



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월30일
(11) 등록번호 10-2826223
(24) 등록일자 2025년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 290/14 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/032 (2006.01)
G03F 7/037 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01) G03F 7/16 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 290/145 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7032870
(22) 출원일자(국제) 2022년03월24일
심사청구일자 2023년09월25일
(85) 번역문제출일자 2023년09월25일
(65) 공개번호 10-2023-0152716
(43) 공개일자 2023년11월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/014061
(87) 국제공개번호 WO 2022/203010
국제공개일자 2022년09월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-052528 2021년03월26일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190142779 A*
W02018221457 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이사
일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
요시다 켄타
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시킴가이사 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 우창민

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 경화물, 적층체, 경화물의 제조 방법, 및, 반도체 디바이스

(57) 요약

환화 수지 또는 그 전구체, SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B, SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만 또는 $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상이며, 또한, 비점이 60°C 이상인 용제 C, 및, 감광제를 포함하고, 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하인 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 상기 경화물을 포함하는 적층체, 상기 경화물의 제조 방법, 및, 상기 경화물 또는 상기 적층체를 포함하는 반도체 디바이스.

(52) CPC특허분류

G03F 7/027 (2013.01)
G03F 7/032 (2013.01)
G03F 7/037 (2013.01)
G03F 7/075 (2013.01)
G03F 7/094 (2013.01)
G03F 7/168 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/32 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

환화 수지 또는 그 전구체,

SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B,

SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만 또는 $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상이며, 또한, 비점이 60℃ 이상인 용제 C, 및,

감광제를 포함하고,

감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하이고,

상기 환화 수지 또는 그 전구체의 용제 C에 대한 용해도는, 25℃, 100g의 용제 C에 대하여 5g/100g 미만인, 감광성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 용제 C가, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 뷰틸, 헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 사이클로펜탄온, 및, 사이클로헥산온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 감광성 수지 조성물.

청구항 3

환화 수지 또는 그 전구체,

SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B,

아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 뷰틸, 헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 사이클로펜탄온, 또는, 사이클로헥산온인 용제 C, 및,

감광제를 포함하고,

감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하이고,

상기 환화 수지 또는 그 전구체의 용제 C에 대한 용해도는, 25℃, 100g의 용제 C에 대하여 5g/100g 미만인, 감광성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용제 B가, γ-뷰티로락톤, 다이메틸설포사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌글라이콜모노메틸에터 및, 락트산 에틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 B의 함유량이 40질량% 이상 90질량% 미만인, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용제 B가 γ -뷰티로락톤 또는, N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용제 C가 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 또는, 사이클로펜탄온인, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용제 C가 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 1,4-다이옥세인, 또는, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터인, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감광제가 광라디칼 중합 개시제인, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

라디칼 중합성 화합물을 더 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

실레인 커플링제를 더 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

네거티브형 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되는, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

재배선충용 층간 절연막의 형성에 이용되는, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 15

청구항 14에 기재된 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 적층체.

청구항 16

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 막을 노광하는 노광 공정 및 상기 막을 현상하는 현상 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 막을 50~450℃에서 가열하는 가열 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.

청구항 19

청구항 14에 기재된 경화물을 포함하는, 반도체 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물, 경화물, 적층체, 경화물의 제조 방법, 및, 반도체 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 등의 환화 수지는, 내열성 및 절연성 등이 우수하기 때문에, 다양한 용도에 적용되고 있다. 상기 용도로서는, 특별히 한정되지 않지만, 실장용의 반도체 디바이스를 예로 들면, 절연막이나 밀봉재의 재료, 또는, 보호막으로서의 이용을 들 수 있다. 또, 플렉시블 기판의 베이스 필름이나 커버 레이 등으로서도 이용되고 있다.

[0003] 예를 들면 상술한 용도에 있어서, 폴리이미드 등의 환화 수지는, 폴리이미드 등의 환화 수지, 및, 환화 수지의 전구체 중 적어도 일방을 포함하는 수지 조성물의 형태로 이용된다.

[0004] 이와 같은 수지 조성물을, 예를 들면 도포 등에 의하여 기재(基材)에 적용하여 감광막을 형성하고, 그 후, 필요에 따라 노광, 현상, 가열 등을 행함으로써, 경화물을 기재 상에 형성할 수 있다.

[0005] 폴리이미드 전구체 등의 상기 환화 수지의 전구체는, 예를 들면 가열에 의하여 환화되며, 경화물 중에서 폴리이미드 등의 환화 수지가 된다.

[0006] 수지 조성물은, 공지의 도포 방법 등에 의하여 적용 가능하기 때문에, 예를 들면, 적용되는 수지 조성물의 적용시의 형상, 크기, 적용 위치 등의 설계의 자유도가 높은 등, 제조상의 적응성이 우수하다고 할 수 있다. 폴리이미드 등의 환화 수지가 갖는 높은 성능에 더하여, 이와 같은 제조상의 적응성이 우수한 관점에서, 상술한 수지 조성물의 산업상의 응용 전개가 점점 기대되고 있다.

[0007] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 폴리이미드 전구체 및 폴리벤즈옥사졸 전구체로부터 선택되는 폴리머 전구체와, 광라디칼 중합 개시제와, 용제를 포함하고, 폴리머 전구체에 포함되는, 중화점의 pH가 7.0~12.0의 범위에 있는 산기의 산가가 2.5~34.0mgKOH/g의 범위에 있으며, 상기 폴리머 전구체가 라디칼 중합성기를 갖거나, 상기 폴리머 전구체 이외의 라디칼 중합성 화합물을 포함하는, 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다.

[0008] 특허문헌 2에는, 방향족 테트라카복실산 이무수물 혹은 그 유도체 (a)와 방향족 다이아민 혹은 그 유도체 (b)를 반응시켜 얻어진 폴리이미드 전구체 (c) 30~60중량%, 상기 폴리이미드 전구체의 빈용매 0.1~5중량% 및 상기 폴리이미드 전구체의 양용매 35~69.9중량%를 포함하는 폴리이미드 압출 성형용 폴리이미드 전구체 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개공보 제2018/221457호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 평08-157598호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 경화물을 얻기 위한 감광성 수지 조성물에 있어서, 얻어지는 경화물의 파단 신도가 우수할 것이 요구되고 있다.
- [0011] 본 발명은, 파단 신도가 우수한 경화물이 얻어지는 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 상기 경화물을 포함하는 적층체, 상기 경화물의 제조 방법, 및, 상기 경화물 또는 상기 적층체를 포함하는 반도체 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- 과제의 해결 수단**
- [0012] 본 발명의 대표적인 실시형태의 예를 이하에 나타낸다.
- [0013] <1> 환화 수지 또는 그 전구체,
- [0014] SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B,
- [0015] SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만 또는 $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상이며, 또한, 비점이 60℃ 이상인 용제 C, 및,
- [0016] 감광제를 포함하고,
- [0017] 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하인 감광성 수지 조성물.
- [0018] <2> 상기 용제 C가, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 뷰틸, 헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 사이클로펜탄온, 및, 사이클로헥산온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, <1>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0019] <3> 환화 수지 또는 그 전구체,
- [0020] SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B,
- [0021] 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 뷰틸, 헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 사이클로펜탄온, 또는, 사이클로헥산온인 용제 C, 및,
- [0022] 감광제를 포함하고,
- [0023] 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하인 감광성 수지 조성물.
- [0024] <4> 상기 용제 B가, γ -뷰티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌글라이콜모노메틸에터 및, 락트산 에틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0025] <5> 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 B의 함유량이 40질량% 이상 90질량% 미만인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0026] <6> 상기 용제 B가 γ -뷰티로락톤 또는, N-메틸-2-피롤리돈을 포함하는 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0027] <7> 상기 용제 C가 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 또는, 사이클로펜탄온인, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0028] <8> 상기 용제 C가 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 또는, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터인, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0029] <9> 상기 감광제가 광라디칼 중합 개시제인, <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0030] <10> 라디칼 중합성 화합물을 더 포함하는, <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0031] <11> 실레인 커플링제를 더 포함하는, <1> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0032] <12> 네거티브형 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되는, <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수

지 조성물.

- [0033] <13> 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0034] <14> <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.
- [0035] <15> <14>에 기재된 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 적층체.
- [0036] <16> <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는, 경화물의 제조 방법.
- [0037] <17> 상기 막을 노광하는 노광 공정 및 상기 막을 현상하는 현상 공정을 포함하는, <16>에 기재된 경화물의 제조 방법.
- [0038] <18> 상기 막을 50~450℃에서 가열하는 가열 공정을 포함하는, <16> 또는 <17>에 기재된 경화물의 제조 방법.
- [0039] <19> <14>에 기재된 경화물 또는 <15>에 기재된 적층체를 포함하는, 반도체 디바이스.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 의하면, 파단 신도가 우수한 경화물이 얻어지는 감광성 수지 조성물, 상기 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물, 상기 경화물을 포함하는 적층체, 상기 경화물의 제조 방법, 및, 상기 경화물 또는 상기 적층체를 포함하는 반도체 디바이스가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 본 발명의 주요한 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은, 명시한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 본 명세서에 있어서 "~"라는 기호를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 하한 값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0043] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 말은, 독립적인 공정뿐만 아니라, 그 공정의 소기의 작용을 달성할 수 있는 한에 있어서, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 공정도 포함하는 의미이다.
- [0044] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기(원자단)와 함께 치환기를 갖는 기(원자단)도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.
- [0045] 본 명세서에 있어서 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 광을 이용한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선을 이용한 노광도 포함한다. 또, 노광에 이용되는 광으로서, 수은등의 회전 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등의 활성광선 또는 방사선을 들 수 있다.
- [0046] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"는, "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하고, "(메트)아크릴"은, "아크릴" 및 "메타크릴"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미하며, "(메트)아크릴로일"은, "아크릴로일" 및 "메타크릴로일"의 양방, 또는, 어느 하나를 의미한다.
- [0047] 본 명세서에 있어서, 구조식 중의 Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타내며, Bu는 뷰틸기를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타낸다.
- [0048] 본 명세서에 있어서, 전고형분이란, 조성물의 전체 성분으로부터 용제를 제외한 성분의 총질량을 말한다. 또 본 명세서에 있어서, 고형분 농도란, 조성물의 총질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율이다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 침투 크로마토그래피(GPC)법을 이용하여 측정된 값이며, 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다. 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면, HLC-8220GPC(도소(주)제)를 이용하고, 칼럼으로서 가드 칼럼 HZ-L, TSKgel Super HZM-M, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ3000 및 TSKgel Super HZ2000(이상, 도소(주)제)을 직렬로 연결하여 이용함으로써 구할 수 있다. 그들의 분자량은 특별히 설명하지 않는 한, 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정된 것으로 한다. 단, 용해성이 낮은 경우 등, 용리액으로서 THF가 적합하지 않은 경우에는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)를 이용할 수도 있다. 또, GPC 측정에 있어서의 검출은

특별히 설명하지 않는 한, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.

- [0050] 본 명세서에 있어서, 적층체를 구성하는 각층(各層)의 위치 관계에 대하여, "상(上)" 또는 "하(下)"라고 기재했을 때에는, 주목하고 있는 복수의 층 중 기준이 되는 층의 상측 또는 하측에 다른 층이 있으면 된다. 즉, 기준이 되는 층과 상기 다른 층의 사이에, 추가로 제3의 층이나 요소가 개재하고 있어도 되고, 기준이 되는 층과 상기 다른 층은 접하고 있을 필요는 없다. 또, 특별히 설명하지 않는 한, 기재에 대하여 층이 적층되어 가는 방향을 "상"이라고 칭하거나, 또는, 수지 조성물층이 있는 경우에는, 기재로부터 수지 조성물층을 향하는 방향을 "상"이라고 칭하며, 그 반대 방향을 "하"라고 칭한다. 또한, 이와 같은 상하 방향의 설정은, 본 명세서 중에 있어서의 편의를 위함이며, 실제의 양태에 있어서는, 본 명세서에 있어서의 "상"방향은, 연직 상향과 상이한 경우도 있을 수 있다.
- [0051] 본 명세서에 있어서, 특별한 기재가 없는 한, 조성물은, 조성물에 포함되는 각 성분으로서, 그 성분에 해당하는 2종 이상의 화합물을 포함해도 된다. 또, 특별한 기재가 없는 한, 조성물에 있어서의 각 성분의 함유량이란, 그 성분에 해당하는 모든 화합물의 합계 함유량을 의미한다.
- [0052] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 온도는 23℃, 기압은 101,325Pa(1기압), 상대 습도는 50%RH이다.
- [0053] 본 명세서에 있어서, 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.
- [0054] (감광성 수지 조성물)
- [0055] 본 발명의 제1 양태의 감광성 수지 조성물은, 환화 수지 또는 그 전구체, SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B, SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만 또는 $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상이며, 또한, 비점이 60℃ 이상인 용제 C, 및, 감광제를 포함하고, 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하이다.
- [0056] 본 발명의 제2 양태의 감광성 수지 조성물은, 환화 수지 또는 그 전구체, SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B, 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 뷰틸, 헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 사이클로펜탄온, 또는, 사이클로헥산온인 용제 C, 및, 감광제를 포함하고, 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하이다.
- [0057] 이하, 간단히 "감광성 수지 조성물" 또는 "수지 조성물"이라고 기재한 경우에는, 상술한 제1 양태의 감광성 수지 조성물 및 제2 양태의 감광성 수지 조성물의 양방을 가리키는 것으로 한다.
- [0058] 또, 상술한 환화 수지 또는 그 전구체를 "특정 수지"라고도 한다.
- [0059] 여기에서, 본 발명에 있어서, ppm은 질량 기준이며, 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량은, 하기 식에 의하여 나타나는 값이다.
- [0060] 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량(ppm)=용제 C의 함유 질량/감광성 수지 조성물의 전체 질량 $\times 1,000,000$
- [0061] 또, 본 발명에 있어서, SP값이란, 한센 용해도 파라미터이며, Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP) Ver. 5.1.02로 계산된 δD , δP , δH 를 이용하여, 하기 식으로부터 구한 HSP값을 말한다.
- [0062]
$$\text{HSP값}=(\delta D^2+\delta P^2+\delta H^2)^{0.5}$$
- [0063] 본 발명의 수지 조성물은, 노광 및 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되는 것이 바람직하고, 노광 및 유기 용제를 포함하는 현상액을 이용한 현상에 제공되는 막의 형성에 이용되는 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 수지 조성물은, 예를 들면, 반도체 디바이스의 절연막, 재배선층용 층간 절연막, 스트레스 버퍼막 등의 형성에 이용할 수 있으며, 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는 것이 바람직하다.
- [0065] 또, 본 발명의 수지 조성물은, 포지티브형 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되어도 되고, 네거티브형 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되어도 되지만, 네거티브형 현상에 제공되는 감광막의 형성에 이용되는 것이

바람직하다.

- [0066] 본 발명에 있어서, 네거티브형 현상이란, 노광 및 현상에 있어서, 현상에 의하여 비노광부가 제거되는 현상을 말하며, 포지티브형 현상이란, 현상에 의하여 노광부가 제거되는 현상을 말한다.
- [0067] 상기 노광의 방법, 상기 현상액, 및, 상기 현상의 방법으로서, 예를 들면, 후술하는 경화물의 제조 방법의 설명에 있어서의 노광 공정에 있어서 설명된 노광 방법, 현상 공정에 있어서 설명된 현상액 및 현상 방법이 사용된다.
- [0068] 본 발명의 수지 조성물에 의하면, 파단 신도가 우수한 경화물이 얻어진다.
- [0069] 종래부터, 환화 수지 또는 그 전구체와, 용제와, 감광제를 포함하는 감광성 수지 조성물이 다양한 분야에서 사용되고 있다.
- [0070] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 제1 양태의 감광성 수지 조성물, 또는, 제2 양태의 감광성 수지 조성물을 이용함으로써, 감광성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물의 파단 신도가 향상되는 것을 알아냈다.
- [0071] 이것은, 감광성 수지 조성물이 SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만 또는 $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상이며, 또한, 비점이 60°C 이상인 용제 C를 포함함으로써, 경화 전의 막중에 용제 C가 잔존하고, 경화 시에는 이 용제 C에 대하여 용해도가 낮은 환화 수지 또는 그 전구체의 응집이 촉진되기 때문이라고 추측된다.
- [0072] 또, 용제 C의 함유량이 상기 범위 내이면, 감광성 수지 조성물의 도포성을 유지한 상태로 파단 신도를 향상시킬 수 있다. 즉, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 기재 등에 적용한 경우의 막두께 균일성도 우수하다고 추측된다.
- [0073] 또한, 용제 C의 함유량이 상기 범위 내이면, 감광제가 막중에 균일하게 분산되어, 노광부에서 효율적으로 가교 반응이 진행되기 때문에, 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율도 작아진다고 추측된다.
- [0074] 여기에서, 특허문헌 1 및 2에는, 용제 C를 특정 양으로 포함하는 것에 대해서는 기재되어 있지 않다.
- [0075] 이하, 본 발명의 수지 조성물에 포함되는 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0076] <특정 수지>
- [0077] 본 발명의 수지 조성물은, 환화 수지 및 그 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(특정 수지)를 포함한다.
- [0078] 환화 수지는, 주쇄 구조 중에 이미드환 구조 또는 옥사졸환 구조를 포함하는 수지인 것이 바람직하다.
- [0079] 본 발명에 있어서, 주쇄란, 수지 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 나타낸다.
- [0080] 환화 수지로서는, 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸, 폴리아마이드이미드 등을 들 수 있다.
- [0081] 환화 수지의 전구체란, 외부 자극에 의하여 화학 구조의 변화를 발생시켜 환화 수지가 되는 수지를 말하며, 열에 의하여 화학 구조의 변화를 발생시켜 환화 수지가 되는 수지가 바람직하고, 열에 의하여 폐환 반응을 발생시켜 환 구조가 형성됨으로써 환화 수지가 되는 수지가 보다 바람직하다.
- [0082] 환화 수지의 전구체로서는, 폴리이미드 전구체, 폴리벤즈옥사졸 전구체, 폴리아마이드이미드 전구체 등을 들 수 있다.
- [0083] 즉, 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지로서, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈옥사졸 전구체, 폴리아마이드이미드, 및, 폴리아마이드이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(특정 수지)를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0084] 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지로서, 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0085] 또, 파단 신도의 향상이라는 효과가 얻어지기 쉬운 관점에서는, 특정 수지로서, 환화 수지의 전구체를 포함하는 것이 바람직하고, 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 또, 특정 수지는 중합성기를 갖는 것이 바람직하고, 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0087] 특정 수지가 라디칼 중합성기를 갖는 경우, 본 발명의 수지 조성물은, 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하며, 또한, 후술하는 라디칼 가교제를 포함하는 것이 보

다 바람직하다. 필요에 따라, 후술하는 증감제를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 본 발명의 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 네거티브형 감광막이 형성된다.

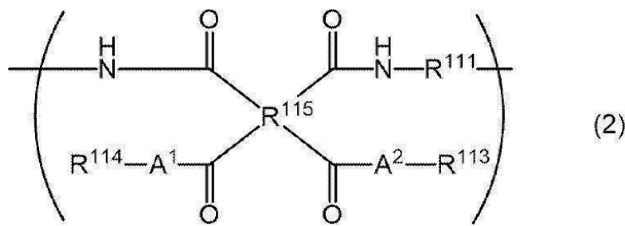
[0088] 또, 특정 수지는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다.

[0089] 특정 수지가 산분해성기를 갖는 경우, 본 발명의 수지 조성물은, 후술하는 광산발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 본 발명의 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 화학 증폭형인 포지티브형 감광막 또는 네거티브형 감광막이 형성된다.

[0090] [폴리이미드 전구체]

[0091] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체는, 그 종류 등 특별히 정하는 것은 아니지만, 하기 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0092] [화학식 1]



[0093]

[0094] 식 (2) 중, A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 -NH-를 나타내고, R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타내며, R¹¹⁵는, 4가의 유기기를 나타내고, R¹¹³ 및 R¹¹⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

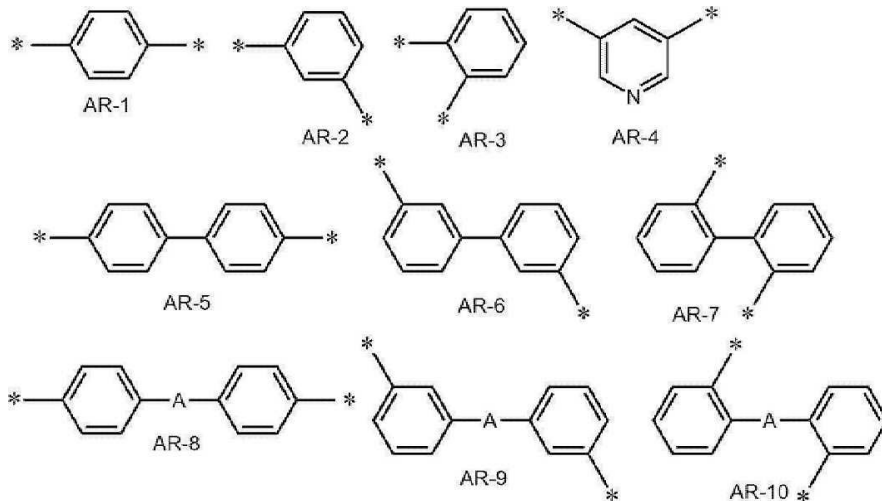
[0095] 식 (2)에 있어서의 A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 -NH-를 나타내고, 산소 원자가 바람직하다.

