



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0080504
(43) 공개일자 2015년07월09일

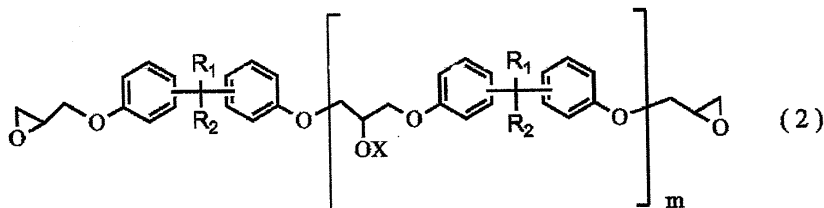
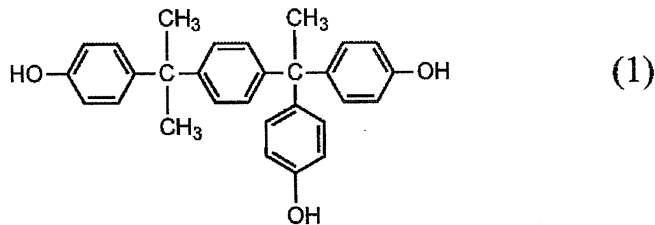
- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
G03F 7/038 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7012103</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년10월25일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년05월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/078933</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/065393
국제공개일자 2014년05월01일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2012-236748 2012년10월26일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고</p> <p>(72) 발명자
이마이즈미 나오코
일본 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤 기노우가가쿠헝겅큐쇼 나이
이나카키 신야
일본 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤 기노우가가쿠헝겅큐쇼 나이
혼다 나오
일본 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가부시키가이샤 기노우가가쿠헝겅큐쇼 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 레지스트 적층체 및 그들의 경화물 (1)

(57) 요약

본 발명은, 포토리소그래피에 의해, 수직 측벽 형상과 미세한 해상도, 저응력, 내습열성을 갖는 화상을 형성할 수 있는 감광성 에폭시 수지 조성물 및/또는 상기 수지 조성물의 레지스트 적층체; 및 상기 수지 조성물 및 상기 레지스트 적층체의 경화물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 하기를 포함하는 감광성 수지 조성물이다: (A) 에폭시 수지; (B) 특정 구조의 폴리올 화합물; (C) 양이온성 광중합 개시제; 및 (D) 에폭시기-함유 실란 화합물. 에폭시 수지 (A) 는 하기 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린과의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 수지 (a); 및 하기 식 (2) 로 나타내는 에폭시 수지 (b) 를 포함한다.



(52) CPC특허분류
G03F 7/075 (2013.01)

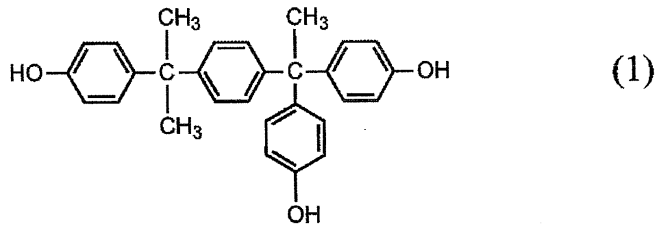
명세서

청구범위

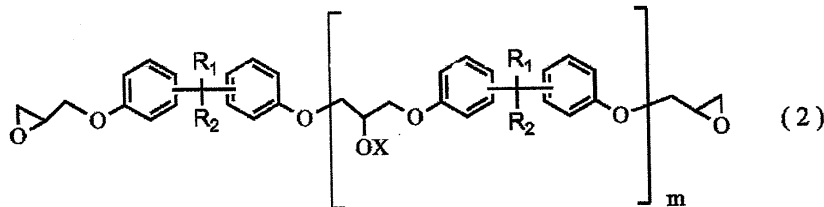
청구항 1

에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B), 양이온성 광중합 개시제 (C), 및 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 를 포함하는 감광성 수지 조성물로서,

상기 에폭시 수지 (A) 가 하기 식 (1)



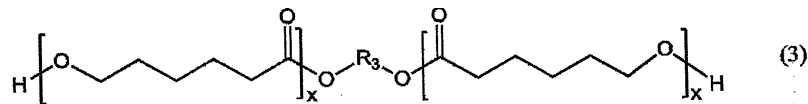
로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린과의 반응으로부터 얻어지는 에폭시 수지 (a), 및 하기 식 (2)



(식 중, m 은 평균치로서, 2 내지 30 의 범위의 실수를 나타내고, R₁ 및 R₂ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 수 1 내지 4 의 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, X 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타내고, 복수 존재하는 X 중 적어도 1 개는 글리시딜기임)

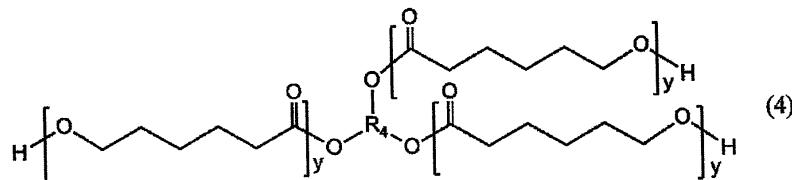
로 나타내는 에폭시 수지 (b) 를 포함하고;

상기 폴리올 화합물 (B) 가 하기 식 (3)



(식 중, x 는 평균치로서, 1 내지 15 의 범위의 실수를 나타내고, R₃ 은 탄화수소기의 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 함유할 수 있는 2 개의 지방족 탄화수소기를 나타냄)

으로 나타내는 폴리에스테르 폴리올, 및/또는 하기 식 (4)



(식 중, y 는 평균치로서, 1 내지 6 의 범위에 있는 실수를 나타내고, R₄ 는 탄화수소기의 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 함유할 수 있는 3 개의 지방족 탄화수소기를 나타냄)

로 나타내는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리올 화합물 (B) 의 배합 비율이 에폭시 수지 (A) 의 질량에 대해 1 내지 30 질량% 인 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 양이온성 광중합 개시제 (C) 의 배합 비율이, 에폭시 수지 (A) 및 폴리올 화합물 (B) 의 합계 질량에 대해 0.1 내지 15 질량% 인 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 가 에폭시기-함유 알콕시실란 화합물인 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 의 배합 비율이, 에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B) 및 양이온성 광중합 개시제 (C) 의 합계 질량에 대해 1 내지 15 질량% 인 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 추가로 용매 (E) 를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 용매 (E) 의 배합 비율이, 용매 (E) 를 포함하는 감광성 수지 조성물의 합계 질량에 대해 5 내지 95 질량% 인 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 감광성 수지 조성물의 경화물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 감광성 수지 조성물이 2 개의 기재 사이에 삽입되어 얻어지는 레지스트 적층체.

청구항 10

제 9 항에 따른 레지스트 적층체로부터 형성되는 드라이 필름 레지스트의 경화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 양호한 측벽 형상을 갖고 해상도가 뛰어난 화상을 형성 가능하고, 경화 후의 내부 응력이 작아, 습열 시험 후의 기재 밀착성이 우수한 감광성 수지 조성물, 및 그 경화물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물의 경화물은 MEMS (마이크로전자기계 시스템) 부품, μ -TAS (마이크로 전체 분석 시스템) 부품, 마이크로리액터 부품, 및 커패시터 및 인덕터 등의 전자 부품의 절연층, LIGA 부품, 미소사출성형 및 열 앰프성용 몰드 및 스탬프, 미세인쇄 용도 스크린 또는 스텐실, MEMS 및 반도체 패키징 부품, BioMEMS 및 바이오포토닉 디바이스, 및 프린트 배선판의 제작에 있어서 유용하다.

배경 기술

[0002]

감광성 수지 조성물 중에서, 포토리소그래피가 적용가능한 것은 포토레지스트로 불리며 반도체, MEMS/마이크로 머신 어플리케이션 등에 광범위하게 이용되고 있다. 이와 같은 어플리케이션에서는, 포토리소그래피는 기관상에서 패턴 노광하고, 현상액으로 현상하여, 노광 영역 혹은 비노광 영역을 선택적으로 제거하는 연속 단계를 통해 수행된다. 포토레지스트에는 포지티브 타입과 네거티브 타입이 있다. 포지티브 타입은 노광부가 현상액에 용해 가능하다. 반대로, 네거티브 타입은 노광부가 불용이 되는 것이다. 선진 기술에서, 일렉트로포커지 어플리케이션 및 MEMS 어플리케이션에서는 균일한 스핀 코팅막의 형성능 뿐 아니라, 고어스펙트비, 후막의 수직 측벽 형상, 기재에 대한 고밀착성 등이 요구된다. 어스펙트비는, (레지스트 막 두께)/(패턴 선

폭) 으로부터 산출되는데, 이는 중요한 특성 중 하나인 포토리소그래피의 성능을 나타낸다.

[0003] 특허문헌 1 및 비특허문헌 1 에 개시되어 있는 비스페놀 A 형 노블락 에폭시 수지를 주성분으로 하는 조성물에 의하면, 매우 높은 해상도 및 고어스펙트비를 갖는 감광 화상 형성 및 감광성 수지 경화물의 형성이 가능하다. 그러나, 제조된 수지 경화물은, 그 용도에 따라서는 물리적 응력에 약한 경향을 나타내어, 때때로 현상시 또는 내부 응력 발생시에 균열 (크레이징) 을 일으킨다. 그 때문에, 이 수지 경화물에 의하면, 수지 조성물을 사용하는 기재의 종류에 따라 밀착성이 저하할 뿐만 아니라, 어떠한 경우에는 기재와 수지 경화물과의 사이에 박리가 일어날 수 있다. 상기 모든 문제는, 조성물이 경화 수축할 때에 생기며, 이는 수지 경화물 안에 축적되는 응력에 의해 야기되는 것이다. 경화 수축이 크면 기재의 굴곡 (휘어짐) 을 일으키는 경우가 많다.

