



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월30일
(11) 등록번호 10-1290041
(24) 등록일자 2013년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/022 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0078270
(22) 출원일자 2006년08월18일
심사청구일자 2011년07월14일
(65) 공개번호 10-2007-0021966
(43) 공개일자 2007년02월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00238853 2005년08월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP07005302 A*
JP10098267 A*
JP2004014297 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오
(72) 발명자
사사끼, 히로후미
일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 1 0고오 제이에스알가부시끼가이샤 내
이또, 아즈시
일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 1 0고오 제이에스알가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김준규

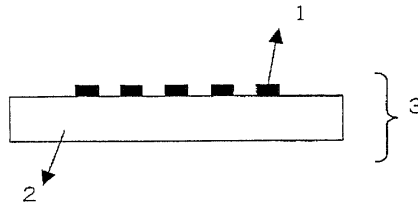
(54) 발명의 명칭 **포지티브형 감광성 절연 수지 조성물, 그 경화물 및 전자부품**

(57) 요약

본 발명은 해상도, 전기 절연성, 열충격성, 밀착성이 우수하고, 또한 포스트베이킹 후의 변형이 작은 경화물을 형성할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 (A) 알칼리 가용성 수지, (B) 퀴논디아지드기를 갖는 화합물, 및 (C) 연화점이 30 ℃ 이상인 에폭시 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물, 및 상기 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

고또, 히로후미

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10
고오 제이에스알가부시끼가이샤 내

하시구찌, 유이찌

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 10
고오 제이에스알가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 알칼리 가용성 수지,

(B) 퀴논디아지드기를 갖는 화합물, 및

(C) 연화점이 30 ℃ 이상인 에폭시 수지

를 함유하고, 상기 알칼리 가용성 수지(A)가 페놀성 수산기를 함유하는 수지(A1)이며, 상기 에폭시 수지(C)가 페닐 글리시딜 에테르와 디시클로펜타디엔의 공중합체인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로 가교 미립자(E)를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 가교 미립자(E)의 수평균 입경이 30 내지 500 nm이고, 상기 가교 미립자(E)의 구성 성분인 중합체의 1종 이상의 유리 전이 온도가 0 ℃ 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알칼리 가용성 수지(A) 100 중량부에 대하여, 상기 퀴논디아지드기를 갖는 화합물(B)의 양이 5 내지 50 중량부이고, 상기 연화점이 30 ℃ 이상인 에폭시 수지(C)의 양이 1 내지 100 중량부인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 추가로 페놀 화합물(a)를 함유하고, 상기 알칼리 가용성 수지(A)와 상기 페놀 화합물(a)의 합계 100 중량부에 대하여, 상기 퀴논디아지드기를 갖는 화합물(B)의 양이 5 내지 50 중량부이고, 상기 연화점이 30 ℃ 이상인 에폭시 수지(C)의 양이 1 내지 100 중량부인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 기재된 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 7

제2항에 기재된 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 8

제3항에 기재된 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 9

제6항에 기재된 경화물을 구비하는, 회로 기판, 반도체 소자 또는 반도체 패키지인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 10

제7항에 기재된 경화물을 구비하는, 회로 기판, 반도체 소자 또는 반도체 패키지인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 11

제8항에 기재된 경화물을 구비하는, 회로 기관, 반도체 소자 또는 반도체 패키지인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 경화물이 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 또는 평탄화막인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 경화물이 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 또는 평탄화막인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 경화물이 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 또는 평탄화막인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- [0010] [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 제2004-206058호 공보
- [0011] [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 제2004-191816호 공보
- [0012] [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 제2004-258070호 공보
- [0013] [특허 문헌 4] 일본 특허 공개 (평)5-5996호 공보
- [0014] [특허 문헌 5] 일본 특허 공개 제2000-98601호 공보
- [0015] [특허 문헌 6] 일본 특허 공개 (평)11-237736호 공보
- [0016] [특허 문헌 7] 일본 특허 공개 (평)10-319592호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0017] 본 발명은 회로 기관 등의 층간 절연막(패시베이션막), 오버코트막, 버퍼막, 평탄화막 등에 이용되는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물 및 이를 경화하여 이루어지는 경화물(절연물), 및 상기 경화물을 구비하는 회로 기관, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품에 관한 것이다.
- [0018] 종래, 전자 기기의 반도체 소자에 이용되는 층간 절연막 등에는 내열성, 기계적 특성 등이 우수한 폴리이미드계 수지나 폴리벤조옥사졸계 수지가 광범위하게 사용되었다. 또한, 생산성의 향상, 막 형성 정밀도의 향상 등을 위해 감광성을 부여한 감광성 폴리이미드나 감광성 폴리벤조옥사졸계 수지의 검토가 다양하게 이루어졌다. 예를 들면, 폴리이미드 전구체와 에스테르 결합 또는 이온 결합에 의해 광 가교기를 도입한 네가티브형이 실용화되어 있다. 또한, 포지티브형으로서, 일본 특허 공개 (평)5-5996호 공보나 일본 특허 공개 제2000-98601호 공보 등에는 폴리이미드 전구체와 퀴논디아지드 화합물을 포함하는 조성물이, 또한 일본 특허 공개 (평)11-237736호 공보 등에는 폴리벤조옥사졸 전구체와 퀴논디아지드 화합물을 포함하는 조성물이 기재되어 있다. 그러나, 이들 계에서는 해상도, 전기 절연성, 열충격성, 밀착성 등의 개선이 요구되고 있다. 또한, 이들 계에서는 경화 후의 막 감소(부피 수축률)나 경화시의 다단계 소성, 분위기 제어 등의 문제점도 안고 있어 공업적으로 실시하는 경우에는 사용하기 어렵다는 문제가 지적되고 있다. 또한, 포스트베이킹 전후로 패턴 형상이 변화된다는 문제도 있다.
- [0019] 경화물의 여러 특성을 개선할 수 있는 다양한 포지티브형 감광성 수지 조성물이 제안되었고, 예를 들면 일본 특허 공개 제2004-206058호 공보(특허 문헌 1)에는 1 분자 중에 에폭시기를 2개 이상 갖는 에폭시 화합물, 경화

촉매를 생성하는 화합물, 및 술폰산 에스테르류를 함유하고, 언더필제로서 사용할 수 있는 포지티브형 감광성 조성물이 개시되고, 상기 에폭시 화합물로서는 실온에서 액상인 단량체가 바람직하다고 기재되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2004-191816호 공보(특허 문헌 2)에는 노블락 수지, 퀴논디아지드 화합물, 1 분자 중에 에폭 시기를 2개 이상 갖는 에폭시 화합물, 및 산 또는 염기를 발생하는 화합물을 함유하며, 흡수성이 낮고 신뢰성이 높은 포지티브형 감광성 조성물이 개시되어 있고, 상기 에폭시 화합물의 배합 비율이 과대하거나 과소이면, 경 화 후의 막 물성 또는 현상시의 노광부의 용해성 등의 패턴 형성성에 문제가 발생하는 경향이 있다고 기재되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2004-258070호 공보(특허 문헌 3)에는 노블락 수지, 퀴논디아지드 화합물, 산의 작용에 의해 노블락 수지와 반응하는 특정 화합물, 및 열에 의해 산을 발생하는 화합물을 함유하며, 열 경화하여 패턴 형성할 때에 패턴 변형이 적은 절연막을 제공하는 포지티브형 포토레지스트 조성물이 개시되어 있고, 상기 특정 화합물의 배합 비율이 과대하거나 또는 과소이면 경화 후의 막 물성 또는 현상시의 노광부의 용해성 등의 패턴 형성성에 문제가 발생하는 경향이 있다고 기재되어 있다.

[0020] 그러나, 이들 문헌에는 사용되는 에폭시 수지의 종류에 따라, 포스트베이킹 전후에서의 패턴 형상의 변화에 영향이 미친다는 것은 기재되어 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0021] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술에 따른 문제점을 해결하여 해상도, 전기 절연성, 열충격성, 밀착성이 우수할 뿐 아니라, 포스트베이킹 후의 패턴 형상의 변화도 적은 경화물을 얻을 수 있고, 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품의 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 또는 평탄화막 등의 용도에 적합한 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0022] 또한, 본 발명은 해상도, 전기 절연성, 열충격성, 밀착성이 우수할 뿐 아니라, 포스트베이킹 후의 패턴 형상의 변화도 적고, 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품의 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 또는 평탄화막 등의 용도에 적합한 경화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

[0023] 본 발명자들은 특정 에폭시 수지를 함유하는 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 이용하면, 얻어지는 경화물의 포스트베이킹 후의 패턴 형상의 변화를 작게 할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0024] 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물은

[0025] (A) 알칼리 가용성 수지,

[0026] (B) 퀴논디아지드기를 갖는 화합물, 및

[0027] (C) 연화점이 30 ℃ 이상인 에폭시 수지

[0028] 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 알칼리 가용성 수지(A)로서는 페놀성 수산기를 함유하는 알칼리 가용성 수지(A1)가 바람직하다.

[0030] 상기 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물은 추가로 가교 미립자(E)를 함유하는 것이 바람직하다 .

