



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117715982 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 15

(21) 申请号 202280052243.2

(22) 申请日 2022.06.22

(30) 优先权数据

2021-121445 2021.07.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/024955 2022.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/008001 JA 2023.02.02

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 浅川大辅

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G08L 79/08 (2006.01)

权利要求书3页 说明书120页

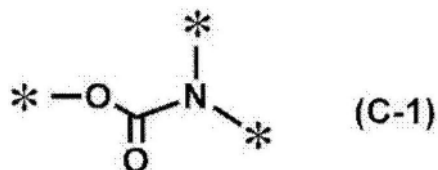
(54) 发明名称

树脂组合物、固化物、层叠体、固化物的制造方法、层叠体的制造方法、半导体器件的制造方法及半导体器件

(57) 摘要

本发明提供一种可获得耐药品性优异的固化物的树脂组合物、固化上述树脂组合物而成的固化物、包含上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法、上述层叠体的制造方法、包括上述层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法及包含上述固化物或上述层叠体的半导体器件。树脂组合物包含环化树脂或其前驱体及具有由式(C-1)表示的结构的热碱产生剂。

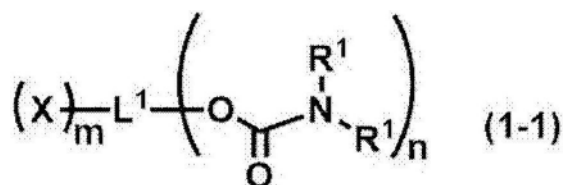
1. 一种树脂组合物,其包含:
 环化树脂或其前驱体;及
 具有由式 (C-1) 表示的结构的热碱产生剂,



式 (C-1) 中,*分别表示与其他结构的键合部位。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
 所述热碱产生剂进一步产生碳酸酯化合物或烯烃化合物作为不同于碱的化合物。
3. 根据权利要求2所述的树脂组合物,其中,
 所述烯烃化合物在1大气压下的沸点为150℃以下。
4. 根据权利要求2或3所述的树脂组合物,其中,
 所述烯烃化合物的碳原子数为5以上。
5. 根据权利要求2至4中任一项所述的树脂组合物,其中,
 所述碳酸酯化合物的CLogP值为-2.0~2.5。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物,其中,
 从所述热碱产生剂产生的碱为仲胺。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的树脂组合物,其中,
 所述热碱产生剂通过由所述式 (C-1) 表示的结构开裂而生成碱。

8. 一种树脂组合物,其包含:
 环化树脂或其前驱体;及
 由式 (1-1) 表示的化合物,



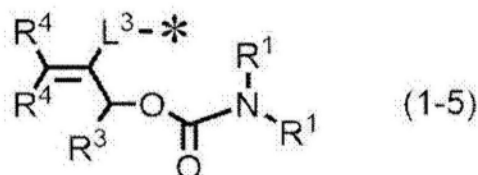
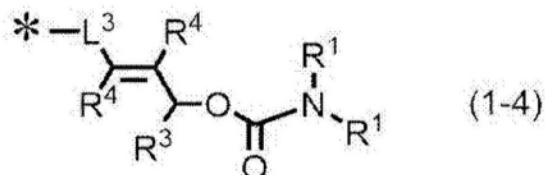
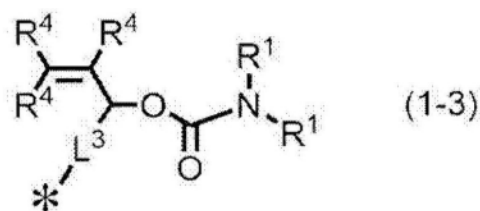
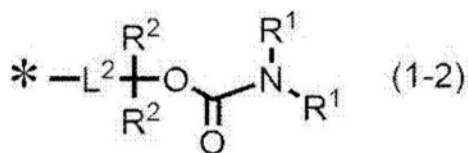
式 (1-1) 中, L^1 表示 $n+m$ 价连结基团, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个 R^1 中至少1个为1价有机基团,2个 R^1 任选地键合而形成环结构,X分别独立地为羟基,m表示1以上的整数,n表示1以上的整数。

9. 根据权利要求8所述的树脂组合物,其中,
 式 (1-1) 中的 L^1 包含至少1个芳香环结构。

10. 一种树脂组合物,其包含:

环化树脂或其前驱体;及

具有选自由式 (1-2) 表示的结构、由式 (1-3) 表示的结构、由式 (1-4) 表示的结构及由式 (1-5) 表示的结构中的至少1种结构的化合物,



式(1-2)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个 R^1 中至少1个为1价有机基团,2个 R^1 任选地键合而形成环结构, R^2 分别独立地表示1价有机基团, L^2 表示2价有机基团, R^2 及 L^2 中至少2个任选地键合而形成环结构, R^2 及 L^2 中至少1个任选地与和*键合的其他结构键合而形成环结构,*表示与其他结构的键合部位,

式(1-3)~式(1-5)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个 R^1 中至少1个为1价有机基团,2个 R^1 任选地键合而形成环结构, R^3 表示1价有机基团, R^4 分别独立地表示1价有机基团, L^3 表示2价有机基团, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少2个任选地键合而形成环结构, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少1个任选地与和*键合的其他结构键合而形成环结构,*表示与其他结构的键合部位。

11.一种树脂组合物,其包含:

环化树脂或其前驱体;及

产生胺化合物及碳酸酯化合物的碱产生剂。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物,其还包含光自由基聚合引发剂。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的树脂组合物,其还包含聚合性化合物。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的树脂组合物,其中,

所述树脂为环化树脂的前驱体。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的树脂组合物,其用于形成再配线层用层间绝缘膜。

16.一种固化物,其是固化权利要求1至15中任一项所述的树脂组合物而成的。

17.一种固化物,其包含:

环化树脂;及

碳酸酯化合物。

18.一种层叠体,其包含2层以上由权利要求16或17所述的固化物形成的层,在由所述固化物形成的任意层彼此之间包含金属层。

19.一种固化物的制造方法,其包括在基材上适用权利要求1至15中任一项所述的树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

20.根据权利要求19所述的同化物的制造方法,其还包括对所述膜进行选择曝光的曝光工序以及使用显影液对所述膜进行显影来形成图案的显影工序。

21.根据权利要求19或20所述的固化物的制造方法,其还包括在50℃~450℃下加热所述膜的加热工序。

22.一种层叠体的制造方法,其包括权利要求19至21中任一项所述的固化物的制造方

法。

23. 一种半导体器件的制造方法,其包括权利要求22所述的层叠体的制造方法。

24. 一种半导体器件,其包含权利要求16或17所述的固化物或权利要求18所述的层叠体。

树脂组合物、固化物、层叠体、固化物的制造方法、层叠体的制造方法、半导体器件的制造方法及半导体器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物、固化物、层叠体、固化物的制造方法、层叠体的制造方法、半导体器件的制造方法及半导体器件。

背景技术

[0002] 如今,在各种领域中,使用包含树脂的树脂组合物来应用树脂材料。

[0003] 例如,聚酰亚胺等环化树脂由于耐热性及绝缘性等优异,因此用于各种用途。作为上述用途,并没有特别限定,若以实际安装用半导体器件为例,则可举出作为绝缘膜、密封材料的素材或保护膜的利用。而且,还可用作挠性基板的基底膜、覆盖膜等。

[0004] 例如,在上述用途中,聚酰亚胺等环化树脂以包含聚酰亚胺前驱体等环化树脂的前驱体的树脂组合物的形态使用。

[0005] 例如通过涂布等将此类树脂组合物适用于基材上形成感光膜,之后根据需要进行曝光、显影、加热等,由此能够在基材上形成固化物。

[0006] 聚酰亚胺前驱体等上述环化树脂的前驱体例如通过加热被环化而在固化物中成为聚酰亚胺等环化树脂。

[0007] 树脂组合物能够通过公知的涂布方法等适用,因此,可以说制造上的适应性优异,例如所适用的树脂组合物的适用时的形状、大小、适用位置等设计自由度高等。就除了聚酰亚胺等环化树脂所具有的高性能以外,这种制造上的适应性也优异的观点而言,上述树脂组合物在产业上的应用拓展越发令人期待。

[0008] 例如,在专利文献1中记载有一种感光性树脂组合物,其特征为包含通过碱性物质或通过碱性物质存在下的加热而促进生成最终生成物的反应的高分子前驱体及特定结构,且含有通过电磁波的照射及加热而产生碱的碱产生剂。

[0009] 以往技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2011-121962号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的技术课题

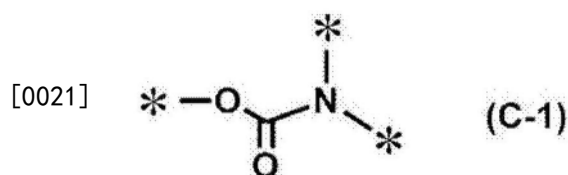
[0013] 在用于获得固化物的树脂组合物中,要求所获得的固化物图案的耐药品性优异。

[0014] 本发明的目的在于提供一种可获得耐药品性优异的固化物的树脂组合物、固化上述树脂组合物而成的固化物、包含上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法、上述层叠体的制造方法、包括上述层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法及包含上述固化物或上述层叠体的半导体器件。

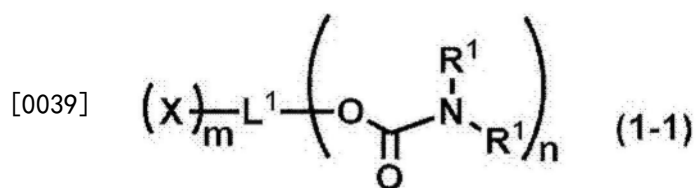
[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 以下,示出本发明的代表性实施方式的例子。

- [0017] <1>一种树脂组合物,其包含:
 [0018] 环化树脂或其前驱体;及
 [0019] 具有由式 (C-1) 表示的结构热碱产生剂。
 [0020] [化学式1]

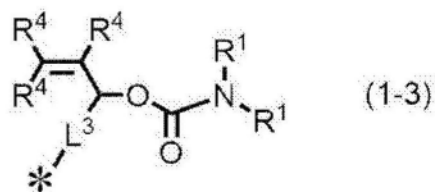
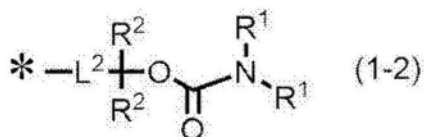


- [0022] 式 (C-1) 中,*分别表示与其他结构的键合部位。
 [0023] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,
 [0024] 上述热碱产生剂进一步产生碳酸酯化合物或烯烃化合物作为不同于碱的化合物。
 [0025] <3>根据<2>所述的树脂组合物,其中,
 [0026] 上述烯烃化合物在1大气压下的沸点为150℃以下。
 [0027] <4>根据<2>或<3>所述的树脂组合物,其中,
 [0028] 上述烯烃化合物的碳原子数为5以上。
 [0029] <5>根据<2>至<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,
 [0030] 上述碳酸酯化合物的CLogP值为-2.0~2.5。
 [0031] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,
 [0032] 从上述热碱产生剂产生的碱为仲胺。
 [0033] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的树脂组合物,其中,
 [0034] 上述热碱产生剂通过由上述式 (C-1) 表示的结构开裂而生成碱。
 [0035] <8>一种树脂组合物,其包含:
 [0036] 环化树脂或其前驱体;及
 [0037] 由式 (1-1) 表示的化合物。
 [0038] [化学式2]

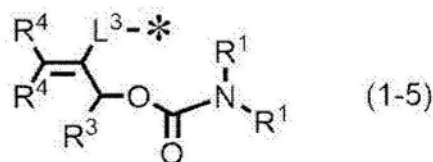
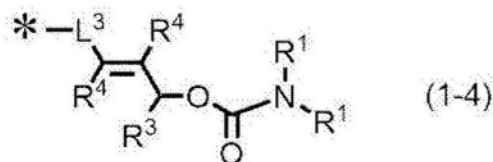


- [0040] 式 (1-1) 中, L^1 表示 $n+m$ 价连结基团, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个 R^1 中至少1个为1价有机基团,2个 R^1 可以键合而形成环结构, X 分别独立地为羟基, m 表示1以上的整数, n 表示1以上的整数。
 [0041] <9>根据<8>所述的树脂组合物,其中,
 [0042] 式 (1-1) 中的 L^1 包含至少1个芳香环结构。
 [0043] <10>一种树脂组合物,其包含:
 [0044] 环化树脂或其前驱体;及
 [0045] 具有选自由式 (1-2) 表示的结构、由式 (1-3) 表示的结构、由式 (1-4) 表示的结构及由式 (1-5) 表示的结构中的至少1种结构的化合物。

[0046] [化学式3]



[0047]



[0048] 式(1-2)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, 2个 R^1 中至少1个为1价有机基团, 2个 R^1 可以键合而形成环结构, R^2 分别独立地表示1价有机基团, L^2 表示2价有机基团, R^2 及 L^2 中至少2个可以键合而形成环结构, R^2 及 L^2 中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构, *表示与其他结构的键合部位,

[0049] 式(1-3)~式(1-5)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, 2个 R^1 中至少1个为1价有机基团, 2个 R^1 可以键合而形成环结构, R^3 表示1价有机基团, R^4 分别独立地表示1价有机基团, L^3 表示2价有机基团, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少2个可以键合而形成环结构, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构, *表示与其他结构的键合部位。

[0050] <11>一种树脂组合物, 其包含:

[0051] 环化树脂或其先驱体; 及

[0052] 产生胺化合物及碳酸酯化合物的碱产生剂。

[0053] <12>根据<1>至<11>中任一项所述的树脂组合物, 其还包含光自由基聚合引发剂。

[0054] <13>根据<1>至<12>中任一项所述的树脂组合物, 其还包含聚合性化合物。

[0055] <14>根据<1>至<13>中任一项所述的树脂组合物, 其中,

[0056] 上述树脂为环化树脂的前驱体。

[0057] <15>根据<1>至<14>中任一项所述的树脂组合物, 其用于形成再配线层用层间绝缘膜。

[0058] <16>一种固化物, 其是固化<1>至<15>中任一项所述的树脂组合物而成的。

[0059] <17>一种固化物, 其包含:

[0060] 环化树脂; 及

[0061] 碳酸酯化合物。

[0062] <18>一种层叠体, 其包含2层以上由<16>或<17>所述的固化物形成的层, 在由上述固化物形成的任意层彼此之间包含金属层。

[0063] <19>一种固化物的制造方法, 其包括在基材上适用<1>至<15>中任一项所述的树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

[0064] <20>根据<19>所述的固化物的制造方法, 其还包括对上述膜进行选择曝光的曝光工序以及使用显影液对上述膜进行显影来形成图案的显影工序。

[0065] <21>根据<19>或<20>所述的固化物的制造方法, 其还包括在50℃~450℃下加热上述膜的加热工序。

[0066] <22>一种层叠体的制造方法,其包括<19>至<21>中任一项所述的固化物的制造方法。

[0067] <23>一种半导体器件的制造方法,其包括<22>所述的层叠体的制造方法。

[0068] <24>一种半导体器件,其包含<16>或<17>所述的固化物或<18>所述的层叠体。

[0069] 发明效果

[0070] 根据本发明,提供一种可获得耐药品性优异的固化物的树脂组合物、固化上述树脂组合物而成的固化物、包含上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法、上述层叠体的制造方法、包括上述层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法及包含上述固化物或上述层叠体的半导体器件。

具体实施方式

[0071] 以下,对本发明的主要实施方式进行说明。然而,本发明并不限于所明示的实施方式。

[0072] 本说明书中,用“~”记号表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值分别作为下限值及上限值包括的范围。

[0073] 本说明书中,“工序”这一术语表示,不仅包括独立的工序,而且,只要能够实现该工序的预期作用,则还包括无法与其他工序明确区分的工序。

[0074] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有经取代及未经取代的标记包含不具有取代基的基团(原子团),而且包含具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),还包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0075] 本说明书中,只要没有特别说明,则“曝光”不仅包括利用光进行的曝光,还包括利用电子束、离子束等粒子束进行的曝光。而且,作为用于曝光的光,可举出汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等活性光线或放射线。

[0076] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者或其中任一者,“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”这两者或其中任一者,“(甲基)丙烯酰基”表示“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”这两者或其中任一者。

[0077] 本说明书中,结构式中的Me表示甲基,Et表示乙基,Bu表示丁基,Ph表示苯基。

[0078] 本说明书中,总固体成分是指组合物的所有成分中溶剂以外的成分的总质量。而且,本说明书中,固体成分浓度为溶剂以外的其他成分相对于组合物的总质量的质量百分率。

[0079] 本说明书中,只要没有特别说明,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)为利用凝胶渗透色谱(GPC)法测量的值,定义为聚苯乙烯换算值。本说明书中,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)能够通过例如利用HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制),将保护管柱HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000及TSKgel Super HZ2000(以上为TOSOH CORPORATION制)串联而用作管柱来求出。只要没有特别说明,这些分子量是使用THF(四氢呋喃)作为洗提液来进行测量的。其中,溶解性低时等,THF不适合作为洗提液时,还能够使用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)。而且,只要没有特别说明,GPC测量中的检测中使用波长254nm的UV射线(紫外线)检测器。

[0080] 本说明书中,关于构成层叠体的各层的位置关系,记载为“上”或“下”时,只要在所

关注的多个层中成为基准的层的上侧或下侧存在其他层即可。即,在成为基准的层与上述其他层之间可进一步夹有第3层或第3元素,成为基准的层与上述其他层无需接触。而且,只要没有特别说明,将相对于基材层所堆叠的方向称为“上”,或存在树脂组合物层时,将从基材朝向树脂组合物层的方向称为“上”,将其相反方向称为“下”。此外,这些上下方向的设定是为了本说明书中的便利,在实际方式中,本说明书中的“上”方向也可能会与铅垂上朝向不同。

[0081] 本说明书中,只要没有特别说明,作为组合物中包含的各成分,组合物可以包含相当于该成分的2种以上的化合物。而且,只要没有特别说明,组合物中的各成分的含量是指相当于该成分的所有化合物的合计含量。

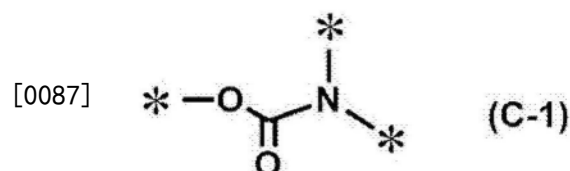
[0082] 本说明书中,只要没有特别说明,温度为23℃,气压为101,325Pa (1大气压),相对湿度为50%RH。

[0083] 本说明书中,优选方式的组合为更优选方式。

[0084] (树脂组合物)

[0085] 本发明的第一方式所涉及的树脂组合物包含环化树脂或其前驱体及具有由式(C-1)表示的结构的热碱产生剂。

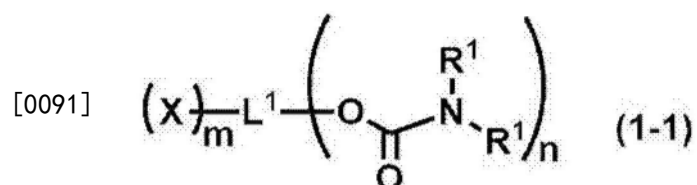
[0086] [化学式4]



[0088] 式(C-1)中,*分别表示与其他结构的键合部位。

[0089] 本发明的第二方式所涉及的树脂组合物包含环化树脂或其前驱体及由下述式(1-1)表示的化合物。

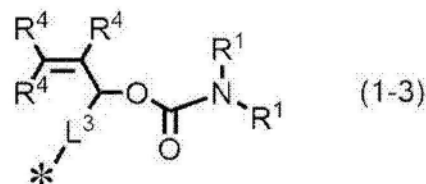
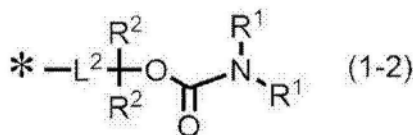
[0090] [化学式5]



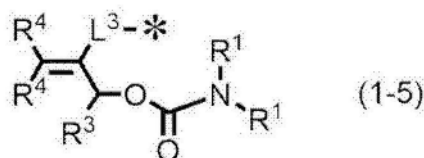
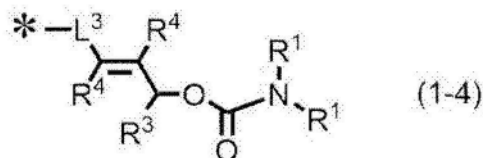
[0092] 式(1-1)中,L¹表示n+m价连结基团,R¹分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个R¹中至少1个为1价有机基团,2个R¹可以键合而形成环结构,X分别独立地为羟基,m表示1以上的整数,n表示1以上的整数。

[0093] 本发明的第三方式所涉及的树脂组合物包含环化树脂或其前驱体及具有选自由下述式(1-2)表示的结构、由下述式(1-3)表示的结构、由下述式(1-4)表示的结构及由下述式(1-5)表示的结构中的至少1种结构的化合物。

[0094] [化学式6]



[0095]



[0096] 式(1-2)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, 2个 R^1 中至少1个为1价有机基团, 2个 R^1 可以键合而形成环结构, R^2 分别独立地表示1价有机基团, L^2 表示2价有机基团, R^2 及 L^2 中至少2个可以键合而形成环结构, R^2 及 L^2 中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构, *表示与其他结构的键合部位,

[0097] 式(1-3) ~ 式(1-5)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, 2个 R^1 中至少1个为1价有机基团, 2个 R^1 可以键合而形成环结构, R^3 表示1价有机基团, R^4 分别独立地表示1价有机基团, L^3 表示2价有机基团, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少2个可以键合而形成环结构, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构, *表示与其他结构的键合部位。

[0098] 本发明的第四方式所涉及的树脂组合物包含环化树脂或其前驱体及产生胺化合物及碳酸酯化合物的碱产生剂。

[0099] 本发明中, 将第一方式所涉及的树脂组合物、第二方式所涉及的树脂组合物、第三方式所涉及的树脂组合物及第四方式所涉及的树脂组合物还简单统称为“树脂组合物”。

[0100] 而且, 将属于本发明的第一方式所涉及的树脂组合物中包含的上述热碱产生剂、本发明的第二方式所涉及的树脂组合物中包含的上述化合物、本发明的第三方式所涉及的上述化合物及本发明的第四方式所涉及的上述碱产生剂中的任一种的碱产生剂还称为“特定化合物”。

[0101] 本发明的树脂组合物优选用于形成曝光用及显影用感光膜, 优选用于形成曝光用及使用包含有机溶剂的显影液进行的显影用膜。

[0102] 本发明的树脂组合物例如能够用于形成半导体器件的绝缘膜、再配线层用层间绝缘膜、应力缓冲膜等, 优选用于形成再配线层用层间绝缘膜。

[0103] 而且, 本发明的树脂组合物可以用于形成正型显影用感光膜, 还可以用于形成负型显影用感光膜。

[0104] 本发明中, 在曝光及显影中, 负型显影是指通过显影去除非曝光部的显影, 正型显影是指通过显影去除曝光部的显影。

[0105] 作为上述曝光方法、上述显影液及上述显影方法, 例如可使用在后述固化物的制造方法的说明中的曝光工序中说明的曝光方法、在显影工序中说明的显影液及显影方法。

[0106] 根据本发明的树脂组合物, 可获得耐药品性优异的固化膜。

[0107] 获得上述效果的机理尚不明确, 但推测为如下。

[0108] 一直以来, 已知使用具有酰胺基的碱产生剂作为树脂组合物中的碱产生剂。

[0109] 在此类酰胺型碱产生剂中, 所产生的分解物(产生碱后的残留物)例如为内酯化合

物。内酯化合物相对容易在有机溶剂中溶解、溶出。因此,若此类分解物残留在最终固化物中,则有可能存在固化物的耐药品性降低的情况。

[0110] 例如,认为专利文献1中记载的碱产生剂会残留具有香豆素结构的分解物,从而所获得的固化物的耐药品性会降低。

[0111] 在此,本发明的第一方式所涉及的树脂组合物中使用的热碱产生剂具有由式(C-1)表示的结构。认为在该具有由式(C-1)表示的结构的热碱产生剂中,所产生的分解物例如为碳酸酯化合物或烯烃化合物,而不是内酯化合物。

[0112] 因此,认为与使用产生内酯化合物的碱产生剂的情况相比,固化物的耐药品性优异。

[0113] 例如,认为在生成碳酸酯化合物的情况下,由于碳酸酯化合物的极性高于内酯化合物,因此不易溶解于有机溶剂中,从而包含此类碳酸酯化合物的固化物的耐药品性优异。

[0114] 另一方面,认为在生成烯烃化合物的情况下,由于烯烃化合物的沸点低于上述内酯,因此在加热时容易挥发,从而分解物不易在固化物中残留。如此,认为分解物不易残留的结果,固化物的耐药品性提高。

[0115] 认为,在本发明的第二方式所涉及的树脂组合物中使用的由上述式(1-1)表示的化合物通过热等分解时产生的分解物例如为碳酸酯化合物或烯烃化合物,而不是内酯化合物。

[0116] 因此认为,出于与上述第一方式所涉及的树脂组合物相同的理由,固化物的耐药品性优异。

[0117] 认为本发明的第三方式所涉及的树脂组合物中使用的由上述式(1-2)~式(1-5)中的任一个表示的化合物通过热等分解时产生的分解物例如为碳酸酯化合物或烯烃化合物,而不是内酯化合物。

[0118] 因此认为,出于与上述第一方式所涉及的树脂组合物相同的理由,固化物的耐药品性优异。

[0119] 本发明的第四方式所涉及的树脂组合物中使用的上述碱产生剂产生胺化合物及碳酸酯化合物。认为,由于碳酸酯化合物的极性高于内酯,因此不易溶解于有机溶剂中,即使此类碳酸酯化合物残留于固化物中,固化物的耐药品性也优异。

[0120] 而且,推测本发明的树脂组合物包含后述环化树脂的前驱体时,由于从特定化合物产生的碱促进环化树脂的前驱体的环化,因此断裂伸长率也提高。

[0121] 进而,固化物中的源自特定化合物的残留物为碳酸酯化合物时,固化物的图案矩形性提高。推测这是因为,由于高极性的碳酸酯化合物的残留,图案溶解性降低。

[0122] 固化物中的源自特定化合物的残留物为烯烃化合物时,固化物与金属的粘附性提高。推测这是因为固化膜中所残留的低分子的量减少所致。

[0123] 在此,专利文献1中未记载包含特定化合物的树脂组合物。

[0124] 以下,对本发明的树脂组合物中包含的成分进行详细说明。

[0125] <环化树脂或其前驱体>

[0126] 本发明的树脂组合物包含环化树脂或其前驱体。

[0127] 而且,环化树脂或其前驱体优选具有聚合性基团。

[0128] 作为聚合性基团,优选能够通过热、自由基等的作用而进行交联反应的基团,更优

选自由基聚合性基团。

[0129] 作为聚合性基团的具体例,可举出具有烯属不饱和键的基团、烷氧基甲基、羟甲基、酰氧基甲基、环氧基、氧杂环丁基、苯并噁唑基、封端异氰酸酯基、氨基,优选具有烯属不饱和键的基团。

[0130] 作为具有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、异烯丙基、2-甲基烯丙基、具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团(例如,乙烯基苯基等)、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基等,优选具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团、(甲基)丙烯酰胺基或(甲基)丙烯酰氧基,更优选(甲基)丙烯酰氧基。

[0131] 在此,本发明的树脂组合物优选满足下述条件1及条件2中的至少一者。而且,满足下述条件1及条件2这两者也为本发明的优选方式之一。

[0132] 条件1:环化树脂或其前驱体具有自由基聚合性基团

[0133] 条件2:还包含具有自由基聚合性基团的聚合性化合物。

[0134] 环化树脂优选为在主链结构中包含酰亚胺环结构或噁唑环结构的树脂。

[0135] 本发明中,主链是指树脂分子中相对最长的键合链。

[0136] 作为环化树脂,可举出聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚酰胺酰亚胺等。

[0137] 环化树脂的前驱体是指化学结构通过外部刺激发生变化而成为环化树脂的树脂,优选化学结构通过热发生变化而成为环化树脂的树脂,更优选通过借由热产生闭环反应形成环结构而成为环化树脂的树脂。

[0138] 作为环化树脂的前驱体,可举出聚酰亚胺前驱体、聚苯并噁唑前驱体、聚酰胺酰亚胺前驱体等。

[0139] 即,本发明的树脂组合物优选包含选自聚酰亚胺、聚酰亚胺前驱体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前驱体、聚酰胺酰亚胺及聚酰胺酰亚胺前驱体中的至少1种树脂(特定树脂)作为特定树脂。

[0140] 本发明的树脂组合物优选包含聚酰亚胺或聚酰亚胺前驱体作为特定树脂。

[0141] 而且,特定树脂优选具有聚合性基团,更优选包含自由基聚合性基团。

[0142] 特定树脂具有自由基聚合性基团时,本发明的树脂组合物优选包含后述自由基聚合引发剂,更优选包含后述自由基聚合引发剂且包含后述自由基交联剂。能够根据需要还包含后述增感剂。由此类本发明的树脂组合物例如形成负型感光膜。

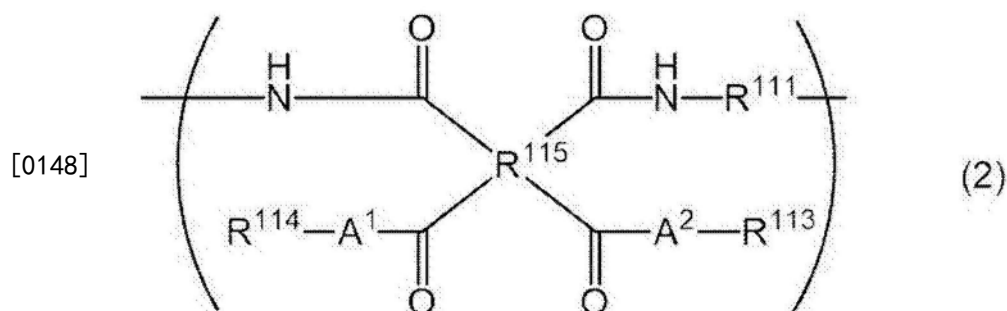
[0143] 而且,特定树脂可以具有酸分解性基等极性转换基。

[0144] 特定树脂具有酸分解性基时,本发明的树脂组合物优选包含后述光酸产生剂。例如,由此类本发明的树脂组合物形成作为化学增幅型的正型感光膜或负型感光膜。

[0145] (聚酰亚胺前驱体)

[0146] 本发明中使用的聚酰亚胺前驱体并不特别限定其种类等,但优选包含由下述式(2)表示的重复单元。

[0147] [化学式7]



[0149] 式(2)中, A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子或-NH-, R^{111} 表示2价有机基团, R^{115} 表示4价有机基团, R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团。

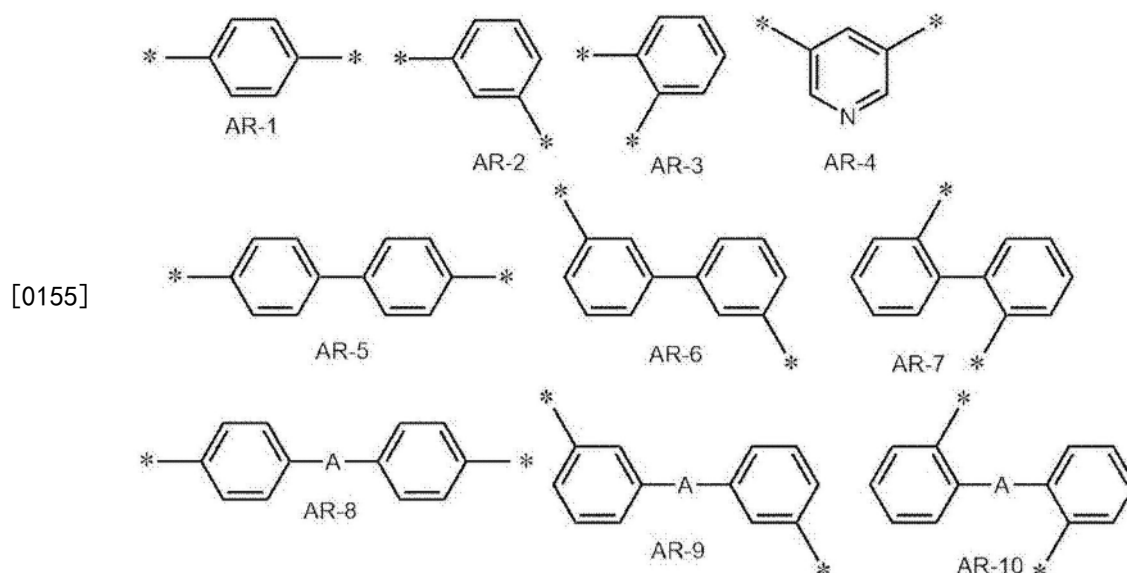
[0150] 式(2)中的 A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子或-NH-,优选氧原子。

[0151] 式(2)中的 R^{111} 表示2价有机基团。作为2价有机基团,可例示出包含直链或支链脂肪族基团、环状脂肪族基团及芳香族基团的基团,优选碳原子数2~20的直链或支链脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数3~20的芳香族基团或由它们的组合构成的基团,更优选包含碳原子数6~20的芳香族基团的基团。上述直链或支链脂肪族基团的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代,上述环状脂肪族基团及芳香族基团的成环的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为本发明的优选实施方式,可例示由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示的基团,尤其优选为由-Ar-L-Ar-表示的基团。其中,Ar分别独立地为芳香族基团,L为单键、可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-、或者由上述2个以上的组合构成的基团。这些的优选范围如上所述。

[0152] R^{111} 优选衍生自二胺。作为在聚酰亚胺前驱体的制造中使用的二胺,可举出直链或支链脂肪族、环状脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0153] 具体而言,优选包含碳原子数2~20的直链或支链脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数3~20的芳香族基团或由它们的组合构成的基团的二胺,更优选包含碳原子数6~20的芳香族基团的二胺。上述直链或支链脂肪族基团的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代,上述环状脂肪族基团及芳香族基团的成环的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为包含芳香族基团的基团的例子,可举出下述基团。

[0154] [化学式8]



[0156] 式中,A表示单键或2价连结基团,优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO₂-、-NHC(=O)-或它们的组合中的基团,更优选为单键、选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-C(=O)-、-S-或-SO₂-中的基团,进一步优选为-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-或-C(CH₃)₂-。

[0157] 式中,*表示与其他结构的键合部位。

[0158] 作为二胺,具体而言可举出选自以下中的至少1种二胺:1,2-二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷及1,6-二氨基己烷;1,2-或1,3-二氨基环戊烷、1,2-、1,3-或1,4-二氨基环己烷、1,2,1,3-或1,4-双(氨基甲基)环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(3-氨基环己基)甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基环己基甲烷及异佛尔酮二胺;间苯二胺或对苯二胺、二氨基甲苯、4,4'-及3,3'-二氨基联苯、4,4'-及3,3'-二氨基二苯醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3-羟基苯基)砜、4,4'-二氨基三联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基砜、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基八氟联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)-10-氢蒽、3,3',4,4'-四氨基联苯、3,3',4,4'-四氨基二苯醚、1,4-二氨基蒽醌、1,5-二氨基蒽醌、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、9,9'-双(4-氨基苯基)茱、4,4'-二甲基-3,3'-二氨基二苯基砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4-及2,5-二氨基枯烯、2,5-二甲基-对苯二胺、乙酰胍胺、2,3,5,6-四甲基-对苯二胺、2,4,6-三甲基-间苯二胺、双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲

基五硅氧烷、2,7-二氨基苄、2,5-二氨基吡啶、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、二氨基苯甲酰苯胺、二氨基苯甲酸的酯、1,5-二氨基萘、二氨基三氟甲苯、1,3-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)八氟丁烷、1,5-双(4-氨基苯基)十氟戊烷、1,7-双(4-氨基苯基)十四氟庚烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-双(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、对双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-双(3-氨基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-双[4-(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、2,2',5,5',6,6'-六氟联甲苯胺及4,4'-二氨基四联苯。

[0159] 而且,还优选国际公开第2017/038598号的0030~0031段中记载的二胺(DA-1)~(DA-18)。

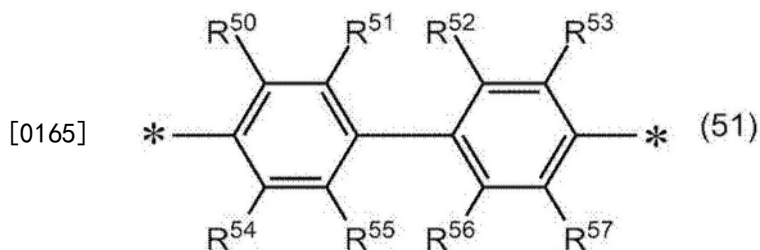
[0160] 而且,还可优选使用国际公开第2017/038598号的0032~0034段中记载的在主链上具有2个以上亚烷基二醇单元的二胺。

[0161] 从所得到的有机膜的柔软性的观点考虑, R^{11} 优选由 $-Ar-L-Ar-$ 表示。其中,Ar分别独立地为芳香族基团,L为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NHC(=O)-$ 、或者由上述2个以上的组合构成的基团。Ar优选为亚苯基,L优选为可以被氟原子取代的碳原子数1或2的脂肪族烃基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 。此处的脂肪族烃基优选为亚烷基。

[0162] 而且,从i射线透射率的观点考虑, R^{11} 优选为由下述式(51)或式(61)表示的2价有机基团。尤其,从i射线透射率、易获取性的观点考虑,更优选为由式(61)表示的2价有机基团。

[0163] 式(51)

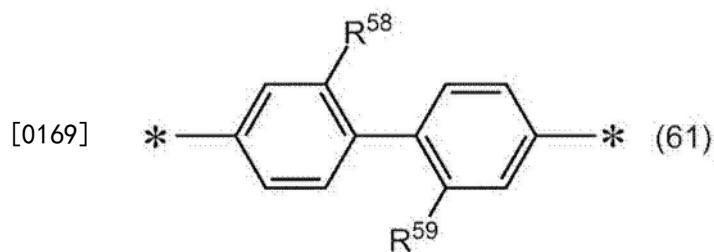
[0164] [化学式9]



[0166] 式(51)中, $R^{50} \sim R^{57}$ 分别独立地为氢原子、氟原子或1价有机基团, $R^{50} \sim R^{57}$ 中的至少1个为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合部位。

