.01)

*G03F 7/2004* (2013.01)

*G03F 7/32* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정,  
 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및,  
 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하고,  
 상기 광경화성 수지 조성물이,  
 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지,  
 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 A, 및,  
 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대해서는 감도를 갖지 않으며, 또한, 상기 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 B를 포함하고,  
 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며,  
 하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시키는 경화막의 제조 방법;  
 조건 1: 상기 광경화성 수지 조성물에 있어서의 상기 수지가, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 포함한다;  
 조건 2: 상기 광경화성 수지 조성물이, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 갖는 가교제를 더 포함한다.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,  
 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물인, 경화막의 제조 방법.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
 상기 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 산을 발생하는 화합물인, 경화막의 제조 방법.

#### 청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
 상기 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물인, 경화막의 제조 방법.

#### 청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
 상기 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 염기를 발생하는 화합물인, 경화막의 제조 방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,  
 상기 감광성 화합물 A가 광라디칼 중합 개시제이며, 상기 감광성 화합물 B가 광산발생제인, 경화막의 제조 방법.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 감광성 화합물 A, 및, 상기 감광성 화합물 B가 모두 광라디칼 중합 개시제인, 경화막의 제조 방법.

**청구항 8**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광이, i선에 의한 노광인, 경화막의 제조 방법.

**청구항 9**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 경화막의 제조 방법에 이용되는, 광경화성 수지 조성물.

**청구항 10**

폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지, 및, 극대 흡수 파장의 차가 80nm 이상인 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B를 포함하고,

상기 감광성 화합물 A가, 하기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며,

하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시키고,

광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정,

상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및,

상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하는 경화막의 제조 방법에 제공되는 광경화성 수지 조성물.

조건 1: 상기 광경화성 수지 조성물에 있어서의 상기 수지가, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 포함한다;

조건 2: 상기 광경화성 수지 조성물이, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 갖는 가교제를 더 포함한다.

**청구항 11**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 경화막의 제조 방법을 포함하는, 적층체의 제조 방법.

**청구항 12**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 경화막의 제조 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 경화막의 제조 방법, 광경화성 수지 조성물, 적층체의 제조 방법, 및, 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸 등의 수지는, 내열성 및 절연성 등이 우수하기 때문에, 다양한 용도에 적용되고 있다. 상기 용도로서는 특별히 한정되지 않지만, 실장용의 반도체 디바이스를 예로 들면, 이들 수지를 포함하는 경화막을, 절연막이나 밀봉재의 재료, 또는, 보호막으로서 이용하는 것 등을 들 수 있다. 또, 이들 수지를 포함하는 경화막은, 플렉시블 기판의 베이스 필름이나 커버 레이 등으로서도 이용되고 있다.

[0003] 예를 들면 상술한 용도에 있어서, 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸 등의 수지는, 이들 수지를 포함하는 광경화성 수지 조성물의 형태로 이용된다.

- [0004] 이와 같은 광경화성 수지 조성물을, 예를 들면 도포 등에 의하여 기재에 적용하고, 그 후, 필요에 따라 노광, 현상, 가열 등을 행함으로써, 경화시킨 수지를 기재 상에 형성할 수 있다.
- [0005] 광경화성 수지 조성물은, 공지의 도포 방법 등에 의하여 적용 가능하기 때문에, 예를 들면, 적용되는 광경화성 수지 조성물의 형상, 크기, 적용 위치 등의 설계의 자유도가 높은 등, 제조상의 적응성이 우수하다고 할 수 있다. 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸 등이 갖는 높은 성능에 더하여, 이와 같은 제조상의 적응성이 우수한 관점에서, 이들 수지를 포함하는 광경화성 수지 조성물의 산업상의 응용 전개가 점차 기대되고 있다.
- [0006] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 알칼리 가용성 폴리이미드 (a), 불포화 결합 함유 화합물 (b), 열가교성 화합물 (c) 및 특정 구조를 갖는 광중합 개시제 (d)를 함유하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2018/173840호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 종래부터, 폴리이미드 또는 폴리벤즈옥사졸을 포함하는 광경화성 수지 조성물을 기재에 적용하여, 노광 현상에 의한 패턴의 형성을 행하고, 그 후 가열하여, 경화막을 얻는 것이 행해져 왔다.
- [0009] 상기 경화막의 제조에 있어서, 패턴 형상 및 막강도가 우수한 경화막이 얻어지는 경화막의 제조 방법의 제공이 요망되고 있다.
- [0010] 본 발명은, 패턴 형상 및 막강도가 우수한 경화막이 얻어지는 경화막의 제조 방법, 상기 경화막의 제조 방법에 이용되는 광경화성 수지 조성물, 상기 경화막의 제조 방법을 포함하는 적층체의 제조 방법, 및, 상기 경화막의 제조 방법을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명의 대표적인 실시형태의 예를 이하에 나타낸다.
- [0012] <1> 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정,
- [0013] 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및,
- [0014] 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하고,
- [0015] 상기 광경화성 수지 조성물이,
- [0016] 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지,
- [0017] 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 A, 및,
- [0018] 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대해서는 감도를 갖지 않으며, 또한, 상기 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 B를 포함하고,
- [0019] 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며,
- [0020] 하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시키는
- [0021] 경화막의 제조 방법;
- [0022] 조건 1: 상기 광경화성 수지 조성물에 있어서의 상기 수지가, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물

B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 포함한다;

- [0023] 조건 2: 상기 광경화성 수지 조성물이, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 갖는 가교제를 더 포함한다.
- [0024] <2> 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물인, <1>에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0025] <3> 상기 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 산을 발생하는 화합물인, <1> 또는 <2>에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0026] <4> 상기 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물인, <1> 또는 <2> 중 어느 하나에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0027] <5> 상기 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 염기를 발생하는 화합물인, <1> 또는 <2>에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0028] <6> 상기 감광성 화합물 A가 광라디칼 중합 개시제이며, 상기 감광성 화합물 B가 광산발생제인, <1>에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0029] <7> 상기 감광성 화합물 A, 및, 상기 감광성 화합물 B가 모두 광라디칼 중합 개시제인, <1>에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0030] <8> 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광이, i선에 의한 노광인, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0031] <9> <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 경화막의 제조 방법에 이용되는, 광경화성 수지 조성물.
- [0032] <10> 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지, 및, 극대 흡수 파장의 차가 80nm 이상인 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B를 포함하고,
- [0033] 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며,
- [0034] 상기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시키고,
- [0035] 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정,
- [0036] 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및,
- [0037] 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하는 경화막의 제조 방법에 제공되는
- [0038] 경화성 수지 조성물.
- [0039] 조건 1: 상기 광경화성 수지 조성물에 있어서의 상기 수지가, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 포함한다;
- [0040] 조건 2: 상기 광경화성 수지 조성물이, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 갖는 가교제를 더 포함한다.
- [0041] <11> <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 경화막의 제조 방법을 포함하는, 적층체의 제조 방법.
- [0042] <12> <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 경화막의 제조 방법, 또는, <11>에 기재된 적층체의 제조 방법을 포함하는, 전자 디바이스의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0043] 본 발명에 의하면, 패턴 형상 및 막강도가 우수한 경화막이 얻어지는 경화막의 제조 방법, 상기 경화막의 제조 방법에 이용되는 광경화성 수지 조성물, 상기 경화막의 제조 방법을 포함하는 적층체의 제조 방법, 및, 상기 경화막의 제조 방법을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법이 제공된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0044] 이하, 본 발명의 주요한 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은, 명시한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 본 명세서에 있어서 "~"라는 기호를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0046] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 그 공정의 소기의 작용을 달성할 수 있는 한에 있어서, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 공정도 포함하는 의미이다.
- [0047] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기(원자단)와 함께 치환기를 갖는 기(원자단)도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.
- [0048] 본 명세서에 있어서 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 광을 이용한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선을 이용한 노광도 포함한다. 또, 노광에 이용되는 광으로서는, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등의 활성광선 또는 방사선을 들 수 있다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"는, "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하고, "(메트)아크릴"은, "아크릴" 및 "메타크릴"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하며, "(메트)아크릴로일"은, "아크릴로일" 및 "메타크릴로일"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미한다.
- [0050] 본 명세서에 있어서, 구조식 중의 Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타내며, Bu는 뷰틸기를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타낸다.
- [0051] 본 명세서에 있어서, 전고형분이란, 조성물의 전체 성분으로부터 용제를 제외한 성분의 총 질량을 말한다. 또 본 명세서에 있어서, 고형분 농도란, 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율이다.
- [0052] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 침투 크로마토그래피(GPC 측정)에 따라, 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다. 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면, HLC-8220GPC(도소(주)제)를 이용하며, 칼럼으로서 가드 칼럼 HZ-L, TSKgel Super HZM-M, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ3000, TSKgel Super HZ2000(도소(주)제)을 이용함으로써 구할 수 있다. 그들의 분자량은 특별히 설명하지 않는 한, 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정한 것으로 한다. 또, GPC 측정에 있어서의 검출은 특별히 설명하지 않는 한, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.
- [0053] 본 명세서에 있어서, 적층체를 구성하는 각층(各層)의 위치 관계에 대하여, "상(上)" 또는 "하(下)"라고 기재했을 때에는, 주목하고 있는 복수의 층 중 기준이 되는 층의 상측 또는 하측에 다른 층이 존재하면 된다. 즉, 기준이 되는 층과 상기 다른 층의 사이에, 제3의 층이나 요소가 더 개재되어 있어도 되고, 기준이 되는 층과 상기 다른 층은 접하고 있을 필요는 없다. 또, 특별히 설명하지 않는 한, 기재에 대하여 층이 적층되어 가는 방향을 "상"이라고 칭하고, 또는, 광경화성층이 존재하는 경우에는, 기재로부터 광경화성층을 향하는 방향을 "상"이라고 칭하며, 그 반대 방향을 "하"라고 칭한다. 또한, 이와 같은 상하 방향의 설정은, 본 명세서 중에 있어서의 편의를 위함이며, 실제의 양태에 있어서는, 본 명세서에 있어서의 "상"방향은, 연직 상향과 상이한 경우도 있을 수 있다.
- [0054] 본 명세서에 있어서, 특별한 기재가 없는 한, 조성물은, 조성물에 포함되는 각 성분으로서, 그 성분에 해당하는 2종 이상의 화합물을 포함해도 된다. 또, 특별한 기재가 없는 한, 조성물에 있어서의 각 성분의 함유량이란, 그 성분에 해당하는 모든 화합물의 합계 함유량을 의미한다.
- [0055] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 온도는 23℃, 기압은 101,325Pa(1기압)이다.
- [0056] 본 명세서에 있어서, 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.
- [0057] (경화막의 제조 방법)
- [0058] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태는, 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정, 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하고, 상기 광경화성 수지 조성물이, 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(이하, "특정 수지"라고도 한다.), 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에

대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 A, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대해서는 감도를 갖지 않으며 상기 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 B를 포함하고, 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며, 하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시킨다.

- [0059] 조건 1: 상기 광경화성 수지 조성물에 있어서의 상기 수지가, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 포함한다.
- [0060] 조건 2: 상기 광경화성 수지 조성물이, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 갖는 가교제를 더 포함한다.
- [0061] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태는, 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정, 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하며, 상기 광경화성 수지 조성물이, 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지, 및, 극대 흡수 파장의 차가 80nm 이상인 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B를 포함하고, 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며, 상기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시킨다.
- [0062] 상기 제1 양태 및 제2 양태는, 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B가 상이한 것 이외에는 동일한 양태이다.
- [0063] 이하, 상기 제1 양태를 간단히 "제1 양태", 상기 제2 양태를 간단히 "제2 양태"라고 하고, 상기 제1 양태 및 제2 양태를 합하여, "본 발명의 경화막의 제조 방법"이라고도 한다.
- [0064] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 의하면, 패턴 형상 및 막강도가 우수한 경화막이 얻어진다.
- [0065] 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 불명확하지만, 하기와 같이 추측된다.
- [0066] 종래부터, 폴리이미드 또는 폴리벤즈옥사졸을 포함하는 광경화성 수지 조성물을 기체에 적용하여, 노광 현상에 의한 패턴의 형성을 행하고, 그 후 가열하여, 경화막을 얻는 것이 행해져 왔다.
- [0067] 본 발명자들은, 상기 가열 및 그 후의 냉각 등에 있어서, 노광 현상 후의 패턴이 팽창, 수축하는 등에 의하여, 변형되어 버리는 점에 대하여, 개선의 여지가 있는 것을 알아냈다.
- [0068] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 상기 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막에 대하여, 상기 제1 노광 공정 및 제2 노광 공정의 2단계의 노광을 행함으로써, 상기 변형이 억제된 경화막이 얻어지는 것을 알아내, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0069] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 의하면, 경화를 위한 가열(예를 들면, 180℃ 이상의 가열)을 행하지 않고 경화막을 얻는 것도 가능하기 때문에, 프로세스를 단시간화하는 것도 가능하다고 생각된다.
- [0070] 또, 상기 2단계의 노광에 의하여, 경화막 중의 가교 밀도가 증가하는 등의 이유에 의하여, 막강도가 우수한 경화막이 얻어지기 쉽다고 생각된다.
- [0071] 또 동일하게, 상기 가교 밀도의 증가 등의 이유에 의하여, 용제 내성이 우수한 경화막이 얻어지기 쉽다고 생각된다.
- [0072] 여기에서, 특허문헌 1에는, 제1 노광 공정 및 제2 노광 공정을 포함하는 경화막의 제조 방법에 대해서는 기재도 시사도 없다.
- [0073] 이하, 본 발명의 경화막의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0074] <제1 노광 공정>
- [0075] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정을 포함한다.
- [0076] 제1 노광 공정에 있어서는, 후술하는 감광성 화합물 A가 감광하여, 상기 광경화성막의 현상액에 대한 용해도가 변화한다.
- [0077] 구체적으로는, 예를 들면 감광성 화합물 A가 후술하는 광중합 개시제인 경우, 광경화성막에 있어서 중합이 진행되어, 제1 노광 공정 후의 광경화성막의 현상액에 대한 용해도가 저하된다.

- [0078] 또, 예를 들면 감광성 화합물 A가 후술하는 광산발생제이며, 현상액이 후술하는 알칼리 현상액인 경우, 광경화성막에 있어서 산이 발생하여, 현상액에 대한 용해도가 증대된다.
- [0079] 또한, 예를 들면 감광성 화합물 A가 후술하는 광산발생제이며, 현상액이 후술하는 유기 용제인 경우, 광경화성막에 있어서 산이 발생하여, 현상액에 대한 용해도가 저하된다.
- [0080] 이와 같이, 제1 노광 공정에 있어서는, 감광성 화합물 A의 감광에 의하여, 특정 수치 또는 가교제에 포함되는 가교성기와 다른 기의 결합 반응이 촉진됨으로써, 광경화성막의 현상액에 대한 용해도가 변화해도 되고, 감광성 화합물 A의 감광에 의한 화학 변화에 의하여 발생한 생성물에 의하여, 광경화성막의 현상액에 대한 용해도가 변화해도 된다.
- [0081] 즉, 본 발명에 있어서의 광경화성막은, 포지티브형 광경화성막이어도 되고 네거티브형 광경화성막이어도 된다.
- [0082] 포지티브형 광경화성막이란, 제1 노광 공정에 있어서 노광된 부분(노광부)이 현상액에 의하여 제거되는 광경화성막을 말하고, 네거티브형 광경화성막이란, 제1 노광 공정에 있어서 노광되어 있지 않은 부분(비노광부)이 현상액에 의하여 제거되는 광경화성막을 말한다.
- [0083] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장은, 후술하는 감광성 화합물 A가 감도를 가지며, 또한, 감광성 화합물 B가 감도를 갖지 않는 파장으로서 적절히 설정하면 되지만, 190~1,000nm가 바람직하고, 240~550nm가 보다 바람직하며, 300~380nm인 것이 더 바람직하다.
- [0084] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장은, 후술하는 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장 부근(예를 들면, 극대 흡수 파장±10nm의 범위 내의 파장 등)이며, 또한, 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장으로부터 충분히 떨어진 파장(예를 들면, 극대 흡수 파장±20nm의 범위 외의 파장 등)인 파장으로서 적절히 설정하면 되지만, 190~1,000nm가 바람직하고, 240~550nm가 보다 바람직하며, 300~380nm인 것이 더 바람직하다.
- [0085] 노광 파장은, 광원의 관점으로 말하면, (1) 반도체 레이저(파장 830nm, 532nm, 488nm, 405nm etc.), (2) 메탈 할라이드 램프, (3) 고압 수은등, g선(파장 436nm), h선(파장 405nm), i선(파장 365nm), 브로드(g, h, i선의 3파장), (4) 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저(파장 157nm), (5) 극단 자외선; EUV(파장 13.6nm), (6) 전자선, (7) YAG 레이저의 제2 고조파 532nm이고, 제3 고조파 355nm 등을 들 수 있다. 본 발명의 광경화성 수치 조성물에 대해서는, i선에 의한 노광이 바람직하다. 이로써, 특히 높은 노광 감도가 얻어질 수 있다.
- [0086] 또 취급과 생산성의 관점에서는, 고압 수은등의 브로드(g, h, i선의 3파장) 광원이나 반도체 레이저 405nm도 적합하다.
- [0087] 감광성 화합물 B의 감광을 억제하기 위하여, 이들 광원에 있어서 특정 파장을 제거하는 광학 필터 등을 이용해도 된다.
- [0088] 제1 노광 공정에 있어서 광경화성막의 일부를 노광하는 방법으로서, 공지의 포토마스크를 사용한 노광 방법, 레이저 노광 등에 의하여 광경화성막의 일부를 노광하는 노광 방법 등을 들 수 있다.
- [0089] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 제1 노광 공정에 있어서의 노광량은, 감광성 화합물 A가 감도를 갖는 파장에 있어서의 노광 에너지 환산으로, 100~10,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 200~8,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다.
- [0090] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 제1 노광 공정에 있어서의 노광량은, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장에 있어서의 노광 에너지 환산으로, 100~10,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 200~8,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다.
- [0091] <노광 후 가열 공정>
- [0092] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 상기 제1 노광 공정 후, 현상 공정 전에, 노광 후의 광경화성막을 가열하는 공정(노광 후 가열 공정)을 포함해도 된다.
- [0093] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 온도는, 50℃~140℃인 것이 바람직하고, 60℃~120℃인 것이 보다 바람직하다.

- [0094] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 시간은, 1분간~300분간이 바람직하고, 5분간~120분간이 보다 바람직하다.
- [0095] 가열 후 가열 공정에 있어서의 승온 속도는, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분이 바람직하고, 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 3~10℃/분이 더 바람직하다.
- [0096] 또, 승온 속도는 가열 도중에 적절히 변경해도 된다.
- [0097] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서, 특별히 한정되지 않고, 공지의 핫플레이트, 오븐, 적외선 히터 등을 이용할 수 있다.
- [0098] 또, 가열 시에, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흐르게 하고, 감압하에서 행하는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것도 바람직하다.
- [0099] <막형성 공정>
- [0100] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 광경화성 수지 조성물로 광경화성막을 형성하는 막형성 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0101] 제1 노광 공정에 있어서의 상기 광경화성막은, 막형성 공정에 의하여 형성된 광경화성막이어도 되고, 구입 등의 수단에 의하여 입수한 광경화성막이어도 된다.
- [0102] 막형성 공정은, 광경화성 수지 조성물을 기체에 적용하여 막(층상)으로 하여, 광경화성막을 얻는 공정인 것이 바람직하다.
- [0103] [기재]
- [0104] 기재의 종류는, 용도에 따라 적절히 정할 수 있지만, 실리콘, 질화 실리콘, 폴리실리콘, 산화 실리콘, 어모퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기재, 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성(磁性)막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기재, 종이, SOG(Spin On Glass), TFT(박막 트랜지스터) 어레이 기재, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전극판 등 특별히 제약되지 않는다. 본 발명에서는, 특히, 반도체 제작 기재가 바람직하고, 실리콘 기재, Cu 기재 및 몰드 기재가 보다 바람직하다.
- [0105] 또, 이들 기재에는 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 등에 의한 밀착층이나 산화층 등의 층이 표면에 마련되어 있어도 된다.
- [0106] 또, 기재의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 원형상이어도 되고 직사각형상이어도 된다.
- [0107] 기재의 사이즈로서는, 원형상이면, 예를 들면 직경이 100~450mm이며, 바람직하게는 200~450mm이다. 직사각형상이면, 예를 들면 단변의 길이가 100~1000mm이며, 바람직하게는 200~700mm이다. 또, 기재로서는, 예를 들면 판상의 기재(기판)가 이용된다.
- [0108] 또, 수지층의 표면이나 금속층의 표면에 광경화성막을 형성하는 경우는, 수지층이나 금속층이 기재가 된다.
- [0109] 광경화성 수지 조성물을 기체에 적용하는 수단으로서, 도포가 바람직하다.
- [0110] 구체적으로는, 적용하는 수단으로서, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 익스트루전 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 및 잉크젯법 등이 예시된다. 광경화성막의 두께의 균일성의 관점에서, 보다 바람직하게는 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법이며, 본 발명의 효과가 얻어지기 쉬운 관점에서는, 슬릿 코트법이 바람직하다. 방법에 따라 적절한 고형분 농도나 도포 조건을 조정함으로써, 원하는 두께의 광경화성막을 얻을 수 있다. 또, 기재의 형상에 따라서도 도포 방법을 적절히 선택할 수 있으며, 웨이퍼 등의 원형 기재이면 스핀 코트법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하고, 직사각형 기재이면 슬릿 코트법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하다. 스핀 코트법의 경우는, 예를 들면, 500~2,000rpm의 회전수로, 10초~1분 정도 적용할 수 있다.
- [0111] 또 감광성 수지 조성물의 점도나 설정하는 막두께에 따라서는, 300~3,500rpm의 회전수로, 10~180초 적용하는 것도 바람직하다. 또 막두께의 균일성을 얻기 위하여, 복수의 회전수를 조합하여 도포할 수도 있다.
- [0112] 또, 미리 가(假)지지체 상에 상기 부여 방법에 따라 부여하여 형성한 도막을, 기재 상에 전사(轉寫)하는 방법을 적용할 수도 있다.
- [0113] 전사 방법에 관해서는 일본 공개특허공보 2006-023696호의 단락 0023, 0036~0051이나, 일본 공개특허공보 2006-

047592호의 단락 0096~0108에 기재된 제작 방법을 본 발명에 있어서도 적합하게 이용할 수 있다.

- [0114] 또, 기재의 단부에 있어서 여분의 막의 제거를 행하는 공정을 행해도 된다. 이와 같은 공정의 예에는, 에지 비드 린스(EBR), 백 린스 등을 들 수 있다.
- [0115] 또 수지 조성물을 기재에 도포하기 전에 기재를 다양한 용제를 도포하여, 기재의 젖음성을 향상시킨 후에 수지 조성물을 도포하는 프리웨트 공정을 채용해도 된다.
- [0116] <건조 공정>
- [0117] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 막형성 공정(층형성 공정) 후에, 용제를 제거하기 위하여 형성된 막(층)을 건조하는 공정(건조 공정)을 포함하고 있어도 된다.
- [0118] 바람직한 건조 온도는 50~150℃이고, 70℃~130℃가 보다 바람직하며, 90℃~110℃가 더 바람직하다. 건조 시간으로서는, 30초~20분이 예시되며, 1분~10분이 바람직하고, 3분~7분이 보다 바람직하다. 광경화성 수지 조성물의 용제량이 많은 경우, 진공 건조와 가열 건조를 조합할 수도 있다. 가열 건조는 핫플레이트, 열풍식 오븐 등이 이용되며, 특별히 제한되지 않는다.
- [0119] <현상 공정>
- [0120] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정을 포함한다.
- [0121] 현상을 행함으로써, 노광부, 및, 비노광부 중 일부가 제거된다. 현상 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 퍼들, 스프레이, 침지, 초음파 등의 현상 방법이 채용 가능하다.
- [0122] 현상은 현상액을 이용하여 행한다. 현상액으로서는, 네거티브형 현상이면 노광되어 있지 않은 부분(비노광부)이 제거되는 것을, 또, 포지티브형 현상이면 노광된 부분(노광부)이 제거되는 것을, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0123] 본 발명에 있어서, 현상액으로서 알칼리 현상액을 이용하는 경우를 알칼리 현상, 현상액으로서 유기 용제를 50 질량% 이상 포함하는 현상액을 이용하는 경우를 용제 현상이라고 한다.
- [0124] 알칼리 현상에 있어서, 현상액으로서는, 유기 용제의 함유량이 현상액의 전체 질량에 대하여 10질량% 이하인 현상액이 바람직하고, 5질량% 이하인 현상액이 보다 바람직하며, 1질량% 이하인 현상액이 더 바람직하고, 유기 용제를 포함하지 않는 현상액이 특히 바람직하다.
- [0125] 알칼리 현상에 있어서의 현상액은, pH가 10~15인 수용액이 보다 바람직하다.
- [0126] 알칼리 현상에 있어서의 현상액에 포함되는 알칼리 화합물로서는, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 수소 나트륨, 탄산 수소 칼륨, 규산 나트륨, 규산 칼륨, 메타규산 나트륨, 메타규산 칼륨, 암모니아 또는 아민 등을 들 수 있다. 아민으로서는, 예를 들면, 에틸아민, n-프로필아민, 다이에틸아민, 다이-n-프로필아민, 트라이에틸아민, 메틸다이에틸아민, 알칸올아민, 다이메틸에탄올아민, 트라이에탄올아민, 4급 암모늄 수산화물, 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH) 또는 수산화 테트라에틸암모늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도 금속을 포함하지 않는 알칼리 화합물이 바람직하고, 암모늄 화합물이 보다 바람직하다. 보다 바람직하게는 TMAH이다. 현상액에 있어서의 염기성 화합물의 함유량은, 예를 들면 TMAH를 이용하는 경우, 현상액 전체 질량 중 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.1~5질량%가 보다 바람직하며, 0.3~3질량%가 더 바람직하다.
- [0127] 알칼리 화합물은 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 알칼리 화합물이 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0128] 용제 현상에 있어서, 현상액은, 현상액의 전체 질량에 대하여 유기 용제를 90질량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에서는, 현상액은, ClogP값이 -1~5인 유기 용제를 포함하는 것이 바람직하고, ClogP값이 0~3인 유기 용제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. ClogP값은, ChemBioDraw에 구조식을 입력하여 계산값으로서 구할 수 있다.
- [0129] 유기 용제는, 에스터류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 뷰티르산 아이소프로필, 뷰티르산 에틸, 뷰티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ-부티로락톤, ε-카프로락톤, δ-발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예: 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시

아세트산 뷰틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소뷰탄산 메틸, 2-옥소뷰탄산 에틸 등, 및, 에터류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로hex산온, 사이클로헥탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 테렌류, 설폭사이드류로서 다이메틸설폭사이드를 적합하게 들 수 있다.

- [0130] 본 발명에서는, 특히 사이클로헥탄온,  $\gamma$ -뷰티로락톤이 바람직하고, 사이클로헥탄온이 보다 바람직하다. 또 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0131] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 현상액은, 50질량% 이상이 유기 용제인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 유기 용제인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상이 유기 용제인 것이 더 바람직하고, 90질량% 이상이 유기 용제인 것이 특히 바람직하다. 또, 현상액은, 100질량%가 유기 용제여도 된다.
- [0132] 현상액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.
- [0133] 다른 성분으로서, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.
- [0134] [현상액의 공급 방법]
- [0135] 현상액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 기재를 현상액에 침지하는 방법, 기재 상에 노즐을 이용하여 현상액을 공급하고 퍼뜨려 현상, 또는, 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없으며, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.
- [0136] 현상액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 현상액을 스트레이트 노즐로 공급하는 방법, 또는 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부로의 현상액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다.
- [0137] 또, 현상액을 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하고, 스핀 건조 후에 재차 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하는 공정을 채용해도 되며, 이 공정을 복수 회 반복해도 된다.
- [0138] 또 현상 공정에 있어서의 현상액의 공급 방법으로서, 현상액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 현상액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 현상액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그 들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.
- [0139] 현상 시간으로서, 5초~10분간이 바람직하고, 10초~5분이 보다 바람직하다. 현상 시의 현상액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 통상, 10~45℃, 바람직하게는, 20~40℃에서 행할 수 있다.
- [0140] 현상 공정에 있어서, 현상액을 이용한 처리 후, 추가로, 린스를 행해도 된다. 또, 패턴 상에 접하는 현상액이 완전히 건조되지 않는 동안에 린스액을 공급하는 등의 방법을 채용해도 된다.
- [0141] 용제 현상의 경우, 린스는, 현상액과는 상이한 유기 용제로 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트를 들 수 있다. 린스 시간은 5초~5분이 바람직하다. 또 현상과 린스의 사이에, 현상액과 린스액의 양방을 적용하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 상기 공정의 시간은 1초~5분이 바람직하다.
- [0142] 알칼리 현상의 경우, 린스는, 순수를 이용하여 행하는 것이 바람직하다.
- [0143] 린스 시간은, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하며, 5초~1분이 더 바람직하다.

- [0144] 린스 시의 린스액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃에서 행할 수 있다.
- [0145] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우의 유기 용제로서는, 에스터류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ-부티로락톤, ε-카프로락톤, δ-발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예: 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등, 및, 에터류로서, 예를 들면, 디에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글라이콜모노메틸에터, 디에틸렌글라이콜모노에틸에터, 디에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 방향족 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 리모넨 등, 설폭사이드류로서 디메틸설폭사이드, 및 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 옥탄올, 디에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 메틸아이스부틸카비놀, 트라이에틸렌글라이콜 등, 및, 아마이드류로서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 디메틸폼아마이드 등을 적합하게 들 수 있다.
- [0146] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 사이클로펜탄온, γ-부티로락톤, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 사이클로헥산온, PGMEA, PGME가 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ-부티로락톤, 디메틸설폭사이드, PGMEA, PGME가 보다 바람직하며, 사이클로헥산온, PGMEA가 더 바람직하다.
- [0147] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 린스액은, 50질량% 이상이 유기 용제인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 유기 용제인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 유기 용제인 것이 더 바람직하다. 또, 린스액은, 100질량%가 유기 용제여도 된다.
- [0148] 린스액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.
- [0149] 다른 성분으로서, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.
- [0150] [린스액의 공급 방법]
- [0151] 린스액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 기재를 린스액에 침지하는 방법, 기재 상에서의 퍼들 현상, 기재에 린스액을 샤워로 공급하는 방법, 기재 상에 스트레이트 노즐 등의 수단에 의하여 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다.
- [0152] 린스액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 린스액을 샤워 노즐, 스트레이트 노즐, 스프레이 노즐 등으로 공급하는 방법이 있으며, 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부로의 린스액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없으며, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.
- [0153] 즉, 린스 공정은, 린스액을 상기 노광 후의 막에 대하여 스트레이트 노즐에 의하여 공급, 또는, 연속 공급하는 공정인 것이 바람직하고, 린스액을 스프레이 노즐에 의하여 공급하는 공정인 것이 보다 바람직하다.
- [0154] 또 린스 공정에 있어서의 린스액의 공급 방법으로서, 린스액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 린스액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 린스액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.

- [0155] <제2 노광 공정>
- [0156] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함한다.
- [0157] 제2 노광 공정에 있어서는, 감광성 화합물 B가 감광하여, 경화막의 막강도 및 용제 내성이 향상된다고 생각된다.
- [0158] 예를 들면 감광성 화합물 B가 광라디칼 중합 개시제인 경우, 가교제, 특정 수지 등에 포함되는 라디칼 중합성기가 중합하여, 경화막의 막강도 및 용제 내성이 향상된다고 생각된다.
- [0159] 또, 예를 들면 감광성 화합물 B가 광산발생제인 경우, 가교제, 특정 수지 등에 포함되는 가교성기가 중합하여, 경화막의 막강도 및 용제 내성이 향상된다고 생각된다.
- [0160] 또한, 예를 들면 감광성 화합물 B가 광염기 발생제인 경우, 가교제, 특정 수지 등에 포함되는 가교성기가 중합하여, 경화막의 막강도 및 용제 내성이 향상된다고 생각된다.
- [0161] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광광은, 감광성 화합물 B가 감도를 갖는 파장의 광을 포함하고 있으면 되고, 감광성 화합물 A가 감도를 갖는 파장의 광을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0162] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광광은, 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장 부근(예를 들면, 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장±10nm의 범위 내의 파장 등)의 파장의 광을 포함하고 있으면 되고, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장 부근(예를 들면, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장±10nm의 범위 내의 파장 등)인 파장의 광을 더 포함하고 있어도 된다.
- [0163] 즉, 제2 노광 공정에 있어서, 감광성 화합물 A는 감광해도 되고, 감광하지 않아도 된다.
- [0164] 광경화성막이 네거티브형 광경화성막인 경우, 얻어지는 경화막의 막강도, 및, 용제 내성의 관점에서는, 제2 노광 공정에 있어서의 노광광은, 감광성 화합물 A가 감광하는 파장의 광을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0165] 예를 들면, 감광성 화합물 A가 광라디칼 중합 개시제이고, 감광성 화합물 B가 산발생제이며, 제2 노광 공정에 있어서, 감광성 화합물 B에 더하여 감광성 화합물 A가 감광하는 경우에는, 산에 의한 가교뿐만 아니라 라디칼 중합도 더 진행되기 때문에, 얻어지는 경화막의 막강도, 및, 용제 내성이 더 향상된다고 생각된다.
- [0166] 이와 같이, 제2 노광 공정에 있어서의 노광광이, 감광성 화합물 A가 감광하는 파장의 광을 더 포함함으로써, 막강도, 및, 용제 내성이 우수한 경화막이 얻어지는 경우가 있다.
- [0167] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광광에 포함되는, 감광성 화합물 B가 감도를 갖는 파장의 광은, 후술하는 감광성 화합물 B의 감도를 고려하여 적절히 설정하면 되지만, 190~1,000nm가 바람직하고, 200~550nm가 보다 바람직하며, 200~280nm인 것이 더 바람직하다.
- [0168] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광광이 포함해도 되는, 감광성 화합물 A가 감도를 갖는 파장의 광은, 후술하는 감광성 화합물 A의 감도를 고려하여 적절히 설정하면 되지만, 190~1,000nm가 바람직하고, 240~550nm가 보다 바람직하며, 300~380nm인 것이 더 바람직하다.
- [0169] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장은, 후술하는 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장 부근(예를 들면, 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장±10nm의 범위 내의 파장 등)인 파장으로서 적절히 설정하면 되지만, 190~1,000nm가 바람직하고, 200~550nm가 보다 바람직하며, 200~280nm인 것이 더 바람직하다.
- [0170] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광광은, 후술하는 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장 부근(예를 들면, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장±10nm의 범위 내의 파장 등)인 파장의 광을 포함해도 된다. 이와 같은 광의 파장으로서, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장을 고려하여 적절히 설정하면 되지만, 190~1,000nm가 바람직하고, 240~550nm가 보다 바람직하며, 300~380nm인 것이 더 바람직하다.
- [0171] 노광 파장은, 광원과의 관계로 말하면, (1) 반도체 레이저(파장 830nm, 532nm, 488nm, 405nm etc.), (2) 메탈 할라이드 램프, (3) 고압 수은등, g선(파장 436nm), h선(파장 405nm), i선(파장 365nm), 브로드(g, h, i선의 3 파장), (4) 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저(파장 157nm), (5) 극단 자외선; EUV(파장 13.6nm), (6) 전자선, (7) YAG 레이저의 제2 고조파 532nm이고, 제3

고조파 355nm 등을 들 수 있다. 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서는, 특히 고압 수은등에 의한 노광이 바람직하다.