[0096] 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 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 3~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 기가 보다 바람직하다. 상기 직쇄 또는 분기의 지방족기는 쇠 중의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고, 상기 환상의 지방족기 및 방향족기는 환원의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다. 본 발명의 바람직한 실시형태로서, -Ar- 및 -Ar-L-Ar-로 나타나는 기인 것이 예시되며, 특히 바람직하게는 -Ar-L-Ar-로 나타나는 기이다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이며, L은, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂- 혹은 -NHCO-, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. 이들의 바람직한 범위는, 상술과 같다.

[0097] R¹¹¹은, 다이아민으로부터 유도되는 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 제조에 이용되는 다이아민으로서, 직쇄 또는 분기의 지방족, 환상의 지방족 또는 방향족 다이아민 등을 들 수 있다. 다이아민은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0098] 구체적으로는, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 3~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기를 포함하는 다이아민인 것이 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 다이아민인 것이 보다 바람직하다. 상기 직쇄 또는 분기의 지방족기는 쇠 중의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 되고 상기 환상의 지방족기 및 방향족기는 환원의 탄화 수소기가 헤테로 원자를 포함하는 기로 치환되어 있어도 된다. 방향족기를 포함하는 기의 예로서는, 하기를 들 수 있다.

[0099] [화학식 2]



[0100]

[0101] 식 중, A는 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, -SO₂-, -NHCO-, 또는, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -C(=O)-, -S-, 혹은, -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH₂-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-, 또는, -C(CH₃)₂-인 것이 더 바람직하다.

[0102] 식 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

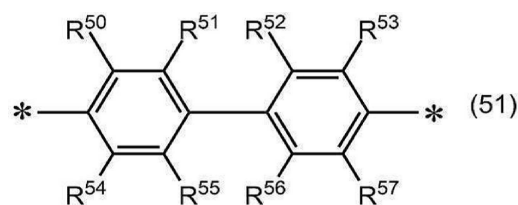
[0103] 다이아민으로서, 구체적으로는, 국제 공개공보 제2021/045126호의 단락 0078~0088에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0104] R¹¹¹은, 얻어지는 유기막의 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-, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. Ar은, 페닐렌기가 바람직하고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S- 또는 -SO₂-가 바람직하다. 여기에서의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0105] 또, R¹¹¹은, i선 투과율의 관점에서, 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 특히, i선 투과율, 입수 용이성의 관점에서, 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0106] 식 (51)

[0107] [화학식 3]

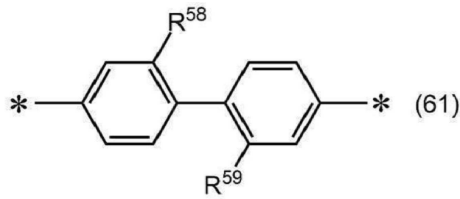


[0108]

[0109] 식 (51) 중, R⁵⁰~R⁵⁷은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, R⁵⁰~R⁵⁷ 중 적어도 하나는, 불소 원자, 메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0110] R⁵⁰~R⁵⁷의 1가의 유기기로서는, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 불화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0111] [화학식 4]



[0112]

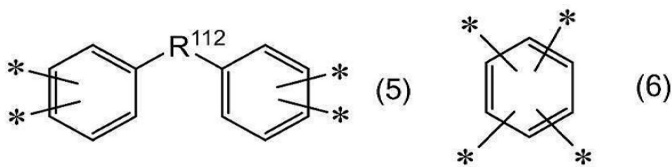
[0113] 식 (61) 중, R^{58} 및 R^{59} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기이며, *는 각각 독립적으로, 식 (2) 중의 질소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0114] 식 (51) 또는 (61)의 구조를 부여하는 다이아민으로서, 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.

[0115] 식 (2)에 있어서의 R^{115} 는, 4개의 유기기를 나타낸다. 4개의 유기기로서는, 방향환을 포함하는 4개의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (5) 또는 식 (6)으로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0116] 식 (5) 또는 식 (6) 중, *는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0117] [화학식 5]



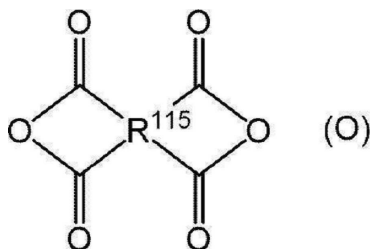
[0118]

[0119] 식 (5) 중, R^{112} 는 단결합 또는 2개의 연결기이며, 단결합, 또는, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, 및 -NHCO-, 및, 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 기인 것이 더 바람직하다.

[0120] R^{115} 는, 구체적으로는, 테트라카복실산 이무수물로부터 무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 폴리이미드 전구체는, R^{115} 에 해당하는 구조로서, 테트라카복실산 이무수물 잔기를, 1종만 포함해도 되고, 2종 이상 포함해도 된다.

[0121] 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (O)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0122] [화학식 6]



[0123]

[0124] 식 (O) 중, R^{115} 는, 4개의 유기기를 나타낸다. R^{115} 는 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

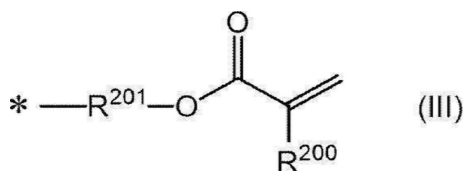
[0125] 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2021/045126호의 단락 0029~0031에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0126] 식 (2)에 있어서, R^{111} 과 R^{115} 중 적어도 일방이 OH기를 갖는 것도 가능하다. 보다 구체적으로는, R^{111} 로서, 비스아미노페놀 유도체의 잔기를 들 수 있다.

[0127] 식 (2)에 있어서의 R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. 1가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 환상 알킬기, 방향족기, 또는 폴리알킬렌옥시기를 포함하는 것이 바람직하다. 또, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 중합성기를 포함하는 것이 바람직하고, 양방이 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다. R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 2 이상의 중합성기를 포함하는 것도 바람직하다. 중합성기로서는, 열, 라디칼 등의 작용에 의하여, 가교 반응하는 것이 가능한 기이며, 라디칼 중합성기가 바람직하다. 중합성기의 구체예로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기, 알콕시메틸기, 하이드록시메틸기, 아실옥시메틸기, 에폭시기, 옥세탄일기, 벤즈옥사졸일기, 블록 아이소사이아네이트기, 아미노기를 들 수 있다. 폴리이미드 전구체가 갖는 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기가 바람직하다.

[0128] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 아이소알릴기, 2-메틸알릴기, 바이닐기와 직접 결합된 방향환을 갖는 기(예를 들면, 바이닐페닐기 등), (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기, 하기 식 (III)으로 나타나는 기 등을 들 수 있으며, 하기 식 (III)으로 나타나는 기가 바람직하다.

[0129] [화학식 7]



[0130]

[0131] 식 (III)에 있어서, R^{200} 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 메틸올기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

[0132] 식 (III)에 있어서, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0133] 식 (III)에 있어서, R^{201} 은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$, 사이클로알킬렌기 또는 폴리알킬렌옥시기를 나타낸다.

[0134] 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌옥시기란, 알킬렌옥시기가 2 이상 직접 결합된 기를 말한다. 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 복수의 알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌기는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0135] 폴리알킬렌옥시기가, 알킬렌기가 상이한 복수 종의 알킬렌옥시기를 포함하는 경우, 폴리알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌옥시기의 배열은, 랜덤인 배열이어도 되고, 블록을 갖는 배열이어도 되며, 교호 등의 패턴을 갖는 배열이어도 된다.

[0136] 상기 알킬렌기의 탄소수(알킬렌기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 탄소수를 포함한다)는, 2 이상인 것이 바람직하고, 2~10인 것이 보다 바람직하며, 2~6인 것이 보다 바람직하고, 2~5인 것이 더 바람직하며, 2~4인 것이 한층 바람직하고, 2 또는 3인 것이 특히 바람직하며, 2인 것이 가장 바람직하다.

[0137] 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0138] 또, 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 알킬렌옥시기의 수(폴리알킬렌옥시기의 반복수)는, 2~20이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다.

[0139] 폴리알킬렌옥시기로서는, 용제 용해성 및 내용제성의 관점에서는, 폴리에틸렌옥시기, 폴리프로필렌옥시기, 폴리트라이메틸렌옥시기, 폴리테트라메틸렌옥시기, 또는, 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합된 기가 바람직하고, 폴리에틸렌옥시기 또는 폴리프로필렌옥시기가 보다 바람직하며, 폴리에틸렌옥시기가 더 바람직하다. 상기 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합된 기에 있어서, 에틸렌옥시기와 프로필렌옥시기는 랜덤으로 배열되어 있어도 되고, 블록을 형성하여 배열되어 있어도 되며, 교호 등의 패턴상으로 배열되어 있어도 된다. 이들 기에 있어서의 에틸렌옥시기 등의 반복수의 바람직한 양태는 상술과 같다.

[0140] 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 상대염을 형성하고 있어도 된다. 이와 같은 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3급 아민 화합물의 예로서는, N,N-다이메틸아미노프로필메타크릴레이트를 들 수 있다.

[0141] 식 (2)에 있어서, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이, 산분해성기 등의 극성 변환기여도 된다. 산분해성기로서는, 산의 작용으로 분해되어, 페놀성 하이드록시기, 카복시기 등의 알칼리 가용성기를 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 아세탈기, 케탈기, 실릴기, 실릴에터기, 제3급 알킬에스터기 등이 바람직하고, 노광 감도의 관점에서는, 아세탈기 또는 케탈기가 보다 바람직하다.

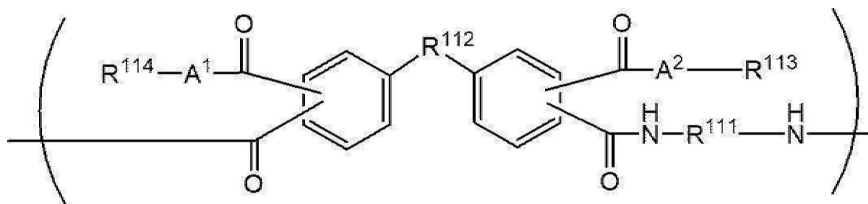
[0142] 또, 폴리이미드 전구체는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 전구체 중의 불소 원자 함량은, 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0143] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리이미드 전구체는, 실록세인 구조를 갖는 지방족기와 공중합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 다이아민으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 이용하는 양태를 들 수 있다.

[0144] 식 (2)로 나타나는 반복 단위는, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체 중 적어도 1종이, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 갖는 전구체인 것이 바람직하다. 폴리이미드 전구체가 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 포함함으로써, 노광 레티튜드의 폭을 보다 넓히는 것이 가능해진다.

[0145] 식 (2-A)

[0146] [화학식 8]



[0147]

[0148] 식 (2-A) 중, A^1 및 A^2 는, 산소 원자를 나타내고, R^{111} 및 R^{112} 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기를 나타내며, R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방은, 중합성기를 포함하는 기이며, 양방이 중합성기를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

[0149] A^1 , A^2 , R^{111} , R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 식 (2)에 있어서의 A^1 , A^2 , R^{111} , R^{113} 및 R^{114} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0150] R^{112} 는, 식 (5)에 있어서의 R^{112} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0151] 폴리이미드 전구체는, 식 (2)로 나타나는 반복 단위를 1종 포함하고 있어도 되지만, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 또, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 구조 이성체를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리이미드 전구체는, 상기 식 (2)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함해도 되는 것은 말할 필요도 없다.

[0152] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체의 일 실시형태로서, 식 (2)로 나타나는 반복 단위의 함유량이, 전체 반복 단위의 50몰% 이상인 양태를 들 수 있다. 상기 합계 함유량은, 70몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90몰% 이상인 것이 더 바람직하고, 90몰% 초과인 것이 특히 바람직하다. 상기 합계 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않으며, 말단을 제외한 폴리이미드 전구체에 있어서의 모든 반복 단위가, 식 (2)로 나타나는 반복 단위여도 된다.

[0153] 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 5,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 10,000~50,000이며, 더 바람직하게는 15,000~40,000이다. 또, 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 2,000~40,000이고, 보다 바람직하게는 3,000~30,000이며, 더 바람직하게는 4,000~20,000이다.

[0154] 상기 폴리이미드 전구체의 분자량의 분산도는, 1.5 이상이 바람직하고, 1.8 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리이미드 전구체의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를

들면, 7.0 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하다.

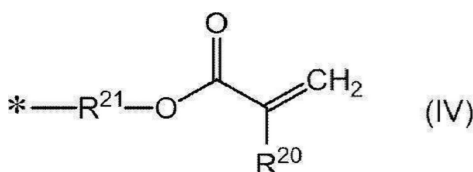
- [0155] 본 명세서에 있어서, 분자량의 분산도란, 중량 평균 분자량/수평균 분자량에 의하여 산출되는 값이다.
- [0156] 또, 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리이미드 전구체를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 상기 복수 종의 폴리이미드 전구체를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위 내인 것도 바람직하다.
- [0157] [폴리이미드]
- [0158] 본 발명에 이용되는 폴리이미드는, 알칼리 가용성 폴리이미드여도 되고, 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액에 대하여 가용인 폴리이미드여도 된다.
- [0159] 본 명세서에 있어서, 알칼리 가용성 폴리이미드란, 100g의 2.38질량% 테트라메틸암모늄 수용액에 대하여, 23℃에서 0.1g 이상 용해되는 폴리이미드를 말하며, 패턴 형성성의 관점에서는, 0.5g 이상 용해되는 폴리이미드인 것이 바람직하고, 1.0g 이상 용해되는 폴리이미드인 것이 더 바람직하다. 상기 용해량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100g 이하인 것이 바람직하다.
- [0160] 또, 폴리이미드는, 얻어지는 유기막의 막 강도 및 절연성의 관점에서는, 복수 개의 이미드 구조를 주쇄에 갖는 폴리이미드인 것이 바람직하다.
- [0161] 본 명세서에 있어서, "주쇄"란, 수지를 구성하는 고분자 화합물의 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 말하며, "측쇄"란 그 이외의 결합쇄를 말한다.
- [0162] -불소 원자-
- [0163] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다.
- [0164] 불소 원자는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132} , 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132} , 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 불화 알킬기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0165] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 불소 원자의 양은, 5질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.
- [0166] -규소 원자-
- [0167] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 규소 원자를 갖는 것도 바람직하다.
- [0168] 규소 원자는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 후술하는 유기 변성 (폴리)실록세인 구조로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0169] 또, 상기 규소 원자 또는 상기 유기 변성 (폴리)실록세인 구조는 폴리이미드의 측쇄에 포함되어 있어도 되지만, 폴리이미드의 주쇄에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0170] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 규소 원자의 양은, 1질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0171] -에틸렌성 불포화 결합-
- [0172] 얻어지는 유기막의 막 강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하다.
- [0173] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 주쇄 말단에 갖고 있어도 되고, 측쇄에 갖고 있어도 되지만, 측쇄에 갖는 것이 바람직하다.
- [0174] 상기 에틸렌성 불포화 결합은, 라디칼 중합성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0175] 에틸렌성 불포화 결합은, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132} , 또는, 후술하는 식 (4)로 나

타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132} , 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0176] 이들 중에서도, 에틸렌성 불포화 결합은, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 포함되는 것이 바람직하고, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0177] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기 등의 방향환에 직접 결합된, 치환되어 있어도 되는 바이닐기를 갖는 기, (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기, 하기 식 (IV)로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

[0178] [화학식 9]



[0179]

[0180] 식 (IV) 중, R^{20} 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 메틸올기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

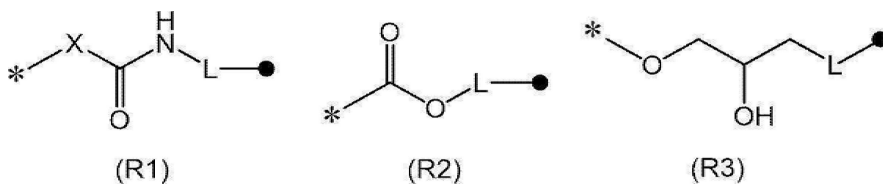
[0181] 식 (IV) 중, R^{21} 은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, $-C(=O)O-$, $-O(C=O)NH-$, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기(알킬렌기의 탄소수는 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2 또는 3이 특히 바람직하다; 반복수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다), 또는 이들을 2 이상 조합한 기를 나타낸다.

[0182] 또, 상기 탄소수 2~12의 알킬렌기로서는, 직쇄상, 분기쇄상, 환상 또는 이들의 조합에 의하여 나타나는 알킬렌기 중 어느 것이어도 된다.

[0183] 상기 탄소수 2~12의 알킬렌기로서는, 탄소수 2~8의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2~4의 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0184] 이들 중에서도, R^{21} 은 하기 식 (R1)~식 (R3) 중 어느 하나로 나타나는 기인 것이 바람직하고, 식 (R1)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0185] [화학식 10]



[0186]

[0187] 식 (R1)~(R3) 중, L은 단결합, 또는, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기 혹은 이들을 2 이상 결합한 기를 나타내고, X는 산소 원자 또는 황 원자를 나타내며, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, ●는 식 (IV) 중의 R^{21} 이 결합되는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0188] 식 (R1)~(R3) 중, L에 있어서의 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기의 바람직한 양태는, 상술한 R^{21} 에 있어서의, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 또는, 탄소수 2~30의 (폴리)알킬렌옥시기의 바람직한 양태와 동일하다.

[0189] 식 (R1) 중, X는 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0190] 식 (R1)~(R3) 중, *는 식 (IV) 중의 *와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

- [0191] 식 (R1)로 나타나는 구조는, 예를 들면, 페놀성 하이드록시기 등의 하이드록시기를 갖는 폴리이미드와, 아이소사이아네이트기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 2-아이소사이아네이트에틸메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0192] 식 (R2)로 나타나는 구조는, 예를 들면, 카복시기를 갖는 폴리이미드와, 하이드록시기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0193] 식 (R3)으로 나타나는 구조는, 예를 들면, 페놀성 하이드록시기 등의 하이드록시기를 갖는 폴리이미드와, 글리시딜기 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물(예를 들면, 글리시딜메타크릴레이트 등)을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0194] 식 (IV) 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, 폴리이미드의 주쇄와의 결합 부위인 것이 바람직하다.
- [0195] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.0005~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0196] -에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기-
- [0197] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기를 갖고 있어도 된다.
- [0198] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기로서는, 에폭시기, 옥세탄일기 등의 환상 에터기, 메톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 메틸올기 등을 들 수 있다.
- [0199] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0200] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 중합성기의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.001~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0201] -극성 변환기-
- [0202] 폴리이미드는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다. 폴리이미드에 있어서의 산분해성기는, 상술한 식 (2)에 있어서의 R^{113} 및 R^{114} 에 있어서 설명한 산분해성기와 동일하며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0203] 극성 변환기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} , R^{132} , 폴리이미드의 말단 등에 포함된다.
- [0204] -산가-
- [0205] 폴리이미드가 알칼리 현상에 제공되는 경우, 현상성을 향상시키는 관점에서는, 폴리이미드의 산가는, 30mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 50mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하며, 70mgKOH/g 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0206] 또, 상기 산가는 500mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 400mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 200mgKOH/g 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0207] 또, 폴리이미드가 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액을 이용한 현상(예를 들면, 후술하는 "용제 현상")에 제공되는 경우, 폴리이미드의 산가는, 1~35mgKOH/g이 바람직하고, 2~30mgKOH/g이 보다 바람직하며, 5~20mgKOH/g이 더 바람직하다.
- [0208] 상기 산가는, 공지의 방법에 의하여 측정되며, 예를 들면, JIS K 0070:1992에 기재된 방법에 의하여 측정된다.
- [0209] 또, 폴리이미드에 포함되는 산기로서는, 보존 안정성 및 현상성의 양립의 관점에서, pKa가 0~10인 산기가 바람직하고, 3~8인 산기가 보다 바람직하다.
- [0210] pKa란, 산으로부터 수소 이온이 방출되는 해리 반응을 생각하고, 그 평형 상수 K_a 를 그 음의 상용 대수 pKa에 의하여 나타낸 것이다. 본 명세서에 있어서, pKa는, 특별히 설명하지 않는 한, ACD/ChemSketch(등록 상표)에 의한 계산값으로 한다. 또는, 일본 화학회 편 "개정 5판 화학 편람 기초편"에 기재된 값을 참조해도 된다.
- [0211] 또, 산기가 예를 들면 인산 등의 다가의 산인 경우, 상기 pKa는 제1 해리 상수이다.
- [0212] 이와 같은 산기로서, 폴리이미드는, 카복시기, 및, 페놀성 하이드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어

도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 페놀성 하이드록시기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0213] -페놀성 하이드록시기-

[0214] 알칼리 현상액에 의한 현상 속도를 적절한 것으로 하는 관점에서는, 폴리이미드는, 페놀성 하이드록시기를 갖는 것이 바람직하다.

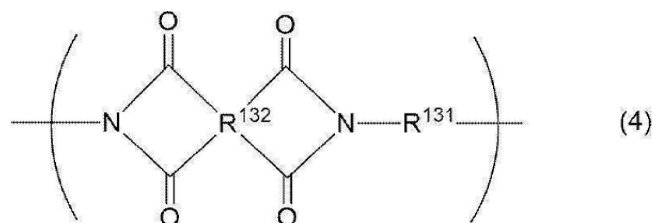
[0215] 폴리이미드는, 페놀성 하이드록시기를 주쇄 말단에 가져도 되고, 측쇄에 가져도 된다.

