



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월29일
(11) 등록번호 10-2571972
(24) 등록일자 2023년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) C08G 73/22 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
H01L 21/31 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C08F 290/065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7005370
(22) 출원일자(국제) 2019년08월26일
심사청구일자 2021년02월23일
(85) 번역문제출일자 2021년02월23일
(65) 공개번호 10-2021-0035259
(43) 공개일자 2021년03월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/033316
(87) 국제공개번호 WO 2020/066416
국제공개일자 2020년04월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-185070 2018년09월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2013204019 A*
W02018151195 A1*
JP2011068888 A
W02017104672 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고
(72) 발명자
이와이 유
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이
요시다 켄타
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이
후쿠하라 토시아키
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김효석

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

(57) 요약

우수한 환화율을 발휘하고 또한 보존 안정성도 우수한 감광성 수지 조성물을 제공한다. 또, 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법 및 반도체 디바이스를 제공한다. 감광성 수지 조성물은, 특정의 열염기 발생제와, 복소환 함유 폴리머의 전구체를 포함하고, 특정의 열염기 발생제가, 수산기와 아마이드 구조(-C(=O)-N=)가 탄화 수소기 L로 연결된 구조를 가지며, L이, L 중의 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 갖고, 연결쇄의 경로 상의 원자수가 3 이상이다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/10 (2013.01)

C08G 73/22 (2013.01)

G03F 7/028 (2013.01)

G03F 7/038 (2013.01)

H01L 21/31 (2021.01)

명세서

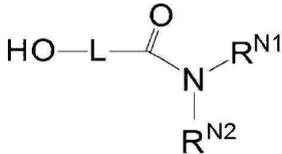
청구범위

청구항 1

하기 식 (N1)로 나타나는 열염기 발생제와,

복소환 함유 폴리머의 전구체를 포함하고,

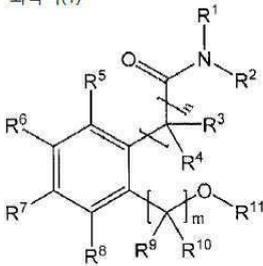
상기 열염기 발생제는 하기 화학식(1)로 나타나는 화합물 및 하기 화학식(2)로 나타나는 화합물을 포함하지 않는, 감광성 수지 조성물.



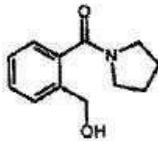
식 (N1);

식 (N1)에 있어서, L은, 인접하는 산소 원자와 탄소 원자를 연결하는 연결체의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 갖는 2가의 탄화 수소기로서, 상기 연결체의 상기 경로 상의 원자수가 3 이상인 탄화 수소기를 나타내고, R^{N1} 및 R^{N2}는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내며, 서로 연결하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다.

화학식(1)



화학식(2)

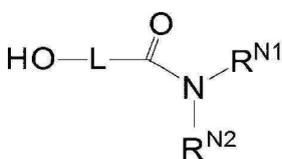


화학식(1) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환기를 포함해도 되는 탄화수소기를 나타내고, 동일하거나 상이해도 되고, R¹와 R²가 결합하여 환상 구조를 형성해도 된다. R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환기를 나타내고, 동일하거나 상이해도 된다. R³ 및 R⁴가 복수 있을 경우, 복수 있는 R³끼리 및 복수 있는 R⁴끼리는 서로 동일하거나 상이해도 된다. R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환기를 나타내고, 이들 중 2개 이상이 결합하여 환상 구조를 형성해도 된다. R⁹ 및 R¹⁰는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 치환기를 나타내고, 동일하거나 상이해도 된다. R⁹ 및 R¹⁰가 복수 있을 경우, 복수 있는 R⁹끼리 및 복수 있는 R¹⁰끼리는 서로 동일하거나 상이해도 된다. R¹¹는 전자과의 조사만으로 탈보호 가능한 보호기이다. m 및 n는 각각 반복 단위 수를 나타내고, m은 0 이상의 정수, n은 0 이상의 정수, 단, m+n는 1 이상의 정수이다.

청구항 2

하기 식 (N1)로 나타나는 열염기 발생제와,

복소환 함유 폴리머의 전구체를 포함하는, 감광성 수지 조성물.



식 (N1);

식 (N1)에 있어서, L은, 인접하는 산소 원자와 탄소 원자를 연결하는 연결체의 경로 상에 포화 탄화 수소기를

갖는 2가의 탄화 수소기로서, 상기 연결쇄의 상기 경로 상의 원자수가 3 이상인 탄화 수소기를 나타내고, L은 무치환 또는 하기 치환기 T를 갖는 탄소수 3 이상의 지방족 탄화수소기이거나, 혹은 하기 식 (N2-a) 또는 하기 식 (N2-b)로 나타나는 탄화수소기이고,

R^{N1} 및 R^{N2} 는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내며, 서로 연결하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다.



식 (N2-a)에 있어서, L^1 은 단결합 혹은 무치환 또는 하기 치환기 T를 갖는 탄화수소기를 나타내고, L^2 는 무치환 또는 하기 치환기 T를 갖는 탄화 수소기를 나타내고, L^1 은 식 (N1) 중의 L과 결합하는 히드록시기와 결합하고, L^2 는 식 (N1) 중의 L과 결합하는 카르보닐기와 결합하고, L^1 및 L^2 중 적어도 일방은 상기 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하며, Ar은 무치환 또는 하기 치환기 T를 갖는 아릴렌기를 나타낸다.

식 (N2-b)에 있어서, L^3 은, Ar^1 과 Ar^2 를 연결하는 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하는 무치환 또는 하기 치환기 T를 갖는 탄화 수소기를 나타내고, Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로 무치환 또는 하기 치환기 T를 갖는 아릴렌기를 나타낸다.

치환기 T는 할로젠 원자, 사이아노기, 니트로기, 탄화 수소기, 복소환기, $-\text{ORt}^1$, $-\text{CORt}^1$, $-\text{COORt}^1$, $-\text{OCORt}^1$, $-\text{NRt}^1\text{Rt}^2$, $-\text{NHCORt}^1$, $-\text{CONRt}^1\text{Rt}^2$, $-\text{NHCONRt}^1\text{Rt}^2$, $-\text{NHCOORt}^1$, $-\text{SRt}^1$, $-\text{SO}_2\text{Rt}^1$, $-\text{SO}_2\text{ORt}^1$, $-\text{NHSO}_2\text{Rt}^1$ 또는 $-\text{SO}_2\text{NRt}^1\text{Rt}^2$ 이고, Rt^1 및 Rt^2 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화 수소기 또는 복소환기를 나타내고, Rt^1 과 Rt^2 가 결합하여 환을 형성해도 된다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 식 (N1) 중의 L이 식 (N2-a) 또는 식 (N2-b)로 나타나는 구조를 갖는, 감광성 수지 조성물.

[화학식 2]



식 (N2-a)에 있어서, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄화 수소기를 나타내고, L^1 및 L^2 중 적어도 일방은 상기 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하며, Ar은 아릴렌기를 나타내고, 식 (N2-b)에 있어서, L^3 은, 상기 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하는 탄화 수소기를 나타내며, Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로 아릴렌기를 나타낸다.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2} 가, 각각 독립적으로 지방족 탄화 수소기인, 감광성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2} 중 적어도 하나가, 극성기를 갖는 지방족 탄화 수소기인, 감광성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2} 가, 서로 연결하여, 지방족 환상 구조를 형성하고 있는, 감광성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 지방족 환상 구조가, 적어도 치환기의 일부로서 극성기를 갖는, 감광성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

광라디칼 중합 개시제 및 라디칼 중합성 화합물을 더 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 복소환 함유 폴리머의 전구체가, 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤즈옥사졸 전구체를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

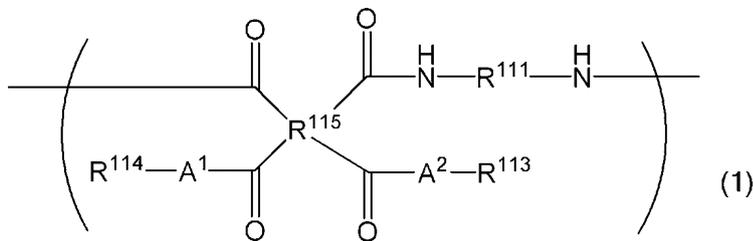
상기 복소환 함유 폴리머의 전구체가 폴리이미드 전구체를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 폴리이미드 전구체가 하기 식 (1)로 나타나는 구성 단위를 갖는, 감광성 수지 조성물.

[화학식 3]



식 (1) 중, A^1 및 A^2 는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH를 나타내고, R^{111} 은, 2가의 유기기를 나타내며, R^{115} 는, 4가의 유기기를 나타내고, R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 식 (1)에 있어서의 R^{113} 및 R^{114} 중 적어도 일방이 라디칼 중합성기를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

청구항 13

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

재배선충용 층간 절연막의 형성에 이용되는, 감광성 수지 조성물.

청구항 14

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

청구항 15

청구항 14에 기재된 경화막을 2층 이상 갖고, 상기 경화막끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 갖는, 적층체.

청구항 16

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

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 막을 50~450℃에서 가열하는 공정을 더 포함하는, 경화막의 제조 방법.

청구항 18

청구항 14에 기재된 경화막을 갖는, 반도체 디바이스.

청구항 19

청구항 15에 기재된 적층체를 갖는, 반도체 디바이스.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 복소환 함유 폴리머의 전구체를 함유하는 감광성 수지 조성물, 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법, 및 반도체 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리이미드 수지, 폴리벤즈옥사졸 수지 등의 환화하여 경화된 수지는, 내열성 및 절연성이 우수하기 때문에, 다양한 용도에 적용되고 있다. 그 용도는 특별히 한정되지 않지만, 실장용의 반도체 디바이스를 예로 들면, 절연막이나 밀봉재의 재료, 혹은 보호막으로서의 이용을 들 수 있다(비특허문헌 1 및 2 등 참조). 또, 플렉시블 기판의 베이스 필름이나 커버 레이 등으로서도 이용되고 있다.

[0003] 이와 같은 폴리이미드 수지 등은, 일반적으로 용제로의 용해성이 낮다. 그 때문에, 환화 반응 전의 폴리머 전구체, 구체적으로는 폴리이미드 전구체나 폴리벤즈옥사졸 전구체의 상태로 용체에 용해하는 방법이 자주 이용된다. 이로써, 우수한 취급성을 실현할 수 있어, 상술한 바와 같은 각 제품을 제조할 때에 기판 등에 다양한 형태로 도포하여 가공할 수 있다. 그 후, 가열하여 폴리머 전구체를 환화하고, 경화한 수지를 형성할 수 있다. 폴리이미드 수지 등이 갖는 높은 성능에 더하여, 이와 같은 제조상의 적응성이 우수한 관점에서, 그 산업상의 응용 전개가 점점 기대되고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤즈옥사졸 전구체와, 페놀성 수산기를 갖는 광염기 발생제를 함유하는 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다. 그리고, 특허문헌 1에는, 상기 광염기 발생제가 우수한 감도를 갖기 때문에, 감도가 높은 감광성 수지 조성물이 얻어지는 취지가 기재되어 있다.

[0005] 또, 특허문헌 2에는, 특정의 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체와, 활성광선 조사에 의하여 라디칼을 발생하는 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2011-121962호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2014-201695호

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: 사이언스 & 테크놀로지 주식회사 "폴리이미드의 고기능화와 응용 기술" 2008년 4월
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: 가키모토 마사아키/감수, CMC 테크니컬 라이브러리 "폴리이미드 재료의 기초와 개발" 2011년 11월 발행

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 특허문헌 1에 기재된 광염기 발생제는, 상온 상압하에 있어서 활성을 나타내지 않기 때문에, 감광성 수지 조성물의 보존의 관점에서 유용하다고 생각된다.
- [0009] 그러나, 특허문헌 1의 감광성 수지 조성물에 있어서의 염기 발생제에서는, 염기의 발생 효율이, 아직 충분히 높다고는 할 수 없다. 염기의 발생 효율이 불충분한 경우에는, 수지의 환화율이 저하되어 경화가 불충분해지기 쉽고, 패턴 형성 시의 노광 감도도 불충분해지기 쉽다.
- [0010] 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 우수한 환화율을 발휘하고 또한 보존 안정성도 우수한 감광성 수지 조성물의 제공을 목적으로 한다.
- [0011] 또, 본 발명은, 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 경화막 및 적층체의 제공을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 상기 감광성 수지 조성물을 이용한 경화막의 제조 방법의 제공을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 경화막 또는 상기 적층체를 포함하는 반도체 디바이스의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

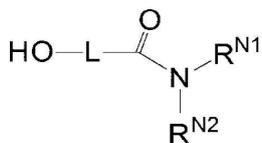
- [0012] 상기 과제는, 특정 구조를 갖는 염기 발생제를 사용함으로써, 해결할 수 있었다. 구체적으로는, 이하의 수단 <1>에 의하여, 바람직하게는 <2> 이후의 수단에 의하여, 상기 과제는 해결되었다.

[0013] <1>

[0014] 하기 식 (N1)로 나타나는 열염기 발생제와,

[0015] 복소환 함유 폴리머의 전구체를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

[0016] [화학식 1]



식 (N1);

[0018] 식 (N1)에 있어서, L은, 인접하는 산소 원자와 탄소 원자를 연결하는 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 갖는 2가의 탄화 수소기로서, 연결쇄의 경로 상의 원자수가 3 이상인 탄화 수소기를 나타내고, R^{N1} 및 R^{N2}는, 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내며, 서로 연결하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다.

[0019] <2>

[0020] 식 (N1) 중의 L이 식 (N2-a) 또는 식 (N2-b)로 나타나는 구조를 갖는, <1>에 기재된 감광성 수지 조성물.

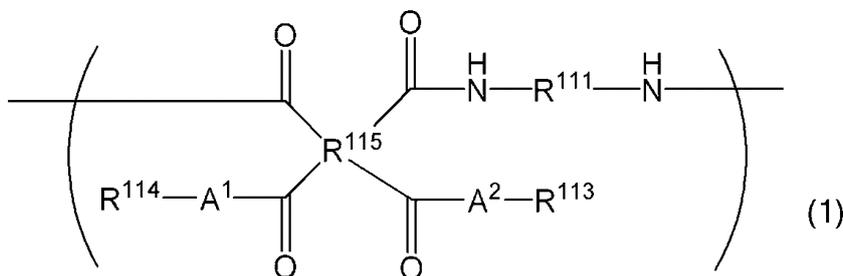
[0021] [화학식 2]



[0023] 식 (N2-a)에 있어서, L¹ 및 L²는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄화 수소기를 나타내고, L¹ 및 L² 중 적어도 일

방은 상기 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하며, Ar은 아틸렌기를 나타내고, 식 (N2-b)에 있어서, L³은, 상기 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하는 탄화 수소기를 나타내며, Ar¹ 및 Ar²는, 각각 독립적으로 아틸렌기를 나타낸다.

- [0024] <3>
- [0025] 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2}가, 각각 독립적으로 지방족 탄화 수소기인, <1> 또는 <2>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0026] <4>
- [0027] 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2} 중 적어도 하나가, 극성기를 갖는 지방족 탄화 수소기인, <3>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0028] <5>
- [0029] 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2}가, 서로 연결하여, 지방족 환상 구조를 형성하고 있는, <1> 또는 <2>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0030] <6>
- [0031] 지방족 환상 구조가, 적어도 치환기의 일부로서 극성기를 갖는, <5>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0032] <7>
- [0033] 광라디칼 중합 개시제 및 라디칼 중합성 화합물을 더 포함하는, <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0034] <8>
- [0035] 복소환 함유 폴리머의 전구체가, 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤즈옥사졸 전구체를 포함하는, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0036] <9>
- [0037] 복소환 함유 폴리머의 전구체가 폴리이미드 전구체를 포함하는, <8>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0038] <10>
- [0039] 폴리이미드 전구체가 하기 식 (1)로 나타나는 구성 단위를 갖는, <9>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0040] [화학식 3]



- [0041]
- [0042] 식 (1) 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.
- [0043] <11>
- [0044] 식 (1)에 있어서의 R¹¹³ 및 R¹¹⁴ 중 적어도 일방이 라디칼 중합성기를 포함하는, <10>에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0045] <12>

- [0046] 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용되는, <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0047] <13>
- [0048] <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화막.
- [0049] <14>
- [0050] <13>에 기재된 경화막을 2층 이상 갖고, 상기 경화막끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 갖는, 적층체.
- [0051] <15>
- [0052] <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정을 포함하는, 경화막의 제조 방법.
- [0053] <16>
- [0054] 상기 막을 50~450℃에서 가열하는 공정을 더 포함하는, <15>에 기재된 경화막의 제조 방법.
- [0055] <17>
- [0056] <13>에 기재된 경화막 또는 <14>에 기재된 적층체를 갖는, 반도체 디바이스.

발명의 효과

- [0057] 본 발명에 의하여, 우수한 환화율을 발휘하고 또한 보존 안정성도 우수한 감광성 수지 조성물이 얻어진다. 또, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용함으로써, 본 발명의 경화막, 적층체, 경화막의 제조 방법 및 반도체 디바이스의 제공이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 이하, 본 발명의 주요한 실시형태에 대하여 설명한다. 그러나, 본 발명은, 명시한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 본 명세서에 있어서 "~"라는 기호를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0060] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 말은, 독립적인 공정뿐만 아니라, 그 공정의 소기의 작용을 달성할 수 있는 한에 있어서, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 공정도 포함하는 의미이다.
- [0061] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 대하여, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 것과 함께, 치환기를 갖는 것도 포함하는 의미이다. 예를 들면, 간단히 "알킬기"라고 기재한 경우에는, 이것은, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기), 및 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)의 양방을 포함하는 의미이다. 또, 간단히 "알킬기"라고 기재한 경우에는, 이것은, 쇠상이어도 되고 환상이어도 되며, 쇠상의 경우에는, 직쇄여도 되고 분기여도 되는 의미이다. 이것은, "알켈일기", "알킬렌기" 및 "알켈일렌기"에 대해서도 동일한 의미로 한다.
- [0062] 본 명세서에 있어서 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 광을 이용한 묘화뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선을 이용한 묘화도 포함하는 의미이다. 묘화에 이용되는 에너지선으로서, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광)과 X선 등의 활성광선, 및 전자선과 이온선 등의 입자선을 들 수 있다.
- [0063] 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.
- [0064] 본 명세서에 있어서, 조성물 중의 고형분의 농도는, 그 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율에 의하여 나타난다.
- [0065] 본 명세서에 있어서, 물성값은, 특별히 설명하지 않는 한, 온도 23℃ 및 기압 101325Pa(1기압)의 조건하에서의 값이다.
- [0066] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 설명하지 않는 한, 젤 침투 크로마

토그래피(GPC 측정)에 따라, 폴리스타이렌 환산값으로서 나타난다. 이 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 예를 들면 HLC-8220(도소(주)제)을 이용하고, 칼럼으로서 가드 칼럼 HZ-L, TSKgel Super HZM-M, TSKgel Super HZ4000, TSKgel Super HZ3000 및 TSKgel Super HZ2000(도소(주)제)을 이용함으로써 구할 수 있다. 또, 특별히 설명하지 않는 한, 용리액으로서 THF(테트라하이드로퓨란)를 이용하여 측정된 것으로 한다. 또, 특별히 설명하지 않는 한, GPC 측정에 있어서의 검출에는, UV선(자외선)의 파장 254nm 검출기를 사용한 것으로 한다.

[0067] 본 명세서에 있어서, 적층체를 구성하는 각층의 위치 관계에 대하여, "상" 또는 "하"라고 기재했을 때에는, 주목하고 있는 복수의 층 중 기준이 되는 층의 상측 또는 하측에 다른 층이 있으면 된다. 즉, 기준이 되는 층과 상기 다른 층의 사이에, 추가로 제3의 층이나 요소가 개재하고 있어도 되고, 기준이 되는 층과 상기 다른 층은 접하고 있을 필요는 없다. 또, 특별히 설명하지 않는 한, 기재에 대하여 층이 적층되어 가는 방향을 "상"이라고 칭하거나, 또는 감광층이 있는 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 다른 경우도 있을 수 있다.

[0068] [감광성 수지 조성물]

[0069] 본 발명의 감광성 수지 조성물(이하, 간단히, "본 발명의 조성물"이라고도 함)은, 복소환 함유 폴리머의 전구체와, 하기에 설명하는 특성의 열염기 발생체를 포함한다. 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 광라디칼 중합 개시제 및 라디칼 중합성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 이하, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 각 함유 성분에 대하여 상세히 설명한다.

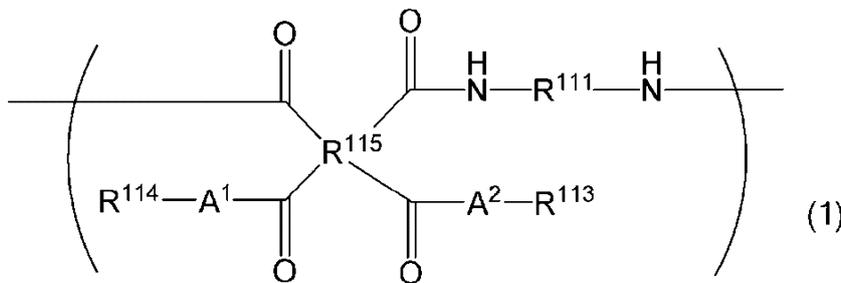
[0070] <복소환 함유 폴리머의 전구체>

[0071] 상기 복소환 함유 폴리머의 전구체로서는, 폴리이미드 전구체 및 폴리벤즈옥사졸 전구체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 전구체가 예시되고, 폴리이미드 전구체가 보다 바람직하다.