- [0172] 제2 노광 공정에 있어서의 감광성 화합물 A의 감광을 억제하기 위하여, 이들 광원에 있어서 특정 파장을 제거하는 광학 필터 등을 이용해도 되지만, 제2 노광 공정에 있어서의 감광성 화합물 A의 감광을 촉진하기 위하여, 특히 광학 필터 등을 이용하지 않고, 예를 들면 파장 200~600nm의 범위 내의 다양한 파장의 광을 포함하는 광원인, 상기 고압 수은등 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0173] 제2 노광 공정에 있어서는, 현상 공정에 있어서 얻어진 패턴의 적어도 일부가 노광되면 되지만, 상기 패턴의 전부가 노광되는 것이 바람직하다.
- [0174] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광량은, 감광성 화합물 B가 감도를 갖는 파장에 있어서의 노광 에너지 환산으로, 100~20,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 200~15,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다.
- [0175] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 제2 노광 공정에 있어서의 노광량은, 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장에 있어서의 노광 에너지 환산으로, 100~20,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하고, 200~15,000mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 보다 바람직하다.
- [0176] 얻어지는 경화막의 패턴 형상, 막강도, 및 용제 내성의 관점에서는, 제2 노광 공정에 있어서의 광경화성막의 온도는, 20~170℃인 것이 바람직하고, 30~150℃인 것이 보다 바람직하며, 50~130℃인 것이 더 바람직하다.
- [0177] 제2 노광 공정에 의하여 얻어지는 경화막의 막두께는, 예를 들면, 0.5μm 이상으로 할 수 있으며, 1μm 이상으로 할 수 있다. 또, 상한값으로서는, 100μm 이하로 할 수 있으며, 40μm 이하로 할 수도 있다.
- [0178] <가열 공정>
- [0179] 제조 방법의 단시간화, 에너지 절약화의 관점에서, 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 가열하는 공정(가열 공정)을 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0180] 구체적으로는, 패턴 형상을 향상시키는 관점에서는, 현상 공정 후, 패턴을 200℃ 이상에서 가열하는 공정을 포함하지 않는 것이 바람직하고, 패턴을 160℃ 이상에서 가열하는 공정을 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0181] 가열 공정을 포함하는 경우는, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하고, 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 3~10℃/분이 더 바람직하다. 승온 속도를 1℃/분 이상으로 함으로써, 생산성을 확보하면서, 산 또는 용제의 과잉된 휘발을 방지할 수 있으며, 승온 속도를 12℃/분 이하로 함으로써, 패턴의 잔존 응력을 완화시킬 수 있다.
- [0182] 또한, 급속 가열 가능한 오븐의 경우, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~8℃/초의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하고, 2~7℃/초가 보다 바람직하며, 3~6℃/초가 더 바람직하다.
- [0183] 가열 공정을 포함하는 경우는, 가열 시간(최고 가열 온도에서의 가열 시간)은, 30초~360분인 것이 바람직하고, 45초~300분인 것이 보다 바람직하며, 1분~240분인 것이 더 바람직하다.
- [0184] 가열 공정은, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흐르게 하는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것이 특정 수지의 분해를 방지하는 점에서 바람직하다. 산소 농도는, 50ppm(체적비) 이하가 바람직하고, 20ppm(체적비) 이하가 보다 바람직하다.
- [0185] 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 핫플레이트, 전열식 오븐, 열풍식 오븐 등을 들 수 있다.
- [0186] <금속층 형성 공정>
- [0187] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 제2 노광 공정 후의 경화막의 표면에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0188] 금속층으로서는, 특별히 한정 없이, 기존의 금속층을 사용할 수 있으며, 구리, 알루미늄, 니켈, 바나듐, 타이타늄, 크로뮴, 코발트, 금 및 텅스텐이 예시되고, 구리 및 알루미늄이 보다 바람직하며, 구리가 더 바람직하다.
- [0189] 금속층의 형성 방법은, 특별히 한정 없이, 기존의 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 2007-

157879호, 일본 공표특허공보 2001-521288호, 일본 공개특허공보 2004-214501호, 일본 공개특허공보 2004-101850호에 기재된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 포토리소그래피, 리프트 오프, 전해 도금, 무전해 도금, 에칭, 인쇄, 및 이들을 조합한 방법 등이 생각된다. 보다 구체적으로는, 스퍼터링, 포토리소그래피 및 에칭을 조합한 패터닝 방법, 포토리소그래피와 전해 도금을 조합한 패터닝 방법을 들 수 있다.

[0190] 금속층의 두께로서는, 가장 후육(厚肉)의 부분에서, 0.01~100 μm가 바람직하고, 0.1~50 μm가 보다 바람직하며, 1~10 μm가 더 바람직하다.

[0191] <용도>

[0192] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 의하여 얻어지는 경화막의 적용 가능한 분야로서는, 반도체 디바이스의 절연막, 재배선층용 층간 절연막, 스트레스 버퍼막 등을 들 수 있다. 그 외에, 밀봉 필름, 기관 재료(플렉시블 프린트 기관의 베이스 필름이나 커버 레이, 층간 절연막), 또는 상기와 같은 실장 용도의 절연막을 에칭으로 패터닝 형성하는 것 등을 들 수 있다. 이들의 용도에 대해서는, 예를 들면, 사이언스&테크놀로지(주) "폴리이미드의 고기능화와 응용 기술" 2008년 4월, 가키모토 마사아키/감수, CMC 테크니컬 라이브러리 "폴리이미드 재료의 기초와 개발" 2011년 11월 발행, 일본 폴리이미드·방향족계 고분자 연구회/편 "최신 폴리이미드 기초와 응용" 엔·티·에스, 2010년 8월 등을 참조할 수 있다.

[0193] 또, 본 발명의 경화막의 제조 방법에 의하여 얻어지는 경화막은, 오프셋 판면 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품의 에칭으로의 사용, 일렉트로닉스, 특히, 마이크로일렉트로닉스에 있어서의 보호 래커 및 유전층의 제조 등에도 이용할 수도 있다.

[0194] (적층체의 제조 방법)

[0195] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 본 발명의 경화막의 제조 방법을 포함하는 것이 바람직하다.

[0196] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 의하여 얻어지는 적층체는, 경화막을 2층 이상 포함하는 적층체이며, 3~7층 적층한 적층체로 해도 된다.

[0197] 상기 적층체에 포함되는 2층 이상의 상기 경화막 중, 적어도 하나가 본 발명의 경화막의 제조 방법에 의하여 얻어지는 경화막이며, 경화막의 패터닝 형상을 향상시키는 관점에서는, 상기 적층체에 포함되는 모든 경화막이 본 발명의 경화막의 제조 방법에 의하여 얻어지는 경화막인 것이 바람직하다.

[0198] 상기 적층체는, 경화막을 2층 이상 포함하고, 상기 경화막끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 양태가 바람직하다. 상기 금속층은, 상기 금속층 형성 공정에 의하여 형성되는 것이 바람직하다.

[0199] 상기 적층체로서는, 예를 들면, 제1 경화막, 금속층, 제2 경화막의 3개의 층이 이 순서로 적층된 층구조를 적어도 포함하는 적층체를 바람직한 것으로서 들 수 있다.

[0200] 상기 제1 경화막 및 상기 제2 경화막은, 모두 본 발명의 경화막의 제조 방법에 의하여 얻어진 경화막인 것이 바람직하다. 상기 제1 경화막의 형성에 이용되는 본 발명의 광경화성 수지 조성물과, 상기 제2 경화막의 형성에 이용되는 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 조성이 동일한 조성물이어도 되고, 조성이 상이한 조성물이어도 된다. 본 발명의 적층체에 있어서의 금속층은, 재배선층 등의 금속 배선으로서 바람직하게 이용된다.

[0201] <적층 공정>

[0202] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 적층 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0203] 적층 공정이란, 경화막(수지층) 또는 금속층의 표면에, 재차, (a) 막형성 공정(층형성 공정), (b) 제1 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 제2 노광 공정을, 이 순서로 행하는 것을 포함하는 일련의 공정이다. 단, (a)의 막형성 공정만을 반복하는 양태여도 된다. 또, (d) 제2 노광 공정 후에는(e) 금속층 형성 공정을 포함해도 된다. 적층 공정에는, 또한, 상기 건조 공정이나 가열 공정 등을 적절히 포함하고 있어도 되는 것은 말할 것도 없다.

[0204] 적층 공정 후, 적층 공정을 더 행하는 경우에는, 상기 제1 노광 공정 후, 상기 제2 노광 공정 후, 또는, 상기 금속층 형성 공정 후에, 표면 활성화 처리 공정을 더 행해도 된다. 표면 활성화 처리로서는, 플라즈마 처리가 예시된다.

[0205] 상기 적층 공정은, 2~20회 행하는 것이 바람직하고, 2~5회 행하는 것이 보다 바람직하며, 3~5회 행하는 것이 더 바람직하다.

[0206] 예를 들면, 수지층/금속층/수지층/금속층/수지층/금속층과 같이, 수지층을 2층 이상 20층 이하로 하는 구성이

바람직하고, 3층 이상 7층 이하로 하는 구성이 보다 바람직하며, 3층 이상 5층 이하로 하는 구성이 더 바람직하다.

- [0207] 본 발명에서는 특히, 금속층을 마련한 후, 상기 금속층을 덮도록, 추가로 상기 광경화성 수지 조성물의 경화막(수지층)을 형성하는 양태가 바람직하다. 구체적으로는, (a) 막형성 공정, (b) 제1 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 제2 노광 공정, (e) 금속층 형성 공정의 순서로 반복하는 양태를 들 수 있다. 경화막을 형성하는 상기 (a)~(d)의 공정과, 금속층 형성 공정을 번갈아 행함으로써, 경화막과 금속층을 번갈아 적층할 수 있다.
- [0208] (표면 활성화 처리 공정)
- [0209] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 상기 금속층 및 감광성 수지 조성물층의 적어도 일부를 표면 활성화 처리하는, 표면 활성화 처리 공정을 포함해도 된다.
- [0210] 표면 활성화 처리 공정은, 통상, 금속층 형성 공정 후에 행하지만, 상기 노광 현상 공정 후, 감광성 수지 조성물층에 표면 활성화 처리 공정을 행하고 나서, 금속층 형성 공정을 행해도 된다.
- [0211] 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에만 행해도 되고, 노광 후의 감광성 수지 조성물층의 적어도 일부에만 행해도 되며, 금속층 및 노광 후의 감광성 수지 조성물층의 양방에 대하여, 각각, 적어도 일부에 행해도 된다. 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에 대하여 행하는 것이 바람직하고, 금속층 중, 표면에 감광성 수지 조성물층을 형성하는 영역의 일부 또는 전부에 표면 활성화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 금속층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 그 표면에 마련되는 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0212] 또, 표면 활성화 처리는, 노광 후의 감광성 수지 조성물층(수지층)의 일부 또는 전부에 대해서도 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 감광성 수지 조성물층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 표면 활성화 처리한 표면에 마련되는 금속층이나 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0213] 표면 활성화 처리로서는, 구체적으로는, 각종 원료 가스(산소, 수소, 아르곤, 질소, 질소/수소 혼합 가스, 아르곤/산소 혼합 가스 등)의 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리, CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>에 의한 에칭 처리, 자외선(UV) 오존법에 의한 표면 처리, 염산 수용액에 침지하여 산화 피막을 제거한 후에 아미노기와 싸이올기를 적어도 1종 갖는 화합물을 포함하는 유기 표면 처리제에 대한 침지 처리, 브러시를 이용한 기계적인 조면화(粗面化) 처리로부터 선택되며, 플라즈마 처리가 바람직하고, 특히 원료 가스에 산소를 이용한 산소 플라즈마 처리가 바람직하다. 코로나 방전 처리의 경우, 에너지는, 500~200,000J/m<sup>2</sup>가 바람직하고, 1000~100,000J/m<sup>2</sup>가 보다 바람직하며, 10,000~50,000J/m<sup>2</sup>가 가장 바람직하다.
- [0214] (전자 디바이스의 제조 방법)
- [0215] 본 발명은, 본 발명의 경화막의 제조 방법, 또는, 본 발명의 적층체의 제조 방법을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법도 개시한다. 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용한 반도체 디바이스의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0213~0218의 기재 및 도 1의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0216] 이하, 본 발명의 경화막의 제조 방법, 본 발명의 적층체의 제조 방법, 또는, 본 발명의 반도체 디바이스의 제조 방법에 있어서 이용되는 광경화성 수지 조성물의 상세에 대하여 설명한다.
- [0217] (광경화성 수지 조성물)
- [0218] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 본 발명의 경화막의 제조 방법, 본 발명의 적층체의 제조 방법, 또는, 본 발명의 반도체 디바이스의 제조 방법에 있어서 이용되는 광경화성 수지 조성물이다.
- [0219] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 제1 양태는, 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 A, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대해서는 감도를 갖지 않으며 상기 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 B를 포함하고, 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며, 하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시킨다.
- [0220] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 제2 양태는, 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지, 및, 극대 흡수 파장의 차가 80nm 이상인 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B를 포함하고,

상기 감광성 화합물 A가, 하기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며, 하기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시키고, 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정, 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하는 경화막의 제조 방법에 제공되는 광경화성 수지 조성물이다.

- [0221] 조건 1: 상기 광경화성 수지 조성물에 있어서의 상기 수지가, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 포함한다;
- [0222] 조건 2: 상기 광경화성 수지 조성물이, 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 갖는 가교제를 더 포함한다.
- [0223] 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 있어서의, 감광성 화합물 A와 감광성 화합물 B의 조합은, 하기 양태 1~양태 7 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0224] 양태 1: 감광성 화합물 A가 광라디칼 중합 개시제이며, 감광성 화합물 B가 광산발생제이다.
- [0225] 양태 2: 감광성 화합물 A, 및, 감광성 화합물 B가 모두 광라디칼 중합 개시제이다.
- [0226] 양태 3: 감광성 화합물 A가 광라디칼 중합 개시제이며, 감광성 화합물 B가 광염기 발생제이다.
- [0227] 양태 4: 감광성 화합물 A가 광산발생제이며, 감광성 화합물 B가 광라디칼 중합 개시제이다.
- [0228] 양태 5: 감광성 화합물 A가 광염기 발생제이며, 감광성 화합물 B가 광라디칼 중합 개시제이다.
- [0229] 양태 6: 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B 모두가 광산발생제이다.
- [0230] 양태 7: 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B 모두가 광염기 발생제이다.
- [0231] 이들 중에서도, 패턴의 해상성의 관점에서는, 양태 1~양태 4 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0232] 패턴 직사각형성의 관점에서는, 양태 1이 바람직하다.
- [0233] 용제 내성의 관점에서는, 양태 6이 바람직하다.
- [0234] 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 양태 4가 바람직하다.
- [0235] 광경화성막의 포지티브형 현상을 가능하게 하는 관점에서는, 양태 4가 바람직하다.
- [0236] 노광량에 대한 로버스트니스(허용도)가 양호한 점에서는, 양태 2가 바람직하다.
- [0237] <양태 1>
- [0238] 양태 1에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 가교제 및 후술하는 다른 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0239] 또, 양태 1에 있어서, 광경화성 수지에 포함되는 특정 수지는 후술하는 가교성기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 가교성기로서는, 후술하는 라디칼 중합성기여도 되고, 후술하는 다른 가교성기여도 된다.
- [0240] 또, 양태 1에 있어서의 감광성 화합물 B는, 후술하는 오염염 화합물 또는 설포네이트 화합물인 것이 바람직하다.
- [0241] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서, 양태 1에 관한 광경화성 수지 조성물을 이용한 경우, 제1 노광 공정에 있어서의 노광부에서 라디칼 중합이 촉진되고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 산에 의한 가교가 촉진된다.
- [0242] <양태 2>
- [0243] 양태 2에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0244] 또, 양태 2에 있어서, 광경화성 수지에 포함되는 특정 수지는 후술하는 가교성기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 가교성기로서는, 후술하는 라디칼 중합성기가 바람직하다.
- [0245] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서, 양태 2에 관한 광경화성 수지 조성물을 이용한 경우, 제1 노광 공정에

있어서의 노광부에서 라디칼 중합이 촉진되고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서도 라디칼 중합이 촉진된다.

- [0246] <양태 3>
- [0247] 양태 3에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 가교제 및 후술하는 다른 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0248] 상기 다른 가교제로서는, 에폭시 화합물이 바람직하다.
- [0249] 또, 양태 3에 있어서, 광경화성 수지에 포함되는 특정 수지는 후술하는 가교성기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 가교성기로서는, 후술하는 라디칼 중합성기 또는 에폭시기가 바람직하다.
- [0250] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서, 양태 3에 관한 광경화성 수지 조성물을 이용한 경우, 제1 노광 공정에 있어서의 노광부에서 라디칼 중합이 촉진되고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 염기에 의한 가교가 촉진된다.
- [0251] <양태 4>
- [0252] 양태 4에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0253] 또, 양태 4에 있어서, 광경화성 수지에 포함되는 특정 수지는 후술하는 가교성기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 가교성기로서는, 후술하는 라디칼 중합성기가 바람직하다.
- [0254] 또, 양태 4에 있어서의 감광성 화합물 A는, 후술하는 퀴논다이아자이드 화합물인 것이 바람직하다.
- [0255] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서, 양태 4에 관한 광경화성 수지 조성물을 이용한 경우, 제1 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 산의 발생에 의하여 노광부의 현상액에 대한 용해도가 변화하고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 라디칼 중합이 촉진된다.
- [0256] 또, 감광성 화합물 A인 광산발생제 및 가교제를 적절히 선택함으로써, 제1 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 산에 의한 가교가 촉진되고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 라디칼 중합이 촉진되는 설계로 하는 것도 가능하다.
- [0257] <양태 5>
- [0258] 양태 5에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 가교제 및 후술하는 다른 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0259] 또, 양태 5에 있어서, 광경화성 수지에 포함되는 특정 수지는 후술하는 가교성기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 가교성기로서는, 후술하는 라디칼 중합성기여도 되고, 후술하는 다른 가교성기여도 된다.
- [0260] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서, 양태 5에 관한 광경화성 수지 조성물을 이용한 경우, 제1 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 염기에 의한 가교가 촉진되고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 라디칼 중합이 촉진된다.
- [0261] <양태 6, 7>
- [0262] 양태 6 또는 양태 7에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 다른 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0263] 또, 양태 6 또는 양태 7에 있어서, 광경화성 수지에 포함되는 특정 수지는 후술하는 가교성기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 상기 가교성기로서는, 후술하는 다른 가교성기가 바람직하다.
- [0264] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서, 양태 6에 관한 광경화성 수지 조성물을 이용한 경우, 제1 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 산에 의한 가교가 촉진되고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서도 산에 의한 가교가 촉진된다.
- [0265] 본 발명의 경화막의 제조 방법에 있어서, 양태 7에 관한 광경화성 수지 조성물을 이용한 경우, 제1 노광 공정에 있어서의 노광부에서는 염기의 발생에 의한 가교가 촉진되고, 제2 노광 공정에 있어서의 노광부에서도 염기의 발생에 의한 가교가 촉진된다.
- [0266] 이하, 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 포함되는, 각 성분의 상세에 대하여 설명한다.

- [0267] <특정 수지>
- [0268] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(특정 수지)를 포함한다.
- [0269] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 특정 수지로서, 폴리이미드를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0270] [폴리이미드]
- [0271] 본 발명에 이용되는 폴리이미드는, 상술한 현상액에 대하여 가용인 폴리이미드가 바람직하다.
- [0272] 현상액이 알칼리 현상액인 경우, 폴리이미드는 알칼리 가용성 폴리이미드인 것이 바람직하고, 현상액이 유기 용제인 경우, 폴리이미드는 유기 용제에 가용성인 폴리이미드인 것이 바람직하다.
- [0273] 현상액에 대하여 가용이라는 것은, 100g의 현상액에 대하여, 23℃에서 0.1g 이상 용해하는 폴리이미드를 말하며, 패턴 형성성의 관점에서는, 0.5g 이상 용해하는 폴리이미드인 것이 바람직하고, 1.0g 이상 용해하는 폴리이미드인 것이 더 바람직하다. 상기 용해량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100g 이하인 것이 바람직하다.
- [0274] 또, 폴리이미드가 알칼리 가용성 폴리이미드인 경우, 100g의 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드에 대하여, 23℃에서 0.1g 이상 용해하는 폴리이미드가 바람직하고, 패턴 형성성의 관점에서는, 0.5g 이상 용해하는 폴리이미드인 것이 바람직하며, 1.0g 이상 용해하는 폴리이미드인 것이 더 바람직하다. 상기 용해량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100g 이하인 것이 바람직하다.
- [0275] 또, 폴리이미드는, 얻어지는 경화막의 막강도 및 절연성의 관점에서는, 복수 개의 이미드 구조를 주쇄에 갖는 폴리이미드인 것이 바람직하다.
- [0276] 본 명세서에 있어서, "주쇄"란, 수지를 구성하는 고분자 화합물의 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 말하고, "측쇄"란 그 이외의 결합쇄를 말한다.
- [0277] -불소 원자-
- [0278] 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 불소 원자를 갖는 것이 바람직하다.
- [0279] 불소 원자는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>132</sup>, 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>132</sup>, 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 불화 알킬기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0280] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 불소 원자의 양은, 1~50mol/g인 것이 바람직하고, 5~30mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0281] -규소 원자-
- [0282] 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 규소 원자를 갖는 것이 바람직하다.
- [0283] 규소 원자는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 후술하는 유기 변성 (폴리)실록세인 구조로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0284] 또, 상기 규소 원자 또는 상기 유기 변성 (폴리)실록세인 구조는 폴리이미드의 측쇄에 포함되어 있어도 되지만, 폴리이미드의 주쇄에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0285] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 규소 원자의 양은, 0.01~5mol/g인 것이 바람직하고, 0.05~1mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0286] -에틸렌성 불포화 결합-
- [0287] 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하다.
- [0288] 폴리이미드는, 라디칼 중합성기로서 에틸렌성 불포화기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0289] 폴리이미드에 있어서의 상기 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기가, 상술한 조건 1에 있어서의 상기 제2 노광 공정

에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기여도 된다.

[0290] 또, 폴리이미드에 있어서의 상기 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 A의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기여도 된다.

[0291] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 주쇄 말단에 갖고 있어도 되고, 측쇄에 갖고 있어도 되지만, 측쇄에 갖는 것이 바람직하다.

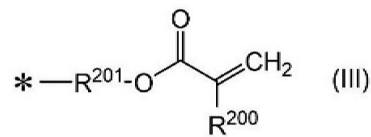
[0292] 상기 에틸렌성 불포화 결합은, 라디칼 중합성을 갖는 것이 바람직하다.

[0293] 에틸렌성 불포화 결합은, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>132</sup>, 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>132</sup>, 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0294] 이들 중에서도, 에틸렌성 불포화 결합은, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0295] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기 등의 방향환에 직접 결합한, 치환되어 있어도 되는 바이닐기를 갖는 기, (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기, 하기 식 (III)으로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

[0296] [화학식 1]



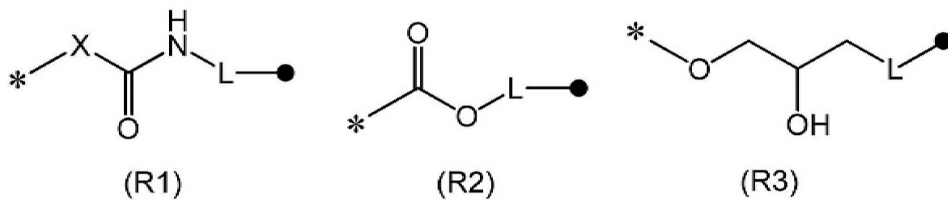
[0297] 식 (III) 중, R<sup>200</sup>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기가 바람직하다.

[0299] 식 (III) 중, R<sup>201</sup>은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, -O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-, -C(=O)O-, -O(C=O)NH-, 탄소수 2~30의 (폴리)옥시알킬렌기(알킬렌기의 탄소수는 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2 또는 3이 특히 바람직하다; 반복수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다), 또는 이들을 2 이상 조합한 기를 나타낸다.

[0300] 또한, (폴리)옥시알킬렌기란, 옥시알킬렌기 또는 폴리옥시알킬렌기를 의미한다.

[0301] 이들 중에서도, R<sup>201</sup>은 하기 식 (R1)~식 (R3) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하고, 식 (R1)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0302] [화학식 2]



[0303] 식 (R1)~(R3) 중, L은 단결합, 또는, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 탄소수 2~30의 (폴리)옥시알킬렌기 혹은 이들을 2 이상 결합한 기를 나타내고, X는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내며, \*는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, ●는 식 (III) 중의 R<sup>201</sup>이 결합하는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0305] 식 (R1)~(R3) 중, L에 있어서의 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)옥시알킬렌기의 바람직한

양태는, 상술한 R<sup>201</sup>에 있어서의, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)옥시알킬렌기의 바람직한 양태와 동일하다.

- [0306] 식 (R1) 중, X는 산소 원자인 것이 바람직하다.
- [0307] 식 (R1)~(R3) 중, \*는 식 (III) 중의 \*와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0308] 식 (R1)로 나타나는 구조는, 예를 들면, 페놀성 하이드록시기 등의 하이드록시기를 갖는 폴리이미드와, 아이소시아나이드기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 2-아이소시아나이드에틸메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0309] 식 (R2)로 나타나는 구조는, 예를 들면, 카복시기를 갖는 폴리이미드와, 하이드록시기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0310] 식 (R3)으로 나타나는 구조는, 예를 들면, 페놀성 하이드록시기 등의 하이드록시기를 갖는 폴리이미드와, 글리시딜기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 글리시딜메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0311] 폴리알킬렌옥시기로서는, 용제 용해성 및 내용제성의 관점에서는, 폴리에틸렌옥시기, 폴리프로필렌옥시기, 폴리트라이메틸렌옥시기, 폴리테트라메틸렌옥시기, 또는, 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한 기가 바람직하고, 폴리에틸렌옥시기 또는 폴리프로필렌옥시기가 보다 바람직하며, 폴리에틸렌옥시기가 더 바람직하다. 상기 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한 기에 있어서, 에틸렌옥시기와 프로필렌옥시기는 랜덤으로 배열되어 있어도 되고, 블록을 형성하여 배열되어 있어도 되며, 교호 등의 패턴상으로 배열되어 있어도 된다. 이들 기에 있어서의 에틸렌옥시기 등의 반복수의 바람직한 양태는 상술한 바와 같다.
- [0312] 식 (III) 중, \*는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, 폴리이미드의 주쇄와의 결합 부위인 것이 바람직하다.
- [0313] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합의 양은, 0.05~10mol/g인 것이 바람직하고, 0.1~5mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0314] 또, 제조 적성의 관점에서는, 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.0005~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0315] -에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기-
- [0316] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기(다른 가교성기)를 갖고 있어도 된다.
- [0317] 폴리이미드에 있어서의 상기 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기가, 상술한 조건 1에 있어서의 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기여도 된다.
- [0318] 또, 폴리이미드에 있어서의 상기 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 A의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기여도 된다.
- [0319] 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기로서는, 에폭시기, 옥세탄일기 등의 환상 에터기, 메톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 메틸올기 등을 들 수 있다.
- [0320] 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0321] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기의 양은, 0.05~10mol/g인 것이 바람직하고, 0.1~5mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0322] 또, 제조 적성의 관점에서는, 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.001~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0323] -극성 변환기-
- [0324] 폴리이미드는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다. 산분해성기로서는, 산의 작용으로 분해하여, 페놀성 하이드록시기, 카복시기 등의 알칼리 가용성기를 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 아세탈기, 케탈기, 실릴기, 실릴에터기, 제3급 알킬에스터기 등이 바람직하고, 노광 감도의 관점에서는, 아세탈기가 보다 바람직하다.

[0325] 산분해성기의 구체예로서는, tert-부톡시카보닐기, 아이소프로폭시카보닐기, 테트라하이드로피란일기, 테트라하이드로퓨란일기, 에톡시에틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, 트라이메틸실릴기, tert-부톡시카보닐메틸기, 트라이메틸실릴에터기 등을 들 수 있다. 노광 감도의 관점에서는, 에톡시에틸기, 또는, 테트라하이드로퓨란일기가 바람직하다.

[0326] -산가-

[0327] 폴리이미드가 알칼리 현상에 제공되는 경우, 현상성을 향상시키는 관점에서는, 폴리이미드의 산가는, 30mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 50mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하며, 70mgKOH/g 이상인 것이 더 바람직하다.

[0328] 또, 상기 산가는 500mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 400mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 200mgKOH/g 이하인 것이 더 바람직하다.

[0329] 또, 폴리이미드가 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액을 이용한 현상(예를 들면, 후술하는 "용제 현상")에 제공되는 경우, 폴리이미드의 산가는, 2~35mgKOH/g이 바람직하고, 3~30mgKOH/g이 보다 바람직하며, 5~20mgKOH/g 이 더 바람직하다.

[0330] 상기 산가는, 공지 방법에 의하여 측정되고, 예를 들면, JIS K 0070:1992에 기재된 방법에 의하여 측정된다.

[0331] 또, 폴리이미드에 포함되는 산기로서는, 보존 안정성 및 현상성의 양립의 관점에서, pKa가 0~10인 산기가 바람직하고, 3~8인 산기가 보다 바람직하다.

[0332] pKa란, 산으로부터 수소 이온이 방출되는 해리 반응을 생각하여, 그 평형 상수 Ka를 그 음의 상용 대수 pKa에 의하여 나타낸 것이다. 본 명세서에 있어서, pKa는, 특별히 설명하지 않는 한, ACD/ChemSketch(등록 상표)에 의한 계산값으로 한다. 또는, 일본 화학회 편 "개정 5판 화학 편람 기초편"에 기재된 값을 참조해도 된다.

[0333] 또, 산기가 예를 들면 인산 등의 다가의 산인 경우, 상기 pKa는 제1 해리 상수이다.

[0334] 이와 같은 산기로서, 폴리이미드는, 카복시기, 및, 페놀성 하이드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 페놀성 하이드록시기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0335] -페놀성 하이드록시기-

[0336] 알칼리 현상액에 의한 현상 속도를 적절한 것으로 하는 관점에서는, 폴리이미드는, 페놀성 하이드록시기를 갖는 것이 바람직하다.

[0337] 폴리이미드는, 페놀성 하이드록시기를 주쇄 말단에 가져도 되고, 측쇄에 가져도 된다.

[0338] 페놀성 하이드록시기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>132</sup>, 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R<sup>131</sup>에 포함되는 것이 바람직하다.

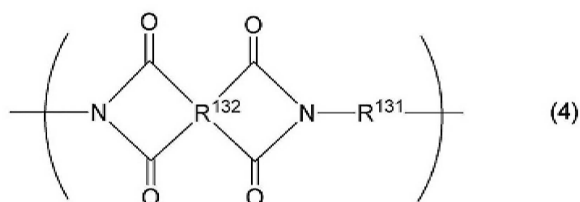
[0339] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 페놀성 하이드록시기의 양은, 0.1~30mol/g인 것이 바람직하고, 1~20mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0340] -식 (4)로 나타나는 반복 단위-

[0341] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드로서는, 이미드환을 갖는 고분자 화합물이면, 특별히 한정은 없지만, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하고, 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하며, 가교성기를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0342] 가교성기로서는, 상술한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기, 또는, 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기를 들 수 있다.

[0343] [화학식 3]



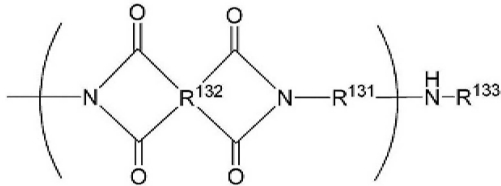
[0344]

[0345] 식 (4) 중, R<sup>131</sup>은, 2개의 유기기를 나타내고, R<sup>132</sup>는, 4개의 유기기를 나타낸다.

[0346] 폴리아미드가 가교성기를 갖는 경우, 가교성기는, R<sup>131</sup> 및 R<sup>132</sup> 중 적어도 일방에 위치하고 있어도 되고, 하기 식 (4-1) 또는 식 (4-2)에 나타내는 바와 같이 폴리아미드의 말단에 위치하고 있어도 된다.

[0347] 식 (4-1)

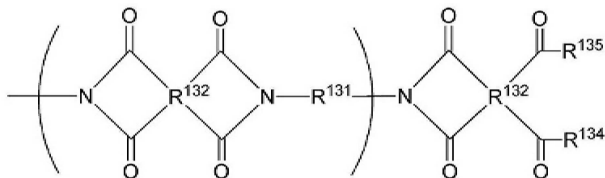
[0348] [화학식 4]



[0349] 식 (4-1) 중, R<sup>133</sup>은 가교성기를 갖는 기이며, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0351] 식 (4-2)

[0352] [화학식 5]



[0353] R<sup>134</sup> 및 R<sup>135</sup> 중 적어도 일방은 가교성기를 갖는 기이고, 가교성기를 갖지 않는 기인 경우는 유기기이며, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

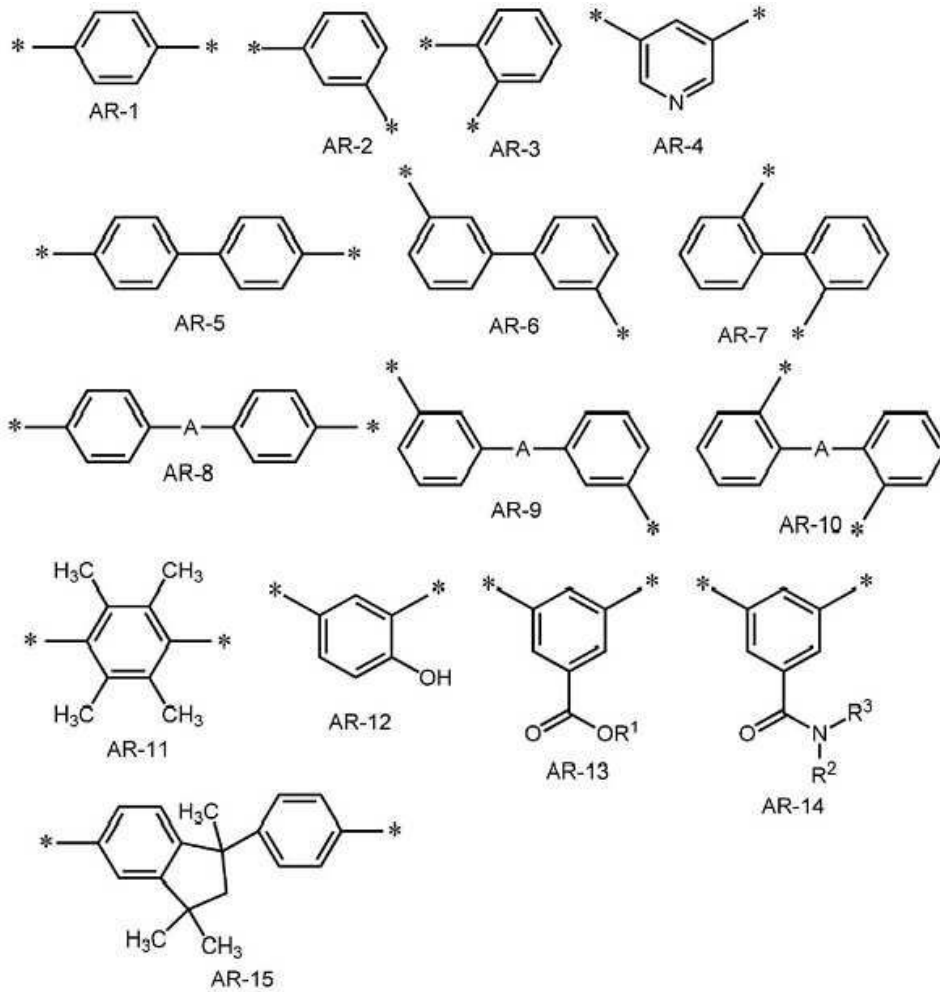
[0355] <<R<sup>131</sup>>>

[0356] R<sup>131</sup>은, 2개의 유기기를 나타낸다. 2개의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족기, 환상의 지방족기 및 방향족기를 포함하는 기가 예시되며, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 6~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 기가 보다 바람직하다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태로서, -Ar-L-Ar-로 나타나는 기인 것이 예시된다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 또는 -NHCO-, 또는, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. Ar은, 페닐렌기가 바람직하고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 지방족 탄화수소기, -O-, -CO-, -S- 또는 SO<sub>2</sub>-가 바람직하다. 여기에서의 지방족 탄화수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0357] R<sup>131</sup>은, 다이아민으로부터 유도되는 것이 바람직하다. 폴리아미드의 제조에 이용되는 다이아민으로서, 직쇄 또는 분기의 지방족, 환상의 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 다이아민은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0358] 구체적으로는, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 6~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기를 포함하는 다이아민인 것이 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기로 이루어지는 기를 포함하는 다이아민인 것이 보다 바람직하다. 방향족기를 포함하는 기의 예로서는, 하기를 들 수 있다. 하기 식 중, \*는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0359] [화학식 6]



[0360]

[0361]

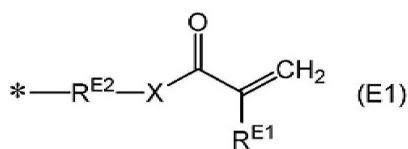
식 중, A는, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, 및 NHCO-, 및, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -C(=O)-, -S-, -SO<sub>2</sub>-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 및, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2개의 기인 것이 더 바람직하다.