[0216] 페놀성 하이드록시기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{132} , 또는, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에 포함되는 것이 바람직하다.

[0217] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 페놀성 하이드록시기의 양은, 0.1~30mol/g인 것이 바람직하고, 1~20mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0218] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드로서는, 이미드 구조를 갖는 고분자 화합물이면, 특별히 한정은 없지만, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0219] [화학식 11]



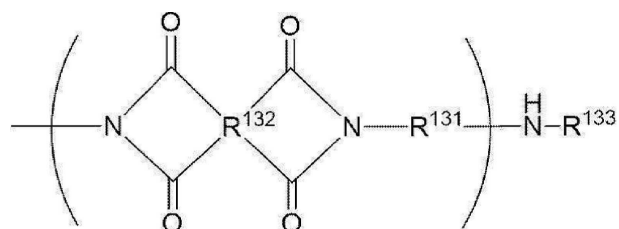
[0220]

[0221] 식 (4) 중, R^{131} 은, 2가의 유기기를 나타내고, R^{132} 는, 4가의 유기기를 나타낸다.

[0222] 중합성기를 갖는 경우, 중합성기는, R^{131} 및 R^{132} 중 적어도 일방에 위치하고 있어도 되고, 하기 식 (4-1) 또는 식 (4-2)에 나타내는 바와 같이 폴리이미드의 말단에 위치하고 있어도 된다.

[0223] 식 (4-1)

[0224] [화학식 12]

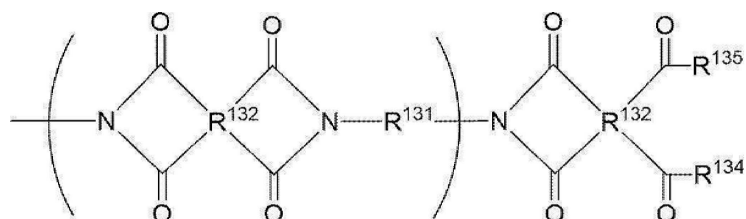


[0225]

[0226] 식 (4-1) 중, R^{133} 은 중합성기이며, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0227] 식 (4-2)

[0228] [화학식 13]



[0229]

[0230] R^{134} 및 R^{135} 중 적어도 일방은 중합성기이고, 중합성기가 아닌 경우는 유기기이며, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

- [0231] 중합성기로서는, 상술한 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기, 또는, 상술한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기 이외의 가교성기를 들 수 있다.
- [0232] R^{131} 은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R^{111} 과 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.
- [0233] 또, R^{131} 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 R^{111} 의 예를 들 수 있다.
- [0234] R^{131} 은, 적어도 2개의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민 잔기인 것이, 소성 시에 있어서의 휼의 발생을 보다 효과적으로 억제하는 점에서 바람직하다. 보다 바람직하게는, 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양방을 1분자 중에 합하여 2개 이상 포함하는 다이아민 잔기이고, 더 바람직하게는 상기 다이아민이며, 방향환을 포함하지 않는 다이아민 잔기이다.
- [0235] 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양방을 1분자 중에 합하여 2개 이상 포함하는 다이아민으로서, 제파민(등록 상표) KH-511, ED-600, ED-900, ED-2003, EDR-148, EDR-176, D-200, D-400, D-2000, D-4000(이상 상품명, HUNTSMAN(주)제), 1-(2-(2-(2-아미노프로폭시)에톡시)프로폭시)프로판-2-아민, 1-(1-(1-(2-아미노프로폭시)프로판-2-일)옥시)프로판-2-아민 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0236] R^{132} 는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.
- [0237] 예를 들면, R^{115} 로서 예시되는 4가의 유기기의 4개의 결합자가, 상기 식 (4) 중의 4개의 $-C(=O)-$ 의 부분과 결합되어 축합환을 형성한다.
- [0238] 또, R^{132} 는, 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. 유기막의 강도의 관점에서, R^{132} 는 1~4개의 방향환을 갖는 방향족 다이아민 잔기인 것이 바람직하다.
- [0239] R^{131} 과 R^{132} 중 적어도 일방에 OH기를 갖는 것도 바람직하다. 보다 구체적으로는, R^{131} 로서, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 상기의 (DA-1)~(DA-18)을 바람직한 예로서 들 수 있으며, R^{132} 로서, 상기의 (DAA-1)~(DAA-5)를 보다 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0240] 또, 폴리이미드는, 구조 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 중의 불소 원자의 함유량은 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.
- [0241] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리이미드는, 실록세인 구조를 갖는 지방족기와 공중합해도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 들 수 있다.
- [0242] 또, 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시키기 위하여, 폴리이미드의 주쇄 말단은 모노아민, 산무수물, 모노카복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스터 화합물 등의 말단 밀봉제에 의하여 밀봉되어 있는 것이 바람직하다. 말단 밀봉제로서는, 국제 공개공보 제2021/045126호의 단락 0090에 기재된 말단 밀봉제 등을 들 수 있다.
- [0243] -이미드화율(폐환율)-
- [0244] 폴리이미드의 이미드화율("폐환율"이라고도 한다)은, 얻어지는 유기막의 막 강도, 절연성 등의 관점에서는, 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0245] 상기 이미드화율의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 100% 이하이면 된다.
- [0246] 상기 이미드화율은, 예를 들면 하기 방법에 의하여 측정된다.

[0247] 폴리아미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 이미드 구조 유래의 흡수 피크인 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P1을 구한다. 다음으로, 그 폴리아미드를 350°C 에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P2를 구한다. 얻어진 피크 강도 P1, P2를 이용하고, 하기 식에 근거하여, 폴리아미드의 이미드화율을 구할 수 있다.

[0248] 이미드화율(%)=(피크 강도 P1/피크 강도 P2)×100

[0249] 폴리아미드는, 모두가 1종의 R^{131} 또는 R^{132} 를 포함하는 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하고 있어도 되고, 2개 이상의 상이한 종류의 R^{131} 또는 R^{132} 를 포함하는 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리아미드는, 상기 식 (4)로 나타나는 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 단위도 포함하고 있어도 된다. 다른 종류의 반복 단위로서는, 예를 들면, 상술한 식 (2)로 나타나는 반복 단위 등을 들 수 있다.

[0250] 폴리아미드는, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민(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 다이아민을 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻으며, 그 후 나머지의 다이카복실산을 산 클로라이드화하여, 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용하여, 폴리아미드 전구체를 얻고, 이것을, 이미 알려진 이미드화 반응법을 이용하여 완전 이미드화시키는 방법, 또는, 도중에 이미드화 반응을 정지하며, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법, 나아가서는, 완전 이미드화한 폴리머와, 그 폴리아미드 전구체를 블렌딩함으로써, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 또, 그 외 공지의 폴리아미드의 합성 방법을 적용할 수도 있다.

[0251] 폴리아미드의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 5,000~100,000이고, 보다 바람직하게는 10,000~50,000이며, 더 바람직하게는 15,000~40,000이다. 중량 평균 분자량을 5,000 이상으로 함으로써, 경화 후의 막의 내절곡성을 향상시킬 수 있다. 기계 특성(예를 들면, 파단 신도)이 우수한 유기막을 얻기 위하여, 중량 평균 분자량은, 15,000 이상이 특히 바람직하다.

[0252] 또, 폴리아미드의 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 2,000~40,000이고, 보다 바람직하게는, 3,000~30,000이며, 더 바람직하게는, 4,000~20,000이다.

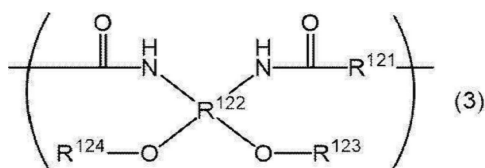
[0253] 상기 폴리아미드의 분자량의 분산도는, 1.5 이상이 바람직하고, 1.8 이상이 보다 바람직하며, 2.0 이상인 것이 더 바람직하다. 폴리아미드의 분자량의 분산도의 상한값은 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 7.0 이하가 바람직하고, 6.5 이하가 보다 바람직하며, 6.0 이하가 더 바람직하다.

[0254] 또, 수지 조성물이 특정 수지로서 복수 종의 폴리아미드를 포함하는 경우, 적어도 1종의 폴리아미드의 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 상기 복수 종의 폴리아미드를 하나의 수지로서 산출한 중량 평균 분자량, 수평균 분자량, 및, 분산도가, 각각, 상기 범위 내인 것도 바람직하다.

[0255] [폴리벤즈옥사졸 전구체]

[0256] 본 발명에서 이용하는 폴리벤즈옥사졸 전구체는, 그 구조 등에 대하여 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는 하기 식 (3)으로 나타나는 반복 단위를 포함한다.

[0257] [화학식 14]



[0258] 식 (3) 중, R^{121} 은, 2가의 유기기를 나타내고, R^{122} 는, 4가의 유기기를 나타내며, R^{123} 및 R^{124} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0260] 식 (3)에 있어서, R^{123} 및 R^{124} 는, 각각, 식 (2)에 있어서의 R^{113} 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

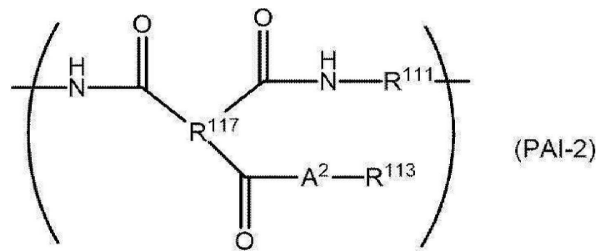
즉, 적어도 일방은, 중합성기인 것이 바람직하다.

[0261] 식 (3)에 있어서, R^{121} 은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 지방족기 및 방향족기 중 적어도 일방을 포함하는 기가 바람직하다. 지방족기로서는, 직쇄의 지방족기가 바람직하다. R^{121} 은, 다이카복실산 잔기가 바람직하다. 다이카복실산 잔기는, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0262] [폴리아마이드이미드 전구체]

[0263] 폴리아마이드이미드 전구체는, 하기 식 (PAI-2)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0264] [화학식 15]



[0265]

[0266] 식 (PAI-2) 중, R^{117} 은 3가의 유기기를 나타내고, R^{111} 은 2가의 유기기를 나타내며, A^2 는 산소 원자 또는 $-NH-$ 를 나타내고, R^{113} 은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0267] [폴리이미드 전구체 등의 제조 방법]

[0268] 폴리이미드 전구체 등은, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민을 반응시켜 폴리아마이드산을 얻고, 축합제 또는 알킬화제를 이용하여 에스터화하는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻으며, 그 후 다이아민과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 나머지의 다이카복실산을 할로젠화제를 이용하여 산할로젠화하여, 다이아민과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용하여 얻을 수 있다. 상기 제조 방법 중, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 나머지의 다이카복실산을 할로젠화제를 이용하여 산할로젠화하여, 다이아민과 반응시키는 방법이 보다 바람직하다.

[0269] 상기 축합제로서는, 예를 들면 다이사이클로헥실카보다이이미드, 다이아이소프로필카보다이이미드, 1-에톡시카보닐-2-에톡시-1,2-다이하이드로퀴놀린, 1,1-카보닐다이옥시-다이-1,2,3-벤조트리아졸, N,N'-다이석신이미딜카보네이트, 무수 트라이플루오로아세트산 등을 들 수 있다.

[0270] 상기 알킬화제로서는, N,N-다이메틸폼아마이드다이메틸아세탈, N,N-다이메틸폼아마이드다이에틸아세탈, N,N-다이알킬폼아마이드다이알킬아세탈, 오쏘폼산 트라이메틸, 오쏘폼산 트라이에틸 등을 들 수 있다.

[0271] 상기 할로젠화제로서는, 염화 싸이오닐, 염화 옥사릴, 옥시 염화 인 등을 들 수 있다.

[0272] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0273] 유기 용제로서는, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 피리딘, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터(다이글라임), N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 프로피온산 에틸, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸폼아마이드, 테트라하이드로퓨란, γ-뷰티로락톤 등이 예시된다.

[0274] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 염기성 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 염기성 화합물은 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0275] 염기성 화합물은, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민, 피리딘, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데스-7-엔, N,N-다이메틸-4-아미노피리딘 등이 예시된다.

[0276] -말단 밀봉제-

[0277] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에 있어서, 보존 안정성을 보다 향상시키기 위하여, 폴리이미드 전구체 등의

수지 말단에 잔존하는 카복실산 무수물, 산무수물 유도체, 혹은, 아미노기를 밀봉하는 것이 바람직하다. 수지 말단에 잔존하는 카복실산 무수물, 및 산무수물 유도체를 밀봉할 때, 말단 밀봉제로서는, 모노알코올, 페놀, 싸이올, 싸이오페놀, 모노아민 등을 들 수 있으며, 반응성, 막의 안정성으로부터, 모노알코올, 페놀류나 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 모노알코올의 바람직한 화합물로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 옥탄올, 도데신올, 벤질알코올, 2-페닐에탄올, 2-메톡시에탄올, 2-클로로메탄올, 퍼퓨릴알코올 등의 1급 알코올, 아이소프로판올, 2-부탄올, 사이클로헥실알코올, 사이클로펜탄올, 1-메톡시-2-프로판올 등의 2급 알코올, t-부틸알코올, 아다만테인알코올 등의 3급 알코올을 들 수 있다. 페놀류의 바람직한 화합물로서는, 페놀, 메톡시페놀, 메틸페놀, 나프탈렌-1-올, 나프탈렌-2-올, 하이드록시스타이렌 등의 페놀류 등을 들 수 있다. 또, 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.

[0278] 또, 수지 말단의 아미노기를 밀봉할 때, 아미노기와 반응 가능한 관능기를 갖는 화합물로 밀봉하는 것이 가능하다. 아미노기에 대한 바람직한 밀봉제는, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드, 카복실산 브로마이드, 설포산 클로라이드, 무수 설포산, 설포산 카복실산 무수물 등이 바람직하고, 카복실산 무수물, 카복실산 클로라이드가 보다 바람직하다. 카복실산 무수물의 바람직한 화합물로서는, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 옥살산, 무수 석신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 벤조산, 5-노보넨-2,3-다리카복실산 무수물 등을 들 수 있다. 또, 카복실산 클로라이드의 바람직한 화합물로서는, 염화 아세틸, 아크릴산 클로라이드, 프로피온일 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드, 피발로일 클로라이드, 사이클로헥세인카보닐 클로라이드, 2-에틸헥산오일 클로라이드, 신나모일 클로라이드, 1-아다만테인카보닐 클로라이드, 헵타플루오로부티릴 클로라이드, 스테아르산 클로라이드, 벤조일 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0279] -고체 석출-

[0280] 폴리이미드 전구체 등의 제조에 있어서, 고체를 석출하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는, 반응액 중에 공존하고 있는 탈수 축합체의 흡수 부생물을 필요에 따라 여과 분리한 후, 물, 지방족 저급 알코올, 또는 그 혼합액 등의 빈(貧)용매에, 얻어진 중합체 성분을 투입하고, 중합체 성분을 석출시킴으로써, 고체로서 석출시켜, 건조시킴으로써 폴리이미드 전구체 등을 얻을 수 있다. 정제도를 향상시키기 위하여, 폴리이미드 전구체 등을 재용해, 재침 석출, 건조 등의 조작을 반복해도 된다. 또한, 이온 교환 수지를 이용하여 이온성 불순물을 제거하는 공정을 포함하고 있어도 된다.

[0281] [함유량]

[0282] 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 특정 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 한층 바람직하다. 또, 본 발명의 수지 조성물에 있어서의 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 99.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 98질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 97질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 95질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0283] 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 함계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0284] 또, 본 발명의 수지 조성물은, 적어도 2종의 수지를 포함하는 것도 바람직하다.

[0285] 구체적으로는, 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지와, 후술하는 다른 수지를 함께 2종 이상 포함해도 되고, 특정 수지를 2종 이상 포함하고 있어도 되지만, 특정 수지를 2종 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0286] 본 발명의 수지 조성물이 특정 수지를 2종 이상 포함하는 경우, 예를 들면, 폴리이미드 전구체로서, 이무수물 유래의 구조(상술한 식 (2)에서 말하는 R^{115})가 상이한 2종 이상의 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하

다.

- [0287] <다른 수지>
- [0288] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 특정 수지와, 특정 수지와는 상이한 다른 수지(이하, 간단히 "다른 수지"라고도 한다)를 포함해도 된다.
- [0289] 다른 수지로서는, 페놀 수지, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리실록세인, 실록세인 구조를 포함하는 수지, (메트)아크릴 수지, (메트)아크릴아마이드 수지, 유레테인 수지, 뷰티랄 수지, 스타이릴 수지, 폴리에터 수지, 폴리에스터 수지 등을 들 수 있다.
- [0290] 예를 들면, (메트)아크릴 수지를 더 더함으로써, 도포성이 우수한 수지 조성물이 얻어지고, 또, 내용제성이 우수한 패턴(경화물)이 얻어진다.
- [0291] 예를 들면, 후술하는 중합성 화합물 대신에, 또는, 후술하는 중합성 화합물에 더하여, 중량 평균 분자량이 20,000 이하인 중합성기가 높은(예를 들면, 수지 1g에 있어서의 중합성기의 함유 몰양이 1×10^{-3} 몰/g 이상인) (메트)아크릴 수지를 수지 조성물에 첨가함으로써, 수지 조성물의 도포성, 패턴(경화물)의 내용제성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0292] 본 발명의 수지 조성물이 다른 수지를 포함하는 경우, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 1질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 2질량% 이상인 것이 한층 바람직하며, 5질량% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 더 한층 바람직하다.
- [0293] 또, 본 발명의 수지 조성물에 있어서의, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 50질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.
- [0294] 또, 본 발명의 수지 조성물의 바람직한 일 양태로서, 다른 수지의 함유량이 저함유량인 양태로 할 수도 있다. 상기 양태에 있어서, 다른 수지의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 1질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0질량% 이상이면 된다.
- [0295] 본 발명의 수지 조성물은, 다른 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0296] <용제 B>
- [0297] 본 발명의 수지 조성물은, SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 용제 B를 포함한다.
- [0298] 용제 B는 유기 용제인 것이 바람직하다.
- [0299] 용제 B의 SP값은, $21.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상인 것이 바람직하고, $22.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, $24.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이하인 것이 바람직하고, $23.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0300] 특정 수지의 용제 B에 대한 용해도는, 25℃, 100g의 용제 B에 대하여 5g/100g 이상인 것이 바람직하고, 10g/100g 이상인 것이 보다 바람직하며, 20g/100g 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0301] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 특정 수지 또는 용제 B 중 어느 일방 또는 양방을 복수 종 포함하는 경우, 적어도 1종의 특정 수지와, 적어도 1종의 용제 B의 개개의 조합에 있어서의 용해도가 상기 범위 내이면 된다.
- [0302] 용제 B는, γ -뷰티로락톤(GBL), 다이메틸설폭사이드(DMSO), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온(DMI), 테트라메틸유레아(TMU), 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME) 및, 락트산 에틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0303] 또, 얻어지는 경화물의 파단 신도, 및, 기재에 적용한 경우의 수지 조성물의 막두께 균일성의 관점에서는, 용제 B는 2종 이상의 용제를 혼합하여 이용해도 된다.
- [0304] 이들 중에서도, 용제 B로서는, GBL, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드, DMI 또는 NMP를 포함하는 것이 바

람직하고, 하기 (B1)~(B10)에 나타내는 조합 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다. 또, 기재에 적용한 경우의 수지 조성물의 막두께 균일성의 관점에서는, (B1) 또는 (B3)에 나타내는 조합 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

- [0305] (B1) NMP 및 락트산 에틸을 포함한다
- [0306] (B2) NMP 및 PGME를 포함한다
- [0307] (B3) GBL 및 DMSO를 포함한다
- [0308] (B4) GBL 및 NMP를 포함한다
- [0309] (B5) GBL 및 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드를 포함한다
- [0310] (B6) GBL 및 DMI를 포함한다
- [0311] (B7) 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드 및 락트산 에틸을 포함한다
- [0312] (B8) 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드 및 PGME를 포함한다
- [0313] (B9) DMI 및 락트산 에틸을 포함한다
- [0314] (B10) DMI 및 PGME를 포함한다
- [0315] 상기 (B1)~(B10)에 있어서, 다른 용제 B에 해당하는 용제를 더 포함해도 되지만, 용제 B의 전체 질량에 대한 다른 용제 B에 해당하는 용제의 함유량을 5질량% 이하(바람직하게는 1질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이하)로 하는 양태도, 본 발명의 바람직한 양태의 하나이다.
- [0316] 상기 (B1)에 있어서, NMP의 함유량을 100질량부로 한 경우의 락트산 에틸의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0317] 상기 (B2)에 있어서, NMP의 함유량을 100질량부로 한 경우의 PGME의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0318] 상기 (B3)에 있어서, GBL의 함유량을 100질량부로 한 경우의 DMSO의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0319] 상기 (B4)에 있어서, GBL의 함유량을 100질량부로 한 경우의 NMP의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0320] 상기 (B5)에 있어서, GBL의 함유량을 100질량부로 한 경우의 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0321] 상기 (B6)에 있어서, GBL의 함유량을 100질량부로 한 경우의 DMI의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0322] 상기 (B7)에 있어서, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드의 함유량을 100질량부로 한 경우의 락트산 에틸의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0323] 상기 (B8)에 있어서, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드의 함유량을 100질량부로 한 경우의 PGME의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0324] 상기 (B9)에 있어서, DMI의 함유량을 100질량부로 한 경우의 락트산 에틸의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0325] 상기 (B10)에 있어서, DMI의 함유량을 100질량부로 한 경우의 PGME의 함유량은, 5~50질량부인 것이 바람직하고, 10~40질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0326] 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 B의 함유량은, 40질량% 이상 90질량% 미만인 것이 바람직하고, 50~80질량%인 것이 보다 바람직하며, 55~75질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0327] <용제 C>
- [0328] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 용제 C를 포함한다.
- [0329] 본 발명의 제1 양태의 감광성 수지 조성물에 있어서, 용제 C는 SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^2)^{0.5}$ 미만 또는 $25.0(\text{J}/\text{cm}^2)^{0.5}$

이상이며, 또한, 비점이 60℃ 이상인 용제이다.