[0072] <<폴리이미드 전구체>>

[0073] 폴리이미드 전구체로서는 하기 식 (1)로 나타나는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 보다 막강도가 우수한 조성물이 얻어진다.

[0074] [화학식 4]



[0075] 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.

[0077] A¹ 및 A²는, 각각 독립적으로 산소 원자 또는 NH이며, 산소 원자가 바람직하다.

[0078] <<<R¹¹¹>>>

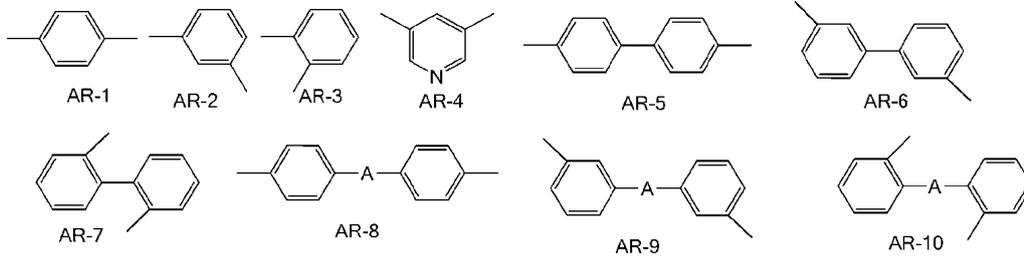
[0079] R¹¹¹은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 직쇄 또는 분기의 지방족기, 환상의 지방족기, 및 방향족기, 복소 방향족기, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 기가 예시되고, 탄소수 2~20의 직쇄의 지방족기, 탄소수 3~20의 분기의 지방족기, 탄소수 3~20의 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 기가 바람직하며, 탄소수 6~20의 방향족기가 보다 바람직하다.

[0080] 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.

[0081] 구체적으로는, 다이아민은, 탄소수 2~20의 직쇄 지방족기, 탄소수 3~20의 분기 또는 환상의 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는 이들의 조합으로 이루어지는 기를 포함하는 것인 것이 바람직하고, 탄소수 6~20의 방향족기를 포함하는 다이아민인 것이 보다 바람직하다. 방향족기의 예로서는, 하기를 들 수 있다.

[0082] [화학식 5]



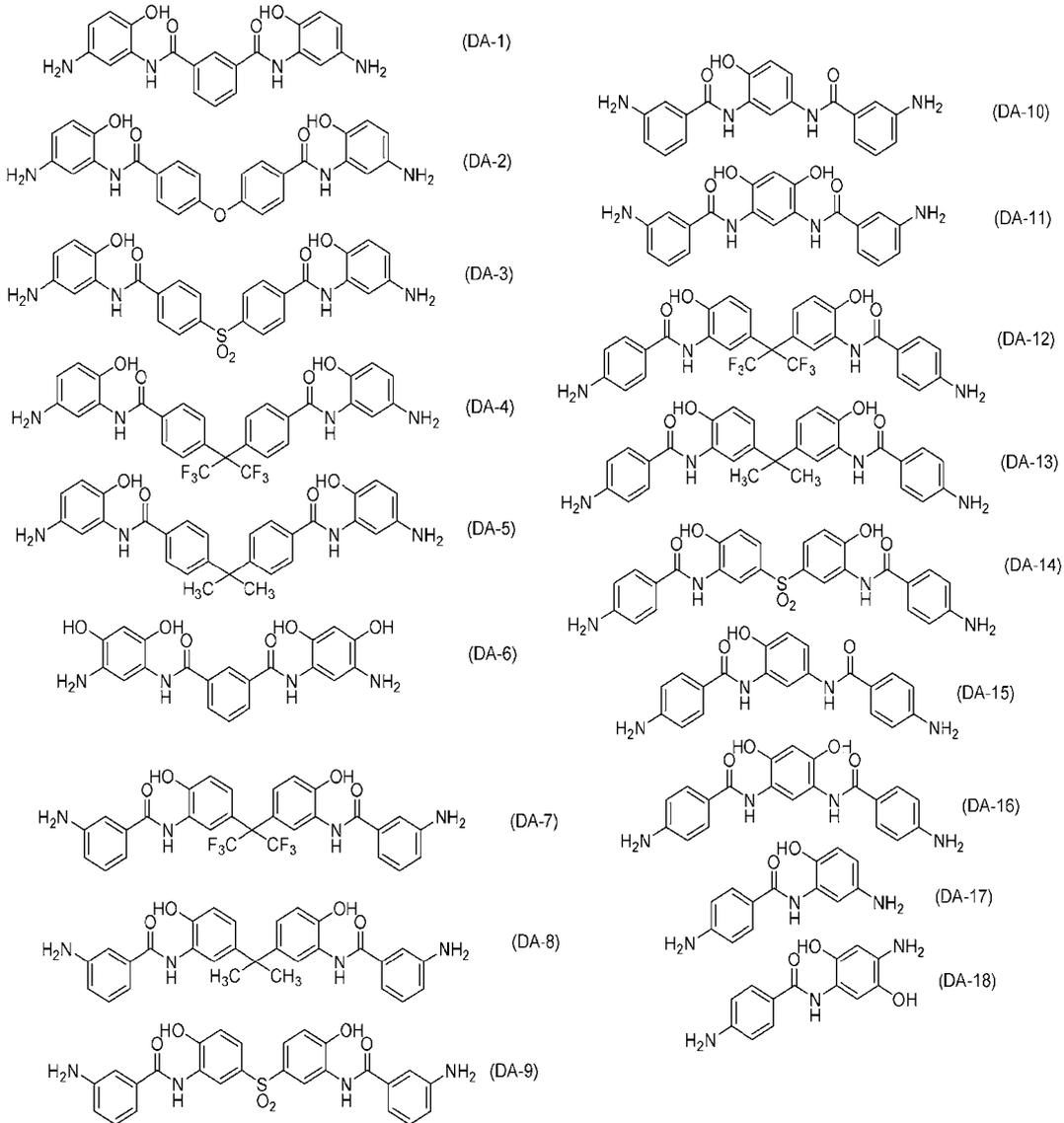
[0083] 식 중, A는, 단결합, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, -S(=O)₂-, -NHCO- 및, 이들의 조합으로부터 선택되는 기인 것이 바람직하고, 단결합, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~3의 알킬렌기, -O-, -C(=O)-, -S-와 -SO₂-로부터 선택되는 기인 것이 보다 바람직하며, -CH₂-, -O-, -S-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-와, -C(CH₃)₂-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2가의 기인 것이 더 바람직하다.

[0085] 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; 메타 및 파라페닐렌다이아민, 다이아미노톨루엔, 4,4'- 및 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'- 및 3,3'-다이아미노벤조페논, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐(4,4'-다이아미노-2,2'-다이메틸바이페닐), 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-(3',5'-다이아미노벤조일옥시)에틸메타크릴레이트, 2,4- 및 2,5-다이아미노큐멘, 2,5-다이메틸-파라페닐렌다이아민, 아세토구아나민, 2,3,5,6-테트라메틸-파라페닐렌다이아민, 2,4,6-트라이메틸-메타페닐렌다이아민, 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, 파라비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)바이페

닐, 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.

[0086] 또, 하기에 나타내는 다이아민 (DA-1)~(DA-18)도 바람직하다.

[0087] [화학식 6]

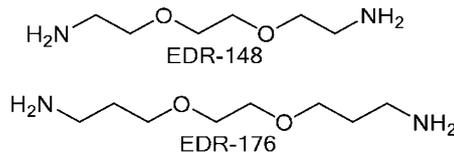
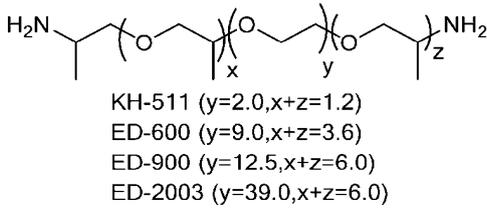


[0088]

[0089] 또, 적어도 2개 이상의 알킬렌글라이콜 단위를 주쇄에 갖는 다이아민도 바람직한 예로서 들 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌글라이콜쇄, 프로필렌글라이콜쇄 중 어느 일방 또는 양방을 1분자 중에 합하여 2개 이상 포함하는 다이아민, 보다 바람직하게는 방향환을 포함하지 않는 다이아민이다. 구체예로서는, 제파민(등록 상표) KH-511, 제파민(등록 상표) ED-600, 제파민(등록 상표) ED-900, 제파민(등록 상표) ED-2003, 제파민(등록 상표) EDR-148, 제파민(등록 상표) EDR-176, D-200, D-400, D-2000, D-4000(이상 상품명, HUNTSMAN사제), 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.

[0090] 제파민(등록 상표) KH-511, 제파민(등록 상표) ED-600, 제파민(등록 상표) ED-900, 제파민(등록 상표) ED-2003, 제파민(등록 상표) EDR-148, 제파민(등록 상표) EDR-176의 구조를 이하에 나타낸다.

[0091] [화학식 7]



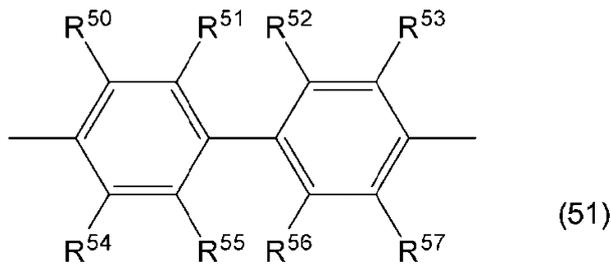
[0092]

[0093] 상기에 있어서, x, y, z는 평균값이다.

[0094] R¹¹¹은, 얻어지는 경화막의 유연성의 관점에서, -Ar⁰-L⁰-Ar⁰-으로 나타나는 것이 바람직하다. 단, Ar⁰은, 각각 독립적으로 방향족 탄화 수소기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 특히 바람직함)이며, 페닐렌기가 바람직하다. L⁰은, 단결합, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 지방족 탄화 수소기, -O-, -C(=O)-, -S-, -S(=O)₂-, -NHCO- 및, 이들의 조합으로부터 선택되는 기를 나타낸다. 바람직한 범위는, 상술한 A와 동일한 의미이다.

[0095] R¹¹¹은, i선 투과율의 관점에서 하기 식 (51) 또는 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 바람직하다. 특히, i선 투과율, 입수 용이성의 관점에서 식 (61)로 나타나는 2가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0096] [화학식 8]

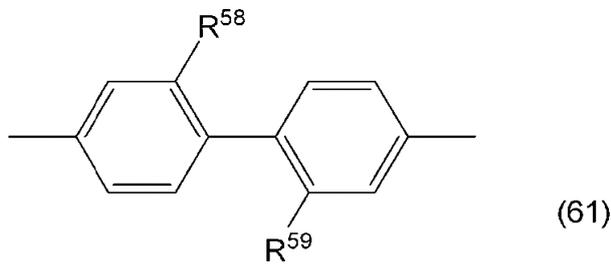


[0097]

[0098] R⁵⁰~R⁵⁷은, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이며, R⁵⁰~R⁵⁷ 중 적어도 하나는 불소 원자, 메틸기, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기이다.

[0099] R⁵⁰~R⁵⁷의 1가의 유기기로서, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 무치환의 알킬기, 탄소수 1~10(바람직하게는 탄소수 1~6)의 불화 알킬기 등을 들 수 있다.

[0100] [화학식 9]



[0101]

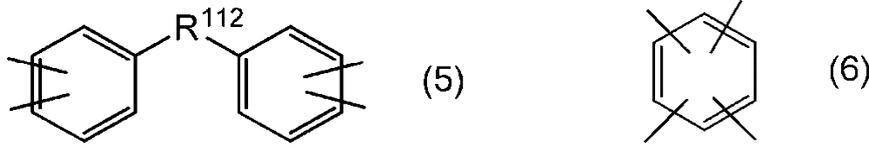
[0102] R⁵⁸ 및 R⁵⁹는, 각각 독립적으로 불소 원자, 플루오로메틸기, 다이플루오로메틸기, 또는 트라이플루오로메틸기이다.

[0103] 식 (51) 또는 (61)의 구조를 부여하는 다이아민 화합물로서는, 다이메틸-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2'-비스(플루오로)-4,4'-다이아미노바이페닐, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐 등을 들 수 있다. 이들의 1종을 이용하거나, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0104] <<<R¹¹⁵>>>

[0105] 식 (1)에 있어서의 R¹¹⁵는, 4개의 유기기를 나타낸다. 4개의 유기기로서는, 방향환을 포함하는 기인 것이 바람직하고, 하기 식 (5) 또는 식 (6)으로 나타나는 기가 보다 바람직하다.

[0106] [화학식 10]

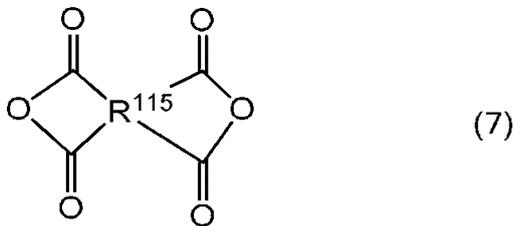


[0107]

[0108] R¹¹²는, A와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0109] 식 (1)에 있어서의 R¹¹⁵가 나타내는 4개의 유기기는, 구체적으로는 테트라카복실산 이무수물로부터 산 이무수물기를 제거한 후에 잔존하는 테트라카복실산 잔기 등을 들 수 있다. 테트라카복실산 이무수물은, 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 이용해도 된다. 테트라카복실산 이무수물은, 하기 식 (7)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0110] [화학식 11]



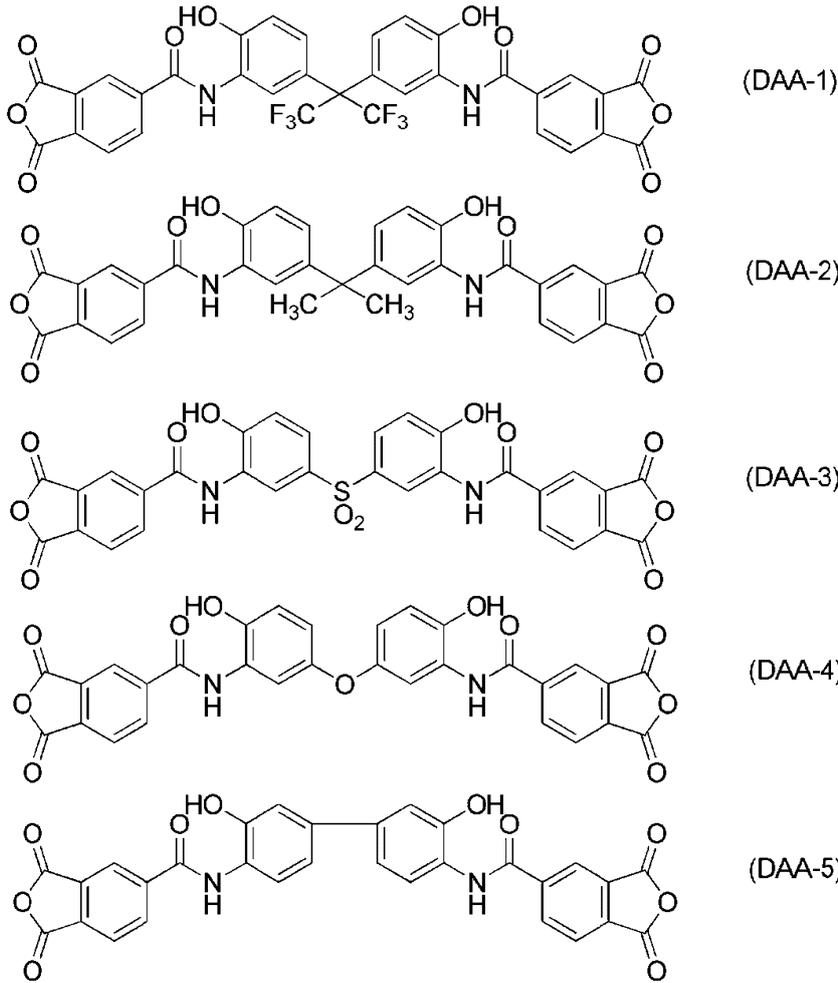
[0111]

[0112] R¹¹⁵는, 4개의 유기기를 나타낸다. R¹¹⁵는 식 (1)의 R¹¹⁵와 동일한 의미이다.

[0113] 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는, 피로멜리트산, 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설파이드테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐설포테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 3,3',4,4'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐메테인테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물, 4,4'-옥시다이프탈산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,7-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(2,3-다이카복시페닐)프로페인 이무수물, 2,2-비스(3,4-다이카복시페닐)헥사플루오로프로페인 이무수물, 1,3-다이페닐헥사플루오로프로페인-3,3,4,4-테트라카복실산 이무수물, 1,4,5,6-나프탈렌테트라카복실산 이무수물, 2,2',3,3'-다이페닐테트라카복실산 이무수물, 3,4,9,10-페틸렌테트라카복실산 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 유도체 및 탄소수 1~6의 알콕시 유도체로부터 선택되는 적어도 1종이 예시된다.

[0114] 또, 하기에 나타내는 테트라카복실산 이무수물 (DAA-1)~(DAA-5)도 바람직한 예로서 들 수 있다.

[0115] [화학식 12]



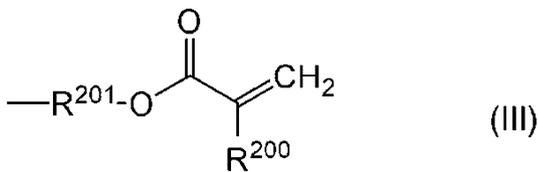
[0116]

[0117] <<<R¹¹³ 및 R¹¹⁴>>>

[0118] 식 (1)에 있어서의 R¹¹³ 및 R¹¹⁴는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R¹¹³ 및 R¹¹⁴ 중 적어도 일방이 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 바람직하고, 양방이 라디칼 중합성기를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 라디칼 중합성기로서는, 라디칼의 작용에 의하여, 가교 반응하는 것이 가능한 기이며, 바람직한 예로서 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다.

[0119] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기로서는, 바이닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기, 하기 식 (III)으로 나타나는 기 등을 들 수 있다.

[0120] [화학식 13]



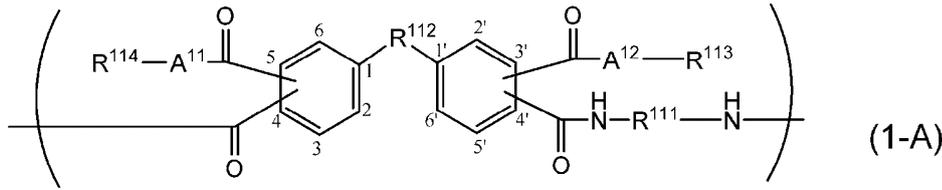
[0121]

[0122] 식 (III)에 있어서, R²⁰⁰은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 메틸기가 보다 바람직하다.

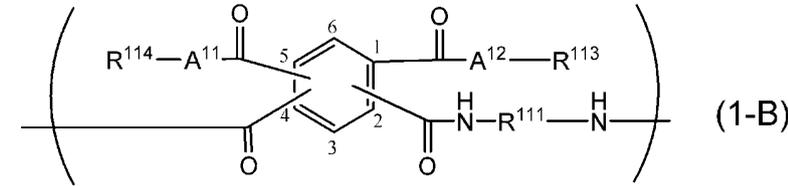
[0123] 식 (III)에 있어서, R²⁰¹은, 탄소수 2~12의 알킬렌기, -CH₂CH(OH)CH₂- 또는 탄소수 4~30의 (폴리)옥시알킬렌기 (알킬렌기로서는 탄소수 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직함; 반복수는 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직함)를 나타낸다. 또한, (폴리)옥시알킬렌기란, 옥시알킬렌기 또는 폴리옥시알킬렌기를 의미한다.

