



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월21일
(11) 등록번호 10-0805134
(24) 등록일자 2008년02월13일

(51) Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7003009

(22) 출원일자 2003년02월28일

심사청구일자 2005년10월17일

번역문제출일자 2003년02월28일

(65) 공개번호 10-2004-0004370

(43) 공개일자 2004년01월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/006733

국제출원일자 2002년07월03일

(87) 국제공개번호 WO 2003/005127

국제공개일자 2003년01월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00202458 2001년07월03일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP63318549A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

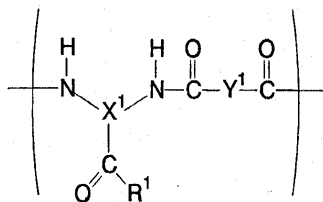
심사관 : 김광철

(54) 감광성 수지 조성물, 이를 사용한 패턴제조법 및 전자부품

(57) 요약

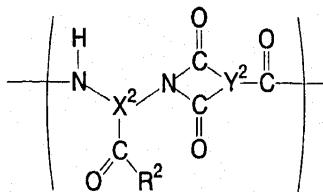
이하에 나타낸 화학식 (I) 로 표시되는 반복단위 (U1) 을 갖는 폴리아미드수지 (A) 및 화학식 (II) 로 표시되는 반복단위 (U2) 를 갖는 폴리아미드이미드수지 (B) 중의 적어도 하나의 감광성 수지와, 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 및 분자내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 를 함유하는 광중합성 불포화 모노머 (D) 중 적어도 하나의 광중합성 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물, 및 이를 이용한 패턴 제조법 및 전자 부품을 개시한다.

[화학식 I]



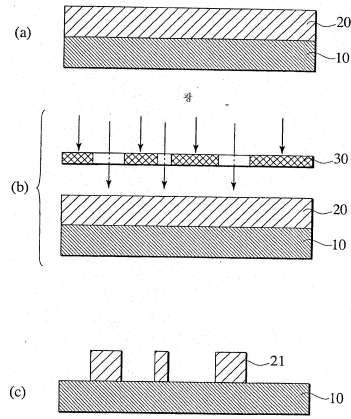
(식 중, X¹은 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, Y¹은 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타내며, R¹은 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

[화학식 II]



(식 중, X² 및 Y²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, R²는 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

JP01275633A
 JP03179025A
 JP03274557A
 JP09146274A
 JP09329893A
 JP10020499A
 JP11052572A
 JP2000273172A
 JP2001060005A

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 콜롬비아, 에쿠아도르, 필리핀, 튀니지, 잠비아, 오만

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 잠비아, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터어키, 불가리아, 체코, 에스토니아, 슬로바키아

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 적도 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

(30) 우선권주장

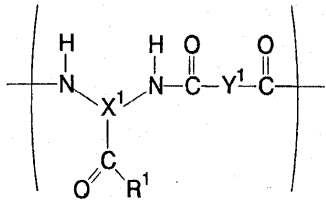
JP-P-2001-00202459 2001년07월03일 일본(JP)
 JP-P-2002-00085768 2002년03월26일 일본(JP)
 JP-P-2002-00085769 2002년03월26일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

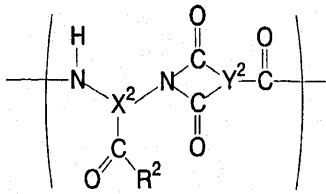
이하에 나타난 화학식 (I) 로 표시되는 반복단위 (U1) 을 갖는 폴리아미드수지 (A) 및 화학식 (II) 로 표시되는 반복단위 (U2) 를 갖는 폴리아미드이미드수지 (B) 중의 적어도 하나의 감광성 수지와, 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 및 분자내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 를 함유하는 광중합성 불포화 모노머 (D) 중 적어도 하나의 광중합성 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물.

[화학식 I]



(식 중, X¹ 은 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, Y¹ 은 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타내며, R¹은 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

[화학식 II]

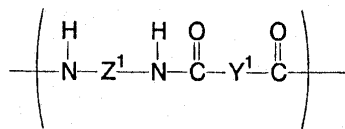


(식 중, X² 및 Y²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, R²는 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아미드수지 (A) 가 화학식 (III) :

[화학식 III]



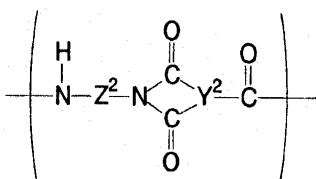
(식 중, Y¹ 및 Z¹은 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타냄)

으로 표시되는 반복단위 (U3) 를 추가로 갖는 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리아미드이미드수지 (B) 가 화학식 (IV) :

[화학식 IV]



(식 중, Y^2 는 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, Z^2 는 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타냄)

으로 표시되는 반복단위 (U4) 를 추가로 갖는 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 반복단위 (U1) 과 (U3) 이 몰비로 (U1):(U3)=2:8~9:1의 비율로 함유되어 있는 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 반복단위 (U2) 와 (U4) 가 몰비로 (U2):(U4)=2:8~9:1의 비율로 함유되어 있는 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리아미드수지 (A) 의 중량평균분자량이 8,000~200,000인 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리아미드이미드수지 (B) 의 중량평균분자량이 8,000~200,000인 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 실란커플링제 (C) 가 함유되는 경우에 그 배합량이 상기 감광성 수지의 전량 100중량부에 대해 1~20중량부인 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 광중합성 불포화 모노머 (D) 중에서의 상기 모노머 (d1) 의 비율이 30~100중량%인 감광성 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 분자내에 2~4 개의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d2) 를 추가로 함유하는 감광성 수지 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 광중합성 화합물로서 상기 실란커플링제 (C) 만이 함유되는 경우에 상기 모노머 (d2) 가 함유되는 감광성 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 광중합성 불포화 모노머 (D) 가 함유되는 경우에 그 배합량이 상기 감광성 수지의 전량 100중량부에 대해 1~500중량부인 감광성 수지 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 모노머 (d2) 의 배합량이 상기 감광성 수지의 전량 100중량부에 대해 1~500중량부인 감광성 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 광중합개시제 (E) 를 추가로 함유하는 감광성 수지 조성물.

청구항 15

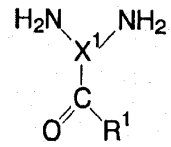
제 14 항에 있어서, 상기 감광성 수지의 전량 100중량부에 대해 상기 광중합개시제 (E) 가 1~80중량부 함유되

어 있는 감광성 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리아미드수지 (A) 가 방향족 디카르복실산 또는 그 반응성 유도체를 함유하는 산성분과, 화학식 (V) :

[화학식 V]

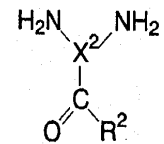


(식 중, X¹은 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, R¹은 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄) 으로 표시되는 방향족 디아민을 함유하는 염기성분을 반응시켜 얻어지는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리아미드이미드수지 (B) 가 방향족 트리카르복실산무수물 또는 그 반응성 유도체를 함유하는 산성분과, 화학식 (VI) :

[화학식 VI]



(식 중, X²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, R²는 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄) 으로 표시되는 방향족 디아민을 함유하는 염기성분을 반응시켜 얻어지는 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 18

이하의 공정을 포함하는 패턴제조법 :

- i) 제 1 항에 기재된 감광성 수지 조성물로 이루어지는 감광층을 기판상에 적층하는 공정 ;
- ii) 화상형상으로 활성광선을 조사하여 상기 감광층의 노광부를 광경화시키는 공정 ;
- iii) 상기 감광층의 미노광부를 현상에 의해 선택적으로 제거하여 패턴을 형성하는 공정.

청구항 19

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 감광성 수지 조성물로 이루어지는 감광층을 갖는 전자부품.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 내열성 및 내알칼리성이 우수한 감광성 수지 조성물, 이를 사용한 패턴제조법 및 전자부품에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근 전자부품에 사용되는 보호막이나 절연막으로서 폴리아미드수지나 폴리이미드수지가 사용되고 있다. 그러나 이들 막에 패턴을 형성하는 공정은 막표면에 대한 레지스트재의 막형성, 소정개소의 노광, 현상, 에칭 등에 의한 불필요한개소의 제거, 레지스트재의 박리, 기관표면의 세정작업 등으로 이루어져 번잡하다. 이 때문에 노광, 현상에 의해 패턴을 형성한 레지스트를 보호막이나 절연막으로서 그대로 사용할 수 있는 감광재료의

개발이 요망되고 있다.

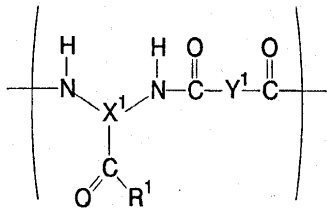
<3> 현재 반도체장치에 사용되는 보호막, 절연막으로서 각종 감광성 폴리이미드수지가 개발되어 널리 사용되고 있다. 그러나 대부분의 감광성 폴리이미드수지에서는 패터닝후에 300℃ 정도의 온도에서 이미드화를 실행할 필요가 있어, 고온처리를 실행할 수 없는 전자부품에는 적용할 수 없었다. 또, 내알칼리성을 필요로 하는 특수한 전자부품의 보호막, 절연막에 있어서는 감광성 폴리이미드수지의 내알칼리성으로는 불충분하였다.

발명의 상세한 설명

<4> 따라서 본 발명은 고온처리를 할 수 없는 전자부품 및 내알칼리성을 필요로 하는 전자부품의 보호막, 절연막의 재료로서 바람직한 패터닝성이 가능한 감광성 수지 조성물, 이를 사용한 패터닝제조법 및 전자부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

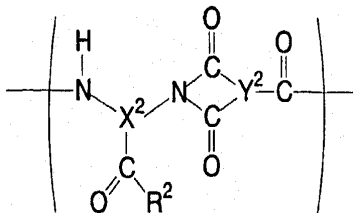
<5> 본 발명의 제1 측면에 의하면, 이하에 나타낸 화학식 (I) 로 표시되는 반복단위 (U1) 을 갖는 폴리아미드수지 (A) 및 화학식 (II) 로 표시되는 반복단위 (U2) 를 갖는 폴리아미드수지 (B) 중의 적어도 하나의 감광성 수지와, 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 및 분자내에 5 개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 를 함유하는 광중합성 불포화 모노머 (D) 중 적어도 하나의 광중합성 화합물을 함유하는 감광성 수지 조성물이 제공된다.

화학식 I



<6>
 <7> (식 중, X¹은 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, Y¹은 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타내며, R¹은 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

화학식 II



<8>
 <9> (식 중, X² 및 Y²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, R²는 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

<10> 본 발명의 제2 측면에 의하면 이하의 공정을 포함하는 패터닝제조법이 제공된다.

- <11> i) 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물로 이루어지는 감광층을 기판상에 적층하는 공정 ;
- <12> ii) 화상형상으로 활성광선을 조사하여 상기 감광층의 노광부를 광경화시키는 공정 ;
- <13> iii) 상기 감광층의 미노광부를 현상에 의해 선택적으로 제거하여 패터를 형성하는 공정.

<14> 본 발명의 제 3 측면에 의하면 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물로 이루어지는 감광층을 갖는 전자부품이 제공된다.

