



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098347
(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)
C08F 299/06 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/095 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 2/48 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7021308
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월25일
심사청구일자 2018년07월24일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/002563
- (87) 국제공개번호 WO 2017/131037
국제공개일자 2017년08월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-016471 2016년01월29일 일본(JP)

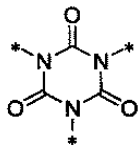
- (71) 출원인
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자
이와이 유
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이카와바타 타케시
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이시부야 아키노리
일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이샤 나이
- (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 23 항

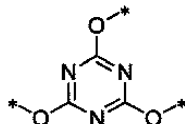
(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법, 적층체의 제조 방법, 및 반도체 디바이스

(57) 요약

접착성이 우수한 감광성 수지 조성물과, 이것을 이용한 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법, 적층체의 제조 방법 및 반도체 디바이스를 제공한다. 폴리이미드 전구체, 및 폴리이미드 중 적어도 1종의 수지와, 유레테인(메트)아크릴레이트의 적어도 1종을 포함하고, 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조 및 식 (B)로 나타나는 부분 구조 중 적어도 한쪽과, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 유레테인 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물; 단, 식 중의 *는 연결손이다.

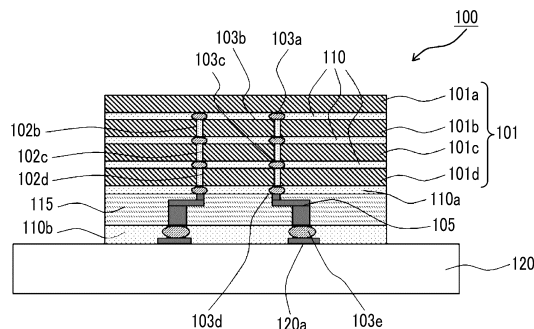


식 (A)



식 (B)

대표도



(52) CPC특허분류

C08F 299/06 (2013.01)

G03F 7/027 (2013.01)

G03F 7/031 (2013.01)

G03F 7/0387 (2013.01)

G03F 7/095 (2013.01)

G03F 7/11 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

명세서

청구범위

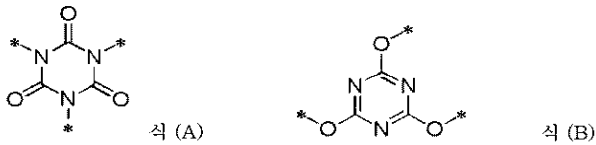
청구항 1

폴리이미드 전구체, 및 폴리이미드 중 적어도 1종의 수지와,

유레테인(메트)아크릴레이트의 적어도 1종을 포함하고,

상기 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조 및 식 (B)로 나타나는 부분 구조 중 적어도 한쪽과, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 유레테인 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물;

[화학식 1]



단, 식 중의 *는 연결손이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조와, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 유레테인 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 수지가 폴리이미드 전구체인 감광성 수지 조성물.

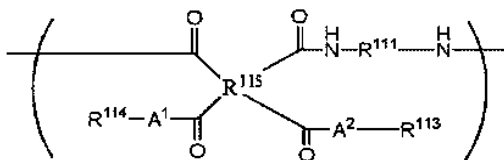
청구항 4

청구항 3에 있어서,

폴리이미드 전구체가, 하기 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는, 감광성 수지 조성물;

식 (2)

[화학식 2]



식 (2) 중, A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타내고, R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타내며, R¹¹⁵는, 4가의 유기기를 나타내고, R¹¹³ 및 R¹¹⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 식 (2) 중, R¹¹³ 및 R¹¹⁴ 중 적어도 한쪽이, 라디칼 중합성기를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

상기 식 (2)에 있어서의, R^{115} 는, 방향환을 포함하는 4가의 유기기인, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (2)에 있어서의, R^{111} 은, $-Ar-L-Ar-$ 로 나타나는, 감광성 수지 조성물; 단, Ar은 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$ 또는 $-NHCO-$ 와, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다.

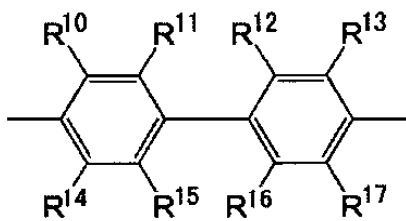
청구항 8

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (2)에 있어서의, R^{111} 은, 하기 식 (51) 또는 식 (61)인, 감광성 수지 조성물;

식 (51)

[화학식 3]

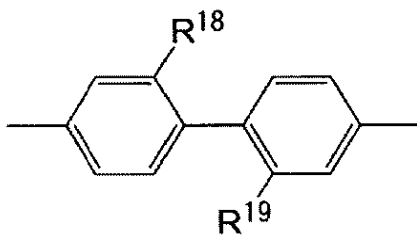


(5 1)

식 (51) 중, $R^{10} \sim R^{17}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이며, $R^{10} \sim R^{17}$ 중 적어도 하나는 불소 원자, 메틸기, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이다;

식 (61)

[화학식 4]



(6 1)

식 (61) 중, R^{18} 및 R^{19} 는, 각각 독립적으로 불소 원자, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이다.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 있어서,

마이그레이션 억제제를 더 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 있어서,
중합 금지제를 더 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,
광라디칼 중합 개시제를 더 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

청구항 11에 있어서,
광라디칼 중합 개시제가 옥심 화합물인, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,
재배선층용 층간 절연막용인, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화막.

청구항 15

청구항 14에 기재된 경화막을 2층 이상 갖는, 적층체.

청구항 16

청구항 15에 있어서,
상기 경화막의 사이에 금속층을 갖는, 적층체.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 이용하는 것을 포함하는, 경화막의 제조 방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,
상기 감광성 수지 조성물을 기관에 적용하여 층 형상으로 하는, 감광성 수지 조성물층 형성 공정과,
상기 감광성 수지 조성물층을 노광하는 노광 공정과,
상기 노광된 감광성 수지 조성물층에 대하여, 현상 처리를 행하는 공정을 갖는 경화막의 제조 방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,
상기 현상 처리가 네거티브형 현상 처리인, 경화막의 제조 방법.

청구항 20

청구항 18 또는 청구항 19에 있어서,
상기 현상 처리 공정 후에, 현상된 감광성 수지 조성물층을 50~500℃의 온도에서 가열하는 공정을 포함하는, 경화막의 제조 방법.

청구항 21

청구항 17 내지 청구항 20 중 어느 한 항에 있어서,
상기 경화막의 막두께가 1~30 μm인, 경화막의 제조 방법.

청구항 22

청구항 18 내지 청구항 21 중 어느 한 항에 기재된 경화막의 제조 방법에 따라, 경화막을 형성 후, 추가로 제차, 상기 감광성 수지 조성물층 형성 공정, 상기 노광 공정, 및 상기 현상 처리 공정을 상기 순서로 2~5회 행하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 23

청구항 14에 기재된 경화막, 혹은 청구항 15 또는 청구항 16에 기재된 적층체를 갖는 반도체 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물과, 이것을 이용한 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법, 적층체의 제조 방법 및 반도체 디바이스에 관한 것이다. 특히, 반도체 디바이스의 재배선층용 층간 절연막에 이용하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 수지 등의 환화되어 경화되는 열경화성 수지는, 내열성 및 절연성이 우수하기 때문에, 반도체 디바이스의 절연층 등에 이용되고 있다.

[0003] 또, 폴리이미드 수지는, 용제에 대한 용해성이 낮기 때문에, 환화 반응 전의 전구체(폴리이미드 전구체) 상태로 사용하여, 기판 등에 적용한 후, 가열하여 폴리이미드 전구체를 환화하여 경화막을 형성하는 것도 행해지고 있다.

[0004] 여기에서, 예를 들면 특허문헌 1에는, (A) 소정의 식으로 나타나는 구조를 갖는 알칼리 가용성의 폴리암산과, (B) 분자 내에 유레테인 결합 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 광중합성 화합물과, (C) 광중합 개시제를 포함하는, 반도체 소자의 층간 절연막용 감광성 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2008-197160호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기 특허문헌 1에 기재된 감광성 수지 조성물에서는, 접착성이 뒤떨어지는 것을 알 수 있었다. 본 발명은 이러한 과제를 해결하는 것을 목적으로 하는 것이며, 접착성이 우수한 감광성 수지 조성물과, 이것을 이용한 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법, 적층체의 제조 방법 및 반도체 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

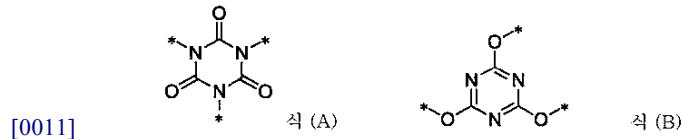
과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제하, 본 발명자가 검토를 행한 결과, 하기 수단 <1>에 의하여, 바람직하게는 <2>~<23>에 의하여, 상기 과제는 해결되었다.

[0008] <1> 폴리이미드 전구체, 및 폴리이미드 중 적어도 1종의 수지와, 유레테인(메트)아크릴레이트의 적어도 1종을 포함하고,

[0009] 상기 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조 및 식 (B)로 나타나는 부분 구조 중 적어도 한쪽과, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 유레테인 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물;

[0010] [화학식 1]



[0012] 단, 식 중의 *는 연결손이다.

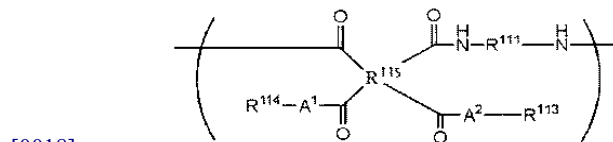
[0013] <2> 상기 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조와, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 유레테인 구조를 갖는, <1>에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0014] <3> 상기 수지가 폴리이미드 전구체인, <1> 또는 <2>에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0015] <4> 폴리이미드 전구체가, 하기 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는, <3>에 기재된 감광성 수지 조성물;

[0016] 식 (2)

[0017] [화학식 2]



[0019] 식 (2) 중, A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타내고, R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타내며, R¹¹⁵는, 4가의 유기기를 나타내고, R¹¹³ 및 R¹¹⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0020] <5> 상기 식 (2) 중, R¹¹³ 및 R¹¹⁴ 중 적어도 한쪽이, 라디칼 중합성기를 포함하는, <4>에 기재된 감광성 수지 조성물.

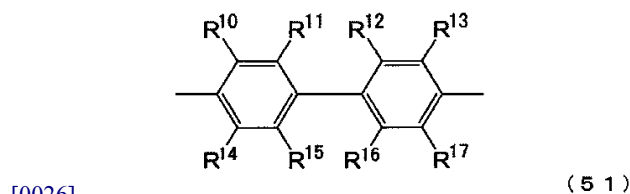
[0021] <6> 상기 식 (2)에 있어서의, R¹¹⁵는, 방향환을 포함하는 4가의 유기기인, <4> 또는 <5>에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0022] <7> 상기 식 (2)에 있어서의, R¹¹¹은, -Ar-L-Ar-로 나타나는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물; 단, Ar은 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂- 또는 -NHCO-와, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다.

[0023] <8> 상기 식 (2)에 있어서의, R¹¹¹은, 하기 식 (51) 또는 식 (61)인, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물;

[0024] 식 (51)

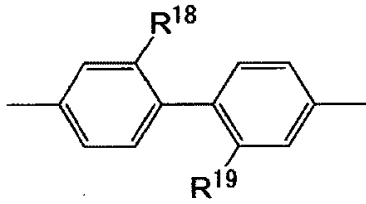
[0025] [화학식 3]



[0027] 식 (51) 중, R¹⁰~R¹⁷은, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이며, R¹⁰~R¹⁷ 중 적어도 하나는 불소 원자, 메틸기, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이다;

[0028] 식 (61)

[0029] [화학식 4]



(6 1)

[0030]

[0031] 식 (61) 중, R^{18} 및 R^{19} 는, 각각 독립적으로 불소 원자, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이다.

[0032] <9> 마이그레이션 억제제를 더 포함하는, <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0033] <10> 중합 금지제를 더 포함하는, <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0034] <11> 광라디칼 중합 개시제를 더 포함하는, <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0035] <12> 광라디칼 중합 개시제가 옥심 화합물인, <11>에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0036] <13> 재배선층용 층간 절연막용인, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0037] <14> <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화막.

[0038] <15> <14>에 기재된 경화막을 2층 이상 갖는, 적층체.

[0039] <16> 상기 경화막의 사이에 금속층을 갖는, <15>에 기재된 적층체.

[0040] <17> <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 이용하는 것을 포함하는, 경화막의 제조 방법.

[0041] <18> 상기 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하여 층 형상으로 하는, 감광성 수지 조성물층 형성 공정과,

[0042] 상기 감광성 수지 조성물층을 노광하는 노광 공정과,

[0043] 상기 노광된 감광성 수지 조성물층에 대하여, 현상 처리를 행하는 공정을 갖는 <17>에 기재된 경화막의 제조 방법.

[0044] <19> 상기 현상 처리가 네거티브형 현상 처리인, <18>에 기재된 경화막의 제조 방법.

[0045] <20> 상기 현상 처리 공정 후에, 현상된 감광성 수지 조성물층을 50~500℃의 온도에서 가열하는 공정을 포함하는, <18> 또는 <19>에 기재된 경화막의 제조 방법.

[0046] <21> 상기 경화막의 막두께가 1~30 μm인, <17> 내지 <20> 중 어느 하나에 기재된 경화막의 제조 방법.

[0047] <22> <18> 내지 <21> 중 어느 하나에 기재된 경화막의 제조 방법에 따라, 경화막을 형성 후, 추가로 재차, 상기 감광성 수지 조성물층 형성 공정, 상기 노광 공정, 및 상기 현상 처리 공정을 상기 순서로 2~5회 행하는, 적층체의 제조 방법.

[0048] <23> <14>에 기재된 경화막, 혹은 <15> 또는 <16>에 기재된 적층체를 갖는 반도체 디바이스.

발명의 효과

[0049] 본 발명에 의하여, 접착성이 우수한 감광성 수지 조성물과, 이것을 이용한 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법, 적층체의 제조 방법 및 반도체 디바이스를 제공 가능하게 되었다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 반도체 디바이스의 일 실시형태의 구성을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하에 기재하는 본 발명에 있어서의 구성 요소의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 함께 치환기를 갖는 것도 포함하는 것이다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함하는 것이다.

[0053] 본 명세서에 있어서, "활성광선"이란, 예를 들면 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등을 의미한다. 또 본 발명에 있어서 광이란, 활성광선 또는 방사선을 의미한다. 본 명세서 중에 있어서의 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 수은등, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, X선, EUV광 등에 의한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선에 의한 묘화도 노광에 포함시킨다.

[0054] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0055] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"는, "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"의 쌍방, 또는 어느 하나를 나타내고, "(메트)알릴"은, "알릴" 및 "메탈릴"의 쌍방, 또는 어느 하나를 나타내며, "(메트)아크릴"은, "아크릴" 및 "메타크릴"의 쌍방, 또는 어느 하나를 나타내고, "(메트)아크릴로일"은, "아크릴로일" 및 "메타크릴로일"의 쌍방, 또는 어느 하나를 나타낸다.

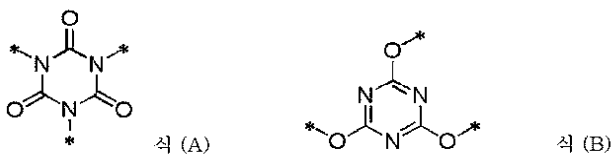
[0056] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 말은, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우에도 그 공정의 소기의 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

[0057] 본 명세서에 있어서, 고형분 농도란, 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량의 질량 백분율이다. 또 고형분 농도는, 특별히 설명하지 않는 한 25℃에 있어서의 농도를 말한다.

[0058] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw)·수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 침투 크로마토그래피(GPC 측정)에 의한 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다. 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면 HLC-8220(도소(주)제)을 이용하고, 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. 용리액은 특별히 설명하지 않는 한, THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정된 것으로 한다. 또 검출은 특별히 설명하지 않는 한, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.

[0059] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 폴리이미드 전구체, 및 폴리이미드 중 적어도 1종의 수지와, 유레테인(메트)아크릴레이트의 적어도 1종을 포함하고, 상기 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조 및 식 (B)로 나타나는 부분 구조 중 적어도 한쪽과, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 유레테인 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0060] [화학식 5]



[0061] 단, 식 중의 *는 연결손이다.

[0063] 이와 같은 구성으로 함으로써, 타층(특히, 기관)과의 접착성이 우수한 경화막이 얻어진다. 이 메커니즘은, 폴리이미드 전구체 등과 유레테인(메트)아크릴레이트의 분자 간 상호 작용성이 강해져, 유레테인(메트)아크릴레이트에 의한 3차원 가교 구조에 폴리이미드가 도입된 균일한 경화막이 얻어짐과 함께, 유레테인 구조 및 이미드환 구조가 타층과 강하게 상호 작용하여, 상승 효과를 발현하고 있기 때문이라고 추정된다.

[0064] 또한, 본 발명에서는, 식 (A)로 나타나는 부분 구조 및 식 (B)로 나타나는 부분 구조 중 적어도 한쪽을 가짐으로써, 내열성이 우수한 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 또한, 폴리이미드 전구체 등과 유레테인(메트)아크릴레이트의 상용성이 높아짐으로써, 노광 래티튜드가 우수한 감광성 수지 조성물이 얻어진다.

[0065] <수지>

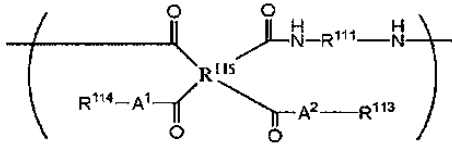
[0066] 본 발명의 감광성 수지 조성물(이하, "본 발명의 조성물"이라고 하는 경우가 있음)은, 폴리이미드 전구체, 및 폴리이미드 중 적어도 1종의 수지(이하, "폴리이미드 전구체 등"이라고 하는 경우가 있음)를 포함하고, 적어도 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0067] <<폴리이미드 전구체>>

[0068] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체는 그 종류 등 특별히 정하는 것은 아니지만, 하기 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0069] 식 (2)

[0070] [화학식 6]



[0071]

[0072] 식 (2) 중, A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타내고, R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타내며, R¹¹⁵는, 4가의 유기기를 나타내고, R¹¹³ 및 R¹¹⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

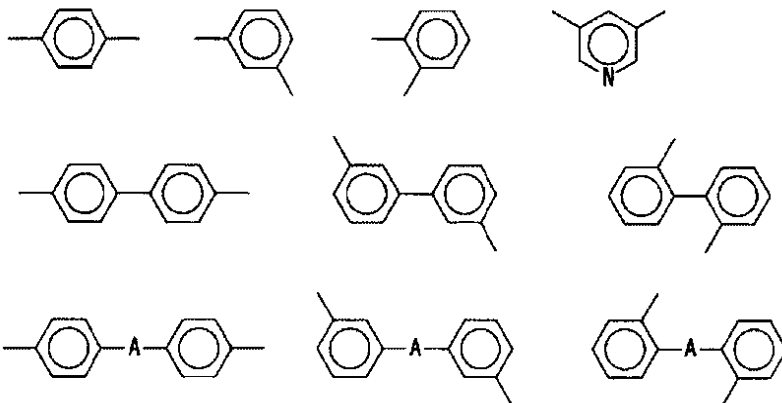
[0073] 식 (2)에 있어서의 A¹ 및 A²는, 산소 원자 또는 NH가 바람직하고, 산소 원자가 보다 바람직하다.

[0074] 식 (2)에 있어서의 R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족기, 환상의 지방족기 및 방향족기를 포함하는 기가 예시되며, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 6~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기로 이루어지는 기가 보다 바람직하다.

[0075] R¹¹⁵은, 다이아민으로부터 유도되는 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 제조에 이용되는 다이아민으로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족, 환상의 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 다이아민은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0076] 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. 방향족기의 예로서는, 하기를 들 수 있다.

[0077] [화학식 7]



[0078]

[0079] 식 중, A는 단결합, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, -S(=O)₂-, -NHCO-와, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -C(=O)-, -S-, -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH₂-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-, 및 -C(CH₃)₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기인 것이 더 바람직하다.