[0362]

식 중, R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, 수소 원자, 탄화 수소기, 또는, 가교성기를 갖는 기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 글리시딜기 또는 하기 식 (E1)로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0363]

[화학식 7]



[0364]

[0365]

식 (E1) 중, R<sup>E1</sup>은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기가 바람직하다.

[0366]

식 (E1) 중, X는, -O- 또는 -NR<sup>N</sup>-을 나타낸다. R<sup>N</sup>은 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타내며, 수소 원자, 알킬기 또는 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0367]

식 (E1) 중, R<sup>E2</sup>는 2개의 연결기를 나타내며, 탄소수 2~12의 알킬렌기, -O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-, -C(=O)O-, -O(C=O)NH-

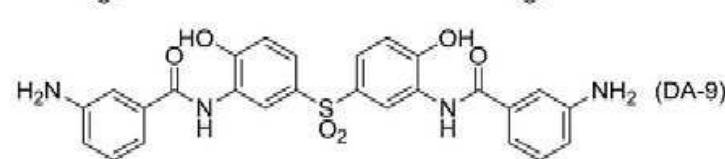
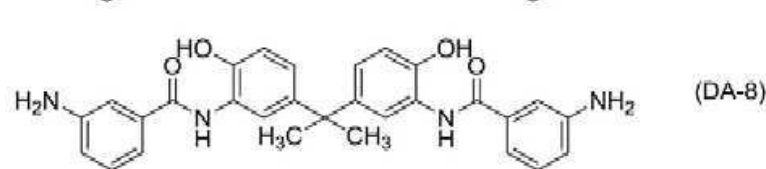
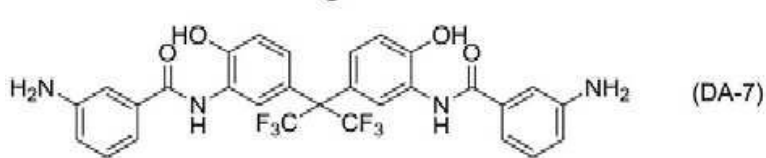
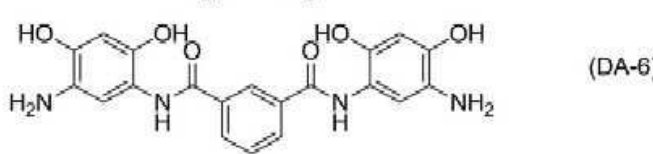
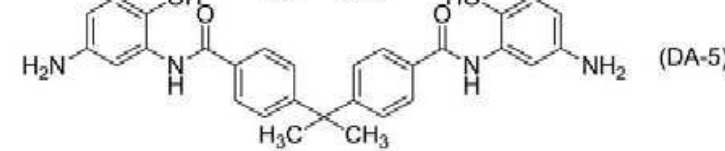
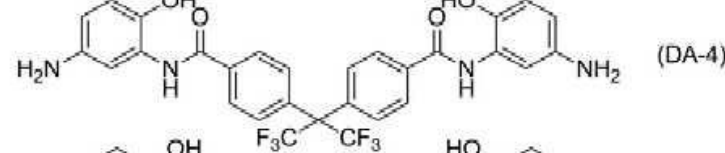
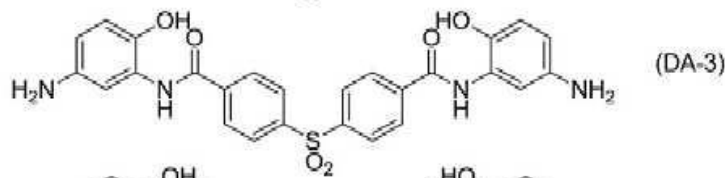
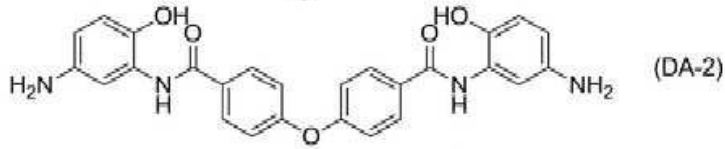
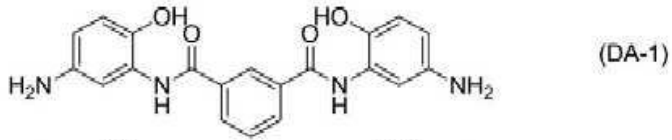
, 탄소수 2~30의 (폴리)옥시알킬렌기(알킬렌기의 탄소수는 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2 또는 3이 특히 바람직하다; 반복수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다), 또는 이들을 2 이상 조합한 기가 바람직하고, 탄소수 2~12의 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0368] 식 (E1) 중, \*는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0369] 다이아민으로서, 구체적으로는, 1,2-다이아미노에테인, 1,2-다이아미노프로페인, 1,3-다이아미노프로페인, 1,4-다이아미노뷰테인 및 1,6-다이아미노헥세인; 1,2- 또는 1,3-다이아미노사이클로헥테인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-다이아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥세인, 비스-(4-아미노사이클로헥실)메테인, 비스-(3-아미노사이클로헥실)메테인, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메틸사이클로헥실메테인 및 아이소포론다이아민; m- 또는 p-페닐렌다이아민, 다이아미노톨루엔, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 3,3'-다이아미노다이페닐에터, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐설파이드, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노벤조페논, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 3,3'-다이메톡시-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)설폰, 4,4'-다이아미노과타터페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]설폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 3,3'-다이에틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-하이드로안트라센, 3,3',4,4'-테트라아미노바이페닐, 3,3',4,4'-테트라아미노다이페닐에터, 1,4-다이아미노안트라퀴논, 1,5-다이아미노안트라퀴논, 3,3-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-다이메틸-3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 2,4- 및 2,5-다이아미노큐벤, 2,5-다이메틸-p-페닐렌다이아민, 아세토구아나민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌다이아민, 2,4,6-트라이메틸-m-페닐렌다이아민, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 2,7-다이아미노플루오렌, 2,5-다이아미노피리딘, 1,2-비스(4-아미노페닐)에테인, 다이아미노벤즈아닐라이드, 다이아미노벤조산의 에스터, 1,5-다이아미노나프탈렌, 다이아미노벤조트라이플루오라이드, 1,3-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 1,4-비스(4-아미노페닐)옥타플루오로뷰테인, 1,5-비스(4-아미노페닐)데카플루오로펜테인, 1,7-비스(4-아미노페닐)테트라데카플루오로헵테인, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-다이메틸페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐]헥사플루오로프로페인, p-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 4,4'-비스(3-아미노-5-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 2,2-비스[4-(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노-2,2'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐, 2,2',5,5',6,6'-헥사플루오로톨리딘 및 4,4'-다이아미노쿼터페닐로부터 선택되는 적어도 1종의 다이아민을 들 수 있다.

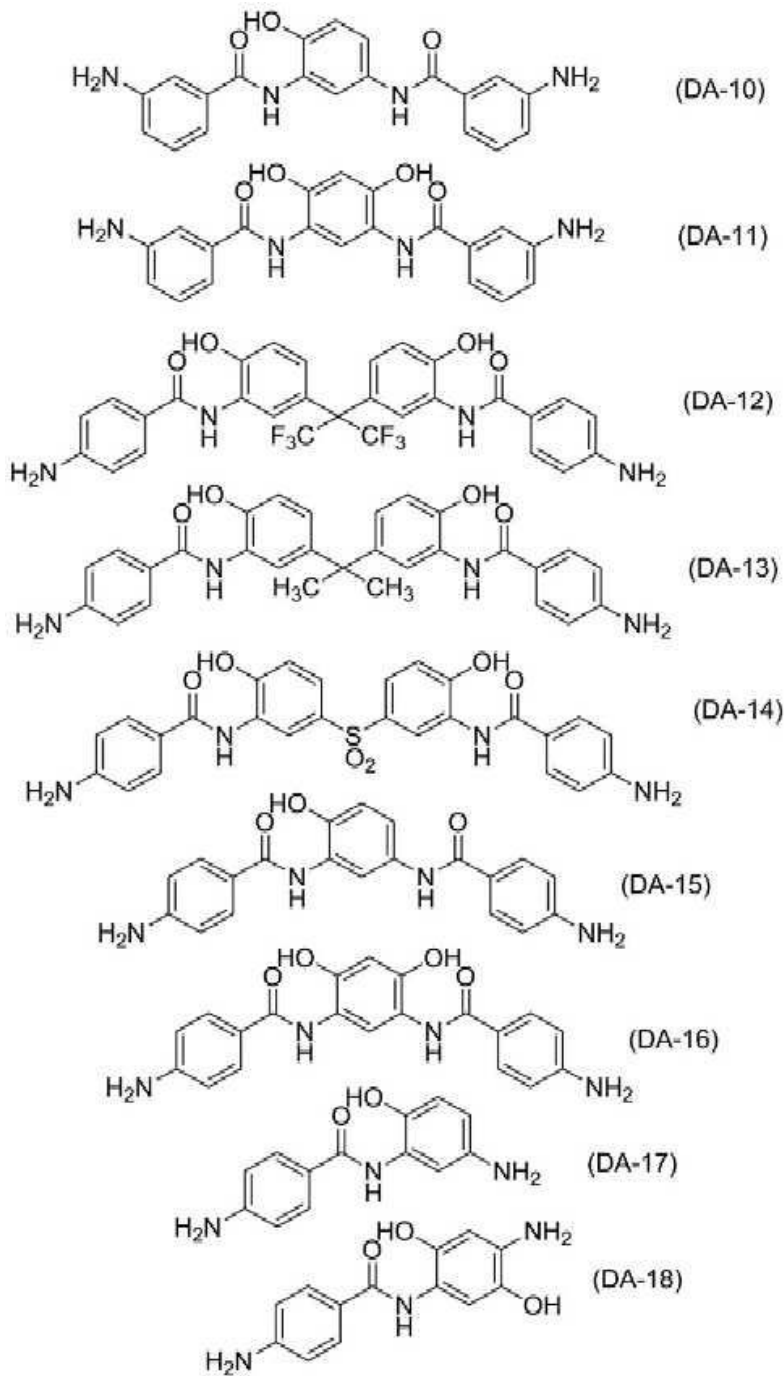
[0370] 또, 하기에 나타내는 다이아민 (DA-1)~(DA-18)도 바람직하다.

[0371] [화학식 8]



[0372]

[0373] [화학식 9]



[0374]

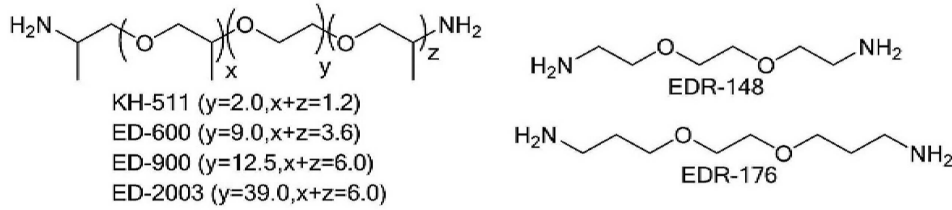
[0375]

또, 적어도 2개의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민도 바람직한 예로서 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양방을 1분자 중에 함하여 2개 포함하는 다이아민, 더 바람직하게는, 상기 다이아민으로서, 방향환을 포함하지 않는 다이아민이다. 구체예로서는, 제파민(등록 상표) KH-511, ED-600, ED-900, ED-2003, EDR-148, EDR-176, D-200, D-400, D-2000, D-4000(이상 상품명, HUNTSMAN(주)제), 1-(2-(2-(2-아미노프로폭시)에톡시)프로폭시)프로판-2-아민, 1-(1-(1-(2-아미노프로폭시)프로판-2-일)옥시)프로판-2-아민 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0376]

제파민(등록 상표) KH-511, ED-600, ED-900, ED-2003, EDR-148, EDR-176의 구조를 이하에 나타낸다.

[0377] [화학식 10]



[0378]

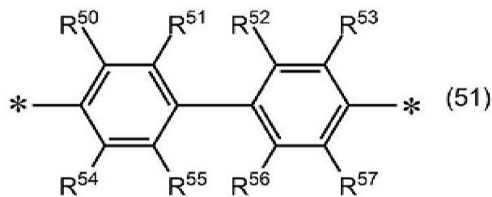
[0379] 상기에 있어서, x, y, z는 평균값이다.

[0380]  $R^{131}$ 은, 얻어지는 경화막의 유연성의 관점에서, -Ar-L-Ar-로 나타나는 것이 바람직하다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>- 또는 NHCO-, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. Ar은, 페닐렌기가 바람직하고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S- 또는 SO<sub>2</sub>-가 바람직하다. 여기에서의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0381] 또,  $R^{131}$ 은, i선 투과율의 관점에서, 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 특히, i선 투과율, 입수의 용이성의 관점에서, 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0382] 식 (51)

[0383] [화학식 11]

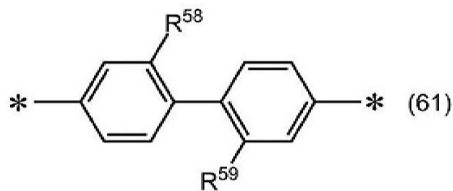


[0384]

[0385] 식 (51) 중,  $R^{50}$ ~ $R^{57}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고,  $R^{50}$ ~ $R^{57}$  중 적어도 하나는, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, \*는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0386]  $R^{50}$ ~ $R^{57}$ 의 1가의 유기기로서는, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 불화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0387] [화학식 12]



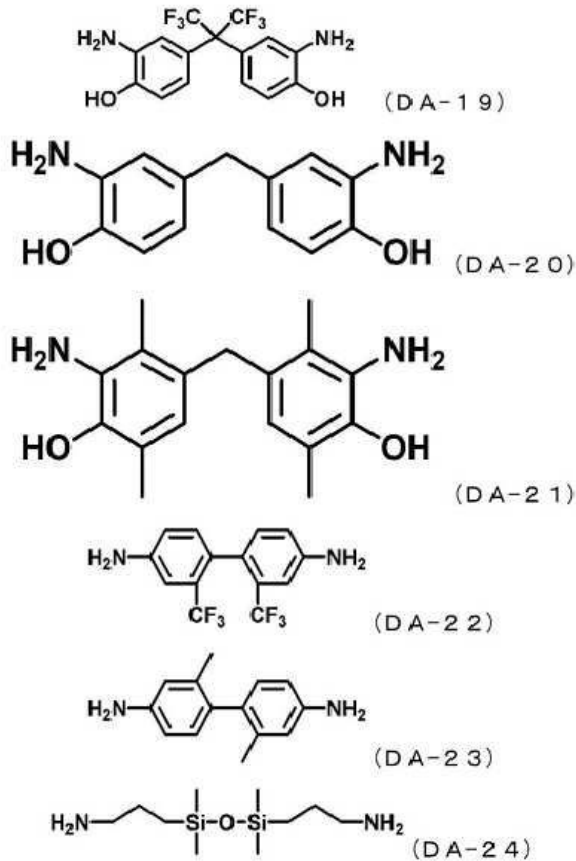
[0388]

[0389] 식 (61) 중,  $R^{58}$  및  $R^{59}$ 는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기이다. \*는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0390] 식 (51) 또는 (61)의 구조를 부여하는 다이아민 화합물로서는, 2,2'-다이메틸벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-비스(플루오로)-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐 등을 들 수 있다. 이들은 1종으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0391] 그 외에 이하의 다이아민도 적합하게 사용할 수 있다.

[0392] [화학식 13]

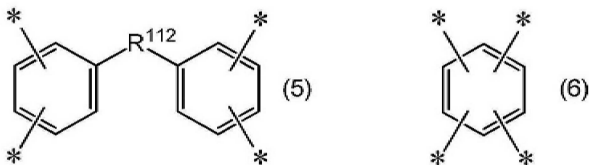


[0393]

[0394] <<R<sup>132</sup>>>

[0395] R<sup>132</sup>는 4개의 유기기를 나타낸다. 4개의 유기기로서는, 방향환을 포함하는 4개의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (5) 또는 식 (6)으로 나타나는 기가 보다 바람직하다. 하기 식 (5) 및 (6) 중, \*는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0396] [화학식 14]



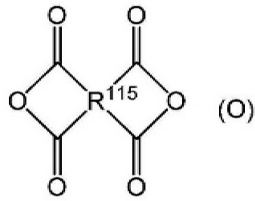
[0397]

[0398] 식 (5) 중, R<sup>112</sup>는, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -NHCO-, 혹은, 이들의 조합에 의하여 나타나는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -CO-, -S- 및 -SO<sub>2</sub>-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, -S-, 및 -SO<sub>2</sub>-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2개의 기인 것이 더 바람직하다.

[0399] R<sup>132</sup>는, 구체적으로는, 테트라카복실산 이무수물로부터 산무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 테트라카복실산 이무수물은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0400] 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (O)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0401] [화학식 15]



[0402]

[0403] 식 (O) 중, R<sup>115</sup>는, 4개의 유기기를 나타낸다. R<sup>115</sup>의 바람직한 범위는 식 (4)에 있어서의 R<sup>132</sup>와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

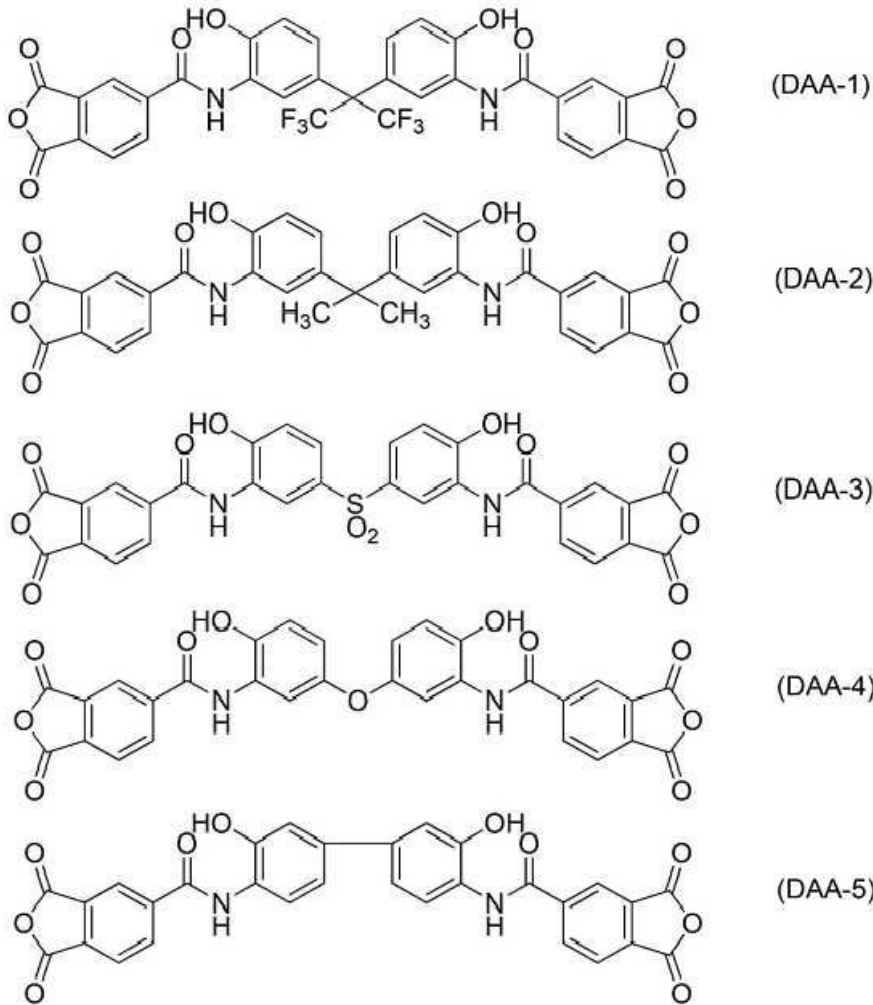
[0404]

테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는, 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설파이드테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설포테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐메테인트테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐메테인트테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(2,3-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인 이무수물, 1,3-다이페닐헥사플루오로프로페인-3,3,4,4-테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,6-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카복실산 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,8,9,10-페난트렌테트라카복실산 이무수물, 1,1-비스(2,3-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,1-비스(3,4-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카복실산 이무수물, 및, 이들의 탄소수 1~6의 알킬 및 탄소수 1~6의 알콕시 유도체를 들 수 있다.

[0405]

또, 하기에 나타내는 테트라카복실산 이무수물 (DAA-1)~(DAA-5)도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0406] [화학식 16]



[0407]

[0408]  $R^{131}$ 과  $R^{132}$  중 적어도 일방에 OH기를 갖는 것도 바람직하다. 보다 구체적으로는,  $R^{131}$ 로서, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 상기의 (DA-1)~(DA-18)을 바람직한 예로서 들 수 있으며,  $R^{132}$ 로서, 상기의 (DAA-1)~(DAA-5)를 보다 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0409] 또, 조성물의 보존 안정성을 향상시키기 위하여, 폴리이미드는 주쇄 말단을 모노아민, 산무수물, 모노카복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스터 화합물 등의 말단 밀봉제로 밀봉하는 것이 바람직하다. 이들 중, 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하며, 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.

[0410] -이미드화율(폐환율)-

[0411] 폴리이미드의 이미드화율("폐환율"이라고도 한다)은, 얻어지는 경화막의 막강도, 절연성 등의 관점에서는, 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0412] 상기 이미드화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100% 이하이면 된다.
- [0413] 상기 이미드화율은, 예를 들면 하기 방법에 의하여 측정된다.
- [0414] 폴리아미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 이미드 구조 유래의 흡수 피크인  $1377\text{cm}^{-1}$  부근의 피크 강도 P1을 구한다. 다음으로, 그 폴리아미드를  $350^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여,  $1377\text{cm}^{-1}$  부근의 피크 강도 P2를 구한다. 얻어진 피크 강도 P1, P2를 이용하여, 하기 식에 근거하여, 폴리아미드의 이미드화율을 구할 수 있다.
- [0415] 이미드화율(%)=(피크 강도 P1/피크 강도 P2)×100
- [0416] 폴리아미드는, 모두가 1종의  $\text{R}^{131}$  또는  $\text{R}^{132}$ 를 포함하는 상기 식 (4)의 반복 단위를 포함하고 있어도 되고, 2개 이상의 상이한 종류의  $\text{R}^{131}$  또는  $\text{R}^{132}$ 를 포함하는 상기 식 (4)의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리아미드는, 상기의 식 (4)의 반복 단위 이외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함해도 된다.
- [0417] 폴리아미드는, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민 화합물(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물(일부를 산무수물 또는 모노산 클로라이드 화합물 또는 모노 활성 에스터 화합물인 말단 밀봉제로 치환)과 다이아민 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻으며, 그 후 나머지 다이카복실산을 산 클로라이드화하여, 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 반응시키는 방법 등 방법을 이용하여, 폴리아미드 전구체를 얻고, 이것을, 이미 알려진 이미드화 반응법을 이용하여 완전 이미드화시키는 방법, 또는, 도중에 이미드화 반응을 정지하여, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법, 나아가서는, 완전 이미드화한 폴리머와, 그 폴리아미드 전구체를 블렌딩함으로써, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법을 이용하여 합성할 수 있다.
- [0418] 폴리아미드의 시판품으로서, Durimide(등록 상표) 284(후지필름(주)제), Matrimide5218(HUNTSMAN(주)제)이 예시된다.
- [0419] -말단 밀봉제-
- [0420] 폴리아미드 또는 폴리아미드 전구체 등의 제조 방법에 있어서, 보존 안정성을 보다 향상시키기 위하여, 산무수물, 모노카복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스터 화합물 등의 말단 밀봉제로, 폴리아미드 전구체 등의 말단을 밀봉하는 것이 바람직하다. 말단 밀봉제로서는, 모노알코올, 페놀, 싸이올, 싸이오페놀, 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0421] 모노알코올의 바람직한 화합물로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 뷰탄올, 헥산올, 옥탄올, 도데신올, 벤질알코올, 2-페닐에탄올, 2-메톡시에탄올, 2-클로로메탄올, 퍼퓨릴알코올 등의 1급 알코올, 아이소프로판올, 2-뷰탄올, 사이클로헥실알코올, 사이클로펜탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 2급 알코올, t-뷰틸알코올, 아다만테인 알코올 등의 3급 알코올 등을 들 수 있다. 페놀류의 바람직한 화합물로서는, 페놀, 메톡시페놀, 메틸페놀, 나프탈렌-1-올, 나프탈렌-2-올 등을 들 수 있다.
- [0422] 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.
- [0423] 또, 수지 말단의 아미노기를 밀봉할 때, 아미노기와 반응 가능한 관능기를 갖는 화합물로 밀봉하는 것이 가능하다. 아미노기에 대한 바람직한 밀봉제는, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드, 카복실산 브로마이드, 설포산 클로라이드, 무수 설포산, 설포산 카복실산 무수물 등이 바람직하고, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드가

보다 바람직하다. 카복실산 무수물의 바람직한 화합물로서는, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 옥살산, 무수 석신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 벤조산 등을 들 수 있다. 또, 카복실산 클로라이드의 바람직한 화합물로서는, 염화 아세틸, 아크릴산 클로라이드, 프로피온일 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드, 피발로일 클로라이드, 사이클로헥세인카보닐 클로라이드, 2-에틸헥산오일 클로라이드, 신나모일 클로라이드, 1-아다만테 인카보닐 클로라이드, 헵타플루오로부티릴 클로라이드, 스테아르산 클로라이드, 벤조일 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0424] -고체 석출-

[0425] 폴리이미드 등의 제조 시에, 고체를 석출하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는, 반응액 중의 폴리이미드 등을, 수중에 침전시키고, 테트라하이드로퓨란 등의 폴리이미드 등이 가용인 용제에 용해시킴으로써, 고체 석출할 수 있다.

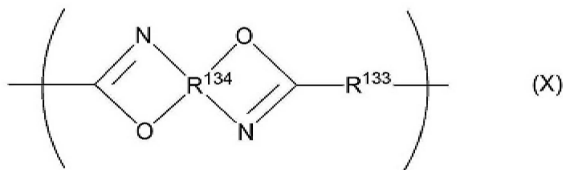
[0426] 그 후, 폴리이미드 등을 건조하여, 분말상의 폴리이미드 등을 얻을 수 있다.

[0427] 폴리이미드의 중량 평균 분자량(Mw)은, 4,000~100,000을 들 수 있으며, 5,000~70,000이 바람직하고, 8,000~50,000이 보다 바람직하며, 10,000~30,000이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량을 5,000 이상으로 함으로써, 경화 후의 막의 내절곡성을 향상시킬 수 있다. 기계 특성이 우수한 경화막을 얻기 위하여, 중량 평균 분자량은, 20,000 이상이 특히 바람직하다. 또, 폴리이미드를 2종 이상 함유하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드의 중량 평균 분자량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0428] [폴리벤즈옥사졸]

[0429] 폴리벤즈옥사졸로서는, 벤즈옥사졸환을 갖는 고분자 화합물이면, 특별히 한정은 없지만, 하기 식 (X)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하고, 하기 식 (X)로 나타나는 화합물로서, 가교성기를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0430] [화학식 17]



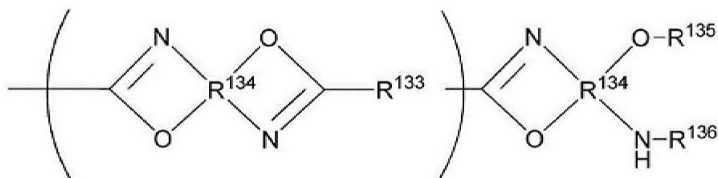
[0431]

[0432] 식 (X) 중, R<sup>133</sup>은, 2개의 유기기를 나타내고, R<sup>134</sup>는, 4개의 유기기를 나타낸다.

[0433] 가교성기를 갖는 경우, 가교성기는, R<sup>133</sup> 및 R<sup>134</sup> 중 적어도 일방에 위치하고 있어도 되고, 하기 식 (X-1) 또는 식 (X-2)에 나타내는 바와 같이 폴리벤즈옥사졸의 말단에 위치하고 있어도 된다.

[0434] 식 (X-1)

[0435] [화학식 18]

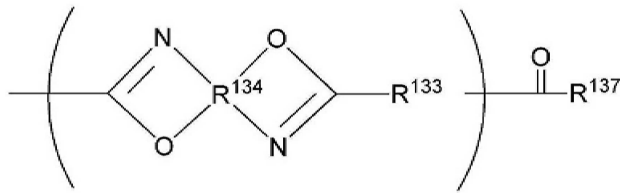


[0436]

[0437] 식 (X-1) 중, R<sup>135</sup> 및 R<sup>136</sup> 중 적어도 일방은, 가교성기를 갖는 기이고, 가교성기를 갖지 않는 기인 경우는 유기 기이며, 다른 기는 식 (X)와 동일한 의미이다.

[0438] 식 (X-2)

[0439] [화학식 19]



[0440]

[0441] 식 (X-2) 중, R<sup>137</sup>은 가교성기를 갖는 기이며, 다른 기는 치환기이며, 다른 기는 식 (X)와 동일한 의미이다.

[0442] 폴리벤즈옥사졸에 있어서의 가교성기는, 상기의 폴리이미드가 갖고 있는 가교성기로서 설명한 가교성기와 동일한 의미이다.

[0443] 폴리벤즈옥사졸에 있어서의 상기 가교성기가, 상술한 조건 1에 있어서의 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기여도 된다.

[0444] 또, 폴리벤즈옥사졸에 있어서의 상기 가교성기가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 A의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기여도 된다.

[0445] <<R<sup>133</sup>>>

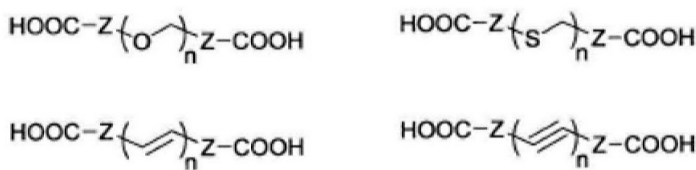
[0446] R<sup>133</sup>은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 지방족기 및 방향족기 중 적어도 일방을 포함하는 기가 바람직하다. 지방족기로서는, 직쇄의 지방족기가 바람직하다. R<sup>133</sup>은, 다이카복실산 잔기가 바람직하다. 다이카복실산 잔기는, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0447] 다이카복실산 잔기로서는, 지방족기를 포함하는 다이카복실산 및 방향족기를 포함하는 다이카복실산 잔기가 바람직하고, 방향족기를 포함하는 다이카복실산 잔기가 보다 바람직하다.

[0448] 지방족기를 포함하는 다이카복실산으로서, 직쇄 또는 분기(바람직하게는 직쇄)의 지방족기를 포함하는 다이카복실산이 바람직하고, 직쇄 또는 분기(바람직하게는 직쇄)의 지방족기와 2개의 -COOH로 이루어지는 다이카복실산이 보다 바람직하다. 직쇄 또는 분기(바람직하게는 직쇄)의 지방족기의 탄소수는, 2~30인 것이 바람직하고, 2~25인 것이 보다 바람직하며, 3~20인 것이 더 바람직하고, 4~15인 것이 한층 바람직하며, 5~10인 것이 특히 바람직하다. 직쇄의 지방족기는 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0449] 직쇄의 지방족기를 포함하는 다이카복실산으로서, 말론산, 다이메틸말론산, 에틸말론산, 아이소프로필말론산, 다이-n-뷰틸말론산, 석신산, 테트라플루오로석신산, 메틸석신산, 2,2-다이메틸석신산, 2,3-다이메틸석신산, 다이메틸메틸석신산, 글루타르산, 헥사플루오로글루타르산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 2,2-다이메틸글루타르산, 3,3-다이메틸글루타르산, 3-에틸-3-메틸글루타르산, 아디프산, 옥타플루오로아디프산, 3-메틸아디프산, 피멜산, 2,2,6,6-테트라메틸피멜산, 수베르산, 도데카플루오로수베르산, 아젤라산, 세바스산, 헥사테카플루오로세바스산, 1,9-노네인 이산, 도데케인 이산, 트라이데케인 이산, 테트라데케인 이산, 펜타데케인 이산, 헥사데케인 이산, 헵타데케인 이산, 옥타데케인 이산, 노나데케인 이산, 아이코세인 이산, 헨아이코세인 이산, 도코세인 이산, 트라이코세인 이산, 테트라코세인 이산, 펜타코세인 이산, 헥사코세인 이산, 헵타코세인 이산, 옥타코세인 이산, 노나코세인 이산, 트라이아콘테인 이산, 헨트라이아콘테인 이산, 도트라이아콘테인 이산, 다이글라이콜산, 추가로 하기 식으로 나타나는 다이카복실산 등을 들 수 있다.

[0450] [화학식 20]



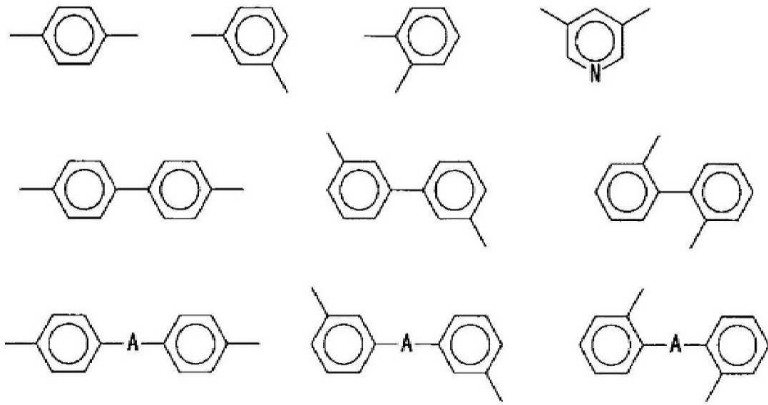
[0451]

[0452] (식 중, Z는 탄소수 1~6의 탄화 수소기이며, n은 1~6의 정수이다.)

[0453] 방향족기를 포함하는 다이카복실산으로서, 이하의 방향족기를 갖는 다이카복실산이 바람직하고, 이하의 방향

족기와 2개의 -COOH만으로 이루어지는 다이카복실산이 보다 바람직하다.

[0454] [화학식 21]



[0455]

[0456] 식 중, A는 -CH<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -NHCO-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, 및, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2개의 기를 나타낸다.

[0457] 방향족기를 포함하는 다이카복실산의 구체예로서는, 4,4'-카보닐 이벤조산 및 4,4'-다이카복시다이페닐에터, 테레프탈산을 들 수 있다.

