



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월12일

(11) 등록번호 10-2766259

(24) 등록일자 2025년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)

G03F 7/037 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)

H01L 23/532 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/031 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7026433

(22) 출원일자(국제) 2021년02월04일

심사청구일자 2022년07월29일

(85) 번역문제출일자 2022년07월29일

(65) 공개번호 10-2022-0123434

(43) 공개일자 2022년09월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/004054

(87) 국제공개번호 WO 2021/157643

국제공개일자 2021년08월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2020-017329 2020년02월04일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002131907 A*

KR1020190033582 A*

JP01278531 A*

JP61072022 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시킴가이사

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고

(72) 발명자

오가와 미치히로

일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이사 나이

아오시마 토시히데

일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000반치 후지필름 가부시킴가이사 나이

(74) 대리인

하영옥

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김미애

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

(57) 요약

폴리이미드, 및, 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하고, 고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는, 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막, 상기 경화막을 포함하는 적층체, 상기 경화막의 제조 방법, 및, 상기 경화막 또는 상기 적층체를 포함하는 반도체 디바이스.

(52) CPC특허분류

G03F 7/037 (2013.01)

G03F 7/094 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

G03F 7/40 (2013.01)

H01L 21/768 (2013.01)

H01L 23/53295 (2013.01)

명세서

청구범위

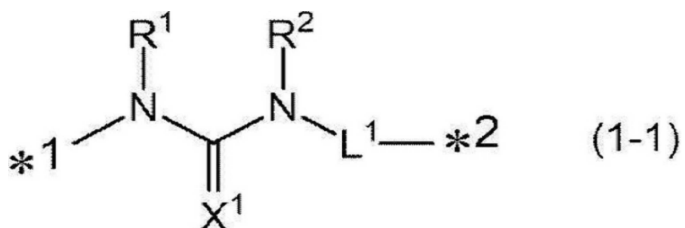
청구항 1

폴리이미드, 및, 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하고,

고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하고,

수지 조성물의 전고형분에 대한, 식(1-1)로 나타나는 구조의 함유 물량이 0.015~1.0mmol/g인, 수지 조성물.

[화학식 1]



식 (1-1) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, X^1 은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, L^1 은 $-\text{C}(=\text{O})-$, 또는, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 를 나타내며, $*^1$ 및 $*^2$ 는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, R^1 , R^2 , $*^1$ 에 결합하는 구조, 및, $*^2$ 에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 수지가, 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

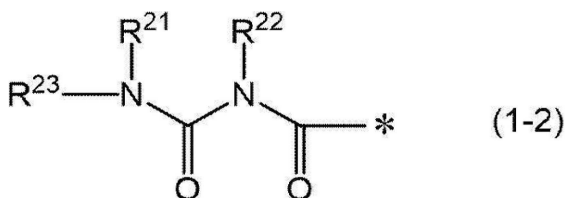
상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 화합물이며, 상기 수지와는 상이한 화합물을 더 포함하는, 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 식 (1-1)로 나타나는 구조로서, 하기 식 (1-2)로 나타나는 구조를 포함하는, 수지 조성물.

[화학식 2]



식 (1-2) 중, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{23} 은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, $*$ 는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내며, R^{21} , R^{22} , R^{23} , 및, $*$ 에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결

합하여 환 구조를 형성해도 된다.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
광중합 개시제를 더 포함하는, 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
가교제를 더 포함하는, 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는, 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막.

청구항 10

청구항 9에 기재된 경화막을 2층 이상 갖고, 상기 경화막끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 갖는 적층체.

청구항 11

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 수지 조성물을 기판에 적용하여 막을 형성하는 막형성 공정을 포함하는, 경화막의 제조 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,
상기 막을 50~450℃에서 가열하는 공정을 포함하는, 경화막의 제조 방법.

청구항 13

청구항 9에 기재된 경화막을 갖는, 반도체 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수지 조성물, 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법, 및, 반도체 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드는, 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 필름 등으로서도 이용되고 있다.

[0003] 예를 들면 상술한 용도에 있어서, 폴리이미드는, 폴리이미드 자체를 포함하는 수지 조성물, 또는, 폴리이미드의 전구체("폴리이미드 전구체"라고도 한다.)를 포함하는 수지 조성물의 형태로 이용된다. 이와 같은 수지 조성물을, 예를 들면 도포 등에 의하여 기재에 적용하고, 그 후, 필요에 따라 노광, 현상, 가열 등을 행함으로써, 경화한 수지를 기재 상에 형성할 수 있다. 수지 조성물은, 공지의 도포 방법 등에 의하여 적용 가능하기 때문에,

예를 들면, 적용되는 수지 조성물의 형상, 크기, 적용 위치 등의 설계의 자유도가 높은 등, 제조상의 적응성이 우수하다고 할 수 있다. 폴리아미드가 갖는 높은 성능에 더하여, 이와 같은 제조상의 적응성이 우수한 관점에서, 폴리아미드 또는 폴리아미드 전구체를 포함하는 수지 조성물의 산업상의 응용 전개가 점차 기대되고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 특정 구조 단위를 갖는 폴리아미드 전구체: 100질량부, (B) 광중합 개시제: 1~20질량부, 및 (C) 특정 구조를 갖는 화합물, 혹은 그 중합체 및 (D) 특정 구조를 갖는 화합물, 혹은 그 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물, 혹은 그 중합체: 0.1~30질량부를 포함하는 네거티브형 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2011-059656호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 폴리아미드, 및, 폴리아미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하는 수지 조성물을 이용하여 금속층 상에 경화막을 형성하는 것이 행해지고 있다.

[0007] 이와 같은 용도에 있어서, 경화막과 금속의 밀착성이 우수한 수지 조성물의 제공이 요망되고 있다.

[0008] 본 발명은, 금속과의 밀착성이 우수한 경화막이 얻어지는 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막, 상기 경화막을 포함하는 적층체, 상기 경화막의 제조 방법, 및, 상기 경화막 또는 상기 적층체를 포함하는 반도체 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

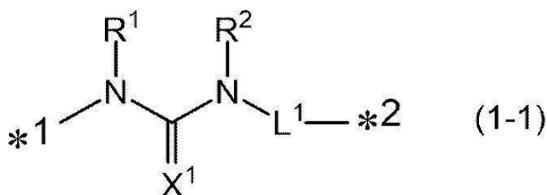
[0009] 본 발명의 대표적인 실시형태의 예를 이하에 나타낸다.

[0010] <1> 폴리아미드, 및, 폴리아미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하고,

[0011] 고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는,

[0012] 수지 조성물.

[0013] [화학식 1]



[0014]

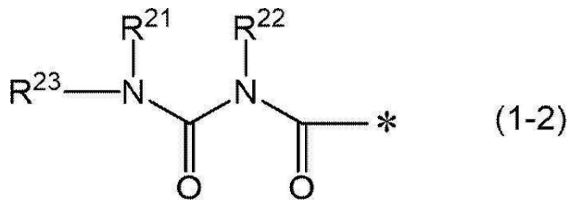
[0015] 식 (1-1) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, X^1 은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, L^1 은 $-\text{C}(=\text{O})-$, 또는, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 를 나타내며, $*^1$ 및 $*^2$ 는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, R^1 , R^2 , $*^1$ 에 결합하는 구조, 및, $*^2$ 에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

[0016] <2> 상기 수지가, 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는, <1>에 기재된 수지 조성물.

[0017] <3> 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 화합물이며, 상기 수지와는 상이한 화합물을 더 포함하는, <1> 또는 <2>에 기재된 수지 조성물.

[0018] <4> 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조로서, 하기 식 (1-2)로 나타나는 구조를 포함하는, <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] 식 (1-2) 중, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{23} 은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내며, R^{21} , R^{22} , R^{23} , 및, *에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

[0022] <5> 수지 조성물의 전고형분에 대한, 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조의 함유 물량이 0.01~1.0mmol/g인, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0023] <6> 광중합 개시제를 더 포함하는, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0024] <7> 가교제를 더 포함하는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0025] <8> 재배선충용 층간 절연막의 형성에 이용되는, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0026] <9> <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막.

[0027] <10> <9>에 기재된 경화막을 2층 이상 갖고, 상기 경화막끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 갖는, 적층체.

[0028] <11> <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 기판에 적용하여 막을 형성하는 막형성 공정을 포함하는, 경화막의 제조 방법.

[0029] <12> 상기 막을 50~450℃에서 가열하는 공정을 포함하는, <11>에 기재된 경화막의 제조 방법.

[0030] <13> <9>에 기재된 경화막 또는 <10>에 기재된 적층체를 갖는, 반도체 디바이스.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 금속과의 밀착성이 우수한 경화막이 얻어지는 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막, 상기 경화막을 포함하는 적층체, 상기 경화막의 제조 방법, 및, 상기 경화막 또는 상기 적층체를 포함하는 반도체 디바이스가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명의 주요한 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은, 명시한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 명세서에 있어서 "~"라는 기호를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0034] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 용어는, 독립적인 공정뿐만 아니라, 그 공정의 소기 작용을 달성할 수 있는 한에 있어서, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 공정도 포함하는 의미이다.

[0035] 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.

[0036] 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 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등의 활성광선 또는 방사선을 들 수 있다.

[0037] 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.

[0038] 본 명세서에 있어서, 구조식 중의 Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타내며, Bu는 부틸기를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타낸다.

[0039] 본 명세서에 있어서, 전고형분이란, 조성물의 전체 성분으로부터 용제를 제외한 성분의 총 질량을 말한다. 또 본 명세서에 있어서, 고형분 농도란, 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율이다.

[0040] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 침투 크로마토그래피(GPC 측정)에 따라, 폴리스타이렌 환산값으로서 정의된다. 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면, HLC-8220GPC(도소(주)제)를 이용하며, 칼럼으로서 가드 칼럼 HZ-L, TSKgel Super HZM-M, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ3000, TSKgel Super HZ2000(도소(주)제)을 이용함으로써 구할 수 있다. 그들의 분자량은 특별히 설명하지 않는 한, 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정한 것으로 한다. 또, GPC 측정에 있어서의 검출은 특별히 설명하지 않는 한, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.

[0041] 본 명세서에 있어서, 적층체를 구성하는 각층(各層)의 위치 관계에 대하여, "상(上)" 또는 "하(下)"라고 기재했을 때에는, 주목하고 있는 복수의 층 중 기준이 되는 층의 상측 또는 하측에 다른 층이 존재하면 된다. 즉, 기준이 되는 층과 상기 다른 층의 사이에, 제3의 층이나 요소가 더 개재되어 있어도 되고, 기준이 되는 층과 상기 다른 층은 접하고 있을 필요는 없다. 또, 특별히 설명하지 않는 한, 기재에 대하여 층이 적층되어 가는 방향을 "상"이라고 칭하고, 또는, 감광층이 존재하는 경우에는, 기재로부터 감광층을 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.

[0042] 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.

[0043] 본 명세서에 있어서, 특별히 설명하지 않는 한, 온도는 23℃, 기압은 101,325Pa(1기압), 상대 습도는 50%RH이다.

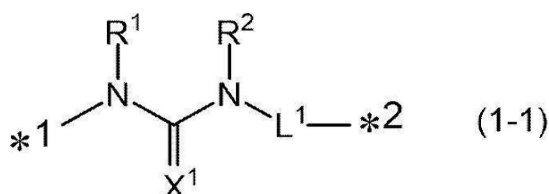
[0044] 본 명세서에 있어서, 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.

[0045] (수지 조성물)

[0046] 본 발명의 수지 조성물(이하, 간단히 "본 발명의 조성물"이라고도 한다.)은, 폴리이미드, 및, 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하고, 고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함한다.

[0047] 이하, 폴리이미드, 및, 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 "특정 수지"라고도 한다.

[0048] [화학식 3]



[0049]

[0050] 식 (1-1) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, X¹은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, L¹은 -C(=O)-, 또는, -S(=O)₂-를 나타내며, *¹ 및 *²는 각각 독립적으로, 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고,

R^1 , R^2 , $*$ 에 결합하는 구조, 및, $*$ 에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

- [0051] 폴리이미드, 및, 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하는 수지 조성물을 이용하여, 금속층 상에 경화막을 형성하는 것이 행해지고 있다.
- [0052] 상기 경화막은, 예를 들면, 다양한 디바이스에 있어서, 절연막, 밀봉재의 재료, 보호막, 플렉시블 기관의 베이스 필름, 커버 레이 필름 등의 용도로 이용되고 있다.
- [0053] 이와 같은 금속층 상에 형성된 경화막에 있어서, 금속층으로부터 경화막이 박리되기 어려운, 즉, 금속층과 경화막의 밀착성이 우수할 것이 요구되고 있다.
- [0054] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 상기 수지 조성물에 있어서, 고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함함으로써, 금속층과 경화막의 밀착성이 향상되는 것을 알아냈다.
- [0055] 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 명확하지 않지만, 상기 수지 조성물에 의하여 형성되는 경화막에 포함되는 구조와, 금속층에 포함되는 금속이 상호 작용하기 때문이라고 추측되지만, 명확하지는 않다.
- [0056] 또, 상기 상호 작용에 의하여, 본 발명의 수지 조성물에 의하면, 상기 경화막 및 상기 금속층을 가열(예를 들면, 175℃에서 1,000시간 가열)한 경우이더라도, 경화막과 금속층의 밀착성이 우수하다고 생각된다.
- [0057] 여기에서, 특허문헌 1에는, 고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 수지 조성물에 대해서는 기재도 시사도 없다.
- [0058] 이하, 본 발명의 수지 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0059] <식 (1-1)로 나타나는 구조>
- [0060] 식 (1-1)로 나타나는 구조는, 수지 조성물의 고형분 중에 포함되면 되며, 예를 들면, 특정 수지의 구조 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조가 포함되어 있어도 되고, 수지 조성물이, 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 화합물이며, 상기 수지와는 상이한 화합물(이하, "특정 화합물"이라고도 한다.)을 포함해도 된다.
- [0061] 또, 수지 조성물이, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 갖는 수지를 포함하고, 또한, 특정 화합물을 포함해도 된다.
- [0062] [R^1 및 R^2]
- [0063] 식 (1-1) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내며, 지방족 탄화 수소기 또는 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하다.
- [0064] 상기 지방족 탄화 수소기로서는, 탄소수 1~20의 포화 지방족 탄화 수소기가 바람직하고, 탄소수 3~10의 포화 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하며, 탄소수 3~6의 포화 지방족 탄화 수소기가 더 바람직하고, 아이소프로필기 또는 사이클로헥실기가 보다 바람직하다.
- [0065] 상기 지방족 탄화 수소기는 공지의 치환기를 갖고 있어도 되지만, 치환기를 갖지 않는 것도 본 발명의 바람직한 양태 중 하나이다.
- [0066] 상기 방향족 탄화 수소기로서는, 탄소수 6~20의 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 페닐기 또는 나프틸기가 보다 바람직하며, 페닐기가 더 바람직하다.
- [0067] 상기 방향족 탄화 수소기는 공지의 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는 알킬기를 들 수 있다. 상기 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 3~10의 분기 알킬기, 또는, 탄소수 5~10의 환상 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 3~6의 분기 알킬기가 더 바람직하고, 아이소프로필기가 특히 바람직하다.
- [0068] 상기 치환기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1~5인 것이 바람직하고, 1~3인 것이 보다 바람직하며, 2인 것이 더 바람직하다.
- [0069] 또, R^1 및 R^2 에 있어서의 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다. 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 지방족기 또는 방향족기의 내부에 -O-, -NR^N-, -N=, -S- 등의 구조를 포함하고 있어도 된다. 상기 R^N은 수소 원자 또는 탄화 수소기를 나타내고, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기가 보다 바람직하며, 수소 원자 또는 알킬기가 더 바람직하고, 수소 원자가 특히 바람직하다.

[0070] $[X^{1}]$

[0071] 식 (1-1) 중, X^1 은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, 산소 원자가 바람직하다.

[0072] $[L^{1}]$

[0073] 식 (1-1) 중, L^1 은 $-C(=O)-$, 또는, $-S(=O)_2-$ 를 나타내고, $-C(=O)-$ 가 바람직하다.

[0074] [환 구조]

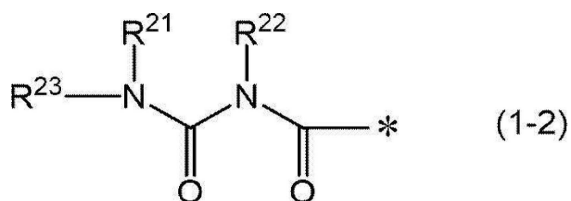
[0075] 식 (1-1) 중, R^1 , R^2 , $*^1$ 에 결합하는 구조, 및, $*^2$ 에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 형성되는 환 구조로서는, 하이단토인환, N-아실이미다졸리딘온환 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 또, 본 발명에 있어서, R^1 , R^2 , $*^1$ 에 결합하는 구조, 및, $*^2$ 에 결합하는 구조의 어느 것도 환 구조를 형성하지 않는 양태도 바람직한 양태 중 하나이다.

[0077] <식 (1-2)로 나타나는 구조의 수>

[0078] 본 발명의 수지 조성물은, 식 (1-1)로 나타나는 구조로서, 하기 식 (1-2)로 나타나는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[0079] [화합식 4]



[0080]

[0081] 식 (1-2) 중, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, R^{23} 은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내며, R^{21} , R^{22} , R^{23} , 및, *에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

[0082] $[R^{21}$ 및 $R^{22}]$

[0083] 식 (1-2) 중, R^{21} 및 R^{22} 는 각각, 식 (1-1) 중의 R^1 및 R^2 와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0084] $[R^{23}]$

[0085] 식 (1-2) 중, R^{23} 은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, 수소 원자, 지방족 탄화 수소기 또는 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 수소 원자가 더 바람직하다.

[0086] 상기 지방족 탄화 수소기 또는 방향족 탄화 수소기로서는, 상술한 R^1 에 있어서의 지방족 탄화 수소기 또는 방향족 탄화 수소기를 들 수 있으며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0087] [환 구조]

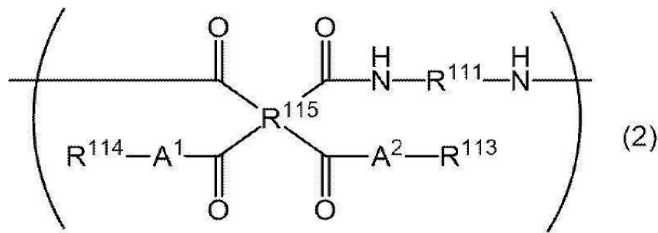
[0088] 식 (1-2) 중, R^{21} , R^{22} , R^{23} , 및, *에 결합하는 구조 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 형성되는 환 구조로서는, 하이단토인환, N-아실이미다졸리딘온환 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 또, 본 발명에 있어서, R^{21} , R^{22} , R^{23} , 및, *에 결합하는 구조의 어느 것도 환 구조를 형성하지 않는 양태도 바람직한 양태 중 하나이다.

- [0090] [함유량]
- [0091] 밀착성을 향상시키는 관점에서, 수지 조성물의 전고형분에 대한, 식 (1-1)로 나타나는 구조의 함유 몰양은, 0.01~1.0mmol/g인 것이 바람직하고, 0.01~0.85mmol/g인 것이 보다 바람직하며, 0.015~0.75mmol/g인 것이 더 바람직하다.
- [0092] 상기 함유 몰양이 상기 하한값 이하이면, 금속과의 밀착성이 우수한 경화막이 얻어지기 쉽다고 생각된다.
- [0093] 또, 상기 함유 몰양이 상기 상한값 이하이면, 예를 들면 폴리이미드 전구체의 환화가 억제되고, 특정 수지의 주쇄의 절단이 억제되는 등, 조성물의 보존 안정성이 우수한 경화막이 얻어지기 쉽다고 생각된다.
- [0094] 상기 함유량의 측정 방법으로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 후술하는 실시예에 있어서의 측정 방법을 들 수 있다.
- [0095] 상기 전고형분의 측정 방법으로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 후술하는 실시예에 있어서의 측정 방법을 들 수 있으며, 수지 조성물을, 용제 이외의 휘발 성분이 없는 것을 확인하면서 온도 및 기압을 설정하여 건조하는 방법을 들 수 있다. 단, 전고형분의 측정 방법으로는, 전고형분으로서 수지 조성물 중의 용제 이외의 성분의 함유량을 결정할 수 있는 방법이면 되고, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 상기 함유량은, 수지 조성물의 전고형분에 대한 식 (1-1)로 나타나는 구조의 함유 몰양이며, 예를 들면, 수지 조성물이 식 (1-1)로 나타나는 구조를 갖는 수지를 포함하고, 또한, 특정 화합물을 포함하는 경우, 수지에 포함되는 식 (1-1)로 나타나는 구조와, 특정 화합물에 포함되는 식 (1-1)로 나타나는 구조의 합계량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0097] <수지>
- [0098] 본 발명의 수지 조성물은, 폴리이미드, 및 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지(특정 수지)를 포함한다.
- [0099] 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지로서 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0100] 또, 특정 수지는 라디칼 중합성기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0101] 특정 수지가 라디칼 중합성기를 갖는 경우, 수지 조성물은, 중합 개시제로서 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하며, 감광제로서 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하고, 또한, 후술하는 라디칼 가교제를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 중합 개시제로서 후술하는 라디칼 중합 개시제를 포함하고, 후술하는 라디칼 가교제를 포함하며, 또한, 후술하는 증감제를 포함하는 것이 더 바람직하다. 이와 같은 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 네거티브형 감광층이 형성된다.
- [0102] 또, 특정 수지는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다.
- [0103] 특정 수지가 산분해성기를 갖는 경우, 수지 조성물은, 후술하는 광산발생제를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 수지 조성물로부터는, 예를 들면, 화학 증폭형인 포지티브형 감광층 또는 네거티브형 감광층이 형성된다.
- [0104] 또, 특정 수지는, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0105] 식 (1-1)로 나타나는 구조의 바람직한 양태는 상술한 바와 같다.
- [0106] 특정 수지가 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 경우, 특정 수지는, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 주쇄에 가져도 되지만, 측쇄에 갖는 것이 바람직하다.
- [0107] 본 명세서에 있어서, "주쇄"란, 수지를 구성하는 고분자 화합물의 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 말하고, "측쇄"란 그 이외의 결합쇄를 말한다.
- [0108] 특정 수지가 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 경우, 특정 수지는 후술하는 식 (2-1)로 나타나는 반복 단위를 포함하거나, 또는, 말단에 후술하는 식 (2-2)로 나타나는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0109] 또, 수지 조성물은, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 특정 수지와, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하지 않는 특정 수지를 포함해도 된다.
- [0110] [폴리이미드 전구체]
- [0111] 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체는, 그 종류 등 특별히 정하는 것은 아니지만, 하기 식 (2)로 나타나는

반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[화학식 5]



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

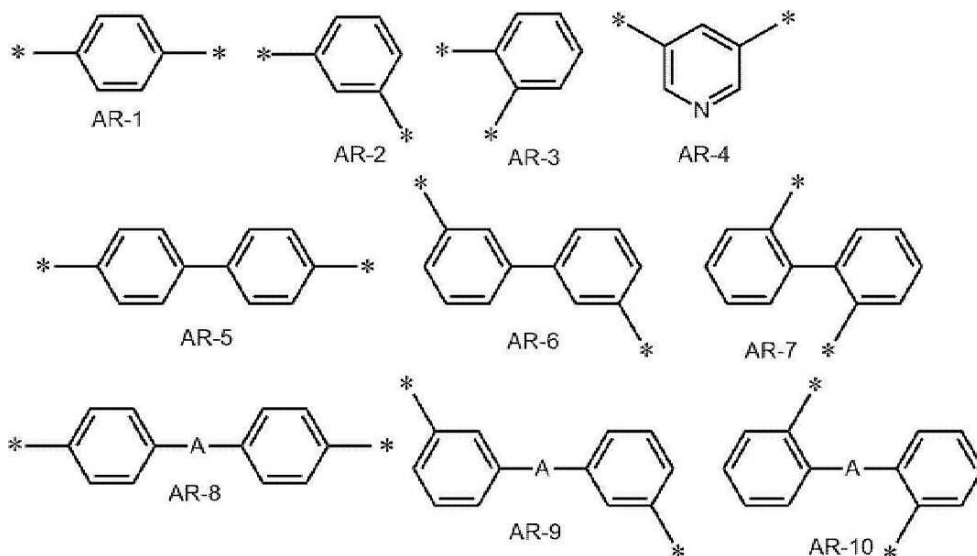
식 (2)에 있어서의 A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로, 산소 원자 또는 NH를 나타내고, 산소 원자가 바람직하다.

식 (2)에 있어서의 R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족기, 환상의 지방족기 및 방향족기를 포함하는 기가 예시되며, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 6~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 기가 보다 바람직하다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태로서, -Ar-L-Ar-로 나타나는 기인 것이 예시된다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이고, 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. 이들의 바람직한 범위는, 상술한 바와 같다.

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.

구체적으로는, 탄소수 2~20의 직쇄 또는 분기의 지방족기, 탄소수 6~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는, 이들의 조합으로 이루어지는 기를 포함하는 다이아민인 것이 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기로 이루어지는 기를 포함하는 다이아민인 것이 보다 바람직하다. 방향족기의 예로서는, 하기를 들 수 있다.

[화학식 6]



식 중, A는, 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, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -C(=O)-, -S-, 또는, -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이

보다 바람직하며, $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, 또는, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 인 것이 더 바람직하다.

[0122] 식 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0123] 다이아민으로서, 구체적으로는, 1,2-다이아미노에테인, 1,2-다이아미노프로페인, 1,3-다이아미노프로페인, 1,4-다이아미노부테인, 및 1,6-다이아미노헥세인; 1,2- 또는 1,3-다이아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-다이아미노사이클로헥세인, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-비스(아미노메틸)사이클로헥세인, 비스-(4-아미노사이클로헥실)메테인, 비스-(3-아미노사이클로헥실)메테인, 4,4'-다이아미노-3,3'-다이메틸사이클로헥실메테인 및 아이소포론다이아민; m- 또는 p-페닐렌다이아민, 다이아미노톨루엔, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 3,3'-다이아미노다이페닐에터, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'- 및 3,3'-다이아미노다이페닐설파이드, 4,4'- 또는 3,3'-다이아미노벤조페논, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 3,3'-다이메톡시-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)설폰, 비스(4-아미노-3-하이드록시페닐)설폰, 4,4'-다이아미노파라터페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]설폰, 비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]설폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 3,3'-다이에틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-하이드로안트라센, 3,3',4,4'-테트라아미노바이페닐, 3,3',4,4'-테트라아미노다이페닐에터, 1,4-다이아미노안트라퀴논, 1,5-다이아미노안트라퀴논, 3,3'-다이하이드록시-4,4'-다이아미노바이페닐, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-다이메틸-3,3'-다이아미노다이페닐설폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 2,4- 및 2,5-다이아미노큐멘, 2,5-다이메틸-p-페닐렌다이아민, 아세토구아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌다이아민, 2,4,6-트라이메틸-m-페닐렌다이아민, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 2,7-다이아미노플루오렌, 2,5-다이아미노피리딘, 1,2-비스(4-아미노페닐)에테인, 다이아미노벤즈아닐라이드, 다이아미노벤조산의 에스터, 1,5-다이아미노나프탈렌, 다이아미노벤조트라이플루오라이드, 1,3-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인, 1,4-비스(4-아미노페닐)옥타플루오로부테인, 1,5-비스(4-아미노페닐)데카플루오로펜테인, 1,7-비스(4-아미노페닐)테트라데카플루오로헵테인, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(2-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-다이메틸페닐]헥사플루오로프로페인, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐]헥사플루오로프로페인, p-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 4,4'-비스(3-아미노-5-트라이플루오로메틸페녹시)다이페닐설폰, 2,2-비스[4-(4-아미노-3-트라이플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노-2,2'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐, 2,2',5,5',6,6'-헥사플루오로톨리딘 및 4,4'-다이아미노쿼터페닐로부터 선택되는 적어도 1종의 다이아민을 들 수 있다.

[0124] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0030~0031에 기재된 다이아민 (DA-1)~(DA-18)도 바람직하다.

[0125] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0032~0034에 기재된 2개 이상의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민도 바람직하게 이용된다.

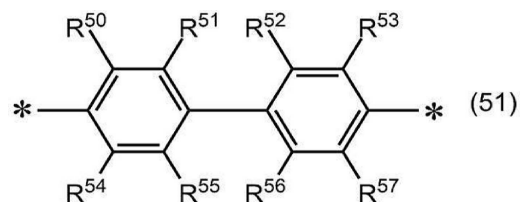
[0126] R^{111} 은, 얻어지는 경화막의 유연성의 관점에서, $-\text{Ar}-\text{L}-\text{Ar}-$ 로 나타나는 것이 바람직하다. 단, Ar은, 각각 독립적으로, 방향족기이고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{NHCO}-$, 혹은, 상기의 2개 이상의 조합으로 이루어지는 기이다. Ar은, 페닐렌기가 바람직하고, L은, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 또는 2의 지방족 탄화 수소기, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 가 바람직하다. 여기서의 지방족 탄화 수소기는, 알킬렌기가 바람직하다.

[0127] 또, R^{111} 은, i선 투과율의 관점에서, 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다.

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

식 (51)

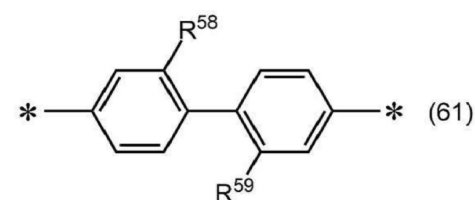
[화학식 7]



식 (51) 중, $R^{50} \sim R^{57}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, $R^{50} \sim R^{57}$ 중 적어도 하나는, 불소 원자, 메틸기 또는 트라이플루오로메틸기이다.

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

[화학식 8]

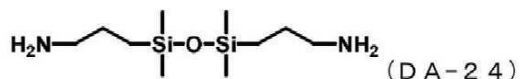
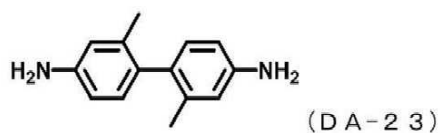
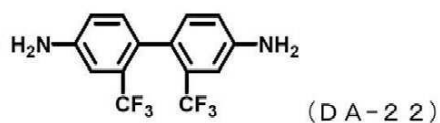
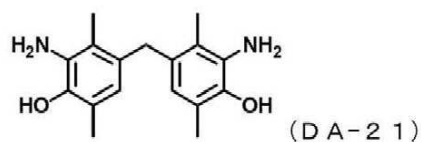
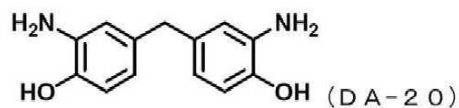


식 (61) 중, R^{58} 및 R^{59} 는, 각각 독립적으로, 불소 원자 또는 트라이플루오로메틸기이다.

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

그 외에 이하의 다이아민도 적합하게 사용할 수 있다.

[0138] [화학식 9]



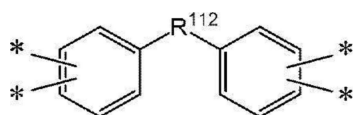
[0139]

[0140] 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.

[0141] 식 (5) 또는 식 (6) 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타낸다.

[0142] 식 (5)

[0143] [화학식 10]

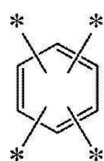


[0144]

[0145] 식 (5) 중, R^{112} 는, 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.

[0146] 식 (6)

[0147] [화학식 11]



[0148]

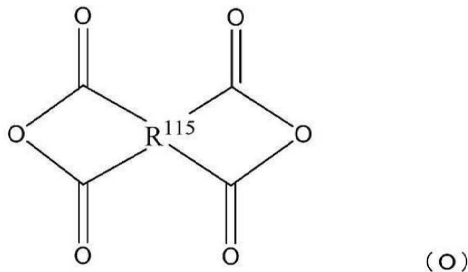
[0149] R^{115} 는, 구체적으로는, 테트라카복실산 이무수물로부터 산무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기

등을 들 수 있다. 테트라카복실산 이무수물은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다.

[0150] 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (O)로 나타나는 것이 바람직하다.

[0151] 식 (O)

[0152] [화학식 12]



[0153]

[0154] 식 (O) 중, R^{115} 는, 4개의 유기기를 나타낸다. R^{115} 의 바람직한 범위는 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0155] 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는, 파이로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설파이드테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설폰테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(2,3-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인 이무수물, 1,3-다이페닐헥사플루오로프로페인-3,3,4,4-테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,6-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카복실산 이무수물, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,8,9,10-페난트렌테트라카복실산 이무수물, 1,1-비스(2,3-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,1-비스(3,4-다이카복시페닐)에테인 이무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카복실산 이무수물, 및, 이들의 탄소수 1~6의 알킬 및 탄소수 1~6의 알콕시 유도체를 들 수 있다.

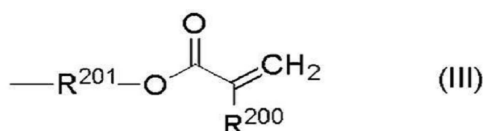
[0156] 또, 국제 공개공보 제2017/038598호의 단락 0038에 기재된 테트라카복실산 이무수물 (DAA-1)~(DAA-5)도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0157] R^{111} 과 R^{115} 중 적어도 일방이 OH기를 갖는 것도 바람직하다. 보다 구체적으로는, R^{111} 로서, 비스아미노페놀 유도체의 잔기를 들 수 있다.

[0158] R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1개의 유기기를 나타내고, R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 중합성기를 포함하는 것이 바람직하며, 양방이 중합성기를 포함하는 것이 보다 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, 메틸올기, 아미노기를 들 수 있다. 폴리이미드 전구체 등이 갖는 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기가 바람직하다.

[0159] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, (메트)알릴기, 하기 식 (III)으로 나타나는 기 등을 들 수 있으며, 하기 식 (III)으로 나타나는 기가 바람직하다.

[0160] [화학식 13]



[0161]

- [0162] 식 (III)에 있어서, R^{200} 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 수소 원자가 바람직하다.
- [0163] 식 (III)에 있어서, R^{201} 은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 또는 폴리알킬렌옥시기를 나타낸다.
- [0164] 적합한 R^{201} 의 예는, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 1,2-뷰테인다이일기, 1,3-뷰테인다이일기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기, 도데카메틸렌기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 폴리알킬렌옥시기를 들 수 있으며, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, 폴리알킬렌옥시기가 보다 바람직하며, 경화 막에 있어서 식 (1) 또는 식 (2)를 만족시키기 쉽게 하는 관점에서는, 폴리알킬렌옥시기가 더 바람직하다.
- [0165] 본 발명에 있어서, 폴리알킬렌옥시기란, 알킬렌옥시기가 2 이상 직접 결합한 기를 말한다. 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 복수의 알킬렌옥시기에 있어서의 알킬렌기는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0166] 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.
- [0167] 상기 알킬렌기의 탄소수(알킬렌기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 탄소수를 포함한다)는, 2 이상인 것이 바람직하고, 2~10인 것이 보다 바람직하며, 2~6인 것이 보다 바람직하며, 2~5인 것이 더 바람직하며, 2~4인 것이 한층 바람직하고, 2 또는 3인 것이 특히 바람직하며, 2인 것이 가장 바람직하다.
- [0168] 또, 상기 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0169] 또, 폴리알킬렌옥시기에 포함되는 알킬렌옥시기의 수(폴리알킬렌옥시기의 반복수)는, 2~20이 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다.
- [0170] 폴리알킬렌옥시기로서는, 용제 용해성 및 내용제성의 관점에서는, 폴리에틸렌옥시기, 폴리프로필렌옥시기, 폴리트라이메틸렌옥시기, 폴리테트라메틸렌옥시기, 또는, 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한 기가 바람직하고, 폴리에틸렌옥시기 또는 폴리프로필렌옥시기가 보다 바람직하며, 폴리에틸렌옥시기가 더 바람직하다. 상기 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한 기에 있어서, 에틸렌옥시기와 프로필렌옥시기는 랜덤으로 배열되어 있어도 되고, 블록을 형성하여 배열되어 있어도 되며, 교호 등의 패턴 형상으로 배열되어 있어도 된다. 이들 기에 있어서의 에틸렌옥시기 등의 반복수의 바람직한 양태는 상술한 바와 같다.
- [0171] R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기이다. 1가의 유기기로서는, 아릴기를 구성하는 탄소 중 1개, 2개 또는 3개에, 바람직하게는 1개에 산성기를 결합하고 있는, 방향족기 및 아랄킬기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 산성기를 갖는 탄소수 6~20의 방향족기, 산성기를 갖는 탄소수 7~25의 아랄킬기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 산성기를 갖는 페닐기 및 산성기를 갖는 벤질기를 들 수 있다. 산성기는, OH기가 바람직하다.
- [0172] R^{113} 또는 R^{114} 가, 수소 원자, 2-하이드록시벤질, 3-하이드록시벤질 및 4-하이드록시벤질인 것도 보다 바람직하다.
- [0173] 유기 용제에 대한 용해도의 관점에서는, R^{113} 또는 R^{114} 는, 1가의 유기기인 것이 바람직하다. 1가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 알킬기, 환상 알킬기, 방향족기를 포함하는 것이 바람직하고, 방향족기로 치환된 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0174] 알킬기의 탄소수는 1~30이 바람직하다. 알킬기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 된다. 직쇄 또는 분기의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 옥타데실기, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 1-에틸펜틸기, 2-에틸헥실기, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시기, 2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에톡시기, 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)에톡시기, 및 2-(2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에톡시)에톡시기를 들 수 있다. 환상의 알킬기는, 단환의 환상의 알킬기여도 되고, 다환의 환상의 알킬기여도 된다. 단환의 환상의 알킬기로서는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 및 사이클로옥틸기를 들 수 있다. 다환의 환상의 알킬기로서는, 예를 들면, 아다만틸기, 노보닐기, 보닐기, 캄펜일기, 데카하이드로나프틸기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 캄포로일기, 다이사

이클로헥실기 및 피넨일기를 들 수 있다. 그중에서도, 고감도화와의 양립의 관점에서, 사이클로헥실기가 가장 바람직하다. 또, 방향족기로 치환된 알킬기로서는, 후술하는 방향족기로 치환된 직쇄 알킬기가 바람직하다.