[0167] 作为 $R^{50} \sim R^{57}$ 的1价有机基团,可举出碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的未经取代的烷基、碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的氟化烷基等。

[0168] [化学式10]

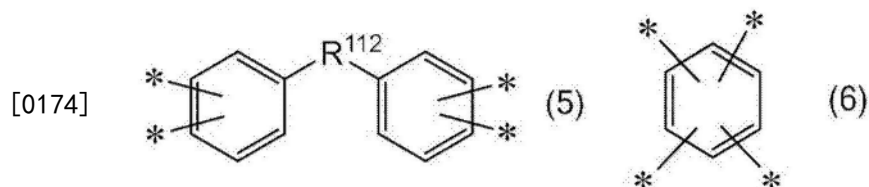


[0170] 式(61)中, R^{58} 及 R^{59} 分别独立地为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合部位。

[0171] 作为赋予式(51)或(61)的结构二胺,可举出2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(氟)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基八氟联苯等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0172] 式(2)中的 R^{115} 表示4价有机基团。作为4价有机基团,优选包含芳香环的4价有机基团,更优选由下述式(5)或式(6)表示的基团。式(5)或式(6)中,*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0173] [化学式11]

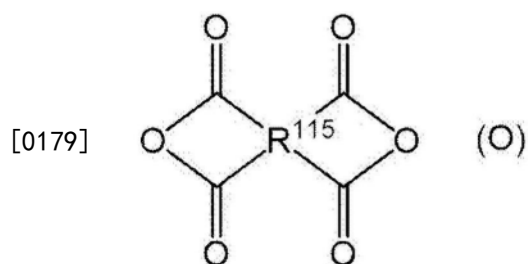


[0175] 式(5)中, R^{112} 为单键或2价连结基团,优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-及-NHCO-、以及它们的组合中的基团,更优选为单键、选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的基团,进一步优选为选自-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的2价基团。

[0176] 具体而言, R^{115} 可举出从四羧酸二酐去除酸酐基之后残留的四羧酸残基等。作为相当于 R^{115} 的结构,聚酰亚胺前驱体可以仅包含1种四羧酸二酐残基,也可以包含2种以上。

[0177] 四羧酸二酐优选由下述式(0)表示。

[0178] [化学式12]



[0180] 式(0)中, R^{115} 表示4价有机基团。 R^{115} 的优选范围与式(2)中的 R^{115} 含义相同,优选范围也相同。

[0181] 作为四羧酸二酐的具体例,可举出均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸

二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-菲四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐以及这些的碳原子数1~6的烷基及碳原子数1~6的烷氧基衍生物。

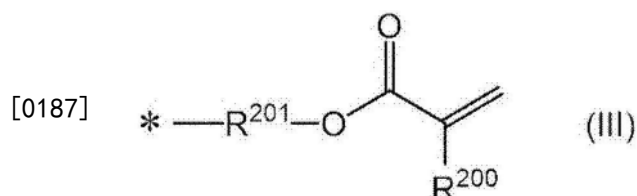
[0182] 而且,作为优选例,还可举出国际公开第2017/038598号的0038段中记载的四羧酸二酐(DAA-1)~(DAA-5)。

[0183] 式(2)中,还可以为 R^{111} 及 R^{115} 中的至少一者具有OH基。更具体而言,作为 R^{111} ,可举出双氨基苯酚衍生物的残基。

[0184] 式(2)中的 R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团。作为1价有机基团,优选包含直链或支链烷基、环状烷基、芳香族基团或聚亚烷氧基。而且,优选 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基团,更优选两者均包含聚合性基团。还优选 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含2个以上的聚合性基团。作为聚合性基团,是能够通过热、自由基等的作用进行交联反应的基团,优选自由基聚合性基团。作为聚合性基团的具体例,可举出具有烯属不饱和键的基团、烷氧基甲基、羟甲基、酰氧基甲基、环氧基、氧杂环丁基、苯并噁唑基、封端异氰酸酯基、氨基。作为聚酰亚胺前驱体所具有的自由基聚合性基团,优选具有烯属不饱和键的基团。

[0185] 作为具有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、异烯丙基、2-甲基烯丙基、具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团(例如,乙烯基苯基等)、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基、由下述式(III)表示的基团等,优选由下述式(III)表示的基团。

[0186] [化学式13]



[0188] 式(III)中, R^{200} 表示氢原子、甲基、乙基或羟甲基,优选氢原子或甲基。

[0189] 式(III)中,*表示与其他结构的键合部位。

[0190] 式(III)中, R^{201} 表示碳原子数2~12的亚烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、亚环烷基或聚亚烷氧基。

[0191] R^{201} 的优选例可举出乙烯基、丙烯基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十二亚甲基等亚烷基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、聚亚烷氧基,更优选乙烯基、丙烯基等亚烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、环己基、聚亚烷氧基,进一步优选乙烯基、丙烯基等亚烷基或聚亚烷氧基。

[0192] 本发明中,聚亚烷氧基是指2个以上的亚烷氧基直接键合而成的基团。聚亚烷氧基中包含的多个亚烷氧基中的亚烷基分别可以相同或不同。

[0193] 聚亚烷氧基包含亚烷基不同的多种亚烷氧基时,聚亚烷氧基中的亚烷氧基的排列可以为无规排列,也可以为具有嵌段的排列,还可以为具有交替等图案的排列。

[0194] 上述亚烷基的碳原子数(亚烷基具有取代基时,包括取代基的碳原子数)优选为2

以上,更优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~5,更进一步优选为2~4,尤其优选为2或3,最优选为2。

[0195] 而且,上述亚烷基可以具有取代基。作为优选的取代基,可举出烷基、芳基、卤原子等。

[0196] 而且,聚亚烷氧基中包含的亚烷氧基的数量(聚亚烷氧基的重复数量)优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6。

[0197] 作为聚亚烷氧基,从溶剂溶解性及耐溶剂性的观点考虑,优选聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亚甲氧基、聚四亚甲氧基或多个乙烯氧基与多个丙烯氧基键合而成的基团,更优选聚乙烯氧基或聚丙烯氧基,进一步优选聚乙烯氧基。上述的多个乙烯氧基与多个丙烯氧基键合而成的基团中,乙烯氧基和丙烯氧基可以无规排列,也可以形成嵌段来排列,还可以排列成交替等图案状。这些基团中的乙烯氧基等的重复数量的优选方式如上所述。

[0198] 式(2)中,在 R^{113} 为氢原子的情况或 R^{114} 为氢原子的情况下,聚酰亚胺前驱体可以与具有烯属不饱和键的叔胺化合物形成共轭盐。作为此类具有烯属不饱和键的叔胺化合物的例子,可举出N,N-二甲氨基丙基甲基丙烯酸酯。

[0199] 式(2)中, R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以为酸分解性基等极性转换基。作为酸分解性基,只要通过酸的作用分解并产生酚性羟基、羧基等碱溶性基,则并没有特别限定,优选缩醛基、缩酮基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、叔烷基酯基等,从曝光灵敏度的观点考虑,更优选缩醛基或缩酮基。

[0200] 作为酸分解性基的具体例,可举出叔丁氧基羰基、异丙氧基羰基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基甲硅烷基、叔丁氧基羰基甲基、三甲基甲硅烷基醚基等。从曝光灵敏度的观点考虑,优选乙氧基乙基或四氢呋喃基。

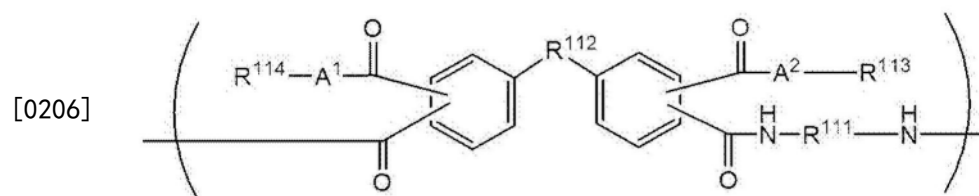
[0201] 而且,聚酰亚胺前驱体还优选在结构中具有氟原子。聚酰亚胺前驱体中的氟原子含量优选为10质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0202] 而且,以提高与基板的粘附性为目的,聚酰亚胺前驱体可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基团共聚。具体而言,作为二胺,可举出双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等。

[0203] 由式(2)表示的重复单元优选为由式(2-A)表示的重复单元。即,优选本发明中使用的聚酰亚胺前驱体中的至少1种为具有由式(2-A)表示的重复单元的前驱体。通过聚酰亚胺前驱体包含由式(2-A)表示的重复单元,能够进一步增加曝光宽容度的幅度。

[0204] 式(2-A)

[0205] [化学式14]



[0207] 式(2-A)中, A^1 及 A^2 表示氧原子, R^{111} 及 R^{112} 分别独立地表示2价有机基团, R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者为包含聚合性基团的基团,优选两者均为包含聚合性基团的基团。

[0208] A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 分别独立地与式(2)中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 含义相同,优选范围也相同。

[0209] R^{112} 与式(5)中的 R^{112} 含义相同,优选范围也相同。

[0210] 聚酰亚胺前驱体可以包含1种由式(2)表示的重复单元,也可以包含2种以上。而且,可以包含由式(2)表示的重复单元的结构异构体。而且,聚酰亚胺前驱体显然还可以包含除上述式(2)的重复单元以外的其他种类的重复单元。

[0211] 作为本发明中的聚酰亚胺前驱体的一实施方式,可举出由式(2)表示的重复单元的含量为总重复单元的50摩尔%以上的方式。上述合计含量更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,尤其优选超过90摩尔%。上述合计含量的上限并没有特别限定,除了末端以外聚酰亚胺前驱体中的所有重复单元可以为由式(2)表示的重复单元。

[0212] 聚酰亚胺前驱体的重均分子量(Mw)优选为5,000~100,000,更优选为10,000~50,000,进一步优选为15,000~40,000。而且,数均分子量(Mn)优选为2,000~40,000,更优选为3,000~30,000,进一步优选为4,000~20,000。

[0213] 上述聚酰亚胺前驱体的分子量的分散度优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.0以上。聚酰亚胺前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,例如,优选为7.0以下,更优选为6.5以下,进一步优选为6.0以下。

[0214] 本说明书中,分子量的分散度为通过重均分子量/数均分子量而计算出的值。

[0215] 而且,树脂组合物包含多种聚酰亚胺前驱体作为特定树脂时,优选至少1种聚酰亚胺前驱体的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围。而且,还优选将上述多种聚酰亚胺前驱体作为1种树脂计算出的重均分子量、数量平均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0216] (聚酰亚胺)

[0217] 用于本发明的聚酰亚胺可以为碱溶性聚酰亚胺,也可以为在以有机溶剂为主成分的显影液中可溶解的聚酰亚胺。

[0218] 本说明书中,碱溶性聚酰亚胺是指在23℃下、在100g的2.38质量%四甲基铵水溶液中溶解0.1g以上的聚酰亚胺,从图案形成性的观点考虑,优选为溶解0.5g以上的聚酰亚胺,进一步优选为溶解1.0g以上的聚酰亚胺。上述溶解量的上限并没有特别限定,优选为100g以下。

[0219] 而且,从所获得的有机膜的膜强度及绝缘性的观点考虑,聚酰亚胺优选为在主链具有多个酰亚胺结构的聚酰亚胺。

[0220] 本说明书中,“主链”表示在构成树脂的高分子化合物的分子中相对最长的键合链,“侧链”表示除其以外的键合链。

[0221] -氟原子-

[0222] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺还优选具有氟原子。

[0223] 氟原子例如优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} ,更优选作为氟化烷基而包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0224] 氟原子的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为5质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0225] -硅原子-

[0226] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺还优选具有硅原子。

[0227] 硅原子例如优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} ,更优选作为后述有机改质(聚)硅氧烷结构而包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0228] 而且,上述硅原子或上述有机改质(聚)硅氧烷结构可以包含于聚酰亚胺的侧链,但优选包含于聚酰亚胺的主链。

[0229] 硅原子的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为1质量%以上,更优选为20质量%以下。

[0230] -烯属不饱和键-

[0231] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺优选具有烯属不饱和键。

[0232] 聚酰亚胺可以在主链末端具有烯属不饱和键,也可以在侧链具有烯属不饱和键,优选在侧链具有。

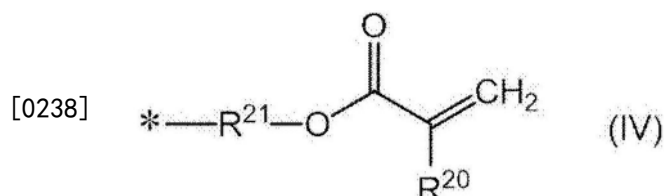
[0233] 上述烯属不饱和键优选具有自由基聚合性。

[0234] 烯属不饱和键优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} ,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0235] 其中,烯属不饱和键优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} ,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0236] 作为具有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等具有直接键合于芳香环的可以被取代的乙烯基的基团、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基、由下述式(IV)表示的基团等。

[0237] [化学式15]



[0239] 式(IV)中, R^{20} 表示氢原子、甲基、乙基或羟甲基,优选氢原子或甲基。

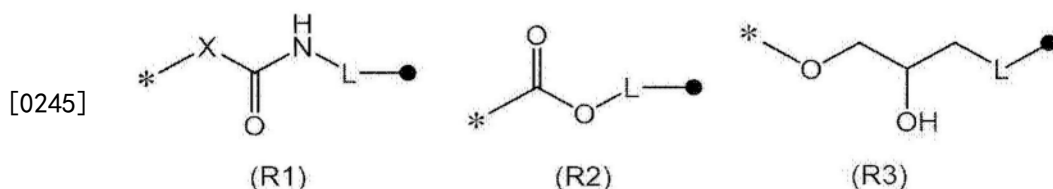
[0240] 式(IV)中, R^{21} 表示碳原子数2~12的亚烷基、-O-CH₂CH(OH)CH₂-、-C(=O)O-、-O(C=O)NH-、碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基(亚烷基的碳原子数优选2~12,更优选2~6,尤其优选2或3;重复数量优选1~12,更优选1~6,尤其优选1~3)或将这些组合2个以上而成的基团。

[0241] 而且,作为上述碳原子数2~12的亚烷基,可以为直链状、支链状、环状或由它们的组合表示的亚烷基中的任一种。

[0242] 作为上述碳原子数2~12的亚烷基,优选碳原子数2~8的亚烷基,更优选碳原子数2~4的亚烷基。

[0243] 其中, R^{21} 优选为由下述式(K1)~式(R3)中的任一个表示的基团,更优选为由式(R1)表示的基团。

[0244] [化学式16]



[0246] 式(R1)~(R3)中,L表示单键或碳原子数2~12的亚烷基、碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基或将这些键合2个以上而成的基团,X表示氧原子或硫原子,*表示与其他结构的键合部位,●表示与式(IV)中的 R^{21} 所键合的氧原子的键合部位。

[0247] 式(R1)~(R3)中,L中的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基的优选方式与上述 R^{21} 中的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基的优选方式相同。

[0248] 式(R1)中,X优选为氧原子。

[0249] 式(R1)~(R3)中,*与式(IV)中的*含义相同,优选方式也相同。

[0250] 由式(R1)表示的结构例如可通过使酚性羟基等具有羟基的聚酰亚胺与具有异氰酸基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯等)进行反应来获得。

[0251] 由式(R2)表示的结构例如可通过使具有羧基的聚酰亚胺与具有羟基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-羟乙酯等)进行反应来获得。

[0252] 由式(R3)表示的结构例如可通过使酚性羟基等具有羟基的聚酰亚胺与具有环氧丙基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸环氧丙酯等)进行反应来获得。

[0253] 式(IV)中,*表示与其他结构的键合部位,优选为与聚酰亚胺的主链的键合部位。

[0254] 烯属不饱和键的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.0005~0.05mol/g。

[0255] -具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团-

[0256] 聚酰亚胺可以包含除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团。

[0257] 作为具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团,可举出环氧基、氧杂环丁基等环状醚基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羟甲基等。

[0258] 例如,具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团优选包含于后述由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0259] 具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。

[0260] -极性转换基-

[0261] 聚酰亚胺可以具有酸分解性基等极性转换基。聚酰亚胺中的酸分解性基与在上述式(2)的 R^{113} 及 R^{114} 中说明的酸分解性基相同,优选方式也相同。

[0262] 极性转换基例如包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 、 R^{132} 、聚酰亚胺的末端等。

[0263] -酸值-

[0264] 将聚酰亚胺用于碱显影时,从提高显影性的观点考虑,聚酰亚胺的酸值优选为30mgKOH/g以上,更优选为50mgKOH/g以上,进一步优选为70mgKOH/g以上。

[0265] 而且,上述酸值优选为500mgKOH/g以下,更优选为400mgKOH/g以下,进一步优选为200mgKOH/g以下。

[0266] 而且,在使用以有机溶剂为主成分的显影液进行的显影(例如,后述“溶剂显影”)中使用聚酰亚胺时,聚酰亚胺的酸值优选为1~35mgKOH/g,更优选为2~30mgKOH/g,进一步优选为5~20mgKOH/g。

[0267] 上述酸值通过公知的方法测量,例如,通过记载于JIS K 0070:1992中的方法测量。

[0268] 而且,作为包含在聚酰亚胺中的酸基,从兼顾保存稳定性及显影性的观点考虑,优选pKa为0~10的酸基,更优选为3~8的酸基。

[0269] pKa是考虑由酸释放氢离子的解离反应并通过其负常用对数pKa表示其平衡常数Ka的值。本说明书中,只要没有特别说明,则将pKa设为基于ACD/ChemSketch(注册商标)的计算值。或者,可以参考日本化学会编“改订5版化学便览基础篇”中记载的值。

[0270] 而且,酸基例如为磷酸等多元酸的情况下,上述pKa为第一解离常数。

[0271] 作为此类酸基,聚酰亚胺优选包含选自羧基及酚性羟基中的至少1种,更优选包含酚性羟基。

[0272] -酚性羟基-

[0273] 从使基于碱显影液的显影速度适当的观点考虑,聚酰亚胺优选具有酚性羟基。

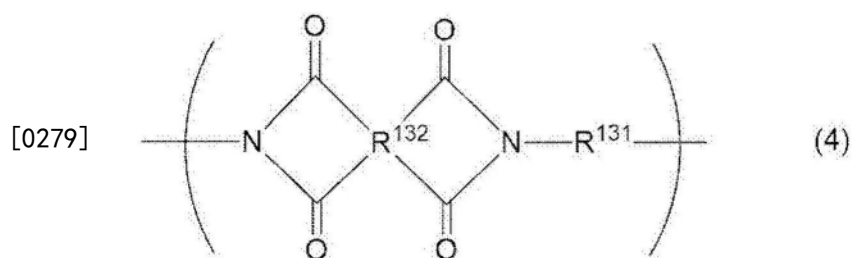
[0274] 聚酰亚胺可以在主链末端具有酚性羟基,也可以在侧链具有酚性羟基。

[0275] 酚性羟基例如优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或由后述式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0276] 酚性羟基的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为0.1~30mol/g,更优选为1~20mol/g。

[0277] 作为本发明中使用的聚酰亚胺,只要为具有酰亚胺结构的高分子化合物,则并没有特别限定,优选包含由下述式(4)表示的重复单元。

[0278] [化学式17]

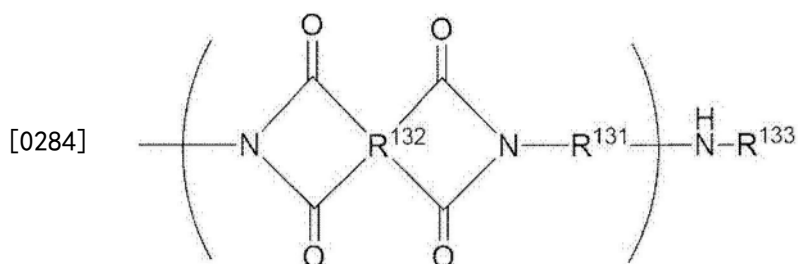


[0280] 式(4)中, R^{131} 表示2价有机基团, R^{132} 表示4价有机基团。

[0281] 具有聚合性基团时,聚合性基团可以位于 R^{131} 及 R^{132} 中的至少一者上,也可以如下述式(4-1)或式(4-2)所示,位于聚酰亚胺的末端。

[0282] 式(4-1)

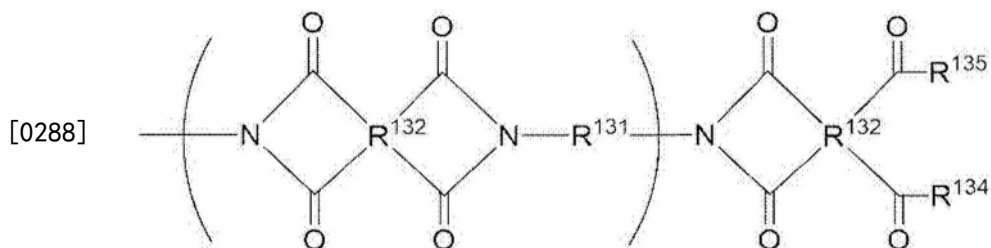
[0283] [化学式18]



[0285] 式(4-1)中, R^{133} 为聚合性基团, 其他基团与式(4) 含义相同。

[0286] 式(4-2)

[0287] [化学式19]



[0289] R^{134} 及 R^{135} 中的至少一者为聚合性基团, 不是聚合性基团的情况下为有机基团, 其他基团与式(4) 含义相同。

[0290] 作为聚合性基团, 可举出包含上述烯属不饱和键的基团或除包含上述烯属不饱和键的基团以外的交联性基团。

[0291] R^{131} 表示2价有机基团。作为2价有机基团, 可例示出与式(2) 中的 R^{111} 相同的基团, 优选范围也相同。

[0292] 而且, 作为 R^{131} , 可举出去除二胺的氨基后残留的二胺残基。作为二胺, 可举出脂肪族、环式脂肪族或芳香族二胺等。作为具体例, 可举出聚酰亚胺前驱体的式(2) 中的 R^{111} 的例子。

[0293] 从更有效地抑制煅烧时产生翘曲的观点考虑, R^{131} 优选为在主链具有至少2个亚烷基二醇单元的的二胺残基。更优选为在一分子中共计包含2个以上的乙二醇链、丙二醇链中的任一者或两者的二胺、进一步优选为上述二胺且不包含芳香环的二胺残基。

[0294] 作为在一分子中共计包含2个以上的乙二醇链、丙二醇链中的任一者或两者的二胺, 可举出JEFFAMINE (注册商标) KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000 (以上为商品名, Huntsman Corporation制)、1-(2-(2-(2-氨基丙氧基) 乙氧基) 丙氧基) 丙烷-2-胺、1-(1-(1-(2-氨基丙氧基) 丙烷-2-基) 氧基) 丙烷-2-胺等, 但并不限定于这些。

[0295] R^{132} 表示4价有机基团。作为4价有机基团, 可例示出与式(2) 中的 R^{115} 相同的基团, 优选范围也相同。

[0296] 例如, 作为 R^{115} 例示的4价有机基团的4个键合键与上述式(4) 中的4个 $-C(=O)-$ 部分键合而形成稠环。

[0297] 而且, R^{132} 可举出从四羧酸二酐去除酸酐基之后残留的四羧酸残基等。作为具体例, 可举出聚酰亚胺前驱体的式(2) 中的 R^{115} 的例子。从有机膜的强度的观点考虑, R^{132} 优选为具有1~4个芳香环的芳香族二胺残基。

[0298] 还优选在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者上具有OH基。更具体而言,作为 R^{131} ,可举出2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、上述(DA-1)~(DA-18)作为优选例,作为 R^{132} ,可举出上述(DAA-1)~(DAA-5)作为更优选例。

[0299] 而且,聚酰亚胺还优选在结构中具有氟原子。聚酰亚胺前驱体中的氟原子含量优选为10质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0300] 而且,以提高与基板的粘附性为目的,聚酰亚胺可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基团共聚。具体而言,作为二胺成分,可举出双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等。

[0301] 而且,为了提高树脂组合物的保存稳定性,聚酰亚胺的主链末端优选被单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、活性单酯化合物等封端剂封端。其中,更优选使用单胺,作为单胺的优选化合物,可举出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用2种以上,还可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0302] -酰亚胺化率(闭环率) -

[0303] 从所获得的有机膜的膜强度、绝缘性等观点考虑,聚酰亚胺的酰亚胺化率(还称为“闭环率”)优选为70%以上,更优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0304] 上述酰亚胺化率的上限并没有特别限定,100%以下即可。

[0305] 例如可通过下述方法测量上述酰亚胺化率。

[0306] 测量聚酰亚胺的红外吸收光谱,求出源自酰亚胺结构的吸收峰即 1377cm^{-1} 附近的峰强度P1。接着,将该聚酰亚胺在 350°C 下热处理1小时之后,再次测量红外吸收光谱,求出 1377cm^{-1} 附近的峰强度P2。利用所获得的峰强度P1、P2,根据下述式,能够求出聚酰亚胺的酰亚胺化率。

[0307] 酰亚胺化率(%) = (峰强度P1/峰强度P2) $\times$ 100

[0308] 聚酰亚胺可以具有由包含全部为1种 R^{131} 或 R^{132} 的上述式(4)表示的重复单元,也可以具有由包含2个以上不同种类的 R^{131} 或 R^{132} 的上述式(4)表示的重复单元。而且,聚酰亚胺除了包含由上述式(4)表示的重复单元以外,还可以包含其他种类的重复单元。作为其他种类的重复单元,例如,可举出由上述式(2)表示的重复单元等。

[0309] 例如,聚酰亚胺能够如下合成:利用在低温中使四羧酸二酐与二胺(将一部分取代为单胺即封端剂)反应的方法、在低温中使四羧酸二酐(将一部分取代为酸酐或单酰氯化合物或活性单酯化合物即封端剂)与二胺反应的方法、通过四羧酸二酐及醇获得二酯之后使其在二胺(将一部分取代为单胺即封端剂)及稠合剂的存在下反应的方法、通过四羧酸二酐及醇获得二酯之后酰氯化剩余的羧基并使其与二胺(将一部分取代为单胺即封端剂)反应的方法等方法获得聚酰亚胺前驱体,并将其利用通过已知的酰亚胺化反应法完全酰亚胺

化的方法或者中途停止酰亚胺化反应并导入一部分酰亚胺结构的方法,通过进一步混合完全酰亚胺化的聚合物及其聚酰亚胺前驱体来导入一部分酰亚胺结构的方法进行合成。而且,还能够适用其他公知的聚酰亚胺的合成方法。

[0310] 聚酰亚胺的重均分子量(M_w)优选为5,000~100,000,更优选为10,000~50,000,进一步优选为15,000~40,000。通过将重均分子量设为5,000以上,能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性(例如,断裂伸长率)优异的有机膜,重均分子量尤其优选为15,000以上。

[0311] 而且,聚酰亚胺的数均分子量(M_n)优选为2,000~40,000,更优选为3,000~30,000,进一步优选为4,000~20,000。

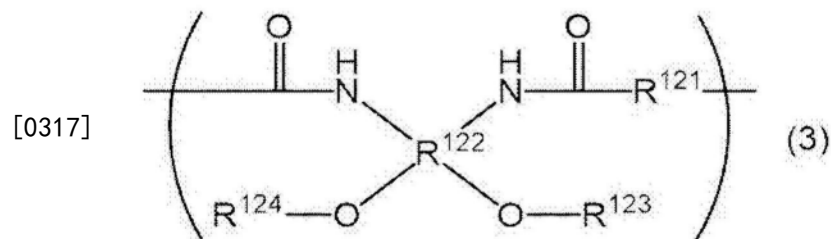
[0312] 上述聚酰亚胺的分子量的分散度优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.0以上。聚酰亚胺前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,例如,优选为7.0以下,更优选为6.5以下,进一步优选为6.0以下。

[0313] 而且,树脂组合物包含多种聚酰亚胺作为特定树脂时,优选至少1种聚酰亚胺的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围。而且,还优选将上述多种聚酰亚胺作为1种树脂计算的重均分子量、数量平均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0314] (聚苯并噁唑前驱体)

[0315] 关于本发明中使用的聚苯并噁唑前驱体,对其结构并没有特别限定,优选包含由下述式(3)表示的重复单元。

[0316] [化学式20]



[0318] 式(3)中, R^{121} 表示2价有机基团, R^{122} 表示4价有机基团, R^{123} 及 R^{124} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团。

[0319] 式(3)中, R^{123} 及 R^{124} 分别与式(2)中的 R^{113} 含义相同,优选范围也相同。即,优选至少一者为聚合性基团。

[0320] 式(3)中, R^{121} 表示2价有机基团。作为2价有机基团,优选包含脂肪族基团及芳香族基团中的至少一者的基团。作为脂肪族基团,优选直链脂肪族基团。 R^{121} 优选为二羧酸残基。二羧酸残基可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

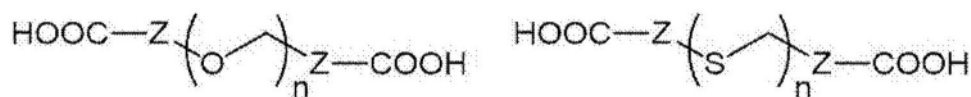
[0321] 作为二羧酸残基,优选包含脂肪族基团的二羧酸及包含芳香族基团的二羧酸残基,更优选包含芳香族基团的二羧酸残基。

[0322] 作为包含脂肪族基团的二羧酸,优选包含直链或支链(优选为直链)脂肪族基团的二羧酸,更优选由直链或支链(优选为直链)脂肪族基团和2个-COOH构成的二羧酸。直链或支链(优选为直链)脂肪族基团的碳原子数优选为2~30,更优选为2~25,进一步优选为3~20,更进一步优选为4~15,尤其优选为5~10。直链脂肪族基团优选为亚烷基。

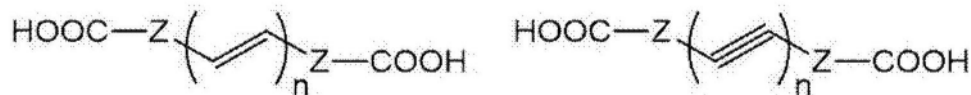
[0323] 作为包含直链脂肪族基团的二羧酸,可举出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、

异丙基丙二酸、二-正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸、以及由下述式表示的二羧酸等。

[0324] [化学式21]



[0325]

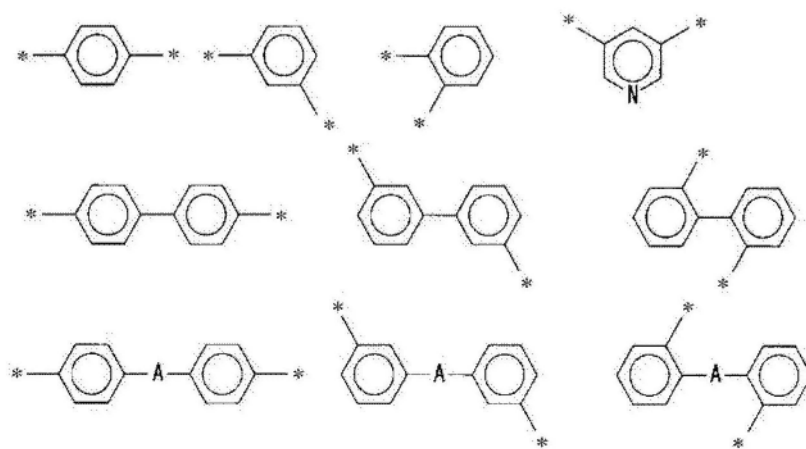


[0326] (式中,Z为碳原子数1~6的烃基,n为1~6的整数。)

[0327] 作为包含芳香族基团的二羧酸,优选具有以下芳香族基团的二羧酸,更优选仅由具有以下芳香族基团的基团和2个-COOH构成的二羧酸。

[0328] [化学式22]

[0329]



[0330] 式中,A表示选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 中的2价基团,*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0331] 作为包含芳香族基团的二羧酸的具体例,可举出4,4'-羰基二苯甲酸及4,4'-二羧基二苯醚、对苯二甲酸。

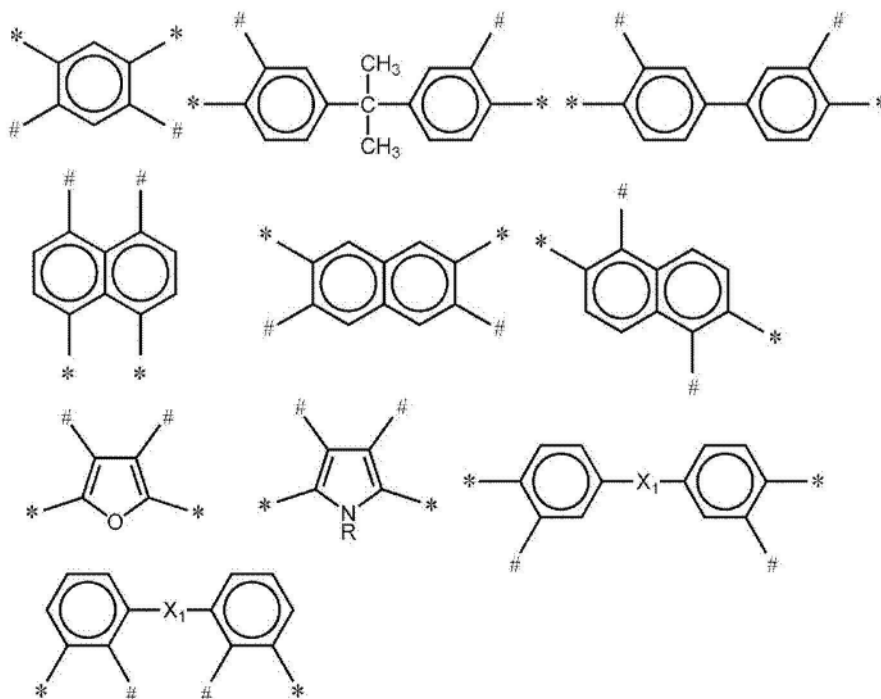
[0332] 式(3)中, R^{122} 表示4价有机基团。作为4价有机基团,与上述式(2)中的 R^{115} 含义相同,优选范围也相同。

[0333] 而且, R^{122} 优选为源自双氨基苯酚衍生物的基团,作为源自双氨基苯酚衍生物的基团,例如,可举出3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苯基、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯基、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砜、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯基砜、双-(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙

烷、2,2-双-(4-氨基-3-羟基苯基)六氟丙烷、双-(4-氨基-3-羟基苯基)甲烷、2,2-双-(4-氨基-3-羟基苯基)丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯醚、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯醚、1,4-二氨基-2,5-二羟基苯、1,3-二氨基-2,4-二羟基苯、1,3-二氨基-4,6-二羟基苯等。这些双氨基苯酚可以单独使用或混合使用。

[0334] 在双氨基苯酚衍生物中,优选具有下述芳香族基团的双氨基苯酚衍生物。

[0335] [化学式23]



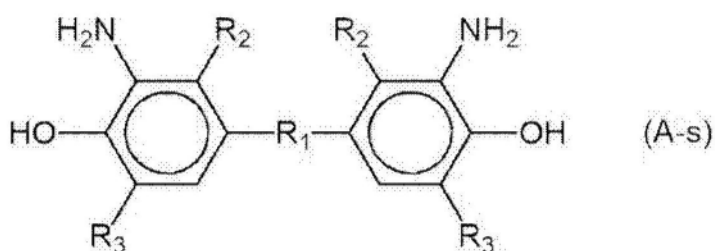
[0336]

[0337] 式中, X_1 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHC(=O)-$, *及#分别表示与其他结构的键合部位。R表示氢原子或1价取代基, 优选氢原子或烃基, 更优选氢原子或烷基。而且, R^{122} 还优选为由上述式表示的结构。 R^{122} 为由上述式表示的结构时, 共计4个*及#中, 优选任意2个为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氮原子的键合部位且另2个为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氧原子的键合部位, 更优选2个*为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氧原子的键合部位且2个#为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氮原子的键合部位或2个*为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氮原子的键合部位且2个#为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氧原子的键合部位, 进一步优选2个*为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氧原子的键合部位且2个#为与式(3)中的 R^{122} 所键合的氮原子的键合部位。

[0338] 双氨基苯酚衍生物还优选为由式(A-s)表示的化合物。

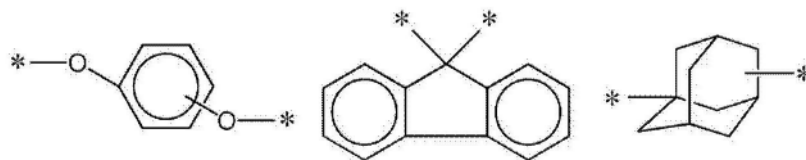
[0339] [化学式24]

[0340]

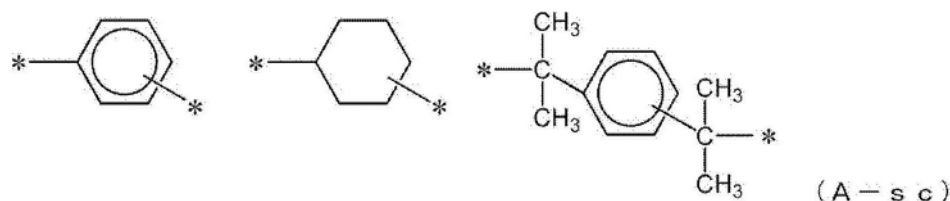


[0341] 式(A-s)中, R_1 为选自氢原子、亚烷基、取代亚烷基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-NHC(=O)-、单键或下述式(A-sc)中的有机基团。 R_2 为氢原子、烷基、烷氧基、酰氧基、环状烷基中的任一个,可以相同,也可以不同。 R_3 为氢原子、直链或支链的烷基、烷氧基、酰氧基、环状烷基中的任一个,可以相同,也可以不同。

[0342] [化学式25]



[0343]



[0344] (式(A-sc)中,*表示与由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的氨基苯酚基的芳香环键合。)

[0345] 认为在上述式(A-s)中,在酚性羟基的邻位即在 R_3 也具有取代基会使酰胺键的羰基碳与羟基的距离更接近,并且从进一步提高低温下固化时环化率变高的效果方面考虑,尤其优选。

[0346] 而且,在上述式(A-s)中, R_2 为烷基且 R_3 为烷基的情况下能够维持对i射线的高透明性和在低温下固化时环化率高的效果,因此优选。

[0347] 而且,在上述式(A-s)中,进一步优选 R_1 为亚烷基或取代亚烷基。作为 R_1 所涉及的亚烷基及取代亚烷基的具体例,可举出碳原子数1~8的直链状或支链状烷基,其中,从维持对i射线的高透明性和在低温下固化时环化率高的效果的同时在溶剂中具有充分的溶解性且能够获得均衡优异的聚苯并噁唑前驱体的方面考虑,更优选-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-。