- [0124] 적합한 R^{201} 의 예는, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 1,2-뷰테인다이일기, 1,3-뷰테인다이일기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기, 도데카메틸렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 를 들 수 있고, 에틸렌기, 프로필렌기, 트라이메틸렌기, $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 가 보다 바람직하다.
- [0125] 특히 바람직하게는, R^{200} 이 메틸기이며, R^{201} 이 에틸렌기이다.
- [0126] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체의 바람직한 실시형태로서, R^{113} 또는 R^{114} 의 1가의 유기기로서, 1, 2 또는 3개의, 바람직하게는 1개의 산기를 갖는, 지방족기, 방향족기 및 아릴알킬기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 산기를 갖는 탄소수 6~20의 방향족기, 산기를 갖는 탄소수 7~25의 아릴알킬기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 산기를 갖는 페닐기 및 산기를 갖는 벤질기를 들 수 있다. 산기는, 수산기가 바람직하다. 즉, R^{113} 또는 R^{114} 는 수산기를 갖는 기인 것이 바람직하다.
- [0127] R^{113} 또는 R^{114} 가 나타내는 1가의 유기기로서는, 현상액의 용해도를 향상시키는 치환기가 바람직하게 이용된다.
- [0128] R^{113} 또는 R^{114} 가, 수소 원자, 2-하이드록시벤질, 3-하이드록시벤질 및 4-하이드록시벤질인 것이, 수성 현상액에 대한 용해성의 점에서는, 보다 바람직하다.
- [0129] 유기 용제로의 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.
- [0130] 알킬기의 탄소수는 1~30이 바람직하다(환상의 경우는 3 이상). 알킬기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 된다. 직쇄 또는 분기의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 옥타데실기, 아이소프로필기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, t-뷰틸기, 1-에틸펜틸기, 및 2-에틸헥실기를 들 수 있다. 환상의 알킬기는, 단환의 환상의 알킬기여도 되고, 다환의 환상의 알킬기여도 된다. 단환의 환상의 알킬기로서는, 예를 들면 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 및 사이클로옥틸기를 들 수 있다. 다환의 환상의 알킬기로서는, 예를 들면 아다만틸기, 노보닐기, 보닐기, 캄펜일기, 테카하이드로나프틸기, 트라이사이클로데칸일기, 테트라사이클로데칸일기, 캄포로일기, 다이사이클로헥실기 및 피넨일기를 들 수 있다. 또, 방향족기로 치환된 알킬기로서는, 다음으로 설명하는 방향족기로 치환된 직쇄 알킬기가 바람직하다.
- [0131] 방향족기로서는, 구체적으로는, 치환 또는 무치환의 방향족 탄화 수소기(기를 구성하는 환상 구조로서는, 벤젠환, 나프탈렌환, 바이페닐환, 플루오렌환, 펜탈렌환, 인덴환, 아줄렌환, 헵탈렌환, 인다센환, 페릴렌환, 펜타센환, 아세나프텐환, 페난트렌환, 안트라센환, 나프타센환, 크리센환, 트라이페닐렌환 등을 들 수 있음) 혹은 치환 또는 무치환의 방향족 복소환기(기를 구성하는 환상 구조로서는, 플루오렌환, 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 페나진환)이다.
- [0132] 또, 폴리이미드 전구체는, 구성 단위 중에 불소 원자를 갖는 것도 바람직하다. 폴리이미드 전구체 중의 불소 원자 함유량은 10질량% 이상이 바람직하고, 20질량% 이하가 보다 바람직하다. 상한은 특별히 없지만 50질량% 이하가 실제적이다.
- [0133] 또, 기관과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 실록세인 구조를 갖는 지방족기를 식 (1)로 나타나는 구성 단위에 공중합해도 된다. 구체적으로는, 다이아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸다이실록세인, 비스(파라아미노페닐)옥타메틸펜타실록세인 등을 들 수 있다.
- [0134] 식 (1)로 나타나는 구성 단위는, 식 (1-A) 또는 (1-B)로 나타나는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0135] [화학식 14]



[0136]



[0137] A^{11} 및 A^{12} 는, 산소 원자 또는 NH를 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, 라디칼 중합 성기를 포함하는 기인 것이 바람직하며, 라디칼 중합성기인 것이 보다 바람직하다.

[0138] A^{11} , A^{12} , R^{111} , R^{113} 및 R^{114} 는, 각각 독립적으로 바람직한 범위가, 식 (1)에 있어서의 A^1 , A^2 , R^{111} , R^{113} 및 R^{114} 의 바람직한 범위와 동일한 의미이다.

[0139] R^{112} 의 바람직한 범위는, 식 (5)에 있어서의 R^{112} 와 동일한 의미이며, 그중에서도 산소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0140] 식 중의 카보닐기의 벤젠환으로의 결합 위치는, 식 (1-A)에 있어서, 4, 5, 3', 4'인 것이 바람직하다. 식 (1-B)에 있어서는, 1, 2, 4, 5인 것이 바람직하다.

[0141] 폴리이미드 전구체에 있어서, 식 (1)로 나타나는 구성 단위는 1종이어도 되지만, 2종 이상이어도 된다. 또, 식 (1)로 나타나는 구성 단위의 구조 이성체를 포함하고 있어도 된다. 또, 폴리이미드 전구체는, 상기의 식 (1)의 구성 단위 외에, 다른 종류의 구성 단위도 포함해도 된다.

[0142] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체의 일 실시형태로서, 전체 구성 단위의 50몰% 이상, 나아가서는 70몰% 이상, 특히는 90몰% 이상이 식 (1)로 나타나는 구성 단위인 폴리이미드 전구체가 예시된다. 상한으로서는 100몰% 이하가 실제적이다.

[0143] 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 2000~500000이며, 보다 바람직하게는 5000~100000이고, 더 바람직하게는 10000~50000이다. 또, 수평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 800~250000이며, 보다 바람직하게는, 2000~50000이고, 더 바람직하게는, 4000~25000이다.

[0144] 폴리이미드 전구체의 분자량의 분산도는, 1.5~3.5가 바람직하고, 2~3이 보다 바람직하다.

[0145] 폴리이미드 전구체는, 다이카복실산 또는 다이카복실산 유도체와 다이아민을 반응시켜 얻어진다. 바람직하게는, 다이카복실산 또는 다이카복실산 유도체를, 할로젠화제를 이용하여 할로젠화시킨 후, 다이아민과 반응시켜 얻어진다.

[0146] 폴리이미드 전구체의 제조 방법에서는, 반응 시에, 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

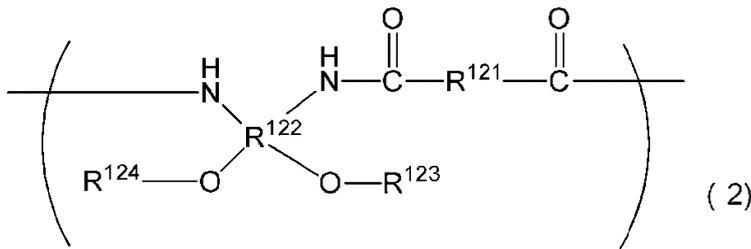
[0147] 유기 용제로서는, 원료에 따라 적절히 정할 수 있지만, 피리딘, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터(다이글라임), N-메틸피롤리돈 및 N-에틸피롤리돈이 예시된다.

[0148] 폴리이미드 전구체의 제조 시에, 고체를 석출하는 공정을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 반응액 중의 폴리이미드 전구체를, 물 속에 침전시켜, 테트라하이드로퓨란 등의 폴리이미드 전구체가 가용인 용제에 용해시킴으로써, 고체 석출할 수 있다.

[0149] <<폴리벤즈옥사졸 전구체>>

[0150] 폴리벤즈옥사졸 전구체는, 하기 식 (2)로 나타나는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0151] [화학식 15]



[0152]

[0153] R¹²¹은, 2가의 유기기를 나타내고, R¹²²는, 4가의 유기기를 나타내며, R¹²³ 및 R¹²⁴는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0154] R¹²¹은, 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기로서는, 지방족기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~6이 특히 바람직함) 및 방향족기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하며, 6~12가 특히 바람직함) 중 적어도 일방을 포함하는 기가 바람직하다. R¹²¹을 구성하는 방향족기로서는, 상기 식 (1)의 R¹¹¹의 예를 들 수 있다. 상기 지방족기로서는, 직쇄의 지방족기가 바람직하다. R¹²¹은, 4,4'-옥시다이벤조일 클로라이드에서 유래하는 것이 바람직하다.

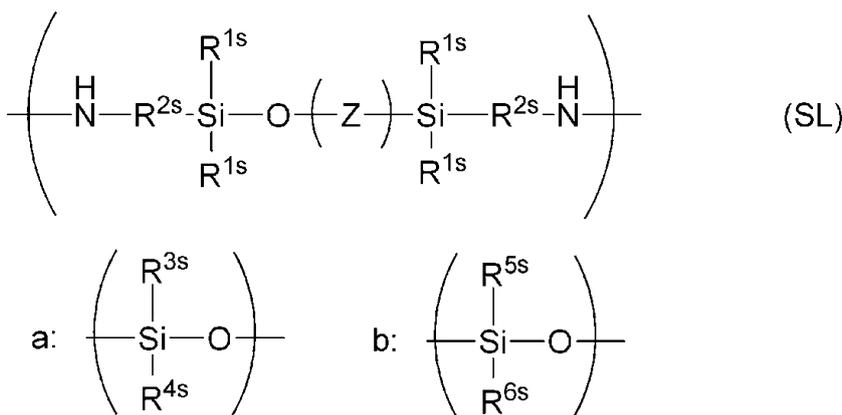
[0155] 식 (2)에 있어서, R¹²²는, 4가의 유기기를 나타낸다. 4가의 유기기로서는, 상기 식 (1)에 있어서의 R¹¹⁵와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다. R¹²²는, 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인에서 유래하는 것이 바람직하다.

[0156] R¹²³ 및 R¹²⁴는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, 상기 식 (1)에 있어서의 R¹¹³ 및 R¹¹⁴와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0157] 폴리벤즈옥사졸 전구체는 상기의 식 (2)의 구성 단위 외에, 다른 종류의 구성 단위도 포함해도 된다.

[0158] 폐환에 따른 경화막의 휨의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 전구체는, 하기 식 (SL)로 나타나는 다이아민 잔기를 다른 종류의 구성 단위로서 포함하는 것이 바람직하다.

[0159] [화학식 16]

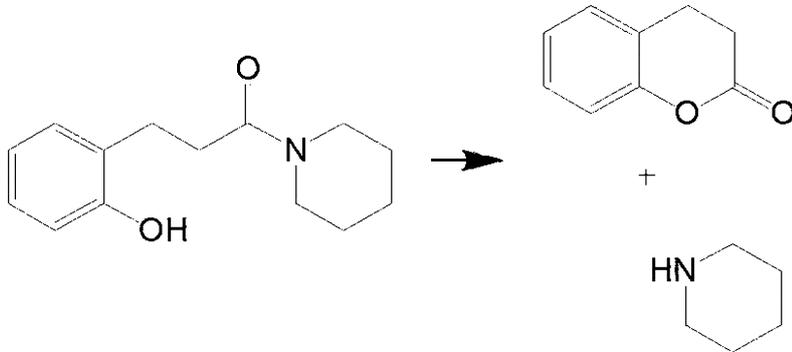


[0160]

[0161] Z는, a 구조와 b 구조를 갖고, R^{1s}는 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 탄화 수소기(바람직하게는 탄소수 1~6, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3)이며, R^{2s}는 탄소수 1~10의 탄화 수소기(바람직하게는 탄소수 1~6, 보다 바람직하게는 탄소수 1~3)이고, R^{3s}, R^{4s}, R^{5s}, R^{6s} 중 적어도 하나는 방향족기(바람직하게는 탄소수 6~22, 보다 바람직하게는 탄소수 6~18, 특히 바람직하게는 탄소수 6~10)이며, 나머지는 수소 원자 또는 탄소수 1~30(바람직하게는 탄소수 1~18, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~6)의 유기기이고, 각각 동일해도 되며 달라도 된다. a 구조 및 b 구조의 중합은, 블록 중합이어도 되고 랜덤 중합이어도 된다. Z 부분에 있어서, 바람직하

반응이 신속하게 진행된다. 그 결과, 식 중의 아마이드 구조(-C(=O)-N=) 부위의 카보닐기와 질소 원자가 신속하게 해리되어, 아민(바람직하게는, 제2급 아민)이 효율적으로 발생한다. 따라서, 가열 후는, 이 특성의 열염기 발생체로부터 발생하는 염기에 의하여, 복소환 함유 폴리머의 전구체의 환화가 효과적으로 진행되기 때문에, 얻어지는 경화막은 파단 신장이 우수하다.

[0175] [화학식 18]



- [0176]
- [0177] 상술한 특허문헌 1의 염기 발생체(후술하는 비교예를 위한 염기 발생체)도, 아마이드 구조와 수산기가 2가의 탄화 수소기로 연결된 구조를 갖는다. 그러나, 특허문헌 1의 염기 발생체에서는, 상기 2가의 탄화 수소기가, 에틸렌성 이중 결합 및 페닐렌기로 구성되어 있고, 구조적인 강직성이 높아, 분자 내의 회전 자유도가 낮다고 생각된다. 그 결과, 특허문헌 1의 염기 발생체에서는, 상기 분자 내 환화 반응이 진행되기 어렵기 때문에, 염기의 발생 효율이 높아지지 않았다고 생각된다.
- [0178] 한편, 본 발명의 조성물에 있어서의 열염기 발생체에서는, 아마이드 구조와 수산기를 연결하는 2가의 탄화 수소기가, 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 갖는다. 이 결과, 열염기 발생체의 입체적인 회전 자유도가 높아, 상기 분자 내 환화 반응이 신속하게 진행되기 때문에, 염기의 발생 효율이 높은 것이라고 생각된다.
- [0179] 본 발명에 있어서, 식 (N1)에 있어서의 L 중의 탄소수(연결쇄 중의 탄소 원자 이외의 탄소 원자도 포함함)는, 3~24인 것이 바람직하다. 상한은, 12 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 이하인 것이 더 바람직하며, 8 이하인 것이 특히 바람직하다. 하한은, 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 분자 내 환화 반응을 신속하게 진행시키는 관점에서, L의 연결쇄 길이의 상한은, 12 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하며, 6 이하인 것이 더 바람직하고, 5 이하인 것이 특히 바람직하다. 특히, L의 연결쇄 길이는, 4 또는 5인 것이 바람직하고, 4인 것이 가장 바람직하다.
- [0180] 식 (N1)에 있어서의 L은, 지방족 탄화 수소기여도 되고(제1 실시형태), 또 연결쇄 상에 아릴렌기를 갖고 있어도 된다(제2 실시형태). 이하, L의 각 실시형태에 대하여 설명한다.
- [0181] 식 (N1)에 있어서의 L의 제1 실시형태는, 탄소수 3 이상의 지방족 탄화 수소기이다. 지방족 탄화 수소기는, 하기에 나타내는 치환기 T를 갖고 있어도 되고, 연결쇄의 경로 상에 탄소 원자 이외의 원자(특히 산소 원자)를 갖고 있어도 된다. 지방족 탄화 수소기의 탄소수는, 상기 분자 내 환화 반응을 신속하게 진행시키는 관점에서, 3~12인 것이 바람직하고, 3~6인 것이 보다 바람직하며, 4 또는 5인 것이 더 바람직하다. 지방족 탄화 수소기는, 구체적으로는, 직쇄 또는 분기의 쇄상 알킬렌기, 환상 알킬렌기, 쇄상 알킬렌기와 환상 알킬렌기의 조합에 관한 기, 산소 원자를 쇄 중에 갖고 있는 알킬렌기, 직쇄 또는 분기의 쇄상의 알켄일렌기, 환상의 알켄일렌기 등이다.
- [0182] 직쇄 또는 분기의 쇄상 알킬렌기의 탄소수는, 3~12인 것이 바람직하고, 3~6인 것이 보다 바람직하며, 4 또는 5인 것이 더 바람직하다. 직쇄 또는 분기의 쇄상 알킬렌기는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로페인다이일기, 뷰테인다이일기, 펜테인다이일기, 헥세인다이일기, 헵테인다이일기, 옥테인다이일기, 노넨다이일기, 데케인다이일기, 운데케인다이일기, 도데케인다이일기 등이다.
- [0183] 환상 알킬렌기의 탄소수는, 4~12인 것이 바람직하고, 5~10인 것이 보다 바람직하며, 6~8인 것이 더 바람직하다. 환상 알킬렌기는, 예를 들면 사이클로펜테인다이일기, 사이클로헥세인다이일기, 사이클로헵테인다이일기, 사이클로옥테인다이일기 등이다.
- [0184] 쇄상 알킬렌기와 환상 알킬렌기의 조합에 관한 기의 탄소수는, 4~24인 것이 바람직하고, 5~12인 것이 보다 바람직하며, 6~10인 것이 더 바람직하다. 쇄상 알킬렌기와 환상 알킬렌기의 조합에 관한 기는, 예를 들면 메틸렌사

이클로헥세인다이일기, 에틸렌사이클로헥세인다이일기, 프로필렌사이클로헥세인다이일기, 메틸렌사이클로헥세인다이일메틸렌기, 에틸렌사이클로헥세인다이일에틸렌기 등이다.

[0185] 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬렌기는, 직쇄상, 분기상 및 환상 중 어느 것이어도 된다. 이와 같은 알킬렌기의 탄소수는, 2~12인 것이 바람직하고, 3~8인 것이 보다 바람직하며, 4~6인 것이 더 바람직하다. 이와 같은 알킬렌기는, 예를 들면 메틸렌옥시메틸렌기, 에틸렌옥시에틸렌기, 프로필렌옥시프로필렌기, 뷰틸렌옥시뷰틸렌기 등이다.

[0186] 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기의 탄소수는, 3~12인 것이 바람직하고, 3~8인 것이 보다 바람직하며, 4~6인 것이 더 바람직하다. 이와 같은 알켄일렌기 중의 C=C 결합의 수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~6인 것이 보다 바람직하며, 1~3인 것이 더 바람직하다. 특히, L의 연결쇄의 경로 상에 있어서는, C=C 결합의 수는 1인 것이 바람직하다. 이와 같은 알켄일렌기는, 예를 들면 프로펜일렌기, 아이소프로펜일렌기, 뷰텐일렌기, 아이소뷰텐일렌기 등이다.

[0187] 환상의 알켄일렌기의 탄소수는, 4~12인 것이 바람직하고, 5~10인 것이 보다 바람직하며, 6~8인 것이 더 바람직하다. 환상의 알켄일렌기의 C=C 결합의 수는, 1~6인 것이 바람직하고, 1~4인 것이 보다 바람직하며, 1~2인 것이 더 바람직하다. 특히, L의 연결쇄의 경로 상에 있어서는, C=C 결합의 수는 1인 것이 바람직하다. 환상의 알켄일렌기는, 예를 들면 사이클로프로펜다이일기, 사이클로뷰텐다이일기, 사이클로헥센다이일기 등이다.

[0188] (치환기 T)

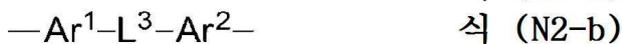
[0189] 치환기 T로서는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 탄화 수소기, 복소환기, $-ORt^1$, $-CORt^1$, $-COORt^1$, $-OCORt^1$, $-NRt^1Rt^2$, $-NHCORt^1$, $-CONRt^1Rt^2$, $-NHCONRt^1Rt^2$, $-NHCOORt^1$, $-SRt^1$, $-SO_2Rt^1$, $-SO_2ORt^1$, $-NHSO_2Rt^1$ 또는 $-SO_2NRt^1Rt^2$ 를 들 수 있다. Rt^1 및 Rt^2 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄화 수소기 또는 복소환기를 나타낸다. Rt^1 과 Rt^2 가 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0190] 치환기 T에 대하여, 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자를 들 수 있다. 탄화 수소기로서는, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기를 들 수 있다. 알킬기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~8이 더 바람직하다. 알킬기는, 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 되고, 직쇄 또는 분기가 바람직하며, 분기가 보다 바람직하다. 알켄일기의 탄소수는, 2~30이 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~8이 특히 바람직하다. 알켄일기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 되고, 직쇄 또는 분기가 바람직하다. 알카인일기의 탄소수는, 2~30이 바람직하고, 2~25가 보다 바람직하다. 알카인일기는 직쇄, 분기, 환상 중 어느 것이어도 되고, 직쇄 또는 분기가 바람직하다. 아릴기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다. 복소환기는, 단환이어도 되고, 축합환이어도 된다. 복소환기는, 단환 또는 축합수가 2~4인 축합환이 바람직하다. 복소환기의 환을 구성하는 헤테로 원자의 수는 1~3이 바람직하다. 복소환기의 환을 구성하는 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하다. 복소환기의 환을 구성하는 탄소 원자의 수는 3~30이 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 보다 바람직하다.

[0191] 탄화 수소기 및 복소환기는, 치환기를 더 갖고 있어도 되고, 무치환이어도 된다. 치환기로서는, 상술한 치환기 T에서 설명한 치환기를 들 수 있다.

[0192] 또, 식 (N1)에 있어서의 L의 제2 실시형태는, 탄소수 3 이상이며 또한 상기 연결쇄 상에 아릴렌기를 갖는 탄화 수소기이다. 특히, L은, 하기 식 (N2-a) 또는 하기 식 (N2-b)로 나타나는 탄화 수소기에 의하여 구성되는 것이 바람직하다.