[0175] 방향족기로서는, 구체적으로는, 치환 또는 무치환의 벤젠환, 나프탈렌환, 펜탈렌환, 인텐환, 아줄렌환, 헵탈렌환, 인다센환, 페틸렌환, 펜타센환, 아세나프텐환, 페난트렌환, 안트라센환, 나프타센환, 크리센환, 트라이페닐렌환, 플루오렌환, 바이페닐환, 피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피리딘환, 피라진환, 피리미딘환, 피리다진환, 인돌리진환, 인돌환, 벤조퓨란환, 벤조싸이오펜환, 아이소벤조퓨란환, 퀴놀리진환, 퀴놀린환, 프탈라진환, 나프티리딘환, 퀴녹살린환, 퀴녹사졸린환, 아이소퀴놀린환, 카바졸환, 페난트리딘환, 아크리딘환, 페난트롤린환, 싸이안트렌환, 크로멘환, 잔텐환, 페녹사싸이인환, 페노싸이아진환 또는 페나진환이다. 벤젠환이 가장 바람직하다.

[0176] 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.

[0177] R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이, 산분해성기 등의 극성 변환기여도 된다. 산분해성기로서는, 산의 작용으로 분해하여, 페놀성 하이드록시기, 카복시기 등의 알칼리 가용성기를 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 아세탈기, 케탈기, 실릴기, 실릴에터기, 제3급 알킬에스터기 등이 바람직하고, 노광 감도의 관점에서는, 아세탈기가 보다 바람직하다.

[0178] 산분해성기의 구체예로서는, tert-부톡시카보닐기, 아이소프로폭시카보닐기, 테트라하이드로피란일기, 테트라하이드로퓨란일기, 에톡시에틸기, 메톡시에틸기, 에톡시메틸기, 트라이메틸실릴기, tert-부톡시카보닐메틸기, 트라이메틸실릴에터기 등을 들 수 있다. 노광 감도의 관점에서는, 에톡시에틸기, 또는, 테트라하이드로피란일기가 바람직하다.

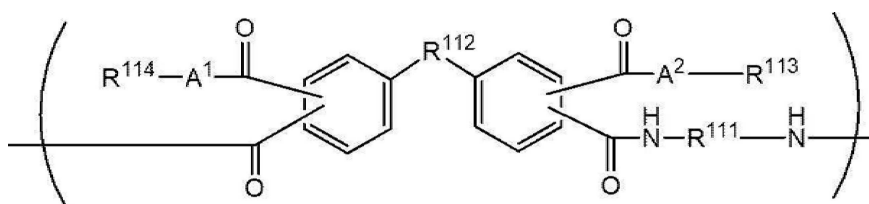
[0179] 또, 폴리이미드 전구체는, 구조 단위 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 전구체 중의 불소 원자 함유량은, 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0180] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리이미드 전구체는, 실록세인 구조를 갖는 지방족기와 공중합되어 있어도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 들 수 있다.

[0181] 식 (2)로 나타나는 반복 단위는, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 전구체 등 중 적어도 1종이, 식 (2-A)로 나타나는 반복 단위를 갖는 전구체인 것이 바람직하다. 이와 같은 구조로 함으로써, 노광 래티튜드의 폭을 보다 확장시키는 것이 가능해진다.

[0182] 식 (2-A)

[0183] [화학식 14]



[0184]

[0185] 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 중합성기인 것이 바람직하다.

[0186] 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 의미이고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0187] R^{112} 는, 식 (5)에 있어서의 R^{112} 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

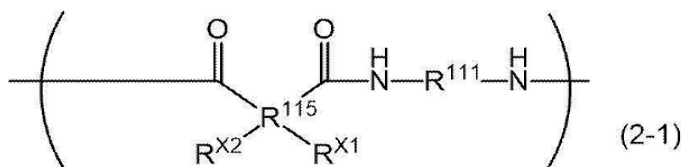
[0188] 폴리이미드 전구체는, 식 (2)로 나타나는 반복 구조 단위를 1종 포함하고 있어도 되지만, 2종 이상 포함하고 있

어도 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 구조 단위를 포함해도 된다는 점은 언급할 필요도 없다.

[0189] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체의 일 실시형태로서, 전체 반복 단위의 50몰% 이상, 나아가서는 70몰% 이상, 특히 90몰% 이상이 식 (2)로 나타나는 반복 단위인 폴리이미드 전구체가 예시된다.

[0190] 또, 폴리이미드 전구체가 식 (1-1)로 나타나는 구조를 갖는 경우, 폴리이미드 전구체는, 하기 식 (2-1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

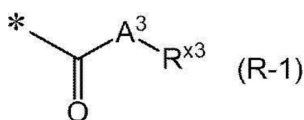
[0191] [화학식 15]



[0192]

[0193] 식 (2-1) 중, R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타내고, R¹¹⁵는, 4가의 유기기를 나타내며, R^{x1} 및 R^{x2}는, 각각 독립적으로, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기 또는 하기 식 (R-1)로 나타나는 기를 나타내고, R^{x1} 및 R^{x2} 중 적어도 일방이, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기를 나타낸다.

[0194] [화학식 16]



[0195]

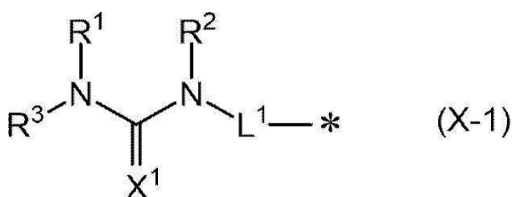
[0196] 식 (R-1) 중, A³은 산소 원자 또는 NH를 나타내고, R^{x3}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내며, *는 R¹¹⁵와의 결합 부위를 나타낸다.

[0197] 식 (2-1) 중, R¹¹¹ 및 R¹¹⁵는 각각, 식 (2) 중의 R¹¹¹ 및 R¹¹⁵와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0198] 식 (2-1) 중, R^{x1} 및 R^{x2} 중 적어도 일방이, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기를 나타낸다.

[0199] 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기는, 하기 식 (X-1)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0200] [화학식 17]



[0201]

[0202] 식 (X-1) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, X¹은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, L¹은 -C(=O)-, 또는, -S(=O)₂-를 나타내며, *는 R¹¹⁵와의 결합 부위를 나타낸다.

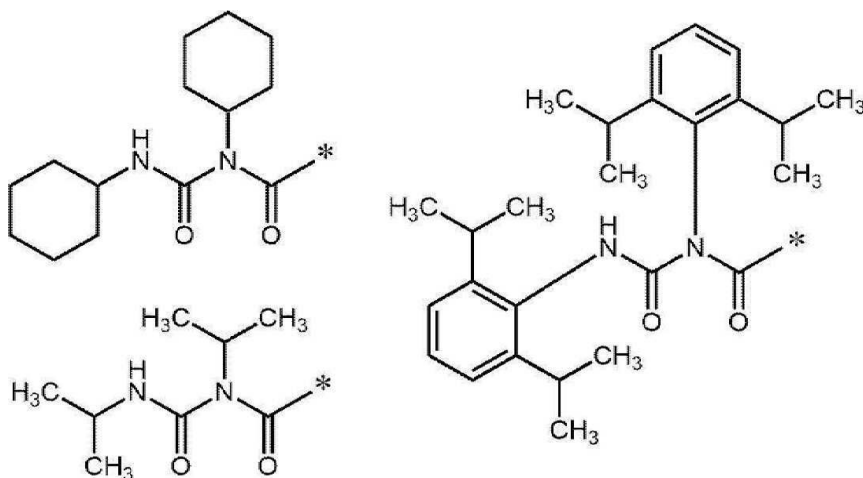
[0203] 식 (X-1) 중, R¹, R², X¹ 및 L¹은 식 (1-1) 중의 R¹, R², X¹ 및 L¹과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0204] 식 (X-1) 중, R³은 식 (1-2) 중의 R²³과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0205] 식 (X-1)로 나타나는 기의 구체예로서는, 하기의 기를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 하기 식

중, *는 R¹¹⁵와의 결합 부위를 나타낸다.

[화학식 18]



식 (2-1) 중, R^{X1} 및 R^{X2} 중 일방이, 식 (R-1)로 나타나는 기여도 된다.

식 (R-1) 중, A³ 및 R^{X3}은 각각, 식 (2) 중의 A² 및 R¹¹³과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

폴리이미드 전구체에 있어서의 식 (2-1)로 나타나는 반복 단위의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 수지 조성물의 전고형분에 대한, 식 (1-1)로 나타나는 구조의 함유 몰양을 상술한 범위로 하는 양으로 하여 적절히 조정하면 된다.

폴리이미드 전구체에 있어서의 식 (X-1)로 나타나는 기의 함유량은, 예를 들면, 0.01~1.0mmol/g인 것이 바람직하고, 0.01~0.85mmol/g인 것이 보다 바람직하다.

폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 18,000~30,000이고, 보다 바람직하게는 20,000~27,000이며, 더 바람직하게는 22,000~25,000이다. 또, 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 7,200~14,000이고, 보다 바람직하게는 8,000~12,000이며, 더 바람직하게는 9,200~11,200이다.

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

본 명세서에 있어서, 분자량의 분산도란, 중량 평균 분자량/수평균 분자량에 의하여 산출된 값이다.

[폴리이미드]

본 발명에 이용되는 폴리이미드는, 알칼리 가용성 폴리이미드여도 되고, 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액에 대하여 가용(可溶)인 폴리이미드여도 된다.

본 명세서에 있어서, 알칼리 가용성 폴리이미드란, 100g의 2.38질량% 테트라메틸암모늄 수용액에 대하여, 23℃에서 0.1g 이상 용해되는 폴리이미드를 말하고, 패턴 형성성의 관점에서는, 0.5g 이상 용해되는 폴리이미드인 것이 바람직하며, 1.0g 이상 용해되는 폴리이미드인 것이 더 바람직하다. 상기 용해질의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 100g 이하인 것이 바람직하다.

또, 폴리이미드는, 얻어지는 경화막의 막강도 및 절연성의 관점에서는, 복수 개의 이미드 구조를 주쇄에 갖는 폴리이미드인 것이 바람직하다.

본 명세서에 있어서, "주쇄"란, 수지를 구성하는 고분자 화합물의 분자 중에서 상대적으로 가장 긴 결합쇄를 말하고, "측쇄"란 그 이외의 결합쇄를 말한다.

-불소 원자-

얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 불소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0222] 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.

[0223] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 불소 원자의 양은, 1~50mol/g인 것이 바람직하고, 5~30mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0224] -규소 원자-

[0225] 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 규소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0226] 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.

[0227] 또, 상기 규소 원자 또는 상기 유기 변성 (폴리)실록세인 구조는 폴리이미드의 측쇄에 포함되어 있어도 되지만, 폴리이미드의 주쇄에 포함되는 것이 바람직하다.

[0228] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 규소 원자의 양은, 0.01~5mol/g인 것이 바람직하고, 0.05~1mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0229] -에틸렌성 불포화 결합-

[0230] 얻어지는 경화막의 막강도의 관점에서는, 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 것이 바람직하다.

[0231] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합을 주쇄 말단에 갖고 있어도 되고, 측쇄에 갖고 있어도 되지만, 측쇄에 갖는 것이 바람직하다.

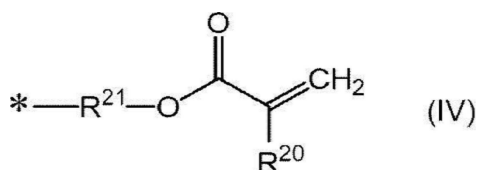
[0232] 상기 에틸렌성 불포화 결합은, 라디칼 중합성을 갖는 것이 바람직하다.

[0233] 에틸렌성 불포화 결합은, 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 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서 포함되는 것이 보다 바람직하다.

[0234] 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.

[0235] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기 등의 방향환에 직접 결합한, 치환되어 있어도 되는 바이닐기를 갖는 기, (메트)아크릴아마이드기, (메트)아크릴로일옥시기, 하기 식 (IV)로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

[0236] [화학식 19]



[0237]

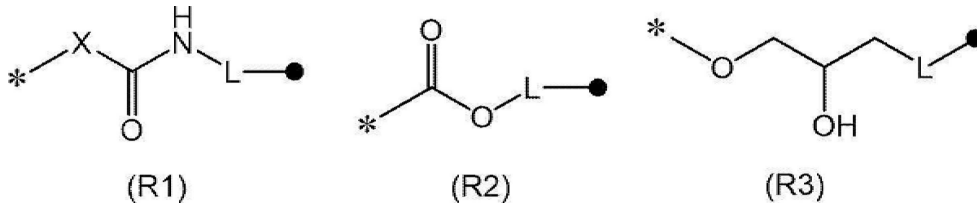
[0238] 식 (IV) 중, R^{20} 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기가 바람직하다.

[0239] 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.

[0240] 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.

[0241] [화학식 20]



[0242]

[0243] 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, $\bullet$ 는 식 (III) 중의 R^{201} 이 결합하는 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0244] 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.

[0245] 식 (R1) 중, X는 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0246] 식 (R1)~(R3) 중, *는 식 (IV) 중의 *와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0247] 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.

[0248] 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.

[0249] 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.

[0250] 폴리알킬렌옥시기로서는, 용제 용해성 및 내용제성의 관점에서는, 폴리에틸렌옥시기, 폴리프로필렌옥시기, 폴리트라이메틸렌옥시기, 폴리테트라메틸렌옥시기, 또는, 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한 기가 바람직하고, 폴리에틸렌옥시기 또는 폴리프로필렌옥시기가 보다 바람직하며, 폴리에틸렌옥시기가 더 바람직하다. 상기 복수의 에틸렌옥시기와 복수의 프로필렌옥시기가 결합한 기에 있어서, 에틸렌옥시기와 프로필렌옥시기는 랜덤으로 배열되어 있어도 되고, 블록을 형성하여 배열되어 있어도 되며, 교호 등의 패턴 형상으로 배열되어 있어도 된다. 이들 기에 있어서의 에틸렌옥시기 등의 반복수의 바람직한 양태는 상술한 바와 같다.

[0251] 식 (IV) 중, *는 다른 구조와의 결합 부위를 나타내고, 폴리이미드의 주쇄와의 결합 부위인 것이 바람직하다.

[0252] 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합의 양은, 0.05~10mol/g인 것이 바람직하고, 0.1~5mol/g인 것이 보다 바람직하다. 또, 제조 적성의 관점에서는, 폴리이미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.0005~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.

[0253] -에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기-

[0254] 폴리이미드는, 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기를 갖고 있어도 된다.

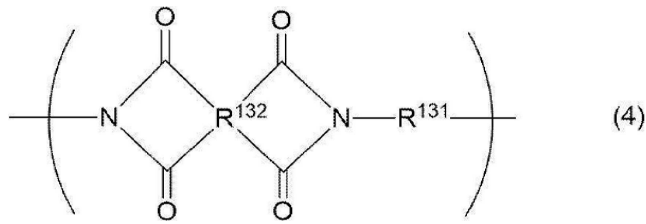
[0255] 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기로서는, 에폭시기, 옥세탄일기 등의 환상 에터기, 메톡시메틸기 등의 알콕시메틸기, 메틸올기 등을 들 수 있다.

[0256] 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기는, 예를 들면, 후술하는 식 (4)로 나타나는 반복 단위에 있어서의 R^{131} 에

포함되는 것이 바람직하다.

- [0257] 폴리아미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기의 양은, 0.05~10mol/g인 것이 바람직하고, 0.1~5mol/g인 것이 보다 바람직하다. 또, 제조 적성의 관점에서는, 폴리아미드의 전체 질량에 대한 에틸렌성 불포화 결합 이외의 가교성기의 양은, 0.0001~0.1mol/g인 것이 바람직하고, 0.001~0.05mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0258] -극성 변환기-
- [0259] 폴리아미드는, 산분해성기 등의 극성 변환기를 갖고 있어도 된다. 폴리아미드에 있어서의 산분해성기는, 상술한 식 (2)에 있어서의 R^{113} 및 R^{114} 에 있어서 설명한 산분해성기와 동일하며, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0260] -산가-
- [0261] 폴리아미드가 알칼리 현상에 제공되는 경우, 현상성을 향상시키는 관점에서는, 폴리아미드의 산가는, 30mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 50mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하며, 70mgKOH/g 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0262] 또, 상기 산가는 500mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 400mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 200mgKOH/g 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0263] 또, 폴리아미드가 유기 용제를 주성분으로 하는 현상액을 이용한 현상(예를 들면, 후술하는 "용제 현상")에 제공되는 경우, 폴리아미드의 산가는, 2~35mgKOH/g가 바람직하고, 3~30mgKOH/g가 보다 바람직하며, 5~20mgKOH/g가 더 바람직하다.
- [0264] 상기 산가는, 공지된 방법에 의하여 측정되고, 예를 들면, JIS K 0070:1992에 기재된 방법에 의하여 측정된다.
- [0265] 또, 폴리아미드에 포함되는 산기로서는, 보존 안정성 및 현상성의 양립의 관점에서, pKa가 0~10인 산기가 바람직하고, 3~8인 산기가 보다 바람직하다.
- [0266] pKa란, 산으로부터 수소 이온이 방출되는 해리 반응을 생각하여, 그 평형 상수 K_a 를 그 음의 상용대수 pKa에 의하여 나타낸 것이다.
- [0267] 이와 같은 산기로서, 폴리아미드는, 카복시기, 및, 페놀성 하이드록시기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 페놀성 하이드록시기를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0268] -페놀성 하이드록시기-
- [0269] 알칼리 현상액에 의한 현상 속도를 적절한 것으로 하는 관점에서는, 폴리아미드는, 페놀성 하이드록시기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0270] 폴리아미드는, 페놀성 하이드록시기를 주쇄 말단에 가져도 되고, 측쇄에 가져도 된다.
- [0271] 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.
- [0272] 폴리아미드의 전체 질량에 대한 페놀성 하이드록시기의 양은, 0.1~30mol/g인 것이 바람직하고, 1~20mol/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0273] 본 발명에서 이용하는 폴리아미드로서는, 이미드환을 갖는 고분자 화합물이면, 특별히 한정은 없지만, 하기 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하며, 식 (4)로 나타나는 반복 단위를 포함하고, 중합성기를 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0274] 식 (4)

[0275] [화학식 21]

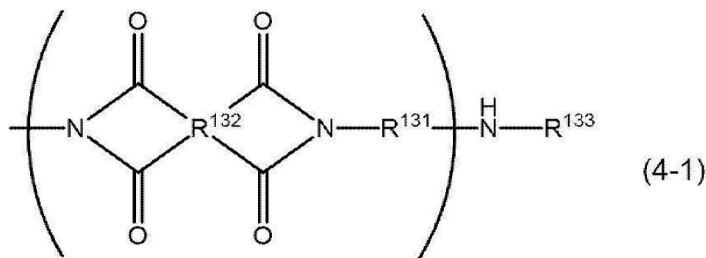


[0276]

[0277] 식 (4) 중, R¹³¹은, 2가의 유기기를 나타내고, R¹³²는, 4가의 유기기를 나타낸다.

[0278] 중합성기를 갖는 경우, 중합성기는, R¹³¹ 및 R¹³² 중 적어도 일방에 위치하고 있어도 되고, 하기 식 (4-1) 또는 식 (4-2)에 나타내는 바와 같이 폴리이미드의 말단에 위치하고 있어도 된다.

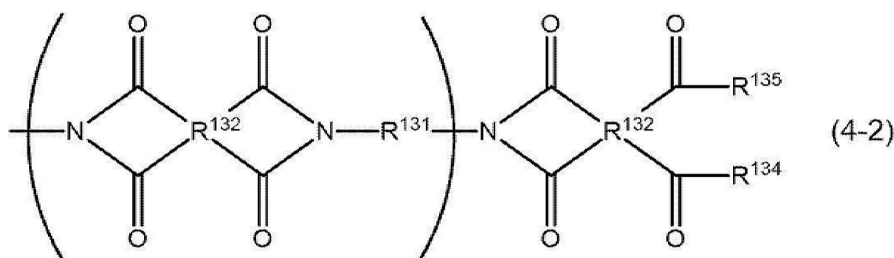
[0279] [화학식 22]



[0280]

[0281] 식 (4-1) 중, R¹³³은 중합성기이고, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0282] [화학식 23]



[0283]

[0284] R¹³⁴ 및 R¹³⁵ 중 적어도 일방은 중합성기이고, 중합성기가 아닌 경우는 유기기이며, 다른 기는 식 (4)와 동일한 의미이다.

[0285] 중합성기는, 상기의 폴리이미드 전구체 등이 갖고 있는 중합성기에서 설명한 중합성기와 동일한 의미이다.

[0286] R¹³¹은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R¹¹¹과 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0287] 또, R¹³¹로서는, 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 R¹¹¹의 예를 들 수 있다.

[0288] R¹³¹은, 적어도 2개의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민 잔기인 것이, 소성 시에 있어서의 휨의 발생을 보다 효과적으로 억제하는 점에서 바람직하다. 보다 바람직하게는, 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 하나 또는 양방을 1분자 중에 합하여 2개 이상 포함하는 다이아민 잔기이며, 더 바람직하게는 방향환을 포함하지 않는 다이아민 잔기이다.

[0289] 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.

[0290] R^{132} 는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 식 (2)에 있어서의 R^{115} 와 동일한 것이 예시되며, 바람직한 범위도 동일하다.

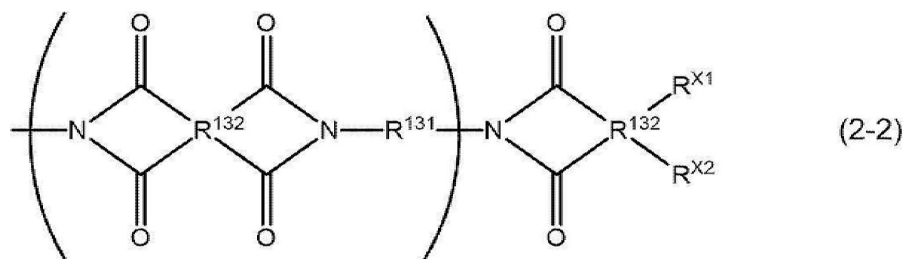
[0291] 예를 들면, R^{115} 로서 예시되는 4가의 유기기의 4개의 결합자가, 상기 식 (4) 중의 4개의 $-C(=O)-$ 의 부분과 결합하여 축합환을 형성한다.

[0292] 또, R^{132} 는, 테트라카복실산 이무수물로부터 산무수물기의 제거 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 폴리이미드 전구체의 식 (2) 중의 R^{115} 의 예를 들 수 있다. 경화막의 강도의 관점에서, R^{132} 는 1~4개의 방향환을 갖는 방향족 다이아민 잔기인 것이 바람직하다.

[0293] 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 있고, R^{132} 로서, 상기의 (DAA-1)~(DAA-5)를 보다 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0294] 폴리이미드가 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 경우, 식 (1-1)로 나타나는 구조는 하기 식 (2-2)에 나타내는 바와 같이 폴리이미드의 말단에 위치하고 있어도 된다.

[0295] [화학식 24]



[0296]

[0297] 식 (2-2) 중, R^{131} 은 2가의 유기기를 나타내고, R^{132} 는 4가의 유기기를 나타내며, R^{X1} 및 R^{X2} 는 각각 독립적으로, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기 또는 유기기를 나타내고, R^{X1} 및 R^{X2} 중 적어도 일방이 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기이다.

[0298] 식 (2-2) 중, R^{131} 및 R^{132} 는 각각, 식 (4) 중의 R^{131} 및 R^{132} 와 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0299] 식 (2-1) 중, R^{X1} 및 R^{X2} 중 적어도 일방이, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기를 나타낸다.

[0300] 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 기는, 상술한 식 (X-1)로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0301] 식 (2-1) 중, R^{X1} 및 R^{X2} 중 일방이, 상술한 식 (R-1)로 나타나는 기여도 된다.

[0302] 또, 폴리이미드가 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 경우, 폴리이미드는 상술한 식 (2-1)로 나타나는 구조를 포함해도 된다.

[0303] 폴리이미드가 식 (2-1)로 나타나는 구조를 포함하는 경우, 식 (2-1)에 있어서의 R^{X1} 및 R^{X2} 중 적어도 일방은, 폐환하여 이미드환을 형성하고 있어도 된다.

[0304] 또, 폴리이미드는, 구조 단위 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 중의 불소 원자의 함유량은 10질량% 이상이 바람직하고, 또, 20질량% 이하가 바람직하다.

[0305] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 폴리이미드는, 실록세인 구조를 갖는 지방족의 기를 공중합해도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 들 수 있다.

- [0306] 또, 조성물의 보존 안정성을 향상시키기 위하여, 폴리이미드는 주쇄 말단을 모노아민, 산무수물, 모노카복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스터 화합물 등의 말단 밀봉제로 밀봉하는 것이 바람직하다. 이들 중, 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하며, 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.
- [0307] -이미드화율(폐환(閉環)율)-
- [0308] 폴리이미드의 이미드화율("폐환율"이라고도 한다)은, 얻어지는 경화막의 막강도, 절연성 등의 관점에서는, 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0309] 상기 이미드화율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100% 이하이면 된다.
- [0310] 상기 이미드화율은, 예를 들면 하기 방법에 의하여 측정된다.
- [0311] 폴리이미드의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 이미드 구조 유래의 흡수 피크인 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P1을 구한다. 다음으로, 그 폴리이미드를 350°C 에서 1시간 열처리한 후, 재차, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하여, 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도 P2를 구한다. 얻어진 피크 강도 P1, P2를 이용하고, 하기 식에 근거하여, 폴리이미드의 이미드화율을 구할 수 있다.
- [0312] 이미드화율(%)=(피크 강도 P1/피크 강도 P2)×100
- [0313] 폴리이미드는, 모두가 1종의 R^{131} 또는 R^{132} 를 포함하는 상기 식 (4)의 반복 구조 단위를 포함하고 있어도 되고, 2개 이상의 상이한 종류의 R^{131} 또는 R^{132} 를 포함하는 상기 식 (4)의 반복 단위를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리이미드는, 상기 식 (4)의 반복 단위 외에, 다른 종류의 반복 구조 단위를 포함하고 있어도 된다.
- [0314] 폴리이미드는, 예를 들면, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물과 다이아민 화합물(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카복실산 이무수물(일부를 산무수물 또는 모노산 클로라이드 화합물 또는 모노 활성 에스터 화합물인 말단 밀봉제로 치환)과 다이아민 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카복실산 이무수물과 알코올에 의하여 다이에스터를 얻고, 그 후 나머지의 다이카복실산을 산 클로라이드화하여, 다이아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용하여, 폴리이미드 전구체를 얻고, 이를, 이미 알려진 이미드화 반응법을 이용하여 완전 이미드화시키는 방법, 또는, 도중에 이미드화 반응을 정지하여, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법, 나아가서는, 완전 이미드화한 폴리머와, 그 폴리이미드 전구체를 블렌딩함으로써, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법을 이용하여 합성할 수 있다.
- [0315] 폴리이미드의 시판품으로서, Durimide(등록 상표) 284(후지필름(주)제), Matrimide5218(HUNTSMAN(주)제)가 예시된다.
- [0316] 폴리이미드의 중량 평균 분자량(Mw)은, 4,000~100,000을 들 수 있으며, 5,000~70,000이 바람직하고, 8,000~50,000이 보다 바람직하며, 10,000~30,000이 더 바람직하다. 중량 평균 분자량을 5,000 이상으로 함으로써, 경화 후의 막의 내절곡성을 향상시킬 수 있다. 기계 특성이 우수한 경화막을 얻기 위하여, 중량 평균 분자량은, 20,000 이상이 특히 바람직하다. 또, 폴리이미드를 2종 이상 함유하는 경우, 적어도 1종의 폴리이미드의 중량 평균 분자량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0317] [폴리이미드 전구체 등의 제조 방법]
- [0318] 폴리이미드 전구체 등은, 다이카복실산 또는 다이카복실산 유도체와 다이아민을 반응시켜 얻어진다. 바람직하게

는, 다이카복실산 또는 다이카복실산 유도체를, 염화 싸이오닐 등의 할로젠화제를 이용하여 할로젠화시킨 후, 다이아민과 반응시켜 얻어진다.

- [0319] 또, 상기 할로젠화제를 이용하지 않고, 비할로젠계 촉매를 이용하여 합성하는 것도 바람직하다. 상기 비할로젠계 촉매로서는, 할로젠 원자를 포함하지 않는 공지의 아마이드화 촉매를 특별히 제한 없이 사용하는 것이 가능하지만, 예를 들면, 보록신 화합물, N-하이드록시 화합물, 3급 아민, 인산 에스터, 아민염, 유레아 화합물 등, 카보다이어미드 화합물을 들 수 있다. 상기 카보다이어미드 화합물로서는, N,N'-다이아이소프로필카보다이어미드, N,N'-다이사이클로헥실카보다이어미드, (2,6-다이아이소프로필페닐)카보다이어미드 등을 들 수 있다.
- [0320] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에서는, 반응 시에, 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0321] 유기 용제로서는, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 피리딘, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터(다이글라임), N-메틸피롤리돈 및 N-에틸피롤리돈이 예시된다.
- [0322] 폴리이미드는, 폴리이미드 전구체를 합성하고 나서, 열 이미드화, 화학 이미드화(예를 들면, 촉매를 작용시키는 것에 의한 환화 반응의 촉진) 등의 방법에 의하여 환화시켜 제조해도 되고, 직접, 폴리이미드를 합성해도 된다.
- [0323] -말단 밀봉제-
- [0324] 폴리이미드 전구체 등의 제조 방법에 있어서, 보존 안정성을 보다 향상시키기 위하여, 산무수물, 모노카복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스터 화합물 등의 말단 밀봉제로, 폴리이미드 전구체 등의 말단을 밀봉하는 것이 바람직하다. 말단 밀봉제로서는, 모노아민을 이용하는 것이 보다 바람직하며, 모노아민의 바람직한 화합물로서는, 아닐린, 2-에타인일아닐린, 3-에타인일아닐린, 4-에타인일아닐린, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠설포산, 3-아미노벤젠설포산, 4-아미노벤젠설포산, 3-아미노-4,6-다이하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노싸이오페놀, 3-아미노싸이오페놀, 4-아미노싸이오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 이용해도 되고, 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입해도 된다.
- [0325] -고체 석출-
- [0326] 폴리이미드 전구체 등의 제조 시에, 고체를 석출하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 구체적으로는, 반응액 중의 폴리이미드 전구체 등을, 물 속에 침전시키고, 테트라하이드로퓨란 등의 폴리이미드 전구체 등이 가용인 용제에 용해시킴으로써, 고체를 석출할 수 있다.
- [0327] 그 후, 폴리이미드 전구체 등을 건조하여, 분말상의 폴리이미드 전구체 등을 얻을 수 있다.
- [0328] -식 (1-1)로 나타나는 구조의 도입-
- [0329] 특정 수지가 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 경우, 상기 특정 수지는, 예를 들면, 하기 (1) 또는 (2)에 기재된 방법에 의하여 합성된다.
- [0330] (1) 상기 폴리이미드 전구체의 제조 방법에 있어서 카보다이어미드 화합물을 비할로젠계 촉매로서 이용하여, 반응 시간, 반응 온도, 카보다이어미드 화합물의 첨가 타이밍을 적절히 조정한다.
- [0331] (2) 상기 폴리이미드 전구체의 제조 방법에 의하여 얻어진 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드와 카보다이어미드 화합물을 용제 중에서 반응시킨다.
- [0332] 이들 방법의 구체예로서는, 후술하는 합성예에 기재된 방법을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0333] [함유량]
- [0334] 본 발명의 조성물에 있어서의 특정 수지의 함유량은, 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 조성물에 있어서의 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 99.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 98질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 97질량% 이하

인 것이 한층 바람직하며, 95질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0335] 본 발명의 수지 조성물은, 특정 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0336] <특정 화합물>

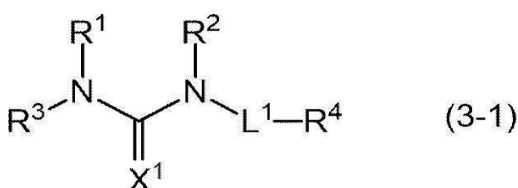
[0337] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 화합물이며, 상기 수지와는 상이한 화합물(특정 화합물)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0338] 특정 화합물은, 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 것 이외에는 특별히 한정되지 않지만, 저분자 화합물인 것이 바람직하다.

[0339] 구체적으로는, 특정 화합물의 분자량은, 75~1,000인 것이 바람직하고, 100~800인 것이 보다 바람직하며, 150~500인 것이 더 바람직하다.

[0340] 특정 화합물은, 하기 식 (3-1)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0341] [화학식 25]



[0342]

[0343] 식 (3-1) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 상기 지방족기 또는 방향족기의 탄소 원자 또는 탄화 수소기는 헤테로 원자로 치환되어 있어도 되며, X^1 은 산소 원자 또는 황 원자를 나타내고, L^1 은 $-\text{C}(=\text{O})-$, 또는, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 를 나타내며, R^3 은 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, R^4 는 1가의 유기기를 나타내며, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다.

[0344] 식 (3-1) 중, R^1 , R^2 , X^1 및 L^1 은 각각, 식 (1-1) 중의 R^1 , R^2 , X^1 및 L^1 과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0345] 식 (3-2) 중, R^3 은 식 (1-2) 중의 R^{23} 과 동일한 의미이며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0346] 식 (3-1) 중, R^4 는 1가의 유기기이며, 탄화 수소기인 것이 바람직하다.

[0347] 상기 탄화 수소기로서는, 지방족 탄화 수소기 또는 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 방향족 탄화 수소기가 보다 바람직하다.

[0348] 상기 지방족 탄화 수소기로서는, 탄소수 1~20의 포화 지방족 탄화 수소기가 바람직하고, 탄소수 3~10의 포화 지방족 탄화 수소기가 보다 바람직하다.

[0349] 상기 방향족 탄화 수소기로서는, 탄소수 6~20의 방향족 탄화 수소기가 바람직하고, 페닐기 또는 나프틸기가 보다 바람직하며, 페닐기가 더 바람직하다.

[0350] R^4 에 있어서의 1가의 유기기는 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로서는, 알킬기, 알킬옥시카보닐기, 아릴옥시카보닐기등을 들 수 있다.

[0351] 이들 중에서도, R^4 로서는, 페닐기, 알킬페닐기, 또는, 알킬옥시카보닐페닐기가 바람직하고, 페닐기, t-부틸페닐기, 또는, 알킬기의 탄소수가 1~4인 알킬옥시카보닐페닐기가 더 바람직하다.

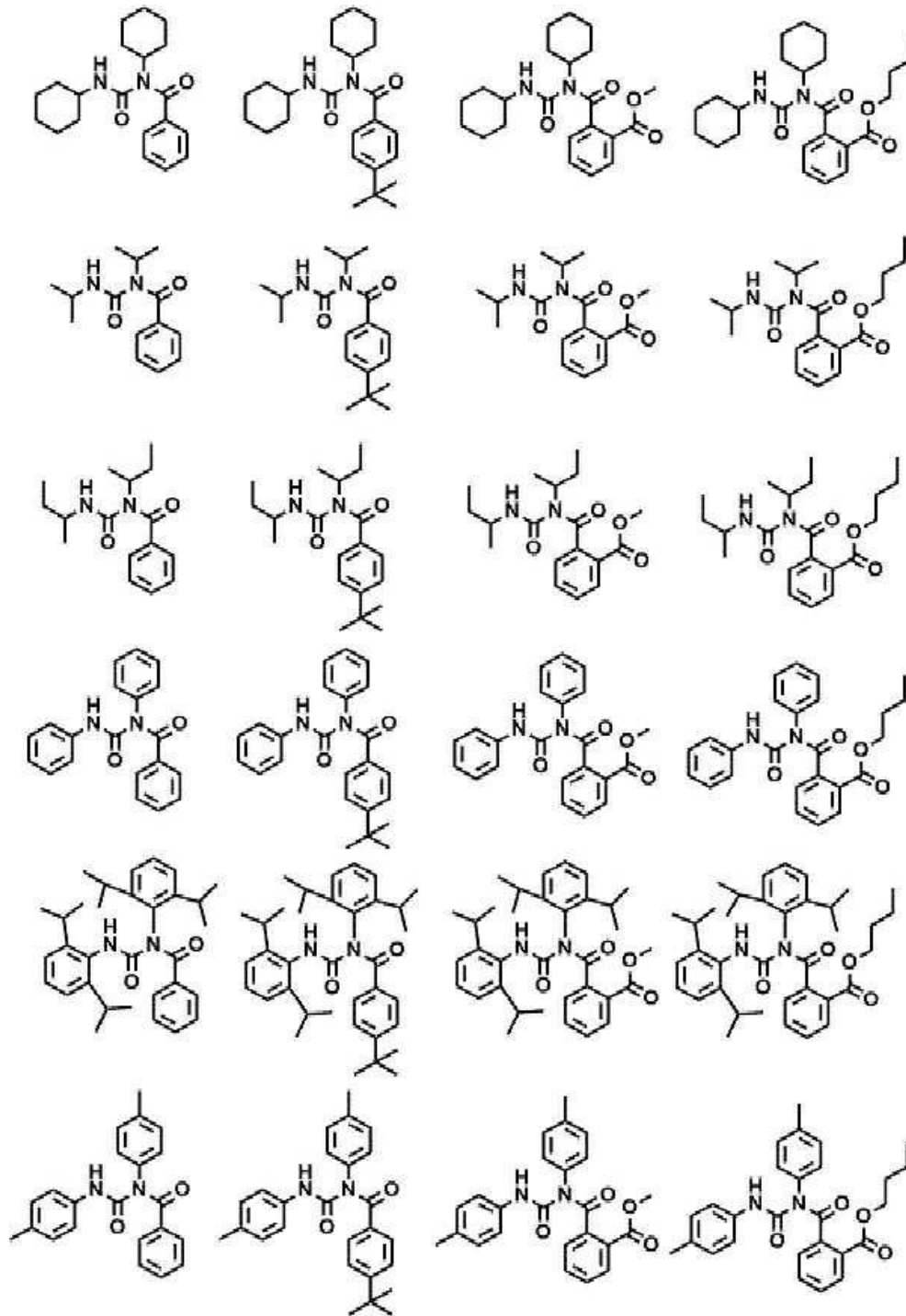
[0352] 식 (3-1) 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 2개가 결합하여 환 구조를 형성해도 된다. 형성되는 환 구조로서는, 하이단토인환, N-아실이미다졸리돈환 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0353] 또, 본 발명에 있어서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 어느 것도 환 구조를 형성하지 않는 양태도 바람직한 양태 중 하나이

다.