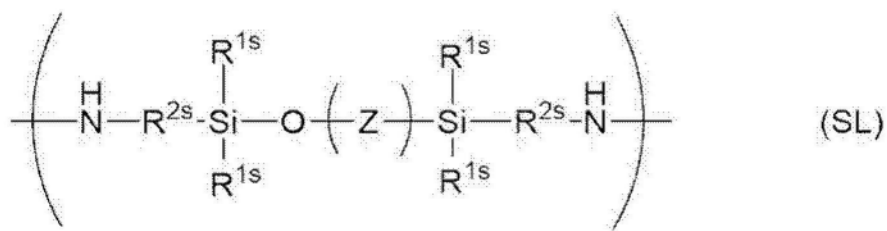
[0348] 作为由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的制造方法,例如,能够参考日本特开2013-256506号公报的0085~0094段及实施例1(0189~0190段),这些内容编入本说明书中。

[0349] 作为由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的结构的具体例,可举出日本特开2013-256506号公报的0070~0080段中记载的内容,这些内容编入本说明书中。当然并不限定于这些。

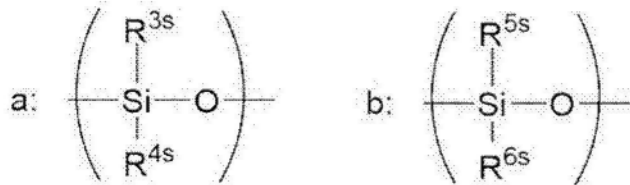
[0350] 除上述式(3)的重复单元以外,聚苯并噁唑前驱体还可以包含其他种类的重复单元。

[0351] 从能够抑制伴随闭环产生的翘曲的方面考虑,聚苯并噁唑前驱体优选包含由下述式(SL)表示的二胺残基作为其他种类的重复单元。

[0352] [化学式26]



[0353]



[0354] 式(SL)中,Z具有a结构和b结构, R^{1s} 为氢原子或碳原子数1~10的烃基, R^{2s} 为碳原子数1~10的烃基, R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} 中的至少1个为芳香族基团,剩余部分为氢原子或碳原子数1~30的有机基团且分别可以相同,也可以不同。a结构及b结构的聚合可以为嵌段聚合或无规聚合。关于Z部分的摩尔%,a结构为5~95摩尔%,b结构为5~95摩尔%,a+b为100摩尔%。

[0355] 式(SL)中,作为优选的Z,可举出b结构中的 R^{5s} 及 R^{6s} 为苯基的情况。而且,由式(SL)表示的结构的分子量优选为400~4,000,更优选为500~3,000。通过将上述分子量设为上述范围,能够更有效地降低聚苯并噁唑前驱体的脱水闭环后的弹性模量,并能够兼顾能够抑制翘曲的效果和提高溶剂溶解性的效果。

[0356] 包含由式(SL)表示的二胺残基作为其他种类的重复单元时,还优选包含从四羧酸二酐去除酸酐基之后残留的四羧酸残基作为重复单元。作为此类四羧酸残基的例子,可举出式(2)中的 R^{115} 的例子。

[0357] 例如,聚苯并噁唑前驱体的重均分子量(M_w)优选为18,000~30,000,更优选为20,000~29,000,进一步优选为22,000~28,000。而且,数均分子量(M_n)优选为7,200~14,000,更优选为8,000~12,000,进一步优选为9,200~11,200。

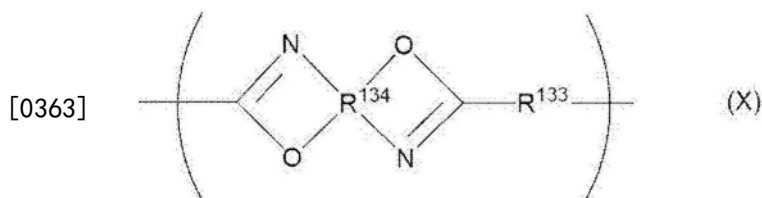
[0358] 上述聚苯并噁唑前驱体的分子量的分散度优选为1.4以上,更优选为1.5以上,进一步优选为1.6以上。聚苯并噁唑前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,例如,优选为2.6以下,更优选为2.5以下,进一步优选为2.4以下,更进一步优选为2.3以下,再进一步优选为2.2以下。

[0359] 而且,树脂组合物包含多种聚苯并噁唑前驱体作为特定树脂时,优选至少1种聚苯并噁唑前驱体的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且,还优选将上述多种聚苯并噁唑前驱体作为1种树脂计算的重均分子量、数量平均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0360] (聚苯并噁唑)

[0361] 作为聚苯并噁唑,只要为具有苯并噁唑环的高分子化合物,则并没有特别限定,优选为由下述式(X)表示的化合物,更优选为由下述式(X)表示且具有聚合性基团的化合物。作为上述聚合性基团,优选自由基聚合性基团。而且,可以由下述式(X)表示且具有酸分解性基等极性转换基的化合物。

[0362] [化学式27]

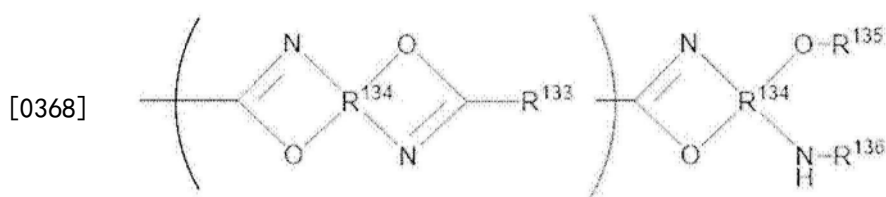


[0364] 式(X)中, R^{133} 表示2价有机基团, R^{134} 表示4价有机基团。

[0365] 具有聚合性基团或酸分解性基等极性转换基时,聚合性基团或酸分解性基等极性转换基可以位于 R^{133} 及 R^{134} 中的至少一者上,也可以如下述式(X-1)或式(X-2)所示位于聚苯并噁唑的末端。

[0366] 式(X-1)

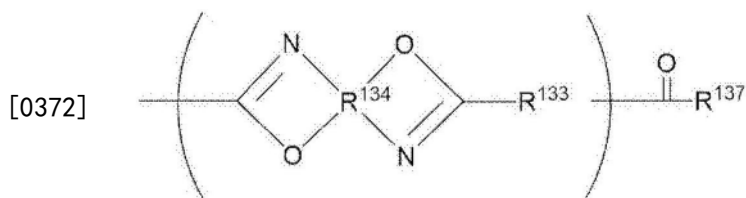
[0367] [化学式28]



[0369] 式(X-1)中, R^{135} 及 R^{136} 中的至少一者为聚合性基团或酸分解性基等极性转换基,不是聚合性基团或酸分解性基等极性转换基的情况下为有机基团,其他基团与式(X)含义相同。

[0370] 式(X-2)

[0371] [化学式29]



[0373] 式(X-2)中, R^{137} 为聚合性基团或酸分解性基等极性转换基,其余为取代基,其他基团与式(X)含义相同。

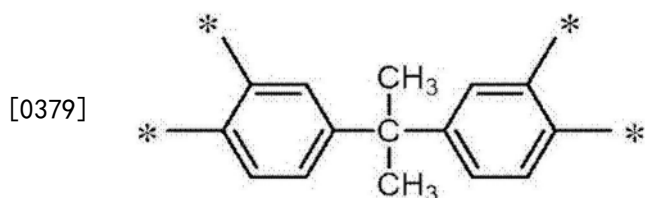
[0374] 聚合性基团或酸分解性基等极性转换基与在上述聚酰亚胺前驱体所聚有的聚合性基团中所说明的聚合性基团含义相同。

[0375] R^{133} 表示2价有机基团。作为2价有机基团,可举出脂肪族基团或芳香族基团。作为具体例,可举出聚苯并噁唑前驱体的式(3)中的 R^{121} 的例子。而且,其优选例与 R^{121} 含义相同。

[0376] R^{134} 表示4价有机基团。作为4价有机基团,可举出聚苯并噁唑前驱体的式(3)中的 R^{122} 的例子。而且,其优选例与 R^{122} 相同。

[0377] 例如,作为 R^{122} 而例示出的4价有机基团的4个键合键与上述式(X)中的氮原子、氧原子键合而形成稠环。例如, R^{134} 为下述有机基团时,形成下述结构。下述结构中,*分别表示与式(X)中的氮原子或氧原子的键合部位。

[0378] [化学式30]



[0380] 聚苯并噁唑的噁唑化率优选为85%以上,更优选为90%以上。上限并没有特别限定,可以为100%。通过噁唑化率为85%以上,借由加热而被噁唑化时发生的闭环导致的膜收缩变小,从而能够有效地抑制产生翘曲。

[0381] 例如,上述噁唑化率可通过下述方法测量。

[0382] 测量聚苯并噁唑的红外吸收光谱,求出源自前驱体的酰胺结构的吸收峰即 1650cm^{-1} 附近的峰强度Q1。接着,利用在 1490cm^{-1} 附近观察到的芳香环的吸收强度进行归一化。将该聚苯并噁唑前驱体在 350°C 下热处理1小时之后,再次测量红外吸收光谱,求出 1650cm^{-1} 附近的峰强度Q2,利用在 1490cm^{-1} 附近观察到的芳香环的吸收强度进行归一化。能够使用所获得的峰强度Q1、Q2的归一化值,根据下述式求出聚苯并噁唑的噁唑化率。

[0383] 噁唑化率(%) = (峰强度Q1的归一化值/峰强度Q2的归一化值) $\times 100$

[0384] 聚苯并噁唑可以具有包含全部为1种 R^{133} 或 R^{134} 的上述式(X)的重复单元,也可以具有包含2个以上不同种类的 R^{133} 或 R^{134} 的上述式(X)的重复单元。而且,聚苯并噁唑除了包含上述式(X)的重复单元以外,还可以包含其他种类的重复单元。

[0385] 例如,使双氨基苯酚衍生物与包含 R^{133} 的二羧酸或选自上述二羧酸的二羧酸二氯化物及二羧酸衍生物等的化合物进行反应来获得聚苯并噁唑前驱体,利用已知的噁唑化反应法使其噁唑化,由此可获得聚苯并噁唑。

[0386] 此外,在二羧酸的情况下,为了提高反应产率等,还可以使用预先使1-羟基-1,2,3-苯并三唑等进行反应而得的活性酯型二羧酸衍生物。

[0387] 聚苯并噁唑的重均分子量(Mw)优选为5,000~70,000,更优选为8,000~50,000,进一步优选为10,000~30,000。通过将重均分子量设为5,000以上,能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性优异的有机膜,重均分子量尤其优选为20,000以上。而且,含有2种以上聚苯并噁唑时,优选至少1种聚苯并噁唑的重均分子量在上述范围内。

[0388] 而且,聚苯并噁唑的数均分子量(Mn)优选为7,200~14,000,更优选为8,000~12,000,进一步优选为9,200~11,200。

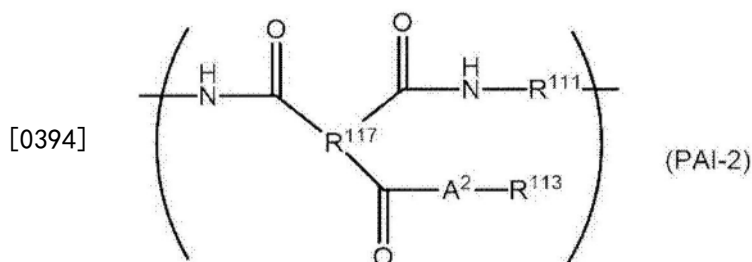
[0389] 上述聚苯并噁唑的分子量的分散度优选为1.4以上,更优选为1.5以上,进一步优选为1.6以上。聚苯并噁唑的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,例如,优选为2.6以下,更优选为2.5以下,进一步优选为2.4以下,更进一步优选为2.3以下,再进一步优选为2.2以下。

[0390] 而且,树脂组合物包含多种聚苯并噁唑作为特定树脂时,优选至少1种聚苯并噁唑的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且,还优选将上述多种聚苯并噁唑作为1种树脂计算的重均分子量、数量平均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0391] (聚酰胺酰亚胺前驱体)

[0392] 聚酰胺酰亚胺前驱体优选包含由下述式(PAI-2)表示的重复单元。

[0393] [化学式31]



[0395] 式 (PAI-2) 中, R^{117} 表示3价有机基团, R^{111} 表示2价有机基团, A^2 表示氧原子或 $-NH-$, R^{113} 表示氢原子或1价有机基团。

[0396] 式 (PAI-2) 中, R^{117} 可例示直链状或支链状脂肪族基团、环状脂肪族基团及芳香族基团、杂芳香族基团或者通过单键或连结基团将这些连结2个以上而成的基团, 优选碳原子数2~20的直链脂肪族基团、碳原子数3~20的支链脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数6~20的芳香族基团或通过单键或连结基团将这些组合2个以上而成的基团, 更优选碳原子数6~20的芳香族基团或通过单键或连结基团将碳原子数6~20的芳香族基团组合2个以上而成的基团。

[0397] 作为上述连结基团, 优选 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连结基团, 更优选 $-O-$ 、 $-S-$ 、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连结基团。

[0398] 作为上述亚烷基, 优选碳原子数1~20的亚烷基, 更优选碳原子数1~10的亚烷基, 进一步优选碳原子数1~4的亚烷基。

[0399] 作为上述卤化亚烷基, 优选碳原子数1~20的卤化亚烷基, 更优选碳原子数1~10的卤化亚烷基, 更优选碳原子数1~4的卤化亚烷基。而且, 作为上述卤化亚烷基中的卤原子, 可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等, 优选氟原子。上述卤化亚烷基可以具有氢原子, 还可以是所有氢原子被卤原子取代, 优选所有氢原子被卤原子取代。作为优选的卤化亚烷基的例子, 可举出(二三氟甲基)亚甲基等。

[0400] 作为上述亚芳基, 优选亚苯基或亚萘基, 更优选亚苯基, 进一步优选1,3-亚苯基或1,4-亚苯基。

[0401] 而且, R^{117} 优选衍生自至少1个羧基可以被卤化的三羧酸化合物。作为上述卤化, 优选氯化。

[0402] 本发明中, 将具有3个羧基的化合物称为三羧酸化合物。

[0403] 上述三羧酸化合物的3个羧基中2个羧基可以被酸酐化。

[0404] 作为用于制造聚酰胺酰亚胺前驱体的可以被卤化的三羧酸化合物, 可举出支链状脂肪族、环状脂肪族或芳香族三羧酸化合物等。

[0405] 这些三羧酸化合物可以仅使用1种, 也可以使用2种以上。

[0406] 具体而言, 作为三羧酸化合物, 优选包含碳原子数2~20的直链脂肪族基团、碳原子数3~20的支链脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数6~20的芳香族基团或通过单键或连结基团将这些组合2个以上而成的基团的三羧酸化合物, 更优选包含碳原子数6~20的芳香族基团或通过单键或连结基团将碳原子数6~20的芳香族基团组合2个以上而成的基团的三羧酸化合物。

[0407] 而且, 作为三羧酸化合物的具体例, 可举出1,2,3-丙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧

酸、柠檬酸、偏苯三甲酸、2,3,6-萘三羧酸、邻苯二甲酸(或邻苯二甲酸酐)与苯甲酸通过单键、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-或亚苯基连结而成的化合物等。

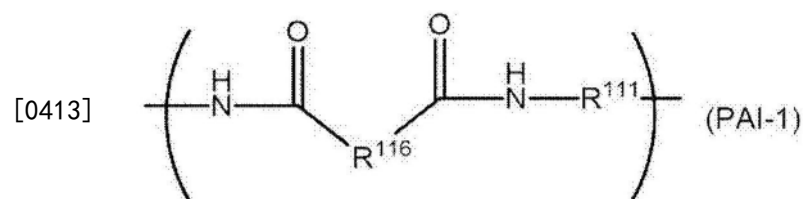
[0408] 这些化合物可以为2个羧基酐化而成的化合物(例如,偏苯三甲酸酐),也可以为至少1个羧基卤化而成的化合物(例如,氯化偏苯三甲酸酐)。

[0409] 式(PAI-2)中,R¹¹¹、A²、R¹¹³分别与上述式(2)中的R¹¹¹、A²、R¹¹³含义相同,优选方式也相同。

[0410] 聚酰胺酰亚胺前驱体可以还包含其他重复单元。

[0411] 作为其他重复单元,可举出由上述式(2)表示的重复单元、由下述式(PAI-1)表示的重复单元等。

[0412] [化学式32]



[0414] 式(PAI-1)中,R¹¹⁶表示2价有机基团,R¹¹¹表示2价有机基团。

[0415] 式(PAI-1)中,R¹¹⁶可例示出直链状或支链状脂肪族基团、环状脂肪族基团及芳香族基团、杂芳香族基团或者通过单键或连结基团将这些连结2个以上而成的基团,优选碳原子数2~20的直链脂肪族基团、碳原子数3~20的支链脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数6~20的芳香族基团或通过单键或连结基团将这些组合2个以上而成的基团,更优选碳原子数6~20的芳香族基团或通过单键或连结基团将碳原子数6~20的芳香族基团组合2个以上而成的基团。

[0416] 作为上述连结基团,优选-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连结基团,更优选-O-、-S-、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连结基团。

[0417] 作为上述亚烷基,优选碳原子数1~20的亚烷基,更优选碳原子数1~10的亚烷基,进一步优选碳原子数1~4的亚烷基。

[0418] 作为上述卤化亚烷基,优选碳原子数1~20的卤化亚烷基,更优选碳原子数1~10的卤化亚烷基,更优选碳原子数1~4的卤化亚烷基。而且,作为上述卤化亚烷基中的卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选氟原子。上述卤化亚烷基可以具有氢原子,还可以是所有氢原子被卤原子取代,优选所有氢原子被卤原子取代。作为优选的卤化亚烷基的例子,可举出(二三氟甲基)亚甲基等。

[0419] 作为上述亚芳基,优选亚苯基或亚萘基,更优选亚苯基,进一步优选1,3-亚苯基或1,4-亚苯基。

[0420] 而且,R¹¹⁶优选衍生自二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物。

[0421] 本发明中,将具有2个羧基的化合物称为二羧酸化合物,将具有2个卤化羧基的化合物称为二羧酸二卤化物化合物。

[0422] 二羧酸二卤化物化合物中的羧基可以被卤化,例如,优选被氯化。即,二羧酸二卤化物化合物优选为二羧酸二氯化物化合物。

[0423] 作为用于制造聚酰胺酰亚胺前驱体的可以被卤化的二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物,可举出直链状或支链状脂肪族、环状脂肪族或芳香族二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物等。

[0424] 这些二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0425] 具体而言,作为二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物,优选包含碳原子数2~20的直链脂肪族基团、碳原子数3~20的支链脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数6~20的芳香族基团或者通过单键或连结基团将这些组合2个以上而成的基团的二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物,更优选包含碳原子数6~20的芳香族基团或者将2个以上的碳原子数6~20的芳香族基团通过单键或连结基团组合而成的基团的二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物。

[0426] 而且,作为二羧酸化合物的具体例,可举出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、异丙基丙二酸、二-正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二甘醇酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4'-联苯羧酸、4,4'-二羧基二苯醚、二苯甲酮-4,4'-二羧酸等。

[0427] 作为二羧酸二卤化物化合物的具体例,可举出上述二羧酸化合物的具体例中的将2个羧基卤化而得的结构化合物。

[0428] 式(PAI-1)中, R^{111} 与上述式(2)中的 R^{111} 含义相同,优选方式也相同。

[0429] 而且,聚酰胺酰亚胺前驱体还优选在结构中具有氟原子。聚酰胺酰亚胺前驱体中的氟原子含量优选为10质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0430] 而且,以提高与基板的粘附性为目的,聚酰胺酰亚胺前驱体可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基团共聚。具体而言,作为二胺成分,可举出使用双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等的方式。

[0431] 作为本发明中的聚酰胺酰亚胺前驱体的一实施方式,可举出由式(PAI-2)表示的重复单元、由式(PAI-1)表示的重复单元及由式(2)表示的重复单元的合计含量为总重复单元的50摩尔%以上的方式。上述合计含量更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,尤其优选超过90摩尔%。上述合计含量的上限并没有特别限定,除了末端以外的聚酰胺酰亚胺前驱体中的所有重复单元可以由式(PAI-2)表示的重复单元、由式(PAI-1)表示的重复单元及由式(2)表示的重复单元中的任一种。

[0432] 而且,作为本发明中的聚酰胺酰亚胺前驱体的另一实施方式,可举出由式(PAI-2)表示的重复单元及由式(PAI-1)表示的重复单元的合计含量为总重复单元的50摩尔%以上的方式。上述合计含量更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,尤其优选超过90摩尔%。上述合计含量的上限并没有特别限定,除了末端以外的聚酰胺酰亚胺前驱体中

的所有重复单元可以为由式 (PAI-2) 表示的重复单元或由式 (PAI-1) 表示的重复单元中的任一种。

[0433] 聚酰胺酰亚胺前驱体的重均分子量 (Mw) 优选为 2,000 ~ 500,000, 更优选为 5,000 ~ 100,000, 进一步优选为 10,000 ~ 50,000。而且, 数均分子量 (Mn) 优选为 800 ~ 250,000, 更优选为 2,000 ~ 50,000, 进一步优选为 4,000 ~ 25,000。

[0434] 聚酰胺酰亚胺前驱体的分子量的分散度优选为 1.5 以上, 更优选为 1.8 以上, 进一步优选为 2.0 以上。聚酰胺酰亚胺前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定, 例如, 优选为 7.0 以下, 更优选为 6.5 以下, 进一步优选为 6.0 以下。而且, 树脂组合物包含多种聚酰胺酰亚胺前驱体作为特定树脂时, 优选至少 1 种聚酰胺酰亚胺前驱体的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且, 还优选将上述多种聚酰胺酰亚胺前驱体作为 1 种树脂计算的重均分子量、数量平均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0435] (聚酰胺酰亚胺)

[0436] 本发明中使用的聚酰胺酰亚胺可以为碱溶性聚酰胺酰亚胺, 也可以为可溶于以有机溶剂为主成分的显影液中的聚酰胺酰亚胺。

[0437] 本说明书中, 碱溶性聚酰胺酰亚胺是指在 23℃ 下、在 100g 的 2.38 质量 % 四甲基铵水溶液中溶解 0.1g 以上的聚酰胺酰亚胺, 从图案形成性的观点考虑, 优选为溶解 0.5g 以上的聚酰胺酰亚胺, 进一步优选为溶解 1.0g 以上的聚酰胺酰亚胺。上述溶解量的上限并没有特别限定, 优选为 100g 以下。

[0438] 而且, 从所获得的有机膜的膜强度及绝缘性的观点考虑, 聚酰胺酰亚胺优选为在主链具有多个酰胺键及多个酰亚胺结构的聚酰胺酰亚胺。

[0439] -氟原子-

[0440] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑, 聚酰胺酰亚胺优选具有氟原子。

[0441] 氟原子例如优选包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 R^{117} 或 R^{111} , 更优选作为氟化烷基而包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 R^{117} 或 R^{111} 。

[0442] 氟原子的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为 5 质量 % 以上, 而且, 优选为 20 质量 % 以下。

[0443] -烯属不饱和键-

[0444] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑, 聚酰胺酰亚胺可以具有烯属不饱和键。

[0445] 聚酰胺酰亚胺可以在主链末端具有烯属不饱和键, 也可以在侧链具有, 优选在侧链具有。

[0446] 上述烯属不饱和键优选具有自由基聚合性。

[0447] 烯属不饱和键优选包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 R^{117} 或 R^{111} , 更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 R^{117} 或 R^{111} 。

[0448] 具有烯属不饱和键的基团的优选方式与上述聚酰亚胺中的具有烯属不饱和键的基团的优选方式相同。

[0449] 烯属不饱和键的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为 0.0001 ~ 0.1mol/g, 更优选为 0.001 ~ 0.05mol/g。

[0450] -烯属不饱和键以外的聚合性基团-

[0451] 聚酰胺酰亚胺可以具有烯属不饱和键以外的聚合性基团。

[0452] 作为聚酰胺酰亚胺中的除烯属不饱和键以外的聚合性基团,可举出与上述聚酰亚胺中的除烯属不饱和键以外的聚合性基团相同的基团。

[0453] 例如,烯属不饱和键以外的聚合性基团优选包含于后述由式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 R^{111} 。

[0454] 烯属不饱和键以外的聚合性基团的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为0.05 ~ 10mol/g,更优选为0.1 ~ 5mol/g。

[0455] -极性转换基-

[0456] 聚酰胺酰亚胺可以具有酸分解性基等极性转换基。聚酰胺酰亚胺中的酸分解性基与在上述式 (2) 的 R^{113} 及 R^{114} 中所说明的酸分解性基相同,优选方式也相同。

[0457] -酸值-

[0458] 将聚酰胺酰亚胺用于碱显影时,从提高显影性的观点考虑,聚酰胺酰亚胺的酸值优选为30mgKOH/g以上,更优选为50mgKOH/g以上,进一步优选为70mgKOH/g以上。

[0459] 而且,上述酸值优选为500mgKOH/g以下,更优选为400mgKOH/g以下,进一步优选为200mgKOH/g以下。

[0460] 而且,在使用以有机溶剂为主成分的显影液进行的显影(例如,后述“溶剂显影”)中使用聚酰胺酰亚胺时,聚酰胺酰亚胺的酸值优选为2 ~ 35mgKOH/g,更优选为3 ~ 30mgKOH/g,进一步优选为5 ~ 20mgKOH/g。

[0461] 上述酸值通过公知的方法测量,例如,通过记载于JIS K 0070:1992中的方法测量。

[0462] 而且,作为聚酰胺酰亚胺中包含的酸基,可举出与上述聚酰亚胺中的酸基相同的基团,优选方式也相同。

[0463] -酚性羟基-

[0464] 从使基于碱显影液的显影速度适当的观点考虑,聚酰胺酰亚胺优选具有酚性羟基。

[0465] 聚酰胺酰亚胺可以在主链末端具有酚性羟基,也可以在侧链具有。

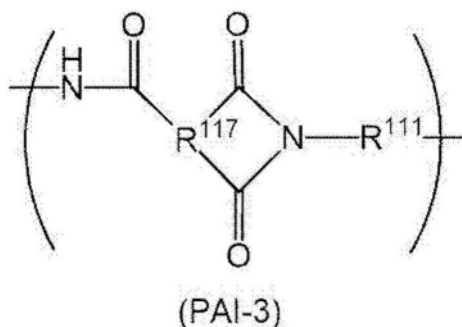
[0466] 酚性羟基例如优选包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 R^{117} 或 R^{111} 。

[0467] 酚性羟基的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为0.1 ~ 30mol/g,更优选为1 ~ 20mol/g。

[0468] 作为本发明中使用的聚酰胺酰亚胺,只要为具有酰亚胺结构及酰胺键的高分子化合物就没有特别限定,优选包含由下述式 (PAI-3) 表示的重复单元。

[0469] [化学式33]

[0470]



[0471] 式 (PAI-3) 中, R^{111} 及 R^{117} 分别与式 (PAI-2) 中的 R^{111} 及 R^{117} 含义相同, 优选方式也相同。

[0472] 具有聚合性基团时, 聚合性基团可以位于 R^{111} 及 R^{117} 中的至少一者上, 还可以位于聚酰胺酰亚胺的末端。

[0473] 而且, 为了提高树脂组合物的保存稳定性, 优选将聚酰胺酰亚胺的主链末端用单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、活性单酯化合物等封端剂进行封端。封端剂的优选方式与上述聚酰亚胺中的封端剂的优选方式相同。

[0474] -酰亚胺化率 (闭环率) -

[0475] 从所获得的有机膜的膜强度、绝缘性等观点考虑, 聚酰胺酰亚胺的酰亚胺化率 (还称为“闭环率”) 优选为 70% 以上, 更优选为 80% 以上, 更优选为 90% 以上。

[0476] 上述酰亚胺化率的上限并没有特别限定, 100% 以下即可。

[0477] 上述酰亚胺化率可通过与上述聚酰亚胺的闭环率相同的方法进行测量。

[0478] 聚酰胺酰亚胺可以具有由包含全部为 1 种 R^{111} 或 R^{117} 的上述式 (PAI-3) 表示的重复单元, 也可以具有由包含 2 个以上不同种类的 R^{111} 或 R^{117} 的上述式 (PAI-3) 表示的重复单元。而且, 聚酰胺酰亚胺除了包含由上述式 (PAI-3) 表示的重复单元以外, 还可以包含其他种类的重复单元。作为其他种类的重复单元, 可举出由上述式 (PAI-1) 或由式 (PAI-2) 表示的重复单元等。

[0479] 聚酰胺酰亚胺例如能以以下方法合成: 通过公知方法获得聚酰胺酰亚胺前驱体, 将其通过利用已知的酰亚胺化反应法完全酰亚胺化的方法或在中途停止酰亚胺化反应并导入一部分酰亚胺结构的方法、通过进一步混合完全酰亚胺化的聚合物与该聚酰胺酰亚胺前驱体来导入一部分酰亚胺结构的方法进行合成。

[0480] 聚酰胺酰亚胺的重均分子量 (Mw) 优选为 5,000 ~ 70,000, 更优选为 8,000 ~ 50,000, 进一步优选为 10,000 ~ 30,000。通过将重均分子量设为 5,000 以上, 能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性优异的有机膜, 重均分子量尤其优选为 20,000 以上。

[0481] 而且, 聚酰胺酰亚胺的数均分子量 (Mn) 优选为 800 ~ 250,000, 更优选为 2,000 ~ 50,000, 进一步优选为 4,000 ~ 25,000。

[0482] 聚酰胺酰亚胺前驱体的分子量的分散度优选为 1.5 以上, 更优选为 1.8 以上, 进一步优选为 2.0 以上。聚酰胺酰亚胺的分子量的分散度的上限值没有特别限定, 例如, 优选为 7.0 以下, 更优选为 6.5 以下, 进一步优选为 6.0 以下。

[0483] 而且, 树脂组合物包含多种聚酰胺酰亚胺作为特定树脂时, 优选至少 1 种聚酰胺酰亚胺的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且, 还优选将上述多种聚酰胺酰亚胺作为 1 种树脂计算的重均分子量、数量平均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0484] (聚酰亚胺前驱体等的制造方法)

[0485] 聚酰亚胺前驱体等例如能够利用如下方法、即、通过在低温中使四羧酸二酐与二胺反应的方法、在低温中使四羧酸二酐与二胺反应来获得聚酰胺酸同时使用稠合剂或烷基化剂酯化的方法、通过四羧酸二酐及醇获得二酯之后使其在二胺及稠合剂的存在下反应的方法、通过四羧酸二酐及醇获得二酯之后用卤化剂卤化剩余的二羧酸并使其与二胺反应的方法等而获得。上述制造方法中, 更优选通过四羧酸二酐和醇获得二酯之后用卤化剂卤化剩余的二羧酸并使其与二胺反应的方法。

[0486] 作为上述稠合剂,例如可举出二环己碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氢喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀酰亚胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

[0487] 作为上述烷基化剂,可举出N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二烷基甲酰胺二烷基缩醛、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

[0488] 作为上述卤化剂,可举出亚硫酸氯、草酰氯、磷酰氯等。

[0489] 聚酰亚胺前驱体等的制造方法中,进行反应时,优选使用有机溶剂。有机溶剂可以为1种,也可以为2种以上。

[0490] 作为有机溶剂,能够根据原料适当确定,可例示出吡啶、二乙二醇二甲醚(二甘二甲醚)、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、丙酸乙酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、 γ -丁内酯等。

[0491] 聚酰亚胺前驱体等的制造方法中,进行反应时优选添加碱性化合物。碱性化合物可以为1种,也可以为2种以上。

[0492] 碱性化合物能够根据原料适当确定,可例示三乙胺、二异丙基乙胺、吡啶、1,8-二吡啶双环[5.4.0]十一-7-烯、N,N-二甲基-4-氨基吡啶等。

[0493] -封端剂-

[0494] 制造聚酰亚胺前驱体等时,为了进一步提高保存稳定性,优选对残留在聚酰亚胺前驱体等树脂末端的羧酸酐、酸酐衍生物或氨基进行封端。对残留于树脂末端的羧酸酐及酸酐衍生物进行封端时,作为封端剂,可举出单醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、单胺等,从反应性、膜的稳定性考虑,更优选使用单醇、酚类、单胺。作为单醇的优选化合物,可举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等伯醇、异丙醇、2-丁醇、环己醇、环戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等仲醇、叔丁醇、金刚烷醇等叔醇。作为酚类的优选化合物,可举出苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羟基苯乙烯等酚类等。而且,作为单胺的优选化合物,可举出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用2种以上,还可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0495] 而且,对树脂末端的氨基进行封端时,能够用具有可与氨基反应的官能基的化合物进行封端。对氨基的优选封端剂优选羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等,更优选羧酸酐、羧酸氯化物。作为羧酸酐的优选化合物,可举出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等。而且,作为羧酸氯化物的优选化合物,可举出乙酰氯、丙烯酰氯、丙酰氯、甲基丙烯酰氯、新戊酰氯、环己烷甲酰氯、2-乙基己酰氯、桂皮酰氯、1-金刚烷甲酰氯、七氟丁酰氯、硬脂酰氯、苯甲酰氯等。

[0496] -固体析出-

[0497] 制造聚酰亚胺前驱体等时,可以包括固体析出工序。具体而言,根据需要滤取反应液中共存的脱水耦合剂的吸水副产物之后,在水、脂肪族低级醇或其混合液等不良溶剂中投入所获得的聚合物成分并析出聚合物成分,由此使其以固体析出并进行干燥而能够获得聚酰亚胺前驱体等。为了提高纯化度,可以对聚酰亚胺前驱体等反复进行再溶解、再沉淀析出、干燥等操作。还可以进一步包括使用离子交换树脂去除离子性杂质的工序。

[0498] (含量)

[0499] 本发明的树脂组合物中的特定树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,更进一步优选为50质量%以上。而且,本发明的树脂组合物中的树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为99.5质量%以下,更优选为99质量%以下,进一步优选为98质量%以下,更进一步优选为97质量%以下,再进一步优选为95质量%以下。

[0500] 本发明的树脂组合物可以仅包含1种特定树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选在上述范围内。

[0501] 而且,本发明的树脂组合物还优选包含至少2种树脂。

[0502] 具体而言,本发明的树脂组合物可以将特定树脂和后述的其他树脂合计包含2种以上,也可以包含2种以上的特定树脂,优选包含2种以上特定树脂。

[0503] 本发明的树脂组合物包含2种以上的特定树脂时,优选包含例如源自二酐的结构(上述式(2)中的 R^{115})不同的2种以上的聚酰亚胺前驱体。

[0504] <其他树脂>

[0505] 本发明的树脂组合物除了包含上述特定树脂以外,还可以包含与特定树脂不同的其他树脂(以下,还简称为“其他树脂”)。

[0506] 作为其他树脂,可举出酚树脂、聚酰胺、环氧树脂、聚硅氧烷、包含硅氧烷结构的树脂、(甲基)丙烯酸树脂、(甲基)丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯树脂、丁醛树脂、苯乙烯树脂、聚醚树脂、聚酯树脂等。

[0507] 尤其,通过使用具有酸分解性基的(甲基)丙烯酸树脂,能够将树脂组合物用作图案形成用组合物。作为具有此类酸分解性基的(甲基)丙烯酸树脂,例如,可举出日本特开2019-174549号公报的0069~0170段中记载的树脂(B)等。

[0508] 而且,例如通过进一步添加(甲基)丙烯酸树脂,可获得涂布性优异的树脂组合物,而且,可获得耐溶剂性优异的图案(固化物)。

[0509] 例如,通过在树脂组合物中代替后述聚合性化合物或者除了后述聚合性化合物以外添加重均分子量为20,000以下且聚合性基团值高(例如,树脂1g中聚合性基团的含有摩尔量为 1×10^{-3} 摩尔/g以上)的(甲基)丙烯酸树脂,能够提高树脂组合物的涂布性、图案(固化物)的耐溶剂性等。

[0510] 本发明的树脂组合物包含其他树脂时,其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为5质量%以上,再进一步优选为10质量%以上。

[0511] 而且,本发明的树脂组合物中的其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,更进一步优选为60质量%以下,再进一步优选为50质量%以下。

[0512] 而且,作为本发明的树脂组合物的优选一方式,还能够设为其他树脂的含量低的方式。上述方式中,其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,更进一步优选为5质量%以下,再进一步优选为1质量%以下。上述含量的下限并没有特别限定,0质量%以上即可。

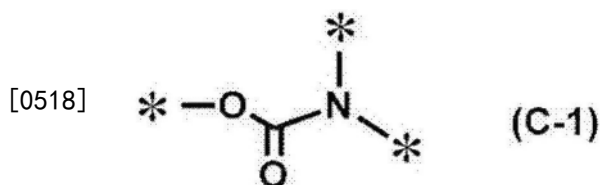
[0513] 本发明的树脂组合物可以仅包含1种其他树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选在上述范围内。

[0514] <特定化合物>

[0515] 本发明的第一方式所涉及的树脂组合物、本发明的第二方式所涉及的树脂组合物、本发明的第三方式所涉及的树脂组合物及本发明的第四方式所涉及的树脂组合物包含特定化合物。

[0516] 本发明的第一方式所涉及的树脂组合物包含具有由式(C-1)表示的结构的热碱产生剂(以下,还称为“第一方式所涉及的热碱产生剂”)。

[0517] [化学式34]



[0519] 式(C-1)中,*分别表示与其他结构的键合部位,优选3个*均为与碳原子的键合部位或者键合于氮原子的2个*中的一个和键合于氧原子的*为与碳原子的键合部位且键合于氮原子的2个*中的另一个为与氢原子的键合部位,更优选3个*均为与碳原子的键合部位。

[0520] 本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂优选通过由式(C-1)表示的结构开裂而产生碱。

[0521] 而且,本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂可以具有多个由式(C-1)表示的结构,也可以仅具有1个。

[0522] 例如,本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂中的由式(C-1)表示的结构数量优选为1个或2个,进一步优选为1个。