[0031] 상기 가교 미립자(E)의 수평균 입경은 30 내지 500 nm이고, 상기 가교 미립자(E)의 구성 성분인 중합체의 1종 이상의 유리 전이 온도는 0 ℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0032] 상기 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물에서는 상기 알칼리 가용성 수지(A)와 필요에 따라 이용될 수 있는 페놀 화합물(a)의 합계 100 중량부에 대하여, 상기 퀴논디아지드기를 갖는 화합물(B)의 양이 5 내지 50 중량부이고, 상기 연화점이 30 ℃ 이상인 에폭시 수지(C)의 양이 1 내지 100 중량부인 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 경화물은 상기 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명의 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품은 상기 경화물을 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 경화물로서는 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 및 평탄화막을 들 수 있다.

[0036] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0037] 이하, 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물, 그 경화물 및 전자 부품에 대하여 구체적으로 설명

한다.

[0038] 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물

[0039] 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지(A), 퀴논디아지드기를 갖는 화합물(B), 및 연화점이 30 °C 이상인 에폭시 수지(C)를 함유한다. 또한, 본 발명의 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물은 필요에 따라 페놀 화합물(a), 가교제(D), 가교 보조제, 가교 미립자(E), 밀착 보조제(F), 용제(G), 증감제, 레벨링제 등의 기타 첨가제 등을 함유할 수도 있다.

[0040] (A) 알칼리 가용성 수지;

[0041] 본 발명에 사용되는 알칼리 가용성 수지(A)로서는 특별히 한정되지 않지만, 페놀성 수산기를 갖는 수지(A1) [단, 이하의 공중합체(A2)를 제외함.], 페놀성 수산기를 갖는 단량체와 아크릴계 단량체와의 공중합체(A2), 아크릴계 수지(A3) [단, 상기 공중합체(A2)를 제외함] 등을 들 수 있다.

[0042] (A1) 페놀성 수산기를 갖는 수지

[0043] 상기 페놀성 수산기를 갖는 수지(A1)로서는, 예를 들면 노볼락 수지를 들 수 있다. 이러한 노볼락 수지는 페놀류와 알데히드류를 촉매의 존재하에서 축합시킴으로써 얻어진다. 이 때 사용되는 페놀류로서는, 예를 들면 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, o-에틸페놀, m-에틸페놀, p-에틸페놀, o-부틸페놀, m-부틸페놀, p-부틸페놀, 2,3-크실레놀, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 2,6-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀, 카테콜, 레조르시놀, 피로갈롤, α-나프톨, β-나프톨 등을 들 수 있다. 알데히드류로서는 포름알데히드, 과라포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드 등을 들 수 있다. 이러한 노볼락 수지로서는 구체적으로는 페놀/포름알데히드 축합 노볼락 수지, 크레졸/포름알데히드 축합 노볼락 수지, 페놀-나프톨/포름알데히드 축합 노볼락 수지 등을 들 수 있다.

[0044] 또한, 노볼락 수지 이외의 페놀성 수산기를 갖는 수지(A1)로서는 폴리히드록시스티렌, 히드록시스티렌과 다른 단량체와의 공중합체, 폴리이소프로페닐페놀, 이소프로페닐페놀과 다른 단량체와의 공중합체, 페놀-크실릴렌 글리콜 축합 수지, 크레졸-크실릴렌 글리콜 축합 수지, 페놀-디시클로펜타디엔 축합 수지 등을 들 수 있다.

[0045] (A2) 페놀성 수산기를 갖는 단량체와 아크릴계 단량체와의 공중합체

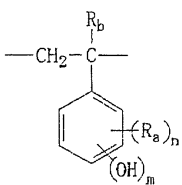
[0046] 상기 페놀성 수산기를 갖는 단량체와 아크릴계 단량체와의 공중합체(A2)에 있어서, 페놀성 수산기를 갖는 단량체로서는 p-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, o-히드록시스티렌, p-이소프로페닐페놀, m-이소프로페닐페놀, o-이소프로페닐페놀 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴계 단량체란 (메트)아크릴산 또는 그 유도체이고, 구체적으로는 (메트)아크릴산, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 이들 (메트)아크릴산알킬에스테르 중의 알킬기의 수소 원자는 히드록실기로 치환될 수도 있다. 또한, 공중합체(A2)에는 페놀성 수산기를 갖는 단량체 및 아크릴계 단량체 이외에도 스티렌 등의 다른 단량체가 공중합될 수도 있다.

[0047] ((As) 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체)

[0048] 상기 페놀성 수산기를 갖는 수지(A1) 또는 상기 페놀성 수산기를 갖는 단량체와 아크릴계 단량체와의 공중합체(A2)로서는 하기 화학식 i로 표시되는 구조 단위(이하 "구조 단위(A-i)"라고도 함) 및 하기 화학식 ii로 표시되는 구조 단위(이하 "구조 단위(A-ii)"라고도 함)를 갖는 공중합체(이하 "히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As)"라고도 함)도 들 수 있다.

[0049] 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As)는 상기 구조 단위(A-i)를 형성할 수 있는 단량체와 상기 구조 단위(A-ii)를 형성할 수 있는 단량체와의 공중합체이다.

[0050] [화학식 i]



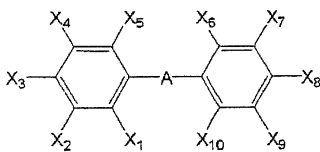
[0051]

- [0052] (Ra는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기 또는 알릴기를 나타낸다. Rb는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0 내지 3의 정수, m은 1 내지 3의 정수이다)
- [0053] [화학식 ii]
-
- [0054]
- [0055] (Rc는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 알콕시기 또는 알릴기를 나타낸다. Rd는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은 0 내지 3의 정수이다)
- [0056] 상기 구조 단위(A-i)를 형성할 수 있는 단량체로서는, p-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, o-히드록시스티렌, p-이소프로페닐페놀, m-이소프로페닐페놀, o-이소프로페닐페놀 등을 들 수 있고, 이들 중에서는 p-히드록시스티렌, p-이소프로페닐페놀이 바람직하게 이용된다.
- [0057] 상기 구조 단위(A-i)는 예를 들면 t-부틸기, 아세틸기 등으로 그 수산기가 보호된 단량체를 중합하여 얻을 수도 있다. 얻어진 중합체 및 공중합체는 공지된 방법, 예를 들면 산 촉매하에서 탈보호함으로써, 히드록시스티렌계 구조 단위로 변환할 수 있다.
- [0058] 상기 구조 단위(A-ii)를 형성할 수 있는 단량체로서는 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 스티렌, p-메톡시스티렌이 바람직하고, 스티렌이 특히 바람직하다.
- [0059] 이들 단량체는 각각 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0060] 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As)에는 상기 구조 단위(A-i) 및 상기 구조 단위(A-ii) 이외의 구조 단위(이하 "구조 단위(A-iii)")라고도 함)를 형성할 수 있는 단량체가 추가로 공중합될 수도 있다.
- [0061] 상기 구조 단위(A-iii)를 형성할 수 있는 단량체로서는 예를 들면, 지환식 골격을 갖는 화합물, 불포화 카르복실산 또는 이들의 산 무수물류, 상기 불포화 카르복실산의 에스테르류, 불포화 니트릴류, 불포화 이미드류, 불포화 알코올류, N-비닐-ε-카프로락탐, N-비닐피롤리돈, N-비닐이미다졸, N-비닐카르바졸 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들면,
- [0062] 상기 아크릴계 단량체,
- [0063] (메트)아크릴산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 메사콘산, 시트라콘산, 이타콘산, 무수 말레산, 무수 시트라콘산 등의 불포화 카르복실산 또는 이들의 산 무수물류;
- [0064] 상기 불포화 카르복실산의 메틸 에스테르, 에틸 에스테르, n-프로필 에스테르, i-프로필 에스테르, n-부틸 에스테르, i-부틸 에스테르, sec-부틸 에스테르, t-부틸 에스테르, n-아밀 에스테르, n-헥실 에스테르, 시클로헥실 에스테르, 2-히드록시에틸 에스테르, 2-히드록시프로필 에스테르, 3-히드록시프로필 에스테르, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 에스테르, 벤질 에스테르, 이소보로닐 에스테르, 트리시클로데카닐 에스테르, 1-아다만틸 에스테르 등의 에스테르류;
- [0065] (메트)아크릴로니트릴, 말레니트릴, 푸마로니트릴, 메사콘니트릴, 시트라콘니트릴, 이타콘니트릴 등의 불포화 니트릴류;
- [0066] (메트)아크릴아미드, 크로톤아미드, 말레아미드, 푸마르아미드, 메사콘아미드, 시트라콘아미드, 이타콘아미드 등의 불포화 아미드류;
- [0067] 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 불포화 이미드류;
- [0068] 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔(노르보르넨), 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데카-3-엔, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로옥텐, 디시클로펜타디엔, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데센 등의 지환식 골격을 갖는 화합물;
- [0069] (메트)알릴알코올 등의 불포화 알코올류, N-비닐아닐린, 비닐피리딘류, N-비닐-ε-카프로락탐, N-비닐피롤리돈, N-비닐이미다졸, N-비닐카르바졸 등을 들 수 있다.