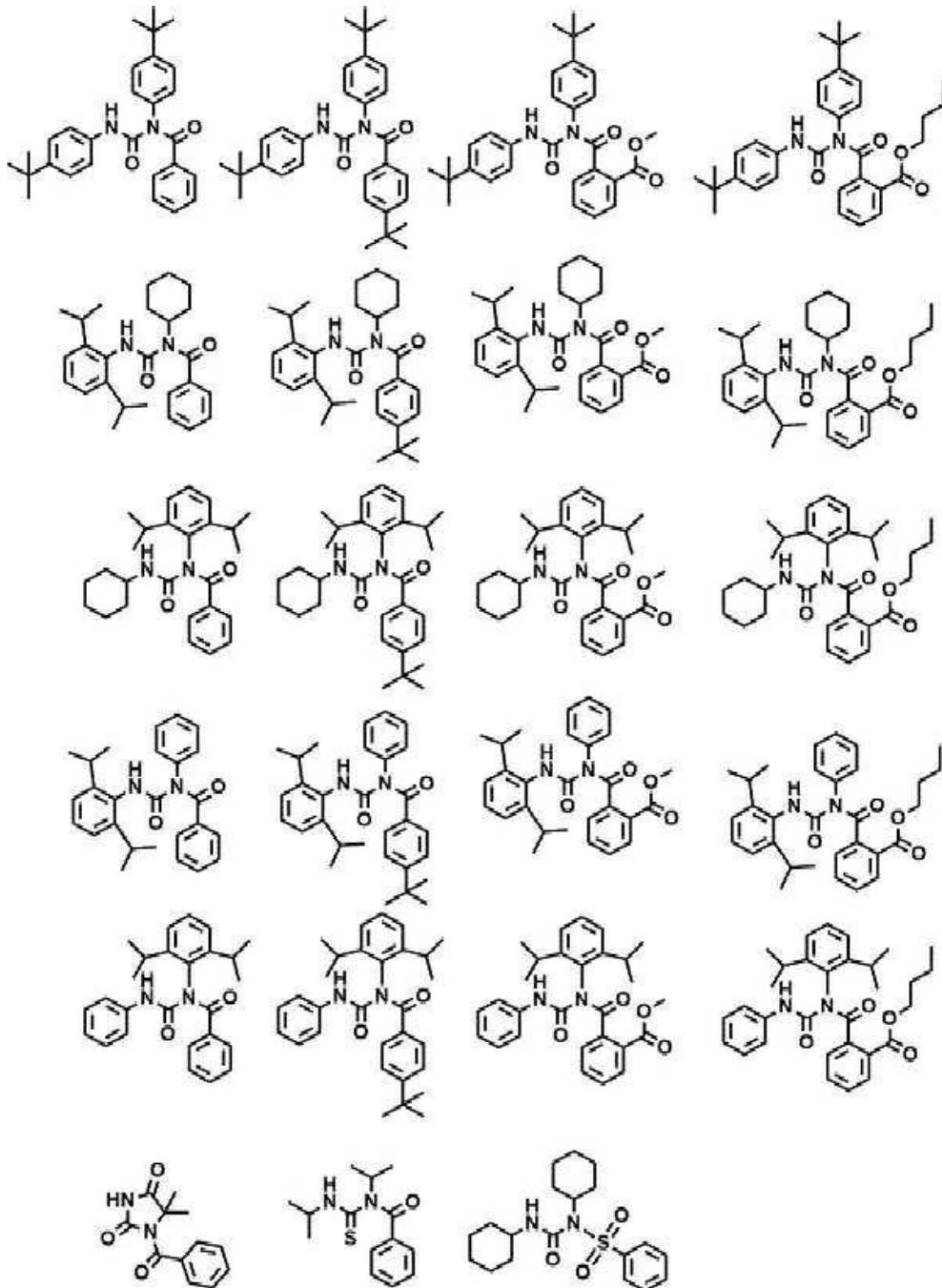
이하에 특정 화합물의 바람직한 양태의 구체예를 들지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[화학식 26]



[0356]

[0357] [화학식 27]



[0358]

[0359] 수지 조성물이 특정 화합물을 함유하는 경우, 그 함유량은 특별히 한정되지 않고, 수지 조성물의 전고형분에 대한, 식 (1-1)로 나타나는 구조의 함유 물량을 상술한 범위로 하는 양으로 하여 적절히 조정하면 된다.

[0360] 또, 수지 조성물이 특정 화합물을 함유하는 경우, 그 함유량은, 예를 들면, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~1.0질량%인 것이 바람직하고, 0.01~0.85질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.015~0.75질량%인 것이 더 바람직하다.

[0361] 특정 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0362] <용제>

[0363] 본 발명의 수지 조성물은, 용제를 함유한다. 용제는, 공지의 용제를 임의로 사용할 수 있다. 용제는 유기 용제가 바람직하다. 유기 용제로서는, 에스테르류, 에테르류, 케톤류, 환식 탄화 수소류, 설폭사이드류, 아마이드류, 유레아류, 알코올류 등의 화합물을 들 수 있다.

- [0364] 에스터류로서, 예를 들면, 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 아이소부틸, 아세트산 헥실, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤, δ -발레로락톤, 알킬옥시아세트산 알킬(예를 들면, 알킬옥시아세트산 메틸, 알킬옥시아세트산 에틸, 알킬옥시아세트산 부틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예를 들면, 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스터류(예를 들면, 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸, 헥산산 에틸, 헵탄산 에틸, 말론산 다이메틸, 말론산 다이에틸 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0365] 에터류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노부틸에터아세테이트, 다이에틸렌글라이콜에틸메틸에터, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0366] 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-메틸사이클로헥산온, 레보글루코센온, 다이하이드로레보글루코센온-3-헵탄온 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0367] 환상 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화 수소류, 리모넨 등의 환식 터펜류를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0368] 설폭사이드류로서, 예를 들면, 다이메틸설폭사이드를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0369] 아마이드류로서, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아이소부틸아마이드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, 3-부톡시-N,N-다이메틸프로피온아마이드, N-폼일모폴린, N-아세틸모폴린 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0370] 유레아류로서, N,N,N',N'-테트라메틸유레아, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리돈 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0371] 알코올류로서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 1-펜탄올, 1-헥산올, 벤질알코올, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에톡시에탄올, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노헥실에터, 트라이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 폴리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 폴리프로필렌글라이콜, 테트라에틸렌글라이콜, 에틸렌글라이콜모노부틸에터, 에틸렌글라이콜모노벤질에터, 에틸렌글라이콜모노페닐에터, 메틸페닐카비놀, n-아밀알코올, 메틸아밀알코올, 및, 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다.
- [0372] 용제는, 도포면 성상의 개량 등의 관점에서, 2종 이상을 혼합하는 형태도 바람직하다.
- [0373] 본 발명에서는, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, 에틸카비톨아세테이트, 부틸카비톨아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌글라이콜메틸에터, 및 프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트로부터 선택되는 1종의 용제, 또는, 2종 이상으로 구성되는 혼합 용제가 바람직하다. 다이메틸설폭사이드와 γ -부티로락톤의 병용이 특히 바람직하다. 또, N-메틸-2-피롤리돈과 락트산 에틸, N-메틸-2-피롤리돈과 락트산 에틸, 다이아세톤알코올과 락트산 에틸, 사이클로펜탄온과 γ -부티로락톤의 조합도 바람직하다.
- [0374] 용제의 함유량은, 도포성의 관점에서, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분 농도가 5~80질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 5~75질량%가 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하며, 10~70질량%가 되는 양으로 하는 것이 더 바람직하고, 40~70질량%가 되는 양으로 하는 것이 한층 바람직하다. 용제 함유량은, 도막의 원하는 두께와 도포 방법에 따라 조절하면 된다.

- [0375] 용제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 용제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0376] <다른 수지>
- [0377] 본 발명의 조성물은, 상술한 특정 수지 이외에, 특정 수지와는 상이한, 다른 수지(이하, 간단히 "다른 수지"라고도 한다.)를 더 포함해도 된다.
- [0378] 다른 수지로서는, 폴리아마이드이미드, 폴리아마이드이미드 전구체, 페놀 수지, 폴리아마이드, 에폭시 수지, 폴리실록세인, 실록세인 구조를 포함하는 수지, 아크릴 수지 등을 들 수 있다.
- [0379] 예를 들면, 아크릴 수지를 더 추가함으로써, 도포성이 우수한 조성물이 얻어지며, 또, 내용제성이 우수한 경화막이 얻어진다.
- [0380] 예를 들면, 후술하는 중합성 화합물 대신에, 또는, 후술하는 중합성 화합물에 더하여, 중량 평균 분자량이 20,000 이하의 중합성기가 높은 아크릴계 수지를 조성물에 첨가함으로써, 조성물의 도포성, 경화막의 내용제성 등을 향상시킬 수 있다.
- [0381] 본 발명의 조성물이 다른 수지를 포함하는 경우, 다른 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 1질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 2질량% 이상인 것이 한층 바람직하며, 5질량% 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 더 한층 바람직하다.
- [0382] 또, 본 발명의 조성물에 있어서의, 다른 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 50질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.
- [0383] 또, 본 발명의 조성물의 바람직한 일 양태로서, 다른 수지의 함유량이 저함유량인 양태로 할 수도 있다. 상기 양태에 있어서, 다른 수지의 함유량은, 조성물의 전고형분에 대하여, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10질량% 이하인 것이 더 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 한층 바람직하며, 1질량% 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 함유량의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0질량% 이상이면 된다.
- [0384] 본 발명의 조성물은, 다른 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0385] <중합 개시제>
- [0386] 본 발명의 수지 조성물은, 중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0387] 중합 개시제로서는, 광중합 개시제가 바람직하다.
- [0388] [광중합 개시제]
- [0389] 본 발명의 수지 조성물은, 광중합 개시제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0390] 광중합 개시제는, 광라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다. 광라디칼 중합 개시제로서는, 특별히 제한은 없고, 공지의 광라디칼 중합 개시제 중에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 자외선 영역으로부터 가시 영역의 광선에 대하여 감광성을 갖는 광라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 또, 광 여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.
- [0391] 광라디칼 중합 개시제는, 약 300~800nm(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.
- [0392] 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, 헥사아릴바이이미다졸, 옥심 유도체 등의 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, 케톡시메터, 아미노아세토페논 화합물, 하이드록시아세토페논, 아조계 화합물, 아자이드 화합물, 메탈로센 화합물, 유기 붕소 화합물, 철 아렌 착체 등을 들 수

있다. 이들의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0165~0182, 국제 공개공보 제 2015/199219호의 단락 0138~0151의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0393] 케톤 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0087에 기재된 화합물이 예시되며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 시판품으로는, 카야큐어-DETX(닛폰 가야쿠(주)제)도 적합하게 이용된다.

[0394] 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 있다.

[0395] 하이드록시아세토페논계 개시제로서는, IRGACURE 184(IRGACURE는 등록 상표), DAROCUR 1173, IRGACURE 500, IRGACURE 2959, IRGACURE 127(상품명: 모두 BASF사제)을 이용할 수 있다.

[0396] 아미노아세토페논계 개시제로서는, 시판품인 IRGACURE 907, IRGACURE 369, 및, IRGACURE 379(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.

[0397] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 파장 광원에 흡수 극대 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있다.

[0398] 아실포스핀계 개시제로서는, 2,4,6-트라이메틸벤조일-다이페닐-포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 또, 시판품인 IRGACURE 819나 IRGACURE TPO(상품명: 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.

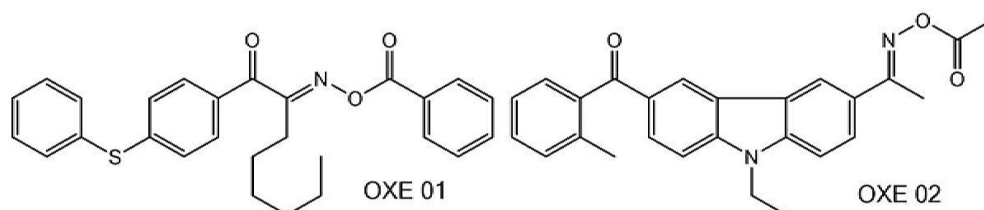
[0399] 메탈로센 화합물로서는, IRGACURE 784(BASF사제) 등이 예시된다.

[0400] 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.

[0401] 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-080068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물을 이용할 수 있다.

[0402] 바람직한 옥심 화합물로서는, 예를 들면, 하기의 구조의 화합물이나, 3-벤조일옥시이미노부탄-2-온, 3-아세톡시이미노부탄-2-온, 3-프로피온일옥시이미노부탄-2-온, 2-아세톡시이미노펜탄-3-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔설폰일옥시)이미노부탄-2-온, 및 2-에톡시카보닐옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물에 있어서는, 특히 광라디칼 중합 개시제로서 옥심 화합물(옥심계의 광중합 개시제)을 이용하는 것이 바람직하다. 옥심계의 광중합 개시제는, 분자 내에 $>C=N-O-C(=O)-$ 의 연결기를 갖는다.

[0403] [화학식 28]

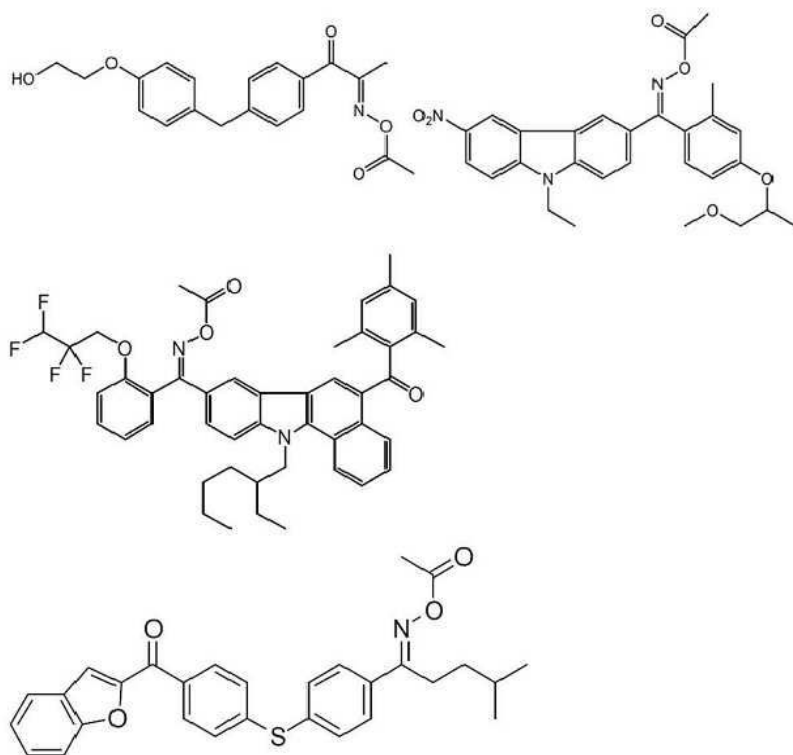


[0404]

[0405] 시판품에서는 IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE OXE 03, IRGACURE OXE 04(이상, BASF사제), 아테카 옵토머 N-1919((주)ADEKA제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광라디칼 중합 개시제 2)도 적합하게 이용된다. 또, TR-PBG-304(창저우 강력 전자 신재료 유한공사제(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)), 아테카 아클즈 NCI-831 및 아테카 아클즈 NCI-930((주)ADEKA제)도 이용할 수 있다. 또, DFI-091(다이토 케믹스(주)제)을 이용할 수 있다.

[0406] 또, 하기 구조의 옥심 화합물을 이용할 수도 있다.

[0407] [화학식 29]



[0408]

[0409] 광중합 개시제로서는, 플루오젠환을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 플루오젠환을 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2014-137466호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 06636081호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0410] 광중합 개시제로서는, 카바졸환의 적어도 1개의 벤젠환이 나프탈렌환으로 된 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2013/083505호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0411] 또, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용하는 것도 가능하다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재되어 있는 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호의 단락 0345에 기재되어 있는 화합물 24, 36~40, 일본 공개특허공보 2013-164471호의 단락 0101에 기재되어 있는 화합물 (C-3) 등을 들 수 있다.

[0412] 가장 바람직한 옥심 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2007-269779호에 나타나는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 공개특허공보 2009-191061호에 나타나는 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물 등을 들 수 있다.

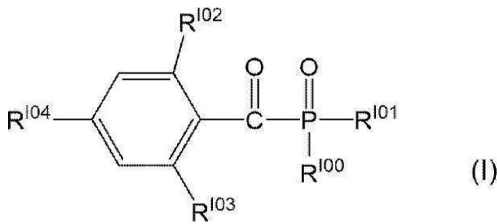
[0413] 광라디칼 중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물, α-하이드록시케톤 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 사이클로펜타다이엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 할로메틸옥사다리아졸 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.

[0414] 더 바람직한 광라디칼 중합 개시제는, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 한층 바람직하고, 메탈로센 화합물 또는 옥심 화합물을 이용하는 것이 보다 한층 바람직하며, 옥심 화합물이 더 한층 바람직하다.

[0415] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-다이아미노벤조페논(미힐러 케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-다이아미노벤조페논, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸

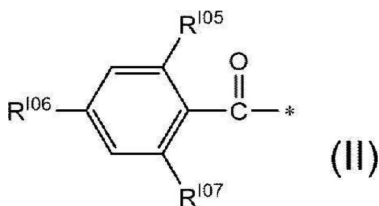
싸이오)페닐]-2-모폴리노-프로판온-1 등의 방향족 케톤, 알킬안트라퀴논 등의 방향환과 축환된 퀴논류, 벤조인 알킬에터 등의 벤조인에터 화합물, 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물, 벤질다이메틸케탈 등의 벤질 유도체 등을 이용할 수도 있다. 또, 하기 식 (I)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.

[화학식 30]



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, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 할로젠 원자, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 탄소수 2~12의 알켄일기, 1개 이상의 산소 원자에 의하여 중단된 탄소수 2~18의 알킬기 및 탄소수 1~4의 알킬기 중 적어도 하나로 치환된 페닐기, 또는 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.

[화학식 31]



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

또, 광라디칼 중합 개시제는, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

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, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[열중합 개시제]

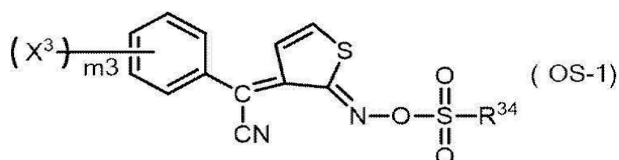
본 발명의 수지 조성물은, 중합 개시제로서 열중합 개시제를 포함해도 되고, 특히 열라디칼 중합 개시제를 포함해도 된다. 열라디칼 중합 개시제는, 열의 에너지에 의하여 라디칼을 발생시켜, 중합성을 갖는 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다. 열라디칼 중합 개시제를 첨가함으로써, 후술하는 가열 공정에 있어서, 특정 수지 및 중합성 화합물의 중합 반응을 진행시킬 수도 있기 때문에, 내약품성을 보다 향상시킬 수 있다.

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

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 5~15질량%이다. 열중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 열중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[광산발생제]

- [0429] 또, 본 발명의 조성물은, 광산발생제를 포함해도 된다.
- [0430] 광산발생제를 함유함으로써, 예를 들면, 조성물층의 노광부에 산이 발생하여, 상기 노광부의 현상액(예를 들면, 알칼리 수용액)에 대한 용해성이 증대하고, 노광부가 현상액에 의하여 제거되는 포지티브형의 패턴을 얻을 수 있다.
- [0431] 또, 조성물이, 광산발생제와, 후술하는 라디칼 중합성 화합물 이외의 중합성 화합물을 함유함으로써, 예를 들면, 노광부에 발생한 산에 의하여 상기 중합성 화합물의 가교 반응이 촉진되어, 노광부가 비노광부보다 현상액에 의하여 제거되기 어려워지는 양태로 할 수도 있다. 이와 같은 양태에 의하면, 네거티브형의 패턴을 얻을 수 있다.
- [0432] 광산발생제로서는, 노광에 의하여 산을 발생시키는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 퀴논다이아자이드 화합물, 다이아조늄염, 포스포늄염, 설포늄염, 아이오도늄염 등의 오늄염 화합물, 이미드설포네이트, 옥심설포네이트, 다이아조다이설포, 다이설포, o-나이트로벤질설포네이트 등의 설포네이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0433] 퀴논다이아자이드 화합물로서는, 폴리하이드록시 화합물에 퀴논다이아자이드의 설포산이 에스터로 결합한 것, 폴리아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설포산이 설포아마이드로 결합한 것, 폴리하이드록시폴리아미노 화합물에 퀴논다이아자이드의 설포산이 에스터 결합 및 설포아마이드 결합 중 적어도 일방에 의하여 결합한 것 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 예를 들면, 이들 폴리하이드록시 화합물이나 폴리아미노 화합물의 관능기 전체의 50몰% 이상이 퀴논다이아자이드로 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0434] 본 발명에 있어서, 퀴논다이아자이드는 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐기, 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐기 모두 바람직하게 이용된다. 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물은 수은등의 i선 영역에 흡수를 갖고 있으며, i선 노광에 적합하다. 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물은 수은등의 g선 영역까지 흡수가 뻗어 있으며, g선 노광에 적합하다. 본 발명에 있어서는, 노광하는 파장에 따라 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물, 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물을 선택하는 것이 바람직하다. 또, 동일 분자 중에 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐기, 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐기를 갖는 나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물을 함유해도 되고, 4-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물과 5-나프토퀴논다이아자이드설포닐에스터 화합물을 함유해도 된다.
- [0435] 상기 나프토퀴논다이아자이드 화합물은, 페놀성 하이드록시기를 갖는 화합물과, 퀴논다이아자이드 설포산 화합물의 에스터화 반응에 의하여 합성 가능하고, 공지의 방법에 의하여 합성할 수 있다. 이들 나프토퀴논다이아자이드 화합물을 사용함으로써 해상도, 감도, 잔막물이 보다 향상된다.
- [0436] 상기 나프토퀴논다이아자이드 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-나프토퀴논-2-다이아자이드-5-설포산 또는 1,2-나프토퀴논-2-다이아자이드-4-설포산, 이들 화합물의 염 또는 에스터 화합물 등을 들 수 있다.
- [0437] 오늄염 화합물, 또는, 설포네이트 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2008-013646호의 단락 0064-0122에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0438] 광산발생제는, 옥심설포네이트기를 포함하는 화합물(이하, 간단히 "옥심설포네이트 화합물"이라고도 한다)인 것도 바람직하다.
- [0439] 옥심설포네이트 화합물은, 옥심설포네이트기를 갖고 있으면 특별히 제한은 없지만, 하기 식 (OS-1), 후술하는 식 (OS-103), 식 (OS-104), 또는, 식 (OS-105)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물인 것이 바람직하다.
- [0440] [화학식 32]



- [0441]
- [0442] 식 (OS-1) 중, X^3 은, 알킬기, 알콕실기, 또는, 할로젠 원자를 나타낸다. X^3 이 복수 존재하는 경우는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 상기 X^3 에 있어서의 알킬기 및 알콕실기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 X^3 에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~4의, 직쇄상 또는 분기상 알킬기가 바람직하다. 상기 X^3 에 있어서의 알콕실기

로서는, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분기상 알콕실기가 바람직하다. 상기 X^3 에 있어서의 할로젠 원자로서는, 염소 원자 또는 불소 원자가 바람직하다.

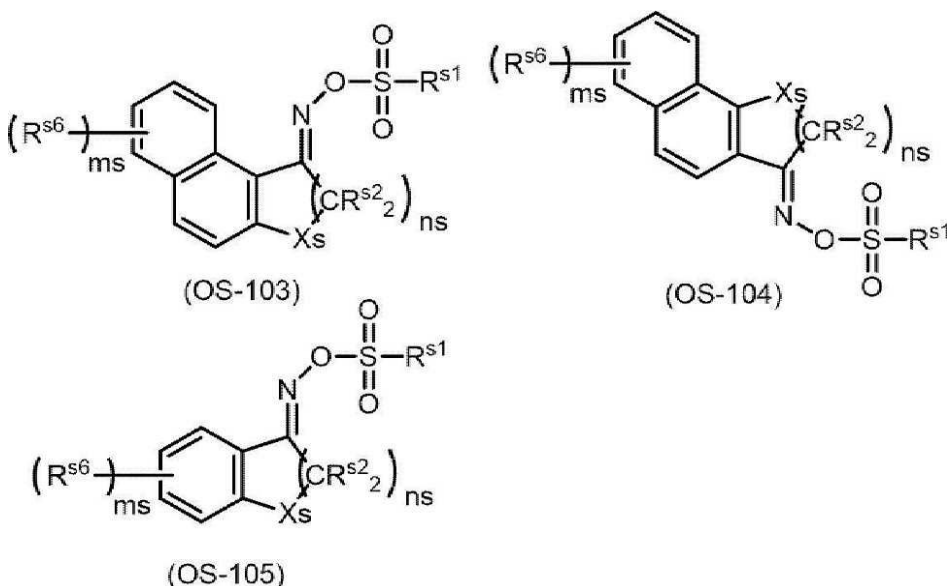
[0443] 식 (OS-1) 중, m_3 은, 0~3의 정수를 나타내며, 0 또는 1이 바람직하다. m_3 이 2 또는 3일 때, 복수의 X^3 은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0444] 식 (OS-1) 중, R^{34} 는, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕실기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알콕실기, W로 치환되어도 되는 페닐기, W로 치환되어 있어도 되는 나프틸기 또는 W로 치환되어 있어도 되는 안트라닐기인 것이 바람직하다. W는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕실기, 탄소수 1~5의 할로젠화 알킬기 또는 탄소수 1~5의 할로젠화 알콕실기, 탄소수 6~20의 아릴기, 탄소수 6~20의 할로젠화 아릴기를 나타낸다.

[0445] 식 (OS-1) 중, m_3 이 3이고, X^3 이 메틸기이며, X^3 의 치환 위치가 오쏘위이며, R^{34} 가 탄소수 1~10의 직쇄상 알킬기, 7,7-다이메틸-2-옥소노보닐메틸기, 또는, p-톨릴기인 화합물이 특히 바람직하다.

[0446] 식 (OS-1)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0064~0068, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0158~0167에 기재된 이하의 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 포함된다.

[0447] [화학식 33]



[0448]

[0449] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s1} 은 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 복수 존재하는 경우가 있는 R^{s2} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자를 나타내며, 복수 존재하는 경우가 있는 R^{s6} 은 각각 독립적으로, 할로젠 원자, 알킬기, 알킬옥시기, 설포산기, 아미노설포닐기 또는 알콕시설포닐기를 나타내고, X_s 는 0 또는 S를 나타내며, ns 는 1 또는 2를 나타내고, ms 는 0~6의 정수를 나타낸다.

[0450] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s1} 로 나타나는 알킬기(탄소수 1~30이 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~30이 바람직하다) 또는 헤테로아릴기(탄소수 4~30이 바람직하다)는, 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0451] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s2} 는, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하다) 또는 아릴기(탄소수 6~30이 바람직하다)인 것이 바람직하고, 수소 원자 또는 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 화합물 중에 2 이상 존재하는 경우가 있는 R^{s2} 중, 1개 또는 2개가 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자인 것이 바람직하고, 1개가 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자인 것이 보다 바람직하며, 1개가 알킬기이고, 또한 나머지가 수소 원자인 것이 특히 바람직하다. R^{s2} 로 나타나는 알킬기 또는 아릴기는, 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0452] 식 (OS-103), 식 (OS-104), 또는, 식 (OS-105) 중, X_s 는 0 또는 S를 나타내며, 0인 것이 바람직하다. 상기 식

(OS-103)~(OS-105)에 있어서, Xs를 환원으로서 포함하는 환은, 5원환 또는 6원환이다.

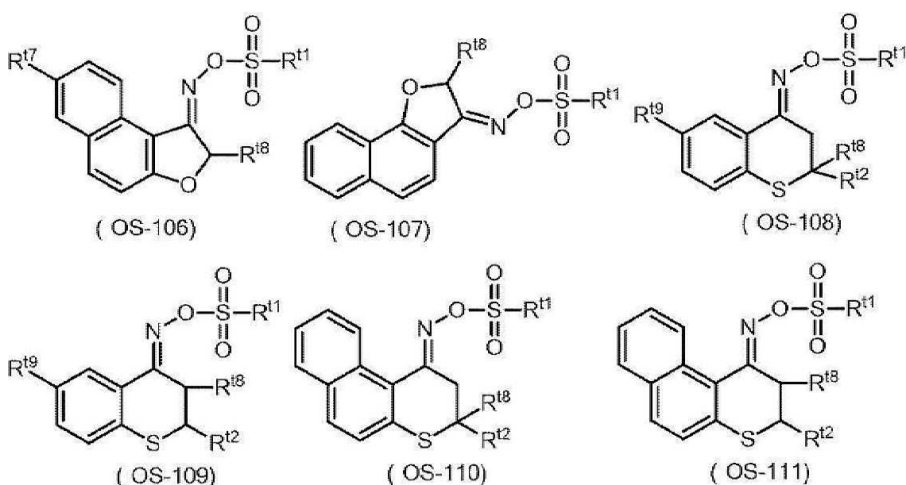
[0453] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, ns는 1 또는 2를 나타내며, Xs가 0인 경우, ns는 1인 것이 바람직하고, 또, Xs가 S인 경우, ns는 2인 것이 바람직하다.

[0454] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, R^{s6}으로 나타나는 알킬기(탄소수 1~30이 바람직하다) 및 알킬옥시기(탄소수 1~30이 바람직하다)는, 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0455] 식 (OS-103)~식 (OS-105) 중, ms는 0~6의 정수를 나타내며, 0~2의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1인 것이 보다 바람직하며, 0인 것이 특히 바람직하다.

[0456] 또, 상기 식 (OS-103)으로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-106), 식 (OS-110) 또는 식 (OS-111)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하며, 상기 식 (OS-104)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-107)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하며, 상기 식 (OS-105)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (OS-108) 또는 식 (OS-109)로 나타나는 화합물인 것이 특히 바람직하다.

[0457] [화학식 34]



[0458] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t1}은 알킬기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, R^{t7}은, 수소 원자 또는 브로민 원자를 나타내며, R^{t8}은 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 메톡시메틸기, 페닐기 또는 클로로페닐기를 나타내고, R^{t9}는 수소 원자, 할로젠 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타내며, R^{t2}는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0460] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t7}은, 수소 원자 또는 브로민 원자를 나타내며, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0461] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t8}은, 수소 원자, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자, 클로로메틸기, 브로모메틸기, 브로모에틸기, 메톡시메틸기, 페닐기 또는 클로로페닐기를 나타내며, 탄소수 1~8의 알킬기, 할로젠 원자 또는 페닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~8의 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 더 바람직하고, 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0462] 식 (OS-106)~식 (OS-111) 중, R^{t9}는, 수소 원자, 할로젠 원자, 메틸기 또는 메톡시기를 나타내며, 수소 원자인 것이 바람직하다.

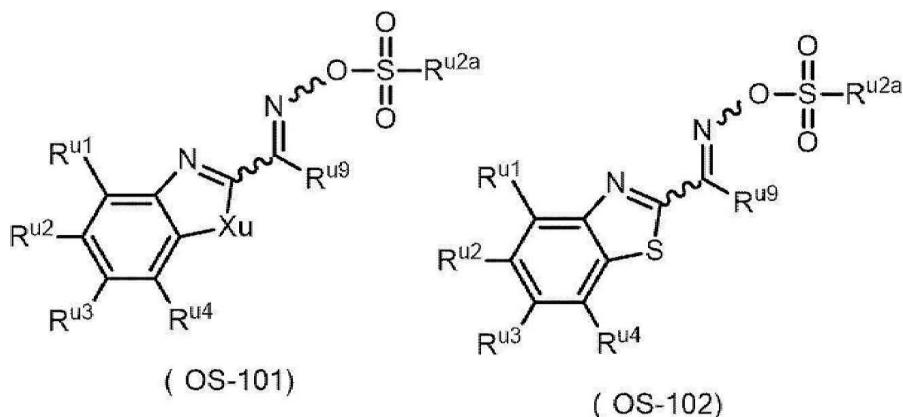
[0463] R^{t2}는, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0464] 또, 상기 옥심설포네이트 화합물에 있어서, 옥심의 입체 구조(E, Z)에 대해서는, 어느 일방이어도 되고, 혼합물이어도 된다.

[0465] 상기 식 (OS-103)~식 (OS-105)로 나타나는 옥심설포네이트 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0088~0095, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0168~0194에 기재된 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 포함된다.

[0466] 옥심설포네이트기를 적어도 1개를 포함하는 옥심설포네이트 화합물의 적합한 다른 양태로서는, 하기 식 (OS-101), 식 (OS-102)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0467] [화학식 35]



[0468]

[0469] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, R^{u9} 는, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기, 알콕실기, 알콕시카보닐기, 아실기, 카바모일기, 설펜아미드기, 설포기, 사이아노기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다. R^{u9} 가 사이아노기 또는 아릴기인 양태가 보다 바람직하며, R^{u9} 가 사이아노기, 페닐기 또는 나프틸기인 양태가 더 바람직하다.

[0470] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, R^{u2a} 는, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0471] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, Xu는, -O-, -S-, -NH-, $-NR^{u5}-$, $-CH_2-$, $-CR^{u6}H-$ 또는 $CR^{u6}R^{u7}-$ 을 나타내며, $R^{u5} \sim R^{u7}$ 은 각각 독립적으로, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0472] 식 (OS-101) 또는 식 (OS-102) 중, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알콕실기, 아미노기, 알콕시카보닐기, 알킬카보닐기, 아릴카보닐기, 아마이드기, 설포기, 사이아노기 또는 아릴기를 나타낸다. $R^{u1} \sim R^{u4}$ 중 2개가 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. 이때, 환이 축환하여 벤젠환과 함께 축합환을 형성하고 있어도 된다. $R^{u1} \sim R^{u4}$ 로서는, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알킬기가 바람직하고, 또, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 중 적어도 2개가 서로 결합하여 아릴기를 형성하는 양태도 바람직하다. 그중에서도, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 가 모두 수소 원자인 양태가 바람직하다. 상기한 치환기는, 모두, 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

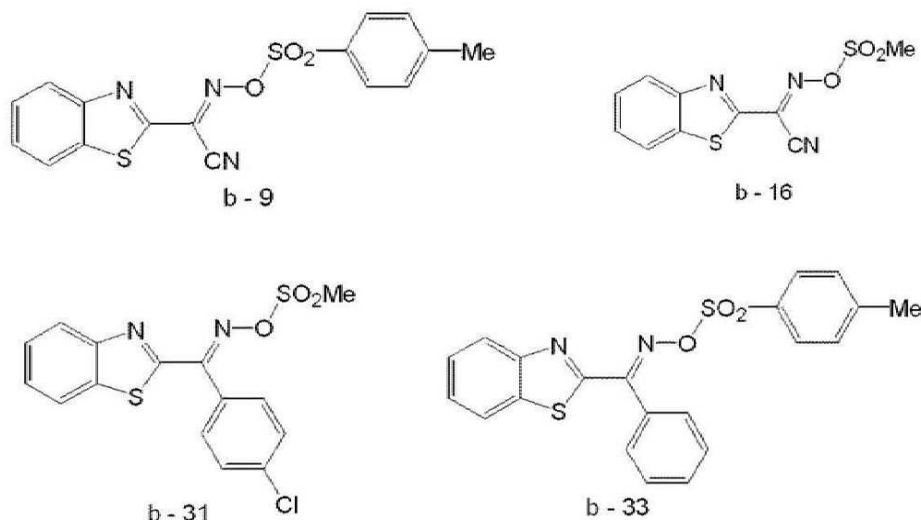
[0473] 상기 식 (OS-101)로 나타나는 화합물은, 식 (OS-102)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0474] 또, 상기 옥심설포네이트 화합물에 있어서, 옥심이나 벤조싸이아졸환의 입체 구조(E, Z 등)에 대해서는 각각, 어느 일방이어도 되고, 혼합물이어도 된다.