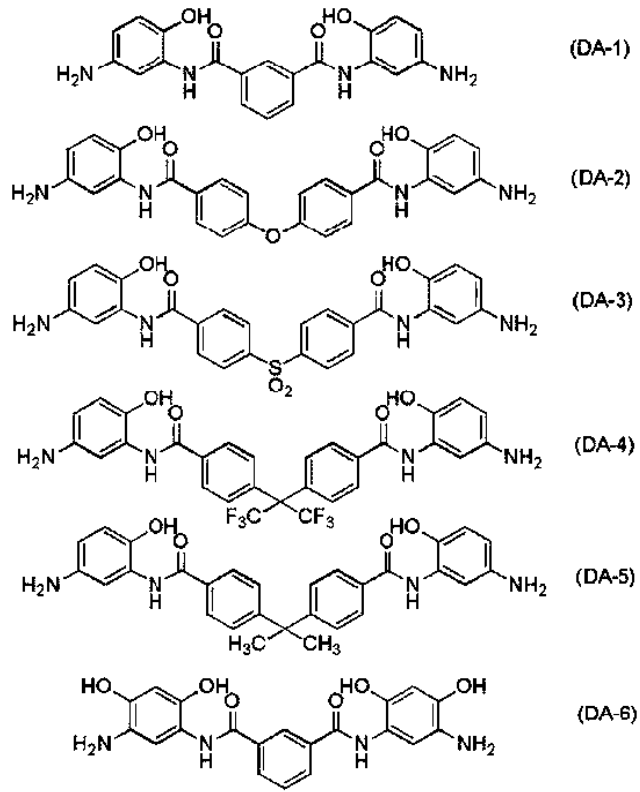
[0080]

다리아민으로서는, 구체적으로는 1,2-다리아미노에테인, 1,2-다리아미노프로페인, 1,3-다리아미노프로페인, 1,4-다리아미노뷰테인 및 1,6-다리아미노헥세인; 1,2- 또는 1,3-다리아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-다리아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥세인, 비스-(4-아미노사이클로헥실)메테인, 비스-(3-아미노사이클로헥실)메테인, 4,4'-다리아미노-3,3'-다이메틸사이클로헥실메테인 및 아이소포론다리아민; m- 및 p-페닐렌다리아민, 다리아미노톨루엔, 4,4'- 및 3,3'-다리아미노바이페닐, 4,4'-다리아미노다이페닐에터, 3,3'-다리아미노다이페닐에터, 4,4'- 및 3,3'-다리아미노다이페닐메테인, 4,4'- 및 3,3'-다리아미노다이페닐설폰, 4,4'- 및 3,3'-다리아미노다이페닐설파이드, 4,4'- 및 3,3'-다리아미노벤조페논, 3,3'-다이메틸-4,4'-다리아미노바이페닐, 2,2'-다이메틸-4,4'-다리아미노바이페닐, 3,3'-다이메톡시-4,4'-다리아미노바이페닐, 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'-다리아미노파라터페닐, 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'-다리아미노다이페닐설폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 3,3'-다이에틸-4,4'-다리아미노다이페닐메테인, 3,3'-다이메틸-4,4'-다리아미노다이페닐메테인, 4,4'-다리아미노옥타플루오로바이페닐, 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-다리아미노안트라퀴논, 1,5-다리아미노안트라퀴논, 3,3-다이하이드록시-4,4'-다리아미노바이페닐, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-다이메틸-3,3'-다리아미노다이페닐설폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다리아미노다이페닐메테인, 2,4- 및 2,5-다리아미노큐텐, 2,5-다이메틸-p-페닐렌다리아민, 아세토구아나민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌다리아민, 2,4,6-트라이메틸-m-페닐렌다리아민, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 2,7-다리아미노플루오렌, 2,5-다리아미노피리딘, 1,2-비스(4-아미노페닐)에테인, 다리아미노벤즈아닐라이드, 다리아미노벤조산의 에스터, 1,5-다리아미노나프탈렌, 다리아미노벤조트라이플루오라이드, 1,3-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 1,4-비스(4-아미노페닐)옥타플루오로뷰테인, 1,5-비스(4-아미노페닐)데카플루오로헨테인, 1,7-비스(4-아미노페닐)테트라데카플루오로헨테인, 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'-다리아미노바이페닐, 4,4'-다리아미노-2,2'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐, 2,2',5,5',6,6'-헥사플루오로톨리딘 및 4,4''-다리아미노퀴터페닐로부터 선택되는 적어도 1종의 다리아민을 들 수 있다.

[0081]

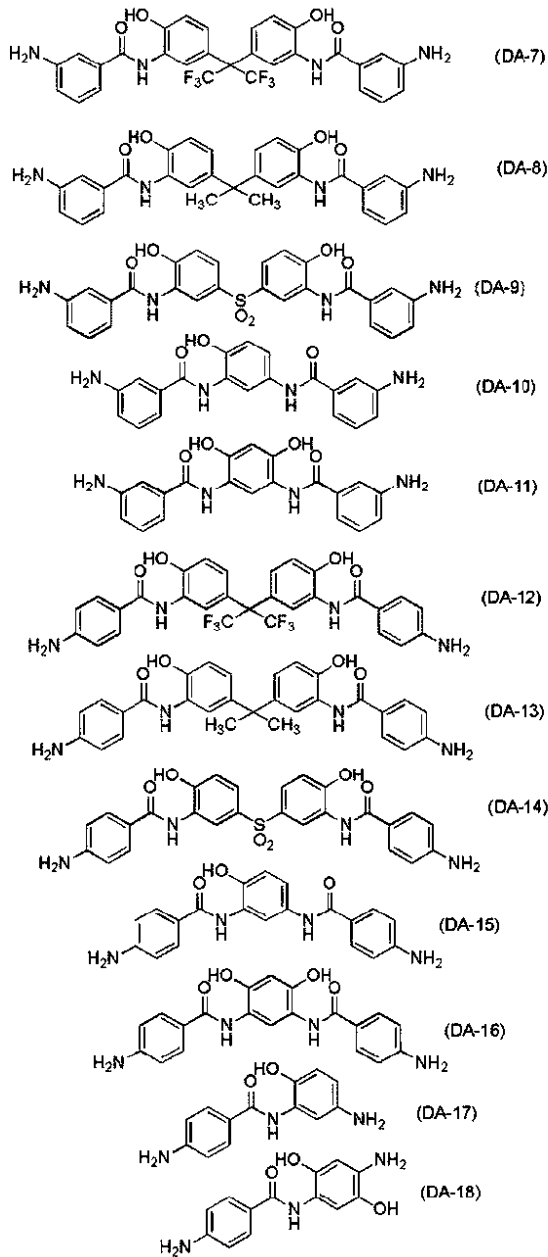
또, 하기에 나타내는 다리아민 (DA-1)~(DA-18)도 바람직하다.

[0082] [화학식 8]



[0083]

[0084] [화학식 9]



[0085]

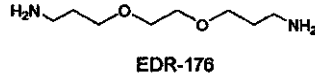
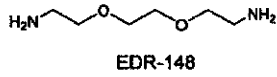
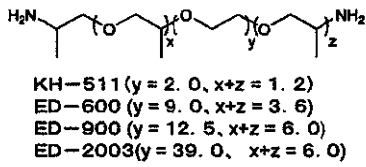
[0086]

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

[0087]

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

[0088] [화학식 10]



[0089]

[0090]

상기에 있어서, x, y, z는 평균값이다.

[0091]

R¹¹¹은, 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-, -SO₂- 또는 -NHCO-와, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. Ar은, 페닐렌기가 바람직하고, L은 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S- 또는 -SO₂-가 더 바람직하다. 여기에서의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0092]

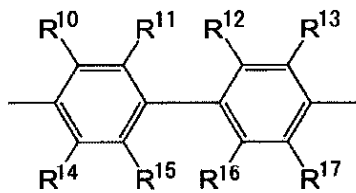
R¹¹¹은, i선 투과율의 관점에서 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 특히, i선 투과율, 입수의 용이성의 관점에서 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0093]

식 (51)

[0094]

[화학식 11]



(5 1)

[0095]

[0096]

식 (51) 중, R¹⁰~R¹⁷은, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, R¹⁰~R¹⁷ 중 적어도 하나는 불소 원자, 메틸기, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이며, 적어도 하나는 불소 원자, 메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기인 것이 바람직하다.

[0097]

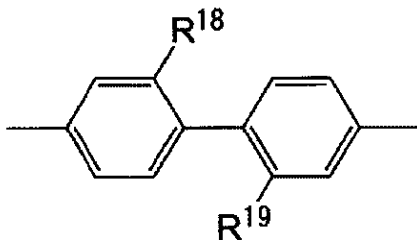
R¹⁰~R¹⁷의 1가의 유기기로서, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 불화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0098]

식 (61)

[0099]

[화학식 12]



(6 1)

[0100]

[0101]

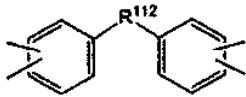
식 (61) 중, R¹⁸ 및 R¹⁹는, 각각 독립적으로 불소 원자, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기 또는 트라이플루오

로메틸기이며, 적어도 하나는 불소 원자, 메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기인 것이 바람직하다. 식 (51) 또는 (61)의 구조를 부여하는 다이아민 화합물로서는, 2,2'-다이메틸벤지딘, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-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.

[0102] 식 (2)에 있어서의 R¹¹⁵는, 4개의 유기기를 나타낸다. 4개의 유기기로서는, 방향환을 포함하는 4개의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (5) 또는 식 (6)으로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0103] 식 (5)

[0104] [화학식 13]



[0105]

[0106] 식 (5) 중, R¹¹²는 단결합, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -NHCO-와, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -CO-, -S- 및 -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH₂-, -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -CO-, -S- 및 -SO₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2개의 기가 더 바람직하다.

[0107] 식 (6)

[0108] [화학식 14]



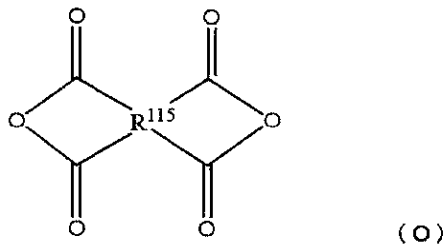
[0109]

[0110] R¹¹⁵는, 구체적으로는 테트라카복실산 이무수물로부터 무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 테트라카복실산 이무수물은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0111] 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (0)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0112] 식 (0)

[0113] [화학식 15]



[0114]

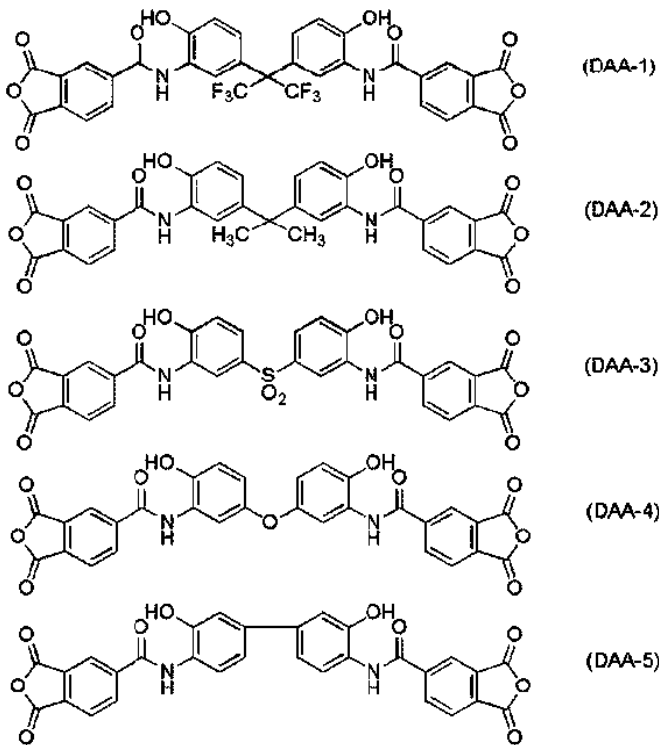
[0115] 식 (0) 중, R¹¹⁵는, 4개의 유기기를 나타낸다. R¹¹⁵의 바람직한 범위는 식 (2)에 있어서의 R¹¹⁵와 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0116] 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'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐메테인테트라카복실산 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-다이페닐

헥사플루오로프로페인-3,3,4,4-테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,6-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,9,10-페닐렌테트라카복실산 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 이무수물과, 이들의 탄소수 1~6의 알킬 유도체 및/또는 탄소수 1~6의 알콕시 유도체로부터 선택되는 적어도 1종이 예시된다.

[0117] 또, 하기에 나타내는 테트라카복실산 이무수물 (DAA-1)~(DAA-5)도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0118] [화학식 16]



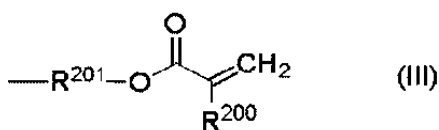
[0119]

[0120] 또, R¹¹¹과 R¹¹⁵ 중 적어도 한쪽에 OH기를 갖는 것도 바람직하다. 보다 구체적으로는, R¹¹¹로서 비스아미노페놀 유도체의 잔기를 들 수 있다.

[0121] R¹¹³ 및 R¹¹⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R¹¹³ 및 R¹¹⁴ 중 적어도 한쪽이 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 바람직하며, 양쪽 모두 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 바람직하다. 라디칼 중합성기로서는, 라디칼의 작용에 의하여, 가교 반응하는 것이 가능한 기이며, 바람직한 예로서 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다.

[0122] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, (메트)알릴기, 하기 식 (III)으로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

[0123] [화학식 17]



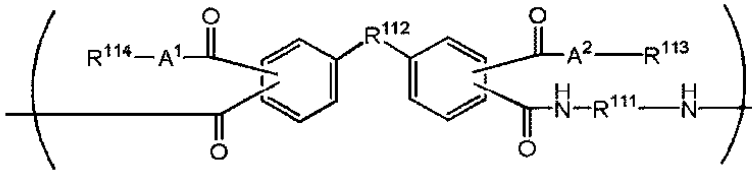
[0124]

[0125] 식 (III)에 있어서, R²⁰⁰은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0126] 식 (III)에 있어서, R²⁰¹은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, -CH₂CH(OH)CH₂- 또는 탄소수 4~30의 폴리옥시알킬렌기를 나타낸다.

- [0127] 적합한 R^{201} 의 예는, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 1,2-뷰테인다이일기, 1,3-뷰테인다이일기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기, 도데카메틸렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 를 들 수 있고, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 가 보다 바람직하다.
- [0128] 특히 바람직하게는, R^{200} 이 메틸기이고, R^{201} 이 에틸렌기이다.
- [0129] R^{113} 또는 R^{114} 가 나타내는 1가의 유기기로서는, 현상액의 용해도를 향상시키는 치환기가 바람직하게 이용된다.
- [0130] 수성 현상액에 대한 용해도의 관점에서는, 1가의 유기기로서는, 아릴기를 구성하는 탄소에 결합하고 있는 1, 2 또는 3개의, 바람직하게는 1개의 산성기를 갖는, 방향족기 및 아랄킬기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 산성기를 갖는 탄소수 6~20의 방향족기, 산성기를 갖는 탄소수 7~25의 아랄킬기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 산성기를 갖는 페닐기 및 산성기를 갖는 벤질기를 들 수 있다. 산성기는, OH기가 바람직하다.
- [0131] R^{113} 또는 R^{114} 가, 수소 원자, 2-하이드록시벤질, 3-하이드록시벤질 및 4-하이드록시벤질인 것이, 수성 현상액에 대한 용해성의 점에서는, 보다 바람직하다.
- [0132] 유기 용제에 대한 용해도의 관점에서는, R^{113} 또는 R^{114} 는, 1가의 유기기인 것이 바람직하다. 1가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 환상 알킬기, 방향족기를 포함하는 것이 바람직하고, 방향족기로 치환된 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0133] 알킬기의 탄소수는 1~30이 바람직하다. 알킬기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 된다. 직쇄 또는 분기의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 옥타데실기, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 1-에틸펜틸기, 및 2-에틸헥실기를 들 수 있다. 환상의 알킬기는, 단환의 환상의 알킬기여도 되고, 다환의 환상의 알킬기여도 된다. 단환의 환상의 알킬기로서는, 예를 들면 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 및 사이클로옥틸기를 들 수 있다. 다환의 환상의 알킬기로서는, 예를 들면 아다만틸기, 노보닐기, 보닐기, 캄펜일기, 데카하이드로나프틸기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 캄포르일기, 다이사이클로헥실기 및 피넨일기를 들 수 있다. 그 중에서도, 고감도화와의 양립의 관점에서, 사이클로헥실기가 가장 바람직하다. 또 방향족기로 치환된 알킬기로서는, 후술하는 방향족기로 치환된 직쇄 알킬기가 바람직하다.
- [0134] 방향족기로서는, 구체적으로는 치환 또는 무치환의 벤젠환, 나프탈렌환, 펜탈렌환, 인텐환, 아줄렌환, 헵탈렌환, 인다센환, 페릴렌환, 펜타센환, 아세나프텐환, 페난트렌환, 안트라센환, 나프타센환, 크리센환, 트라이페닐렌환, 플루오렌환, 바이페닐환, 피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 인돌리진환, 인돌환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 아이소벤조퓨란환, 퀴놀리진환, 퀴놀린환, 프탈라진환, 나프티리딘환, 퀴녹살린환, 퀴녹사졸린환, 아이소퀴놀린환, 카바졸환, 페난트리딘환, 아크리딘환, 페난트롤린환, 싸이안트렌환, 크로멘환, 잔텐환, 페녹사싸이인환, 페노싸이아진환 또는 페나진환이다. 벤젠환이 가장 바람직하다.
- [0135] 식 (2)에 있어서, R^{113} 이 수소 원자인 경우, 또는 R^{114} 가 수소 원자인 경우, 폴리이미드 전구체는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3급 아민 화합물과 반대염(對鹽)을 형성하고 있어도 된다. 이와 같은 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3급 아민 화합물의 예로서는, N,N-다이메틸아미노프로필메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0136] 또, 폴리이미드 전구체는, 구조 단위 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 전구체 중의 불소 원자 함유량은 10질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이하가 바람직하다.
- [0137] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 실록세인 구조를 갖는 지방족기를 공중합해도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 들 수 있다.
- [0138] 식 (2)로 나타나는 반복 단위는, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체 등의 적어도 1종이, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 갖는 전구체인 것이 바람직하다. 이와 같은 구조로 함으로써, 노광 래티튜드의 폭을 보다 넓히는 것이 가능해진다.
- [0139] 식 (2-A)

[0140] [화학식 18]



[0141]

[0142] 식 (2-A) 중, A¹ 및 A²는, 산소 원자를 나타내고, R¹¹¹ 및 R¹¹²는 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타내며, R¹¹³ 및 R¹¹⁴는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R¹¹³ 및 R¹¹⁴ 중 적어도 한쪽은, 중합성기를 포함하는 기이며, 중합성기인 것이 바람직하다.

[0143] A¹, A², R¹¹¹, R¹¹³ 및 R¹¹⁴는 각각 독립적으로, 식 (2)에 있어서의 A¹, A², R¹¹¹, R¹¹³ 및 R¹¹⁴와 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0144] R¹¹²는, 식 (5)에 있어서의 R¹¹²와 동의이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0145] 폴리이미드 전구체에 포함되는 식 (2)로 나타나는 반복 구조 단위는 1종이어도 되지만, 2종 이상이어도 된다. 또 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 구조 이성체를 포함하고 있어도 된다. 또 폴리이미드 전구체는, 상기의 식 (2)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 구조 단위도 포함해도 된다.

[0146] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체의 일 실시형태로서, 전체 반복 단위의 50몰% 이상, 또 70몰% 이상, 특히는 90몰% 이상이 식 (2)로 나타나는 반복 단위인 폴리이미드 전구체가 예시된다.

[0147] 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 2000~500000이고, 보다 바람직하게는 5000~100000이며, 더 바람직하게는 10000~50000이다. 또 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 800~250000이고, 보다 바람직하게는, 2000~50000이며, 더 바람직하게는, 4000~25000이다.

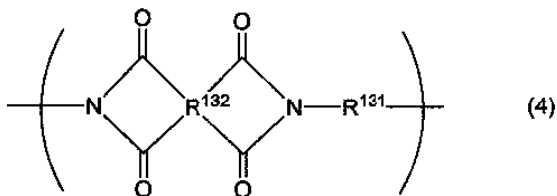
[0148] 상기 폴리이미드 전구체의 분산도는, 2.5 이상이 바람직하고, 2.7 이상이 보다 바람직하며, 2.8 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면 4.5 이하가 바람직하고, 4.0 이하가 보다 바람직하며, 3.8 이하가 더 바람직하고, 3.2 이하가 보다 더 바람직하며, 3.1 이하가 보다 한층 더 바람직하고, 3.0 이하가 특히 바람직하며, 2.95 이하가 가장 바람직하다.