[0193] [화학식 19]



[0194]

[0195] 식 (N2-a)에 있어서, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 탄화 수소기를 나타내고, L^1 및 L^2 중 적어도 일방은 상기 연결쇄의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하며, Ar은 아릴렌기를 나타낸다. 또, Ar 중 L^1 과 L^2 를 연결하는 연결쇄의 길이는 2 또는 3인 것이 바람직하다. 즉, Ar이 페닐렌기인 경우에는, L^1 및 L^2 는 서로 오쏘위

또는 메타위의 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. L^1 , L^2 및 Ar은, 각각 독립적으로 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0196] 식 (N2-b)에 있어서, L^3 은, Ar^1 과 Ar^2 를 연결하는 연결체의 경로 상에 포화 탄화 수소기를 포함하는 탄화 수소기를 나타내고, Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로 아릴렌기를 나타낸다. 또, Ar^1 중 인접하는 산소 원자와 L^3 을 연결하는 연결체의 길이는 2 또는 3인 것이 바람직하다. 즉, Ar^1 이 페닐렌기인 경우에는, 인접하는 산소 원자 및 L^3 은 서로 오쏘위 또는 메타위의 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 또한, Ar^2 중 인접하는 탄소 원자와 L^3 을 연결하는 연결체의 길이는 2 또는 3인 것이 바람직하다. 즉, Ar^2 가 페닐렌기인 경우에는, 인접하는 탄소 원자 및 L^3 은 서로 오쏘위 또는 메타위의 위치에 결합하고 있는 것이 바람직하다. L^3 , Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0197] 탄화 수소기 L^1 , L^2 및 L^3 은, 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 직쇄 또는 분기의 쇄상 알킬렌기인 것이 바람직하다. 여기에서, 탄소수는, 1~6인 것이 보다 바람직하고, 1~4인 것이 더 바람직하며, 1 또는 2인 것이 특히 바람직하다. 이와 같은 쇄상 알킬렌기는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 뷰틸렌기, 펜테인다이일기, 헥세인다이일기 등이다.

[0198] 아릴렌기 Ar, Ar^1 및 Ar^2 의 탄소수는, 5~22인 것이 바람직하고, 6~18인 것이 보다 바람직하며, 6~10인 것이 더 바람직하다. 아릴렌기는, 예를 들면 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라센다이일기, 페난트렌다이일기 등이며, 페닐렌기 또는 나프틸렌기인 것이 보다 바람직하다.

[0199] 식 (N2-a) 또는 식 (N2-b)로 나타나는 탄화 수소기는, 예를 들면 탄소수 7~23의 아릴렌알킬렌기이며, 탄소수는, 7~19인 것이 보다 바람직하고, 7~11인 것이 더 바람직하다. 이와 같은 아릴렌알킬렌기는, 보다 구체적으로는, 페닐렌메틸렌기, 페닐렌에틸렌기, 나프틸렌메틸렌기, 나프틸렌에틸렌기, 페닐렌-n-뷰테인다이일기, 페닐렌아이스뷰테인다이일기, 오쏘-자일렌다이일기, 메타-자일렌다이일기, 오쏘-에틸렌페닐렌에틸렌기, 오쏘-메틸렌페닐렌에틸렌기, 메타-메틸렌페닐렌에틸렌기, 페닐렌메틸렌페닐렌기, 페닐렌에틸렌페닐렌기 등이다.

[0200] 한편, 본 발명에 있어서, 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2} 는 각각 독립적으로 1가의 유기기(탄소수 1~24가 바람직하고, 2~18이 보다 바람직하며, 3~12가 더 바람직함)를 나타내고, 탄화 수소기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직함)인 것이 바람직하며, 구체적으로는, 지방족 탄화 수소기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~10이 더 바람직함) 또는 방향족 탄화 수소기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~18이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직함)를 들 수 있고, 지방족 탄화 수소기가 바람직하다. R^{N1} 및 R^{N2} 로서, 지방족 탄화 수소기를 이용하면, 발생하는 염기의 염기성이 높아 바람직하다.

[0201] 이와 같은 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기는, 치환기 T를 갖고 있어도 된다. 특히, 특정의 열염기 발생체의 분자 내 환화 반응이 촉진되는 관점에서, 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기가, 치환기로서 또는 치환기의 일부로서, 극성기(예를 들면, 수산기, 카복실기, 카보닐기, 사이아노기, 할로젠기, 아마이드 결합 및 에스터 결합 등)를 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 극성기는, 수산기, 카복실기, 사이아노기, 나이트로기, 알킬카보닐기, 알킬옥시카보닐기, 아릴카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아미노카보닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 설폰기, 알킬설폰일기, 아릴설폰일기, 알킬옥시설폰일기, 아릴옥시설폰일기, 아미노설폰일기 및 할로젠기 중 적어도 1종인 것이 바람직하고, 이 중 산소 원자를 포함하는 치환기인 것이 보다 바람직하며, 수산기 및 카복실기 중 적어도 1종인 것이 더 바람직하다. 또, 상기와 같은 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기는, 지방족 탄화 수소쇄 중이나 방향환 중에, 산소 원자를 갖고 있어도 된다.

[0202] R^{N1} 및 R^{N2} 를 구성하는 지방족 탄화 수소기로서는, 직쇄 또는 분기의 쇄상 알킬기, 환상 알킬기, 쇄상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기, 산소 원자를 쇄 중에 갖는 알킬기를 들 수 있다.

[0203] 직쇄 또는 분기의 쇄상 알킬기의 탄소수는, 1~24인 것이 바람직하고, 2~18인 것이 보다 바람직하며, 3~12인 것이 더 바람직하다. 직쇄 또는 분기의 쇄상 알킬기는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기 등이다.

[0204] 환상 알킬기의 탄소수는, 3~12인 것이 바람직하고, 3~6인 것이 보다 바람직하다. 환상 알킬기는, 예를 들면 사

이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로옥틸기 등이다.

[0205] 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기의 탄소수는, 4~24인 것이 바람직하고, 4~18인 것이 보다 바람직하며, 4~12인 것이 더 바람직하다. 쇠상 알킬기와 환상 알킬기의 조합에 관한 기는, 예를 들면 사이클로헥실메틸기, 사이클로헥실에틸기, 사이클로헥실프로필기, 메틸사이클로헥실메틸기, 에틸사이클로헥실에틸기 등이다.

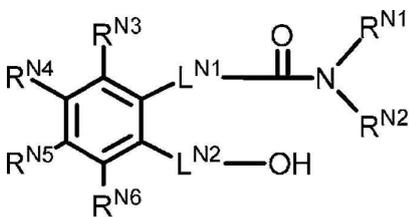
[0206] 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기의 탄소수는, 2~12인 것이 바람직하고, 2~6인 것이 보다 바람직하며, 2~4인 것이 더 바람직하다. 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기는, 직쇄상, 분기상 및 환상 중 어느 것이어도 된다.

[0207] 그중에서도, 발생하는 염기의 염기성을 높이는 관점에서, R^{N1} 및 R^{N2}는 탄소수 5~12의 알킬기가 바람직하다. 단, 장치의 쇠상 알킬기를 감광성 수지 조성물에 이용했을 때, 경화막을 금속(예를 들면 구리)의 층과 적층할 때에 밀착성이 떨어지는 경우가 있어, 이 점을 중시하는 처방에 있어서는, 그것을 억제하여 양호한 금속층과의 밀착성을 유지할 수 있는 점에서, R^{N1} 및 R^{N2}는 환상의 알킬기를 갖는 기나 탄소수 1~8의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0208] R^{N1} 및 R^{N2}는 서로 연결하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. 환상 구조를 형성함에 있어서는, 산소 원자 등을 환상 구조의 주쇄 중에 갖고 있어도 된다. 또, R^{N1} 및 R^{N2}가 형성하는 환상 구조는, 단환이어도 되고, 축합환이어도 되지만, 단환이 바람직하다. 형성되는 환상 구조로서는, 식 (N1) 중의 질소 원자를 함유하는 5원환 또는 6원환이 바람직하고, 예를 들면 피롤환, 이미다졸환, 피라졸환, 피롤린환, 피롤리딘환, 이미다졸리딘환, 피라졸리딘환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환 등을 들 수 있으며, 피롤린환, 피롤리딘환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환을 바람직하게 들 수 있다. 환상 구조는, 발생하는 염기의 염기성을 향상시키는 관점에서, 지방족 환상 구조인 것이 바람직하다. 또한, 환상 구조는, 분자 내 환화 반응이 촉진되는 관점에서, 치환기로서 또는 치환기의 일부로서, 상기한 극성기를 갖는 것이 바람직하다.

[0209] 본 발명에 있어서, 상기 특정의 열염기 발생제는, 식 (N3)으로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0210] [화학식 20]



식 (N3)

[0211] 식 (N3) 중, L^{N1} 및 L^{N2}는, 각각 독립적으로 단결합 또는 탄소수 1~10이며 직쇄 또는 분기의 알킬렌기를 나타내고, L^{N1} 및 L^{N2} 중 적어도 하나는 탄소수 1~10이며 직쇄 또는 분기의 알킬렌기이다. 또, 식 (N3) 중, R^{N1} 및 R^{N2}는, 각각 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2}와 동일한 의미이며, 서로 연결하여 환상 구조를 형성하고 있어도 된다. R^{N3}~R^{N6}은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R^{N3}~R^{N6}에 있어서, 그들의 2개 이상이 결합하여 환상 구조를 형성해도 되고, 헤테로 원자의 결합을 포함해도 된다.

[0213] L^{N1} 및 L^{N2}는, 단결합 또는 탄소수 1~6이며 직쇄 또는 분기의 알킬렌기인 것이 바람직하다. 또, 알킬렌기인 경우에는, 인접하는 탄소 원자를 연결하는 연결쇄의 길이가 2 또는 3인 탄소수 1~4의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다. L^{N1} 및 L^{N2}의 바람직한 양태로서는, 예를 들면 L^{N1}이 연결쇄 길이 2 또는 3의 알킬렌기이며, L^{N2}가 단결합인 양태, L^{N1} 및 L^{N2}의 양방이 각각 독립적으로 연결쇄 길이 1 또는 2의 알킬렌기인 양태, L^{N1}이 단결합이고, L^{N2}가 연결쇄 길이 2 또는 3의 알킬렌기인 양태를 들 수 있다. L^{N1} 및 L^{N2}는, 각각 독립적으로 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0214] R^{N3}~R^{N6}에 있어서, 할로젠 원자는, 불소 원자, 염소 원자 또는 브로민 원자인 것이 바람직하고, 불소 원자 또는 염소 원자인 것이 바람직하다.

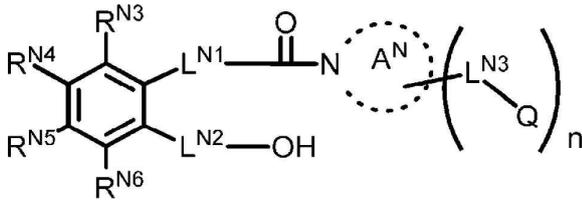
[0215] R^{N3}~R^{N6}에 있어서, 1가의 유기기는, 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬기, 환상 알킬기, 직쇄 또는 분기의 쇠상 알켄일

기, 환상 알켄일기, 산소 원자를 쇠 중에 갖는 알킬기, 및 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 이루어지는 탄화 수소가 바람직하다. 또, 상기 탄화 수소는 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

[0216] $R^{N3} \sim R^{N6}$ 에 있어서, 1가의 유기기는, 탄화 수소기 이외에, 헤테로 원자를 포함하는 결합이나 치환기를 포함해도 된다. 그와 같은 결합으로서, 에터 결합, 싸이오에터 결합, 카보닐 결합, 싸이오카보닐 결합, 에스터 결합, 아마이드 결합 등을 들 수 있다. 또, 그와 같은 치환기로서는, 수산기, 머캅토기, 사이아노기, 실릴기, 실란올기, 알콕시기, 알콕시카보닐기, 나이트로기, 카복실기, 아실기, 아실옥시기, 설피노기, 설포기, 알킬에터기, 아미노기 등을 들 수 있다.

[0217] 본 발명에 있어서, 상기 특정의 열염기 발생제는, 식 (N4)로 나타나는 화합물인 것이 더 바람직하다.

[0218] [화학식 21]



[0219] 식 (N4) 중, L^{N1} , L^{N2} 및 $R^{N3} \sim R^{N6}$ 은, 각각 식 (N3) 중의 L^{N1} , L^{N2} 및 $R^{N3} \sim R^{N6}$ 과 동일한 의미이다. 또, A^N 은, 식 (N4) 중의 질소 원자를 함유하는 환상 구조를 나타내고, L^{N3} 은, 괄호마다 독립적으로 단결합 또는 2가의 유기기를 나타내며, Q는 괄호마다 독립적으로 극성기를 나타낸다. n은, 0~3의 정수를 나타내고, 1 또는 2인 것이 바람직하며, 1인 것이 바람직하다.

[0221] A^N 은, R^{N1} 및 R^{N2} 가 서로 연결하여 환상 구조를 형성한 것이며, 단환이어도 되고, 축합환이어도 되며, 단환인 것이 바람직하다. A^N 은, 단환인 경우에는, 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하고, 바람직한 환상 구조는, 상기에 예시한 바와 같다. A^N 은, $-L^{N3}-Q$ 이외의 치환기 T를 갖고 있어도 된다.

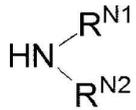
[0222] L^{N3} 에 있어서, 2가의 유기기는, 특별히 제한되지 않지만, 산소 원자를 포함할 수 있는 탄화 수소기인 것이 바람직하다. 또, L^{N3} 은, 직쇄 또는 분기의 쇠상 알킬렌기, 환상 알킬렌기, 산소 원자를 쇠 중에 갖고 있는 알킬렌기, 직쇄 또는 분기의 쇠상의 알켄일렌기, 환상의 알켄일렌기, 및 아릴렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합으로 이루어지는 탄화 수소기인 것이 바람직하다. 각 요소의 상세는, 상기 식 (N1) 중의 L에 대한 설명 및 상기 식 (N2)에 대한 설명과 동일하다. 특히, L^{N3} 은, 치환기 T를 가질 수 있는 탄소수 1~4의 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0223] 극성기 Q는, 복소환 함유 폴리머의 전구체와의 상용성의 관점에서, 수산기, 카복실기, 사이아노기, 나이트로기, 알킬카보닐기, 알킬옥시카보닐기, 아릴카보닐기, 아릴옥시카보닐기, 아미노카보닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 설포기, 알킬설포닐기, 아릴설포닐기, 알킬옥시설포닐기, 아릴옥시설포닐기, 아미노설포닐기 및 할로젠기 중 적어도 1종인 것이 바람직하고, 이 중 산소 원자를 포함하는 치환기인 것이 보다 바람직하며, 수산기 또는 카복실기인 것이 더 바람직하다.

[0224] 본 발명에서는, 특정의 열염기 발생제로부터 염기가 발생할 때에, 발생하는 염기 이외의 분해물이 휘발하여, 막 중에는 실질적으로 남지 않는 구성으로 할 수도 있다. 여기에서의 "실질적으로 남지 않는다"란, 1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이하, 혹은 0.1질량% 이하여도 된다.

[0225] 상기 식 (N1)로 나타나는 특정의 열염기 발생제는, 가열에 의하여 분해되어, 하기 식 (A1)로 나타나는 아민 화합물을 생성한다.

[0226] [화학식 22]



[0227] 식 (A1);

[0228] 식 (A1) 중, R^{N1} 및 R^{N2}는, 각각 식 (N1) 중의 R^{N1} 및 R^{N2}와 동일한 의미이다.

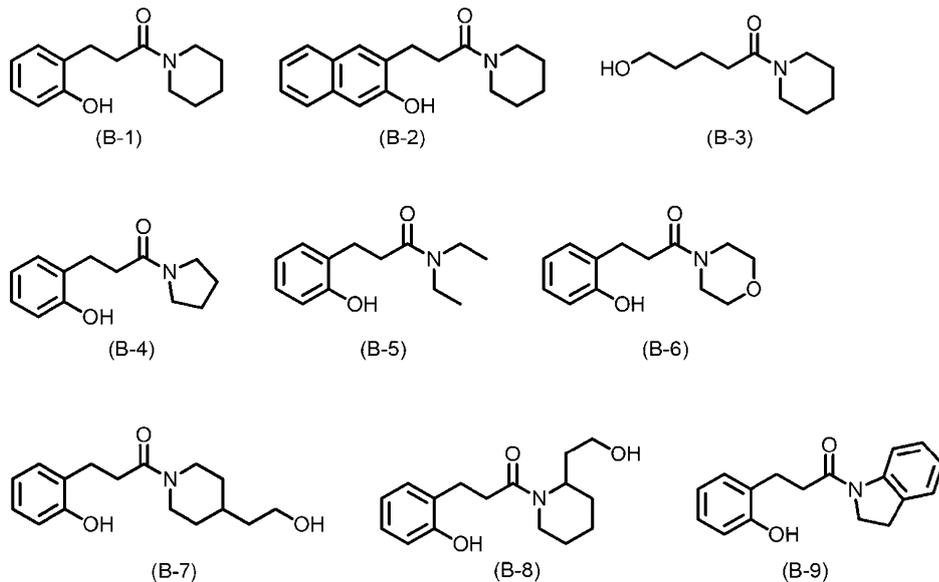
[0229] 특정의 열염기 발생제는, 감광성 수지 조성물 중에 함유시켜, 복소환 함유 폴리머의 전구체와 조합하여 이용되고, 감광성 수지 조성물 중에서 가열에 의하여 분해되어 염기를 발생함으로써, 폴리머 전구체의 환화 반응을 촉진하여, 효과적으로 조성물을 경화시키도록 작용한다. 감광성 수지 조성물은, 나아가서는 라디칼 중합성 화합물 및 광라디칼 중합 개시제와 조합하는 것이 보다 바람직하다. 특정의 열염기 발생제의 분해 온도는 특별히 한정되지 않지만, 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 120℃ 이상인 것이 더 바람직하고, 140℃ 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 상한으로서는, 450℃ 이하인 것이 바람직하고, 350℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 250℃ 이하인 것이 더 바람직하다. 보다 저온에서 분해되는 화합물로 함으로써, 감광성 수지 조성물 중에서 이용할 때에, 보다 저에너지의 소비로 감광성 수지 조성물을 경화시킬수 있어 바람직하다. 한편, 분해 온도를 상기 하한값 이상으로 함으로써, 상온에서의 보존 시에 부주의하게 염기를 발생하여 작용하는 것이 억제되고, 감광성 수지 조성물의 보존 안정성이 높아지는 점에서 바람직하다.

[0230] 본 발명에 관한 특정의 열염기 발생제에 의하면, 감광성 수지 조성물에 포함되는 경우가 있는 감광제(광라디칼 중합 개시제 등)나 라디칼 중합성 화합물 등과 반응하는 등 하여 그 감광성을 저해시켜 버리는 경우가 없어, 경화 후의 감광성을 효과적으로 유지할 수 있고, 그 후의 양호한 노광 현상 특성을 발휘할 수 있기 때문에 특히 바람직하다.

[0231] 상기한 바와 같이 효과적인 분해 온도의 설정을 적합한 범위로 설정하는 관점에서, 특정의 열염기 발생제는, 그 분자량이, 100 이상인 것이 바람직하고, 150 이상인 것이 보다 바람직하며, 200 이상인 것이 보다 바람직하고, 250 이상인 것이 더 바람직하다. 상한으로서는, 1000 이하인 것이 실제적이다.

[0232] 식 (N1)로 나타나는 열염기 발생제로서는, 하기의 예를 들 수 있지만, 본 발명이 이것에 의하여 한정하여 해석되는 것은 아니다.

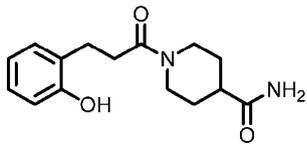
[0233] [화학식 23]



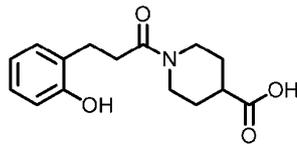
[0234]

[0235]

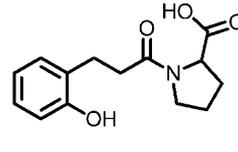
[화학식 24]



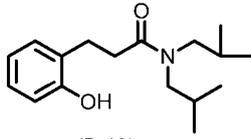
(B-10)



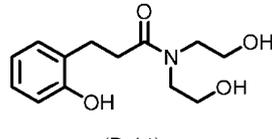
(B-11)



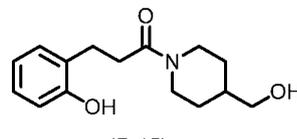
(B-12)



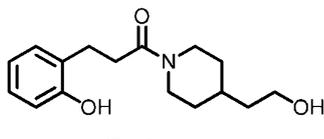
(B-13)



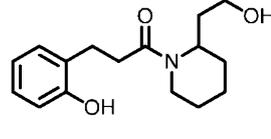
(B-14)



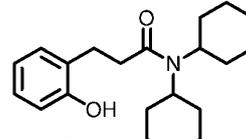
(B-15)



(B-16)



(B-17)

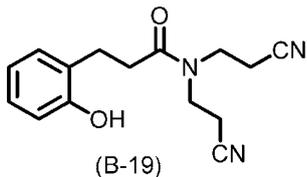


(B-18)

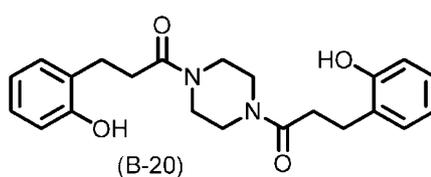
[0236]

[0237]

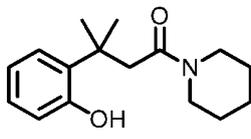
[화학식 25]



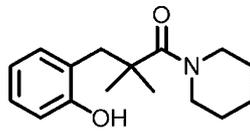
(B-19)



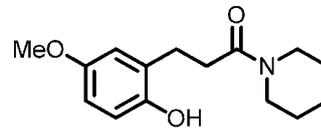
(B-20)



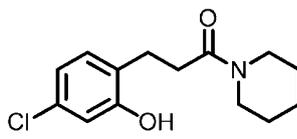
(B-21)



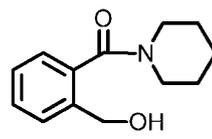
(B-22)



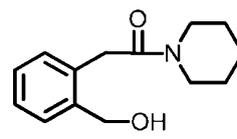
(B-23)



(B-24)



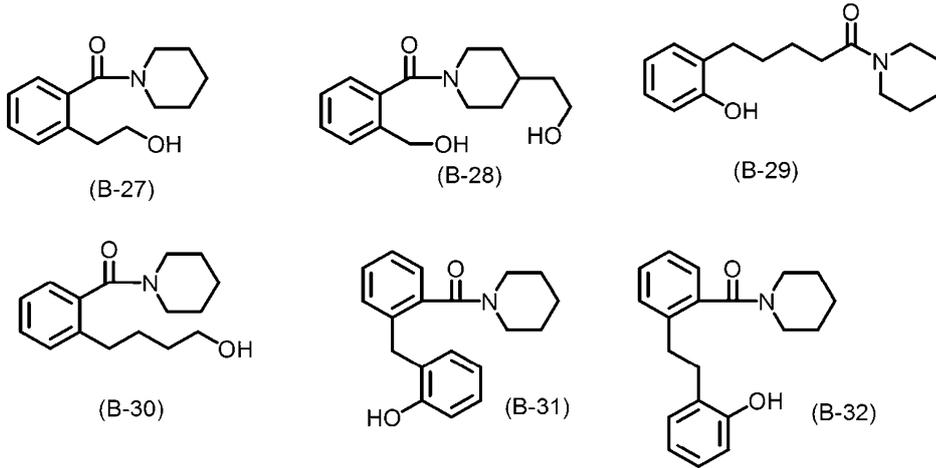
(B-25)



(B-26)

[0238]

[0239] [화학식 26]



[0240]

[0241] 상기 식 (N1)로 나타나는 열염기 발생제는, 통상의 방법에 의하여 제조할 수 있다. 또, 시판 중인 시약을 활용할 수 있다.