[0475] 식 (OS-101)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2011-209692호의 단락 번호 0102~0106, 일본 공개특허공보 2015-194674호의 단락 번호 0195~0207에 기재된 화합물이 예시되며, 이들 내용은 본 명세서에 포함된다.

[0476] 상기 화합물 중에서도, b-9, b-16, b-31, b-33이 바람직하다.

[0477] [화학식 36]

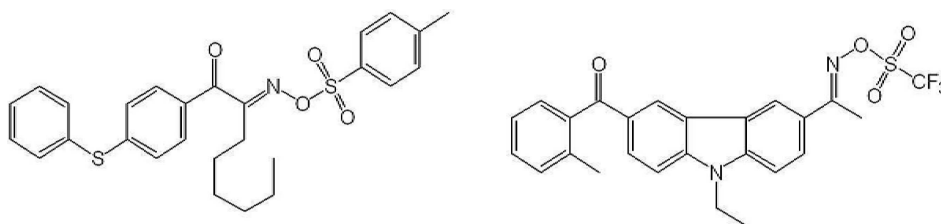


[0478]

[0479] 그 외, 광산발생제로서는 시판품을 사용해도 된다. 시판품으로서는, WPAG-145, WPAG-149, WPAG-170, WPAG-199, WPAG-336, WPAG-367, WPAG-370, WPAG-443, WPAG-469, WPAG-638, WPAG-699(모두 후지필름 와코 준야쿠(주)제), Omnicat 250, Omnicat 270(모두 IGM Resins B. V.사제), Irgacure 250, Irgacure 270, Irgacure 290(모두 BASF사제), MBZ-101(미도리 가가쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0480] 또, 하기 구조식으로 나타나는 화합물도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0481] [화학식 37]



[0482]

[0483] 광산발생제로서는, 유기 할로젠화 화합물도 적용할 수 있다. 유기 할로젠화 화합물로서는, 구체적으로는, 와카 바야시 등 "Bull Chem. Soc Japan" 42, 2924(1969), 미국 특허공보 제3,905,815호, 일본 공고특허공보 소46-4605호, 일본 공개특허공보 소48-36281호, 일본 공개특허공보 소55-32070호, 일본 공개특허공보 소60-239736호, 일본 공개특허공보 소61-169835호, 일본 공개특허공보 소61-169837호, 일본 공개특허공보 소62-58241호, 일본 공개특허공보 소62-212401호, 일본 공개특허공보 소63-70243호, 일본 공개특허공보 소63-298339호, M. P. Hutt "Jurnal of Heterocyclic Chemistry" 1(No3), (1970) 등에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 특히, 트라이할로메틸기가 치환한 옥사졸 화합물: S-트라이아진 화합물을 들 수 있다.

[0484] 보다 적합하게는, 적어도 하나의 모노, 다이, 또는 트라이할로젠 치환 메틸기가 s-트라이아진환에 결합한 s-트라이아진 유도체, 구체적으로는, 예를 들면, 2,4,6-트리스(모노클로로메틸)-s-트라이아진, 2,4,6-트리스(다이클로로메틸)-s-트라이아진, 2,4,6-트리스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-메틸-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-n-프로필-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(α , α , β -트라이클로로에틸)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-페닐-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-메톡시페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(3,4-에폭시페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-클로로페닐)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-[1-(p-메톡시페닐)-2,4-뷰타다이엔일]-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-스타이릴-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-메톡시스타이릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-i-프로필 옥시스타이릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(p-톨릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-(4-나프톡시나프틸)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-페닐싸이오-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2-벤질싸이오-4,6-비스(트라이클로로메틸)-s-트라이아진, 2,4,6-트리스(다이브로모메틸)-s-트라이아진,

아진, 2,4,6-트리스(트라이브로모메틸)-s-트라이아진, 2-메틸-4,6-비스(트라이브로모메틸)-s-트라이아진, 2-메톡시-4,6-비스(트라이브로모메틸)-s-트라이아진 등을 들 수 있다.

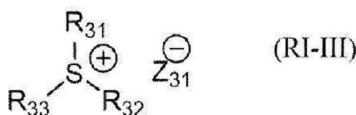
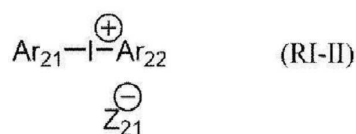
[0485] 광산발생제로서는, 유기 붕산염 화합물도 적용할 수 있다. 유기 붕산염 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 소62-143044호, 일본 공개특허공보 소62-150242호, 일본 공개특허공보 평9-188685호, 일본 공개특허공보 평9-188686호, 일본 공개특허공보 평9-188710호, 일본 공개특허공보 2000-131837, 일본 공개특허공보 2002-107916, 일본 특허공보 제2764769호, 일본 특허출원 2000-310808호, 등의 각 공보, 및, Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago" 등에 기재되는 유기 붕산염, 일본 공개특허공보 평6-157623호, 일본 공개특허공보 평6-175564호, 일본 공개특허공보 평6-175561호에 기재된 유기 붕소 설포늄 착체 혹은 유기 붕소 옥소 설포늄 착체, 일본 공개특허공보 평6-175554호, 일본 공개특허공보 평6-175553호에 기재된 유기 붕소 아이오도늄 착체, 일본 공개특허공보 평9-188710호에 기재된 유기 붕소 포스포늄 착체, 일본 공개특허공보 평6-348011호, 일본 공개특허공보 평7-128785호, 일본 공개특허공보 평7-140589호, 일본 공개특허공보 평7-306527호, 일본 공개특허공보 평7-292014호 등의 유기 붕소 천이 금속 배위 착체 등을 구체예로서 들 수 있다.

[0486] 광산발생제로서는, 다이설포늄 화합물도 적용할 수 있다. 다이설포늄 화합물로서는, 일본 공개특허공보 소61-166544호, 일본 특허출원 2001-132318 공보 등에 기재되어 있는 화합물 및 다이아조다이설포늄 화합물을 들 수 있다.

[0487] 상기 오염염 화합물로서는, 예를 들면, S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974), T. S. Bal et al, Polymer, 21,423(1980)에 기재된 다이아조늄염, 미국 특허공보 제4,069,055호, 일본 공개특허공보 평4-365049호 등에 기재된 암모늄염, 미국 특허공보 제4,069,055호, 동 4,069,056호의 각 명세서에 기재된 포스포늄염, 유럽 특허공보 제104,143호, 미국 특허공보 제339,049호, 동 제410,201호의 각 명세서, 일본 공개특허공보 평2-150848호, 일본 공개특허공보 평2-296514호에 기재된 아이오도늄염, 유럽 특허공보 제370,693호, 동 390,214호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 미국 특허공보 제4,933,377호, 동 161,811호, 동 410,201호, 동 339,049호, 동 4,760,013호, 동 4,734,444호, 동 2,833,827호, 독일 특허공보 제2,904,626호, 동 3,604,580호, 동 3,604,581호의 각 명세서에 기재된 설포늄염, J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)에 기재된 셀레노늄염, C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)에 기재된 아르소늄염, 피리디늄염 등의 오염염 등을 들 수 있다.

[0488] 오염염으로서, 하기 일반식 (RI-I)~(RI-III)으로 나타나는 오염염을 들 수 있다.

[0489] [화학식 38]



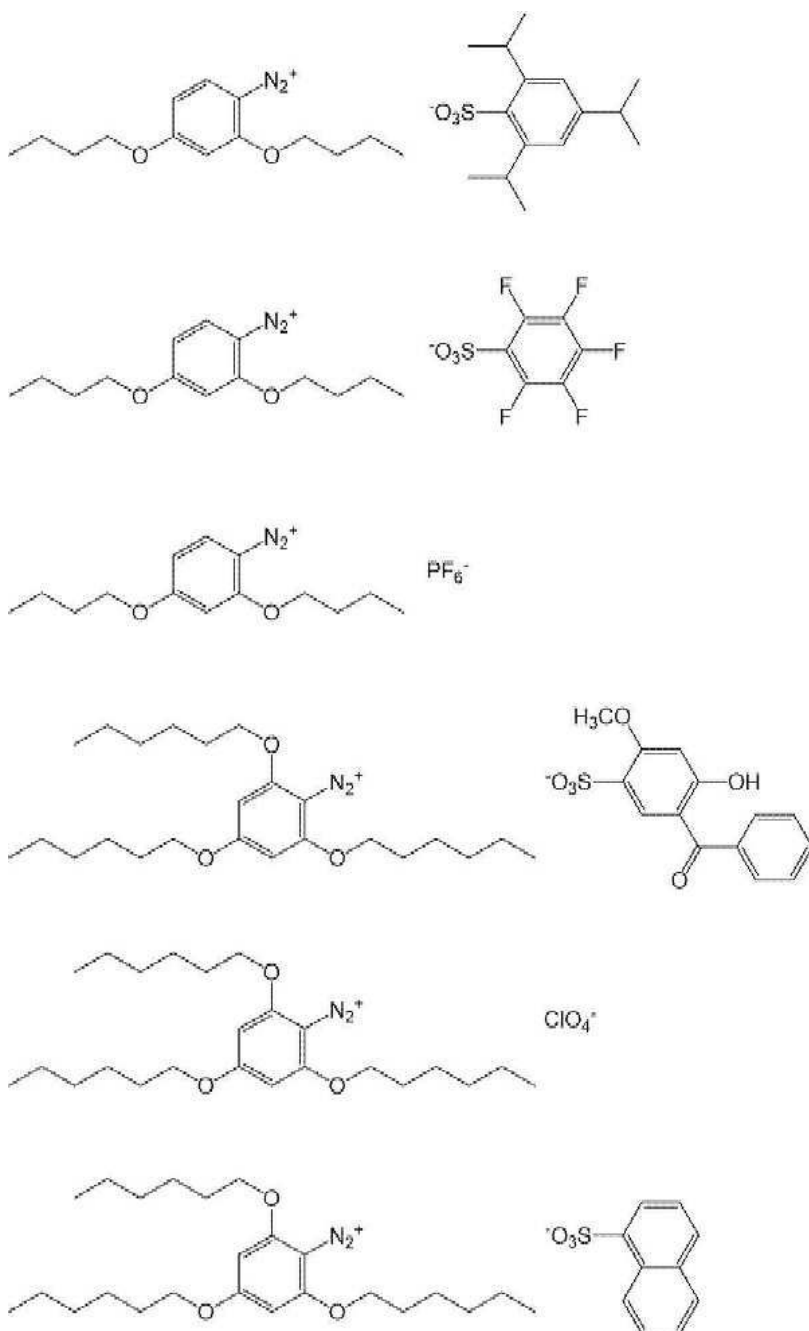
[0490] 식 (RI-I) 중, Ar₁₁은 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴기를 나타내며, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알켄일기, 탄소수 1~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 다이알킬아미노기, 탄소수 1~12의 알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복실기, 사이아노기, 설포닐기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z₁₁⁻은 1가의 음이온을 나타내며, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설포산 이온, 설피산 이온, 싸이오설포산 이온, 황산 이온이고, 안정성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온,

테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온이 바람직하다. 식 (RI-II) 중, Ar_{21} , Ar_{22} 는 각각 독립적으로 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴기를 나타내며, 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알켄일기, 탄소수 1~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 다이알킬아미노기, 탄소수 1~12의 알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복실기, 사이아노기, 설펜일기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z_{21}^- 은 1가의 음이온을 나타내며, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 싸이오설펜산 이온, 황산 이온이고, 안정성, 반응성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 카복실산 이온이 바람직하다. 식 (RI-III) 중, R_{31} , R_{32} , R_{33} 은 각각 독립적으로 치환기를 1~6 갖고 있어도 되는 탄소수 20 이하의 아릴기 또는 알킬기, 알켄일기, 알카인일기를 나타내며, 바람직하게는 반응성, 안정성의 면에서, 아릴기인 것이 바람직하다. 바람직한 치환기로서는 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알켄일기, 탄소수 1~12의 알카인일기, 탄소수 1~12의 아릴기, 탄소수 1~12의 알콕시기, 탄소수 1~12의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 탄소수 1~12의 알킬아미노기, 탄소수 1~12의 다이알킬아미노기, 탄소수 1~12의 알킬아마이드기 또는 아릴아마이드기, 카보닐기, 카복실기, 사이아노기, 설펜일기, 탄소수 1~12의 싸이오알킬기, 탄소수 1~12의 싸이오아릴기를 들 수 있다. Z_{31}^- 은 1가의 음이온을 나타내며, 할로젠 이온, 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 싸이오설펜산 이온, 황산 이온이고, 안정성, 반응성의 면에서 과염소산 이온, 헥사플루오로포스페이트 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 설펜산 이온, 설펜산 이온, 카복실산 이온이 바람직하다.

[0492]

구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

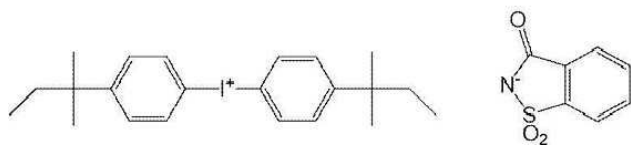
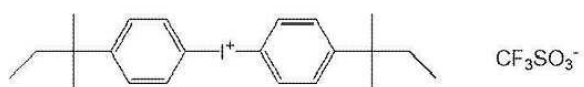
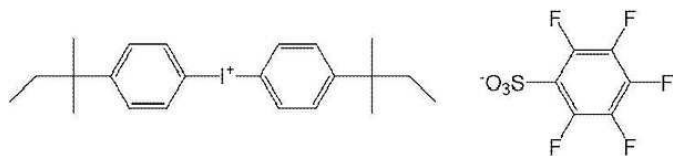
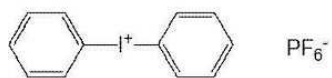
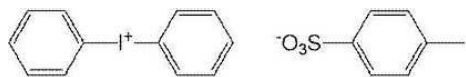
[0493] [화학식 39]



[0494]

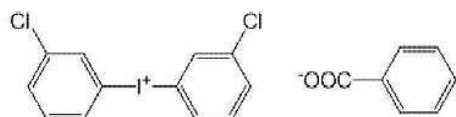
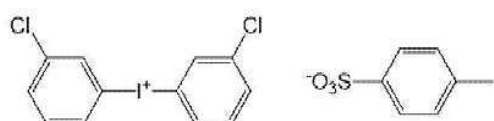
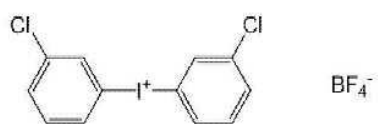
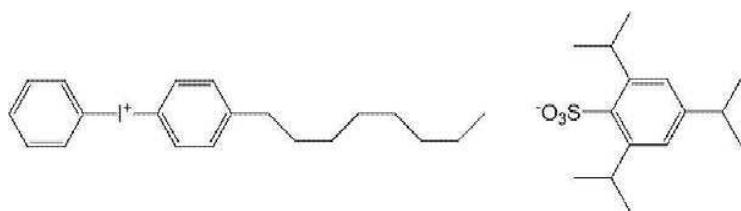
[0495]

[화학식 40]



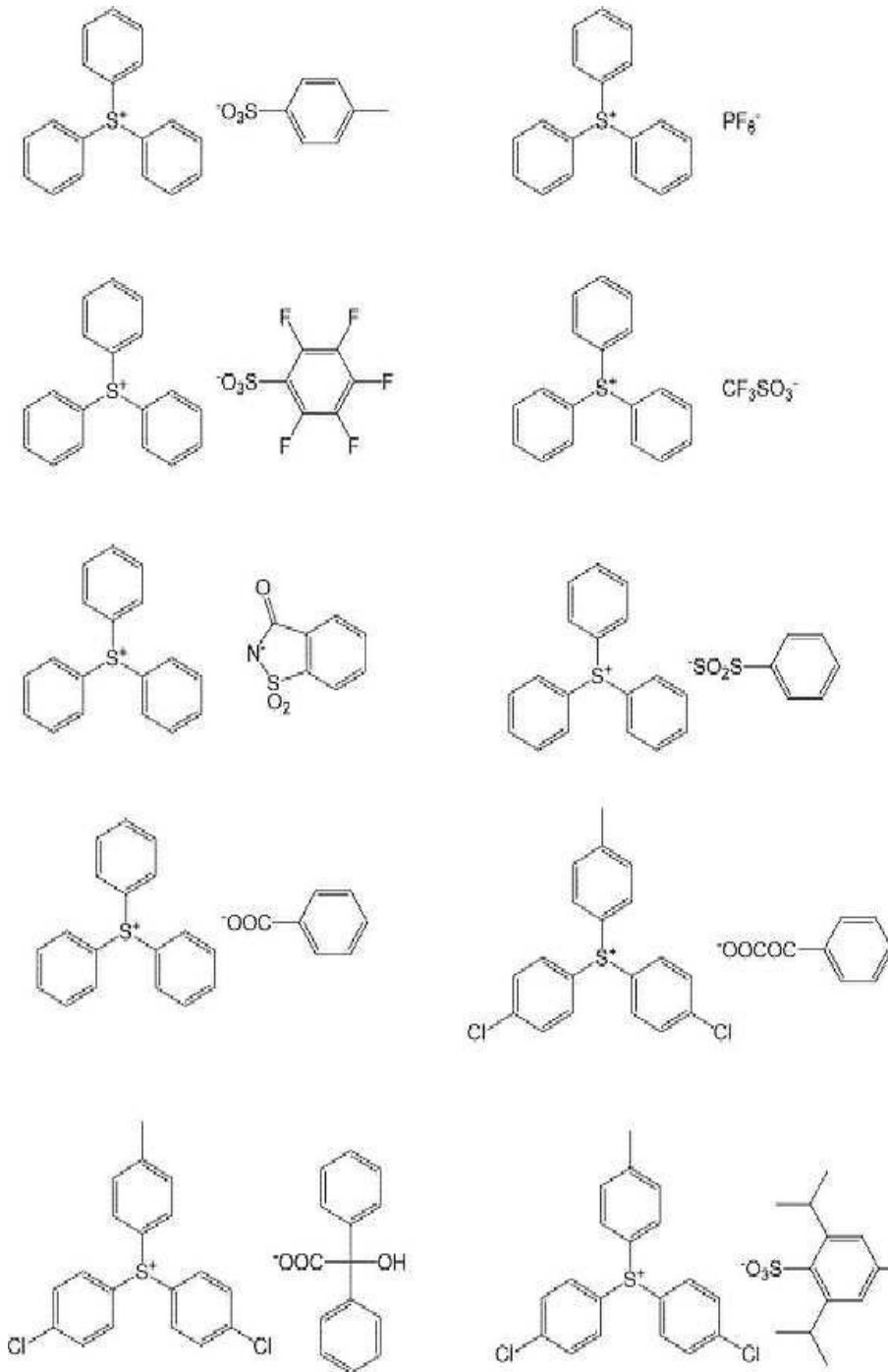
[0496]

[0497] [화학식 41]



[0498]

[0499] [화학식 42]



[0500]

[0501] 광산발생제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 2~15질량%인 것이 더 바람직하다. 광산발생제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 광산발생제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0502] <열산발생제>

[0503] 본 발명의 조성물은, 열산발생제를 포함해도 된다.

[0504] 열산발생제는, 가열에 의하여 산을 발생시켜, 하이드록시메틸기, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기를 갖는 화합물, 에폭시 화합물, 옥세테인 화합물 및 벤즈옥사진 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물의 가교 반응을 촉진시키는 효과가 있다.

[0505] 열산발생제의 열 분해 개시 온도는, 50℃~270℃가 바람직하고, 50℃~250℃가 보다 바람직하다. 또, 조성물을 기

판에 도포한 후의 건조(프리 베이킹: 약 70~140℃) 시에는 산을 발생시키지 않고, 그 후의 노광, 현상으로 패터닝한 후의 최종 가열(큐어: 약 100~400℃) 시에 산을 발생시키는 것을 열산발생제로서 선택하면, 현상 시의 감도 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

- [0506] 열 분해 개시 온도는, 열산발생제를 내압 캡슐 중 5℃/분으로 500℃까지 가열한 경우에, 가장 온도가 낮은 발열 피크의 피크 온도로서 구해진다.
- [0507] 열 분해 개시 온도를 측정할 때에 이용되는 기기로서는, Q2000(TA 인스트루먼트사제) 등을 들 수 있다.
- [0508] 열산발생제로부터 발생하는 산은 강산이 바람직하며, 예를 들면, p-톨루엔설폰산, 벤젠설폰산 등의 아릴설폰산, 메테인설폰산, 에테인설폰산, 뷰테인설폰산 등의 알킬설폰산, 혹은 트라이플루오로메테인설폰산 등의 할로알킬설폰산 등이 바람직하다. 이와 같은 열산발생제의 예로서는, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0055에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0509] 그중에서도, 경화막 중의 잔류가 적고 경화막 물성을 저하시키기 어렵다는 관점에서, 탄소수 1~4의 알킬설폰산이나 탄소수 1~4의 할로알킬설폰산을 발생시키는 것이 보다 바람직하며, 메테인설폰산(4-하이드록시페닐)다이메틸설포늄, 메테인설폰산(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)다이메틸설포늄, 메테인설폰산 벤질(4-하이드록시페닐)메틸설포늄, 메테인설폰산 벤질(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)메틸설포늄, 메테인설폰산(4-하이드록시페닐)메틸((2-메틸페닐)메틸)설포늄, 트라이플루오로메테인설폰산(4-하이드록시페닐)다이메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설폰산(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)다이메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설폰산 벤질(4-하이드록시페닐)메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설폰산 벤질(4-((메톡시카보닐)옥시)페닐)메틸설포늄, 트라이플루오로메테인설폰산(4-하이드록시페닐)메틸((2-메틸페닐)메틸)설포늄, 3-(5-(((프로필설폰일)옥시)이미노)싸이오펜-2(5H)-일리덴)-2-(o-톨릴)프로페인나이트릴, 2,2-비스(3-(메테인설폰일아미노)-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인이, 열산발생제로서 바람직하다.
- [0510] 또, 일본 공개특허공보 2013-167742호의 단락 0059에 기재된 화합물도 열산발생제로서 바람직하다.
- [0511] 열산발생제의 함유량은, 특정 수지 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상이 바람직하고, 0.1질량부 이상이 보다 바람직하다. 0.01질량부 이상 함유함으로써, 가교 반응이 촉진되기 때문에, 경화막의 기계 특성 및 내용제성을 보다 향상시킬 수 있다. 또, 경화막의 전기 절연성의 관점에서, 20질량부 이하가 바람직하고, 15질량부 이하가 보다 바람직하며, 10질량부 이하가 더 바람직하다.
- [0512] <오늄염>
- [0513] 본 발명의 수지 조성물은, 오늄염을 더 포함해도 된다.
- [0514] 특히, 본 발명의 수지 조성물이 특정 수지로서 폴리이미드 전구체를 포함하는 경우, 오늄염을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0515] 오늄염의 종류 등은 특별히 정하는 것은 아니지만, 암모늄염, 이미늄염, 설포늄염, 아이오도늄염 또는 포스포늄염을 바람직하게 들 수 있다.
- [0516] 이들 중에서도, 열안정성이 높은 관점에서는 암모늄염 또는 이미늄염이 바람직하고, 폴리머와의 상용성의 관점에서는 설포늄염, 아이오도늄염 또는 포스포늄염이 바람직하다.
- [0517] 또, 오늄염은 오늄 구조를 갖는 양이온과 음이온의 염이며, 상기 양이온과 음이온은, 공유 결합을 통하여 결합하고 있어도 되고, 공유 결합을 통하여 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0518] 즉, 오늄염은, 동일한 분자 구조 내에, 양이온부와, 음이온부를 갖는 분자 내 염이어도 되고, 각각 별개 분자인 양이온 분자와, 음이온 분자가 이온 결합한 분자 간 염이어도 되지만, 분자 간 염인 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 수지 조성물에 있어서, 상기 양이온부 또는 양이온 분자와, 상기 음이온부 또는 음이온 분자는 이온 결합에 의하여 결합되어 있어도 되고, 해리되어 있어도 된다.
- [0519] 오늄염에 있어서의 양이온으로서, 암모늄 양이온, 피리디늄 양이온, 설포늄 양이온, 아이오도늄 양이온 또는 포스포늄 양이온이 바람직하고, 테트라알킬암모늄 양이온, 설포늄 양이온 및 아이오도늄 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 양이온이 보다 바람직하다.
- [0520] 본 발명에 있어서 이용되는 오늄염은, 후술하는 열염기 발생제여도 된다.
- [0521] 열염기 발생제란, 가열에 의하여 염기를 발생시키는 화합물을 말하고, 예를 들면, 40℃ 이상으로 가열하면 염기

를 발생시키는 화합물 등을 들 수 있다.

[0522] 오늄염으로서는, 예를 들면, 국제 공개공보 제2018/043262호의 단락 0122~0138에 기재된 오늄염 등을 들 수 있다. 또, 그 외에, 폴리아미드 전구체의 분야에서 사용되는 오늄염을, 특별히 제한 없이 사용하는 것이 가능하다.

[0523] 본 발명의 수지 조성물이 오늄염을 포함하는 경우, 오늄염의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~50질량%가 바람직하다. 하한은, 0.5질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.85질량% 이상이 더 바람직하고, 1질량% 이상이 한층 바람직하다. 상한은, 30질량% 이하가 보다 바람직하며, 20질량% 이하가 더 바람직하고, 10질량% 이하가 한층 바람직하며, 5질량% 이하여도 되고, 4질량% 이하여도 된다.

[0524] 오늄염은, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0525] <열염기 발생제>

[0526] 본 발명의 수지 조성물은, 열염기 발생제를 더 포함해도 된다.

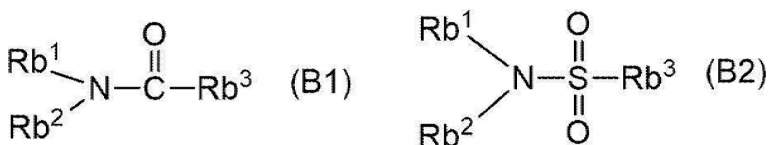
[0527] 특히, 본 발명의 수지 조성물이 특정 수지로서 폴리아미드 전구체를 포함하는 경우, 열염기 발생제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0528] 다른 열염기 발생제는, 상술한 오늄염에 해당하는 화합물이어도 되고, 상술한 오늄염 이외의 열염기 발생제여도 된다.

[0529] 상술한 오늄염 이외의 열염기 발생제로서는, 비이온계 열염기 발생제를 들 수 있다.

[0530] 비이온계 열염기 발생제로서는, 식 (B1) 또는 식 (B2)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0531] [화학적식 43]



[0533] 식 (B1) 및 식 (B2) 중, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은 각각 독립적으로, 제3급 아민 구조를 갖지 않는 유기기, 할로젠 원자 또는 수소 원자이다. 단, Rb^1 및 Rb^2 가 동시에 수소 원자가 되는 경우는 없다. 또, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은 모두 카복시기를 갖는 경우는 없다. 또한, 본 명세서에서 제3급 아민 구조란, 3개의 질소 원자의 3개의 결합손이 모두 탄화수소계의 탄소 원자와 공유 결합하고 있는 구조를 가리킨다. 따라서, 결합한 탄소 원자가 카보닐기를 이루는 탄소 원자인 경우, 즉 질소 원자와 함께 아마이드기를 형성하는 경우는 예외로 한다.

[0534] 식 (B1), (B2) 중, Rb^1 , Rb^2 및 Rb^3 은, 이들 중 적어도 1개가 환상 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 적어도 2개가 환상 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 환상 구조로서는, 단환 및 축합환 중 어느 것이어도 되고, 단환 또는 단환이 2개 축합된 축합환이 바람직하다. 단환은, 5원환 또는 6원환이 바람직하고, 6원환이 바람직하다. 단환은, 사이클로헥세인환 및 벤젠환이 바람직하고, 사이클로헥세인환이 보다 바람직하다.

[0535] 보다 구체적으로 Rb^1 및 Rb^2 는, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 또는 아릴알킬기(탄소수 7~25가 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)인 것이 바람직하다. 이들 기는, 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 된다. Rb^1 과 Rb^2 는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 형성되는 환으로서는, 4~7원의 함질소 복소환이 바람직하다. Rb^1 및 Rb^2 는 특히, 치환기를 가져도 되는 직쇄, 분기, 또는 환상의 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)인 것이 바람직하고, 치환기를 가져도 되는 사이클로알킬기(탄소수 3~24가 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다)인 것이 보다 바람직하며, 치환기를 가져도 되는 사이클로헥실기가 더 바람직하다.

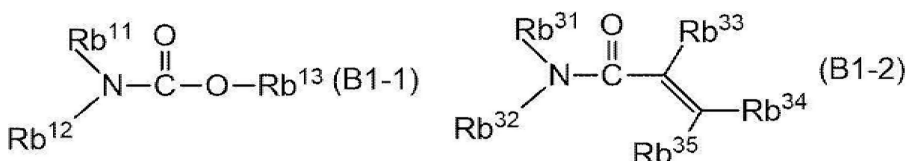
[0536] Rb^3 으로서는, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소

수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다), 아릴알켄일기(탄소수 8~24가 바람직하고, 8~20이 보다 바람직하며, 8~16이 더 바람직하다), 알콕실기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴옥시기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 또는 아릴알킬옥시기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)를 들 수 있다. 그중에서도, 사이클로알킬기(탄소수 3~24가 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴알켄일기, 아릴알킬옥시기가 바람직하다. Rb³에는 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0537] 식 (B1)로 나타나는 화합물은, 하기 식 (B1-1) 또는 하기 식 (B1-2)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0538] [화학식 44]

[0539]



[0540] 식 중, Rb¹¹ 및 Rb¹², 및, Rb³¹ 및 Rb³²는, 각각, 식 (B1)에 있어서의 Rb¹ 및 Rb²와 동일하다.

[0541] Rb¹³은 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이고, 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 치환기를 갖고 있어도 된다. 그중에서도, Rb¹³은 아릴알킬기가 바람직하다.

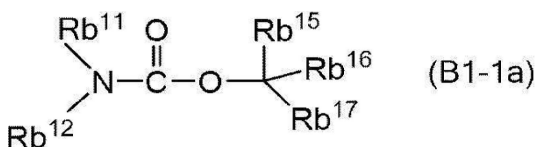
[0542] Rb³³ 및 Rb³⁴는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~8이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다)이고, 수소 원자가 바람직하다.

[0543] Rb³⁵는, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이고, 아릴기가 바람직하다.

[0544] 식 (B1-1)로 나타나는 화합물은, 식 (B1-1a)로 나타나는 화합물도 또한 바람직하다.

[0545] [화학식 45]

[0546]



[0547] Rb¹¹ 및 Rb¹²는 식 (B1-1)에 있어서의 Rb¹¹ 및 Rb¹²와 동일한 의미이다.

[0548] Rb¹⁵ 및 Rb¹⁶은 수소 원자, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하며, 2~3이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~11이 더 바람직하다)이고, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.

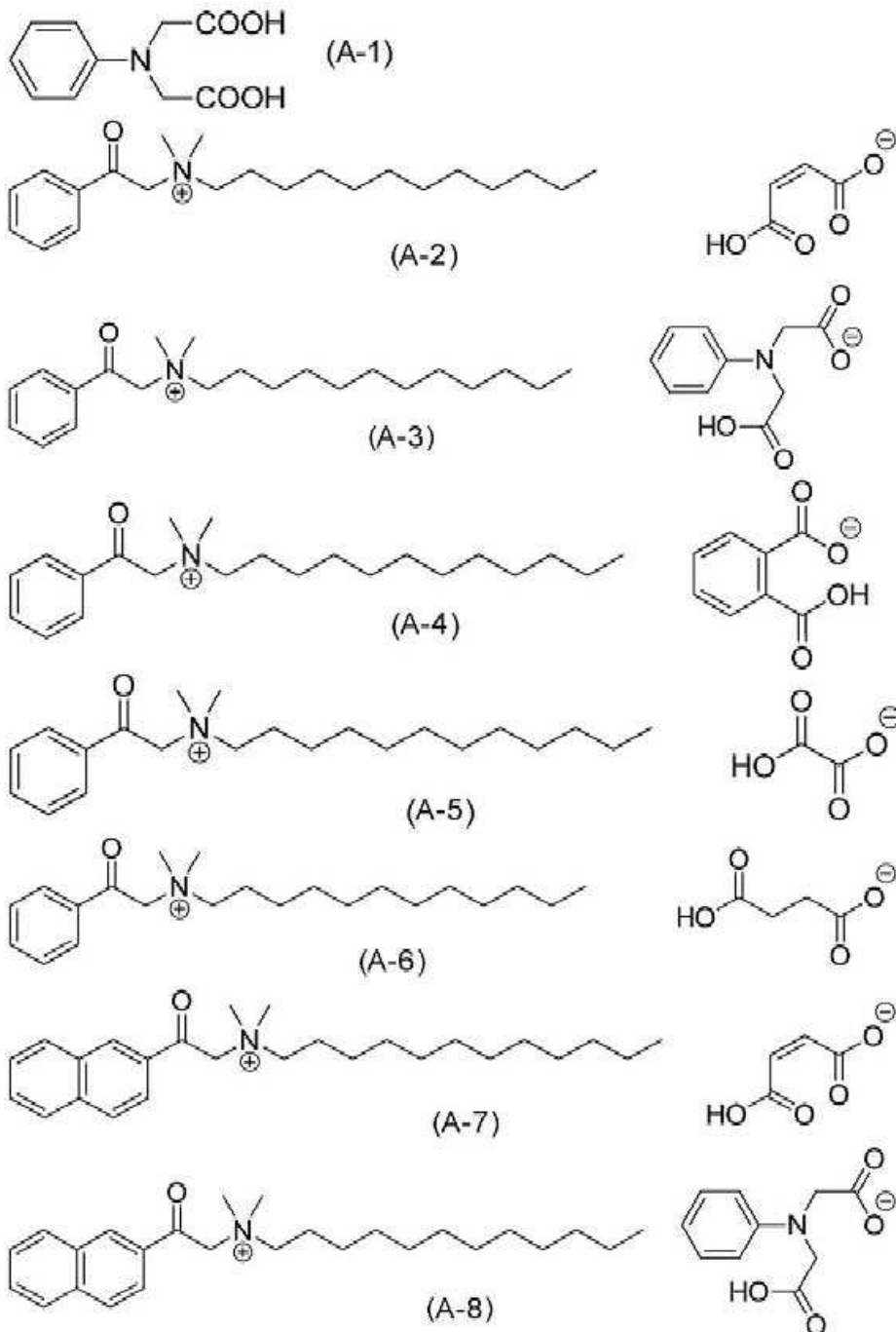
[0549] Rb¹⁷은 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~10이 보다 바람직하며, 3~8이 더 바람직하다), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이

보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다), 아릴알킬기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~19가 보다 바람직하며, 7~12가 더 바람직하다)이고, 그 중에서도 아릴기가 바람직하다.

[0550] 비이온계 열염기 발생제의 분자량은, 800 이하인 것이 바람직하고, 600 이하인 것이 보다 바람직하며, 500 이하인 것이 더 바람직하다. 하한으로서는, 100 이상인 것이 바람직하고, 200 이상인 것이 보다 바람직하며, 300 이상인 것이 더 바람직하다.