[0523] 而且,本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂具有多个由式(C-1)表示的结构时,多个由式(C-1)表示的结构的化合物中的取向并没有特别限定,例如,可举出由式(C-1)表示的结构中的氧原子彼此通过连结基团连结的方式、由式(C-1)表示的结构中的氮原子彼此通过连结基团连结的方式等。

[0524] 而且,本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂的分解物的SP(溶解度参数)值优选为10~50,更优选为20~45,进一步优选为23~40。

[0525] 本说明书中,只要没有特别说明,则SP值为Hansen溶解度参数(单位为(MPa)^{1/2}),通过Hansen溶解度参数的计算软件“HSPiP ver.5.1.02”来计算。

[0526] 本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂优选通过250℃的加热而产生碱,更优选通过220℃的加热而产生碱,进一步优选通过200℃的加热而产生碱,尤其优选通过190℃的加热而产生碱,最优选通过180℃的加热而产生碱。产生碱的温度的下限并没有特别限定,从组合物的保存稳定性等观点考虑,例如,优选100℃以上。

[0527] 某一化合物A是否显示出在某一温度X℃下产生碱的性质通过下述方法判断。

[0528] 将1摩尔的化合物A在密闭容器中1大气压下、以上述X℃加热3小时后,通过HPLC(高效液相色谱法)等方法定量分解量,在产生0.01摩尔以上的碱时,判定为化合物A通过X℃的加热而产生碱。所产生的化合物是否为碱,例如,通过使用¹H-NMR来确认。

[0529] 上述碱的产生量优选为0.1摩尔以上,更优选为0.5摩尔以上。上述碱的产生量的上限并没有特别限定,例如能够设定为1000摩尔以下。

[0530] 从本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂产生的碱优选为胺,更优选为仲胺或叔胺,进一步优选为仲胺。

[0531] 而且,胺可以为脂肪族胺,也可以为芳香族胺,优选脂肪族胺。认为,由于脂肪族胺的碱性高于芳香族胺,因此固化促进效果大。

[0532] 而且,从本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂产生的碱可以为仅具有1个氨基的化合物,也可以为具有2个以上氨基的化合物,优选仅具有1个氨基的化合物。

[0533] 从本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂产生的碱的分子量优选为70~500,更优选为80~300,进一步优选为90~220。

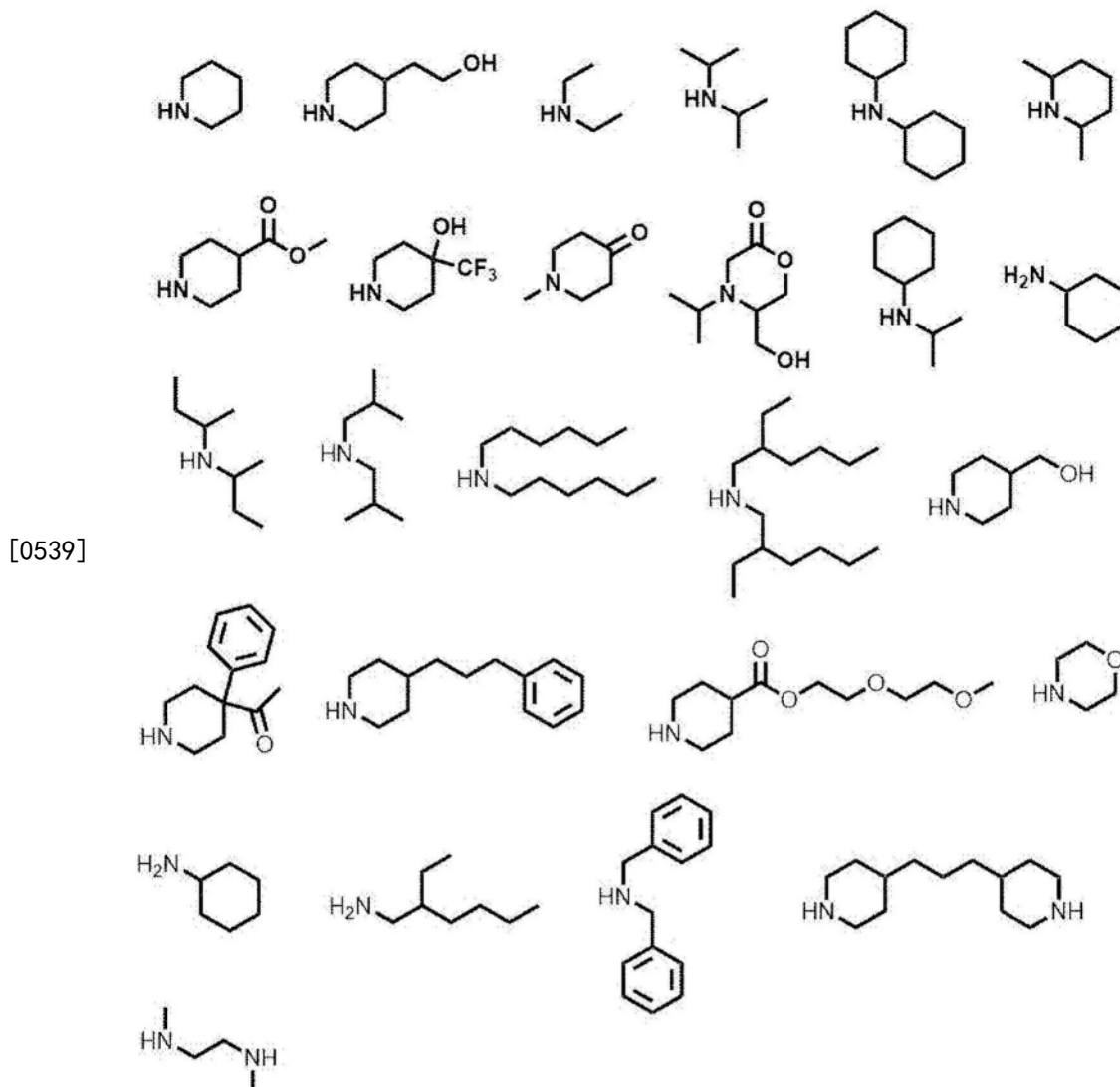
[0534] 从本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂产生的碱优选为共轭酸的pKa为0以上的碱,更优选为3以上的碱,更优选为6以上的碱。上述共轭酸的pKa的上限并没有特别限定,优选30以下。

[0535] pKa是考虑由酸释放氢离子的解离反应并通过其负常用对数pKa表示其平衡常数Ka的值。本说明书中,只要没有特别说明,则将pKa设为基于ACD/ChemSketch(注册商标)的计算值。

[0536] 上述共轭酸的pKa存在多个时,优选至少1个在上述范围内。

[0537] 作为所产生的碱的具体例,并没有特别限定,例如,可举出下述结构的碱等。

[0538] [化学式35]



[0540] 本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂优选为进一步产生碳酸酯化合物或烯烃化合物作为不同于碱的化合物的化合物。

[0541] 本发明中,碳酸酯化合物是指具有碳酸酯基的化合物,烯烃化合物是指在分子内具有至少1个碳-碳双键的化合物。

[0542] (碳酸酯化合物)

[0543] 碳酸酯化合物中的碳酸酯基的数量并没有特别限定,优选1或2。

[0544] 碳酸酯化合物优选具有包含碳酸酯基中的碳原子及2个氧原子这两者的环结构。

[0545] 上述环结构优选为5元环或6元环,进一步优选为6元环。

[0546] 而且,上述环结构可以具有取代基,也可以与其他环结构形成稠环。

[0547] 作为取代基,只要可获得本发明的效果,则并没有特别限定,能够具有公知的取代基,可举出烷基、卤烷基、羟基、卤原子、自由基聚合性基团(例如,乙烯基、烯丙基、甲基丙烯酰氧基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基苯基等)。

[0548] 进而,上述环结构可以还包含杂原子作为成环原子。作为杂原子,可举出氧原子、硫原子、氮原子等。此类杂原子例如可以作为磺基中的硫原子而包含在环结构中作为成环原子。

[0549] 而且,碳酸酯化合物优选具有芳香环结构。

[0550] 作为上述芳香环结构,可以为芳香族烃环结构,也可以为芳香族杂环结构,优选芳香族烃环结构。

[0551] 作为上述芳香族烃环结构,优选碳原子数6~20的芳香族烃环结构,更优选苯环结构。

[0552] 作为上述芳香族杂环结构,优选5元环结构或6元环结构。作为上述芳香族杂环结构中的杂原子,可举出氧原子、硫原子、氮原子等。

[0553] 碳酸酯化合物具有芳香族环结构时,优选包含碳酸酯基中的碳原子及2个氧原子这两者的环结构与芳香族环结构形成稠环。

[0554] 碳酸酯化合物的CLogP值优选为-2.0~2.5,更优选为-1.9~2.4,进一步优选为-1.8~2.3。

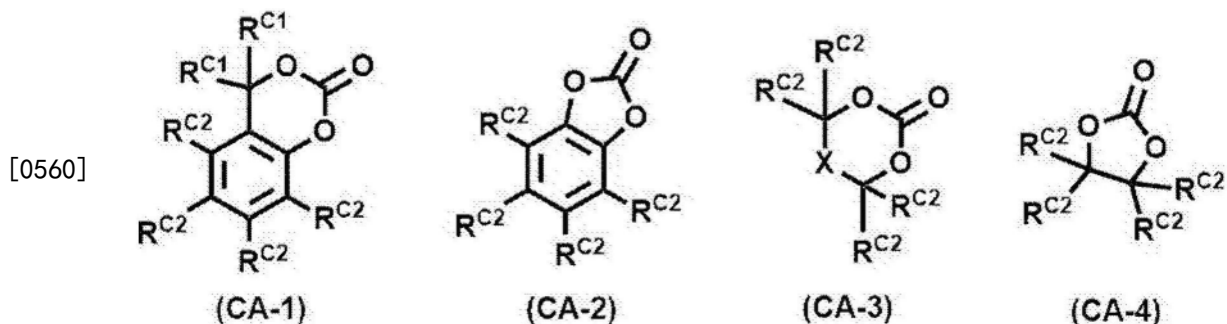
[0555] 本说明书中,“ClogP”是指根据化学结构通过计算来预测的logP(log[水/辛醇分配系数])。本说明书中的ClogP使用通过Chem Draw Pro16.0.1.4计算的值。

[0556] 碳酸酯化合物的分子量优选为80~500,更优选为85~400,进一步优选为88~300。

[0557] 而且,碳酸酯化合物的SP值优选为10~50,更优选为20~45,进一步优选为23~40。

[0558] 其中,作为碳酸酯化合物,优选由下述式(CA-1)~式(CA-4)中的任一个表示的化合物。

[0559] [化学式36]



[0561] 式(CA-1)~式(CA-4)中, R^{C1} 分别独立地表示氢原子或取代基, R^{C2} 分别独立地表示氢原子或取代基,多个 R^{C2} 可以键合而形成环结构,X表示 $-CR^{C3}_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$, R^{C3} 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0562] 式(CA-1)~式(CA-4)中, R^{C1} 优选为氢原子。 R^{C1} 为取代基时,只要可获得本发明的效果,则取代基的种类并没有特别限定,可举出烷基、卤烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤原子等。

[0563] 式(CA-1)~式(CA-4)中, R^{C2} 优选为氢原子。 R^{C2} 为取代基时,只要可获得本发明的效果,则取代基的种类并没有特别限定,可举出烷基、卤烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤原子、包含自由基聚合性基团的基团等。

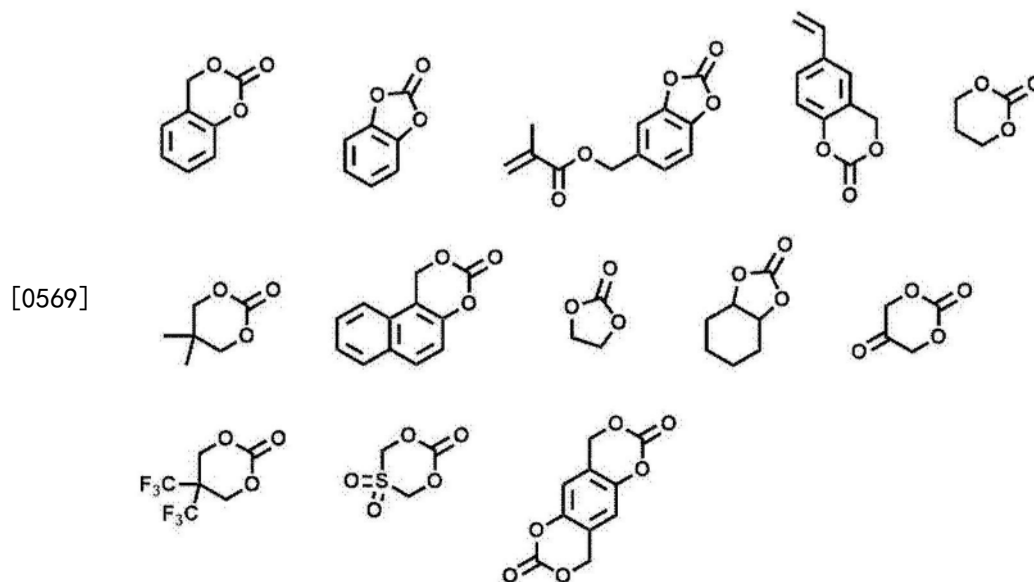
[0564] 作为上述包含自由基聚合性基团的基团中的自由基聚合性基团,可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰氧基、马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰胺基等,优选(甲基)丙烯酰氧基或乙烯基苯基。

[0565] 式CA-1) ~ 式CA-4) 中, X表示 $-\text{CR}^{\text{C}3}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或 $-\text{S}(=\text{O})_2-$, 优选 $-\text{CR}^{\text{C}3}_2-$ 。

[0566] 式(CA-1) ~ 式(CA-4) 中, $\text{R}^{\text{C}3}$ 优选为氢原子。 $\text{R}^{\text{C}3}$ 为取代基时, 只要可获得本发明的效果, 则取代基的种类并没有特别限定, 可举出烷基、卤烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、卤原子等。

[0567] 作为碳酸酯化合物的具体例, 可举出下述化合物, 但并不限于此。

[0568] [化学式37]



[0570] (烯烃化合物)

[0571] 烯烃化合物中的碳-碳双键的数量并没有特别限定, 优选1或2。

[0572] 而且, 烯烃化合物可以具有环结构。

[0573] 烯烃化合物具有环结构时, 烯烃化合物可以在环结构内具有碳-碳双键, 也可以在环结构外具有碳-碳双键。

[0574] 烯烃化合物在环结构外具有碳-碳双键时, 碳-碳双键与环结构直接键合的方式也为本发明的优选方式之一。

[0575] 而且, 烯烃化合物可以在获得本发明的效果的范围内具有取代基。作为取代基, 可举出卤原子、羰基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、芳基羰氧基、羟基等, 但并不限于此。

[0576] 烯烃化合物在1大气压下的沸点优选为250℃以下, 更优选为200℃以下, 进一步优选为150℃以下, 尤其优选为140℃以下, 最优选为120℃以下。

[0577] 上述沸点的下限并没有特别限定, 优选0℃以上。

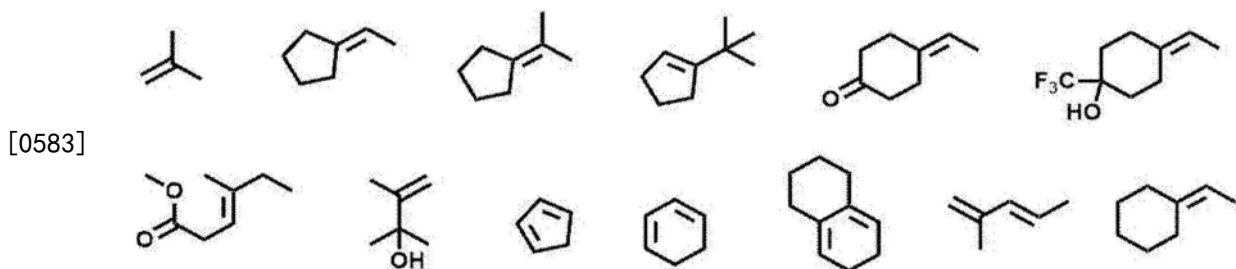
[0578] 而且, 烯烃化合物的分子量优选为50 ~ 250, 更优选为50 ~ 200, 进一步优选为50 ~ 150。

[0579] 烯烃化合物的碳原子数优选为5以上。

[0580] 上述碳原子数的上限更优选为20以下, 进一步优选为15以下, 尤其优选为10以下。

[0581] 作为烯烃化合物的具体例, 可举出下述化合物, 但并不限于此。

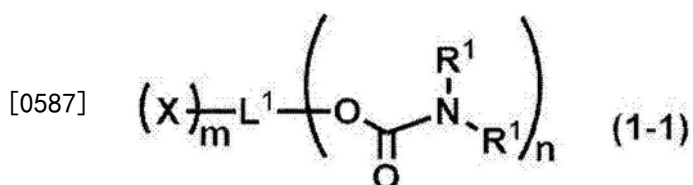
[0582] [化学式38]



[0584] 作为本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂,能够使用由后述式(1-1)表示的化合物、具有选自由后述式(1-2)表示的结构、由下述式(1-3)表示的结构、由下述式(1-4)表示的结构及由下述式(1-5)表示的结构中的至少1种结构的化合物。

[0585] 本发明的第二方式所涉及的树脂组合物包含具有由式(1-1)表示的结构的化合物。

[0586] [化学式39]



[0588] 式(1-1)中,L¹表示n+m价连结基团,R¹分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个R¹中至少1个为1价有机基团,2个R¹可以键合而形成环结构,X分别独立地为羟基,m表示1以上的整数,n表示1以上的整数。

[0589] 由式(1-1)表示的化合物还优选为热碱产生剂。

[0590] 由式(1-1)表示的化合物为热碱产生剂时,优选通过250℃的加热而产生碱,更优选通过220℃的加热而产生碱,进一步优选通过200℃的加热而产生碱,尤其优选通过190℃的加热而产生碱,最优选通过180℃的加热而产生碱。产生碱的温度的下限并没有特别限定,从组合物的保存稳定性等观点考虑,例如,优选100℃以上。

[0591] 化合物是否显示出在某一温度X℃下产生碱的性质能够通过上述方法确以。

[0592] 由式(1-1)表示的化合物优选为在式(1-1)中记载的羰基与氮原子之间开裂而产生胺及碳酸酯化合物的化合物。

[0593] 胺及碳酸酯化合物的优选方式与上述本发明的第一方式中所说明的胺及碳酸酯化合物的优选方式相同。其中,上述胺及碳酸酯化合物的优选方式中的“本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂”的记载可以理解成“具有由式(1-1)表示的结构的化合物”。

[0594] 式(1-1)中, L¹优选为烃基或由1个以上的烃基与选自杂环基、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-及-NR^N-中的至少1个结构的组合表示的基团,更优选为烃基或由1个以上的烃基与选自-O-、-S-及-NR^N-中的至少1个结构的组合表示的基团,进一步优选为烃基。

[0595] 作为上述杂环基,优选杂芳香环基。而且,作为杂环基中包含的杂原子,可举出氧原子、硫原子、氮原子等。上述R^N表示氢原子或1价取代基,优选为氢原子或烃基,更优选为氢原子、烷基或芳香族烃基。

[0596] 作为上述烃基,可以为脂肪族烃基、芳香族烃基或由其组合表示的基团中的一个,优选至少包含芳香族烃基,更优选为由芳香族烃基与脂肪族烃基的组合表示的基团。

[0597] 作为上述芳香族烃基,优选碳原子数6~20的芳香族烃基,更优选从苯环去除多个氢原子而得的基团。而且,上述芳香族烃基可以具有取代基,也可以与其他环结构形成稠环。

[0598] 作为上述脂肪族烃基,优选饱和脂肪族烃基,更优选碳原子数1~20的饱和脂肪族烃基,进一步优选碳原子数1~10的饱和脂肪族烃基,尤其优选碳原子数1~4的饱和脂肪族烃基。

[0599] 从碱的产生效率的观点考虑, L^1 优选包含至少1个芳香环结构。

[0600] 作为 L^1 中的芳香环结构,可举出上述芳香族烃基及上述杂芳香环基,优选芳香族烃基。

[0601] 而且,式(1-1)中的X为羟基时, L^1 中的X与氧原子之间的连结链的最短路径上的原子数(连结链长)优选为2~5,更优选为2或3。

[0602] 上述方式中, L^1 优选包含芳香环结构(优选为可以具有取代基或稠环的亚苯基,更优选为可以具有取代基或稠环的1,2-亚苯基),优选在上述最短路径上包含芳香环结构。

[0603] 从耐药品性的观点考虑, L^1 可以具有聚合性基团,更优选具有自由基聚合性基团。

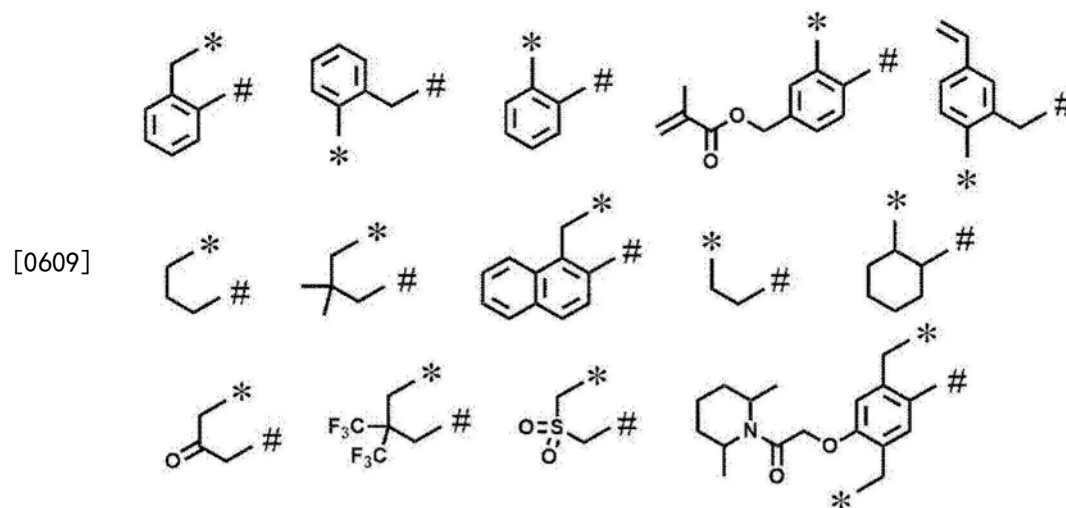
[0604] 作为自由基聚合性基团,可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰氧基、马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰胺基等,优选(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基或乙烯基苯基,从反应性的观点考虑,更优选(甲基)丙烯酰氧基。

[0605] 而且, L^1 具有自由基聚合性基团时,优选满足环化树脂的前驱体具有自由基聚合性基团或树脂组合物包含后述自由基交联剂中的至少一者。

[0606] 根据此类方式,由于在通过聚合形成的聚合物中加入碱产生剂,因此认为,例如组合物内的碱产生剂的分布处于接近均匀的状态,图案矩形性进一步提高。

[0607] 作为 L^1 的具体例,例如可举出下述结构,但并不限于此。下述具体例中,*表示与式(1-1)中的X的键合部位,#表示与式(1-1)中的氧原子的键合部位。

[0608] [化学式40]



[0610] 式(1-1)中, R^1 中至少一者为1价有机基团。2个 R^1 均为1价有机基团的方式也为本发明的优选方式之一。

[0611] R^1 为1价有机基团时, R^1 优选为烃基或由1个以上的烃基与选自杂环基、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-及-NR^N-中的至少1个结构的组合表示的基团。作为上述烃基,优选碳原

子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳香族烃基或碳原子数7~20的芳烷基,更优选碳原子数1~6的烷基或苯甲基。上述烃基、烷基或芳烷基可以具有取代基,作为取代基,可举出卤原子等。

[0612] R^1 不包含 α,β -不饱和酮基时, R^1 可举出甲基、甲基、丙基、异丙基、环己基等烷基、甲氨基羧基烷基等烷基氨基羧基烷基、甲氧基羧基甲基等烷氧基羧基烷基等。

[0613] 而且, R^1 还优选具有选自烯属不饱和基团、环氧化物、氧杂环丁烷、醛、酮及卤代基中的至少1种结构。

[0614] 作为烯属不饱和基团,可举出(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基苯基、 α,β -不饱和酮基、 α,β -不饱和亚氨基等。

[0615] 通过借由加热而产生的胺与 R^1 中的这些结构进行反应,能够产生环状胺。

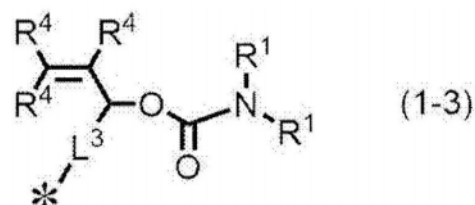
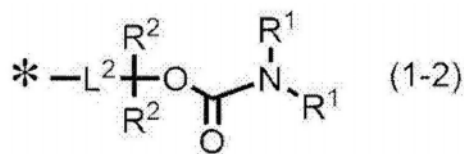
[0616] 尤其,还能够通过式(1-1)中的2个 R^1 均为1价有机基团,且至少一个 R^1 具有选自烯属不饱和基团、环氧化物、氧杂环丁烷、醛、酮及卤代基中的至少1种结构而产生叔胺。

[0617] 式(1-1)中, n 优选为1~4的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。

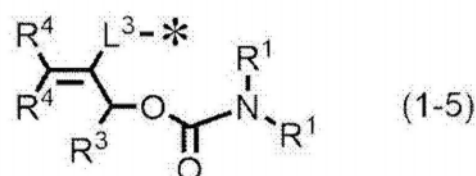
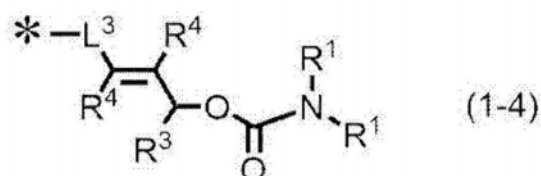
[0618] 式(1-1)中, m 优选为1~4的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0619] 本发明的第三方式所涉及的树脂组合物包含具有选自由下述式(1-2)表示的结构、由下述式(1-3)表示的结构、由下述式(1-4)表示的结构及由下述式(1-5)表示的结构中的至少1种结构的化合物(以下,将该化合物还称为“本发明的第三方式所涉及的化合物”)。

[0620] [化学式41]



[0621]



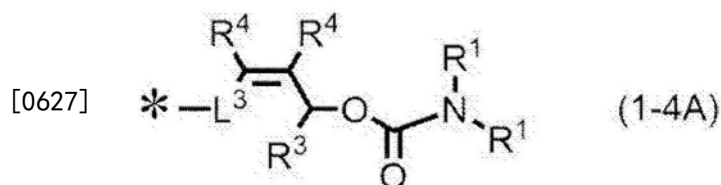
[0622] 式(1-2)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个 R^1 中至少1个为1价有机基团,2个 R^1 可以键合而形成环结构, R^2 分别独立地表示1价有机基团, L^2 表示2价有机基团, R^2 及 L^2 中至少2个可以键合而形成环结构, R^2 及 L^2 中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构,*表示与其他结构的键合部位,

[0623] 式(1-3)~式(1-5)中, R^1 分别独立地表示氢原子或1价有机基团,2个 R^1 中至少1个为1价有机基团,2个 R^1 可以键合而形成环结构, R^3 表示1价有机基团, R^4 分别独立地表示1价有机基团, L^3 表示2价有机基团, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少2个可以键合而形成环结构, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构,*表示与其他结构的键合部位。

[0624] 式(1-3)~式(1-5)中,关于双键中的几何异构物并没有特别限定。

[0625] 即,例如由式(1-4)表示的结构中还包括由下述式(1-4A)表示的结构。

[0626] [化学式42]



[0628] 本发明的第三方式所涉及的化合物可以仅包含1个选自由式(1-2)表示的结构、由式(1-3)表示的结构、由式(1-4)表示的结构及由式(1-5)表示的结构中的至少1种结构,也可以包含2个以上。

[0629] 本发明的第三方式所涉及的化合物仅包含1个选自由式(1-2)表示的结构、由式(1-3)表示的结构、由式(1-4)表示的结构及由式(1-5)表示的结构中的至少1种结构的方式也为本发明的优选方式之一。

[0630] 本发明的第三方式所涉及的化合物还优选为热碱产生剂。

[0631] 本发明的第三方式所涉及的化合物为热碱产生剂时,优选通过250℃的加热而产生碱,更优选通过220℃的加热而产生碱,进一步优选通过200℃的加热而产生碱,尤其优选通过190℃的加热而产生碱,最优选通过180℃的加热而产生碱。产生碱的温度的下限并没有特别限定,从组合物的保存稳定性等观点考虑,例如,优选100℃以上。

[0632] 化合物是否显示出在某一温度X℃下产生碱的性质能够通过上述方法确以。

[0633] 本发明的第三方式所涉及的化合物优选为在式(1-2)~式(1-5)中记载的羰基与氮原子之间开裂而产生胺及烯烃化合物的化合物。而且,此时,优选CO₂脱离。

[0634] 胺及烯烃化合物的优选方式与上述本发明的第一方式中所说明的胺及烯烃化合物的优选方式相同。其中,上述胺及烯烃化合物的优选方式中的“本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂”的记载可以理解为“具有由下述式(1-1)表示的结构的化合物”。

[0635] 式(1-2)中,R¹的优选方式与式(1-1)中的R¹的优选方式相同。

[0636] 式(1-2)中,R²优选为烃基,更优选为烷基。

[0637] 上述烃基及烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。

[0638] 式(1-2)中,L²优选为烃基,更优选为亚烷基。

[0639] 上述烃基及亚烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。

[0640] 而且,R²及L²可以在发挥本发明的效果的范围内具有取代基。作为取代基,可举出羟基、卤原子、烷氧基、烷氧基羰基等。

[0641] 式(1-2)中,R²及L²中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构,R²及L²中至少1个可以与和*键合的其他结构键合而形成环结构。

[0642] 作为所形成的环结构,可举出环戊烷环结构、环己烷环结构、环己酮环结构等。

[0643] 式(1-3)~式(1-5)中,R¹的优选方式与式(1-1)中的R¹的优选方式相同。

[0644] 式(1-3)~式(1-5)中,R³优选为烃基,更优选为烷基。

[0645] 上述烃基及烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。

[0646] 式(1-3)~式(1-5)中,R⁴优选为烃基,更优选为烷基。

[0647] 上述烃基及烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。

[0648] 式(1-3)~式(1-5)中,L³优选为烃基,更优选为亚烷基。

[0649] 上述烃基及亚烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~4。

[0650] 而且,R³、R⁴及L³可以在发挥本发明的效果的范围内具有取代基。作为取代基,可举

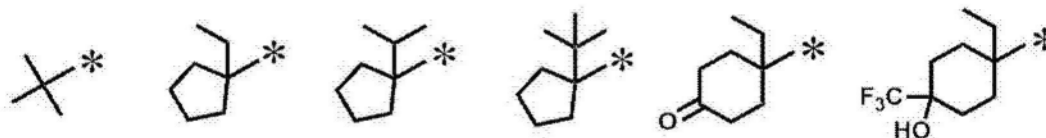
出羟基、卤原子、烷氧基、烷氧基羰基等。

[0651] 式(1-2)中, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少2个可以键合而形成环结构, R^3 、 R^4 及 L^3 中至少1个可以与*键合的其他结构键合而形成环结构。

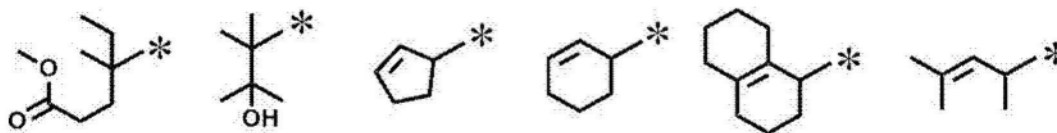
[0652] 作为所形成的环结构,可举出环戊烯环结构、环己烯环结构等。

[0653] 以下,示出包含式(1-2)中的 R^2 及 L^2 的结构及包含式(1-3)~式(1-5)中的 R^3 、 R^4 及 L^3 的结构的具体例,但本发明并不限于此。下述结构中,*表示与式(1-2)~式(1-5)的任一个中的氧原子的键合部位,下述结构中的氢原子中任一个被去除而成为式(1-2)~式(1-5)中的*。

[0654] [化学式43]



[0655]



[0656] 本发明的第四方式所涉及的树脂组合物包含产生胺化合物及碳酸酯化合物的碱产生剂(以下,还称为“本发明的第四方式所涉及的碱产生剂”)。

[0657] 胺化合物及碳酸酯化合物的优选方式与上述本发明的第一方式中所说明的胺及碳酸酯化合物的优选方式相同。其中,上述胺及碳酸酯化合物的优选方式中的“本发明的第一方式所涉及的热碱产生剂”的记载可以理解为“本发明的第四方式所涉及的碱产生剂”。

[0658] 上述碱产生剂还优选为热碱产生剂。

[0659] 上述碱产生剂为热碱产生剂时,优选通过250℃的加热而产生上述胺化合物及上述碳酸酯化合物,更优选通过220℃的加热而产生上述胺化合物及上述碳酸酯化合物,进一步优选通过200℃的加热而产生上述胺化合物及上述碳酸酯化合物,尤其优选通过190℃的加热而产生上述胺化合物及上述碳酸酯化合物,最优选通过180℃的加热而产生上述胺化合物及上述碳酸酯化合物。产生上述胺化合物及上述碳酸酯化合物的温度的下限并没有特别限定,从组合物的保存稳定性等的观点考虑,例如,优选100℃以上。

[0660] 化合物是否显示出在某一温度X℃下产生上述胺化合物及上述碳酸酯化合物的性质能够通过上述方法确认。

[0661] 作为上述碱产生剂,能够使用在上述本发明的第一方式中的热碱产生剂中的产生碳酸酯化合物的化合物、上述本发明的第二方式中的由式(1-1)表示的化合物。

[0662] (分子量)

[0663] 特定化合物的分子量优选为150~1,000,更优选为180~800,进一步优选为200~700。

[0664] (摩尔吸光系数)

[0665] 从增加曝光时的树脂组合物的透光性的观点考虑,上述特定化合物在波长365nm下的摩尔吸光系数优选为 $300\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,更优选为 $200\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,进一步优选为 $100\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下。上述摩尔吸光系数的下限并没有特别限定,可以为 $0\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

$\text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。

[0666] 摩尔吸光系数能够计算为如下值：作为测量装置使用UV-2600 (SHIMADZU CORPORATION制)，针对3个样品进行测量并对其结果进行算术平均而得的值。其他详细内容能够按照JISK0115:2004 (日本工业标准) 中记载的内容进行。

[0667] (合成方法)

[0668] 特定化合物例如能够通过使用1,1'-羰基二咪唑或光气等将胺化合物和醇化合物偶联来合成。而且，还可以通过其他公知的合成方法合成，合成方法并没有特别限制。

[0669] 作为特定化合物的具体例，并没有特别限定，可举出在实施例中使用的A-1 ~ A-40。

[0670] 本发明的特定化合物的含量相对于树脂组合物的总固体成分优选为0.5 ~ 20质量%。下限更优选为1质量%以上。上限更优选为15质量%以下，进一步优选为10质量%以下。

[0671] 特定化合物可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。同时使用2种以上时，其合计量优选在上述范围内。

[0672] 而且，本发明的树脂组合物包含特定化合物和后述碱产生剂 (与特定化合物不同的碱产生剂) 时，特定化合物与碱产生剂 (与特定化合物不同的碱产生剂) 的合计含量优选为0.5 ~ 20质量%。下限更优选为1质量%以上。上限更优选为15质量%以下，进一步优选为10质量%以下。

[0673] 而且，本发明的树脂组合物中的特定化合物的含量相对于特定树脂100质量份，优选为1 ~ 30质量份，更优选为2 ~ 20质量份。

[0674] <有机金属络合物>

[0675] 从耐药品性的观点考虑，本发明的树脂组合物可以包含有机金属络合物。

[0676] 有机金属络合物只要为包含金属原子的有机络合物化合物即可，优选为包含金属原子及有机基团的络合物化合物，更优选为有机基团与金属原子配位的化合物，进一步优选为茂金属化合物。

[0677] 本发明中，茂金属化合物是指包含2个可具有取代基的环戊二烯基阴离子衍生物作为 η^5 -配位体的有机金属络合物。

[0678] 作为上述有机基团，并没有特别限定，优选烷基或由烷基与杂原子的组合构成的基团。作为杂原子，优选氧原子、硫原子、氮原子。

[0679] 本发明中，优选有机基团中的至少1个为环状基，更优选至少2个为环状基。

[0680] 上述环状基优选选自5元环的环状基及6元环的环状基，更优选为5元环的环状基。

[0681] 上述环状基可以为烃环，也可以为杂环，优选烃环。

[0682] 作为5元环的环状基，优选环戊二烯基。

[0683] 而且，本发明中使用的有机金属络合物优选在1分子中包含2 ~ 4个环状基。

[0684] 作为有机金属络合物中包含的金属，并没有特别限定，优选属于第4族元素的金属，更优选选自钛、锆及铪中的至少1种金属，进一步优选选自钛及锆中的至少1种金属，尤其优选钛。

[0685] 有机金属络合物可以包含2个以上的金属原子，也可以仅包含1个金属原子，优选仅包含1个金属原子。有机金属络合物包含2个以上金属原子时，可以仅包含1种金属原子，

也可以包含2种以上的金属原子。

[0686] 有机金属络合物优选为二茂铁化合物、二茂钛化合物、二茂锆化合物或二茂铪化合物,更优选为二茂钛化合物、二茂锆化合物或二茂铪化合物,进一步优选为二茂钛化合物或二茂锆化合物,尤其优选为二茂钛化合物。

[0687] 有机金属络合物具有光自由基聚合引发能力的方式也为本发明的优选方式之一。

[0688] 本发明中,具有光自由基聚合引发能力是指能够通过光的照射而产生能够引发自由基聚合的自由基。例如,对包含自由基交联剂及有机金属络合物的组合物照射了有机金属络合物吸收光且自由基交联剂不吸收光的波长区域的光时,通过确认自由基交联剂是否消失,能够确认有无光自由基聚合引发能力。确认是否消失时,能够根据自由基交联剂的种类而选择适当的方法,例如通过IR测量(红外分光测量)或HPLC测量(高效液相色谱法)来确认即可。