[0242] 상기 식 (N1)로 나타나는 특정의 열염기 발생제는, 발생하는 염기의 공액산의 pKa가 8 이상인 것이 바람직하고, 9 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 14 이하인 것이 실제적이다. 특정의 열염기 발생제의 pKa를 상기의 범위로 함으로써, 발생한 염기가 폴리머 전구체의 환화 반응을 효율적으로 진행시키는 것이 가능해져, 저온에서 경화막의 파단 신도를 높일 수 있는 점에서 바람직하다. 여기에서의 pKa는 이하의 방법으로 특정한 값으로 한다.

[0243] 본 명세서에서 말하는 pKa란, 산으로부터 수소 이온이 방출되는 해리 반응을 생각하고, 그 평형 상수 Ka를 그 음의 상용 대수 pKa에 의하여 나타낸 것이다. pKa가 작을수록 강한 산인 것을 나타낸다. pKa는, 특별히 설명하지 않는 한, ACD/ChemSketch(등록 상표)에 의한 계산값으로 한다. 혹은, 일본 화학회 편 "개정 5판 화학 편람 기초편"에 게재된 값을 참조해도 된다.

[0244] 특정의 열염기 발생제의 함유량은, 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.005~50질량%인 것이 바람직하다. 하한은, 0.05질량% 이상이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상이 더 바람직하며, 1질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한은, 20질량% 이하가 보다 바람직하고, 10질량% 이하가 더 바람직하며, 5질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0245] 폴리머 전구체 100질량부에 대한 특정의 열염기 발생제의 함유량은, 0.005질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.06질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.5질량부 이상인 것이 더 바람직하고, 1질량부 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은, 예를 들면 20질량부 이하인 것이 바람직하고, 15질량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 10질량부 이하인 것이 더 바람직하고, 7.5질량부 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0246] 특정의 열염기 발생제의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 감광성 수지 조성물에 있어서 양호한 보존 안정성을 확보하고, 또한 경화막의 기계 특성을 적합하게 실현할 수 있는 점에서 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 금속(예를 들면, 배선 등에 이용되는 구리)의 내부식성을 확보할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0247] 특정의 열염기 발생제는, 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

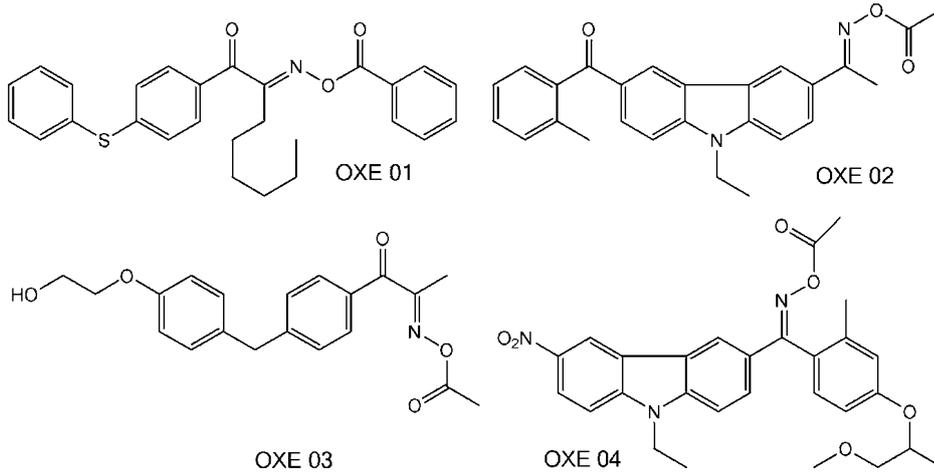
[0248] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 특정의 열염기 발생제 이외의 다른 열염기 발생제를 포함하고 있어도 되고, 포함하고 있지 않아도 된다. 다른 열염기 발생제를 포함하는 경우, W02015/199219호 및 W02015/199220호에 기재된 것이 예시되고, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다. 또, 본 발명에서는, 특정의 열염기 발생제 이외의 다른 열염기 발생제를 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 포함되는 특정의 열염기 발생제의 함유량의 5질량% 이하인 것을 말하고, 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량%인 것을 말한다.

[0249] 또, 특정의 열염기 발생제와 함께 광염기 발생제를 포함하고 있어도 되고, 포함하고 있지 않아도 된다.

[0250] <감광제>

- [0251] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 감광제를 함유하는 것이 바람직하다. 감광제로서는, 광라디칼 중합 개시제를 들 수 있고, 그 외에, 예를 들면 광경화 촉진제, 열라디칼 중합 개시제, 열산 발생제를 포함하고 있어도 된다.
- [0252] <<광중합 개시제>>
- [0253] 감광제에 이용할 수 있는 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, 광여기된 증감제와 어떠한 작용을 발생시켜, 활성 라디칼을 생성하는 활성제여도 된다.
- [0254] 광라디칼 중합 개시제는, 약 300~800nm(바람직하게는 330~500nm)의 범위 내에서 적어도 약 50의 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.
- [0255] 광라디칼 중합 개시제로서는, 공지의 화합물을 임의로 사용할 수 있다. 예를 들면, 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트리아진 골격을 갖는 화합물, 옥사디아아졸 골격을 갖는 화합물, 트리아할로메틸기를 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 W02015/199219호의 단락 0138-0151의 기재를 참조할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0256] 케톤 화합물로서는, 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-087611호의 단락 0087에 기재된 화합물이 예시되고, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 시판품으로는, 카야큐어 DETX(닛폰 가야큐(주)제)도 적합하게 이용된다.
- [0257] 광라디칼 중합 개시제로서는, 하이드록시아세토페논 화합물, 아미노아세토페논 화합물, 및 아실포스핀 화합물도 적합하게 이용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면 일본 공개특허공보 평10-291969호에 기재된 아미노아세토페논계 개시제, 일본 특허공보 제4225898호에 기재된 아실포스핀옥사이드계 개시제도 이용할 수 있다.
- [0258] 하이드록시아세토페논계 개시제로서는, IRGACURE 184(IRGACURE는 등록 상표), DAROCUR 1173, IRGACURE 500, IRGACURE-2959, IRGACURE 127(상품명, 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.
- [0259] 아미노아세토페논계 개시제로서는, 시판품인 IRGACURE 907, IRGACURE 369, 및 IRGACURE 379(상품명, 모두 BASF사제)를 이용할 수 있다.
- [0260] 아미노아세토페논계 개시제로서, 365nm 또는 405nm 등의 파장 광원에 흡수 극대 파장이 매칭된 일본 공개특허공보 2009-191179호에 기재된 화합물도 이용할 수 있다.
- [0261] 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.
- [0262] 메탈로센 화합물로서는, IRGACURE-784(BASF사제) 등이 예시된다.
- [0263] 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.
- [0264] 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-080068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물을 이용할 수 있다.
- [0265] 바람직한 옥심 화합물로서는, 예를 들면 하기의 구조의 화합물이나, 3-벤즈옥시이미노부탄-2-온, 3-아세톡시이미노부탄-2-온, 3-프로피온일옥시이미노부탄-2-온, 2-아세톡시이미노펜탄-3-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔설포닐옥시)이미노부탄-2-온, 및 2-에톡시카보닐옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다. 본 발명의 감광성 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.

[0266] [화학식 27]



[0267]

[0268] 시판품에서는 IRGACURE OXE 01, IRGACURE OXE 02, IRGACURE OXE 03, IRGACURE OXE 04(이상, BASF사제), 아테카 옵토머 N-1919(ADEKA사제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광라디칼 중합 개시제 2)도 적합하게 이용된다. 또, TR-PBG-304(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)제), 아테카 아클즈 NCI-831 및 아테카 아클즈 NCI-930(ADEKA사제)도 이용할 수 있다. 또, DFI-091(다이토 케믹스 주식회사제)을 이용할 수 있다.

[0269] 추가로, 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.

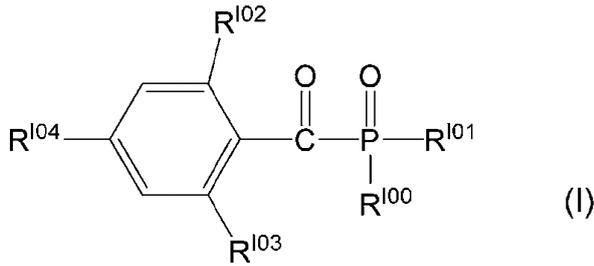
[0270] 가장 바람직한 옥심 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2007-269779호에 나타나는 특정 치환기를 갖는 옥심 화합물이나, 일본 공개특허공보 2009-191061호에 나타나는 싸이오아릴기를 갖는 옥심 화합물 등을 들 수 있다.

[0271] 광라디칼 중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트리아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물, α-하이드록시케톤 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 사이클로펜타다이엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 할로메틸옥사다이아졸 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.

[0272] 더 바람직한 광라디칼 중합 개시제는, 트라이할로메틸트리아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄염 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물이며, 트라이할로메틸트리아진 화합물, α-아미노케톤 화합물, 옥심 화합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 벤조페논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 더 바람직하고, 메탈로센 화합물 또는 옥심 화합물을 이용하는 것이 보다 더 바람직하며, 옥심 화합물이 특히 바람직하다.

[0273] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 벤조페논, N,N'-테트라메틸-4,4'-다이아미노벤조페논(미힐러케톤) 등의 N,N'-테트라알킬-4,4'-다이아미노벤조페논, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-뷰탄온-1,2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-프로판온-1 등의 방향족 케톤, 알킬안트라퀴논 등의 방향환과 축환한 퀴논류, 벤조인알킬에터 등의 벤조인에터 화합물, 벤조인, 알킬벤조인 등의 벤조인 화합물, 벤질다이메틸케탈 등의 벤질 유도체 등을 이용할 수도 있다. 또, 하기 식 (I)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.

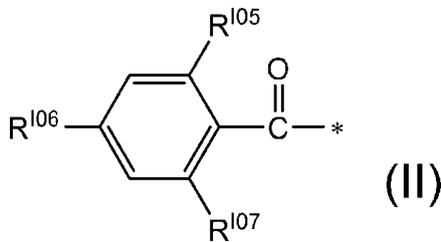
[0274] [화학식 28]



[0275]

[0276] 식 (I) 중, R¹⁰⁰은, 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 바이페닐이며, R¹⁰¹은, 식 (II)로 나타나는 기이거나, R¹⁰⁰과 동일한 기이고, R¹⁰²~R¹⁰⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 알콕시기 또는 할로젠이다.

[0277] [화학식 29]



[0278]

[0279] 식 중, R¹⁰⁵~R¹⁰⁷은, 상기 식 (I)의 R¹⁰²~R¹⁰⁴와 동일하다.

[0280] 또, 광라디칼 중합 개시제는, 국제 공개공보 W02015/125469호의 단락 0048~0055에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0281] 광중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 0.5~15질량%이고, 보다 더 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.

[0282] <<열중합 개시제>>

[0283] 감광제로서 열중합 개시제를 이용해도 되고, 특히 열라디칼 중합 개시제를 이용해도 된다. 열라디칼 중합 개시제는, 열의 에너지에 의하여 라디칼을 발생하여, 중합성을 갖는 화합물의 중합 반응을 개시 또는 촉진시키는 화합물이다. 열라디칼 중합 개시제를 첨가함으로써, 폴리머 전구체의 환화와 함께, 폴리머 전구체의 중합 반응을 진행시킬 수도 있으므로, 보다 고도의 내열화를 달성할 수 있게 된다.

[0284] 열라디칼 중합 개시제로서, 구체적으로는, 일본 공개특허공보 2008-063554호의 단락 0074-0118에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있다.

[0285] 열라디칼 중합 개시제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이며, 더 바람직하게는 5~15질량%이다. 열라디칼 중합 개시제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 열라디칼 중합 개시제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0286] <중합성 화합물>

[0287] <<라디칼 중합성 화합물>>

[0288] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 중합성 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 중합성 화합물로서는, 라디칼 중

합성 화합물을 이용할 수 있다. 라디칼 중합성 화합물은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이다. 라디칼 중합성기로서는, 바이닐기, 알릴기, 바이닐페닐기, (메트)아크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 기를 들 수 있다. 라디칼 중합성기는, (메트)아크릴로일기가 바람직하다.

[0289] 라디칼 중합성 화합물이 갖는 라디칼 중합성기의 수는, 1개여도 되고, 2개 이상이어도 되지만, 라디칼 중합성 화합물은 라디칼 중합성기를 2개 이상 갖는 것이 바람직하며, 3개 이상 갖는 것이 보다 바람직하다. 상한은, 15개 이하가 바람직하고, 10개 이하가 보다 바람직하며, 8개 이하가 더 바람직하다.

[0290] 라디칼 중합성 화합물의 분자량은, 2000 이하가 바람직하고, 1500 이하가 보다 바람직하며, 900 이하가 더 바람직하다. 라디칼 중합성 화합물의 분자량의 하한은, 100 이상이 바람직하다.

[0291] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 현상성의 관점에서, 중합성기를 2개 이상 포함하는 2관능 이상의 라디칼 중합성 화합물을 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하고, 3관능 이상의 라디칼 중합성 화합물을 적어도 1종 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또, 2관능의 라디칼 중합성 화합물과 3관능 이상의 라디칼 중합성 화합물의 혼합물이어도 된다. 또한, 라디칼 중합성 화합물의 관능기수는, 1분자 중에 있어서의 라디칼 중합성기의 수를 의미한다.

[0292] 라디칼 중합성 화합물의 구체예로서는, 불포화 카복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 아이소크로톤산, 말레산 등)이나 그 에스테르, 아마이드류를 들 수 있고, 바람직하게는, 불포화 카복실산과 다가 알코올 화합물의 에스터, 및 불포화 카복실산과 다가 아민 화합물의 아마이드류이다. 또, 수산기나 아미노기, 설펜일기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 혹은 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능 아이소시아네이트류 혹은 에폭시류와의 부가 반응물이나, 단관능 혹은 다관능의 카복실산의 탈수 축합 반응물 등도 적합하게 사용된다. 또, 아이소시아네이트기나 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 혹은 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류와의 부가 반응물, 또한 할로젠기나 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카복실산 에스터 혹은 아마이드류와, 단관능 혹은 다관능의 알코올류, 아민류, 싸이올류와의 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 있고, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.

[0293] 또, 라디칼 중합성 화합물은, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다. 그 예로서는, 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올에테인트라이(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 헥세인다이올(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(아크릴로일옥시프로필)에터, 트라이(아크릴로일옥시에틸)아이소시아누레이드, 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 폴리에스터아크릴레이트류, 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.

[0294] 또, 상술 이외의 바람직한 라디칼 중합성 화합물로서, 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.

[0295] 또한, 그 외의 예로서는, 일본 공개특허공보 소46-043946호, 일본 공개특허공보 평1-040337호, 일본 공개특허공보 평1-040336호에 기재된 특정의 불포화 화합물이나, 일본 공개특허공보 평2-025493호에 기재된 바이닐포스폰산계 화합물 등도 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 소61-022048호에 기재된 퍼플루오로알킬기를 포함하는 화합물을 이용할 수도 있다. 또한 일본 저작 협회지 vol. 20, No. 7, 300~308페이지(1984년)에 광중합성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것도 사용할 수 있다.

[0296] 상기 외에, 일본 공개특허공보 2015-034964호의 단락 0048~0051에 기재된 화합물, 국제 공개공보

W02015/199219호의 단락 0087~0131에 기재된 화합물도 바람직하게 이용할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.

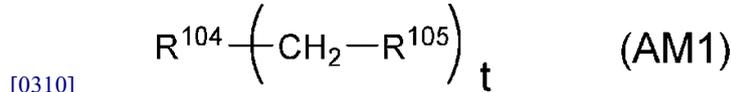
- [0297] 또, 일본 공개특허공보 평10-062986호에 있어서 식 (1) 및 식 (2)로서 그 구체예와 함께 기재된, 단관능 알코올에 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 부가시킨 후에 (메트)아크릴레이트화한 화합물도, 라디칼 중합성 화합물로서 이용할 수 있다.
- [0298] 또한, 일본 공개특허공보 2015-187211호의 단락 0104-0131에 기재된 화합물도 다른 라디칼 중합성 화합물로서 이용할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 인용된다.
- [0299] 라디칼 중합성 화합물로서는, 다이펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-330; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서는 KAYARAD D-320; 닛폰 가야쿠(주)제, A-TMMT: 신나카무라 가가쿠 고교사제), 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 통하여 결합하고 있는 구조가 바람직하다. 이들의 올리고머 타입도 사용할 수 있다.
- [0300] 라디칼 중합성 화합물의 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, 아이소뷰틸렌옥시쇄를 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), 블랜머 PME400(니치유(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0301] 라디칼 중합성 화합물로서는, 일본 공고특허공보 소48-041708호, 일본 공개특허공보 소51-037193호, 일본 공고특허공보 평2-032293호, 일본 공고특허공보 평2-016765호에 기재되어 있는 바와 같은 유레테인아크릴레이트류나, 일본 공고특허공보 소58-049860호, 일본 공고특허공보 소56-017654호, 일본 공고특허공보 소62-039417호, 일본 공고특허공보 소62-039418호에 기재된 에틸렌옥사이드계 골격을 갖는 유레테인 화합물류도 적합하다. 또한, 라디칼 중합성 화합물로서, 일본 공개특허공보 소63-277653호, 일본 공개특허공보 소63-260909호, 일본 공개특허공보 평1-105238호에 기재되는, 분자 내에 아미노 구조나 설파이드 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다.
- [0302] 라디칼 중합성 화합물은, 카복실기, 인산기 등의 산기를 갖는 라디칼 중합성 화합물이어도 된다. 산기를 갖는 라디칼 중합성 화합물은, 지방족 폴리하이드록시 화합물과 불포화 카복실산의 에스터가 바람직하고, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 수산기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 중합성 화합물이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는, 지방족 폴리하이드록시 화합물의 미반응의 수산기에 비방향족 카복실산 무수물을 반응시켜 산기를 갖게 한 라디칼 중합성 화합물에 있어서, 지방족 폴리하이드록시 화합물이 펜타에리트리톨 또는 다이펜타에리트리톨인 화합물이다. 시판품으로서는, 예를 들면 도아 고세이 주식회사제의 다염기산 변성 아크릴 올리고머로서, M-510, M-520 등을 들 수 있다.
- [0303] 산기를 갖는 라디칼 중합성 화합물의 바람직한 산가는, 0.1~40mgKOH/g이며, 특히 바람직하게는 5~30mgKOH/g이다. 라디칼 중합성 화합물의 산가가 상기 범위이면, 제조상의 취급성이 우수하고, 나아가서는 현상성이 우수하다. 또, 중합성이 양호하다.
- [0304] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 경화막의 탄성률 제어에 따른 휨 억제에 관점에서, 라디칼 중합성 화합물로서, 단관능 라디칼 중합성 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다. 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 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, 폴리에틸렌글라이콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산 유도체, N-바이닐 피롤리돈, N-바이닐카프로락탐 등의 N-바이닐 화합물류, 알릴글리시딜에터, 다이알릴프탈레이트, 트라이알릴트라이멜리테이트 등의 알릴 화합물류 등이 바람직하게 이용된다. 단관능 라디칼 중합성 화합물로서는, 노광 전의 휘발을 억제하기 위하여, 상압하에서 100℃ 이상의 비점을 갖는 화합물도 바람직하다.
- [0305] <<상술한 라디칼 중합성 화합물 이외의 중합성 화합물>>

[0306] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 상술한 라디칼 중합성 화합물 이외의 중합성 화합물을 더 포함할 수 있다. 상술한 라디칼 중합성 화합물 이외의 중합성 화합물로서는, 하이드록시메틸기, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기를 갖는 화합물; 에폭시 화합물; 옥세테인 화합물; 벤즈옥사진 화합물을 들 수 있다.