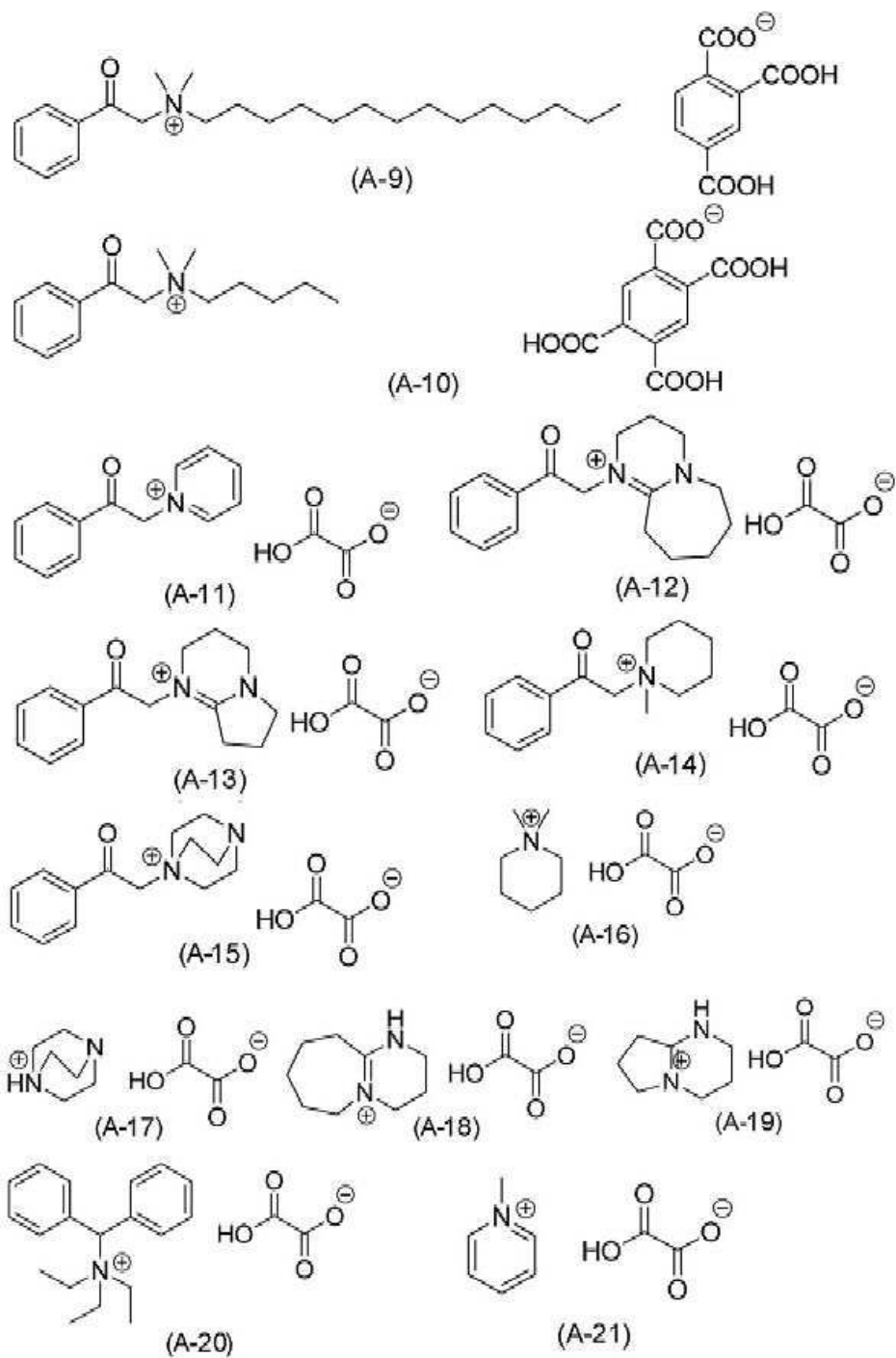
[0551] 상술한 오염염 중, 열염기 발생제인 화합물의 구체예, 또는, 상술한 오염염 이외의 열염기 발생제의 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0552] [화학식 46]



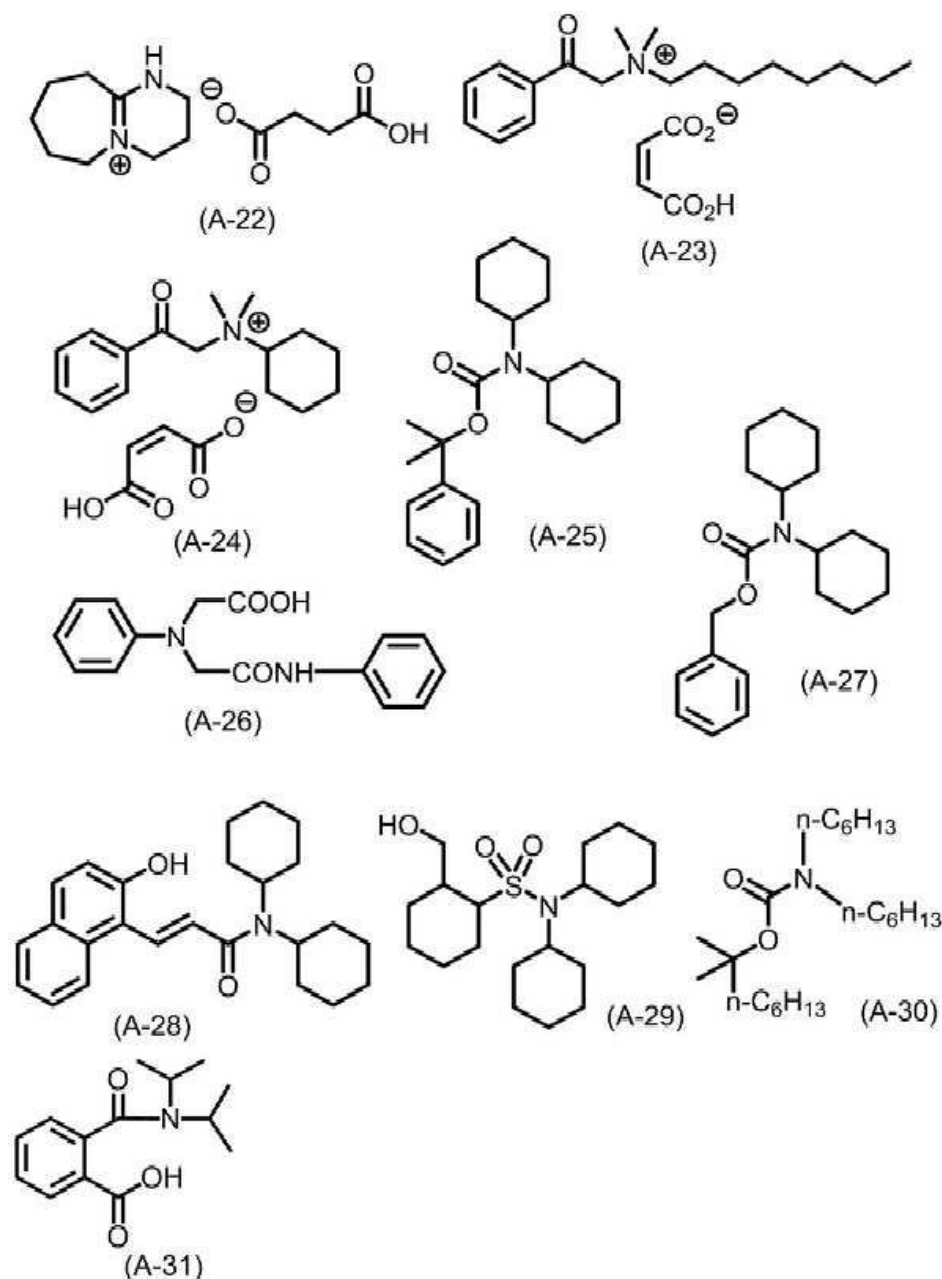
[0553]

[0554] [화학식 47]



[0555]

[0556] [화학식 48]



[0557]

[0558] 다른 열염기 발생제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.1~50질량%가 바람직하다. 하한은, 0.5질량% 이상이 보다 바람직하며, 1질량% 이상이 더 바람직하다. 상한은, 30질량% 이하가 보다 바람직하며, 20질량% 이하가 더 바람직하다. 열염기 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 함계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0559] <가교제>

[0560] 본 발명의 수지 조성물은, 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0561] 가교제로서는, 라디칼 가교제, 또는, 다른 가교제를 들 수 있다.

[0562] <라디칼 가교제>

[0563] 본 발명의 수지 조성물은, 라디칼 가교제를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0564] 라디칼 가교제는, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다. 라디칼 중합성기로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기가 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기, (메트)아크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다.

- [0565] 이들 중에서도, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기로서는, (메트)아크릴로일기가 바람직하고, 반응성의 관점에서는, (메트)아크릴옥시기가 보다 바람직하다.
- [0566] 라디칼 가교제는, 에틸렌성 불포화 결합을 1개 이상 갖는 화합물이면 되지만, 2 이상 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0567] 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물은, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기를 2개 갖는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0568] 또, 얻어지는 패턴(경화막)의 막강도의 관점에서는, 본 발명의 수지 조성물은, 라디칼 가교제로서, 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 3~15개 갖는 화합물이 바람직하고, 에틸렌성 불포화 결합을 3~10개 갖는 화합물이 보다 바람직하며, 3~6개 갖는 화합물이 더 바람직하다.
- [0569] 또, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물은, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 기를 3개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 3~15개 갖는 화합물인 것이 보다 바람직하며, 3~10개 갖는 화합물인 것이 더 바람직하고, 3~6개 갖는 화합물인 것이 특히 바람직하다.
- [0570] 또, 얻어지는 패턴(경화막)의 막강도의 관점에서는, 본 발명의 수지 조성물은, 에틸렌성 불포화 결합을 2개 갖는 화합물과, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 3개 이상 갖는 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0571] 라디칼 가교제의 분자량은, 2,000 이하가 바람직하고, 1,500 이하가 보다 바람직하며, 900 이하가 더 바람직하다. 라디칼 가교제의 분자량의 하한은, 100 이상이 바람직하다.
- [0572] 라디칼 가교제의 구체예로서는, 불포화 카복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 말레산 등)이나 그 에스테르류, 아마이드류를 들 수 있으며, 바람직하게는, 불포화 카복실산과 다가 알코올 화합물의 에스테르, 및 불포화 카복실산과 다가 아민 화합물의 아마이드류이다. 또, 하이드록시기나 아미노기, 설파닐기 등의 구핵성(求核性) 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스테르 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능 아이소시아네이트류 또는 에폭시류의 부가 반응물이나, 단관능 혹은 다관능의 카복실산의 탈수 축합 반응물 등도 적합하게 사용된다. 또, 아이소시아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스테르 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류의 부가 반응물, 또한, 할로제노기나 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스테르 또는 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류의 치환 반응물도 적합하다. 또, 다른 예로서, 상기의 불포화 카복실산 대신에, 불포화 포스폰산, 스타이렌 등의 바이닐벤젠 유도체, 바이닐에터, 알릴에터 등으로 치환한 화합물군을 사용하는 것도 가능하다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0113~0122의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0573] 또, 라디칼 가교제는, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다. 그 예로서는, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에테인트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 헥세인다이올(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(아크릴로일옥시프로필)에터, 트라이(아크릴로일옥시에틸)아이소시아나우레이트, 글리세린이나 트라이메틸올에테인 등의 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후, (메트)아크릴레이트화한 화합물, 일본 공개특허공보 소48-041708호, 일본 공개특허공보 소50-006034호, 일본 공개특허공보 소51-037193호 각 공보에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인(메트)아크릴레이트류, 일본 공개특허공보 소48-064183호, 일본 공개특허공보 소49-043191호, 일본 공개특허공보 소52-030490호 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스테르아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산의 반응 생성물인 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능의 아크릴레이트나 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2008-292970호의 단락 0254~0257에 기재된 화합물도 적합하다. 또, 다관능 카복실산에 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 환상 에터기와 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트 등도 들 수 있다.
- [0574] 또, 상술한 것 이외의 바람직한 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 2010-160418호, 일본 공개특허공보 2010-129825호, 일본 특허공보 제4364216호 등에 기재되는, 플루오렌환을 갖고, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 2개 이상 갖는 화합물이나, 카도 수지도 사용하는 것이 가능하다.
- [0575] 또한, 그 외의 예로서는, 일본 공개특허공보 소46-043946호, 일본 공개특허공보 평01-040337호, 일본 공개특허

공보 평01-040336호에 기재된 특정 불포화 화합물이나, 일본 공개특허공보 평02-025493호에 기재된 바이닐포스 폰산계 화합물 등도 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 소61-022048호에 기재된 퍼플루오로알킬기를 포함하는 화합물을 이용할 수도 있다. 또한 일본 접착 협회지 vol. 20, No. 7, 300~308페이지(1984년)에 광중합성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.

[0576] 상기 외에, 일본 공개특허공보 2015-034964호의 단락 0048-0051에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0087~0131에 기재된 화합물도 바람직하게 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0577] 또, 일본 공개특허공보 평10-062986호에 있어서 식 (1) 및 식 (2)로서 그 구체예와 함께 기재된, 다관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메트)아크릴레이트화한 화합물도, 라디칼 가교제로서 이용할 수 있다.

[0578] 또한, 일본 공개특허공보 2015-187211호의 단락 0104~0131에 기재된 화합물도 라디칼 가교제로서 이용할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0579] 라디칼 가교제로서는, 다이펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-330; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-320; 닛폰 가야쿠(주)제, A-TMMT: 신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-310; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD DPHA; 닛폰 가야쿠(주)제, A-DPH; 신나카무라 가가쿠 고교사제), 및 이들의 (메트)아크릴로일기가 에틸렌글라이콜 잔기 또는 프로필렌글라이콜 잔기를 개재하여 결합하고 있는 구조가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.

[0580] 라디칼 가교제의 시판품으로서는, 예를 들면 사토머사제의 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 4관능 아크릴레이트인 SR-494, 에틸렌옥시쇄를 4개 갖는 2관능 메타크릴레이트인 사토머사제의 SR-209, 231, 239, 닛폰 가야쿠(주)제의 펜틸렌옥시쇄를 6개 갖는 6관능 아크릴레이트인 DPCA-60, 아이소부틸렌옥시쇄를 3개 갖는 3관능 아크릴레이트인 TPA-330, 유레테인 올리고머 UAS-10, UAB-140(닛폰 세이시사제), NK 에스터 M-40G, NK 에스터 4G, NK 에스터 M-9300, NK 에스터 A-9300, UA-7200(신나카무라 가가쿠 고교사제), DPHA-40H(닛폰 가야쿠(주)제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600(교에이샤 가가쿠사제), 블럼머 PME400(니치유(주)제) 등을 들 수 있다.

[0581] 라디칼 가교제로서는, 일본 공고특허공보 소48-041708호, 일본 공개특허공보 소51-037193호, 일본 공고특허공보 평02-032293호, 일본 공고특허공보 평02-016765호에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인아크릴레이트류나, 일본 공고특허공보 소58-049860호, 일본 공고특허공보 소56-017654호, 일본 공고특허공보 소62-039417호, 일본 공고특허공보 소62-039418호에 기재된 에틸렌옥사이드계 구조를 갖는 유레테인 화합물류도 적합하다. 또한, 라디칼 가교제로서, 일본 공개특허공보 소63-277653호, 일본 공개특허공보 소63-260909호, 일본 공개특허공보 평01-105238호에 기재되는, 분자 내에 아미노 구조나 설파이드 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다.

[0582] 라디칼 가교제는, 카복시기, 인산기 등의 산기를 갖는 라디칼 가교제여도 된다. 산기를 갖는 라디칼 가교제는, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카복실산의 에스터가 바람직하고, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제가 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 하이드록시기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 가교제에 있어서, 지방족 폴리하이드록시 화합물이 펜타에리트리톨 또는 다이펜타에리트리톨인 화합물이다. 시판품으로서는, 예를 들면, 도아 고세이(주)제의 다염기산 변성 아크릴 올리고머로서, M-510, M-520 등을 들 수 있다.

[0583] 산기를 갖는 라디칼 가교제의 바람직한 산가로서는, 0.1~40mgKOH/g이며, 특히 바람직하게는 5~30mgKOH/g이다. 라디칼 가교제의 산가가 상기 범위이면, 제조상의 취급성이 우수하고, 나아가서는, 현상성이 우수하다. 또, 중합성이 양호하다. 상기 산가는, JIS K 0070:1992의 기재에 준거하여 측정된다.

[0584] 본 발명의 수지 조성물은, 패턴의 해상성과 막의 신축성의 관점에서, 2관능의 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 이용하는 것이 바람직하다. 구체적인 화합물로서는, 트라이에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 트라이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, PEG200 다이아크릴레이트, PEG200 다이메타크릴레이트, PEG600 다이아크릴레이트, PEG600 다이메타크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이메타크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜테인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올다이메타크릴레이트, 다이메틸올-트라이사이클로테케인다이아크릴레

이트, 다이메틸올-트라이사이클로데케인다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 EO 부가물 다이메타크릴레이트, 비스페놀 A의 PO 부가물 다이아크릴레이트, 비스페놀 A의 PO 부가물 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크틸로일옥시프로필메타크릴레이트, 아이소사시아누르산 EO 변성 다이아크릴레이트, 아이소사시아누르산 변성 다이메타크릴레이트, 그 외 유레테인 결합을 갖는 2관능 아크릴레이트, 유레테인 결합을 갖는 2관능 메타크릴레이트를 사용할 수 있다. 이들은 필요에 따라, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 예를 들면 PEG200 다이아크릴레이트란, 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트로서, 폴리에틸렌글라이콜쇄의 식량(式量)이 200 정도인 것을 말한다.

[0585] 또, 패턴(경화막)의 탄성률 제어에 따른 휨 억제에 관점에서, 라디칼 가교제로서, 단관능 라디칼 가교제를 바람직하게 이용할 수 있다. 단관능 라디칼 가교제로서는, n-뷰틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 뷰톡시에틸(메트)아크릴레이트, 카비톨(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아마이드, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 유도체, N-바이닐피롤리돈, N-바이닐카프로락탐 등의 N-바이닐화합물류, 알릴글리시딜에터, 다이알릴프탈레이트, 트라이알릴트라이멜리테이트 등의 알릴 화합물류 등이 바람직하게 이용된다. 단관능 라디칼 가교제로서는, 노광 전의 휘발을 억제하기 위하여, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다.

[0586] 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.

[0587] 라디칼 가교제는 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0588] <다른 가교제>

[0589] 본 발명의 수지 조성물은, 상술한 라디칼 가교제와는 상이한, 다른 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0590] 본 발명에 있어서, 다른 가교제란, 상술한 라디칼 가교제 이외의 가교제를 말하며, 상술한 감광제의 감광에 의하여, 조성물 중의 다른 화합물 또는 그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 촉진되는 기를 분자 내에 복수 개 갖는 화합물인 것이 바람직하고, 조성물 중의 다른 화합물 또는 그 반응 생성물과의 사이에서 공유 결합을 형성하는 반응이 산 또는 염기의 작용에 의하여 촉진되는 기를 분자 내에 복수 개 갖는 화합물이 바람직하다.

[0591] 상기 산 또는 염기는, 노광 공정에 있어서, 감광제로부터 발생하는 산 또는 염기인 것이 바람직하다.

[0592] 다른 가교제로서는, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물이 바람직하고, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 질소 원자에 직접 결합한 구조를 갖는 화합물이 보다 바람직하다.

[0593] 다른 가교제로서는, 예를 들면, 멜라민, 글라이콜우릴, 요소, 알킬렌 요소, 벤조구아나민 등의 아미노기 함유 화합물에 폼알데하이드 또는 폼알데하이드와 알코올을 반응시켜, 상기 아미노기의 수소 원자를 메틸올기 또는 알콕시메틸기로 치환한 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 방법에 의하여 제조된 화합물과 동일한 구조를 갖는 화합물이면 된다. 또, 이들 화합물의 메틸올기끼리가 자기 축합하여 이루어지는 올리고머어도 된다.

[0594] 상기의 아미노기 함유 화합물로서, 멜라민을 이용한 가교제를 멜라민계 가교제, 글라이콜우릴, 요소 또는 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 요소계 가교제, 알킬렌 요소를 이용한 가교제를 알킬렌 요소계 가교제, 벤조구아나민을 이용한 가교제를 벤조구아나민계 가교제라고 한다.

[0595] 이들 중에서도, 본 발명의 수지 조성물은, 요소계 가교제 및 멜라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 후술하는 글라이콜우릴계 가교제 및 멜라민계 가교제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0596] 멜라민계 가교제의 구체예로서는, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사에톡시메틸멜라민, 헥사프로톡시메틸멜라민, 헥사뷰톡시뷰틸멜라민 등을 들 수 있다.

- [0597] 요소계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면 모노하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 다이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 트라이하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 테트라하이드록시메틸화 글라이콜우릴, 모노메톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라메톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노메톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이메톡시메틸화 글라이콜우릴, 테트라메톡시메틸화 글라이콜우릴, 모노프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 다이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 트라이프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 테트라프로폭시메틸화 글라이콜우릴, 모노뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 다이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 트라이뷰톡시메틸화 글라이콜우릴, 또는, 테트라뷰톡시메틸화 글라이콜우릴 등의 글라이콜우릴계 가교제;
- [0598] 비스메톡시메틸 요소, 비스에톡시메틸 요소, 비스프로폭시메틸 요소, 비스뷰톡시메틸 요소 등의 요소계 가교제,
- [0599] 모노하이드록시메틸화 에틸렌 요소 또는 다이하이드록시메틸화 에틸렌 요소, 모노메톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이메톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노에톡시메틸화 에틸렌 요소, 다이에톡시메틸화 에틸렌 요소, 모노프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 다이프로폭시메틸화 에틸렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 에틸렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 에틸렌 요소 등의 에틸렌 요소계 가교제,
- [0600] 모노하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 다이하이드록시메틸화 프로필렌 요소, 모노메톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이메톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노에톡시메틸화 프로필렌 요소, 다이에톡시메틸화 프로필렌 요소, 모노프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 다이프로폭시메틸화 프로필렌 요소, 모노뷰톡시메틸화 프로필렌 요소, 또는, 다이뷰톡시메틸화 프로필렌 요소 등의 프로필렌 요소계 가교제,
- [0601] 1,3-다이(메톡시메틸)4,5-다이하이드록시-2-이미다졸리딘온, 1,3-다이(메톡시메틸)-4,5-다이메톡시-2-이미다졸리딘온 등을 들 수 있다.
- [0602] 벤조구아나민계 가교제의 구체예로서는, 예를 들면 모노하이드록시메틸화 벤조구아나민, 다이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 트라이하이드록시메틸화 벤조구아나민, 테트라하이드록시메틸화 벤조구아나민, 모노메톡시메틸화 벤조구아나민, 다이메톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이메톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라메톡시메틸화 벤조구아나민, 모노메톡시메틸화 벤조구아나민, 다이메톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이메톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라메톡시메틸화 벤조구아나민, 모노프로폭시메틸화 벤조구아나민, 다이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 트라이프로폭시메틸화 벤조구아나민, 테트라프로폭시메틸화 벤조구아나민, 모노뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 다이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 트라이뷰톡시메틸화 벤조구아나민, 테트라뷰톡시메틸화 벤조구아나민 등을 들 수 있다.
- [0603] 그 외, 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기를 갖는 화합물로서는, 방향환(바람직하게는 벤젠환)에 메틸올기 및 알콕시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 기가 직접 결합한 화합물도 적합하게 이용된다.
- [0604] 이와 같은 화합물의 구체예로서는, 벤젠다이메탄올, 비스(하이드록시메틸)크레졸, 비스(하이드록시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(하이드록시메틸)다이페닐에터, 비스(하이드록시메틸)벤조페논, 하이드록시메틸벤조산 하이드록시메틸페닐, 비스(하이드록시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(하이드록시메틸)바이페닐, 비스(메톡시메틸)벤젠, 비스(메톡시메틸)크레졸, 비스(메톡시메틸)다이메톡시벤젠, 비스(메톡시메틸)다이페닐에터, 비스(메톡시메틸)벤조페논, 메톡시메틸벤조산 메톡시메틸페닐, 비스(메톡시메틸)바이페닐, 다이메틸비스(메톡시메틸)바이페닐, 4,4',4''-에틸리덴트리스[2,6-비스(메톡시메틸)페놀], 5,5'-[2,2,2-트라이플루오로-1-(트라이플루오로메틸)에틸리덴]비스[2-하이드록시-1,3-벤젠다이메탄올], 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이올 등을 들 수 있다.
- [0605] 다른 가교제로서는 시판품을 이용해도 되며, 적합한 시판품으로서는, 46DMOC, 46DMOEP(이상, 아사히 유키자이 고교사제), DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DMLBisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 혼슈 가가쿠 고교사제), 니카락(등록 상표, 이하 동일) MX-290, 니카락 MX-280, 니카락 MX-270, 니카락 MX-279, 니카락 MW-100LM, 니카락 MX-750LM(이상, 산와 케미컬사제) 등을 들 수 있다.
- [0606] 또, 본 발명의 수지 조성물은, 다른 가교제로서, 에폭시 화합물, 옥세테인 화합물, 및, 벤즈옥사진 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 포함하는 것도 바람직하다.

- [0607] [에폭시 화합물(에폭시기를 갖는 화합물)]
- [0608] 에폭시 화합물로서는, 1분자 중에 에폭시기를 2 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시기는, 200℃ 이하에서 가교 반응하며, 또한, 가교에서 유래하는 탈수 반응이 발생하지 않기 때문에 막수축이 발생하기 어렵다. 이 때문에, 에폭시 화합물을 함유하는 것은, 수지 조성물의 저온 경화 및 휨의 억제에 효과적이다.
- [0609] 에폭시 화합물은, 폴리에틸렌옥사이드기를 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 보다 탄성률이 저하되고, 또 휨을 억제할 수 있다. 폴리에틸렌옥사이드기는, 에틸렌옥사이드의 반복 단위수가 2 이상인 것을 의미하고, 반복 단위수가 2~15인 것이 바람직하다.
- [0610] 에폭시 화합물의 예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지; 비스페놀 F형 에폭시 수지; 프로필렌글라이콜다이글리시딜에터, 네오펜틸글라이콜다이글리시딜에터, 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 부틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 헥사메틸렌글라이콜다이글리시딜에터, 트라이메틸올프로펜트라이글리시딜에터 등의 알킬렌글라이콜형 에폭시 수지 또는 다가 알코올 탄화 수소형 에폭시 수지; 폴리프로필렌글라이콜다이글리시딜에터 등의 폴리알킬렌글라이콜형 에폭시 수지; 폴리메틸(글리시딜옥시프로필)실록세인 등의 에폭시기 함유 실리콘 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 구체적으로는, 에피클론(등록 상표) 850-S, 에피클론(등록 상표) HP-4032, 에피클론(등록 상표) HP-7200, 에피클론(등록 상표) HP-820, 에피클론(등록 상표) HP-4700, 에피클론(등록 상표) EXA-4710, 에피클론(등록 상표) HP-4770, 에피클론(등록 상표) EXA-859CRP, 에피클론(등록 상표) EXA-1514, 에피클론(등록 상표) EXA-4880, 에피클론(등록 상표) EXA-4850-150, 에피클론(등록 상표) EXA-4850-1000, 에피클론(등록 상표) EXA-4816, 에피클론(등록 상표) EXA-4822, 에피클론(등록 상표) EXA-830LVP, 에피클론(등록 상표) EXA-8183, 에피클론(등록 상표) EXA-8169, 에피클론(등록 상표) N-660, 에피클론(등록 상표) N-665-EXP-S, 에피클론(등록 상표) N-740, 리카레진(등록 상표) BEO-20E(이상 상품명, DIC(주)제), 리카레진(등록 상표) BEO-60E, (상품명, 신니혼 리카(주)제), EP-4003S, EP-4000S, 리카레진(등록 상표) HBE-100, 리카레진(등록 상표) DME-100, 리카레진(등록 상표) L-200, EP-4088S, EP-3950S(이상 상품명, (주)ADEKA제), 셀록사이드(등록 상표) 2021P, 2081, 2000, 3000, EHPE3150, 에폴리드(등록 상표) GT400, 셀비너스(등록 상표) B0134, B0177(이상 상품명, (주)다이셀제), NC-3000, NC-3000-L, NC-3000-H, NC-3000-FH-75M, NC-3100, CER-3000-L, NC-2000-L, XD-1000, NC-7000L, NC-7300L, EPPN-501H, EPPN-501HY, EPPN-502H, EOCN-1020, EOCN-102S, EOCN-103S, EOCN-104S, CER-1020, EPPN-201, BREN-S, BREN-10S(이상 상품명, 닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0611] [옥세테인 화합물(옥세탄일기를 갖는 화합물)]
- [0612] 옥세테인 화합물로서는, 1분자 중에 옥세테인환을 2개 이상 갖는 화합물, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세테인, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세탄일)메톡시]메틸}벤젠, 3-에틸-3-(2-에틸헥실메틸)옥세테인, 1,4-벤젠다이카복실산-비스{[(3-에틸-3-옥세탄일)메틸]에스터} 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 도아 고세이(주)제의 아론옥세테인 시리즈(예를 들면, OXT-121, OXT-221, OXT-191, OXT-223)를 적합하게 사용할 수 있으며, 이들은 단독으로, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.
- [0613] [벤즈옥사진 화합물(벤즈옥사졸일기를 갖는 화합물)]
- [0614] 벤즈옥사진 화합물은, 개환 부가 반응에서 유래하는 가교 반응 때문에, 경화 시에 탈가스가 발생하지 않고, 또한 열수축을 작게 하여 휨의 발생이 억제되는 점에서 바람직하다.
- [0615] 벤즈옥사진 화합물의 바람직한 예로서는, B-a형 벤즈옥사진, B-m형 벤즈옥사진, P-d형 벤즈옥사진, F-a형 벤즈옥사진(이상, 상품명, 시코쿠 가세이 고교사제), 폴리하이드록시스타이렌 수지의 벤즈옥사진 부가물, 페놀 노볼락형 다이하이드로벤즈옥사진 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하거나, 또는 2종 이상 혼합해도 된다.
- [0616] 다른 가교제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.1~20질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~15질량%인 것이 더 바람직하고, 1.0~10질량%인 것이 특히 바람직하다. 다른 가교제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 다른 가교제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0617] <마이크레이션 억제제>
- [0618] 본 발명의 수지 조성물은, 마이크레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이크레이션 억제제를 포함함으로써, 금속층(금속 배선) 유래의 금속 이온이 수지 조성물층 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제 가능해진다.

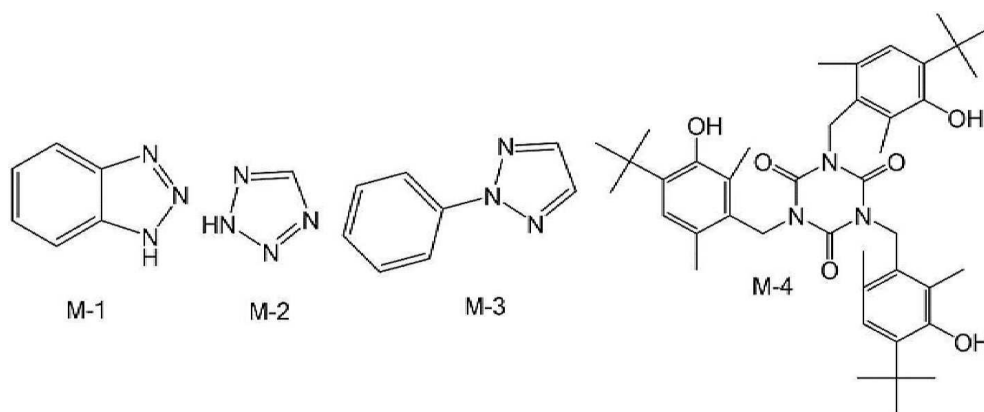
[0619] 마이그레이션 억제제로서는, 특별히 제한은 없지만, 복소환(피롤환, 푸란환, 싸이오펜환, 트리아아졸환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환, 2H-피란환 및 6H-피란환, 트리아아진환)을 갖는 화합물, 싸이오 요소류 및 실판일기를 갖는 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 1,2,4-트리아아졸, 벤조트리아아졸 등의 트리아아졸계 화합물, 1H-테트라졸, 5-페닐테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0620] 또는 할로젠 이온 등의 음이온을 포착하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다.

[0621] 그 외의 마이그레이션 억제제로서는, 일본 공개특허공보 2013-015701호의 단락 0094에 기재된 방청제, 일본 공개특허공보 2009-283711호의 단락 0073~0076에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-059656호의 단락 0052에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-194520호의 단락 0114, 0116 및 0118에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0166에 기재된 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0622] 마이그레이션 억제제의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0623] [화학식 49]



[0624]

[0625] 수지 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 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.

[0626] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

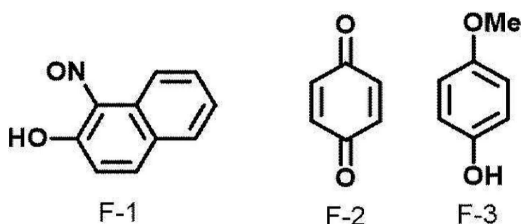
[0627] <중합 금지제>

[0628] 본 발명의 수지 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0629] 중합 금지제로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, o-메톡시페놀, p-메톡시페놀, 다이-tert-부틸-p-크레졸, 파이로갈롤, p-tert-부틸카테콜, 1,4-벤조퀴논, 다이페닐-p-벤조퀴논, 4,4'-싸이오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), N-나이트로소-N-페닐하이드록시아민알루미늄염, 페노싸이아진, N-나이트로소다이페닐아민, N-페닐나프틸아민, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 5-나이트로소-8-하이드록시퀴놀린, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-나이트로소-1-나프톨, 2-나이트로소-5-(N-에틸-N-설포프로필아미노)페놀, N-나이트로소페닐하이드록시아민 제1 세륨염, N-나이트로소-N-(1-나프틸)하이드록시아민암모늄염, 비스(4-하이드록시-3,5-tert-부틸)페닐메테인, 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질)-1,3,5-트리아아진-2,4,6-(1H,3H,5H)-트라이온, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘1-옥실 프리라디칼, 페노싸이아진, 1,1-다이페닐-2-피크릴하이드라질, 다이부틸다이싸이오카바네이트 구리(II), 나이트로벤젠, N-나이트로소-N-페닐하이드록실아민알루미늄염, N-나이트로소-N-페닐하이드록실아민암모늄염, N'-다이페닐-p-페닐렌다이아민, 2,4-다이-tert-부틸페놀, 다이-t-부틸하이드록시톨루엔, 1,4-나프토퀴논 등이 적합하게 이용된다. 또, 일본 공개특허공보 2015-127817호의 단락 0060에 기재된 중합 금지제, 및, 국제 공개공보 제2015/125469호의 단락 0031~0046에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0630] 또, 하기 화합물을 이용할 수 있다(Me는 메틸기이다).

[0631] [화학식 50]



[0632]

[0633] 본 발명의 수지 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20.0질량%를 들 수 있으며, 0.01~5질량%인 것이 바람직하고, 0.02~3질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.05~2.5질량%인 것이 더 바람직하다.

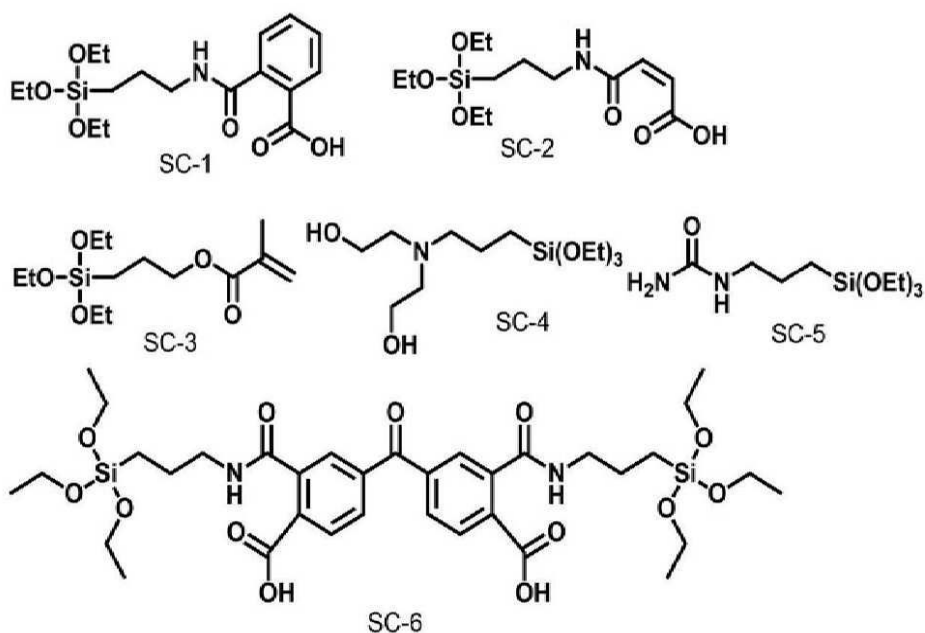
[0634] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위의 것이 바람직하다.

[0635] <금속 접착성 개량제>

[0636] 본 발명의 수지 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키기 위한 금속 접착성 개량제를 포함하는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제로서는, 실레인 커플링제, 알루미늄계 접착 조제, 타이타늄계 접착 조제, 설포아마이드 구조를 갖는 화합물 및 싸이오우레아 구조를 갖는 화합물, 인산 유도체 화합물, β 케토에스터 화합물, 아미노 화합물 등 등을 들 수 있다.

[0637] 실레인 커플링제의 예로서는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0167에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191002호의 단락 0062~0073에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2011/080992호의 단락 0063~0071에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191252호의 단락 0060~0061에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-041264호의 단락 0045~0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2014/097594호의 단락 0055에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2011-128358호의 단락 0050~0058에 기재된 바와 같이 상이한 2종 이상의 실레인 커플링제를 이용하는 것도 바람직하다. 또, 실레인 커플링제는, 하기 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이하의 식 중, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0638] [화학식 51]



[0639]

[0640] 다른 실레인 커플링제로서는, 예를 들면, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이에톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이에톡시실레인, p-스타이릴트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타

크릴옥시프로필메틸다이에톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이에톡시실레인, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-뷰틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 트리스-(트라이메톡시실릴프로필)아이스소시아누레이드, 3-유레이도프로필트라이알콕시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이에톡시실레인, 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인, 3-아이스소시아네이트도프로필트라이에톡시실레인, 3-트라이메톡시실릴프로필석신산 무수물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0641] [알루미늄계 접착 조제]

[0642] 알루미늄계 접착 조제로서는, 예를 들면, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 에틸아세토아세테이트알루미늄다이아이스프로필레이트 등을 들 수 있다.

[0643] 또, 금속 접착성 개량제로서는, 일본 공개특허공보 2014-186186호의 단락 0046~0049에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0032~0043에 기재된 설파이드계 화합물을 이용할 수도 있다.