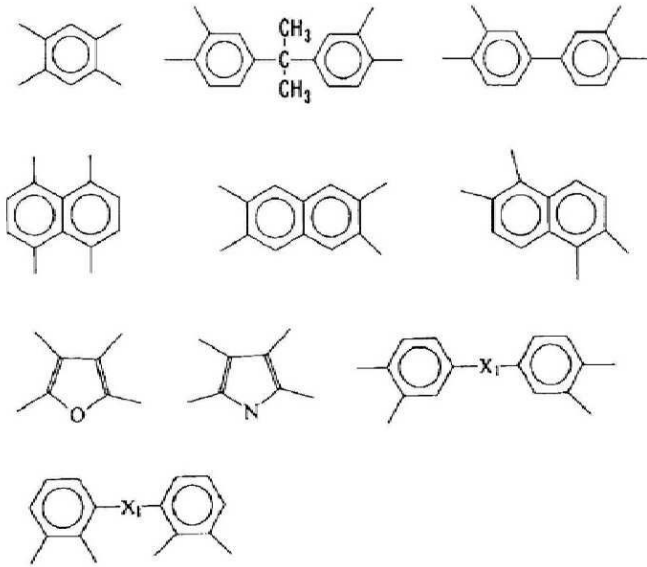
[0458] <<R<sup>134</sup>>>

[0459] 식 (X) 중, R<sup>134</sup>는 4개의 유기기를 나타낸다. 4개의 유기기로서는, 상기 식 (4)에 있어서의 R<sup>132</sup>와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0460] R<sup>134</sup>는, 또, 비스아미노페놀 유도체 유래의 기인 것이 바람직하고, 비스아미노페놀 유도체 유래의 기로서는, 예를 들면, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시바이페닐, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시바이페닐, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시다이페닐설폰, 비스-(3-아미노-4-하이드록시페닐)메테인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스-(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스-(4-아미노-3-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 비스-(4-아미노-3-하이드록시페닐)메테인, 2,2-비스-(4-아미노-3-하이드록시페닐)프로페인, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시벤조페논, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시벤조페논, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이하이드록시다이페닐에터, 3,3'-다이아미노-4,4'-다이하이드록시다이페닐에터, 1,4-다이아미노-2,5-다이하이드록시벤젠, 1,3-다이아미노-2,4-다이하이드록시벤젠, 1,3-다이아미노-4,6-다이하이드록시벤젠 등을 들 수 있다. 이들 비스아미노페놀은, 단독으로, 혹은 혼합하여 사용해도 된다.

[0461] 비스아미노페놀 유도체 중, 하기 방향족기를 갖는 비스아미노페놀 유도체가 바람직하다.

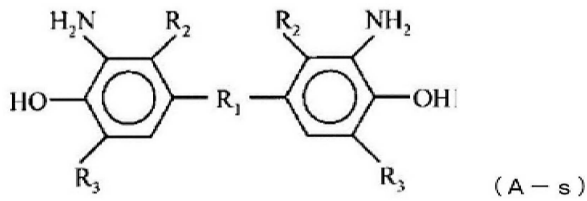
[0462] [화학식 22]



[0463]

[0464] 식 중, X<sub>1</sub>은, -O-, -S-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, 또는, -NHCO-를 나타낸다.

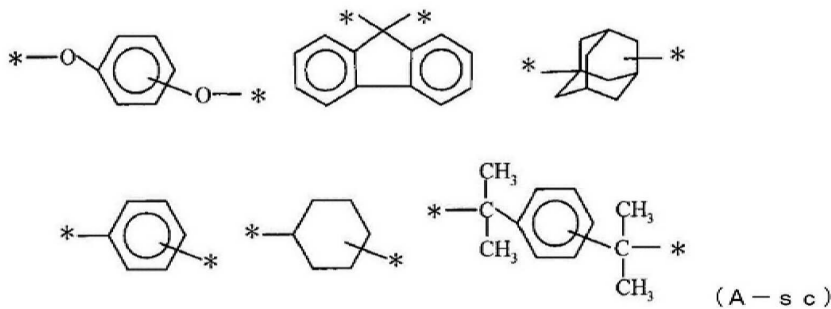
[0465] [화학식 23]



[0466]

[0467] 식 (A-s) 중, R<sub>1</sub>은, 수소 원자, 알킬렌, 치환 알킬렌, -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -NHCO-, 단결합, 또는 하기 식 (A-sc)의 군으로부터 선택되는 유기기이다. R<sub>2</sub>는, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 환상의 알킬기 중 어느 하나이며, 동일해도 되고 상이해도 된다. R<sub>3</sub>은 수소 원자, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 알콕시기, 아실옥시기, 환상의 알킬기 중 어느 하나이며, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0468] [화학식 24]



[0469]

[0470] (식 (A-sc) 중, \*는 상기 식 (A-s)로 나타나는 비스아미노페놀 유도체의 아미노페놀기의 방향환에 결합하는 것을 나타낸다.)

[0471] 상기 식 (A-s) 중, 페놀성 하이드록시기의 오쏘위, 즉, R<sub>3</sub>에도 치환기를 갖는 것이, 아마이드 결합의 카보닐 탄소와 하이드록시기의 거리를 보다 접근시킨다고 생각되며, 저온에서 경화했을 때에 고환화율이 되는 효과가 더 높아지는 점에서, 특히 바람직하다.

[0472] 또, 상기 식 (A-s) 중, R<sub>2</sub>가 알킬기이며, 또한 R<sub>3</sub>이 알킬기인 것이, i선에 대한 고투명성과 저온에서 경화했을

때에 고환화율이라는 효과를 유지할 수 있어, 바람직하다.

[0473] 또, 상기 식 (A-s) 중, R<sub>1</sub>이 알킬렌 또는 치환 알킬렌인 것이, 더 바람직하다. R<sub>1</sub>에 관한 알킬렌 및 치환 알킬렌의 구체적인 예로서는, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)- 등을 들 수 있지만, 그중에서도 -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-가, i 선에 대한 고투명성과 저온에서 경화했을 때의 고환화율이라는 효과를 유지하면서, 용제에 대하여 충분한 용해성을 갖는, 밸런스가 우수한 폴리벤즈옥사졸 전구체를 얻을 수 있는 점에서, 보다 바람직하다.

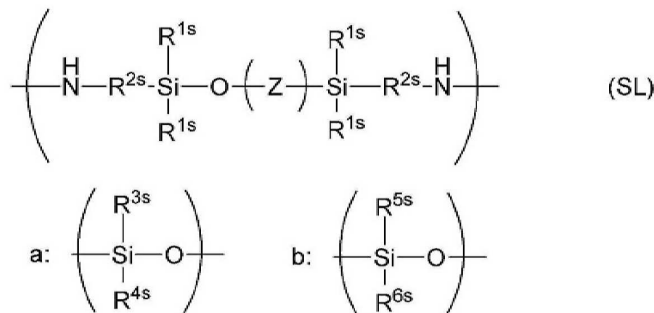
[0474] 상기 식 (A-s)로 나타나는 비스아미노페놀 유도체의 제조 방법으로서, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2013-256506호의 단락 번호 0085-0094 및 실시예 1(단락 번호 0189-0190)을 참고로 할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0475] 상기 식 (A-s)로 나타나는 비스아미노페놀 유도체의 구조의 구체예로서, 일본 공개특허공보 2013-256506호의 단락 번호 0070-0080에 기재된 것을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 물론, 이들에 한정되는 것이 아닌 것은 말할 것도 없다.

[0476] 폴리벤즈옥사졸은 상기의 식 (X)의 반복 단위 이외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함해도 된다.

[0477] 폐환에 따른 휨의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 하기 식 (SL)로 나타나는 다이아민 잔기를 다른 종류의 반복 단위로 포함하는 것이 바람직하다.

[0478] [화학식 25]



[0479]

[0480] 식 (SL) 중, Z는, a 구조와 b 구조를 가지며, R<sup>1s</sup>는, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화 수소기이고, R<sup>2s</sup>는 탄소수 1~10의 탄화 수소기이며, R<sup>3s</sup>, R<sup>4s</sup>, R<sup>5s</sup>, R<sup>6s</sup> 중 적어도 하나는 방향족기이고, 나머지는 수소 원자 또는 탄소수 1~30의 유기기이며, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. a 구조 및 b 구조의 중합은, 블록 중합이어도 되고 랜덤 중합이어도 된다. Z 부분의 몰%, a 구조는 5~95몰%, b 구조는 95~5몰%이며, a+b는 100몰%이다.

[0481] 식 (SL)에 있어서, 바람직한 Z로서는, b 구조 중의 R<sup>5s</sup> 및 R<sup>6s</sup>가 페닐기인 것을 들 수 있다. 또, 식 (SL)로 나타나는 구조의 분자량은, 400~4,000인 것이 바람직하고, 500~3,000이 보다 바람직하다.

[0482] 다른 종류의 반복 단위로 식 (SL)로 나타나는 다이아민 잔기를 포함하는 경우, 추가로, 테트라카복실산 이무수물로부터 산무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기를 반복 단위로 포함하는 것도 바람직하다. 이와 같은 테트라카복실산 잔기의 예로서는, 식 (4) 중의 R<sup>132</sup>의 예를 들 수 있다.

[0483] 폴리벤즈옥사졸은, 예를 들면, 비스아미노페놀 유도체와, R<sup>133</sup>을 포함하는 다이카복실산 또는 상기 다이카복실산의, 다이카복실산 다이클로라이드 및 다이카복실산 유도체 등으로부터 선택되는 화합물을 반응시켜, 폴리벤즈옥사졸 전구체를 얻고, 이것을 이미 알려진 옥사졸화 반응법을 이용하여 옥사졸화시킴으로써 얻어진다.

[0484] 또한, 다이카복실산의 경우에는 반응 수율 등을 높이기 위하여, 1-하이드록시-1,2,3-벤조트리아아졸 등을 미리 반응시킨 활성 에스터형의 다이카복실산 유도체를 이용해도 된다.

- [0485] 또, 폴리벤즈옥사졸 또는 폴리벤즈옥사졸 전구체의 합성에 있어서, 상술한 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체의 합성과 동일하게, 상술한 말단 밀봉제를 이용해도 되고, 상술한 폴리벤즈옥사졸 전구체의 합성과 동일하게 고체 석출을 행해도 된다.
- [0486] 폴리벤즈옥사졸의 중량 평균 분자량(Mw)은, 5,000~70,000이 바람직하고, 8,000~50,000이 보다 바람직하며, 10,000~30,000이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량을 5,000 이상으로 함으로써, 경화 후의 막의 내절곡성을 향상시킬 수 있다. 기계 특성이 우수한 경화막을 얻기 위하여, 중량 평균 분자량은, 20,000 이상이 특히 바람직하다. 또, 폴리벤즈옥사졸을 2종 이상 함유하는 경우, 적어도 1종의 폴리벤즈옥사졸의 중량 평균 분자량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0487] [함유량]
- [0488] 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 있어서의 특정 수지의 함유량은, 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 50% 이상인 것이 한층 바람직하다. 또, 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 있어서의 특정 수지의 함유량은, 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 99.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 98질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 97질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 95질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.
- [0489] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 특정 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 함계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0490] <다른 수지>
- [0491] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 특정 수지와, 특정 수지와는 상이한 다른 수지(이하, 간단히 "다른 수지"라고도 한다)를 포함해도 된다.
- [0492] 다른 수지로서는, 페놀 수지, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리실록세인, 실록세인 구조를 포함하는 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다.
- [0493] 예를 들면, 아크릴 수지를 추가로 더함으로써, 도포성이 우수한 조성물이 얻어지고, 또, 내용제성이 우수한 패턴(경화막)이 얻어진다.
- [0494] 예를 들면, 후술하는 중합성 화합물 대신에, 또는, 후술하는 중합성 화합물에 더하여, 중량 평균 분자량이 20,000 이하인 중합성기가 높은 아크릴계 수지를 조성물에 첨가함으로써, 조성물의 도포성, 패턴(경화막)의 내용제성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0495] 본 발명의 수지 조성물이 다른 수지를 포함하는 경우, 다른 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 1질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 2질량% 이상인 것이 한층 바람직하며, 5질량% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 더 한층 바람직하다.
- [0496] 또, 본 발명의 수지 조성물에 있어서의, 다른 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 50질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.
- [0497] 또, 본 발명의 수지 조성물의 바람직한 일 양태로서, 다른 수지의 함유량이 저함유량인 양태로 할 수도 있다. 상기 양태에 있어서, 다른 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 1질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0질량% 이상이면 된다.
- [0498] 본 발명의 수지 조성물은, 다른 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 함계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0499] <감광성 화합물 A>
- [0500] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 A를 포함한다.

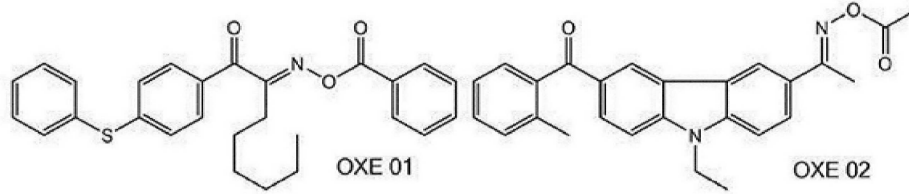
- [0501] 감광성 화합물이, 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는지 아닌지는, 하기 방법에 의하여 판정된다.
- [0502] 감광성 화합물과, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 메틸에틸케톤에 용해하고, 모델막 형성용 조성물을 조제한다. 모델막 형성용 조성물에 있어서의, 감광성 화합물 A와 PMMA의 전체 질량에 대한 감광성 화합물의 함유량은, 0.5mmol/g으로 한다. 또, 모델막 형성용 조성물에 있어서의, 감광성 화합물 A와 PMMA의 전체 질량에 대한 메틸에틸케톤의 사용량은, 후술하는 모델막의 막두께에 따라 적절히 설정하면 된다.
- [0503] 또, PMMA의 중량 평균 분자량은, 10,000으로 한다.
- [0504] 그 후, 얻어진 모델막 형성용 조성물을 유리 상에 도포하고, 80℃에서 1분간 열건조하여, 모델막을 얻는다. 모델막의 막두께는, 10 μm가 되도록 한다. 그 후, 제1 노광 공정에 있어서의 노광과 동일한 광원을 이용하여, 상기 노광과 동일한 파장, 조사량에 의하여 상기 조성물막을 노광한다.
- [0505] 상기 노광 후, 상기 모델막, 및, 상기 모델막이 형성된 유리를, 메탄올/THF=50/50(질량비) 용액에 초음파를 가하면서 10분 침지시킨다. 상기 용액에 추출된 추출물을 HPLC(고속 액체 크로마토그래피)로 분석함으로써 감광성 화합물의 잔존율을 이하의 식으로부터 산출한다.
- [0506] 감광성 화합물의 잔존율(%)=노광 후의 모델막에 포함되는 감광성 화합물의 양(mol)/노광 전의 모델막에 포함되는 감광성 화합물의 함유량(mol)×100
- [0507] 또, 상기 감광성 화합물의 잔존율이 80% 미만인 경우에, 상기 감광성 화합물은 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 화합물이라고 판정한다. 상기 잔존율은, 70% 이하인 것이 바람직하고, 60% 이하인 것이 보다 바람직하며, 50% 이하인 것이 더 바람직하다. 상기 잔존율의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0%여도 된다.
- [0508] 상기 감광성 화합물의 잔존율이 80% 이상인 경우에, 상기 감광성 화합물은 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖지 않는 화합물이라고 판정한다. 상기 잔존율은, 85% 이상인 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 보다 바람직하며, 95% 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 잔존율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100%여도 된다.
- [0509] 감광성 화합물 A는, 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 가져도 되고, 감도를 갖지 않아도 되지만, 얻어지는 경화막의 막강도 및 용제 내성의 관점에서는, 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0510] 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는지 아닌지에 대해서는, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는지 아닌지의 판정 방법에 있어서, "제1 노광 공정"의 기재를 "제2 노광 공정"의 기재로 대체한 판정 방법에 의하여 판정하는 것이 가능하다.
- [0511] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장과 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장의 차는, 80nm 이상이며, 90~300nm인 것이 바람직하고, 100~200nm인 것이 더 바람직하다.
- [0512] 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장은, 190~450nm인 것이 바람직하고, 320~450nm인 것이 보다 바람직하다.
- [0513] 또, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장은, 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장보다 큰 것이 바람직하다.
- [0514] 감광성 화합물의 극대 흡수 파장은, 파장 190~500nm의 파장 범위에 있어서의 극대 흡수 파장 중, 가장 장파장 측에 존재하는 파장으로서 정의된다.
- [0515] 감광성 화합물 A는, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이다.
- [0516] 구체적으로는, 감광성 화합물 A는, 제1 노광 공정에 의하여 라디칼이 발생하거나, 산이 발생하는 등의 화학 변화가 일어나며, 상기 구조 변화에 따라 광경화성층의 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 작용을 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 제1 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0517] 또, 감광성 화합물 A는, 광중합 개시제, 또는, 광산발생제인 것이 바람직하다.
- [0518] [광중합 개시제]
- [0519] 광중합 개시제로서는, 광라디칼 중합 개시제, 광양이온 중합 개시제 등을 들 수 있으며, 광라디칼 중합 개시제

가 바람직하다.

- [0520] 광라디칼 중합 개시제는, 상술한 제1 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물에 해당하는 화합물이다.
- [0521] -광라디칼 중합 개시제-
- [0522] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 감광성 화합물 A로서, 광라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0523] 예를 들면, 광경화성 수지 조성물이, 광라디칼 중합 개시제, 및, 라디칼 중합성을 갖는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 특정 수지, 및, 후술하는 라디칼 가교제 중 적어도 일방을 함유함으로써, 라디칼 중합이 진행되어, 광경화성층의 노광부의 현상액에 대한 용해도가 저하되기 때문에, 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0524] 광라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 공지의 화합물 중에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 자외선 영역으로부터 가시 영역의 광선에 대하여 감광성을 갖는 광라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 또, 광 여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.
- [0525] 광라디칼 중합 개시제는, 약 300~800nm(바람직하게는 330~500nm)의 범위 내의 파장의 광에 대하여, 적어도 약  $50\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 몰 흡광 계수를 갖는 화합물을, 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다. 화합물의 몰 흡광 계수는, 공지의 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 자외 가시 분광 광도계(Varian사제 Cary-5 spectrophotometer)로, 아세트산 에틸 용제를 이용하여, 0.01g/L의 농도로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0526] 광라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 화합물을 임의로 사용할 수 있다. 예를 들면, 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트리아진 골격을 갖는 화합물, 옥사디아아졸 골격을 갖는 화합물, 트라이할로메틸기를 갖는 화합물 등), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 헥사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케톡시메터, 아미노아세토페논 화합물, 하이드록시아세토페논, 아조계 화합물, 아자이드 화합물, 메탈로센 화합물, 유기 붕소 화합물, 철 아렌 착체 등을 들 수 있다. 이들의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0165~0182, 국제 공개공보 제 2015/199219호의 단락 0138~0151의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0527] 케톤 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0087에 기재된 화합물이 예시되며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 시판품으로는, 가야큐어 DETX(닛폰 가야큐(주)제)도 적합하게 이용된다.
- [0528] 광라디칼 중합 개시제로서는, 하이드록시아세토페논 화합물, 아미노아세토페논 화합물, 및, 아실포스핀 화합물도 적합하게 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평10-291969호에 기재된 아미노아세토페논계 개시제, 일본 특허공보 제4225898호에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제도 이용할 수 있다.
- [0529] 하이드록시아세토페논계 개시제로서는, IRGACURE 184(IRGACURE는 등록 상표), DAROCUR 1173, IRGACURE 500, IRGACURE 2959, IRGACURE 127(상품명: 모두 BASF사제)을 이용할 수 있다.
- [0530] 아미노아세토페논계 개시제로서는, 시판품인 IRGACURE 907, IRGACURE 369, 및, IRGACURE 379(상품명: 모두 BASF사제), Omnirad 907, Omnirad 369, 및, Omnirad 379(모두 IGM Resins사제)를 이용할 수 있다.
- [0531] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 파장 광원에 흡수 극대 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있다.
- [0532] 아실포스핀계 개시제로서는, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 또, 시판품인 IRGACURE 819나 IRGACURE TPO(상품명: 모두 BASF사제), Omnirad 819나 Omnirad TPO(모두 IGM Resins사제)를 이용할 수 있다.
- [0533] 메탈로센 화합물로서는, IRGACURE 784(BASF사제) 등이 예시된다.
- [0534] 광라디칼 중합 개시제로서, 보다 바람직하게는 옥심 화합물을 들 수 있다. 옥심 화합물을 이용함으로써, 노광 래티튜드를 보다 효과적으로 향상시키는 것이 가능해진다. 옥심 화합물은, 노광 래티튜드(노광 마진)가 넓고, 또한, 광경화 촉진제로서도 작용하기 때문에, 특히 바람직하다.
- [0535] 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-080068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물을 이용할 수 있다.
- [0536] 바람직한 옥심 화합물로서는, 예를 들면, 하기의 구조의 화합물이나, 3-벤조일옥시이미노부탄-2-온, 3-아세톡시이미노부탄-2-온, 3-프로피온일옥시이미노부탄-2-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로

판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔설포닐옥시)이미노뷰탄-2-온, 및 2-에톡시카보닐 옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다. 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 있어서는, 특히 광라디칼 중합 개시제로서 옥심 화합물(옥심계의 광라디칼 중합 개시제)을 이용하는 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제인 옥심 화합물은, 분자 내에 >C=N-O-C(=O)-로 나타나는 연결기를 갖는다.

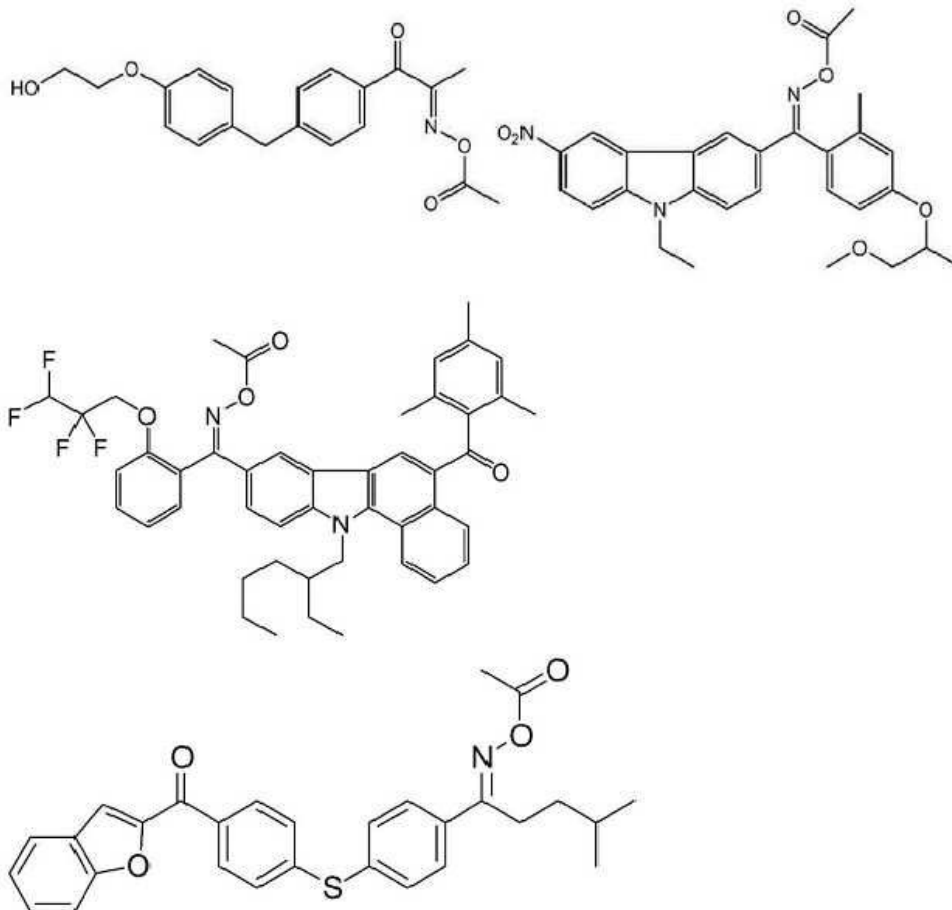
[0537] [화학식 26]



[0538]

[0539] 시판품에서는 IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE OXE 03, IRGACURE OXE 04(이상, BASF사제), 아테카 옵토머 N-1919((주)ADEKA제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광라디칼 중합 개시제 2)도 적합하게 이용된다. 또, TR-PBG-304(창저우 강력 전자 신재료 유한공사제(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)), 아테카 아클즈 NCI-831 및 아테카 아클즈 NCI-930((주)ADEKA제)도 이용할 수 있다. 또, DFI-091(다이토 케믹스(주)제)을 이용할 수 있다. 또, 하기의 구조의 옥심 화합물을 이용할 수도 있다.

[0540] [화학식 27]



[0541]

[0542] 광중합 개시제로서는, 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2014-137466호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 06636081호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0543] 광중합 개시제로서는, 카바졸환의 적어도 하나의 벤젠환이 나프탈렌환이 된 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2013/083505호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0544] 또, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용하는 것도 가능하다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재되어 있는 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호의 단락 0345에 기재되어 있는 화합물 24, 36~40, 일본 공개특허공보 2013-164471호의 단락 0101에 기재되어 있는 화합물 (C-3) 등을 들 수 있다.

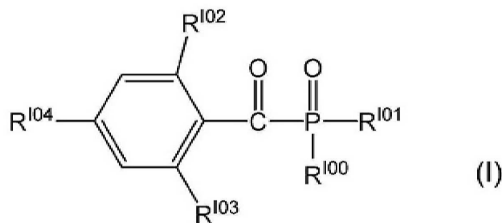
[0545] 가장 바람직한 옥심 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2007-269779호에 나타나는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 공개특허공보 2009-191061호에 나타나는 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물 등을 들 수 있다.

[0546] 광라디칼 중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물, α-하이드록시케톤 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 사이클로펜타다이엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 할로메틸옥사다이아졸 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.

[0547] 더 바람직한 광라디칼 중합 개시제는, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 한층 바람직하고, 메탈로센 화합물 또는 옥심 화합물을 이용하는 것이 보다 한층 바람직하며, 옥심 화합물이 더 한층 바람직하다.

[0548] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-다이아미노벤조페논(미힐러케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-다이아미노벤조페논, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-프로판온-1 등의 방향족 케톤, 알킬안트라퀴논 등의 방향환과 축환된 퀴논류, 벤조인알킬에터 등의 벤조인에터 화합물, 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물, 벤질다이메틸케탈 등의 벤질 유도체를 이용할 수도 있다. 또, 하기 식 (I)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.

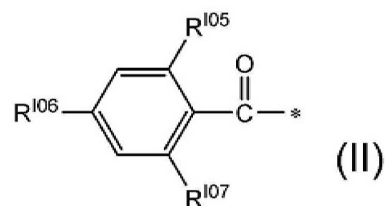
[0549] [화학식 28]



[0550]

[0551] 식 (I) 중, R<sup>100</sup> 은, 탄소수 1~20의 알킬기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 페닐기, 또는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 할로젠 원자, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~18의 알킬기 및 탄소수 1~4의 알킬기 중 적어도 하나로 치환된 페닐기, 혹은 바이페닐기이고, R<sup>101</sup> 은, 식 (II)로 나타나는 기이거나, R<sup>100</sup> 과 동일한 기이며, R<sup>102</sup> ~R<sup>104</sup> 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 할로젠 원자이다.

[0552] [화학식 29]

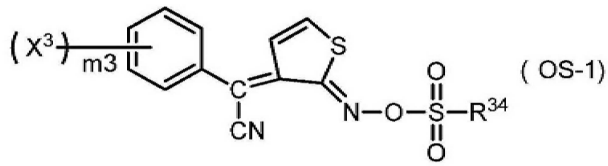


[0553]

[0554] 식 중, R<sup>105</sup> ~R<sup>107</sup> 은, 상기 식 (I)의 R<sup>102</sup> ~R<sup>104</sup> 와 동일하다.

- [0555] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.
- [0556] 광경화성 수지 조성물이 광라디칼 중합 개시제를 포함하는 경우, 광라디칼 중합 개시제의 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량% 이고, 한층 바람직하게는 1.0~10질량% 이다. 광라디칼 중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광라디칼 중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0557] -광산발생제-
- [0558] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 감광성 화합물 A로서, 광산발생제를 포함하는 것도 바람직하다.
- [0559] 광산발생제를 함유함으로써, 예를 들면, 광경화성층의 노광부에 산이 발생하여, 상기 노광부의 현상액(예를 들면, 알칼리 수용액)에 대한 용해성이 증대하고, 노광부가 현상액에 의하여 제거되는 포지티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다.
- [0560] 또, 광경화성 수지 조성물이, 광산발생제와, 후술하는 가교제를 함유함으로써, 예를 들면, 노광부에 발생한 산에 의하여 가교제의 가교 반응이 촉진되어, 노광부가 비노광부보다 현상액에 의하여 제거되기 어려워지는 양태로 할 수도 있다. 이와 같은 양태에 의하면, 네거티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다.
- [0561] 광산발생제로서는, 노광에 의하여 산을 발생하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 퀴논다이아자이드 화합물, 다이아조늄염, 포스포늄염, 설포늄염, 아이오도늄염 등의 오늄염 화합물, 이미드설포네이트, 옥심설포네이트, 다이아조다이설포, 다이설포, o-나이트로벤질설포네이트 등의 설포네이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0562] 퀴논다이아자이드 화합물로서는, 폴리하이드록시 화합물에 퀴논다이아자이드의 설포산이 에스터로 결합한 것, 폴리아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설포산이 설포아마이드 결합한 것, 폴리하이드록시폴리아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설포산이 에스터 결합 및 설포아마이드 결합 중 적어도 일방에 의하여 결합한 것 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 예를 들면, 이들 폴리하이드록시 화합물이나 폴리아미노 화합물의 관능기 전체의 50몰% 이상이 퀴논다이아자이드로 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0563] 본 발명에 있어서, 퀴논다이아자이드는 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐기, 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐기 모두 바람직하게 이용된다. 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물은 수은등의 i선 영역에 흡수를 갖고 있으며, i선 노광에 적합하다. 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물은 수은등의 g선 영역까지 흡수가 뻗어 있으며, g선 노광에 적합하다. 본 발명에 있어서는, 노광하는 파장에 의하여 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물, 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물을 선택하는 것이 바람직하다. 또, 동일 분자 중에 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐기, 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐기를 갖는 나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물을 함유해도 되고, 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물과 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물을 함유해도 된다.
- [0564] 상기 나프토퀴논다이아자이드 화합물은, 페놀성 하이드록시기를 갖는 화합물과, 퀴논다이아자이드설포산 화합물의 에스터화 반응에 의하여 합성 가능하고, 공지의 방법에 의하여 합성할 수 있다. 이들 나프토퀴논다이아자이드 화합물을 사용함으로써 해상도, 감도, 잔막율이 보다 향상된다.
- [0565] 오늄염 화합물, 또는, 설포네이트 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2008-013646호의 단락 0064-0122에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0566] 광산발생제는, 옥심설포네이트기를 포함하는 화합물(이하, 간단히 "옥심설포네이트 화합물"이라고도 한다)인 것도 바람직하다.
- [0567] 옥심설포네이트 화합물은, 옥심설포네이트기를 갖고 있으면 특별히 제한은 없지만, 하기 식 (OS-1), 후술하는 식 (OS-103), 식 (OS-104), 또는, 식 (OS-105)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물인 것이 바람직하다.

[0568] [화학식 30]



[0569]

[0570] 식 (OS-1) 중, X<sup>3</sup>은, 알킬기, 알콕실기, 또는, 할로젠 원자를 나타낸다. X<sup>3</sup>이 복수 존재하는 경우는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 상기 X<sup>3</sup>에 있어서의 알킬기 및 알콕실기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 X<sup>3</sup>에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~4의, 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다. 상기 X<sup>3</sup>에 있어서의 알콕실기로서는, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알콕실기가 바람직하다. 상기 X<sup>3</sup>에 있어서의 할로젠 원자로서는, 염소 원자 또는 불소 원자가 바람직하다.

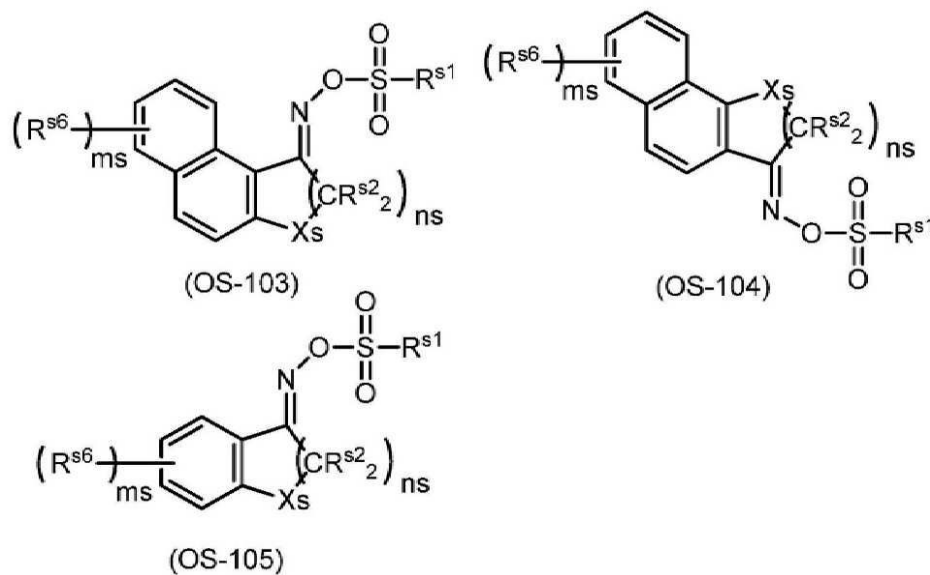
[0571] 식 (OS-1) 중, m<sub>3</sub>은, 0~3의 정수를 나타내고, 0 또는 1이 바람직하다. m<sub>3</sub>이 2 또는 3일 때, 복수의 X<sup>3</sup>은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0572] 식 (OS-1) 중, R<sup>34</sup>는, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕실기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알콕실기, W로 치환되어 있어도 되는 페닐기, W로 치환되어 있어도 되는 나프틸기 또는 W로 치환되어 있어도 되는 안트라닐기인 것이 바람직하다. W는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕실기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기 또는 탄소수 1~5의 할로젠화 알콕실기, 탄소수 6~20의 아릴기, 탄소수 6~20의 할로젠화 아릴기를 나타낸다.

[0573] 식 (OS-1) 중, m<sub>3</sub>이 3이고, X<sup>3</sup>이 메틸기이며, X<sup>3</sup>의 치환 위치가 오쏘위이고, R<sup>34</sup>가 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기, 7,7-다이메틸-2-옥소노보닐메틸기, 또는, p-톨릴기인 화합물이 특히 바람직하다.

[0574] 식 (OS-1)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0064~0068, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0158~0167에 기재된 이하의 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0575] [화학식 31]



[0576]

[0577] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R<sup>s1</sup>은 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 복수 존재하는 경우가 있는 R<sup>s2</sup>는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자를 나타내며, 복수 존재하는 경우가 있는 R<sup>s6</sup>은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 설포산기, 아미노설포닐기 또는 알콕시설포닐기를 나타낸다.

타내고, Xs는 0 또는 S를 나타내며, ns는 1 또는 2를 나타내고, ms는 0~6의 정수를 나타낸다.

[0578] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R<sup>s1</sup>로 나타나는 알킬기(탄소수 1~30이 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~30이 바람직하다) 또는 헤테로아릴기(탄소수 4~30이 바람직하다)는, 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0579] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R<sup>s2</sup>는, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하다) 또는 아릴기(탄소수 6~30이 바람직하다)인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 화합물 중에 2 이상 존재하는 경우가 있는 R<sup>s2</sup> 중, 1개 또는 2개가 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자인 것이 바람직하고, 1개가 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자인 것이 보다 바람직하며, 1개가 알킬기이고, 또한 나머지가 수소 원자인 것이 특히 바람직하다. R<sup>s2</sup>로 나타나는 알킬기 또는 아릴기는, 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0580] 식 (OS-103), 식 (OS-104), 또는, 식 (OS-105) 중, Xs는 0 또는 S를 나타내고, 0인 것이 바람직하다. 상기 식 (OS-103)~(OS-105)에 있어서, Xs를 환원으로서 포함하는 환은, 5원환 또는 6원환이다.