- [0070] 이들 단량체는 각각 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As) 중의 구조 단위(A-i)의 함유량은 10 내지 99 몰%이고, 바람직하게는 20 내지 97 몰%, 보다 바람직하게는 30 내지 95 몰%이고, 구조 단위(A-ii)의 함유량은 90 내지 1 몰%이고, 바람직하게는 80 내지 3 몰%, 보다 바람직하게는 70 내지 5 몰%이다(단, 구조 단위(A-i)와 구조 단위(A-ii)의 합계량을 100 몰%로 함)
- [0072] 또한, 상기 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As) 중에 상기 구조 단위(A-iii)이 포함되는 경우에는, 상기 구조 단위(A-iii)의 함유량은 상기 구조 단위(A-i)와 상기 구조 단위(A-ii)의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 50 중량부 이하이고, 보다 바람직하게는 25 중량부 이하이다.
- [0073] 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As)가 상기한 바와 같은 구조 단위로 구성되고, 각 구조 단위의 함유량이 상기 범위에 있으면, 해상도, 전기 절연성, 열충격성, 밀착성 등의 여러 특성이 우수한 경화물, 특히 전기 절연성 및 열충격성이 모두 우수한 경화물을 형성할 수 있다.
- [0074] 상기 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As)에 있어서, 상기 구조 단위(A-i), 상기 구조 단위(A-ii) 및 상기 그 밖의 구조 단위(A-iii)의 배열은 특별히 한정되는 것은 아니며, 상기 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As)는 랜덤공중합체, 블록 공중합체 중 어느 것이어도 상관없다.
- [0075] 상기 히드록시스티렌-스티렌계 공중합체(As)를 얻기 위해서는, 상기 구조 단위(A-i)를 형성할 수 있는 화합물 또는 그 수산기를 보호한 화합물, 상기 구조 단위(A-ii)를 형성할 수 있는 단량체, 및 필요에 따라 상기 구조 단위(A-iii)를 형성할 수 있는 단량체를, 개시제의 존재하, 용제 중에서 중합시킬 수 있다. 중합 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 하기 분자량의 화합물을 얻기 위해 라디칼 중합이나 음이온 중합 등에 의해 수행된다.
- [0076] 통상적으로, 상기 구조 단위(A-i)를 형성할 수 있는 단량체로서는 그 수산기가 보호된 단량체를 이용한다. 수산기가 보호된 단량체는 중합 후에, 용매 중, 염산, 황산 등의 산 촉매하에 온도 50 내지 150 °C에서 1 내지 30 시간 반응을 수행하여 탈보호함으로써 폐놀환 함유 구조 단위로 변환된다.
- [0077] <(A3) 아크릴계 수지>
- [0078] 상기 아크릴계 수지(A3)로서는 예를 들면 일본 특허 공개 (평)10-319592호 공보(0011 내지 0018 단락)에 기재된 바와 같은, 카르복실기를 갖는 라디칼 중합성 단량체(이하 "(A3-1) 성분"이라 함) 10 내지 40 중량%, 환상 알킬기를 갖고 카르복실기를 갖지 않는 라디칼 중합성 단량체(이하 "(A3-2) 성분"이라 함) 20 내지 60 중량%, 및 그 밖의 라디칼 중합성 단량체(이하 "(A3-3) 성분"이라 함) 5 내지 70 중량%의 공중합체를 들 수 있다.
- [0079] 상기 (A3-1) 성분으로서,
- [0080] 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산;
- [0081] 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등의 디카르복실산;
- [0082] 2-숙시닐옥시에틸메타크릴레이트, 2-말레오일옥시에틸메타크릴레이트, 2-헥사히드로프탈로일옥시에틸메타크릴레이트 등의 카르복실기 및 에스테르 결합을 갖는 메타크릴산 유도체 등을 들 수 있다.
- [0083] 상기 (A3-2) 성분으로서,
- [0084] 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐옥시에틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0085] 상기 (A3-3) 성분으로서,
- [0086] 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르;
- [0087] 페닐 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알릴에스테르;
- [0088] 말레산디메틸, 말레산디에틸, 푸마르산디메틸, 푸마르산디에틸, 이타콘산디메틸, 이타콘산디에틸 등의 디카르복실산 디에스테르(또는 불포화 카르복실산디에스테르);

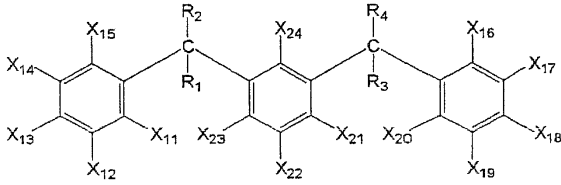
- [0089] 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메톡시스티렌 등의 방향족 비닐 화합물;
- [0090] 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,4-디메틸부타디엔 등의 공액 디올레핀;
- [0091] 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 중합성 화합물;
- [0092] 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 염소 함유 중합성 화합물;
- [0093] 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 아미드 결합 함유 중합성 화합물;
- [0094] 아세트산비닐 등의 지방산 비닐 화합물
- [0095] 을 사용할 수 있다. 상기 (A3-1) 성분, (A3-2) 성분, (A3-3) 성분 중 어느 것에 있어서나, 열거된 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0096] 이들 알칼리 가용성 수지 중에서는 상기 페놀성 수산기를 갖는 수지(A1)가 바람직하다.
- [0097] 본 발명에서는 또한, 알칼리 가용성 수지(A)의 알칼리 용해성이 불충분한 경우에는 상기 알칼리 가용성 수지(A) 이외의 페놀성 저분자 화합물(이하, "페놀 화합물(a)"이라 함)을 병용할 수 있다. 이 페놀 화합물(a)로서는, 예를 들면, 4,4'-디히드록시디페닐메탄, 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 트리스(4-히드록시페닐)에탄, 1,3-비스[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,4-비스[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 4,6-비스[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]-1,3-디히드록시벤젠, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-[4-{1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸}페닐]에탄, 1,1,2,2-테트라(4-히드록시페닐)에탄 등을 들 수 있다. 이들 페놀 화합물(a)은 알칼리 가용성 수지(A) 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 2 내지 80 중량부의 범위, 더욱 바람직하게는 3 내지 50 중량부의 범위로 사용할 수 있다.
- [0098] 알칼리 가용성 수지(A)의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법으로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 얻어지는 절연막의 해상성, 열충격성, 내열성 등의 측면에서, 예를 들면 200,000 이하, 바람직하게는 2,000 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 20,000이다.
- [0099] 본 발명의 조성물에 있어서, 알칼리 가용성 수지(A)와 페놀 화합물(a)의 합계 함유량은 조성물(단, 용제(G)를 제외함) 100 중량부에 대하여 통상적으로 40 내지 95 중량부, 바람직하게는 50 내지 80 중량부이다. 알칼리 가용성 수지(A)와 필요에 따라 이용되는 페놀 화합물(a)의 비율이 상기 범위이면, 얻어지는 조성물을 이용하여 형성된 막이 알칼리 수용액에 의한 충분한 현상성을 갖고 있다.
- [0100] (B) 퀴논디아지드기를 갖는 화합물
- [0101] 본 발명에 사용되는 퀴논디아지드기를 갖는 화합물(이하, "퀴논디아지드 화합물(B)"이라고도 함)은 페놀성 수산기를 1개 이상 갖는 화합물과, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산과의 에스테르 화합물이다. 상기 페놀성 수산기를 1개 이상 갖는 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 이하에 나타내는 구조의 화합물이 바람직하다.

화학식 1



- [0102]
- [0103] (화학식 1에서, X₁ 내지 X₁₀은 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기 또는 수산기이다. X₁ 내지 X₅의 1개 이상은 수산기이다. 또한, A는 단일 결합, O, S, CH₂, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C=O, 또는 SO₂이다)

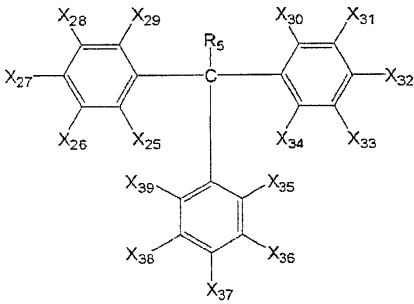
화학식 2



[0104]

[0105] (화학식 2에서, X₁₁ 내지 X₂₄는 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 X₁ 내지 X₁₀의 경우와 동일하다. X₁₁ 내지 X₁₅의 조합에 있어서 1개 이상은 수산기이다. 또한, R₁ 내지 R₄는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다)

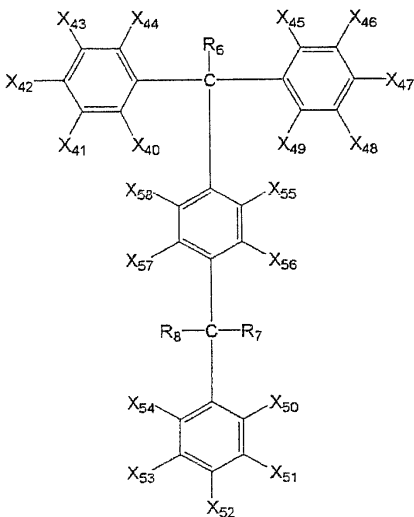
화학식 3



[0106]