[0149] <<폴리이미드>>

[0150] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드로서는, 이미드환을 갖는 고분자 화합물이면, 특별히 한정되지 않지만, 중합성기를 갖는 고분자 화합물인 것이 바람직하다. 특별히 한정은 없지만, 하기 식 (4)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하고, 중합성기를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0151] 식 (4)

[0152] [화학식 19]



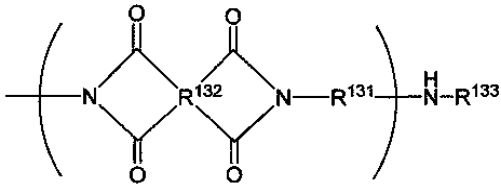
[0153]

[0154] 식 (4) 중, R¹³¹은, 2가의 유기기를 나타내고, R¹³²는, 4가의 유기기를 나타낸다.

[0155] 중합성기는, R¹³¹ 및 R¹³² 중 적어도 한쪽에 위치하고 있어도 되고, 하기 식 (4-1) 또는 식 (4-2)에 나타내는 바와 같이 폴리이미드의 말단에 중합성기를 갖고 있어도 된다.

[0156] 식 (4-1)

[0157] [화학식 20]

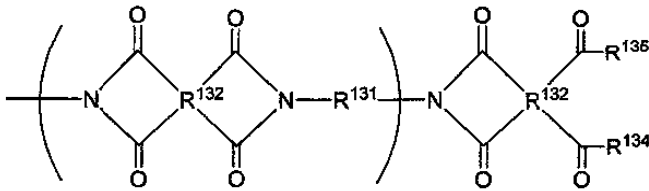


[0158]

[0159] 식 (4-2) 중, R¹³³ 은 중합성기이며, 다른 기는 식 (4)와 동의이다.

[0160] 식 (4-2)

[0161] [화학식 21]



[0162]

[0163] R¹³⁴ 및 R¹³⁵ 중 적어도 한쪽은 중합성기이고, 다른 쪽은 유기기이며, 다른 기는 식 (4)와 동의이다.

[0164] 중합성기는, 상기의 폴리이미드 전구체 등이 갖고 있는 중합성기에서 설명한 중합성기와 동의이다.

[0165] R¹³¹ 은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R¹¹¹ 과 동일한 것이 예시되고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0166] 또, R¹³¹ 로서는, 다이아민의 아미노기의 제거 후에 잔존하는 다이아민 잔기를 들 수 있다. 다이아민으로서는, 지방족, 환식 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 폴리이미드 전구체의 식 (2) 중의 R¹¹¹ 의 예를 들 수 있다.

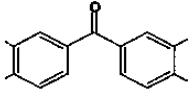
[0167] R¹³¹ 은, 적어도 2개 이상의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민 잔기인 것이, 소성 시에 있어서의 휨의 발생을 보다 효과적으로 억제하는 점에서 바람직하다. 보다 바람직하게는, 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양쪽 모두를 1분자 중에 합쳐서 2개 이상 포함하는 다이아민 잔기이며, 더 바람직하게는 방향환을 포함하지 않는 다이아민 잔기이다.

[0168] 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양쪽 모두를 1분자 중에 합쳐서 2개 이상 포함하는 다이아민으로서는, 제파민(등록상표) KH-511, 제파민(등록상표) ED-600, 제파민(등록상표) ED-900, 제파민(등록상표) ED-2003, 제파민(등록상표) EDR-148, 제파민(등록상표) EDR-176, D-200, D-400, D-2000, D-4000(이상 상품명, HUNTSMAN(주)제), 1-(2-(2-(2-아미노프로폭시)에톡시)프로폭시)프로페인-2-아민, 1-(1-(1-(2-아미노프로폭시)프로판-2-일)옥시)프로페인-2-아민, 1-(2-(2-(2-아미노프로폭시)에톡시)프로폭시)프로페인-2-아민 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0169] R¹³² 는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R¹¹⁵ 와 동일한 것이 예시되고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0170] 예를 들면, R¹¹⁵ 로서 예시되는 4가의 유기기의 4개의 결합자가, 상기 식 (4) 중의 4개의 -C(=O)-의 부분과 결합하여 축합환을 형성한다. 예를 들면, R¹³² 가, 하기 유기기인 경우, 본원 실시예에서 채용하는, PI-C로 나타나는 구조를 형성한다.

[0171] [화학식 22]



[0172]

[0173] R^{132} 는, 또 테트라카복실산 이무수물로부터 무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 폴리이미드 전구체의 식 (2) 중의 R^{115} 의 예를 들 수 있다. 경화막의 강도의 관점에서, R^{132} 는 1~4개의 방향환을 갖는 방향족 다이아민 잔기인 것이 바람직하다.

[0174] R^{131} 과 R^{132} 중 적어도 한쪽에 OH기를 갖는 것도 바람직하다. 보다 구체적으로는, R^{131} 로서, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 상기의 (DA-1)~(DA-18)을 바람직한 예로서 들 수 있고, R^{132} 로서, 상기의 (DAA-1)~(DAA-5)를 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0175] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 실록세인 구조를 갖는 지방족의 기를 공중합해도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 들 수 있다.

[0176] 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 바람직하고, 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 다른 말단기를 도입해도 된다.

[0177] 폴리이미드는 이미드화율이 85% 이상인 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다. 이미드화율이 85% 이상이면, 가열에 의하여 이미드화될 때에 일어나는 폐환에 의한 막수축이 작아져, 휨의 발생을 억제할 수 있다.

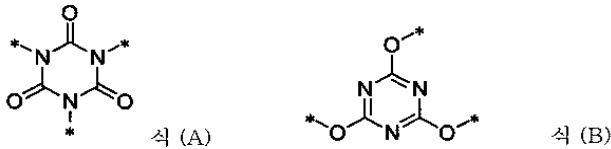
[0178] 폴리이미드는, 모두가 1종의 R^{131} 또는 R^{132} 에 근거하는 상기 식 (4)의 반복 구조 단위에 더하여, 2개 이상의 다른 종류의 R^{131} 또는 R^{132} 를 포함하는 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함해도 된다. 또 폴리이미드는, 상기의 식 (4)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 구조 단위도 포함해도 된다.

[0179] 폴리이미드는, 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 얻고, 그 후 나머지 다이카복실산을 산 클로라이드화하여, 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용하여, 폴리이미드 전구체를 얻고, 이것을, 기존의 이미드화 반응법을 이용하여 완전 이미드화시키는 방법, 또는 도중에 이미드화 반응을 정지시키고, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법, 나아가서는 완전 이미드화한 폴리머와, 그 폴리이미드 전구체를 블렌드함으로써, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법을 이용하여 합성할 수 있다.

[0180] 폴리이미드의 시판품으로서, Durimide(등록상표) 284, 후지필름사제, Matrimide5218, HUNTSMAN제가 예시된다.

- [0181] 폴리이미드의 중량 평균 분자량(Mw)은, 5,000~70,000이 바람직하고, 8,000~50,000이 보다 바람직하며, 10,000~30,000이 특히 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 보다 바람직하다. 또 폴리이미드를 2종 이상 함유하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드의 중량 평균 분자량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0182] 본 발명의 조성물은 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 중, 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 또 폴리이미드 전구체를 2종 등, 같은 종류의 수지로서, 구조가 다른 수지를 2종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0183] 본 발명의 조성물에 있어서의, 폴리이미드 전구체 등의 함유량은, 20~90질량%인 것이 바람직하고, 30~80질량%인 것이 보다 바람직하며, 40~75질량%인 것이 더 바람직하고, 50~70질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0184] 이하, 본 발명의 조성물이 포함할 수 있는 성분에 대하여 설명한다. 본 발명은 이들 이외의 성분을 포함하고 있어도 되고, 또 이들 성분을 필수로 하지 않는 것은 말할 필요도 없다.
- [0185] <<폴리이미드 전구체 등의 제조 방법>>
- [0186] 폴리이미드 전구체 등은, 다이카복실산 또는 다이카복실산 유도체와 다이아민을 반응시켜 얻어진다. 바람직하게는, 다이카복실산 또는 다이카복실산 유도체를, 할로젠화제를 이용하여 할로젠화시킨 후, 다이아민과 반응시켜 얻어진다.
- [0187] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0188] 유기 용제로서는, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 피리딘, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터(다이그림), N-메틸피롤리돈 및 N-에틸피롤리돈이 예시된다.
- [0189] 폴리이미드는, 폴리이미드 전구체를 합성하고 나서, 가열하여 환화시켜 제조해도 되고, 직접, 폴리이미드를 합성해도 된다.
- [0190] <<<말단 밀봉제>>
- [0191] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에 있어서, 보존 안정성을 보다 향상시키기 위하여, 산무수물, 모노카복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스터 화합물 등의 말단 밀봉제로 밀봉하는 것이 바람직하다. 이들 중, 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하고, 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 다른 말단기를 도입해도 된다.
- [0192] <<<고체 석출>>
- [0193] 폴리이미드 전구체 등의 제조 시에, 고체를 석출하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는, 반응액 중의 폴리이미드 전구체 등을, 수중에 침전시키고, 테트라하이드로퓨란 등의 폴리이미드 전구체 등이 가용인 용제에 용해시킴으로써, 고체 석출할 수 있다.
- [0194] 그 후, 폴리이미드 전구체 등을 건조하여, 분말상의 폴리이미드 전구체 등을 얻을 수 있다.
- [0195] <유레테인(메트)아크릴레이트>
- [0196] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 유레테인(메트)아크릴레이트의 적어도 1종을 포함한다. 본 발명에서 이용하는 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조 및 식 (B)로 나타나는 부분 구조 중 적어도 한쪽과, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 유레테인 구조를 갖는다.

[0197] [화학식 23]



[0198]

[0199]

[0200]

[0201]

[0202]

[0203]

[0204]

[0205]

[0206]

단, 식 중의 *는 연결손이다.

상기 유레테인(메트)아크릴레이트는, 식 (A)로 나타나는 부분 구조를 적어도 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 식 (A)로 나타나는 부분 구조 및 식 (B)로 나타나는 부분 구조로부터 선택되는 부분 구조(이하, 간단히 "부분 구조"라고 하는 경우가 있음)를 1개 갖는 것이 바람직하다.

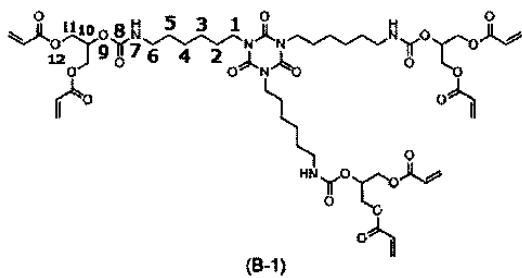
상기 유레테인(메트)아크릴레이트에 포함되는 (메트)아크릴레이트기의 수는, 1분자 중에, 5~15개가 보다 바람직하고, 6~15개가 더 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 밀착성이 보다 효과적으로 향상되는 경향이 있다.

상기 유레테인(메트)아크릴레이트에 포함되는 (메트)아크릴레이트기는, 아크릴레이트기인 것이 바람직하다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 노광 래티튜드가 보다 효과적으로 향상되는 경향이 있다. 또 상기 유레테인(메트)아크릴레이트에 포함되는 (메트)아크릴레이트기는, (메트)아크릴로일옥시기인 것이 바람직하다.

본 발명에서는 특히, 1분자 중에, 1개의 식 (A)로 나타나는 부분 구조와, 4~15개의 (메트)아크릴레이트기와, 1개 이상의 유레테인 구조를 갖는, 유레테인(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

본 발명에서 이용하는 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1분자 중에, 유레테인 결합을 2~8개 갖는 것이 바람직하고, 3~6개 갖는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 밀착성이 보다 효과적으로 발휘되는 경향이 있다.

또, 상기 부분 구조와, 상기 부분 구조와 가장 가까운 (메트)아크릴레이트기를 연결하는 원자수가 4~15개인 것이 바람직하고, 9~13개인 것이 보다 바람직하다. 여기에서, 상기 부분 구조와, 상기 부분 구조와 가장 가까운 (메트)아크릴레이트기를 연결하는 원자수는, 상기 부분 구조와 (메트)아크릴레이트기의 사이를 연결하는 최단 원자수를 말하고, 예를 들면 하기 화합물의 경우 12개가 된다.



[0207]

[0208]

또, 상기 부분 구조와 (메트)아크릴레이트기를 연결하는 기는, -CH₂-, -N(H)-, -O- 및 -C(=O)-로부터 선택되는 기의 조합인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 상기 부분 구조와 (메트)아크릴옥시기를 연결하는 기가, -CH₂-와 유레테인 결합의 조합으로 구성되어 있는 양태이다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 얻어지는 경화막이 보다 유연성이 우수하여, 막강도가 우수한 경화막으로 하는 것이 가능해진다.

[0209]

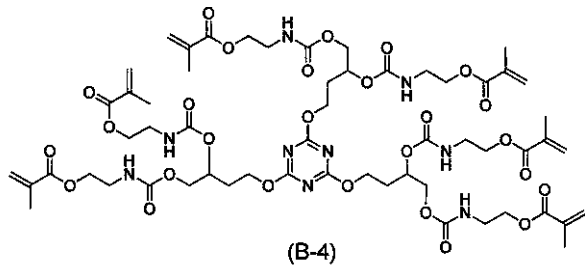
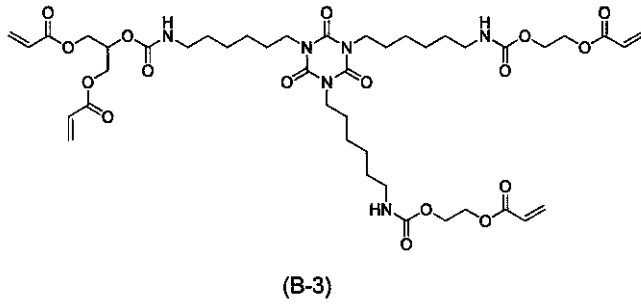
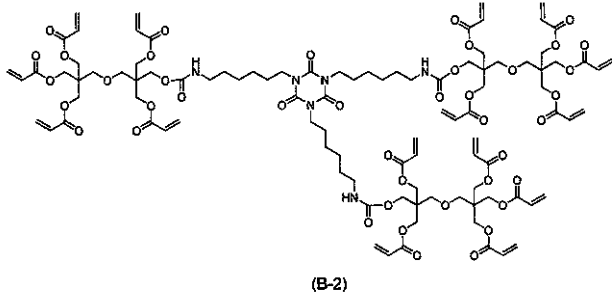
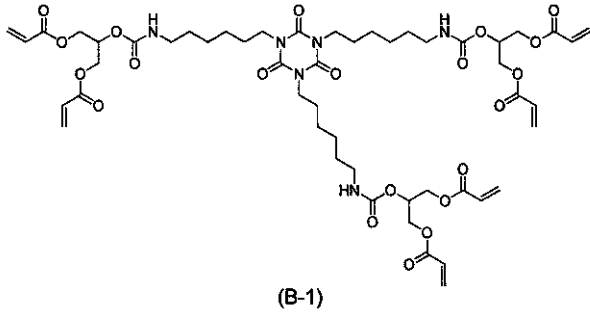
[0210]

본 발명에 있어서의 유레테인(메트)아크릴레이트의 분자량은, 500~5000이 바람직하고, 800~3000이 보다 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 질량당 관능기의 수가 많아져, 본 발명의 효과가 보다 효과적으로 발휘된다.

이하에, 본 발명에서 이용되는 유레테인(메트)아크릴레이트의 구체예를 나타낸다. 본 발명이 이들에 한정되지 않는 것은 말할 필요도 없다.

[0211]

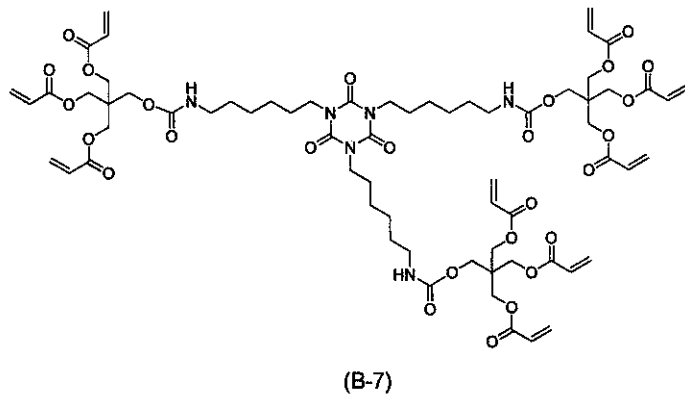
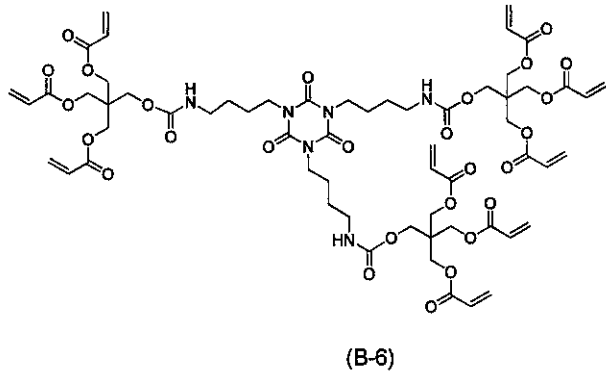
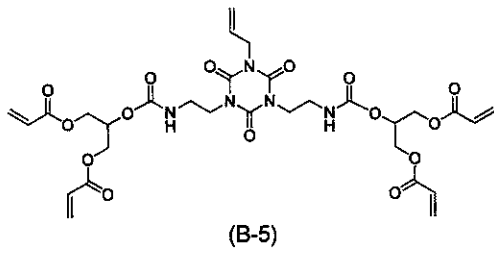
[화학식 25-1]



[0212]

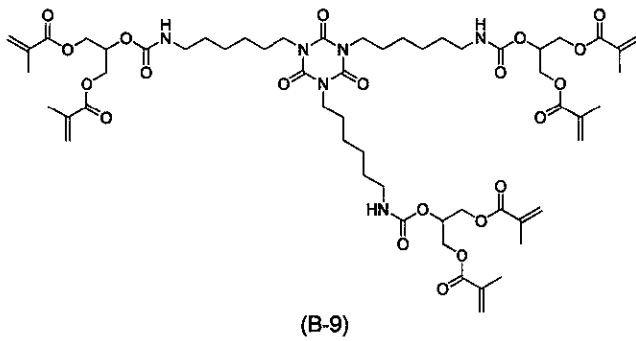
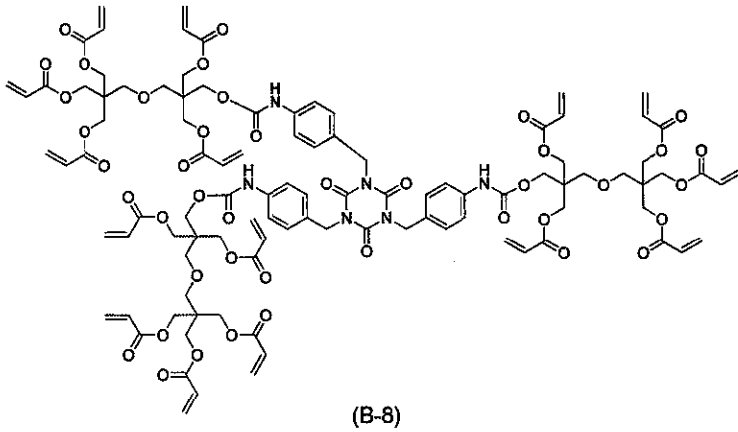
[0213]

[화학식 25-2]



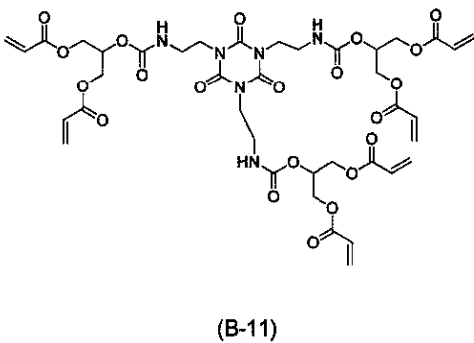
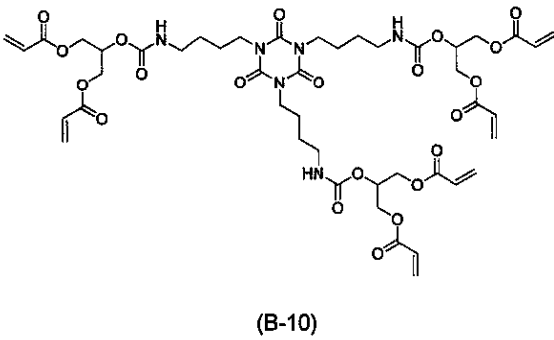
[0214]

[0215] [화학식 25-3]



[0216]

[0217] [화학식 25-4]



[0218]

[0219] 본 발명의 조성물은, 상기 유레테인(메트)아크릴레이트를, 상기 폴리이미드 전구체 등(수지)에 대하여, 5~50질량부 포함하는 것이 바람직하고, 10~30질량부 포함하는 것이 더 바람직하다. 이와 같은 범위로 함으로써, 보다 내열성과 접착성이 우수한 경화막이 얻어진다.