[0644] 금속 접착성 개량제의 함유량은 특정 수치 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~30질량부의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.5~15질량부의 범위이며, 더 바람직하게는 0.5~5질량부의 범위이다. 상기 하한값 이상으로 함으로써 경화 공정 후의 경화막과 금속층의 접착성이 양호해지고, 상기 상한값 이하로 함으로써 경화 공정 후의 경화막의 내열성, 기계 특성이 양호해진다. 금속 접착성 개량제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 2종 이상 이용하는 경우는, 함계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0645] <그 외의 첨가제>

[0646] 본 발명의 수치 조성물은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 필요에 따라, 각종 첨가물, 예를 들면, 증감제, 연쇄 이동제, 계면활성제, 고급 지방산 유도체, 무기 입자, 경화제, 경화 촉매, 충전제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등을 배합할 수 있다. 이들 첨가제를 배합하는 경우, 그 함계 배합량은 수치 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0647] [증감제]

[0648] 본 발명의 수치 조성물은, 증감제를 포함하고 있어도 된다. 증감제는, 특정 활성 방사선을 흡수하여 전자 여기 상태가 된다. 전자 여기 상태가 된 증감제는, 열경화 촉진제, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제 등과 접촉하여, 전자 이동, 에너지 이동, 발열 등의 작용이 발생한다. 이로써, 열경화 촉진제, 열라디칼 중합 개시제, 광라디칼 중합 개시제는 화학 변화를 발생시켜 분해되어, 라디칼, 산 또는 염기를 생성한다.

[0649] 증감제로서는, 예를 들면, 미힐라케톤, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 2,5-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로헥센, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)사이클로헥산온, 2,6-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)-4-메틸사이클로헥산온, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼론, 4,4'-비스(다이에틸아미노)칼론, p-다이에틸아미노신나릴리덴인단온, p-다이에틸아미노벤질리덴인단온, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이페닐렌)-벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이닐렌)벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노페닐바이닐렌)아이스소나프토싸이아졸, 1,3-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)아세톤, 1,3-비스(4'-다이에틸아미노벤잘)아세톤, 3,3'-카보닐-비스(7-다이에틸아미노쿠마린), 3-아세틸-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-벤질옥시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-메톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, 3-에톡시카보닐-7-다이에틸아미노쿠마린, N-페닐-N'-에틸에탄올아민, N-페닐다이에탄올아민, N-p-톨릴다이에탄올아민, N-페닐에탄올아민, 4-모폴리노벤조페논, 다이에틸아미노벤조산 아이소아밀, 다이에틸아미노벤조산 아이소아밀, 2-머캅토벤즈이미다졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 2-머캅토벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노스타이릴)벤즈옥사졸, 2-(p-다이에틸아미노스타이릴)벤조싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노스타이릴)나프토(1,2-d)싸이아졸, 2-(p-다이에틸아미노벤조일)스타이렌, 다이페닐아세트아마이드, 벤즈아닐라이드, N-메틸아세트아닐라이드, 3',4'-다이에틸아세트아닐라이드 등을 들 수 있다.

[0650] 증감제로서는, 증감 색소를 이용해도 된다.

[0651] 증감 색소의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0161~0163의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0652] 본 발명의 수치 조성물이 증감제를 포함하는 경우, 증감제의 함유량은, 본 발명의 수치 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.1~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~10질량%인 것이 더 바람직하

다. 증감제는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0653] [연쇄 이동제]

[0654] 본 발명의 수지 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3판(고분자 학회편, 2005년) 683-684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 분자 내에 SH, PH, SiH, 및 GeH를 갖는 화합물군이 이용된다. 이들은, 저활성의 라디칼에 수소를 공여하여, 라디칼을 생성하거나, 혹은, 산화된 후, 탈프로톤함으로써 라디칼을 생성할 수 있다. 특히, 싸이올 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

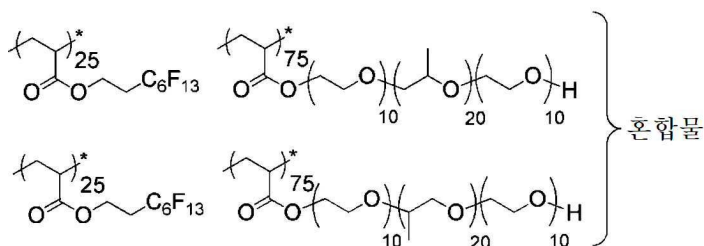
[0655] 또, 연쇄 이동제는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0152~0153에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0656] 본 발명의 수지 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분 100질량부에 대하여, 0.01~20질량부가 바람직하고, 1~10질량부가 보다 바람직하며, 1~5질량부가 더 바람직하다. 연쇄 이동제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 연쇄 이동제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0657] [계면활성제]

[0658] 본 발명의 수지 조성물에는, 도포성을 보다 향상시키는 관점에서, 각 종류의 계면활성제를 첨가해도 된다. 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 각 종류의 계면활성제를 사용할 수 있다. 또, 하기 계면활성제도 바람직하다. 하기 식 중, 주쇄의 반복 단위를 나타내는 괄호는 각 반복 단위의 함유량(몰%)을, 측쇄의 반복 단위를 나타내는 괄호는 각 반복 단위의 반복수를 각각 나타낸다.

[0659] [화학식 52]



[0660]

[0661] 또, 계면활성제는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0159~0165에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0662] 불소계 계면활성제는, 에틸렌성 불소화기를 측쇄에 갖는 합불소 중합체를 불소계 계면활성제로서 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-164965호의 단락 0050~0090 및 단락 0289~0295에 기재된 화합물, 예를 들면 DIC(주)제의 메가팍 RS-101, RS-102, RS-718K 등을 들 수 있다.

[0663] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은, 3~40질량%가 적합하고, 보다 바람직하게는 5~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는, 도포막 두께의 균일성이나 액 절감성이라는 점에서 효과적이며, 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.

[0664] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면, 도레이 실리콘 DC3PA, 도레이 실리콘 SH7PA, 도레이 실리콘 DC11PA, 도레이 실리콘 SH21PA, 도레이 실리콘 SH28PA, 도레이 실리콘 SH29PA, 도레이 실리콘 SH30PA, 도레이 실리콘 SH8400(이상, 도레이·다우코닝(주)제), TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4460, TSF-4452(이상, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사제), KP341, KF6001, KF6002(이상, 신에츠 실리콘(주)제), BYK307, BYK323, BYK330(이상, 빅케미(주)제) 등을 들 수 있다.

[0665] 탄화 수소계 계면활성제로서는, 예를 들면, 파이오닌 A-76, 뉴칼젠 FS-3PG, 파이오닌 B-709, 파이오닌 B-811-N, 파이오닌 D-1004, 파이오닌 D-3104, 파이오닌 D-3605, 파이오닌 D-6112, 파이오닌 D-2104-D, 파이오닌 D-212, 파이오닌 D-931, 파이오닌 D-941, 파이오닌 D-951, 파이오닌 E-5310, 파이오닌 P-1050-B, 파이오닌 P-1028-P, 파이오닌 P-4050-T 등(이상, 다케모토 유시사제), 등을 들 수 있다.

[0666] 비이온형 계면활성제로서는, 글리세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세롤에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에

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

[0667] 양이온형 계면활성제로서 구체적으로는, 오가노실록세인폴리머 KP341(신에쓰 가가쿠 고교(주)제), (메트)아크릴 산계 (공)중합체 폴리플로 No.75, No.77, No.90, No.95(교에이샤 가가쿠(주)제), W001(유쇼(주)제) 등을 들 수 있다.

[0668] 음이온형 계면활성제로서 구체적으로는, W004, W005, W017(유쇼(주)제), 산땃 BL(산요 가세이(주)제) 등을 들 수 있다.

[0669] 본 발명의 수지 조성물이 계면활성제를 갖는 경우, 계면활성제의 함유량은, 본 발명의 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.001~2.0질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005~1.0질량%이다. 계면활성제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 계면활성제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0670] [고급 지방산 유도체]

[0671] 본 발명의 수지 조성물은, 산소에 기인하는 중합 저해를 방지하기 위하여, 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체를 첨가하여, 도포 후의 건조의 과정에서 수지 조성물의 표면에 편재시켜도 된다.

[0672] 또, 고급 지방산 유도체는, 국제 공개공보 제2015/199219호의 단락 0155에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0673] 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.

[0674] [무기 입자]

[0675] 본 발명의 수지 조성물은, 무기 입자를 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.

[0676] 상기 무기 입자의 평균 입자경으로서는, 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.

[0677] 상기 무기 입자의 평균 입자경을 다량으로 함유시킴으로써, 상기 경화막의 기계 특성이 열화되는 경우가 있다. 또, 상기 무기 입자의 평균 입자경이 2.0 μm 를 초과하면, 노광광의 산란에 의하여 해상도가 저하되는 경우가 있다.

[0678] [자외선 흡수제]

[0679] 본 발명의 조성물은, 자외선 흡수제를 포함하고 있어도 된다. 자외선 흡수제로서는, 살리실레이트계, 벤조페논계, 벤조트라이아졸계, 치환 아크릴로나이트릴계, 트리아진계 등의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다.

[0680] 살리실레이트계 자외선 흡수제의 예로서는, 페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트, p-t-부틸페닐살리실레이트 등을 들 수 있으며, 벤조페논계 자외선 흡수제의 예로서는, 2,2'-다이하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-다이하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥틸옥시벤조페논 등을 들 수 있다. 또, 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-아밀-5'-아이소부틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소부틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-아이소부틸-5'-프로필페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-부틸페닐)벤조트라이아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트라이아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸)페닐]벤조트라이아졸 등을 들 수 있다.

[0681] 치환 아크릴로나이트릴계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴산 에틸, 2-사이아노-3,3-다이페닐아크릴산2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 또한, 트리아진계 자외선 흡수제의 예로서는, 2-[4-[(2-하

이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[4-[(2-하이드록시-3-트라이데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-다이하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 모노(하이드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-프로필옥시페닐)-6-(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-6-(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트리아진 등의 비스(하이드록시페닐)트리아진 화합물; 2,4-비스(2-하이드록시-4-부톡시페닐)-6-(2,4-다이부톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-부톡시-2-하이드록시프로필옥시)페닐]-1,3,5-트리아진 등의 트리스(하이드록시페닐)트리아진 화합물 등을 들 수 있다.

[0682] 본 발명에 있어서는, 상기 각종 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0683] 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, 0.01 질량% 이상 0.1질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0684] [유기 타이타늄 화합물]

[0685] 본 실시형태의 수지 조성물은, 유기 타이타늄 화합물을 함유해도 된다. 수지 조성물이 유기 타이타늄 화합물을 함유함으로써, 저온에서 경화된 경우이더라도 내약품성이 우수한 수지층을 형성할 수 있다.

[0686] 사용 가능한 유기 타이타늄 화합물로서는, 타이타늄 원자에 유기기가 공유 결합 또는 이온 결합을 통하여 결합하고 있는 것을 들 수 있다.

[0687] 유기 타이타늄 화합물의 구체예를, 이하의 I)~VII)로 나타낸다:

[0688] I) 타이타늄킬레이트 화합물: 그중에서도, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 보존 안정성이 우수하고, 양호한 경화 패턴이 얻어지는 점에서, 알콕시기를 2개 이상 갖는 타이타늄킬레이트 화합물이 보다 바람직하다. 구체적인 예는, 타이타늄비스(트라이에탄올아민)다이아아소프로폭사이드, 타이타늄다이(n-부톡사이드)비스(2,4-펜테인다이오네이트), 타이타늄다이아아소프로폭사이드비스(2,4-펜테인다이오네이트), 타이타늄다이아아소프로폭사이드비스(테트라메틸헵테인다이오네이트), 타이타늄다이아아소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트) 등이다.

[0689] II) 테트라알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라(n-부톡사이드), 타이타늄테트라에톡사이드, 타이타늄테트라(2-에틸헥소옥사이드), 타이타늄테트라아아소부톡사이드, 타이타늄테트라아아소프로폭사이드, 타이타늄테트라메톡사이드, 타이타늄테트라메톡시프로폭사이드, 타이타늄테트라메틸페녹사이드, 타이타늄테트라(n-노닐옥사이드), 타이타늄테트라(n-프로폭사이드), 타이타늄테트라스테아릴옥사이드, 타이타늄테트라키스[비스{2,2-(아릴옥시메틸)부톡사이드}] 등이다.

[0690] III) 타이타노센 화합물: 예를 들면, 펜타메틸사이클로펜타다이엔일타이타늄트라이메톡사이드, 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로페닐)타이타늄, 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄 등이다.

[0691] IV) 모노알콕시타이타늄 화합물: 예를 들면, 타이타늄트리스(다이옥틸포스페이트)아아소프로폭사이드, 타이타늄트리스(도데실벤젠설포네이트)아아소프로폭사이드 등이다.

[0692] V) 타이타늄옥사이드 화합물: 예를 들면, 타이타늄옥사이드비스(펜테인다이오네이트), 타이타늄옥사이드비스(테트라메틸헵테인다이오네이트), 프탈로시아닌타이타늄옥사이드 등이다.

[0693] VI) 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 화합물: 예를 들면, 타이타늄테트라아세틸아세토네이트 등이다.

[0694] VII) 타이타네이트 커플링제: 예를 들면, 아아소프로필트라이도데실벤젠설포닐타이타네이트 등이다.

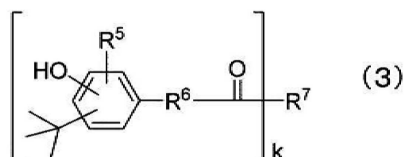
[0695] 그중에서도, 유기 타이타늄 화합물로서는, 상기 I) 타이타늄킬레이트 화합물, II) 테트라알콕시타이타늄 화합물, 및 III) 타이타노센 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이, 보다 양호한 내약품성을 나타낸다는 관점에서 바람직하다. 특히, 타이타늄다이아아소프로폭사이드비스(에틸아세토아세테이트), 타이타늄테트라(n-부톡사이드), 및 비스(η^5 -2,4-사이클로펜타다이엔-1-일)비스(2,6-다이플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)타이타늄이 바람직하다.

[0696] 유기 타이타늄 화합물을 배합하는 경우, 그 배합량은, 환화 수지의 전구체 100질량부에 대하여, 0.05~10질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2질량부이다. 배합량이 0.05질량부 이상인 경우, 얻어지는 경화 패턴에 양호한 내열성 및 내약품성이 발현하며, 한편 10질량부 이하인 경우, 조성물의 보존 안정성이 우수하다.

[0697] [산화 방지제]

[0698] 본 발명의 조성물은, 산화 방지제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제로서 산화 방지제를 함유함으로써, 경화 후의 막의 신도 특성이나, 금속 재료와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 산화 방지제로서는, 페놀 화합물, 아인산 에스터 화합물, 싸이오에터 화합물 등을 들 수 있다. 페놀 화합물로서는, 페놀계 산화 방지제로서 알려진 임의의 페놀 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 페놀 화합물로서는, 힌더드페놀 화합물을 들 수 있다. 페놀성 하이드록시기에 인접하는 부위(오쏘위)에 치환기를 갖는 화합물이 바람직하다. 상술한 치환기로서는 탄소수 1~22의 치환 또는 무치환의 알킬기가 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 동일 분자 내에 페놀기와 아인산 에스터기를 갖는 화합물도 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 인계 산화 방지제도 적합하게 사용할 수 있다. 인계 산화 방지제로서는 트리스[2-[[2,4,8,10-테트라키스(1,1-다이메틸에틸)다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-6-일]옥시]에틸]아민, 트리스[2-[(4,6,9,11-테트라-tert-부틸다이벤조[d,f][1,3,2]다이옥사포스페핀-2-일)옥시]에틸]아민, 아인산 에틸비스(2,4-다이-tert-부틸-6-메틸페닐) 등을 들 수 있다. 산화 방지제의 시판품으로서, 예를 들면, 아데카 스타브 A0-20, 아데카 스타브 A0-30, 아데카 스타브 A0-40, 아데카 스타브 A0-50, 아데카 스타브 A0-50F, 아데카 스타브 A0-60, 아데카 스타브 A0-60G, 아데카 스타브 A0-80, 아데카 스타브 A0-330(이상, (주)ADEKA제) 등을 들 수 있다. 또, 산화 방지제는, 일본 특허공보 제6268967호의 단락 번호 0023~0048에 기재된 화합물을 사용할 수도 있다. 또, 본 발명의 조성물은, 필요에 따라, 잠재(潛在) 산화 방지제를 함유해도 된다. 잠재 산화 방지제로서는, 산화 방지제로서 기능하는 부위가 보호기로 보호된 화합물로서, 100~250℃에서 가열하거나, 또는 산/염기 촉매 존재하에서 80~200℃에서 가열함으로써 보호기가 탈리하여 산화 방지제로서 기능하는 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제로서는, 국제 공개공보 제2014/021023호, 국제 공개공보 제2017/030005호, 일본 공개특허공보 2017-008219호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제의 시판품으로서, 아데카 아클즈 GPA-5001((주)ADEKA제) 등을 들 수 있다. 바람직한 산화 방지제의 예로서는, 2,2-싸이오비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,6-다이-t-부틸페놀 및 일반식 (3)으로 나타나는 화합물을 들 수 있다.

[0699] [화합식 53]



[0700]

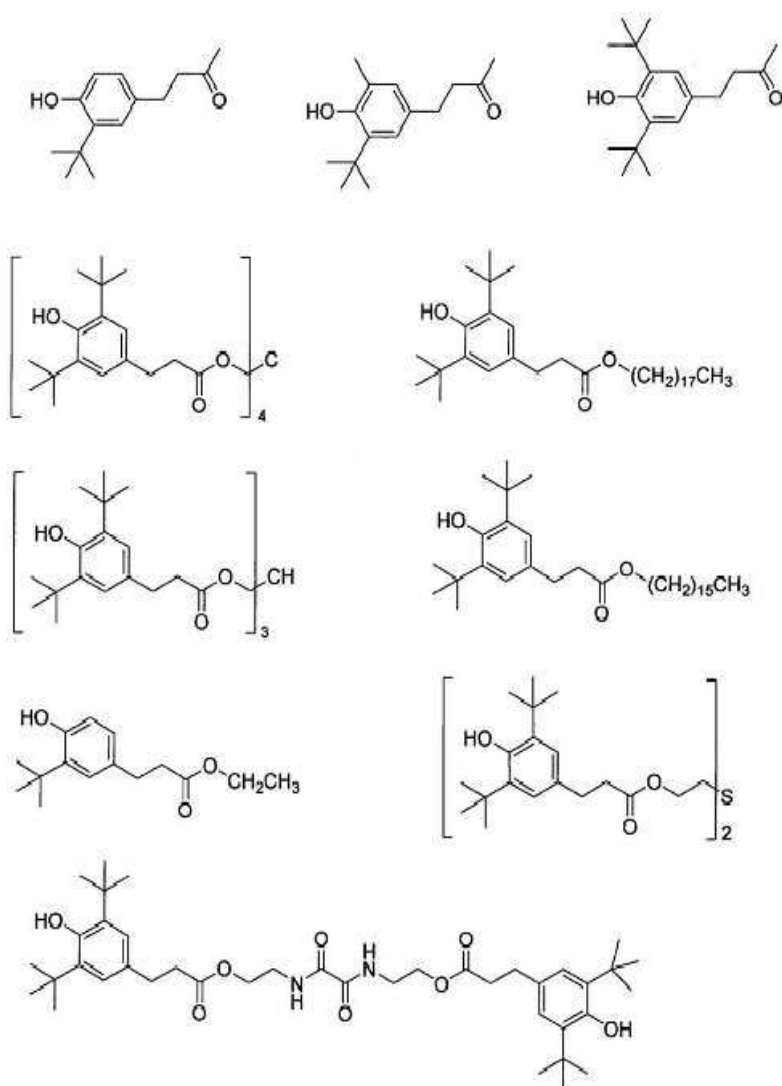
[0701] 일반식 (3) 중, R^5 는 수소 원자 또는 탄소수 2 이상의 알킬기를 나타내고, R^6 은 탄소수 2 이상의 알킬렌기를 나타낸다. R^7 은, 탄소수 2 이상의 알킬렌기, O 원자, 및 N 원자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 1~4가의 유기기를 나타낸다. k는 1~4의 정수를 나타낸다.

[0702] 일반식 (3)으로 나타나는 화합물은, 수지의 지방족기나 페놀성 수산기의 산화 열화를 억제한다. 또, 금속 재료에 대한 방청 작용에 의하여, 금속 산화를 억제할 수 있다.

[0703] 수지와 금속 재료에 동시에 작용할 수 있기 때문에, k는 2~4의 정수가 보다 바람직하다. R^7 로서는, 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알킬에터기, 알킬실릴기, 알콕시실릴기, 아릴기, 아릴에터기, 카복실기, 카보닐기, 알릴기, 바이닐기, 복소환기, -O-, -NH-, -NHNH-, 그들을 조합한 것 등을 들 수 있으며, 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 이 중에서도, 현상액에 대한 용해성이나 금속 밀착성의 점에서, 알킬에터, -NH-를 갖는 것이 바람직하고, 수지와와의 상호 작용과 금속 착체 형성에 의한 금속 밀착성의 점에서 -NH-가 보다 바람직하다.

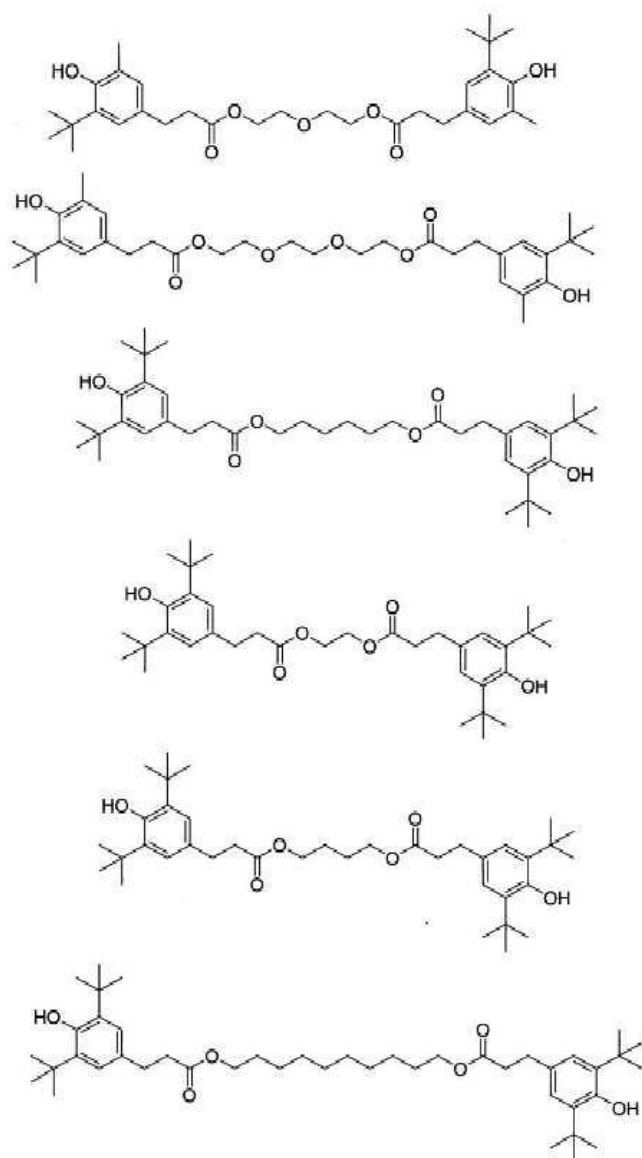
[0704] 하기 일반식 (3)으로 나타나는 화합물은, 예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 하기 구조에 한정되지 않는다.

[0705] [화학식 54]



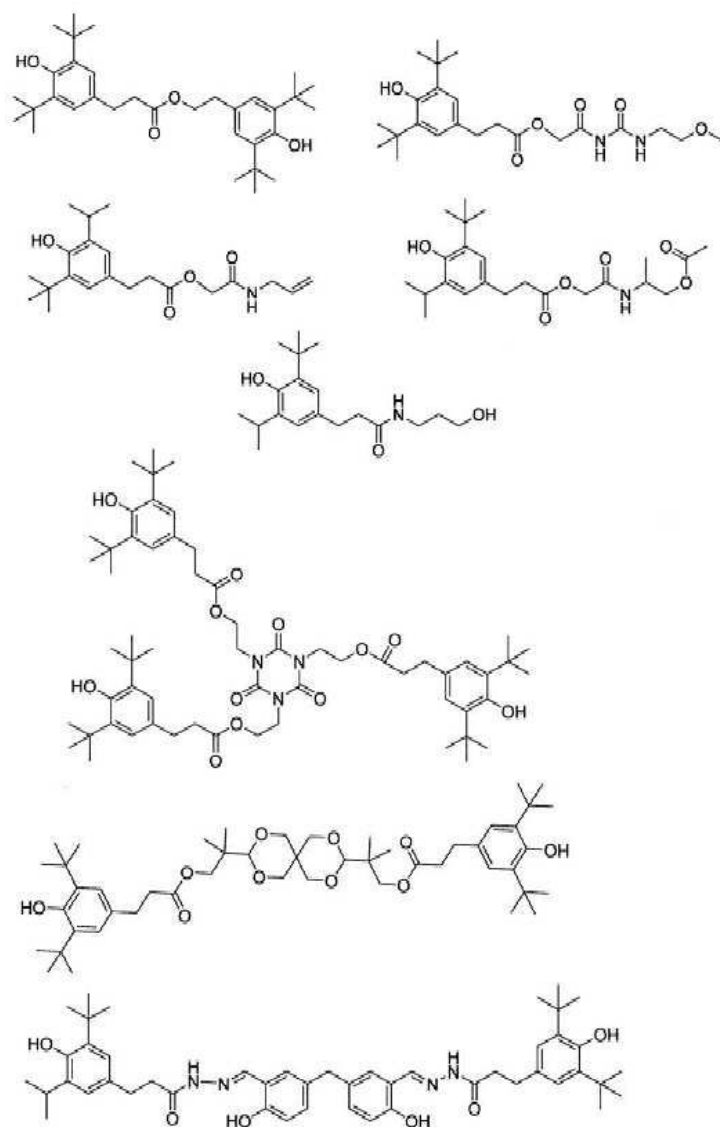
[0706]

[0707] [화학식 55]



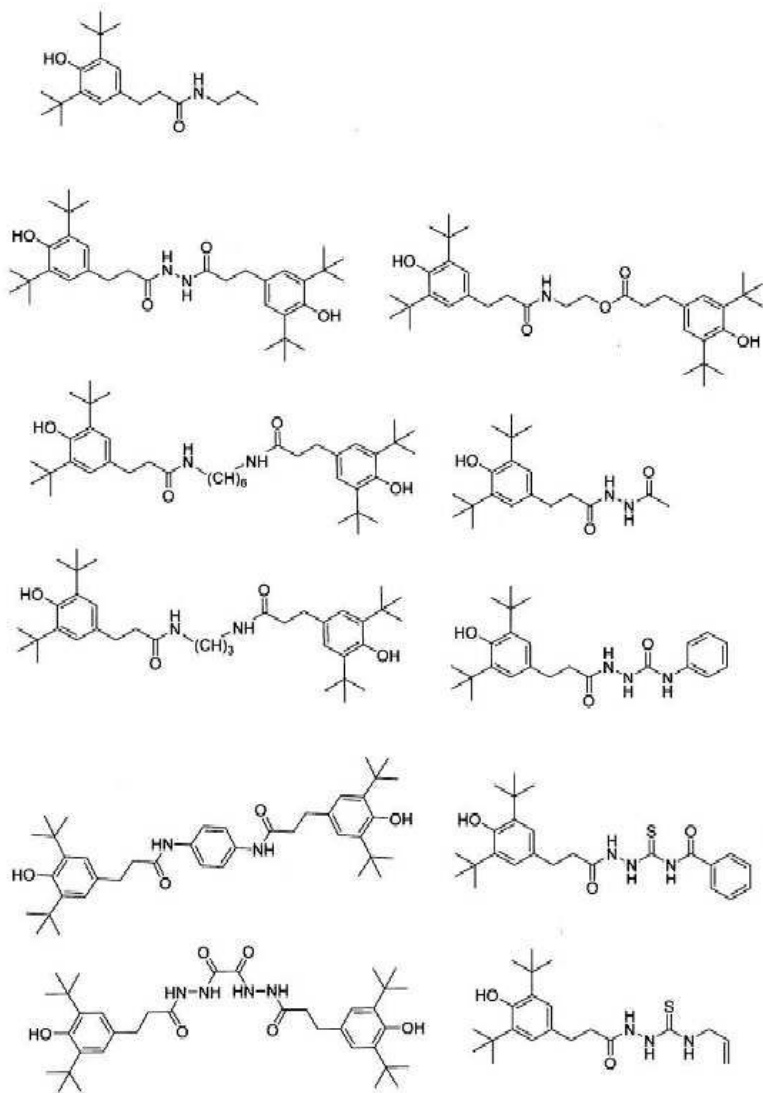
[0708]

[0709] [화학식 56]



[0710]

[0711] [화학식 57]



[0712]

[0713] 산화 방지제의 첨가량은, 수지에 대하여, 0.1~10질량부가 바람직하고, 0.5~5질량부가 보다 바람직하다. 첨가량이 0.1질량부보다 적은 경우는, 신뢰성 후의 신도 특성이나 금속 재료에 대한 밀착성 향상의 효과를 얻기 어렵고, 또 10질량부보다 많은 경우는, 감광제와의 상호 작용에 의하여, 수지 조성물의 감도 저하를 초래할 우려가 있다. 산화 방지제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위로 되는 것이 바람직하다.

[0714] <그 외의 함유 물질에 대한 제한>

[0715] 본 발명의 수지 조성물의 수분 함유량은, 도포면 성상의 관점에서, 5질량% 미만이 바람직하고, 1질량% 미만이 보다 바람직하며, 0.6질량% 미만이 더 바람직하다. 수분의 함유량을 유지하는 방법으로서, 보관 조건에 있어서의 습도의 조정, 수용 용기의 공극률 저감 등을 들 수 있다.

[0716] 본 발명의 수지 조성물의 금속 함유량은, 절연성의 관점에서, 5질량ppm(parts per million) 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 0.5질량ppm 미만이 더 바람직하다. 금속으로서는, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 철, 크로뮴, 니켈 등을 들 수 있다. 금속을 복수 포함하는 경우는, 이들 금속의 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0717] 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 컨테미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.

- [0718] 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.
- [0719] 할로젠 원자의 함유량을 조절하는 방법으로서, 이온 교환 처리 등을 바람직하게 들 수 있다.
- [0720] 본 발명의 수지 조성물의 수용 용기로서는 종래 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 또, 수용 용기로서는, 원재료나 수지 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6층 6층의 수지로 구성된 다층 보틀이나, 6층의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다.
- [0721] <수지 조성물의 용도>
- [0722] 본 발명의 수지 조성물은, 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는 것이 바람직하다.
- [0723] 또, 그 외에, 반도체 디바이스의 절연막의 형성, 또는, 스트레스 버퍼막의 형성 등에도 이용할 수 있다.
- [0724] <수지 조성물의 조제>
- [0725] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 각 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정은 없고, 종래 공지의 방법으로 행할 수 있다.
- [0726] 또, 수지 조성물 중의 분진이나 미립자 등의 이물을 제거할 목적으로, 필터를 이용한 여과를 행하는 것이 바람직하다. 필터 구멍 직경은, 1 μ m 이하가 바람직하고, 0.5 μ m 이하가 보다 바람직하며, 0.1 μ m 이하가 더 바람직하다. 한편, 생산성의 관점에서는, 5 μ m 이하가 바람직하고, 3 μ m 이하가 보다 바람직하며, 1 μ m 이하가 더 바람직하다. 필터의 재질은, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론이 바람직하다. 필터는, 유기 용제로 미리 세정한 것을 이용해도 된다. 필터 여과 공정에서는, 복수 종의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 종의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 또는 재질이 상이한 필터를 조합하여 사용해도 된다. 또, 각종 재료를 복수 회 여과해도 된다. 복수 회 여과하는 경우는, 순환 여과여도 된다. 또, 가압하여 여과를 행해도 된다. 가압하여 여과를 행하는 경우, 가압하는 압력은 0.05MPa 이상 0.3MPa 이하가 바람직하다. 한편, 생산성의 관점에서는, 0.01MPa 이상 1.0MPa 이하가 바람직하고, 0.03MPa 이상 0.9MPa 이하가 보다 바람직하며, 0.05MPa 이상 0.7MPa 이하가 더 바람직하다.
- [0727] 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.
- [0728] (경화막, 적층체, 반도체 디바이스, 및 그들의 제조 방법)
- [0729] 다음으로, 경화막, 적층체, 반도체 디바이스, 및 그들의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0730] 본 발명의 경화막은, 본 발명의 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막이다. 본 발명의 경화막의 막두께는, 예를 들면, 0.5 μ m 이상으로 할 수 있으며, 1 μ m 이상으로 할 수 있다. 또, 상한값으로서, 100 μ m 이하로 할 수 있으며, 30 μ m 이하로 할 수도 있다.
- [0731] 본 발명의 경화막을 2층 이상, 나아가서는, 3~7층 적층하여 적층체로 해도 된다. 본 발명의 적층체는, 경화막을 2층 이상 포함하고, 상기 경화막끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 포함하는 양태가 바람직하다. 예를 들면, 제1 경화막, 금속층, 제2 경화막의 3개의 층이 이 순서로 적층된 층 구조를 적어도 포함하는 적층체를 바람직한 것으로서 들 수 있다. 상기 제1 경화막 및 상기 제2 경화막은, 모두 본 발명의 경화막이며, 예를 들면, 상기 제1 경화막 및 상기 제2 경화막 모두가, 본 발명의 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 막인 양태를 바람직한 것으로서 들 수 있다. 상기 제1 경화막의 형성에 이용되는 본 발명의 수지 조성물과, 상기 제2 경화막의 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.
- [0732] 본 발명의 경화막의 적용 가능한 분야로서는, 반도체 디바이스의 절연막, 재배선층용 층간 절연막, 스트레스 버퍼막 등을 들 수 있다. 그 외에, 밀봉 필름, 기관 재료(플렉시블 프린트 기관의 베이스 필름이나 커버 레이 필름, 층간 절연막), 또는 상기와 같은 실장 용도의 절연막을 에칭으로 패턴 형성하는 것 등을 들 수 있다. 이들

의 용도에 대해서는, 예를 들면, 사이언스&테크놀로지(주) "폴리이미드의 고기능화와 응용 기술" 2008년 4월, 가키모토 마사야키/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.

- [0733] 또, 본 발명에 있어서의 경화막은, 오프셋 판면 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품의 예칭으로의 사용, 일렉트로닉스, 특히, 마이크로일렉트로닉스에 있어서의 보호 래커 및 유전층의 제조 등에도 이용할 수도 있다.
- [0734] 본 발명의 경화막의 제조 방법(이하, 간단히 "본 발명의 제조 방법"이라고도 한다.)은, 본 발명의 수지 조성물을 기재에 적용하여 막을 형성하는 막형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0735] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 상기 막형성 공정, 및, 상기 막을 노광하는 노광 공정 및 상기 막을 현상하는 현상 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0736] 또, 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 상기 막형성 공정, 및, 필요에 따라 상기 현상 공정을 포함하고, 또한, 상기 막을 50~450℃에서 가열하는 가열 공정을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0737] 구체적으로는, 이하의 (a)~(d)의 공정을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0738] (a) 수지 조성물을 기재에 적용하여 막(수지 조성물층)을 형성하는 막형성 공정
- [0739] (b) 막형성 공정 후, 막을 노광하는 노광 공정
- [0740] (c) 노광된 상기 막을 현상하는 현상 공정
- [0741] (d) 현상된 상기 막을 50~450℃에서 가열하는 가열 공정
- [0742] 상기 가열 공정에 있어서 가열함으로써, 노광으로 경화한 수지층을 더 경화시킬 수 있다. 이 가열 공정에서, 예를 들면 상술한 열염기 발생제가 분해되어, 충분한 경화성이 얻어진다.
- [0743] 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 적층체의 제조 방법은, 본 발명의 경화막의 제조 방법을 포함한다. 본 실시형태의 적층체의 제조 방법은, 상기의 경화막의 제조 방법에 따라, 경화막을 형성한 후, 재차, (a)의 공정, 또는 (a)~(c)의 공정, 또는 (a)~(d)의 공정을 더 행한다. 특히, 상기 각 공정을 순서대로, 복수 회, 예를 들면, 2~5회(즉, 합계로 3~6회) 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 경화막을 적층함으로써, 적층체로 할 수 있다. 본 발명에서는 특히 경화막을 마련한 부분의 위 또는 경화막의 사이, 또는 그 양자에 금속층을 마련하는 것이 바람직하다. 또한, 적층체의 제조에 있어서는, (a)~(d)의 공정을 모두 반복할 필요는 없고, 상기와 같이, 적어도 (a), 바람직하게는 (a)~(c) 또는 (a)~(d)의 공정을 복수 회 행함으로써 경화막의 적층체를 얻을 수 있다.
- [0744] <막형성 공정(층형성 공정)>
- [0745] 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 제조 방법은, 수지 조성물을 기재에 적용하여 막(층상)으로 하는, 막형성 공정(층형성 공정)을 포함한다.
- [0746] 기재의 종류는, 용도에 따라 적절히 정할 수 있지만, 실리콘, 질화 실리콘, 폴리실리콘, 산화 실리콘, 어모퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기재, 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성(磁性)막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기재, 종이, SOG(Spin On Glass), TFT(박막 트랜지스터) 어레이 기재, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전극판 등 특별히 제약되지 않는다. 또, 이들 기재에는 표면에 밀착층이나 산화층 등의 층이 마련되어 있어도 된다. 본 발명에서는, 특히, 반도체 제작 기재가 바람직하고, 실리콘 기재, Cu 기재 및 몰드 기재가 보다 바람직하다.
- [0747] 또, 이들 기재에는 헥사메틸다이실라제인(HMDS) 등에 의한 밀착층이나 산화층 등의 층이 표면에 마련되어 있어도 된다.
- [0748] 또, 기재로서는, 예를 들면 판상의 기재(기판)가 이용된다.
- [0749] 기재의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 원형상이어도 되고 직사각형상이어도 되지만, 직사각형상인 것이 바람직하다.
- [0750] 기재의 사이즈로서는, 원형상이면, 예를 들면 직경이 100~450mm이고, 바람직하게는 200~450mm이다. 직사각형상이면, 예를 들면 단변의 길이가 100~1000mm이고, 바람직하게는 200~700mm이다.