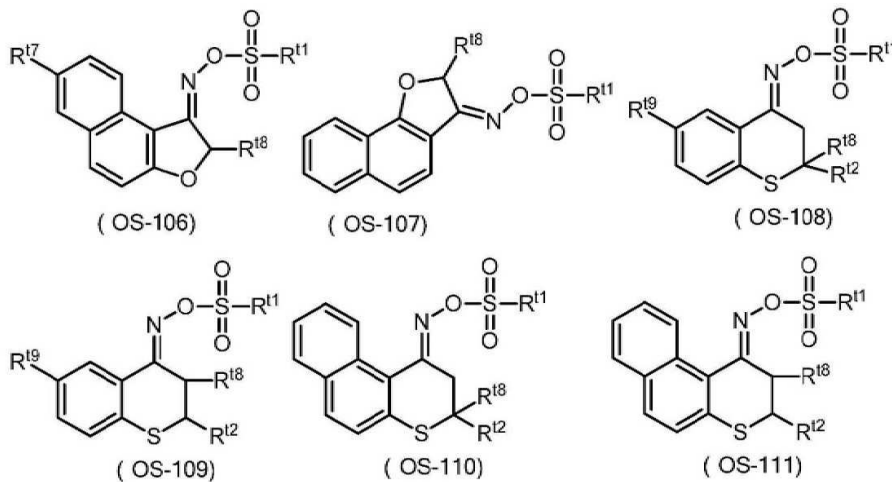
[0581] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, ns는 1 또는 2를 나타내며, Xs가 0인 경우, ns는 1인 것이 바람직하고, 또, Xs가 S인 경우, ns는 2인 것이 바람직하다.

[0582] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R<sup>s6</sup>으로 나타나는 알킬기(탄소수 1~30이 바람직하다) 및 알킬옥시기(탄소수 1~30이 바람직하다)는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0583] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, ms는 0~6의 정수를 나타내며, 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하며, 0인 것이 특히 바람직하다.

[0584] 또, 상기 식 (OS-103)으로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-106), 식 (OS-110) 또는 식 (OS-111)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하고, 상기 식 (OS-104)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-107)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하며, 상기 식 (OS-105)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-108) 또는 식 (OS-109)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하다.

[0585] [화학식 32]



[0586]

[0587] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R<sup>11</sup>은 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R<sup>17</sup>은, 수소 원자 또는 브로민 원자를 나타내며, R<sup>18</sup>은 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 메톡시메틸기, 페닐기 또는 클로로페닐기를 나타내고, R<sup>19</sup>는 수소 원자, 할로젠 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타내며, R<sup>12</sup>는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0588] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R<sup>17</sup>은, 수소 원자 또는 브로민 원자를 나타내고, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0589] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R<sup>18</sup>은, 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 메톡시메틸기, 페닐기 또는 클로로페닐기를 나타내며, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자 또

는 페닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~8의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0590] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R<sup>19</sup>는, 수소 원자, 할로젠 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타내고, 수소 원자인 것이 바람직하다.

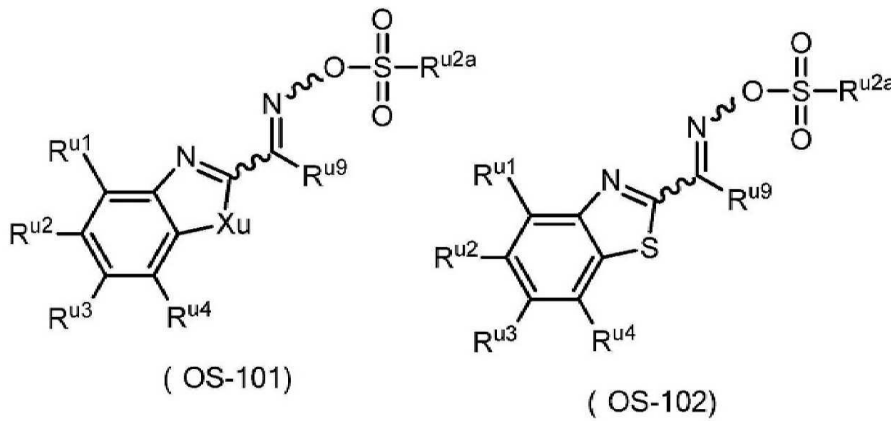
[0591] R<sup>12</sup>는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0592] 또, 상기 옥심설포네이트 화합물에 있어서, 옥심의 입체 구조(E, Z)에 대해서는, 어느 일방이어도 되고, 혼합물이어도 된다.

[0593] 상기 식 (OS-103)~식 (OS-105)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0088~0095, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0168~0194에 기재된 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0594] 옥심설포네이트기를 적어도 하나를 포함하는 옥심설포네이트 화합물의 적합한 다른 양태로서는, 하기 식 (OS-101), 식 (OS-102)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0595] [화학식 33]



[0596]

[0597] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, R<sup>u9</sup>는, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기, 알콕실기, 알콕시카보닐기, 아실기, 카바모일기, 설펜아미드기, 설포기, 사이아노기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. R<sup>u9</sup>가 사이아노기 또는 아릴기인 양태가 보다 바람직하며, R<sup>u9</sup>가 사이아노기, 페닐기 또는 나프틸기인 양태가 더 바람직하다.

[0598] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, R<sup>u2a</sup>는, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0599] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, Xu는, -O-, -S-, -NH-, -NR<sup>u5</sup>-, -CH<sub>2</sub>-, -CR<sup>u6</sup>H- 또는 CR<sup>u6</sup>R<sup>u7</sup>-을 나타내고, R<sup>u5</sup>~R<sup>u7</sup>은 각각 독립적으로, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0600] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, R<sup>u1</sup>~R<sup>u4</sup>는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알콕실기, 아미노기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 아마이드기, 설포기, 사이아노기 또는 아릴기를 나타낸다. R<sup>u1</sup>~R<sup>u4</sup> 중 2개가 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 이때, 환이 축환하여 벤젠환과 함께 축합환을 형성하고 있어도 된다. R<sup>u1</sup>~R<sup>u4</sup>로서는, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 또, R<sup>u1</sup>~R<sup>u4</sup> 중 적어도 2개가 서로 결합하여 아릴기를 형성하는 양태도 바람직하다. 그중에서도, R<sup>u1</sup>~R<sup>u4</sup>가 모두 수소 원자인 양태가 바람직하다. 상기한 치환기는, 모두, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0601] 상기 식 (OS-101)로 나타나는 화합물은, 식 (OS-102)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0602] 또, 상기 옥심설포네이트 화합물에 있어서, 옥심이나 벤조싸이아졸환의 입체 구조(E, Z 등)에 대해서는 각각, 어느 일방이어도 되고, 혼합물이어도 된다.

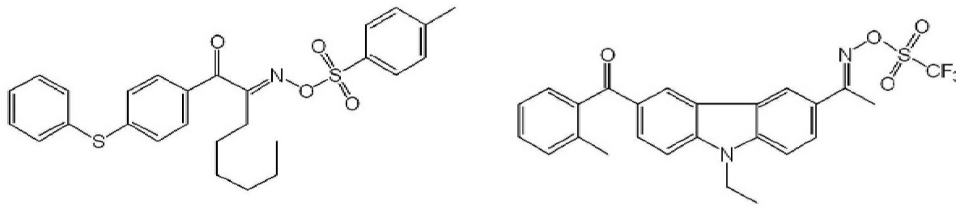
[0603] 식 (OS-101)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0102~0106, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0195~0207에 기재된 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.

[0604] 상기 화합물 중에서도, b-9, b-16, b-31, b-33이 바람직하다.

[0605] 그 외에, 광산발생제로서는 시판품을 사용해도 된다. 시판품으로서, WPAG-145, WPAG-149, WPAG-170, WPAG-199, WPAG-336, WPAG-367, WPAG-370, WPAG-443, WPAG-469, WPAG-638, WPAG-699(모두 후지필름 와코 준야쿠(주)제), Omnicat 250, Omnicat 270(모두 IGM Resins B. V.사제), Irgacure 250, Irgacure 270, Irgacure 290(모두 BASF사제), MBZ-101(미도리 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0606] 또, 하기 구조식으로 나타나는 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0607] [화학식 34]



[0608]

[0609] 광산발생제로서는, 유기 할로젠화 화합물도 적용할 수 있다. 유기 할로젠화 화합물로서는, 구체적으로는, 와카바야시 등 "Bull. Chem. Soc. Japan" 42, 2924(1969), 미국 특허공보 제3,905,815호, 일본 공고특허공보 소46-4605호, 일본 공개특허공보 소48-36281호, 일본 공개특허공보 소55-32070호, 일본 공개특허공보 소60-239736호, 일본 공개특허공보 소61-169835호, 일본 공개특허공보 소61-169837호, 일본 공개특허공보 소62-58241호, 일본 공개특허공보 소62-212401호, 일본 공개특허공보 소63-70243호, 일본 공개특허공보 소63-298339호, M. P. Hutt "Jurnal of Heterocyclic Chemistry" 1(No3), (1970) 등에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 특히, 트라이할로메틸기가 치환한 옥사졸 화합물: S-트리아진 화합물을 들 수 있다.

[0610] 보다 적합하게는, 적어도 하나의 모노, 다이, 또는 트라이할로젠 치환 메틸기가 s-트리아진환에 결합한 s-트리아진 유도체, 구체적으로는, 예를 들면, 2,4,6-트리스(모노클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(다이클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-n-프로필-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-( $\alpha, \alpha, \beta$ -트라이클로로에틸)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-클로로페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-뷰타다이엔일]-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-스타이릴-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-메톡시스타이릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-i-프로필옥시스타이릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-나톡시나프틸)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-페닐싸이오-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2-벤질싸이오-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(다이브로모메틸)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(트라이브로모메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트라이브로모메틸)-s-트리아진, 2-메톡시-4,6-비스(트라이브로모메틸)-s-트리아진 등을 들 수 있다.

[0611] 광산발생제로서는, 유기 붕산염 화합물도 적용할 수 있다. 유기 붕산염 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 소62-143044호, 일본 공개특허공보 소62-150242호, 일본 공개특허공보 평9-188685호, 일본 공개특허공보 평9-188686호, 일본 공개특허공보 평9-188710호, 일본 공개특허공보 2000-131837, 일본 공개특허공보 2002-107916, 일본 특허공보 제2764769호, 일본 특허출원 2000-310808호 등의 각 공보, 및, Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago" 등에 기재되는 유기 붕산염, 일본 공개특허공보 평6-157623호, 일본 공개특허공보 평6-175564호, 일본 공개특허공보 평6-175561호에 기재된 유기 붕소 설포늄 착체 혹은 유기 붕소 옥소설포늄 착체, 일본 공개특허공보 평6-175554호, 일본 공개특허공보 평6-175553호에 기재된 유기 붕소 아이오도늄 착체, 일본 공개특허공보 평9-188710호에 기재된 유기 붕소 포스포늄 착체, 일본 공개특허공보 평6-348011호, 일본 공개특허공보 평7-128785호, 일본 공개특허공보 평7-140589호, 일본 공개특허공보 평7-306527호, 일본 공개특허공보 평7-292014호 등의 유기 붕소 천이 금속 배위 착체 등을 구체예로서 들 수 있다.

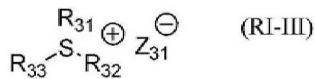
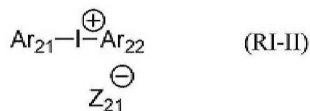
다.

[0612] 광산발생체로서는, 다이설피온 화합물도 적용할 수 있다. 다이설피온 화합물로서는, 일본 공개특허공보 소61-166544호, 일본 특허출원 2001-132318 공보 등에 기재되어 있는 화합물 및 다이아조다이설피온 화합물을 들 수 있다.

[0613] 상기 오늄염 화합물로서는, 예를 들면, S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974), T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)에 기재된 다이아조늄염, 미국 특허공보 제4,069,055호, 일본 공개특허공보 평4-365049호 등에 기재된 암모늄염, 미국 특허공보 제4,069,055호, 동 4,069,056호의 각 명세서에 기재된 포스포늄염, 유럽 특허공보 제104,143호, 미국 특허공보 제339,049호, 동 제410,201호의 각 명세서, 일본 공개특허공보 평2-150848호, 일본 공개특허공보 평2-296514호에 기재된 아이오도늄염, 유럽 특허공보 제370,693호, 동 390,214호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 미국 특허공보 제4,933,377호, 동 161,811호, 동 410,201호, 동 339,049호, 동 4,760,013호, 동 4,734,444호, 동 2,833,827호, 독일 특허공보 제2,904,626호, 동 3,604,580호, 동 3,604,581호의 각 명세서에 기재된 설풀늄염, J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)에 기재된 셀레늄염, C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)에 기재된 아르소늄염, 피리디늄염 등의 오늄염 등을 들 수 있다.

[0614] 오늄염으로서는, 하기 일반식 (RI-I)~(RI-III)으로 나타나는 오늄염을 들 수 있다.

[0615] [화학식 35]



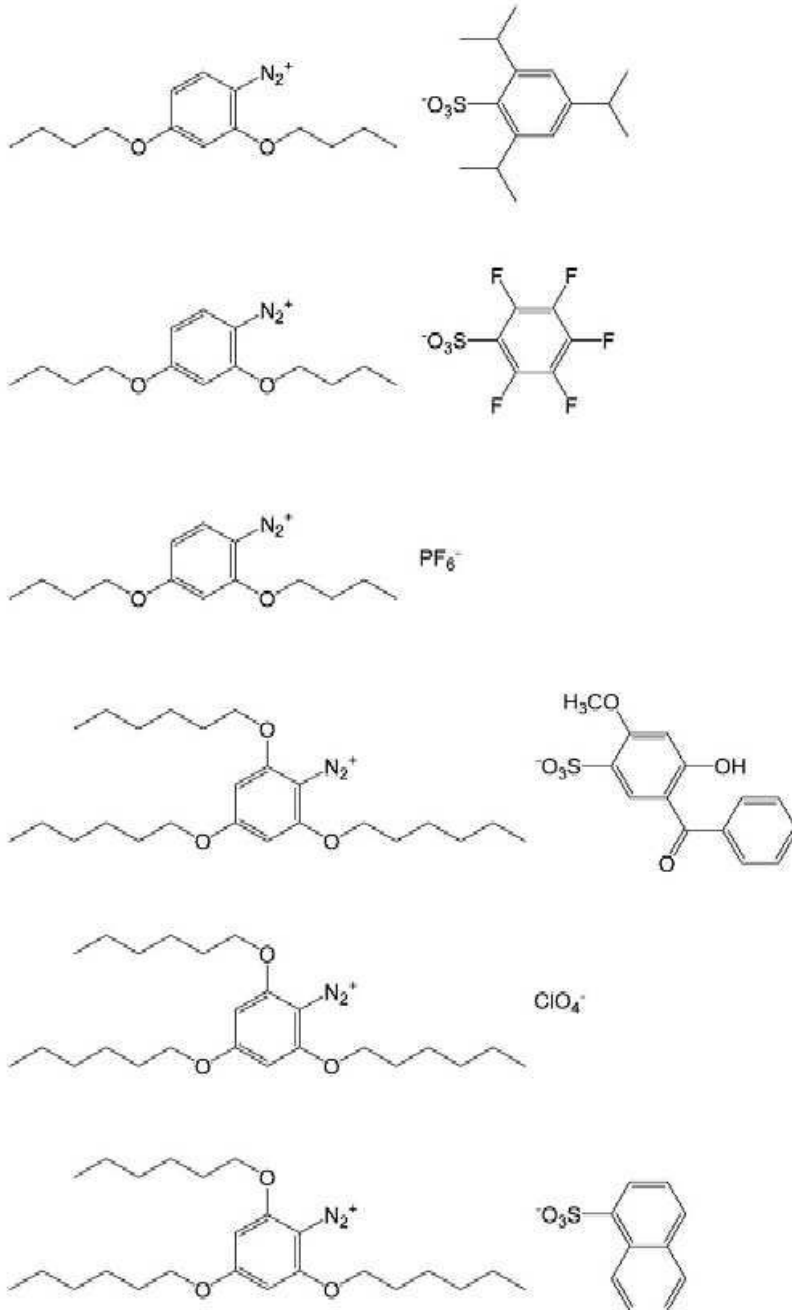
[0616]

[0617] 식 (RI-I) 중, Ar<sub>11</sub>은 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴기를 나타내고, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알켄일기, 탄소수 1~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 다이알킬아미노기, 탄소수 1~12의 알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복실기, 사이아노기, 설피닐기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z<sub>11</sub><sup>-</sup>은 1가의 음이온을 나타내고, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설피산 이온, 설피산 이온, 싸이오설피산 이온, 황산 이온이며, 안정성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설피산 이온, 설피산 이온이 바람직하다. 식 (RI-II) 중, Ar<sub>21</sub>, Ar<sub>22</sub>는 각각 독립적으로 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴기를 나타내고, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알켄일기, 탄소수 1~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 다이알킬아미노기, 탄소수 1~12의 알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복실기, 사이아노기, 설피닐기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z<sub>21</sub><sup>-</sup>은 1가의 음이온을 나타내고, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설피산 이온, 설피산 이온, 싸이오설피산 이온, 황산 이온이며, 안정성, 반응성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설피산 이온, 설피산 이온, 카복실산 이온이 바람직하다. 식 (RI-III) 중, R<sub>31</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub>은 각각 독립적으로 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴기 또는 알킬기, 알켄일기, 알카인일기를 나타내고, 바람직하게는 반응성, 안정성의 면에서, 아릴기인 것이 바람직하다. 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알켄일기, 탄소수 1~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 다

이알킬아미노기, 탄소수 1~12의 알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복실기, 사이아노기, 설펜일기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다.  $Z_{31}^-$ 은 1가의 음이온을 나타내고, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 싸이오설펜산 이온, 황산 이온이며, 안정성, 반응성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 카복실산 이온이 바람직하다.

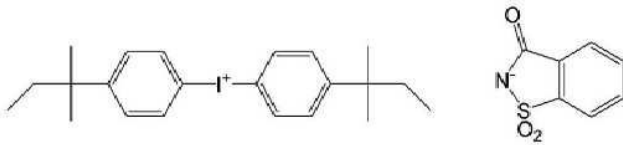
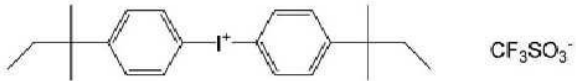
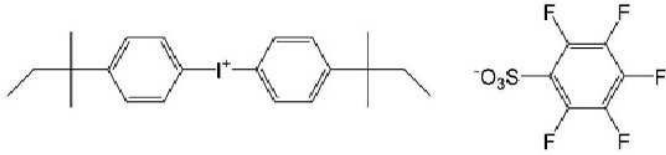
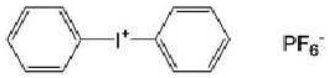
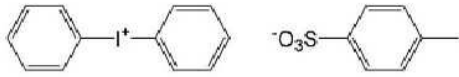
[0618] 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0619] [화학식 36]



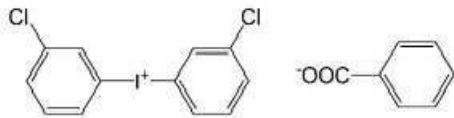
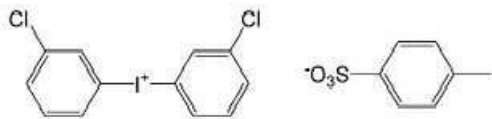
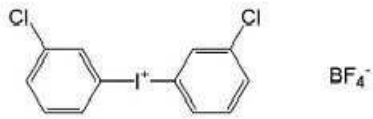
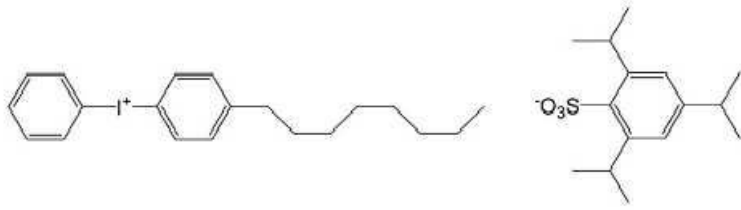
[0620]

[0621] [화학식 37]



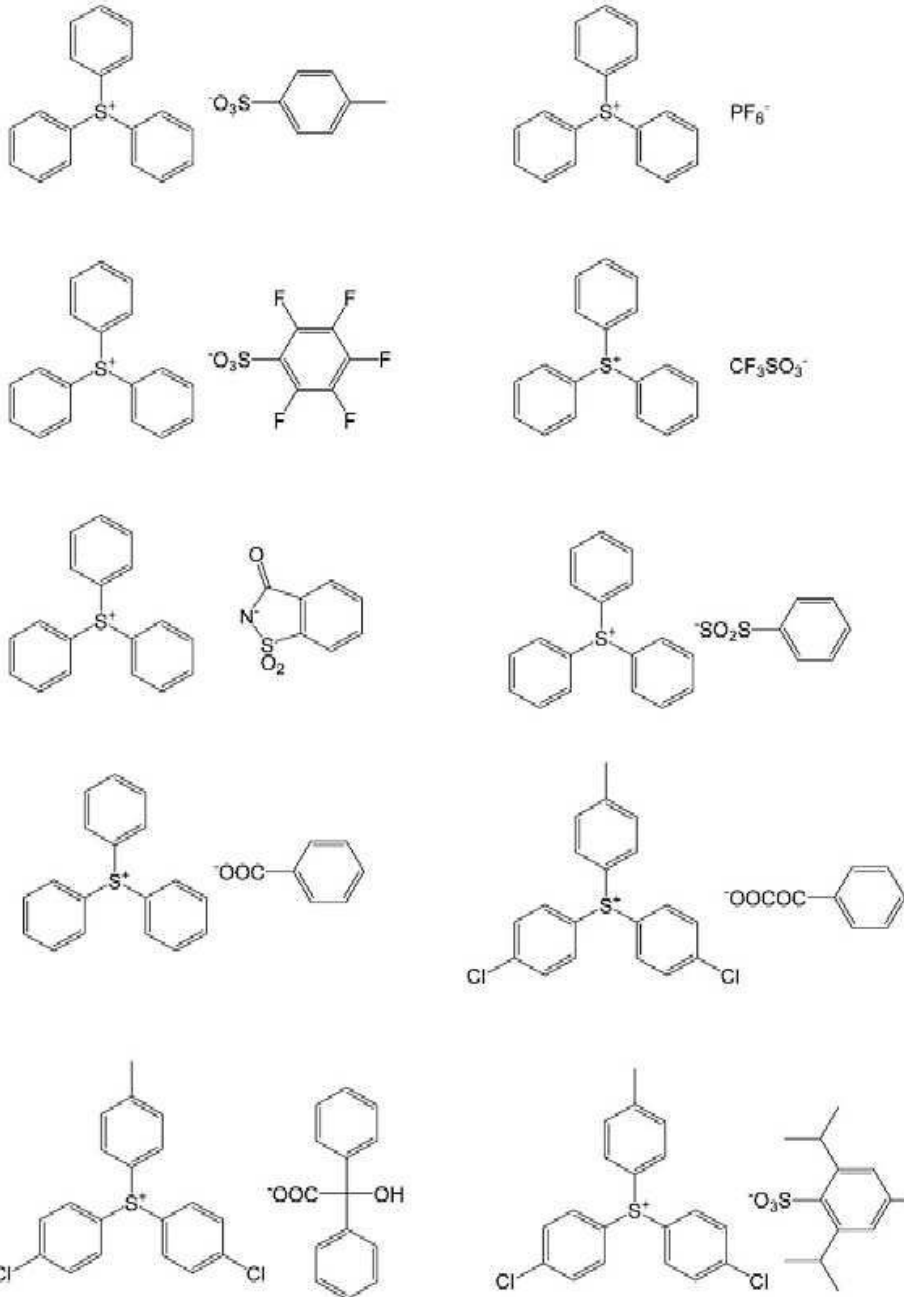
[0622]

[0623] [화학식 38]



[0624]

[0625] [화학식 39]



[0626]

[0627] 광산발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 2~15질량%인 것이 더 바람직하다. 광산발생제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광산발생제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0628] <광염기 발생제>

[0629] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 감광성 화합물 A로서, 광염기 발생제를 포함해도 된다.

[0630] 광경화성 수지 조성물이, 광염기 발생제와, 후술하는 가교제를 함유함으로써, 예를 들면, 노광부에 발생한 염기에 의하여 가교제의 가교 반응이 촉진되어, 노광부가 비노광부보다 현상액에 의하여 제거되기 어려워지는 양태로 할 수도 있다. 이와 같은 양태에 의하면, 네거티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다.

[0631] 광염기 발생제로서는, 노광에 의하여 염기를 발생하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 이용할 수 있다.

- [0632] 예를 들면, M. Shirai, and M. Tsunooka, Prog. Polym. Sci., 21, 1(1996); 쓰노오카 마사히로, 고분자 가공, 46, 2(1997); C. Kotal, Coord. Chem. Rev., 211, 353(2001); Y. Kaneko, A. Sarker, and D. Neckers, Chem. Mater., 11, 170(1999); H. Tachi, M. Shirai, and M. Tsunooka, J. Photopolym. Sci. Technol., 13, 153(2000); M. Winkle, and K. Graziano, J. Photopolym. Sci. Technol., 3, 419(1990); M. Tsunooka, H. Tachi, and S. Yoshitaka, J. Photopolym. Sci. Technol., 9, 13(1996); K. Suyama, H. Araki, M. Shirai, J. Photopolym. Sci. Technol., 19, 81(2006)에 기재되어 있는 바와 같이, 천이 금속 화합물 착체나, 암모늄염 등의 구조를 갖는 것이나, 아미딘 부분이 카복실산과 염 형성함으로써 잠재화된 것과 같은, 염기 성분이 염을 형성함으로써 중화된 이온성의 화합물이나, 카바메이트 유도체, 옥시메스터 유도체, 아실 화합물 등의 유레테인 결합이나 옥시 결합 등에 의하여 염기 성분이 잠재화된 비이온성의 화합물을 들 수 있다.
- [0633] 본 발명에서는, 광염기 발생제로서, 카바메이트 유도체, 아마이드 유도체, 이미드 유도체,  $\alpha$  코발트 착체류, 이미다졸 유도체, 신남산 아마이드 유도체, 옥시 유도체 등을 보다 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0634] 광염기 발생제로부터 발생하는 염기성 물질로서는, 특별히 한정되지 않지만, 아미노기를 갖는 화합물, 특히 모노아민이나, 다이아민 등의 폴리아민, 또, 아미딘 등을 들 수 있다.
- [0635] 광염기 발생제로서는, 구조 중에 염을 포함하지 않는 광염기 발생제인 것이 바람직하고, 광염기 발생제에 있어서 발생하는 염기 부분의 질소 원자 상에 전하가 없는 것이 바람직하다. 광염기 발생제로서는, 발생하는 염기가 공유 결합을 이용하여 잠재화되어 있는 것이 바람직하고, 염기의 발생 기구가, 발생하는 염기 부분의 질소 원자와 인접하는 원자의 사이의 공유 결합이 절단되어 염기가 발생하는 것인 것이 바람직하다. 구조 중에 염을 포함하지 않는 광염기 발생제이면, 광염기 발생제를 중성으로 할 수 있기 때문에, 용제 용해성이 보다 양호하고, 포트 라이프가 향상된다. 이와 같은 이유에서, 본 발명에서 이용되는 광염기 발생제로부터 발생하는 아민은, 1급 아민 또는 2급 아민이 바람직하다.
- [0636] 또, 상기와 같은 이유에서 광염기 발생제로서는, 상술한 바와 같이 발생하는 염기가 공유 결합을 이용하여 잠재화되어 있는 것이 바람직하고, 발생하는 염기가 아마이드 결합, 카바메이트 결합, 옥시 결합을 이용하여 잠재화되어 있는 것이 바람직하다.
- [0637] 본 발명에 관한 광염기 발생제로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2009-080452호 및 국제 공개공보 제 2009/123122호로 개시된 바와 같은 신남산 아마이드 구조를 갖는 광염기 발생제, 일본 공개특허공보 2006-189591호 및 일본 공개특허공보 2008-247747호로 개시된 바와 같은 카바메이트 구조를 갖는 광염기 발생제, 일본 공개특허공보 2007-249013호 및 일본 공개특허공보 2008-003581호로 개시된 바와 같은 옥시 구조, 카바모일 옥시 구조를 갖는 광염기 발생제 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않고, 그 외에도 공지의 광염기 발생제의 구조를 이용할 수 있다.
- [0638] 그 외에, 광염기 발생제로서는, 일본 공개특허공보 2012-093746호의 단락 번호 0185-0188, 0199-0200 및 0202에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-194205호의 단락 번호 0022-0069에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-204019호의 단락 번호 0026-0074에 기재된 화합물, 및 국제 공개공보 제2010/064631호의 단락 번호 0052에 기재된 화합물을 예로서 들 수 있다.
- [0639] 그 외에, 광염기 발생제로서는 시판품을 사용해도 된다. 시판품으로서는, WPBG-266, WPBG-300, WPGB-345, WPGB-140, WPBG-165, WPBG-027, WPBG-018, WPGB-015, WPBG-041, WPGB-172, WPGB-174, WPBG-166, WPGB-158, WPGB-025, WPGB-168, WPGB-167, WPBG-082(모두 후지필름 와코 준야쿠(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0640] 광염기 발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 2~15질량%인 것이 더 바람직하다. 광염기 발생제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광염기 발생제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0641] <감광성 화합물 B>
- [0642] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제1 양태에 있어서, 광경화성 수지 조성물은, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대해서는 감도를 갖지 않으며, 또한, 상기 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 화합물인 감광성 화합물 B를 포함한다.
- [0643] 감광성 화합물 B가, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대해서는 감도를 갖지 않는 것, 및, 상기 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 것은, 상술한 감광성 화합물 A의 설명에 있어서 기재한

감도를 갖는지 아닌지의 판정 방법과 동일한 방법에 의하여 판정된다.

- [0644] 제1 양태에 있어서, 감광성 화합물 B로서는, 상술한 감광성 화합물 A와 동일한 광중합 개시제, 광산발생제, 광염기 발생제이며, 감광성 화합물 A로서 선택한 화합물과는 감도를 갖는 노광 파장이 상이한 화합물을 들 수 있다.
- [0645] 일례로서는, 감광성 화합물 A로서, 365nm 부근에 감도를 갖는 광라디칼 중합 개시제를 이용하는 경우, 감광성 화합물 B로서, 216nm 부근에 감도를 갖는 광산발생제를 이용할 수 있다.
- [0646] 또, 다른 일례로서, 감광성 화합물 A로서, 365nm 부근에 감도를 갖는 광라디칼 중합 개시제를 이용하는 경우, 감광성 화합물 B로서, 270nm 부근에 감도를 갖는 광라디칼 중합 개시제를 이용할 수도 있다.
- [0647] 본 발명의 경화막의 제조 방법의 제2 양태에 있어서, 감광성 화합물 A의 극대 흡수 파장과 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장의 차는, 상술하는 바와 같다.
- [0648] 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장은, 190~450nm인 것이 바람직하고, 190~315nm인 것이 보다 바람직하다.
- [0649] 감광성 화합물 B의 극대 흡수 파장은, 상술한 방법에 의하여 측정된다.
- [0650] 제2 양태에 있어서, 감광성 화합물 B로서는, 상술한 감광성 화합물 A와 동일한 광중합 개시제, 광산발생제, 광염기 발생제이며, 감광성 화합물 A로서 선택한 화합물과는 극대 흡수 파장이 80nm 이상 떨어진 화합물을 들 수 있다.
- [0651] 일례로서는, 감광성 화합물 A로서, 365nm 부근에 극대 흡수 파장을 갖는 광라디칼 중합 개시제를 이용하는 경우, 감광성 화합물 B로서, 216nm 부근에 극대 흡수 파장을 갖는 광산발생제를 이용할 수 있다.
- [0652] 또, 다른 일례로서, 감광성 화합물 A로서, 365nm 부근에 극대 흡수 파장을 갖는 광라디칼 중합 개시제를 이용하는 경우, 감광성 화합물 B로서, 270nm 부근에 극대 흡수 파장을 갖는 광라디칼 중합 개시제를 이용할 수도 있다.
- [0653] 감광성 화합물 B로서, 광중합 개시제, 광산발생제, 또는, 광염기 발생제를 이용하는 경우, 이들 화합물의 바람직한 함유량은, 감광성 화합물 A로서 이용하는 경우의 이들 화합물의 바람직한 함유량과 동일하다.
- [0654] 그 외에, 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B의 바람직한 조합에 대해서는 상술한 양태 1~양태 7과 같다.
- [0655] 감광성 화합물 B는, 상기 제2 노광 공정에 의하여 산을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 제2 노광 공정에 의하여 산을 발생하는 화합물로서는, 상술한 광산발생제를 들 수 있다.
- [0656] 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 산을 발생하는 화합물인 경우, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 다른 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0657] 상기 감광성 화합물 B는, 상기 제2 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 제2 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물로서는, 상술한 광라디칼 중합 개시제를 들 수 있다.
- [0658] 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물인 경우, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0659] 상기 감광성 화합물 B는, 상기 제2 노광 공정에 의하여 염기를 발생하는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 제2 노광 공정에 의하여 염기를 발생하는 화합물로서는, 상술한 광염기 발생제를 들 수 있다.
- [0660] 감광성 화합물 B가, 상기 제2 노광 공정에 의하여 염기를 발생하는 화합물인 경우, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 후술하는 다른 가교제를 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 에폭시 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0661] <용제>
- [0662] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 용제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0663] 용제는, 공지의 용제를 임의로 사용할 수 있다. 용제는 유기 용제가 바람직하다. 유기 용제로서는, 에스테르류, 에터류, 케톤류, 환상 탄화 수소류, 설폭사이드류, 아마이드류, 알코올류 등의 화합물을 들 수 있다.
- [0664] 에스테르류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 아이소부틸, 아세트산 헥실, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸,

락트산 에틸,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\delta$ -발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예를 들면, 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예를 들면, 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예를 들면, 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸, 핵산산 에틸, 헵탄산 에틸, 말론산 다이메틸, 말론산 다이에틸 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0665] 에터류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0666] 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 3-메틸사이클로헥산온, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0667] 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류를 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0668] 설폭사이드류로서, 예를 들면, 다이메틸설폭사이드를 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0669] 아마이드류로서, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아이스부틸아마이드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, 3-부톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, N-폼일모폴린, N-아세틸모폴린 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0670] 유리아류로서, N,N,N',N'-테트라메틸유레아, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리돈 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0671] 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에톡시에탄올, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노헥실에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 폴리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 폴리프로필렌글라이콜, 테트라에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노벤질에터, 에틸렌글라이콜모노페닐에터, 메틸페닐카비놀, n-아밀알코올, 메틸아밀알코올, 및, 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다.

[0672] 용제는, 도포면 성상의 개량 등의 관점에서, 2종 이상을 혼합하는 형태도 바람직하다.

[0673] 본 발명에서는, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온,  $\gamma$ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, 에틸카비톨아세테이트, 부틸카비톨아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌글라이콜메틸에터, 및 프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트로부터 선택되는 1종의 용제, 또는, 2종 이상으로 구성되는 혼합 용제가 바람직하다. 다이메틸설폭사이드와  $\gamma$ -부티로락톤의 병용이 특히 바람직하다. 또, N-메틸-2-피롤리돈과 락트산 에틸, N-메틸-2-피롤리돈과 락트산 에틸, 다이아세톤알코올과 락트산 에틸, 사이클로펜탄온과  $\gamma$ -부티로락톤의 조합도 바람직하다.

[0674] 용제의 함유량은, 도포성의 관점에서, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분 농도가 5~80질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 5~75질량%가 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하며, 10~70질량%가 되는 양으로 하는 것이 더 바람직하고, 20~70질량%가 되는 양으로 하는 것이 한층 바람직하며, 40~70질량%가 되도록 하는 것이 더 한층 바람직하다. 용제 함유량은, 도막의 원하는 두께와 도포 방법에 따라 조절하면 된다.