- [0330] 상기 비점은, 1기압(101,325Pa)에 있어서의 값이다.
- [0331] 본 발명의 제1 양태의 감광성 수지 조성물에 있어서, 용제 C는 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 뷰틸, 헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 사이클로펜탄온, 및, 사이클로헥산온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0332] 본 발명의 제2 양태의 감광성 수지 조성물에 있어서, 용제 C는 아세트산 에틸, 아세트산 아이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산 뷰틸, 헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 사이클로펜탄온, 또는, 사이클로헥산온이다.
- [0333] 본 발명의 제2 양태의 감광성 수지 조성물에 있어서의 상기 용제 C는, 모두 SP값이 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만 또는 $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상이며, 또한, 비점이 60℃ 이상인 용제이다.
- [0334] 얻어지는 경화물의 파단 신도, 및, 기재에 적용한 경우의 수지 조성물의 막두께 균일성의 관점에서는, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 포함되는 용제 C는, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 또는, 사이클로펜탄온인 것이 바람직하고, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인, 또는, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터인 것이 보다 바람직하다.
- [0335] 감광성 수지 조성물의 전체 질량에 대한 상기 용제 C의 함유량은, 1ppm 이상 10,000ppm 이하이다.
- [0336] 얻어지는 경화물의 파단 신도의 관점에서는, 상기 함유량은, 5ppm 이상인 것이 바람직하고, 10ppm 이상인 것이 보다 바람직하며, 20ppm 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0337] 기재에 적용한 경우의 수지 조성물의 막두께 균일성의 관점에서는, 상기 함유량은, 5,000ppm 이하인 것이 바람직하고, 2,000ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 500ppm 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0338] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의, 특정 수지 100질량부에 대한 용제 C의 함유량은, 0.0003~3.5인 것이 바람직하고, 0.002~2인 것이 보다 바람직하며, 0.005~0.3인 것이 더 바람직하다.
- [0339] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의, 중합성 화합물 100질량부에 대한 용제 C의 함유량은, 0.001~50인 것이 바람직하고, 0.004~5인 것이 보다 바람직하며, 0.01~3인 것이 더 바람직하다.
- [0340] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의, 중합 금지제 100질량부에 대한 용제 C의 함유량은, 0.5~10000인 것이 바람직하고, 1~5000인 것이 보다 바람직하며, 10~500인 것이 더 바람직하다.
- [0341] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의, 금속 밀착성 개량제 100질량부에 대한 용제 C의 함유량은, 0.01~300인 것이 바람직하고, 0.02~200인 것이 보다 바람직하며, 0.2~100인 것이 더 바람직하다.
- [0342] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의, 마이그레이션 억제제 100질량부에 대한 용제 C의 함유량은, 1~20000인 것이 바람직하고, 2~15000인 것이 보다 바람직하며, 10~10000인 것이 더 바람직하다.
- [0343] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의, 산화 방지제 100질량부에 대한 용제 C의 함유량은, 0.02~300인 것이 바람직하고, 0.03~200인 것이 보다 바람직하며, 0.1~100인 것이 더 바람직하다.
- [0344] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 포함되는 용제 C의 SP값은, $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만, 또는, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상이며, $17.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만, 또는, $25.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상 $27.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 것이 바람직하고, $18.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 이상 $21.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0345] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 포함되는 용제 C의 비점은, 60℃ 이상이며, 65℃ 이상인 것이 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 비점의 상한은, 250℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0346] 비점이 상기 하한 이상이면, 예를 들면 가열 시 등에 용제 C의 휘발이 억제되어, 경화물의 파단 신도의 향상이라는 효과가 보다 얻어지기 쉽다고 생각된다.

- [0347] 특정 수지의 용제 C에 대한 용해도는, 25℃, 100g의 용제 C에 대하여 20g/100g 미만인 것이 바람직하고, 10g/100g 미만인 것이 보다 바람직하며, 5g/100g 미만인 것이 더 바람직하다. 상기 용해도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 0.1g/100g 이상인 것이 바람직하다.
- [0348] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 특정 수지 또는 용제 C 중 어느 일방 또는 양방을 복수 중 포함하는 경우, 적어도 1종의 특정 수지와, 적어도 1종의 용제 C의 조합에 있어서의 용해도가 상기 범위 내이면 된다.
- [0349] <감광제>
- [0350] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감광제를 포함한다.
- [0351] 감광제로서는, 광중합 개시제, 광산발생제 등을 들 수 있으며, 광중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하고, 광라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0352] [광중합 개시제]
- [0353] 광중합 개시제는, 광라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 제한은 없으며, 공지의 광라디칼 중합 개시제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 자외선 영역으로부터 가시 영역의 광선에 대하여 감광성을 갖는 광라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 또, 광여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.
- [0354] 광라디칼 중합 개시제는, 파장 약 240~800nm(바람직하게는 330~500nm)의 범위 내에서 적어도 약 $50\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 의 몰 흡광 계수를 갖는 화합물을, 적어도 1종 함유하고 있는 것이 바람직하다. 화합물의 몰 흡광 계수는, 공지의 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 자외 가시 분광 광도계(Varian사제 Cary-5 spectrophotometer)로, 아세트산 에틸 용제를 이용하여, 0.01g/L의 농도로 측정하는 것이 바람직하다.
- [0355] 광라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 화합물을 임의로 사용할 수 있다. 예를 들면, 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트라이아진 골격을 갖는 화합물, 옥사다이아졸 골격을 갖는 화합물, 트라이할로메틸기를 갖는 화합물 등), 아실포스핀옥사이드 등의 아실포스핀 화합물, 핵사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케톡시메터, 아미노아세토페논 등의 α -아미노케톤 화합물, 하이드록시아세토페논 등의 α -하이드록시케톤 화합물, 아조계 화합물, 아자이드 화합물, 메탈로센 화합물, 유기 붕소 화합물, 철 아렌 착체 등을 들 수 있다. 이들의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0165~0182, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0138~0151의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 일본 공개특허공보 2014-130173호의 단락 0065~0111, 일본 특허공보 제6301489호에 기재된 화합물, MATERIAL STAGE 37-60p, vol. 19, No. 3, 2019에 기재된 퍼옥사이드계 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/221177호에 기재된 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/110179호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-043864호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-044030호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-167313호에 기재된 과산화물계 개시제를 들 수 있으며, 이들 내용도 본 명세서에 원용된다.
- [0356] 케톤 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0087에 기재된 화합물이 예시되며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 시판품으로는, 카야큐어-DETX-S(닛폰 가야쿠(주)제)도 적합하게 이용된다.
- [0357] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 광라디칼 중합 개시제로서는, 하이드록시아세토페논 화합물, 아미노아세토페논 화합물, 및, 아실포스핀 화합물을 적합하게 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 평10-291969호에 기재된 아미노아세토페논계 개시제, 일본 특허공보 제4225898호에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제를 이용할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0358] α -하이드록시케톤계 개시제로서는, Omnirad 184, Omnirad 1173, Omnirad 2959, Omnirad 127(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE 184(IRGACURE는 등록 상표), DAROCUR 1173, IRGACURE 500, IRGACURE-2959, IRGACURE 127(상품명: 모두 BASF사제)을 이용할 수 있다.
- [0359] α -아미노케톤계 개시제로서는, Omnirad 907, Omnirad 369, Omnirad 369E, Omnirad 379EG(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE 907, IRGACURE 369, 및, IRGACURE 379(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.
- [0360] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 파장 광원에 극대 흡수 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0361] 아실포스핀옥사이드계 개시제로서는, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 또, Omnirad 819, Omnirad TPO(이상, IGM Resins B. V.사제), IRGACURE-819나 IRGACURE-TPO(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.

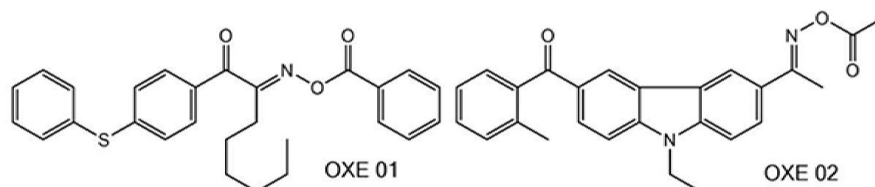
[0362] 메탈로센 화합물로서는, IRGACURE-784, IRGACURE-784EG(모두 BASF사제), Keycure VIS 813(King Brother Chem사제) 등이 예시된다.

[0363] 광라디칼 중합 개시제로서, 보다 바람직하게는 옥심 화합물을 들 수 있다. 옥심 화합물을 이용함으로써, 노광 래티튜드를 보다 효과적으로 향상시키는 것이 가능해진다. 옥심 화합물은, 노광 래티튜드(노광 마진)가 넓고, 또한, 광경화 촉진제로서도 작용하기 때문에, 특히 바람직하다.

[0364] 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-080068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp.1653-1660)에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp.156-162)에 기재된 화합물, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995년, pp.202-232)에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-066385호에 기재된 화합물, 일본 공표특허공보 2004-534797호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-019766호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제6065596호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/152153호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/051680호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-198865호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/164127호의 단락 번호 0025-0038에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2013/167515호에 기재된 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0365] 바람직한 옥심 화합물로서는, 예를 들면, 하기의 구조의 화합물이나, 3-(벤조일옥시(이미노))뷰탄-2-온, 3-(아세톡시(이미노))뷰탄-2-온, 3-(프로피온일옥시(이미노))뷰탄-2-온, 2-(아세톡시(이미노))펜탄-3-온, 2-(아세톡시(이미노))-1-페닐프로판-1-온, 2-(벤조일옥시(이미노))-1-페닐프로판-1-온, 3-((4-톨루엔설폰일옥시)(이미노))뷰탄-2-온, 및 2-(에톡시카보닐옥시(이미노))-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 특히 광라디칼 중합 개시제로서 옥심 화합물(옥심계의 광라디칼 중합 개시제)을 이용하는 것이 바람직하다. 옥심계의 광라디칼 중합 개시제는, 분자 내에 $>C=N-O-C(=O)-$ 의 연결기를 갖는다.

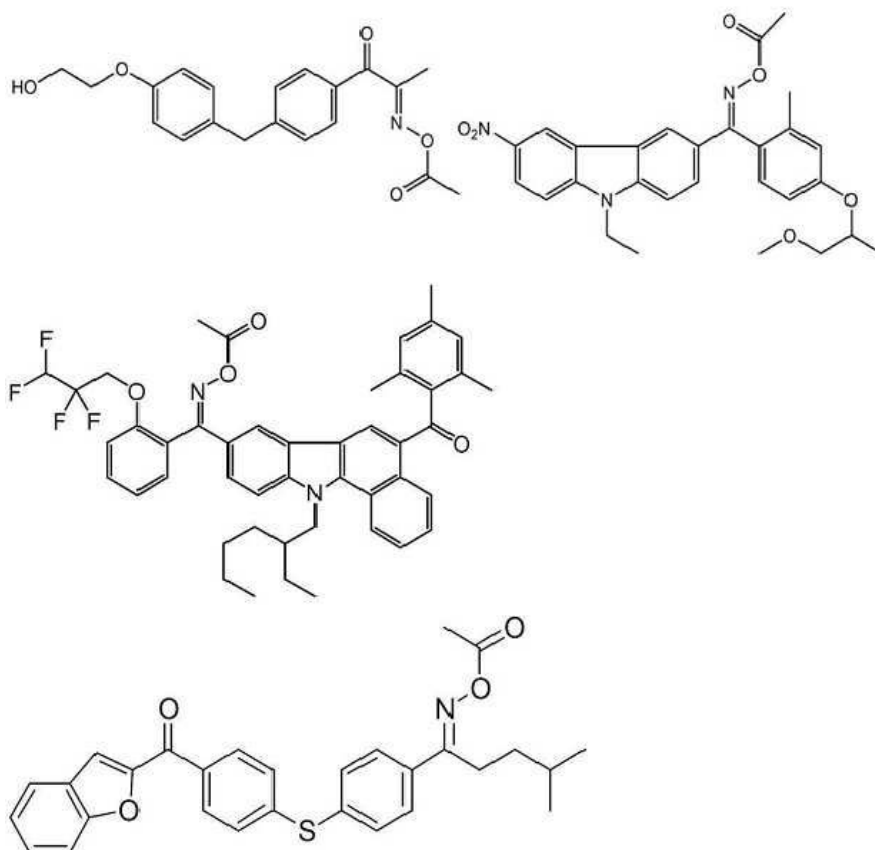
[0366] [화학적 16]



[0367]

[0368] 시판품으로는 IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE OXE 03, IRGACURE OXE 04(이상, BASF사제), 아데카 옵토머 N-1919((주)ADEKA제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광라디칼 중합 개시제 2)도 적합하게 이용된다. 또, TR-PBG-304, TR-PBG-305(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)제), 아데카 아클즈 NCI-730, NCI-831 및 아데카 아클즈 NCI-930((주)ADEKA제)도 이용할 수 있다. 또, DFI-091(다이토 케믹스(주)제), SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA제)를 이용할 수 있다. 또, 하기의 구조의 옥심 화합물을 이용할 수도 있다.

[0369] [화학식 17]



[0370]

[0371] 광라디칼 중합 개시제로서는, 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2014-137466호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제06636081호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0372] 광라디칼 중합 개시제로서는, 카바졸환 중 적어도 하나의 벤젠환이 나프탈렌환이 된 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2013/083505호에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0373] 또, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용하는 것도 가능하다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재되어 있는 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호의 단락 0345에 기재되어 있는 화합물 24, 36~40, 일본 공개특허공보 2013-164471호의 단락 0101에 기재되어 있는 화합물 (C-3) 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0374] 광중합 개시제로서는, 나이트로기를 갖는 옥심 화합물을 이용할 수 있다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물은, 이량체로 하는 것도 바람직하다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2013-114249호의 단락 번호 0031~0047, 일본 공개특허공보 2014-137466호의 단락 번호 0008~0012, 0070~0079에 기재되어 있는 화합물, 일본 특허공보 제4223071호의 단락 번호 0007~0025에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 나이트로기를 갖는 옥심 화합물로서는, 아테카 아클즈 NCI-831((주)ADEKA 제)도 들 수 있다.

[0375] 광라디칼 중합 개시제로서는, 벤조퓨란 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 국제 공개공보 제2015/036910호에 기재되는 OE-01~OE-75를 들 수 있다.

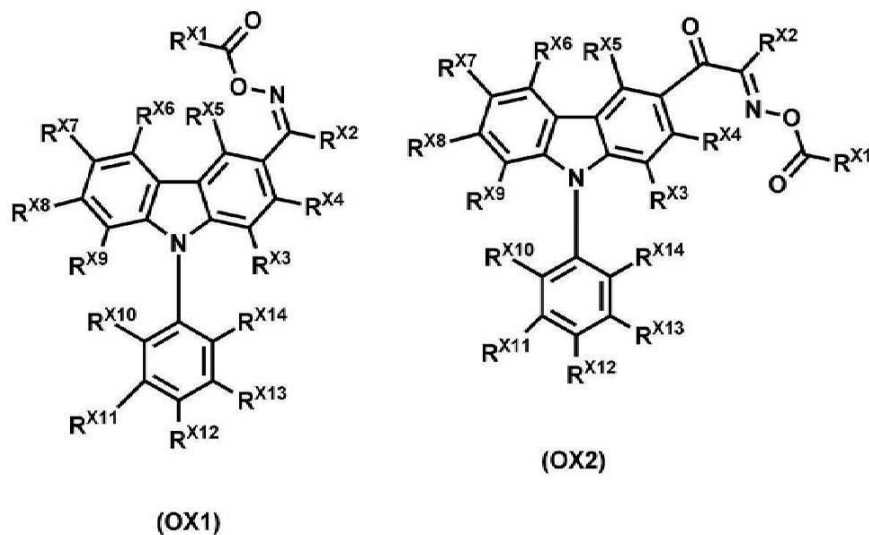
[0376] 광라디칼 중합 개시제로서는, 카바졸 골격에 하이드록시기를 갖는 치환기가 결합된 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 이와 같은 광중합 개시제로서는 국제 공개공보 제2019/088055호에 기재된 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0377] 광중합 개시제로서는, 방향족환에 전자 구인성기가 도입된 방향족환기 Ar^{OX1} 을 갖는 옥심 화합물(이하, 옥심 화

합물 OX라고도 한다)을 이용할 수도 있다. 상기 방향족환기 Ar^{OX1} 이 갖는 전자 구인성기로서는, 아실기, 나이트로기, 트라이플루오로메틸기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 사이아노기를 들 수 있으며, 아실기 및 나이트로기가 바람직하고, 내광성이 우수한 막을 형성하기 쉽다는 이유에서 아실기인 것이 보다 바람직하며, 벤조일기인 것이 더 바람직하다.

[0378] 옥심 화합물 OX는, 식 (OX1)로 나타나는 화합물 및 식 (OX2)로 나타나는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 식 (OX2)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0379] [화학식 18]



[0380]

[0381] 식 중, R^{X1} 은, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 포스포닐기, 카바모일기 또는 설파모일기를 나타내고,

[0382] R^{X2} 는, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실옥시기 또는 아미노기를 나타내며,

[0383] $R^{X3} \sim R^{X14}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다;

[0384] 단, $R^{X10} \sim R^{X14}$ 중 적어도 하나는, 전자 구인성기이다.

[0385] 상기 식에 있어서, R^{X12} 가 전자 구인성기이며, R^{X10} , R^{X11} , R^{X13} , R^{X14} 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0386] 옥심 화합물 OX의 구체예로서는, 일본 특허공보 제4600600호의 단락 번호 0083~0105에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0387] 가장 바람직한 옥심 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2007-269779호에 나타나는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 공개특허공보 2009-191061호에 나타나는 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0388] 광라디칼 중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물, α -하이드록시케톤 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 사이클로펜타다이엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 할로메틸옥사다이아졸 화합물, 3-아릴치환 쿠마린 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.

[0389] 더 바람직한 광라디칼 중합 개시제는, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α -아미노케톤 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1

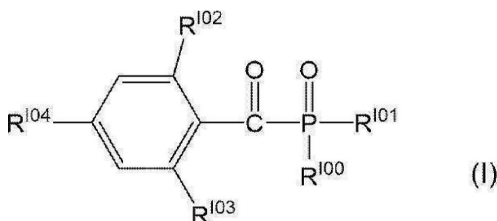
종의 화합물이 한층 바람직하고, 메탈로센 화합물 또는 옥심 화합물을 이용하는 것이 보다 한층 바람직하다.

[0390]

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

[0391]

[화학식 19]



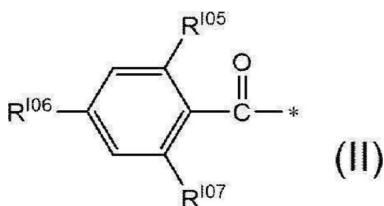
[0392]

[0393]

식 (I) 중, R^{100} 은, 탄소수 1~20의 알킬기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 페닐기, 또는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 할로젠 원자, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~18의 알킬기 및 탄소수 1~4의 알킬기 중 적어도 하나로 치환된 페닐기, 혹은, 바이페닐기이며, R^{101} 은, 식 (II)로 나타나는 기이거나, R^{100} 과 동일한 기이고, $R^{102} \sim R^{104}$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 할로젠 원자이다.

[0394]

[화학식 20]



[0395]

[0396]

식 중, $R^{105} \sim R^{107}$ 은, 상기 식 (I)의 $R^{102} \sim R^{104}$ 와 동일하다.