실시예

<190> 실시예 1A

<191> 폴리아미드수지 (A-1) 분말 2.179g 에 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 로서 비닐트리메톡시실란 (도레·다우코닝·실리콘 주식회사 제조 SZ6300; 이하, 「SZ6300」으로 기재함) 을 0.218g, 분자내에 2~4 개의

광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d2) 로서 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 (신나카무라화학공업 주식회사 제조 NK 에스테르 TMPT; 이하, 「TMPT」로 기재함) 를 2.688g, 광중합개시제 (E) 로서 벤조페논을 1.016g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.335g, 유기 용제로서 디에틸렌글리콜디메틸에테르 (이하, 「DMDG」로 기재함) 를 12.53g, NMP 를 12.53g 첨가하고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

- <192> 얻어진 감광성 수지 조성물을 5 인치 규소웨이퍼 (표면: Si) 위에 스핀코팅법으로 도포하고 90℃ 에서 3 분간 가열 건조시켜 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 초고압 수은등에 의해 네거티브 마스크를 통과시켜 화상 형상으로 1000mJ/cm² 의 노광을 실시하고, 이어서 트리에틸렌글리콜디메틸에테르/부틸셀로솔브아세테이트 (60/40) (중량비) 를 사용하여 현상하였다. 도막을 물로 세정한 후, 180℃ 의 건조기로 1 시간 건조시켜 패턴을 갖는 건조후의 막두께가 3.0μm 인 도막을 얻었다.
- <193> 실시예 2A
- <194> 실란커플링제 (C) 로서 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 (도레·다우코닝·실리콘 주식회사 제조 SZ6030; 이하, 「SZ6030」으로 기재함) 을 사용하도록 하는 것 이외에는 실시예 1A 와 마찬가지로 하여 각 성분을 배합하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <195> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.6 μm 인 도막을 얻었다.
- <196> 실시예 3A
- <197> TMPT 를 0.623g, 벤조페논을 0.234g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.077g, DMDG 를 6.22g, NMP 를 6.22g 각각 사용하도록 하는 것 이외에는 실시예 1A 와 마찬가지로 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <198> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.6 μm 인 도막을 얻었다.
- <199> 실시예 4A
- <200> TMPT 를 0.129g, 벤조페논을 0.193g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.064g, DMDG 를 6.73g, NMP 를 6.73g 각각 사용하도록 하는 것 이외에는 실시예 1A 와 마찬가지로 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <201> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μm 인 도막을 얻었다.
- <202> 실시예 5A
- <203> 폴리아미드수지 (A-2) 를 사용한 것 이외에는 실시예 3A 와 마찬가지로 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <204> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.0 μm 인 도막을 얻었다.
- <205> 실시예 6A
- <206> 폴리아미드수지 (A-3) 를 사용한 것 이외에는 실시예 3A 와 마찬가지로 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <207> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.5 μm 인 도막을 얻었다.
- <208> 비교예 1A
- <209> 폴리아미드수지 (X) 분말을 사용한 것 이외에는 실시예 1A 와 동일한 조작을 실시하여 감광성 수지 조성물을 제작하였다. 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 도막을 형성하고 노광, 현상을 실시하였으나, 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다.
- <210> 비교예 2A
- <211> 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 성분을 사용하지 않도록 하는 것 이외에는 실시예 1A 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다. 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의

해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.5 μ m 인 도막을 얻었다.

<212> 비교예 3A

<213> 광합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 대신에 γ -글리시옥시프로필트리메톡시실란(도레·다우코닝·실리콘 주식회사 제조 SH6040; 이하, 「SH6040」으로 기재함)을 사용하도록 하는 것 이외에는 실시예 1A 와 마찬가지로 하여 광합성 수지 조성물을 얻었다.

<214> 이 광합성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μ m 인 도막을 얻었다.

<215> 표 1 에 실시예 1A~6A 및 비교예 1A~3A 에서 제작한 광합성 수지 조성물의 배합량, 폴리아미드수지의 중량평균분자량 (Mw) 을 정리하여 나타낸다. 표 2 에 얻어진 도막의 평가결과를 정리하여 나타낸다.

표 1

	폴리아미드수지		배합량 (중량부)			
	(U1)/(U3)	Mw	(d2)	(E)	(C)	그 외의 커플링제
실시예 1A	50/50	150,000	123	62	10	0
실시예 2A	50/50	150,000	123	62	10	0
실시예 3A	50/50	150,000	29	14	10	0
실시예 4A	50/50	150,000	6	12	10	0
실시예 5A	80/20	107,000	29	14	10	0
실시예 6A	30/70	98,000	29	14	10	0
비교예 1A	0/100	102,000	123	62	10	0
비교예 2A	50/50	150,000	123	62	0	0
비교예 3A	50/50	150,000	123	62	0	10

표 2

	해상도 (μ m)	도막의 표면상태			5% 중량 감소온도
		내알칼리성	내산성	내유기 용제성	
실시예 1A	42	변화없음	변화없음	변화없음	295 $^{\circ}$ C
실시예 2A	45	변화없음	변화없음	변화없음	286 $^{\circ}$ C
실시예 3A	25	변화없음	변화없음	변화없음	277 $^{\circ}$ C
실시예 4A	22	변화없음	변화없음	변화없음	290 $^{\circ}$ C
실시예 5A	28	변화없음	변화없음	변화없음	282 $^{\circ}$ C
실시예 6A	36	변화없음	변화없음	변화없음	303 $^{\circ}$ C
비교예 1A	*1	-	-	-	-
비교예 2A	32	박리	변화없음	변화없음	302 $^{\circ}$ C
비교예 3A	28	표면거침	변화없음	변화없음	292 $^{\circ}$ C

*1 패턴이 얻어지지 않음

<218> 실시예 1A~6A 에서는 내용제성, 특히 내알칼리성이 우수하고 내열성도 양호한 패턴을 갖는 도막이 얻어졌다.

비교예 1A 에서는 반복단위 (U1) 을 함유하지 않는 폴리아미드수지를 사용하였기 때문에 광광특성이 떨어져 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다. 비교예 2A 및 3A 에서는 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 를 사용하지 않았기 때문에 도막의 내알칼리성이 떨어져 PCT 후에 도막이 박리되거나 또는 표면이 거칠어졌다.

<219> 실시예 1B

<220> 폴리아미드수지 (A-1) 분말 2.179g 에 분자내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 로서 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물 (닛폰화학 주식회사 제조 KAYARAD DPHA; 이하, 「DPHA」로 기재함) 을 2.688g, 광중합개시제 (E) 로서 벤조페논을 1.016g 을 N,N'-테트라에틸-

4,4'-디아미노벤조페논을 0.335g, 유기 용제로서 DMDG 를 12.53g, NMP 를 12.53g 첨가하고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

- <221> 얻어진 감광성 수지 조성물을 5 인치 규소웨이퍼 (표면: Si) 위에 스펀코팅법으로 도포하고 90℃ 에서 3 분간 가열 건조시켜 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 초고압 수은등에 의해 네거티브 마스크를 통과시켜 화상 형상으로 1000mJ/cm² 의 노광을 실시하고, 이어서 트리에틸렌글리콜디메틸에테르/부틸셀로솔브아세테이트 (60/40) (중량비) 를 사용하여 현상하였다. 도막을 물로 세정한 후, 180℃ 의 건조기로 1 시간 건조시켜 패턴을 갖는 건조후의 막두께가 3.2μm 인 도막을 얻었다.
- <222> 실시예 2B
- <223> 광중합성 불포화 모노머로서 분자내에 2~4 개의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d2) 인 TMPT 를 0.538g, 분자내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 인 DPHA 를 2.150g 각각 사용하도록 하는 것 이외에는 실시예 1B 와 마찬가지로 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <224> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해 패턴을
- <225> 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0μm 인 도막을 얻었다.
- <226> 실시예 3B
- <227> 광중합성 불포화 모노머로서 TMPT 를 1.344g, DPHA 를 1.344g 각각 사용하도록 하는 것 이외에는 실시예 1B 와 마찬가지로 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <228> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.8μm 인 도막을 얻었다.
- <229> 실시예 4B
- <230> DPHA 를 0.623g, 벤조페논을 0.234g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.077g, DMDG 를 6.22g, NMP 를 6.22g 첨가하도록 한 것 이외에는 실시예 1B 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <231> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0μm 인 도막을 얻었다.
- <232> 실시예 5B
- <233> DPHA 를 0.129g, 벤조페논을 0.193g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.064g, DMDG 를 6.73g, NMP 를 6.73g 첨가하도록 한 것 이외에는 실시예 1B 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <234> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.5μm 인 도막을 얻었다.
- <235> 실시예 6B
- <236> 폴리아미드수지 (A-2) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 4B 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <237> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.6μm 인 도막을 얻었다.
- <238> 실시예 7B
- <239> 폴리아미드수지 (A-3) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 4B 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <240> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0μm 인 도막을 얻었다.
- <241> 비교예 1B
- <242> 폴리아미드수지 (X) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1B 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

<243> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해, 도막을 형성하고, 노광, 현상을 실시하였으나, 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다.

<244> 비교예 2B

<245> 광중합성 불포화 모노머로서 TMPT 를 2.688g 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1B 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

<246> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1B 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μ m 인 도막을 얻었다.

<247> 표 3 에 실시예 1B~7B 및 비교예 1B~2B 에서 제작한 수지 조성물의 배합량, 폴리아미드수지의 중량평균분자량 (Mw) 을 정리하여 나타낸다. 표 4 에 얻어진 도막의 평가결과를 정리하여 나타낸다.

표 3

	폴리아미드수지		배합량 (중량부)		
	(U1)/(U3)	Mw	(d2)	(d1)	(E)
실시예 1B	50/50	150,000	0	123	62
실시예 2B	50/50	150,000	24.6	98.4	62
실시예 3B	50/50	150,000	61.5	61.5	62
실시예 4B	50/50	150,000	0	29	14
실시예 5B	50/50	150,000	0	6	12
실시예 6B	80/20	107,000	0	29	14
실시예 7B	30/70	98,000	0	29	14
비교예 1B	0/100	102,000	0	123	62
비교예 2B	50/50	150,000	123	0	62

표 4

	해상도 (μ m)	도막의 표면상태			5% 중량 감소 온도
		내알칼리성	내산성	내유기용제성	
실시예 1B	48	변화없음	변화없음	변화없음	295 $^{\circ}$ C
실시예 2B	46	변화없음	변화없음	변화없음	286 $^{\circ}$ C
실시예 3B	45	변화없음	변화없음	변화없음	277 $^{\circ}$ C
실시예 4B	20	변화없음	변화없음	변화없음	290 $^{\circ}$ C
실시예 5B	26	변화없음	변화없음	변화없음	282 $^{\circ}$ C
실시예 6B	35	변화없음	변화없음	변화없음	303 $^{\circ}$ C
실시예 7B	40	변화없음	변화없음	변화없음	288 $^{\circ}$ C
비교예 1B	*1	-	-	-	-
비교예 2B	40	박리	변화없음	변화없음	292 $^{\circ}$ C

<250> *1: 패턴이 얻어지지 않음

<251> 실시예 1B~7B 에서는 내알칼리성이 우수하고 내열성도 양호한 패턴을 갖는 도막이 얻어졌다. 비교예 1B 에서는 반복단위 (U1) 을 함유하지 않는 폴리아미드수지를 사용하였기 때문에 감광특성이 떨어져 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다. 비교예 2B 에서는 광중합성 불포화 모노머로서 모노머 (d1) 을 사용하지 않았기 때문에 도막의 내알칼리성이 열등하였으며 PCT 후에 도막이 박리되었다.

<252> 실시예 1C

<253> 폴리아미드이미드수지 (B-1) 분말 2.179g 에, 모노머 (d1) 로서 DPHA 를 2.688g, 광중합개시제 (E) 로서 벤조페논을 1.016g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.335g, 유기용제로서 DMDG 를 12.53g, NMP 를 12.53g 첨가하고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

<254> 이 감광성 수지 조성물을 5 인치 실리콘 웨이퍼 (표면: Si) 위에 스펀코팅법으로 도포하고, 90 $^{\circ}$ C 에서 3 분간

가열 건조시켜 막두께 4.0 μ m 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 네거티브 마스크를 통과시켜 초고압 수은등에 의해 화상형상으로 1000mJ/cm² 의 노광을 실시하고, 이어서 트리에틸렌글리콜디메틸에테르/부틸셀로솔브 아세테이트 (60/40) (중량비) 에 의해 현상하였다. 도막을 이소프로필알코올로 세정한 후, 180 $^{\circ}$ C 의 건조기에서 1 시간 건조시켜 패턴을 갖는 막두께가 3.2 μ m 인 도막을 얻었다.

- <255> 실시예 2C
- <256> 광중합성 불포화 모노머로서 TMPT 를 0.538g, DPHA 를 2.150g 각각 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1C 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <257> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μ m 인 도막을 얻었다.
- <258> 실시예 3C
- <259> 광중합성 불포화 모노머로서 TMPT 를 1.344g, DPHA 를 1.344g 각각 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1C 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <260> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.8 μ m 인 도막을 얻었다.
- <261> 실시예 4C
- <262> DPHA 를 0.623g, 벤조페논을 0.234g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.077g, DMDG 를 6.22g, NMP 를 6.22g 첨가하도록 한 것 이외에는 실시예 1C 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <263> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μ m 인 도막을 얻었다.
- <264> 실시예 5C
- <265> DPHA 를 0.129g, 벤조페논을 0.193g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.064g, DMDG 를 6.73g, NMP 를 6.73g 첨가하도록 한 것 이외에는 실시예 1C 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <266> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.5 μ m 인 도막을 얻었다.
- <267> 실시예 6C
- <268> 폴리아미드이미드수지 (B-2) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 4C 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <269> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.9 μ m 인 도막을 얻었다.
- <270> 실시예 7C
- <271> 폴리아미드이미드수지 (B-3) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 4C 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <272> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.7 μ m 인 도막을 얻었다.
- <273> 비교예 1C
- <274> 폴리아미드이미드수지 (Y) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1C 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <275> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해 도막을 형성하고, 노광, 현상을 실시하였으나, 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다.
- <276> 비교예 2C
- <277> 광중합성 불포화 모노머로서 TMPT 를 2.688g 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1C 와 동일하게 하여 감광성 수

지 조성물을 얻었다.