[0107] (화학식 3에서, X₂₅ 내지 X₃₉는 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 X₁ 내지 X₁₀의 경우와 동일하다. X₂₅ 내지 X₂₉ 및 X₃₀ 내지 X₃₄의 각각의 조합에 있어서 1개 이상은 수산기이다. 또한, R₅는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다)

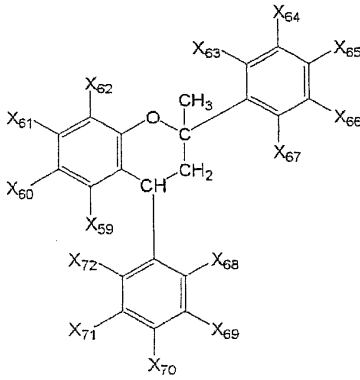
화학식 4



[0108]

[0109] (화학식 4에서, X₄₀ 내지 X₅₈는 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 X₁ 내지 X₁₀의 경우와 동일하다. X₄₀ 내지 X₄₄, X₄₅ 내지 X₄₉ 및 X₅₀ 내지 X₅₄의 각각의 조합에 있어서 1개 이상은 수산기이다. 또한, R₆ 내지 R₈는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다)

화학식 7



[0110]

[0111] (화학식 5에서, X₅₉ 내지 X₇₂는 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 X₁ 내지 X₁₀의 경우와 동일하다. X₅₉ 내지 X₆₂ 및 X₆₃ 내지 X₆₇의 각각의 조합에 있어서 1개 이상은 수산기이다)

[0112] 이러한 퀴논디아지드 화합물(B)로서는, 4,4'-디히드록시디페닐메탄, 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 2,3,4-트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,2',4'-펜타히드록시벤조페논, 트리스(4-히드록시페닐)메탄, 트리스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 1,3-비스[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 1,4-비스[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]벤젠, 4,6-비스[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]-1,3-디히드록시벤젠, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-[4-{1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸}페닐]에탄 등의 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 에스테르 화합물 또는 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

[0113] 본 발명의 조성물에 있어서, 퀴논디아지드 화합물(B)의 배합량은 상기 알칼리 가용성 수지(A)와 상기 페놀 화합물(a)의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 5 내지 50 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 40 중량부이다. 배합량이 5 중량부 미만이면 미노광부의 잔막율이 저하되거나, 마스크 패턴에 충실한 상이 얻어지지 않을 수 있다. 또한, 배합량이 50 중량부를 초과하면 패턴 형상이 열화되거나, 경화시에 발포할 수 있다.

[0114] (C) 에폭시 수지;

[0115] 본 발명에 사용되는, JIS K 7234-1986에 준거하여 환구법에 의해 측정되는 연화점(본 명세서에서는 단순히 "연화점"이라고도 함)이 30 ℃ 이상인 에폭시 수지(C)(이하 "에폭시 수지(C)"라고도 함)로서는 특별히 한정은 없고, 예를 들면, 연화점이 30 ℃ 이상인 비스페놀 A형 에폭시, 비스페놀 F형 에폭시, 수소첨가 비스페놀 A형 에폭시, 수소 첨가 비스페놀 F형 에폭시, 비스페놀 S형 에폭시, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시, 비페닐형 에폭시, 나프탈렌형 에폭시, 플루오렌형 에폭시, 스피로환형 에폭시, 비스페놀알칸류 에폭시, 페놀노볼락형 에폭시, 오르토크레졸 노볼락형 에폭시, 브롬화 크레졸 노볼락형 에폭시, 트리스히드록시메탄형 에폭시, 테트라페닐올에탄형 에폭시, 지환형 에폭시, 알코올형 에폭시 등을 들 수 있다. 시판품으로서,

[0116] 도토 가세이(주) 제조의 YDB-340(상품명(이하 동일))(40 내지 55 ℃(연화점(이하 동일))), YDB-412(125 내지 140 ℃), YDF-2001(50 내지 60 ℃), YDF-2004(80 내지 90 ℃);

[0117] 닛본 가야꾸(주) 제조의 NC-3000-H(65 내지 75 ℃), EPPN-501H(51 내지 57 ℃), EOCN-1020(52.5 내지 82.0 ℃), NC-7000L(83 내지 93 ℃), EPPN-201L (65 내지 78 ℃), XD-1000(68 내지 78 ℃), EOCN-4600(60 내지 68 ℃);

[0118] 나가세 캄텍스(주) 제조의 테나콜 EX-203(85 내지 87 ℃), 테나콜 EX-251(163 내지 167 ℃), 테나콜 EX-711(100 내지 103 ℃);

[0119] 재팬 에폭시 레진(주) 제조의 에피코트 1001(64 ℃), 에피코트 1007(128 ℃), 에피코트 1009(144 ℃), 에피코트 5050(65 ℃), 에피코트 5051(105 ℃), 에피코트 1031S(92 ℃), 에피코트 180S65(67 ℃), 에피코트 157H70(70 ℃), YX-315-75(128 ℃);

[0120] 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조의 EHPE3150(75 내지 95 ℃), 프락셀 G402(53 내지 58 ℃), PUE101(35 내지 45 ℃), PUE105(35 내지 45 ℃) 등을 들 수 있다.

- [0121] 본 발명의 조성물에 있어서, 에폭시 수지(C)의 배합량은 상기 알칼리 가용성 수지(A)와 상기 페놀 화합물(a)의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 2 내지 80 중량부이다. 배합량이 1 중량부 미만이면, 포스트베이킹시에 패턴 개구부가 메워질 수 있다. 또한, 배합량이 100 중량부를 초과하면, 현상 불량을 일으킬 수 있다.
- [0122] 또한, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 정도의 양(예를 들면, 에폭시 수지(C) 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하)이면, 본 발명의 조성물에는 연화점이 30 °C 미만인 에폭시 수지가 추가로 포함될 수도 있다.
- [0123] (D) 가교제:
- [0124] 상기 가교제(D)로서는 상기 알칼리 가용성 수지(A) 또는 상기 에폭시 수지(C)와 반응 가능한 기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않으며, 에폭시 화합물(단, 상기 에폭시 수지(C)는 제외함), 활성 메틸올기의 전부 또는 일부를 알킬 에테르화한 질소 함유 화합물, 이소시아네이트 화합물이나 그 블록화물, 옥세탄류 등을 들 수 있다. 구체적으로는,
- [0125] 에폭시화 폴리부타디엔, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 나프탈렌계 에폭시 수지, 플루오렌계 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 글리시딜 에스테르형 에폭시 수지, 페놀노볼락 수지형 에폭시 수지 등의 에폭시 화합물(단, 상기 에폭시 수지(C)는 제외함);
- [0126] (폴리)메틸올화 멜라민, (폴리)메틸올화 글리콜우릴, (폴리)메틸올화 벤조구아나민, (폴리)메틸올화 우레아 등의 활성 메틸올기의 전부 또는 일부를 알킬 에테르화한 질소 함유 화합물, 보다 구체적으로는, 헥사메톡시메틸화 멜라민, 헥사부톡시메틸화 멜라민, 테트라메톡시메틸화 글리콜우릴, 테트라부톡시메틸화 글리콜우릴 등;
- [0127] 툴릴렌 디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화합물이나 그 블록화물;
- [0128] 디[1-에틸(3-옥세타닐)]메틸 에테르, 3-에틸-3-[[3-(트리에톡시실릴)프로폭시]메틸]옥세탄, 옥세타닐실세스퀴옥산, 페놀노볼락옥세탄, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]메틸}벤젠 등의 옥세탄류;
- [0129] o-히드록시벤즈알데히드 등의 수산기 및 알데히드기를 갖는 방향족 화합물;
- [0130] 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레졸 등의 2 이상의 수산기를 갖는 방향족 화합물 등을 들 수 있고, 이 중에서는 (폴리)메틸올화 멜라민, (폴리)메틸올화 글리콜우릴, (폴리)메틸올화 벤조구아나민, (폴리)메틸올화 우레아 등의 활성 메틸올기의 전부 또는 일부를 알킬에테르화한 질소 함유 화합물이 바람직하다.
- [0131] 이들 가교제(D)는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0132] 본 발명의 조성물에서는 이들 가교제(D)의 배합량은 상기 알칼리 가용성 수지(A)와 상기 페놀 화합물(a)의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 내지 100 중량부, 보다 바람직하게는 2 내지 50 중량부이다. 배합량이 상기 범위에 있으면, 내약품성 및 해상성이 우수한 경화막을 형성할 수 있다.
- [0133] 본 발명의 조성물의 경화성이 불충분한 경우에는 가교 보조제를 병용할 수 있다. 이러한 가교 보조제로서는, 글리시딜 에테르기, 글리시딜 에스테르기, 글리시딜아미노기, 벤질옥시메틸기, 디메틸아미노메틸기, 디에틸아미노메틸기, 디메틸올아미노메틸기, 디에틸올아미노메틸기, 모르폴리노메틸기, 아세톡시메틸기, 벤조일옥시메틸기, 아세틸기, 비닐기, 이소프로페닐기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0134] 이들 가교 보조제는 본 발명의 조성물이 충분한 경화성을 발현하고, 또한 본 발명의 목적을 손상하지 않는 정도로 배합할 수 있다. 구체적으로는, 상기 가교제(D) 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부의 범위에서 배합할 수 있다.
- [0135] (E) 가교 미립자:
- [0136] 상기 가교 미립자(E)로서는 가교 미립자를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도(Tg)가 100 °C 이하이면 특별히 한정되지 않지만, 불포화 중합성기를 2개 이상 갖는 가교성 단량체(이하, "가교성 단량체"라 칭함)와 가교 미립자(E)의 하나 이상의 Tg가 0 °C 이하가 되도록 선택되는 1종 이상의 기타 단량체(이하, "기타 단량체(e)"라 칭함)와의 공중합체가 바람직하다. 상기 기타 단량체(e)로서는 중합성기 이외의 관능기로서, 예를 들면 카르복실기, 에폭시기, 아미노기, 이소시아네이트기, 수산기 등의 관능기를 갖는 단량체가 바람직하다.
- [0137] 한편, 본 발명에 있어서 가교 미립자(E)의 Tg란 가교 미립자의 분산액을 응고, 건조한 후, 세이코 인스트루먼트 SSC/5200H의 DSC를 이용하여 -100 °C 내지 150 °C의 범위에서 승온 속도 10 °C/분으로 측정된 값이다.