[0004] 더욱이, 상기 수지 경화물을 형성한 기재를, 내구성 가속 시험인 압력 조리 기구 시험 (PCT)(121℃, 100%, 50 시간) 에 적용시 기재로부터 수지 경화물이 박리되는 것을 알았다. 그 때문에, 이 수지 경화물을 MEMS 패키지, 반도체 패키지, 마이크로리액터 형성 부품 등의 용도에 사용시에는, 내구성에 열등하다는 문제가 있었다.

[0005] 특허문헌 2 에는, 평균 관능기수가 1.5 이상인 에폭시 수지, 히드록실-함유 첨가제 및 양이온성 광중합 개시제를 포함하는 감광성 조성물이 개시되어 있다. 상기 문헌에는, 히드록실-함유 첨가제를 첨가함으로써, 두께 100 μm 까지의 코팅막의 유연성을 증가시키고, 수축을 저감시키는 효과가 있는 것이 기재되어 있다. 그러나, 상기 문헌에 개시되어 있는 조성물의 포토레지스트로서의 해상도는 약 90 μm 이며, 감광 화상의 형상은 현상 후의 감광 화상 에지부에 스커트 형상의 잔사 및 탐부에 둥근 형상을 지닌다. 그 때문에, 이 감광성 조성물은, MEMS 패키지, 반도체 패키지, 마이크로리액터 등에는 상당히 부적합하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국 특허 제4882245호
(특허문헌 0002) 미국 특허 제4256828호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) N. LaBianca and J.D.Gelorme "HIGH ASPECT RATIO RESIST FOR THICK FILM APPLICATIONS", Proc. SPIE, vol.2438, p.846 (1995)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기와 같은 상황을 감안하여, 반도체 및 MEMS/마이크로머신 어플리케이션 분야에 있어서, 양이온성 중합에 의해 경화하는 에폭시 수지 조성물로서, 수직 측벽 형상을 갖는 미세한 해상도, 저응력, 및 적절한 내습열성을 갖는 화상을 형성 가능한 감광성 수지 조성물; 및/또는 그 적층체; 및 그 경화물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명의 감광성 수지 조성물이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

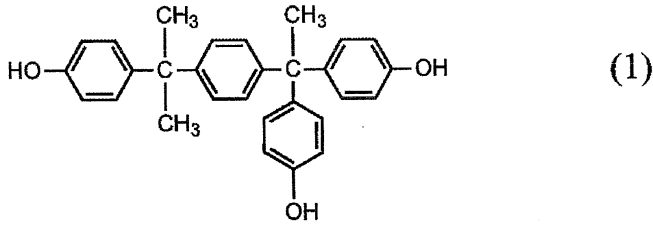
[0010] 본 발명의 다양한 양태는 하기와 같다.

[0011] [1].

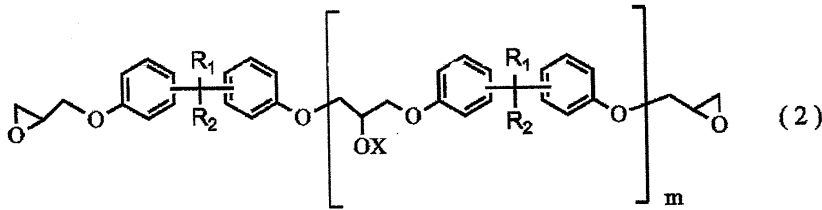
[0012] 에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B), 양이온성 광중합 개시제 (C), 및 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 를 포함

하는 감광성 수지 조성물로서,

상기 에폭시 수지 (A) 가 하기 식 (1)



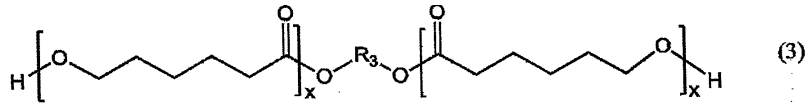
로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린과의 반응으로부터 얻어지는 에폭시 수지 (a), 및 하기 식 (2)



(식 중, m 은 평균치로서, 2 내지 30 의 범위의 실수를 나타내고, R₁ 및 R₂ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소 수 1 내지 4 의 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, X 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타내고, 복수 존재하는 X 중 적어도 1 개는 글리시딜기임)

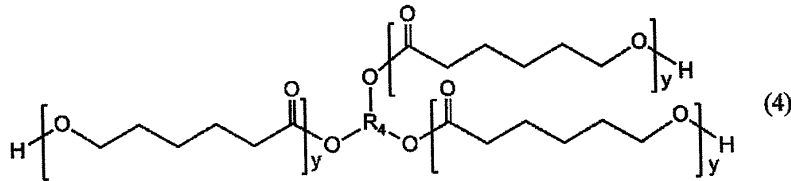
로 나타내는 에폭시 수지 (b) 를 포함하고;

상기 폴리올 화합물 (B) 가 하기 식 (3)



(식 중, x 는 평균치로서, 1 내지 15 의 범위의 실수를 나타내고, R₃ 은 탄화수소기의 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 함유할 수 있는 2 개의 지방족 탄화수소기를 나타냄)

으로 나타내는 폴리에스테르 폴리올, 및/또는 하기 식 (4)



(식 중, y 는 평균치로서, 1 내지 6 의 범위에 있는 실수를 나타내고, R₄ 는 탄화수소기의 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 함유할 수 있는 3 개의 지방족 탄화수소기를 나타냄)

로 나타내는 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 감광성 수지 조성물.

[2].

폴리올 화합물 (B) 의 배합 비율이 에폭시 수지 (A) 의 질량에 대해 1 내지 30 질량% 인, 상기 [1] 항에 따른 감광성 수지 조성물.

[3].

양이온성 광중합 개시제 (C) 의 배합 비율이, 에폭시 수지 (A) 및 폴리올 화합물 (B) 의 합계 질량에 대해 0.1 내지 15 질량% 인, 상기 [1] 항에 따른 감광성 수지 조성물.

- [0030] [4].
- [0031] 에폭시-함유 실란 화합물 (D) 가 에폭시-함유 알콕시실란 화합물인, 상기 [1] 항에 따른 감광성 수지 조성물.
- [0032] [5].
- [0033] 에폭시-함유 실란 화합물 (D) 의 배합 비율이, 에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B) 및 양이온성 광중합 개시제 (C) 의 합계 질량에 대해 1 내지 15 질량% 인, 상기 [1] 항에 따른 감광성 수지 조성물.
- [0034] [6].
- [0035] 추가로 용매 (E) 를 포함하는, 상기 [1] 항에 따른 감광성 수지 조성물.
- [0036] [7].
- [0037] 용매 (E) 의 배합 비율이, 용매 (E) 를 포함하는 감광성 수지 조성물의 합계 질량에 대해 5 내지 95 질량% 인, 상기 [6] 항에 따른 감광성 수지 조성물.
- [0038] [8].
- [0039] 상기 [1] 내지 [7] 항 중 어느 한 항에 따른 감광성 수지 조성물의 경화물.
- [0040] [9].
- [0041] 상기 [1] 내지 [7] 항 중 어느 한 항에 따른 감광성 수지 조성물이 2 개의 기재 사이에 삽입되어 얻어지는 레지스트 적층체.
- [0042] [10].
- [0043] 상기 [9] 항에 따른 레지스트 적층체로부터 형성되는 드라이 필름 레지스트의 경화물.

발명의 효과

- [0044] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 포토리소그래피에 의해 수직 측벽 형상을 갖는 미세 패턴의 형성을 가능하게 하고, 그 경화물은 고해상도, 저응력, 및 내습열성이 뛰어난 특성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용함으로써, 반도체 및 MEMS/마이크로머신 어플리케이션 분야, 특히 MEMS 패키지, 반도체 패키지 및 마이크로리액터 형성 부품에 필요하게 되는 특성을 갖는 영구 레지스트 및 경화물이 생성될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하에서, 본 발명에 대해 설명한다.
- [0046] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 함유된 에폭시 수지 (A) 는, 상기 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린과의 반응에 의해 생성되는 에폭시 수지 (a), 및 상기 식 (2) 로 나타내는 에폭시 수지 (b) 양자를 포함한다. 이 중, 에폭시 수지 (a) 는, 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 포토리소그래피에 의해 생성되는 경화물 (패턴) 의, 수직 측벽 형상과 미세한 해상도에 기여하는 것이다. 에폭시 수지 (a) 는, 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린으로부터 종래 공지된 에폭시 수지의 합성 방법에 의해 생성될 수 있다.
- [0047] 에폭시 수지 (a) 의 일반적인 합성 방법의 예로서는, 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체 및 에피할로히드린을 용해할 수 있는 용매에 용해한 혼합 용액에, 수산화나트륨 등의 알칼리류를 첨가하고, 반응 온도까지 승온하여 부가 반응 및 폐환 반응을 실시하고, 반응액의 수세, 분리 및 수층의 제거를 반복하고, 마지막으로 오일층으로부터 용매를 증류해 내는 방법을 들 수 있다. 에피할로히드린의 할로젠은, F, Cl, Br 및 I 에서 선택되며, 전형적으로는 Cl 또는 Br 이다. 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린과의 반응은, 페놀 유도체 1 몰 (히드록실기 3 몰 상당) 에 대해, 에피할로히드린을 통상 0.3 내지 30 몰, 바람직하게는 1 내지 20 몰, 보다 바람직하게는 3 내지 15 몰의 양으로 이용하여 행한다. 에폭시 수지 (a) 는 상기 반응에 의해 얻어질 수 있으며, 이는 통상 복수 종의 생성물의 혼합물로서 존재한다.
- [0048] 상기 합성 반응에 사용하는 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린 간의 사용 비율에 따라 상이한 주성분을 포함하는 각종 유형의 에폭시 수지 (a) 가 생성될 수 있다는 것이 알려져 있다. 예를 들어, 페놀 유도체의 페놀성 히드록실기에 대해 과잉량의 에피할로히드린을 사용하는 경우, 식 (1) 중의 3 개의 페놀성 히

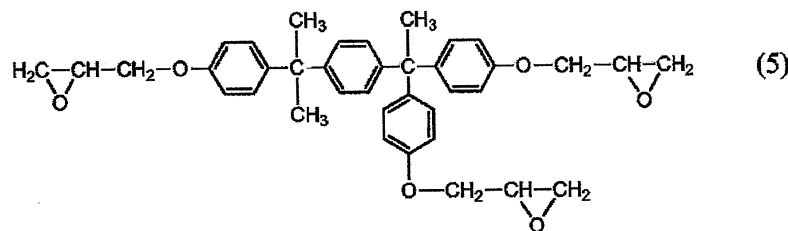
드록실기가 모두 에폭시화된 3 관능의 에폭시 수지를 주성분으로 포함하는 에폭시 수지 (a) 가 생성된다. 페놀성 히드록실기에 대한 에피할로히드린의 사용량이 적어짐에 따라, 복수의 페놀 유도체의 페놀성 히드록실기가 에피할로히드린을 개재하여 결합하고, 나머지의 페놀성 히드록실기가 에폭시화됨과 함께, 큰 분자량의 다관능 에폭시 수지의 함유율이 증가한다.