[0220] 상기 유레테인(메트)아크릴레이트는, 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

- [0221] 본 발명의 조성물은, 상기 폴리이미드 전구체 등 및 유레테인(메트)아크릴레이트를 포함하지만, 추가로 용도 등에 따라, 적절히, 다른 성분을 배합할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 조성물은, 마이그레이션 억제제, 중합 금지제 및 광라디칼 중합 개시제 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0222] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 네거티브형 감광성 수지 조성물로서 바람직하게 이용된다.
- [0223] <마이그레이션 억제제>
- [0224] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 마이그레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이그레이션 억제제를 포함함으로써, 금속층(금속 배선) 유래의 금속 이온이 감광성 수지 조성물 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제 가능해진다.
- [0225] 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 머캅토기를 갖는 화합물, 헨더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 트리아진, 벤조트리아진 등의 트리아진계 화합물, 테트라졸, 벤조테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0226] 또, 할로젠 이온 등의 음이온을 보충하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다. 이온 트랩제로서는 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 것을 이용할 수 있다. 특히, 하기 조성식으로 나타나는 하이드로탈사이트 또는 하기 조성식으로 나타나는 비스무트의 함수산화물이 바람직하다.
- [0227] $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$
- [0228] (조성식 중, $0 < x \leq 0.5$, m은 정의 수)
- [0229] $BiO_x(OH)_y(NO_3)_z$
- [0230] (조성식 중, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0.6 \leq y \leq 0.8$, $0.2 \leq z \leq 0.4$)
- [0231] 또한, 상기 하이드로탈사이트는, 시판품으로서 교와 가가쿠 고교 가부시키키가이샤제, 상품명: DHT-4A로서 입수 가능하다. 또 상기 비스무트는, 시판품으로서 도야 고세이 가부시키키가이샤제, 상품명: IXE500으로서 입수 가능하다. 또 필요에 따라 그 외의 이온 트랩제를 이용해도 된다. 예를 들면, 마그네슘, 알루미늄, 타이타늄, 지르코늄, 안티모니 등으로부터 선택되는 원소의 함수산화물 등을 들 수 있다. 이들 이온 트랩제는, 단독 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0232] 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.01~5.0질량%가 바람직하고, 0.05~2.0질량%가 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%가 더 바람직하다.
- [0233] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0234] <중합 금지제>
- [0235] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 금지제를 포함함으로써, 감광성 수지 조성물 도포액이나, 감광성 수지 조성물의 보존 안정성이 효과적으로 달성된다.
- [0236] 중합 금지제로서는, 예를 들면 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 다이-tert-부틸-p-크레졸, 피이로갈롤, p-tert-부틸카테콜, p-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-나이트로소-N-(1-나프틸)하이드록시아민 암모늄염, 비스(4-하이드록시-3,5-tert-부틸)페닐메테인 등이 적합하게 이용된다. 또 일본 공개특허공보 2015-127817호의 단락 0060에 기재된 중합 금지제, 및 국제 공개공보 2015/125469호의 단락 0031-0046에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.
- [0237] 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.01~5질량%가

바람직하다.

- [0238] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범 위인 것이 바람직하다.
- [0239] <광라디칼 중합 개시제>
- [0240] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 광라디칼 중합 개시제(이하, 간단히, "광중합 개시제"라고 하는 경우가 있음)를 포함하는 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제를 포함함으로써, 조성물을 반도체 웨이퍼 등에 적용하 여 조성물층을 형성한 후, 광을 조사함으로써, 발생하는 라디칼에 의한 경화가 일어나, 광조사부에 있어서의 용 해성을 저하시킬 수 있다. 이로 인하여, 예를 들면 전극부만을 마스크한 패턴을 갖는 포토마스크를 통하여 상기 조성물층을 노광함으로써, 전극의 패턴에 따라, 용해성이 다른 영역을 간편하게 제작할 수 있는 이점이 있다.
- [0241] 광중합 개시제로서는, 중합성 화합물의 중합 반응(가교 반응)을 개시하는 능력을 갖는 한, 특별히 제한은 없고, 공지 의 광중합 개시제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 자외선 영역으로부터 가시 영역의 광선에 대 하여 감광성을 갖는 것이 바람직하다. 또 광 여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.
- [0242] 광중합 개시제는, 약 300~800nm(바람직하게는 330~500nm)의 범위 내에 적어도 약 50의 몰 흡광 계수를 갖는 화 합물을, 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다. 화합물의 몰 흡광 계수는, 공지 의 방법을 이용하여 측정할 수 있지만, 구체적으로는, 예를 들면 자외 가시 분광 광도계(Varian사제 Cary-5 spectrophotometer)로, 아세트 산 에틸 용제를 이용하여, 0.01g/L의 농도로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0243] 광중합 개시제로서는, 공지 의 화합물을 제한없이 사용할 수 있지만, 예를 들면 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트리아진 골격을 갖는 것, 옥사디아졸 골격을 갖는 것, 트리아할로메틸기를 갖는 것 등), 아실포스핀 옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 헥사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이 오 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.
- [0244] 트리아진 골격을 갖는 할로젠화 탄화 수소 화합물로서는, 예를 들면 와카바야시 등 저, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969) 기재의 화합물, 영국 특허공보 1388492호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 소53-133428호에 기재된 화합물, 독일 특허 3337024호에 기재된 화합물, F. C. Schaefer 등에 의한 J. Org. Chem. ; 29, 1527(1964) 기재의 화합물, 일본 공개특허공보 소62-58241호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 평5-281728호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 평5-34920호에 기재된 화합물, 미국 특허공보 제4212976호에 기 재되어 있는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0245] 미국 특허공보 제4212976호에 기재되어 있는 화합물로서는, 예를 들면 옥사디아졸 골격을 갖는 화합물(예를 들면, 2-트라이클로로메틸-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2-트라이클로로메틸-5-(4-클로로페닐)-1,3,4-옥사디아 졸, 2-트라이클로로메틸-5-(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 2-트라이클로로메틸-5-(2-나프틸)-1,3,4-옥사디아아 졸, 2-트라이브로모메틸-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2-트라이브로모메틸-5-(2-나프틸)-1,3,4-옥사디아아 졸; 2-트라이클로로메틸-5-스타이릴-1,3,4-옥사디아아졸, 2-트라이클로로메틸-5-(4-클로로스타이릴)-1,3,4-옥사디아아 졸, 2-트라이클로로메틸-5-(4-메톡시스타이릴)-1,3,4-옥사디아아졸, 2-트라이클로로메틸-5-(4-n-뷰톡시스타이릴)-1,3,4-옥사디아아졸, 2-트라이브로모메틸-5-스타이릴-1,3,4-옥사다 이아졸 등) 등을 들 수 있다.
- [0246] 또, 상기 이외의 광중합 개시제로서, 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0086에 기재된 화합물, 일본 공 개특허공보 소53-133428호, 일본 공고특허공보 소57-1819호, 동 57-6096호, 및 미국 특허공보 제3615455호에 기 재된 화합물 등이 예시되고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0247] 케톤 화합물로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0087에 기재된 화합물이 예시되고, 이 들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0248] 시판품에서는, 카야큐어 DETX(닛폰 가야큐제)도 적합하게 이용된다.
- [0249] 광중합 개시제로서는, 하이드록시아세토페논 화합물, 아미노아세토페논 화합물, 및 아실포스핀 화합물도 적합하 게 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 일본 공개특허공보 평10-291969호에 기재된 아미노아세토페 논계 개시제, 일본 특허공보 제4225898호에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제도 이용할 수 있다.

[0250] 하이드록시아세토페논계 개시제로서는, IRGACURE-184(IRGACURE는 등록상표), DAROCUR-1173, IRGACURE-500, IRGACURE-2959, IRGACURE-127(상품명: 모두 BASF사제)을 이용할 수 있다.

[0251] 아미노아세토페논계 개시제로서는, 시판품인 IRGACURE-907, IRGACURE-369, 및 IRGACURE-379(상품명: 모두 BASF 사제)를 이용할 수 있다.

[0252] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 파장광원에 흡수 극대 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있다.

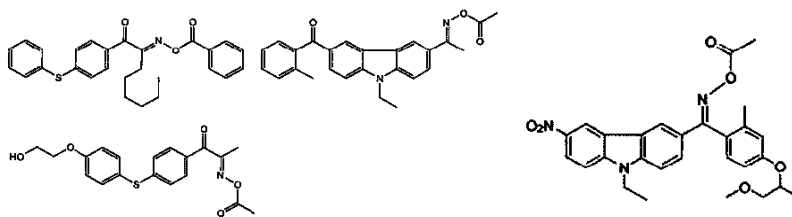
[0253] 아실포스핀계 개시제로서는, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 또 시판품인 IRGACURE-819나 IRGACURE-TPO(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.

[0254] 메탈로센 화합물로서는, IRGACURE-784(BASF사제) 등이 예시된다.

[0255] 광중합 개시제로서, 보다 바람직하게는 옥심 화합물을 들 수 있다. 옥심 화합물을 이용함으로써, 노광 래티튜드를 보다 효과적으로 향상시키는 것이 가능해진다. 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-80068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물을 이용할 수 있다.

[0256] 바람직한 옥심 화합물로서는, 예를 들면 하기 화합물이나, 3-벤조일옥시이미노부탄-2-온, 3-아세톡시이미노부탄-2-온, 3-프로피온일옥시이미노부탄-2-온, 2-아세톡시이미노펜탄-3-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔설포닐옥시)이미노부탄-2-온, 및 2-에톡시카보닐옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다.

[0257] [화학식 26]



[0258]

[0259] 옥심 화합물로서는, J. C. S. Perkin II(1979년) p p. 1653-1660, J. C. S. Perkin II(1979년) pp. 156-162, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995년) pp. 202-232의 각 문헌에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-66385호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-80068호, 일본 공표특허공보 2004-534797호, 일본 공개특허공보 2006-342166호의 각 공보에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0260] 시판품에서는 IRGACURE OXE-01(BASF사제), IRGACURE OXE-02(BASF사제), N-1919(ADEKA사제)도 적합하게 이용된다. 또 TR-PBG-304(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD)제), 아데카 아클즈 NCI-831 및 아데카 아클즈 NCI-930(ADEKA사제)도 이용할 수 있다. 또 TR-PBG-304(창저우 강력 전자 신재료 유한공사제), 아데카 아클즈 NCI-831 및 아데카 아클즈 NCI-930(ADEKA사제)도 이용할 수 있다. 또 DFI-091(다이토 케믹스 가부시카가이사제)도 이용할 수 있다.

[0261] 또, 카바졸환의 N위에 옥심이 연결된 일본 공표특허공보 2009-519904호에 기재된 화합물, 벤조페논은 부위에 헤테로 치환기가 도입된 미국 특허공보 7626957호에 기재된 화합물, 색소 부위에 나이트로기가 도입된 일본 공개특허공보 2010-15025호 및 미국 특허공개공보 2009-292039호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 W02009-131189호에 기재된 케톡심 화합물, 트리아진 골격과 옥심 골격을 동일 분자 내에 포함하는 미국 특허공보 7556910호에 기재된 화합물, 405nm에 흡수 극대를 갖고 g선 광원에 대하여 양호한 감도를 갖는 일본 공개특허공보 2009-221114호에 기재된 화합물 등을 이용해도 된다.

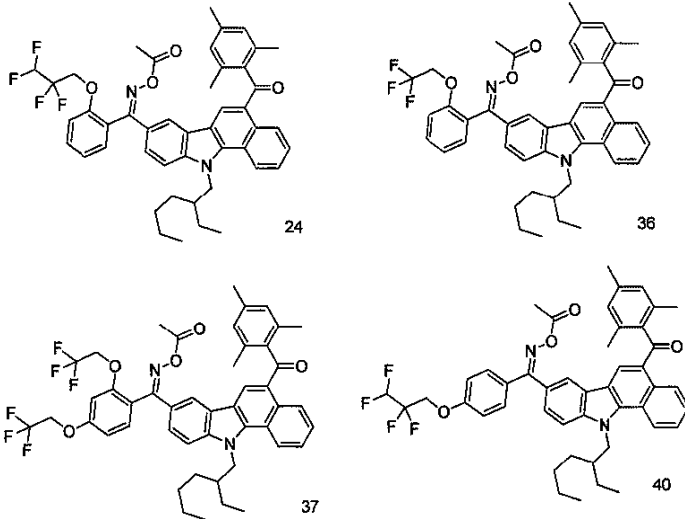
[0262] 또, 일본 공개특허공보 2007-231000호, 및 일본 공개특허공보 2007-322744호에 기재되는 환상 옥심 화합물도 적합하게 이용할 수 있다. 환상 옥심 화합물 중에서도, 특히 일본 공개특허공보 2010-32985호, 일본 공개특허공보 2010-185072호에 기재되는 카바졸 색소에 축환한 환상 옥심 화합물은, 높은 광흡수성을 갖고, 고감도화의 관점에서 바람직하다.

[0263] 또, 옥심 화합물의 특정 부위에 불포화 결합을 갖는 화합물인, 일본 공개특허공보 2009-242469호에 기재된 화합

물도 적합하게 사용할 수 있다.

[0264] 또한, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용하는 것도 가능하다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재되어 있는 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호의 0345 단락에 기재되어 있는 화합물 24, 36~40, 일본 공개특허공보 2013-164471호의 0101 단락에 기재되어 있는 화합물 (C-3) 등을 들 수 있다. 또 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0265] [화학식 27]



[0266]

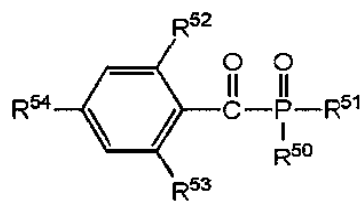
[0267] 가장 바람직한 옥심 화합물은, 일본 공개특허공보 2007-269779호에 나타나는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 공개특허공보 2009-191061호에 나타나는 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물 등을 들 수 있다.

[0268] 광중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트리아진 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.

[0269] 더 바람직하게는, 트라이할로메틸트리아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트리아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 가장 바람직하고, 옥심 화합물을 이용하는 것이 가장 바람직하다.

[0270] 또, 광중합 개시제는, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-다이아미노벤조페논(미힐러 케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-다이아미노벤조페논, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-프로판온-1 등의 방향족 케톤, 알킬안트라퀴논 등의 방향환과 축환한 퀴논류, 벤조인알킬에터 등의 벤조인에터 화합물, 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물, 벤질다이메틸케탈 등의 벤질 유도체 등을 이용할 수도 있다. 또 하기 식 (I)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.

[0271] [화학식 28]



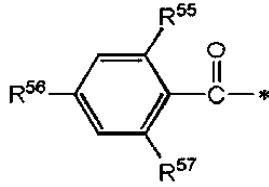
식 (1)

[0272]

[0273] 식 (I) 중, R⁵⁰은, 탄소수 1~20의 알킬기; 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~20의 알킬기; 탄소수

1~12의 알콕시기; 페닐기; 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; 또는 바이페닐일이고, R⁵¹은, 식 (II)로 나타나는 기이거나, R⁵⁰과 같은 기이며, R⁵²~R⁵⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬, 탄소수 1~12의 알콕시 또는 할로젠이다.

[0274] [화학식 29]



식 (II)

[0275]

[0276] 식 중, R⁵⁵~R⁵⁷은, 상기 식 (I)의 R⁵²~R⁵⁴와 동일하다.

[0277] 또, 광중합 개시제는, 국제 공개공보 2015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0278] 조성물이 광중합 개시제를 포함하는 경우, 광중합 개시제의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1~30질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.1~10질량%이다.

[0279] 광중합 개시제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 광중합 개시제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0280] <다른 중합성 화합물>

[0281] 본 발명의 조성물은, 상기 유레테인(메트)아크릴레이트 이외의 다른 중합성 화합물을 함유하고 있어도 된다. 다른 중합성 화합물은, 중합성기를 갖는 화합물이며, 라디칼, 산, 염기 등에 의하여 가교 반응이 가능한 공지의 화합물을 이용할 수 있다. 중합성기란, 상기 폴리이미드 전구체 등의 개소에서 설명한 중합성기 등이 예시된다.

[0282] 본 발명에서 이용하는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물로서는, 에틸렌성 불포화기를 2개 이상 포함하는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0283] 중합성 화합물은, 예를 들면 모노머, 프리폴리머, 올리고머 또는 이들의 혼합물과 이들의 다량체 등의 화학적 형태 중 어느 것이어도 된다.

[0284] 본 발명에 있어서, 모노머 타입의 중합성 화합물(이하, 중합성 모노머라고도 함)은, 고분자 화합물과는 다른 화합물이다. 중합성 모노머는, 전형적으로는 저분자 화합물이며, 분자량 2000 이하의 저분자 화합물인 것이 바람직하고, 1500 이하의 저분자 화합물인 것이 보다 바람직하며, 분자량 900 이하의 저분자 화합물인 것이 더 바람직하다. 또한, 중합성 모노머의 분자량은, 통상, 100 이상이다.

[0285] 또, 올리고머 타입의 중합성 화합물은, 전형적으로는 비교적 낮은 분자량의 중합체이며, 10개에서 100개의 중합성 모노머가 결합한 중합체인 것이 바람직하다. 올리고머 타입의 중합성 화합물의 중량 평균 분자량은, 2000~20000인 것이 바람직하고, 2000~15000이 보다 바람직하며, 2000~10000인 것이 가장 바람직하다.

[0286] 본 발명에 있어서의 중합성 화합물의 관능기수는, 1분자 중에 있어서의 중합성기의 수를 의미한다.

[0287] 중합성 화합물은, 해상성의 관점에서, 중합성기를 2개 이상 포함하는 2관능 이상의 중합성 화합물을 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하고, 3관능 이상의 중합성 화합물을 적어도 1종 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0288] 또, 본 발명에 있어서의 중합성 화합물은, 3차원 가교 구조를 형성하여 내열성을 향상시킬 수 있는 점에서, 3관능 이상의 중합성 화합물을 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하다. 또 2관능 이하의 중합성 화합물과 3관능 이상의 중합성 화합물의 혼합물이어도 된다.

[0289] 다른 중합성 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 하이드록시메틸기, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기를 갖는 화합물, 에폭시 화합물(에폭시기를 갖는 화합물), 옥세테인 화합물(옥세탄일기를 갖는 화합물), 벤즈옥사진 화합물(벤즈옥사졸일기를 갖는 화합물)을 들 수 있다.

[0290] 다른 중합성 화합물을 배합하는 경우, 본 발명의 조성물의 고형분의 1~30질량%가 바람직하다. 이들 다른 중합성 화합물은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다. 2종 이상 이용하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는

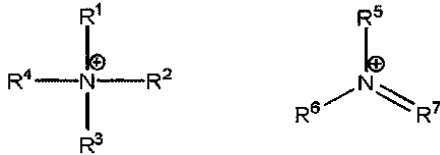
것이 바람직하다.