- [0138] 상기 가교성 단량체로서는, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 등의 중합성 불포화기를 복수개 갖는 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 디비닐벤젠이 바람직하다.
- [0139] 상기 가교 미립자(E)를 구성하는 상기 가교성 단량체의 비율은 공중합에 이용되는 전체 단량체에 대하여 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위이고, 보다 바람직하게는 2 내지 10 중량%의 범위이다.
- [0140] 상기 기타 단량체(e)로서는
- [0141] 부타디엔, 이소프렌, 디메틸부타디엔, 클로로프렌, 1,3-펜타디엔 등의 디엔 화합물;
- [0142] (메트)아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, α -클로로메틸아크릴로니트릴, α -메톡시아크릴로니트릴, α -에톡시아크릴로니트릴, 크로톤산니트릴, 신남산니트릴, 이타콘산니트릴, 말레산디니트릴, 푸마르산디니트릴 등의 불포화니트릴 화합물류;
- [0143] (메트)아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-에틸렌비스(메트)아크릴아미드, N,N'-헥사메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N-히드록시메틸(메트)아크릴아미드, N-(2-히드록시에틸)(메트)아크릴아미드, N,N-비스(2-히드록시에틸)(메트)아크릴아미드, 크로톤산아미드, 신남산아미드 등의 불포화아미드류;
- [0144] (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산프로필, (메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산헥실, (메트)아크릴산라우릴, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 에스테르류;
- [0145] 스티렌, α -메틸스티렌, o-메톡시스티렌, p-히드록시스티렌, p-이소프로페닐페놀 등의 방향족 비닐 화합물;
- [0146] 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 글리콜의 디글리시딜 에테르 등과 (메트)아크릴산, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트 등과의 반응에 의해 얻어지는 에폭시(메트)아크릴레이트, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트와의 반응에 의해 얻어지는 우레탄 (메트)아크릴레이트류, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, (메트)알릴글리시딜 에테르 등의 에폭시기 함유 불포화 화합물;
- [0147] (메트)아크릴산, 이타콘산, 숙신산- β -(메트)아크릴옥시에틸, 말레산- β -(메트)아크릴옥시에틸, 프탈산- β -(메트)아크릴옥시에틸, 헥사히드روف탈산- β -(메트)아크릴옥시에틸 등의 불포화 산 화합물;
- [0148] 디메틸아미노(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노(메트)아크릴레이트 등의 아미노기 함유 불포화 화합물;
- [0149] (메트)아크릴아미드, 디메틸(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 불포화 화합물;
- [0150] 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 수산기 함유 불포화 화합물 등을 예시할 수 있다.
- [0151] 이 중에서는 부타디엔, 이소프렌, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴산알킬에스테르류, 스티렌, p-히드록시스티렌, p-이소프로페닐페놀, 글리시딜(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류 등이 바람직하게 이용된다.
- [0152] 이러한 기타 단량체(e)로서 1종 이상의 디엔 화합물, 구체적으로는 부타디엔을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 디엔 화합물은 공중합에 이용하는 전체 단량체에 대하여 20 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 내지 70 중량%의 양으로 이용되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용되는 가교 미립자(E)는 기타 단량체(e)로서 부타디엔 등의 디엔 화합물이 전체 단량체에 대하여 상기와 같은 양으로 공중합되어 있으면, 고무상의 부드러운 미립자가 되고, 특히 얻어지는 경화막에 크랙(균열)이 생기는 것을 방지할 수 있고, 내구성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다. 또한, 기타 단량체(e)로서 스티렌과 부타디엔을 함께 이용하면, 유전율이 낮은 경화막을 얻을 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0153] 상기 가교 미립자(E)의 평균 입경은 통상 30 내지 500 nm이고, 바람직하게는 40 내지 200 nm이고, 더욱 바람직하게는 50 내지 120 nm이다. 가교 미립자의 입경 조절 방법은 특별히 한정되는 것이 아니지만, 유화 중합에 의해 가교 미립자를 합성하는 경우이면, 사용하는 유화제의 양에 의해, 유화 중합 중의 마이셀의 수를 제어하여 입경을 조정하는 방법을 예시할 수 있다.
- [0154] 한편, 본 발명에서 가교 미립자(E)의 평균 입경이란 오오쓰카 덴시사 제조의 광산란 입도 분포 측정 장치 LPA-3000을 이용하여 가교 미립자의 분산액을 통상법에 따라 희석하여 측정된 값이다.

- [0155] 또한, 가교 미립자(E)의 배합량은 상기 알칼리 가용성 수지(A)와 상기 페놀 화합물(a)의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 50 중량부이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량부이다. 배합량이 0.1 중량부 미만이면, 얻어지는 경화막의 열충격성의 향상이 보이지 않을 수 있고, 50 중량부를 초과하면 내열성이 저하되거나, 다른 성분과의 상용성(분산성)이 저하될 수 있다.
- [0156] (F) 밀착 보조제;
- [0157] 상기 밀착 보조제(F)로서는 관능성 실란 커플링제가 바람직하고, 예를 들면 카르복실기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기, 에폭시기 등의 반응성 치환기를 갖는 실란 커플링제를 들 수 있고, 구체적으로는 트리메톡시실릴벤조산, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 1,3,5-N-트리스(트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0158] 본 발명의 조성물에서는 상기 밀착 보조제(F)의 배합량은 상기 알칼리 가용성 수지(A)와 상기 페놀 화합물(a)의 합계 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부이다. 배합량이 상기 범위에 있으면, 본 발명의 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물의, 기재에 대한 밀착성이 향상된다.
- [0159] (G) 용제;
- [0160] 상기 용제(G)는 수지 조성물의 취급성을 향상시키거나, 점도나 보존 안정성을 조절하기 위해 첨가된다. 이러한 용제(G)로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등의 에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트류;
- [0161] 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 등의 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르류;
- [0162] 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 디부틸 에테르 등의 프로필렌 글리콜 디알킬 에테르류;
- [0163] 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트 등의 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트류;
- [0164] 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브 등의 셀로솔브류, 부틸 카르비톨 등의 카르비톨류;
- [0165] 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산 n-프로필, 락트산이소프로필 등의 락트산에스테르류;
- [0166] 아세트산에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산 n-아밀, 아세트산이소아밀, 프로피온산이소프로필, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산이소부틸 등의 지방족 카르복실산 에스테르류;
- [0167] 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸 등의 다른 에스테르류;
- [0168] 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류;
- [0169] 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 시클로헥사논 등의 케톤류;
- [0170] N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류;
- [0171] γ -부티로락톤 등의 락톤류를 들 수 있다. 이들 유기 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0172] 용제(G)의 배합량은 조성물 중의 용매 이외의 성분의 합계 100 중량부에 대하여 통상 40 내지 900 중량부이고, 바람직하게는 60 내지 400 중량부이다.
- [0173] 그 밖의 첨가제;
- [0174] 본 발명의 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물 중에는 그 밖의 첨가제로서 무기 충전제, 증감제, 레벨링제, 산 발생제 등을 본 발명의 조성물의 특성을 손상시키지 않는 정도로 함유시킬 수 있다.
- [0175] (조성물의 제조 방법)