[0049] 다량체의 에폭시 수지를 주성분으로 포함하는 에폭시 수지 (a) 를 생성하는 방법의 예로서는, 상기의 페놀 유도체와 에피할로히드린의 사용 비율을 제어하는 방법 외에, 추가로 에폭시 수지 (a) 와 페놀 유도체를 반응시키는 방법도 들 수 있다. 그와 같은 방법으로 생성된 에폭시 수지 (a) 도, 또한 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물의 에폭시 수지 (a) 의 범주에 속한다.

[0050] 본 발명에 따른 수지 조성물의 경우, 에폭시 수지 (a) 로서는, 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체와 에피할로히드린과의 반응에 의해 생성되는 에폭시 수지이면, 페놀 유도체 단량체의 에폭시 수지 또는 페놀 유도체 다량체의 에폭시 수지 중 어느 하나를 주성분으로서 포함하는 에폭시 수지 (a) 를 사용할 수 있다. 용매 용해성이 뛰어나고 연화점 낮게 취급하기 쉽기 때문에, 페놀 유도체 단량체의 에폭시 수지, 페놀 유도체 2량체의 에폭시 수지 (즉, 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체 2 개가 에피할로히드린을 개재하여 서로 결합한 구조를 갖는 에폭시 수지) 및 페놀 유도체 3량체의 에폭시 수지 (즉, 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체 3 개가 에피할로히드린을 개재하여 서로 결합한 구조를 갖는 에폭시 수지) 중 어느 하나를 주성분으로 포함하는 에폭시 수지 (a) 가 바람직하다. 페놀 유도체 단량체의 에폭시 수지 또는 페놀 유도체 2량체의 에폭시 수지를 주성분으로 포함하는 에폭시 수지 (a) 가 보다 바람직하다.

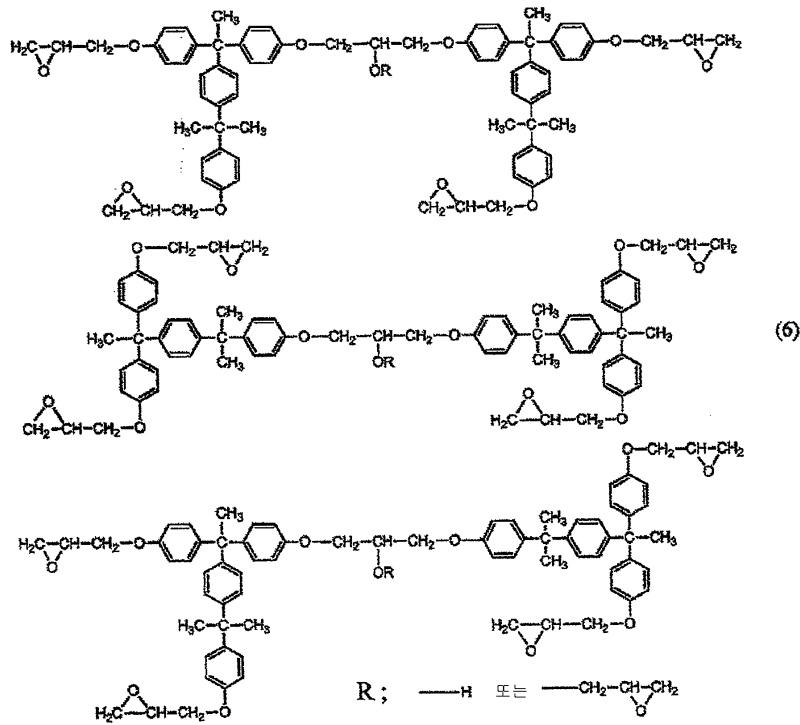
[0051] 또한, 본원에서 사용된 바와 같이 용어 " 주성분" 이란, 에폭시 수지 (a) 가 함유하는 에폭시 수지 단량체 및/또는 에폭시 수지 다량체를 비롯한 복수 종의 에폭시 수지 중에서, 가장 함유량이 많은 에폭시 수지 성분을 의미한다.

[0052] 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체의 단량체로부터 제조된 에폭시 수지 (a) 의 구체적인 구조를 하기 식 (5) 에 나타낸다.



[0053]

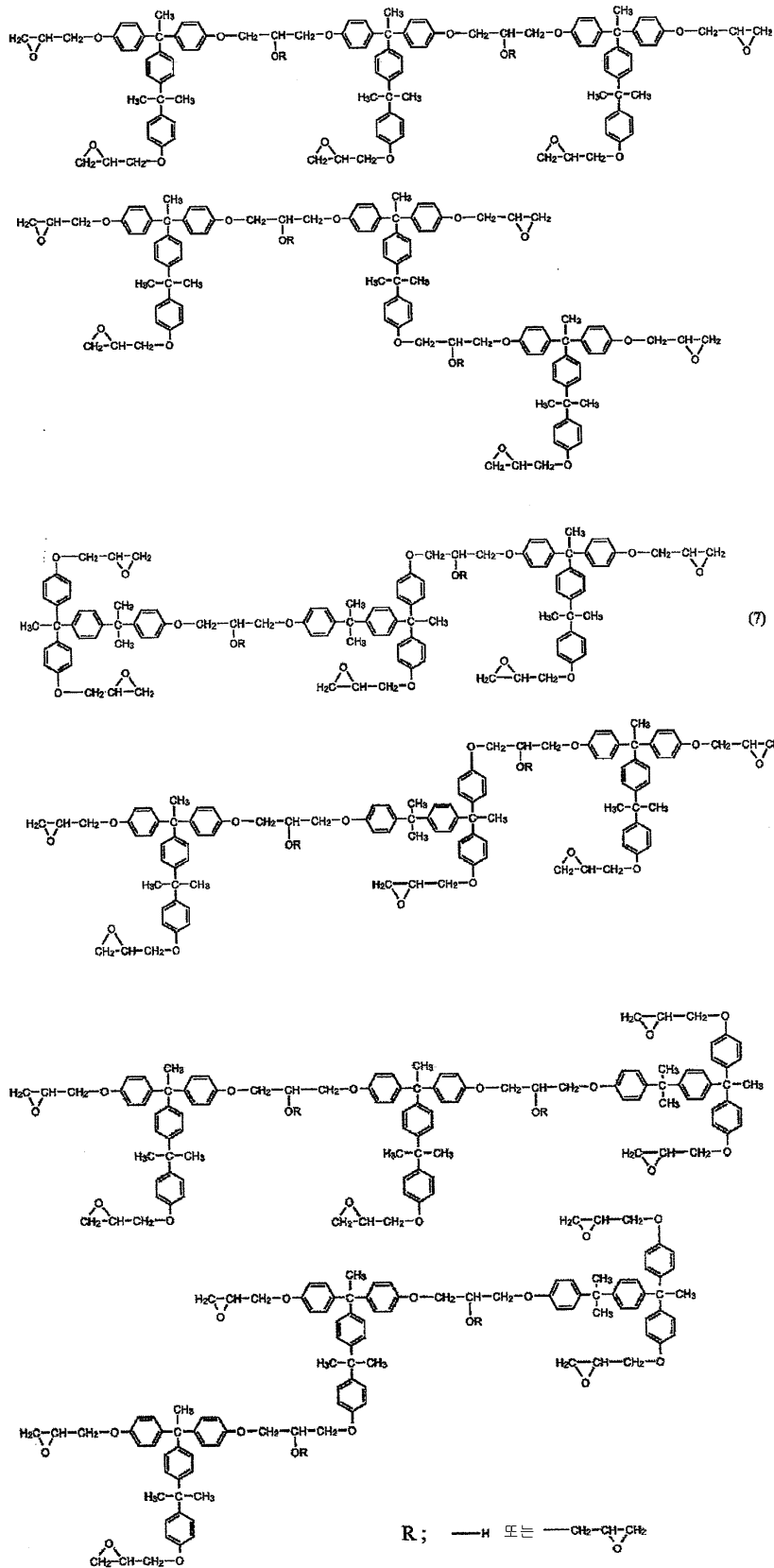
[0054] 식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체의 2량체로부터 제조된 에폭시 수지 (a) 의 구체적인 구조를 하기 식 (6) 에 나타낸다.



[0055]

[0056]

식 (1) 로 나타내는 페놀 유도체의 3량체로부터 제조된 에폭시 수지 (a) 의 구체적인 구조를 하기 식 (7) 에 나타낸다.



[0057]

[0058]

[0059]

에폭시 수지 (a) 는 500 내지 12000 의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 바람직하고, 500 내지 9000 범위의 중량 평균 분자량을 갖는 것이 보다 바람직하다. 그 바람직한 구체예로서는, NC-6300H (상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제, 에폭시 당량: 220 내지 240 g/eq., 연화점: 60 내지 85℃) 를 들 수 있다. 또한, 본원에서

말하는 중량 평균 분자량은 GPC 측정 결과에 기초하여 폴리스티렌 환산으로 산출한 값을 의미한다. 본원에서 말하는 용어 에폭시 당량은 JIS K-7236 에 준거하여 측정한 값을 의미한다. 또한 본원에서 말하는 연화점은 JIS K-7234 에 준거하여 측정한 값을 의미한다.