[0675] 용제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 용제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

- [0676] <가교제>
- [0677] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0678] 가교제는, 상술한 조건 2에 있어서의 상기 제2 노광 공정에 있어서 상기 감광성 화합물 B의 감광에 의하여 다른 기와의 결합 반응이 촉진되는 기를 갖는 가교제인 것이 바람직하다.
- [0679] 가교제로서는, 라디칼 가교제, 또는, 다른 가교제를 들 수 있다.
- [0680] <라디칼 가교제>
- [0681] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 라디칼 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0682] 라디칼 가교제는, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다. 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기가 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기, (메트)아크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0683] 이들 중에서도, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, (메트)아크릴로일기가 바람직하고, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴옥시기가 보다 바람직하다.
- [0684] 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 1개 이상 갖는 화합물이면 되지만, 2 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0685] 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물은, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기를 2개 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0686] 또, 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 라디칼 가교제로서, 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 3~15개 갖는 화합물이 바람직하고, 에틸렌성 불포화 결합을 3~10개 갖는 화합물이 보다 바람직하며, 3~6개 갖는 화합물이 더 바람직하다.
- [0687] 또, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물은, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기를 3개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 3~15개 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하며, 3~10개 갖는 화합물인 것이 더 바람직하고, 3~6개 갖는 화합물인 것이 특히 바람직하다.
- [0688] 또, 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물과, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0689] 한편, 현상성의 관점에서는, 라디칼 가교제는, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물인 것이 특히 바람직하다.
- [0690] 라디칼 가교제의 분자량은, 2,000 이하가 바람직하고, 1,500 이하가 보다 바람직하며, 900 이하가 더 바람직하다. 라디칼 가교제의 분자량의 하한은, 100 이상이 바람직하다.
- [0691] 라디칼 가교제의 구체예로서는, 불포화 카복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 말레산 등)이나 그 에스터류, 아마이드류를 들 수 있으며, 바람직하게는, 불포화 카복실산과 다가 알코올 화합물의 에스터, 및 불포화 카복실산과 다가 아민 화합물의 아마이드류이다. 또, 하이드록시기나 아미노기, 설퍼닐기 등의 구핵성(求核性) 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능 아이소시아네이트류 또는 에폭시류와의 부가 반응물이나, 단관능 혹은 다관능의 카복실산과의 탈수 축합 반응물 등도 적합하게 사용된다. 또, 아이소시아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류와의 부가 반응물, 또한, 할로제노기나 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류와의 치환 반응물도 적합하다. 또, 다른 예로서, 상기의 불포화 카복실산 대신에, 불포화 포스폰산, 스타이렌 등의 바이닐벤젠 유도체, 바이닐에터, 알릴에터 등으로 치환한 화합물 군을 사용하는 것도 가능하다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0113~0122의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0692] 또, 라디칼 가교제는, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다. 그 예로서는, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에테인트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 헥사에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이헥사에리트

리튬펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 헥세인다이올(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로펜트라이(아크릴로일옥시프로필)에터, 트라이(아크릴로일옥시에틸)아이소사이아누레이트, 글리세린이나 트라이메틸올에테인 등의 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후, (메트)아크릴레이트화한 화합물, 일본 공고특허공보 소48-041708호, 일본 공고특허공보 소50-006034호, 일본 공개특허공보 소51-037193호 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인(메트)아크릴레이트류, 일본 공개특허공보 소48-064183호, 일본 공고특허공보 소49-043191호, 일본 공고특허공보 소52-030490호 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스터아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2008-292970호의 단락 0254~0257에 기재된 화합물도 적합하다. 또, 다관능 카복실산에 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 환상 에터기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트 등도 들 수 있다.

[0693] 또, 상술한 것 이외의 바람직한 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 2010-160418호, 일본 공개특허공보 2010-129825호, 일본 특허공보 제4364216호 등에 기재되는, 플루오렌환을 갖고, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 2개 이상 갖는 화합물이나, 카도 수지도 사용하는 것이 가능하다.

[0694] 또한, 그 외의 예로서는, 일본 공고특허공보 소46-043946호, 일본 공고특허공보 평01-040337호, 일본 공고특허공보 평01-040336호에 기재된 특정 불포화 화합물이나, 일본 공개특허공보 평02-025493호에 기재된 바이닐포스폰산계 화합물 등도 들 수 있다. 또, 일본 공고특허공보 소61-022048호에 기재된 퍼플루오로알킬기를 포함하는 화합물을 이용할 수도 있다. 또한 일본 접착 협회지 vol. 20, No. 7, 300~308페이지(1984년)에 광중합성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.

[0695] 상기 외에, 일본 공개특허공보 2015-034964호의 단락 0048-0051에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0087-0131에 기재된 화합물도 바람직하게 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0696] 또, 일본 공고특허공보 평10-062986호에 있어서 식 (1) 및 식 (2)로서 그 구체예와 함께 기재된, 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메트)아크릴레이트화한 화합물도, 라디칼 가교제로서 이용할 수 있다.

[0697] 또한, 일본 공고특허공보 2015-187211호의 단락 0104~0131에 기재된 화합물도 라디칼 가교제로서 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0698] 라디칼 가교제로서는, 다이펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-330; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-320; 닛폰 가야쿠(주)제, A-TMNT: 신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-310; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD DPFA; 닛폰 가야쿠(주)제, A-DPH; 신나카무라 가가쿠 고교사제), 및 이들의 (메트)아크릴로일기가 에틸렌글라이콜 잔기 또는 프로필렌글라이콜 잔기를 개재하여 결합하고 있는 구조가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.

[0699] 라디칼 가교제의 시판품으로서, 예를 들면 사토머사제의 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 4관능 아크릴레이트인 SR-494, 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 2관능 메타크릴레이트인 사토머사제의 SR-209, 231, 239, 닛폰 가야쿠(주)제의 펜틸렌옥시쇄를 6개 갖는 6관능 아크릴레이트인 DPCA-60, 아이소뷰틸렌옥시쇄를 3개 갖는 3관능 아크릴레이트인 TPA-330, 유레테인 올리고머 UAS-10, UAB-140(닛폰 세이시사제), NK 에스터 M-40G, NK 에스터 4G, NK 에스터 M-9300, NK 에스터 A-9300, UA-7200(신나카무라 가가쿠 고교사제), DPFA-40H(닛폰 가야쿠(주)제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(교에이샤 가가쿠사제), 블렘머 PME400(니치유(주)제) 등을 들 수 있다.

[0700] 라디칼 가교제로서는, 일본 공고특허공보 소48-041708호, 일본 공고특허공보 소51-037193호, 일본 공고특허공보 평02-032293호, 일본 공고특허공보 평02-016765호에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인아크릴레이트류나, 일본 공고특허공보 소58-049860호, 일본 공고특허공보 소56-017654호, 일본 공고특허공보 소62-039417호, 일본 공고특허공보 소62-039418호에 기재된 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 유레테인 화합물류도 적합하다. 또한, 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 소63-277653호, 일본 공고특허공보 소63-260909호, 일본 공고특허공보 평01-105238호에 기재되는, 분자 내에 아미노 구조나 설파이드 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다.

[0701] 라디칼 가교제는, 카복시기, 인산기 등의 산기를 갖는 라디칼 가교제여도 된다. 산기를 갖는 라디칼 가교제는, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카복실산의 에스터가 바람직하고, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제가 보다

바람직하다. 특히 바람직하게는, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제에 있어서, 지방족 폴리하이드록시 화합물이 펜타에리트리톨 또는 다이펜타에리트리톨인 화합물이다. 시판품으로서는, 예를 들면, 도아 고세이(주)제의 다염기산 변성 아크릴 올리고머로서, M-510, M-520 등을 들 수 있다.

[0702] 산기를 갖는 라디칼 가교제의 바람직한 산가는, 0.1~40mgKOH/g이며, 특히 바람직하게는 5~30mgKOH/g이다. 라디칼 가교제의 산가가 상기 범위이면, 제조상의 취급성이 우수하고, 나아가서는, 현상성이 우수하다. 또, 중합성이 양호하다. 한편, 알칼리 현상하는 경우의 현상 속도의 관점에서는, 산기를 갖는 라디칼 가교제의 바람직한 산가는, 0.1~300mgKOH/g이며, 특히 바람직하게는 1~100mgKOH/g이다. 상기 산가는, JIS K 0070:1992의 기재에 준거하여 측정된다.

[0703] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 패턴의 해상성과 막의 신축성의 관점에서, 2관능의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다.

[0704] 구체적인 화합물로서는, 트라이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, PEG200 다이아크릴레이트(폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트이며, 폴리에틸렌글라이콜쇄의 식량이 200 정도인 것), PEG200 다이메타크릴레이트, PEG600 다이아크릴레이트, PEG600 다이메타크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이메타크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜테인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이메타크릴레이트, 다이메틸올-트라이사이클로데케인다이아크릴레이트, 다이메틸올-트라이사이클로데케인다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 EO(에틸렌옥사이드) 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 PO(프로필렌옥사이드) 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 아이소사이아누르산 EO 변성 다이아크릴레이트, 아이소사이아누르산 변성 다이메타크릴레이트, 그 외에 유레테인 결합을 갖는 2관능 아크릴레이트, 유레테인 결합을 갖는 2관능 메타크릴레이트를 사용할 수 있다. 이들은 필요에 따라, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0705] 경화막의 탄성률 제어에 따른 휨 억제에 관점에서, 라디칼 가교제로서, 단관능 라디칼 가교제를 바람직하게 이용할 수 있다. 단관능 라디칼 가교제로서는, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 뷰톡시에틸(메트)아크릴레이트, 카비톨(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아마이드, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 유도체, N-바이닐피롤리돈, N-바이닐카프로락탐 등의 N-바이닐 화합물류, 알릴글리시딜에터 등이 바람직하게 이용된다. 단관능 라디칼 가교제로서는, 노광 전의 휘발을 억제하기 위하여, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다.

[0706] 또, 2관능 이상의 라디칼 가교제로서, 다이알릴프탈레이트, 트라이알릴트라이멜리테이트 등의 알릴 화합물류를 이용할 수도 있다.

[0707] 라디칼 가교제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0질량% 초과 60질량% 이하인 것이 바람직하다. 하한은 5질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 30질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0708] 라디칼 가교제는 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0709] <다른 가교제>

[0710] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 상술한 라디칼 가교제와는 상이한, 다른 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0711] 본 발명에 있어서, 다른 가교제란, 상술한 라디칼 가교제 이외의 가교제를 말하며, 상술한 감광성 화합물 A 또는 감광성 화합물 B의 감광에 의하여, 조성물 중의 다른 화합물 또는 그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 촉진되는 기를 분자 내에 복수 개 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 조성물 중의 다른 화합물 또는 그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 산 또는 염기의 작용에 의하여 촉진되는 기를

분자 내에 복수 개 갖는 화합물이 바람직하다.

- [0712] 상기 산 또는 염기는, 제1 노광 공정 또는 제2 노광 공정에 있어서, 감광성 화합물 A 또는 감광성 화합물 B인 광산발생제 또는 광염기 발생제로부터 발생하는 산 또는 염기이다.
- [0713] 다른 가교제로서는, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물이 바람직하고, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 질소 원자에 직접 결합한 구조를 갖는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0714] 다른 가교제로서는, 예를 들면, 멜라민, 글라이콜우릴, 요소, 알킬렌 요소, 벤조구아나민 등의 아미노기 함유 화합물에 폼알데하이드 또는 폼알데하이드와 알코올을 반응시켜, 상기 아미노기의 수소 원자를 메틸올기 또는 알콕시메틸기로 치환한 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 방법에 의하여 제조된 화합물과 동일한 구조를 갖는 화합물이면 된다. 또, 이들 화합물의 메틸올기끼리가 자기 축합하여 이루어지는 올리고머여도 된다.
- [0715] 상기의 아미노기 함유 화합물로서, 멜라민을 이용한 가교제를 멜라민계 가교제, 글라이콜우릴, 요소 또는 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 요소계 가교제, 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 알킬렌 요소계 가교제, 벤조구아나민을 이용한 가교제를 벤조구아나민계 가교제라고 한다.
- [0716] 이들 중에서도, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 요소계 가교제 및 멜라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 글라이콜우릴계 가교제 및 멜라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0717] 멜라민계 가교제의 구체예로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 헥사프로폭시메틸멜라민, 헥사뷰톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다.
- [0718] 요소계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면 모노하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 다이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 트라이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 테트라하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 모노메톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라메톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노메톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라메톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 다이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 트라이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 테트라프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 모노뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 또는, 테트라뷰톡시메틸화 글라이콜우릴 등의 글라이콜우릴계 가교제;
- [0719] 비스메톡시메틸 요소, 비스에톡시메틸 요소, 비스프로폭시메틸 요소, 비스뷰톡시메틸 요소 등의 요소계 가교제,
- [0720] 모노하이드록시메틸화 에틸렌 요소 또는 다이하이드록시메틸화 에틸렌 요소, 모노메톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이메톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노에톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이에톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 다이프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 에틸렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 에틸렌 요소 등의 에틸렌 요소계 가교제,
- [0721] 모노하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 다이하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 모노메톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이메톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노다이에톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이에톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 다이프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 프로필렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 프로필렌 요소 등의 프로필렌 요소계 가교제,
- [0722] 1,3-다이(메톡시메틸)4,5-다이하이드록시-2-이미다졸리돈, 1,3-다이(메톡시메틸)-4,5-다이메톡시-2-이미다졸리돈 등을 들 수 있다.
- [0723] 벤조구아나민계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면 모노하이드록시메틸화 벤조구아나민, 다이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 트라이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 테트라하이드록시메틸화 벤조구아나민, 모노메톡시메틸화 벤조구아나민, 다이메톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이메톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라메톡시메틸화 벤조구아나민, 모노메톡시메틸화 벤조구아나민, 다이메톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이메톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라메톡시메틸화 벤조구아나민, 모노프로폭시메틸화 벤조구아나민, 다이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 트라이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 테트라프로폭시메틸화 벤조구아나민, 모노뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 다이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라뷰톡시메틸화 벤조구아나민 등을 들 수 있다.

다.

- [0724] 그 외에, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물로서는, 방향환(바람직하게는 벤젠환)에 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 직접 결합한 화합물도 적합하게 이용된다.
- [0725] 이와 같은 화합물의 구체예로서는, 벤젠다이메탄올, 비스(하이드록시메틸)크레졸, 비스(하이드록시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(하이드록시메틸)다이페닐에터, 비스(하이드록시메틸)벤조페논, 하이드록시메틸벤조산 하이드록시메틸페닐, 비스(하이드록시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(하이드록시메틸)바이페닐, 비스(메톡시메틸)벤젠, 비스(메톡시메틸)크레졸, 비스(메톡시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(메톡시메틸)다이페닐에터, 비스(메톡시메틸)벤조페논, 메톡시메틸벤조산 메톡시메틸페닐, 비스(메톡시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(메톡시메틸)바이페닐, 4,4',4''-에틸리덴트리스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀], 5,5'-[2,2,2- 트라이플루오로- 1-(트라이플루오로메틸)에틸리덴]비스[2- 하이드록시-1,3- 벤젠다이메탄올], 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이올 등을 들 수 있다.
- [0726] 다른 가교제로서는 시판품을 이용해도 되고, 적합한 시판품으로서는, 46DMOC, 46DMOEP(이상, 아사히 유키자이 고교사제), DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DMLBisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 혼슈 가가쿠 고교사제), 니카락(등록 상표, 이하 동일) MX-290, 니카락 MX-280, 니카락 MX-270, 니카락 MX-279, 니카락 MW-100LM, 니카락 MX-750LM(이상, 산와 케미컬사제) 등을 들 수 있다.
- [0727] 또, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 다른 가교제로서, 에폭시 화합물, 옥세테인 화합물, 및, 벤즈옥사진 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0728] [에폭시 화합물(에폭시기를 갖는 화합물)]
- [0729] 에폭시 화합물로서는, 1분자 중에 에폭시기를 2 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시기는, 200℃ 이하에서 가교 반응하며, 또한, 가교에서 유래하는 탈수 반응이 일어나지 않기 때문에 막수축이 일어나기 어렵다. 이 때문에, 에폭시 화합물을 함유하는 것은, 광경화성 수지 조성물의 저온 경화 및 휨의 억제에 효과적이다.
- [0730] 에폭시 화합물은, 폴리에틸렌옥사이드기를 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 보다 탄성률이 저하되고, 또 휨을 억제할 수 있다. 폴리에틸렌옥사이드기는, 에틸렌옥사이드의 반복 단위수가 2 이상인 것을 의미하고, 반복 단위수가 2~15인 것이 바람직하다.
- [0731] 에폭시 화합물의 예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지; 비스페놀 F형 에폭시 수지; 프로필렌글라이콜다이글리시딜에터, 네오펜틸글라이콜다이글리시딜에터, 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 뷰틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 헥사메틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 트라이메틸올프로펜트라이글리시딜에터 등의 알킬렌글라이콜형 에폭시 수지 또는 다가 알코올 탄화 수소형 에폭시 수지; 폴리프로필렌글라이콜다이글리시딜에터 등의 폴리알킬렌글라이콜형 에폭시 수지; 폴리메틸(글리시딜옥시프로필)실록세인 등의 에폭시기 함유 실리콘 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 구체적으로는, 에피클론(등록 상표) 850-S, 에피클론(등록 상표) HP-4032, 에피클론(등록 상표) HP-7200, 에피클론(등록 상표) HP-820, 에피클론(등록 상표) HP-4700, 에피클론(등록 상표) EXA-4710, 에피클론(등록 상표) HP-4770, 에피클론(등록 상표) EXA-859CRP, 에피클론(등록 상표) EXA-1514, 에피클론(등록 상표) EXA-4880, 에피클론(등록 상표) EXA-4850-150, 에피클론 EXA-4850-1000, 에피클론(등록 상표) EXA-4816, 에피클론(등록 상표) EXA-4822, 에피클론(등록 상표) EXA-830LVP, 에피클론(등록 상표) EXA-8183, 에피클론(등록 상표) EXA-8169, 에피클론(등록 상표) N-660, 에피클론(등록 상표) N-665-EXP-S, 에피클론(등록 상표) N-740, 리카레진(등록 상표) BEO-20E(이상 상품명, DIC(주)제), 리카레진(등록 상표) BEO-60E, 리카레진(등록 상표) HBE-100, 리카레진(등록 상표) DME-100, 리카레진(등록 상표) L-200(상품명, 신니혼 리카(주)), EP-4003S, EP-4000S, EP-4088S, EP-3950S(이상 상품명, (주)ADEKA제), 셀록사이드 2021P, 2081, 2000, 3000, EHPE3150, 에폴리드(등록 상표) GT400, 에폴리드(등록 상표) GT401, 에폴리드(등록 상표) PB4700, 에폴리드(등록 상표) PB3600, 셀비너스(등록 상표) B0134, B0177(이상 상품명, (주)다이셀제), NC-3000, NC-3000-L, NC-3000-H, NC-3000-FH-75M, NC-3100, CER-3000-L, NC-2000-L, XD-1000, NC-7000L, NC-7300L, EPPN-501H, EPPN-501HY, EPPN-502H, EOCN-1020, EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, CER-1020, EPPN-201, BREN-S, BREN-10S(이상 상품명, 닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0732] [옥세테인 화합물(옥세탄일기를 갖는 화합물)]

[0733] 옥세테인 화합물로서는, 1분자 중에 옥세테인환을 2개 이상 갖는 화합물, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세테인, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세탄일)메톡시]메틸}벤젠, 3-에틸-3-(2-에틸헥실메틸)옥세테인, 1,4-벤젠다이카복실산-비스[(3-에틸-3-옥세탄일)메틸]에스터 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 도아 고세이(주)제의 아론옥세테인 시리즈(예를 들면, OXT-121, OXT-221, OXT-191, OXT-223)를 적합하게 사용할 수 있으며, 이들은 단독으로, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.

[0734] [벤즈옥사진 화합물(벤즈옥사졸일기를 갖는 화합물)]

[0735] 벤즈옥사진 화합물은, 개환 부가 반응에서 유래하는 가교 반응 때문에, 경화 시에 탈가스가 발생하지 않고, 또한 열수축을 작게 하여 휨의 발생이 억제되는 점에서 바람직하다.

[0736] 벤즈옥사진 화합물의 바람직한 예로서는, B-a형 벤즈옥사진, B-m형 벤즈옥사진, P-d형 벤즈옥사진, F-a형 벤즈옥사진(이상, 상품명, 시코쿠 가세이 고교사제), 폴리하이드록시스타이렌 수지의 벤즈옥사진 부가물, 페놀 노블락형 다이하이드로벤즈옥사진 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하거나, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.

[0737] 다른 가교제의 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~15질량%인 것이 더 바람직하고, 1.0~10질량%인 것이 특히 바람직하다. 다른 가교제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 다른 가교제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

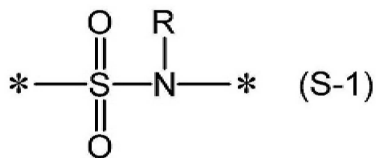
[0738] <설피논아마이드 구조를 갖는 화합물, 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물>

[0739] 얻어지는 경화막의 기재에 대한 밀착성을 향상시키는 관점에서는, 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 설피논아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0740] [설피논아마이드 구조를 갖는 화합물]

[0741] 설피논아마이드 구조란, 하기 식 (S-1)로 나타나는 구조이다.

[0742] [화학식 40]



[0743]

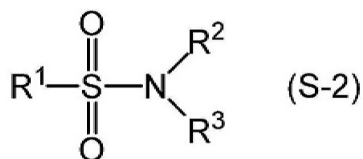
[0744] 식 (S-1) 중, R은 수소 원자 또는 유기기를 나타내며, R은 다른 구조와 결합하여 환 구조를 형성해도 되고, \*는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0745] 상기 R은, 하기 식 (S-2)에 있어서의 R<sup>2</sup>와 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0746] 설피논아마이드 구조를 갖는 화합물은, 설피논아마이드 구조를 2 이상 갖는 화합물이어도 되지만, 설피논아마이드 구조를 1개 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

[0747] 설피논아마이드 구조를 갖는 화합물은, 하기 식 (S-2)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0748] [화학식 41]



[0749]

[0750] 식 (S-2) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup> 중 2개

이상이 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 된다.

[0751]  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 1가의 유기기인 것이 바람직하다.

[0752]  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 의 예로서는, 수소 원자, 또는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알킬에터기, 알킬실릴기, 알콕실릴기, 아릴기, 아릴에터기, 카복시기, 카보닐기, 알릴기, 바이닐기, 복소환기, 혹은 이들을 2 이상 조합한 기 등을 들 수 있다.

[0753] 상기 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬기가 보다 바람직하다. 상기 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 아이소프로필기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.

[0754] 상기 사이클로알킬기로서는, 탄소수 5~10의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 6~10의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다. 상기 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0755] 상기 알콕시기로서는, 탄소수 1~10의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알콕시기가 보다 바람직하다. 상기 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 뷰톡시기 및 펜톡시기 등을 들 수 있다.

[0756] 상기 알콕실릴기로서는, 탄소수 1~10의 알콕실릴기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알콕실릴기가 보다 바람직하다. 상기 알콕실릴기로서는, 메톡실릴기, 에톡실릴기, 프로폭실릴기 및 뷰톡실릴기 등을 들 수 있다.

[0757] 상기 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6~12의 아릴기가 보다 바람직하다. 상기 아릴기는, 알킬기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 및 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0758] 상기 복소환기로서는, 트리아졸환, 피롤환, 피란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페리딘, 피페라진환, 모폴린환, 다이하이드로피란환, 테트라하이드로피란기, 트리아진환 등의 복소환 구조로부터 수소 원자를 1개 제거한 기 등을 들 수 있다.

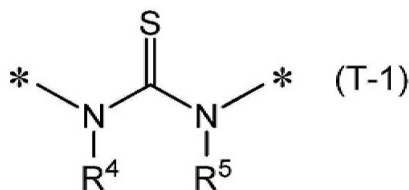
[0759] 이들 중에서도,  $R^1$ 이 아릴기이며, 또한,  $R^2$  및  $R^3$ 이 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기인 화합물이 바람직하다.

[0760] 설펜아마이드 구조를 갖는 화합물의 예로서는, 벤젠설펜아마이드, 다이메틸벤젠설펜아마이드, N-뷰틸벤젠설펜아마이드, 설펜일아마이드, o-톨루엔설펜아마이드, p-톨루엔설펜아마이드, 하이드록시나프탈렌설펜아마이드, 나프탈렌-1-설펜아마이드, 나프탈렌-2-설펜아마이드, m-나이트로벤젠설펜아마이드, p-클로로벤젠설펜아마이드, 메테인설펜아마이드, N,N-다이메틸메테인설펜아마이드, N,N-다이메틸에테인설펜아마이드, N,N-다이에틸메테인설펜아마이드, N-메톡시메테인설펜아마이드, N-도데실메테인설펜아마이드, N-사이클로헥실-1-뷰테인설펜아마이드, 2-아미노에테인설펜아마이드 등을 들 수 있다.

[0761] [싸이오유레아 구조를 갖는 화합물]

[0762] 싸이오유레아 구조란, 하기 식 (T-1)로 나타나는 구조이다.

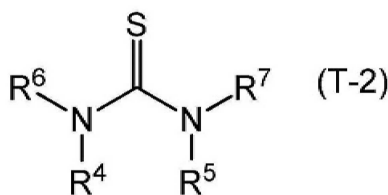
[0763] [화학식 42]



[0764]

[0765] 식 (T-1) 중,  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고,  $R^4$  및  $R^5$ 는 결합하여 환 구조를 형성해도 되며,  $R^4$ 는 \*가 결합하는 다른 구조와 결합하여 환 구조를 형성해도 되고,  $R^5$ 는 \*가 결합하는 다른 구조와 결합하여 환 구조를 형성해도 되며, \*는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

- [0766]  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자인 것이 바람직하다.
- [0767]  $R^4$  및  $R^5$ 의 예로서는, 수소 원자, 또는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알킬에터기, 알킬실릴기, 알콕시실릴기, 아릴기, 아릴에터기, 카복시기, 카보닐기, 알릴기, 바이닐기, 복소환기, 혹은, 이들을 2 이상 조합한 기 등을 들 수 있다.
- [0768] 상기 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬기가 보다 바람직하다. 상기 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 아이소프로필기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.
- [0769] 상기 사이클로알킬기로서는, 탄소수 5~10의 사이클로알킬기가 바람직하고, 탄소수 6~10의 사이클로알킬기가 보다 바람직하다. 상기 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.
- [0770] 상기 알콕시기로서는, 탄소수 1~10의 알콕시기가 바람직하고, 탄소수 1~5의 알콕시기가 보다 바람직하다. 상기 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 뷰톡시기 및 펜톡시기 등을 들 수 있다.
- [0771] 상기 알콕시실릴기로서는, 탄소수 1~10의 알콕시실릴기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알콕시실릴기가 보다 바람직하다. 상기 알콕시실릴기로서는, 메톡시실릴기, 에톡시실릴기, 프로폭시실릴기 및 뷰톡시실릴기 등을 들 수 있다.
- [0772] 상기 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 탄소수 6~12의 아릴기가 보다 바람직하다. 상기 아릴기는, 알킬기 등의 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 아릴기로서는, 페닐기, 톨릴기, 자일릴기 및 나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0773] 상기 복소환기로서는, 트리아졸환, 피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페리딘, 피페라진환, 모폴린환, 다이하이드로피란환, 테트라하이드로피란기, 트리아진환 등의 복소환 구조로부터 수소 원자를 1개 제거한 기 등을 들 수 있다.
- [0774] 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물은, 싸이오유레아 구조를 2 이상 갖는 화합물이어도 되지만, 싸이오유레아 구조를 1개 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0775] 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물은, 하기 식 (T-2)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0776] [화학식 43]



- [0777]
- [0778] 식 (T-2) 중,  $R^4$ ~ $R^7$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고,  $R^4$ ~ $R^7$  중 적어도 2개는 서로 결합하여 환 구조를 형성하고 있어도 된다.
- [0779] 식 (T-2) 중,  $R^4$  및  $R^5$ 는 식 (T-1) 중의  $R^4$  및  $R^5$ 와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0780] 식 (T-2) 중,  $R^6$  및  $R^7$ 은 각각 독립적으로, 1가의 유기기인 것이 바람직하다.
- [0781] 식 (T-2) 중,  $R^6$  및  $R^7$ 에 있어서의 1가의 유기기의 바람직한 양태는, 식 (T-1) 중의  $R^4$  및  $R^5$ 에 있어서의 1가의 유기기의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0782] 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물의 예로서는, N-아세틸싸이오유레아, N-알릴싸이오유레아, N-알릴-N'-(2-하이드록시에틸)싸이오유레아, 1-아다만틸싸이오유레아, N-벤조일싸이오유레아, N,N'-다이페닐싸이오유레아, 1-벤질-페닐싸이오유레아, 1,3-다이뷰틸싸이오유레아, 1,3-다이아이소프로필싸이오유레아, 1,3-다이사이클로헥실싸이오유레아, 1-(3-(트라이메톡시실릴)프로필)-3-메틸싸이오유레아, 트라이메틸싸이오유레아, 테트라메틸싸이오유

레아, N,N-다이페닐싸이오유레아, 에틸렌싸이오유레아(2-이미다졸린싸이온), 카비마졸, 1,3-다이메틸-2-싸이오하이단토인 등을 들 수 있다.

[0783] [함유량]

[0784] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전체 질량에 대한, 설펜아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물의 합계 함유량은, 0.05~10질량%인 것이 바람직하고, 0.1~5질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.2~3질량%인 것이 더 바람직하다.

[0785] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 설펜아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을, 1종만 포함해도 되고, 2종 이상을 포함해도 된다. 1종만 포함하는 경우에는 그 화합물의 함유량이, 2종 이상을 포함하는 경우에는 그 합계량이, 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0786] <마이그레이션 억제제>

[0787] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 마이그레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이그레이션 억제제를 포함함으로써, 금속층(금속 배선) 유래의 금속 이온이 광경화성층 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제 가능해진다.

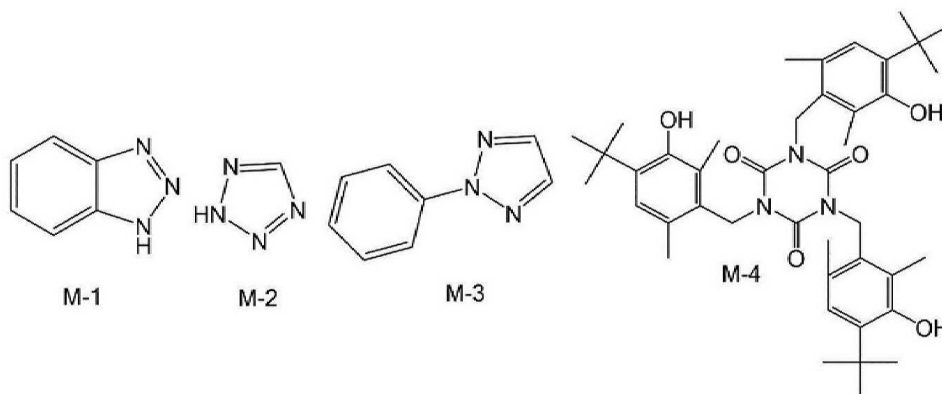
[0788] 마이그레이션 억제제로서는, 특별히 제한은 없지만, 복소환(피롤환, 푸란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환, 2H-피란환 및 6H-피란환, 트리아진환)을 갖는 화합물, 싸이오 요소류 및 설펜일기를 갖는 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 1,2,4-트리아자졸, 벤조트리아자졸, 5-메틸벤조트리아자졸, 4-메틸벤조트리아자졸 등의 트리아자졸계 화합물, 1H-테트라졸, 5-페닐테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0789] 또는 할로젠 이온 등의 음이온을 포착하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다.

[0790] 그 외의 마이그레이션 억제제로서는, 일본 공개특허공보 2013-015701호의 단락 0094에 기재된 방청제, 일본 공개특허공보 2009-283711호의 단락 0073~0076에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-059656호의 단락 0052에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-194520호의 단락 0114, 0116 및 0118에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0166에 기재된 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0791] 마이그레이션 억제제의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0792] [화학식 44]



[0793]

[0794] 광경화성 수지 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~5.0질량%인 것이 바람직하고, 0.05~2.0질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%인 것이 더 바람직하다.

[0795] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

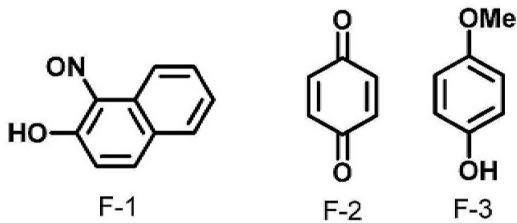
[0796] <중합 금지제>

[0797] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0798] 중합 금지제로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, o-메톡시페놀, p-메톡시페놀, 다이-tert-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, p-tert-부틸카테콜, 1,4-벤조퀴논, 다이페닐-p-벤조퀴논, 4,4'-싸이오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), N-나이트로소-N-페닐하이드록시아민알루미늄염, 페노싸이아진, N-나이트로소다이페닐아민, N-페닐나프틸아민, 에틸렌다이아민 사아세트산, 1,2-사이클로헥세인다이아민 사아세트산, 글라이콜에터다이아민 사아세트산, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 5-나이트로소-8-하이드록시퀴놀린, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-나이트로소-1-나프톨, 2-나이트로소-5-(N-에틸-N-설포프로필아미노)페놀, N-나이트로소페닐하이드록시아민 제1 세륨염, N-나이트로소-N-(1-나프틸)하이드록시아민암모늄염, 비스(4-하이드록시-3,5-tert-부틸)페닐메테인, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트라이온, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 1-옥실 프리 라디칼, 페노싸이아진, 1,1-다이페닐-2-피크릴하이드라질, 다이부틸다이싸이오카바네이트 구리(II), 나이트로벤젠, N-나이트로소-N-페닐하이드록실아민알루미늄염, N-나이트로소-N-페닐하이드록실아민암모늄염 등이 적합하게 이용된다. 또, 일본 공개특허공보 2015-127817호의 단락 0060에 기재된 중합 금지제, 및, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0031~0046에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0799] 또, 하기 화합물을 이용할 수 있다(Me는 메틸기이다).

[0800] [화학식 45]



[0801]

[0802] 본 발명의 광경화성 수지 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 예를 들면 0.01~20.0질량%인 양태를 들 수 있으며, 0.01~5질량%인 것이 바람직하고, 0.02~3질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.05~2.5질량%인 것이 더 바람직하다. 또, 광경화성 수지 조성물의 보존 안정성이 요구되는 경우에는 0.02~15.0질량%인 양태도 바람직하게 들 수 있고, 그 경우에 보다 바람직하게는 0.05~10.0질량%이다.

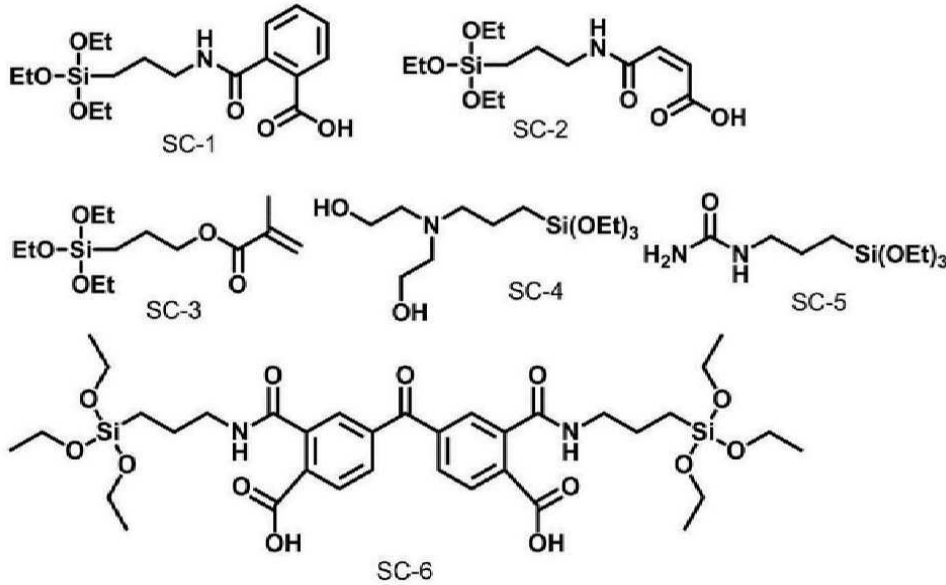
[0803] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0804] <금속 접착성 개량제>

[0805] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키기 위한 금속 접착성 개량제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제로서는, 실레인 커플링제, 알루미늄계 접착 조제(助劑), 타이타늄계 접착 조제, 설펜아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물, 인산 유도체 화합물, β-케토에스터 화합물, 아미노 화합물 등을 들 수 있다.