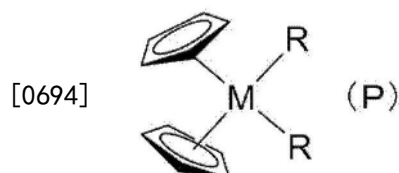
[0689] 有机金属络合物具有光自由基聚合引发能力时,有机金属络合物优选为茂金属化合物,更优选为二茂钛化合物、二茂锆化合物或二茂铪化合物,进一步优选为二茂钛化合物或二茂锆化合物,尤其优选为二茂钛化合物。

[0690] 有机金属络合物不具有光自由基聚合引发能力时,有机金属络合物优选为选自二茂钛化合物、四烷氧基钛化合物、酰化钛化合物、螯合钛化合物、二茂锆化合物及二茂铪化合物中的至少1种化合物,更优选为选自二茂钛化合物、二茂锆化合物及二茂铪化合物中的至少1种化合物,进一步优选为选自二茂钛化合物及二茂锆化合物中的至少1种化合物,尤其优选为二茂钛化合物。

[0691] 有机金属络合物的分子量优选为50~2,000,更优选为100~1,000。

[0692] 作为有机金属络合物,可优选举出由下述式(P)表示的化合物。

[0693] [化学式44]



[0695] 式(P)中,M为金属原子,R分别独立地为取代基。

[0696] 上述R优选分别独立地选自芳香族基团、烷基、卤原子及烷基磺酰氧基。

[0697] 式(P)中,作为M所表示的金属原子,优选铁原子、钛原子、锆原子或铪原子,更优选钛原子、锆原子或铪原子,进一步优选钛原子或锆原子,尤其优选钛原子。

[0698] 作为式(P)中的R中的芳香族基团,可举出碳原子数6~20的芳香族基团,优选碳原子数6~20的芳香族烃基,可举出苯基、1-萘基或2-萘基等。

[0699] 作为式(P)中的R中的烷基,优选碳原子数1~20的烷基,更优选碳原子数1~10的烷基,可举出甲基、乙基、丙基、辛基、异丙基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、环戊基等。

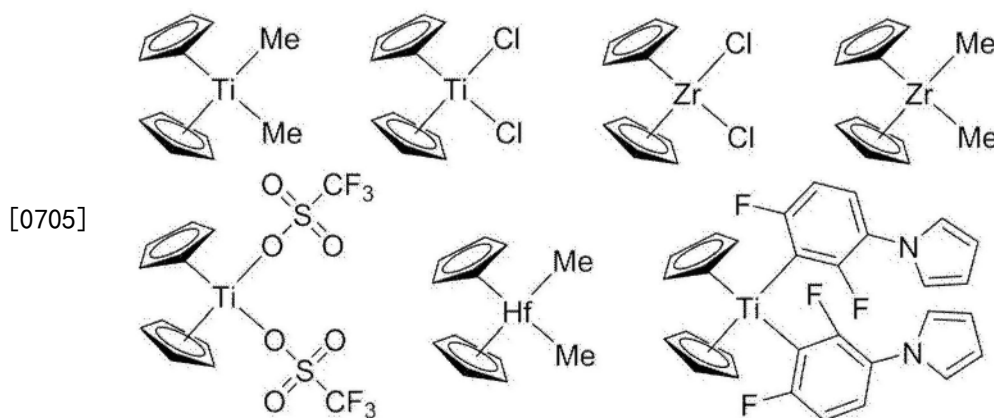
[0700] 作为上述R中的卤原子,可举出F、Cl、Br、I。

[0701] 作为构成上述R中的烷基磺酰氧基的烷基,优选碳原子数1~20的烷基,更优选碳原子数1~10的烷基,可举出甲基、乙基、丙基、辛基、异丙基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、环戊基等。

[0702] 上述R可以进一步具有取代基。作为取代基的例子,可举出卤原子(F、Cl、Br、I)、羟基、羧基、氨基、氰基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、酰氧基、单烷基氨基、二烷基氨基、单芳氨基及二芳氨基等。

[0703] 作为有机金属络合物的具体例,并没有特别限定,可例示四异丙氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛、五甲基环戊二烯三甲氧基钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟苯基)钛及下述化合物。

[0704] [化学式45]



[0706] 此外,还能够使用国际公开第2018/025738号的0078~0088段中记载的化合物,但并不限于此。

[0707] 有机金属络合物的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.1~30质量%。下限更优选为1.0质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上,尤其优选为3.0质量%以上。上限更优选为25质量%以下。

[0708] 有机金属络合物能够使用1种或2种以上。使用2种以上时,合计量优选在上述范围内。

[0709] <聚合性化合物>

[0710] 本发明的树脂组合物优选包含聚合性化合物。

[0711] 作为聚合性化合物,可举出自由基交联剂或其他交联剂。

[0712] (自由基交联剂)

[0713] 本发明的树脂组合物优选包含自由基交联剂。

[0714] 自由基交联剂是具有自由基聚合性基团的化合物。作为自由基聚合性基团,优选包含烯属不饱和键的基团。作为上述包含烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰基、马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰胺基等具有烯属不饱和键的基团。

[0715] 其中,作为上述包含烯属不饱和键的基团,优选(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基,从反应性的观点考虑,更优选(甲基)丙烯酰基。

[0716] 自由基交联剂优选为具有1个以上烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2个以上烯属不饱和键的化合物。自由基交联剂可以具有3个以上烯属不饱和键。

[0717] 作为上述具有2个以上烯属不饱和键的化合物,优选具有2~15个烯属不饱和键的化合物,更优选具有2~10个烯属不饱和键的化合物,进一步优选具有2~6个烯属不饱和键

的化合物。

[0718] 而且,从所获得的图案(固化物)的膜强度的观点考虑,本发明的树脂组合物还优选包含具有2个烯属不饱和键的化合物和具有3个以上的上述烯属不饱和键的化合物。

[0719] 自由基交联剂的分子量优选为2,000以下,更优选为1,500以下,进一步优选为900以下。自由基交联剂的分子量的下限优选为100以上。

[0720] 作为自由基聚合性化合物的具体例,可举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)或其酯类、酰胺类,优选为不饱和羧酸与多元醇化合物的酯及不饱和羧酸与多价胺化合物的酰胺类。而且,还可优选使用具有羟基、氨基、硫烷基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物、与单官能或多官能羧酸的脱水缩合反应物等。而且,还优选具有异氰酸酯基或环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物,进而优选,具有卤代基或甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。而且,作为其他例,还能够替代上述不饱和羧酸而使用取代为不饱和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等的化合物组。作为具体例,能够参考日本特开2016-027357号公报的0113~0122段的记载,该内容编入本说明书中。

[0721] 而且,自由基交联剂还优选为在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。作为其例,能够举出聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酸酰氧基丙基)醚、三(丙烯酸酰氧基乙基)异氰脲酸酯、甘油或三羟甲基乙烷等在多官能醇中加成环氧乙烷或环氧丙烷后进行(甲基)丙烯酸酯化的化合物、日本特公昭48-041708号公报、日本特公昭50-006034号公报、日本特开昭51-037193号各公报中记载的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类、日本特开昭48-064183号、日本特公昭49-043191号、日本特公昭52-030490号各公报中记载的聚酯丙烯酸酯类,作为环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应生成物的环氧丙烯酸酯类等的多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;以及这些的混合物。而且,还优选日本特开2008-292970号公报的0254~0257段中所记载的化合物。而且,还能够举出使多官能羧酸与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环状醚基及烯属不饱和键的化合物进行反应而获得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0722] 而且,作为上述以外的优选的自由基交联剂,还能够使用日本特开2010-160418号公报、日本特开2010-129825号公报、日本专利第4364216号公报等中记载的具有苄环且具有2个以上的具有烯属不饱和键的基团的化合物、卡多(cardo)树脂。

[0723] 进而,作为其他例子,还能够举出日本特公昭46-043946号公报、日本特公平01-040337号公报、日本特公平01-040336号公报中记载的特定不饱和化合物、日本特开平02-025493号公报中记载的乙烯基膦酸类化合物等。而且,还能够使用日本特开昭61-022048号公报中记载的包含全氟烷基的化合物。进而,还能够使用“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20, No.7, 300~308页(1984年)中作为光聚合性单体及寡聚物而介绍的化合物。

[0724] 除了上述以外,还能够优选地使用日本特开2015-034964号公报的0048~0051段

中记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0087~0131段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0725] 而且,在日本特开平10-062986号公报中作为式(1)及式(2)而与其具体例一同记载的化合物也能够用作自由基交联剂,该化合物是在多官能醇中加成环氧乙烷或环氧丙烷后进行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

[0726] 进而,日本特开2015-187211号公报的0104~0131段中记载的化合物也能够用作自由基交联剂,这些内容编入本说明书中。

[0727] 作为自由基交联剂,优选二新戊四醇三丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-330;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二新戊四醇四丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-320;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、A-TMMT;Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、A-DPH;Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)及这些(甲基)丙烯酰基经由乙二醇残基或丙二醇残基键合的结构。还能够使用这些的寡聚物类型。

[0728] 作为自由基交联剂的市售品,例如可举出Sartomer Company,Inc制具有4个乙烯氧基链的4官能丙烯酸酯SR-494、具有4个乙烯氧基链的2官能甲基丙烯酸酯Sartomer Company,Inc制SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制具有6个亚戊氧基链的6官能丙烯酸酯DPCA-60、具有3个异亚丁氧基链的3官能丙烯酸酯TPA-330、氨基甲酸酯寡聚物UAS-10、UAB-140(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制)、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(Kyoeisha chemical Co.,Ltd.制)、BLEMME PME400(NOF CORPORATION.制)等。

[0729] 作为自由基交联剂,还优选日本特公昭48-041708号公报、日本特开昭51-037193号公报、日本特公平02-032293号公报、日本特公平02-016765号公报中记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-049860号公报、日本特公昭56-017654号公报、日本特公昭62-039417号公报、日本特公昭62-039418号公报中记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类。进而,作为自由基交联剂,还能够使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平01-105238号公报中记载的在分子内具有氨基结构、硫醚结构的化合物。

[0730] 自由基交联剂可以为具有羧基、磷酸基等酸基的自由基交联剂。具有酸基的自由基交联剂优选为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,更优选使脂肪族多羟基化合物的未反应羟基与非芳香族羧酸酐反应而使其具有酸基的自由基交联剂。尤其优选为如下化合物:使脂肪族多羟基化合物的未反应羟基与非芳香族羧酸酐反应而使其具有酸基的自由基交联剂中,脂肪族多羟基化合物为季戊四醇或二季戊四醇的化合物。作为市售品,例如,可举出TOAGOSEI CO.,LTD.制多元酸改质丙烯酸寡聚物M-510、M-520等。

[0731] 具有酸基的自由基交联剂的优选酸值为0.1~300mgKOH/g,尤其优选为1~100mgKOH/g。自由基交联剂的酸值在上述范围内时,制造上的操作性优异,进而显影性优异。而且,聚合性良好。上述酸值按照JIS K 0070:1992的记载进行测量。

[0732] 从图案的分辨率和膜的伸缩性的观点考虑,树脂组合物优选使用2官能甲基丙烯

酸酯或丙烯酸酯。

[0733] 作为具体化合物,能够使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG(聚乙二醇)200二丙烯酸酯、PEG200二甲基丙烯酸酯、PEG600二丙烯酸酯、PEG600二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二甲基丙烯酸酯、双酚A的E0(环氧乙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A的E0加成物二甲基丙烯酸酯、双酚A的P0加成物二丙烯酸酯、双酚A的P0加成物二甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯、异氰脲酸E0改质二丙烯酸酯、异氰脲酸改质二甲基丙烯酸酯、其他具有氨基甲酸酯键的2官能丙烯酸酯、具有氨基甲酸酯键的2官能甲基丙烯酸酯。这些可以根据需要混合使用2种以上。

[0734] 此外,例如PEG200二丙烯酸酯是指聚乙二醇链的式量为200左右的聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0735] 从抑制伴随对图案(固化物)的弹性模量控制而产生的翘曲的观点考虑,本发明的树脂组合物能够优选使用单官能自由基交联剂作为自由基交联剂。作为单官能自由基交联剂,可优选使用(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸卡必醇酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸环氧丙酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯等(甲基)丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等N-乙烯基化合物类、烯丙基环氧丙醚等。作为单官能自由基交联剂,为了抑制曝光前的挥发,还优选常压下的沸点为100℃以上的化合物。

[0736] 此外,作为2官能以上的自由基交联剂,可举出邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等烯丙基化合物类。

[0737] 含有自由基交联剂时,其含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选超过0质量%且60质量%以下。下限更优选为5质量%以上。上限更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0738] 自由基交联剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。同时使用2种以上时,其合计量优选在上述范围内。

[0739] (其他交联剂)

[0740] 本发明的树脂组合物还优选包含与上述自由基交联剂不同的其他交联剂。

[0741] 本发明中,其他交联剂是指上述自由基交联剂以外的交联剂,优选为在分子内具有多个通过上述光酸产生剂或光碱产生剂的感光而促进在与组合物中的其他化合物或其反应生成物之间形成共价键的反应的基团的化合物,优选在分子内具有多个通过酸或碱的作用促进在与组合物中的其他化合物或其反应生成物之间形成共价键的反应的基团的化合物。

[0742] 上述酸或碱优选为在曝光工序中从光酸产生剂或光碱产生剂产生的酸或碱。

[0743] 作为其他交联剂,优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基及烷氧基甲基中的至少1种基团的化合物,更优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基及烷氧基甲基中的至少1种基团直接键合于氮原子的结构的化合物。

[0744] 作为其他交联剂,例如可举出具有如下结构的化合物:使三聚氰胺、甘脲、脲、亚烷基脲、苯并胍胺等含氨基化合物与甲醛或甲醛和醇进行反应而用酰氧基甲基、羟甲基或烷氧基甲基取代上述氨基的氢原子而得的结构。这些化合物的制造方法并没有特别限定,只要为具有与通过上述方法制造的化合物相同结构的化合物即可。而且,可以是这些化合物的羟甲基彼此自缩合而成的低聚物。

[0745] 作为上述含氨基化合物,将使用三聚氰胺的交联剂称为三聚氰胺系交联剂,将使用甘脲、脲或亚烷基脲的交联剂称为脲系交联剂,将使用亚烷基脲的交联剂称为亚烷基脲系交联剂,将使用苯并胍胺的交联剂称为苯并胍胺系交联剂。

[0746] 其中,本发明的树脂组合物优选包含选自脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂中的至少1种化合物,更优选包含选自后述乙炔脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂中的至少1种化合物。

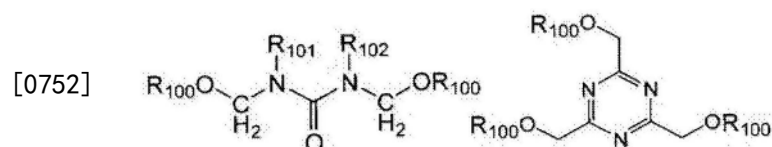
[0747] 作为本发明中的含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少1个的化合物,能够举出烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香族基团、下述脲结构的氮原子上或三嗪上取代的化合物作为结构例。

[0748] 关于上述化合物所具有的烷氧基甲基或酰氧基甲基,优选碳原子数为2~5,优选碳原子数为2或3,更优选碳原子数为2。

[0749] 上述化合物所具有的烷氧基甲基及酰氧基甲基的总数优选为1~10,更优选为2~8,尤其优选为3~6。

[0750] 上述化合物的分子量优选为1500以下,优选180~1200。

[0751] [化学式46]

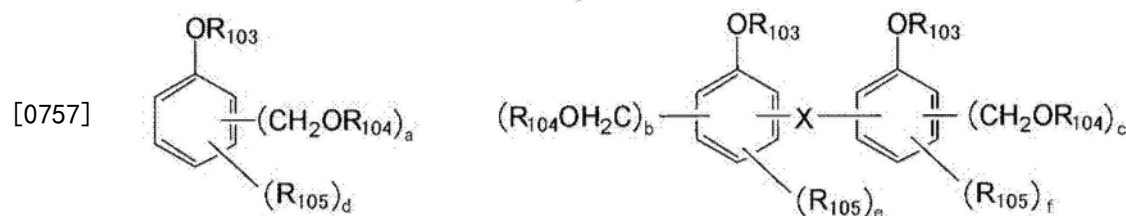


[0753] R_{100} 表示烷基或酰基。

[0754] R_{101} 及 R_{102} 分别独立地表示1价有机基团,可以相互键合而形成环。

[0755] 作为烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香族基团上取代的化合物,例如能够举出如下述通式的化合物。

[0756] [化学式47]



[0758] 式中,X表示单键或2价有机基团,各 R_{104} 分别独立地表示烷基或酰基, R_{103} 表示氢原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基或通过酸的作用分解并生成碱可溶性基的基团(例如,通过酸的作用脱离的基团、由 $-C(R^4)_2COOR^5$ 表示的基团(R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^5 表示通过酸的作用脱离的基团。))。

[0759] R_{105} 各自独立地表示烷基或烯基,a、b及c各自独立地为1~3,d为0~4,e为0~3,f

为0~3, a+d为5以下, b+e为4以下, c+f为4以下。

[0760] 关于通过酸的作用分解而生成碱溶性基的基团、通过酸的作用脱离的基团、由-C(R⁴)₂COOR⁵表示的基团中的R⁵, 例如, 能够举出-C(R₃₆) (R₃₇) (R₃₈)、-C(R₃₆) (R₃₇) (OR₃₉)、-C(R₀₁) (R₀₂) (OR₃₉)等。

[0761] 式中, R₃₆~R₃₉分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。R₃₆与R₃₇可以相互键合而形成环。

[0762] 作为上述烷基, 优选碳原子数1~10的烷基, 更优选碳原子数1~5的烷基。

[0763] 上述烷基可以为直链状、支链状中的任一种。

[0764] 作为上述环烷基, 优选碳原子数3~12的环烷基, 更优选碳原子数3~8的环烷基。

[0765] 上述环烷基可以为单环结构, 也可以为稠环等多环结构。

[0766] 上述芳基优选为碳原子数6~30的芳香族烃基, 更优选为苯基。

[0767] 作为上述芳烷基, 优选碳原子数7~20的芳烷基, 更优选碳原子数7~16的芳烷基。

[0768] 上述芳烷基是指被烷基取代的芳基, 这些烷基及芳基的优选方式与上述烷基及芳基的优选方式相同。

[0769] 上述烯基优选碳原子数3~20的烯基, 更优选碳原子数3~16的烯基。

[0770] 而且, 这些基团可以在获得本发明的效果的范围内进一步具有公知的取代基。

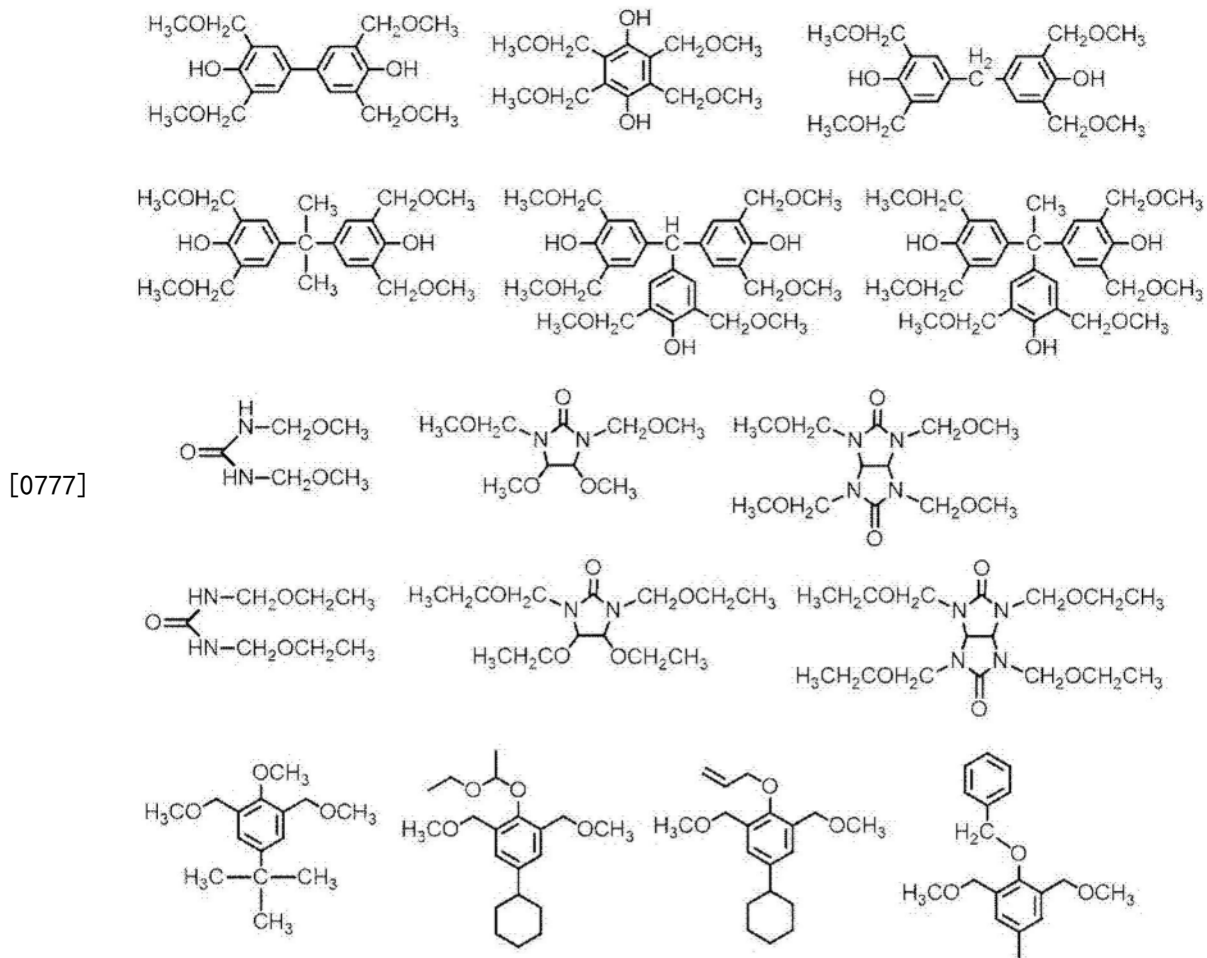
[0771] R01及R02分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0772] 作为这些基团, 优选为叔烷基酯基、缩醛酯基、枯基酯基、烯醇酯基等。进一步优选为叔烷基酯基、缩醛酯基。

[0773] 作为具有烷氧基甲基的化合物, 具体能够举出以下结构。具有酰氧基甲基的化合物能够举出将下述化合物的烷氧基甲基变更为酰氧基甲基的化合物。作为在分子内具有烷氧基甲基或酰氧基甲基的化合物, 能够举出以下化合物, 但并不限定于这些。

[0774] [化学式48]





[0778] 含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少1个的化合物可以使用市售品,还可以使用通过公知的方法合成的化合物。

[0779] 从耐热性的观点考虑,优选烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香环、三嗪环上取代的化合物。

[0780] 作为三聚氰胺系交联剂的具体例,可举出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺等。

[0781] 作为脲系交联剂的具体例,例如,可举出单羟甲基化乙炔脲、二羟甲基化乙炔脲、三羟甲基化乙炔脲、四羟甲基化乙炔脲、单甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基甲基化乙炔脲、单甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、单丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、单丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲或四丁氧基甲基化乙炔脲等乙炔脲系交联剂、

[0782] 双甲氧基甲基脲、双乙氧基甲基脲、双丙氧基甲基脲、双丁氧基甲基脲等脲系交联剂、

[0783] 单羟甲基化乙烯脲或二羟甲基化乙烯脲、单甲氧基甲基化乙烯脲、二甲氧基甲基化乙烯脲、单乙氧基甲基化乙烯脲、二乙氧基甲基化乙烯脲、单丙氧基甲基化乙烯脲、二丙氧基甲基化乙烯脲、单丁氧基甲基化乙烯脲或二丁氧基甲基化乙烯脲等乙烯脲系交联剂、

[0784] 单羟甲基化丙烯脲、二羟甲基化丙烯脲、单甲氧基甲基化丙烯脲、二甲氧基甲基化丙烯脲、单乙氧基甲基化丙烯脲、二乙氧基甲基化丙烯脲、单丙氧基甲基化丙烯脲、二丙氧基甲基化丙烯脲、单丁氧基甲基化丙烯脲或二丁氧基甲基化丙烯脲等丙烯脲系交联剂、

[0785] 1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二羟基-2-咪唑啉酮、1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮等。

[0786] 作为苯并胍胺系交联剂的具体例,例如,可举出单羟甲基化苯并胍胺、二羟甲基化苯并胍胺、三羟甲基化苯并胍胺、四羟甲基化苯并胍胺、单甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、单甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、单丙氧基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲基化苯并胍胺、四丙氧基甲基化苯并胍胺、单丁氧基甲基化苯并胍胺、二丁氧基甲基化苯并胍胺、三丁氧基甲基化苯并胍胺、四丁氧基甲基化苯并胍胺等。

[0787] 此外,作为具有选自羟甲基及烷氧基甲基中的至少1种基团的化合物,还可优选地使用选自羟甲基及烷氧基甲基中的至少1种基团直接键合于芳香环(优选为苯环)的化合物。

[0788] 作为此类化合物的具体例,可举出苯二甲醇、双(羟甲基)甲酚、双(羟甲基)二甲氧基苯、双(羟甲基)二苯醚、双(羟甲基)二苯甲酮、羟甲基苯甲酸羟甲基苯、双(羟甲基)联苯、二甲基双(羟甲基)联苯、双(甲氧基甲基)苯、双(甲氧基甲基)甲酚、双(甲氧基甲基)二甲氧基苯、双(甲氧基甲基)二苯醚、双(甲氧基甲基)二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯、双(甲氧基甲基)联苯、二甲基双(甲氧基甲基)联苯、4,4',4''-亚乙基三[2,6-双(甲氧基甲基)苯酚]、5,5'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]双[2-羟基-1,3-苯二甲醇]、3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-1,1'-联苯-4,4'-二醇等。

[0789] 作为其他交联剂,可以使用市售品,作为优选的市售品,可举出46DMOC、46DMOEP(以上为ASAHI YUKIZAI CORPORATION制)、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上为Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制)、NIKALAC(注册商标,以下相同)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上为SANWA CHEMICAL CO.,LTD制)等。

[0790] 而且,本发明的树脂组合物还优选包含选自环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及苯并噁嗪化合物中的至少1种化合物作为其他交联剂。

[0791] -环氧化合物(具有环氧基的化合物)-

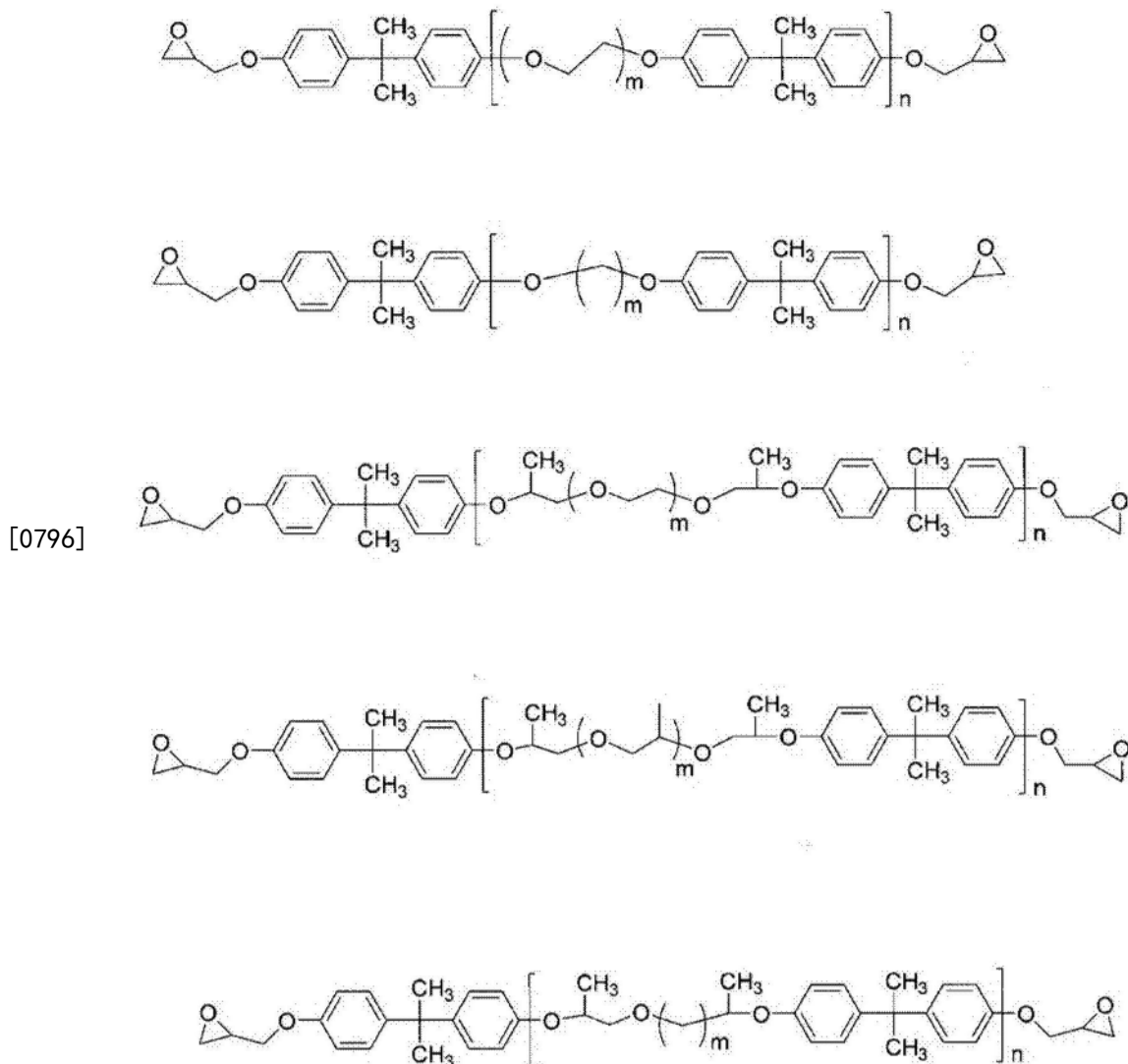
[0792] 作为环氧化合物,优选在一分子中具有2个以上环氧基的化合物。环氧基在200℃以下进行交联反应且不会因交联而引发脱水反应,因此不易引起膜收缩。因此,通过含有环氧化合物,可有效地抑制本发明的树脂组合物的低温固化及翘曲。

[0793] 环氧化合物优选含有聚环氧乙烷基。由此,弹性模量进一步降低,并且能够抑制翘曲。聚环氧乙烷基表示环氧乙烷的重复单元数量为2以上的基团,优选重复单元数量为2~

15。

[0794] 作为环氧化合物的例子,可举出双酚A型环氧树脂;双酚F型环氧树脂;丙二醇二环氧丙醚、新戊二醇二环氧丙醚、乙二醇二环氧丙醚、丁二醇二环氧丙醚、己二醇二环氧丙醚、三羟甲基丙烷三环氧丙醚等亚烷基二醇型环氧树脂或多元醇烃型环氧树脂;聚丙二醇二环氧丙醚等聚亚烷基二醇型环氧树脂;聚甲基(环氧丙氧基丙基)硅氧烷等含有环氧基的聚硅氧等,但并不限于这些。具体而言,可举出EPICLON(注册商标)850-S、EPICLON(注册商标)HP-4032、EPICLON(注册商标)HP-7200、EPICLON(注册商标)HP-820、EPICLON(注册商标)HP-4700、EPICLON(注册商标)HP-4770、EPICLON(注册商标)EXA-830LVP、EPICLON(注册商标)EXA-8183、EPICLON(注册商标)EXA-8169、EPICLON(注册商标)N-660、EPICLON(注册商标)N-665-EXP-S、EPICLON(注册商标)N-740(以上为商品名,DIC Corporation制)、RIKARESIN(注册商标)BEO-20E、RIKARESIN(注册商标)BEO-60E、RIKARESIN(注册商标)HBE-100、RIKARESIN(注册商标)DME-100、RIKARESIN(注册商标)L-200(商品名,New Japan Chemical Co.,Ltd.制)、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S(以上为商品名,ADEKA CORPORATION制)、CELLOXIDE(注册商标)2021P、CELLOXIDE(注册商标)2081、CELLOXIDE(注册商标)2000、EHPE3150、EPOLEAD(注册商标)GT401、EPOLEAD(注册商标)PB4700、EPOLEAD(注册商标)PB3600(以上为商品名,Daicel Corporation制)、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S(以上为商品名,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。而且,还可优选地使用以下化合物。

[0795] [化学式50]



[0797] 式中, n为1~5的整数, m为1~20的整数。

[0798] 上述结构中, 从兼顾耐热性及提高拉伸率的方面考虑, 优选n为1~2且m为3~7。

[0799] -氧杂环丁烷化合物(具有氧杂环丁基的化合物) -

[0800] 作为氧杂环丁烷化合物, 能够举出在一分子中具有2个以上氧杂环丁烷环的化合物、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基]甲基苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧杂环丁烷、1,4-苯二羧酸-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]酯等。作为具体例, 能够优选地使用TOAGOSEI CO., LTD. 制ARON OXETANE系列(例如, OXT-121、OXT-221), 这些可以单独使用, 或者也可以混合2种以上。

[0801] -苯并噁嗪化合物(具有苯并噁嗪基的化合物) -

[0802] 苯并噁嗪化合物由于开环加成反应所引起的交联反应而在固化时不产生释气, 进而减少热收缩而抑制产生翘曲, 因此优选。

[0803] 作为苯并噁嗪化合物的优选例子, 可举出P-d型苯并噁嗪、F-a型苯并噁嗪(以上为商品名, Shikoku Chemicals Corporation制)、多羟基苯乙烯树脂的苯并噁嗪加成物、苯酚酚醛清漆型二氢苯并噁嗪化合物。这些可以单独使用, 或者可以混合2种以上。

[0804] 其他交联剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分, 优选为0.1~30质量%, 更优选为0.1~20质量%, 进一步优选为0.5~15质量%, 尤其优选为1.0~10质量%。

其他交联剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上其他热交联剂时,其合计优选在上述范围内。

[0805] (聚合引发剂)

[0806] 本发明的树脂组合物优选包含能够通过光和/或热来引发聚合的聚合引发剂。尤其,优选包含光聚合引发剂。

[0807] 光聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂,并没有特别限制,能够从公知的光自由基聚合引发剂中适当地选择。例如,优选对紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的光自由基聚合引发剂。而且,可以为与被光激发的增感剂产生一些作用并生成活性自由基的活性剂。

[0808] 光自由基聚合引发剂优选至少含有1种在波长约240~800nm(优选为330~500nm)的范围内至少具有约 $50\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 摩尔吸光系数的化合物。化合物的摩尔吸光系数能够利用公知的方法测量。例如,优选通过紫外可见分光光度计(Varian公司制Cary-5 spectrophotometer),使用乙酸乙酯溶剂,在0.01g/L的浓度下进行测量。

[0809] 作为光自由基聚合引发剂,能够任意使用公知的化合物。例如,可举出卤化烃衍生物(例如具有三嗪骨架的化合物、具有噁二唑骨架的化合物、具有三卤甲基的化合物等)、酰基氧化膦等酰基膦化合物、六芳基双咪唑、脲衍生物等脲化合物、有机过氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓盐、酮脲醚、氨基苯乙酮等 α -氨基酮化合物、羟基苯乙酮等 α -羟基酮化合物、偶氮类化合物、叠氮化合物、茂金属化合物、有机硼化合物、铁芳烃络合物等。关于这些的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0165~0182段、国际公开第2015/199219号的0138~0151段的记载,这些内容编入本说明书中。而且,可举出日本特开2014-130173号公报的0065~0111段、日本专利第6301489号公报中记载的化合物、MATERIAL STAGE 37~60p, vol.19, No.3, 2019中记载的过氧化物类光聚合引发剂、国际公开第2018/221177号中记载的光聚合引发剂、国际公开第2018/110179号中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-043864号公报中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-044030号公报中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-167313号公报中记载的过氧化物类引发剂,这些内容编入本说明书中。

[0810] 作为酮化合物,例如,可例示日本特开2015-087611号公报的0087段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。市售品中,还可优选地使用KAYACURE DETX-S(Nippon Kayaku Co., Ltd.制)。

[0811] 在本发明的一实施方式中,作为光自由基聚合引发剂,能够优选地使用羟基苯乙酮化合物、氨基苯乙酮化合物及酰基膦化合物。更具体而言,例如,能够使用日本特开平10-291969号公报中记载的氨基苯乙酮系引发剂、日本专利第4225898号中记载的酰基氧化膦系引发剂,该内容编入本说明书中。

[0812] 作为 α -羟基酮系引发剂,能够使用Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为IGM Resins B.V.制)、IRGACURE 184(IRGACURE为注册商标)、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127(商品名:均为BASF公司制)。

[0813] 作为 α -氨基酮系引发剂,能够使用Omnifad 907、Omnifad 369、Omnifad 369E、Omnifad 379EG(以上为IGM Resins B.V.制)、IRGACURE 907、IRGACURE 369及IRGACURE 379(商品名:均为BASF公司制)。

[0814] 作为氨基苯乙酮系引发剂,还能够使用将吸收极大波长匹配到365nm或405nm等波长光源的日本特开2009-191179号公报中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0815] 作为酰基膦系引发剂,可举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦等。而且,能够使用Omnirad 819、Omnirad TP0(以上为IGM Resins B.V.制)、IRGACURE-819、IRGACURE-TP0(商品名:均为BASF公司制)。

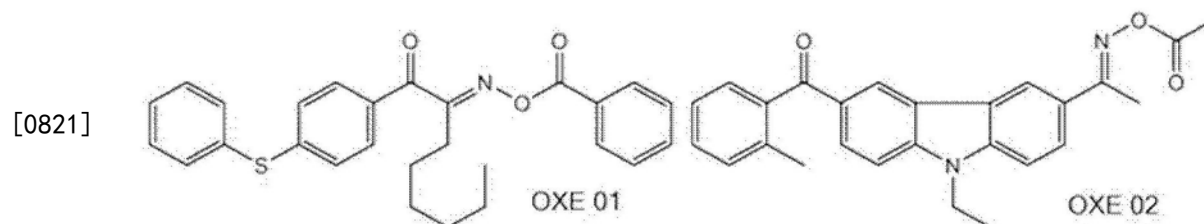
[0816] 作为茂金属化合物,可例示IRGACURE-784、IRGACURE-784EG(均为BASF公司制)、Keycure VIS 813(King Brother Chem Co.,Ltd.制)等。