- [0291] 또, 본 발명의 조성물은, 실질적으로 다른 중합성 화합물을 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 본 발명의 조성물에 포함되는 소정의 유레테인(메트)아크릴레이트의 양의 5질량% 이하, 바람직하게는 1질량% 이하인 것을 말한다.
- [0292] <열염기 발생제>
- [0293] 본 발명의 조성물은, 열염기 발생제를 포함하고 있어도 된다.
- [0294] 열염기 발생제로서는, 그 종류 등은 특별히 정하는 것은 아니지만, 40℃ 이상으로 가열하면 염기를 발생하는 산성 화합물, 및 pKa1이 0~4인 음이온과 암모늄 양이온을 갖는 암모늄염으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 열염기 발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 여기에서, pKa1이란, 다가의 산의 제1 프로톤의 해리 상수(Ka)의 대수(對數) 표시(-Log₁₀Ka)를 나타낸다.
- [0295] 이와 같은 화합물을 배합함으로써, 폴리이미드 전구체의 환화 반응을 저온에서 행할 수 있고, 또 보다 안정성이 우수한 조성물로 할 수 있다. 또 열염기 발생제는, 가열하지 않으면 염기를 발생하지 않기 때문에, 폴리이미드 전구체와 공존시켜도, 보존 중에 있어서의 폴리이미드 전구체의 환화를 억제할 수 있어, 보존 안정성이 우수하다.
- [0296] 본 발명에 있어서의 열염기 발생제는, 40℃ 이상으로 가열하면 염기를 발생하는 산성 화합물 (A1), 및 pKa1이 0~4인 음이온과 암모늄 양이온을 갖는 암모늄염 (A2)로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다.
- [0297] 상기 산성 화합물 (A1) 및 상기 암모늄염 (A2)는, 가열하면 염기를 발생하므로, 이들 화합물로부터 발생한 염기에 의하여, 폴리이미드 전구체의 환화 반응을 촉진시킬 수 있어, 폴리이미드 전구체의 환화를 저온에서 행할 수 있다. 또 이들 화합물은, 염기에 의하여 환화되어 경화되는 폴리이미드 전구체와 공존시켜도, 가열하지 않으면 폴리이미드 전구체의 환화가 거의 진행하지 않기 때문에, 안정성이 우수한 폴리이미드 전구체 조성물을 조제할 수 있다.
- [0298] 또한, 본 명세서에 있어서, 산성 화합물이란, 화합물을 용기에 1g 채취하고, 이온 교환수와 테트라하이드로푸란의 혼합액(질량비는 물/테트라하이드로푸란=1/4)을 50mL 첨가하여, 실온에서 1시간 교반한다. 그 용액을 pH 미터를 이용하여, 20℃에서 측정된 값이 7 미만인 화합물을 의미한다.
- [0299] 본 발명에 있어서, 산성 화합물 (A1) 및 암모늄염 (A2)의 염기 발생 온도는, 40℃ 이상이 바람직하고, 120~200℃가 보다 바람직하다. 염기 발생 온도의 상한은 190℃ 이하가 바람직하고, 180℃ 이하가 보다 바람직하며, 165℃ 이하가 더 바람직하다. 염기 발생 온도의 하한은 130℃ 이상이 바람직하고, 135℃ 이상이 보다 바람직하다.
- [0300] 산성 화합물 (A1) 및 암모늄염 (A2)의 염기 발생 온도가 120℃ 이상이면, 보존 중에 염기가 발생하기 어렵기 때문에, 안정성이 우수한 폴리이미드 전구체 조성물을 조제할 수 있다. 산성 화합물 (A1) 및 암모늄염 (A2)의 염기 발생 온도가 200℃ 이하이면, 폴리이미드 전구체의 환화 온도를 저감할 수 있다. 염기 발생 온도는, 예를 들면 시차 주사 열량 측정을 이용하여, 화합물을 내압(耐壓) 캡슐 중 5℃/분으로 250℃까지 가열하고, 가장 온도가 낮은 발열 피크의 피크 온도를 관독하여, 피크 온도를 염기 발생 온도로서 측정할 수 있다.
- [0301] 본 발명에 있어서, 열염기 발생제에 의하여 발생하는 염기는, 2급 아민 또는 3급 아민이 바람직하고, 3급 아민이 보다 바람직하다. 3급 아민은, 염기성이 높기 때문에, 폴리이미드 전구체의 환화 온도를 보다 저하시킬 수 있다. 또 열염기 발생제에 의하여 발생하는 염기의 비점은, 80℃ 이상인 것이 바람직하고, 100℃ 이상인 것이 바람직하며, 140℃ 이상인 것이 가장 바람직하다. 또 발생하는 염기의 분자량은, 80~2000이 바람직하다. 하한은 100 이상이 보다 바람직하다. 상한은 500 이하가 보다 바람직하다. 또한, 분자량의 값은, 구조식으로부터 구한 이론값이다.
- [0302] 본 발명에 있어서, 상기 산성 화합물 (A1)은, 암모늄염으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0303] 본 발명에 있어서, 상기 암모늄염 (A2)는, 산성 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 상기 암모늄염 (A2)는, 40℃ 이상(바람직하게는 120~200℃)으로 가열하면 염기를 발생하는 산성 화합물을 포함하는 화합물이어도 되고, 40℃ 이상(바람직하게는 120~200℃)으로 가열하면 염기를 발생하는 산성 화합물을 제외한 화합물이어도 된다.
- [0304] <<암모늄염>>

[0305] 본 발명에 있어서, 암모늄염이란, 하기 식 (101) 또는 식 (102)로 나타나는 암모늄 양이온과 음이온의 염을 의미한다. 음이온은, 암모늄 양이온 중 어느 하나의 일부와 공유 결합을 통하여 결합하고 있어도 되고, 암모늄 양이온의 분자 밖에 갖고 있어도 되지만, 암모늄 양이온의 분자 밖에 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 음이온을, 암모늄 양이온의 분자 밖에 갖는다는 것은, 암모늄 양이온과 음이온이 공유 결합을 통하여 결합하고 있지 않은 경우를 말한다. 이하, 양이온부의 분자 밖의 음이온을 반대 음이온이라고도 한다.

[0306] 식 (101) 식 (102)

[0307] [화학식 30]

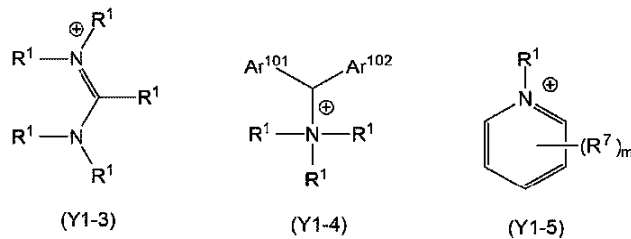
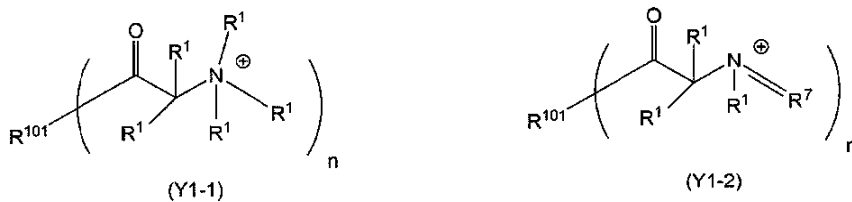


[0308]

[0309] 식중 R¹~R⁶은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄화 수소를 나타내고, 식 R⁷은 탄화 수소를 나타낸다. R¹과 R², R³과 R⁴, R⁵와 R⁶, R⁵와 R⁷은 각각 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0310] 암모늄 양이온은, 하기 식 (Y1-1)~(Y1-5) 중 어느 하나로 나타나는 것이 바람직하다.

[0311] [화학식 31]



[0312]

[0313] 상기 식에 있어서, R¹⁰¹은, n개의 유기기를 나타내고, R¹ 및 R⁷은, 식 (101) 또는 식 (102)에 있어서의 R¹ 및 R⁷과 동의이다.

[0314] Ar¹⁰¹ 및 Ar¹⁰²는 각각 독립적으로, 아릴기를 나타내고,

[0315] n은, 1 이상의 정수를 나타내며,

[0316] m은, 0~5의 정수를 나타낸다.

[0317] 본 발명에 있어서, 암모늄염은, pKa1이 0~4인 음이온과 암모늄 양이온을 갖는 것이 바람직하다. 음이온의 pKa1의 상한은 3.5 이하가 보다 바람직하고, 3.2 이하가 보다 더 바람직하다. 하한은 0.5 이상이 바람직하고, 1.0 이상이 보다 바람직하다. 음이온의 pKa1이 상기 범위이면, 폴리이미드 전구체를 저온에서 환화할 수 있고, 나아가서는 폴리이미드 전구체 조성물의 안정성을 향상시킬 수 있다. pKa1이 4 이하이면, 열염기 발생체의 안정성이 양호하여, 가열없이 염기가 발생하는 것을 억제할 수 있어, 폴리이미드 전구체 조성물의 안정성이 양호하다. pKa1이 0 이상이면, 발생한 염기가 중화되기 어렵고, 폴리이미드 전구체의 환화 효율이 양호하다.

[0318] 음이온의 종류는, 카복실산 음이온, 페놀 음이온, 인산 음이온 및 황산 음이온으로부터 선택되는 1종이 바람직하고, 염의 안정성과 열분해성을 양립시킨다는 이유에서 카복실산 음이온이 보다 바람직하다. 즉, 암모늄염은, 암모늄 양이온과 카복실산 음이온의 염이 보다 바람직하다.

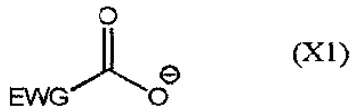
[0319] 카복실산 음이온은, 2개 이상의 카복시기를 갖는 2가 이상의 카복실산의 음이온이 바람직하고, 2가의 카복실산의 음이온이 보다 바람직하다. 이 양태에 의하면, 폴리이미드 전구체 조성물의 안정성, 경화성 및 현상성을 보다 향상시킬 수 있는 열염기 발생제로 할 수 있다. 특히, 2가의 카복실산의 음이온을 이용함으로써, 폴리이미드 전구체 조성물의 안정성, 경화성 및 현상성을 추가로 향상시킬 수 있다.

[0320] 본 발명에 있어서, 카복실산 음이온은, pKa1이 4 이하인 카복실산의 음이온인 것이 바람직하다. pKa1은, 3.5 이하가 보다 바람직하고, 3.2 이하가 보다 더 바람직하다. 이 양태에 의하면, 폴리이미드 전구체 조성물의 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0321] 여기에서 pKa1이란, 산의 제1 해리 상수의 역수의 대수를 나타내고, Determination of Organic Structures by Physical Methods(저자: Brown, H. C. McDaniel, D. H. Hafliger, O. Nachod, F. C. ; 편찬: Braude, E. A. Nachod, F. C. ; Academic Press, New York, 1955)나, Data for Biochemical Research(저자: Dawson, R. M. C. et al; Oxford, Clarendon Press, 1959)에 기재된 값을 참조할 수 있다. 이들 문헌에 기재가 없는 화합물에 대해서는, ACD/pKa(ACD/Labs제)의 소프트웨어를 이용하여 구조식으로부터 산출한 값을 이용하는 것으로 한다.

[0322] 본 발명에 있어서, 카복실산 음이온은, 하기 식 (X1)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0323] [화학식 32]



[0324]

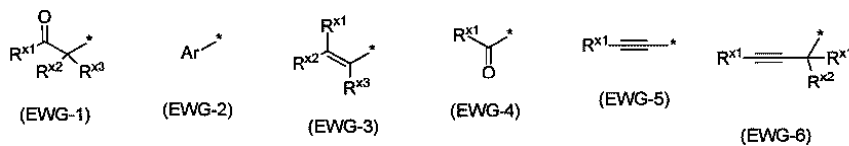
[0325] 식 (X1)에 있어서, EWG는, 전자 구인성기를 나타낸다.

[0326] 본 발명에 있어서 전자 구인성기란, 하메트의 치환기 상수 σ_m 가 정(正)의 값을 나타내는 것을 의미한다. 여기에서 σ_m 은, 쓰노 유히에 의한 총설, 유기 합성 화학 협회지 제23권 제8호(1965) P. 631-642에 자세하게 설명되어 있다. 또한, 본 발명의 전자 구인성기는, 상기 문헌에 기재된 치환기에 한정되는 것은 아니다.

[0327] σ_m 가 정(正)의 값을 나타내는 치환기의 예로서는, 예를 들면 CF_3 기($\sigma_m=0.43$), CF_3CO 기($\sigma_m=0.63$), $HC\equiv C$ 기($\sigma_m=0.21$), $CH_2=CH$ 기($\sigma_m=0.06$), Ac 기($\sigma_m=0.38$), $MeOCO$ 기($\sigma_m=0.37$), $MeCOCH=CH$ 기($\sigma_m=0.21$), $PhCO$ 기($\sigma_m=0.34$), H_2NCOCH_2 기($\sigma_m=0.06$) 등을 들 수 있다. 또한, Me는 메틸기를 나타내고, Ac는 아세틸기를 나타내며, Ph는 페닐기를 나타낸다.

[0328] 본 발명에 있어서, EWG는, 하기 식 (EWG-1)~(EWG-6)으로 나타나는 기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0329] [화학식 33]

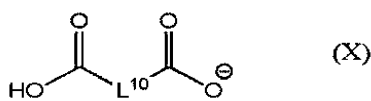


[0330]

[0331] 식 중, R^{x1} ~ R^{x3} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기, 아릴기, 하이드록시기 또는 카복시기를 나타내고, Ar은 방향족기를 나타낸다.

[0332] 본 발명에 있어서, 카복실산 음이온은, 하기 식 (X)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0333] [화학식 34]

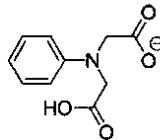
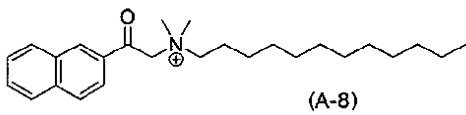
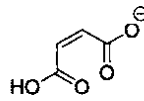
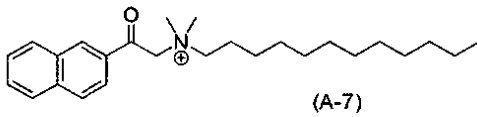
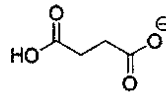
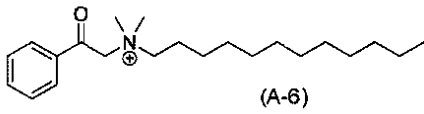
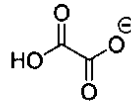
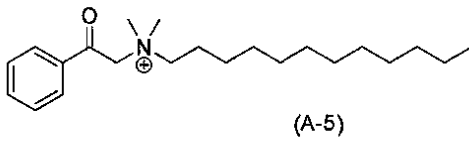
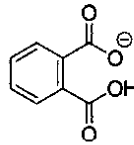
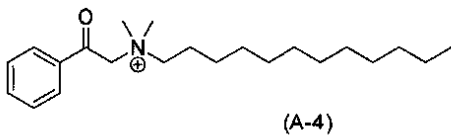
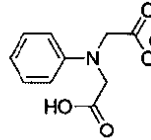
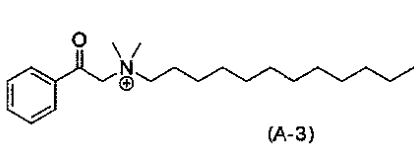
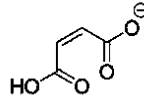
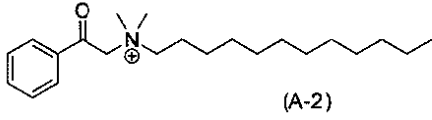
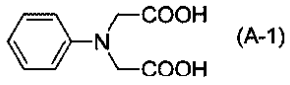


[0334]

[0335] 식 (X)에 있어서, L^{10} 은 단결합, 또는 알킬렌기, 알켄일렌기, 아릴렌기, $-NR^x-$ 및 이들의 조합으로부터 선택되는 2가의 연결기를 나타내고, R^x 는, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기 또는 아릴기를 나타낸다.

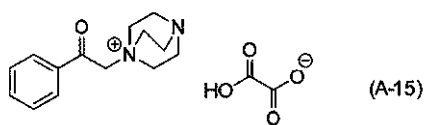
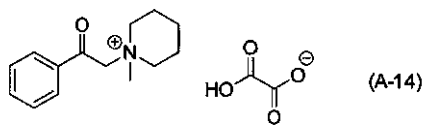
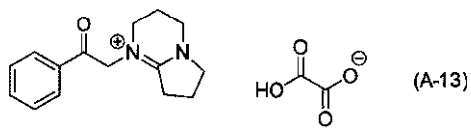
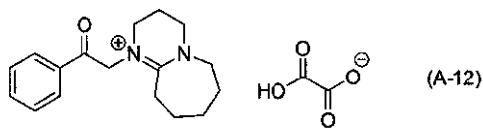
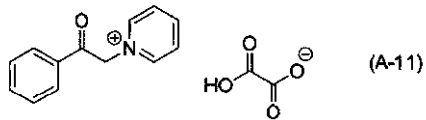
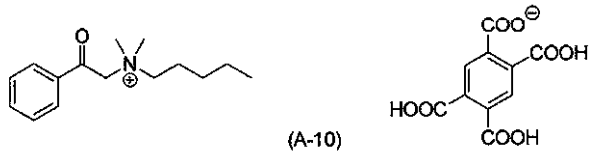
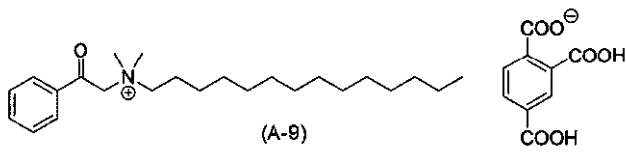
[0336] 카복실산 음이온의 구체예로서는, 말레산 음이온, 프탈산 음이온, N-페닐이미노 이아세트산 음이온 및 옥살산 음이온을 들 수 있다. 이들을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0337] [화학식 35]



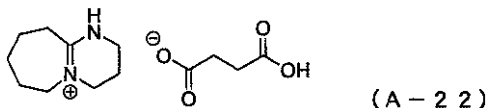
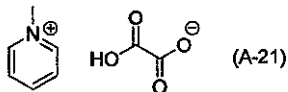
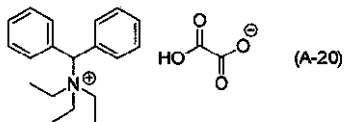
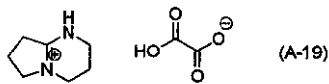
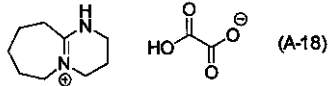
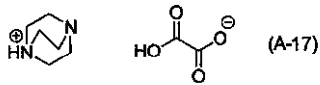
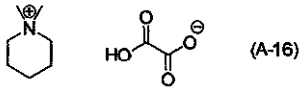
[0338]

[0339] [화학식 36]



[0340]

[0341] [화학식 37]



[0342]

[0343] 열염기 발생제를 이용하는 경우, 조성물에 있어서의 열염기 발생제의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.1~50질량%가 바람직하다. 하한은 0.5질량% 이상이 보다 바람직하고, 1질량% 이상이 더 바람직하다. 상한은 30질량% 이하가 보다 바람직하고, 20질량% 이하가 더 바람직하다.

[0344] 열염기 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0345] <광염기 발생제>

[0346] 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 광염기 발생제를 포함하고 있어도 된다. 광염기 발생제란, 노광에 의하여 염기를 발생하는 것이며, 상온 상압의 통상의 조건하에서는 활성을 나타내지 않지만, 외부 자극으로서 전자파의 조사와 가열이 행해지면, 염기(염기성 물질)를 발생하는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 노광에 의하여 발생한 염기는 폴리이미드 전구체를 가열에 의하여 경화시킬 때의 촉매로서 작용하기 때문에, 네거티브형에 있어서 적합하게 이용할 수 있다.

[0347] 광염기 발생제의 함유량으로서는, 원하는 패턴을 형성할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 일반적인 함유량으로 할 수 있다. 광염기 발생제가, 수지 100질량부에 대하여, 0.01질량부 이상 30질량부 미만의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.05질량부~25질량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 0.1질량부~20질량부의 범위 내인 것이 더 바람직하다.

[0348] 본 발명에 있어서는, 광염기 발생제로서 공지된 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, M. Shirai, and M. Tsunooka, Prog. Polym. Sci. 21, 1(1996); 쓰노오카 마사히로, 고분자 가공, 46, 2(1997); C. Kutal, 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 기재

되어 있는 바와 같이, 천이 금속 화합물 착체나, 암모늄염 등의 구조를 갖는 것이나, 아미딘 부분이 카복실산과 염형성함으로써 잠재화된 것과 같이, 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.