[0307] <<<하이드록시메틸기, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기를 갖는 화합물>>>

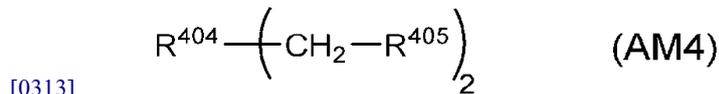
[0308] 하이드록시메틸기, 알콕시메틸기 또는 아실옥시메틸기를 갖는 화합물로서는, 하기 식 (AM1), (AM4) 또는 (AM5)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0309] [화학식 30]



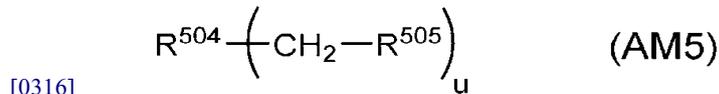
[0311] (식 중, t는, 1~20의 정수를 나타내고, R¹⁰⁴는 탄소수 1~200의 t개의 유기기를 나타내며, R¹⁰⁵는, -OR¹⁰⁶ 또는, -OCO-R¹⁰⁷로 나타나는 기를 나타내고, R¹⁰⁶은, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 유기기를 나타내며, R¹⁰⁷은, 탄소수 1~10의 유기기를 나타낸다.)

[0312] [화학식 31]



[0314] (식 중, R⁴⁰⁴는 탄소수 1~200의 2개의 유기기를 나타내고, R⁴⁰⁵는, -OR⁴⁰⁶ 또는, -OCO-R⁴⁰⁷로 나타나는 기를 나타내며, R⁴⁰⁶은, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 유기기를 나타내고, R⁴⁰⁷은, 탄소수 1~10의 유기기를 나타낸다.)

[0315] [화학식 32]



[0317] (식 중 u는 3~8의 정수를 나타내고, R⁵⁰⁴는 탄소수 1~200의 u개의 유기기를 나타내며, R⁵⁰⁵는, -OR⁵⁰⁶ 또는, -OCO-R⁵⁰⁷로 나타나는 기를 나타내고, R⁵⁰⁶은, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 유기기를 나타내며, R⁵⁰⁷은, 탄소수 1~10의 유기기를 나타낸다.)

[0318] 식 (AM4)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 46DMOC, 46DMOEP(이상, 상품명, 아사히 유키자이 고교(주)제), DML-MBPC, DML-MBOC, DML-OCHP, DML-PCHP, DML-PC, DML-PTBP, DML-34X, DML-EP, DML-POP, dimethylolBisOC-P, DML-PFP, DML-PSEBP, DML-MTrisPC(이상, 상품명, 혼슈 가가쿠 고교(주)제), NIKALAC MX-290(상품명, (주)산와 케미컬제), 2,6-dimethoxymethyl-4-t-butylphenol, 2,6-dimethoxymethyl-p-cresol, 2,6-diacethoxymethyl-p-cresol 등을 들 수 있다.

[0319] 또, 식 (AM5)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPA, TMOM-BP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 상품명, 혼슈 가가쿠 고교(주)제), TM-BIP-A(상품명, 아사히 유키자이 고교(주)제), NIKALAC MX-280, NIKALAC MX-270, NIKALACMW-100LM(이상, 상품명, (주)산와 케미컬제)를 들 수 있다.

[0320] <<<에폭시 화합물(에폭시기를 갖는 화합물)>>>

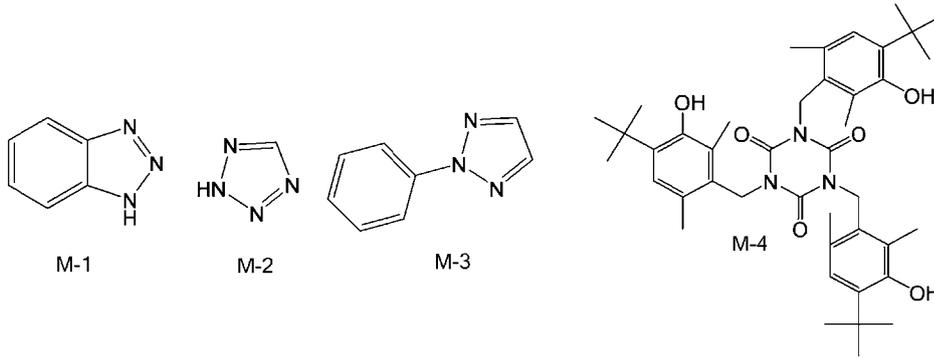
[0321] 에폭시 화합물로서는, 1분자 중에 에폭시기를 2 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시기는, 200℃ 이하에서 가교 반응하고, 또한 가교에서 유래하는 탈수 반응이 일어나지 않기 때문에 막 수축이 일어나기 어렵다. 이 때문에, 에폭시 화합물을 함유하는 것은, 조성물의 저온 경화 및 휨의 억제에 효과적이다.

[0322] 에폭시 화합물은, 폴리에틸렌옥사이드기를 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 보다 탄성률이 저하되고, 또 휨을 억제할 수 있다. 폴리에틸렌옥사이드기는, 에틸렌옥사이드의 구성 단위수가 2 이상인 것을 의미하고, 구성 단위수가 2~15인 것이 바람직하다.

- [0323] 에폭시 화합물의 예로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지; 비스페놀 F형 에폭시 수지; 프로필렌글라이콜다이글리시딜에터 등의 알킬렌글라이콜형 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 EXA-4850-1000, 에피클론(등록 상표) EXA-4816, 에피클론(등록 상표) EXA-4822(이상 상품명, 다이넛폰 잉크 가가쿠 고교(주)제), 리카 레진(등록 상표) BEO-60E(상품명, 신니혼 리카(주)), EP-4003S, EP-4000S(이상 상품명, ADEKA사제) 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 폴리에틸렌옥사이드기를 함유하는 에폭시 수지가, 휨의 억제 및 내열성이 우수한 점에서 바람직하다. 예를 들면, 에피클론(등록 상표) EXA-4880, 에피클론(등록 상표) EXA-4822, 리카 레진(등록 상표) BEO-60E는, 폴리에틸렌옥사이드기를 함유하므로 바람직하다.
- [0324] <<<옥세테인 화합물(옥세탄일기를 갖는 화합물)>>>
- [0325] 옥세테인 화합물로서는, 1분자 중에 옥세테인환을 2개 이상 갖는 화합물, 3-에틸-3-하이드록시메틸옥세테인, 1,4-비스[(3-에틸-3-옥세탄일)메톡시]메틸벤젠, 3-에틸-3-(2-에틸헥실메틸)옥세테인, 1,4-벤젠다이카복실산-비스[(3-에틸-3-옥세탄일)메틸]에스터 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 도아 고세이 주식회사제의 아론옥세테인 시리즈(예를 들면, OXT-121, OXT-221, OXT-191, OXT-223)를 적합하게 사용할 수 있고, 이들은 단독으로, 혹은 2종 이상 혼합해도 된다.
- [0326] <<<벤즈옥사진 화합물(벤즈옥사졸일기를 갖는 화합물)>>>
- [0327] 벤즈옥사진 화합물은, 개환 부가 반응에서 유래하는 가교 반응 때문에, 경화 시에 탈가스가 발생하지 않고, 또한 열수축을 작게 하여 휨의 발생이 억제되는 점에서 바람직하다.
- [0328] 벤즈옥사진 화합물의 바람직한 예로서는, B-a형 벤즈옥사진, B-m형 벤즈옥사진(이상, 상품명, 시코쿠 가세이 고교사제), 폴리하이드록시스타이렌 수지의 벤즈옥사진 부가물, 페놀 노볼락형 다이하이드로벤즈옥사진 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하거나, 혹은 2종 이상 혼합해도 된다.
- [0329] 중합성 화합물을 함유하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0질량% 초과 60질량% 이하인 것이 바람직하다. 하한은 5질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0330] 중합성 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 되지만, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우에는 그 합계량이 상기의 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0331] <용제>
- [0332] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 용제를 함유하는 것이 바람직하다. 용제는, 공지의 용제를 임의로 사용할 수 있다. 용제는 유기 용제가 바람직하다. 유기 용제로서는, 에스테르류, 에터류, 케톤류, 방향족 탄화 수소류, 설폭사이드류, 아마이드류 등의 화합물을 들 수 있다.
- [0333] 에스테르류로서, 예를 들면 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 아이소부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 프로피온산 부틸, 뷰티르산 아이소프로필, 뷰티르산 에틸, 뷰티르산 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 알킬에스테르류(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 알킬에스테르류(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-메톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

- [0334] 에터류로서, 예를 들면 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0335] 케톤류로서, 예를 들면 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0336] 방향족 탄화 수소류로서, 예를 들면 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 리모넨 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0337] 설폭사이드류로서, 예를 들면 다이메틸설폭사이드를 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0338] 아마이드류로서, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.
- [0339] 용제는, 도포면 성상(性狀)의 개량 등의 관점에서, 2종 이상을 혼합하는 형태도 바람직하다.
- [0340] 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.
- [0341] 용제의 함유량은, 도포성의 관점에서, 본 발명의 감광성 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 되도록 하는 것이 보다 더 바람직하다. 용제 함유량은, 원하는 두께와 도포 방법에 따라 조절하면 된다.
- [0342] 용제는 1종만 함유하고 있어도 되고, 2종 이상 함유하고 있어도 된다. 용제를 2종 이상 함유하는 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0343] <마이그레이션 억제제>
- [0344] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 마이그레이션 억제제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 마이그레이션 억제제를 포함함으로써, 금속층(금속 배선) 유래의 금속 이온이 감광성 수지 조성물층 내로 이동하는 것을 효과적으로 억제 가능해진다.
- [0345] 마이그레이션 억제제로서는, 특별히 제한은 없지만, 복소환(피롤환, 퓨란환, 싸이오펜환, 이미다졸환, 옥사졸환, 싸이아졸환, 피라졸환, 아이소옥사졸환, 아이소싸이아졸환, 테트라졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페리딘환, 피페라진환, 모폴린환, 2H-피란환 및 6H-피란환, 트리아진환)을 갖는 화합물, 싸이오 요소류 및 설파닐기를 갖는 화합물, 힌더드 페놀계 화합물, 살리실산 유도체계 화합물, 하이드라자이드 유도체계 화합물을 들 수 있다. 특히, 1,2,4-트리아자졸, 벤조트리아자졸 등의 트리아자졸계 화합물, 1H-테트라졸, 5-페닐테트라졸 등의 테트라졸계 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0346] 또, 할로젠 이온 등의 음이온을 포착하는 이온 트랩제를 사용할 수도 있다.
- [0347] 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 W02015/199219호의 단락 0166에 기재된 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0348] 마이그레이션 억제제의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0349] [화학식 33]



[0350]

[0351] 감광성 수지 조성물이 마이그레이션 억제제를 갖는 경우, 마이그레이션 억제제의 함유량은, 감광성 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.

[0352] 마이그레이션 억제제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 마이그레이션 억제제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

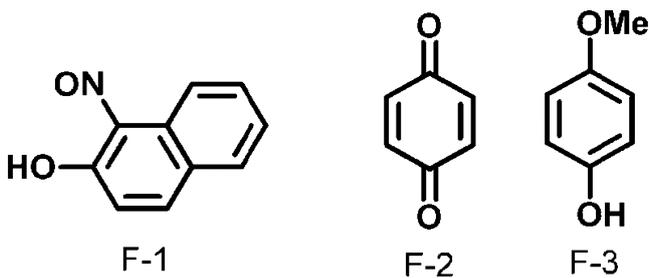
[0353] <중합 금지제>

[0354] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 중합 금지제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0355] 중합 금지제로서는, 예를 들면 하이드로퀴논, 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, 에틸렌다이아민 사아세트산, 1,2-사이클로헥세인다이아민 사아세트산, 글라이콜에터다이아민 사아세트산, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 5-나이트로소-8-하이드록시퀴놀린, 1-나이트로소-2-나프톨, 2-나이트로소-1-나프톨, 2-나이트로소-5-(N-에틸-N-설포프로필아미노)페놀, N-나이트로소-N-(1-나프틸)하이드록시아민암모늄염, 비스(4-하이드록시-3,5-tert-부틸)페닐메테인 등이 적합하게 이용된다. 또, 일본 공개특허공보 2015-127817호의 단락 0060에 기재된 중합 금지제, 및 국제 공개공보 W02015/125469호의 단락 0031-0046에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0356] 또, 하기 화합물을 이용할 수 있다(Me는 메틸기이다).

[0357] [화학식 34]



[0358]

[0359] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 중합 금지제를 갖는 경우, 중합 금지제의 함유량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~5질량%인 것이 바람직하고, 0.02~3질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.05~2.5질량%인 것이 더 바람직하다.

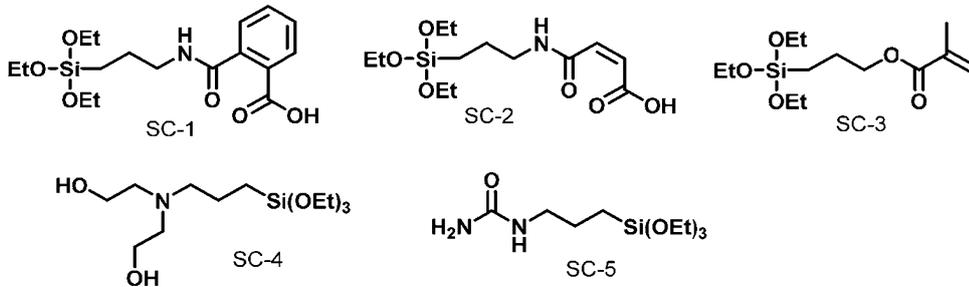
[0360] 중합 금지제는 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 중합 금지제가 2종 이상인 경우는, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0361] <금속 접착성 개량제>

[0362] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 전극이나 배선 등에 이용되는 금속 재료와의 접착성을 향상시키기 위한 금속 접착성 개량제를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 금속 접착성 개량제로서는, 실레인 커플링제 등을 들 수 있다.

[0363] 실레인 커플링제의 예로서는, 국제 공개공보 W02015/199219호의 단락 0167에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191002호의 단락 0062~0073에 기재된 화합물, 국제 공개공보 W02011/080992A1호의 단락 0063~0071에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-191252호의 단락 0060~0061에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-041264호의 단락 0045~0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 W02014/097594호의 단락 0055에 기재된 화합물을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2011-128358호의 단락 0050~0058에 기재된 바와 같이 다른 2종 이상의 실레인 커플링제를 이용하는 것도 바람직하다. 또, 실레인 커플링제는, 하기 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이하의 식 중, Et는 에틸기를 나타낸다.

[0364] [화학식 35]



[0365] [0366] 또, 금속 접착성 개량제는, 일본 공개특허공보 2014-186186호의 단락 0046~0049에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-072935호의 단락 0032~0043에 기재된 설파이드계 화합물을 이용할 수도 있다.

[0367] 금속 접착성 개량제의 함유량은 폴리머 전구체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~30질량부이며, 보다 바람직하게는 0.5~15질량부의 범위이고, 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, 그 합계가 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0368] <그 외의 첨가제>

[0369] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 각종 첨가물, 예를 들면 열산 발생제, 증감 색소, 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 합계 배합량은 조성물의 고형분의 3질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0370] <<증감 색소>>

[0371] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 증감 색소를 포함하고 있어도 된다. 증감 색소는, 특정의 활성 방사선을 흡수하여 전자 여기 상태가 된다. 전자 여기 상태가 된 증감 색소는, 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 일으켜 분해되어, 라디칼, 산 혹은 염기를 생성한다. 증감 색소의 상체에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0161~0163의 기재를 참조할 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0372] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 증감 색소를 포함하는 경우, 증감 색소의 함유량은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.1~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 0.5~10질량%인 것이 더 바람직하다. 증감 색소는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0373] <<연쇄 이동제>>

[0374] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 연쇄 이동제를 함유해도 된다. 연쇄 이동제는, 예를 들면 고분자 사전 제3판(고분자 학회 편, 2005년) 683-684페이지에 정의되어 있다. 연쇄 이동제로서는, 예를 들면 분자 내에 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.

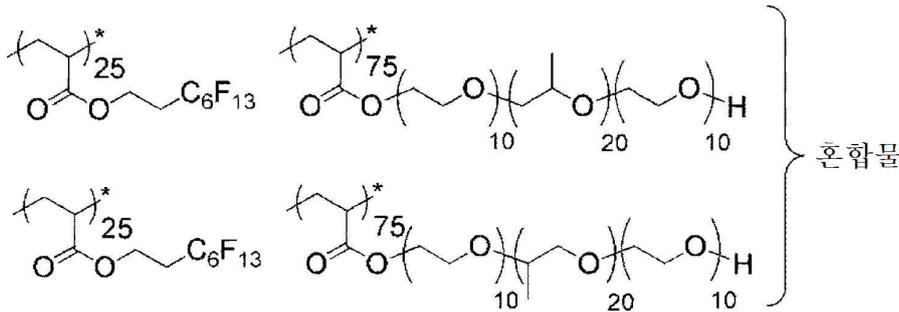
[0375] 또, 연쇄 이동제는, 국제 공개공보 W02015/199219호의 단락 0152~0153에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0376] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 연쇄 이동제를 갖는 경우, 연쇄 이동제의 함유량은, 본 발명의 감광성 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.

[0377] <<계면활성제>>

[0378] 본 발명의 감광성 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.

[0379] [화학식 36]



[0380]

[0381] 또, 계면활성제는, 국제 공개공보 W02015/199219호의 단락 0159~0165에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0382] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 계면활성제를 갖는 경우, 계면활성제의 함유량은, 본 발명의 감광성 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.

[0383] <<고급 지방산 유도체>>

[0384] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 산소에 기인하는 중합 저해를 방지하기 위하여, 베헨산이나 베헨산 아마이드와 같은 고급 지방산 유도체를 첨가하고, 도포 후의 건조의 과정에서 조성물의 표면에 편재시켜도 된다.

[0385] 또, 고급 지방산 유도체는, 국제 공개공보 W02015/199219호의 단락 0155에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0386] 본 발명의 감광성 수지 조성물이 고급 지방산 유도체를 갖는 경우, 고급 지방산 유도체의 함유량은, 본 발명의 감광성 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.

[0387] <그 외의 함유 물질에 대한 제한>

[0388] 본 발명의 감광성 수지 조성물의 수분 함유량은, 도포면 성상의 관점에서, 5질량% 미만이 바람직하고, 1질량% 미만이 보다 바람직하며, 0.6질량% 미만이 더 바람직하다.

[0389] 본 발명의 감광성 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.

[0390] 또, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 의도치 않게 포함되는 금속 불순물을 저감시키는 방법으로서, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구성하는 원료로서 금속 함유량이 적은 원료를 선택하거나, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 구성하는 원료에 대하여 필터 여과를 행하거나, 장치 내를 폴리테트라플루오로에틸렌 등으로 라이닝하여 컨택미네이션을 가능한 한 억제한 조건하에서 증류를 행하는 등의 방법을 들 수 있다.

[0391] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 반도체 재료로서의 용도를 고려하면, 할로젠 원자의 함유량이, 배선 부식성의 관점에서, 500질량ppm 미만이 바람직하고, 300질량ppm 미만이 보다 바람직하며, 200질량ppm 미만이 더 바람직하다. 그중에서도, 할로젠 이온의 상태로 존재하는 것은, 5질량ppm 미만이 바람직하고, 1질량ppm 미만이 보다 바

람직하며, 0.5질량ppm 미만인 더 바람직하다. 할로젠 원자로서는, 염소 원자 및 브로민 원자를 들 수 있다. 염소 원자 및 브로민 원자, 혹은 염소 이온 및 브로민 이온의 합계가 각각 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0392] 본 발명의 감광성 수지 조성물의 수용 용기로서는 종래 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 또, 수용 용기로서는, 원재료나 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제하는 것을 목적으로, 용기 내벽을 6중 6층의 수지로 구성한 다층 보틀이나, 6중의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다.

[0393] <조성물의 조제>

[0394] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 상기 각 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정은 없고, 종래 공지의 방법으로 행할 수 있다.

[0395] 또, 조성물 중의 먼지나 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. 필터의 재질은, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론이 바람직하다. 필터는, 유기 용제로 미리 세정한 것을 이용해도 된다. 필터 여과 공정에서는, 복수 중의 필터를 직렬 또는 병렬로 접속하여 이용해도 된다. 복수 중의 필터를 사용하는 경우는, 구멍 직경 또는 재질이 다른 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.

[0396] 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.

[0397] <경화막, 적층체, 반도체 디바이스, 및 그들의 제조 방법>

[0398] 다음으로, 경화막, 적층체, 반도체 디바이스, 및 그들의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0399] 본 발명의 경화막은, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 경화하여 이루어진다. 본 발명의 경화막의 막두께는, 예를 들면 0.5 μ m 이상으로 할 수 있고, 1 μ m 이상으로 할 수 있다. 또, 상한값으로서, 100 μ m 이하로 할 수 있고, 30 μ m 이하로 할 수도 있다.