[0806] 실레인 커플링제의 예로서는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0167에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191002호의 단락 0062~0073에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2011/080992호의 단락 0063~0071에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191252호의 단락 0060~0061에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-041264호의 단락 0045~0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2014/097594호의 단락 0055에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2011-128358호의 단락 0050~0058에 기재된 바와 같이 상이한 2종 이상의 실레인 커플링제를 이용하는 것도 바람직하다. 또, 실레인 커플링제는, 하기 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이하의 식 중, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0807] [화학식 46]



[0808]

[0809] 다른 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시 사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, p-스타이릴트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-뷰틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 트리스-(트라이메톡시실릴프로필)아 이소시아나이드, 3-유레이도프로필트라이알콕시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이메톡시실레인, 3-머캅토프로 필트라이메톡시실레인, 3-아이소시아나이드프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수 물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0810] [알루미늄계 접착 조제]

[0811] 알루미늄계 접착 조제로서는, 예를 들면, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세탈아세토 네이트), 에틸아세토아세테이트알루미늄다이아이소프로필레이트 등을 들 수 있다.

[0812] 또, 금속 접착성 개량제로서는, 일본 공개특허공보 2014-186186호의 단락 0046~0049에 기재된 화합물, 일본 공 개특허공보 2013-072935호의 단락 0032~0043에 기재된 설파이드계 화합물을 이용할 수도 있다.

[0813] 금속 접착성 개량제의 함유량은 특정 수치 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~30질량부이고, 보다 바람직하 게는 0.5~15질량부의 범위이며, 더 바람직하게는 0.5~5질량부의 범위이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 경화 공정 후의 경화막과 금속층의 접착성이 양호해지고, 상기 상한값 이하로 함으로써 경화 공정 후의 경화막의 내 열성, 기계 특성이 양호해진다. 금속 접착성 개량제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 2종 이상 이용 하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0814] <그 외의 첨가제>

[0815] 본 발명의 광경화성 수치 조성물은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 필요에 따라, 각종 첨가물, 예를 들 면, N-페닐다이에탄올아민 등의 증감제, 계면활성제, 연쇄 이동제, 고급 지방산 유도체, 무기 입자, 경화제, 경 화 촉매, 충전제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등을 배합할 수 있다. 이들 첨가제를 배합하는 경 우, 그 합계 배합량은 광경화성 수치 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0816] [계면활성제]

[0817] 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 탄화 수소계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제는 비이온형 계면활성제여도 되고, 양이온형 계면활성제여도 되며, 음이온형 계면활

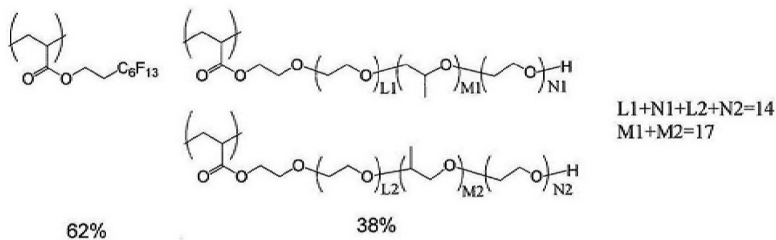
성제여도 된다.

[0818] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 계면활성제를 함유시킴으로써, 도포액으로서 조제했을 때의 액특성(특히, 유동성)이 보다 향상되어, 도포 두께의 균일성이나 액 절감성을 보다 개선할 수 있다. 즉, 계면활성제를 함유하는 조성물을 적용한 도포액을 이용하여 막 형성하는 경우에 있어서는, 피도포면과 도포액과의 계면 장력이 저하되어, 피도포면에 대한 젖음성이 개선되고, 피도포면에 대한 도포성이 향상된다. 이 때문에, 두께 편차가 작은 균일 두께의 막 형성을 보다 적합하게 행할 수 있다.

[0819] 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면, 메가팍 F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동 R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F554, 동 F780, RS-72-K(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431, 동 FC171, 노백 FC4430, 동 FC4432(이상, 3M 재팬(주)제), 서프론 S-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S393, 동 KH-40(이상, 아사히 글라스(주)제), PF636, PF656, PF6320, PF6520, PF7002(OMNOVA사제) 등을 들 수 있다. 불소계 계면활성제는, 일본 공개특허공보 2015-117327호의 단락 0015~0158에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-132503호의 단락 0117~0132에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다. 불소계 계면활성제로서 블록 폴리머를 이용할 수도 있으며, 구체예로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2011-89090호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0820] 불소계 계면활성제는, 불소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위와, 알킬렌옥시기(바람직하게는 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기)를 2 이상(바람직하게는 5 이상) 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 함불소 고분자 화합물도 바람직하게 이용할 수 있으며, 하기 화합물도 본 발명에서 이용되는 불소계 계면활성제로서 예시된다.

[0821] [화학식 47]



[0822]

[0823] 상기의 화합물의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 3,000~50,000이며, 예를 들면, 14,000이다.

[0824] 불소계 계면활성제는, 에틸렌성 불포화기를 측쇄에 갖는 함불소 중합체를 불소계 계면활성제로서 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-164965호의 단락 0050~0090 및 단락 0289~0295에 기재된 화합물, 예를 들면 DIC(주)제의 메가팍 RS-101, RS-102, RS-718K 등을 들 수 있다.

[0825] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은, 3~40질량%가 적합하며, 보다 바람직하게는 5~30질량%이고, 특히 바람직하게는 7~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는, 도포막의 두께의 균일성이나 액 절감성의 점에서 효과적이며, 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.

[0826] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면, 도레이 실리콘 DC3PA, 도레이 실리콘 SH7PA, 도레이 실리콘 DC11PA, 도레이 실리콘 SH21PA, 도레이 실리콘 SH28PA, 도레이 실리콘 SH29PA, 도레이 실리콘 SH30PA, 도레이 실리콘 SH8400(이상, 도레이·다우 코닝(주)제), TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4460, TSF-4452(이상, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사제), KP341, KF6001, KF6002(이상, 신에쓰 실리콘(주)제), BYK307, BYK323, BYK330(이상, 빅케미(주)제) 등을 들 수 있다.

[0827] 탄화 수소계 계면활성제로서는, 예를 들면, 파이오닌 A-76, 뉴카르겐 FS-3 PG, 파이오닌 B-709, 파이오닌 B-811-N, 파이오닌 D-1004, 파이오닌 D-3104, 파이오닌 D-3605, 파이오닌 D-6112, 파이오닌 D-2104-D, 파이오닌 D-212, 파이오닌 D-931, 파이오닌 D-941, 파이오닌 D-951, 파이오닌 E-5310, 파이오닌 P-1050-B, 파이오닌 P-1028-P, 파이오닌 P-4050-T 등(이상, 다케모토 유시사제), 등을 들 수 있다.

[0828] 비이온형 계면활성제로서는, 글리세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세롤에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리옥시에틸렌글라이콜다이라우레이트, 폴리옥시에틸렌글라이콜다이스테아레이트, 소비탄 지방산 에스터, 플루로닉

L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2(BASF사제), 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1(BASF사제), 솔스퍼스 20000(니혼 루브리콜(주)제), NCW-101, NCW-1001, NCW-1002(와코 준야쿠 고교(주)제), 파이오닌 D-6112, D-6112-W, D-6315(다케모토 유시(주)제), 올핀 E1010, 서피놀 104, 400, 440(닛신 가가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0829] 양이온형 계면활성제로서 구체적으로는, 오가노실록세인 폴리머 KP341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제), (메트)아크릴산계 (공)중합체 폴리플로 No. 75, No. 77, No. 90, No. 95(교에이샤 가가쿠(주)제), W001(유쇼(주)제) 등을 들 수 있다.

[0830] 음이온형 계면활성제로서 구체적으로는, W004, W005, W017(유쇼(주)제), 산벳 BL(산요 가세이(주)제) 등을 들 수 있다.

[0831] 계면활성제는, 1종만을 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합해도 된다.

[0832] 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.001~2.0질량%가 바람직하고, 0.005~1.0질량%가 보다 바람직하다.

[0833] [증감제]

[0834] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 증감제를 포함하고 있어도 된다. 증감제는, 특정 활성 방사선을 흡수하여 전자 여기 상태가 된다. 전자 여기 상태가 된 증감제는, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제 등과 접촉하여, 전자 이동, 에너지 이동, 발열 등의 작용이 발생한다. 이로써, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제는 화학 변화를 일으켜 분해되어, 라디칼, 산 또는 염기를 생성한다.

[0835] 증감제로서는, N-페닐다이에탄올아민 등의 증감제를 들 수 있다. 그 밖에는, 벤조페논계, 미힐러케톤계, 쿠마린계, 피라졸아조계, 아닐리노아조계, 트라이페닐메테인계, 안트라퀴논계, 안트라센계, 안트라피리돈계, 벤질리덴계, 옥소놀계, 피라졸로트리아아졸아조계, 피리돈아조계, 사이아닌계, 페노싸이아진계, 피롤로피라졸아조메타인계, 잔텐계, 프탈로사이아닌계, 벤조피란계, 인디고계 등의 화합물을 사용할 수 있다.

[0836] 예를 들면, 미힐러케톤, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로펜테인, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로헥산온, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)-4-메틸사이클로헥산온, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼콘, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼콘, p-다이에틸아미노신남일리덴인단온, p-다이에틸아미노벤질리덴인단온, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)-벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)아이소나프토싸이아졸, 1,3-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)아세톤, 1,3-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)아세톤, 3,3'-카보닐-비스(7-다이에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-메톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린(7-다이에틸아미노)쿠마린-3-카복실산 에틸, N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐다이에탄올아민, N-p-톨릴다이에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모폴리노벤조페논, 다이에틸아미노벤조산 아이소아밀, 다이에틸아미노벤조산 아이소아밀, 2-머캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 2-머캅토벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노스타이릴)벤즈옥사졸, 2-(p-다이에틸아미노스타이릴)벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노스타이릴)나프토(1,2-d)싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노벤조일)스타이렌, 다이페닐아세트아마이드, 벤즈아닐라이드, N-메틸아세트아닐라이드, 3',4'-다이에틸아세트아닐라이드 등을 들 수 있다.

[0837] 또, 증감제로서는, 증감 색소를 이용해도 된다.

[0838] 증감 색소의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0161~0163의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0839] 본 발명의 광경화성 수지 조성물이 증감제를 포함하는 경우, 증감제의 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.1~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~10질량%인 것이 더 바람직하다. 증감제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0840] [연쇄 이동제]

[0841] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3판(고분자 학회 편, 2005년) 683-684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 분자 내에 -S-S-, -SO<sub>2</sub>-S-, -N-O-, SH, PH, SiH, 및 GeH를 갖는 화합물군, RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain

Transfer) 중합에 이용되는 싸이오카보닐싸이오기를 갖는 다이싸이오벤조에이트, 트라이싸이오카보네이트, 다이싸이오카바메이트, 잔테이트 화합물 등이 이용된다. 이들은, 저활성의 라디칼에 수소를 공여하여, 라디칼을 생성하거나, 혹은, 산화된 후, 탈프로톤함으로써 라디칼을 생성할 수 있다. 특히, 싸이올 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0842] 또, 연쇄 이동제는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0152~0153에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0843] 본 발명의 광경화성 수지 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부가 바람직하고, 1~10질량부가 보다 바람직하며, 1~5질량부가 더 바람직하다. 연쇄 이동제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 연쇄 이동제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0844] [고급 지방산 유도체]

[0845] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 산소에 기인하는 중합 저해를 방지하기 위하여, 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체를 첨가하여, 도포 후의 건조의 과정에서 광경화성 수지 조성물의 표면에 편재시켜도 된다.

[0846] 또, 고급 지방산 유도체는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0155에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0847] 본 발명의 광경화성 수지 조성물이 고급 지방산 유도체를 갖는 경우, 고급 지방산 유도체의 함유량은, 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~10질량%인 것이 바람직하다. 고급 지방산 유도체는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 고급 지방산 유도체가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0848] [열중합 개시제]

[0849] 본 발명의 수지 조성물은, 열중합 개시제를 포함해도 되고, 특히 열라디칼 중합 개시제를 포함해도 된다. 열라디칼 중합 개시제는, 열의 에너지에 의하여 라디칼을 발생하여, 중합성을 갖는 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다. 열라디칼 중합 개시제를 첨가함으로써 수지 및 중합성 화합물의 중합 반응을 진행시킬 수도 있으므로, 보다 내용제성을 향상시킬 수 있다.

[0850] 열라디칼 중합 개시제로서, 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2008-063554호의 단락 0074-0118에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있다.

[0851] 열중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량% 이다. 열중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 열중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0852] [무기 입자]

[0853] 본 발명의 수지 조성물은, 무기 미립자를 포함해도 된다. 무기 입자로서, 구체적으로는, 탄산 칼슘, 인산 칼슘, 실리카, 카올린, 텔크, 이산화 타이타늄, 알루미늄, 황산 바륨, 불화 칼슘, 불화 리튬, 제올라이트, 황화 몰리브데넘, 유리 등을 포함할 수 있다.

[0854] 상기 무기 입자의 평균 입자경로서는, 0.01~2.0 $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.02~1.5 $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, 0.03~1.0 $\mu\text{m}$ 가 더 바람직하고, 0.04~0.5 $\mu\text{m}$ 가 특히 바람직하다.

[0855] 상기 무기 입자의 평균 입자경을 다량으로 함유시킴으로써, 상기 경화막의 기계 특성이 열화되는 경우가 있다. 또, 상기 무기 입자의 평균 입자경이 2.0 $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 노광광의 산란에 의하여 해상도가 저하되는 경우가 있다.

[0856] [자외선 흡수제]

[0857] 본 발명의 조성물은, 자외선 흡수제를 포함하고 있어도 된다. 자외선 흡수제로서는, 살리실레이트계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 치환 아크릴로나이트릴계, 트리아진계 등의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.

[0858] 살리실레이트계 자외선 흡수제의 예로서는, 페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트, p-t-뷰틸페닐살리실레이트 등을 들 수 있으며, 벤조페논계 자외선 흡수제의 예로서는, 2,2'-다이하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페

논, 2,4-다이하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논 등을 들 수 있다. 또, 벤조트리아아졸계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-아밀-5'-아이소부틸페닐)-5-클로로벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소부틸-5'-프로필페닐)-5-클로로벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-부틸페닐)벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸)페닐]벤조트리아아졸 등을 들 수 있다.

[0859] 치환 아크릴로나이트릴계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-시아아노-3,3-다이페닐아크릴산 에틸, 2-시아아노-3,3-다이페닐아크릴산 2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 또한, 트리아아진계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아아진, 2-[4-[(2-하이드록시-3-트라이데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아아진, 2-(2,4-다이하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아아진 등의 모노(하이드록시페닐)트리아아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-프로필옥시페닐)-6-(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아아진 등의 비스(하이드록시페닐)트리아아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-부톡시페닐)-6-(2,4-다이부톡시페닐)-1,3,5-트리아아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-부톡시-2-하이드록시프로필옥시)페닐]-1,3,5-트리아아진 등의 트리스(하이드록시페닐)트리아아진 화합물 등을 들 수 있다.

[0860] 본 발명에 있어서는, 상기 각종 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0861] 본 발명의 조성물은, 자외선 흡수제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 자외선 흡수제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.001질량% 이상 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이상 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0862] [유기 타이타늄 화합물]

[0863] 본 실시형태의 수지 조성물은, 유기 타이타늄 화합물을 함유해도 된다. 수지 조성물이 유기 타이타늄 화합물을 함유함으로써, 저온에서 경화한 경우이더라도 내약품성이 우수한 수지층을 형성할 수 있다.

[0864] 사용 가능한 유기 타이타늄 화합물로서는, 타이타늄 원자에 유기기가 공유 결합 또는 이온 결합을 개재하여 결합하고 있는 것을 들 수 있다.

[0865] 유기 타이타늄 화합물의 구체예를, 이하의 I)~VII)에 나타낸다:

[0866] I) 타이타늄킬레이트 화합물: 그중에서도, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 보존 안정성이 양호하여, 양호한 경화 패턴이 얻어지는 점에서, 알콕시기를 2개 이상 갖는 타이타늄킬레이트 화합물이 보다 바람직하다. 구체적인 예는, 타이타늄비스(트라이에탄올아민)다이아이소프로폭사이드, 타이타늄다이(n-부톡사이드)비스(2,4-펜테인 다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(2,4-펜테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(테트라메틸헵테인다이오네이트), 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트) 등이다.

[0867] II) 테트라알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라(n-부톡사이드), 타이타늄테트라에톡사이드, 타이타늄테트라(2-에틸헥소옥사이드), 타이타늄테트라아이소부톡사이드, 타이타늄테트라아이소프로폭사이드, 타이타늄테트라메톡사이드, 타이타늄테트라메톡시프로폭사이드, 타이타늄테트라메틸페녹사이드, 타이타늄테트라(n-노닐옥사이드), 타이타늄테트라(n-프로폭사이드), 타이타늄테트라스테아릴옥사이드, 타이타늄테트라키스[비스{2,2-(아릴옥시메틸)부톡사이드}] 등이다.

[0868] III) 타이타노센 화합물: 예를 들면, 펜타메틸사이클로펜타다이엔일타이타늄트라이메톡사이드, 비스( $n_5$ -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로페닐)타이타늄, 비스( $n_5$ -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄 등이다.

[0869] IV) 모노알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄트리스(다이옥틸포스페이트)아이소프로폭사이드, 타이타늄트리스(도데실벤젠설포네이트)아이소프로폭사이드 등이다.

[0870] V) 타이타늄옥사이드 화합물: 예를 들면, 타이타늄옥사이드비스(펜테인다이오네이트), 타이타늄옥사이드비스(테

트라메틸헵테인다이오네이트), 프탈로사이아닌타이타늄옥사이드 등이다.

[0871] VI) 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 등이다.

[0872] VII) 타이타네이트 커플링제: 예를 들면, 아이소프로필트라이도데실벤젠설포닐타이타네이트 등이다.

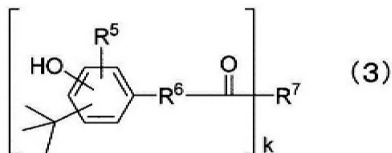
[0873] 그중에서도, 유기 타이타늄 화합물로서는, 상기 I) 타이타늄킬레이트 화합물, II) 테트라알콕시타이타늄 화합물, 및 III) 타이타노센 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이, 보다 양호한 내약품성을 나타낸다는 관점에서 바람직하다. 특히, 타이타늄다이아이소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트), 타이타늄테트라(n-부톡사이드), 및 비스( $n_5$ -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄이 바람직하다.

[0874] 유기 타이타늄 화합물을 배합하는 경우, 그 배합량은, 환화 수지의 전구체 100질량부에 대하여, 0.05~10질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2질량부이다. 배합량이 0.05질량부 이상인 경우, 얻어지는 경화 패턴에 양호한 내열성 및 내약품성이 발현하고, 한편 10질량부 이하인 경우, 조성물의 보존 안정성이 우수하다.

[0875] [산화 방지제]

[0876] 본 발명의 조성물은, 산화 방지제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서 산화 방지제를 함유함으로써, 경화 후의 막의 신도 특성이나, 금속 재료와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 산화 방지제로서는, 페놀 화합물, 아인산 에스터 화합물, 싸이오에터 화합물 등을 들 수 있다. 페놀 화합물로서는, 페놀계 산화 방지제로서 알려진 임의의 페놀 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 페놀 화합물로서는, 힌더드 페놀 화합물을 들 수 있다. 페놀성 하이드록시기에 인접하는 부위(오쏘위)에 치환기를 갖는 화합물이 바람직하다. 상술한 치환기로서는 탄소수 1~22의 치환 또는 무치환의 알킬기가 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 동일 분자 내에 페놀기와 아인산 에스터기를 갖는 화합물도 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 인계 산화 방지제도 적합하게 사용할 수 있다. 인계 산화 방지제로서는 트리스[2-[[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-다이메틸에틸)다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-6-일]옥시]에틸]아민, 트리스[2-[[[4,6,9,11-테트라-tert-부틸다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-2-일]옥시]에틸]아민, 아인산 에틸비스(2,4-다이-tert-부틸-6-메틸페닐) 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 시판품으로서, 예를 들면, 아데카 스타브 AO-20, 아데카 스타브 AO-30, 아데카 스타브 AO-40, 아데카 스타브 AO-50, 아데카 스타브 AO-50F, 아데카 스타브 AO-60, 아데카 스타브 AO-60G, 아데카 스타브 AO-80, 아데카 스타브 AO-330(이상, (주)ADEKA제) 등을 들 수 있다. 또, 산화 방지제는, 일본 특허공보 제6268967호의 단락 번호 0023~0048에 기재된 화합물을 사용할 수도 있다. 또, 본 발명의 조성물은, 필요에 따라, 잠재 산화 방지제를 함유해도 된다. 잠재 산화 방지제로서는, 산화 방지제로서 기능하는 부위가 보호기로 보호된 화합물로서, 100~250℃에서 가열하거나, 또는 산/염기 촉매 존재하에서 80~200℃에서 가열함으로써 보호기가 탈리되어 산화 방지제로서 기능하는 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제로서는, 국제 공개공보 제2014/021023호, 국제 공개공보 제2017/030005호, 일본 공개특허공보 2017-008219호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제의 시판품으로서, 아데카 아클즈 GPA-5001((주)ADEKA제) 등을 들 수 있다. 바람직한 산화 방지제의 예로서는, 2,2-싸이오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-다이-t-부틸페놀 및 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0877] [화학식 48]



[0878] 일반식 (3) 중, R<sup>5</sup>는 수소 원자 또는 탄소수 2 이상의 알킬기를 나타내고, R<sup>6</sup>은 탄소수 2 이상의 알킬렌기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은, 탄소수 2 이상의 알킬렌기, O 원자, 및 N 원자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 1~4가의 유기기를 나타낸다. k는 1~4의 정수를 나타낸다.

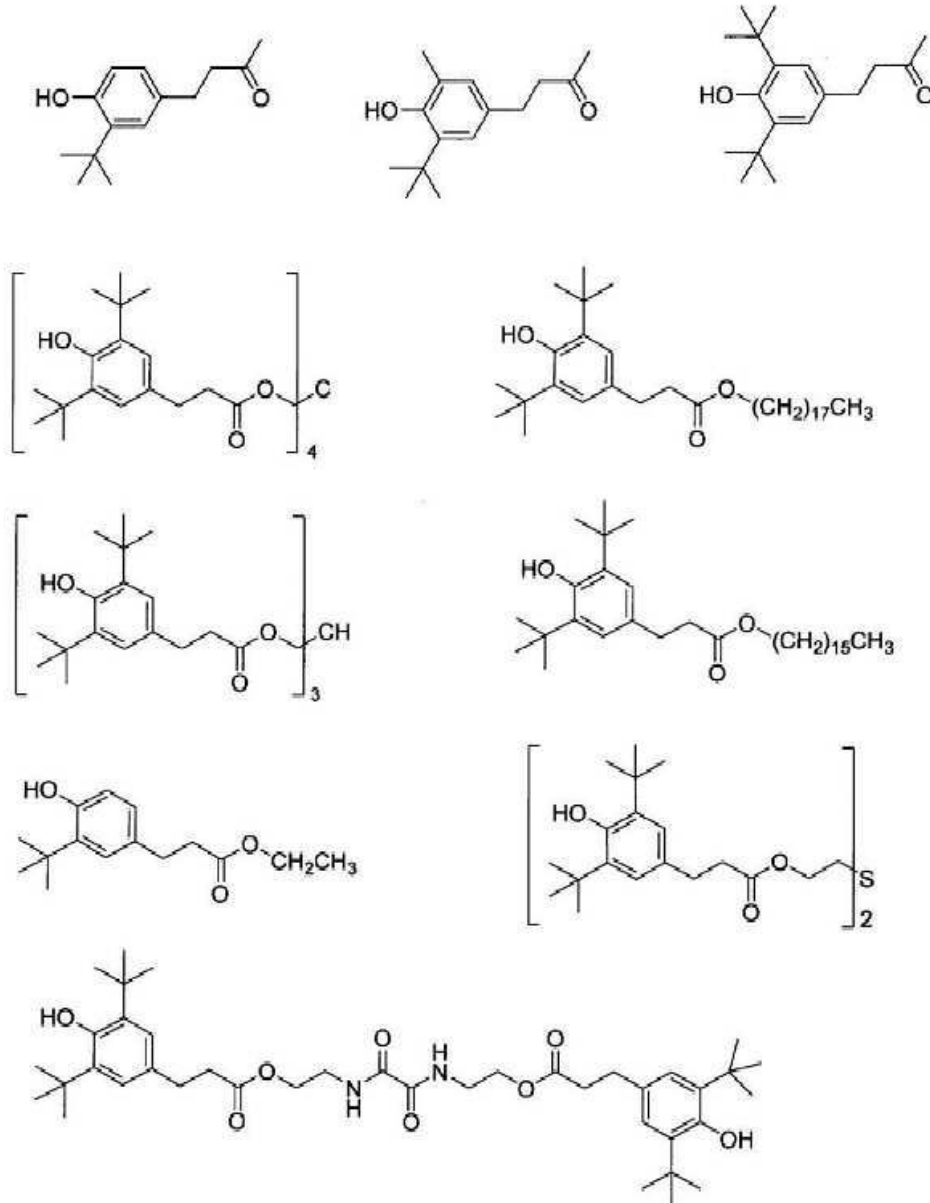
[0880] 일반식 (3)으로 나타나는 화합물은, 수지의 지방족기나 페놀성 수산기의 산화 열화를 억제한다. 또, 금속 재료에 대한 방청 작용에 의하여, 금속 산화를 억제할 수 있다.

[0881] 수지와 금속 재료에 동시에 작용할 수 있기 때문에, k는 2~4의 정수가 보다 바람직하다. R<sup>7</sup>로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알킬에터기, 알킬실릴기, 알콕실릴기, 아릴기, 아릴에터기, 카복실기, 카보닐기, 알

릴기, 바이닐기, 복소환기, -O-, -NH-, -NHNH-, 그들을 조합한 것 등을 들 수 있으며, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 이 중에서도, 현상액에 대한 용해성이나 금속 밀착성의 점에서, 알킬에터, -NH-를 갖는 것이 바람직하고, 수지와와의 상호 작용과 금속 착체 형성에 의한 금속 밀착성의 점에서 -NH-가 보다 바람직하다.

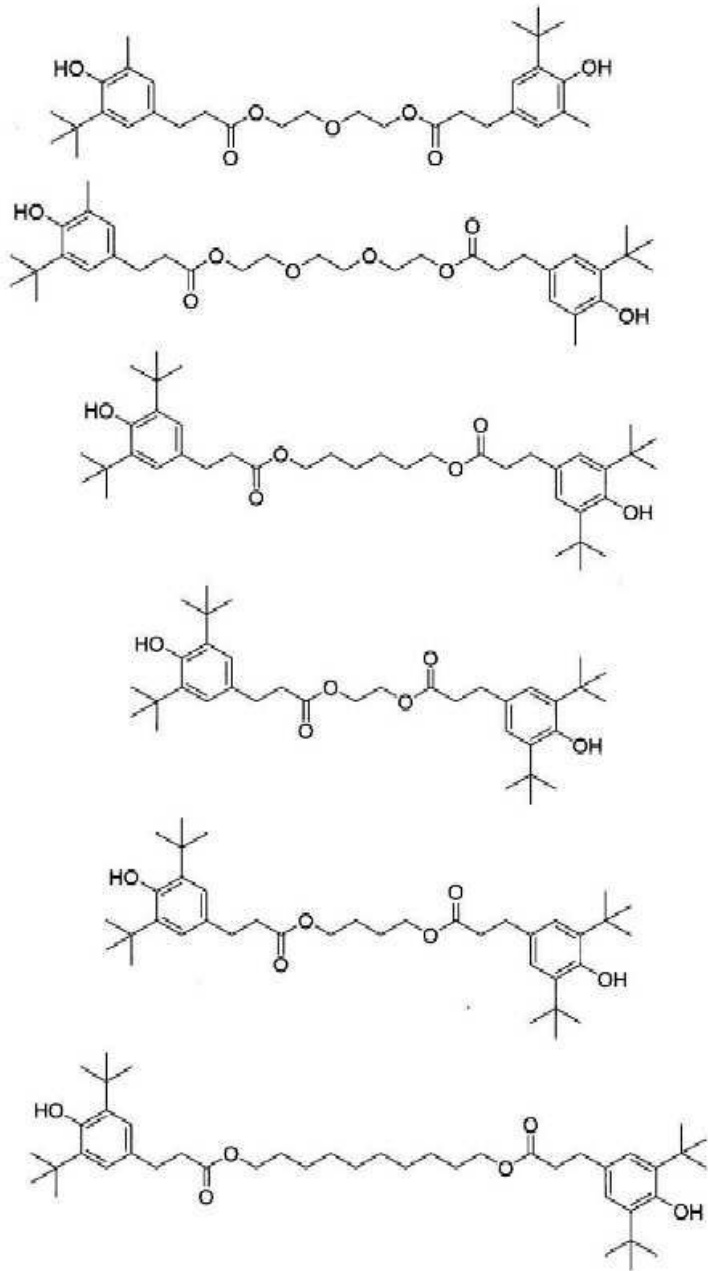
[0882] 하기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물은, 예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 하기 구조에 한정되지 않는다.

[0883] [화학식 49]



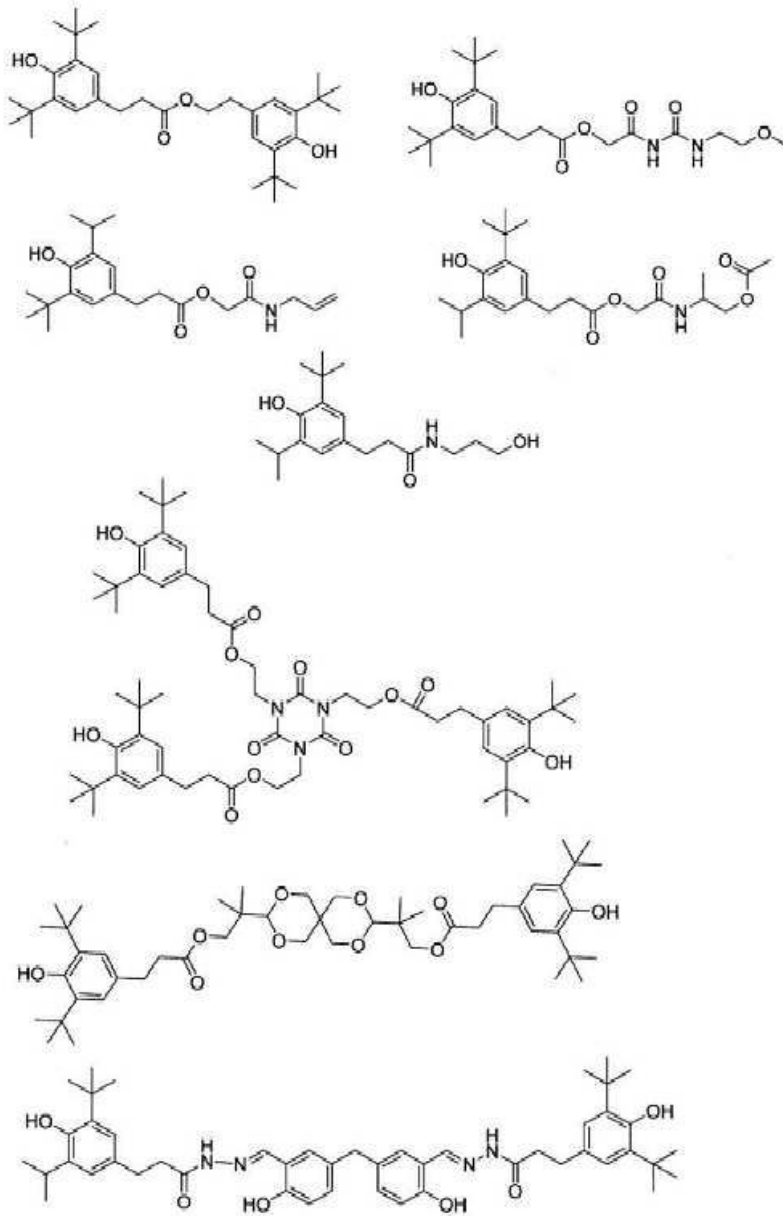
[0884]

[0885] [화학식 50]



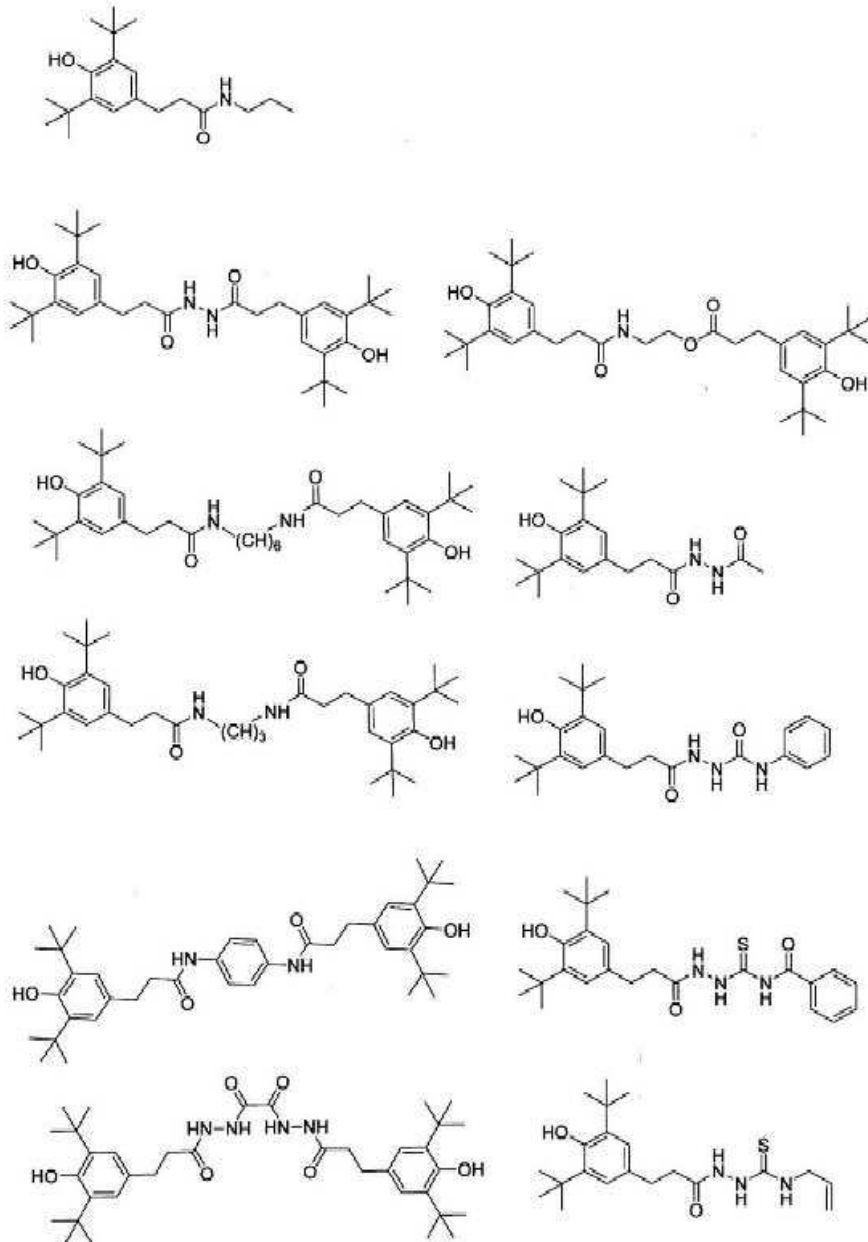
[0886]

[0887] [화학식 51]



[0888]

[0889] [화학식 52]



[0890]

[0891] 산화 방지제의 첨가량은, 수지에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.5~5질량부가 보다 바람직하다. 첨가량이 0.1질량부보다 적은 경우는, 신뢰성 후의 신도 특성이나 금속 재료에 대한 밀착성 향상의 효과가 얻어지기 어렵고, 또 10질량부보다 많은 경우는, 감광제와의 상호 작용에 의하여, 수지 조성물의 감도 저하를 초래할 우려가 있다. 산화 방지제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우에는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0892] <그 외의 함유 물질에 대한 제한>

[0893] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 수분 함유량은, 도포면 성상의 관점에서, 5질량% 미만이 바람직하고, 1질량% 미만이 보다 바람직하며, 0.6질량% 미만이 더 바람직하다.