[0060] 에폭시 수지 (b) 는, 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 포토리소그래피에 의해 얻어지는 경화물 (패턴) 에 해상도 및 가요성을 부여한다. 에폭시 수지 (b) 에 의한 특성 향상으로 인해, 그 경화물의 밀착시 내습열성이 향상될 수 있다. 에폭시 수지 (b) 는 비스페놀류와 에피클로로히드린과의 중축합 생성물의 알코올성 히드록실기의 일부에 추가로 에피클로로히드린을 반응시킴으로써 생성될 수 있다. 그 구체예로서는 NER-7604, NER-7403 및 NER-1302 (상품명, Nippon Kayaku Co. Ltd. 제) 를 들 수 있다. 에폭시 수지 (b) 를 나타내는 식 (2) 에 있어서, m 의 평균치란 반응 생성물의 복수의 화합물에 대한 평균치를 의미한다. 에폭시 수지 (b) 의 에폭시 당량은 250 내지 400 g/eq. 인 것이 바람직하고, 연화점은 60 내지 85°C 인 것이 바람직하다.

[0061] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서는, 에폭시 수지 (a) 의 질량에 대해 에폭시 수지 (b) 를 통상 2 내지 4900 질량%, 바람직하게는 5 내지 100 질량%, 보다 바람직하게는 10 내지 70 질량% 사용한다. 에폭시 수지 (a) 의 질량에 대한 에폭시 수지 (b) 의 사용율이 4900 질량% 이하인 경우, 수직 측벽 형상을 갖는 감광 화상 패턴이 둥근 패턴을 억제하면서 용이하게 형성될 수 있다. 에폭시 수지 (a) 의 질량에 대한 에폭시 수지 (b) 의 사용율이 2 질량% 이상인 경우, 감광 화상 패턴 표면에 균열 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0062] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 함유된 에폭시 수지 (A) 는, 추가로, 상기 에폭시 수지 (a) 및 에폭시 수지 (b) 이외의 에폭시 수지를 포함하여 이들을 병용할 수 있다. 병용할 수 있는 에폭시 수지는 특별히 한정되지 않고, 그 배합 비율도, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않는다. 단, 에폭시 수지 (A) 의 범주에는, 에폭시기-함유 실란 화합물 (성분 (D) 로서 규정) 은 포함되지 않는다.

[0063] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물이 함유하는 폴리올 화합물 (B) 는, 상기 식 (3) 및/또는 상기 식 (4) 로 나타내는 폴리에스테르 폴리올을 포함한다. 식 (3) 및 식 (4) 로 나타내는 폴리에스테르 폴리올은 모두, 단수종 또는 복수종의 혼합물의 형태로 이용될 수 있다. 폴리올 화합물 (B) 는, 강산 촉매의 영향 아래에서 에폭시 수지 (A) 중의 에폭시 기와 반응하는 히드록실기를 갖고, 반응성 희석제로서 작용한다. 특히, 식 (3) 및/또는 식 (4) 로 나타내는 폴리카프로락톤 폴리올을 사용함에 따라, 수지 조성물을 도포, 및 필요에 따라 용매를 건조시킴으로써 건조 코팅막을 연화시킬 수 있다. 그 때문에, 포토리소그래피에서의 노광 경화, 현상, 및 열 경화 공정에서의 응력 유발을 회피하면서 수축을 저감시켜, 감광 화상의 균열 발생을 방지할 수 있다. 또, 감광성 수지 조성물의 건조 코팅막을 기재 사이에 두어 레지스트 적층체 (드라이 필름) 로서 사용하는 경우에는, 레지스트 적층체를 플라스틱 원통에 긴 롤로서 감았을 때에, 레지스트 적층체에 균열이 일어나지 않는 효과도 얻어질 수 있다.

[0064] 식 (3) 에서, x 는 평균치로서, 1 내지 15 의 범위에 있는 실수를 나타내고, 바람직하게는 1 내지 10 의 범위에 있는 실수이다. 또한, 여기서 말하는 평균치란, 식 (3) 중에 2 개 기재되어 있는 x 의 평균치를 의미한다. 예를 들어, 하나의 x 가 4 이고 다른 하나의 x 가 6 인 경우, 평균치 x 는 5 가 된다.

[0065] 식 (3) 에서, R₃ 은 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 함유할 수 있는 2 개의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R₃ 으로 나타내는 지방족 탄화수소기는 통상적으로 탄소수 1 내지 15 의 직쇄 또는 분기쇄의 2 개의 지방족 탄화수소기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10 의 직쇄 또는 분기쇄의 2 개의 지방족 탄화수소기, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 8 의 직쇄 또는 분기쇄의 2 개의 지방족 탄화수소기이다. 그 구체예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 및 펜틸렌기 등의 직쇄 지방족 탄화수소, 및 상기 직쇄 지방족 탄화수소기에 측사슬로서 알킬기가 결합되어 이루어진 분기쇄 지방족 탄화수소기를 들 수 있다.

[0066] 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 포함하는 2 개의 지방족 탄화수소기 (즉, 복수의 지방족 탄화수소 부분이 산소 원자를 개재하여 서로 연결된 기) 의 구체예로서는, 메틸렌기와 에틸렌기가 산소 원자를 개재하여 결합된 연결기를 들 수 있다. 그 연결기 중의 산소 원자수 (즉, 에테르 결합수) 는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 메틸렌기, 산소 원자 및 에틸렌기로 이루어지는 연결기에, 추가로 산소 원자와 에틸렌기가 결합된 연결기도 R₃ 의 정의에 포함될 수 있다. 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 포함하는 2 개의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 상기 범위에 속하는 탄소수 (단, 탄소수 2 이상) 를 가지며, 직쇄만, 분기쇄만, 또는 직쇄와 분기쇄 둘 모두 중 어느 조합이어도 된다. 이 연결기는, 각각 탄소수가 상이한 복수의 지방족 탄화수소기를 함유할 수 있다. 연결기 중의 산소 원자수 (즉, 에테르 결합수) 는 통상 1 내지 3 개이며, 1 내지 2 개인 것이 바람직하고, 1 개인 것이 보다 바람직하다.

- [0067] 식 (3) 으로 나타내는 폴리에스테르 폴리올은 시판 제품으로 입수 가능하다. 그 구체예로서는 다음을 들 수 있다: 분자량이 530 이고 OH 값이 210 mgKOH/g 인 "PLACCEL 205", 분자량이 1000 이고 OH 값이 110 mgKOH/g 인 "PLACCEL 210", 분자량이 2000 이고 OH 값이 56 mgKOH/g 인 "PLACCEL 220" (모두 상품명, Daicel Corporation 제); 및 분자량이 550 이고 OH 값이 204 mgKOH/g 인 "CAPA 2054", 분자량이 1000 이고 OH 값이 112 mgKOH/g 인 "CAPA 2100", 분자량이 2000 이고 OH 값이 56 mgKOH/g 인 "CAPA 2200" (모두 상품명, Perstorp Holding AB 제) 을 들 수 있다.
- [0068] 식 (4) 중, y 는 평균치이며, 1 내지 6 의 범위에 있는 실수를 나타내고, 바람직하게는 1 내지 4 의 범위에 있는 실수이다. 또한, 여기서 말하는 평균치란, 식 (4) 에 3 개 기재되어 있는 y 의 평균치를 의미한다. 예를 들어, 3 개의 y 가 각각 2, 3 및 4 인 경우, 평균치 y 는 3 이 된다.
- [0069] R_4 는 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 함유할 수 있는 3 개의 지방족 탄화수소기를 나타낸다. R_4 가 나타내는 지방족 탄화수소기란, 통상은 탄소수 1 내지 15 의 3 개의 지방족 탄화수소기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10 의 3 개의 지방족 탄화수소기, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 8 의 3 개의 지방족 탄화수소기이다. 지방족 탄화수소기의 예로서는, 측사슬로서 알킬기를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0070] 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 함유하는 3 개의 지방족 탄화수소기 (즉, 복수의 지방족 탄화수소 부분이 산소 원자를 개재하여 서로 결합한 기) 의 구체예로서는 메틸렌기가 하나의 메틴기 결합에 산소 원자를 개재하여 결합되어 있는 연결기를 들 수 있다. 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 포함하는 3 개의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 상기 범위에 속하는 탄소수 (단, 탄소수 2 이상) 를 가진다. 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 포함하는 3 개의 지방족 탄화수소에 관한 그 밖의 사항은, R_3 이 나타내는 탄소 사슬의 내부에 적어도 1 개의 에테르 결합을 포함하는 2 개의 지방족 탄화수소에 관한 상기 설명에 준한다.
- [0071] 식 (4) 로 나타내는 폴리에스테르폴리올은 시판 제품으로 입수 가능하다. 그 구체예로서는 분자량이 530 내지 550 이고 OH 값이 310 mgKOH/g 인 "CAPA 3050", 분자량이 900 이고 OH 값이 183 mgKOH/g 인 "CAPA 3091", 및 분자량이 2000 이고 OH 값이 84 mgKOH/g 인 "CAPA 3201" (모두 상품명, Perstorp Holding AB 제); 및 분자량이 530 내지 550 이고 OH 값이 310 mgKOH/g 인 "PLACCEL 305", 분자량이 850 이고 OH 값이 195 mgKOH/g 인 "PLACCEL 308", 분자량이 1250 이고 OH 값이 135 mgKOH/g 인 "PLACCEL 312", 및 분자량이 2000 이고 OH 값이 84 mgKOH/g 인 "PLACCEL 320" (모두 상품명, Daicel Corporation 제) 을 들 수 있다.
- [0072] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서, 폴리올 화합물 (B) 의 배합 비율은, 에폭시 수지 (A) 의 합계 질량에 대해 통상 1 내지 30 질량%, 바람직하게는 2 내지 25 질량% 이다. 폴리올 화합물 (B) 의 배합 비율이 30 질량% 이하인 경우, 수직 측벽 형상을 갖는 감광 화상 패턴을 용이하게 형성하면서, 둥근 패턴은 억제할 수 있다. 폴리올 화합물 (B) 의 배합 비율이 1 질량% 이상인 경우, 희석 효과 및 건조 코팅막의 연화 효과가 충분히 얻어져서, 감광 화상 패턴 표면에 균열이 생기는 것을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 식 (3) 및 식 (4) 로 나타내는 폴리에스테르 폴리올을 병용하는 경우, 양자의 사용 비율은 에폭시 수지 (A) 에 대한 폴리올 화합물 (B) 의 배합 비율이 상기 범위내이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0073] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물이 함유하는 폴리올 화합물 (B) 에는, 상기의 식 (3) 및 식 (4) 로 나타내는 폴리올 화합물 이외의 폴리올 화합물을 추가로 포함하여 병용할 수 있다. 병용하는 폴리올 화합물은 특별히 한정되지 않고, 병용하는 폴리올 화합물의 배합 비율도, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0074] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물이 함유하는 양이온성 광중합 개시제 (C) 는, 자외선, 원자외선, KrF 및 ArF 등의 엑시머 레이저, X 선, 전자선 등의 방사선에 대해 노출시 양이온을 발생하여 그 발생된 양이온이 중합 개시제로서 작용할 수 있는 화합물이다.
- [0075] 양이온성 광중합 개시제 (C) 의 예로서는 방향족 요오드늄 착염 및 방향족 술폰늄 착염을 들 수 있다. 그 중, 방향족 요오드늄 착염의 구체예로서는, 디페닐 요오드늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 디페닐 요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐 요오드늄 헥사플루오로안티모네이트, 디(4-노닐페닐)요오드늄 헥사플루오로포스페이트, 톨릴쿠밀 요오드늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (상품명 RHODOSIL PI2074, Rhodia 제), 및 디(4-tert-부틸)요오드늄 트리(트리플루오로메탄술폰닐)메타니드 (상품명 CGIBBI-C1, BASF Corporation 제) 를 들 수 있다.