- [0349] 본 발명에 이용할 수 있는 광염기 발생제는, 특별히 한정되지 않고 공지된 것을 이용할 수 있으며, 예를 들면 카바메이트 유도체, 아마이드 유도체, 이미드 유도체, α 코발트 착체류, 이미다졸 유도체, 신남산 아마이드 유도체, 옥시 유도체 등을 들 수 있다.
- [0350] 광염기 발생제로부터 발생하는 염기성 물질로서는 특별히 한정되지 않지만, 아미노기를 갖는 화합물, 특히 모노아민이나, 다이아민 등의 폴리아민, 또 아미딘 등을 들 수 있다.
- [0351] 발생하는 염기성 물질은, 보다 염기성도가 높은 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 이미드화에 있어서의 탈수축합 반응 등에 대한 촉매 작용이 강하고, 보다 소량의 첨가로, 보다 낮은 온도에서의 탈수축합 반응 등에 있어서의 촉매 효과의 발현이 가능해지기 때문이다. 결국은, 발생한 염기성 물질의 촉매 효과가 크기 때문에, 네거티브형 감광성 수지 조성물로서의 외관의 감도는 향상된다.
- [0352] 상기 촉매 효과의 관점에서 아미딘, 지방족 아민인 것이 바람직하다.
- [0353] 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 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.
- [0354] 또, 상기와 같은 이유로부터 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.
- [0355] 본 발명에 관한 광염기 발생제로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2009-80452호 및 국제 공개공보 제 2009/123122호에 개시된 바와 같은 신남산 아마이드 구조를 갖는 광염기 발생제, 일본 공개특허공보 2006-189591호 및 일본 공개특허공보 2008-247747호에 개시된 바와 같은 카바메이트 구조를 갖는 광염기 발생제, 일본 공개특허공보 2007-249013호 및 일본 공개특허공보 2008-003581호에 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.
- [0356] 그 외에, 광염기 발생제로서는, 일본 공개특허공보 2012-93746호의 단락 0185-0188, 0199-0200 및 0202에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-194205호의 단락 0022-0069에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-204019호의 단락 0026-0074에 기재된 화합물, 및 국제 공개공보 W02010/064631호의 단락 0052에 기재된 화합물을 예로서 들 수 있다.
- [0357] <열산발생제>
- [0358] 본 발명의 조성물은, 열산발생제를 포함하고 있어도 된다. 열산발생제는, 가열에 의하여 산을 발생하고, 폴리이미드 전구체 등의 환화를 촉진하여 경화막의 기계 특성을 보다 향상시키는 것 외에, 하이드록시메틸기, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기를 갖는 화합물, 에폭시 화합물, 옥세테인 화합물 및 벤즈옥사진 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물의 가교 반응을 촉진시키는 효과가 있다.
- [0359] 열산발생제의 열분해 개시 온도는, 50℃~270℃가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하다. 또 조성물을 기판에 도포한 후의 건조(프리베이크: 약 70~140℃) 시에는 산을 발생하지 않고, 그 후의 노광, 현상으로 패터닝한 후의 최종 가열(큐어: 약 100~400℃) 시에 산을 발생하는 것을 선택하면, 현상 시의 감도 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0360] 열산발생제로부터 발생하는 산은 강산이 바람직하고, 예를 들면 p-톨루엔설포산, 벤젠설포산 등의 아릴설포산, 메테인설포산, 에테인설포산, 뷰테인설포산 등의 알킬설포산이나 트라이플루오로메테인설포산 등의 할로알킬설포산 등이 바람직하다. 이와 같은 열산발생제의 예로서는, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0055에 기

재된 것을 들 수 있다.

- [0361] 그 중에서도, 경화막 중의 잔류가 적고 경화막물성을 저하시키지 않는다는 관점에서, 탄소수 1~4의 알킬설포산이나 탄소수 1~4의 할로알킬설포산을 발생하는 것이 보다 바람직하고, 메테인설포산(4-하이드록시페닐)다이메틸설포늄, 메테인설포산(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)다이메틸설포늄, 메테인설포산 벤질(4-하이드록시페닐)메틸설포늄, 메테인설포산 벤질(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)메틸설포늄, 메테인설포산(4-하이드록시페닐)메틸((2-메틸페닐)메틸)설포늄, 트라이플루오로메테인설포산(4-하이드록시페닐)다이메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설포산(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)다이메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설포산 벤질(4-하이드록시페닐)메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설포산 벤질(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설포산(4-하이드록시페닐)메틸((2-메틸페닐)메틸)설포늄, 3-(5-(((프로필설포닐)옥시)이미노)싸이오펜-2(5H)-일리덴)-2-(o-톨릴)프로페인나이트릴, 2,2-비스(3-(메테인설포닐아미노)-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인에 바람직하다.
- [0362] 또, 일본 공개특허공보 2013-167742호의 단락 0059에 기재된 화합물도 열산발생제로서 바람직하다.
- [0363] 열산발생제의 함유량은, 폴리이미드 전구체 등 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상이 바람직하고, 0.1질량부 이상이 보다 바람직하다. 0.01질량부 이상 함유함으로써, 가교 반응 및 폴리이미드 전구체 등의 환화가 촉진되기 때문에, 경화막의 기계 특성 및 내약품성을 보다 향상시킬 수 있다. 또 경화막의 전기 절연성의 관점에서, 20질량부 이하가 바람직하고, 15질량부 이하가 보다 바람직하며, 10질량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0364] 열산발생제는, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0365] <열중합 개시제>
- [0366] 본 발명의 조성물은, 열중합 개시제(바람직하게는 열라디칼 중합 개시제)를 포함하고 있어도 된다. 열라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 열라디칼 중합 개시제를 이용할 수 있다.
- [0367] 열라디칼 중합 개시제는, 열의 에너지에 의하여 라디칼을 발생하고, 중합성 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다. 열라디칼 중합 개시제를 첨가함으로써, 폴리이미드 전구체 등의 환화 반응을 진행시킬 때에, 중합성 화합물의 중합 반응을 진행시킬 수 있다. 또 폴리이미드 전구체 등이 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 경우는, 폴리이미드 전구체 등의 환화와 함께, 폴리이미드 전구체 등의 중합 반응을 진행시킬 수도 있으므로, 보다 고내열화를 달성할 수 있게 된다.
- [0368] 열라디칼 중합 개시제로서는, 방향족 케톤류, 오늄염 화합물, 과산화물, 싸이오 화합물, 헥사아릴바이이미다졸 화합물, 케톡시메스터 화합물, 보레이트 화합물, 아지늄 화합물, 메탈로센 화합물, 활성 에스터 화합물, 탄소 할로젠 결합을 갖는 화합물, 아조계 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 과산화물 또는 아조계 화합물이 보다 바람직하고, 과산화물이 특히 바람직하다.
- [0369] 본 발명에서 이용하는 열라디칼 중합 개시제는, 10시간 반감기 온도가 90~130℃인 것이 바람직하고, 100~120℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0370] 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2008-63554호의 단락 0074~0118에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있다.
- [0371] 시판품에서는, 퍼뷰틸 Z 및 퍼큐밀 D(니치유(주)제)를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0372] 조성물이 열라디칼 중합 개시제를 갖는 경우, 열라디칼 중합 개시제의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여 0.1~50질량%가 바람직하고, 0.1~30질량%가 보다 바람직하며, 0.1~20질량%가 특히 바람직하다. 또 중합성 화합물 100질량부에 대하여, 열라디칼 중합 개시제를 0.1~50질량부 포함하는 것이 바람직하고, 0.5~30질량부 포함하는 것이 바람직하다. 이 양태에 의하면, 보다 내열성이 우수한 경화막을 형성하기 쉽다.
- [0373] 열라디칼 중합 개시제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 열라디칼 중합 개시제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0374] <부식 방지제>
- [0375] 본 발명의 조성물에는, 부식 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다. 부식 방지제는, 금속 배선으로부터의 이온의 유출을 방지할 목적으로 첨가하고, 화합물로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2013-15701호의 0094 단락에 기재된 방청제, 일본 공개특허공보 2009-283711호의 단락 0073~0076에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-

59656호의 단락 0052에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-194520호의 단락 0114, 0116 및 0118에 기재된 화합물 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 트리아졸환을 갖는 화합물 또는 테트라졸환을 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있고, 1,2,4-트리아졸, 1,2,3-벤조트리아졸, 5-메틸-1H-벤조트리아졸, 1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸이 보다 바람직하며, 1H-테트라졸이 가장 바람직하다.

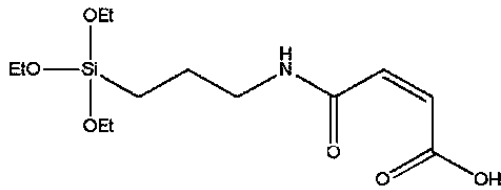
[0376] 부식 방지제의 배합량은, 폴리이미드 전구체 등 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~10질량부이며, 더 바람직하게는 0.2~5질량부의 범위이다.

[0377] 부식 방지제는, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0378] <금속 접착성 개량제>

[0379] 본 발명의 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키기 위한 금속 접착성 개량제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제의 예로서는, 일본 공개특허공보 2014-186186호의 단락 0046-0049나, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0032-0043에 기재된 실파이드계 화합물을 들 수 있다. 금속 접착성 개량제로서는, 또 하기 화합물도 예시된다.

[0380] [화학식 38]



[0381]

[0382] 금속 접착성 개량제의 배합량은 폴리이미드 전구체 등 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~30질량부이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량부의 범위이다. 0.1질량부 이상으로 함으로써 열경화 후의 막과 금속의 접착성이 양호해지고, 30질량부 이하로 함으로써 경화 후의 막의 내열성, 기계 특성이 양호해진다.

[0383] 금속 접착성 개량제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0384] <실레인 커플링제>

[0385] 본 발명의 조성물은, 기관과의 접착성을 향상시킬 수 있는 점에서, 실레인 커플링제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 실레인 커플링제의 예로서는, 일본 공개특허공보 2014-191002호의 단락 0062-0073에 기재된 화합물, 국제 공개공보 W02011/080992A1호의 단락 0063-0071에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191252호의 단락 0060-0061에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-41264호의 단락 0045-0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 W02014/097594호의 단락 0055에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또 일본 공개특허공보 2011-128358호의 단락 0050-0058에 기재되어 있는 바와 같이 다른 2종 이상의 실레인 커플링제를 이용하는 것도 바람직하다.

[0386] 실레인 커플링제의 배합량은 폴리이미드 전구체 등 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~20질량부이며, 더 바람직하게는 1~10질량부의 범위이다. 0.1질량부 이상이면, 기관과의 보다 충분한 밀착성을 부여할 수 있고, 20질량부 이하이면 실온 보존 시에 있어서 점도 상승 등의 문제를 보다 억제할 수 있다.

[0387] 실레인 커플링제는, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0388] <증감 색소>

[0389] 본 발명의 조성물은, 증감 색소를 포함해도 된다. 증감 색소는, 특정 활성 방사선을 흡수하여 전자 여기 상태가 된다. 전자 여기 상태가 된 증감 색소는, 아민 발생제, 열라디칼 중합 개시제, 광중합 개시제 등과 접촉하여, 전자 이동, 에너지 이동, 발열 등의 작용이 발생한다. 이로써, 아민 발생제, 열라디칼 중합 개시제, 광중합 개시제는 화학 변화를 일으켜 분해되어, 라디칼, 산 혹은 염기를 생성한다.

[0390] 바람직한 증감 색소의 예로서는, 이하의 화합물류에 속하고 있고, 또한 300nm에서 450nm역에 흡수 과장을 갖는 것을 들 수 있다. 예를 들면, 다핵 방향족류(예를 들면, 페난트렌, 안트라센, 피렌, 페릴렌, 트라이페닐렌, 9,10-다이알콕시안트라센), 잔텐류(예를 들면, 플루오레세인, 에오신, 에리트로신, 로다민 B, 로즈 벵갈), 싸이

오잔톤류(예를 들면, 2,4-다이에틸싸이오잔톤), 사이아닌류(예를 들면 싸이아카보사이아닌, 옥사카보사이아닌), 메로사이아닌류(예를 들면, 메로사이아닌, 카보메로사이아닌), 싸이아진류(예를 들면, 싸이오닌, 메틸렌 블루, 톨루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면, 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠아릴륨류(예를 들면, 스쿠아릴륨), 쿠마린류(예를 들면, 7-다이에틸아미노-4-메틸쿠마린), 스타이릴벤젠류, 다이스타이릴벤젠류, 카바졸류 등을 들 수 있다.

[0391] 그 중에서도 본 발명에 있어서는, 다핵 방향족류(예를 들면, 페난트렌, 안트라센, 피렌, 페릴렌, 트라이페닐렌), 싸이오잔톤류, 다이스타이릴벤젠류, 스타이릴벤젠류와 조합하는 것이 개시 효율의 관점에서 바람직하고, 안트라센 골격을 갖는 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직한 구체적인 화합물로서는 9,10-다이에톡시안트라센, 9,10-다이부톡시안트라센 등을 들 수 있다.

[0392] 조성물이 증감 색소를 포함하는 경우, 증감 색소의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.01~20질량%가 바람직하고, 0.1~15질량%가 보다 바람직하며, 0.5~10질량%가 더 바람직하다. 증감 색소는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0393] <연쇄 이동제>

[0394] 본 발명의 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3 판(고분자 학회편, 2005년) 683-684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면 분자 내에 SH, PH, SiH, GeH를 갖는 화합물군이 이용된다. 이들은, 저활성의 라디칼중에 수소 공여하여, 라디칼을 생성하거나, 혹은 산화된 후, 탈프로톤함으로써 라디칼을 생성할 수 있다. 특히, 싸이올 화합물(예를 들면, 2-머캅토벤즈이미다졸류, 2-머캅토벤즈싸이아졸류, 2-머캅토벤즈옥사졸류, 3-머캅토타리아졸류, 5-머캅토테트라졸류 등)을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0395] 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 바람직한 함유량은, 조성물의 전체 고형분 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~20질량부, 더 바람직하게는 1~10질량부, 특히 바람직하게는 1~5질량부이다.

[0396] 연쇄 이동제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 연쇄 이동제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0397] <계면활성제>

[0398] 본 발명의 조성물에는, 도포성을 보다 향상시키는 관점에서, 각종 계면활성제를 첨가해도 된다. 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 실리온계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0399] 특히, 불소계 계면활성제를 포함함으로써, 도포액으로서 조제했을 때의 액특성(특히, 유동성)이 보다 향상되는 점에서, 도포 두께의 균일성이나 성액성(省液性)을 보다 개선할 수 있다.

[0400] 불소계 계면활성제를 포함하는 도포액을 이용하여 막형성하는 경우에 있어서는, 피도포면과 도포액의 계면장력을 저하시킴으로써, 피도포면에 대한 습윤성이 개선되어, 피도포면에 대한 도포성이 향상된다. 이로 인하여, 소량의 액량으로 수 μm 정도의 박막을 형성한 경우여도, 두께 편차가 작은 균일한 두께의 막형성을 보다 적합하게 행할 수 있는 점에서 유효하다.

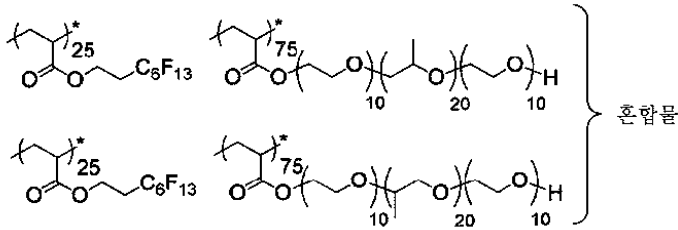
[0401] 불소계 계면활성제의 불소 함유율은, 3~40질량%가 적합하고, 보다 바람직하게는 5~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는, 도포막의 두께의 균일성이나 성액성의 점에서 효과적이며, 용제 용해성도 양호하다.

[0402] 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, 동 F781(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, 동 FC431, 동 FC171(이상, 스미토모 3M(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.

[0403] 불소계 계면활성제로서 블록 폴리머를 이용할 수도 있고, 구체예로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2011-89090호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0404] 또, 하기 화합물도 본 발명에서 이용되는 불소계 계면활성제로서 예시된다.

[0405] [화학식 39]



[0406]

[0407] 상기의 화합물의 중량 평균 분자량은, 예를 들면 14,000이다.

[0408] 비이온계 계면활성제로서, 구체적으로는 글리세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인과 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세롤에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리에틸렌글라이콜다이라우레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이스테아레이트, 소비탄 지방산 에스터(BASF사제의 플루로닉 L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2, 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1), 솔스퍼스 20000(니혼 루브리콜(주)) 등을 들 수 있다. 또 다케모토 유시(주)제의 파이오닌 D-6112-W, 와코 준야쿠고교사제의, NCW-101, NCW-1001, NCW-1002를 사용할 수도 있다.

[0409] 양이온계 계면활성제로서, 구체적으로는 프탈로시아닌 유도체(상품명: EFKA-745, 모리시타 산교(주)제), 오가노실록세인 폴리머인 KP341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제), (메트)아크릴산계 (공)중합체인 폴리플로 No. 75, No. 90, No. 95(교에이사 가가쿠(주)제), W001(유쇼(주)제) 등을 들 수 있다.

[0410] 음이온계 계면활성제로서, 구체적으로는 W004, W005, W017(유쇼(주)제) 등을 들 수 있다.

[0411] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 도레이·다우코닝(주)제 "도레이 실리콘 DC3PA", "도레이 실리콘 SH7PA", "도레이 실리콘 DC11PA", "도레이 실리콘 SH21PA", "도레이 실리콘 SH28PA", "도레이 실리콘 SH29PA", "도레이 실리콘 SH30PA", "도레이 실리콘 SH8400", 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사제 "TSF-4440", "TSF-4300", "TSF-4445", "TSF-4460", "TSF-4452", 신에쓰 실리콘 가부시키가이샤제 "KP341", "KF6001", "KF6002", 빅케미사제 "BYK307", "BYK323", "BYK330" 등을 들 수 있다.

[0412] 조성물이 계면활성제를 갖는 경우, 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.001~2.0질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005~1.0질량%이다.

[0413] 계면활성제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 계면활성제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0414] <고급 지방산 유도체 등>

[0415] 본 발명의 조성물에는, 산소에 의한 중합 저해를 방지하기 위하여, 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체 등을 첨가하고, 도포 후의 건조의 과정에서 조성물의 표면에 편재시켜도 된다.

[0416] 조성물이 고급 지방산 유도체를 갖는 경우, 고급 지방산 유도체의 함유량은, 조성물의 전체 고형분에 대하여, 0.1~10질량%가 바람직하다.

[0417] 고급 지방산 유도체 등은 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 고급 지방산 유도체 등이 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

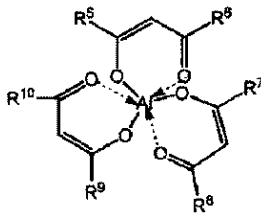
[0418] <밀착 촉진제>

[0419] 본 발명의 조성물은, 밀착 촉진제를 포함하고 있어도 된다. 밀착 촉진제를 포함함으로써, 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0420] 밀착 촉진제의 바람직한 예로서, 하기 식 (42)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0421] 식 (42)

[0422] [화학식 40]



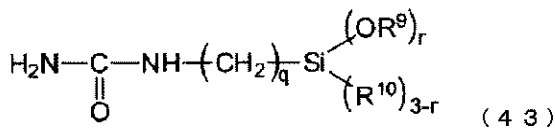
(4 2)

[0423]

[0424] (식 (42) 중, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기이다.)

[0425] 밀착 촉진제의 바람직한 다른 일례로서, 하기 식 (43)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0426] [화학식 41]



[0427]

[0428] (식 (43) 중, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기이며, R⁹가 복수 존재하는 경우 이들은 동일해도 되고 달라도 되며, R¹⁰이 복수 존재하는 경우 이들은 동일해도 되고 달라도 되며, q는, 1~10의 정수이고, r은, 0~3의 정수이다.)

[0429] 밀착 촉진제의 구체예로서는, 알루미늄 킬레이트 A(w)(상품명)(가와켄 파인 케미컬사제, 알루미늄트리아세틸아세토네이트), 알루미늄 킬레이트 D(상품명)(가와켄 파인 케미컬사제, 알루미늄비스에틸아세틸아세토네이트·모노아세틸아세토네이트), TC-401(상품명)(마쓰모토 파인 케미컬사제, 타이타늄테트라아세틸아세토네이트), ZC-150(상품명)(마쓰모토 파인 케미컬사제, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트), KBM1003, KBM403, KBM503 및 KBM803(이상, 상품명, 신에쓰 실리콘사제)이 예시된다.

[0430] 밀착 촉진제의 배합량은, 배합하는 경우, 조성물의 전체 고형분의 0.01~50질량%가 바람직하고, 0.5~20질량%가 보다 바람직하며, 0.5~10질량%가 더 바람직하다. 밀착 촉진제는, 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0431] <용제>

[0432] 본 발명의 조성물을 도포에 의하여 증형상으로 하는 경우, 용제를 배합하는 것이 바람직하다. 용제는, 조성물을 증형상으로 형성할 수 있으면, 공지의 것을 제한없이 사용할 수 있다.

[0433] 에스테르류로서, 예를 들면 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 아이소부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 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 알킬에스테르류(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 알킬에스테르류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소뷰탄산 메틸, 2-옥소뷰탄산 에틸 등과, 에터류로서, 예를 들면 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀룰로브아세테이트, 에틸셀룰로브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등과, 케톤류로서,

예를 들면 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등과, 방향족 탄화 수소류로서, 예를 들면 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 리모넨 등, 설폭사이드류로서 다이메틸설폭사이드를 적합하게 들 수 있다.

[0434] 용제는, 도포면 형상의 개량 등의 관점에서, 2종 이상을 혼합하는 형태도 바람직하다. 그 중에서도, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀룰로오브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸 에터, 아세트산 뷰틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, γ -뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, 에틸카비톨아세테이트, 뷰틸카비톨아세테이트, 프로필렌글라이콜메틸에터, 및 프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트로부터 선택되는 2종 이상으로 구성되는 혼합 용액이 바람직하다. 다이메틸설폭사이드와 γ -뷰티로락톤의 병용이 특히 바람직하다.