- [0751] 또, 수지층의 표면이나 금속층의 표면에 수지 조성물층을 형성하는 경우는, 수지층이나 금속층이 기제가 된다.
- [0752] 수지 조성물을 기제에 적용하는 수단으로서는, 도포가 바람직하다.
- [0753] 구체적으로는, 적용하는 수단으로서는, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라 비어 코트법, 익스트루전 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 및 잉크젯법 등이 예시된다. 수 지 조성물층의 두께의 균일성의 관점에서, 보다 바람직하게는 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 잉 크젯법이다. 방법에 따라 고형분 농도나 도포 조건을 적절히 조정함으로써, 원하는 두께의 수지층을 얻을 수 있 다. 또, 기제의 형상에 따라서도 도포 방법을 적절히 선택할 수 있으며, 웨이퍼 등의 원형 기제이면 스핀 코트 법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하고, 직사각형 기제이면 슬릿 코트법이나 스프레이 코트법, 잉 크젯법 등이 바람직하다. 스핀 코트법의 경우는, 예를 들면, 500~2,000rpm의 회전수로, 10초~1분 정도 적용할 수 있다. 또 감광성 수지 조성물의 점도나 설정하는 막두께에 따라서는, 300~3,500rpm의 회전수로, 10~180초 적 용하는 것도 바람직하다. 또 막두께의 균일성을 얻기 위하여, 복수의 회전수를 조합하여 도포할 수도 있다.
- [0754] 또, 미리 가(假)지지체 상에 상기 부여 방법에 따라 부여하여 형성한 도막을, 기제 상에 전사(轉寫)하는 방법을 적용할 수도 있다.
- [0755] 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.
- [0756] 또, 기제의 단부에 있어서 여분의 막의 제거를 행하는 공정을 행해도 된다. 이와 같은 공정의 예에는, 에지 비 드 린스(EBR), 에어 나이프, 백 린스 등을 들 수 있다.
- [0757] 또 수지 조성물을 기제에 도포하기 전에 기제를 다양한 용제를 도포하여, 기제의 젖음성을 향상시킨 후에 수지 조성물을 도포하는 프리웨트 공정을 채용해도 된다.
- [0758] <건조 공정>
- [0759] 본 발명의 제조 방법은, 상기 막(수지 조성물층)을 형성한 후, 막형성 공정(층형성 공정) 후에, 용제를 제거하 기 위하여 건조하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 바람직한 건조 온도는 50~150℃이고, 70℃~130℃가 보다 바 람직하며, 90℃~110℃가 더 바람직하다. 건조 시간으로서는, 30초~20분이 예시되며, 1분~10분이 바람직하고, 3 분~7분이 보다 바람직하다.
- [0760] <노광 공정>
- [0761] 본 발명의 제조 방법은, 상기 막(수지 조성물층)을 노광하는 노광 공정을 포함해도 된다. 노광량은, 수지 조성 물을 경화시킬 수 있는 한 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 파장 365nm에서의 노광 에너지 환산으로 100~10,000mJ/cm² 조사하는 것이 바람직하고, 200~8,000mJ/cm² 조사하는 것이 보다 바람직하다.
- [0762] 노광 파장은, 190~1,000nm의 범위에서 적절히 정할 수 있으며, 240~550nm가 바람직하다.
- [0763] 노광 파장은, 광원과의 관계로 말하면, (1) 반도체 레이저(파장 830nm, 532nm, 488nm, 405nm etc.), (2) 메탈 할라이드 램프, (3) 고압 수은등, g선(파장 436nm), h선(파장 405nm), i선(파장 365nm), 브로드 밴드광(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 고주파 532nm이 고, 제3 고주파 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.
- [0764] 또 취급과 생산성의 관점에서는, 고압 수은등의 브로드 밴드광(g, h, i선의 3파장) 광원이나 반도체 레이저 405nm도 적합하다.
- [0765] <현상 공정>
- [0766] 본 발명의 제조 방법은, 노광된 막(수지 조성물층)에 대하여, 현상을 행하는(상기 막을 현상하는) 현상 공정을 포함해도 된다. 현상을 행함으로써, 노광되어 있지 않은 부분(비노광부)이 제거된다. 현상 방법은, 원하는 패턴 을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 노즐로부터의 현상액의 토출, 스프레이 분무, 기제의 현상 액 침지 등을 들 수 있으며, 노즐로부터의 토출이 바람직하게 이용된다. 현상 공정에는, 현상액이 연속적으로 기제에 계속 공급되는 공정, 기제 상에서 현상액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 현상액을 초음파 등으로

진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.

[0767] 현상은 현상액을 이용하여 행한다. 현상액은, 노광되어 있지 않은 부분(비노광부)이 제거되는 것이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[0768] 현상액으로서는, 유기 용제를 포함하는 현상액, 또는, 알칼리 수용액을 이용할 수 있다.

[0769] 본 발명에서는, 현상액은, ClogP값이 -1~5인 유기 용제를 포함하는 것이 바람직하고, ClogP값이 0~3인 유기 용제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. ClogP값은, ChemBioDraw에서 구조식을 입력하여 계산값으로서 구할 수 있다.

[0770] 현상액이 유기 용제를 포함하는 현상액인 경우, 유기 용제는, 에스테르류로서, 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 알킬에스테르류(예: 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-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, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로헥탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 방향족 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 리모넨 등, 설폭사이드류로서 다이메틸설폭사이드를 적합하게 들 수 있으며, 또, 그들의 유기 용제의 혼합물도 적합하게 들 수 있다.

[0771] 현상액이 유기 용제를 포함하는 현상액인 경우, 본 발명에서는, 특히 사이클로헥탄온, γ -부티로락톤이 바람직하고, 사이클로헥탄온이 보다 바람직하다. 또 현상액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0772] 현상액이 유기 용제를 포함하는 현상액인 경우, 현상액은, 50질량% 이상이 유기 용제인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 유기 용제인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 유기 용제인 것이 더 바람직하다. 또, 현상액은, 100질량%가 유기 용제여도 된다.

[0773] [현상액의 공급 방법]

[0774] 현상액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 기재를 현상액에 침지하는 방법, 기재 상에 노즐을 이용하여 현상액을 공급하는 퍼즐 현상, 또는, 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없고, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.

[0775] 현상액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 현상액을 스트레이트 노즐로 공급하는 방법, 또는 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부에 대한 현상액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다.

[0776] 또, 현상액을 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하고, 스핀 건조 후에 제차 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하는 공정을 채용해도 되며, 이 공정을 복수 회 반복해도 된다.

[0777] 또 현상 공정에 있어서의 현상액의 공급 방법으로서, 현상액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 현상액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 현상액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.

- [0778] 현상액이 알칼리 수용액인 경우, 알칼리 수용액이 포함할 수 있는 염기성 화합물로서는, TMAH(수산화 테트라메틸암모늄), KOH(수산화 칼륨), 탄산 나트륨 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 TMAH이다. 현상액에 있어서의 염기성 화합물의 함유량은, 예를 들면 TMAH를 이용하는 경우, 현상액 전체 질량 중 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.1~5질량%가 보다 바람직하며, 0.3~3질량%가 더 바람직하다.
- [0779] [현상액의 공급 방법]
- [0780] 현상액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 기재를 현상액에 침지하는 방법, 기재 상에 노즐을 이용하여 현상액을 공급하는 퍼즐 현상, 또는, 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없고, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.
- [0781] 현상액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 현상액을 스트레이트 노즐로 공급하는 방법, 또는 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부에 대한 현상액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다.
- [0782] 또, 현상액을 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하고, 스핀 건조 후에 재차 스트레이트 노즐로 연속 공급 후, 기재를 스핀하여 현상액을 기재 상으로부터 제거하는 공정을 채용해도 되며, 이 공정을 복수 회 반복해도 된다.
- [0783] 또 현상 공정에 있어서의 현상액의 공급 방법으로서, 현상액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 현상액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 현상액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.
- [0784] 현상 시간으로서, 5초~10분간이 바람직하고, 10초~5분이 보다 바람직하다. 현상 시의 현상액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 통상, 10~45℃, 바람직하게는, 20~40℃에서 행할 수 있다.
- [0785] 현상액을 이용한 처리 후, 추가로, 린스를 행해도 된다. 또, 패턴 상에 접하는 현상액이 완전히 건조되기 전에 린스액을 공급하는 등의 방법을 채용해도 된다.
- [0786] 린스는, 현상액과는 상이한 용제로 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 수지 조성물에 포함되는 용제를 이용하여 린스할 수 있다.
- [0787] 현상액이 유기 용제를 포함하는 현상액인 경우, 린스액으로서, PGMEA(프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트), IPA(아이소프로판올) 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 PGMEA이다. 또, 알칼리 수용액을 포함하는 현상액에 의한 현상에 대한 린스액으로서, 물이 바람직하다.
- [0788] 린스 시간은, 10초~10분간이 바람직하고, 20초~5분간이 보다 바람직하며, 5초~1분이 더 바람직하다. 린스 시의 린스액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 바람직하게는, 10~45℃, 보다 바람직하게는, 18℃~30℃로 행할 수 있다.
- [0789] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우의 유기 용제로서는, 에스테르류로서, 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 알킬에스테르류(예: 3-알킬옥시프로피온산 메틸, 3-알킬옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-알킬옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 2-알킬옥시프로피온산 메틸, 2-알킬옥시프로피온산 에틸, 2-알킬옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-알킬옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등, 및, 에테르류로서, 예를 들면, 다이에틸렌글라이콜다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터(PGME), 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(PGMEA), 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및, 케톤류로서, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클

로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등, 및, 방향족 탄화 수소류로서, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 리모넨 등, 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.

[0790] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 유기 용제는 1종 또는, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 서는 특히 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 사이클로헥산온, PGMEA, PGME가 바람직하고, 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤, 다이메틸설폭사이드, PGMEA, PGME가 보다 바람직하며, 사이클로헥산온, PGMEA가 더 바람직하다.

[0791] 린스액이 유기 용제를 포함하는 경우, 린스액은, 50질량% 이상이 유기 용제인 것이 바람직하고, 70질량% 이상이 유기 용제인 것이 보다 바람직하며, 90질량% 이상이 유기 용제인 것이 더 바람직하다. 또, 린스액은, 100질량%가 유기 용제여도 된다.

[0792] 린스액은, 다른 성분을 더 포함해도 된다.

[0793] 다른 성분으로서, 예를 들면, 공지의 계면활성제나 공지의 소포제 등을 들 수 있다.

[0794] [린스액의 공급 방법]

[0795] 린스액의 공급 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 기재를 린스액에 침지하는 방법, 기재 상에서의 퍼들 현상, 기재에 린스액을 샤워로 공급하는 방법, 기재 상에 스트레이트 노즐 등의 수단에 의하여 현상액을 연속 공급하는 방법이 있다.

[0796] 린스액의 침투성, 비화상부의 제거성, 제조상의 효율의 관점에서, 린스액을 샤워 노즐, 스트레이트 노즐, 스프레이 노즐 등으로 공급하는 방법이 있으며, 스프레이 노즐로 연속 공급하는 방법이 바람직하고, 화상부에 대한 린스액의 침투성의 관점에서는, 스프레이 노즐로 공급하는 방법이 보다 바람직하다. 노즐의 종류는 특별히 제한은 없고, 스트레이트 노즐, 샤워 노즐, 스프레이 노즐 등을 들 수 있다.

[0797] 즉, 린스 공정은, 린스액을 상기 노광 후의 막에 대하여 스트레이트 노즐에 의하여 공급, 또는, 연속 공급하는 공정인 것이 바람직하고, 린스액을 스프레이 노즐에 의하여 공급하는 공정인 것이 보다 바람직하다.

[0798] 또 린스 공정에 있어서의 린스액의 공급 방법으로서, 린스액이 연속적으로 기재에 계속 공급되는 공정, 기재 상에서 린스액이 대략 정지 상태로 유지되는 공정, 기재 상에서 린스액을 초음파 등으로 진동시키는 공정 및 그 들을 조합한 공정 등이 채용 가능하다.

[0799] <가열 공정>

[0800] 본 발명의 제조 방법은, 현상된 상기 막을 50~450℃에서 가열하는 공정(가열 공정)을 포함하는 것이 바람직하다.

[0801] 가열 공정은, 막형성 공정(층형성 공정), 건조 공정, 및 현상 공정 후에 포함되는 것이 바람직하다. 가열 공정에서는, 예를 들면 상술한 열염기 발생제가 분해됨으로써 염기가 발생하여, 특정 수지인 전구체의 환화 반응이 진행된다. 또, 본 발명의 수지 조성물은 특정 수지인 전구체 이외의 라디칼 중합성 화합물을 포함하고 있어도 되지만, 미반응의 특정 수지인 전구체 이외의 라디칼 중합성 화합물의 경화 등도 이 공정으로 진행시킬 수 있다. 가열 공정에 있어서의 층의 가열 온도(최고 가열 온도)로서는, 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 140℃ 이상인 것이 더 바람직하고, 150℃ 이상인 것이 한층 바람직하며, 160℃ 이상인 것이 보다 한층 바람직하고, 170℃ 이상인 것이 더 한층 바람직하다. 상한으로서, 500℃ 이하인 것이 바람직하고, 450℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 350℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 250℃ 이하인 것이 한층 바람직하며, 220℃ 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0802] 가열은, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~12℃/분의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하고, 2~10℃/분이 보다 바람직하며, 3~10℃/분이 더 바람직하다. 승온 속도를 1℃/분 이상으로 함으로써, 생산성을 확보 하면서, 아민의 과잉 휘발을 방지할 수 있으며, 승온 속도를 12℃/분 이하로 함으로써, 경화막의 잔존 응력을 완화시킬 수 있다. 추가로, 급속 가열 가능한 오븐의 경우, 가열 개시 시의 온도부터 최고 가열 온도까지 1~8℃/초의 승온 속도로 행하는 것이 바람직하고, 2~7℃/초가 보다 바람직하며, 3~6℃/초가 더 바람직하다.

[0803] 가열 개시 시의 온도는, 20℃~150℃가 바람직하고, 20℃~130℃가 보다 바람직하며, 25℃~120℃가 더

바람직하다. 가열 개시 시의 온도는, 최고 가열 온도까지 가열하는 공정을 개시할 때의 온도를 말한다. 예를 들면, 수지 조성물을 기재 상에 적용한 후, 건조시키는 경우, 이 건조 후의 막(층)의 온도이며, 예를 들면, 수지 조성물에 포함되는 용제의 비점보다, 30~200℃ 낮은 온도로부터 서서히 승온시키는 것이 바람직하다.

[0804] 가열 시간(최고 가열 온도에서의 가열 시간)은, 10~360분인 것이 바람직하고, 20~300분인 것이 보다 바람직하며, 30~240분인 것이 더 바람직하다.

[0805] 특히 다층의 적층체를 형성하는 경우, 경화막의 층 간의 밀착성의 관점에서, 가열 온도는 180℃~320℃가 바람직하고, 180℃~260℃가 보다 바람직하다. 그 이유는 명확하지 않지만, 이 온도로 함으로써, 층 간의 특정 수지의 에타인일기끼리가 가교 반응을 진행하고 있기 때문이라고 생각된다.

[0806] 가열은 단계적으로 행해도 된다. 예로서, 25℃부터 180℃까지 3℃/분으로 승온시켜, 180℃에서 60분 유지하고, 180℃부터 200℃까지 2℃/분으로 승온시켜, 200℃에서 120분 유지함과 같은 전처리 공정을 행해도 된다. 전처리 공정으로서의 가열 온도는 100~200℃가 바람직하고, 110~190℃인 것이 보다 바람직하며, 120~185℃인 것이 더 바람직하다. 이 전처리 공정에 있어서는, 미국 특허공보 제9159547호에 기재된 바와 같이 자외선을 조사하면서 처리하는 것도 바람직하다. 이와 같은 전처리 공정에 의하여 막의 특성을 향상시키는 것이 가능하다. 전처리 공정은 10초간~2시간 정도의 짧은 시간에 행하면 바람직하고, 15초~30분간이 보다 바람직하다. 전처리는 2단계 이상의 스텝으로 해도 되며, 예를 들면 100~150℃의 범위에서 전처리 공정 1을 행하고, 그 후에 150~200℃의 범위에서 전처리 공정 2를 행해도 된다.

[0807] 또한, 가열 후 냉각해도 되고, 이 경우의 냉각 속도로서는, 1~5℃/분인 것이 바람직하다.

[0808] 가열 공정은, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흐르게 하는 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것이 특정 수지의 분해를 방지하는 점에서 바람직하다. 산소 농도는, 50ppm(체적비) 이하가 바람직하고, 20ppm(체적비) 이하가 보다 바람직하다.

[0809] 가열 수단으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 핫플레이트, 적외로, 전열식 오븐, 열풍식 오븐 등을 들 수 있다.

[0810] <금속층 형성 공정>

[0811] 본 발명의 제조 방법은, 현상 후의 막(수지 조성물층)의 표면에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0812] 금속층으로서, 특별히 한정 없이, 기존의 금속종을 사용할 수 있고, 구리, 알루미늄, 니켈, 바나듐, 타이타늄, 크로뮴, 코발트, 금 및 텅스텐이 예시되며, 구리, 알루미늄, 및, 이들 금속을 포함하는 합금이 보다 바람직하며, 구리가 더 바람직하다.

[0813] 금속층의 형성 방법은, 특별히 한정 없이, 기존의 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 2007-157879호, 일본 공표특허공보 2001-521288호, 일본 공개특허공보 2004-214501호, 일본 공개특허공보 2004-101850호에 기재된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 포토리소그래피, 리프트 오프, 전해 도금, 무전해 도금, 에칭, 인쇄, 및 이들을 조합한 방법 등이 생각된다. 보다 구체적으로는, 스퍼터링, 포토리소그래피 및 에칭을 조합한 패터닝 방법, 포토리소그래피와 전해 도금을 조합한 패터닝 방법을 들 수 있다.

[0814] 금속층의 두께로서는, 가장 후육부(厚肉部)에서, 0.01~100μm가 바람직하며, 0.1~50μm가 바람직하며, 1~10μm가 보다 바람직하다.

[0815] <적층 공정>

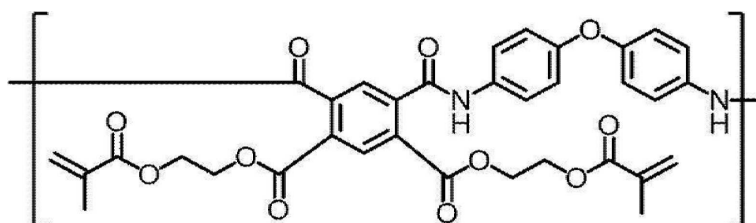
[0816] 본 발명의 제조 방법은, 적층 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0817] 적층 공정이란, 경화막(수지층) 또는 금속층의 표면에, 재차, (a) 막형성 공정(층형성 공정), (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (d) 가열 공정을, 이 순서로 행하는 것을 포함하는 일련의 공정이다. 단, (a)의 막형성 공정만을 반복하는 양태여도 된다. 또, (d) 가열 공정은 적층의 마지막 또는 중간에 일괄적으로 행하는 양태로 해도 된다. 즉, (a)~(c)의 공정을 소정의 횟수 반복하여 행하고, 그 후에 (d)의 가열을 함으로써, 적층된 수지 조성물층을 일괄적으로 경화하는 양태로 해도 된다. 또, (c) 현상 공정 후에는 (e) 금속층 형성 공정을 포함해도 되고, 이때마다 (d)의 가열을 행해도 되며, 소정 횟수 적층시킨 후에 일괄적으로 (d)의 가열을 행해도 된다. 적층 공정에는, 또한, 상기 건조 공정이나 가열 공정 등을 적절히 포함하고 있어도 되는 것은 언급할 필요도 없다.

- [0818] 적층 공정 후, 적층 공정을 더 행하는 경우에는, 상기 가열 공정 후, 상기 노광 공정 후, 또는, 상기 금속층 형성 공정 후에, 표면 활성화 처리 공정을 더 행해도 된다. 표면 활성화 처리로서는, 플라즈마 처리가 예시된다.
- [0819] 상기 적층 공정은, 2~20회 행하는 것이 바람직하고, 2~5회 행하는 것이 보다 바람직하며, 3~5회 행하는 것이 더 바람직하다.
- [0820] 또, 적층 공정에 있어서의 각층은, 조성, 형상, 막두께 등이 동일한 층이어도 되고, 상이한 층이어도 된다.
- [0821] 예를 들면, 수지층/금속층/수지층/금속층/수지층/금속층과 같은, 2층 이상 20층 이하로 하는 구성이 바람직하고, 수지층이 3층 이상 7층 이하인 구성이 보다 바람직하며, 3층 이상 5층 이하가 더 바람직하다.
- [0822] 본 발명에서는 특히, 금속층을 마련한 후, 추가로, 상기 금속층을 덮도록, 상기 수지 조성물의 경화막(수지층)을 형성하는 양태가 바람직하다. 구체적으로는, (a) 막형성 공정, (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (e) 금속층 형성 공정, (d) 가열 공정의 순서로 반복하는 양태, 또는, (a) 막형성 공정, (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (e) 금속층 형성 공정의 순서로 반복하고, 마지막 또는 중간에 일괄적으로 (d) 가열 공정을 마련하는 양태를 들 수 있다. 수지 조성물층(수지층)을 적층하는 적층 공정과 금속층 형성 공정을 번갈아 행함으로써, 수지 조성물층(수지층)과 금속층을 번갈아 적층할 수 있다.
- [0823] 본 발명은, 본 발명의 경화막 또는 적층체를 포함하는 반도체 디바이스도 개시한다. 본 발명의 수지 조성물을 재배선층용 중간 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.
- [0824] (표면 활성화 처리 공정)
- [0825] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 상기 금속층 및 감광성 수지 조성물층의 적어도 일부를 표면 활성화 처리하는, 표면 활성화 처리 공정을 포함해도 된다.
- [0826] 표면 활성화 처리 공정은, 통상, 금속층 형성 공정 후에 행하지만, 상기 노광 현상 공정 후, 감광성 수지 조성물층에 표면 활성화 처리 공정을 행하고 나서, 금속층 형성 공정을 행해도 된다.
- [0827] 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에만 행해도 되고, 노광 후의 감광성 수지 조성물층의 적어도 일부에만 행해도 되며, 금속층 및 노광 후의 감광성 수지 조성물층의 양방에 대하여, 각각, 적어도 일부에 행해도 된다. 표면 활성화 처리는, 금속층의 적어도 일부에 대하여 행하는 것이 바람직하고, 금속층 중, 표면에 감광성 수지 조성물층을 형성하는 영역의 일부 또는 전부에 표면 활성화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 금속층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 그 표면에 마련되는 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0828] 또, 표면 활성화 처리는, 노광 후의 감광성 수지 조성물층(수지층)의 일부 또는 전부에 대해서도 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 감광성 수지 조성물층의 표면에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 표면 활성화 처리한 표면에 마련되는 금속층이나 수지층과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0829] 표면 활성화 처리로서는, 구체적으로는, 각종 원료 가스(산소, 수소, 아르곤, 질소, 질소/수소 혼합 가스, 아르곤/산소 혼합 가스 등)의 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리, CF_4/O_2 , NF_3/O_2 , SF_6 , NF_3 , NF_3/O_2 에 의한 에칭 처리, 자외선(UV) 오존법에 의한 표면 처리, 염산 수용액에 침지하여 산화 피막을 제거한 후에 아미노기와 싸이올기를 적어도 1종 갖는 화합물을 포함하는 유기 표면 처리제에 대한 침지 처리, 브러시를 이용한 기계적인 조면화 처리로부터 선택되며, 플라즈마 처리가 바람직하고, 특히 원료 가스에 산소를 이용한 산소 플라즈마 처리가 바람직하다. 코로나 방전 처리의 경우, 에너지는, $500\sim 200,000J/m^2$ 가 바람직하고, $1000\sim 100,000J/m^2$ 가 보다 바람직하며, $10,000\sim 50,000J/m^2$ 가 가장 바람직하다.
- [0830] 실시예
- [0831] 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.
- [0832] <합성예 1>
- [0833] [파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A-1)의 합성]

[0834] 14.06g(64.5밀리몰)의 파이로멜리트산 이무수물(140℃에서 12시간 건조한 것)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g의 피리딘(258밀리몰)과, 100g의 다이글라임(다이에틸렌글라이콜다이메틸에터)을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 파이로멜리트산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 반응 혼합물을 -10℃로 냉각하고, 온도를 -10±4℃로 유지하면서 16.12g(135.5밀리몰)의 SOCl₂를 10분에 걸쳐 더했다. SOCl₂를 더하고 있는 동안, 점도가 증가했다. 50mL의 N-메틸피롤리돈으로 희석한 후, 반응 혼합물을 실온에서 2시간 교반했다. 이어서, 100mL의 N-메틸피롤리돈에 11.08g(58.7밀리몰)의 4,4'-다이아미노다이페닐에터를 용해시킨 용액을, -5~0℃에서 20분에 걸쳐 반응 혼합물에 적하했다. 이어서, 반응 혼합물을 0℃에서 1시간 반응시킨 후, 에탄올을 70g 더하여, 실온에서 하룻밤 교반했다. 이어서, 5리터의 물 속에서 폴리이미드 전구체를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5,000rpm(revolutions per minute)의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여 취득하고, 4리터의 물 속에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조하여, 폴리이미드 전구체 A-1을 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A-1의 중량 평균 분자량은, 19,000이었다. 얻어진 폴리이미드 전구체 A-1은, 하기 식 (A-1)로 나타나는 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0835] [화학식 58]



(A-1)

[0836]

[0837] <합성예 2>

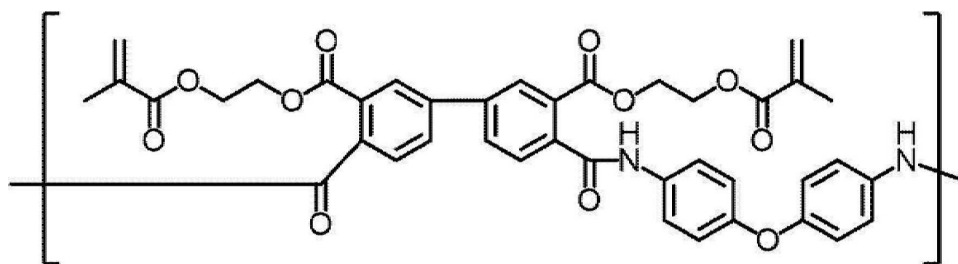
[0838] [3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A-2)의 합성]

[0839] 20.0g(64.5밀리몰)의 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물(140℃에서 12시간 건조한 것)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 100g의 다이글라임을 혼합하고(함수율 88ppm), 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성예 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐에터로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체 A-2를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A-2의 중량 평균 분자량은, 20,000이었다. 얻어진 폴리이미드 전구체 A-2는, 하기 식 (A-2)로 나타나는 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0840] 식 (A-2)로 나타나는 반복 단위에는, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물에서 유래하는 바이페닐 구조에 포함되는 단결합과, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물, 및, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트에 의하여 형성되는 에스터 구조가, 벤젠환 상의 메타위에 존재하는 경우와, 파라위에 존재하는 경우(예를 들면, 하기 식 (A-2-2)로 나타나는 반복 단위 등)가 있으며, 폴리이미드 전구체 A-2에는 이들 구조가 혼재되어 있다고 생각된다.

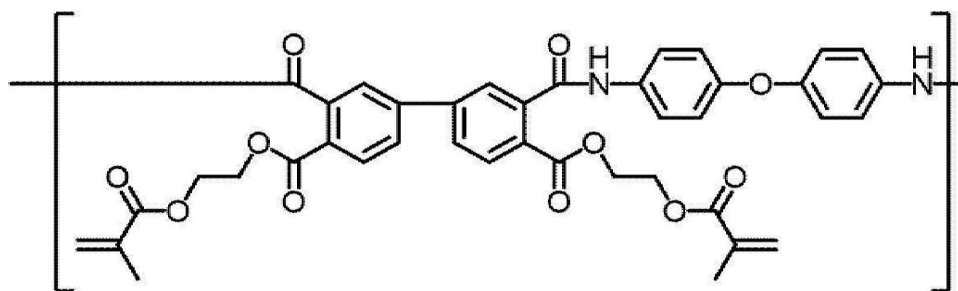
[0841] 동일하게, 이하, 합성예에 있어서의, 산이무수물로서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물 또는 4,4'-옥시다이프탈산 무수물을 이용한 경우에 제조되는 폴리이미드 전구체에 포함되는 반복 단위를 나타내는 화학식에 있어서, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물에서 유래하는 바이페닐 구조에 포함되는 단결합, 또는, 4,4'-옥시다이프탈산 무수물에 포함되는 에터 결합과, 각 반복 단위에 포함되는 벤젠환에 결합하는 에스터 결합 및 아마이드 결합과의 벤젠환 상의 위치 관계는, 화학식으로서 기재한 구조로 한정되지 않고, 상기 위치 관계가 상이한 것도 혼재되어 있는 것으로 한다.

[0842] [화학식 59]



(A-2)

[0843]



(A-2-2)

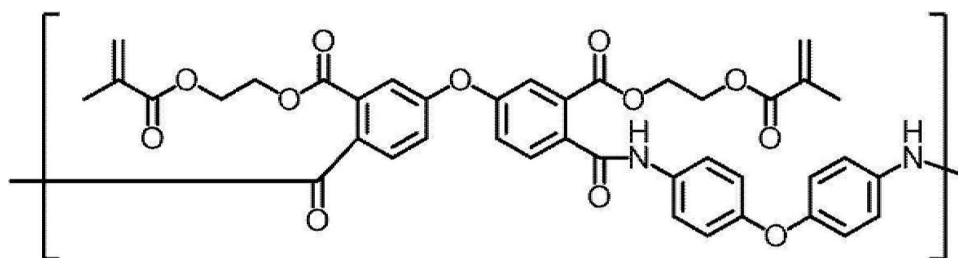
[0844]

[0845] <합성예 3>

[0846] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A-3)의 합성]

[0847] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조한 것)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g의 피리딘(258밀리몰)과, 100g의 다이글라임을 혼합하고, 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl_2 에 의하여 염소화한 후, 합성예 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐에터로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량은, 18,000이었다. 얻어진 폴리이미드 전구체 A-3은, 하기 식 (A-3)으로 나타나는 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0848] [화학식 60]



(A-3)

[0849]

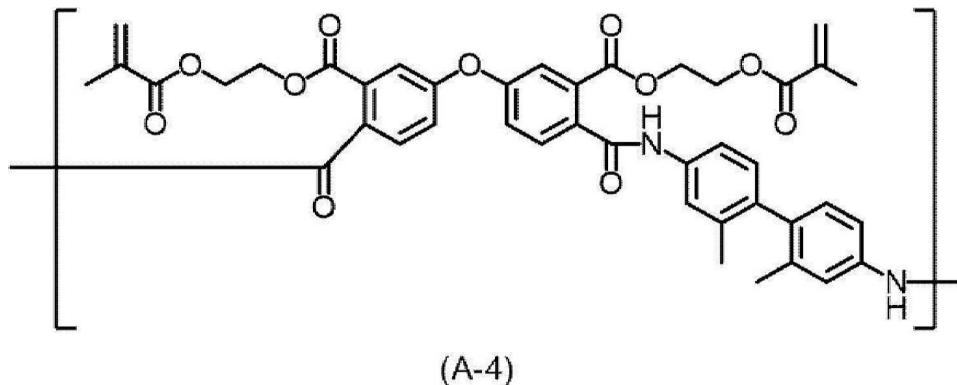
[0850] <합성예 4>

[0851] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노-2,2'-다이메틸바이페닐(오쏘톨리딘) 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A-4)의 합성]

[0852] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조한 것)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g의 피리딘(258밀리몰)과, 100g의 다이글라임을 혼합하고(합수율 67ppm), 60℃의 온도에서 18시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl_2 에 의하여 염소화한 후, 합성예 1과 동일한

방법으로 4,4'-다이아미노-2,2'-다이메틸바이페닐로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체 A-4를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A-4의 중량 평균 분자량은, 19,000이었다. 얻어진 폴리이미드 전구체 A-4는, 하기 식 (A-4)로 나타나는 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[화학식 61]



<합성예 5>

[4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A"-5)의 합성]

20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조한 것)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g의 피리딘(258밀리몰)과, 200g의 γ-부티로락톤을 혼합하고, 실온에서 36시간 교반하여, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다.

다음으로, 병행하, 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC) 26.6g을 25g의 γ-부티로락톤에 용해한 용액을 교반하면서 적하했다. 계속해서 4,4'-다이아미노다이페닐에터 12.0g을 γ-부티로락톤 45ml에 현탁한 것과 DCC 3.8g을 10g의 γ-부티로락톤에 용해시킨 용액을 교반하면서 60분에 걸쳐 동시에 더했다. 또한 실온에서 2시간 교반한 후, 에틸알코올 30ml를 더하여 1시간 교반하고, 다음으로, γ-부티로락톤 100ml를 더했다. 반응 혼합물에 발생한 침전물을 여과에 의하여 제거하여, 반응액을 얻었다. 이어서, 3리터의 물 속에서 폴리이미드 전구체를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5,000rpm(revolutions per minute)의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여 취득하고, 300mL의 테트라하이드로퓨란에 용해 후, 2리터의 물 속에서 재차 폴리이미드 전구체를 침전물로서 얻었다. 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조하여, 폴리이미드 전구체 A"-5를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A"-5의 중량 평균 분자량은, 22,000이었다.

<합성예 6>

[파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A"-6)의 합성]

14.1g(64.5밀리몰)의 파이로멜리트산 이무수물과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 200g의 γ-부티로락톤을 혼합하고, 실온에서 36시간 교반하여, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 DCC를 이용하여 합성예 5와 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐에터로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성예 5과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체 A"-6을 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A"-6의 중량 평균 분자량은, 20,000이었다.

<합성예 7>

[3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A"-7)의 합성]

19.0g(64.5밀리몰)의 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 200g의 γ-부티로락톤을 혼합하고, 실온에서 36시간 교반하여, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를

제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 DCC를 이용하여 합성에 5와 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐 에터로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성에 5와 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체 A"-7을 얻었다. 이 폴리 이미드 전구체 A"-7의 중량 평균 분자량은, 21,000이었다.

[0865] <합성에 8>

[0866] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노-2,2'-다이메틸바이페닐(오쏘톨리딘) 및 2-하이드록시에틸메타 크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 (A"-8)의 합성]

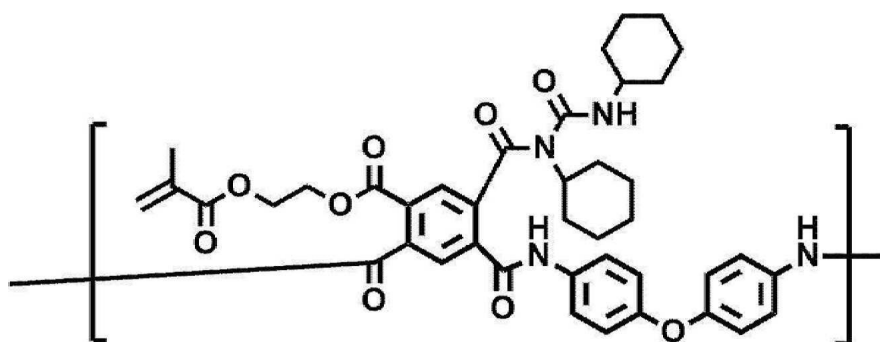
[0867] 19.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 하이드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 200g의 γ -뷰티로락톤을 혼합하고, 실온에서 36시간 교반하여, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이 이어서, 얻어진 다이에스터를 DCC를 이용하여 합성에 5와 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노-2, 2'-다이메틸바이페 닐(오쏘톨리딘)로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성에 5와 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체 A"-8을 얻었 다. 이 폴리이미드 전구체 A"-8의 중량 평균 분자량은, 19,000이었다.