[0397]

또, 광라디칼 중합 개시제는, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0398]

광라디칼 중합 개시제로서는, 2관능 혹은 3관능 이상의 광라디칼 중합 개시제를 이용해도 된다. 그와 같은 광라디칼 중합 개시제를 이용함으로써, 광라디칼 중합 개시제의 1분자로부터 2개 이상의 라디칼이 발생하기 때문에, 양호한 감도가 얻어진다. 또, 비대칭 구조의 화합물을 이용한 경우에 있어서는, 결정성이 저하되어 용제 등에 대한 용해성이 향상되고, 경시적으로 석출되기 어려워져, 수지 조성물의 경시 안정성을 향상시킬 수 있다. 2관능 혹은 3관능 이상의 광라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 일본 공표특허공보 2010-527339호, 일본 공표특허공보 2011-524436호, 국제 공개공보 제2015/004565호, 일본 공표특허공보 2016-532675호의 단락 번호 0407~0412, 국제 공개공보 제2017/033680호의 단락 번호 0039~0055에 기재되어 있는 옥심 화합물의 2량체, 일본 공표특허공보 2013-522445호에 기재되어 있는 화합물 (E) 및 화합물 (G), 국제 공개공보 제2016/034963호에 기재되어 있는 Cmpd 1~7, 일본 공표특허공보 2017-523465호의 단락 번호 0007에 기재되어 있는 옥심에스터류 광개시제, 일본 공개특허공보 2017-167399호의 단락 번호 0020~0033에 기재되어 있는 광개시제, 일본 공개특허공보 2017-151342호의 단락 번호 0017~0026에 기재되어 있는 광중합 개시제 (A), 일본 특허공보 제6469669호에 기재되어 있는 옥심에스터 광개시제 등을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0399]

광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량%이고, 한층 바람직하게는 1.0~10질량%이다. 광중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

- [0400] 또한, 광중합 개시제는 열중합 개시제로서도 기능하는 경우가 있기 때문에, 오븐이나 핫플레이트 등의 가열에 의하여 광중합 개시제에 의한 가교를 더 진행시킬 수 있는 경우가 있다.
- [0401] [증감제]
- [0402] 수지 조성물은, 증감제를 포함하고 있어도 된다. 증감제는, 특정 활성 방사선을 흡수하여 전자 여기 상태가 된다. 전자 여기 상태가 된 증감제는, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제 등과 접촉하여, 전자 이동, 에너지 이동, 발열 등의 작용이 발생한다. 이로써, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제는 화학 변화를 일으켜 분해되어, 라디칼, 산 또는 염기를 생성한다.
- [0403] 사용 가능한 증감제로서, 국제 공개공보 제2021/045126호의 단락 0269에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0404] 수지 조성물이 증감제를 포함하는 경우, 증감제의 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.1~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~10질량%인 것이 더 바람직하다. 증감제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0405] [연쇄 이동제]
- [0406] 본 발명의 수지 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3판(고분자 학회 편, 2005년) 683~684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 분자 내에 -S-S-, -SO₂-S-, -N-O-, SH, PH, SiH, 및 GeH를 갖는 화합물군, RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) 중합에 이용되는 싸이오카보닐싸이오기를 갖는 다이싸이오벤조에이트, 트라이싸이오카보네이트, 다이싸이오카바메이트, 잔테이트 화합물 등이 이용된다. 이들은, 저활성의 라디칼에 수소를 공여하여, 라디칼을 생성하거나, 혹은, 산화된 후, 탈프로톤함으로써 라디칼을 생성할 수 있다. 특히, 싸이올 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0407] 또, 연쇄 이동제는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0152~0153에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0408] 본 발명의 수지 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부가 바람직하고, 0.1~10질량부가 보다 바람직하며, 0.5~5질량부가 더 바람직하다. 연쇄 이동제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 연쇄 이동제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0409] [광산발생제]
- [0410] 광산발생제로서는, 퀴논다이아자이드 화합물이 바람직하다. 또, 그 외, 감광성 수지 조성물의 분야에서 공지의 광산발생제를 이용해도 된다.
- [0411] 퀴논다이아자이드 화합물로서는, 폴리하이드록시 화합물에 퀴논다이아자이드의 설폰산이 에스터 결합한 것, 폴리아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설폰산이 설폰아마이드로 결합한 것, 폴리하이드록시폴리아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설폰산이 에스터 결합 및/또는 설폰아마이드로 결합한 것 등을 들 수 있다.
- [0412] 이들 폴리하이드록시 화합물, 폴리아미노 화합물, 폴리하이드록시폴리아미노 화합물의 모든 관능기가 퀴논다이아자이드로 치환되어 있지 않아도 되지만, 평균하여 관능기 전체의 40몰% 이상이 퀴논다이아자이드로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 퀴논다이아자이드 화합물을 함유함으로써, i선(파장 365nm), h선(파장 405nm), g선(파장 436nm)에 감광하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0413] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 함유하는 퀴논다이아자이드 화합물의 함유량은, 감광성 수지 조성물에 있어서의 전체 수지 100질량부에 대하여, 1질량부 이상이 바람직하고, 10질량부 이상이 보다 바람직하며, 50질량부 이하가 바람직하고, 40질량부 이하가 보다 바람직하다. 퀴논다이아자이드 화합물의 함유량을 이 범위로 함으로써, 노광부와 미노광부의 현상액에 대한 용해 속도의 차가 높아짐으로써 보다 고감도로 할 수 있어, 함유량이 많을 때에 발생하는 잔사가 감소하기 때문에 바람직하다. 증감제 등을 필요에 따라 더 첨가해도 된다.
- [0414] <중합성 화합물>
- [0415] 본 발명의 수지 조성물은, 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0416] 중합성 화합물로서는, 라디칼 중합성 화합물(라디칼 가교제), 또는, 다른 가교제를 들 수 있다.

- [0417] 이들 중에서도, 본 발명의 수지 조성물은, 라디칼 중합성 화합물(라디칼 가교제)을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0418] [라디칼 가교제]
- [0419] 본 발명의 수지 조성물은, 라디칼 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0420] 라디칼 가교제는, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다. 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기가 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기, (메트)아크릴로일기, 말레이미드기, (메트)아크릴아마이드기 등의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다.
- [0421] 이들 중에서도, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴아마이드기, 바이닐페닐기가 바람직하고, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴로일기가 보다 바람직하다.
- [0422] 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 1개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하지만, 2개 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다. 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖고 있어도 된다.
- [0423] 상기 에틸렌성 불포화 결합을 2개 이상 갖는 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 2~15개 갖는 화합물이 바람직하고, 에틸렌성 불포화 결합을 2~10개 갖는 화합물이 보다 바람직하며, 2~6개 갖는 화합물이 더 바람직하다.
- [0424] 또, 얻어지는 패턴(경화물)의 막 강도의 관점에서는, 본 발명의 수지 조성물은, 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물과, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0425] 라디칼 가교제의 분자량은, 2,000 이하가 바람직하고, 1,500 이하가 보다 바람직하며, 900 이하가 더 바람직하다. 라디칼 가교제의 분자량의 하한은, 100 이상이 바람직하다.
- [0426] 라디칼 가교제의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2021/045126호의 단락 0143~0154에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0427] 수지 조성물은, 패턴의 해상성과 막의 신축성의 관점에서, 2관능의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0428] 구체적인 화합물로서는, 국제 공개공보 제2021/045126호의 단락 0155에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0429] 라디칼 가교제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0질량% 초과 60질량% 이하인 것이 바람직하다. 하한은 5질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 30질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0430] 라디칼 가교제는 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0431] [다른 가교제]
- [0432] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 라디칼 가교제와는 상이한, 다른 가교제를 포함하는 것도 바람직하다.
- [0433] <염기 발생제>
- [0434] 본 발명의 수지 조성물은, 염기 발생제를 포함해도 된다. 여기에서, 염기 발생제란, 물리적 또는 화학적인 작용에 의하여 염기를 발생할 수 있는 화합물이다. 본 발명의 수지 조성물에 있어 바람직한 염기 발생제로서는, 열염기 발생제 및 광염기 발생제를 들 수 있다.
- [0435] 특히, 수지 조성물이 환화 수지의 전구체를 포함하는 경우, 수지 조성물은 염기 발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 수지 조성물이 열염기 발생제를 함유함으로써, 예를 들면 가열에 의하여 전구체의 환화 반응을 촉진시킬 수 있어, 경화물의 기계 특성이나 내약품성이 양호한 것이 되고, 예를 들면 반도체 패키지 중에 포함되는 재배선층용 층간 절연막으로서의 성능이 양호해진다.
- [0436] 염기 발생제로서는, 이온형 염기 발생제여도 되고, 비이온형 염기 발생제여도 된다. 염기 발생제로부터 발생하는 염기로서는, 예를 들면, 2급 아민, 3급 아민을 들 수 있다.
- [0437] 본 발명에 관한 염기 발생제에 대하여 특별히 제한은 없으며, 공지된 염기 발생제를 이용할 수 있다. 공지의 염

기 발생제로서는, 예를 들면, 카바모일옥심 화합물, 카바모일하이드록실아민 화합물, 카밤산 화합물, 폼아마이드 화합물, 아세트아마이드 화합물, 카바메이트 화합물, 벤질카바메이트 화합물, 나이트로벤질카바메이트 화합물, 설펜아마이드 화합물, 이미다졸 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 피리딘 유도체 화합물, α -아미노아세토페논 유도체 화합물, 4급 암모늄염 유도체 화합물, 피리디늄염, α -락톤환 유도체 화합물, 아민이미드 화합물, 프탈이미드 유도체 화합물, 아실옥시이미노 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0438] 본 발명의 수지 조성물이 염기 발생제를 포함하는 경우, 염기 발생제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물 중의 수지 100질량부에 대하여, 0.1~50질량부가 바람직하다. 하한은, 0.3질량부 이상이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이상이 더 바람직하다. 상한은, 30질량부 이하가 보다 바람직하며, 20질량부 이하가 더 바람직하고, 10질량부 이하가 한층 바람직하며, 5질량부 이하여도 되고, 4질량부 이하여도 된다.

[0439] 염기 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0440] <금속 접착성 개량제>

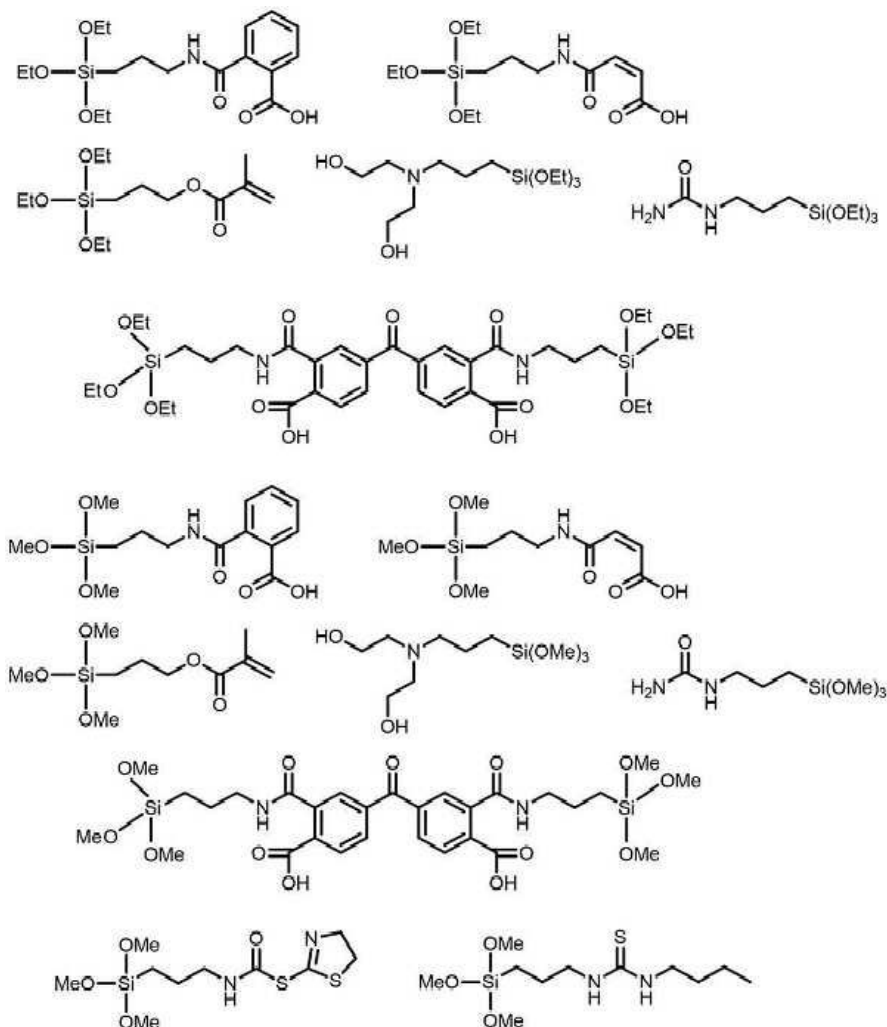
[0441] 본 발명의 수지 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키기 위한 금속 접착성 개량제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제로서는, 알콕시실릴기를 갖는 실레인 커플링제, 알루미늄계 접착 조제(助劑), 타이타늄계 접착 조제, 설펜아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오유레아 구조를 갖는 화합물, 인산 유도체 화합물, β -케토에스터 화합물, 아미노 화합물 등을 들 수 있다.

[0442] 이들 중에서도, 본 발명의 수지 조성물은, 실레인 커플링제를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0443] [실레인 커플링제]

[0444] 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0167에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191002호의 단락 0062~0073에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2011/080992호의 단락 0063~0071에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191252호의 단락 0060~0061에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-041264호의 단락 0045~0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2014/097594호의 단락 0055에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2018-173573호의 단락 0067~0078에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다. 또, 일본 공개특허공보 2011-128358호의 단락 0050~0058에 기재된 바와 같이 상이한 2종 이상의 실레인 커플링제를 이용하는 것도 바람직하다. 또, 실레인 커플링제는, 하기 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이하의 식 중, Me는 메틸기를, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0445] [화학식 21]



[0446]

[0447] [알루미늄계 접착 조제]

[0448] 알루미늄계 접착 조제로서는, 예를 들면, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 에틸아세토아세테이트알루미늄다이아이소프로필레이트 등을 들 수 있다.

[0449] 또, 그 외의 금속 접착성 개량제로서는, 일본 공개특허공보 2014-186186호의 단락 0046~0049에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0032~0043에 기재된 실라이드계 화합물을 이용할 수도 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0450] 금속 접착성 개량제의 함유량은 특정 수치 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~30질량부의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.1~10질량부의 범위이며, 더 바람직하게는 0.5~5질량부의 범위이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 패턴과 금속층의 접착성이 양호해지고, 상기 상한값 이하로 함으로써 패턴의 내열성, 기계 특성이 양호해진다. 금속 접착성 개량제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0451] <마이그레이션 억제제>

[0452] 본 발명의 수지 조성물은, 마이그레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이그레이션 억제제를 포함함으로써, 금속층(금속 배선) 유래의 금속 이온이 막 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제 가능해진다.

[0453] 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, 트라이아진환)을 갖는 화합물, 싸이오 요소류 및 실판일기를 갖는 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 3,5-다

아미노-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸계 화합물, 1H-테트라졸, 5-페닐테트라졸, 5-아미노-1H-테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0454] 또는 할로젠 이온 등의 음이온을 포착하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다.

[0455] 본 발명의 수지 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~5.0질량%인 것이 바람직하고, 0.05~2.0질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.1~1.0질량%인 것이 더 바람직하다.

[0456] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0457] <중합 금지제>

[0458] 본 발명의 수지 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다. 중합 금지제로서는 페놀계 화합물, 퀴논계 화합물, 아미노계 화합물, N-옥실 프리 라디칼 화합물계 화합물, 나이트로계 화합물, 나이트로소계 화합물, 헤테로 방향환계 화합물, 금속 화합물 등을 들 수 있다.

[0459] 본 발명의 수지 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.02~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.05~10질량%인 것이 더 바람직하다.

[0460] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0461] <산포착제>

[0462] 본 발명의 수지 조성물은, 노광부터 가열까지의 경시에 따른 성능 변화를 저감시키기 위하여, 산포착제를 함유하는 것이 바람직하다. 여기에서 산포착제란, 계 내에 존재함으로써 발생산을 포착할 수 있는 화합물을 가리키며, 산성도가 낮고 pKa가 높은 화합물인 것이 바람직하다. 산포착제로서는, 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하고, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염, 3급 아마이드 등이 보다 바람직하며, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염이 더 바람직하고, 2급 아민, 3급 아민, 암모늄염이 특히 바람직하다.

[0463] 산포착제로서는, 이미다졸 구조, 다이아자바이사이클로 구조, 오늄 구조, 트라이알킬아민 구조, 아닐린 구조 또는 피리딘 구조를 갖는 화합물, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 알킬아민 유도체, 수산기 및/또는 에터 결합을 갖는 아닐린 유도체 등을 바람직하게 들 수 있다. 오늄 구조를 갖는 경우, 산포착제는 암모늄, 다이아조늄, 아이오도늄, 셀포늄, 포스포늄, 피리디늄 등으로부터 선택되는 양이온과, 산발생체가 발생하는 산보다 산성도가 낮은 산의 음이온을 갖는 염인 것이 바람직하다.

[0464] 이들 산포착제는, 1종류를 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0465] 본 발명에 관한 조성물은, 산포착제를 함유해도 되고 함유하지 않아도 되지만, 함유하는 경우, 산포착제의 함유량은, 조성물의 전고형분을 기준으로 하여, 통상은 0.001~10질량%이며, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0466] 산발생체와 산포착제의 사용 비율은, 산발생체/산포착제(몰비)=2.5~300인 것이 바람직하다. 즉, 감도, 해상도의 점에서 몰비가 2.5 이상인 것이 바람직하고, 노광 후 가열 처리까지의 경시에 따른 릴리프 패턴의 굽어짐에 의한 해상도의 저하 억제의 점에서 300 이하가 바람직하다. 산발생체/산포착제(몰비)는, 보다 바람직하게는 5.0~200, 더 바람직하게는 7.0~150이다.

[0467] <그 외의 첨가제>

[0468] 본 발명의 수지 조성물은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 필요에 따라, 각종 첨가물, 예를 들면, 계면활성제, 고급 지방산 유도체, 열중합 개시제, 무기 입자, 자외선 흡수제, 유기 타이타늄 화합물, 산화 방지제, 응집 방지제, 페놀계 화합물, 다른 고분자 화합물, 가소제 및 그 외의 조제류(예를 들면, 소포제, 난연제 등) 등을 배합할 수 있다. 이들 성분을 적절히 함유시킴으로써, 막물성 등의 성질을 조정할 수 있다. 이들 성분은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2012-003225호의 단락 번호 0183 이후(대응하는 미국 특허출원 공개공보 제 2013/0034812호의 단락 번호 0237)의 기재, 일본 공개특허공보 2008-250074호의 단락 번호 0101-0104, 0107-0109 등의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 이들 첨가제를 배합하는 경우, 그 합계 배합량은 본 발명의 수지 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0469] [계면활성제]
- [0470] 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 탄화 수소계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제는 비이온형 계면활성제여도 되고, 양이온형 계면활성제여도 되며, 음이온형 계면활성제여도 된다.
- [0471] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 계면활성제를 함유시킴으로써, 도포액으로서 조제했을 때의 액 특성(특히, 유동성)이 보다 향상되어, 도포 두께의 균일성이나 액 절감성을 보다 개선시킬 수 있다. 즉, 계면활성제를 함유하는 조성물을 적용한 도포액을 이용하여 막 형성하는 경우에 있어서는, 피도포면과 도포액의 계면 장력이 저하되어, 피도포면에 대한 젖음성이 개선되고, 피도포면에 대한 도포성이 향상된다. 이 때문에, 두께 불균일이 작은 균일 두께의 막 형성을 보다 적합하게 행할 수 있다.
- [0472] 계면활성제는, 1종만을 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합해도 된다.
- [0473] 계면활성제의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.001~2.0질량%가 바람직하고, 0.005~1.0질량%가 보다 바람직하다.
- [0474] [고급 지방산 유도체]
- [0475] 본 발명의 수지 조성물은, 산소에 기인하는 중합 저해를 방지하기 위하여, 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체를 첨가하여, 도포 후의 건조의 과정에서 본 발명의 수지 조성물의 표면에 편재시켜도 된다.
- [0476] 또, 고급 지방산 유도체는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0155에 기재된 화합물을 이용할 수도 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0477] 본 발명의 수지 조성물이 고급 지방산 유도체를 갖는 경우, 고급 지방산 유도체의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~10질량%인 것이 바람직하다. 고급 지방산 유도체는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 고급 지방산 유도체가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0478] [열중합 개시제]
- [0479] 본 발명의 수지 조성물은, 열중합 개시제를 포함해도 되고, 특히 열라디칼 중합 개시제를 포함해도 된다. 열라디칼 중합 개시제는, 열의 에너지에 의하여 라디칼을 발생하여, 중합성을 갖는 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다. 열라디칼 중합 개시제를 첨가함으로써 수지 및 중합성 화합물의 중합 반응을 진행시킬 수도 있으므로, 보다 내용제성을 향상시킬 수 있다. 또, 상술한 광중합 개시제도 열에 의하여 중합을 개시하는 기능을 갖는 경우가 있으며, 열중합 개시제로서 첨가할 수 있는 경우가 있다.
- [0480] 열라디칼 중합 개시제로서, 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2008-063554호의 단락 0074-0118에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0481] 열중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량%이다. 열중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 열중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0482] [무기 입자]
- [0483] 본 발명의 수지 조성물은, 무기 미립자를 포함해도 된다. 무기 입자로서, 구체적으로는, 탄산 칼슘, 인산 칼슘, 실리카, 카올린, 텔크, 이산화 타이타늄, 알루미늄, 황산 바륨, 불화 칼슘, 불화 리튬, 제올라이트, 황화 몰리브데넘, 유리 등을 포함할 수 있다.
- [0484] 상기 무기 입자의 평균 입자경으로서, 0.01~2.0 μm 가 바람직하고, 0.02~1.5 μm 가 보다 바람직하며, 0.03~1.0 μm 가 더 바람직하고, 0.04~0.5 μm 가 특히 바람직하다.
- [0485] 미립자의 상기 평균 입자경은, 1차 입자경이며, 또 체적 평균 입자경이다. 체적 평균 입자경은, Nanotracer WAVE II EX-150(닛키소사제)에 의한 동적 광산란법으로 측정할 수 있다.
- [0486] 상기 측정이 곤란한 경우는, 원심 침강 광투과법, X선 투과법, 레이저 회절·산란법으로 측정할 수도 있다.
- [0487] [자외선 흡수제]
- [0488] 본 발명의 조성물은, 자외선 흡수제를 포함하고 있어도 된다. 자외선 흡수제로서는, 살리실레이트계, 벤조페논

계, 벤조트리아아졸계, 치환 아크릴로나이트릴계, 트리아아진계 등의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.