<278> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1C 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μ m 인 도막을 얻었다.

<279> 표 5 에 실시예 1C~7C 및 비교예 1C~2C 에서 제작한 수지 조성물의 배합량, 폴리아미드이미드수지의 중량평균 분자량 (Mw) 을 정리하여 나타낸다. 표 6 에 얻어진 도막의 평가결과를 정리하여 나타낸다.

표 5

<280>	폴리아미드이미드수지		배합량 (중량부)		
	(U2)/(U4)	Mw	(d2)	(d1)	(E)
실시예 1C	50/50	120,000	0	123	62
실시예 2C	50/50	120,000	24.6	98.4	62
실시예 3C	50/50	120,000	61.5	61.5	62
실시예 4C	50/50	120,000	0	29	14
실시예 5C	50/50	120,000	0	6	12
실시예 6C	80/20	100,000	0	29	14
실시예 7C	30/70	113,000	0	29	14
비교예 1C	0/100	125,000	0	123	62
비교예 2C	50/50	120,000	123	0	62

표 6

<281>	해상도 (μ m)	도막의 표면상태			5% 중량 감소 온도
		내알칼리성	내산성	내유기용제성	
실시예 1C	80	변화없음	변화없음	변화없음	310 $^{\circ}$ C
실시예 2C	60	변화없음	변화없음	변화없음	307 $^{\circ}$ C
실시예 3C	55	변화없음	변화없음	변화없음	305 $^{\circ}$ C
실시예 4C	40	변화없음	변화없음	변화없음	301 $^{\circ}$ C
실시예 5C	35	변화없음	변화없음	변화없음	302 $^{\circ}$ C
실시예 6C	50	변화없음	변화없음	변화없음	309 $^{\circ}$ C
실시예 7C	50	변화없음	변화없음	변화없음	297 $^{\circ}$ C
비교예 1C	*1	-	-	-	-
비교예 2C	50	박리	변화없음	변화없음	303 $^{\circ}$ C

<282> *1: 패턴이 얻어지지 않음

<283> 실시예 1C~7C 에서는 내알칼리성이 우수하고 내열성도 양호한 패턴을 갖는 도막이 얻어졌다. 비교예 1C 에서는 반복단위 (U2) 를 함유하지 않는 폴리아미드이미드수지를 사용하였기 때문에 감광특성이 떨어져 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다. 비교예 2C 에서는 광중합성 불포화 모노머로서 모노머 (d1) 을 사용하지 않았기 때문에 도막의 내알칼리성이 열등하였으며 PCT 후에 도막이 박리되었다.

<284> 실시예 1D

<285> 폴리아미드이미드수지 (B-1) 분말 2.179g 에, 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 로서 SZ6300 을 0.218g, 모노머 (d2) 로서 TMPT 를 2.688g, 광중합개시제 (E) 로서 벤조페논을 1.016g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.335g, 유기용제로서 DMDG 를 12.53g, NMP 를 12.53g 첨가하고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

<286> 이 감광성 수지 조성물을 5 인치 실리콘 웨이퍼 (표면: Si) 위에 스핀코팅법으로 도포하고, 90 $^{\circ}$ C 에서 3 분간 가열 건조시켜 막두께 3.8 μ m 의 도막을 형성하였다. 얻어진 도막에 네거티브 마스크를 통과시켜 초고압 수은등에 의해 화상형상으로 1000mJ/cm² 의 노광을 실시하고, 이어서 트리에틸렌글리콜디메틸에테르/부틸셀로솔브 아세테이트 (60/40) (중량비) 에 의해 현상하였다. 도막을 이소프로필알코올로 세정한 후, 180 $^{\circ}$ C 의 건조기에서 1 시간 건조시켜 패턴을 갖는 막두께가 3.0 μ m 인 도막을 얻었다.

- <287> 실시예 2D
- <288> 실란커플링제 (C) 로서 SZ6030 을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1D 와 동일하게 하여 각 성분을 배합하고, 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <289> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.6 μm 인 도막을 얻었다.
- <290> 실시예 3D
- <291> TMPT 를 0.623g, 벤조페논을 0.234g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.077g, DMDG 를 6.22g, NMP 를 6.22g 각각 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1D 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <292> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.6 μm 인 도막을 얻었다.
- <293> 실시예 4D
- <294> TMPT 를 0.129g, 벤조페논을 0.193g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.064g, DMDG 를 6.73g, NMP 를 6.73g 각각 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1D 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <295> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μm 인 도막을 얻었다.
- <296> 실시예 5D
- <297> 폴리아미드이미드수지 (B-2) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 3D 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <298> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.0 μm 인 도막을 얻었다.
- <299> 실시예 6D
- <300> 폴리아미드이미드수지 (B-3) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 3D 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <301> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.5 μm 인 도막을 얻었다.
- <302> 비교예 1D
- <303> 폴리아미드이미드수지 (Y) 분말을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1D 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <304> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해 도막을 형성하고, 노광, 현상을 실시하였으나, 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다.
- <305> 비교예 2D
- <306> 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 성분을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1D 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <307> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.5 μm 인 도막을 얻었다.
- <308> 비교예 3D
- <309> 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 대신에 SH6040 을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1D 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <310> 이 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1D 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μm 인 도막을 얻었다.
- <311> 표 7 에 실시예 1D~6D 및 비교예 1D~3D 에서 제작한 감광성 수지 조성물의 배합량, 폴리아미드이미드수지의

중량평균분자량 (Mw) 을 정리하여 나타낸다. 표 8 에 얻어진 도막의 평가결과를 정리하여 나타낸다.

표 7

<312>

	폴리아미드이미드수지		배합량 (중량부)			
	(U2)/(U4)	Mw	(d2)	(E)	(C)	그 외의 커플링제
실시예 1D	50/50	120,000	123	62	10	0
실시예 2D	50/50	120,000	123	62	10	0
실시예 3D	50/50	120,000	29	14	10	0
실시예 4D	50/50	120,000	6	12	10	0
실시예 5D	80/20	100,000	29	14	10	0
실시예 6D	30/70	113,000	29	14	10	0
비교예 1D	0/100	125,000	123	62	10	0
비교예 2D	50/50	120,000	123	62	0	0
비교예 3D	50/50	120,000	123	62	0	10

표 8

<313>

	해상도 (μm)	도막의 표면상태			5% 중량 감소 온도
		내알칼리성	내산성	내유기용제성	
실시예 1D	55	변화없음	변화없음	변화없음	305℃
실시예 2D	50	변화없음	변화없음	변화없음	302℃
실시예 3D	35	변화없음	변화없음	변화없음	301℃
실시예 4D	30	변화없음	변화없음	변화없음	301℃
실시예 5D	30	변화없음	변화없음	변화없음	309℃
실시예 6D	40	변화없음	변화없음	변화없음	302℃
비교예 1D	*1	-	-	-	-
비교예 2D	50	박리	변화없음	변화없음	303℃
비교예 3D	50	표면이 거칩	변화없음	변화없음	302℃

<314>

*1: 패턴이 얻어지지 않음

<315>

실시예 1D~6D 에서는 내용제성, 특히 내알칼리성이 우수하고 내열성도 양호한 패턴을 갖는 도막이 얻어졌다. 비교예 1D 에서는 반복단위 (U2) 를 함유하지 않는 폴리아미드이미드수지를 사용하였기 때문에 감광특성이 떨어져 패턴을 갖는 도막을 얻을 수 없었다. 비교예 2D 및 3D 에서는 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 를 사용하지 않았기 때문에 도막의 내알칼리성이 열등하였으며 PCT 후에 도막이 박리되거나 표면이 거칠어졌다.

<316>

실시예 1E

<317>

폴리아미드수지 (A-1) 분말 1.090g 및 폴리아미드이미드수지 (B-1) 분말 1.090g 에, 실란커플링제 (C) 로서 SZ6030 을 0.218g, 분자내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 로서 DPHA 를 0.623g, 광중합 개시제로서 벤조페논을 0.234g, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논을 0.077g, 유기용제로서 DMDG 를 6.22g, NMP 를 6.22g 각각 첨가하고 혼합하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

<318>

얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.8 μm 인 도막을 얻었다.

<319>

실시예 2E

<320>

모노머 (d1) 대신에 분자내에 2~4 개의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d2) 로서 TMPT 를 0.623g 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1E 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.

<321>

얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.7 μm 인 도막을 얻었다.

- <322> 실시예 3E
- <323> 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 성분을 사용하지 않도록 한 것 이외에는 실시예 1E 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <324> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.7 μm 인 도막을 얻었다.
- <325> 실시예 4E
- <326> 감광성 수지로서 폴리아미드수지 (A-1) 분말 2.179g 을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1E 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <327> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 2.8 μm 인 도막을 얻었다.
- <328> 실시예 5E
- <329> 감광성 수지로서 폴리아미드이미드수지 (B-1) 분말 2.179g 을 사용하도록 한 것 이외에는 실시예 1E 와 동일하게 하여 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- <330> 얻어진 감광성 수지 조성물을 사용하여 실시예 1A 와 동일한 조작에 의해, 패턴을 갖는 막두께 (건조후) 가 3.0 μm 인 도막을 얻었다.
- <331> 표 9 에 실시예 1E~5E 에서 제작한 감광성 수지 조성물의 배합량을 정리하여 나타낸다. 표 10 에 얻어진 도막의 평가결과를 정리하여 나타낸다.

표 9

<332>	실시예	(A-1)/(B-1)	(d1)	(d2)	(E)	(C)
	1E	50/50	29	0	14	10
	2E	50/50	0	29	14	10
	3E	50/50	29	0	14	0
	4E	100/0	29	0	14	10
	5E	0/100	29	0	14	10

표 10

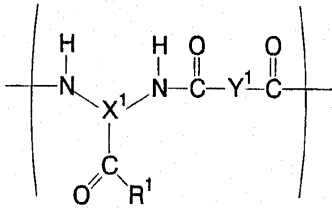
<333>	해상도 (μm)	도막의 표면상태			5% 중량 감소 온도	
		내알칼리성	내산성	내유기용제성		
	실시예 1E	30	변화없음	변화없음	변화없음	285℃
	실시예 2E	28	변화없음	변화없음	변화없음	282℃
	실시예 3E	30	변화없음	변화없음	변화없음	286℃
	실시예 4E	20	변화없음	변화없음	변화없음	292℃
	실시예 5E	36	변화없음	변화없음	변화없음	303℃

- <334> 실시예 1E~5E 에서는 내용제성, 특히 내알칼리성이 우수하고 내열성도 양호한 패턴을 갖는 도막이 얻어졌다.
- <335> 본원의 개시는 2001년 7월 3일에 출원된 일본 특허출원 2001-202458호, 2001년 7월 3일에 출원된 일본 특허출원 2001-202459호, 2002년 3월 26일에 출원된 일본 특허출원 2002-85768호, 2002년 3월 36일에 출원된 일본 특허출원 2002-85769호에 각각 기재된 주제와 관련되어 있으며, 이들 개시 내용은 인용에 의해 원용된다.
- <336> 이미 기술된 것 이외에 본 발명의 신규하고 유리한 특징에서 벗어나지 않고, 상기 실시형태에 다양한 수정이나 변경을 가할 수 있는 점에 주의해야 한다. 따라서, 그러한 모든 수정이나 변경은 첨부된 청구범위에 포함되는 것으로 한다.

도면의 간단한 설명

- <15> 도 1 은 본 발명에 관련되는 패턴제조법의 한 공정예를 나타낸 모식도이다.
- <16> 도 2 는 본 발명에 관련되는 전자부품의 한 실시형태인 다층배선구조의 반도체장치의 한 제조공정예를 나타낸 모식도이다.
- <17> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- <18> 이하에 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다.
- <19> 본 발명의 감광성 수지 조성물은 상기 감광성 수지 (A) 및/또는 (B) 와 상기 광중합성 화합물 (C) 및/또는 (D) 를 함유한다. 감광성 수지로서 적어도 (A) 와 (B) 중의 하나 및 광중합성 화합물로서 적어도 (C) 와 (D) 중의 하나가 함유되어 있는 한 이들 조합은 임의이고, 예컨대 (A)~(D) 의 모든 성분이 함유될 수도 있고, (A) 와 (B) 의 양쪽과 (C) 또는 (D), (C) 와 (D) 의 양쪽과 (A) 또는 (B) 가 함유될 수도 있다.
- <20> 먼저 본 발명에서 사용되는 감광성 수지에 대해 설명한다.
- <21> 본 발명에서는 감광성 수지로서 이하에 나타낸 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 중의 적어도 하나 또는 양쪽이 사용된다.
- <22> 폴리아미드수지 (A) 는 이하에 나타낸 화학식 (I) 로 표시되는 반복단위 (U1) 을 갖는 폴리머이다.