[0868] <합성에 1-1>

[0869] [파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리 이드 전구체 A-1의 변성(폴리이미드 전구체 A'-1의 합성)]

[0870] 합성에 1로 얻어진 폴리이미드 전구체 A-1 20g을 테트라하이드로퓨란 200g에 용해했다. 이어서 빙랭하, DCC 13.0g을 50g의 테트라하이드로퓨란에 용해한 용액을 교반하면서 적하했다. 빙랭하에서 2시간 교반을 계속했다. 반응 혼합물에 발생한 침전물을 여과에 의하여 제거하여, 반응액을 얻었다. 이어서, 3리터의 물 속에서 폴리이 미드 전구체를 침전시키고, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5,000rpm(revolutions per minute)의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여 취득하고, 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조하여, 폴리이미드 전구체 A'-1을 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A'-1의 중량 평균 분자량은, 20,500이었다. 폴리이미드 전구체 A'-1은, 하기 식 (A'-1)로 나타나는 구조의 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0871] [화학식 62]



(A'-1)

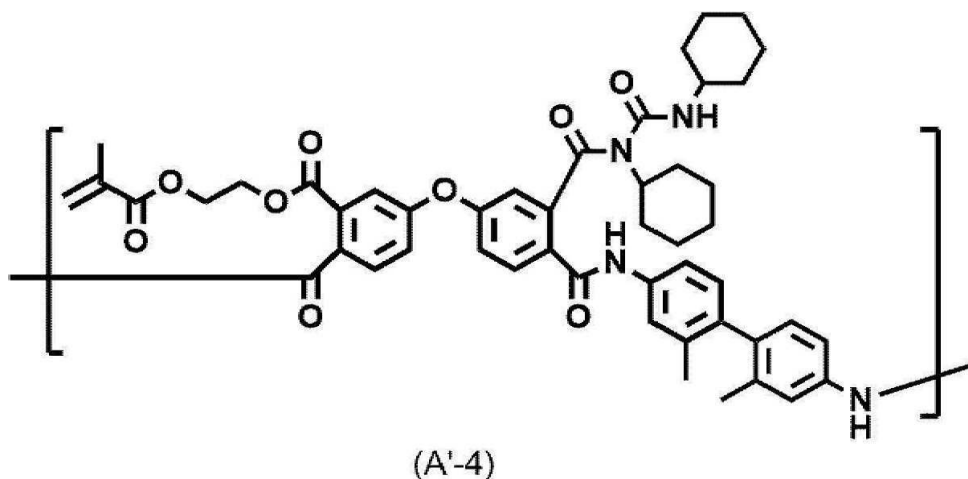
[0872]

[0873] <합성에 2-1>

[0874] [3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이 트로부터의 폴리이미드 전구체 A-2의 변성(폴리이미드 전구체 A'-2의 합성)]

[0875] 합성에 1-1에 있어서, 폴리이미드 전구체 A-1 대신에, 합성에 2로 얻어진 폴리이미드 전구체 A-2 20g을 이용한 것 이외에는 합성에 1-1과 동일한 방법으로, 변성 폴리이미드 전구체인 폴리이미드 전구체 A'-2를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A'-2의 중량 평균 분자량은, 21,200이었다. 폴리이미드 전구체 A'-2는, 하기 식 (A'-2)로 나 타나는 구조의 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0886] [화학식 65]



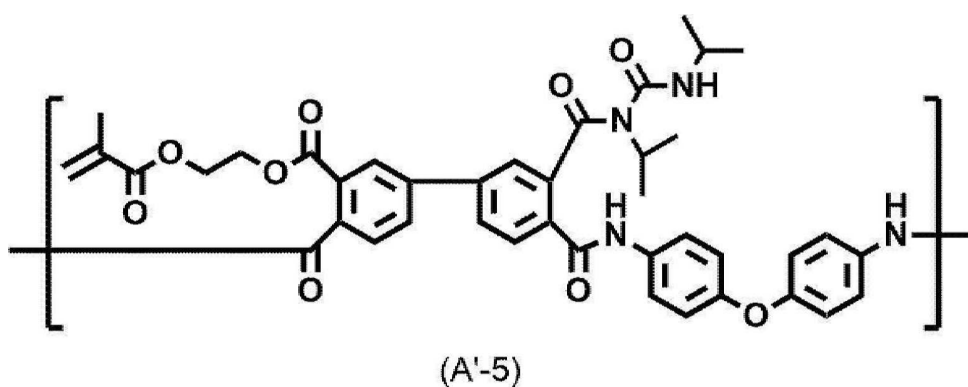
[0887]

[0888] <합성예 5-1>

[0889] [3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 A-2의 변성(폴리이미드 전구체 A'-5의 합성)]

[0890] 합성예 1-1에 있어서, 폴리이미드 전구체 A-1 대신에, 합성예 2로 얻어진 폴리이미드 전구체 A-2 20g을 이용하여, DCC 대신에 다이아이소프로필카보다이이미드(DIC)를 이용한 것 이외에는 합성예 1-1과 동일한 방법으로, 변성 폴리이미드 전구체 A'-5를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A'-5의 중량 평균 분자량은, 21,000이었다. 폴리이미드 전구체 A'-5는, 하기 식 (A'-5)로 나타나는 구조의 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0891] [화학식 66]



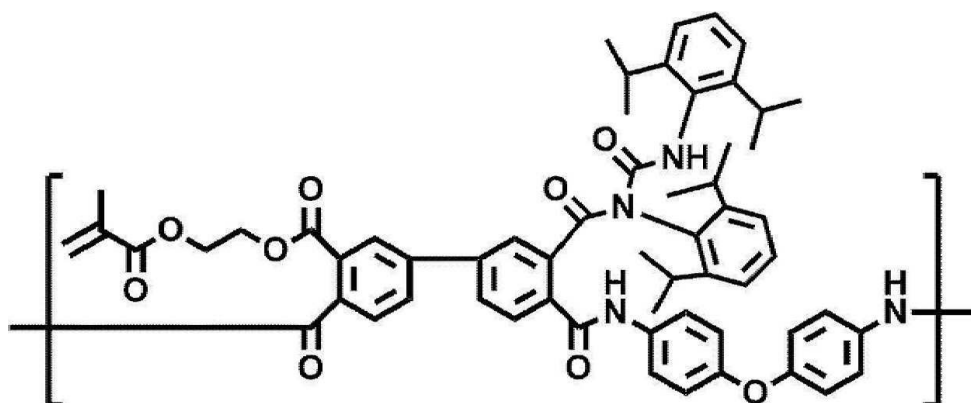
[0892]

[0893] <합성예 6-1>

[0894] [3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터, 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 A-2의 변성(폴리이미드 전구체 A'-6의 합성)]

[0895] 합성예 1-1에 있어서, 폴리이미드 전구체 A-1 대신에, 합성예 2로 얻어진 폴리이미드 전구체 A-2 20g을 이용하여, DCC 대신에 (2,6-다이아이소프로필페닐)카보다이이미드(DIPC)를 이용한 것 이외에는 합성예 1-1과 동일한 방법으로, 변성 폴리이미드 전구체 A'-6을 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A'-6의 중량 평균 분자량은, 21,500이었다. 폴리이미드 전구체 A'-6은, 하기 식 (A'-6)으로 나타나는 구조의 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0896] [화학식 67]



(A'-6)

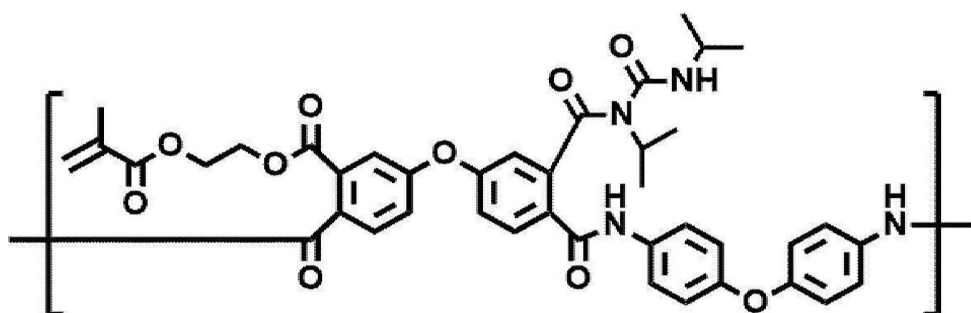
[0897]

[0898] <합성예 7-1>

[0899] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체 A-3의 변성(폴리이미드 전구체 A'-7의 합성)]

[0900] 합성예 1-1에 있어서, 폴리이미드 전구체 A-1 대신에, 합성예 3으로 얻어진 폴리이미드 전구체 A-3 20g을 이용하고, DCC 대신에 DIC를 이용한 것 이외에는 합성예 1-1과 동일한 방법으로, 변성 폴리이미드 전구체 A'-7을 얻었다. 이 폴리이미드 전구체 A'-7의 중량 평균 분자량은, 19,000이었다. 폴리이미드 전구체 A'-7은, 하기 식 (A'-7)로 나타나는 구조의 반복 단위를 포함한다고 추측된다.

[0901] [화학식 68]



(A'-7)

[0902]

[0903] <합성예 8-1>

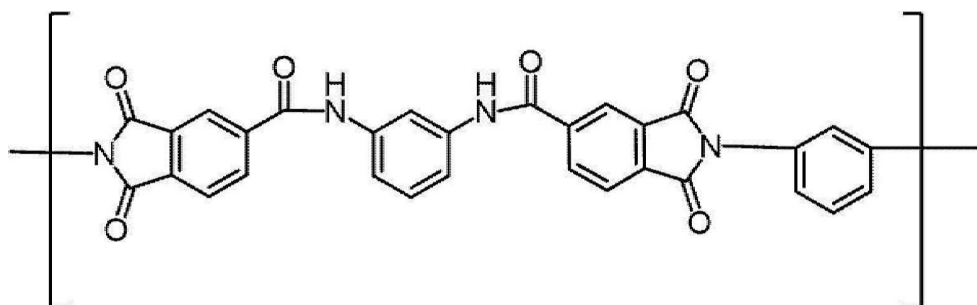
[0904] [폴리이미드 P-1의 합성]

[0905] 콘덴서 및 교반기를 장착한 플라스크에, 수분을 제거하면서, 하기 식 (a-1)로 나타나는 무수물 (a-1) 11.4g(25밀리몰)을 N-메틸피롤리돈(NMP) 33.1g에 용해했다. 이어서, 1,3-페닐렌디아민(도쿄 가세이 고교(주)제) 2.70g(25밀리몰)을 첨가하여, 25℃에서 3시간 교반하고, 45℃에서 추가로 3시간 교반했다. 이어서, 피리딘 7.50g(94.8밀리몰), 무수 아세트산 6.38g(62밀리몰), N-메틸피롤리돈(NMP) 20.0g 첨가하여, 80℃에서, 3시간 교반하고, N-메틸피롤리돈(NMP) 50g을 더하여 희석했다.

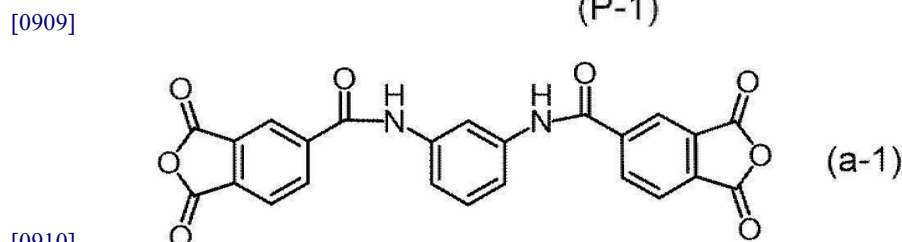
[0906] 이 반응액을, 1.2리터의 메탄올 중에서 침전시키고, 3,000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 수지를 여과하여 취득하고, 1리터의 메탄올 내에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 얻어진 수지를 감압하에서, 40℃에서 1일 건조하고, 폐환형 폴리이미드 P-1을 얻었다. P-1의 분자량은, 중량 평균 분자량(Mw)=74,300, 수평균 분자량(Mn)=30,100이었다.

[0907] P-1의 구조는 하기 식 (A-1)에 의하여 나타나는 구조라고 추측된다.

[0908] [화학식 69]



(P-1)



(a-1)

[0911] <합성예 H-1>

[0912] 3구 플라스크 중에서 다이사이클로헥실카보다이이미드 41.3g(0.20mol)과 테트라하이드로퓨란 200mL를 혼합했다. 이어서, 테트라하이드로퓨란 200mL에 벤조산 24.4g(0.02mol)을 용해시킨 용액을 적하 깔때기로 실온하 30분 동안 플라스크 중에 적하했다. 적하 종료 후, 실온하에서 30분 반응을 계속한 후 24시간 정치시켰다. 석출물을 여과하고, 여과액을 회수했다. 회수한 여과액(THF 용액)을 농축 후, 재결정 조작에 의하여 백색 분체로서 화합물 H-1을 얻었다. 화합물 H-1의 구조는, 후술하는 식 (H-1)로 나타나는 구조라고 추측된다.

[0913] <합성예 H-2>

[0914] 합성예 H-1에 있어서, 벤조산 대신에 프탈산 모노메틸 36.0g(0.2mol)을 사용한 것 이외에는 합성예 H-1과 동일한 방법에 의하여, 화합물 H-2를 얻었다. 화합물 H-2의 구조는, 후술하는 식 (H-2)로 나타나는 구조라고 추측된다.

[0915] <합성예 H-3>

[0916] 합성예 H-1에 있어서, 다이사이클로헥실카보다이이미드를 1,3-다이-p-톨릴카보다이이미드 44.5g(0.2mol)으로, 벤조산을 4-tert-부틸벤조산 35.2g(0.2mol)으로 각각 변경한 것 이외에는 합성예 H-1과 동일한 방법에 의하여, 화합물 H-3을 얻었다. 화합물 H-3의 구조는, 후술하는 식 (H-3)으로 나타나는 구조라고 추측된다.

[0917] <합성예 H-4>

[0918] 합성예 H-1에 있어서, 다이사이클로헥실카보다이이미드를 1,3-다이-p-톨릴카보다이이미드 44.5g(0.2mol)으로, 벤조산을 프탈산 모노메틸 36.0g(0.2mol)으로 각각 변경한 것 이외에는 합성예 H-1과 동일한 방법에 의하여, 화합물 H-4를 얻었다. 화합물 H-4의 구조는, 후술하는 식 (H-4)로 나타나는 구조라고 추측된다.

[0919] <합성예 H-5>

[0920] 합성예 H-1에 있어서, 다이사이클로헥실카보다이이미드를 비스(2,6-다이아이소프로필페닐)카보다이이미드 72.5g(0.2mol)으로 변경한 것 이외에는 합성예 H-1과 동일한 방법으로 화합물 H-5를 얻었다. 화합물 H-5의 구조는, 후술하는 식 (H-5)로 나타나는 구조라고 추측된다.

[0921] <합성예 H-6>

[0922] 합성예 H-1에서 사용한 다이사이클로헥실카보다이이미드를 1,3-다이-p-톨릴카보다이이미드 44.5g(0.2mol)으로, 벤조산을 프탈산 모노부틸 44.4g(0.2mol)으로 각각 변경한 것 이외에는 합성예 H-1과 동일한 방법으로 화합물 H-6을 얻었다. 화합물 H-6의 구조는, 후술하는 식 (H-6)으로 나타나는 구조라고 추측된다.

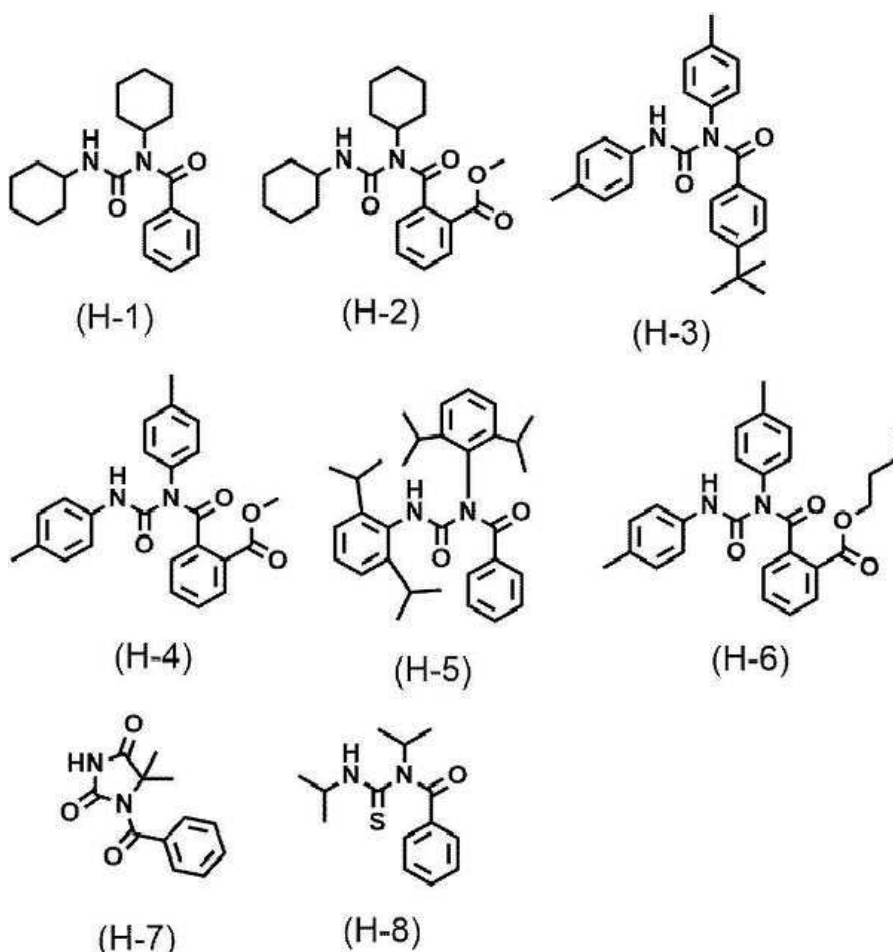
[0923] <합성예 H-7>

[0924] 3구 플라스크 중에서 5,5-다이메틸하이단토인 10.0g(78mmol)과 피리딘 40mL를 혼합했다. 염화 벤조일 11.0g(78mmol)을 실온하에서 플라스크 중에 30분 동안 적하했다. 적하 종료 후, 170℃에서 15시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 감압 농축한 후, 아세트산 에틸로 희석했다. 실리카 젤을 이용하여 여과를 행한 후, 아세트산 에틸/헥세인(아세트산 에틸과 헥세인을 아세트산 에틸:헥세인=1:9(체적비)로 혼합한 용매)을 이용하여 재결정하고, 백색 분말로서 화합물 H-7을 얻었다. 화합물 H-7의 구조는, 후술하는 식 (H-7)로 나타나는 구조라고 추측된다.

[0925] <합성에 H-8>

[0926] 3구 플라스크 중에서 다이아이소프로필카보다이이미드 1.26g(10mmol)과 테트라하이드로퓨란 100mL, 염화 벤조일 1.41g(10mmol)을 혼합했다. 실온하에서 교반을 48시간 계속했다. 다음으로 1,3-다이메틸싸이오유레아 1.04g(10mmol)을 더하고, 추가로 12시간 교반을 계속했다. 반응액을 감압 농축하고, 아세트산 에틸/헥세인(아세트산 에틸과 헥세인을 아세트산 에틸:헥세인=1:9(체적비)로 혼합한 용매)을 이용하여 실리카젤 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제하여, 백색 고체로서 화합물 H-8을 얻었다. 화합물 H-8의 구조는, 후술하는 식 (H-8)로 나타나는 구조라고 추측된다.

[0927] [화학식 70]



[0928]

[0929] <실시에 및 비교예>

[0930] 각 실시에 및 비교예에 있어서, 각각, 하기 표 1에 기재된 성분을 혼합하고, 수지 조성물 또는 비교용 조성물을 얻었다.

[0931] 표 1에 기재된 용제 이외의 각 성분란에 있어서의 수치는, 각 성분의 함유량(질량부)을 나타낸다.

[0932] 얻어진 수지 조성물 및 비교용 조성물을, 미세 구멍의 폭 0.8μm인 폴리테트라플루오로에틸렌제 필터를 통과시켜 가압 여과했다.

[0933] 또, 표 1 중, "-"의 기재는 해당하는 성분을 조성물이 함유하고 있지 않은 것을 나타내고 있다.

[0934] [표 1]

	수지		열염기 발생제		라디칼 중합 개시제		라디칼 중합성 화합물		중합 금지제		마이그레이션 억제제		실배인 카탈리스트		특정 화합물		용제				그 외의 첨가제		특정 구조의 함유량 mmol/g				
	발생제		개시제		화합물		금지제		억제제		카탈리스트		화합물		용제				첨가제								
	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부							
1	A-1	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.10		
2	A ⁿ -5	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.11		
3	A ⁿ -1	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.09		
4	A ⁿ -5	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.04		
5	A-1	34.8	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	0.2	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.014		
6	A-1	33.0	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	4.85	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	10.3	I-1	36.7	I-2	12.3	-	-	J-2	1	0.62		
7	A ⁿ -3	25.2	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.01		
8	A-2	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	G-3	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.10		
9	A-3	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-2	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.10		
10	A-4	33.6	B-2	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-3	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.10		
11	A ⁿ -6	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-2	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.11		
12	A ⁿ -7	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.11		
13	A ⁿ -8	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.11		
14	A-2	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-2	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.07		
15	A ⁿ -3	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.05		
16	A ⁿ -4	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-3	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.04		
17	A ⁿ -2	16.8	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.05		
18	A-1	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-3	0.084	F-1	0.126	G-2	0.63	H-2	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.09		
19	A-1	33.6	B-1	0.75	C-2	1.26	D-1	5.88	E-2	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-3	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.09		
20	A-2	33.6	B-3	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-4	1.5	I-3	56.3	-	-	-	-	J-2	1	0.09		
21	A-3	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-4	0.126	G-1	0.63	H-5	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.08		
22	A-3	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-6	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.08		
23	A-3	33.6	B-1	0.75	C-3	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-7	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.15		
24	A-2	33.6	B-4	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-8	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.12		
25	A ⁿ -5	33.6	B-5	0.75	C-1	1.26	D-3	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.05		
26	A ⁿ -6	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.05		
27	A ⁿ -7	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	-	-	I-1	43.3	I-2	14.4	-	-	J-2	1	0.04		
28	A-1	33.6	-	-	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	2.3	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.16		
29	P-1	33.6	-	-	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-3	57.0	-	-	-	-	J-2	1	0.10		
30	A-4	33.6	B-2	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-4	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.10		
31	A-4	28	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	22	I-1	33.2	I-2	8.1	-	-	J-2	1	1.14		
32	A-1	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.10		
33	A ⁿ -5	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-1	0.126	G-1	0.63	H-1	1.5	I-1	42.2	I-2	14.1	-	-	J-2	1	0.10		
비교예 1	A-4	35.0	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-2	0.126	G-1	0.63	-	-	I-3	56.3	-	-	-	-	J-2	1	0.00		
2	A-4	33.6	B-1	0.75	C-1	1.26	D-1	5.88	E-1	0.084	F-2	0.126	G-1	0.63	-	-	I-3	56.3	-	-	-	-	J-1	1.5	J-2	1	0.00

신시예

[0935]

[0936] 표 1에 기재한 각 성분의 상세는 하기와 같다.

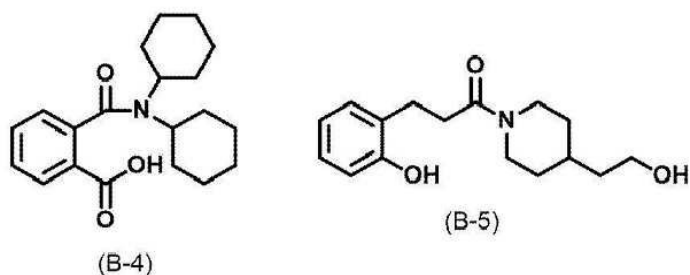
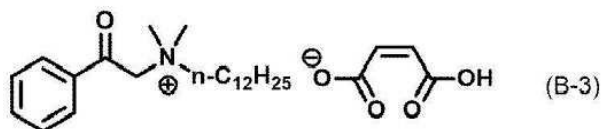
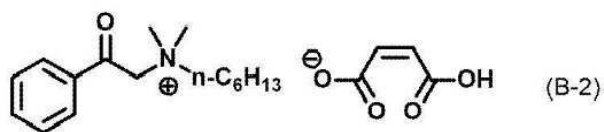
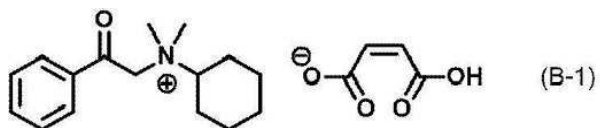
[0937] [수지]

[0938] · A-1~A-4, Aⁿ-5~Aⁿ-8, Aⁿ-1~Aⁿ-7, P-1: 상술한 합성예로 합성한 폴리이미드 전구체 A-1~A-4, 폴리이미드 전구체 Aⁿ-5~Aⁿ-8, 폴리이미드 전구체 Aⁿ-1~Aⁿ-7, 폴리이미드 P-1

[0939] [열염기 발생제]

[0940] · B-1~B-5: 하기 식 (B-1)~식 (B-5)로 나타나는 화합물

[0941] [화학식 71]



[0942]

[라디칼 중합 개시제]

[0944] · C-1: IRGACURE OXE 01(BASF사제)

[0945] · C-2: IRGACURE OXE 02(BASF사제)

[0946] · C-3: IRGACURE 369(BASF사제)

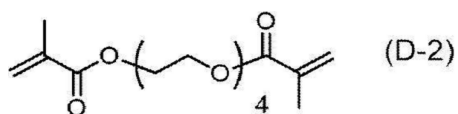
[0947] [라디칼 중합성 화합물]

[0948] · D-1: A-DPH(신나카무라 가가쿠 고교(주)제)

[0949] · D-2: SR-209(사토머사제, 하기 구조의 화합물)

[0950] · D-3: A-TMMT(신나카무라 가가쿠 고교(주)제)

[0951] [화학식 72]



[0952]

[중합 금지제]

[0954] · E-1: 2-나이트로소-1-나프톨(도쿄 가세이 고교(주)제)

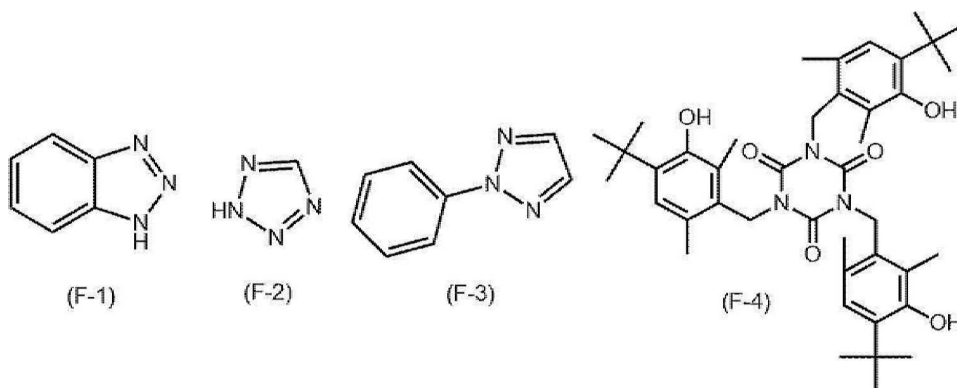
[0955] · E-2: 파라벤조퀴논(도쿄 가세이 고교(주)제)

[0956] · E-3: 파라메톡시페놀(도쿄 가세이 고교(주)제)

[0957] [마이그레이션 억제제]

[0958] · F-1~F-4: 하기 구조의 화합물

[0959] [화학식 73]

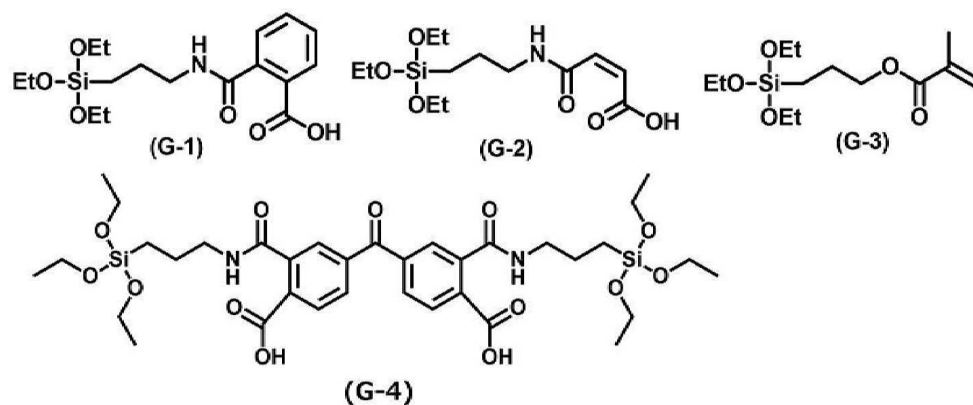


[0960]

[실레인 커플링제(금속 접착성 개량제)]

[0962] · G-1~G-4: 하기 구조의 화합물. 이하의 구조식 중, Et는 에틸기이다.

[0963] [화학식 74]



[0964]

[특정 화합물]

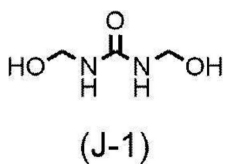
[0966] · H-1~H-8: 상술한 화합물 H-1~H-8

[0967] [그 외의 첨가제]

[0968] · J-1: 하기 식 (J-1)로 나타나는 화합물

[0969] · J-2: N-페닐다이에탄올아민

[0970] [화학식 75]



[0971]

[용제]

[0973] · I-1: N-메틸-2-피롤리돈

[0974] · I-2: 락트산 에틸

[0975] · I-3: γ-뷰티로락톤:다이메틸설폭사이드=80질량%:20질량%의 혼합 용제

[0976] <평가>

[0977] [특정 구조의 정량]

- [0978] 첨가제(화합물 H-1~H-8)로서 첨가한 경우와 폴리머에 결합하고 있는 경우의 특정 구조의 함유량의 정량 방법은 이하와 같다.
- [0979] -첨가제로서 첨가한 경우-
- [0980] 조제한 조성물을 d_6 -DMSO(다이메틸설폭사이드- d_6)로 NMR 해석에 의하여 폴리머와 첨가제의 몰비를 산출했다. 다음으로 조성물을 테트라하이드로퓨란으로 희석 후, 물:아세톤=50질량%:50질량%의 혼합 용매를 첨가하고, 석출물을 여과하여, 얻어진 여과물을 건조시켰다. 건조 질량을 산출함으로써 폴리머의 질량으로 했다. 폴리머/첨가제의 몰비와 폴리머 질량으로부터 첨가제의 함유량을 정량했다.
- [0981] -폴리머에 결합하고 있는 경우-
- [0982] 조성물을 테트라하이드로퓨란으로 희석 후, 물:아세톤=50질량%:50질량%의 혼합 용매를 첨가하고, 석출물을 여과하여, 얻어진 여과물을 건조시켰다. 건조 질량을 산출함으로써 폴리머의 질량으로 했다. 얻어진 폴리머를 d_6 -DMSO로 NMR 해석에 의하여 폴리머와 첨가제의 몰비를 산출했다. 폴리머 질량과 몰비로부터 특정 구조의 함유량을 정량했다.
- [0983] 또, 수지 조성물의 전고형분은, 70℃/0.1Torr/3시간의 조건으로 용제를 건조하고, 건조 잔사의 질량을 전고형분으로 했다. 1Torr는 1기압의 760분의 1을 나타내는 값이며, 133.322Pa로 한다. 상기 건조에 있어서, 용제 이외의 휘발 성분이 없는 것을 휘발 성분의 $^1\text{H-NMR}$ (용매로서 DMSO(다이메틸설폭사이드)- d_6 을 사용했다)에 의하여 확인했다.
- [0984] 상기 방법에 의하여, 수지 조성물의 전고형분에 대한 식 (1-1)로 나타나는 구조의 함유량(mol/g)을 정량하고, 정량 결과를 표 1의 "특정 구조의 함유량"란에 기재했다.
- [0985] [액 보존 안정성 평가]
- [0986] 각 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물 및 비교용 조성물에 대하여, 각각, 조제 직후에 E형 점도계를 이용하여 점도를 측정했다. 이때 측정된 점도의 값을 "점도(0일)"로 했다. 그 후, 각 실시예 및 비교예에 있어서의 수지 조성물 및 비교용 조성물을 밀폐 용기 중, 차광, 25℃의 조건하에서 14일간 정치한 후, 재차 E형 점도계를 이용하여 점도를 측정했다. 이때 측정된 점도의 값을 "점도(14일)"로 했다. 이하의 식으로부터, 점도 변동률을 산출했다.
- [0987] 상기 점도 변동률로부터, 하기 평가 기준에 따라 평가를 행했다. 평가 결과는 표 2의 "보존 안정성"란에 기재했다.
- [0988] 상기 점도 변동률이 낮으면 낮을수록, 보존 안정성이 높다고 할 수 있다.
- [0989] 점도 변동률= $|100 \times \{1 - (\text{점도}(14\text{일})/\text{점도}(0\text{일}))\}|$
- [0990] 점도의 측정은 25℃에서 행하고, 그 외의 측정 조건은 JIS Z 8803:2011에 준거했다.
- [0991] -평가 기준-
- [0992] A: 점도 변동률이 5% 이하였다.
- [0993] B: 점도 변동률이 5%를 초과했다.
- [0994] [밀착성의 평가]
- [0995] 각 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 수지 조성물 또는 비교용 조성물을, 각각, 구리 기판 상에 스핀 코트법에 의하여 층상으로 적용하여, 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층을 형성했다. 얻어진 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층을 형성한 구리 기판을 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 구리 기판 상에 20 μm 의 균일한 두께의 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층으로 했다. 구리 기판 상의 수지 조성물층 또는 비교용 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 500mJ/cm²의 노광 에너지로 한 번이 100 μm 인 정사각형상의 비마스크부가 형성된 포토마스크를 사용하여 i선에 의하여 노광하고, 그 후 사이클로펜탄온으로 60초간 현상하여, 한 번이 100 μm 인 정사각형상의 수지층을 얻었다. 또한, 질소 분위기하에서 230℃에서 3시간 가열하여 수지층(패턴)을 형성했다.
- [0996] 구리 기판 상의 한 번이 100 μm 인 정사각형상의 수지층에 대하여, 25℃, 65% 상대 습도(RH)의 환경하에서, 본드

테스터(XYZTEC사제, CondorSigma)를 이용하여, 전단력을 측정하고, 하기 평가 기준에 따라 평가했다. 평가 결과는 표 2의 "밀착성"란에 기재했다. 전단력이 크면 클수록 경화막의 금속 밀착성(구리 밀착성)이 우수하다고 할 수 있다.

- [0997] -평가 기준-
- [0998] A: 전단력이 40gf를 초과했다.
- [0999] B: 전단력이 35gf 초과 40gf 이하였다.
- [1000] C: 전단력이 25gf 초과 35gf 이하였다.
- [1001] D: 전단력이 25gf 이하였다.
- [1002] 또, 1gf는 0.00980665N이다.
- [1003] [신뢰성(가열 후의 금속 밀착성)의 평가]
- [1004] 각 실시예 또는 비교예에 있어서, 상술한 밀착성의 평가에 있어서 230℃에서 3시간 가열하여 수지층을 형성한 후에, 수지층을 175℃의 항온조에서 1,000시간 경과시키고 나서 전단력의 측정을 행한 것 이외에는, 상술한 밀착성의 평가에 있어서의 평가 방법과 동일한 평가 방법 및 평가 기준에 따라, 가열 후의 금속 밀착성의 평가를 행했다. 평가 결과는 표 2의 "신뢰성"란에 기재했다. 전단력이 크면 클수록 경화막의 금속 밀착성(구리 밀착성)이 우수하다고 할 수 있다.

[1005] [표 2]

	보존 안정성	밀착성	신뢰성
실시예 1	A	A	A
실시예 2	B	A	A
실시예 3	A	A	A
실시예 4	B	A	A
실시예 5	A	B	B
실시예 6	A	B	B
실시예 7	A	B	B
실시예 8	A	A	A
실시예 9	A	A	A
실시예 10	A	A	A
실시예 11	B	A	A
실시예 12	B	A	A
실시예 13	B	A	A
실시예 14	A	A	A
실시예 15	A	A	A
실시예 16	A	A	A
실시예 17	A	A	A
실시예 18	A	A	A
실시예 19	A	A	A
실시예 20	A	A	A
실시예 21	A	A	A
실시예 22	A	A	A
실시예 23	A	A	A
실시예 24	A	A	A
실시예 25	A	A	A
실시예 26	A	A	A
실시예 27	A	A	A
실시예 28	A	A	A
실시예 29	A	A	A
실시예 30	A	A	A
실시예 31	B	C	C
실시예 32	A	B	B
실시예 33	B	B	B
비교예 1	B	D	D
비교예 2	B	D	D

[1006]

[1007]

이상의 결과로부터, 본 발명에 관한, 폴리이미드, 및, 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함하고, 고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하는 수지 조성물을 이용한 경우에는, 금속층과의 밀착성이 우수한 경화막이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[1008]

비교예 1~비교예 3에 기재된 비교용 조성물은, 고형분 중에 식 (1-1)로 나타나는 구조를 포함하지 않는다. 이와 같은 비교용 조성물로부터 얻어지는 경화막은, 금속층과의 밀착성이 뒤떨어지는 것을 알 수 있다.

[1009]

<실시예 101>

[1010]

실시예 1에 있어서 사용한 수지 조성물을, 표면에 구리박층이 형성된 수지 기재의 구리박층의 표면에 스핀 코팅법에 의하여 층상으로 적용하고, 100℃에서 5분간 건조하여, 막두께 20μm의 수지 조성물층을 형성한 후, 스테퍼((주)니콘제, NSR1505 i6)를 이용하여 노광했다. 노광은 마스크(패턴이 1:1 라인 앤드 스페이스이며, 선폭이 10μm인 바이너리 마스크)를 개재하여, 파장 365nm의 광을 조사하여 행했다. 노광 후, 사이클로펜탄온으로 30초간 현상하고, PGMEA로 20초간 린스하여, 층의 패턴을 얻었다.

[1011]

이어서, 230℃에서 3시간 가열하여, 재배선층용 층간 절연막을 형성했다. 이 재배선층용 층간 절연막은, 절연성이 우수했다.

[1012]

또, 이들 재배선층용 층간 절연막을 사용하여 반도체 디바이스를 제조한 결과, 문제없이 동작하는 것을 확인했

다.