- [0176] 본 발명의 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 통상적인 제조 방법을 적용할 수 있다. 또한, 각 성분을 안에 넣어 완전히 마개를 한 샘플 병을 웨이브 로터 상에서 교반함으로써 제조할 수도 있다.
- [0177] [경화물 및 전자 부품]
- [0178] 본 발명에 따른 경화물은 상기한 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 경화시켜 이루어지기 때문에, 해상성, 열충격성, 밀착성, 전기 절연성 등이 우수하고, 또한 포스트베이킹 전후에서의 형상의 변화가 작다. 따라서, 본 발명의 경화물은 특히 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품의 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막이나 평탄화막 등으로서 바람직하게 사용할 수 있고, 본 발명의 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품은 신뢰성이 높다.
- [0179] 본 발명에 따른 경화물은 전기 절연성이 우수하고, 그 마이그레이션 시험 후의 저항치는 바람직하게는 $10^8 \Omega$ 이상이고, 보다 바람직하게는 $10^9 \Omega$ 이상, 더욱 바람직하게는 $10^{10} \Omega$ 이상이다. 여기서, 본 발명에서 상기 마이그레이션 시험이란 구체적으로는 이하와 같이 수행되는 시험을 말한다.
- [0180] 수지 조성물을 도 3에 나타내는 평가 기체에 도포하고, 핫 플레이트를 이용하여 110°C 에서 5분간 가열하여 동박 상에서의 두께가 $10 \mu\text{m}$ 인 수지 도막을 제조한다. 그 후, 대류식 오븐을 이용하여 200°C 에서 1 시간 가열하여 수지 도막을 경화시켜 경화막을 얻는다. 이 기체를 마이그레이션 평가 시스템(다바이 에스팩(주)사 제조의 AEI, EHS-221MD)에 투입하고, 온도 121°C , 습도 85 %, 압력 1.2 기압, 인가 전압 5 V의 조건으로 200 시간 처리한 후, 시험 기체의 저항치(Ω)를 측정한다.
- [0181] 또한, 본 발명에 따른 경화물은 열충격성이 우수하고, $-65^\circ\text{C}/30\text{분}$ 내지 $150^\circ\text{C}/30\text{분}$ 을 1 사이클로 하는 냉열 충격 시험에 있어서, 경화물에 균열이 발생하기까지의 사이클수는 바람직하게는 1000 사이클 이상, 보다 바람직하게는 1500 사이클 이상, 더욱 바람직하게는 2000 사이클 이상이다. 여기서, 본 발명에 있어서 상기 냉열 충격 시험이란 구체적으로는 이하와 같이 수행되는 시험을 말한다.
- [0182] 수지 조성물을 도 1 및 도 2에 나타내는 평가 기체에 도포하고, 핫 플레이트를 이용하여 110°C 에서 5분간 가열하여 동박 상에서의 두께가 $10 \mu\text{m}$ 인 수지 도막을 제조한다. 그 후, 대류식 오븐을 이용하여 190°C 에서 1 시간 가열하여 경화물을 얻는다. 이 기판을 냉열 충격 시험기(다바이 에스팩(주)사 제조 TSA-40L)로 $-65^\circ\text{C}/30\text{분}$ 내지 $150^\circ\text{C}/30\text{분}$ 을 1 사이클로 하여 내성 시험을 수행한다. 경화막에 균열 등의 결함이 발생하기까지의 사이클수를 100 사이클마다 확인한다. 따라서, 경화물에 균열 등의 결함이 발생하기까지의 사이클수가 많을 수록 그 경화물은 열충격성이 우수하다.
- [0183] 본 발명의 경화물을 형성하기 위해서는 우선 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 지지체(수지 부착 동박, 동박 적층판이나 금속 스퍼터막을 붙인 실리콘 웨이퍼나 알루미늄 기판 등)에 도공하고, 건조시켜 용제 등을 휘발시켜 도막을 형성한다. 그 후, 원하는 마스크 패턴을 통해 노광하고, 알칼리성 현상액에 의해 현상하여, 노광부를 용해, 제거함으로써 원하는 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 절연막 특성을 발현시키기 위해 현상 후에 가열 처리를 행함으로써 경화막을 얻을 수 있다.
- [0184] 수지 조성물을 지지체에 도공하는 방법으로는 예를 들면, 침지법, 분무법, 바 코팅법, 롤 코팅법, 또는 스펀 코팅법 등의 도포 방법을 사용할 수 있다. 또한, 도포의 두께는 도포 수단, 조성물 용액의 고형분 농도나 점도를 조절함으로써 적절히 제어할 수 있다.
- [0185] 노광에 이용되는 방사선으로서의 예를 들면, 저압 수은등, 고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, g선 스테퍼, i선 스테퍼 등의 자외선이나 전자선, 레이저광선 등을 들 수 있다. 노광량은 사용하는 광원이나 수지막 두께 등에 따라 적절히 선정되지만, 예를 들면 고압 수은등으로부터의 자외선 조사의 경우, 수지막 두께 10 내지 $50 \mu\text{m}$ 에서는 $1,000$ 내지 $50,000 \text{ J}/\text{m}^2$ 정도이다.
- [0186] 노광 후, 알칼리성 현상액에 의해 현상하여, 상기 도막의 노광부를 용해, 제거함으로써 원하는 패턴을 형성한다. 이 경우의 현상 방법으로는 샤워 현상법, 분무 현상법, 침지 현상법, 패들 현상법 등을 들 수 있고, 현상 조건은 통상적으로 20 내지 40°C 에서 1 내지 10분 정도이다. 상기 알칼리성 현상액으로서의 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아수, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 콜린 등의 알칼리성 화합물을 농도가 1 내지 10 중량% 정도가 되도록 물에 용해한 알칼리성 수용액을 들 수 있다. 상기 알칼리성 수용액에는 예를 들면, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용제나 계면 활성제 등을 적량 첨가할 수도 있다. 한편, 상기 도막

은 알칼리성 현상액으로 현상한 후에 물로 세정하고, 건조시킨다.

[0187] 또한, 현상 후에 절연막으로서의 특성을 충분히 발현시키기 위해 가열 처리함으로써 상기 도막을 충분히 경화시킬 수 있다. 이러한 경화 조건은 특별히 제한되지 않지만, 경화물의 용도에 따라 50 내지 250 °C, 바람직하게는 50 내지 200 °C의 온도에서 30분 내지 10 시간 정도 가열하여 상기 도막을 경화시킬 수 있다.

[0188] 또한, 얻어진 패턴상의 도막의 경화를 충분히 진행시키거나 얻어진 패턴상의 도막의 변형을 방지하기 위해 2단계 이상의 공정으로 상기 가열 처리를 실시할 수 있고, 예를 들면, 제1 단계에서는 50 내지 120 °C의 온도에서 5분 내지 2 시간 정도 가열하고, 제2 단계에서는 80 내지 200 °C의 온도에서 10분 내지 10 시간 정도 가열하여, 얻어진 패턴상의 도막을 경화시킬 수도 있다.

[0189] 이러한 경화 조건이면, 가열 설비로서 핫 플레이트, 오븐, 적외선로 등을 사용할 수 있다.

[0190] [실시예]

[0191] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 아무런 한정도 되지 않는다. 한편, 이하의 실시예 및 비교예에서의 "부"는 특별히 기재하지 않는 한 중량부의 의미로 이용한다.

[0192] 또한, 경화물의 각 특성에 대해서는 하기 요령으로 평가하였다.

[0193] 해상성:

[0194] 6 인치의 실리콘 웨이퍼에 수지 조성물을 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 110 °C에서 5분간 가열하여 20 μm 두께의 균일한 도막을 제조하였다. 그 후, 얼라이너(Suss Microtec사 제조 MA-100)를 이용하여 패턴 마스크를 통해 고압 수은등으로부터의 자외선을 파장 350 nm에서의 노광량이 8,000 J/m²가 되도록 노광하였다. 이어서, 2.38 중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 이용하여 23 °C에서 180 초간 침지 현상하였다. 그 후, 초순수로 60초간 세정하고, 공기로 풍건한 후, 현미경(올림푸스(주)사 제조 MHL110)을 이용하여 200배의 배율로 관찰하고, 노광에 이용한 마스크대로 해상된 최소 패턴의 패턴 치수를 해상도로 하였다.

[0195] 밀착성:

[0196] SiO₂를 스퍼터한 실리콘 웨이퍼에 수지 조성물을 도포하고, 핫 플레이트를 이용하여 110 °C에서 5분간 가열하여 10 μm 두께의 균일한 수지 도막을 제조하였다. 그 후, 대류식 오븐을 이용하여 200 °C에서 1 시간 가열하여 수지 도막을 경화시켜 경화막을 얻었다. 이 경화막을 프레스 쿠키 시험 장치(다바이 에스팩(주)사 제조 EHS-221MD)로 온도 121 °C, 습도 100 %, 압력 2.1 기압의 조건하에서 168 시간 처리하였다. 시험 전후에서의 밀착성을 JIS K 5400-5-6에 준거하여 크로스컷트 시험(바둑판 눈금 테이프법)을 행하여 평가하였다.

[0197] 열충격성:

[0198] 도 1, 2에 나타낸 바와 같은, 기관(2) 상에 패턴형의 동박(1)을 갖고 있는 열충격성 평가용 기재(3)에 수지 조성물을 도포하고, 핫 플레이트를 이용하여 110 °C에서 5분간 가열하여 동박(1) 상에서의 두께가 10 μm인 수지 도막을 갖는 기재를 제조하였다. 그 후, 대류식 오븐을 이용하여 190 °C에서 1 시간 가열하여 수지 도막을 경화시켜 경화막을 얻었다. 이 기재를 냉열 충격 시험기(다바이 에스팩(주)사 제조 TSA-40L)로 -65 °C/30분 내지 150 °C/30 분을 1 사이클로 하여 내성 시험을 수행하였다. 이 처리 후에 현미경을 이용하여 200배의 배율로 관찰하고, 경화막에 균열 등의 결함이 발생하기까지의 사이클수를 100 사이클마다 확인하였다.