- [0076] 방향족 술포늄 착염의 구체예로서는, 4-티오펜일 디페닐 술포늄 헥사플루오로안티모네이트 (상품명: CPI-101A, San-Apro Ltd. 제), 티오펜일디페닐 술포늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 (상품명: CPI-210S, San-Apro Ltd. 제), 4-{4-(2-클로로벤조일)페닐티오}페닐 비스(4-플루오로페닐)술포늄 헥사플루오로안티모네이트 (상품명: SP-172, ADEKA Corporation 제), 4-티오펜일디페닐 술포늄 헥사플루오로안티모네이트를 함유하는 방향족 술포늄 헥사플루오로안티모네이트의 혼합물 (상품명: CPI-6976, ACETO Corporation, USA 제), 트리페닐술포늄 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메타니드 (상품명: CGI TPS-C1, BASF Corporation 제), 트리스[4-(4-아세틸페닐)술포닐페닐]술포늄 트리스(트리플루오로메틸술포닐)메타니드 (상품명: GSID 26-1, BASF Corporation 제), 및 트리스[4-(4-아세틸페닐)술포닐페닐]술포늄 테트라키스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)보레이트 (상품명: IRGACURE PAG290, BASF Corporation 제) 를 들 수 있다.
- [0077] 상기 양이온성 광중합 개시제 중, 감광 화상 형성 공정에 있어서, 수직 사각형 가공성이 높고 열안정성이 높다는 이유로 방향족 술포늄 착염이 바람직하다. 특히, 4-{4-(2-클로로벤조일)페닐티오}페닐 비스(4-플루오로페닐)술포늄 헥사플루오로안티모네이트, 4-티오펜일 디페닐 술포늄 헥사플루오로안티모네이트를 함유하는 방향족 술포늄 헥사플루오로안티모네이트의 혼합물, 및 트리스[4-(4-아세틸페닐)술포닐페닐]술포늄 테트라키스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)보레이트가 바람직하다.
- [0078] 상기 양이온성 광중합 개시제 (C) 는 단독으로 또는 2 종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 양이온성 광중합 개시제 성분 (C) 는, 광을 흡수하는 작용을 가지고 있다. 따라서, 수지 조성물로부터 후막 (예를 들어 50 μm 이상) 이 형성되는 경우에는, 경화시킬 때의 광을 심부에 충분히 투과시키기 위해서 성분 (C) 를 과잉이 아닌 양 (예를 들어 15 질량% 이하) 으로 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 후막의 경우에 충분한 경화 속도를 얻기 위해서는, 어느 정도의 양 (예를 들어 3 질량% 이상) 의 성분 (C) 를 사용하는 것이 바람직하다. 수지 조성물로부터 박막이 형성되는 경우에는, 성분 (C) 는 소량 (예를 들어 1 질량% 이상) 의 첨가로 충분한 중합 개시 성능을 발휘한다. 박막의 경우에는 성분 (C) 를 다량으로 사용해도 심부에 대한 광 투과성은 크게 저하하지 않는다. 그러나, 경제성 (즉, 고가의 개시제를 불필요하게 사용하는 것을 방지하는 것) 의 관점에서, 과잉이 아닌 양의 성분 (C) 를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 점을 고려하여, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 있어서의 양이온성 광중합 개시제 (C) 의 배합 비율은 에폭시 수지 성분 (A) 와 폴리올 화합물 성분 (B) 의 합계 질량에 대해 통상 0.1 내지 15 질량%, 바람직하게는 0.2 내지 8 질량% 이다. 양이온성 광중합 개시제 (C) 의, 파장 300 내지 380 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수가 높은 경우에는, 사용되는 감광성 수지 조성물의 두께에 따라 적절히 배합량을 조절할 필요가 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물이 함유하는 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 는 조성물을 사용하는 공정에 있어서, 기재와의 밀착성의 향상, 및 추가로, 조성물로 제조된 다층 구조의 층간 밀착성의 향상을 가져온다. 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 는, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 보존 안정성을 저해하지 않는다.
- [0080] 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 의 바람직한 예로서는, 에폭시기-함유 알콕시실란 화합물을 들 수 있다. 에폭시기-함유 알콕시실란 화합물의 예로는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 의 배합 비율은, 에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B) 및 양이온성 광중합 개시제 (C) 의 합계 질량에 대해 통상 1 내지 15 질량%, 바람직하게는 3 내지 10 질량% 이다.
- [0082] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에는, 수지 조성물의 점도를 저하시켜 도포성을 향상시키기 위해 용매 (E) 를 함유할 수 있다. 용매로서는, 도료, 잉크 등에 통상 사용되는 유기 용매는, 감광성 수지 조성물의 각 구성 성분과 용해가능하면서 구성 성분과의 화학 반응을 일으키지 않는 것이면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 용매 (E) 의 구체예로서는, 아세톤, 에틸 메틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 및 시클로펜타논 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌, 및 메톡시벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르 및 디프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 등의 글리콜 에테르류; 락트산 에틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 메틸-3-메톡시 프로피오네이트, 카르비톨 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 메탄올 및 에탄올 등의 알코올류; 옥탄 및 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 및 석유 에테르, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타 및 솔벤트 나프타 등의 석유계 용매를 들 수 있다.
- [0083] 이들 용매는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매 (E) 는 조성물을 기재에 도포할 때의 막두께 및 도포성을 조정하기 위해 첨가된다. 수지 조성물의 주성분의 용해성, 각 성분의 휘발성, 조성

물의 점도 등을 적절하게 조절하기 위해 용매 (E) 의 사용량은 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물 중에 있어서 통상 95 질량% 이하일 수 있다. 그 사용량은 5 내지 95 질량% 인 것이 바람직하고, 10 내지 90 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0084] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 추가로, 자외선을 흡수하고 흡수한 광 에너지를 양이온성 광중합 개시제, 특히 방향족 요오드늄 착염에 부여하기 위해서, 증감제를 포함할 수 있다. 증감제의 바람직한 예로서는 티오잔톤류 및 9 번째 및 10 번째 위치에 알콕시기를 갖는 안트라센 화합물 (9,10-디알콕시안트라센 유도체) 을 들 수 있다. 상기 알콕시기의 예로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 및 부톡시기 등의 C1 내지 C4 알콕시기를 들 수 있다. 9,10-디알콕시안트라센 유도체는 추가로 치환기를 가질 수 있다. 치환기의 예로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자 등의 할로겐 원자, C1 내지 C4 알킬기, 술폰산 알킬 에스테르기, 및 카르복실산 알킬 에스테르기를 들 수 있다. 술폰산 알킬 에스테르기 및 카르복실산 알킬 에스테르기 중의 알킬의 예로서는 C1 내지 C4 알킬을 들 수 있다. 이들 치환기의 치환 위치는 2 번째 위치가 바람직하다.

[0085] 티오잔톤류의 구체예로서는, 2,4-디메틸티오잔톤, 2,4-디에틸티오잔톤, 2-클로로티오잔톤, 2-이소프로필티오잔톤, 및 2,4-디이소프로필티오잔톤을 들 수 있다. 특히, 2,4-디에틸티오잔톤 (상품명: KAYACURE DETX-S, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제), 2-이소프로필티오잔톤이 바람직하다.

[0086] 9,10-디알콕시안트라센 유도체의 예로서는 9,10-디메톡시안트라센, 9,10-디에톡시안트라센, 9,10-디프로폭시안트라센, 9,10-디부톡시안트라센, 9,10-디메톡시-2-에틸안트라센, 9,10-디에톡시-2-에틸안트라센, 9,10-디프로폭시-2-에틸안트라센, 9,10-디메톡시-2-클로로안트라센, 9,10-디메톡시안트라센-2-술폰산 메틸 에스테르, 9,10-디에톡시안트라센-2-술폰산 메틸 에스테르, 및 9,10-디메톡시안트라센-2-카르복실산 메틸 에스테르를 들 수 있다.

[0087] 증감제는 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 2,4-디에틸티오잔톤 및 9,10-디메톡시-2-에틸안트라센의 사용이 가장 바람직하다. 증감제는 소량으로 효과를 발휘할 수 있기 때문에, 그 사용 비율은 양이온성 광중합 개시제 성분 (C) 의 질량에 대해 통상 30 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하이다.