<23> [화학식 I]

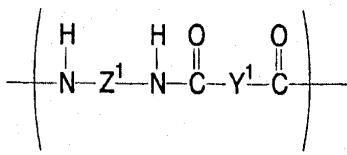


<24>

<25> (식 중, X¹은 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, Y¹은 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타내며, R¹은 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

<26> 바람직한 실시형태에서는 내알칼리성의 관점에서 폴리아미드수지 (A) 는 이하에 나타낸 화학식 (III) 으로 표시되는 반복단위 (U3) 도 갖는다.

화학식 III

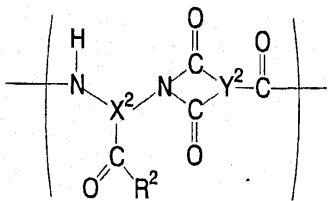


<27>

<28> (식 중, Y¹ 및 Z¹은 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타냄)

<29> 폴리아미드이미드수지 (B) 는 이하에 나타낸 화학식 (II)로 표시되는 반복단위 (U2) 를 갖는 폴리머이다.

<30> [화학식 II]

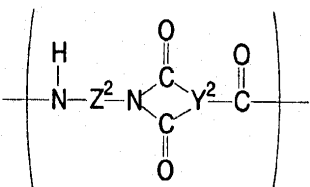


<31>

<32> (식 중, X² 및 Y²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, R²는 감광성기를 갖는 1 개의 유기기를 나타냄)

<33> 바람직한 실시형태에서는 내알칼리성의 관점에서 폴리아미드이미드수지 (B) 는 이하에 나타낸 화학식 (IV) 로 표시되는 반복단위 (U4) 도 갖는다.

화학식 IV



<34>

<35> (식 중, Y²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기를 나타내고, Z²는 방향환을 갖는 2 개의 유기기를 나타냄)

<36> 폴리아미드수지 (A) 에서 상기 반복단위 (U1) 는 수지에 감광성을 부여하기 위한 필수 성분이고, 폴리아미드이미드수지 (B) 에서 상기 반복단위 (U3) 는 수지에 감광성을 부여하기 위한 필수 성분으로, 각각 반복단위의 총량 100몰%에 대해 20~90몰%인 것이 바람직하고, 30~85몰%인 것이 보다 바람직하다. 이 반복단위 (U1) 및 (U3) 이 각각 20몰% 보다 적으면, 수지중의 감광성기의 비율이 감소되기 때문에 감도가 저하되어 감광특성이 떨어지는 경향이 보이고, 한편 90몰%보다 많으면 반응용액이 겔화되기 쉬워져 수지의 합성이 곤란해지는 경향이 보인다. 따라서 후기하는 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 의 합성시에 후기하는 화학식

(V) 또는 (VI) 로 표시되는 방향족 디아민을 사용되는 디아민의 총량 100몰%에 대해 20~90몰%가 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 30~85몰%가 되도록 사용하는 것이 보다 바람직하다.

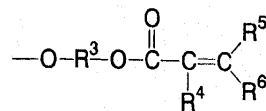
<37> 폴리아미드수지 (A) 에서 상기 반복단위 (U3) 가 함유되는 경우, (U1) 과 (U3) 이 몰비로 (U1):(U3)=2:8~9:1 의 비율로 함유되는 것이 바람직하고, 3:7~8.5:1.5의 비율인 것이 보다 바람직하다. 폴리아미드이미드수지 (B) 에서 상기 반복단위 (U4) 가 함유되는 경우, (U2) 와 (U4) 가 몰비로 (U2):(U4)=2:8~9:1의 비율로 함유되는 것이 바람직하고, 3:7~8.5:1.5의 비율인 것이 보다 바람직하다. (U1)+(U3) 에서의 (U1)의 비율 및 (U2)+(U4) 에서의 (U2) 의 비율이 2를 밑도는 경우는, 수지중의 감광성기의 비율이 감소되기 때문에 감도가 저하되는 경향이 있고, 9 를 상회하는 경우는 겔화되기 쉬워져 수지의 합성이 곤란해지는 경향이 있다. 따라서 후기하는 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 의 합성시에 후기하는 화학식 (V) 또는 (VI) 로 표시되는 방향족 디아민과 화학식 (XI) 또는 (XII) 로 표시되는 방향족 디아민을 2:8~9:1의 비율이 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 3:7~8.5:1.5의 비율이 되도록 사용하는 것이 보다 바람직하다.

<38> 상기 화학식 (I) 에서의 X¹은 방향환을 갖는 3 개의 유기기로, 일반적으로 디카르복실산 또는 그 유도체와 반응하여 아미드를 형성할 수 있는 방향족 디아민잔기이다. 상기 화학식 (II) 에서의 X²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기로, 일반적으로 트리카르복실산 또는 그 유도체와 반응하여 아미드이미드를 형성할 수 있는 방향족 디아민 잔기이다.

<39> X¹ 및 X² 에서의 방향환으로는 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있고, 입수 용이함에서 X¹ 및 X²에 함유되는 탄소의 총수는 각각 6~40인 것이 바람직하다. 또 각각의 3 개의 결합부위는 모두 방향환상에 존재하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 및 이들 방향환의 2~6개가 단일결합, 산소원자, 황원자, 술폰닐기, 술피닐기, 메틸렌기, 2,2-프로필렌기, 카르보닐기, 디메틸실릴기, 실록산 구조 등을 통해 결합되어 있는 기를 들 수 있다. 이들의 방향환상에 치환기로서 탄소수 1~4의 알킬기가 존재할 수도 있다.

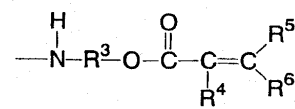
<40> 상기 화학식 (I) 에서의 R¹ 및 상기 화학식 (II) 에서의 R²는 감광성기를 갖는 1 개의 유기기이고, 감광성기로서 광에 의해 중합 가능한 탄소탄소 이중결합을 갖는 기를 들 수 있다. 구체적으로는 알릴옥시기, 아크릴로일옥시알콕시기, 메타크릴로일옥시알콕시기, 말레이미딜알콕시기, 아크릴로일옥시알킬아미노기, 메타크릴로일옥시알킬아미노기, 말레이미딜알킬아미노기, 알릴기, 아크릴로일옥시알킬기, 메타크릴로일옥시알킬기, 에틸닐기 등을 예시할 수 있다. 바람직한 것으로는 이하의 화학식 (VII)~(X)로 표시되는 1 개의 유기기를 들 수 있다.

화학식 VII



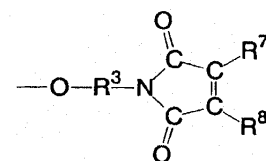
<41>

화학식 VIII



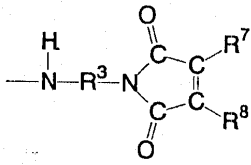
<42>

화학식 IX



<43>

화학식 X



<44>

<45> (식 중, R³은 2 개의 유기기를 나타내고, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 페닐기, 비닐기 또는 프로페닐기를 나타냄)

<46> R³으로 표시되는 2 개의 유기기는 내열성의 관점에서 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 탄소수 1~4의 알킬렌기인 것이 바람직하다.

<47> 상기 화학식 (VII) 또는 화학식 (VIII)로 표시되는 1 개의 유기기 중, 특히 R³이 탄소수 1~4의 알킬렌기이고, R⁴가 수소원자 또는 메틸기이고, R⁵ 및 R⁶이 수소원자인 유기기는 감도가 높아 바람직하게 사용된다. 상기 화학식 (IX) 또는 화학식 (X)로 표시되는 1 개의 유기기중, 특히 R³이 탄소수 1~4인 알킬렌기이고, R⁷ 및 R⁸이 수소원자인 유기기는 감도가 높아 바람직하게 사용된다.

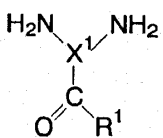
<48> 상기 화학식 (I)에서의 Y¹, 화학식 (III)에서의 Y¹과 Z¹ 및 화학식 (IV)에서의 Z²는 각각 방향환을 갖는 2 개의 유기기이고, 방향환으로는 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있고, Y¹, Z¹ 및 Z²에 함유되는 탄소의 총수는 입수의 용이함 때문에 각각 6~40인 것이 바람직하다. 폴리아미드수지 (A)에 있어서, 화학식 (I)에서의 Y¹과 화학식 (III)에서의 Y¹은 동일하거나 다를 수도 있다. Y¹, Z¹ 및 Z²에서의 2 개의 결합부위는 모두 방향환상에 존재하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 및 이들의 방향환의 2~6개가 단일결합, 산소원자, 황원자, 술포닐기, 술폰닐기, 메틸렌기, 2,2-프로필렌기, 카르보닐기, 디메틸실릴기, 실록산 구조, 아미드결합 등을 통해 결합되어 있는 기를 들 수 있다. 이들 방향환상에 치환기로서 탄소수 1~4의 알킬기가 존재할 수도 있다.

<49> 상기 화학식 (II) 및 (IV)에서의 Y²는 방향환을 갖는 3 개의 유기기이고, 방향환으로는 벤젠환, 나프탈렌환 등을 들 수 있고, Y²에 함유되는 탄소의 총수는 입수의 용이함 때문에 6~40인 것이 바람직하다. 폴리아미드이미드수지 (B)에 있어서, 화학식 (II)에서의 Y²와 화학식 (IV)에서의 Y²는 동일하거나 다를 수도 있다. Y²에서의 3 개의 결합부위는 모두 방향환상에 존재하는 것이 바람직하다. Y²로 표시되는 방향환의 구체예는 상기 Y¹, Z¹ 및 Z²에서 예시된 것과 동일하다.

<50> 상기 반복단위 (U1)을 갖고, 바람직하게는 추가로 (U3)을 갖는 폴리아미드수지 (A)는 예컨대 방향족 디아민과 방향족 디카르복실산 또는 그 반응성 유도체를 반응시켜 아미드화하는 방법에 의해 바람직하게 합성할 수 있다. 방향족 디카르복실산의 반응성 유도체란 방향족 디카르복실산의 디할라이드, 예컨대 디클로리드 또는 디브로마이드, 디에스테르 등을 의미한다. 방향족 디아민은 방향족 디카르복실산 또는 그 반응성 유도체의 총량 100몰%에 대해 총량으로 80~120몰% 사용하는 것이 바람직하고, 95~105몰% 사용하는 것이 보다 바람직하다. 디아민의 총량이 80몰%보다 적은 경우 또는 120몰%보다 많은 경우에는, 얻어지는 폴리아미드수지 (A)의 분자량이 낮고, 내알칼리성이나 내약품성이 떨어지는 경향이 있다.

<51> 구체적으로는 폴리아미드수지 (A)는 방향족 디카르복실산 또는 그 반응성 유도체를 함유하는 산성분과, 화학식 (V) :

화학식 V



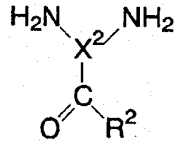
<52>

<53> (식 중, X^1 및 R^1 은 상기 화학식 (I) 에서의 X^1 및 R^1 과 동일함)

<54> 으로 표시되는 방향족 디아민을 함유하는 염기성분을 반응시켜 합성할 수 있다.