[0199] 전기 절연성(마이그레이션 시험):

[0200] 도 3에 나타낸 바와 같은 기관(5) 상에 패턴형의 동박(4)을 갖고 있는 전기 절연성 평가용 기재(6)에 수지 조성물을 도포하고, 핫 플레이트를 이용하여 110 °C에서 5분간 가열하여 동박(4) 상에서의 두께가 10 μm인 수지 도막을 갖는 기재를 제조하였다. 그 후, 대류식 오븐을 이용하여 200 °C에서 1 시간 가열하여 수지 도막을 경화시켜 경화막을 얻었다. 이 기재를 마이그레이션 평가 시스템(다바이 에스팩(주)사 제조 AEI, EHS-221MD)에 투입하고, 온도 121 °C, 습도 85 %, 압력 1.2 기압, 인가 전압 5 V의 조건으로 200 시간 처리하였다. 그 후, 시험 기재의 저항치(Ω)를 측정하여 절연성을 확인하였다.

[0201] 포스트베이킹 후의 형상:

[0202] 6 인치의 실리콘 웨이퍼에 수지 조성물을 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 110 °C에서 5분간 가열하여 20 μm 두께의 균일한 도막을 제조하였다. 그 후, 얼라이너(Suss Microtec사 제조 MA-100)를 이용하여, 한 변이 5 μm인 정방형의 제외 패턴이 다수 배치되어 있는 마스크를 통해 고압 수은등으로부터의 자외선을 파장 350

nm에서의 노광량이 8,000 J/m²가 되도록 노광하였다. 이어서, 2.38 중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 이용하여 23 ℃에서 180초간 침지 현상하였다. 그 후, 초순수로 60초간 세정하고, 공기로 풍건한 후, 얻어진 기판을 대류식 오븐에서 200 ℃에서 1 시간 가열하여 수지 도막을 경화시켜 경화막을 얻었다. 이렇게 해서 얻어진 한 번이 5 μm인 정방형의 제외 패턴을 주사 전자 현미경((주)히타치사 제조 S4200)을 이용하여 1500배의 배율로 단면 형상을 관찰하고, 참고도(도 4)에 나타내는 기준(○: 양호(인접하는 패턴끼리가 접촉하는 정도로는 패턴은 변형되지 않고, 패턴 개구부는 메워지지 않았다), ×: 불량(패턴의 변형에 의해 인접하는 패턴끼리가 접촉하고, 패턴 개구부가 메워졌다))으로 평가하였다.

[0203] (중량 평균 분자량의 측정 방법)

[0204] 공중합체의 중량 평균 분자량을 겔 투과 크로마토그래피(도소사 제조 HLC-8220, 칼럼 TSKgel multipore H_{XL}-M, 용매 테트라히드로푸란, 온도 40 ℃, 유량 1 mL/분)로 측정하였다.

[0205] [합성에 1]

[0206] (p-히드록시스티렌/스티렌 공중합체의 합성)

[0207] 물비가 p-t-부톡시스티렌: 스티렌=80:20인, p-t-부톡시스티렌 및 스티렌의 합계 100 중량부를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 150 중량부에 용해시키고, 질소 분위기하에서 반응 온도를 70 ℃로 유지하면서 아조비스이소부티로니트릴 4 중량부를 이용하여 10 시간 중합시켰다. 그 후, 반응 용액에 황산을 가하여 반응 온도를 90 ℃로 유지하면서 10 시간 반응시키고, p-t-부톡시스티렌을 탈보호하여 히드록시스티렌으로 변환하였다. 얻어진 공중합체에 아세트산에틸을 가하고, 수세를 5회 반복하고, 아세트산에틸상을 분취하고, 용제를 제거하여 p-히드록시스티렌/스티렌 공중합체(이하 "알칼리 가용성 수지(A-1)"라 함)를 얻었다.

[0208] 이 알칼리 가용성 수지(A-1)의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 결과, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,000이었다. 또한, ¹³C-NMR 분석 결과, p-히드록시스티렌에서 유래되는 구조 단위와 스티렌에서 유래되는 구조 단위의 물비는 80:20이었다.

[0209] [합성에 2]

[0210] (p-히드록시스티렌 단독 중합체의 합성)

[0211] p-t-부톡시스티렌 100 중량부만을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 150 중량부에 용해시킨 점 이외에는 합성에 1과 동일하게 하여 p-히드록시스티렌(이하, "알칼리 가용성 수지(A-2)"라 함)을 얻었다.

[0212] 이 알칼리 가용성 수지(A-2)의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 결과, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,000이었다.

[0213] [합성에 3]

[0214] (p-히드록시스티렌/스티렌/2-히드록시부틸아크릴레이트 공중합체의 합성)

[0215] 물비가 p-t-부톡시스티렌:스티렌:2-히드록시부틸아크릴레이트=80:10:10인, p-t-부톡시스티렌, 스티렌 및 2-히드록시부틸아크릴레이트의 합계 100 중량부를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 150 중량부에 용해시킨 점 이외에는 합성에 1과 동일하게 하여 p-히드록시스티렌/스티렌/2-히드록시부틸아크릴레이트 공중합체(이하 "알칼리 가용성 수지(A-3)"라 함)를 얻었다.

[0216] 이 알칼리 가용성 수지(A-3)의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 결과, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,000이었다. 또한, ¹³C-NMR 분석 결과, p-히드록시스티렌, 스티렌 및 2-히드록시부틸아크릴레이트에서 각각 유래되는 구조 단위의 물비는 80:10:10이었다.

[0217] [합성에 4]

[0218] (크레졸 노볼락 수지의 합성)

[0219] 통상법에 의해, m-크레졸과 p-크레졸을 물비(m-크레졸:p-크레졸) 60:40의 비율로 혼합하고, 여기에 포르말린을 가하고, 옥살산 촉매를 이용하여 축합시켜 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 6,500인 크레졸 노볼락 수지(이하 "알칼리 가용성 수지(A-4)"라 함)를 얻었다.

[0220] [합성에 5]

- [0221] (퀴논디아지드 화합물의 합성)
- [0222] 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-[4-[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에탄 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 염화물 2.0 몰을 디옥산 중에서 교반하면서 용해시켜 용액을 제조하였다. 이어서, 이 용액이 들어간 플라스크를 30 ℃로 조절된 수욕 중에 침지하고, 용액이 30 ℃로 일정해진 시점에, 이 용액에 트리에틸아민 2.0 몰을 용액이 35 ℃를 초과하지 않도록 적하 깔때기를 이용하여 천천히 적하하였다. 그 후, 석출한 트리에틸아민 염산염을 여과에 의해 제거하였다. 여액을 대량의 묽은 염산 중에 붓고, 이 때에 석출된 석출물을 여과 및 취출하고, 40 ℃로 조절된 진공 건조기에서 일주야 건조하여 퀴논디아지드 화합물(이하 "퀴논디아지드 화합물(B-1)"이라 함)을 얻었다.
- [0223] [합성예 6]
- [0224] (퀴논디아지드 화합물의 합성)
- [0225] 원료로서 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 염화물 1.5 몰을 이용한 점 이외에는 합성예 5와 동일하게 하여 퀴논디아지드 화합물(이하 "퀴논디아지드 화합물(B-2)"이라 함)을 얻었다.
- [0226] [실시예 1]
- [0227] 표 1에 나타낸 바와 같이, 알칼리 가용성 수지(A-1) 100 중량부, 퀴논디아지드 화합물(B-1) 20 중량부, 에폭시 수지(C-1) 10 중량부, 밀착 보조제(F-1) 2.5 중량부를 용제(G-1) 145 중량부에 용해시켜 수지 조성물을 제조하였다. 이 조성물의 특성을 상기 평가 방법에 따라 측정하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0228] [실시예 2 내지 8]
- [0229] 표 1에 나타낸 성분으로 이루어지는 조성물을 실시예 1과 동일하게 제조하고, 조성물 및 그 경화막의 특성을 실시예 1과 동일하게 측정하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0230] [비교예 1 내지 4]
- [0231] 표 1에 나타낸 성분으로 이루어지는 조성물을 실시예 1과 동일하게 제조하고, 조성물 및 그 경화막의 특성을 실시예 1과 동일하게 측정하였다. 얻어진 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