[0088] 본 발명의 수지 조성물에는 양이온성 광중합 개시제 (C) 유래의 이온에 의한 악영향을 저감하기 위한, 필요에 따라, 이온 포수 (ion catcher) 를 첨가할 수 있다. 이온 포수의 구체예로서는, 트리스메톡시알루미늄, 트리스에톡시알루미늄, 트리스이소프로폭시알루미늄, 이소프로폭시디에톡시알루미늄 및 트리스부톡시알루미늄 등의 알콕시 알루미늄; 및 트리스페녹시알루미늄 및 트리스p-메틸페녹시알루미늄 등의 페녹시 알루미늄; 및 트리스아세톡시알루미늄, 트리스스테아레이트알루미늄, 트리스부티레이트알루미늄, 트리스프로피오네이트알루미늄, 트리스아세틸아세토네이트알루미늄, 트리스트리플루오로아세틸아세토네이트알루미늄, 트리스에틸아세토아세테이트알루미늄, 디아세틸아세토네이트 디피발로일메타네이트알루미늄 및 디이소프로폭시(에틸아세토아세네이트)알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물 등을 들 수 있다. 이들 성분은 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 배합량은 통상 에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B) 및 양이온성 광중합 개시제 (C) 의 합계 질량에 대해 10 질량% 이하일 수 있다.

[0089] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라, 열가소성 수지, 착색제, 증점제, 소포제, 및 레벨링제 등의 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 열가소성 수지의 예로서는 폴리에테르 술폰, 폴리스티렌, 및 폴리카보네이트를 들 수 있다. 착색제의 예로서는 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 요오딘 그린, 크리스탈 바이올렛, 산화 티탄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙, 안트라퀴논 레드, 퀴나크리돈 레드, 및 디케토피롤로피롤 레드를 들 수 있다. 각 첨가제의 사용량은, 용매를 제외한 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물 중, 예를 들어, 0 질량% 이상 30 질량% 이하이다. 그러나, 각각의 사용량은 그 사용 목적 및 경화막의 요구 기능에 따라 적절히 증감할 수 있다.

[0090] 증점제의 예로서는 오르벤, 벤톤, 및 몬모릴로나이트를 들 수 있다. 소포제의 예로서는 실리콘 소포제, 플루오로알킬 소포제 및 고분자 소포제를 들 수 있다. 각 첨가제의 사용량에 관한 개략적 지침은, 용매를 제외한 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물 중, 예를 들어, 0 질량% 이상 10 질량% 이하이다. 그러나, 각각의 사용량은 그 사용 목적 및 요구되는 코팅 품질에 따라 적절히 증감할 수 있다.

[0091] 추가로, 본 발명의 감광성 수지 조성물은 황산 바륨, 티탄산 바륨, 산화 규소, 무정형 실리카, 탭크, 클레이, 탄산 마그네슘, 탄산 칼슘, 산화 알루미늄, 수산화 알루미늄, 몬모릴로나이트, 및 운모 분말 등의 임의의 무기 충전제를 포함할 수 있다. 무기 충전제의 사용량은, 통상, 용매를 제외한 본 발명에 따른 감광성 수지 조성

물의 질량에 대해 0 질량% 이상 60 질량% 이하일 수 있다. 그러나, 그 사용량은, 사용 목적 및 경화 막의 요구 기능에 따라 적절히 증감할 수 있다. 동일하게, 폴리메틸메타크릴레이트, 고무, 플루오로 폴리머, 및 폴리우레탄 분말 등의 유기 충전제를 본 발명의 감광성 수지 조성물에 혼입할 수 있다.

[0092] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B), 양이온성 광중합 개시제 (C), 및 에폭시-함유 실란 화합물 (D) 의 필수 성분과, 필요에 따라, 용매 (E), 증감제, 이온 포수, 열가소성 수지, 착색제, 증점제, 소포제, 레벨링제 및 무기 충전제를 비롯한 임의 성분을 통상적인 방법으로 혼합 및 교반함으로써 제조할 수 있다. 혼합 및 교반 단계에서는, 필요에 따라, 디졸버, 호모게나이저, 및 3-롤 밀 등의 분산기를 이용할 수 있다. 또, 혼합한 다음에, 메쉬, 멤브레인 필터 등을 이용해 여과할 수 있다.

[0093] 본 발명의 감광성 수지 조성물로부터 레지스트 경화 막을 형성하는 방법에 대해 이하에서 설명한다.

[0094] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 기재에의 도포를 위해, 바람직하게는 용매를 첨가한, 액상의 형태로 사용될 수 있다. 용매로 원하는 점도로 희석한 본 발명의 감광성 수지 조성물을 기재 상에 계량 및 분배하는 단계; 이 기재를 소정 회전 속도까지 가속하는 단계; 및 회전 속도를 일정하게 유지하여 원하는 막두께를 얻는 단계를 포함하는 스핀 코팅법에 의해 도포를 실시할 수 있다. 스핀 코팅은, 막두께를 제어하기 위해서 여러 가지의 회전 속도로 실시할 수 있다. 다르게는, 감광성 수지 조성물은 롤러 코팅, 닥터 나이프 코팅, 슬롯 코팅, 침지 코팅, 그라비아 코팅, 및 분무 코팅 등의 다른 코팅 방법에 의해 기재에 도포할 수 있다.

[0095] 코팅 후, 건조 베이킹에 의해 용매를 증발시킬 수 있다. 건조 베이킹 조건은 포토레지스트의 반-경화 건조 코팅막을 형성하도록 선택될 수 있다. 전형적인 조건으로서, 표면이 평활한 핫 플레이트를 사용하여, 코팅막을 그 표면에 접촉하거나 접촉에 가까운 상태로 하여 코팅막의 두께, 용매의 휘발성, 및 기재의 열 전도성과 두께에 따라, 65°C 에서 1 내지 15 분 동안, 계속해서 90 내지 125°C 에서 5 내지 120 분 동안 건조시킬 수 있다. 다르게는, 건조 베이킹은 대류식 오븐 내에서 실시할 수 있다. 이어서, 건조한 감광성 수지 조성물의 코팅막에, 원하는 마스크 패턴이 그려진 포토 마스크를 통해, 중압 또는 초고압 수은 램프로부터 근자의 파장 범위 300 내지 500 nm 의 휘선에 대한 노광, 싱크로트론 방사선원으로부터의 X선 방사선에 의한 에너지선 조사, 또는 직접 또는 패턴화된 노광을 이용하는 전자빔 조사를 실시하여, 감광 화상을 형성할 수 있다. 접촉 인쇄, 근접 인쇄, 또는 투영 인쇄를 이용할 수 있다. 노광에 후속하여, 코팅막에 있어서의 노광된 영역의 산 촉매 작용에 의한 중합 반응을 촉진하기 위해서 노광 후 베이킹을 실시할 수 있다. 전형적인 조건은 핫 플레이트 상에 있어서 코팅막의 두께 및 기재의 열전도성과 두께에 따라, 65°C 에서 1 내지 5 분 동안 및 이어서 95°C 에서 1 내지 60 분 동안의 가공을 포함한다.

[0096] 이어서, 미노광부를 용해 제거하기 위해서, 코팅막의 두께 및 현상액 용매의 역가에 따라, 전형적으로는 2 내지 30 분 동안 유기 용매 현상액 중에 침지할 수 있다. 더욱이, 행균 용매를 도포함으로써 현상된 화상을 행균으로써, 경화 막에 부착된 현상액을 제거할 수 있다. 부착된 현상액은 용해한 포토레지스트 성분을 함유하여, 건조시 감광 화상 상에 잔류물로서 오염을 일으키기 쉽다. 따라서, 부착된 현상액의 제거가 바람직하다. 침지법에서는, 청정한 현상액조를 마련하여, 다단계 현상에 의해 이와 같은 잔류물의 부착을 방지할 수 있다.

[0097] 다르게는, 방폭형 아톰아이즈화 분무 노즐 및 방폭형 마이크로-샤워 헤드 분무 노즐 중 어느 하나를 사용해 분무에 의해 현상액 용매를 도포할 수 있다. 더욱이, 다른 현상 방법의 예로서는 패들법에 의한 현상액 도포를 들 수 있다. 일반적으로, 패들법은 회전하는 톨 헤드 상에 현상 대상인 기재를 두고; 저속으로 회전하는 기재 면적 전체 위에 정체해 있는 층 또는 패들을 형성하는 데 충분한 양의 현상액을 계량 분배하고; 기재의 회전을 정지하고, 형성된 현상액 패들을 소정 시간 동안 기재 상에서 정지시키고; 기재의 회전을 가속하여 사용된 현상액을 스핀 제거하고; 회전이 멈출 때까지 감속하는 연속적인 단계들을 포함한다. 명료한 감광 화상이 얻어질 때까지, 필요에 따라 순서를 수차례 반복하는 방법을 사용하는 것이 통상적이다.

[0098] 적절한 현상액의 예로는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, γ -부티로락톤, 아세톤, 시클로펜타논, 디아세톤 알코올, 테트라히드로푸르푸릴 알코올, N-메틸피롤리돈, 아니솔, 및 락트산 에틸을 들 수 있지만, 그것들로 한정되지 않는다. 미노광부를 양호하게 용해할 수 있으면서 비교적 저비용인, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트가 특히 바람직하다.

[0099] 적절한 행균액의 예로서는 임의의 상기 서술한 현상액 용매, 및 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 아세트산 n-부틸을 들 수 있다. 이 중에서도, 신속하게 세정하고 급속히 건조시킬 수 있는, 아세톤, 에탄올 및 이소프로판올이 특히 바람직하다.