[0489] 본 발명에 있어서는, 상기 각종 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0490] 본 발명의 조성물은, 자외선 흡수제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 자외선 흡수제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.001질량% 이상 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01질량% 이상 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0491] [유기 타이타늄 화합물]

[0492] 본 실시형태의 수지 조성물은, 유기 타이타늄 화합물을 함유해도 된다. 수지 조성물이 유기 타이타늄 화합물을 함유함으로써, 저온에서 경화한 경우이더라도 내약품성이 우수한 수지층을 형성할 수 있다.

[0493] 사용 가능한 유기 타이타늄 화합물로서는, 타이타늄 원자에 유기기가 공유 결합 또는 이온 결합을 통하여 결합되어 있는 것을 들 수 있다.

[0494] 유기 타이타늄 화합물의 구체예를, 이하의 I)~VII)에 나타낸다:

[0495] I) 타이타늄킬레이트 화합물: 그중에서도, 수지 조성물의 보존 안정성이 양호하고, 양호한 경화 패턴이 얻어지는 점에서, 알콕시기를 2개 이상 갖는 타이타늄킬레이트 화합물이 보다 바람직하다.

[0496] 유기 타이타늄 화합물을 배합하는 경우, 그 배합량은, 특정 수지 100질량부에 대하여, 0.05~10질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2질량부이다. 배합량이 0.05질량부 이상인 경우, 얻어지는 경화 패턴에 양호한 내열성 및 내약품성이 보다 효과적으로 발현되고, 한편 10질량부 이하인 경우, 조성물의 보존 안정성이 보다 우수하다.

[0497] [산화 방지제]

[0498] 본 발명의 조성물은, 산화 방지제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서 산화 방지제를 함유함으로써, 경화 후의 막의 신도 특성이나, 금속 재료와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 산화 방지제로서는, 페놀 화합물, 아인산 에스테르 화합물, 싸이오에터 화합물 등을 들 수 있다.

[0499] 산화 방지제의 첨가량은, 특정 수지 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.5~5질량부가 보다 바람직하다. 첨가량을 0.1질량부 이상으로 함으로써, 고온 고습 환경하에 있어도 신도 특성이나 금속 재료에 대한 밀착성 향상의 효과가 얻어지기 쉽고, 또 10질량부 이하로 함으로써, 예를 들면 감광제와의 상호 작용에 의하여, 수지 조성물의 감도가 향상된다. 산화 방지제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0500] [응집 방지제]

[0501] 본 실시형태의 수지 조성물은, 필요에 따라 응집 방지제를 함유해도 된다. 응집 방지제로서는, 폴리아크릴산 나트륨 등을 들 수 있다.

[0502] 본 발명에 있어서는, 응집 방지제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0503] 본 발명의 조성물은, 응집 방지제를 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 응집 방지제의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0504] [페놀계 화합물]

[0505] 본 실시형태의 수지 조성물은, 필요에 따라 페놀계 화합물을 함유해도 된다. 페놀계 화합물로서는, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, 메틸렌트리스-FR-CR, BisRS-26X(이상, 상품명, 혼슈 가가쿠 고교(주)제), BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-BIPC-F(이상, 상품명, 아사히 유키자이 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0506] 본 발명에 있어서는, 페놀계 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0507] 본 발명의 조성물은, 페놀계 화합물을 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 페놀계 화합물의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0508] [다른 고분자 화합물]
- [0509] 다른 고분자 화합물로서는, 실록세인 수지, (메트)아크릴산을 공중합한 (메트)아크릴 폴리머, 노불락 수지, 레졸 수지, 폴리하이드록시스타이렌 수지 및 그들의 공중합체 등을 들 수 있다. 다른 고분자 화합물은 메틸올기, 알콕시메틸기, 에폭시기 등의 가교기가 도입된 변성체여도 된다.
- [0510] 본 발명에 있어서는, 다른 고분자 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0511] 본 발명의 조성물은, 다른 고분자 화합물을 포함해도 되고 포함하지 않아도 되지만, 포함하는 경우, 다른 고분자 화합물의 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분 질량에 대하여, 0.01질량% 이상 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.02질량% 이상 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0512] <수지 조성물의 특성>
- [0513] 본 발명의 수지 조성물의 점도는, 수지 조성물의 고형분 농도에 의하여 조정할 수 있다. 도포막 두께의 관점에서, $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ ~ $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 바람직하고, $2,000\text{mm}^2/\text{s}$ ~ $10,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 보다 바람직하며, $2,500\text{mm}^2/\text{s}$ ~ $8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 가 더 바람직하다. 상기 범위이면, 균일성이 높은 도포막을 얻는 것이 용이해진다. $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 이상이면, 예를 들면 제배선용 절연막으로서 필요해지는 막두께로 도포하는 것이 용이하고, $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 이하이면, 도포면상(狀)이 우수한 도막이 얻어진다.
- [0514] <수지 조성물의 함유 물질에 대한 제한>
- [0515] 본 발명의 수지 조성물의 함유율은, 2.0질량% 미만인 것이 바람직하고, 1.5질량% 미만인 것이 보다 바람직하며, 1.0질량% 미만인 것이 더 바람직하다. 2.0% 미만이면, 수지 조성물의 보존 안정성이 향상된다.
- [0516] 수분의 함유량을 유지하는 방법으로서, 보관 조건에 있어서의 습도의 조정, 보관 시의 수용 용기의 공극률 저감 등을 들 수 있다.
- [0517] 본 발명의 수지 조성물의 금속 함유량은, 절연성의 관점에서, 5질량ppm(parts per million) 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 금속으로서, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 구리, 크로뮴, 니켈 등을 들 수 있지만, 유기 화합물과 금속의 착체로서 포함되는 금속은 제외한다. 금속을 복수 포함하는 경우는, 이들 금속의 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0518] 또, 본 발명의 수지 조성물에 의도치 않게 포함되는 금속 불순물을 저감시키는 방법으로서, 본 발명의 수지 조성물을 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 본 발명의 수지 조성물을 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하거나, 장치 내를 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 라이닝하여 컨데미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.
- [0519] 본 발명의 수지 조성물은, 반도체 재료로서의 용도를 고려하면, 할로젠 원자의 함유량이, 배선 부식성의 관점에서, 500질량ppm 미만이 바람직하고, 300질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 200질량ppm 미만이 더 바람직하다. 그 중에서도, 할로젠 이온의 상태로 존재하는 것은, 5질량ppm 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 할로젠 원자로서는, 염소 원자 및 브로민 원자를 들 수 있다. 염소 원자 및 브로민 원자, 또는 염소 이온 및 브로민 이온의 합계가 각각 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0520] 할로젠 원자의 함유량을 조절하는 방법으로서, 이온 교환 처리 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0521] 본 발명의 수지 조성물의 수용 용기로서는 종래 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 또, 수용 용기로서는, 원재료나 본 발명의 수지 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6중 6층의 수지로 구성한 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.
- [0522] <수지 조성물의 경화물>
- [0523] 본 발명의 수지 조성물을 경화함으로써, 이 수지 조성물의 경화물을 얻을 수 있다.
- [0524] 본 발명의 경화물은, 본 발명의 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물이다.
- [0525] 수지 조성물의 경화는 가열에 의한 것인 것이 바람직하고, 가열 온도가 120°C ~ 400°C 의 범위 내인 것이 보다 바

람직하며, 140℃~380℃의 범위 내에 있는 것이 더 바람직하고, 160℃~350℃의 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하다. 수지 조성물의 경화물의 형태는, 특별히 한정되지 않으며, 필름상, 봉상, 구상, 펠릿상 등, 용도에 맞추어 선택할 수 있다. 본 발명에 있어서, 이 경화물은, 필름상인 것이 바람직하다. 또, 수지 조성물의 패턴 가공에 의하여, 벽면에 대한 보호막의 형성, 도통(導通)을 위한 바이어 홀(via hole) 형성, 임피던스나 정전 용량 혹은 내부 응력의 조정, 방열 기능 부여 등, 용도에 맞추어, 이 경화물의 형상을 선택할 수도 있다. 이 경화물(경화물로 이루어지는 막)의 막두께는, 0.5μm 이상 150μm 이하인 것이 바람직하다.

[0526] 본 발명의 수지 조성물을 경화했을 때의 수축률은, 50% 이하가 바람직하고, 45% 이하가 보다 바람직하며, 40% 이하가 더 바람직하다. 여기에서, 수축률은, 수지 조성물의 경화 전후의 체적 변화의 백분율을 가리키며, 하기의 식으로부터 산출할 수 있다.

[0527] 수축률[%]=100-(경화 후의 체적÷경화 전의 체적)×100

[0528] <수지 조성물의 경화물의 특성>

[0529] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 이미드화 반응률은, 70% 이상이 바람직하고, 80% 이상이 보다 바람직하며, 90% 이상이 더 바람직하다. 70% 이상이면, 기계 특성이 우수한 경화물이 되는 경우가 있다.

[0530] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 과단 신도는, 30% 이상이 바람직하고, 40% 이상이 보다 바람직하며, 50% 이상이 더 바람직하다.

[0531] 본 발명의 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도(Tg)는, 180℃ 이상인 것이 바람직하고, 210℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 230℃ 이상인 것이 더 바람직하다.

[0532] <수지 조성물의 조제>

[0533] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 각 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정은 없으며, 종래 공지의 방법으로 행할 수 있다.

[0534] 혼합은 교반 날개에 의한 혼합, 볼 밀에 의한 혼합, 탱크 자체를 회전시키는 혼합 등을 채용할 수 있다.

[0535] 혼합 중의 온도는 10~30℃가 바람직하고, 15~25℃가 보다 바람직하다.

[0536] 또, 본 발명의 수지 조성물 중의 먼지나 미립자 등의 이물을 제거할 목적으로, 필터를 이용한 여과를 행하는 것이 바람직하다. 필터 구멍 직경은, 예를 들면 5μm 이하인 양태를 들 수 있으며, 1μm 이하가 바람직하고, 0.5μm 이하가 보다 바람직하며, 0.1μm 이하가 더 바람직하다. 필터의 재질은, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론이 바람직하다. 필터의 재질이 폴리에틸렌인 경우는 HDPE(고밀도 폴리에틸렌)인 것이 보다 바람직하다. 필터는, 유기 용제로 미리 세정한 것을 이용해도 된다. 필터 여과 공정에서는, 복수 종의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 종의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 또는 재질이 상이한 필터를 조합하여 사용해도 된다. 접속 양태로서는, 예를 들면, 1단계로서 구멍 직경 1μm의 HDPE 필터를, 2단계로서 구멍 직경 0.2μm의 HDPE 필터를, 직렬로 접속한 양태를 들 수 있다. 또, 각종 재료를 복수 회 여과해도 된다. 복수 회 여과하는 경우는, 순환 여과여도 된다. 또, 가압하여 여과를 행해도 된다. 가압하여 여과를 행하는 경우, 가압하는 압력은 예를 들면 0.01MPa 이상 1.0MPa 이하인 양태를 들 수 있으며, 0.03MPa 이상 0.9MPa 이하가 바람직하고, 0.05MPa 이상 0.7MPa 이하가 보다 바람직하며, 0.05MPa 이상 0.5MPa 이하가 더 바람직하다.

[0537] 필터를 이용한 여과 외에, 흡착재를 이용한 불순물의 제거 처리를 행해도 된다. 필터 여과와 흡착재를 이용한 불순물 제거 처리를 조합해도 된다. 흡착재로서는, 공지의 흡착재를 이용할 수 있다. 예를 들면, 실리카겔, 제올라이트 등의 무기계 흡착재, 활성탄 등의 유기계 흡착재를 들 수 있다.

[0538] 필터를 이용한 여과 후, 보틀에 충전한 수지 조성물을 감압하에 두고, 탈기하는 공정을 더 실시해도 된다.

[0539] (경화물의 제조 방법)

[0540] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0541] 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 상기 막 형성 공정, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정, 및, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0542] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 상기 막 형성 공정, 상기 노광 공정, 상기 현상 공정, 및, 현상 공정에 의하

여 얻어진 패턴을 가열하는 가열 공정 및 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0543] 또, 본 발명의 제조 방법은, 상기 막 형성 공정, 및, 상기 막을 가열하는 공정을 포함하는 것도 바람직하다.

[0544] 이하, 각 공정의 상세에 대하여 설명한다.

[0545] <막 형성 공정>

[0546] 본 발명의 수지 조성물은, 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정에 이용할 수 있다.

[0547] 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 수지 조성물을 기재 상에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0548] [기재]

[0549] 기재의 종류는, 용도에 따라 적절히 정할 수 있지만, 실리콘, 질화 실리콘, 폴리실리콘, 산화 실리콘, 어모퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기재, 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기재(예를 들면, 금속으로 형성된 기재, 및, 금속층이 예를 들면 도금이나 증착 등에 의하여 형성된 기재 중 어느 것이어도 된다), 종이, SOG(Spin On Glass), TFT(박막 트랜지스터) 어레이 기재, 몰드 기재, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전극판 등을 들 수 있으며, 특별히 제약되지 않는다. 본 발명에서는, 특히, 반도체 제작 기재가 바람직하고, 실리콘 기재, Cu 기재 및 몰드 기재가 보다 바람직하다.

[0550] 또, 이들 기재에는 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 등에 의한 밀착층이나 산화층 등의 층이 표면에 마련되어 있어도 된다.

[0551] 또, 기재의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 원형상이어도 되고, 직사각형상이어도 된다.

[0552] 기재의 사이즈로서는, 원형상이면, 예를 들면 직경이 100~450mm이며, 바람직하게는 200~450mm이다. 직사각형상이면, 예를 들면 단변의 길이가 100~1000mm이며, 바람직하게는 200~700mm이다.

[0553] 또, 기재로서는, 예를 들면 판상, 바람직하게는 패널상의 기재(기판)가 이용된다.

[0554] 또, 수지층(예를 들면, 경화물로 이루어지는 층)의 표면이나 금속층의 표면에 수지 조성물을 적용하여 막을 형성하는 경우는, 수지층이나 금속층이 기재가 된다.

[0555] 본 발명의 수지 조성물을 기재 상에 적용하는 수단으로서, 도포가 바람직하다.

[0556] 적용하는 수단으로서, 구체적으로는, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 익스트루전 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 잉크젯법 등이 예시된다. 막의 두께의 균일성의 관점에서, 보다 바람직하게는 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 또는, 잉크젯법이며, 막의 두께의 균일성의 관점 및 생산성의 관점에서 스핀 코트법 및 슬릿 코트법이 바람직하다. 방법에 따라 수지 조성물의 고형분 농도나 도포 조건을 조정함으로써, 원하는 두께의 막을 얻을 수 있다. 또, 기재의 형상에 따라서도 도포 방법을 적절히 선택할 수 있으며, 웨이퍼 등의 원형 기재이면 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하고, 직사각형 기재이면 슬릿 코트법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하다. 스핀 코트법의 경우는, 예를 들면, 500~3,500rpm의 회전수로, 10초~3분 정도 적용할 수 있다.

[0557] 또, 미리 가지지체 상에 상기 부여 방법에 의하여 부여하여 형성한 도막을, 기재 상에 전사(轉寫)하는 방법을 적용할 수도 있다.

[0558] 전사 방법에 관해서는 일본 공개특허공보 2006-023696호의 단락 0023, 0036-0051이나, 일본 공개특허공보 2006-047592호의 단락 0096-0108에 기재된 제작 방법을 본 발명에 있어서도 적합하게 이용할 수 있다.

[0559] 또, 기재의 단부(端部)에 있어서 여분의 막의 제거를 행하는 공정을 행해도 된다. 이와 같은 공정의 예에는, 에지 비드 린스(EBR), 백 린스 등을 들 수 있다.

[0560] 또 수지 조성물을 기재에 도포하기 전에 기재에 다양한 용제를 도포하여, 기재의 젖음성을 향상시킨 후에 수지 조성물을 도포하는 프리웨트 공정을 채용해도 된다.

[0561] <건조 공정>

[0562] 상기 막은, 막 형성 공정(층 형성 공정) 후에, 용제를 제거하기 위하여 형성된 막(층)을 건조하는 공정(건조 공

정)에 제공되어도 된다.

- [0563] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 건조하는 건조 공정을 포함해도 된다.
- [0564] 또, 상기 건조 공정은 막 형성 공정 후, 노광 공정 전에 행해지는 것이 바람직하다.
- [0565] 건조 공정에 있어서의 막의 건조 온도는 50~150℃인 것이 바람직하고, 70℃~130℃가 보다 바람직하며, 90℃~110℃가 더 바람직하다. 또, 감압에 의하여 건조를 행해도 된다. 건조 시간으로서는, 30초~20분이 예시되며, 1분~10분이 바람직하고, 2분~7분이 보다 바람직하다.
- [0566] <노광 공정>
- [0567] 상기 막은, 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정에 제공되어도 된다.
- [0568] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 막 형성 공정에 의하여 형성된 막을 선택적으로 노광하는 노광 공정을 포함해도 된다.
- [0569] 선택적으로 노광한다란, 막의 일부를 노광하는 것을 의미하고 있다. 또, 선택적으로 노광함으로써, 막에는 노광된 영역(노광부)과 노광되어 있지 않은 영역(비노광부)이 형성된다.
- [0570] 노광량은, 본 발명의 수지 조성물을 경화할 수 있는 한 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 파장 365nm에 서의 노광 에너지 환산으로 50~10,000mJ/cm²가 바람직하고, 200~8,000mJ/cm²가 보다 바람직하다.
- [0571] 노광 파장은, 190~1,000nm의 범위에서 적절히 정할 수 있고, 240~550nm가 바람직하다.
- [0572] 노광 파장은, 광원과의 관계로 말하면, (1) 반도체 레이저(파장 830nm, 532nm, 488nm, 405nm, 375nm, 355nm etc.), (2) 메탈할라이드 램프, (3) 고압 수은등, g선(파장 436nm), h선(파장 405nm), i선(파장 365nm), 브로드(g, h, i선의 3파장), (4) 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193nm), F₂ 엑시머 레이저(파장 157nm), (5) 극단 자외선; EUV(파장 13.6nm), (6) 전자선, (7) YAG 레이저의 제2 고조파 532nm, 제3 고조파 355nm 등을 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물에 대해서는, 특히 고압 수은등에 의한 노광이 바람직하고, 그중에서도, i선에 의한 노광이 바람직하다. 이로써, 특히 높은 노광 감도가 얻어질 수 있다.
- [0573] 또, 노광의 방식은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 막의 적어도 일부가 노광되는 방식이면 되지만, 포토마스크를 사용한 노광, 레이저 다이렉트 이미징법에 의한 노광 등을 들 수 있다.
- [0574] <노광 후 가열 공정>
- [0575] 상기 막은, 노광 후에 가열하는 공정(노광 후 가열 공정)에 제공되어도 된다.
- [0576] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 가열하는 노광 후 가열 공정을 포함해도 된다.
- [0577] 노광 후 가열 공정은, 노광 공정 후, 현상 공정 전에 행할 수 있다.
- [0578] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 온도는, 50℃~140℃인 것이 바람직하고, 60℃~120℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0579] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 시간은, 30초간~300분간이 바람직하고, 1분간~10분간이 보다 바람직하다.
- [0580] 노광 후 가열 공정에 있어서의 승온 속도는, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분이 바람직하고, 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 3~10℃/분이 더 바람직하다.
- [0581] 또, 승온 속도는 가열 도중에 적절히 변경해도 된다.
- [0582] 노광 후 가열 공정에 있어서의 가열 수단으로서는, 특별히 한정되지 않으며, 공지의 핫플레이트, 오븐, 적외선 히터 등을 이용할 수 있다.
- [0583] 또, 가열 시에, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것도 바람직하다.
- [0584] <현상 공정>

- [0585] 노광 후의 상기 막은, 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정에 제공되어도 된다.
- [0586] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 노광 공정에 의하여 노광된 막을 현상액을 이용하여 현상하여 패턴을 형성하는 현상 공정을 포함해도 된다.
- [0587] 현상을 행함으로써, 막의 노광부 및 비노광부 중 일방이 제거되어, 패턴이 형성된다.
- [0588] 여기에서, 막의 비노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 네거티브형 현상이라고 하며, 막의 노광부가 현상 공정에 의하여 제거되는 현상을 포지티브형 현상이라고 한다.
- [0589] [현상액]
- [0590] 현상 공정에 있어서 이용되는 현상액으로서는, 알칼리 수용액, 또는, 유기 용제를 포함하는 현상액을 들 수 있다.
- [0591] 현상액이 알칼리 수용액인 경우, 알칼리 수용액이 포함할 수 있는 염기성 화합물로서는, 무기 알칼리류, 제1급 아민류, 제2급 아민류, 제3급 아민류, 제4급 암모늄염을 들 수 있다. 현상액에 있어서의 염기성 화합물의 함유량은, 예를 들면 TMAH를 이용하는 경우, 현상액 전체 질량 중 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.1~5질량%가 보다 바람직하며, 0.3~3질량%가 더 바람직하다.
- [0592] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는, 에스터류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ -부티로락톤, ε -카프로락톤, δ -발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예: 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소뷰탄산 메틸, 2-옥소뷰탄산 에틸 등, 및, 에터류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸 에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 테펜류, 설폭사이드류로서, 다이메틸설폭사이드, 및, 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 옥탄올, 다이에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 메틸아이소부틸카비놀, 트라이에틸렌글라이콜 등, 및, 아마이드류로서, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 다이메틸폼아마이드 등을 적합하게 들 수 있다.
- [0593] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 및, 사이클로헥산온으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 현상액이 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤 및 다이메틸설폭사이드로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 현상액이 보다 바람직하며, 사이클로펜탄온을 포함하는 현상액이 가장 바람직하다.
- [0594] 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 현상액의 전체 질량에 대한 유기 용제의 함유량은, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 상기 함유량은, 100질량%여도 된다.
- [0595] 현상액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.
- [0596] 다른 성분으로서는, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.