	알칼리 가용성 수지	퀴논디아지드 화합물	에폭시 수지	가교제	가교미립자	밀착보조제	용제
	종류/부	종류/부	종류/부	종류/부	종류/부	종류/부	종류/부
실시예 1	A-1; 100	B-1; 20	C-1; 10	-	-	F-1; 2.5	G-1; 145
실시예 2	A-4; 100	B-1; 20	C-2; 25	-	-	F-1; 2.5	G-2; 145
실시예 3	A-2; 100	B-1; 20	C-3; 15	D-1; 25	-	F-1; 2.5	G-1; 145
실시예 4	A-3; 100	B-2; 20	C-1; 15	D-2; 10	E-1; 5	F-1; 2.5	G-2; 145
실시예 5	A-3; 100	B-2; 20	C-1; 15	D-3; 10	E-2; 5	F-1; 2.5	G-2; 145
실시예 6	A-4; 100	B-1; 20	C-2; 50	-	-	F-1; 2.5	G-1; 160
실시예 7	A-4; 100	B-2; 20	C-1; 15 C-5; 5	-	E-1; 6	F-1; 2.5	G-2; 145
실시예 8	A-4; 100	B-2; 20	C-1; 10 C-4; 2	D-3; 10	E-2; 2	F-1; 2.5	G-1; 145
비교예 1	A-1; 100	B-1; 20	C-4; 35	-	-	F-1; 2.5	G-1; 145
비교예 2	A-4; 100	B-1; 20	C-5; 25	-	-	F-1; 2.5	G-2; 145
비교예 3	A-1; 100	B-1; 20	-	D-1; 25	-	F-1; 2.5	G-1; 145
비교예 4	A-3; 100	B-2; 20	C-4; 15	D-2; 10	E-1; 5	F-1; 2.5	G-2; 145

- [0232]
- [0233] 주) 표 1에 기재된 조성은 이하와 같다.
- [0234] 알칼리 가용성 수지;
- [0235] A-1: p-히드록시스티렌/스티렌 = 80/20(몰비)으로 이루어지는 공중합체, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw) = 10,000

- [0236] A-2: 폴리히드록시스티렌, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)=10,000
- [0237] A-3: p-히드록시스티렌/스티렌/2-히드록시부틸아크릴레이트=80/10/10(몰비)로 이루어지는 공중합체, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)=10,000
- [0238] A-4: m-크레졸/p-크레졸=60/40(몰비)로 이루어지는 크레졸 노볼락 수지, 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)=6,500
- [0239] 퀴논디아지드 화합물:
- [0240] B-1: 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-[4-[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에탄과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산과의 2.0 몰 축합물
- [0241] B-2: 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산과의 1.5 몰 축합물
- [0242] 에폭시 수지:
- [0243] C-1: 크레졸 노볼락형 에폭시 수지(닛본 가야꾸(주) 제조, 상품명; EOCN-4600), 연화점; 60 내지 68 °C
- [0244] C-2: 페닐 글리시딜 에테르와 디시클로펜타디엔의 공중합체(닛본 가야꾸(주) 제조, 상품명; XD-1000), 연화점; 68 내지 78 °C
- [0245] C-3: 2,2-비스(히드록시메틸)-1-부탄올의 1,2-에폭시-4-(2-옥실라닐)시클로hex산 부가물(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조, EHPE3150), 연화점; 75 내지 95 °C
- [0246] C-4: 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르(교에샤 가가꾸(주) 제조, 상품명; 에포라이트 70P), 연화점; 20 °C 이하
- [0247] C-5: 비스페놀 A형 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진(주) 제조, 상품명; 에피코트 828), 연화점; 20 °C 이하
- [0248] 가교제:
- [0249] D-1: o-히드록시벤즈알데히드
- [0250] D-2: 2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레졸
- [0251] D-3: 헥사메톡시메틸멜라민((주)산와 케미컬 제조, 상품명; 니카락 MW-390)
- [0252] 가교 미립자:
- [0253] E-1: 부타디엔/히드록시부틸메타크릴레이트/메타크릴산/디비닐벤젠=60/32/6/2(중량%), 평균 입경=65 nm
- [0254] E-2: 부타디엔/스티렌/히드록시부틸메타크릴레이트/메타크릴산/디비닐벤젠=60/20/12/6/2 (중량%), 평균 입경=65 nm
- [0255] 밀착 보조제:
- [0256] F-1: γ-글리시독시프로필트리메톡시실란(닛본 유니카(주) 제조, 상품명; A-187)
- [0257] 용제:
- [0258] G-1: 락트산에틸
- [0259] G-2: 2-헵타논

표 2

	해상성 (μm)	밀착성		열충격성 (사이클)	절연성 (Ω)	포스트베이킹 후의 형상
		시험 전	시험 후			
실시예 1	5	100/100	100/100	2,000	1×10^{12}	○
실시예 2	10	100/100	100/100	2,000	1×10^{12}	○
실시예 3	5	100/100	100/100	2,000	1×10^{12}	○
실시예 4	5	100/100	100/100	2,200	1×10^{12}	○
실시예 5	5	100/100	100/100	2,200	1×10^{12}	○
실시예 6	10	100/100	100/100	2,000	1×10^{12}	○
실시예 7	10	100/100	100/100	2,200	1×10^{12}	○
실시예 8	10	100/100	100/100	2,200	1×10^{12}	○
비교예 1	5	100/100	100/100	2,000	1×10^{12}	×
비교예 2	5	100/100	100/100	2,000	1×10^{12}	×
비교예 3	5	100/100	100/100	2,000	1×10^{12}	×
비교예 4	5	100/100	100/100	2,200	1×10^{12}	×

[0260]

[0261] <산업상의 이용가능성>

[0262] 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 이용하면, 해상성, 절연성, 열충격성, 밀착성 등이 우수하고, 포스트베이킹 후의 변형도 적은 경화물을 형성할 수 있다. 따라서, 이들 여러 특성이 우수한 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품용의 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막, 평탄화막 등의 경화물, 및 이러한 경화물을 구비한 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품 등을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0263] 본 발명에 따른 포지티브형 감광성 절연 수지 조성물을 이용하면, 해상성, 절연성, 열충격성, 밀착성이 우수할 뿐만 아니라, 포스트베이킹 전후에서의 패턴 형상의 변화도 작은 경화물을 형성할 수 있다.

[0264] 또한, 본 발명의 경화물은 해상도, 전기 절연성, 열충격성, 밀착성이 우수할 뿐만 아니라, 포스트베이킹 후의 패턴 형상의 변화도 적고, 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품의 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 또는 평탄화막 등의 용도에 적합하다.

[0265] 또한, 본 발명의 회로 기판, 반도체 소자 및 반도체 패키지 등의 전자 부품은 해상성, 절연성, 열충격성, 밀착성이 우수할 뿐만 아니라, 포스트베이킹 전후에서의 패턴 형상의 변화도 작은 경화물을, 예를 들면 층간 절연막, 패시베이션막, 오버코트막, 버퍼막 또는 평탄화막으로서 구비하고 있기 때문에 신뢰성이 높다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 열충격성 평가용 기재의 단면도.

[0002] 도 2는 열충격성 평가용 기재의 모식도.

[0003] 도 3은 전기 절연성 평가용 기재의 모식도.

[0004] 도 4는 포스트베이킹 전후의 패턴 단면의 모식도.

[0005] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[0006] 1: 동박 2: 기판

[0007] 3: 기재 4: 동박

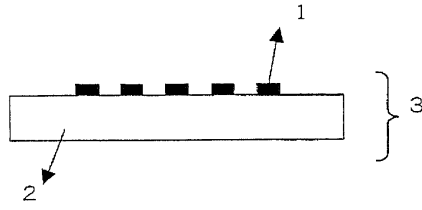
[0008] 5: 기판 6: 기재

[0009] 7: 경화막

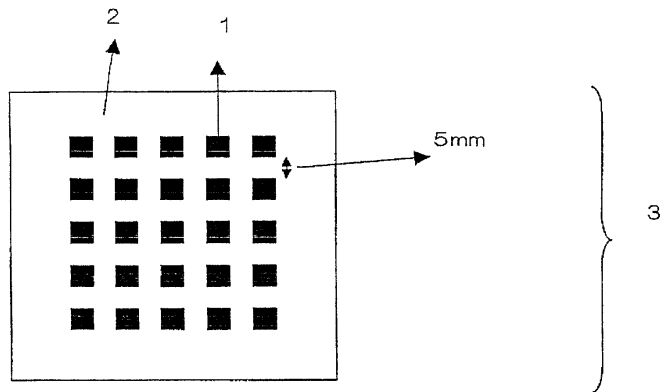
8: 기관

도면

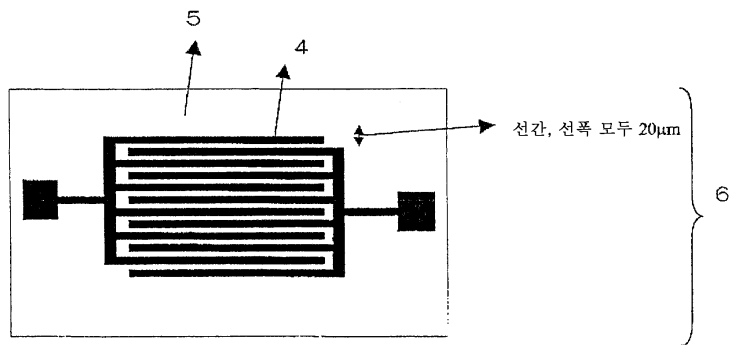
도면1



도면2



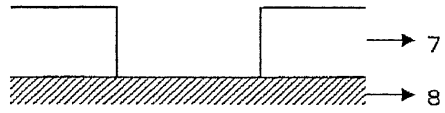
도면3



도면4

패턴 단면 모식도

현상 후
(포스트베이킹 전)

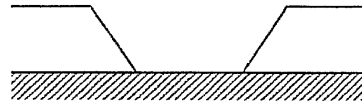


포스트베이킹 후

○



○



×