<55> 상기 반복단위 (U2) 를 갖고, 바람직하게는 추가로 (U4) 를 갖는 폴리아미드이미드수지 (B) 는 예컨대 방향족 트리카르복실산무수물 또는 그 반응성 유도체를 함유하는 산성분과, 하기 화학식 (VI) :

화학식 VI

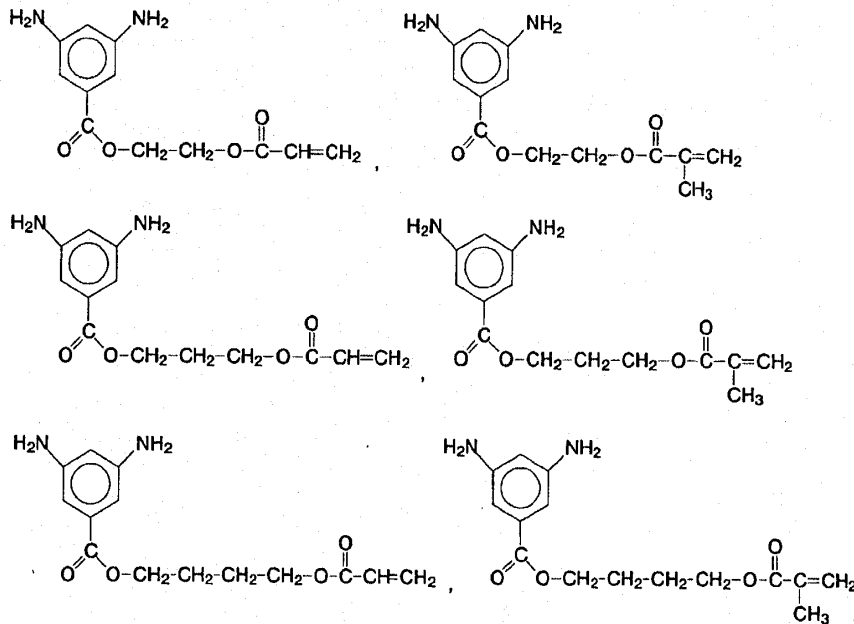


<56> (식 중, X^2 및 R^2 은 상기 화학식 (II)에서의 X^2 및 R^2 와 동일함)

<57> 으로 표시되는 방향족 디아민을 함유하는 염기성분을 반응시켜 아미드이미드화함으로써 바람직하게 얻을 수 있다. 방향족 트리카르복실산무수물의 반응성 유도체인 방향족 트리카르복실산무수물의 할라이드, 예컨대 클로리드 또는 브로마이드, 에스테르 등을 의미하고, 무수트리멜리트산클로리드 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

염기성분은 산성분 100몰%에 대해 얻어지는 수지의 분자량과 내알칼리성·내약품성의 관점에서 총량 80~120 몰% 사용하는 것이 바람직하고, 95~105몰% 사용하는 것이 보다 바람직하다.

<58> 화학식 (V) 및 (VI)의 디아민으로는 구체적으로는



<59> 등을 들 수 있고, 이들을 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 디아민을 2종 이상 사용하여 반복단위 (U1) 또는 (U3) 을 합성하도록 해도 된다.

<60> 폴리아미드수지 (A) 의 합성원료로서 상기 화학식 (V) 로 표시되는 디아민 이외에 염기성분으로서 바람직하게 사용되는 방향족 디아민으로는 하기 화학식 (XI) :

화학식 XI



<62> (식 중, Z^1 은 상기 화학식 (III) 에서의 Z 과 동일함)

<63> 으로 표시되는 디아민을 들 수 있다. 이 화학식 (XI) 의 디아민을 병용함으로써 상기 반복단위 (U3) 을 갖는 폴리아미드수지 (A) 를 바람직하게 합성할 수 있다.

<66> 폴리아미드이미드수지 (B) 의 합성원료로서 상기 화학식 (VI) 으로 표시되는 디아민 이외에 염기성분으로서 바람직하게 사용되는 방향족 디아민으로는 하기 화학식 (X II) :

화학식 X II

<67> $H_2N-Z^2-NH_2$

<68> (식 중, Z^2 는 상기 화학식 (IV) 에서의 Z 와 동일함)

<69> 으로 표시되는 디아민을 들 수 있다. 이 화학식 (X II) 의 디아민을 병용함으로써, 상기 반복단위 (U4) 를 갖는 폴리아미드이미드수지 (B) 를 바람직하게 합성할 수 있다.

<70> 화학식 (X I) 및 (X II) 의 디아민으로는 예컨대 페닐렌디아민, 톨루일렌디아민, 크실리렌디아민, 나프탈렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라이소프로필-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노쿠밀)벤젠, 1,3-비스(4-아미노쿠밀)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]비스페놀 등을 들 수 있다. 이들 디아민을 2종 이상 사용하여 반복단위 (U3) 또는 (U4) 를 합성하도록 할 수도 있다.

<71> 폴리아미드수지 (A) 의 합성에 있어서, 상기 방향족 디아민과 반응시키는 방향족 디카르복실산으로는 하기 화학식 (X III) 으로 표시되는 디카르복실산을 사용할 수 있다.

화학식 X III

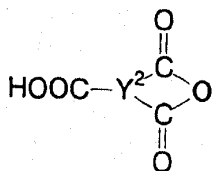
<72> $HOOC-Y^1-COOH$

<73> (식 중, Y^1 은 상기 화학식 (I) 및 (III) 에서의 Y 과 동일함)

<74> 화학식 (X III)의 디카르복실산으로는 예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, 비스(4-카르복시페닐)에테르, 비스(4-카르복시페닐)술폰, 4,4'-비페닐디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있고, 이들 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이 중 테레프탈산 및 이소프탈산은 입수가 용이하고 저가인 점에서 바람직하다. 특히 테레프탈산과 이소프탈산의 혼합물의 사용은 생성되는 폴리아미드수지의 용해성의 관점에서 바람직하다.

<75> 폴리아미드이미드수지 (B) 의 합성에 있어서, 상기 방향족 디아민과 반응시키는 방향족 트리카르복실산무수물로서는 아미노기와 반응시켜 이미드기를 생성할 수 있는 산무수물기를 갖는 하기 화학식 (X IV) 로 표시되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

화학식 X IV



<76> (식 중, Y^2 는 상기 화학식 (II) 및 (IV) 에서의 Y 와 동일함)

<77> 내열성 및 경제성의 관점에서는 트리멜리트산무수물을 바람직하게 사용할 수 있다. 2종 이상의 방향족 트리카르복실산무수물을 사용할 수도 있다.

<78> 상기 산성분은 상기 방향족 트리카르복실산무수물 외에 방향족 디카르복실산, 방향족 테트라카르복실산이무수물이 함유될 수도 있다. 방향족 디카르복실산으로는 예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, 비스(4-카르복시페닐)에테르, 비스(4-카르복시페닐)술폰, 4,4'-비페닐디카르복실산, 1,5-나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있고, 이들은 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들의 디카르복실산은 에스테르, 할라이드 등의 반응성 유도체로 사용할

수도 있다.

<80> 방향족 테트라카르복실산이무수물로는 예컨대 피로멜리트산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물, 2,2-비스프탈산헥사플루오로이소프로필리덴이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판이무수물, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트이무수물, 데카메틸렌글리콜비스트리멜리테이트이무수물, 비스페놀A비스트리멜리테이트이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페닐벤조일옥시)페닐]헥사플루오로프로판이무수물, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스페닐비스트리멜리테이트이무수물등을 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들의 테트라카르복실산이무수물은 유리산 (테트라카르복실산), 에스테르, 할라이드 등의 유도체로서 사용할 수도 있다.

<81> 상기 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 의 합성방법, 반응조건 등에는 특별히 제한은 없고, 통상 실행되는 방법을 채택할 수 있다. 폴리아미드수지 (A) 의 경우이면 상기 산성분과 염기성분을 극성용매 중 80℃ 이하에서 반응시킴으로써 폴리아미드수지를 얻을 수 있다. 산성분이 디카르복실산인 경우, 탈수제로서 무수아세트산, 무수프로피온산, 무수벤조산 등의 산무수물, 디시클로헥실카르보다이미드 등의 카르보다이미드화합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이 때 필요에 따라 피리딘, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 아미노피리딘, 이미다졸 등의 탈수 촉매를 사용할 수도 있다. 탈수제 또는 탈수 촉매는 디카르복실산 1몰에 대해 각각 1~8몰%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 산성분이 할라이드인 경우, 트리에틸아민, 프로필렌옥시드 등의 산포착제를 첨가하는 것이 바람직하다. 산포착제는 산성분 1몰에 대해 1~8몰의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 폴리아미드이미드수지 (B) 의 경우이면 상기 산성분과 염기성분을 극성용매중 80℃ 이하에서 반응시켜, 생성된 아미드산을 탈수 폐환시킴으로써 폴리아미드이미드수지를 얻을 수 있다. 탈수 폐환은 120~250℃에서 열처리하는 방법 (열이미드화) 이나 탈수제를 사용하여 실행하는 방법 (화학 이미드화) 으로 실시할 수 있다. 120~250℃ 에서 열처리하는 방법의 경우, 탈수반응에서 생기는 물을 계 밖으로 제거하면서 실시하는 것이 바람직하다. 이 때 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 사용하여 물을 공비 제거할 수도 있다. 탈수제를 사용하여 탈수 폐환을 실시하는 방법은, 탈수제로서 무수아세트산, 무수프로피온산, 무수벤조산 등의 산무수물, 디시클로헥실카르보다이미드 등의 카르보다이미드 화합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이 때 필요에 따라 피리딘, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 아미노피리딘, 이미다졸 등의 탈수촉매를 사용할 수도 있다. 탈수제 또는 탈수촉매는 산무수물기를 갖는 3 개의 카르복실산 1 몰에 대하여 각각 1~8 몰의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

<82> 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 를 합성할 때에는, 감광성 기의 암(暗)반응을 방지하기 위해서 라디칼 중합금지제 또는 라디칼 중합억제제를 첨가할 수 있다. 라디칼 중합금지제 또는 라디칼 중합억제제로는, 예컨대 p-메톡시페놀, 디페닐-p-벤조퀴논, 벤조퀴논, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 6-t-부틸-2,3-크실레놀, 피로갈롤, 페노티아진, 레조르시노올, o-디니트로벤젠, p-디니트로벤젠, m-디니트로벤젠, 페난트라킨, N-페닐-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 쿠페론, 탄닌산, p-벤질아미노페놀, 비타민 E, 니트로소아민류를 들 수 있다. 이것들은 단독을 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다. 라디칼 중합금지제 또는 라디칼 중합억제제의 사용량은 화학식 (V) 또는 (VI) 으로 표시되는 다아민의 총량 100몰%에 대하여 0.01~20몰% 인 것이 바람직하고, 0.05~10몰% 인 것이 보다 바람직하다. 0.01몰% 보다 적으면 반응용액이 겔화되고, 20몰% 보다 많으면 감도가 저하되는 경향이 보인다.

<83> 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 를 합성할 때의 유기용매로는, 생성되는 수지가 완전히 용해되는 극성용매가 바람직하고, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, γ-부티롤락톤, 설포란 등을 들 수 있다. 이들 극성용매 이외에 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 지방족 화합물류, 방향족 화합물류 및 이들의 할로겐화물 등을 사용할 수도 있고, 예컨대 아세톤, 디에틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 크실렌을 들 수 있다. 이들 유기용매는 단독을 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

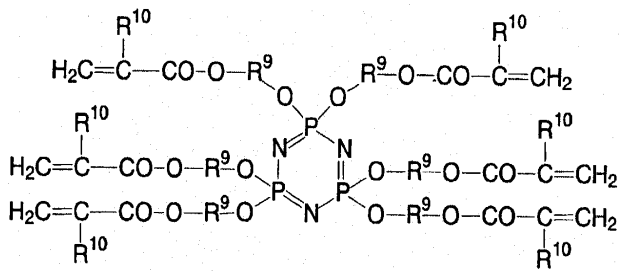
<84> 얻어진 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 는 반응용액 상태대로 도막 (감광층) 형성에 사용하거나 빈용매에 반응용액을 투입하여 수지를 석출, 정제시켜 사용할 수도 있다.

<85> 본 발명에서 사용되는 폴리아미드수지 (A) 및 폴리아미드이미드수지 (B) 는 내열성, 내약품성, 미노광부의 현상성 관점에서 중량평균분자량이 8,000~200,000인 것이 바람직하고, 10,000~180,000 인 것이 보다 바람직하다.

중량평균분자량이 8,000 보다 작으면 내열성, 내약품성이 떨어지는 경향이 있고, 200,000 보다 크면 미노광부의 현상성이 저하되어 현상 잔사가 잘 발생하게 된다. 중량평균분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피법으로 측정하여 표준 폴리스티렌 환산을 산출할 수 있다.