[0817] 作为光自由基聚合引发剂,可更优选地举出𐍎化合物。通过使用𐍎化合物,能够进一步有效地提高曝光宽容度(曝光余裕)较广且还起到作为光固化促进剂的作用,因此尤其优选。

[0818] 作为𐍎化合物的具体例,可举出日本特开2001-233842号公报中记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第1653-1660页)中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第156-162页)中记载的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年,第202-232页)中记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中记载的化合物、日本专利第6065596号公报中记载的化合物、国际公开第2015/152153号中记载的化合物、国际公开第2017/051680号中记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025~0038段中记载的化合物、国际公开第2013/167515号中记载的化合物等,该内容编入本说明书中。

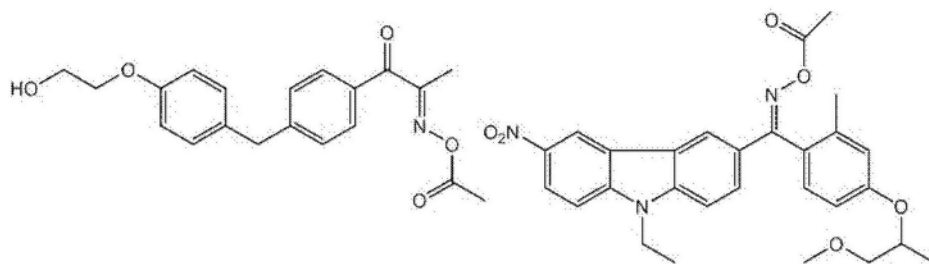
[0819] 作为优选的𐍎化合物,例如可举出下述结构的化合物、3-苯甲酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-丙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、3-一(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁烷-2-酮以及2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮等。本发明的树脂组合物中,优选尤其使用𐍎化合物(𐍎系光自由基聚合引发剂)来作为光自由基聚合引发剂。𐍎系光自由基聚合引发剂在分子内具有连结基团 $>C=N-O-C(=O)-$ 。

[0820] [化学式51]

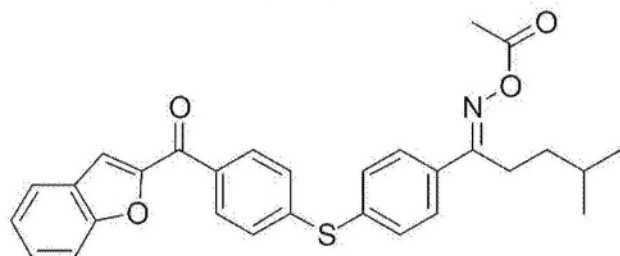
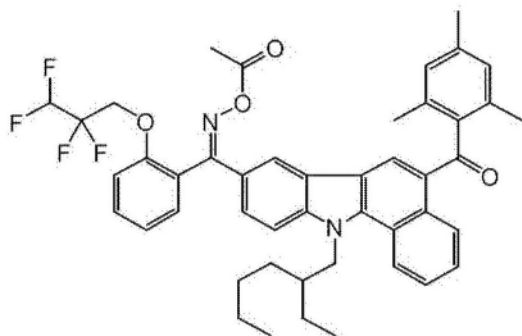


[0822] 市售品中,还可优选地使用IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04(以上为BASF公司制)、ADEKA OPTOMER N-1919(ADEKA CORPORATION制,日本特开2012-014052号公报中记载的光自由基聚合引发剂2)。而且,还能够使用TR-PBG-304、TR-PBG-305(Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制)、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930(ADEKA CORPORATION制)。而且,能够使用DFI-091(Daito Chemix Corporation制)、SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA制)。而且,还能够使用下述结构的𐍎化合物。

[0823] [化学式52]



[0824]



[0825] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有茚环的胍化合物。作为具有茚环的胍化合物的具体例,可举出日本特开2014-137466号公报中记载的化合物、日本专利06636081号中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0826] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有咪唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的胍化合物。作为此类胍化合物的具体例,可举出国际公开第2013/083505号中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0827] 还能够使用具有氟原子的胍化合物。作为此类胍化合物的具体例,可举出日本特开2010-262028号公报中记载的化合物、日本特表2014-500852号公报的0345段中记载的化合物24、36~40、日本特开2013-164471号公报的0101段中记载的化合物(C-3)等,该内容编入本说明书中。

[0828] 作为光聚合引发剂,能够使用具有硝基的胍化合物。具有硝基的胍化合物还优选设为二聚体。作为具有硝基的胍化合物的具体例,可举出日本特开2013-114249号公报的0031~0047段、日本特开2014-137466号公报的0008~0012、0070~0079段中记载的化合物、日本专利4223071号公报的0007~0025段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。而且,作为具有硝基的胍化合物,还可举出ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION制)。

[0829] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有苯并呋喃骨架的胍化合物。作为具体例,可举出国际公开第2015/036910号中记载的0E-01~0E-75。

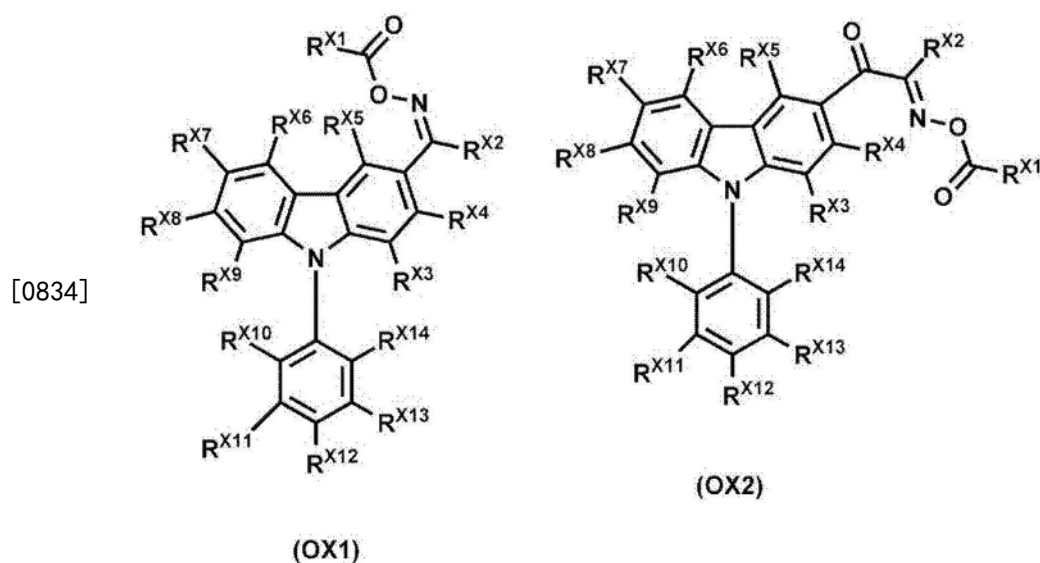
[0830] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用在咪唑骨架上键合有具有羟基的取代基的胍化合物。作为此类光聚合引发剂,可举出国际公开第2019/088055号中记载的化合物等,

该内容编入本说明书中。

[0831] 作为光聚合引发剂,还能够使用具有对芳香族环导入了吸电子基团的芳香族环基 Ar^{OX1} 的脞化合物(以下,还称为脞化合物OX)。作为上述芳香族环基 Ar^{OX1} 所具有的吸电子基团,可举出酰基、硝基、三氟甲基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氰基,优选酰基及硝基,从容易形成耐光性优异的膜的理由考虑,更优选为酰基,进一步优选为苯甲酰基。苯甲酰基可以具有取代基。作为取代基,优选为卤原子、氰基、硝基、羟基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烯基、烷基氢硫基、芳基氢硫基、酰基或氨基,更优选为烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环氧基、烷基氢硫基、芳基氢硫基或氨基,进一步优选为烷氧基、烷基氢硫基或氨基。

[0832] 脞化合物OX优选为选自由式(OX1)表示的化合物及由式(OX2)表示的化合物中的至少1种,更优选为由式(OX2)表示的化合物。

[0833] [化学式53]



[0835] 式中, R^{X1} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烷基氢硫基、芳基氢硫基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰基、酰氧基、氨基、膦酰基、氨基酰基或氨基磺酰基,

[0836] R^{X2} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰氧基或氨基,

[0837] $\text{R}^{\text{X3}} \sim \text{R}^{\text{X14}}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0838] 其中, $\text{R}^{\text{X10}} \sim \text{R}^{\text{X14}}$ 中的至少1个为吸电子基团。

[0839] 上述式中,优选 R^{X12} 为吸电子基团且 R^{X10} 、 R^{X11} 、 R^{X13} 、 R^{X14} 为氢原子。

[0840] 作为脞化合物OX的具体例,可举出日本专利第4600600号公报的0083~0105段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0841] 作为最优选的脞化合物,可举出日本特开2007-269779号公报中示出的具有特定取代基的脞化合物、日本特开2009-191061号公报中示出的具有硫芳基的脞化合物等,该内容编入本说明书中。

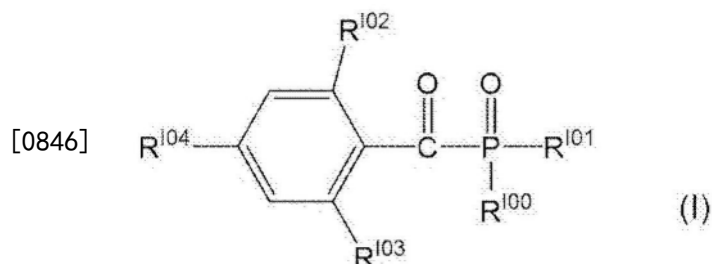
[0842] 从曝光灵敏度的观点考虑,光自由基聚合引发剂优选为选自三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、 α -羟基酮化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物

物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓盐化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、环戊二烯基-苯-铁金属络合物及其盐、卤甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物中的化合物。

[0843] 更优选的光自由基聚合引发剂为三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓盐化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物,更进一步优选选自三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚体、二苯甲酮化合物中的至少1种化合物,再进一步优选使用茂金属化合物或肟化合物。

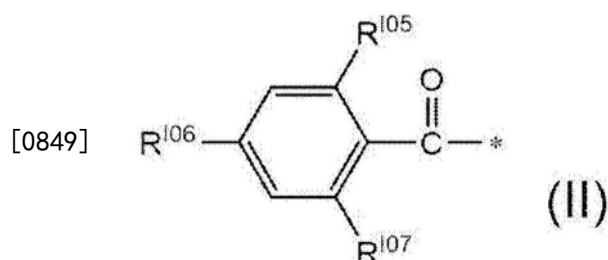
[0844] 而且,光自由基聚合引发剂还能够使用二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米氏酮(Michler's ketone))等N,N'-四烷基-4,4'-二氨基二苯甲酮,2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙酮-1等芳香族酮、烷基蒽醌等与芳香环进行缩环而成的醌类、安息香烷基醚等安息香醚化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、苄基二甲基缩酮等苄基衍生物等。而且,还能够使用由下述式(I)表示的化合物。

[0845] [化学式54]



[0847] 式(I)中, R^{100} 为碳原子数1~20的烷基、被1个以上的氧原子中断的碳原子数2~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、苯基或者碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、卤原子、环戊基、环己基、碳原子数2~12的烯基、由被1个以上的氧原子中断的碳原子数2~18的烷基及碳原子数1~4的烷基中的至少1个取代的苯基或联苯基, R^{101} 为由式(II)表示的基团或者与 R^{100} 相同的基团, $R^{102} \sim R^{104}$ 各自独立地为碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烷氧基或卤原子。

[0848] [化学式55]



[0850] 式中, $R^{105} \sim R^{107}$ 与上述式(I)的 $R^{102} \sim R^{104}$ 相同。

[0851] 而且,光自由基聚合引发剂还能够使用国际公开第2015/125469号的0048~0055段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0852] 作为光自由基聚合引发剂,可以使用2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂。通过使用此类光自由基聚合引发剂,由于从光自由基聚合引发剂的一分子产生2个以上的

自由基,因此可获得良好的灵敏度。而且,在使用了非对称结构的化合物时,结晶性下降而在溶剂等中的溶解性变高,随着时间的经过而变得不易析出,由此能够提高树脂组合物的经时稳定性。作为2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂的具体例,可举出日本特表2010-527339号公报、日本特表2011-524436号公报、国际公开第2015/004565号、日本特表2016-532675号公报的0407~0412段、国际公开第2017/033680号的0039~0055段中记载的脲化合物的二聚物、日本特表2013-522445号公报中记载的化合物(E)及化合物(G)、国际公开第2016/034963号中记载的Cmpd1~7、日本特表2017-523465号公报的0007段中记载的脲酯类光引发剂、日本特开2017-167399号公报的0020~0033段中记载的光引发剂、日本特开2017-151342号公报的0017~0026段中记载的光聚合引发剂(A)、日本专利第6469669号公报中记载的脲酯光引发剂等,该内容编入本说明书中。

[0853] 包含光聚合引发剂时,其含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.1~30质量%,更优选为0.1~20质量%,进一步优选为0.5~15质量%,更进一步优选为1.0~10质量%。光聚合引发剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上光聚合引发剂时,合计量优选在上述范围内。

[0854] 此外,有时光聚合引发剂还起到热聚合引发剂的作用,因此有时通过烘箱、加热板等的加热会进一步促进基于光聚合引发剂的交联。

[0855] (增感剂)

[0856] 树脂组合物可以包含增感剂。增感剂吸收特定的活性放射线而成为电子激发状态。成为电子激发状态的增感剂与热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂等接触而起到电子转移、能量转移、发热等作用。由此,热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂引起化学变化而分解,并生成自由基、酸或碱。

[0857] 作为可使用的增感剂,能够使用二苯甲酮系、米氏酮系、香豆素系、吡啶偶氮系、苯胺偶氮系、三苯甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、苯亚甲基系、氧杂萸系、吡啶并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻嗪系、吡咯并吡啶偶氮甲碱系、咕吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛蓝系等化合物。

[0858] 作为增感剂,例如,可举出米氏酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基亚苄基)环戊烷、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲氨基)查耳酮、4,4'-双(二乙氨基)查耳酮、对二甲氨基苯亚烯丙基二氢茛酮、对二甲氨基苯亚甲基二氢茛酮、2-(对二甲氨基苯基联苯)-苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯基亚乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯基亚乙烯基)异萘基噻唑、1,3-双(4'-二甲氨基亚苄基)丙酮、1,3-双(4'-二乙氨基亚苄基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙氨基香豆素(7-(二乙氨基)香豆素-3-羧酸乙酯)、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-吗啉基二苯甲酮、二甲氨基苯甲酸异戊酯、二乙氨基苯甲酸异戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯)萘(1,2-d)噻唑、2-(对二甲氨基苯甲酰基)苯乙烯、二苯乙酰胺、苯甲酰苯胺、N-甲基乙酰苯胺、3',4'-二甲基乙酰苯胺等。

[0859] 而且,还可以使用其他增感色素。

[0860] 关于增感色素的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0161~0163段的记载,该内容编入本说明书中。

[0861] 树脂组合物包含增感剂时,增感剂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%。增感剂可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0862] (链转移剂)

[0863] 本发明的树脂组合物可以含有链转移剂。链转移剂例如在《高分子词典第三版(高分子学会(The Society of Polymer Science, Japan)编,2005年)》683-684页中有定义。作为链转移剂,例如,可以使用在分子内具有-S-S-、-SO₂-S-、-N-O-、SH、PH、SiH及GeH的化合物组、用于RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer:可逆加成断裂链转移)聚合的具有硫代羰基硫基的二硫苯甲酸酯、三硫碳酸酯、二硫氨基甲酸酯、黄原酸酯化合物等。这些向低活性自由基供给氢而生成自由基,或者可通过经氧化之后去质子而生成自由基。尤其,能够优选地使用硫醇化合物。

[0864] 而且,链转移剂还能够使用国际公开第2015/199219号的0152~0153段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0865] 本发明的树脂组合物具有链转移剂时,链转移剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分100质量份,优选为0.01~20质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.5~5质量份。链转移剂可以为仅1种,也可以为2种以上。链转移剂为2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0866] <碱产生剂>

[0867] 本发明的树脂组合物可以包含碱产生剂。在此,碱产生剂是指能够通过物理作用或化学作用而产生碱的化合物。作为对本发明的树脂组合物优选的碱产生剂,可举出热碱产生剂及光碱产生剂。

[0868] 其中,属于上述特定化合物的碱产生剂并不属于此处所说的碱产生剂。

[0869] 尤其,树脂组合物包含环化树脂的前驱体时,树脂组合物优选包含碱产生剂。通过树脂组合物包含热碱产生剂,例如能够通过加热来促进前驱体的环化反应,从而固化物的机械特性、耐药品性变良好,例如半导体封装中包含的作为再配线层用层间绝缘膜的性能变良好。

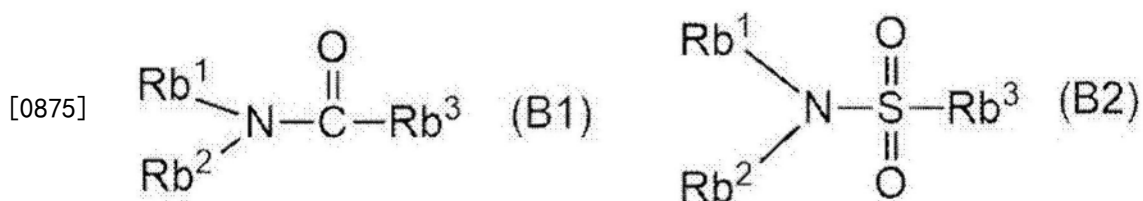
[0870] 作为碱产生剂,可以为离子型碱产生剂,也可以为非离子型碱产生剂。

[0871] 作为从碱产生剂产生的碱,例如,可举出仲胺、叔胺。

[0872] 本发明的碱产生剂并没有特别限制,能够使用公知的碱产生剂。作为公知的碱产生剂,例如,能够使用氨甲酰基脒化合物、氨甲酰基羟基胺化合物、氨基甲酸酯化合物、甲酰胺化合物、乙酰胺化合物、氨基甲酸酯化合物、苄基氨基甲酸酯化合物、硝基苄基氨基甲酸酯化合物、磺酰胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、吡啶衍生物化合物、 α -氨基苯乙酮衍生物化合物、季铵盐衍生物化合物、吡啶鎓盐、 α -内酯环衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、邻苯二甲酰亚胺衍生物化合物、酰氧基亚胺化合物等。

[0873] 作为非离子型碱产生剂的具体化合物,可举出由式(B1)、式(B2)或式(B3)表示的化合物。

[0874] [化学式56]



[0876] 式(B1)及式(B2)中, Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 分别独立地为不具有叔胺结构的有机基团、卤原子或氢原子。其中, Rb^1 及 Rb^2 不会同时成为氢原子。而且, Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 均不具有羧基。此外, 本说明书中, 叔胺结构是指3价氮原子的3个连接键均与烃系碳原子进行共价键合的结构。因此, 在所键合的碳原子为形成羰基的碳原子时, 即与氮原子一同形成酰胺基时, 不限于此。

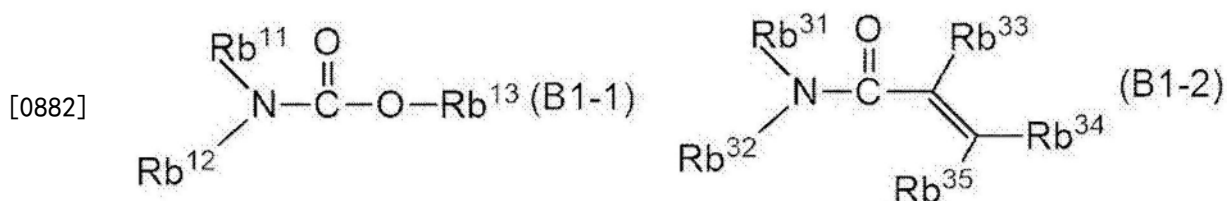
[0877] 式(B1)、(B2)中, 优选 Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 中的至少1个包含环状结构, 更优选至少2个包含环状结构。作为环状结构, 可以为单环及稠环中的任一种, 优选单环或2个单环缩合而成的稠环。单环优选为5元环或6元环, 优选为6元环。单环优选为环己烷环及苯环, 更优选为环己烷环。

[0878] 更具体而言, Rb^1 及 Rb^2 优选为氢原子、烷基(碳原子数优选为1~24, 更优选为2~18, 进一步优选为3~12)、烯基(碳原子数优选为2~24, 更优选为2~18, 进一步优选为3~12)、芳基(碳原子数优选为6~22, 更优选为6~18, 进一步优选为6~10)或芳烷基(碳原子数优选为7~25, 更优选为7~19, 进一步优选为7~12)。这些基团可以在发挥本发明的效果的范围内具有取代基。 Rb^1 与 Rb^2 可以相互键合而形成环。作为所形成的环, 优选4~7元的含氮杂环。尤其, Rb^1 及 Rb^2 优选为可具有取代基的直链、支链或环状烷基(碳原子数优选为1~24, 更优选为2~18, 进一步优选为3~12), 更优选为可具有取代基的环烷基(碳原子数优选为3~24, 更优选为3~18, 进一步优选为3~12), 进一步优选为可具有取代基的环己基。

[0879] 作为 Rb^3 , 可举出烷基(碳原子数优选为1~24, 更优选为2~18, 进一步优选为3~12)、芳基(碳原子数优选为6~22, 更优选为6~18, 进一步优选为6~10)、烯基(碳原子数优选为2~24, 更优选为2~12, 进一步优选为2~6)、芳烷基(碳原子数优选为7~23, 更优选为7~19, 进一步优选为7~12)、芳烯基(碳原子数优选为8~24, 更优选为8~20, 进一步优选为8~16)、烷氧基(碳原子数优选为1~24, 更优选为2~18, 进一步优选为3~12)、芳氧基(碳原子数优选为6~22, 更优选为6~18, 进一步优选为6~12)或芳烷氧基(碳原子数优选为7~23, 更优选为7~19, 进一步优选为7~12)。其中, 优选环烷基(碳原子数优选为3~24, 更优选为3~18, 进一步优选为3~12)、芳烯基、芳烷氧基。 Rb^3 可以在发挥本发明的效果的范围内进一步具有取代基。

[0880] 由式(B1)表示的化合物优选为由下述式(B1-1)或下述式(B1-2)表示的化合物。

[0881] [化学式57]



[0883] 式中, Rb^{11} 及 Rb^{12} 和 Rb^{31} 及 Rb^{32} 分别与式(B1)中的 Rb^1 及 Rb^2 含义相同。

[0884] Rb^{13} 为烷基(碳原子数优选为1~24, 更优选为2~18, 进一步优选为3~12)、烯基

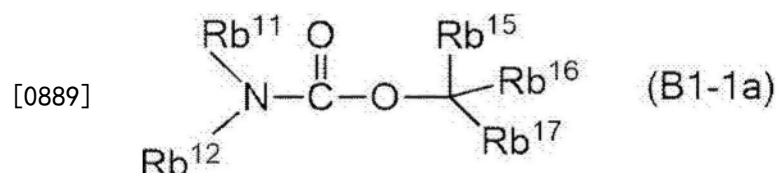
(碳原子数优选为2~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12)、芳基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~12)、芳烷基(碳原子数优选为7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12),可以在发挥本发明的效果的范围内具有取代基。其中,Rb¹³优选为芳烷基。

[0885] Rb³³及Rb³⁴分别独立地为氢原子、烷基(碳原子数优选为1~12,更优选为1~8,进一步优选为1~3)、烯基(碳原子数优选为2~12,更优选为2~8,进一步优选为2~3)、芳基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)、芳烷基(碳原子数优选为7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~11),优选氢原子。

[0886] Rb³⁵为烷基(碳原子数优选为1~24,更优选为1~12,进一步优选为3~8)、烯基(碳原子数优选为2~12,更优选为2~10,进一步优选为3~8)、芳基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~12)、芳烷基(碳原子数优选为7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12),优选芳基。

[0887] 由式(B1-1)表示的化合物还优选为由式(B1-1a)表示的化合物。

[0888] [化学式58]

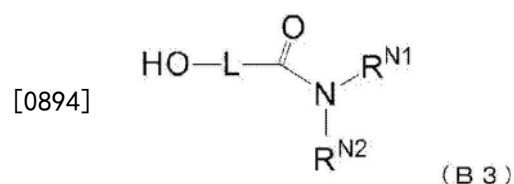


[0890] Rb¹¹及Rb¹²与式(B1-1)中Rb¹¹及Rb¹²含义相同。

[0891] Rb¹⁵及Rb¹⁶为氢原子、烷基(碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3)、烯基(碳原子数优选为2~12,更优选2~6,进一步优选为2~3)、芳基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)、芳烷基(碳原子数优选为7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~11),优选氢原子或甲基。

[0892] Rb¹⁷为烷基(碳原子数优选为1~24,更优选为1~12,进一步优选为3~8)、烯基(碳原子数优选为2~12,更优选为2~10,进一步优选为3~8)、芳基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~12)、芳烷基(碳原子数优选为7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12),其中优选芳基。

[0893] [化学式59]

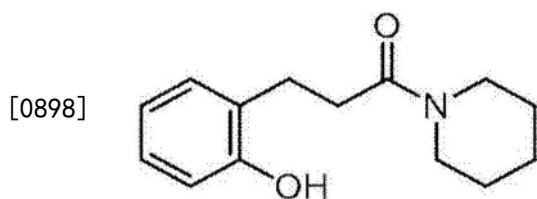


[0895] 式(B3)中,L为在连结相邻的氧原子与碳原子的连结链的路径上具有饱和烃基的2价烃基,表示连结链的路径上的原子数为3以上的烃基。而且,R^{N1}及R^{N2}分别独立地表示1价有机基团。

[0896] 本说明书中,“连结链”是指在连接连结对象的2个原子或原子群之间的路径上的原子链中,以最短的距离(最小原子数)连接这些连结对象的链。例如,在由下述式表示的化合物中,L由亚苯乙烯构成,具有乙烯基作为饱和烃基,连结链由4个碳原子构成,连结链的路径上的原子数(即,构成连结链的原子的数量,以下,还称为“连结链长”或“连结链的长

度”)为4。

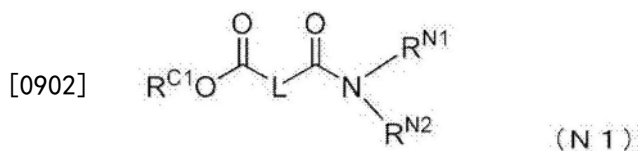
[0897] [化学式60]



[0899] 式(B3)的L中的碳原子数(还包括除了连结链中的碳原子以外的碳原子)优选为3~24。上限更优选为12以下,进一步优选为10以下,尤其优选为8以下。下限更优选为4以上。从使上述分子内环化反应快速进行的观点考虑,L的连结链长的上限优选为12以下,更优选为8以下,进一步优选为6以下,尤其优选为5以下。尤其,L的连结链长优选为4或5,最优选为4。作为碱产生剂的优选化合物的具体例,例如,还可举出国际公开第2020/066416号的0102~0168段中记载的化合物、国际公开第2018/038002号的0143~0177段中记载的化合物。

[0900] 而且,碱产生剂还优选包含由下述式(N1)表示的化合物。

[0901] [化学式61]



[0903] 式(N1)中, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地表示1价有机基团, R^{C1} 表示氢原子或保护基,L表示2价连结基团。

[0904] L为2价连结基团,优选2价有机基团。连结基团的连结链长优选为1以上,更优选为2以上。作为上限,优选为12以下,更优选为8以下,进一步优选为5以下。连结链长是指式中的2个羰基之间成为最短路径的原子排列中存在的原子数。

[0905] 式(N1)中, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地优选为1价有机基团(碳原子数优选为1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12),烃基(碳原子数优选为1~24,更优选为1~12,进一步优选为1~10),具体而言,能够举出脂肪族烃基(碳原子数优选为1~24,更优选为1~12,进一步优选为1~10)或芳香族烃基(碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10),优选脂肪族烃基。作为 R^{N1} 及 R^{N2} ,若使用脂肪族烃基,则所产生的碱的碱性高,从而优选。此外,脂肪族烃基及芳香族烃基可以具有取代基,而且,脂肪族烃基及芳香族烃基也可以在脂肪族烃链中、芳香环中、取代基中具有氧原子。尤其,可例示脂肪族烃基在烃链中具有氧原子的方式。

[0906] 作为构成 R^{N1} 及 R^{N2} 的脂肪族烃基,可举出直链或支链的链状烷基、环状烷基、链状烷基与环状烷基的组合所涉及的基团、链中具有氧原子的烷基。直链或支链的链状烷基的碳原子数优选为1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12。例如,直链或支链的链状烷基可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基等。

[0907] 环状烷基的碳原子数优选为3~12,更优选为3~6。环状烷基例如可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。

[0908] 链状烷基与环状烷基的组合所涉及的基团的碳原子数优选为4~24,更优选为4~

18,进一步优选为4~12。链状烷基与环状烷基的组合所涉及的基团,例如可举出环己基甲基、环己基乙基、环己基丙基、甲基环己基甲基、乙基环己基乙基等。

[0909] 链中具有氧原子的烷基的碳原子数优选为2~12,更优选2~6,进一步优选为2~4。链中具有氧原子的烷基可以为链状或环状,也可以为直链或支链。

[0910] 其中,从提高后述碱产生剂的沸点的观点考虑, R^{N1} 及 R^{N2} 优选为碳原子数5~12的烷基。其中,在重视与金属(例如铜)层层叠时的粘附性的配方中,优选具有环状烷基的基团、碳原子数1~8的烷基。

[0911] R^{N1} 及 R^{N2} 可以彼此连结而形成环状结构。形成环状结构时,可以在链中具有氧原子等。而且, R^{N1} 及 R^{N2} 所形成的环状结构可以为单环,也可以为稠环,优选为单环。作为所形成的环状结构,优选含有式(N1)中的氮原子的5元环或6元环,例如可举出吡咯环、咪唑环、吡唑环、吡咯啉环、吡咯烷环、咪唑烷环、吡唑烷环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环等,可优选举出吡咯啉环、吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环。

[0912] R^{C1} 表示氢原子或保护基,优选氢原子。

[0913] 作为保护基,优选通过酸或碱的作用而分解的保护基,可优选举出通过酸而分解的保护基。

[0914] 作为保护基的具体例,可举出链状或环状烷基或链中具有氧原子的链状或环状烷基。作为链状或环状烷基,可举出甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环己基等。作为链中具有氧原子的链状烷基,具体而言,可举出烷氧基烷基,更具体而言,可举出甲氧基甲基(MOM)、乙氧基乙基(EE)等。作为链中具有氧原子的环状烷基,可举出环氧基、环氧丙基、氧杂环丁基、四氢呋喃基、四氢吡喃(THP)基等。

[0915] 作为构成L的2价连结基团,并没有特别限定,优选烃基,更优选脂肪族烃基。烃基可以具有取代基,而且,还可以在烃链中具有碳原子以外的种类的原子。更具体而言,优选可以在链中具有氧原子的2价烃连结基团,更优选可以在链中具有氧原子的2价脂肪族烃基、2价芳香族烃基、或可以在链中具有氧原子的2价脂肪族烃基与2价芳香族烃基的组合所涉及的基团,进一步优选可以在链中具有氧原子的2价脂肪族烃基。这些基团优选不具有氧原子。

[0916] 2价烃连结基团的碳原子数优选为1~24,更优选为2~12,进一步优选为2~6。2价脂肪族烃基的碳原子数优选为1~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4。2价芳香族烃基的碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10。2价脂肪族烃基与2价芳香族烃基的组合所涉及的基团(例如,亚芳基烷基)的碳原子数优选为7~22,更优选为7~18,进一步优选为7~10。

[0917] 作为连结基团L,具体而言,优选直链或支链的链状亚烷基、环状亚烷基、链状亚烷基与环状亚烷基的组合所涉及的基团、链中具有氧原子的亚烷基、直链或支链的链状亚烯基、环状亚烯基、亚芳基、亚芳基亚烷基。

[0918] 直链或支链的链状亚烷基的碳原子数优选为1~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4。

[0919] 环状亚烷基的碳原子数优选为3~12,更优选为3~6。

[0920] 链状亚烷基与环状亚烷基的组合所涉及的基团的碳原子数优选为4~24,更优选为4~12,进一步优选为4~6。

[0921] 链中具有氧原子的亚烷基可以为链状或环状,也可以为直链或支链。链中具有氧原子的亚烷基的碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0922] 直链或支链的链状亚烯基的碳原子数优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~3。直链或支链的链状亚烯基的C=C键数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0923] 环状亚烯基的碳原子数优选为3~12,更优选为3~6。环状亚烯基的C=C键数优选为1~6,更优选为1~4,进一步优选为1~2。

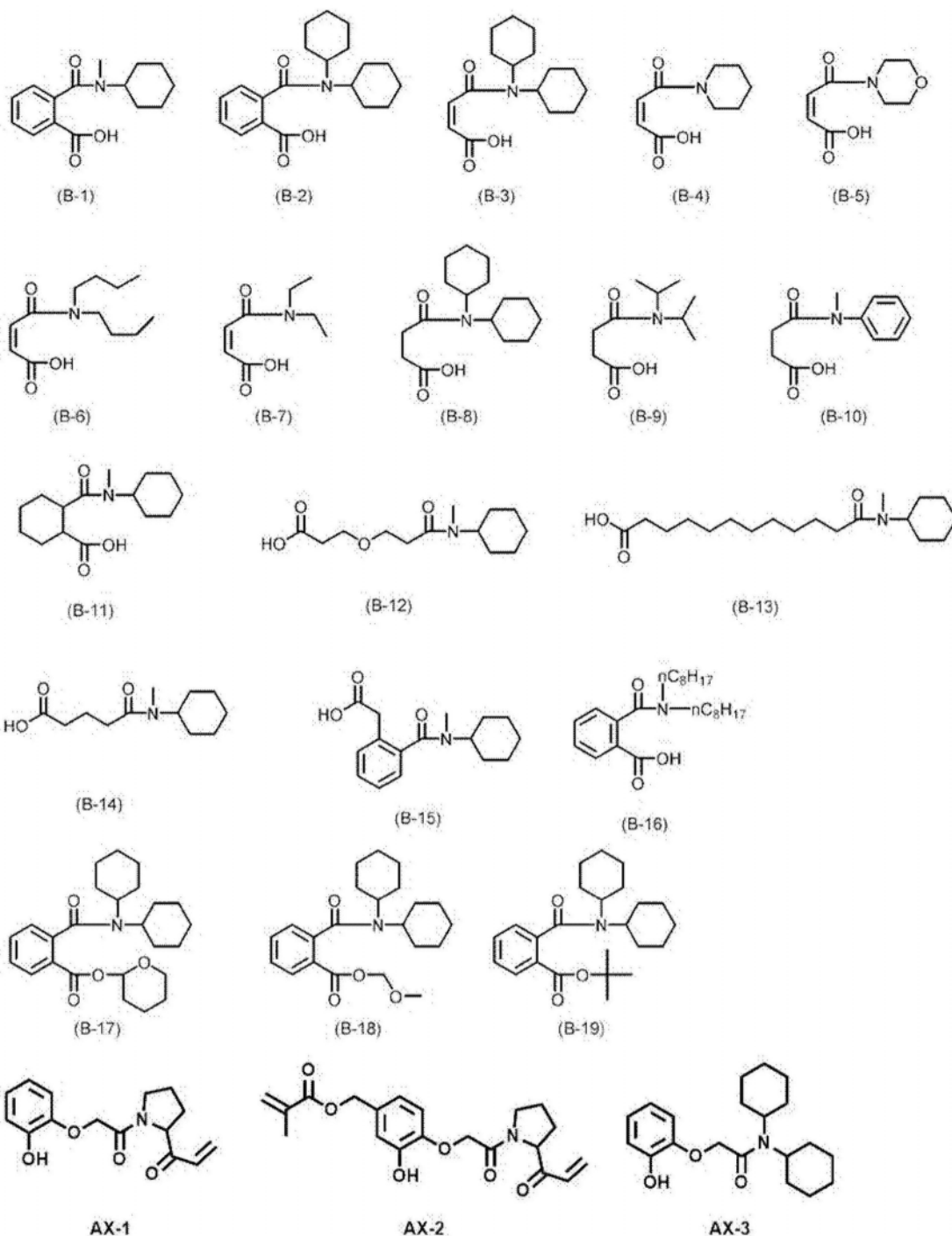
[0924] 亚芳基的碳原子数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10。

[0925] 亚芳基亚烷基的碳原子数优选为7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~11。

[0926] 其中,优选链状亚烷基、环状亚烷基、链中具有氧原子的亚烷基、链状亚烯基、亚芳基、亚芳基亚烷基,更优选1,2-乙烯基、丙烷二基(尤其1,3-丙烷二基)、环己烷二基(尤其1,2-环己烷二基)、亚乙烯基(尤其顺式亚乙烯基)、亚苯基(1,2-亚苯基)、亚苯基亚甲基(尤其1,2-亚苯基亚甲基)、乙烯氧基乙烯基(尤其1,2-乙烯氧基-1,2-乙烯基)。

[0927] 作为碱产生剂,可举出下述例子,但本发明不应被此作限定性解释。

[0928] [化学式62]