[0400] 본 발명의 경화막을 2층 이상, 나아가서는 3~7층 적층하여 적층체로서 해도 된다. 본 발명의 경화막을 2층 이상 갖는 적층체는, 경화막끼리 중 어느 하나의 사이에 금속층을 갖는 양태가 바람직하다. 이와 같은 금속층은, 재배선층 등의 금속 배선으로서 바람직하게 이용된다.

[0401] 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, 층간 절연막), 혹은 상기와 같은 실장 용도의 절연막을 에칭으로 패틴 형성하는 것 등을 들 수 있다. 이들 용도에 대해서는, 예를 들면 사이언스 & 테크놀로지 주식회사 "폴리이미드의 고기능화와 응용 기술" 2008년 4월, 가키모토 마사아키/감수, CMC 테크니컬 라이브러리 "폴리이미드 재료의 기초와 개발" 2011년 11월 발행, 일본 폴리이미드·방향족계 고분자 연구회/편 "최신 폴리이미드 기초와 응용" 엔·티·에스, 2010년 8월 등을 참조할 수 있다.

[0402] 또, 본 발명에 있어서의 경화막은, 오프셋 판면 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품의 에칭으로의 사용, 일렉트로닉스, 특히 마이크로일렉트로닉스에 있어서의 보호 래커 및 유전층의 제조 등에도 이용할 수도 있다.

[0403] 본 발명의 경화막의 제조 방법은, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용하는 것을 포함한다. 구체적으로는, 이하의 (a)~(d)의 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0404] (a) 감광성 수지 조성물을 기관에 적용하여 막을 형성하는 막 형성 공정

[0405] (b) 막 형성 공정 후, 막을 노광하는 노광 공정

[0406] (c) 노광된 감광성 수지 조성물층에 대하여, 현상 처리를 행하는 현상 공정

[0407] (d) 현상된 감광성 수지 조성물을 80~450℃에서 가열하는 가열 공정

[0408] 이 실시형태와 같이, 현상 후, 가열함으로써, 노광으로 경화한 수지층을 더 경화시킬 수 있다. 이 가열 공정에

서 본 발명의 열염기 발생제가 작용하여 충분한 경화성이 얻어진다.

- [0409] 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 형성 후, 재차 (a)의 공정, 또는 (a)~(c)의 공정, 혹은 (a)~(d)의 공정을 추가로 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, 혹은 그 양자에 금속층을 마련하는 것이 바람직하다. 또한, 적층체의 제조에 있어서는, (a)~(d)의 공정을 모두 반복할 필요는 없고, 상기한 바와 같이, 적어도 (a), 바람직하게는 (a)~(c) 또는 (a)~(d)의 공정을 복수 회 행함으로써 경화막의 적층체를 얻을 수 있다.
- [0410] <<막 형성 공정(층 형성 공정)>>
- [0411] 본 발명의 바람직한 실시형태에 관한 제조 방법은, 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하여 막(층상)으로 하는, 막 형성 공정(층 형성 공정)을 포함한다.
- [0412] 기판의 종류는, 용도에 따라 적절히 정할 수 있지만, 실리콘, 질화 실리콘, 폴리실리콘, 산화 실리콘, 어모퍼스 실리콘 등의 반도체 제작 기판, 석영, 유리, 광학 필름, 세라믹 재료, 증착막, 자성막, 반사막, Ni, Cu, Cr, Fe 등의 금속 기판, 종이, SOG(Spin On Glass), TFT(박막 트랜지스터) 어레이 기판, 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)의 전극판 등 특별히 제약되지 않는다. 본 발명에서는, 특히 반도체 제작 기판이 바람직하고, 실리콘 기판이 보다 바람직하다.
- [0413] 또, 수지층의 표면이나 금속층의 표면에 감광성 수지 조성물층을 형성하는 경우는, 수지층이나 금속층이 기판이 된다.
- [0414] 감광성 수지 조성물을 기판에 적용하는 수단으로서는, 도포가 바람직하다.
- [0415] 구체적으로는, 적용하는 수단으로서는, 딥 코트법, 에어 나이프 코트법, 커튼 코트법, 와이어 바 코트법, 그라비아 코트법, 익스투루전 코트법, 스프레이 코트법, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 및 잉크젯법 등이 예시된다. 감광성 수지 조성물층의 두께의 균일성의 관점에서, 보다 바람직하게는 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 잉크젯법이다. 방법에 따라 적절한 고형분 농도나 도포 조건을 조정함으로써, 원하는 두께의 수지층을 얻을 수 있다. 또, 기판의 형상에 따라서도 도포 방법을 적절히 선택할 수 있고, 웨이퍼 등의 원형 기판이면 스핀 코트법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하며, 직사각형 기판이면 슬릿 코트법이나 스프레이 코트법, 잉크젯법 등이 바람직하다. 스핀 코트법의 경우는, 예를 들면 500~2000rpm의 회전수로, 10초~1분 정도 적용할 수 있다.
- [0416] <<건조 공정>>
- [0417] 본 발명의 제조 방법은, 감광성 수지 조성물층을 형성 후, 막 형성 공정(층 형성 공정) 후에, 용제를 제거하기 위하여 건조하는 공정을 포함하고 있어도 된다. 바람직한 건조 온도는 50~150℃이며, 70℃~130℃가 보다 바람직하고, 90℃~110℃가 더 바람직하다. 건조 시간으로서는, 30초~20분이 예시되고, 1분~10분이 바람직하며, 3분~7분이 보다 바람직하다.
- [0418] <<노광 공정>>
- [0419] 본 발명의 제조 방법은, 상기 감광성 수지 조성물층을 노광하는 노광 공정을 포함해도 된다. 노광량은, 감광성 수지 조성물을 경화할 수 있는 한 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들면 파장 365nm에서의 노광 에너지 환산으로 100~10000mJ/cm² 조사하는 것이 바람직하고, 200~8000mJ/cm² 조사하는 것이 보다 바람직하다.
- [0420] 노광 파장은, 190~1000nm의 범위에서 적절히 정할 수 있고, 240~550nm가 바람직하다.
- [0421] 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(g, h, i선의 3 파장), (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 등을 들 수 있다. 본 발명의 감광성 수지 조성물에 대해서는, 특히 고압 수은등에 의한 노광이 바람직하고, 그중에서도 i선에 의한 노광이 바람직하다. 이로써, 특히 높은 노광 감도가 얻어질 수 있다.
- [0422] <<현상 처리 공정>>

- [0423] 본 발명의 제조 방법은, 노광된 감광성 수지 조성물층에 대하여, 현상 처리를 행하는 현상 처리 공정을 포함해도 된다. 현상을 행함으로써, 노광되어 있지 않은 부분(비노광부)이 제거된다. 현상 방법은, 원하는 패턴을 형성할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 퍼들, 스프레이, 침지, 초음파 등의 현상 방법이 채용 가능하다.
- [0424] 현상은 현상액을 이용하여 행한다. 현상액은, 노광되어 있지 않은 부분(비노광부)이 제거되는 것이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 현상액은, 유기 용제를 포함하는 것이 바람직하고, 현상액이 유기 용제를 90% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에서는, 현상액은, ClogP값이 -1~5인 유기 용제를 포함하는 것이 바람직하고, ClogP값이 0~3인 유기 용제를 포함하는 것이 보다 바람직하다. ClogP값은, ChemBioDraw에 구조식을 입력하여 계산값으로서 구할 수 있다.
- [0425] 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-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등, 및 에터류로서, 예를 들면 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노부틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등, 및 케톤류로서, 예를 들면 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 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 있다.
- [0426] 본 발명에서는, 특히 사이클로펜탄온, γ -부티로락톤이 바람직하고, 사이클로펜탄온이 보다 바람직하다.
- [0427] 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.
- [0428] 현상 시간으로서는, 10초~5분이 바람직하다. 현상 시의 현상액의 온도는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 통상 20~40℃에서 행할 수 있다.
- [0429] 현상액을 이용한 처리 후, 린스를 더 행해도 된다. 린스는, 현상액과는 다른 용제로 행하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 감광성 수지 조성물에 포함되는 용제를 이용하여 린스할 수 있다. 린스 시간은, 5초~1분이 바람직하다.
- [0430] <<가열 공정>>
- [0431] 본 발명의 제조 방법은, 막 형성 공정(층 형성 공정), 건조 공정, 또는 현상 공정 후에 가열하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 가열 공정에서는, 폴리머 전구체의 환화 반응이 진행된다. 또, 본 발명의 조성물은 폴리머 전구체 이외의 라디칼 중합성 화합물을 포함시켜도 되지만, 미반응의 폴리머 전구체 이외의 라디칼 중합성 화합물의 경화 등도 이 공정에서 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 보다 더 바람직하며, 160℃ 이상인 것이 특히 바람직하고, 170℃ 이상인 것이 가장 바람직하다. 상한으로서는, 500℃ 이하인 것이 바람직하고, 450℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 350℃ 이하인 것이 더 바람직하고, 250℃ 이하인 것이 보다 더 바람직하며, 220℃ 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0432] 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 과잉된 휘발을 방지할 수 있고, 승온 속도를 12℃/분 이하로 함으로써, 경화막의 잔존 응력을 완화할 수 있다.

- [0433] 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, 감광성 수지 조성물을 기판 상에 적용한 후, 건조시키는 경우, 이 건조 후의 막(층)의 온도이며, 예를 들면 감광성 수지 조성물에 포함되는 용제의 비점보다, 30~200℃ 낮은 온도부터 서서히 승온시키는 것이 바람직하다.
- [0434] 가열 시간(최고 가열 온도에서의 가열 시간)은, 10~360분인 것이 바람직하고, 20~300분인 것이 보다 바람직하며, 30~240분인 것이 더 바람직하다.
- [0435] 특히 다층의 적층체를 형성하는 경우, 경화막의 층간의 밀착성의 관점에서, 가열 온도는 180℃~320℃에서 가열하는 것이 바람직하고, 180℃~260℃에서 가열하는 것이 보다 바람직하다. 그 이유는 확실하지는 않지만, 이 온도로 함으로써, 층간의 폴리머 전구체의 에타인일기끼리가 가교 반응을 진행하고 있기 때문이라고 생각된다.
- [0436] 가열은 단계적으로 행해도 된다. 예를서, 25℃부터 180℃까지 3℃/분으로 승온시키고, 180℃에서 60분 유지하며, 180℃부터 200℃까지 2℃/분으로 승온시키고, 200℃에서 120분 유지하는 것과 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 9159547호에 기재된 바와 같이 자외선을 조사하면서 처리하는 것도 바람직하다. 이와 같은 전처리 공정에 의하여 막의 특성을 향상시키는 것이 가능하다. 전처리 공정은 10초간~2시간 정도의 짧은 시간으로 행하면 되고, 15초~30분간이 보다 바람직하다. 전처리는 2단계 이상의 스텝으로 해도 되고, 예를 들면 100~150℃의 범위에서 전처리 공정 1을 행하고, 그 후에 150~200℃의 범위에서 전처리 공정 2를 행해도 된다.
- [0437] 또한, 가열 후 냉각해도 되고, 이 경우의 냉각 속도로서는, 1~5℃/분인 것이 바람직하다.
- [0438] 가열 공정은, 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내는 것 등에 의하여, 저산소 농도의 분위기에서 행하는 것이 폴리머 전구체의 분해를 방지하는 점에서 바람직하다. 산소 농도는, 50ppm(체적비) 이하가 바람직하고, 20ppm(체적비) 이하가 보다 바람직하다.
- [0439] <<금속층 형성 공정>>
- [0440] 본 발명의 제조 방법은, 현상 처리 후의 감광성 수지 조성물층의 표면에 금속층을 형성하는 금속층 형성 공정을 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0441] 금속층으로서, 특별히 한정없이, 기존의 금속층을 사용할 수 있고, 구리, 알루미늄, 니켈, 바나듐, 타이타늄, 크로뮴, 코발트, 금 및 텅스텐이 예시되며, 구리 및 알루미늄이 보다 바람직하고, 구리가 더 바람직하다.
- [0442] 금속층의 형성 방법은, 특별히 한정없이, 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.
- [0443] 금속층의 두께로서는, 가장 후육부(厚肉部)에서, 0.1~50μm가 바람직하고, 1~10μm가 보다 바람직하다.
- [0444] <<적층 공정>>
- [0445] 본 발명의 제조 방법은, 적층 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0446] 적층 공정이란, 경화막(수지층) 또는 금속층의 표면에, 재차, (a) 막 형성 공정(층 형성 공정), (b) 노광 공정, (c) 현상 처리 공정, (d) 가열 공정을, 이 순서로 행하는 것을 포함하는 일련의 공정이다. 단, (a)의 막 형성 공정만을 반복하는 양태여도 된다. 또, (d) 가열 공정은 적층의 마지막 또는 중간에 일괄하여 행하는 양태로 해도 된다. 즉, (a)~(c)의 공정을 소정의 횟수 반복하여 행하고, 그 후에 (d)의 가열을 함으로써, 적층된 감광성 수지 조성물층을 일괄로 경화하는 양태로 해도 된다. 또, (c) 현상 공정 후에는 (e) 금속층 형성 공정을 포함해도 되고, 이 때에도 그 때마다 (d)의 가열을 행해도 되며, 소정 횟수 적층시킨 후에 일괄하여 (d)의 가열을 행해도 된다. 적층 공정에는, 상기 건조 공정이나 가열 공정 등을 적절히 더 포함하고 있어도 되는 것은 말할 것도 없다.

[0447] 적층 공정 후, 추가로 적층 공정을 행하는 경우에는, 상기 가열 공정 후, 상기 노광 공정 후, 또는 상기 금속층 형성 공정 후에, 표면 활성화 처리 공정을 추가로 행해도 된다. 표면 활성화 처리로서는, 플라즈마 처리가 예시된다.

[0448] 상기 적층 공정은, 2~5회 행하는 것이 바람직하고, 3~5회 행하는 것이 보다 바람직하다.

[0449] 예를 들면, 수지층/금속층/수지층/금속층/수지층/금속층과 같은, 수지층이 3층 이상 7층 이하인 구성이 바람직하고, 3층 이상 5층 이하가 더 바람직하다.

[0450] 본 발명에서는 특히, 금속층을 마련한 후, 상기 금속층을 덮도록, 상기 감광성 수지 조성물의 경화막(수지층)을 더 형성하는 양태가 바람직하다. 구체적으로는, (a) 막 형성 공정, (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (e) 금속층 형성 공정, (d) 가열 공정의 순서로 반복하는 양태, 혹은 (a) 막 형성 공정, (b) 노광 공정, (c) 현상 공정, (e) 금속층 형성 공정의 순서로 반복하고, 마지막 또는 중간에 일괄하여 (d) 가열 공정을 마련하는 양태를 들 수 있다. 감광성 수지 조성물층(수지)을 적층하는 적층 공정과, 금속층 형성 공정을 교대로 행함으로써, 감광성 수지 조성물층(수지층)과 금속층을 교대로 적층할 수 있다.

[0451] 본 발명은, 본 발명의 경화막 또는 적층체를 갖는 반도체 디바이스도 개시한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물을 재배선층용 층간 절연막의 형성에 이용한 반도체 디바이스의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2016-027357호의 단락 0213-0218의 기재 및 도 1의 기재를 참조할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0452] 실시예

[0453] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 절차 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.

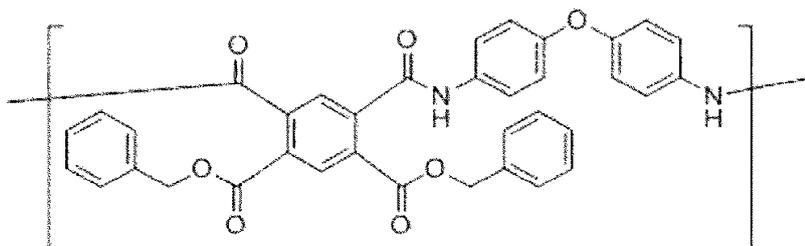
[0454] <합성예 1>

[0455] [파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 벤질알코올로부터의 폴리이미드 전구체(A-1: 라디칼 중합성기를 갖지 않는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0456] 14.06g(64.5밀리몰)의 파이로멜리트산 이무수물(140℃에서 12시간 건조)과, 14.22g(131.58밀리몰)의 벤질알코올을, 50mL의 N-메틸피롤리돈에 현탁시켜, 몰레클러 시브로 건조시켰다. 현탁액을 100℃에서 3시간 가열했다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 21.43g(270.9밀리몰)의 피리딘 및 90mL의 N-메틸피롤리돈을 첨가했다. 이어서, 반응 혼합물을 -10℃로 냉각하고, 온도를 -10±4℃로 유지하면서 16.12g(135.5밀리몰)의 SOCl₂를 10분 동안 첨가했다. SOCl₂를 첨가하고 있는 동안, 점도가 증가했다. 50mL의 N-메틸피롤리돈으로 희석한 후, 반응 혼합물을 실온에서 2시간 교반했다. 이어서, 100mL의 N-메틸피롤리돈에 11.08g(58.7밀리몰)의 4,4'-다이아미노다이페닐에터를 용해시킨 용액을, -5~0℃에서 20분 동안 반응 혼합물에 적하했다. 이어서, 반응 혼합물을 0℃에서 1시간 반응시킨 후, 에탄올을 70g 첨가하고, 실온에서 하룻밤 교반했다. 이어서, 5리터의 물 속에서 폴리이미드 전구체를 침전시켜, 물-폴리이미드 전구체 혼합물을 5000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리이미드 전구체를 여과하여 제거하고, 4리터의 물 속에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리이미드 전구체를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조했다. 이 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량은, 18000이었다.

[0457] A-1

[0458] [화학식 37]



[0459]

[0460] <합성예 2>

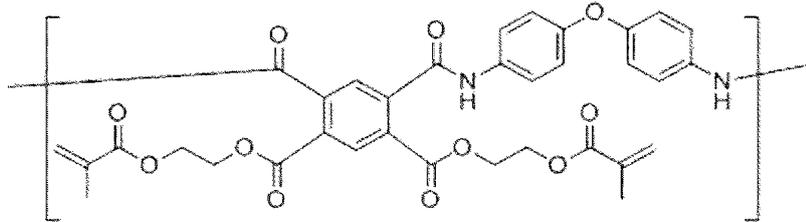
[0461] [파이로멜리트산 이무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미

드 전구체(A-2: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0462] 14.06g(64.5밀리몰)의 피로멜리트산 이무수물(140℃에서 12시간 건조했음)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 히드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 100g의 다이글라임(다이에틸렌글라이콜다이메틸에터)을 혼합하여, 60℃의 온도에서 18시간 교반하고, 피로멜리트산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성에 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐에터로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량은, 19000이었다.

[0463] A-2

[0464] [화학식 38]



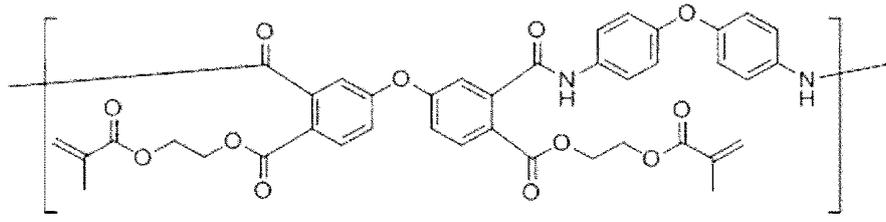
[0465] <합성에 3>

[0467] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노다이페닐에터 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-3: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0468] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조했음)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 히드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 100g의 다이글라임을 혼합하여, 60℃의 온도에서 18시간 교반하고, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성에 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노다이페닐에터로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량은, 18000이었다.

[0469] A-3

[0470] [화학식 39]



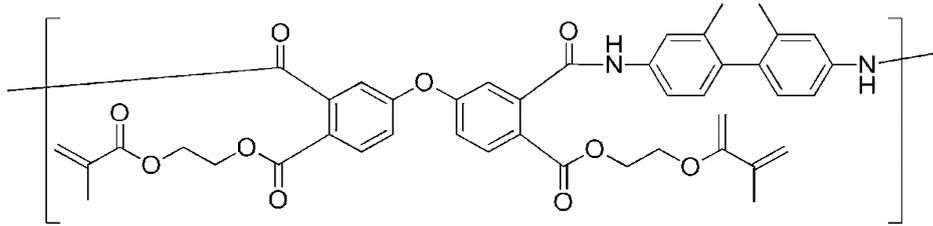
[0471] <합성에 4>

[0473] [4,4'-옥시다이프탈산 무수물, 4,4'-다이아미노-2,2'-다이메틸바이페닐(오쏘트리딘) 및 2-하이드록시에틸메타크릴레이트로부터의 폴리이미드 전구체(A-4: 라디칼 중합성기를 갖는 폴리이미드 전구체)의 합성]

[0474] 20.0g(64.5밀리몰)의 4,4'-옥시다이프탈산 무수물(140℃에서 12시간 건조했음)과, 16.8g(129밀리몰)의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트와, 0.05g의 히드로퀴논과, 20.4g(258밀리몰)의 피리딘과, 100g의 다이글라임을 혼합하여, 60℃의 온도에서 18시간 교반하고, 4,4'-옥시다이프탈산과 2-하이드록시에틸메타크릴레이트의 다이에스터를 제조했다. 이어서, 얻어진 다이에스터를 SOCl₂에 의하여 염소화한 후, 합성에 1과 동일한 방법으로 4,4'-다이아미노-2,2'-다이메틸바이페닐로 폴리이미드 전구체로 변환하고, 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 전구체를 얻었다. 이 폴리이미드 전구체의 중량 평균 분자량은, 19000이었다.