- <86> 다음으로, 본 발명에서 사용되는 광중합성 화합물에 대해서 설명한다. 본 발명에서는 광중합성 화합물로서 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 및 분자 내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 를 함유하는 광중합성 불포화 모노머 (D) 중의 적어도 하나 또는 양쪽이 사용된다.
- <87> 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제 (C) 는 감광성 수지 조성물의 내알칼리성을 향상시키기 위해서 사용된다. 광중합성 화합물로서의 실란커플링제 (C) 가 선택된 경우, 그 배합량은 감광성 수지의 전체량(폴리아미드수지 (A)) 및/또는 폴리아미드이미드수지 (B) 로 이루어지는 감광성 수지의 전체량을 말함: 이하, 동일함) 100중량부에 대하여 0.1~20중량부인 것이 바람직하고, 1~15중량부인 것이 보다 바람직하다. 0.1중량부보다 적으면, 기초재에 대한 밀착성, 가교밀도가 저하되어 내알칼리성, 내약품성이 저하되는 경향이 보인다. 한편, 20중량부보다 많으면, 압반응에 의해 겔화가 잘 발생하여 보존 안정성이 저하되는 경향이 보인다.
- <88> 이 실란커플링제 (C) 로는, 예컨대 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리클로로실란, 비닐실릴트리아소시아네이트, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필디메톡시메틸실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 트리스(메타크릴로일옥시에톡시)메틸실란을 들 수 있다. 이들 실란커플링제 (C) 는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다.
- <89> 바람직한 실시형태에서 기초재에 대한 밀착성을 향상시키기 위해서, 상기 실란커플링제 (C) 이외의 커플링제를 상기 실란커플링제 (C) 와 함께 또는 단독으로 (광중합성 화합물로서 (D)만 선택되고 (C) 가 함유되지 않은 경우) 첨가할 수 있다. (C) 이외의 커플링제의 배합량은 감광성 수지의 전체량 100중량부에 대하여 0.1~15중량부인 것이 바람직하고, 0.3~10중량부인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 상기 (C) 이외의 커플링제로는, 실란커플링제 (즉, 광중합성 불포화결합을 갖지 않는 실란커플링제) 가 바람직하고, 예컨대 γ -글리시도시프로필트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -우레아도프로필트리에톡시실란, N- β -아미노에틸- γ -아미노프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.
- <90> 광중합성 불포화 모노머 (D) 로는 분자 내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d1) 가 사용된다. 그럼으로써, 감광성 수지 조성물의 감광 특성을 향상시킬 수 있는 동시에, 내용제성, 특히 내알칼리성을 대폭 향상시킬 수 있다. 광중합성 불포화 모노머 (D) 100 중량%에 대하여 모노머 (d1) 는 가교밀도와 내알칼리성 관점에서 30 중량% 이상 함유되는 것, 즉 30~100 중량% 함유되는 것이 바람직하고, 50~100 중량% 함유되는 것이 보다 바람직하다.
- <91> 상기 모노머 (d1) 이외의 광중합성 불포화 모노머로는 분자 내에 2~4 개의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머 (d2) 를 사용하는 것이 감광 특성 등 면에서 바람직하다. 이 모노머 (d2) 는 광중합성 화합물로서 모노머 (d1) 이 사용되는 경우에는 (d1) 과 함께 사용되고, 한편 모노머 (d1) 이 사용되지 않는 경우 (광중합성 화합물로서 상기 실란커플링제 (C) 가 선택된 경우) 에도 실란커플링제 (C) 와 함께 사용되는 것이 바람직하다.
- <92> 광중합성 화합물로서 모노머 (d1) 을 함유하는 광중합성 불포화 모노머 (D) 가 선택된 경우, (D) 의 배합량 (즉, 모노머 (d1) 과 경우에 따라서는 모노머 (d2) 를 함유하는 광중합성 불포화 모노머의 총량) 은 감광성 수지의 전체량 100중량부에 대하여 감도 향상 관점에서 1중량부 이상인 것이 바람직하고, 보존 안정성 관점에서 500중량부 이하인 것이 바람직하며, 3~300중량부인 것이 보다 바람직하다. 이 광중합성 불포화 모노머 (D) 의 바람직한 배합량은, 모노머 (d1) 이 사용되지 않는 경우의 모노머 (d1) 이외의 광중합성 불포화 모노머 (모노머 (d2) 등) 를 사용하는 경우에도 동일하게 적용된다. 예컨대, 광중합성 화합물로서 실란커플링제 (C) 만 함유되는 경우에, 모노머 (d2) 의 배합량은 감광성 수지의 전체량 100중량부에 대하여 1~500중량부인 것이 바람직하고, 3~300중량부인 것이 보다 바람직하다.
- <93> 모노머 (d1) 로는 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 분자 내에 5개 이상 갖는 모노머를 사용하는 것이 바람직하지만 이것에 한정되지 않는다. 특히 바람직한 것으로 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 화학식 (X V):

화학식 XV

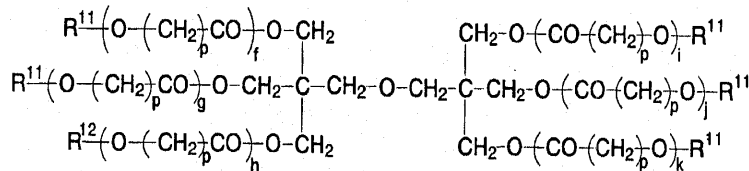


<94>

<95> (식 중, 6 개의 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1~5 의 알킬렌기를 나타내고, 6 개의 R¹⁰은 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타냄)

<96> 로 표시되는 포스파젠 골격을 갖는 헥사아크릴레이트 및 헥사메타크릴레이트, 화학식 (XVI):

화학식 XVI

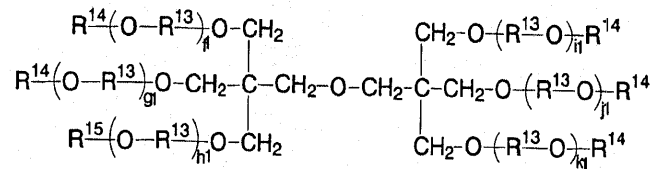


<97>

<98> (식 중, 5 개의 R¹¹은 각각 독립적으로 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내고, R¹²는 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 수소원자를 나타내며, p는 3~10 의 정수를 나타내고, f, g, h, i, j 및 k는 각각 독립적으로 0~5 의 정수를 나타냄)

<99> 로 표시되는 디펜타에리트르톨의 락톤 변성물의 헥사아크릴레이트, 헥사메타크릴레이트, 펜타아크릴레이트 및 펜타메타크릴레이트, 화학식 (XVII):

화학식 XVII



<100>

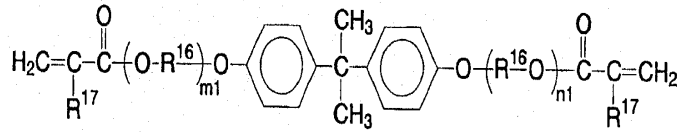
<101> (식 중, 복수개의 R¹³은 각각 독립적으로 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, 5 개의 R¹⁴는 각각 독립적으로 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기를 나타내며, R¹⁵는 아크릴로일기, 메타크릴로일기 또는 수소원자를 나타내고, f1, g1, h1, i1, j1 및 k1은 각각 독립적으로 0~5 의 정수를 나타냄)

<102> 로 표시되는 디펜타에리트르톨의 알킬렌옥시드 부가물의 헥사아크릴레이트, 헥사메타크릴레이트, 펜타아크릴레이트 및 펜타메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 모노머는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

<103> 모노머 (d2) 로는, 특별한 제한없이 예컨대 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에리트르톨트리아크릴레이트, 펜타에리트르톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트르톨트리메타크릴레이트, 펜타에리트르톨테트라메타크릴레이트, 디비닐벤젠, 1,3-아크릴로일옥시-2-히드록시프로판, 1,3-메타크릴로일옥시-2-히드록시프로판, 메틸렌비스아크릴아미드, 글리세롤디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜의 디아크릴레이트,

폴리에틸렌글리콜의 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜의 디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜의 디메타크릴레이트, 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 화학식 (XVIII):

화학식 XVIII

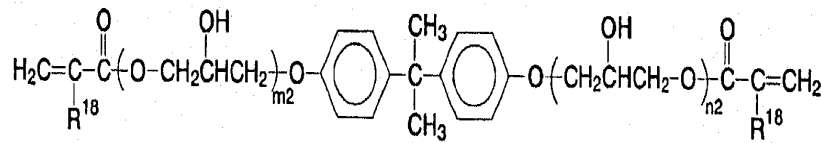


<104>

<105> (식 중, 복수개의 R¹⁶은 각각 독립적으로 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, 2 개의 R¹⁷은 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타내며, m1 및 n1은 각각 독립적으로 1~20 의 정수를 나타냄)

<106> 로 표시되는 비스페놀 A 의 알킬렌옥시드 부가물의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 화학식 (XIX)

화학식 XIX

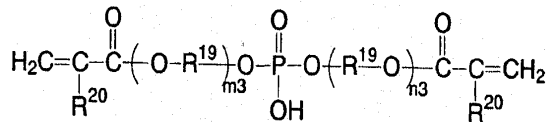


<107>

<108> (식 중, 2 개의 R¹⁸은 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타내고, m2 및 n2는 각각 독립적으로 1~10 의 정수를 나타냄)

<109> 로 표시되는 비스페놀 A 의 에피클로로히드린 변성물의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 화학식 (XX):

화학식 XX

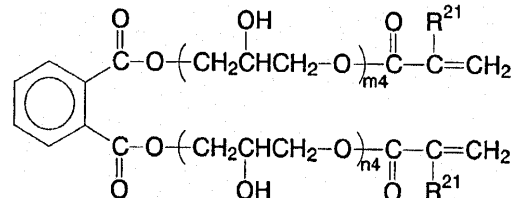


<110>

<111> (식 중, 복수개의 R¹⁹은 각각 독립적으로 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, 2 개의 R²⁰은 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타내며, m3 및 n3은 각각 독립적으로 1~20 의 정수를 나타냄)

<112> 로 표시되는 인산의 알킬렌옥시드 부가물의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 화학식 (XXI):

화학식 XXI

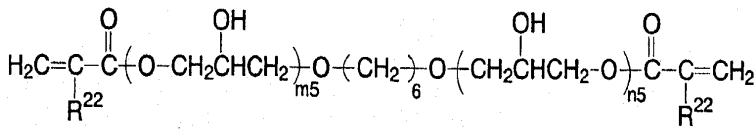


<113>

<114> (식 중, 2 개의 R²¹은 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타내고, m4 및 n4는 각각 독립적으로 1~10 의 정수를 나타냄)

<115> 로 표시되는 프탈산의 에피클로로히드린 변성물의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 화학식 (XXII):

화학식 XXII

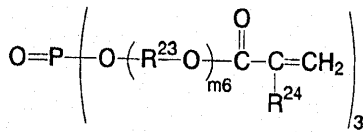


<116>

<117> (식 중, 2 개의 R²²는 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타내고, m₅ 및 n₅는 각각 독립적으로 1~20 의 정수를 나타냄)

<118> 로 표시되는 1,6-헥산디올의 에피클로로히드린 변성물의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트, 화학식 (X X III):

화학식 XXIII

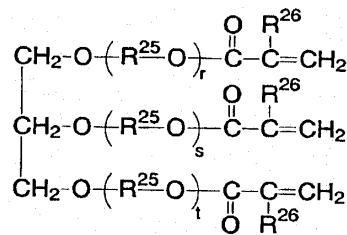


<119>

<120> (식 중, 복수개의 R²³은 각각 독립적으로 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, 3 개의 R²⁴는 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타내며, 3 개의 m₆은 각각 독립적으로 1~20 의 정수를 나타냄)

<121> 로 표시되는 인산의 알킬렌옥시드 부가물의 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 화학식 (X X IV):

화학식 XXIV

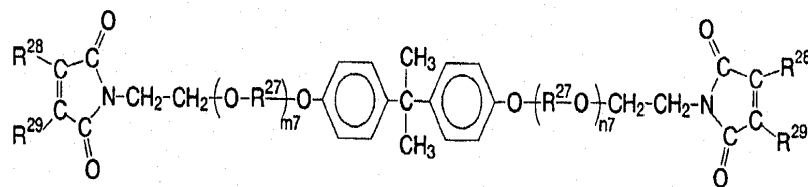


<122>

<123> (식 중, 복수개의 R²⁵는 각각 독립적으로 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, 3 개의 R²⁶은 각각 독립적으로 메틸기 또는 수소원자를 나타내며, r, s 및 t는 각각 독립적으로 1~20 의 정수를 나타냄)

<124> 로 표시되는 트리메틸올프로판의 알킬렌옥시드 부가물의 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트, 화학식 (X X V):

화학식 XXV

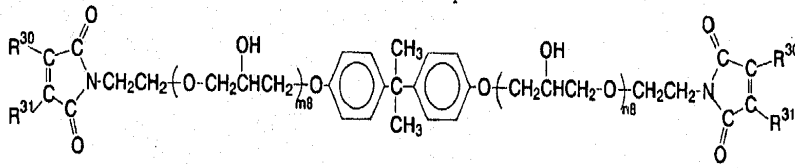


<125>

<126> (식 중, 복수개의 R²⁷은 각각 독립적으로 에틸렌기 또는 프로필렌기를 나타내고, 2 개의 R²⁸ 및 2 개의 R²⁹는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4 의 알킬기, 페닐기, 비닐기 또는 프로페닐기를 나타내며, m₇ 및 n₇은 각각 독립적으로 1~20 의 정수를 나타냄)