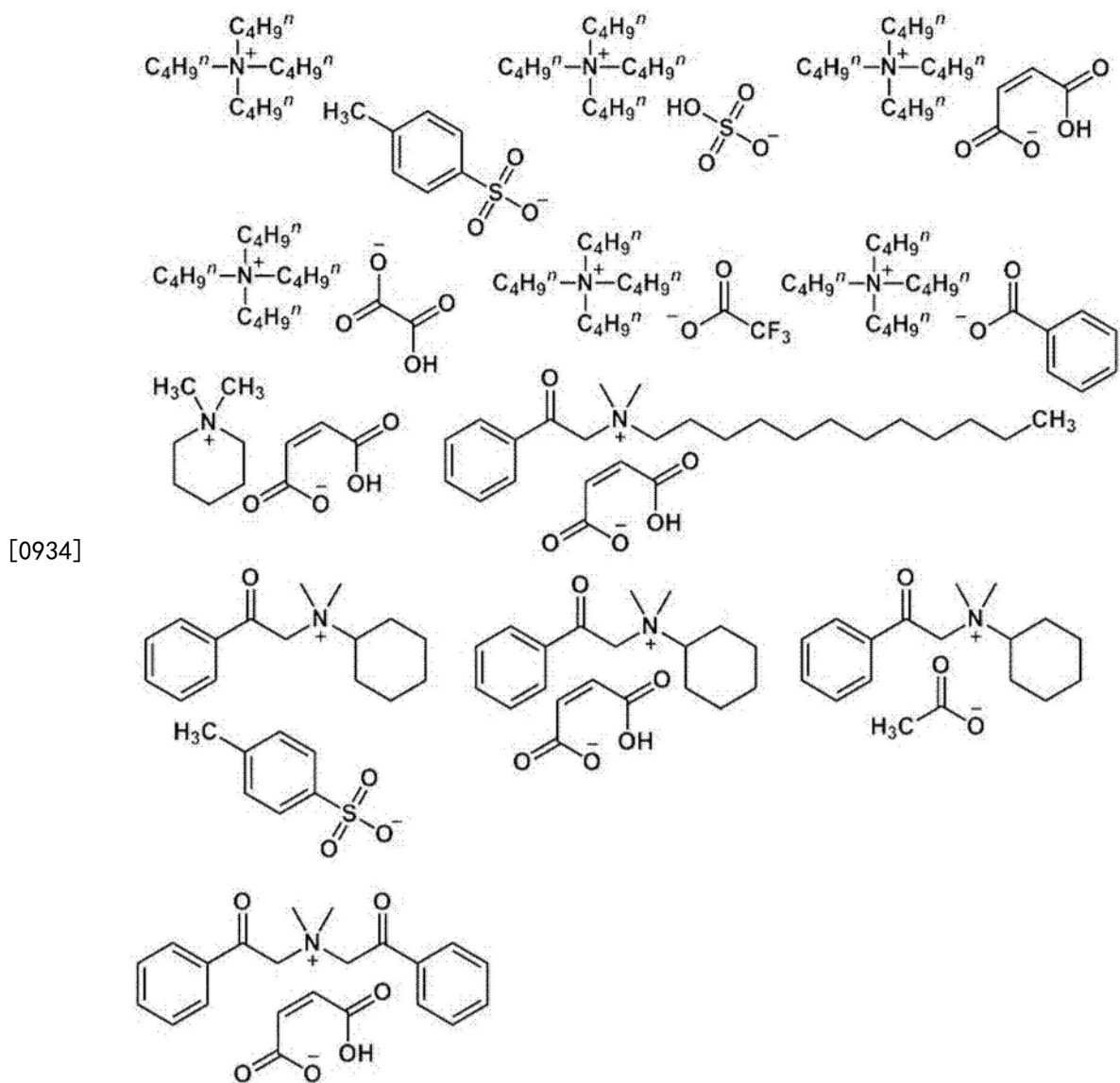
[0929]

[0930] 非离子型碱产生剂的分子量优选为800以下,更优选为600以下,进一步优选为500以下。作为下限,优选为100以上,更优选为200以上,进一步优选为300以上。

[0931] 作为离子型碱产生剂的优选化合物的具体例,例如,还可举出国际公开第2018/038002号的0148~0163段中记载的化合物。

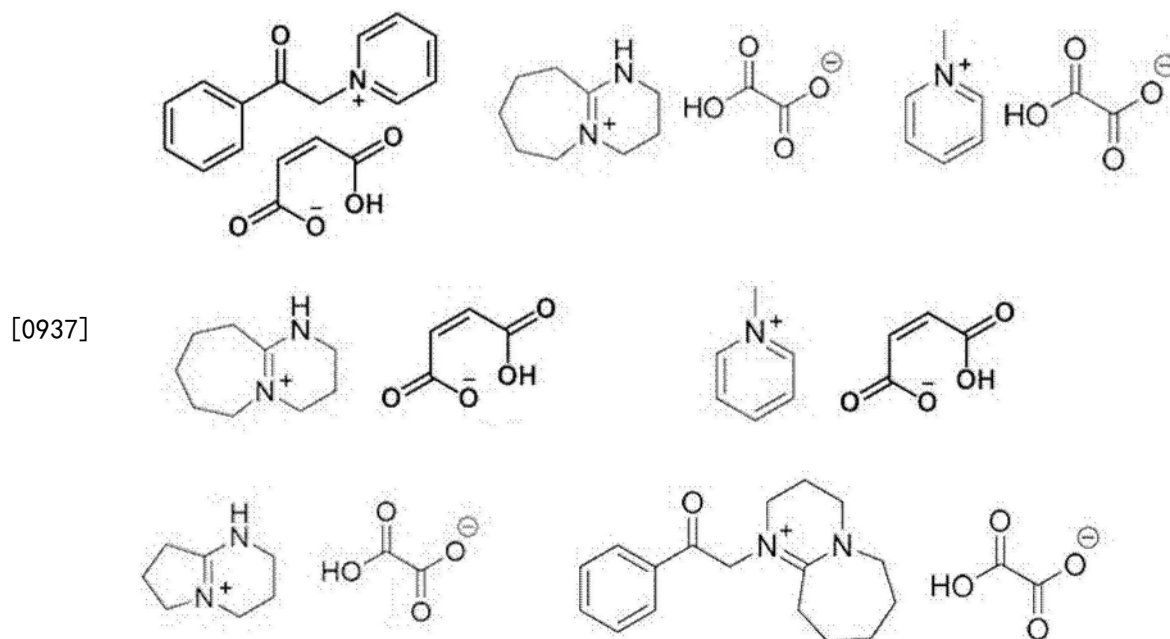
[0932] 作为铵盐的具体例,能够举出以下化合物,但本发明并不限于这些。

[0933] [化学式63]



[0935] 作为亚胺盐的具体例,能够举出以下化合物,但本发明并不限于这些。

[0936] [化学式64]



[0938] 本发明的树脂组合物包含碱产生剂时,碱产生剂的含量相对于本发明的树脂组合物中的树脂100质量份,优选为0.1~50质量份。下限更优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上。上限更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为10质量份以下,可以为5质量份以下,也可以为4质量份以下。

[0939] 碱产生剂能够使用1种或2种以上。使用2种以上时,合计量优选在上述范围内。

[0940] 而且,本发明的树脂组合物还能够设为实质上不包含特定化合物以外的碱产生剂的方式。

[0941] 具体而言,特定化合物以外的碱产生剂的含量相对于树脂组合物的总质量,优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下。下限并没有特别限定,可以为0质量%。

[0942] <溶剂>

[0943] 本发明的树脂组合物优选包含溶剂。

[0944] 溶剂能够任意使用公知的溶剂。溶剂优选为有机溶剂。作为有机溶剂,可举出酯类、醚类、酮类、环状烃类、亚砷类、酰胺类、脲类、醇类等化合物。

[0945] 作为酯类,例如可优选举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如,烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸

乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等。

[0946] 作为醚类,例如,可优选举出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇单丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等。

[0947] 作为酮类,例如,可优选举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基环己酮、左旋葡萄糖酮(levoglucosenone)、二氢左旋葡萄糖酮等。

[0948] 作为环状烃类,例如,可优选举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类。

[0949] 作为亚砷类,例如可优选举出二甲基亚砷。

[0950] 作为酰胺类,可优选举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、N-甲酰基吗啉、N-乙酰基吗啉等。

[0951] 作为脲类,可优选举出N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。

[0952] 作为醇类,可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单己醚、三乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、聚乙二醇单甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单苄醚、乙二醇单苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

[0953] 关于溶剂,从涂布面性状的改良等观点考虑,还优选混合2种以上的形态。

[0954] 本发明中,优选选自3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮及二氢左旋葡萄糖酮中的1种溶剂或由2种以上构成的混合溶剂。尤其优选同时使用二甲基亚砷和 γ -丁内酯或同时使用N-甲基-2-吡咯烷酮和乳酸乙酯。

[0955] 关于溶剂的含量,从涂布性的观点考虑,优选设为本发明的树脂组合物的总固体成分浓度成为5~80质量%的量,更优选设为总固体成分浓度成为5~75质量%的量,进一步优选设为总固体成分浓度成为10~70质量%的量,更进一步优选设为总固体成分浓度成为20~70质量%。溶剂含量根据涂膜所需的厚度和涂布方法调整即可。

[0956] 本发明的树脂组合物可以仅含有1种溶剂,也可以含有2种以上。包含2种以上溶剂时,其合计优选在上述范围内。

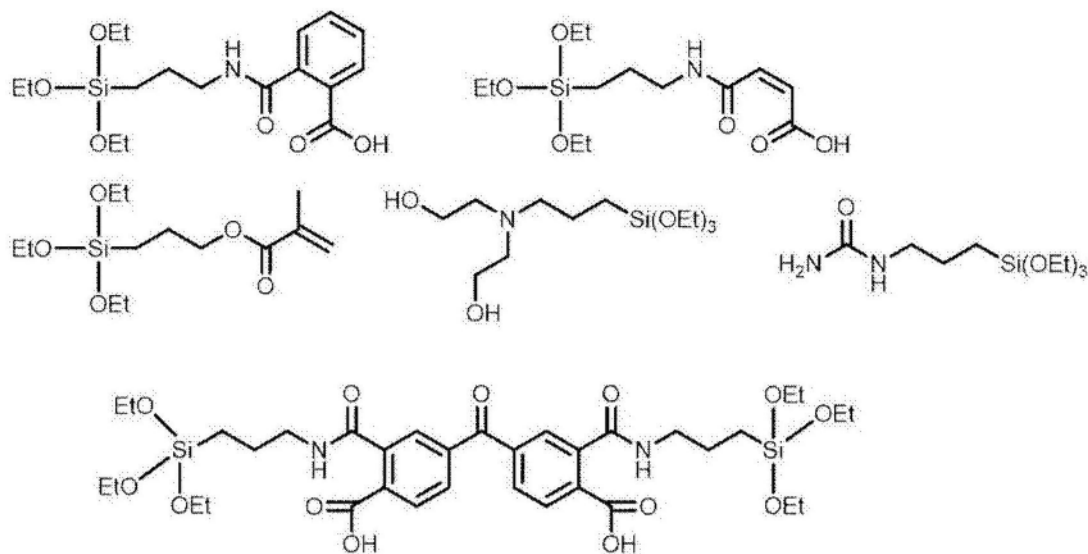
[0957] <金属粘接性改良剂>

[0958] 本发明的树脂组合物优选包含用于提高与在电极或配线等中使用的金属材料的粘接性的金属粘接性改良剂。作为金属粘接性改良剂,可举出具有烷氧基甲硅烷基的硅烷偶联剂、铝系粘接助剂、钛系粘接助剂、具有磺酰胺结构的化合物及具有硫脲结构的化合物、磷酸衍生物化合物、 β -酮酸酯化合物、氨基化合物等。

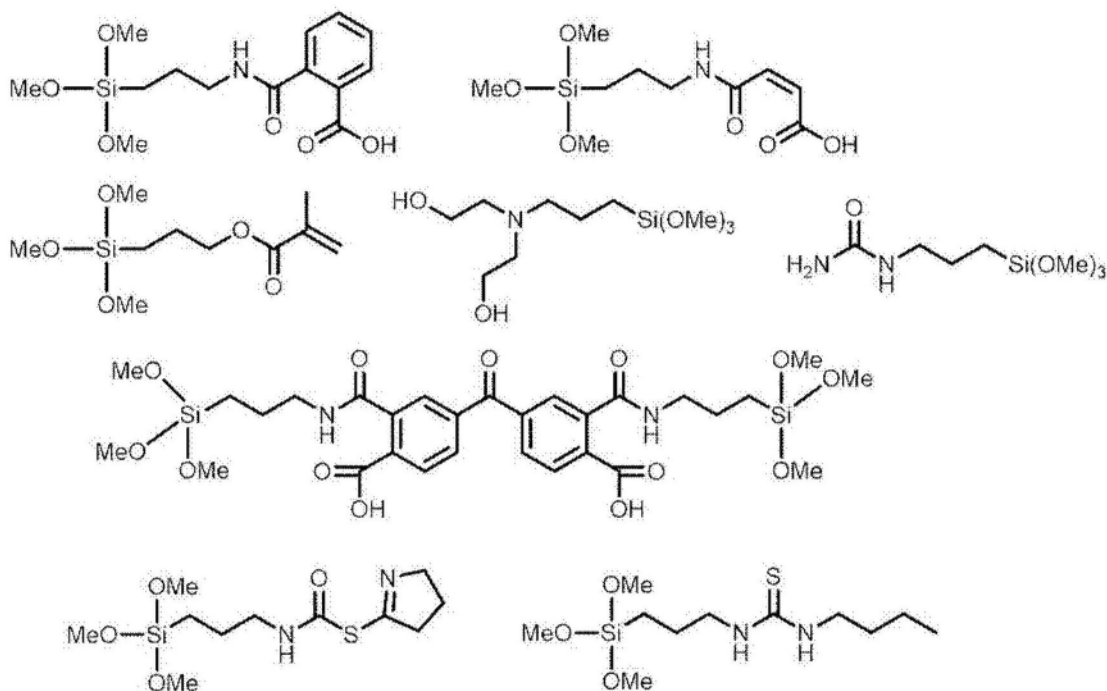
[0959] (硅烷偶联剂)

[0960] 作为硅烷偶联剂,例如,可举出国际公开第2015/199219号0167段中记载的化合物、日本特开2014-191002号公报0062~0073段中记载的化合物、国际公开第2011/080992号0063~0071段中记载的化合物、日本特开2014-191252号公报0060~0061段中记载的化合物、日本特开2014-041264号公报0045~0052段中记载的化合物、国际公开第2014/097594号0055段中记载的化合物、日本特开2018-173573的0067~0078段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。而且,如日本特开2011-128358号公报的0050~0058段中所记载那样,还优选使用不同的2种以上的硅烷偶联剂。而且,硅烷偶联剂还优选使用下述化合物。以下式中,Me表示甲基,Et表示乙基。

[0961] [化学式65]



[0962]



[0963] 作为其他硅烷偶联剂,例如,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧

丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3-脲丙基三烷氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐。这些能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0964] (铝系粘接助剂)

[0965] 作为铝系粘接助剂,例如,能够举出三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰丙酮)铝、乙酰乙酸乙酯二异丙酯铝等。

[0966] 而且,作为其他金属粘接性改良剂,还能够使用日本特开2014-186186号公报的0046~0049段中记载的化合物、日本特开2013-072935号公报的0032~0043段中记载的硫醚类化合物,这些内容编入本说明书中。

[0967] 金属粘接性改良剂的含量相对于特定树脂100质量份,优选为0.01~30质量份,更优选为0.1~10质量份的范围,进一步优选为0.5~5质量份的范围。通过设为上述下限值以上,图案与金属层的粘接性变良好,通过设为上述上限值以下,图案的耐热性、机械特性变良好。金属粘接性改良剂可以为仅1种,也可以为2种以上。使用2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0968] <迁移抑制剂>

[0969] 本发明的树脂组合物优选还包含迁移抑制剂。通过包含迁移抑制剂,能够有效地抑制源自金属层(金属配线)的金属离子转移到膜内。

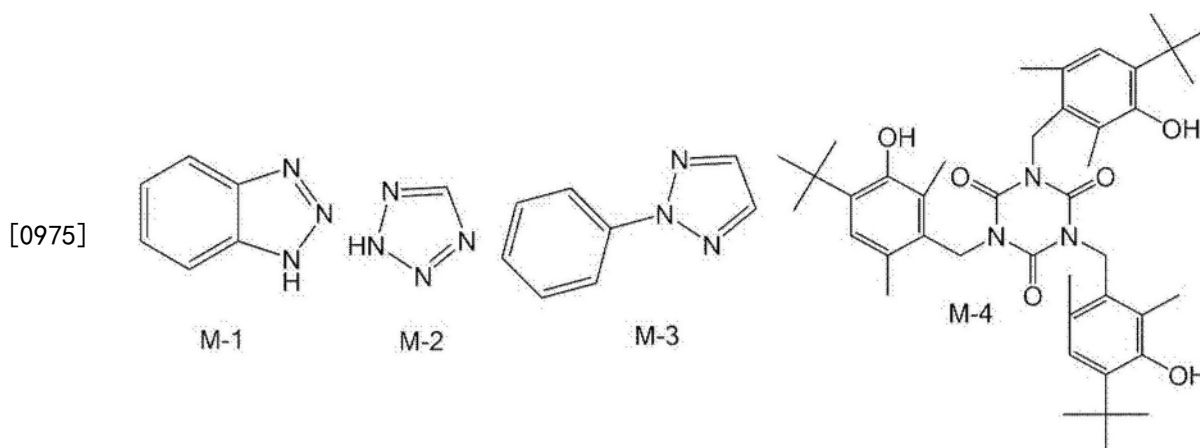
[0970] 作为迁移抑制剂,并没有特别限制,可举出具有杂环(吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡唑环、异噁唑环、异噻唑环、四唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环、2H-吡喃环及6H-吡喃环、三嗪环)的化合物、具有硫脲类及氢硫基的化合物、受阻酚类化合物、水杨酸衍生物类化合物、酰肼衍生物类化合物。尤其,能够优选地使用1,2,4-三唑、苯并三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑等三唑类化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-氨基-1H-四唑等四唑类化合物。

[0971] 或者,还能够使用捕捉卤离子等阴离子的离子捕捉剂。

[0972] 作为其他迁移抑制剂,能够使用日本特开2013-015701号公报的0094段中记载的防锈剂、日本特开2009-283711号公报的0073~0076段中记载的化合物、日本特开2011-059656号公报的0052段中记载的化合物、日本特开2012-194520号公报的0114、0116段及0118段中记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0166段中记载的化合物等,这些内容编入本说明书中。

[0973] 作为迁移抑制剂的具体例,可举出下述化合物。

[0974] [化学式66]



[0976] 本发明的树脂组合物具有迁移抑制剂时,迁移抑制剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.01~5.0质量%,更优选为0.05~2.0质量%,进一步优选为0.1~1.0质量%。

[0977] 迁移抑制剂可以为仅1种,也可以为2种以上。迁移抑制剂为2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0978] <聚合抑制剂>

[0979] 本发明的树脂组合物优选包含聚合抑制剂。作为聚合抑制剂,可举出酚类化合物、醌类化合物、氨基类化合物、N-氧自由基化合物类化合物、硝基类化合物、亚硝基类化合物、杂芳香环类化合物、金属化合物等。

[0980] 作为聚合抑制剂的具体化合物,可优选使用对氢醌、邻氢醌、邻甲氧基苯酚、对甲氧基苯酚、二-叔丁基-对甲酚、邻苯三酚(pyrogallol)、对叔丁基邻苯二酚、1,4-苯醌、二苯基-对苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟胺铈盐、N-亚硝基-N-苯基羟胺铝盐、N-亚硝基二苯胺、N-苯基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-环己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、5-亚硝基-8-羟基喹啉、1-亚硝基-2-萘酚、2-亚硝基-1-萘酚、2-亚硝基-5-(N-乙基-N-磺丙氨基)苯酚、N-亚硝基-N-(1-萘)羟胺铵盐、双(4-羟基-3,5-叔丁基)苯基甲烷、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、吩噻嗪、吩嗪、1,1-二苯基-2-苦基肼、二丁基二硫代氨基甲酸铜(II)、硝基苯、N-亚硝基-N-苯基羟胺铝盐、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐等。而且,还能够使用日本特开2015-127817号公报的0060段中记载的聚合抑制剂及国际公开第2015/125469号0031~0046段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0981] 本发明的树脂组合物具有聚合抑制剂时,聚合抑制剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.01~20质量%,更优选为0.02~15质量%,进一步优选为0.05~10质量%。

[0982] 聚合抑制剂可以为仅1种,也可以为2种以上。聚合抑制剂为2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0983] <其他添加剂>

[0984] 本发明的树脂组合物能够在获得本发明的效果的范围内根据需要而掺和各种添加剂,例如,表面活性剂、高级脂肪酸衍生物、热聚合引发剂、无机粒子、紫外线吸收剂、有机

钛化合物、抗氧化剂、光酸产生剂、抗凝聚剂、酚类化合物、其他高分子化合物、增塑剂及其他助剂类(例如,消泡剂、阻燃剂等)等。通过适当地含有这些成分,能够调整膜物性等性质。关于这些成分,例如,能够参考日本特开2012-003225号公报的0183段以后(对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的0237段)的记载、日本特开2008-250074号公报的0101~0104、0107~0109段等的记载,这些内容编入本说明书中。掺和这些添加剂时,其合计掺和量优选设为本发明的树脂组合物的固体成分的3质量%以下。

[0985] (表面活性剂)

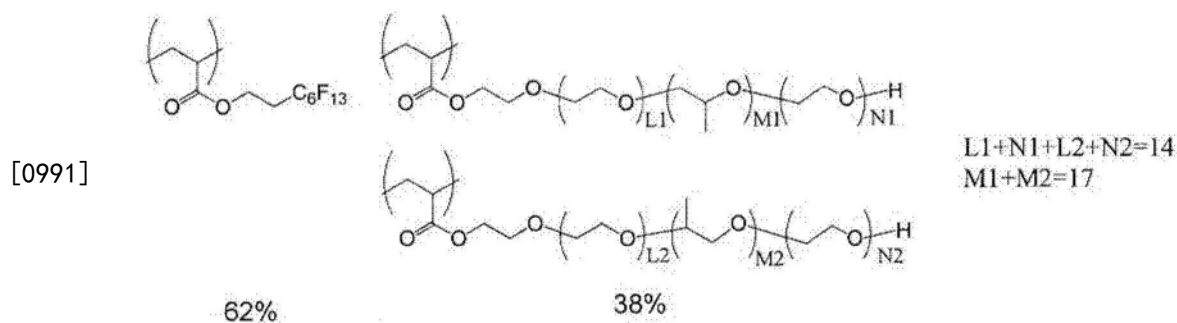
[0986] 作为表面活性剂,能够使用氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂、烃系表面活性剂等各种表面活性剂。表面活性剂可以为非离子型表面活性剂,也可以为阳离子型表面活性剂,还可以为阴离子型表面活性剂。

[0987] 通过在本发明的感光性树脂组合物中含有表面活性剂,能够进一步提高制成涂布液时的液体特性(尤其流动性),进一步改善涂布厚度的均匀性、省液性。即,利用适用了含有表面活性剂的组合物的涂布液来形成膜时,被涂布面与涂布液之间的界面张力下降,由此改善对被涂布面的润湿性,并提高对被涂布面的涂布性。因此,能够进一步优选地形成厚度不均少的厚度均匀的膜。

[0988] 作为氟系表面活性剂,例如,可举出MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K(以上为DIC Corporation制)、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171、Novec FC4430、Novec FC4432(以上为3M Japan Limited制)、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S-393、Surflon KH-40(以上为ASAHI GLASS CO.,LTD.制)、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(OMNOVA Solutions Inc.制)等。氟系表面活性剂还能够使用日本特开2015-117327号公报的0015~0158段中记载的化合物、日本特开2011-132503号公报0117~0132段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。作为氟系表面活性剂,还能够使用嵌段聚合物,作为具体例,例如可举出日本特开2011-89090号公报中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0989] 氟系表面活性剂还能够优选地使用含氟高分子化合物,还可以例示下述化合物作为本发明中使用的氟系表面活性剂,该含氟高分子化合物包含源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元和源自具有2个以上(优选为5个以上)亚烷氧基(优选为乙烯氧基、丙烯氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元。

[0990] [化学式67]



[0992] 上述化合物的重均分子量优选为3,000~50,000,更优选为5,000~30,000。

[0993] 关于氟系表面活性剂,还能够将在侧链具有烯属不饱和基的含氟聚合物用作氟系表面活性剂。作为具体例,可举出日本特开2010-164965号公报的0050~0090段及0289~0295段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。而且,作为市售品,例如可举出DIC Corporation制MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K等。

[0994] 氟系表面活性剂中的含氟率优选为3~40质量%,更优选为5~30质量%,尤其优选为7~25质量%。含氟率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性、省液性方面有效,在组合物中的溶解性也良好。

[0995] 作为硅酮系表面活性剂,例如可举出Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上为Momentive Performance Materials Inc.制)、KP-341、KF6001、KF6002(以上为Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)、BYK307、BYK323、BYK330(以上为BYK Chemie GmbH制)等。

[0996] 作为烃系表面活性剂,例如,可举出PIONIN A-76、NEWKALGEN FS-3PG、PIONTN B-709、PIONIN B-811-N、PIONIN D-1004、PIONIN D-3104、PIONIN D-3605、PIONIN D-6112、PIONIN D-2104-D、PIONIN D-212、PIONIN D-931、PIONIN D-941、PIONIN D-951、PIONIN E-5310、PIONIN P-1050-B、PIONIN P-1028-P、PIONIN P-4050-T(以上为TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD制)等。

[0997] 作为非离子型表面活性剂,可例示甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷以及这些的乙氧基化物及丙氧基化物(例如,甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等。作为市售品,可举出PLURONIC(注册商标)L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(BASF公司制)、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1(BASF公司制)、Solspers 20000(Lubrizol Japan Ltd.制)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315(TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD制)、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440(Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.制)等。

[0998] 作为阳离子型表面活性剂,具体而言,可举出有机硅氧烷聚合物KP341(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合物POLYFLOW No.75、No.77、No.90、No.95(Kyoeisha chemical Co.,Ltd.制)、W001(Yusho Co.,Ltd.制)等。

[0999] 作为阴离子型表面活性剂,具体而言,可举出W004、W005、w017(Yusho Co.,Ltd.)、SANDET BL(SANYO KASEI Co.Ltd.制)等。

[1000] 表面活性剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种类以上。

[1001] 表面活性剂的含量相对于组合物的总固体成分,优选为0.001~2.0质量%,更优选为0.005~1.0质量%。

[1002] (高级脂肪酸衍生物)

[1003] 为了防止氧导致的聚合阻碍,本发明的树脂组合物中可以添加二十二酸或二十二酸酰胺之类的高级脂肪酸衍生物而使其在涂布后的干燥过程中偏在于本发明的树脂组合

物的表面。

[1004] 而且,高级脂肪酸衍生物还能够使用国际公开第2015/199219号的0155段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[1005] 本发明的树脂组合物包含高级脂肪酸衍生物时,高级脂肪酸衍生物的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.1~10质量%。高级脂肪酸衍生物可以为仅1种,也可以为2种以上。高级脂肪酸衍生物为2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[1006] (热聚合引发剂)

[1007] 本发明的树脂组合物可以包含热聚合引发剂,尤其可以包含热自由基聚合引发剂。热自由基聚合引发剂是通过热能量产生自由基,并引发或促进具有聚合性的化合物的聚合反应的化合物。通过添加热自由基聚合引发剂,还能够使树脂及聚合性化合物的聚合反应进展,因此能够进一步提高耐溶剂性。而且,有时上述光聚合引发剂还具有通过热而引发聚合的作用,有时能够作为热聚合引发剂来添加。

[1008] 作为热自由基聚合引发剂,具体而言,可举出日本特开2008-063554号公报的0074~0118段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[1009] 包含热聚合引发剂时,其含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.1~30质量%,更优选为0.1~20质量%,进一步优选为0.5~15质量%。热聚合引发剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上热聚合引发剂时,合计量优选在上述范围内。

[1010] (无机粒子)

[1011] 本发明的树脂组合物可以包含无机粒子。作为无机粒子,具体而言,能够包含碳酸钙、磷酸钙、二氧化硅、高岭土、滑石、二氧化钛、氧化铝、硫酸钡、氟化钙、氟化锂、沸石、硫化钼、玻璃等。

[1012] 作为上述无机粒子的平均粒径,优选为0.01~2.0 μm ,更优选为0.02~1.5 μm ,进一步优选为0.03~1.0 μm ,尤其优选为0.04~0.5 μm 。

[1013] 无机粒子的上述平均粒径为一次粒径,并且为体积平均粒径。体积平均粒径能够通过基于Nanotracer WAVE II EX-150(NIKKISO CO.,LTD.制)的动态光散射法测量。

[1014] 若难以进行上述测量时,还能够通过离心沉降透光法、X射线透射法、激光衍射/散射法测量。

[1015] (紫外线吸收剂)

[1016] 本发明的组合物可以包含紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,能够使用水杨酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯酸腈系、三嗪系等紫外线吸收剂。

[1017] 作为水杨酸酯系紫外线吸收剂的例子,可举出水杨酸苯酯、水杨酸对辛基苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯等,作为二苯甲酮系紫外线吸收剂的例子,可举出2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等。而且,作为苯并三唑系紫外线吸收剂的例子,可举出2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔戊基-5'-异丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-异丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-异丁基-5'-丙基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)苯并三唑、

2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基)苯基]苯并三唑等。

[1018] 作为取代丙烯酸腈系紫外线吸收剂的例子,可举出2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯等。进而,作为三嗪系紫外线吸收剂的例子,可举出2-[4-[(2-羟基-3-十二氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-[(2-羟基-3-三癸氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等单(羟基苯基)三嗪化合物;2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-3-甲基-4-丙氧基苯基)-6-(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-3-甲基-4-己氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等双(羟基苯基)三嗪化合物;2,4-双(2-羟基-4-丁氧基苯基)-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪等三(羟基苯基)三嗪化合物等。

[1019] 本发明中,上述各种紫外线吸收剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[1020] 本发明的组合物可以包含也可以不包含紫外线吸收剂,但在包含时,紫外线吸收剂的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.001质量%以上且1质量%以下,更优选为0.01质量%以上且0.1质量%以下。

[1021] (有机钛化合物)

[1022] 本实施方式的树脂组合物可以含有有机钛化合物。通过树脂组合物含有有机钛化合物,即使在低温下固化,也能够形成耐药品性优异的树脂层。

[1023] 作为可使用的有机钛化合物,可举出有机基团经由共价键或离子键与钛原子键合的化合物。

[1024] 在以下I)~VII)中示出有机钛化合物的具体例。

[1025] I) 螯合钛化合物:其中,从树脂组合物的保存稳定性优异且可获得良好的固化图案的方面考虑,更优选具有2个以上烷氧基的螯合钛化合物。具体例为双(三乙醇胺)二异丙氧基钛、二(正丁氧基)双(2,4-戊二酸酯)钛、二异丙氧基双(2,4-戊二酸酯)钛、二异丙氧基双(四甲基庚二酸酯)钛、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等。

[1026] II) 四烷氧基钛化合物:例如为四(正丁氧基)钛、四乙氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、四异丁氧基钛、四异丙氧基钛、四甲氧基钛、四甲氧基丙氧基钛、四甲基苯氧基钛、四(正壬氧基)钛、四(正丙氧基)钛、四硬脂氧基钛、四[双{2,2-(烯丙氧基甲基)丙氧基}]钛等。

[1027] III) 二茂钛化合物:例如为五甲基环戊二烯三甲氧基钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟苯基)钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛等。

[1028] IV) 单烷氧基钛化合物:例如为三(磷酸二辛酯)异丙氧基钛、三(苯磺酸十二酯)异丙氧基钛等。

[1029] V) 氧化钛化合物:例如为双(戊二酸酯)氧化钛、双(四甲基庚二酸酯)氧化钛、酞菁氧化钛等。

[1030] VI) 四乙酰丙酮钛化合物:例如为四乙酰丙酮钛等。

[1031] VII) 钛酸酯偶联剂:例如为异丙基三十二基苯磺酰基钛酸酯等。

[1032] 其中,作为有机钛化合物,从发挥更良好的耐药品性的观点考虑,优选为选自上述I)螯合钛化合物、II)四烷氧基钛化合物及III)二茂钛化合物中的至少1种化合物。尤其优选二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛、四(正丁氧基)钛及双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛。

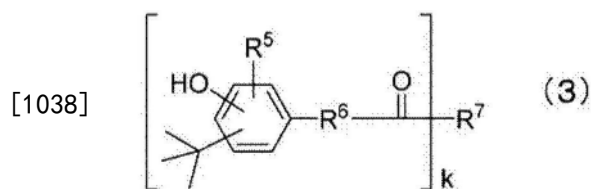
[1033] 掺和有机钛化合物时,其掺和量相对于100质量份的特定树脂,优选为0.05~10质量份,更优选为0.1~2质量份。掺和量为0.05质量份以上时,所获得的固化图案更有效地显示出良好的耐热性及耐药品性,另一方面,10质量份以下时,组合物的保存稳定性更优异。

[1034] (抗氧化剂)

[1035] 本发明的组合物可以包含抗氧化剂。通过含有抗氧化剂作为添加剂,能够提高固化后的膜的拉伸特性、与金属材料的粘附性。作为抗氧化剂,可举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为酚化合物,能够使用作为酚系抗氧化剂已知的任意酚化合物。作为优选的酚化合物,可举出受阻酚化合物。优选在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为上述取代基,优选碳原子数1~22的经取代或未经取代的烷基。而且,抗氧化剂还优选在同一分子内具有苯酚基和亚磷酸酯基的化合物。而且,抗氧化剂还能够优选使用磷系抗氧化剂。作为磷系抗氧化剂,可举出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂七-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷杂庚英-2-基)氧基]乙基]胺、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)亚磷酸乙酯等。作为抗氧化剂的市售品,例如,可举出ADEKA STAB AO-20、ADEKA STAB AO-30、ADEKA STAB AO-40、ADEKA STAB AO-50、ADEKA STAB AO-50F、ADEKA STAB AO-60、ADEKA STAB AO-60G、ADEKA STAB AO-80、ADEKA STAB AO-330(以上为ADEKA CORPORATION制)等。而且,抗氧化剂还能够使用日本专利第6268967号公报的0023~0048段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。而且,本发明的组合物可根据需要含有潜在抗氧化剂。作为潜在抗氧化剂,可举出如下化合物:作为抗氧化剂发挥作用的部位被保护基保护,并且通过在100~250℃下加热或在酸/碱催化剂的存在下以80~200℃加热而保护基脱离,从而作为抗氧化剂发挥作用的化合物。作为潜在抗氧化剂,可举出国际公开第2014/021023号、国际公开第2017/030005号、日本特开2017-008219号公报中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。作为潜在抗氧化剂的市售品,可举出ADEKA ARKLS GPA-5001(ADEKA CORPORATION制)等。

[1036] 作为优选的抗氧化剂的例子,可举出2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-叔丁基苯酚及由式(3)表示的化合物。

[1037] [化学式68]



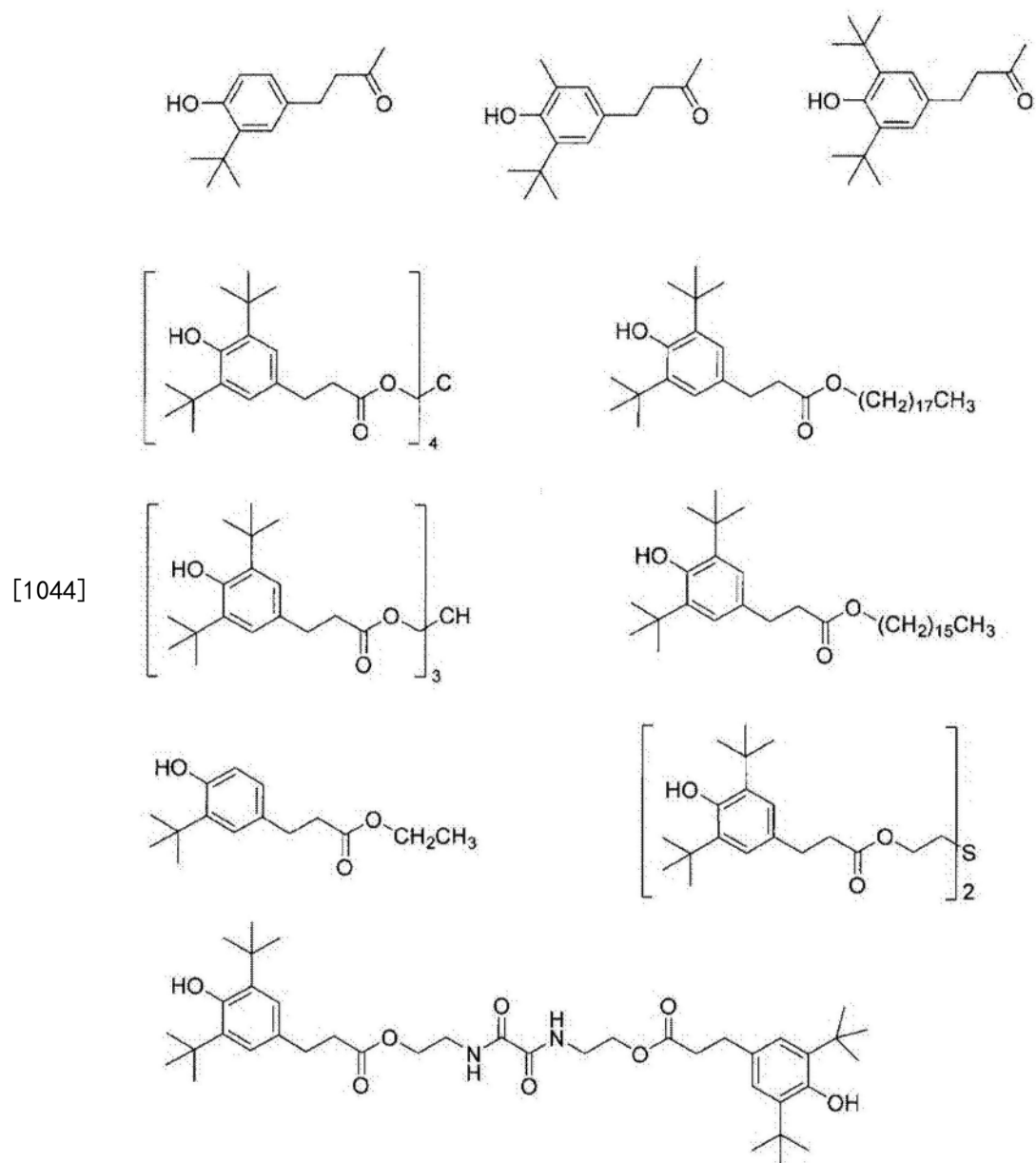
[1039] 通式(3)中, R^5 表示氢原子或碳原子数2以上(优选为碳原子数2~10)的烷基, R^6 表示碳原子数2以上(优选为碳原子数2~10)的亚烷基。 R^7 表示至少包含碳原子数2以上(优选为碳原子数2~10)的亚烷基、氧原子及氮原子中的任一个的1~4价有机基团。 k 表示1~4的整数。