[0894] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 금속 함유량은, 절연성의 관점에서, 5질량ppm(parts per million) 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 금속으로서는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 크롬, 니켈 등을 들 수 있다. 금속을 복수 포함하는 경우는, 이들 금속의 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0895] 또, 본 발명의 광경화성 수지 조성물에 의도치 않게 포함되는 금속 불순물을 저감시키는 방법으로서, 본 발명

의 광경화성 수지 조성물을 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 본 발명의 광경화성 수지 조성물을 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하거나, 장치 내를 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 라이닝하여 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.

[0896] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 반도체 재료로서의 용도를 고려하면, 할로젠 원자의 함유량이, 배선 부식성의 관점에서, 500질량ppm 미만이 바람직하고, 300질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 200질량ppm 미만이 더 바람직하다. 그중에서도, 할로젠 이온의 상태로 존재하는 것은, 5질량ppm 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 할로젠 원자로서는, 염소 원자 및 브로민 원자를 들 수 있다. 염소 원자 및 브로민 원자, 또는 염소 이온 및 브로민 이온의 합계가 각각 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0897] 본 발명의 광경화성 수지 조성물의 수용 용기로서는 종래 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 또, 수용 용기로서는, 원재료나 광경화성 수지 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6종 6층의 수지로 구성한 다층 보틀이나, 6종의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다.

[0898] <광경화성 수지 조성물의 용도>

[0899] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는 것이 바람직하다.

[0900] 또, 그 외에, 반도체 디바이스의 절연막의 형성, 또는, 스트레스 버퍼막의 형성 등에도 이용할 수 있다.

[0901] <광경화성 수지 조성물의 조제>

[0902] 본 발명의 광경화성 수지 조성물은, 상기 각 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정은 없고, 종래 공지의 방법으로 행할 수 있다.

[0903] 또, 광경화성 수지 조성물 중의 분진이나 미립자 등의 이물을 제거할 목적으로, 필터를 이용한 여과를 행하는 것이 바람직하다. 필터 구멍 직경은, 1 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 0.5 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하며, 0.1 $\mu$ m 이하가 더 바람직하다. 한편, 생산성의 관점에서는, 5 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 3 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하며, 1 $\mu$ m 이하가 더 바람직하다. 필터의 재질은, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론이 바람직하다. 필터는, 유기 용제로 미리 세정한 것을 이용해도 된다. 필터 여과 공정에서는, 복수 종의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 종의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 또는 재질이 상이한 필터를 조합하여 사용해도 된다. 또, 각종 재료를 복수 회 여과해도 된다. 복수 회 여과하는 경우는, 순환 여과어도 된다. 또, 가압하여 여과를 행해도 된다. 가압하여 여과를 행하는 경우, 가압하는 압력은 0.05MPa 이상 0.3MPa 이하가 바람직하다. 한편, 생산성의 관점에서는, 0.01MPa 이상 1.0MPa 이하가 바람직하고, 0.03MPa 이상 0.9MPa 이하가 보다 바람직하며, 0.05MPa 이상 0.7MPa 이하가 더 바람직하다.

[0904] 필터를 이용한 여과 외에, 흡착제를 이용한 불순물의 제거 처리를 행해도 된다. 필터 여과와 흡착제를 이용한 불순물 제거 처리를 조합해도 된다. 흡착제로서는, 공지의 흡착제를 이용할 수 있다. 예를 들면, 실리카겔, 제올라이트 등의 무기계 흡착제, 활성탄 등의 유기계 흡착제를 들 수 있다.

[0905] 실시예

[0906] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한, 적절히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다. "부", "%"는 특별히 설명하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0907] <합성예 1>

[0908] [폴리이미드 PI-1의 합성]

[0909] 건조 질소 기류하, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인(32.78g(0.0895몰))과, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인(1.24g(0.005몰))을, N-메틸-2-피롤리돈(NMP, 100g)에 용해시켜 용액으로 했다.

[0910] 상기 용액에, 비스(3,4-다이카복시페닐)에터 이무수물(31.02g(0.10몰))을 NMP(30g)와 함께 첨가하여, 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 4시간 교반했다. 이 교반 후의 용액에, 3-아미노페놀(1.09g(0.01몰))을 첨가하여, 50℃에서 2시간 교반한 후, 180℃에서 5시간 교반하여 수지 용액을 얻었다. 다음으로, 이 수지 용액을 물(3L)에 투입하여, 백색 침전을 생성시켰다. 이 백색 침전을, 여과로 모아 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공 건

조기로 5시간 건조했다. 이 결과, 알칼리 가용성 폴리이미드(폴리이미드 PI-1)의 분말이 얻어졌다.

[0911] <합성예 2>

[0912] [폴리이미드 PI-2의 합성]

[0913] 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)비스(프탈산 무수물)(2.370kg, 5.33몰)을, 25℃의 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트라이메틸인데인-5-아민(4,4'-[1,4-페닐렌-비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린(DAPI)으로서도 이미 알려짐)(1.465kg, 5.51몰)의 NMP(9.86kg) 용액 중에 투입했다. 반응 혼합물의 온도를 40℃까지 상승시키고, 6시간 반응시켰다. 다음으로, 무수 아세트산(1.125kg) 및 피리딘(0.219kg)을 첨가하여, 반응 혼합물의 온도를 100℃까지 상승시키고, 12시간 반응시켰다.

[0914] 상기 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 기계식 스테러를 구비한 보다 대형의 용기로 옮겼다. 반응 용액을 아세트산 에틸로 희석하고, 물로 1시간 세정(1회제)했다. 교반을 정지한 후, 혼합물을 정지했다. 상(相)분리가 발생한 후, 수상을 제거했다. 유기상을 아세트산 에틸 및 아세톤의 조합으로 희석하고, 물로 2회 세정(2회제, 3회제)했다. 상기 1회제~3회제의 세정에 사용한 유기 용제(아세트산 에틸 및 아세톤) 및 물의 양을, 각각 표 1에 나타낸다.

[0915] [표 1]

	1회제	2회제	3회제
아세트산 에틸(kg)	20.5	4.1	4.1
아세톤(kg)	-	2.3	2.3
물(kg)	22.0	26.0	26.0

[0916]

[0917] 세정한 유기상에 GBL( $\gamma$ -부티로락톤, 10kg)을 첨가하고, 감압 증류로 용액을 농축하여 폴리머 용액을 얻었다. 상기 폴리머 용액을 진공 건조기를 이용하여 건조하고, 폴리이미드(폴리이미드 PI-2)를 얻었다.

[0918] <합성예 3>

[0919] [폴리이미드 PI-3의 합성]

[0920] 3구 플라스크에 N-메틸피롤리돈 123ml, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈산 이무수물(도쿄 가세이 고교(주)제, 제품 번호: H1438) 54.97g(0.124mol)을 첨가하여 40℃에서 용해시켜, 질소 기류하에서 교반하고 있는 데에, 2,3,5,6-테트라메틸페닐렌디아민(도쿄 가세이 고교(주)제, 제품 번호: T1457) 8.13g(0.049mol), 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)벤지딘 19.85g(0.062mol), 3,5-다이아미노벤조산(도쿄 가세이 고교(주)제, 제품 번호: D0294) 1.971g(0.013mol)의 N-메틸피롤리돈 84.0ml 용액을 30분 동안 계 내를 40℃로 유지하면서 적하했다. 반응액을 40℃에서 2.5시간 교반한 후, 피리딘 2.94g(0.037mol), 무수 아세트산 31.58g(0.31mol)을 각각 첨가하여, 80℃에서 3시간 더 교반했다. 그 후, 반응액에 아세톤 676.6mL를 첨가하여, 희석했다. 스테인리스 용기에 메탄올 1.15L, 아세톤 230mL를 첨가하여 교반하고 있는 데에, 반응액의 아세톤 희석액을 적하했다. 얻어진 폴리머 결정을 흡인 여과하고, 60℃에서 송풍 건조시켜 70.9g의 폴리머를 얻었다.

[0921] 3구 플라스크에 상기 폴리머 10g, 테트라하이드로퓨란 200ml를 첨가하여 실온하에서 교반하면서, N-(2-아미노에틸)아크릴아마이드(후지필름 와코 준야쿠(주)제) 0.21g(0.002mol)를 첨가하고 2시간 더 교반했다. 스테인리스 용기에 아세트산 에틸 1.5L를 첨가하여 교반하고 있는 데에, 반응액의 테트라하이드로퓨란 용액을 적하했다. 얻어진 폴리머 결정을 흡인 여과하고, 60℃에서 송풍 건조시켜 9.2g의 폴리머(폴리이미드 PI-3)를 얻었다.

[0922] <합성예 4>

[0923] [폴리이미드 PI-4 및 PI-5의 합성]

[0924] -폴리이미드 PI-5의 합성-

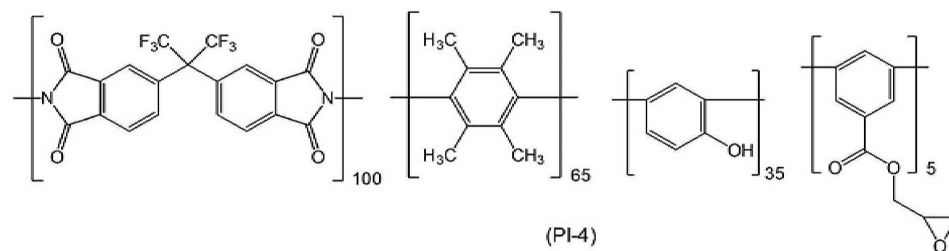
[0925] 3구 플라스크에 N-메틸피롤리돈 123ml, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈산 무수물(6FDA, 도쿄 가세이 고교(주)제, 제품 번호: H1438) 54.97g(0.124mol)을 첨가하여 40℃에서 용해시켜, 질소 기류하에서 교반하면서, 2,3,5,6-테트라메틸페닐렌디아민(TeMPD, 도쿄 가세이 고교(주)제, 제품 번호: T1457) 8.13g(0.049mol), m-페닐렌디아민(후지필름 와코 준야쿠(주)제, 제품 번호: 164-01515) 6.69g(0.062mol), 및, 3,5-다이아미노 벤조산(DABA, 도쿄 가세이 고교(주)제, 제품 번호: D0294) 1.971g(0.012mol)의 N-메틸피롤리돈 84.0ml 용액을 30분 동안 계 내를 40℃로 유지하면서 적하했다. 반응액을 40℃에서 2.5시간 교반한 후, 피

리딘(후지필름 와코 준야쿠(주)제, 제품 번호: 166-22575) 2.94g(0.037mol), 무수 아세트산(후지필름 와코 준야쿠(주)제, 제품 번호: 018-00286) 31.58g(0.31mol)을 각각 첨가하여, 80℃에서 3시간 더 교반했다. 그 후, 반응액에 아세톤 676.6mL를 첨가하여, 희석했다. 5L 스테인리스 용기에 메탄올 1.15L, 아세톤 230mL를 첨가하여 교반하고 있는 데에, 반응액의 아세톤 희석액을 적하했다. 얻어진 폴리머 결정을 흡인 여과하고, 60℃에서 송풍 건조시켜 60.1g의 폴리머 (PI-5)를 얻었다.

[0926] 3구 플라스크에 상기 폴리머 10g, 테트라하이드로퓨란 200ml, 테트라메틸암모늄 클로라이드 0.00185g(0.017mmol), 에피클로로하이드린 0.2g(0.002mol)을 첨가했다. 플라스크 내에 공기를 10ml/분으로 도입하면서, 반응액을 교반하면서 오일 배스로 반응액을 90℃까지 가열했다. 반응액의 온도가 90℃가 되고 나서 3시간 더 교반 후, 실온까지 냉각했다. 스테인리스 용기에 아세트산 에틸 1.5L를 첨가하여 교반하고 있는 데에, 상기 반응액의 테트라하이드로퓨란 용액을 적하했다. 얻어진 폴리머 결정을 흡인 여과하고, 60℃에서 송풍 건조시켜 9.2g의 폴리머(폴리이미드 PI-4)를 얻었다.

[0927] 폴리머 (PI-4)의 구조는 하기 식과 같다. 하기 식 중, 괄호의 첨자는 각 반복 단위의 함유비(몰비)를 나타낸다.

[0928] [화학식 53]



[0929]

[0930] [폴리벤즈옥사졸(PBO)의 합성]

[0931] 300g의 PPA(폴리인산)에 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인(6F-BAPh) 50.0g(0.137몰)과 2,2-비스(4-카복시페닐)헥사플루오로프로페인(BIS-B-AF) 53.5g(0.137몰)을 첨가하여, 질소 기류하에서 100℃로 가열시킨 후에, 약 10℃/분의 승온 속도로 200℃까지 가열하고, 150분간 200℃를 유지하여, 폴리벤즈옥사졸 PBO를 얻었다.

[0932] <실시에 및 비교예>

[0933] 각 실시예에 있어서, 각각, 하기 표 2 또는 표 3에 기재된 성분을 혼합하여, 각 광경화성 수지 조성물을 얻었다. 또, 각 비교예에 있어서, 각각, 하기 표 3에 기재된 성분을 혼합하여, 각 비교용 조성물을 얻었다.

[0934] 구체적으로는, 표 2 또는 표 3에 기재된 성분의 함유량은, 표 2 또는 표 3의 "질량부"에 기재된 양으로 했다. 또, 각 조성물에 있어서, 용제의 함유량은, 조성물의 고형분 농도가 표 2 또는 표 3에 기재된 값이 되도록 했다.

[0935] 얻어진 광경화성 수지 조성물 및 비교용 조성물을, 필터 구멍 직경이 0.8μm인 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터를 통과시켜 가압 여과했다.

[0936] 또, 표 2 또는 표 3 중, "-"의 기재는 해당하는 성분을 조성물이 함유하고 있지 않은 것을 나타내고 있다.

[0937] [표 2]

		실시예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
조성	수지	종류	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PBO	PI-1	PI-1	PI-2	PI-5
		질량부	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	48.0	50.0	55.0
	라디칼 가교제	종류	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		질량부	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		종류	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3
		질량부	20	20	10	20	20	35	28	20	25
	감광성 화합물 A	종류	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2
		질량부	5	5	5	5	5	5	5	5	10
	그 외의 가교제	종류	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	-	D-2	D-1	-
		질량부	15	15	25	15	15	-	9	15	-
	감광성 화합물 B	종류	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-1	E-3	E-2
		질량부	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	실레인 커플링제	종류	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		질량부	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	중합 금지제	종류	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		질량부	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	첨가제	종류	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		질량부	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	용제	종류	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-1	I-2
		용제 중 비율	40	40	40	40	40	40	40	40	40
종류		I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	
용제 중 비율		60	60	60	60	60	60	60	60	60	
프로 세스	고형분 농도	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
	막두께(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	패턴 사이즈(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	현상액	1	2	2	2	2	1	3	2	1	
	경화 방법	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
평가 결과	패턴 형상 평가	A	A	A	A	A	B	A	A	B	
	파단 신장 평가	A	A	B	B	B	A	B	A	A	
	용제 내성 평가	A	A	A	A	B	A	A	B	B	

[0938]

[0939] [표 3]

		실시예										비교예		
		10	11	12	13	14	15	16	1	2	3			
조성	수지	종류	PI-1	PI-2	PI-2	PI-2	PI-2	PI-1	PI-1	PI-1	PI-1	PI-1	PI-2	
		질량부	50.0	50.0	50.0	53.0	50.0	50.0	50.0	53.0	53.0	53.0	47.0	
	라디칼 가교제	종류	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	
		질량부	3	3	3	10	3	3	3	3	3	3	3	
		종류	B-3	B-3	B-4	B-5	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	
		질량부	20	20	20	10	20	20	20	28	28	28	28	
	감광성 화합물 A	종류	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-3	C-4	C-1	C-1	C-1	C-1	
		질량부	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	그 외의 가교제	종류	D-1	D-1	D-1	D-1	D-3	D-1	D-1	D-2	D-2	D-1	D-1	
		질량부	15	15	15	15	15	15	15	9	9	15	15	
	감광성 화합물 B	종류	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-4	-	-	-	-	
		질량부	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	-	
	실레인 커플링제	종류	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	
		질량부	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	중합 금지제	종류	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	
		질량부	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	첨가제	종류	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	
		질량부	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	용제	종류	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-1	I-1	
		용제 중 비율	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
종류		I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3		
용제 중 비율		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
고형분 농도		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42		
프로 세스	막두께(μm)	40	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
	패턴 사이즈(μm)	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	현상액	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2		
	경화 방법	1	1	1	1	1	3	4	2	-	2	2		
평가 결과	패턴 형상 평가	A	A	A	A	A	A	A	C	B	C	C		
	과단 신장 평가	A	A	A	B	A	A	B	C	C	C	C		
	용제 내성 평가	A	A	B	A	A	B	A	B	C	B	B		

[0940]

[0941] 표 2 또는 표 3에 기재한 각 성분의 상세는 하기와 같다.

[0942] [수지]

[0943] · PI-1~PI-5: 상기에서 합성한 PI-1~PI-5

[0944] · PBO: 상기에서 합성한 PBO

[0945] [라디칼 가교제]

[0946] · B-1: 다이펜타에리트트리톨헥사아크릴레이트

[0947] · B-2: 라이트 에스터 TMP(교에이 가가쿠(주)제)

[0948] · B-3: 라이트 에스터 BP-6EM(교에이 가가쿠(주)제)

[0949] · B-4: 라이트 에스터 9EG(교에이 가가쿠(주)제)

[0950] · B-5: 라이트 아크릴레이트 DCP-A(교에이 가가쿠(주)제)

[0951] [감광성 화합물 A]

[0952] · C-1: ADEKA NCI-930((주)ADEKA제)

[0953] · C-2: 다이아조나프토퀴논

[0954] · C-3: ADEKA NCI-831((주)ADEKA제)

- [0955] · C-4: Irgacure 784(BASF사제)
- [0956] [다른 가교제]
- [0957] · D-1: 다이셀 셀록사이드 CEL2081((주)다이셀제)
- [0958] · D-2: 니카락 MX-270((주)산와 케미컬제)
- [0959] · D-3: EPPN-502H(닛폰 가야쿠(주)제)
- [0960] [감광성 화합물 B]
- [0961] · E-1: WPAG-145(후지필름 와코 준야쿠(주)제)
- [0962] · E-2: Irgacure 2959(BASF사제)
- [0963] · E-3: WPBG-027(후지필름 와코 준야쿠(주)제)
- [0964] · E-4: Irgacure 290(BASF사제)
- [0965] [실레인 커플링제]
- [0966] · F-1: IM-1000(JX 긴조쿠(주)제)
- [0967] [중합 금지제]
- [0968] · G-1: 4-메톡시-1-나프톨
- [0969] [첨가제]
- [0970] · H-1: 1,3-다이뷰틸싸이오 요소
- [0971] [용제]
- [0972] · I-1: N-메틸-2-피롤리돈
- [0973] · I-2: 다이아세톤알코올
- [0974] · I-3: 락트산 에틸
- [0975] 표 2 또는 표 3 중, "용제 중 비율"란의 기재는, 용제의 전체 질량에 대한 각 용제의 함유량(질량%)을 나타내고 있다.
- [0976] <평가>
- [0977] [패턴 형상의 평가]
- [0978] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 각각, 각 광경화성 수지 조성물 또는 비교용 조성물을, 실리콘 웨이퍼 상에 스펀 코트법에 의하여 층상으로 적용(도포)하여, 수지 조성물막을 형성했다.
- [0979] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 얻어진 수지 조성물막을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 80℃에서 3분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 표 2 또는 표 3에 기재된 두께의 광경화성막을 형성했다.
- [0980] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "1" 또는 "2"라고 기재된 예에 있어서는, 실리콘 웨이퍼 상의 광경화성막을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 500mJ/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 i선에 의하여 노광(제1 노광 공정)했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선폭이 표 2 또는 표 3 중의 "패턴 사이즈(μm)"란에 기재된 선폭인 바이너리 마스크)를 통하여 행했다.
- [0981] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "3"이라고 기재된 예에 있어서는, 실리콘 웨이퍼 상의 광경화성막을, 고압 수은등을 이용하여, 밴드 패스 필터 MZ405(아사히 분코 주식회사제)를 통하여, 500mJ/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 h선(405nm)에 의하여 노광(제1 노광 공정)했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선폭이 표 2 또는 표 3 중의 "패턴 사이즈(μm)"란에 기재된 선폭인 바이너리 마스크)를 통하여 행했다.
- [0982] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "4"라고 기재된 예에 있어서는, 실리콘 웨이퍼 상의 광경화성막을, 고압 수은등을 이용하여, 밴드 패스 필터 MZ436(아사히 분코 주식회사제)를 통하여, 500mJ/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 g선

(436nm)에 의하여 노광(제1 노광 공정)했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선폭이 표 2 또는 표 3 중의 "패턴 사이즈( $\mu\text{m}$ )"란에 기재된 선폭인 바이너리 마스크)를 통하여 행했다.

- [0983] 또, 각 실시예에 있어서 사용한 감광성 화합물 A와 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, 중량 평균 분자량: 10,000)를 메틸에틸케톤에 용해하여, 모델막 형성용 조성물을 조제했다. 모델막 형성용 조성물에 있어서의, 감광성 화합물 A와 PMMA의 전체 질량에 대한 감광성 화합물의 함유량은, 0.5mmol/g으로 했다. 또, 모델막 형성용 조성물에 있어서의, 감광성 화합물 A와 PMMA의 전체 질량에 대한 메틸에틸케톤의 사용량은, 후술하는 모델막의 막두께에 따라 적절히 설정했다.
- [0984] 그 후, 상기 모델막 형성용 조성물을 스핀 코트법에 의하여 유리 상에 도포하고, 80℃에서 1분간 열건조하여, 모델막을 얻었다. 모델막의 막두께는, 10 $\mu\text{m}$ 가 되도록 했다.
- [0985] 그 후, 상기 모델막에 대하여, 상기 스테퍼를 이용하여, 상기 노광과 동일한 노광 파장, 노광량에 의한 노광을 행하여, 감광성 화합물 A의 잔존율을 상술한 방법에 의하여 각각 측정했다.
- [0986] 또, 감광성 화합물 B의 잔존율에 대해서도, 상기 모델막의 제작에 있어서 감광성 화합물 A를 감광성 화합물 B로 치환한 것 이외에는, 감광성 화합물 A의 잔존율과 동일한 방법에 의하여 각각 측정했다.
- [0987] 각 실시예에 있어서, 감광성 화합물 A의 잔존율은 모두 80% 미만이었다.
- [0988] 또, 각 실시예에 있어서, 감광성 화합물 B의 잔존율은 모두 80% 이상이었다.
- [0989] 상기 노광 후, 표 2 또는 표 3의 "현상액"란에 "1"이라고 기재된 예에 있어서는, 2.5질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액을 이용하여 60초간 현상하고, 순수로 20초간 린스하여, 노광 후의 광경화성막의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.
- [0990] 표 2 또는 표 3의 "현상액"란에 "2"라고 기재된 예에 있어서는, 사이클로펜탄올을 이용하여 60초간 현상하고, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA)로 20초간 린스하여, 광경화성막의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.
- [0991] 표 2 또는 표 3의 "현상액"란에 "3"이라고 기재된 예에 있어서는, 7.5질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액을 이용하여 60초간 현상하고, 순수로 20초간 린스하여, 노광 후의 광경화성막의 라인 앤드 스페이스 패턴을 얻었다.
- [0992] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "1" 또는 "3"이라고 기재된 예에 있어서는, 상기 현상 후의 패턴을, 고압 수은등을 이용하여, 60℃의 조건하에서 10J/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 노광(제2 노광 공정)하고 경화하여, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [0993] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "4"라고 기재된 예에 있어서는, 상기 현상 후의 패턴을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 60℃의 조건하에서 10J/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 i선에 의하여 노광(제2 노광 공정)하고 경화하여, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [0994] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "2"라고 기재된 예에 있어서는, 상기 현상 후의 패턴, 및, 상기 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼를, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하여, 180℃에 도달한 후, 180℃에서 2시간 유지하고 경화하여, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [0995] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "-"이라고 기재된 예에 있어서는, 상기 고압 수은등에 의한 노광 및 상기 180℃의 가열 중 어느 것도 행하지 않고, 상기 현상 후의 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼를, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼로 했다.
- [0996] 또, 각 실시예에 있어서, 상기 고압 수은등을 이용하여, 상기 노광과 동일한 노광 파장, 노광량에 의한 노광을 행한 것 이외에는, 상술한 감광성 화합물 B의 잔존율의 측정과 동일한 방법에 의하여, 감광성 화합물 B의 잔존율을 각각 측정했다.
- [0997] 각 실시예에 있어서, 감광성 화합물 B의 잔존율은 모두 80% 미만이었다.
- [0998] 얻어진 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼에 대하여, 경화막의 라인 앤드 스페이스 패턴에 대하여 수직이 되도록 실리콘 웨이퍼를 커팅하여, 패턴 단면을 노출시켰다. 광학 현미경을 이용하여, 배율 200배로, 상기 라인 앤드 스페이스 패턴의 패턴 단면을 관찰하여, 패턴의 단면 형상의 평가를 행했다.

- [0999] 구체적으로는, 각 실시예 및 비교예에 있어서, 각각, 실리콘 웨이퍼의 표면(기판 표면)과 경화막의 측면이 이루는 테이퍼각을 측정하고, 하기 평가 기준에 따라 평가했다. 테이퍼각이 90°를 초과하지 않고, 또한, 패턴의 단면 형상이 좁혀진 형상은 아니며, 테이퍼각이 90°에 가까울수록, 패턴 형상이 우수하다고 할 수 있다.
- [1000] -평가 기준-
- [1001] A: 테이퍼각이 85° 이상 90° 이하였다.
- [1002] B: 테이퍼각이 80° 이상 85° 미만이었다.
- [1003] C: 테이퍼각이 80° 미만이거나, 패턴의 단면 형상이 90°를 초과하는 테이퍼각을 이루는 역(逆)테이퍼 형상이거나, 또는, 패턴의 단면 형상이 좁혀진 형상이었다.
- [1004] [파단 신도 평가]
- [1005] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 각각, 각 광경화성 수지 조성물 또는 비교용 조성물을, 실리콘 웨이퍼 상에 스펀 코트법에 의하여 층상으로 적용(도포)하여, 수지 조성물막을 형성했다.
- [1006] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 얻어진 수지 조성물막을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 80℃에서 3분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 표 2 또는 표 3에 기재된 두께의 광경화성막을 형성했다.
- [1007] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "1" 또는 "2"라고 기재된 예에 있어서는, 실리콘 웨이퍼 상의 광경화성막을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 500mJ/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 전체면 노광(제1 노광 공정)했다.
- [1008] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "3"이라고 기재된 예에 있어서는, 실리콘 웨이퍼 상의 광경화성막을, 고압 수은등을 이용하여, 밴드 패스 필터 MZ405(아사히 분코 주식회사제)를 통하여, 500mJ/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 h선(405nm)에 의하여 전체면 노광(제1 노광 공정)했다.
- [1009] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "4"라고 기재된 예에 있어서는, 실리콘 웨이퍼 상의 광경화성막을, 고압 수은등을 이용하여, 밴드 패스 필터 MZ436(아사히 분코 주식회사제)을 통하여, 500mJ/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 g선(436nm)에 의하여 전체면 노광(제1 노광 공정)했다.
- [1010] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "1" 또는 "3"이라고 기재된 예에 있어서는, 상기 노광 후의 광경화성막을, 고압 수은등을 이용하여, 60℃의 조건하에서 10J/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 전체면 노광(제2 노광 공정)하고 경화하여, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [1011] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "4"라고 기재된 예에 있어서는, 상기 현상 후의 패턴을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 60℃의 조건하에서 10J/cm<sup>2</sup>의 노광 에너지로 i선에 의하여 전체면 노광(제2 노광 공정)하고 경화하여, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [1012] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "2"라고 기재된 예에 있어서는, 상기 노광 후의 광경화성막을, 질소 분위기 하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하여, 180℃에 도달한 후, 180℃에서 2시간 유지하고 경화하여, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [1013] 표 2 또는 표 3의 "경화 방법"란에 "-"이라고 기재된 예에 있어서는, 상기 고압 수은등에 의한 노광 및 상기 180℃의 가열 중 어느 것도 행하지 않고, 상기 스테퍼를 이용한 노광 후의 광경화성막이 형성된 실리콘 웨이퍼를, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼로 했다.
- [1014] 각각의 조작 후, 경화막을 4.9질량% 불화 수소산 수용액에 침지하여, 실리콘 웨이퍼로부터 경화막을 박리했다. 이하, 박리한 상기 경화막을 경화막 1이라고도 한다.
- [1015] 상기 경화막 1의 파단 신장률을 인장 시험기(텐실론)를 이용하여 크로스 헤드 스피드 300mm/분, 시료폭 10mm, 시료 길이 50mm로 하여 필름의 길이 방향에 대하여, 25℃, 65% 상대 습도(RH)의 환경하에서 JIS-K6251: 2017에 준거하여 파단 신장률을 측정했다. 파단 신장률은, E<sub>b</sub>(%)=(L<sub>b</sub>-L<sub>0</sub>)/L<sub>0</sub>×100(E<sub>b</sub>: 절단 시 신도 L<sub>0</sub>: 시험 전의 경화막의 길이, L<sub>b</sub>: 경화막이 절단되었을 때의 경화막의 길이)으로 산출했다. 길이 방향의 파단 신장률을 5회 측정하고, 그 산출 평균값을 지פות값으로서 이용했다. 평가는 하기 평가 기준에 따라 행했다. 평가 결과는 표 2 또는 표 3의 "파단 신도 평가"란에 기재했다. 상기 지פות값이 클수록, 얻어지는 경화막은 파단 신도가 우수하며,

막강도가 우수하다고 할 수 있다.

- [1016] -평가 기준-
- [1017] A: 상기 지푼값이 60%를 초과했다.
- [1018] B: 상기 지푼값이 40% 초과 60% 이하였다.
- [1019] C: 상기 지푼값이 40% 이상이었다.
- [1020] [용제 내성 평가]
- [1021] 상기 파단 신도 평가에 기재된 방법과 동일한 방법에 의하여, 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 얻었다.
- [1022] 상기 경화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를, N-메틸-2-피롤리돈에 3시간 침지하고, 아이소프로필알코올로 세정한 후, 풍건(風乾)시켰다. 침지 전후의 경화막의 막두께를 측정하고, 용제 내성에 대하여 하기 평가 기준에 따라 평가했다.
- [1023] 평가 결과는 표 2 또는 표 3의 "용제 내성"란에 기재했다. 막두께 변화가 작을수록 용제 내성이 우수하다고 할 수 있다.
- [1024] -평가 기준-
- [1025] A: 막두께 변화(침지 후의 막두께/침지 전의 막두께×100(%))가 95% 미만이었다.
- [1026] B: 막두께 변화가 95% 이상 80% 미만이었다.
- [1027] C: 막두께 변화가 80% 이상이었다.
- [1028] <실시에 17>
- [1029] 실시예 1의 조성에서 고형분 농도를 30질량%로 조정하고, 도포 방법을 스핀 코트로부터 슬릿 코트로 변경하여, 도포 GAP를 100 μm, 슬릿 다이의 Scan speed를 5mm/초로 하여 도포했다. 그 외의 평가는 실시예 1과 동일하게 행하여, 평가 결과도 실시예 1과 동일했다.
- [1030] <실시에 18>
- [1031] 실시예 2의 조성에서 고형분 농도를 30질량%로 조정하고, 도포 방법을 스핀 코트로부터 슬릿 코트로 변경하여, 도포 GAP를 100 μm, 슬릿 다이의 Scan speed를 5mm/초로 하여 도포했다. 그 외의 평가는 실시예 2와 동일하게 행하여, 평가 결과도 실시예 2와 동일했다.
- [1032] 이상의 결과로부터, 본 발명에 관한, 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정, 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하고, 상기 광경화성 수지 조성물이, 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 A, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대해서는 감도를 갖지 않으며 상기 제2 노광 공정에 있어서의 노광 파장에 대하여 감도를 갖는 감광성 화합물 B를 포함하고, 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이며, 상기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시키는 경화막의 제조 방법에 의하면, 비교예 1~3과 비교하여, 패턴 형상 및 막강도가 우수한 경화막이 얻어지는 것을 알 수 있다.
- [1033] 또, 본 발명에 관한, 광경화성 수지 조성물로 형성된 광경화성막의 일부를 노광하는 제1 노광 공정, 상기 노광 후의 상기 광경화성막을 현상액에 의하여 현상하여 패턴을 얻는 현상 공정, 및, 상기 제1 노광 공정에 있어서 사용한 광의 파장과는 상이한 파장의 광을 포함하는 광에 의하여 상기 패턴을 노광하는 제2 노광 공정을 포함하고, 상기 광경화성 수지 조성물이, 폴리이미드 및 폴리벤즈옥사졸로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지, 및, 극대 흡수 파장의 차가 80nm 이상인 감광성 화합물 A 및 감광성 화합물 B를 포함하며, 상기 감광성 화합물 A가, 상기 제1 노광 공정에 있어서 상기 광경화성막의 상기 현상액에 대한 용해도를 변화시키는 화합물이고, 상기 조건 1 및 조건 2 중 적어도 일방을 충족시키는 경화막의 제조 방법에 의하면, 비교예 1~3과 비교하여, 패턴 형상 및 막강도가 우수한 경화막이 얻어지는 것을 알 수 있다.
- [1034] 비교예 1 또는 비교예 3에 관한 경화막의 제조 방법은, 제2 노광 공정 대신에 가열에 의한 경화를 행하고 있다.

이와 같은 예에 있어서는, 패턴 형상이 뒤떨어지는 것을 알 수 있다.

- [1035] 비교예 2에 관한 경화막의 제조 방법은, 제2 노광 공정에 상당하는 경화를 행하고 있지 않다. 이와 같은 예에 있어서는, 경화막의 파단 신도(막강도)가 뒤떨어지는 것을 알 수 있다.
- [1036] <실시예 101>
- [1037] 실시예 1에 있어서 사용한 광경화성 수지 조성물을, 표면에 구리 박층(薄層)이 형성된 수지 기재의 구리 박층의 표면에 스핀 코트법에 의하여 층상으로 적용하여, 80℃에서 5분간 건조하고, 막두께 30 μm의 광경화성층을 형성한 후, 스테퍼((주)니콘제, NSR1505 i6)를 이용하여 노광했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선폭이 10 μm인 바이너리 마스크)를 통하여, 파장 365nm로 행했다. 노광 후, 2.5질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드를 이용하여 60초간 현상하고, 순수로 20초간 린스하여, 층의 패턴을 얻었다.
- [1038] 이어서, 고압 수은등을 이용하여, 10J/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 전체면 노광하고 경화하여, 재배선층용 층간 절연막을 형성했다. 이 재배선층용 층간 절연막은, 절연성이 우수했다.
- [1039] 또, 이들 재배선층용 층간 절연막을 사용하여 반도체 디바이스를 제조한 결과, 문제없이 동작하는 것을 확인했다.