[0475] A-4

[0476] [화학식 40]



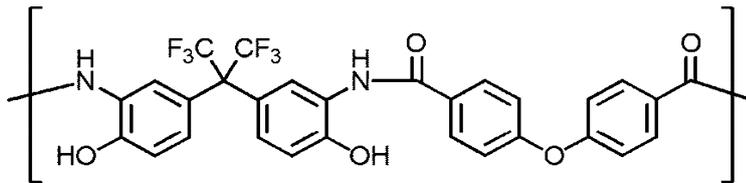
[0477]
[0478] <합성예 5>

[0479] [2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인, 및 4,4'-옥시다이벤조일 클로라이드로부터의 폴리벤즈옥사졸 전구체 (A-5)의 합성]

[0480] N-메틸-2-피롤리돈 100mL에, 2,2'-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로페인 13.92g을 첨가하고, 교반 용해했다. 계속해서, 온도를 0~5℃로 유지하면서, 11.21g의 4,4'-옥시다이벤조일 클로라이드를 10분간으로 적하한 후, 60분간 교반을 계속했다. 이어서, 6리터의 물 속에서 폴리벤즈옥사졸 전구체를 침전시켜, 물-폴리벤즈옥사졸 전구체 혼합물을 5000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 폴리벤즈옥사졸 전구체를 여과하여 제거하고, 6리터의 물 속에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 폴리벤즈옥사졸 전구체를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조했다. 이 폴리벤즈옥사졸 전구체의 중량 평균 분자량은, 15000이었다.

[0481] A-5

[0482] [화학식 41]



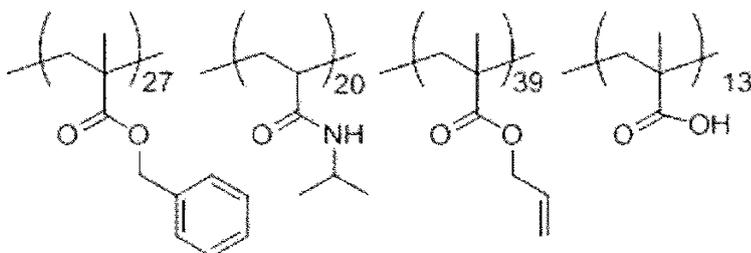
[0483]
[0484] <합성예 6>

[0485] [비교예용 폴리머 (RA-1)의 합성]

[0486] 27.0g(153.2밀리몰)의 벤질메타크릴레이트, 20g(157.3밀리몰)의 N-아이소프로필메타크릴아마이드, 39g(309.2밀리몰)의 메타크릴산 알릴, 13g(151.0밀리몰)의 메타크릴산, 3.55g(15.4밀리몰)의 중합 개시제(V-601, 와코 준야쿠 고교사제), 및 300g의 3-메톡시-2-프로판올을 혼합했다. 혼합액을, 질소 분위기하, 75℃로 가열한 3-메톡시-2-프로판올 300g 중에, 2시간 동안 적하했다. 적하 종료 후, 추가로 질소 분위기하, 75℃에서 2시간 교반했다. 이 교반의 종료 후, 5리터의 물 속에서, 폴리머를 침전시키고, 5000rpm의 속도로 15분간 교반했다. 아크릴 수지를 여과하여 제거하고, 4리터의 물 속에서 재차 30분간 교반하여 다시 여과했다. 이어서, 얻어진 아크릴 수지를 감압하에서, 45℃에서 3일간 건조했다. 이 폴리머의 중량 평균 분자량은, 25000이었다.

[0487] RA-1

[0488] [화학식 42]



[0489]
[0490] <실시에 및 비교예>

[0491] 하기 표에 기재된 성분을 혼합하여, 각 감광성 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 감광성 수지 조성물을, 미세 구멍의 폭이 0.8μm인 필터를 통과시켜 가압 여과했다. 그리고, 각 감광성 수지 조성물에 대하여, 보존 안정성, 이

미드화율, 파단 신장, 및 최소 선평 패턴의 해상성의 평가를 행했다.

[0492] [표 1]

감광성 수지 조성물	(A) 복소환 함유 폴리머 전구체		(B) 염기 발생제		(C) 라디칼 중합 개시제		(D) 라디칼 중합성 화합물		(E) 중합 금지제		(F) 마이그레이션 억제제		(G) 금속 접착 개량제		(I) 용제			
	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부
1	A-1	31.3	B-1	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
2	A-2	31.3	B-1	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
3	A-3	31.3	B-1	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
4	A-4	31.3	B-1	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
5	A-5	31.3	B-1	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	60	I-2	0
6	A-3	31.3	B-2	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
7	A-3	31.3	B-3	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
8	A-3	31.3	B-4	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
9	A-3	31.3	B-5	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
10	A-3	31.3	B-6	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
11	A-3	31.3	B-7	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
12	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
13	A-3	31.3	B-9	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
14	A-3	31.3	B-10	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
15	A-3	31.3	B-11	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
16	A-3	31.3	B-12	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
17	A-3	31.3	B-13	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
18	A-3	31.3	B-14	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
19	A-3	31.3	B-15	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
20	A-3	31.3	B-16	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
21	A-3	31.3	B-17	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
22	A-3	31.3	B-18	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
23	A-3	31.3	B-19	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
24	A-3	31.3	B-20	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
25	A-3	31.3	B-21	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
26	A-3	31.3	B-22	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
27	A-3	31.3	B-23	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
28	A-3	31.3	B-24	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
29	A-3	31.3	B-25	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
30	A-3	31.3	B-26	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15

[0493]

[0494] [표 2]

감광성 수지 조성물	(A) 복소환 함유 폴리머 전구체		(B) 염기 발생제		(C) 라디칼 중합 개시제		(D) 라디칼 중합성 화합물		(E) 중합 금지제		(F) 마이그레이션 억제제		(G) 금속 접착 개량제		(I) 용제			
	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부
31	A-3	31.3	B-27	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
32	A-3	31.3	B-28	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
33	A-3	31.3	B-29	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
34	A-3	31.3	B-30	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
35	A-3	31.3	B-31	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
36	A-3	31.3	B-32	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
37	A-3	32.3	B-7	0.0	C-1	1.2	D-1	5.7	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
38	A-3	32.0	B-7	0.4	C-1	1.2	D-1	5.6	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
39	A-3	30.8	B-7	1.9	C-1	1.2	D-1	5.4	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
40	A-3	28.1	B-7	5.3	C-1	1.1	D-1	4.9	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.5	I-1	45	I-2	15
41	A-3	31.3	B-8	1.3	C-2	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
42	A-3	31.3	B-8	1.3	C-3	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
43	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-2	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
44	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-3	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
45	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-2	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
46	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-3	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
47	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-2	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
48	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-3	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
49	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-4	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
50	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-2	0.6	I-1	45	I-2	15
51	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-3	0.6	I-1	45	I-2	15
52	A-3	31.3	B-8	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
53	A-3	31.3	B-1 B-8	0.7 0.7	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
R-1	A-3	31.3	RB-1	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15
R-2	RA-1	31.3	B-1	1.3	C-1	1.2	D-1	5.5	E-1	0.1	F-1	0.1	G-1	0.6	I-1	45	I-2	15

[0495]

[0496] <감광성 수지 조성물의 성분>

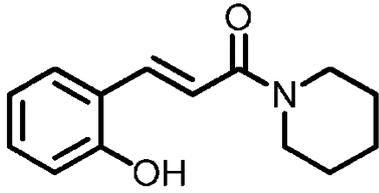
[0497] 각 감광성 수지 조성물을 구성하는 성분의 상세는 다음과 같다.

[0498] (A) 복소환 함유 폴리머의 전구체: 상기에서 합성한 A-1~A-5 및 RA-1

[0499] (B) 특정의 염염기 발생제: 상기의 예시 화합물 B-1~B-33

[0500] 비교예를 위한 염기 발생제: 하기의 화합물

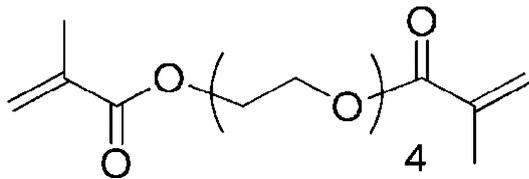
[0501] [화학식 43]



(RB-1)

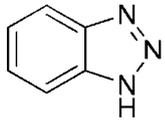
- [0502]
- [0503] (C) 광라디칼 중합 개시제
- [0504] C-1: IRGACURE OXE 01(BASF사제)
- [0505] C-2: IRGACURE OXE 02(BASF사제)
- [0506] C-3: IRGACURE 369(BASF사제)
- [0507] (D) 라디칼 중합성 화합물
- [0508] D-1: A-DPH(신나카무라 가가쿠 고교사제, 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트)
- [0509] D-2: SR-209(사토머사제, 하기 화합물)

[0510] [화학식 44]

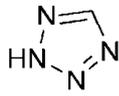


- [0511]
- [0512] D-3: A-TMMT(신나카무라 가가쿠 고교사제, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트)
- [0513] (E) 중합 금지제
- [0514] E-1: 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀(도쿄 가세이 고교사제)
- [0515] E-2: p-벤조퀴논(도쿄 가세이 고교사제)
- [0516] E-3: p-메톡시페놀(도쿄 가세이 고교사제)
- [0517] (F) 마이그레이션 억제제
- [0518] F-1: 하기 화합물
- [0519] F-2: 하기 화합물
- [0520] F-3: 하기 화합물
- [0521] F-4: 하기 화합물

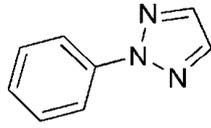
[0522] [화학식 45]



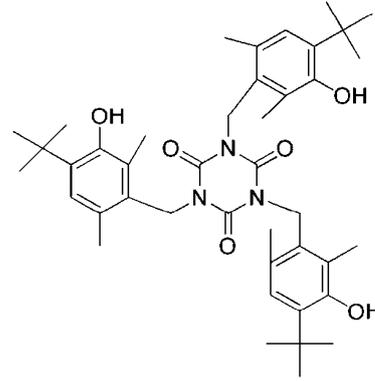
F - 1



F - 2



F - 3



F - 4

[0523]

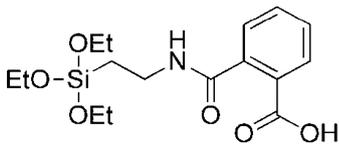
[0524] (G) 금속 접착성 개량제

[0525] G-1: 하기 화합물

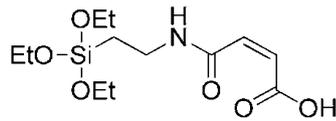
[0526] G-2: 하기 화합물

[0527] G-3: 하기 화합물

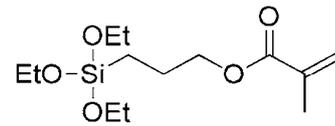
[0528] [화학식 46]



G - 1



G - 2



G - 3

[0529]

[0530] (I) 용제

[0531] I-1: γ -부티로락톤(산와 유카사제)

[0532] I-2: 다이메틸설폭사이드(와코 준야쿠사제)

[0533] <보존 안정성>

[0534] 상기 여과 후의 감광성 수지 조성물을, E형 점도계를 이용하여 점도(0일)를 측정했다. 밀폐 용기 내에, 25℃에서 14일간, 감광성 수지 조성물을 정치한 후, 재차 E형 점도계를 이용하여 점도(14일)를 측정했다. 이하의 식으로부터, 점도 변동률을 산출했다. 점도 변동률이 낮으면 낮을수록, 보존 안정성이 높은 것을 나타낸다.

[0535] 점도 변동률=|100×{1-(점도(14일)/점도(0일))}|

[0536] 점도의 측정은 25℃에서 행하는 것으로 하고, 그 외에는 JIS Z 8803: 2011에 준거하는 것으로 했다.

[0537] A: 점도 변동률이 5% 이하

[0538] B: 점도 변동률이 5% 초과 10% 이하

[0539] C: 점도 변동률이 10% 초과 15% 이하

[0540] D: 점도 변동률이 15% 초과 20% 이하

[0541] E: 점도 변동률이 20% 초과

[0542] <이미드화율>

[0543] 여과 후의 각 감광성 수지 조성물을, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코트법에 의하여 층상으로 도포하여, 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 얻어진 감광성 수지 조성물층을 도포한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 20 μ m의 두께가 균일한 감광성 수지 조성물층으로 했다. 실리콘 웨이퍼 상의 감광성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하고, 500mJ/cm²의 노광 에너지로 노광하여,

노광한 감광성 수지 조성물층(경화 전 수지층)을 얻었다. 이어서, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온시키고, 250℃에 도달한 후, 이 온도를 3시간 유지하며, 경화 후 수지층을 얻었다. 경화 전 수지층과 경화 후 수지층에 대하여 ATR-IR 측정(BRUKER제, TENSORII)을 행하고, 1660cm⁻¹의 피크 면적을 이용하여, 이하의 식으로부터 이미드화율을 산출했다. 이미드화율이 높으면 높을수록, 가열에 의하여 이미드화가 진행되고 있는 것을 나타내며, 바람직한 결과를 나타낸다.

[0544] 이미드화율
 [0545] =100×[1-(피크 면적(경화 후 수지층)/피크 면적(경화 전 수지층))]

- [0546] A: 이미드화율이 90% 이상
- [0547] B: 이미드화율이 80% 이상 90% 미만
- [0548] C: 이미드화율이 70% 이상 80% 미만
- [0549] D: 이미드화율이 60% 이상 70% 미만
- [0550] E: 이미드화율이 60% 미만

[0551] <과단 신장>

[0552] 상기 여과 후의 각 감광성 수지 조성물을, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코트법에 의하여 층상으로 도포하여, 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 얻어진 감광성 수지 조성물층을 도포한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하고, 실리콘 웨이퍼 상에 20μm의 두께가 균일한 감광성 수지 조성물층으로 했다. 실리콘 웨이퍼 상의 감광성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여, 500mJ/cm²의 노광 에너지로 노광하고, 노광한 감광성 수지 조성물층(수지층)을, 질소 분위기하에서, 10℃/분의 승온 속도로 승온시켜, 180℃에 도달한 후, 이 온도를 3시간 유지했다. 경화 후의 수지층을 4.9% 불화 수소산 용액에 침지하고, 실리콘 웨이퍼로부터 수지층을 박리하여, 수지막 1을 얻었다.

[0553] 수지막 1의 과단 신장을 인장 시험기(텐실론)를 이용하여 크로스 헤드 스피드 300mm/분, 시료 폭 10mm, 시료 길이 50mm로서 필름의 길이 방향, 폭방향에 대하여, 25℃, 65% 상대 습도(RH)의 환경하에서 JIS-K6251: 2017에 준거하여 과단 신장을 측정했다. 과단 신장은, $E_b=(L_b-L_0)/L_0$ (E_b : 절단 시 신장, L_0 : 시험 전의 시험편의 길이, L_b : 시험편이 절단되었을 때의 시험편의 길이)로 산출했다. 평가는 길이 방향, 폭방향 각각의 과단 신장을 각 5회씩 측정하고, 길이 방향과 폭방향의 평균값을 이용했다.

- [0554] A: 과단 신장이 60% 초과
- [0555] B: 과단 신장이 55% 초과 60% 이하
- [0556] C: 과단 신장이 50% 초과 55% 이하
- [0557] D: 과단 신장이 40% 초과 50% 이하
- [0558] E: 과단 신장이 40% 이하

[0559] <최소 선폭 패턴의 해상성>

[0560] 상기 여과 후의 각 감광성 수지 조성물을, 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코트했다. 감광성 수지 조성물을 도포한 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에서, 100℃에서 5분간 건조하여, 실리콘 웨이퍼 상에 20μm의 막두께가 균일한 감광성 수지 조성물층을 형성했다. 실리콘 웨이퍼 상의 감광성 수지 조성물층을, 스테퍼(Nikon NSR 2005 i9C)를 이용하여 노광했다. 노광은 i선으로 행하고, 파장 365nm에 있어서, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800mJ/cm²의 각 노광 에너지로, 5μm부터 25μm까지 1μm 단위의 라인 앤드 스페이스의 포토마스크를 사용하여, 노광을 행하며, 수지층을 얻었다.

[0561] 상기 수지층을, 사이클로펜탄온으로 60초간 현상했다. 얻어진 수지층(라인 패턴)의 선폭이 작으면 작을수록 미세한 패턴을 형성 가능한 것을 나타내고, 바람직한 결과가 된다. 또, 형성 가능한 최소 선폭이 노광량의 변동에 대하여 변화하기 어려울수록, 미세 패턴 형성에 있어서의 노광량의 임의성이 증대하여, 바람직한 결과가 된다. 측정 한계는 5μm이다.

- [0562] A: 5 μm 이상 8 μm 이하
- [0563] B: 8 μm 초과 10 μm 이하
- [0564] C: 10 μm 초과 15 μm 이하
- [0565] D: 15 μm 초과 20 μm 이하
- [0566] E: 20 μm 초과
- [0567] F: 에지의 침예도를 갖는 선폭을 갖는 패턴이 얻어지지 않았음

[0568] [표 3]

	감광성 수지 조성물	보존 안정성	이미드화율	파단 신장률	최소 선폭 패턴의 해상성 평가						
					200	300	400	500	600	700	800
실시예 1	1	A	A	B	E	E	D	C	B	A	B
실시예 2	2	A	B	C	B	A	A	A	B	B	C
실시예 3	3	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 4	4	A	B	C	B	A	A	A	B	B	C
실시예 5	5	A	B	C	E	E	D	C	B	A	B
실시예 6	6	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 7	7	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 8	8	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 9	9	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 10	10	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 11	11	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 12	12	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 13	13	A	C	C	B	A	A	A	A	A	B
실시예 14	14	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 15	15	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 16	16	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 17	17	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 18	18	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 19	19	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 20	20	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 21	21	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 22	22	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 23	23	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 24	24	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 25	25	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 26	26	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 27	27	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 28	28	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 29	29	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 30	30	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 31	31	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 32	32	B	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 33	33	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 34	34	B	C	C	B	A	A	A	A	A	B
실시예 35	35	B	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 36	36	B	C	C	B	A	A	A	A	A	B
실시예 37	37	A	C	C	A	A	A	A	A	A	B
실시예 38	38	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 39	39	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
실시예 40	40	B	A	A	B	B	B	A	A	A	A
실시예 41	41	A	B	B	A	A	A	A	A	B	B
실시예 42	42	A	B	B	C	B	A	A	A	A	B
실시예 43	43	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A
실시예 44	44	A	A	A	B	A	A	A	A	A	B
실시예 45	45	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 46	46	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 47	47	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 48	48	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 49	49	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 50	50	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 51	51	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 52	52	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
실시예 53	53	A	B	B	B	A	A	A	A	A	B
비교예 1	R-1	B	D	E	E	D	C	C	B	B	C
비교예 2	R-2	A	-	E	E	E	D	D	C	C	B

[0569]

[0570] "최소 선폭 패턴의 해상성"의 수치는 노광 에너지이며 단위는 mJ/cm^2 이다. 각 노광 에너지에 있어서의 패턴의 해상성의 평가 결과를 나타내고 있다.

[0571] 상기의 결과로부터, 본 발명에 관한 특정의 열염기 발생제와 복소환 함유 폴리머의 전구체를 함유하는 감광성

수지 조성물은, 보존 안정성이 우수하고 또한 우수한 환화율(이미드화율)을 발휘하는 것을 알 수 있었다. 또, 요구에 따라, 특정의 열염기 발생제에 대하여, 식 (N1)의 R^{N1} , R^{N2} 를 비교적 탄소수가 큰 알킬기(특히 환상 구조의 알킬기)로 함으로써, 감광성 수지 조성물의 경화막의 파단 신장을 우수한 것으로 할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 필요한 경우에는, 라디칼 중합성기를 갖는 폴리머 전구체와 조합하는 것 등에 의하여, 패턴의 해상성이 우수한 감광성 수지 조성물의 막이 얻어지는 것도 알 수 있었다.

[0572] <실시예 100>

[0573] 실시예 1의 감광성 수지 조성물을, 미세 구멍의 폭이 $1.0\ \mu\text{m}$ 인 필터를 통과시켜 가압 여과한 후, 구리박층이 형성된 수지 기판의 표면에 스피닝(3500rpm, 30초)하여 도포했다. 수지 기판에 도포한 감광성 수지 조성물을, $100\ ^\circ\text{C}$ 에서 2분간 건조한 후, 스테퍼(니콘제, NSR1505 i6)를 이용하여 노광했다. 노광은 마스크를 통하여, 파장 365nm 이며 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 노광량으로 행했다. 노광 후, 베이킹을 행하고, 사이클로펜탄온으로 30초간 현상하며, PGMEA로 20초간 린스하여, 패턴을 얻었다.

[0574] 이어서, $230\ ^\circ\text{C}$ 에서 3시간 가열하여, 재배선층용 층간 절연막을 형성했다. 이 재배선층용 층간 절연막은, 절연성이 우수했다.