[0435] 조성물이 용제를 갖는 경우, 용제의 함유량은, 도포성의 관점에서, 조성물의 전체 고형분 농도가 5~80질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 5~70질량%가 더 바람직하며, 10~60질량%가 특히 바람직하다.

[0436] 용제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 용제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0437] 또, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드 및 N,N-다이메틸폼아마이드의 함유량은, 막강도의 관점에서, 조성물의 전체 질량에 대하여 5질량% 미만인 바람직하고, 1질량% 미만이 더 바람직하며, 0.5질량% 미만이 보다 더 바람직하고, 0.1질량% 미만이 특히 바람직하다.

[0438] <그 외의 첨가제>

[0439] 본 발명의 조성물은, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 필요에 따라, 각종 첨가물, 예를 들면 무기입자, 경화제, 경화 촉매, 충전제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등을 배합할 수 있다. 이들 첨가제를 배합하는 경우, 그 합계 배합량은 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0440] 본 발명의 조성물의 수분 함유량은, 도포면 형상의 관점에서, 5질량% 미만이 바람직하고, 1질량% 미만이 더 바람직하며, 0.6질량% 미만이 특히 바람직하다.

[0441] 본 발명의 조성물의 금속 함유량은, 절연성의 관점에서, 5질량ppm 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 더 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 특히 바람직하다. 금속으로서는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 크롬, 니켈 등을 들 수 있다. 금속을 복수 포함하는 경우는, 이들 금속의 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0442] 또, 조성물에 의도하지 않게 포함되는 금속 불순물을 저감시키는 방법으로서, 조성물을 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 조성물을 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하거나, 장치 내를 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 라이닝하여 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.

[0443] 본 발명의 조성물은, 할로젠 원자의 함유량이, 배선 부식성의 관점에서, 500질량ppm 미만이 바람직하고, 300질량ppm 미만이 바람직하며, 200질량ppm 미만이 특히 바람직하다. 그 중에서도, 할로젠 이온 상태로 존재하는 것은, 5질량ppm 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 더 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 특히 바람직하다. 할로젠 원자로서는, 염소 원자 및 브로민 원자를 들 수 있다. 염소 원자 및 브로민 원자, 혹은 염화물 이온 및 브로민 화물 이온의 합계가 각각 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0444] <조성물의 조제>

[0445] 본 발명의 조성물은, 상기 각 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정은 없고, 종래 공지의 방법으로 행할 수 있다.

[0446] 또, 조성물 중의 먼지나 미립자 등의 이물을 제거할 목적으로, 필터를 이용한 여과를 행하는 것이 바람직하다. 필터 구멍 직경으로서, 1 μ m 이하가 바람직하고, 0.5 μ m 이하가 보다 바람직하며, 0.1 μ m 이하가 더 바람직하다. 필터의 재질로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌제, 폴리에틸렌제, 나일론제의 필터가 바람직하다. 필터는, 유기 용제로 미리 세정한 것을 이용해도 된다. 필터 여과 공정에서는, 복수 종류의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 종류의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 및/또는 재질이 다른 필터를 조합하여 이용해도 된다. 또 각종 재료를 복수 회 여과해도 되고, 복수 회 여과하는 공정이 순환 여과 공정이어도 된다. 또 가압하여 여과를 행해도 되고, 가압하는 압력은 0.05MPa 이상 0.3MPa 이하가 바람직하다.

[0447] 필터를 이용한 여과 외에, 흡착제에 의한 불순물의 제거를 행해도 되고, 필터 여과와 흡착제를 조합하여 사용하

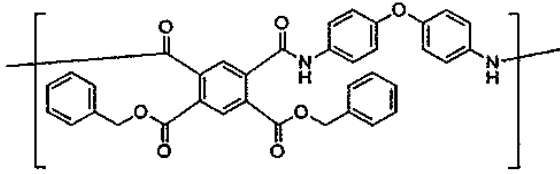
도 된다. 흡착재로서는, 공지의 흡착재를 이용할 수 있고, 예를 들면 실리카 젤, 제올라이트 등의 무기계 흡착재, 활성탄 등의 유기계 흡착재를 사용할 수 있다.

- [0448] 본 발명에서 이용하는 조성물의 수납 용기로서는 종래 공지의 수납 용기를 이용할 수 있다. 또 수납 용기로서는, 원재료나 조성물 중에 대한 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6층 6층의 수지로 구성된 다층 보틀이나, 6층의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다.
- [0449] 다음으로, 본 발명의 경화막 및 경화막의 제조 방법과, 반도체 디바이스에 대하여 설명한다.
- [0450] 본 발명의 경화막은, 본 발명의 조성물을 경화시켜 이루어진다. 본 발명의 경화막의 두께는, 예를 들면 1 μ m 이상으로 할 수 있고, 5 μ m 이상으로 할 수 있다. 또 상한값으로서, 100 μ m 이하로 할 수 있고, 30 μ m 이하로 할 수도 있다. 또 본 발명의 적층체는, 본 발명의 경화막을 2층 이상 갖는다. 이와 같은 적층체는, 경화막의 사이에 금속층을 갖는 양태가 바람직하다. 이와 같은 금속층은, 상재를 후술하는 금속 배선으로서 바람직하게 이용된다.
- [0451] 본 발명의 경화막 또는 적층체의 적용 가능한 분야로는, 반도체 디바이스의 절연막, 재배선층용 층간 절연막 등을 들 수 있다. 특히, 해상성이 양호하기 때문에, 3차원 실장 디바이스에 있어서의 재배선층용 층간 절연막 등에 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0452] 또, 본 발명에 있어서의 경화막은, 일렉트로닉스용 포토레지스트(갈바닉(전해) 레지스트(galvanic resist), 에칭 레지스트, 솔더 톱 레지스트(solder top resist)) 등에 이용할 수도 있다.
- [0453] 또, 본 발명에 있어서의 경화막은, 오프셋 판면 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품의 에칭으로의 사용, 일렉트로닉스, 특히 마이크로일렉트로닉스에 있어서의 보호 래커 및 유전층의 제조 등에 이용할 수도 있다.
- [0454] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 본 발명의 조성물을 이용하는 것을 포함하고, 바람직하게는 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하여 층 형상으로 하는, 감광성 수지 조성물층 형성 공정과, 감광성 수지 조성물층을 노광하는 노광 공정과, 노광된 감광성 수지 조성물층에 대하여, 현상 처리를 행하는 공정을 갖는다. 본 발명의 제조 방법은, 특히, 네거티브형 현상 처리를 행하는 경우에 우수하다. 또한, 본 발명의 제조 방법에서는, 현상 처리 공정 후에, 현상된 감광성 수지 조성물층을 50~500 $^{\circ}$ C의 온도로 가열하는 공정을 포함하는 양태로 할 수도 있다. 본 발명의 경화막은 내열성이 우수하기 때문에, 150~500 $^{\circ}$ C에서 가열해도 양호한 성능을 유지 가능하다.
- [0455] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 본 발명의 경화막의 제조 방법에 따라, 경화막을 형성 후, 추가로 재차, 감광성 수지 조성물층 형성 공정, 노광 공정, 및 현상 처리 공정을, 상기 순서로 재차 행하는 것을 포함한다. 특히, 감광성 수지 조성물층 형성 공정, 노광 공정, 및 현상 처리 공정을, 추가로 상기 순서로 2~5회(즉, 합계로 3~6회) 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 경화막을 적층함으로써, 적층체로 할 수 있다. 본 발명에서는 특히, 경화막을 마련한 후, 현상한 후, 현상 제거된 부분에 금속층을 마련하는 것이 바람직하다.
- [0456] 본 발명은, 본 발명의 경화막 및 적층체 중 적어도 한쪽을 포함하는 반도체 디바이스도 개시한다.
- [0457] 다음으로, 상기 조성물을 재배선층용 층간 절연막에 이용한 반도체 디바이스의 일 실시형태에 대하여 설명한다.
- [0458] 도 1에 나타내는 반도체 디바이스(100)는, 이른바 3차원 실장 디바이스이며, 복수의 반도체 소자(반도체 칩)(101a~101d)가 적층된 적층체(101)가, 배선 기판(120)에 배치되어 있다.
- [0459] 또한, 이 실시형태에서는, 반도체 소자(반도체 칩)의 적층수가 4층인 경우를 중심으로 설명하지만, 반도체 소자(반도체 칩)의 적층수는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 2층, 8층, 16층, 32층 등이어도 된다. 또 1층이어도 된다.
- [0460] 복수의 반도체 소자(101a~101d)는, 모두 실리콘 기판 등의 반도체 웨이퍼로 이루어진다.
- [0461] 최상단의 반도체 소자(101a)는, 관통 전극을 갖지 않고, 그 한쪽의 면에 전극 패드(도시하지 않음)가 형성되어 있다.
- [0462] 반도체 소자(101b~101d)는, 관통 전극(102b~102d)을 갖고, 각 반도체 소자의 양면에는, 관통 전극에 일체로 마련된 접속 패드(도시하지 않음)가 마련되어 있다.
- [0463] 적층체(101)는, 관통 전극을 갖지 않는 반도체 소자(101a)와, 관통 전극(102b~102d)을 갖는 반도체 소자

(101b~101d)를 플립 칩 접속한 구조를 갖고 있다.

- [0464] 즉, 관통 전극을 갖지 않는 반도체 소자(101a)의 전극 패드와, 이것에 인접하는 관통 전극(102b)을 갖는 반도체 소자(101b)의 반도체 소자(101a) 측의 접속 패드가, 뿔납 범프 등의 금속 범프(103a)로 접속되고, 관통 전극(102b)을 갖는 반도체 소자(101b)의 타측의 접속 패드가, 거기에 인접하는 관통 전극(102c)을 갖는 반도체 소자(101c)의 반도체 소자(101b) 측의 접속 패드와, 뿔납 범프 등의 금속 범프(103b)로 접속되어 있다. 마찬가지로, 관통 전극(102c)을 갖는 반도체 소자(101c)의 타측의 접속 패드가, 거기에 인접하는 관통 전극(102d)을 갖는 반도체 소자(101d)의 반도체 소자(101c) 측의 접속 패드와, 뿔납 범프 등의 금속 범프(103c)로 접속되어 있다.
- [0465] 각 반도체 소자(101a~101d)의 간극에는, 언더 필층(110)이 형성되어 있고, 각 반도체 소자(101a~101d)는, 언더 필층(110)을 통하여 적층되어 있다.
- [0466] 적층체(101)는, 배선 기관(120)에 적층되어 있다.
- [0467] 배선 기관(120)으로서는, 예를 들면 수지 기관, 세라믹스 기관, 유리 기관 등의 절연 기관을 기재로서 이용한 다층 배선 기관이 사용된다. 수지 기관을 적용한 배선 기관(120)으로서는, 다층 구리 피복 적층판(다층 프린트 배선판) 등을 들 수 있다.
- [0468] 배선 기관(120)의 한쪽의 면에는, 표면 전극(120a)이 마련되어 있다.
- [0469] 배선 기관(120)과 적층체(101)의 사이에는, 재배선층(105)이 형성된 절연층(115)이 배치되어 있으며, 배선 기관(120)과 적층체(101)는, 재배선층(105)을 통하여 전기적으로 접속되어 있다. 절연층(115)은, 본 발명에 있어서의 조성물을 이용하여 형성하여 이루어지는 것이다.
- [0470] 즉, 재배선층(105)의 일단은, 뿔납 범프 등의 금속 범프(103d)를 통하여, 반도체 소자(101d)의 재배선층(105) 측의 면에 형성된 전극 패드에 접속되어 있다. 또 재배선층(105)의 타단은, 배선 기관의 표면 전극(120a)과, 뿔납 범프 등의 금속 범프(103e)를 통하여 접속하고 있다.
- [0471] 그리고, 절연층(115)과 적층체(101)의 사이에는, 언더 필층(110a)이 형성되어 있다. 또 절연층(115)과 배선 기관(120)의 사이에는, 언더 필층(110b)이 형성되어 있다.
- [0472] 상기 외에, 본 발명에 있어서의 경화막은, 폴리이미드를 이용하는 각종 용도에 널리 채용할 수 있다.
- [0473] 또, 폴리이미드는 열에 강하기 때문에, 본 발명에 있어서의 경화막 등은, 액정 디스플레이, 전자 페이퍼 등의 표시 장치용 투명 플라스틱 기관, 자동차 부품, 내열 도료, 코팅제, 필름 용도로서도 적합하게 이용할 수 있다.
- [0474] 실시예
- [0475] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다. "부", "%"는 특별히 설명하지 않는 한, 질량 기준이다.
- [0476] <합성예 1>
- [0477] [파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 벤질알코올로부터의 폴리이미드 전구체(A-1: 라디칼 중합성기를 갖지 않는 폴리이미드 전구체)의 합성]
- [0478] 14.06g(64.5밀리몰)의 파이로멜리트산 이무수물(140℃에서 12시간 건조)과, 14.22g(131.58밀리몰)의 벤질알코올을, 50ml의 N-메틸피롤리돈에 현탁시켜, 몰레큘러 시브로 건조시켰다. 현탁액을 100℃에서 3시간 가열했다. 가열하고 나서 수 분 후에 투명한 용액이 얻어졌다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 21.43g(270.9밀리몰)의 피리딘 및 90ml의 N-메틸피롤리돈을 첨가했다. 이어서, 반응 혼합물을 -10℃로 냉각하고, 온도를 -10±4℃로 유지하면서 16.12g(135.5밀리몰)의 SOCl₂를 10분동안 첨가했다. SOCl₂를 첨가하고 있는 동안, 점도가 증가했다. 50ml의 N-메틸피롤리돈으로 희석한 후, 반응 혼합물을 실온에서 2시간 교반했다. 이어서, 100ml의 N-메틸피롤리돈에 11.08g(58.7밀리몰)의 4,4'-다이아미노다이페닐에터를 용해시킨 용액을, 20~23℃에서 20분동안 반응 혼합물에 적하했다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반했다. 이어서, 5리터의 수중에서 폴리이미드 전구체를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여 제거하고, 4리터의 수중에서 재차 30분간 교반하여 재차 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조했다.

[0479] [화학식 42]



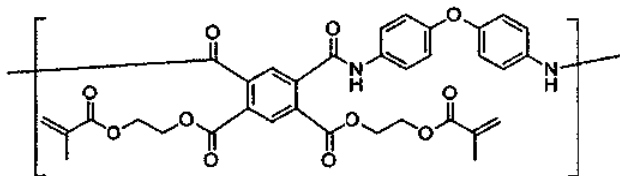
[0480]

[0481] <합성에 2>

[0482] [파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-2: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0483] 14.06g(64.5밀리몰)의 파이로멜리트산 이무수물(140℃에서 12시간 건조함)과, 18.6g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 10.7g의 피리딘과, 140g의 다이글라임(다이에틸렌글라이콜다이메틸에터)을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 파이로멜리트산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성에 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐에터에 의하여 폴리이미드 전구체로 변환하여, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다.

[0484] [화학식 43]



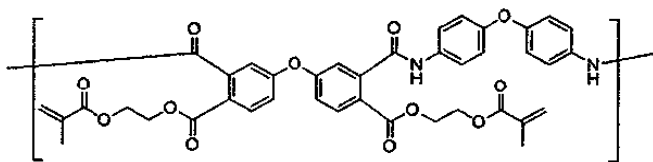
[0485]

[0486] <합성에 3>

[0487] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-3: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0488] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조함)과, 18.6g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 10.7g의 피리딘과, 140g의 다이글라임을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성에 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐에터로 폴리이미드 전구체 변환하고, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다.

[0489] [화학식 44]



[0490]

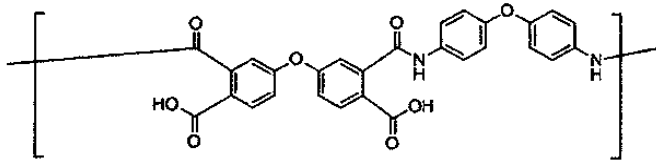
[0491] <합성에 4>

[0492] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 및 4,4'-다이아미노다이페닐에터로부터의 폴리이미드 전구체(A-4: 카복시기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0493] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조함)을 180ml의 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)에 용해시키고, 또한 21.43g(270.9밀리몰)의 피리딘을 첨가하여, 반응액을 -10℃로 냉각하며, 온도를 -10±4℃로 유지하면서, 11.08g(58.7밀리몰)의 4,4'-다이아미노다이페닐에터를 NMP100ml에 용해시킨 용해액을 30분동안 적하하고, 이어서 반응 혼합액을 실온에서 하룻밤 교반했다. 이어서, 5리터의 수중에서 폴리이미드 전구체를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여

제거하고, 4리터의 수증에서 재차 30분간 교반하여 재차 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조했다.

[0494] [화학식 45]

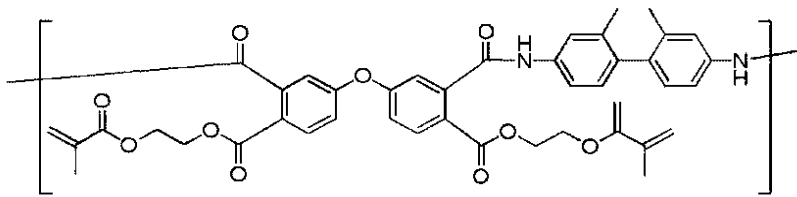


[0495] <합성에 5>

[0497] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 오쏘톨리딘 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-5: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0498] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조함)과, 18.6g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 10.7g의 피리딘과, 140g의 다이글라임을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성에 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노-2,2'-다이메틸바이페닐에 의하여 폴리이미드 전구체로 변환하여, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다.

[0499] [화학식 46]

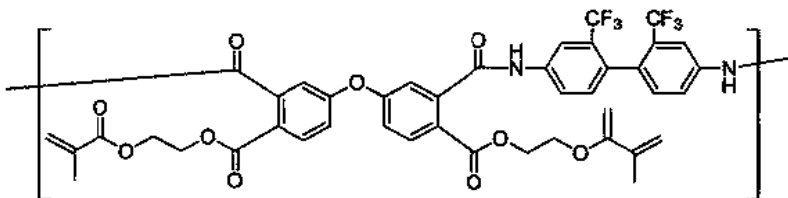


[0500] <합성에 6>

[0502] [4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)벤지딘 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-7: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0503] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조함)과, 18.6g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 10.7g의 피리딘과, 140g의 다이글라임을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성에 1과 동일한 방법으로 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)벤지딘에 의하여 폴리이미드 전구체로 변환하여, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다.

[0504] [화학식 47]



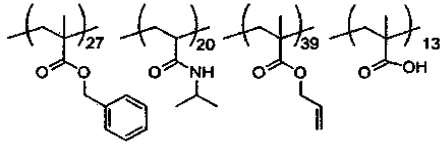
[0505] <합성에 7>

[0507] [비교예용 폴리머 (RA-1)의 합성]

[0508] 27.0g(153.2밀리몰)의 벤질메타크릴레이트, 20g(157.3밀리몰)의 N-아이소프로필메타크릴아마이드, 39g(309.2밀리몰)의 메타크릴산 알릴, 13g(151.0밀리몰)의 메타크릴산, 중합 개시제(V-601, 와코 준야쿠 고교사제)

3.55g(15.4밀리몰), 및 3-메톡시-2-프로판올 300g을 혼합시켰다. 혼합액을, 질소 분위기하, 75℃로 가열한, 3-메톡시-2-프로판올 300g 중에, 2시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 추가로 질소 분위기하, 75℃에서 2시간 교반했다. 반응 종료 후, 5리터의 수중에서, 폴리머를 침전시키고, 5000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 아크릴 수지를 여과하여 제거하고, 4리터의 수중에서 재차 30분간 교반하여 재차 여과했다. 이어서, 얻어진 아크릴 수지를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조했다.

[0509] [화학식 48]



[0510]

[0511] <실시에 및 비교예>

[0512] 하기 기재의 성분을 혼합하고, 균일한 용액으로 하여 감광성 수지 조성물의 도포액을 조제했다. 상기에서 얻어진 감광성 수지 조성물을, 미세 구멍의 폭이 0.8 μm인 필터를 통과시켜 가압 여과했다.