- [0100] 행금 단계 후, 경화 막 제조의 마지막 단계로서, 기재의 내열성에 상응하여 130 내지 200℃ 의 온도 조건 하에서 가열 처리를 실시할 수 있다. 막을 열 경화시킴으로써, 각종 특성을 만족시키는 영구 경화 막 (레지스트) 이 얻어질 수 있다.
- [0101] 사용가능한 기재 재료의 예로는, 실리콘, 이산화 규소, 탄탈, 리튬 탄탈레이트, 질화 규소, 알루미늄, 유리, 유리 세라믹스, 비소화 갈륨, 인화 인듐, 구리, 알루미늄, 니켈, 철, 강, 구리-실리콘 합금, 인듐-주석 산화물 피복 유리, 폴리이미드 및 폴리에스테르 등의 유기 필름, 금속, 반도체, 및 절연 재료의 패터화된 영역을 함유하는 임의의 기재를 포함하지만, 그것들로 특별히 한정되지 않는다.
- [0102] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 2 개의 기재를 사이에 두어 레지스트 적층체를 형성하는데 사용할 수도 있다. 예를 들어, 베이스 필름 (기재) 위에, 롤 코터, 다이 코터, 나이프 코터, 바 코터, 그라비아 코터 등을 이용해 용매로 희석한 감광성 수지 조성물을 도포한 후, 45 내지 100℃ 로 설정한 건조 오븐에서 용매를 제거한다. 이어서, 커버 필름 (기재) 을 그 위에 적층시켜 레지스트 적층체를 얻을 수 있다. 이 때, 베이스 필름 위의 레지스트의 두께는 2 내지 100 μm 범위내에 속하도록 조정될 수 있다. 기재로 사용되는 베이스 필름 및 커버 필름의 예로는, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, TAC, 및 폴리이미드의 필름을 들 수 있다. 이들 필름에는, 필요에 따라, 실리콘계 이형제, 비실리콘계 이형제 등에 의해 이형 처리될 수 있다. 레지스트 적층체를 사용하려면, 예를 들어 커버 필름을 박리한 후, 핸드 롤, 라미네이터 등에 의해 온도 40 내지 100℃ 에서 압력 0.05 내지 2 MPa 하에 레지스트 적층체를 기재에 전사하고, 전사된 레지스트 적층체를 이후 상기 액상 감광성 수지 조성물과 마찬가지로 노광, 노광 후 베이킹, 현상, 및 가열 처리를 실시한다.
- [0103] 본 발명의 레지스트 적층체에 의해, 감광성 수지 조성물을 드라이 필름 레지스트 형태로 사용하여, 지지체 또는 기재에 대한 코팅, 및 건조의 단계를 생략할 수 있다. 이로써, 보다 용이하게 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용한 미세 패턴의 형성이 달성될 수 있다.
- [0104] 경화 막을 MEMS 패키지, 반도체 패키지, 및/또는, 마이크로리액터 형성 부품을 위해 사용하는 경우에는, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 기재에 도포하고 건조하여 제 1 층의 감광성 수지 코팅 막을 형성한다. 그 제 1 층을 노광하고, 노광 후 베이킹하여, 감광성 수지 조성물을 추가로 도포 및 건조하여, 제 2 층의 감광성 수지 코팅막을 형성한다. 그 후, 그 제 2 층을 노광 및 노광 후 베이킹한다. 이 단계를 반복하고, 마지막 단계로 일괄적으로 현상 및 하드 베이킹 처리를 실시하여, 복잡한 다층 패턴을 형성할 수 있다. 또다른 구현 예로서는, 제 1 층을 현상하고 하드 베이킹하고, 제 2 층의 감광성 수지 조성물을 도포 및 건조하고, 포토마스크를 개입시켜 얼라인먼트 노광을 실시하고, 현상 및 하드 베이킹을 반복함으로써 다층 패턴을 형성할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 감광성 수지층은 드라이 필름 레지스트를 적층함으로써 형성할 수 있다.
- [0105] "패키지" 란 용어는 기재, 배선, 소자 등의 안정성을 유지하기 위해 외부로부터의 기체 및 액체의 침입을 차단하기 위해서 사용되는 밀봉 방법 또는 밀봉 제품을 나타낸다. 본원에서 기재하는 패키지만, MEMS 와 같은 구동 유닛을 갖는 것 및 SAW 디바이스 등의 진동자를 포장하기 위한 중공형 패키지; 반도체 기관, 프린트 배선판, 배선 등의 열화를 방지하기 위한 표면 보호; 마이크로리액터 형성 부품을 탑 플레이트로 밀봉하기 위한 수지 씰을 포함한다. "웨이퍼 레벨 패키지" 란 용어는 웨이퍼 상태로 보호막 형성, 단자 가공 및 배선, 및 패키징하는 연속 단계 이후, 웨이퍼로부터 개개의 칩으로 잘라내어 제조한 제품; 또는 나노 내지 마이크로 차원의 미세한 유로 또는 오리피스 플레이트를 웨이퍼 내부에서 일괄적으로 3 차원 가공하는 방법을 나타낸다.
- [0106] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하는 것에 따라, 포토리소그래피에 의해 수직 측벽 형상을 갖는 미세 패턴을 형성하는 것이 가능하다. 그 경화물은 저응력 및 내습열성이 뛰어난 특성을 가진다. 본 발명은 반도체 및 MEMS/마이크로머신 어플리케이션 분야, 특히 MEMS 패키지, 반도체 패키지, 마이크로리액터 형성 부품에 필요하게 되는 특성을 만족하는 영구 레지스트 및 경화물을 제공할 수 있으며, 이들 분야에서 매우 유용하다.
- [0107] 실시예
- [0108] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다. 실시예는 본 발명을 바람직하게 설명하기 위한 예시를 목적으로 제시될 뿐, 본 발명을 한정하는 것이 아니다.
- [0109] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6
- [0110] 감광성 수지 조성물 용액 (액상 레지스트) 의 제조
- [0111] 표 1 에 기재된 배합량 (단위는 질량부) 에 따라 (용액 제품에 대해서는 당해 성분의 고형분 환산으로 제시), 에폭시 수지 (A), 폴리올 화합물 (B), 양이온성 광중합 개시제 (C) 및 에폭시기-함유 실란 화합물 (D) 를 시료

로펜타논에 의해 농도가 65 질량% 가 되도록 희석하고, 교반기 부착 플라스크에서 60℃ 에서 1 시간 동안 혼합 및 용해하였다. 냉각 후, 구멍 크기 1.0 μm 의 멤브레인 필터로 여과를 실시하여, 본 발명 및 비교용의 감광성 수지 조성물 용액 (액상 레지스트) 각각을 얻었다.

[0112]

감광성 수지 조성물의 패터화

[0113]

실시에 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6 에서 얻어진 각 액상 레지스트를 실리콘 웨이퍼에 스핀 코터로 도포한 후, 95℃ 의 핫 플레이트에 의해 10 분 동안 프리베이킹을 실시하여, 코팅 후의 건조 막 두께가 25 μm 인 감광성 수지 조성물 층을 얻었다. 그 후, 웨이퍼 단면의 코팅막의 튀어나온 부분을 용해 제거하였다. 건조 후, i선 노광 장치 (Ushio Inc. 제의 MASK ALIGNER) 를 이용해 해상도 평가용 그레이 스케일 침부 포토마스크를 개재하여, 노광량 500 mJ/cm² (소프트 콘택트) 의 i 선을 코팅막에 조사했다. 계속해서, 95℃ 의 핫 플레이트에 의해 5 분 동안 노광 후 베이킹 (이하 "PEB" 라고 함) 을 실시했다. 다음으로, SU-8 DEVELOPER (상품명, MicroChem Corp. 제, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 주성분) 에 의해 23℃ 에서 3 분 동안 침지 현상을 실시하였다. 이소프로판올로 행구고 건조한 후, 실리콘 웨이퍼 위에 경화된 수지 패터를 얻었다.

[0114]

감광성 수지 조성물의 감도, 해상도 및 막 크레이징의 평가

[0115]

· 감도

[0116]

상기 패터화에 있어서, 마스크 전사 정밀도가 최선이 되는 노광량을 최적 노광량으로 하여, 각각의 감광성 수지 조성물의 감도 평가를 실시했다. 최적 노광량의 값이 작을 수록 감도가 높다. 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

[0117]

· 해상도

[0118]

각각의 액상 레지스트에 대해, 상기의 프리-베이킹, 웨이퍼 단면의 코팅막의 튀어나온 부분의 용해 제거, 및 건조의 단계 후, 1 내지 100 μm 의 라인 앤드 스페이스 및 원형 홀 패터를 갖는 포토마스크를 사용하여 각 조성물의 최적 노광량 (소프트 콘택트, i선; 표 1 의 노광량 참조) 의 조사를 실시한 후, 95℃ 의 핫 플레이트에 의해 5 분 동안의 PEB 를 실시했다. 이후, SU-8 DEVELOPER (상품명, MicroChem Corp. 제, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 주성분) 에 의해 23℃ 에서 3 분 동안 침지 현상하였다. 이후, 이소프로판올로 행구고 후속 건조를 실시하였다. 잔류물 및 구부러짐 없는 수직 측벽 형상으로 해상된 레지스트 패터 중, 기재에 밀착된 가장 미세한 패터 폭을 측정하여 해상도의 평가를 실시했다. 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

[0119]

· 막 크레이징 평가

[0120]

각각의 액상 레지스트에 대해 얻어진 감광 화상 패터의 막 표면의 균열 발생 여부를 광학 현미경에 의해 관찰하여 막 크레이징의 평가를 실시했다. 평가 기준은, 균열이 전혀 생기지 않은 경우를 "○" (양호), 균열이 생기는 경우를 "×" (불량) 이라고 했다. 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

[0121]

감광성 수지 조성물의 경화물의 밀착시 내습열성의 평가

[0122]