<127> 로 표시되는 비스페놀 A 의 알킬렌옥시드 부가물의 비스말레이미드, 화학식 (X X VI):

화학식 XXVI

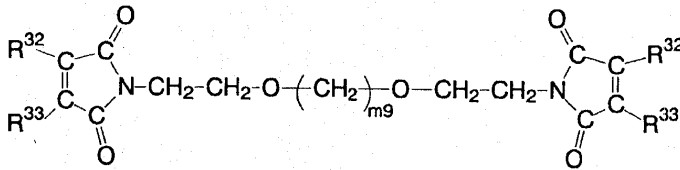


<128>

<129> (식 중, 2 개의 R³⁰ 및 2 개의 R³¹은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4 의 알킬기, 페닐기, 비닐기 또는 프로페닐기를 나타내고, m8 및 n8은 각각 독립적으로 1~10 의 정수를 나타냄)

<130> 로 표시되는 비스페놀 A 의 에피클로로히드린 변성물의 비스말레이미드, 화학식 (X X VII):

화학식 XXVII

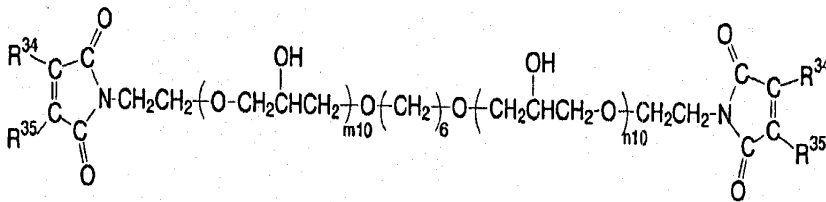


<131>

<132> (식 중, 2 개의 R³² 및 2 개의 R³³은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4 의 알킬기, 페닐기, 비닐기 또는 프로페닐기를 나타내고, m9는 2~20 의 정수를 나타냄)

<133> 로 표시되는 알칸디올의 비스말레이미드, 화학식 (X X VIII):

화학식 XXVIII



<134>

<135> (식 중, 2 개의 R³⁴ 및 2 개의 R³⁵는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~4 의 알킬기, 페닐기, 비닐기 또는 프로페닐기를 나타내고, m10 및 n10은 각각 독립적으로 1~20 의 정수를 나타냄)

<136> 로 표시되는 1,6-헥산디올의 에피클로로히드린 변성물의 비스말레이미드, 2,2-비스(p-말레이미딜페녹시페닐)프로판 등을 들 수 있다. 이들 모노머는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

<137> 이상으로 설명한 각 성분 (A), (B), (C) 및 (D) 이외에 본 발명에 관한 감광성 수지 조성물에는 광중합개시제 (E) 가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 이 광중합개시제 (E) 의 배합량은 감광성 수지의 전체량 100중량부에 대하여 감도 및 패턴 형성성 관점에서 1중량부 이상인 것이 바람직하고, 밀착성 관점에서 80중량부 이하인 것이 바람직하며, 3~70중량부인 것이 보다 바람직하고, 3~50중량부인 것이 더욱 바람직하다.

<138> 상기 광중합개시제 (E) 로는, 특별한 제한없이 예컨대 벤조페논, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 벤질, 2,2-디에톡시아세트페논, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤질디메틸케탈, α-히드록시이소부틸페논, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판, t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2,3-디클로로안트라퀴논, 3-클로르-2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-페난트라퀴논, 1,2-벤조안트라퀴논, 1,4-디메틸안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디페닐이미다졸 이량체를 들 수 있다. 이들 광중합개시제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

<139> 바람직한 실시형태에서 본 발명에 관한 감광성 수지 조성물은 추가로 용제를 함유할 수도 있다. 이 용제로는, 특별한 제한없이 예컨대 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤 화합물; 메틸셀룰로

브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜프로필에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜-t-부틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜프로필에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜이소프로필에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜부틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜-t-부틸에테르아세테이트 등의 알킬렌글리콜에테르 화합물; 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올 등의 알코올 화합물; 핵산, 핵탄, 옥탄 등의 지방족 화합물; 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠 등의 지방족 화합물·방향족 화합물의 할로겐화물; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르 화합물; 에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르 화합물; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 화합물; N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-히드록시메틸-2-피롤리돈 등의 아미드 화합물; γ -부티롤락톤, N-메틸-2-피롤리돈, 설포란, 디메틸술폰 등 비프로톤성 극성용제 등의 유기용제를 들 수 있다. 이들 유기용제는 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다. 유기용제의 배합량은 특별한 제한없이 통상 감광성 수지의 전체량 100중량부에 대하여 50~5000중량부로 하는 것이 바람직하다.

<140> 바람직한 실시형태에서 본 발명에 관한 감광성 수지 조성물에는 보존안정성을 향상시키기 위해서 라디칼 중합금지제 또는 라디칼 중합억제제를 첨가할 수 있다. 라디칼 중합금지제 또는 라디칼 중합억제제로는, 예컨대 p-메톡시페놀, 디페닐-p-벤조퀴논, 벤조퀴논, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 6-t-부틸-2,3-크실레놀, 피로갈롤, 페노티아진, 레조르시놀, o-디니트로벤젠, p-디니트로벤젠, m-디니트로벤젠, 페난트라퀴논, N-페닐-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 쿠페론, 타닌산, p-벤질아미노페놀, 비타민 E, 니트로소아민류를 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

<141> 상기 라디칼 중합금지제 또는 라디칼 중합억제제의 사용량은 성분 (A) 및/또는 (B) 로 이루어진 감광성 수지와 성분 (C) 및/또는 (D) 로 이루어진 광중합성 화합물의 총량 100중량부에 대하여 감광성 수지 조성물의 안정성 관점에서 0.01중량부 이상인 것이 바람직하고, 감도 관점에서 30중량부 이하인 것이 바람직하며, 0.05~10중량부인 것이 보다 바람직하다.

<142> 그 밖에 본 발명의 감광성 수지 조성물에는 밀착성, 도막 경도 등의 모든 특성을 더욱 향상시키는 목적에서 필요에 따라 황산바륨, 티탄산바륨, 실리카, 텔크, 소성 카울린, 탄산마그네슘, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 운모 등의 공지된 무기 필러의 1 종 이상을 배합할 수 있고, 그 배합량은 감광성 수지 조성물 총량 100중량부에 대하여 0.1~80중량부인 것이 바람직하고, 0.5~50중량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 필요에 따라 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 아이오딘 그린, 디스아조엘로, 크리스탈 바이올렛, 산화티탄, 카본블랙, 나프탈렌 블랙 등의 공지된 착색제; 벤토, 몬모릴로나이트 등의 증점제; 실리콘계, 불소계, 비닐수지계의 소포제 등의 공지 관용의 각종 첨가제를 사용할 수 있다. 이것들은 단독으로 사용하거나 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

<143> 이상과 같은 배합 성분을 예컨대 롤 밀, 비스 밀 등으로 균일하게 혼합함으로써 본 발명에 관한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있고, 이것을 침지법, 스프레이법, 스크린 인쇄법, 스핀코팅법 등의 방법으로 실리콘웨이퍼, 금속기판, 세라믹기판 등의 기초재 상에 도포하고 용제를 가열 제거함으로써, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 비휘발 성분으로 이루어진 도막을 형성할 수 있다. 용제를 제거하기 위한 가열은 60~150℃ 에서 실시하는 것이 바람직하다. 이 도막의 막두께는 특별히 제한되지 않지만, 현상성 등 관점에서 1~50 μ m 인 것이 바람직하고, 2~40 μ m 인 것이 보다 바람직하며, 2~30 μ m 인 것이 특히 바람직하다.

<144> 다음으로, 본 발명에 관한 패턴제조법에 대해서 그 공정의 일례를 모식적으로 나타낸 도 1을 참조하면서 설명한다.

<145> 먼저, 공정 (i) 로서, 도 1(a) 에 나타내는 바와 같이 전술한 본 발명에 관한 감광성 수지 조성물로 이루어지는 감광층 (도막: 20) 을 플렉시블 프린트 배선판 등의 기판 (10) 상에 적층한다. 적층방법은 임의이지만, 예컨대 침지법, 스프레이법, 스크린인쇄법, 스핀코팅법 등에 의해 도포하여 용제를 제거함으로써 바람직하게 실시할 수 있다.

<146> 감광층 (20) 의 적층이 완료된 후, 공정 (ii) 로서 화상형상으로 활성광선을 조사시켜 감광층의 노광부 (즉, 노

광 부분의 감광층)를 광경화시킨다. 여기에서 활성광선이란 자외선, X 선, 전자선, 방사선, 이온빔 등의 전자파 및 입자선을 말한다. 화상형상으로 활성광선을 조사시키는 방법으로서, 예컨대 도 1(b)에 나타내는 바와 같이 원하는 패턴이 묘사된 마스크 패턴 (30)을 통하여 감광층 (20) 위에 화상형상으로 활성광선을 조사시켜 노광부의 감광층 (20)을 광경화시킬 수 있다. 마스크 패턴 (30)은 네거티브형일 수도 포지티브형일 수도 있으며, 일반적으로 이용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 노광시의 광량은 100~3000mJ/cm²가 바람직하다. 광원으로는 특별히 제한은 없고, 예컨대 카본아크등, 크세논등, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드램프 등을 사용할 수 있다. 또, 마스크 패턴을 사용하지 않고 레이저 직접 묘화노광을 실시할 수도 있다.

- <147> 노광후, 공정 (iii)으로서 감광층의 미노광부 (즉, 미노광 부분의 감광층)를 현상에 의해 선택적으로 제거한다. 현상액으로는 예컨대 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티롤락톤, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디메틸술폰시드 등의 양(良)용매, 상기 양용매와 저급 알콜, 케톤, 물, 지방족 화합물, 방향족 화합물, 부틸셀로솔브아세테이트 등의 알킬렌글리콜에테르 화합물 등의 빈(貧)용매와의 혼합용액을 들 수 있다. 현상 방식으로는 예컨대 딥 방식, 스프레이 방식, 브러싱, 슬래핑을 들 수 있다. 현상후에 필요에 따라 물 또는 빈용매로 린스하여 180℃ 전후에서 건조시킴으로써 도 1(c)에 나타내는 바와 같이, 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물로 이루어지는, 원하는 패턴을 갖는 도막 (21) (즉, 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물로 이루어지는 패턴 (21))을 얻을 수 있다. 현상후 처리로서, 필요에 따라 60~250℃ 정도의 가열 또는 0.2~10J/cm² 정도의 노광을 실시함으로써 형성된 도막 (패턴) (21)이 더욱 경화되도록 할 수도 있다.
- <148> 이렇게 하여 얻어지는 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물로 형성되는, 원하는 패턴을 갖는 도막은 반도체 장치나 다층 배선판 등의 다양한 전자부품에 사용할 수 있다. 구체적으로는 반도체소자, 리드프레임, 기관 등의 반도체장치에 코팅되는 정크선 코팅막, 버퍼 코팅막, α선 차폐막 등의 표면 보호막이나 층간 절연막, 다층 배선기관의 층간 절연막의 형성 등에 사용된다.
- <149> 본 발명에 관련되는 전자부품은, 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물로 이루어지는 도막, 즉 감광층을 예컨대 상기 표면 보호막이나 층간 절연막 등으로 갖는 것이다. 이 감광층을 갖고만 있으면 그 외의 점에 대해서는 특별히 제한은 없고 다양한 구조를 채택할 수 있다.
- <150> 이하에 구체적으로 전자부품의 일례인 반도체장치에 대해 그 제조공정 예를 도 2를 참조하면서 설명한다.
- <151> 회로소자를 갖는 규소기판 등의 반도체기판 (1)은 회로소자의 소정 부분을 제외하고 규소산화막 등의 보호막 (2)으로 피복되고, 노출된 회로소자 위에 제 1 도체층 (3)이 형성되어 있다. 이 반도체기판 위에 스펀코팅법 등으로 폴리이미드 수지 등으로 이루어지는 층간 절연막층 (4)을 형성한다 (도 2(a), 공정 (a)).
- <152> 이어서, 환화 고무계 수지, 페놀노블락계 수지 등으로 이루어지는 감광성 수지층 (5)을 상기 층간 절연막층 (4) 위에 스펀코팅법 등으로 형성하고, 공지된 포토에칭기술에 의해 소정 부분의 층간 절연막층 (4)이 노출되도록 창 (6A)을 형성한다 (도 2(b), 공정 (b)).
- <153> 상기 창 (6A)에 노출된 층간 절연막층 (4)을 산소, 4불소화탄소 등의 가스를 사용하는 드라이에칭 수단에 의해 선택적으로 에칭하여 창 (6B)을 연다. 이어서, 창 (6B)으로부터 노출된 제 1 도체층 (3)을 부식시키지 않고 감광성 수지층 (5)만을 부식시키는 에칭용액을 사용하여 감광성 수지층 (5)을 완전히 제거한다 (도 2(c), 공정 (c)).
- <154> 또한, 공지된 포토에칭기술을 이용하여 제 2 도체층 (7)을 형성하고 제 1 도체층 (3)과의 전기적 접속을 완전히 실시한다 (도 2(d), 공정 (d)).
- <155> 3층 이상의 다층 배선구조를 형성하는 경우는 상기 공정을 반복 실시하여 각 층을 형성할 수 있다.
- <156> 이어서, 표면 보호막층 (8)을 형성한다. 이 도 2의 예에서는 이 표면 보호막층 (8)을 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성한다. 우선, 감광성 수지 조성물을 스펀코팅법으로 도포 건조시켜 원하는 부분에 창 (6C)을 형성하는 패턴을 묘사한 마스크 위로부터 활성광선을 조사시킨 후, 현상액으로 미노광 부분을 제거하고 현상하여 패턴을 형성한다 (도 2(e), 공정 (e)).
- <157> 상기 제조공정 예에서 층간 절연막층 (4)을 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성할 수도 있다.
- <158> 본 발명의 감광성 수지 조성물에서는 상기 감광성 수지 (A) 및/또는 (B)와, 상기 광중합성 화합물 (C) 및/또는