[0513] <<감광성 수지 조성물의 조성>>

[0514] (A) 수지: 표 1에 기재된 질량부

[0515] (B) 유레테인(메트)아크릴레이트 또는 그 비교 화합물: 표 1에 기재된 질량부

[0516] (C) 광라디칼 중합 개시제: 표 1에 기재된 질량부

[0517] (D) 중합 금지제: 표 1에 기재된 질량부

[0518] (그 외의 성분): 모든 실시예, 비교예에 있어서 하기의 양을 첨가함

[0519] 테트라졸(마이그레이션 억제제): 0.100질량부

[0520] N-메틸-2-피롤리돈(용제): 60.0질량부

[0521] [표 1]

	(A) 수지		(B) 유레테인(메트)아크릴레이트 또는 그 비교 화합물		(C) 광라디칼 중합 개시제		(D) 중합 금지제		막두께 μm
	종류	첨가량	종류	첨가량	종류	첨가량	종류	첨가량	
실시예 1	A-1	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 2	A-2	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 3	A-3	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 4	A-4	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 5	A-5	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 6	A-6	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 7	A-7	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 8	A-3	32	B-2	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 9	A-3	32	B-3	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 10	A-3	32	B-4	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 11	A-3	32	B-5	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 12	A-3	32	B-6	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 13	A-3	32	B-9	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 14	A-3	32	B-10	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 15	A-3	32	B-11	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
실시예 16	A-3	32	B-1	6.88	C-2	1.04	D-1	0.08	16
실시예 17	A-3	32	B-1	6.88	C-3	1.04	D-1	0.08	16
실시예 18	A-3	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-2	0.08	16
비교예 1	RA-1	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
비교예 2	RA-2	32	B-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
비교예 3	A-1	32	RB-1	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
비교예 4	A-1	32	RB-2	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
비교예 5	A-1	32	RB-3	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16
비교예 6	A-1	32	RB-4	6.88	C-1	1.04	D-1	0.08	16

[0522]

[0523] 표에 기재한 약칭은 이하와 같다.

[0524] (A) 수지

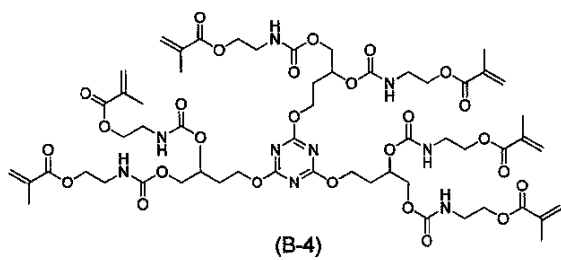
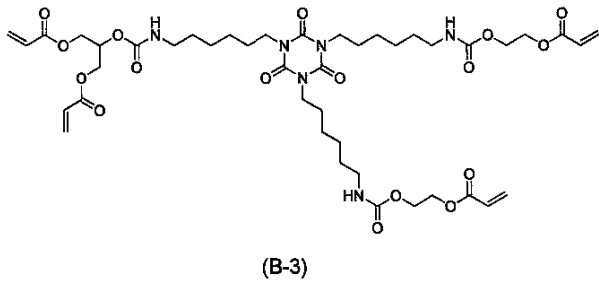
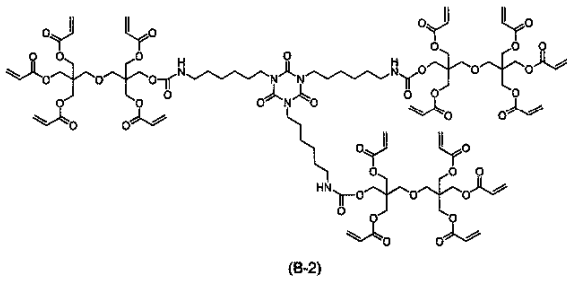
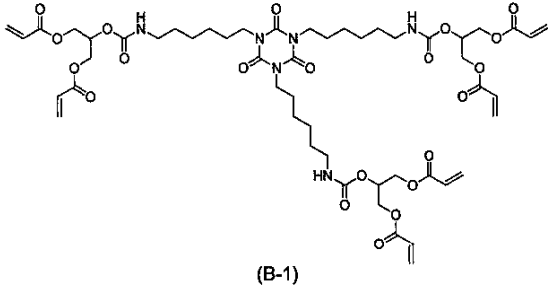
[0525] 상기 A-1~A-5 및 RA-1은, 상기 각 합성예에서 합성한 폴리이미드 전구체 또는 비교용 수지이다.

[0526] 상기 A-6은 Matrimide5218(HUNTSMAN제, 폴리이미드)이다.

[0527] 상기 RA-2는 폴리메타크릴산 메틸(Mw: 15,000, Aldrich제)이다.

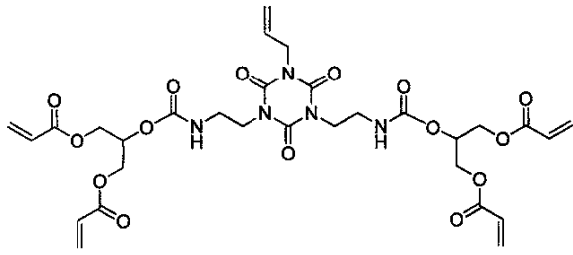
[0528] (B) 유레테인(메트)아크릴레이트 또는 그 비교 화합물

[0529] [화학식 49-1]

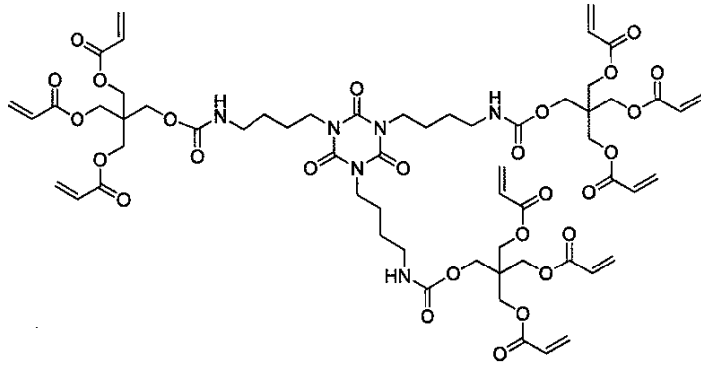


[0530]

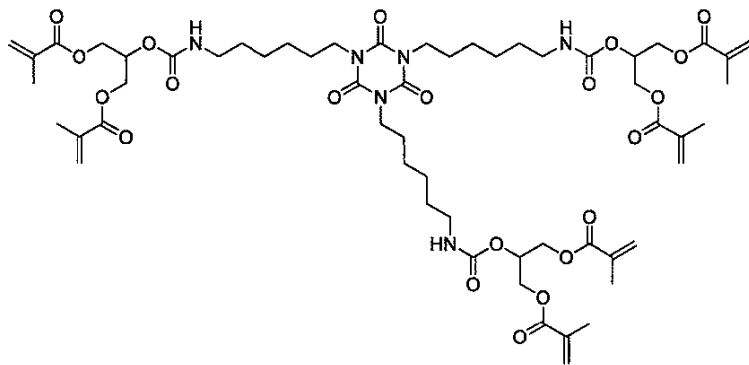
[0531] [화학식 49-2]



(B-5)



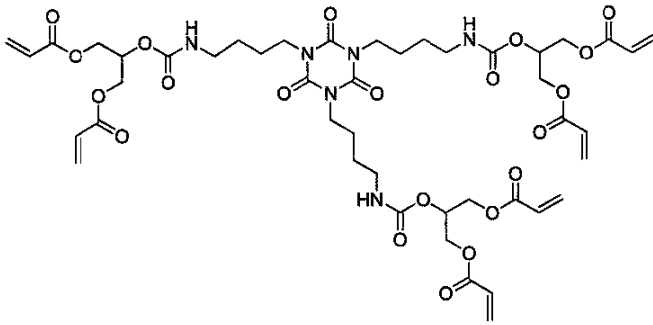
(B-6)



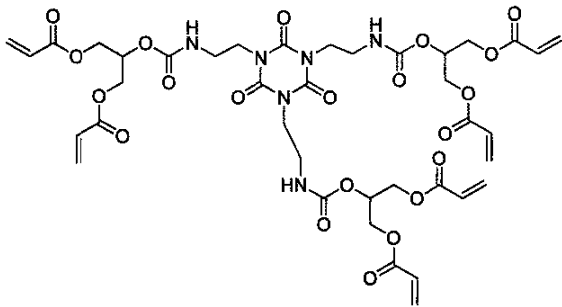
(B-9)

[0532]

[0533] [화학식 49-3]



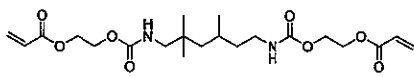
(B-10)



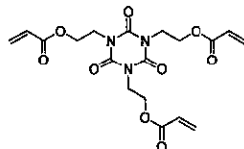
(B-11)

[0534]

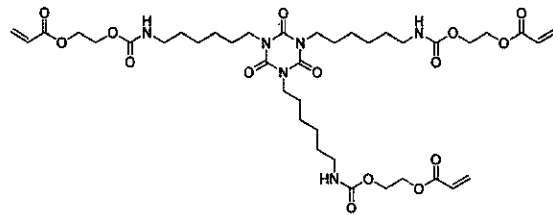
[0535] [화학식 50]



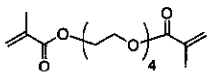
(RB-1)



(RB-2)



(RB-4)



(RB-3)

[0536]

[0537] (C) 광라디칼 중합 개시제

[0538] C-1: 옥심계 광라디칼 중합 개시제, IRGACURE OXE-01(BASF사제)

[0539] C-2: 아미노아세토펜계 광라디칼 중합 개시제, IRGACURE-369(BASF사제)

[0540] C-3: 메탈로센 화합물계 광라디칼 중합 개시제, IRGACURE-784(BASF사제)

[0541] 중합 금지제

[0542] D-1: 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀(도쿄 가세이 고교사제)

[0543] D-2: p-벤조퀴논(도쿄 가세이 고교사제)

[0544] <평가>

- [0545] [노광 래티튜드]
- [0546] 각 감광성 수지 조성물을, 실리콘 웨이퍼 상에 스피닝하여 적용했다. 감광성 수지 조성물을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 표 1 기재의 두께가 균일한 폴리머층을 형성했다. 실리콘 웨이퍼 상의 감광성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여 노광했다. 노광은 i선으로 행하고, 파장 365nm에 있어서, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800mJ/cm²의 각 노광 에너지로, 5μm~25μm까지 1μm 간격의 라인 앤드 스페이스의 포토마스크를 사용하여, 노광을 행했다.
- [0547] 노광한 감광성 수지 조성물층을, 사이클로펜탄온으로 60초간 네거티브형 현상했다. 얻어진 감광성 수지 조성물층(패턴)의 선폭이 작으면 작을수록 광조사부와 광비조사부의 현상액에 대한 용해성의 차가 큰 것을 나타내, 바람직한 결과가 된다. 또 노광 에너지의 변화에 대하여, 선폭의 변화가 작으면, 노광 래티튜드가 넓은 것을 나타내, 바람직한 결과가 된다. 측정 한계는 5μm이다.
- [0548] A: 5μm 이상 8μm 이하
- [0549] B: 8μm 초과 10μm 이하
- [0550] C: 10μm 초과 15μm 이하
- [0551] D: 15μm 초과 20μm 이하
- [0552] E: 20μm를 초과했다.
- [0553] F: 에지의 침예도를 가진 선폭을 갖는 패턴이 얻어지지 않았다.
- [0554] [내열성]
- [0555] 실리콘 웨이퍼의 표면에 감광성 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 스피닝하여 적용했다. 감광성 수지 조성물을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 표 1 기재의 두께가 균일한 폴리머층을 형성했다. 실리콘 웨이퍼 상의 감광성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여 노광했다. 노광은 i선으로 행하고, 파장 365nm에 있어서, 400mJ/cm²의 노광 에너지로 노광을 행했다.
- [0556] 노광한 감광성 수지 조성물층을, 질소 분위기하, 250℃에서 3시간 가열한 후에, 노광한 감광성 수지 조성물층을 긁어내어, 질소중, 승온 속도 10℃/분의 조건으로 열질량 분석 측정을 행하여, 열분해 온도를 측정하고, 이하의 기준으로 평가했다.
- [0557] A: 5%질량 감소 온도가 300℃ 이상
- [0558] B: 5%질량 감소 온도가 300℃ 미만
- [0559] [접착성]
- [0560] (실리콘 웨이퍼)
- [0561] 미세 구멍의 폭이 0.8μm인 필터를 통과시켜 가압 여과한 후, 실리콘 웨이퍼 상에 스피닝하여 적용했다. 감광성 수지 조성물을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 표 1 기재의 두께가 균일한 폴리머층을 형성했다. 실리콘 웨이퍼 상의 감광성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여 노광했다. 노광은 i선으로 행하고, 파장 365nm에 있어서, 400mJ/cm²의 노광 에너지로 노광을 행했다.
- [0562] 노광한 감광성 수지 조성물층을, 질소 분위기하 250℃에서 3시간 가열한 후에, 100μm×100μm의 감광성 수지 조성물층과 실리콘 웨이퍼의 접착력을 측정했다. 접착력 측정은, 본드테스터(XYZTEC사제)를 사용하여, 실리콘 웨이퍼에 대하여 수평 방향으로 하중을 가하여, 박리 시의 최대 하중을 측정했다. 수치가 높을수록, 양호한 접착성을 나타내, 바람직한 결과가 된다.
- [0563] A: 30N 이상
- [0564] B: 10N 이상 30N 미만
- [0565] C: 10N 미만

- [0566] (구리 도금 처리 실리콘 웨이퍼)
- [0567] 상술한 실리콘 웨이퍼를, 실리콘 웨이퍼 전체면이 구리 도금 처리된 실리콘 웨이퍼로 변경하고, 동일한 방법으로 접착력을 측정했다.
- [0568] 수치가 높을수록, 양호한 접착성을 나타내, 바람직한 결과가 된다.
- [0569] A: 30N 이상
- [0570] B: 10N 이상 30N 미만
- [0571] C: 10N 미만
- [0572] (유리 기판)
- [0573] 상술한 실리콘 웨이퍼를, 유리 기판으로 변경하고, 동일한 방법으로 접착력을 측정했다.
- [0574] 수치가 높을수록, 양호한 접착성을 나타내, 바람직한 결과가 된다.
- [0575] A: 30N 이상
- [0576] B: 10N 이상 30N 미만
- [0577] C: 10N 미만
- [0578] [박리 결함]
- [0579] 각 감광성 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼 상에 스피닝하여 적용했다. 감광성 수지 조성물을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 표 1 기재의 두께가 균일한 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 실리콘 웨이퍼 상의 감광성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 400mJ/cm²의 노광 에너지로 노광하고, 노광한 감광성 수지 조성물층을, 사이클로펜탄으로 60초간 현상하여, 직경 10μm의 홀을 형성했다. 이어서, 질소 분위기하에서 250℃에서 3시간 가열했다. 실온까지 냉각 후, 구리 도금 처리를 행하여, 감광성 수지 조성물층의 표면 상에 두께 5μm의 금속층(구리 박막)을 증착에 의하여 형성하여, 적층체 1을 형성했다. 적층체 1의 구리 박막에, 재차, 같은 종류의 감광성 수지 조성물을 이용하여, 감광성 수지 조성물의 적용, 노광, 현상, 250℃에서의 가열을 반복하여, 적층체 2를 얻었다.
- [0580] <평가>
- [0581] [박리 결함 평가]
- [0582] (가열 처리 없음)
- [0583] 각 적층체 2에 대하여, 30분마다 80℃의 가열과 -40℃의 냉각을 100회 반복한 후, 각 적층체 2를, 노광한 감광성 수지 조성물층면에 대하여, 수직 방향으로 폭 5mm가 되도록, 또한 감광성 수지 조성물층과 감광성 수지 조성물층이 접하고 있는 부분과, 금속층과 감광성 수지 조성물층이 접하고 있는 부분을, 각각 잘라내고, 그 단면을 관찰하여, 감광성 수지 조성물층/감광성 수지 조성물층 간, 및 금속층/감광성 수지 조성물층 간에서의 박리의 유무를 확인했다. 구체적으로는, 폭 5mm의 샘플을 광학 현미경으로 확인하여 확인된 박리의 개수를 말한다. 박리의 발생이 없으면, 우수한 접착성을 갖고 있는 것을 나타내, 바람직한 결과가 된다.
- [0584] A: 박리의 발생 없음
- [0585] B: 박리의 발생이 1~2개
- [0586] C: 박리의 발생이 3~5개
- [0587] D: 박리의 발생이 6개 이상

[0588] [표 2]

	노광 래티튜드							내열성	접착성			박리 결함
	200	300	400	500	600	700	800		실리콘	구리	유리	
실시예 1	C	B	B	A	A	A	A	A	A	B	A	B
실시예 2	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
실시예 3	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시예 4	B	B	B	C	C	C	C	A	A	A	A	B
실시예 5	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시예 6	C	C	B	B	B	B	B	A	A	B	A	B
실시예 7	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시예 8	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B
실시예 9	B	B	A	A	A	A	B	A	B	B	A	B
실시예 10	C	B	A	A	A	A	B	A	B	B	A	B
실시예 11	C	B	B	B	A	A	B	A	B	B	B	B
실시예 12	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
실시예 13	C	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B
실시예 14	B	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A	B
실시예 15	C	B	A	A	A	B	B	A	B	B	B	B
실시예 16	B	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
실시예 17	B	B	B	A	A	A	B	A	A	A	A	A
실시예 18	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
비교예 1	D	C	B	B	A	A	A	B	C	C	B	D
비교예 2	F	F	E	B	B	B	A	B	C	C	B	D
비교예 3	B	A	A	A	A	A	A	B	C	C	B	C
비교예 4	A	A	A	A	B	B	C	A	C	C	C	C
비교예 5	B	A	A	A	A	A	A	B	C	C	B	B
비교예 6	D	C	C	B	A	A	B	A	C	C	B	C

[0589]

[0590] 상기 표에 있어서의, 노광 래티튜드의 수치는 노광 에너지(단위: mJ/cm^2)를 나타낸다.

[0591] <그 외의 실시예>

[0592] 실시예 1~18에서 감광성 수지 조성물층의 막두께를 $5\mu\text{m}$ 로 하는 것 이외에는 동일하게 실험을 행하여, 동일하게 평가를 행한 결과, 각 실시예와 동등한 내열성 및 박리 결함을 갖고 있었다.

[0593] 실시예 2, 3, 12, 14 및 18의 각 조성물의 용제 이외의 각 성분 비율을 변경하지 않고, 고형분 농도만을 각각 10질량% 및 60질량%로 한 감광성 수지 조성물을 이용하여, 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 노광 후의 감광성 수지 조성물층의 막두께가 변화되지만, 각각 실시예 2, 3, 12, 16 및 18과 동일하게 양호한 감광성 수지 조성물층이 얻어지는 것을 확인했다.

[0594] 실시예 1의 (B) 유레테인(메트)아크릴레이트의 배합량을 (A) 수지에 대하여 3.2질량%로 하고, (B) 유레테인(메트)아크릴레이트가 줄어든 만큼, 용제를 늘린 감광성 수지 조성물을 제작하여, 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 마찬가지로 양호한 감광성 수지 조성물층이 얻어지는 것을 확인했다.

[0595] 실시예 1의 (B) 유레테인(메트)아크릴레이트의 배합량을 (A) 수지에 대하여 9.6질량%로 하고, (B) 유레테인(메트)아크릴레이트가 증가한 만큼, 용제를 줄인 감광성 수지 조성물을 제작하여 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 마찬가지로 양호한 감광성 수지 조성물층이 얻어지는 것을 확인했다.

[0596] <실시예 100>

[0597] 실시예 1의 감광성 수지 조성물을, 미세 구멍의 폭이 $1.0\mu\text{m}$ 인 필터를 통과시켜 가압 여과한 후, 구리 박층이 형성된 수지 기관의 표면에 스핀 코트(3500rpm, 30초)하여 적용했다. 수지 기관에 적용한 감광성 수지 조성물을, 100°C 에서 2분간 건조한 후, 스테퍼(니콘제, NSR1505i6)를 이용하여 노광했다. 노광은 마스크를 통하여, 파장 365nm 이며 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 노광량으로 노광했다. 노광 후, 베이킹을 행하고, 사이클로펜탄으로 30초간 현상하여, PGMEA(프로필렌글라이콜1-모노메틸에터2-아세테이트)로 20초간 린스하여, 패턴을 얻었다.

[0598] 이어서, 230°C 에서 3시간 가열하여, 재배선층용 층간 절연막을 형성했다. 이 재배선층용 층간 절연막은, 절연성

이 우수했다.

부호의 설명

[0599]

100: 반도체 디바이스

101a~101d: 반도체 소자

101: 적층체

102b~102d: 관통 전극

103a~103e: 금속 범프

105: 재배선층

110, 110a, 110b: 언더 필층

115: 절연층

120: 배선 기판

120a: 표면 전극

도면

도면1