실시에 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6 에서 얻어진 각 액상 레지스트를, 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코터로 도포한 후, 95℃ 의 핫 플레이트에 의해 10 분 동안의 프리베이킹을 실시하여, 코팅 후의 건조 막두께가 25 μm 인 감광성 수지 조성물 층을 얻었다. 그 후, 웨이퍼 단면의 코팅막의 튀어나온 부분을 용해 제거하였다. 건조 후, i선 노광 장치 (MASK ALIGNER, Ushio Inc. 제) 를 이용해 밀착시 내습열성 평가용 패터 포토마스크를 개재하여, 각 조성물의 최적 노광량 (소프트 콘택트, i선, 표 1 의 노광량 참조) 의 조사를 실시하였다. 이후, 95℃ 의 핫 플레이트에 의해 5 분 동안 PEB 를 실시했다. SU-8 DEVELOPER (상품명, MicroChem Corp. 제, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 주성분) 에 의해 23℃ 에서 3 분 동안 침지 현상하였다. 이소프로판올로 행구고 건조한 후, 200℃ 의 오븐에서 60 분 동안 하드 베이킹 처리를 거쳐 실리콘 웨이퍼 위에 경화한 수지 패터를 얻었다. 이 수지 패터를 갖는 웨이퍼를 절단하고, PTFE 제 내통형 밀폐 용기 중에서, 알코올 수용액 (조성: 2,2'-옥시디에탄올 10 질량%, 글리세롤 10 질량%, 프로판-2-올 4 질량%, 및 에틸렌 옥시드-변성 아세틸렌 글리콜 0.5 질량%) 에 침지하고, 절단 및 침지한 웨이퍼 조각 각각에 대하여 습열 시험으로서 압력 조리 기구 시험, 즉 PCT (121℃, 50 시간) 을 실시했다. PCT 전후의 수지 패터의 밀착력을 쉐어 강도 시험기에서 측정하였다. 밀착력 열화가 없는 경우를 "○" (양호) 라고 하였다. 밀착력 열화가 있는 경우를 "×" (불량) 이라고 하였다. PCT 후에 패터의 탈리 또는 박리가 있는 경우를 "××" 라고 하였다. 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.

표 1

감광성 수지 조성물의 성분 및 평가 결과

		실시에 번호						비교예 번호						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
에폭시 수지 (A)	(A-1)	80	80	77.5	80	80	80			77.5				
	(A-2)	15	15	12.5		15	15			12.5				
	(A-3)				15									
	(A-4)							100	90					
	(A-5)										95			
	(A-6)												55.6	
	(A-7)													100
폴리올 화합물 (B)	(B-1)	5		10					10				44.4	
	(B-2)		5											
	(B-3)				5							5		
	(B-4)					5								
	(B-5)						5							
	(B-6)									10				
양이온성 광중합 개시제 (C)	(C-1)	4	4		3	4								2
	(C-2)			5				5	5	5	5	2.8		
	(C-3)						1							
에폭시-함유 실란 화합물 (D)	(D-1)	5	5	5	5	5			1	5	1.5		5	
	(D-2)						7							
최적 노광량 [mJ/cm ²]		150	150	150	150	150	150	150	150	300	450	200	300	
해상도 [μ m]		5	5	8	5	5	5	5	20	70	15	100	10	
막 크레이징 ※1		○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	×	
밀착시 내습열성 ※2		○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	

※1 ○: 균열 발생 없음 ×: 균열 발생 있음
 ※2 ○: 밀착력 열화 없음 ×: 밀착력 열화 발생
 ××: 탈리 또는 박리 발생

[0123]

표 1 에서, (A-1) 내지 (D-2) 는 각각 이하의 것을 나타낸다.

[0124]

(A-1) : NC-6300H (상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제; 에폭시 수지 (a); 에폭시 당량: 225 g/eq.)

[0125]

(A-2) : NER-7604 (상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제; 식 (2) 에 있어서의 R₁ 및 R₂ 가 각각 수소 원자이고, m 이 대략 6 인 에폭시 수지 (b); 에폭시 당량: 330 g/eq.)

[0126]

(A-3) : NER-7403 (상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제; 식 (2) 에 있어서의 R₁ 및 R₂ 가 각각 수소 원자이고, m 이 대략 4 인 에폭시 수지 (b); 에폭시 당량: 250 g/eq.)

[0127]

(A-4) : EPON SU-8 (상품명, Momentive Performance Materials Inc. 제; 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지; 에폭시 당량: 213 g/eq.)

[0128]

(A-5) : EOCN-1020 (상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제; o-크레졸 노볼락형 에폭시 수지; 에폭시 당량: 197 g/eq.)

[0129]

(A-6) : ERL-4221 (상품명, Polysciences Inc. 제; 지환식 에폭시 수지; 에폭시 당량: 126 g/eq.)

[0130]

(A-7) : EHPE-3150 (상품명, Daicel Corporation 제; 지환식 에폭시 수지; 에폭시 당량: 180 g/eq.)

[0131]

(B-1) : CAPA 3050 (상품명, Perstorp Holding AB 제; 식 (4) 에 있어서의 y 가 1 내지 2 이고 R₄ 가 탄소수 6 의 3 개의 지방족 탄화수소기인 3 관능 폴리올; 분자량: 540, OH 당량: 310 mgKOH/g)

[0132]

(B-2) : PLACCEL 308 (상품명, Daicel Corporation 제; 식 (4) 에 있어서의 y 가 2 내지 3 이고 R₄ 가 탄소수 6 의 3 개의 지방족 탄화수소기인 3 관능 폴리올; 분자량: 850; OH 당량: 195 mgKOH/g)

[0133]

(B-3) : PLACCEL 312 (상품명, Daicel Corporation 제, 식 (4) 에 있어서의 y 가 3 내지 4 이고 R₄ 가 탄소수 6 의 3 개의 지방족 탄화수소기인 3 관능 폴리올; 분자량: 1250; OH 당량: 135 mgKOH/g)

[0134]

(B-4) : PLACCEL 205 (상품명, Daicel Corporation 제, 식 (3) 에 있어서의 x 가 1 내지 3 이고 R₃ 이 탄소수 4 내지 6 의 2 개의 지방족 탄화수소기인 2 관능 폴리올; 분자량: 530; OH 당량: 210 mgKOH/g)

[0135]

(B-5) : PLACCEL 220 (상품명, Daicel Corporation 제, 식 (3) 에 있어서의 x 가 8 내지 9 이고 R₃ 이 탄소수

[0136]

5 의 2 가의 지방족 탄화수소기인 2 관능 폴리올; 분자량 2000; OH 당량: 56 mgKOH/g)

- [0137] (B-6) : PEG1000 (폴리에틸렌글리콜; 평균 분자량: 1000; OH 당량: 110 mgKOH/g)
- [0138] (C-1) : SP-172 (상품명, ADEKA Corporation 제; 50 wt% 탄산 프로필렌 용액; 표 중 배합량은 고형분으로 표기한다)
- [0139] (C-2) : CPI-6976 (상품명, ACETO Corporation 제, 50 wt% 탄산 프로필렌 용액; 표 중 배합량은 고형분으로 표기한다)
- [0140] (C-3) : IRGACURE PAT290 (상품명, BASF Corporation 제)
- [0141] (D-1) : 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란
- [0142] (D-2) : 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란
- [0143] 실시예 7
- [0144] 본 발명의 감광성 수지 조성물로 이루어진 레지스트 적층체의 제조
- [0145] 표 1 에 제시된 실시예 1 의 배합 조성물에, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 추가로 첨가하고, 교반기 부착 플라스크에서 60 ℃ 로 1 시간 동안 교반함으로써 혼합 용해하여, 희석을 통해, 25℃ 에서의 용액 점도가 3 Pa·s 이 되도록 한다. 냉각 후, 구멍 크기 1.0 μm 의 멤브레인 여과를 실시하여, 감광성 수지 조성물의 드라이 필름용 래커를 얻었다. 상기 래커를 베이스 필름 (폴리프로필렌제, Mitsubishi Plastics, Inc. 제; 막 두께 38 μm) 에 균일하게 도포하여, 온풍 대류 건조기를 이용하여 65℃ 에서 5 분 동안 및 80℃ 에서 15 분 동안 건조하였다. 그 후, 노출 면 상에 커버 필름 (폴리프로필렌제, Mitsubishi Plastics, Inc. 제; 막 두께 38 μm) 을 적층시켜, 두께 25 μm 의 드라이 필름 레지스트를 사이에 포함하는 레지스트 적층체 (감광성 수지 조성물 적층체) 를 얻었다.
- [0146] 드라이 필름 레지스트의 패턴화
- [0147] 상기에서 얻어진 감광성 수지 조성물의 레지스트 적층체로부터 커버 필름을 탈리한 후, 물 온도 70℃ 에서 공기 압력 0.2 MPa, 속도 0.5 m/분으로 실리콘 웨이퍼 위에 레지스트 적층체를 적층시켰다. 이 후에, 베이스 필름을 탈리하여, 25 μm 두께의 감광성 수지 조성물 층 (즉, 드라이 필름 레지스트) 을 얻었다. 그 감광성 수지 조성물 층에, i선 노광 장치 (MASK ALIGNER, Ushio Inc. 제) 를 이용해 콘택트 노광을 실시했다. 그 후, 95℃ 의 핫 플레이트로 5 분 동안 PEB 를 실시하였다. 그 후, SU-8 DEVELOPER (상품명, MicroChem Corp. 제, 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 아세테이트 주성분) 에 의해 23℃ 에서 3 분 동안 침지 현상을 실시하였다. 이소프로판올로 헹구고 건조한 후, 기재 상에 경화한 수지 패턴을 얻었다. 최적 노광량 150 mJ/cm² 로, 잔류물 및 균열 없이, 세션 밀착 패턴 폭이 5 μm 이고 수직 측벽을 갖는 경화물을 얻었다.
- [0148] 산업상 이용가능성
- [0149] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 포토리소그래피에 의해 수직 측벽 형상을 갖는 미세 패턴을 형성하는 것이 가능하다. 그 경화물은, 저응력 및 내습열성이 뛰어나다는 특성을 갖는다. 본 발명에 의하면, 반도체, MEMS/마이크로머신 어플리케이션 분야, 특히 MEMS 패키지, 반도체 패키지 및 마이크로리액터 형성 부품에 필요하게 되는 특성을 구비한 영구 레지스트 및 경화물이 수득될 수 있다.