(D) 가 함유되어 있어 내열성이 우수하며 300℃ 를 초과하는 고열처리는 필요하지 않으며, 이것을 사용하여 내용제성, 특히 내알칼리성이 우수한 패턴 (패턴을 갖는 도막) 을 형성할 수 있고, 또한 고온처리할 수 없는 전자 부품의 보호막이나 절연막의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

- <159> 본 발명에 관련되는 패턴제조법에서는 상기 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물을 사용하고 있기 때문에 내열성, 내알칼리성이 우수하여 보호막이나 절연막으로도 사용할 수 있는 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 관련되는 감광성 수지 조성물을 사용함으로써 감광층을 그대로 보호막 및 절연막으로 사용할 수 있으므로, 작업성 및 생산성있게 본 발명에 관련되는 전자부품을 제공할 수 있다.
- <160> 이어서, 본 발명을 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 이하의 실시예에서, 수지의 중량평균분자량은 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여 용리액: 0.05mol/L 인산 NMP 용액, 액속도: 1ml/분, 검출: UV 검출기 (250nm) 에 의해 얻어진 값 (표준 폴리스티렌 환산) 이다. 또, 이하에 기재된 표에서 (d1) 은 분자내에 5개 이상의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머이며, (d2) 는 분자내에 2~4 개의 광중합성 불포화결합을 갖는 모노머이며, (E) 는 광중합개시제이며, (C) 는 광중합성 불포화결합을 갖는 실란커플링제이다. 표 안의 각 성분의 배합량은 감광성 수지 (폴리아미드수지 및/또는 폴리아미드이미드수지) 의 총량 100중량부에 대한 값을 나타낸다.
- <161> [감광성 수지의 합성]
- <162> (1) 폴리아미드수지 (A-1) 의 합성
- <163> 교반기, 온도계, 질소가스 도입관 및 염화칼슘관을 구비한 500ml 4구 플라스크에 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 (이하, 「BAPP」 로 기재함) 을 30.6g, 4,4'-디아미노디페닐에테르 (이하, 「DDE」 로 기재함) 를 1.7g, 3,5-디아미노벤조산2-메타크릴로일옥시에틸에스테르를 21.9g, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀) 을 3.3g, N-메틸-2-피롤리돈 (이하, 「NMP」 로 기재함) 을 419.8g 각각 첨가하여 질소분위기하에서 교반하면서 0℃ 까지 냉각하였다. 프로필렌옥시드를 27.8g 첨가한 후, 이소프탈산클로리드를 16.2g, 테레프탈산클로리드를 16.2g 첨가하여 실온에서 1 시간 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응용액을 물에 붓고 이것을 믹서로 분쇄하여 수세한 후, 건조시켜 반복 단위 (U1)/(U3) 가 50/50 (몰비) 인 폴리아미드수지 (A-1) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (A-1) 의 중량평균분자량은 150,000 이었다.
- <164> (2) 폴리아미드수지 (A-2) 의 합성
- <165> BAPP 를 12.3g, DDE 를 0.7g, 3,5-디아미노벤조산2-메타크릴로일옥시에틸에스테르를 35.0g, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀) 을 5.3g, NMP 를 381.5g 사용한 것 이외에는, 상기 폴리아미드수지 (A-1) 의 합성과 마찬가지로 하여 반복단위 (U1)/(U3) 가 80/20 (몰비) 인 폴리아미드수지 (A-2) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (A-2) 의 중량평균분자량은 107,000 이었다.
- <166> (3) 폴리아미드수지 (A-3) 의 합성
- <167> BAPP 를 42.9g, DDE 를 2.3g, 3,5-디아미노벤조산2-메타크릴로일옥시에틸에스테르를 13.1g, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀) 을 2.0g, NMP 를 445.2g 사용한 것 이외에는, 상기 폴리아미드수지 (A-1) 의 합성과 마찬가지로 하여 반복단위 (U1)/(U3) 가 30/70 (몰비) 인 폴리아미드수지 (A-3) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (A-3) 의 중량평균분자량은 98,000 이었다.
- <168> (4) 폴리아미드수지 (X) 의 합성
- <169> 교반기, 온도계, 질소가스 도입관 및 염화칼슘관을 구비한 500ml 4구 플라스크에 BAPP 를 61.2g, DDE 를 3.3g, NMP 를 483.5g 을 첨가하여 질소분위기하에서 교반하면서 0℃ 까지 냉각하였다. 프로필렌옥시드를 27.8g 첨가한 후, 이소프탈산클로리드를 16.2g, 테레프탈산클로리드를 16.2g 첨가하여 실온에서 1 시간 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응용액을 물에 붓고 이것을 믹서로 분쇄하여 수세한 후, 건조시켜 반복 단위 (U1)/(U3) 가 0/100 (몰비) 인 폴리아미드수지 (X) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (X) 의 중량평균분자량은 102,000 이었다.
- <170> (5) 폴리아미드이미드수지 (B-1) 의 합성
- <171> 교반기, 온도계, 질소가스 도입관 및 냉각관을 구비한 1000ml 4구 플라스크에 BAPP 를 53.6g, 3,5-디아미노벤조산2-메타크릴로일옥시에틸에스테르를 34.5g, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀) 을 5.2g, NMP 를 572.2g 첨가하여 질소분위기하에서 교반하면서 50℃ 까지 냉각한 후, 무수트리멜리트산클로리드를 55.0g 첨가하여 실온에

서 1 시간 교반하여 반응시켰다. 반응용액에 트리에틸아민을 31.7g 첨가하여 실온에서 1 시간 교반한 후, 무수아세트산을 133.3g, 피리딘을 41.3g 첨가하여 80℃ 에서 12 시간 교반하여 반응시켰다. 반응용액을 물에 붓고 이것을 믹서로 분쇄하여 수세한 후, 건조시켜 폴리아미드이미드수지 (B-1) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (B-1) 의 중량평균분자량은 120,000 이었다.

<172> (6) 폴리아미드이미드수지 (B-2) 의 합성

<173> BAPP 를 23.4g, 3,5-디아미노벤조산2-메타크릴로일옥시에틸에스테르를60.2g, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀) 을 9.1g, NMP 를 574.3g, 무수트리멜리트산클로리드를 60.0g, 트리에틸아민을 34.6g, 무수아세트산을 145.4g, 피리딘을 45.0g 사용한 것 이외에는, 상기 폴리아미드이미드수지 (B-1) 의 합성과 마찬가지로 하여 폴리아미드이미드수지 (B-2) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (B-2) 분말의 중량평균분자량은 100,000 이었다.

<174> (7) 폴리아미드이미드수지 (B-3) 의 합성

<175> BAPP 를 75.0g, 3,5-디아미노벤조산2-메타크릴로일옥시에틸에스테르를20.7g, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀) 을 3.1g, NMP 를 602.7g, 무수트리멜리트산클로리드를 55.0g, 트리에틸아민을 31.7g, 무수아세트산을 133.3g, 피리딘을 41.3g 사용한 것 이외에는, 상기 폴리아미드이미드수지 (B-1) 의 합성과 마찬가지로 하여 폴리아미드이미드수지 (B-3) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (B-3) 분말의 중량평균분자량은 113,000 이었다.

<176> (8) 폴리아미드이미드수지 (Y) 의 합성

<177> 교반기, 온도계, 질소가스 도입관 및 냉각관을 구비한 1000ml 4구 플라스크에 BAPP 를 77.9g, NMP 를 471.6g 첨가하여 질소분위기하에서 교반하면서 0℃ 까지 냉각한 후, 무수트리멜리트산클로리드를 40.0g 첨가하여 실온에서 1 시간 교반하여 반응시켰다. 반응용액에 트리에틸아민을 23.0g 첨가하여 실온에서 1 시간 교반한 후, 무수아세트산을 96.9g, 피리딘을 30.0g 첨가하여 80℃ 에서 12 시간 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응용액을 물에 붓고 이것을 믹서로 분쇄하여 수세한 후, 건조시켜 폴리아미드이미드수지 (Y) 분말을 얻었다. 얻어진 수지 (Y) 의 중량평균분자량은 125,000 이었다.

<178> [도막의 평가방법]

<179> 도막 특성의 평가방법은 이하와 같다.

<180> (1) 해상도

<181> 패턴화한 도막을 현미경으로 관찰하여 라인 & 스페이스 (L/S) 의 패턴폭이 동일한 최소값 (μm) 을 해상도로 하였다.

<182> (2) 내알칼리성

<183> 패턴화한 도막을 형성한 웨이퍼에 대해 0.1 규정 수산화나트륨 수용액중에서의 121℃, 0.2MPa (2atm), 10 시간의 프레스 쿠키 테스트 (PCT) 를 실시한 후, 도막의 표면상태를 관찰하였다.

<184> (3) 내산성

<185> 패턴화한 도막을 형성한 웨이퍼를 60℃ 의 0.1 규정 염산 수용액중에 침지시키고, 다시 2 시간 초음파 진동 (주파수: 42kHz) 을 부여한 후, 도막의 표면상태를 관찰하였다.

<186> (4) 내유기 용제성

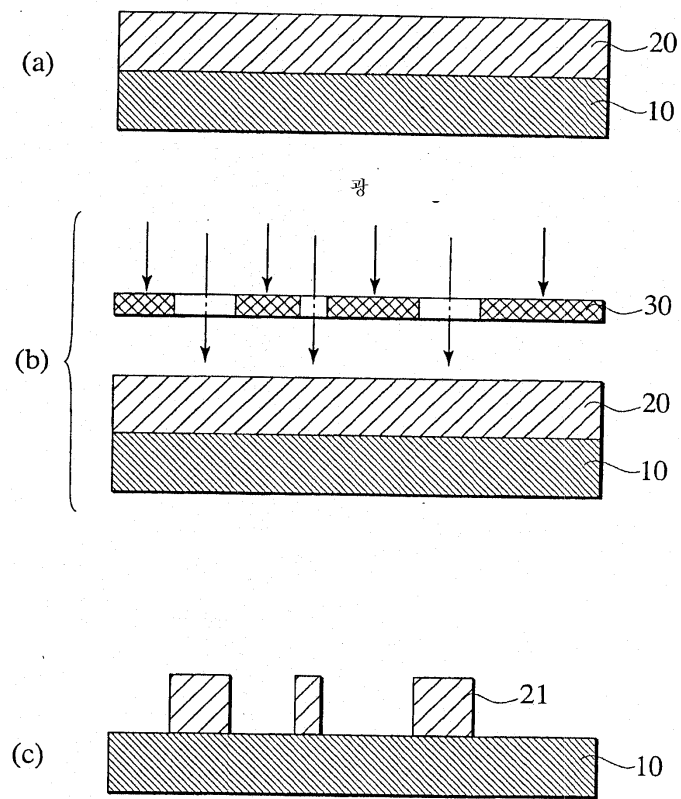
<187> 패턴화한 도막을 형성한 웨이퍼를 60℃ 의 NMP 중에 1 시간 침지시키고, 다시 2 시간 초음파 진동 (주파수: 42kHz) 을 부여한 후, 도막의 표면상태를 관찰하였다.

<188> (5) 5% 중량 감소온도

<189> 시차 열천칭을 사용하여 공기중에서 승온속도 10℃/분으로 측정하였다.

도면

도면1



도면2