- [0597] [현상액의 공급 방법]
- [0598] 현상액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없으며, 막이 형성된 기재를 현상액에 침지하는 방법, 기재 상에 형성된 막에 노즐을 이용하여 현상액을 공급하는 퍼즐 현상, 또는, 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없으며, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.
- [0599] 현상 시간으로서는, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 현상 시의 현상액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃에서 행할 수 있다.
- [0600] [린스액]
- [0601] 현상액이 알칼리 수용액인 경우, 린스액으로서는, 예를 들면 물을 이용할 수 있다. 현상액이 유기 용제를 포함하는 현상액인 경우, 린스액으로서는, 예를 들면, 현상액에 포함되는 용제와는 상이한 용제(예를 들면, 물, 현상액에 포함되는 유기 용제와는 상이한 유기 용제)를 이용할 수 있다.
- [0602] 린스 시간으로서는, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하다. 린스 시의 린스액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃에서 행할 수 있다.
- [0603] <가열 공정>
- [0604] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(린스 공정을 행하는 경우는, 린스 후의 패턴)은, 상기 현상에 의하여 얻어진 패턴을 가열하는 가열 공정에 제공되어도 된다.
- [0605] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 가열하는 가열 공정을 포함해도 된다.
- [0606] 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정을 행하지 않고 다른 방법으로 얻어진 패턴, 또는, 막 형성 공정에 의하여 얻어진 막을 가열하는 가열 공정을 포함해도 된다.
- [0607] 가열 공정에 있어서, 폴리이미드 전구체 등의 수지는 환화되어 폴리이미드 등의 수지가 된다.
- [0608] 또, 특정 수지, 또는 특정 수지 이외의 가교제에 있어서의 미반응의 가교성기의 가교 등도 진행된다.
- [0609] 가열 공정에 있어서의 가열 온도(최고 가열 온도)로서는, 50~450℃가 바람직하고, 150~350℃가 보다 바람직하며, 150~250℃가 더 바람직하고, 160~250℃가 한층 바람직하며, 160~230℃가 특히 바람직하다.
- [0610] 가열 공정은, 가열에 의하여, 상기 염기 발생제로부터 발생한 염기 등의 작용에 의하여, 상기 패턴 내에서 상기 폴리이미드 전구체의 환화 반응을 촉진시키는 공정인 것이 바람직하다.
- [0611] <현상 후 노광 공정>
- [0612] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(린스 공정을 행하는 경우는, 린스 후의 패턴)은, 상기 가열 공정 대신에, 또는, 상기 가열 공정에 더하여, 현상 공정 후의 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정에 제공되어도 된다.
- [0613] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴을 노광하는 현상 후 노광 공정을 포함해도 된다.
- [0614] <금속층 형성 공정>
- [0615] 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방에 제공된 것이 바람직하다)은, 패턴 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정에 제공되어도 된다.
- [0616] 즉, 본 발명의 경화물의 제조 방법은, 현상 공정에 의하여 얻어진 패턴(가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방에 제공된 것이 바람직하다) 상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0617] <용도>
- [0618] 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 본 발명의 경화물의 적용 가능한 분야로서는, 전자 디바이스의 절연막, 배배선층용 층간 절연막, 스트레스 버퍼막 등을 들 수 있다. 그 외에, 밀봉 필름, 기관 재료(플렉시블 프린트 기관의 베이스 필름이나 커버 레이, 층간 절연막), 또는 상기와 같은 실장 용도의 절연막을 예칭으로 패턴 형성하는 것 등을 들 수 있다. 이들 용도에 대해서는, 예를 들면, 사이언스 & 테크놀로지(주)"폴리이미드의 고기능 화와 응용 기술" 2008년 4월, 가키모토 마사아키/감수, CMC 테크니컬 라이브러리 "폴리이미드 재료의 기초와 개발" 2011년 11월 발행, 일본 폴리이미드·방향족계 고분자 연구회/편 "최신 폴리이미드 기초와 응용" 엔·티·

에스, 2010년 8월 등을 참조할 수 있다.

- [0619] 또, 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 본 발명의 경화물은, 오프셋 판면 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품의 에칭으로의 사용, 일렉트로닉스, 특히, 마이크로일렉트로닉스에 있어서의 보호 래커 및 유전층의 제조 등에도 이용할 수도 있다.
- [0620] (적층체, 및, 적층체의 제조 방법)
- [0621] 본 발명의 적층체란, 본 발명의 경화물로 이루어지는 층을 복수 층 갖는 구조체를 말한다.
- [0622] 본 발명의 적층체는, 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하는 적층체이며, 3층 이상 적층한 적층체로 해도 된다.
- [0623] 상기 적층체에 포함되는 2층 이상의 상기 경화물로 이루어지는 층 중, 적어도 하나가 본 발명의 경화물로 이루어지는 층이며, 경화물의 수축, 또는, 상기 수축에 따른 경화물의 변형 등을 억제하는 관점에서는, 상기 적층체에 포함되는 모든 경화물로 이루어지는 층이 본 발명의 경화물로 이루어지는 층인 것도 바람직하다.
- [0624] 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 본 발명의 경화물의 제조 방법을 포함하는 것이 바람직하고, 본 발명의 경화물의 제조 방법을 복수 회 반복하는 것을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0625] 본 발명의 적층체는, 경화물로 이루어지는 층을 2층 이상 포함하고, 상기 경화물로 이루어지는 층끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 양태가 바람직하다. 상기 금속층은, 상기 금속층 형성 공정에 의하여 형성되는 것이 바람직하다.
- [0626] 즉, 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 복수 회 행해지는 경화물의 제조 방법의 사이에, 경화물로 이루어지는 층상에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 금속층 형성 공정의 바람직한 양태는 상술과 같다.
- [0627] 상기 적층체로서는, 예를 들면, 제1 경화물로 이루어지는 층, 금속층, 제2 경화물로 이루어지는 층의 3개의 층이 이 순서로 적층된 층 구조를 적어도 포함하는 적층체를 바람직한 것으로서 들 수 있다.
- [0628] 상기 제1 경화물로 이루어지는 층 및 상기 제2 경화물로 이루어지는 층은, 모두 본 발명의 경화물로 이루어지는 층인 것이 바람직하다. 상기 제1 경화물로 이루어지는 층의 형성에 이용되는 본 발명의 수지 조성물과, 상기 제2 경화물로 이루어지는 층의 형성에 이용되는 본 발명의 수지 조성물은, 조성이 동일한 조성물이어도 되고, 조성이 상이한 조성물이어도 된다. 본 발명의 적층체에 있어서의 금속층은, 재배선층 등의 금속 배선으로서 바람직하게 이용된다.
- [0629] <적층 공정>
- [0630] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 적층 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0631] 적층 공정이란, 패턴(수지층) 또는 금속층의 표면에, 재차, (a) 막 형성 공정(층 형성 공정), (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 일방을, 이 순서로 행하는 것을 포함하는 일련의 공정이다. 단, (a) 막 형성 공정 및 (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방을 반복하는 양태여도 된다. 또, (d) 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방의 이후에는 (e) 금속층 형성 공정을 포함해도 된다. 적층 공정에는, 상기 건조 공정 등을 적절히 더 포함하고 있어도 되는 것은 말할 필요도 없다.
- [0632] 적층 공정 후, 추가로 적층 공정을 행하는 경우에는, 상기 노광 공정 후, 상기 가열 공정 후, 또는, 상기 금속층 형성 공정 후에, 표면 활성화 처리 공정을 더 행해도 된다. 표면 활성화 처리로서는, 플라즈마 처리가 예시된다. 표면 활성화 처리의 상세에 대해서는 후술한다.
- [0633] (표면 활성화 처리 공정)
- [0634] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 상기 금속층 및 수지 조성물층의 적어도 일부를 표면 활성화 처리하는, 표면 활성화 처리 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0635] 표면 활성화 처리 공정은, 통상, 금속층 형성 공정 후에 행하지만, 상기 현상 공정 후(바람직하게는, 가열 공정 및 현상 후 노광 공정 중 적어도 일방의 이후), 수지 조성물층에 표면 활성화 처리 공정을 행하고 나서, 금속층 형성 공정을 행해도 된다.
- [0636] (반도체 디바이스의 제조 방법)

- [0637] 본 발명은, 본 발명의 경화물, 또는, 본 발명의 적층체를 포함하는 반도체 디바이스도 개시한다.
- [0638] 본 발명은, 본 발명의 경화물의 제조 방법, 또는, 본 발명의 적층체의 제조 방법을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법도 개시한다. 본 발명의 수지 조성물을 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용한 반도체 디바이스의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0213-0218의 기재 및 도 1의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0639] 실시예
- [0640] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한, 적절히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다. "부", "%"는 특별히 설명하지 않는 한, 질량 기준이다.
- [0641] <합성예 1: 수지 A-1-1의 합성>
- [0642] 교반기, 콘텐서 및 내부 온도계를 장착한 평저 조인트를 구비한 건조 반응기 중에서 옥시다이프탈산 이무수물 20.0g(0.0645mol)을 다이글라임 140ml 중에 현탁시켰다. 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 16.8g(0.129mol), 하이드로퀴논 0.05g 및 피리딘 10.7g(0.135mol)을 계속해서 첨가하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반했다. 이어서, 혼합물을 -20℃까지 냉각한 후, 염화 싸이오닐 16.1g(0.136mol)을 90분 동안 적하했다. 피리디늄하이드로 클로라이드의 백색 침전이 얻어졌다. 이어서, 혼합물을 실온까지 데우고, 2시간 교반한 후, 피리딘 9.7g(0.123mol) 및 N-메틸피롤리돈(NMP) 25ml를 첨가하여, 투명 용액을 얻었다. 이어서, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 11.8g(0.0587mol)을 NMP 100ml 중에 용해시킨 것을, 투명 용액에 1시간 동안 적하에 의하여 첨가했다. 4,4'-다이아미노다이페닐에터를 첨가하고 있는 동안, 점도가 증가했다. 이어서, 혼합물에 에탄올 10.0g 더한 후 2시간 교반했다. 이어서, 4리터의 수중에서 폴리아미드 전구체 수지를 침전시키고, 물-폴리아미드 전구체 수지 혼합물을 5000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리아미드 전구체 수지를 여과하여 제거하고, 4리터의 수중에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리아미드 전구체 수지를 진공 건조함으로써, 분말상 폴리아미드 전구체 수지 A-1-1을 얻었다.
- [0643] <합성예 2: 수지 A-1-2의 합성>
- [0644] 옥시다이프탈산 이무수물 155.1g(500밀리몰)을 2리터 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣었다. 이어서 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 131.2g(1000밀리몰) 및 γ -부티로락톤 400ml를 더하고, 실온하에서 교반하면서 피리딘 81.5g(1030밀리몰)을 더하여, 반응 혼합물을 얻었다. 이 반응 혼합물에 대하여, 반응에 의한 발열의 종료 후에 실온까지 방랭하여, 16시간 더 정치했다. 이어서, 빙랭하에 있어서 상기 반응 혼합물에, 다이사이클로헥실 카보다이이미드(DCC) 206.3g(1000밀리몰)을 γ -부티로락톤 180ml에 용해한 용액을 교반하면서 40분 동안 더하고, 계속해서 4,4'-다이아미노다이페닐에터 93.0g(464밀리몰)을 γ -부티로락톤 350ml에 현탁한 것을 교반하면서 60분 동안 더했다. 또한 실온에서 2시간 교반을 계속하여, 에틸알코올 30ml를 더하고 1시간 교반한 후, γ -부티로락톤 400ml를 더했다. 이 반응 혼합물에 발생한 침전물을 여과에 의하여 제거하여, 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 3리터의 에틸알코올에 투입하여, 조(粗) 폴리머로 이루어지는 침전물을 생성시켰다. 생성한 조 폴리머를 여과 채취하고, 테트라하이드로퓨란 1.5리터에 용해하여 조 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조 폴리머 용액을 28리터의 물에 적하하여 폴리아미드 전구체 수지를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 채취하여, 진공 건조함으로써, 분말상 폴리아미드 전구체 수지 A-1-2를 얻었다.
- [0645] <합성예 3: 수지 A-2의 합성>
- [0646] 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물 147.1g(500밀리몰)을 2리터 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣었다. 이어서 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 131.2g(1000밀리몰) 및 γ -부티로락톤 400ml를 더하고, 실온하에서 교반하면서 피리딘 81.5g(1030밀리몰)을 더하여, 반응 혼합물을 얻었다. 이 반응 혼합물에 대하여, 반응에 의한 발열의 종료 후에 실온까지 방랭하여, 16시간 더 정치했다. 이어서, 빙랭하에 있어서 상기 반응 혼합물에, 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC) 206.3g(1000밀리몰)을 γ -부티로락톤 180ml에 용해한 용액을 교반하면서 40분 동안 더하고, 계속해서 4,4'-다이아미노다이페닐에터 93.0g(464밀리몰)을 γ -부티로락톤 350ml에 현탁한 것을 교반하면서 60분 동안 더했다. 또한 실온에서 2시간 교반을 계속하여, 에틸알코올 30ml를 더하고 1시간 교반한 후, γ -부티로락톤 400ml를 더했다. 이 반응 혼합물에 발생한 침전물을 여과에 의하여 제거하여, 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 3리터의 에틸알코올에 투입하여, 조(粗) 폴리머로 이루어지는 침전물을 생성시켰다. 생성한 조 폴리머를 여과 채취하고, 테트라하이드로퓨란 1.5리터에 용해하여 조 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조 폴리머 용액을 28리터의 물에 적하하여 폴리아미드 전구체 수지를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 채취하

여, 진공 건조함으로써, 분말상 폴리이미드 전구체 수지 A-2를 얻었다.

[0647] <합성예 4: 수지 A-3의 합성>

[0648] 옥시다이프탈산 이무수물 77.5g(250밀리몰)과 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물 147.1g(250밀리몰)을 2리터 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣었다. 이어서 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA) 131.2g(1000밀리몰) 및 γ -부티로락톤 400ml를 더하고, 실온하에서 교반하면서 피리딘 81.5g(1030밀리몰)을 더하여, 반응 혼합물을 얻었다. 이 반응 혼합물에 대하여, 반응에 의한 발열의 종료 후에 실온까지 방랭하여, 16시간 더 정치했다. 이어서, 방랭하에 있어서 상기 반응 혼합물에, 다이사이클로헥실카보다이미드(DCC) 206.3g(1000밀리몰)을 γ -부티로락톤 180ml에 용해한 용액을 교반하면서 40분 동안 더하고, 계속해서 4,4'-다이아미노다이페닐에터 93.0g(464밀리몰)을 γ -부티로락톤 350ml에 현탁한 것을 교반하면서 60분 동안 더했다. 또한 실온에서 2시간 교반을 계속하여, 에틸알코올 30ml를 더하고 1시간 교반한 후, γ -부티로락톤 400ml를 더했다. 이 반응 혼합물에 발생한 침전물을 여과에 의하여 제거하여, 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 3리터의 에틸알코올에 투입하여, 조(粗) 폴리머로 이루어지는 침전물을 생성시켰다. 생성한 조 폴리머를 여과 채취하고, 테트라하이드로퓨란 1.5리터에 용해하여 조 폴리머 용액을 얻었다. 얻어진 조 폴리머 용액을 28리터의 물에 적하하여 폴리이미드 전구체 수지를 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과 채취하여, 진공 건조함으로써, 분말상 폴리이미드 전구체 수지 A-3을 얻었다.

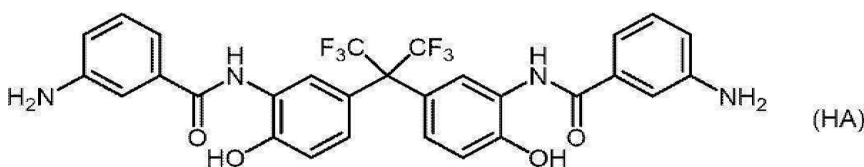
[0649] <합성예 5: 수지 A-4의 합성>

[0650] 3,3',4,4'-다이페닐에터테트라카복실산 이무수물 7.07g과 2,2'-다이메틸바이페닐-4,4'-다이아민 4.12g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 30g에 용해하여, 30℃에서 4시간 교반하고, 그 후 실온하에서 하룻밤 교반하여, 폴리아마이드산을 얻었다. 거기에 수랭하에서 무수 트라이플루오로아세트산을 9.45g 더하고, 45℃에서 3시간 교반하여, 메타크릴산 2-하이드록시에틸(HEMA) 7.08g을 더했다. 이 반응액을 증류수에 적하하고, 침전물을 여과 분리하여 모아, 감압 건조함으로써 폴리이미드 전구체 수지 A-4를 얻었다.

[0651] <합성예 6: 수지 A-5의 합성>

[0652] 건조 질소 기류하, 옥시다이프탈산 이무수물 62.04g(0.2몰)을 NMP 1000g에 용해시켰다. 여기에 하기 식 (HA)로 나타나는 구조의 다이아민(HA) 96.72g(0.16몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인(SiDA) 4.97g(0.02몰)을 NMP 100g과 함께 더하여, 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 2시간 반응시켰다. 다음으로 말단 밀봉체로서 3-아미노페놀(MAP) 4.37g(0.04몰)을 NMP 30g과 함께 더하고, 50℃에서 2시간 반응시켰다. 그 후, N,N-다이메틸폼아마이드다이메틸아세탈 47.66g(0.4몰)을 NMP 50g으로 희석한 용액을 10분 동안 적하했다. 적하 후, 50℃에서 3시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 실온까지 냉각한 후, 용액을 물 1L에 투입하여 침전을 얻었다. 이 침전을 여과로 모아, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조하여, 분말상 폴리이미드 전구체 수지 A-5를 얻었다.

[0653] [화학식 22]



[0654] <합성예 7: 수지 A-6의 합성>

[0655] 건조 질소 기류하, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인(32.78g(0.0895몰))과, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인(1.24g(0.005몰))을, N-메틸-2-피롤리돈(100g)에 용해시켰다. 이 용액에, 비스(3,4-다이카복시페닐)에터 이무수물(31.02g(0.10몰))을 NMP(30g)와 함께 더하여, 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 4시간 교반했다. 이 교반 후의 용액에, 3-아미노페놀(1.09g(0.01몰))을 추가하여, 50℃에서 2시간 교반한 후, 180℃에서 5시간 교반하여 수지 용액을 얻었다. 다음으로, 이 수지 용액을 물(3L)에 투입하여, 백색 침전을 생성시켰다. 이 백색 침전을, 여과로 모아 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공 건조기로 5시간 건조함으로써 분말상 폴리이미드 수지 A-6을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 수지 A-6의 이미드화율은, 94%였다.

[0656] <합성예 8: 수지 A-7의 합성>

[0657] 교반기, 온도계를 구비한 0.2리터의 플라스크 중에, N-메틸피롤리돈 60g을 투입하고, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인(32.78g(0.0895몰))과, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인(1.24g(0.005몰))을, N-메틸-2-피롤리돈(100g)에 용해시켰다. 이 용액에, 비스(3,4-다이카복시페닐)에터 이무수물(31.02g(0.10몰))을 NMP(30g)와 함께 더하여, 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 4시간 교반했다. 이 교반 후의 용액에, 3-아미노페놀(1.09g(0.01몰))을 추가하여, 50℃에서 2시간 교반한 후, 180℃에서 5시간 교반하여 수지 용액을 얻었다. 다음으로, 이 수지 용액을 물(3L)에 투입하여, 백색 침전을 생성시켰다. 이 백색 침전을, 여과로 모아 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공 건조기로 5시간 건조함으로써 분말상 폴리이미드 수지 A-7을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 수지 A-7의 이미드화율은, 94%였다.

드록시페닐)헥사플루오로프로페인 13.92g(38mmol)을 첨가하여, 교반 용해했다. 계속해서, 온도를 0~5℃로 유지하면서, 도데케인 이산 다이클로라이드 10.69g(40mmol)을 10분간 적하한 후, 플라스크 중의 용액을 60분간 교반했다. 상기 용액을 3리터의 물에 투입하여, 석출물을 회수하고, 이것을 순수로 3회 세정한 후, 감압하여 폴리하이드록시아마이드(폴리벤즈옥사졸 전구체) 수지 A-7을 얻었다.

[0659] <합성에 9: 수지 A-8의 합성>

[0660] 온도계, 교반기, 원료 투입구 및 건조 질소 가스 도입관을 구비한 4구의 유리제 세퍼러블 플라스크 내에, 다이페닐에터-4,4'-다이카복실산 206.58g(0.800mol)과, 1-하이드록시-1,2,3-벤조트라이아졸·일수화물 216.19g(1.600mol)을 반응시켜 얻어진 다이카복실산 유도체의 혼합물 170.20g(0.346mol)과, 5-아미노테트라졸 4.01g(0.047mol)과, 4,4'-메틸렌비스(2-아미노페놀) 45.22g(0.196mol)과, 4,4'-메틸렌비스(2-아미노-3,6다이메틸페놀) 56.24g(0.196mol)을 넣었다. 그 후, 상기 세퍼러블 플라스크 내에 578.3g의 NMP를 더하고, 각 원료 성분을 용해시켰다. 다음으로, 오일 배스를 이용하여 90℃에서 5시간 반응시켰다. 이어서, 상기 세퍼러블 플라스크 내에 24.34g(0.141mol)의 4-에타인일프탈산 무수물과, 121.7g의 NMP를 더하고, 90℃에서 2시간 교반하면서 반응시킨 후, 23℃까지 냉각하여 반응을 종료시켰다. 세퍼러블 플라스크 내에 있는 반응 혼합물을 여과하여 얻어진 여과물을, 물/아이스프로판올=7/4(용적비)의 용액에 투입했다. 그 후, 침전물을 여과 분리하여, 물로 충분히 세정한 후, 진공하에서 건조함으로써 폴리하이드록시아마이드(폴리벤즈옥사졸 전구체) 수지 A-8을 얻었다.

[0661] <실시에 및 비교예>

[0662] 각 실시예에 있어서, 각각, 하기 표에 기재된 성분을 혼합하여, 각 감광성 수지 조성물을 얻었다. 또, 각 비교예에 있어서, 각각, 하기 표에 기재된 성분을 혼합하여, 각 비교용 조성물을 얻었다.

[0663] 구체적으로는, 표에 기재된 각 성분의 함유량(배합량)은, 표의 각란(各欄)의 "첨가량"란에 기재된 양(질량부)으로 했다.

[0664] 단, 용제 C의 함유량은, 조성물의 전체 질량에 대한 용제 C의 함유 질량부가 "조성물 전체에 대한 함유량[ppm]"란에 기재된 값(ppm)이 되도록 했다.

[0665] 얻어진 감광성 수지 조성물 및 비교용 조성물을, 미세 구멍의 폭이 0.8 μm인 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터를 이용하여 가압 여과했다.

[0666] 예를 들면, 표 중의 "NMP/락트산 에틸" "160/40"의 기재는, NMP를 160질량부, 락트산 에틸을 40질량부 사용한 것을 나타내고 있다.

[0667] 또, 표 중, "-"의 기재는 해당하는 성분을 조성물이 함유하고 있지 않은 것을 나타내고 있다.

[0674]

[표 4]

	수지		용제 B		용제 C				경량제		증강제	가교제	충합 금자제	밀착성 개량제	마이크레이선 약제제	산화 방지제	연장기 발생제	그 외	노광부의 형상 전용의 반도체 패턴 신도									
	종류	점가량	점가량	증류	SP 값 [G/cm³]@25℃	비점 [℃]	조성용 전체에 대한 함유량 [ppm]	종류	점가 량	증류점 가열 증류	점가량 증류점 가열 증류점 가열 증류점 가열	종류	점가 량	종류	점가 량	종류	점가 량	종류		점가 량								
실 예	65	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-3	0.02	J-1	1.5	-	-	A	A	A		
	66	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	K-1	5	-	A	A		
	67	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	K-2	5	-	A	A		
	68	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	K-3	5	-	A	A		
	69	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	50	D-3	2	-	F-1	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A	A		
	70	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	50	D-3	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	C	A		
	71	A-4	100	S-1	200	18.5	110	50	D-6 /D-7	0.2 /0.3	E-3 /E-4	F-5	25	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	-	L-1	2	B	A	B
	72	A-4	100	S-1	200	18.5	110	50	D-6 /D-7	0.2 /0.3	E-3 /E-4	F-6	25	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	-	L-1	2	B	A	B
	73	A-4	100	S-1	200	18.5	110	50	D-6 /D-7	0.2 /0.3	E-3 /E-4	F-8	25	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	-	L-1	2	B	A	B
	74	A-4	100	S-1	200	18.5	110	50	D-6 /D-7	0.2 /0.3	E-3 /E-4	F-8 /F-6	25 /10	G-4	0.3	H-3	3	I-3	2	-	-	-	-	L-1	2	B	A	B
	1	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	-	-	-	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	D	D	
	2	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	0.1	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	D	D	
	3	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	18.5	110	20000	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	D	C	D	
	4	A-1-2 /A-3	50/50	NMP /BL	160/40	19.3	56	50	D-3	2	-	F-1	8	G-3	0.05	H-2	1.5	I-1	0.02	J-1	1.5	-	-	-	A	C	D	

[0675]

[0676]

표에 기재한 약어의 상세는 하기와 같다.

[0677]

[수지]

[0678]

· 수지 A-1-1~A-1-2, A-2~A-8: 상기 합성예에 의하여 얻어진 수지 A-1-1~A-1-2, A-2~A-8

[0679]

[용제 B]

[0680]

· NMP: N-메틸-2-피롤리돈

[0681]

· DMSO: 다이메틸설폭사이드

[0682]

· GBL: γ -뷰티로락톤

[0683]

· PGME: 프로필렌글라이콜모노메틸에터

[0684]

· DMI: 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온

[0685] · S-1: 3-메톡시-N,N-다이에틸프로페인아마이드

[0686] · EL: 락트산 에틸

[0687] [용제 C]

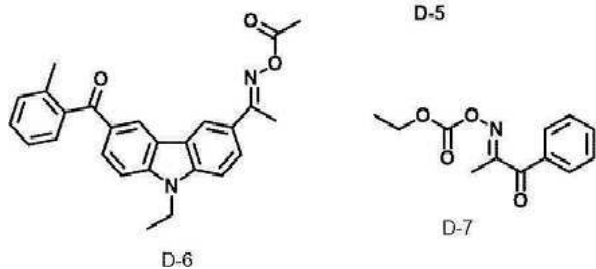
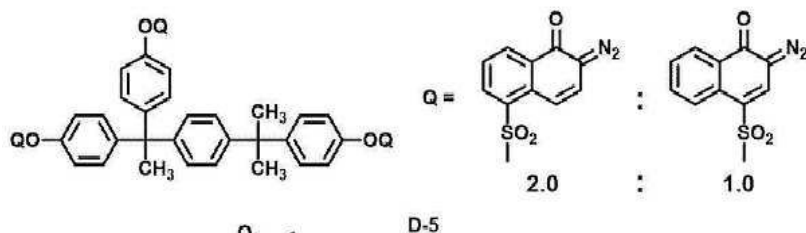
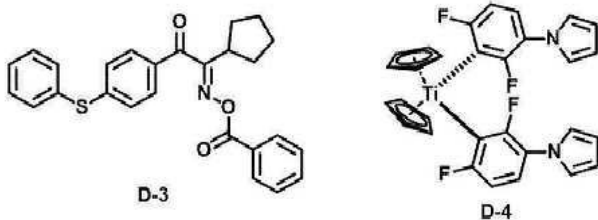
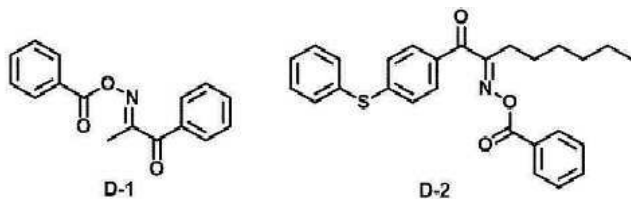
[0688] · THF: 테트라하이드로퓨란

[0689] · PGMEA: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트

[0690] [감광제]

[0691] · D-1~D-7: 하기 구조의 화합물

[0692] [화학식 23]

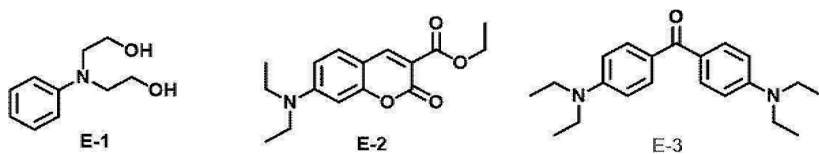


[0693]

[0694] [증감제]

[0695] · E-1~E-3: 하기 구조의 화합물

[0696] [화학식 24]

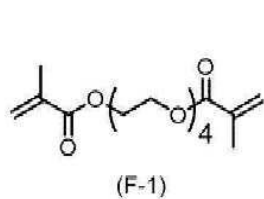


[0697]

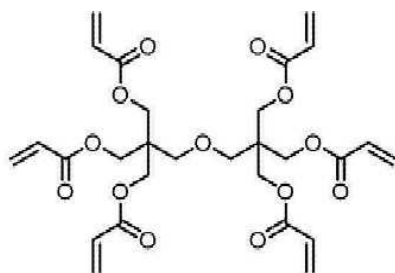
[0698] [가교제(중합성 화합물)]

[0699] · F-1~F-6: 하기 구조의 화합물, Me는 메틸기를 나타낸다.

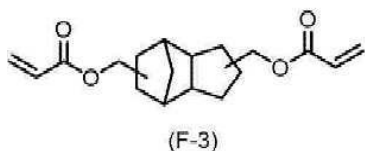
[0700] [화학식 25]



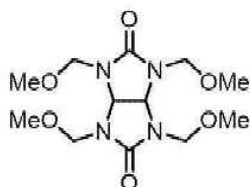
(F-1)



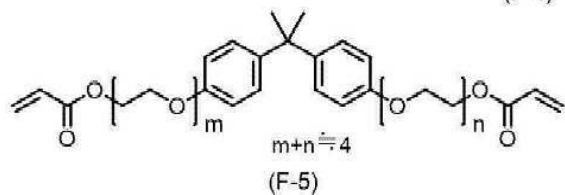
(F-2)



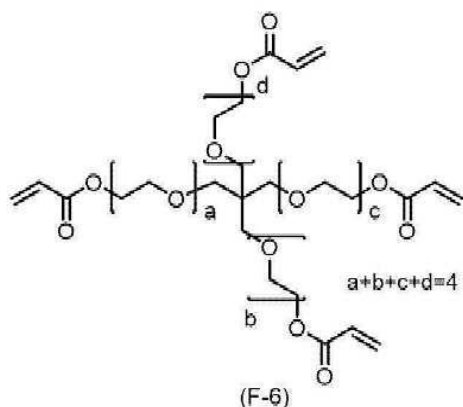
(F-3)



(F-4)



(F-5)



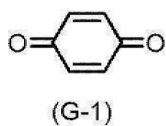
(F-6)

[0701]

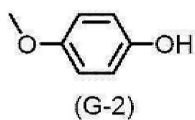
[0702] [중합 금지제]

[0703] · G-1~G-4: 하기 구조의 화합물

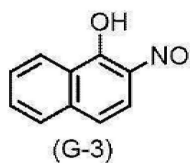
[0704] [화학식 26]



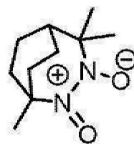
(G-1)



(G-2)



(G-3)



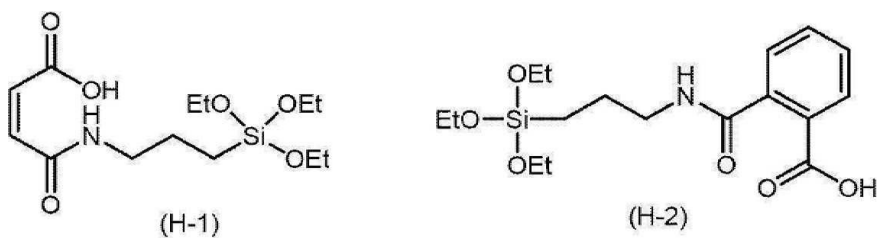
(G-4)

[0705]

[0706] [밀착성 개량제(금속 접착성 개량제)]

[0707] · H-1~H-3: 하기 구조의 화합물, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0708] [화학식 27]

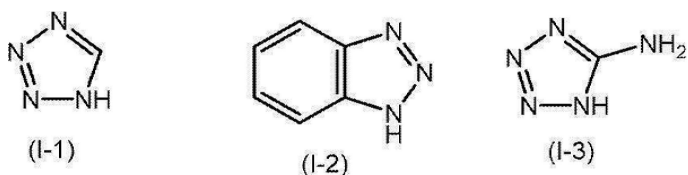


[0709]

[0710] [마이그레이션 억제제]

[0711] · I-1~I-3: 하기 구조의 화합물

[0712] [화학식 28]

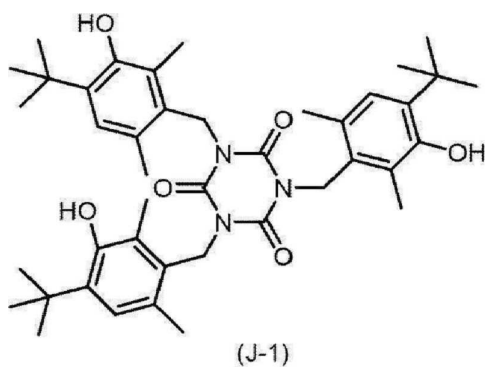


[0713]

[0714] [산화 방지제]

[0715] · J-1: 하기 구조의 화합물

[0716] [화학식 29]

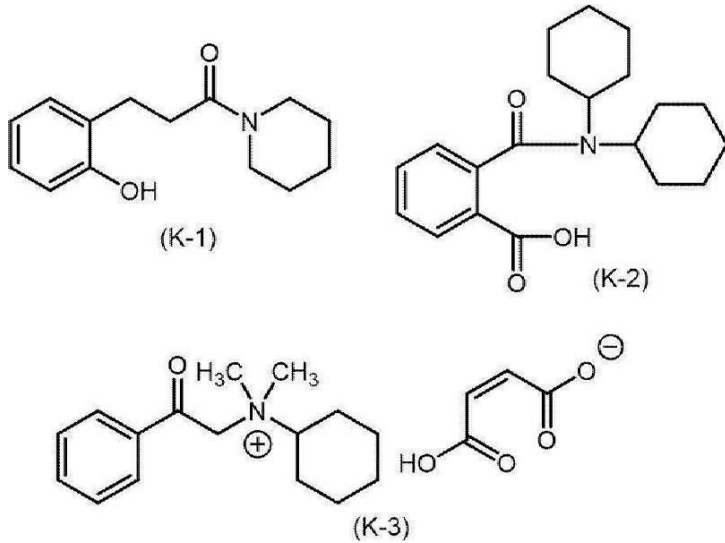


[0717]

[0718] [열염기 발생제]

[0719] · K-1~K-3: 하기 구조의 화합물

[0720] [화학식 30]

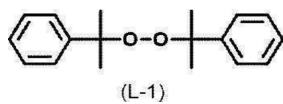


[0721]

[0722] [그 외]

[0723] · L-1: 하기 구조의 화합물

[0724] [화학식 31]



[0725]

[0726] <평가>

[0727] [조제 직후의 조성물에 의한 막두께 균일성의 평가]

[0728] 각 실시예 또는 비교예에 있어서, 각각, 조제 직후의 각 감광성 수지 조성물 또는 비교용 조성물을, 직경 8인치의 원형상의 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅법에 의하여 층상으로 적용(도포)했다.

[0729] 상기 도포 후의 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 4분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 막두께 19 μm의 수지막을 형성했다. 막두께는, 면내 10곳에 있어서의 막두께의 산술 평균값으로 했다.

[0730] 실리콘 웨이퍼의 직경 상의 상기 수지막에 있어서, 상기 수지막의 양단을 포함하는 등간격의 합계 10점에서 상기 수지막의 막두께를 측정하고, 상기 10점의 측정값의 최댓값과 최솟값의 차를 면내 최대 막두께차(μm)로 했다.

[0731] 하기 평가 기준에 따라, 조제 직후의 조성물로 형성된 막의 막두께 균일성을 평가했다. 평가 결과는 표 중의 "건조 후의 막두께 균일성"란에 기재했다. 상기 면내 최대 막두께차(μm)가 작을수록, 도포성이 우수하다고 할 수 있다. -평가 기준-

[0732] A: 상기 면내 최대 막두께차(μm)가 0.5 μm 이하였다.

[0733] B: 상기 면내 최대 막두께차(μm)가 0.5 μm 초과, 0.8 μm 이하였다.

[0734] C: 상기 면내 최대 막두께차(μm)가 0.8 μm 초과, 1.0 μm 이하였다.

[0735] D: 상기 면내 최대 막두께차(μm)가 1.0 μm를 초과했다.

[0736] [노광부의 현상 전후의 막두께 변화율]

[0737] 각 실시예 또는 비교예에 있어서, 각각, 조제 직후의 각 감광성 수지 조성물 또는 비교용 조성물을, 직경 8인치의 원형상의 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅법에 의하여 층상으로 도포했다. 상기 도포 후의 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 4분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 막두께 19 μm의 수지막을 형성했다. 이 수지막의 면내 10개소에 있어서의 막두께의 산술 평균값을 현상 전의 막두께로 했다.

- [0738] 상기 실리콘 웨이퍼 상의 수지막의 전체면을 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여 노광했다. 노광에는 i선을 이용하여, 파장 365nm에 있어서, $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 노광했다. 상기 노광 후의 수지막을 사이클로펜탄올으로 60초간 현상한 후, PGMEA로 60초간 린스했다. 상기 현상 후의 수지막의 면내 10개소에 있어서의 막두께의 산술 평균값을 현상 후의 막두께로 하고, 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율(%)은 하기 식에 의하여 구했다. 평가는 하기 평가 기준에 따라 행하고, 평가 결과는 표의 "노광부의 현상 전후의 막두께 변화율"란에 기재했다. 또, 평가 결과의 란에 "-"이라고 기재된 예에 있어서는, 본 평가를 행하지 않았다. 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율이 작을수록, 노광 전후의 막두께 균일성이 우수하다고 할 수 있다.
- [0739] 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율(%) = $(1 - \text{현상 후의 막두께} / \text{현상 전의 막두께}) \times 100$
- [0740] -평가 기준-
- [0741] A: 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율(%)이 5% 미만이었다.
- [0742] B: 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율(%)이 5% 이상 7% 미만이었다.
- [0743] C: 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율(%)이 7% 이상 10% 미만이었다.
- [0744] D: 노광부의 현상 전후의 막두께 변화율(%)이 10% 이상이었다.
- [0745] [막 강도(파단 신도)]
- [0746] 각 실시예 또는 비교예에 있어서, 각각, 표에 기재된 각 감광성 수지 조성물 또는 비교용 조성물을 스핀 코트법으로 실리콘 웨이퍼 상에 적용하여 수지 조성물층을 형성했다. 얻어진 수지 조성물층을 적용한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하여, 실리콘 웨이퍼 상에 약 15 μm 의 두께가 균일한 수지 조성물층을 얻었다. 얻어진 수지 조성물층(수지층)을, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온하고, 230℃에 도달한 후, 3시간 가열했다. 경화 후의 수지층(경화막)을 4.9% 불화 수소산 용액에 침지하고, 실리콘 웨이퍼로부터 경화막을 박리했다. 박리한 경화막을, 편광기를 이용하여 폭 3mm, 시료 길이 30mm의 시험편을 제작했다. 얻어진 시험편을, 인장 시험기(텐실론)를 이용하여, 크로스 헤드 스피드 300mm/분, 시험편의 길이 방향에 대하여, 25℃, 65%RH(상대 습도)의 환경하에서, JIS-K6251에 준거하여 측정했다. 평가는 각 5회씩 실시하여, 시험편이 파단했을 때의 신장률(파단 신장률)에 대하여, 그 평균값을 이용했다.
- [0747] 평가는 하기 기준에 따라 행하고, 평가 결과는 표 중의 "파단 신도"란에 기재했다. 파단 신장률이 클수록, 막 강도가 높다고 할 수 있다.
- [0748] -평가 기준-
- [0749] A: 상기 파단 신장률이 65% 이상이었다.
- [0750] B: 상기 파단 신장률이 60% 이상 65% 미만이었다.
- [0751] C: 상기 파단 신장률이 55% 이상 60% 미만이었다.
- [0752] D: 상기 파단 신장률이 55% 미만이었다.
- [0753] 이상의 결과로부터, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용함으로써, 얻어지는 경화물의 파단 신도(막 강도)가 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0754] 비교예 1에 있어서의 비교용 조성물은, 용제 C를 포함하지 않는다. 또, 비교예 2~3에 관한 비교용 조성물은, 용제 C의 함유량이 1ppm 이상 10,000ppm 이하라는 범위에 포함되지 않는다. 비교예 4에 있어서의 비교용 조성물은, 용제의 비점이 60℃ 이상이 아니다.
- [0755] 이들 비교예에 관한 양태에 있어서는, 얻어지는 경화물의 파단 신도(막 강도)가 뒤떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0756] <실시예 101>
- [0757] 실시예 1에 있어서 사용한 수지 조성물을, 표면에 구리 박층이 형성된 수지 기재의 구리 박층의 표면에 스핀 코트법에 의하여 층상으로 적용하여, 100℃에서 5분간 건조하고, 막두께 20 μm 의 감광막을 형성한 후, 스테퍼((주)니콘제, NSR1505 i6)를 이용하여 노광했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선 폭이 10 μm 인 바이너리 마스크)를 통하여, 파장 365nm로 행했다. 상기 노광 후, 사이클로헥산올으로 2분간 현상하고, PGMEA로 30초간 린스하여, 층의 패턴을 얻었다.

- [0758] 이어서, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온시키고, 230℃에 도달한 후, 230℃에서 180분간 유지하여, 재배선층용 층간 절연막을 형성했다. 이 재배선층용 층간 절연막은, 절연성이 우수했다.
- [0759] 또, 이들 재배선층용 층간 절연막을 사용하여 반도체 디바이스를 제조한 결과, 문제없이 동작하는 것을 확인했다.