[1040] 由式(3)表示的化合物抑制树脂所具有的脂肪族基团、酚性羟基的氧化劣化。而且,通过对金属材料的防锈作用,能够抑制金属氧化。

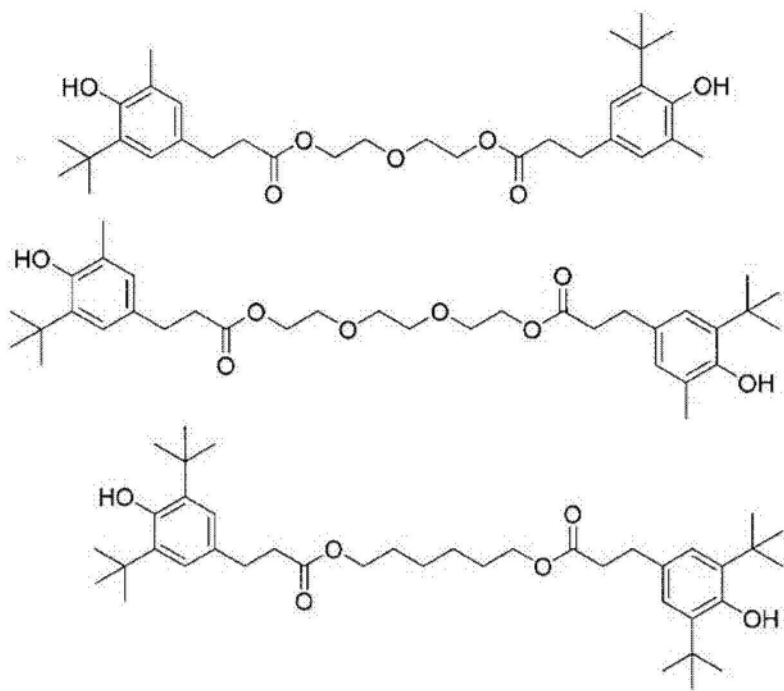
[1041] 为了能够对树脂和金属材料同时起作用,k更优选为2~4的整数。作为 R^7 ,可举出烷基、环烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、杂环基、-O-、-NH-、-NHNH-、将这些组合而成的基团等,可以进一步具有取代基。其中,从在显影液中的溶解性、金属粘附性的观点考虑,优选具有烷基醚基、-NH-,从与树脂的相互作用和金属络合物的形成带来的金属粘附性的观点考虑,更优选-NH-。

[1042] 作为由通式(3)表示的化合物的例子,可举出以下化合物,但并不限于下述结构。

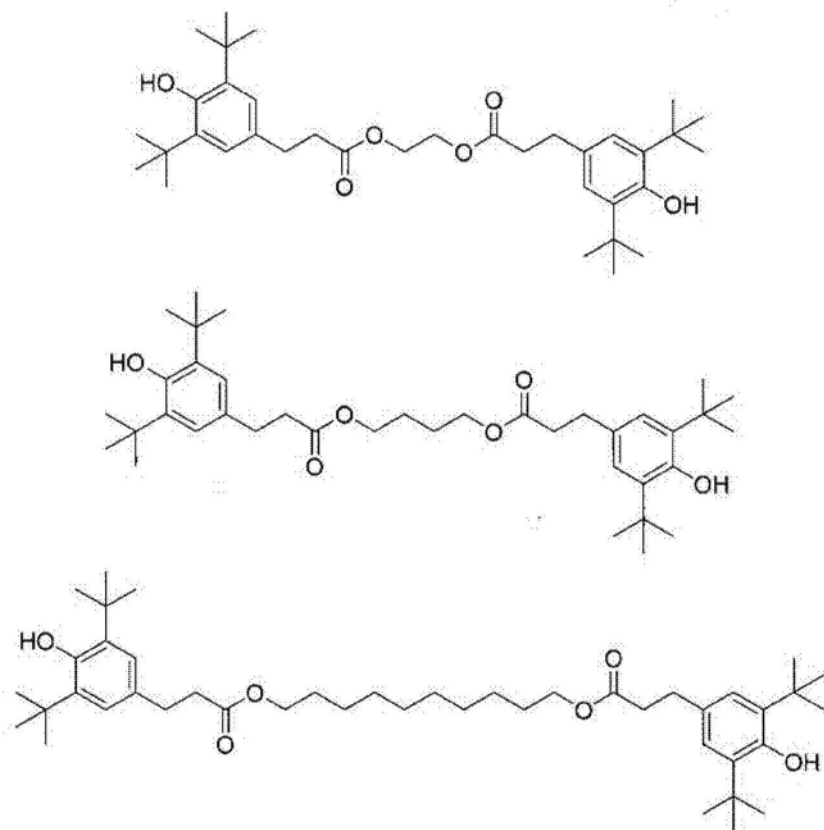
[1043] [化学式69]



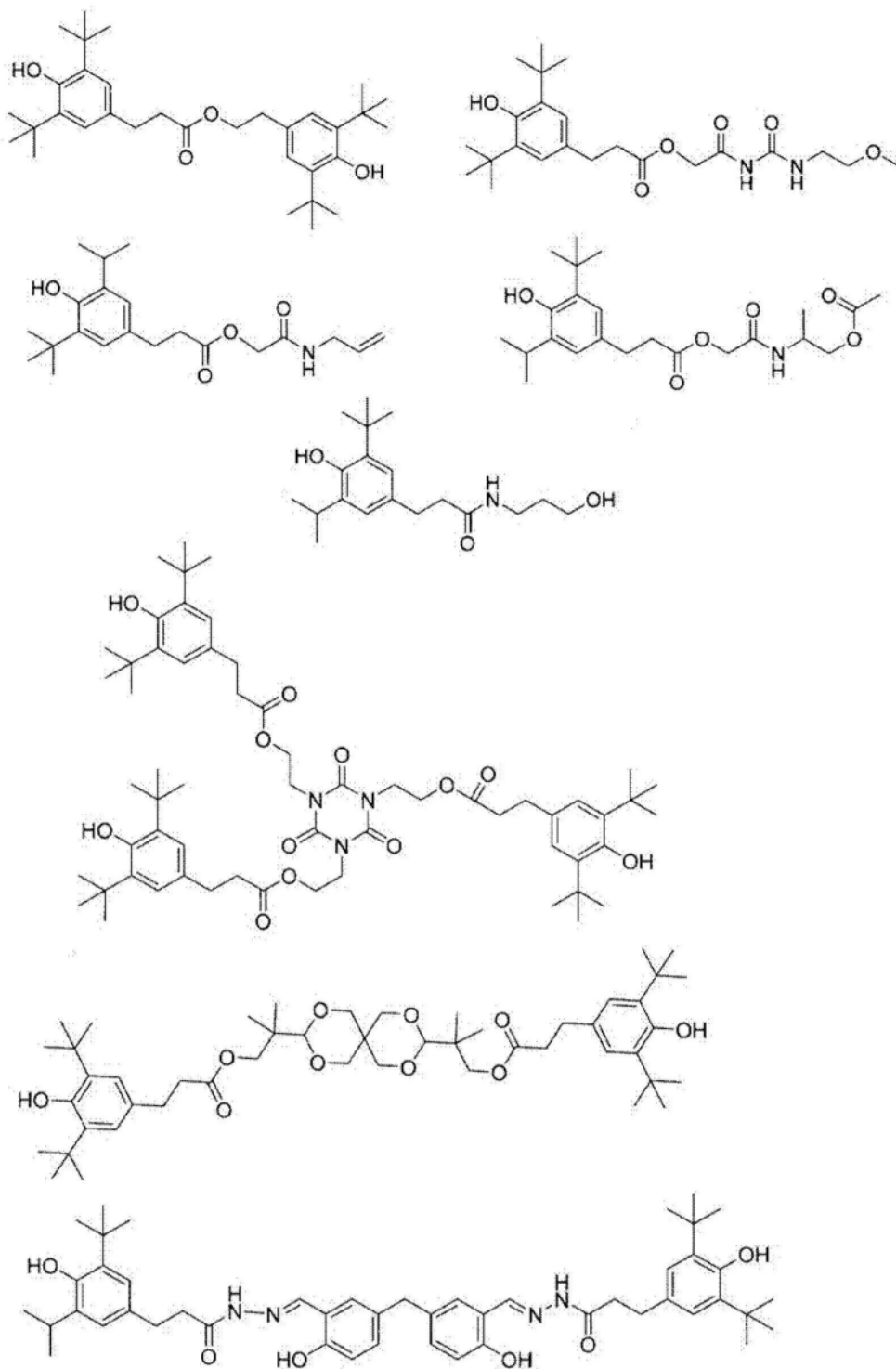
[1045] [化学式70]



[1046]

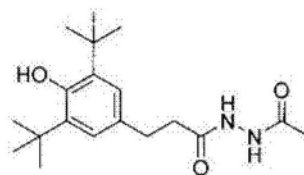
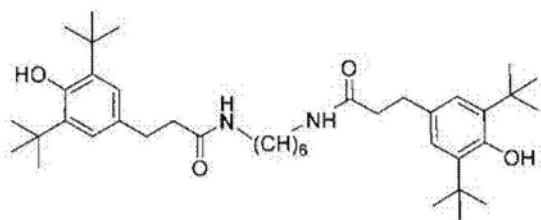
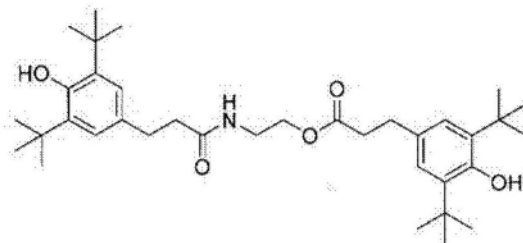
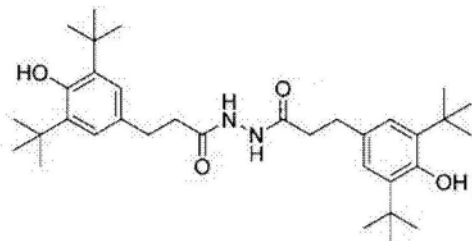
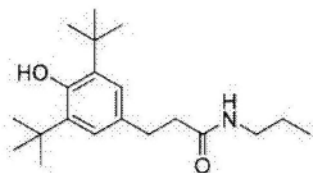


[1047] [化学式71]

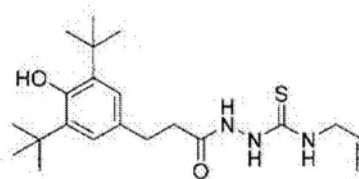
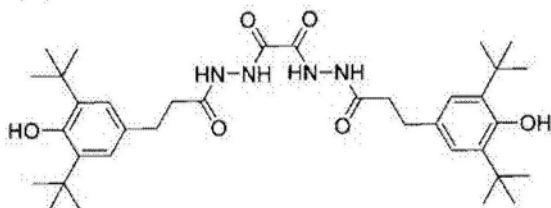
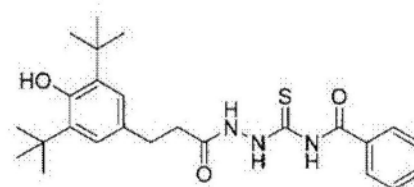
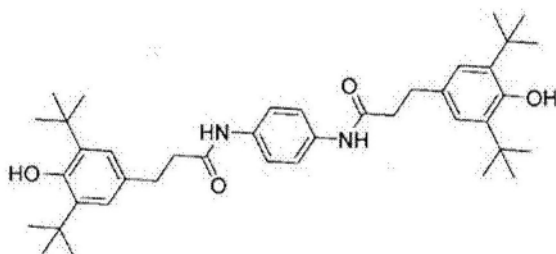
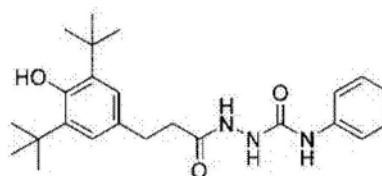
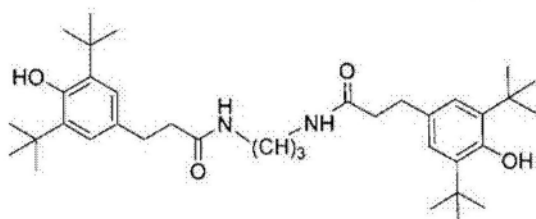


[1048]

[1049] [化学式72]



[1050]



[1051] 抗氧化剂的添加量相对于树脂,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。通过将添加量设为0.1质量份以上,即使在高温高湿环境下,也容易获得拉伸特性、提高对金属材料的密合性的效果,而且,通过设为10质量份以下,例如利用与感光剂的相互作用,树脂组合物的灵敏度提高。抗氧化剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。使用2种以上时,其合计量优选在上述范围内。

[1052] (抗凝聚剂)

[1053] 本实施方式的树脂组合物可根据需要含有抗凝聚剂。作为抗凝聚剂,可举出聚丙

烯酸钠等。

[1054] 本发明中,可以单独使用1种抗凝聚剂,也可以组合使用2种以上。

[1055] 本发明的组合物可以包含也可以不包含抗凝聚剂,但在包含时,抗凝聚剂的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且10质量%以下,更优选为0.02质量%以上且5质量%以下。

[1056] 〈酚类化合物〉

[1057] 本实施方式的树脂组合物可以根据需要含有酚类化合物。作为酚类化合物,可举出Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、Methylene Tris-FR-CR、BisRS-26X(以上为商品名,Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制)、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F(以上为商品名,ASAHI YUKIZAI CORPORATION制)等。

[1058] 本发明中,酚类化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[1059] 本发明的组合物可以包含也可以不包含酚类化合物,但在包含时,酚类化合物的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[1060] 〈其他高分子化合物〉

[1061] 作为其他高分子化合物,可举出硅氧烷树脂、与(甲基)丙烯酸共聚的(甲基)丙烯酸聚合物、酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂、多羟基苯乙烯树脂及这些的共聚物等。其他高分子化合物可以为导入了羟甲基、烷氧基甲基、环氧基等交联基的改质体。

[1062] 本发明中,其他高分子化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[1063] 本发明的组合物可以包含也可以不包含其他高分子化合物,但在包含时,其他高分子化合物的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[1064] 〈树脂组合物的特性〉

[1065] 本发明的树脂组合物的粘度能够通过树脂组合物的固体成分浓度来进行调整。从涂布膜厚的观点考虑,优选为 $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$,更优选为 $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$,进一步优选为 $2,500\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 。只要在上述范围内,则容易获得均匀性高的涂布膜。例如,若为 $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,则容易以作为再配线用绝缘膜所需的膜厚涂布,若为 $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,则可获得涂布面状优异的涂膜。

[1066] 〈关于树脂组合物的含有物质〉

[1067] 本发明的树脂组合物的含水率优选小于2.0质量%,更优选小于1.5质量%,进一步优选小于1.0质量%。小于2.0%时,树脂组合物的保存稳定性提高。

[1068] 作为维持含水量的方法,可举出保管条件中的湿度调整、降低保管时的收容容器的孔隙率等。

[1069] 从绝缘性的观点考虑,本发明的树脂组合物的金属含量优选小于5质量ppm(parts per million(百万分率)),更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为金属,可举出钠、钾、镁、钙、铁、铜、铬、镍等,但作为有机化合物与金属的络合物而包含的金属除外。包含多种金属时,这些金属的合计优选在上述范围内。

[1070] 而月,作为减少意外包含在本发明的树脂组合物中的金属杂质的方法,能够举出

如下方法:选择金属含量少的原料作为构成本发明的树脂组合物的原料,对构成本发明的树脂组合物的原料进行过滤器过滤,用聚四氟乙烯等对装置内进行内衬而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏等。

[1071] 关于本发明的树脂组合物,若考虑作为半导体材料的用途,则从配线腐蚀性的观点考虑,卤原子的含量优选小于500质量ppm,更优选小于300质量ppm,进一步优选小于200质量ppm。其中,以卤离子的状态存在的量优选小于5质量ppm,更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为卤原子,可举出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯离子及溴离子的合计分别优选在上述范围内。

[1072] 作为调整卤原子的含量的方法,可优选举出离子交换处理等。

[1073] 作为本发明的树脂组合物的收容容器,能够使用以往公知的收容容器。而且,作为收容容器,以抑制杂质混入原材料或本发明的树脂组合物中为目的,还优选使用由6种6层树脂构成容器内壁的多层瓶、以6种树脂形成7层结构的瓶。作为此类容器,例如,可举出日本特开2015-123351号公报中记载的容器。

[1074] <树脂组合物的固化物>

[1075] 通过固化本发明的树脂组合物,能够获得该树脂组合物的固化物,

[1076] 本发明的第一方式所涉及的固化物为固化本发明的树脂组合物而成的固化物。

[1077] 树脂组合物的固化优选通过加热进行,加热温度更优选在120℃~400℃的范围内,进一步优选在140℃~380℃的范围内,尤其优选在170℃~350℃的范围内。

[1078] 本发明的第二方式所涉及的固化物包含环化树脂和碳酸酯化合物。

[1079] 上述环化树脂优选为上述树脂组合物中包含的环化树脂或环化树脂的前驱体通过加热而改质的树脂(例如,环化树脂的前驱体环化而成的树脂、树脂中包含的聚合性基团与其他树脂或聚合性化合物等聚合而成的树脂)。

[1080] 上述碳酸酯化合物的优选方式与上述本发明的第一方式所涉及的树脂组合物中所说明的碳酸酯化合物的优选方式相同。

[1081] 根据此类方式,固化物的耐药品性优异。

[1082] 如上所述,认为,由于碳酸酯化合物的极性高,因此不易溶解于有机溶剂中,从而包含此类碳酸酯化合物的固化物的耐药品性优异。

[1083] 本发明中,将第一方式所涉及的固化物和第二方式所涉及的固化物还简单统称为“固化物”。

[1084] 而且,本发明的第一方式所涉及的固化物可以包含碳酸酯化合物。

[1085] 从与金属的粘附性的观点考虑,相对于本发明的固化物的总质量,碳酸酯化合物的含量优选为0.001~0.100质量%,更优选为0.003~0.080质量%,进一步优选为0.005~0.050质量%。

[1086] 本发明的固化物的形态并没有特别限定,能够根据用途选择膜状、棒状、球状、颗粒状等。本发明中,该固化物优选为膜状。而且,通过树脂组合物的图案加工,还能够根据在壁面形成保护膜、形成导通用通孔、调整阻抗、静电电容或内部应力、赋予散热功能等用途选择该固化物的形状。该固化物(由固化物形成的膜)的膜厚优选为0.5μm以上且150μm以下。

[1087] 本发明的树脂组合物固化时的收缩率优选为50%以下,更优选为45%以下,进一

步优选为40%以下。在此,收缩率是指树脂组合物的固化前后的体积变化的百分率,能够根据下述式算出。

[1088] 收缩率[%] = $100 - (\text{固化后的体积} \div \text{固化前的体积}) \times 100$

[1089] <树脂组合物的固化物的特性>

[1090] 本发明的树脂组合物的固化物的酰亚胺化反应率优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。70%以上时,有时会成为机械特性优异的固化物。

[1091] 本发明的树脂组合物的固化物的断裂伸长率优选为30%以上,更优选为40%以上,进一步优选为50%以上。

[1092] 本发明的树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为180℃以上,更优选为210℃以上,进一步优选为230℃以上。

[1093] <树脂组合物的制备>

[1094] 本发明的树脂组合物能够通过混合上述各成分来制备。混合方法并没有特别限定,能够通过以往公知的方法来进行。

[1095] 混合能够采用利用搅拌叶进行的混合、利用球磨机进行的混合、使罐本身旋转来进行的混合等。

[1096] 混合中的温度优选为10~30℃,更优选为15~25℃。

[1097] 而且,以去除本发明的树脂组合物中的灰尘或微粒等异物为目的,优选使用过滤器进行过滤。关于过滤器孔径,例如可举出5μm以下的方式,优选为1μm以下,更优选为0.5μm以下,进一步优选为0.1μm以下。过滤器的材质优选为聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。过滤器的材质为聚乙烯时,更优选为HDPE(高密度聚乙烯)。过滤器可以使用用有机溶剂预先清洗的过滤器。过滤器的过滤工序中,可以将多种过滤器串联或并联连接来使用。使用多种过滤器时,可以组合使用孔径或材质不同的过滤器。作为连接方式,例如,可举出如下方式:将孔径1μm的HDPE过滤器作为第一段,将孔径0.2μm的HDPE过滤器作为第二段,将两者串联连接。而且,可以将各种材料过滤多次。过滤多次时,可以为循环过滤。而且,可以进行加压过滤。进行加压过滤时,例如可举出所施加的压力为0.01MPa以上且1.0MPa以下的方式,优选为0.03MPa以上且0.9MPa以下,更优选为0.05MPa以上且0.7MPa以下,进一步优选为0.05MPa以上且0.5MPa以下。

[1098] 除了使用过滤器进行过滤以外,还可以使用吸附材料进行杂质去除处理。还可以将过滤器过滤和使用吸附材料的杂质去除处理进行组合。作为吸附材料,能够使用公知的吸附材料。例如,可举出硅胶、沸石等无机系吸附材料、活性碳等有机系吸附材料。

[1099] 可以在用过滤器进行过滤之后,进一步实施将填充于瓶中的树脂组合物放置于减压下进行脱气的工序。

[1100] (固化物的制造方法)

[1101] 本发明的固化物的制造方法优选包括在基材上适用树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

[1102] 而且,本发明的固化物的制造方法更优选包括上述膜形成工序、对通过膜形成工序形成的膜进行选择曝光的曝光工序及使用显影液对通过曝光工序被曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。

[1103] 本发明的固化物的制造方法尤其优选包括上述膜形成工序、上述曝光工序、上述

显影工序、以及对通过显影工序获得的图案进行加热的加热工序及对通过显影工序获得的图案进行曝光的显影后曝光工序中的至少一者。

[1104] 而且,本发明的制造方法还优选包括上述膜形成工序及加热上述膜的工序。

[1105] 以下,对各工序的详细内容进行说明。

[1106] <膜形成工序>

[1107] 本发明的树脂组合物能够在将其适用于基材上而形成膜的膜形成工序中使用。

[1108] 本发明的固化物的制造方法优选包括在基材上适用树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

[1109] (基材)

[1110] 基材的种类能够根据用途适当确定,可举出硅、氮化硅、多晶硅、氧化硅、非晶硅等半导体制作用基材、石英、玻璃、光学膜、陶瓷材料、蒸镀膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe等金属基材(例如可以为,由金属形成的基材及例如通过镀覆、蒸镀等形成有金属层的基材中的任一种)、纸、SOG(Spin On Glass:旋转涂布玻璃)、TFT(薄膜晶体管)阵列基材、铸模基材、电浆显示面板(PDP)的电极板等,并没有特别限制。本发明中,尤其优选半导体制作用基材,更优选甲硅烷基材、Cu基材、铸模基材。

[1111] 而且,可以在这些基材的表面设置有由六甲基二硅氮烷(HMDS)等形成的粘附层、氧化层层。

[1112] 而且,基材的形状并没有特别限定,可为圆形形状,也可为矩形形状。

[1113] 作为基材的尺寸,圆形形状时,例如直径为100~450mm,优选为200~450mm。矩形形状时,例如短边的长度为100~1000mm,优选为200~700mm。

[1114] 而且,作为基材,例如可以使用板状,优选使用面板状基材(基板)。

[1115] 而且,在树脂层(例如,由固化物形成的层)的表面、金属层的表面适用树脂组合物来形成膜时,树脂层、金属层成为基材。

[1116] 作为将本发明的树脂组合物适用于基材上的方法,优选涂布。

[1117] 作为适用方法,具体而言,可例示浸涂法、气刀涂布法、帘涂法、线棒涂布法、凹版涂布法、挤压涂布法、喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法及喷墨法等。从膜的厚度均匀性的观点考虑,更优选旋涂法、狭缝涂布法、喷涂法或喷墨法,从膜的厚度均匀性的观点及生产性的观点考虑,优选旋涂法及狭缝涂布法。通过根据方法来调整树脂组合物的固体成分浓度、涂布条件,能够获得所需厚度的膜。而且,能够根据基材的形状适当选择涂布方法,晶圆等圆形基材时,优选旋涂法或喷涂法、喷墨法等,矩形基材时,优选狭缝涂布法或喷涂法、喷墨法等。在旋涂法的情况下,例如能够以500~3,500rpm的转速适用10秒~3分钟左右。

[1118] 而且,还能够适用将通过上述赋予方法预先赋予到临时支承体上而形成的涂膜转印到基材上的方法。

[1119] 关于转印方法,在本发明中还能够优选使用日本特开2006-023696号公报的0023、0036~0051段或日本特开2006-047592号公报的0096~0108段中记载的制作方法。

[1120] 而且,还可以进行去除基材端部上的多余膜的工序。关于此类工序的例子,可举出边珠冲洗(edge bead rinse:EBR)、背面冲洗等。

[1121] 而且,还可以采用如下预湿工序:将树脂组合物涂布于基材之前,对基材涂布各种溶剂以提高基材的润湿性之后,涂布树脂组合物。

[1122] <干燥工序>

[1123] 上述膜可以在膜形成工序(层形成工序)之后,进行对所形成的膜(层)进行干燥的工序(干燥工序)以去除溶剂。

[1124] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过膜形成工序形成的膜进行干燥的干燥工序。

[1125] 而且,上述干燥工序优选在膜形成工序之后且曝光工序之前进行。

[1126] 干燥工序中的膜的干燥温度优选为 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$,更优选为 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $90^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。而且,可以通过减压来进行干燥。作为干燥时间,可例示30秒 $\sim$ 20分钟,优选1分钟 $\sim$ 10分钟,更优选2分钟 $\sim$ 7分钟。

[1127] <曝光工序>

[1128] 可以对上述膜进行对膜进行选择性的曝光的曝光工序。

[1129] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过膜形成工序形成的膜进行选择性曝光的曝光工序。

[1130] 选择性曝光是指对膜的一部分进行曝光。而且,通过进行选择性曝光,在膜上形成曝光区域(曝光部)及未曝光区域(非曝光部)。

[1131] 曝光量只要能够固化本发明的树脂组合物,则并没有特别限定,例如,以波长365nm下的曝光能量换算计,优选 $50\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选 $200\sim 8,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[1132] 曝光波长能够在 $190\sim 1,000\text{nm}$ 的范围内适当确定,优选 $240\sim 550\text{nm}$ 。

[1133] 关于曝光波长,若以与光源的关系来说,则可举出(1)半导体激光(波长830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm等)、(2)金属卤化物灯、(3)高压汞灯、g射线(波长436nm)、h射线(波长405nm)、i射线(波长365nm)、宽波长(g、h、i射线的3种波长)、(4)准分子激光、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、 F_2 准分子激光(波长157nm)、(5)极紫外线;EUV(波长13.6nm)、(6)电子束、(7)YAG激光的二次谐波532nm、三次谐波355nm等。关于本发明的树脂组合物,尤其优选基于高压汞灯的曝光,其中,优选基于i射线的曝光。由此,可得到尤其高的曝光灵敏度。

[1134] 而且,曝光的方式并没有特别限定,只要为由本发明的树脂组合物形成的膜的至少一部分被曝光的方式即可,可举出使用了光罩的曝光、基于激光直接成像法的曝光等。

[1135] <曝光后加热工序>

[1136] 上述膜可以在曝光后进行加热工序(曝光后加热工序)。

[1137] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过曝光工序被曝光的膜进行加热的曝光后加热工序。

[1138] 曝光后加热工序能够在曝光工序后且显影工序前进行。

[1139] 曝光后加热工序中的加热温度优选为 $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$,更优选为 $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

[1140] 曝光后加热工序中的加热时间优选为30秒 $\sim$ 300分钟,更优选为1分钟 $\sim$ 10分钟。

[1141] 关于曝光后加热工序中的升温速度,从加热开始时的温度起至最高加热温度为止优选为 $1\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$,更优选为 $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$,进一步优选为 $3\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。

[1142] 而且,可以在加热过程中适当变更升温速度。

[1143] 作为曝光后加热工序中的加热方法,并没有特别限定,能够使用公知的加热板、烘箱、红外线加热器等。

[1144] 而且,加热时,还优选通过流通氮、氦、氩等惰性气体,在低氧浓度的环境下进行。

[1145] <显影工序>

[1146] 曝光后的上述膜可以进行用显影液进行显影而形成图案的显影工序。

[1147] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括使用显影液对通过曝光工序被曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。通过进行显影,膜的曝光部及非曝光部中的一个被去除而形成图案。

[1148] 在此,将通过显影工序去除膜的非曝光部的显影称为负型显影,将通过显影工序去除膜的曝光部的显影称为正型显影。

[1149] (显影液)

[1150] 作为在显影工序中使用的显影液,可举出碱水溶液或包含有机溶剂的显影液。

[1151] 显影液为碱水溶液时,作为碱水溶液能包含的碱性化合物,可举出无机碱类、伯胺类、仲胺类、叔胺类、季铵盐,优选TMAH(四甲基氢氧化铵)、氢氧化钾、碳酸钠、氢氧化钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四戊基氢氧化铵、四己基氢氧化铵、四辛基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、丁基三甲基氢氧化铵、甲基三戊基氢氧化铵、二丁基二戊基氢氧化铵、二甲基双(2-羟基乙基)氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、吡咯、哌啶,更优选TMAH。例如使用TMAH时,显影液中碱性化合物的含量在显影液总量中优选为0.01~10质量%,更优选为0.1~5质量%,进一步优选为0.3~3质量%。

[1152] 显影液包含有机溶剂时,关于有机溶剂,作为酯类,例如可优选举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如:烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等,以及作为醚类,例如可优选举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及作为酮类,例如可优选举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为环状烃类,例如可优选举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类,以及作为亚砷类,可优选举出二甲基亚砷,以及作为醇类,可优选举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,以及作为酰胺类,可优选举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[1153] 而且,显影液包含有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。本发明中,尤其优选包含选自环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮及环己酮中的至少1种的显影液,更优选包含选自环戊酮、 γ -丁内酯及二甲基亚砷中的至少1种的显影液,最优选包含环戊酮的显影液。

[1154] 显影液包含有机溶剂时,有机溶剂的含量相对于显影液的总质量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,尤其优选为90质量%以上。而且,上述含量还可以为100质量%。

[1155] 显影液可以还包含其他成分。

[1156] 作为其他成分,例如,可举出公知的表面活性剂和公知的消泡剂等。

[1157] (显影液的供给方法)

[1158] 只要能够形成所需图案,则显影液的供给方法并没有特别限制,有如下方法:将形成有膜的基材浸渍于显影液中的方法、用喷嘴对形成于基材上的膜供给显影液的旋覆浸没显影或连续供给显影液的方法。喷嘴的种类并没有特别限制,可举出直流喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[1159] 从显影液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点考虑,优选使用直流喷嘴供给显影液的方法、或用喷雾喷嘴连续供给的方法,从显影液对图像部的渗透性的观点考虑,更优选使用喷雾喷嘴供给的方法。

[1160] 而且,可以采用用直流喷嘴连续供给显影液之后,旋转基材以从基材上去除显影液,旋转干燥后再次用直流喷嘴连续供给之后,旋转基材以从基材上去除显影液的工序,也可以将该工序重复多次。

[1161] 而且,作为显影工序中的显影液的供给方法,能够采用在基材上连续供给显影液的工序、显影液以大致静置状态保持在基材上的工序、利用超声波等使显影液在基材上振动的工序及将这些组合而成的工序等。

[1162] 作为显影时间,优选10秒~10分钟,更优选20秒~5分钟。显影时的显影液的温度并没有特别限定,优选能够在10~45℃下进行,更优选能够在18℃~30℃下进行。

[1163] 显影工序中,可以在使用显影液进行处理之后进一步用冲洗液进行图案清洗(冲洗)。而且,还可以采用在与图案接触的显影液未完全干燥之前供给冲洗液等的方法。

[1164] (冲洗液)

[1165] 显影液为碱水溶液时,作为冲洗液,例如能够使用水。显影液为包含有机溶剂的显影液时,作为冲洗液,例如,能够使用与显影液中包含的溶剂不同的溶剂(例如,水、与显影液中包含的有机溶剂不同的有机溶剂)。

[1166] 冲洗液包含有机溶剂时,作为有机溶剂,作为酯类,例如可优选举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如:烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、

2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯)、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等,以及作为醚类,例如可优选举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及作为酮类,例如可优选举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为环状烃类,例如可优选举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类,以及作为亚砷类,可优选举出二甲基亚砷,以及作为醇类,可优选举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,以及作为酰胺类,可优选举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[1167] 冲洗液包含有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。本发明中,尤其优选环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、环己酮、PGMEA、PGME,更优选环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、PGMEA、PGME,进一步优选环己酮、PGMEA。

[1168] 冲洗液包含有机溶剂时,优选冲洗液中50质量%以上为有机溶剂,更优选70质量%以上为有机溶剂,进一步优选90质量%以上为有机溶剂。而且,冲洗液可以是100质量%为有机溶剂。

[1169] 冲洗液可以还包含其他成分。

[1170] 作为其他成分,例如,可举出公知的表面活性剂和公知的消泡剂等。

[1171] (冲洗液的供给方法)

[1172] 只要能够形成所需图案,则冲洗液的供给方法并没有特别限制,有如下方法:将基材浸渍于冲洗液中的方法、通过旋覆浸没对基材供给冲洗液的方法、用喷淋头将冲洗液供给到基材上的方法、通过直流喷嘴等方法在基材上连续供给冲洗液的方法。

[1173] 从冲洗液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点考虑,有用喷淋喷嘴、直流喷嘴、喷雾喷嘴等供给冲洗液的方法,优选喷雾喷嘴连续供给的方法,从冲洗液对图像部的渗透性的观点考虑,更优选喷雾喷嘴供给的方法。喷嘴的种类并没有特别限制,可举出直流喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[1174] 即,冲洗工序优选为用直流喷嘴对上述曝光后的膜供给或连续供给冲洗液的工序,更优选为用喷雾喷嘴供给冲洗液的工序。

[1175] 而且,作为冲洗工序中的冲洗液的供给方法,能够采用在基材上连续供给冲洗液的工序、冲洗液以大致静置状态保持在基材上的工序、利用超声波等使冲洗液在基材上振动的工序及将这些组合而成的工序等。

[1176] 作为冲洗时间,优选10秒~10分钟,更优选20秒~5分钟。冲洗时的冲洗液的温度并没有特别限定,优选能够在10~45℃下进行,更优选能够在18℃~30℃下进行。

[1177] <加热工序>

[1178] 通过显影工序获得的图案(进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)可以进行对通过上述显影获得的图案进行加热的加热工序。

[1179] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序获得的图案进行加热的

加热工序。

[1180] 而且,本发明的固化物的制造方法可以包括对未进行显影工序而通过其他方法来获得的图案或通过膜形成工序获得的膜进行加热的加热工序。

[1181] 加热工序中,聚酰亚胺前驱体等树脂环化成为聚酰亚胺等树脂。

[1182] 而且,还进行特定树脂或除特定树脂以外的交联剂中的未反应的交联性基团的交联等。

[1183] 作为加热工序中的加热温度(最高加热温度),优选为50~450℃,更优选为150~350℃,进一步优选为150~250℃,更进一步优选为160~250℃,尤其优选为160~230℃。

[1184] 加热工序优选为如下工序:通过借由加热从上述碱产生剂产生的碱等的作用,在上述图案内促进上述聚酰亚胺前驱体的环化反应。

[1185] 关于加热工序中的加热,优选从加热开始时的温度至最高加热温度为止以1~12℃/分钟的升温速度进行。上述升温速度更优选为2~10℃/分钟,进一步优选为3~10℃/分钟。通过将升温速度设为1℃/分钟以上,能够确保生产性的同时防止酸或溶剂的过度挥发,通过将升温速度设为12℃/分钟以下,能够缓和固化物的残留应力。

[1186] 此外,能够进行快速加热的烘箱的情况下,优选从加热开始时的温度至最高加热温度为止以1~8℃/秒的升温速度进行,更优选为2~7℃/秒,进一步优选为3~6℃/秒。

[1187] 加热开始时的温度优选为20~150℃,更优选为20~130℃,进一步优选为25~120℃。加热开始时的温度是指加热至最高加热温度的工序开始时的温度。例如,将本发明的树脂组合物适用于基材上之后使其干燥的情况下为该干燥后的膜(层)的温度,例如,优选从比本发明的树脂组合物中包含的溶剂的沸点低30~200℃的温度开始升温。

[1188] 加热时间(最高加热温度下的加热时间)优选为5~360分钟,更优选为10~300分钟,进一步优选为15~240分钟。

[1189] 尤其,在形成多层层叠体时,从层间粘附性的观点考虑,加热温度优选为30℃以上,更优选为80℃以上,进一步优选为100℃以上,尤其优选为120℃以上。

[1190] 上述温度的上限优选为350℃以下,更优选为250℃以下,进一步优选为240℃以下。

[1191] 加热可以分阶段进行。作为例子,可以进行如下工序:以3℃/分钟从25℃升温至120℃且在120℃下保持60分钟,以2℃/分钟从120℃升温至180℃且在180℃下保持120分钟。而且,还优选如美国专利第9159547号说明书中所记载的那样,一边照射紫外线一边进行处理。通过此类前处理工序能够提高膜的特性。前处理工序优选在10秒~2小时左右的短时间内进行,更优选15秒~30分钟。前处理可以设为2阶段以上的工序,例如可以在100~150℃的范围内进行第1阶段的前处理工序,然后在150~200℃的范围内进行第2阶段的前处理工序。

[1192] 进而,可在加热后进行冷却,作为此时的冷却速度,优选1~5℃/分钟。

[1193] 关于加热工序,从防止特定树脂分解的方面考虑,优选通过流通氮、氦、氩等惰性气体的减压下进行等在低氧浓度的环境下进行。氧浓度优选为50ppm(体积比)以下,更优选为20ppm(体积比)以下。

[1194] 作为加热工序中的加热方法,并没有特别限定,例如可举出加热板、红外炉、电热式烘箱、热风式烘箱、红外线烘箱等。

[1195] <显影后曝光工序>

[1196] 通过显影工序获得的图案(进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)可以代替上述加热工序或者除了上述加热工序以外进行对显影工序后的图案进行曝光的显影后曝光工序。

[1197] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序获得的图案进行曝光的显影后曝光工序。本发明的固化物的制造方法可以包括加热工序及显影后曝光工序,也可以仅包括加热工序及显影后曝光工序中的一者。

[1198] 显影后曝光工序中,例如,通过光碱产生剂的感光而进行聚酰亚胺前驱体等的环化的反应、通过光酸产生剂的感光而进行酸分解性基的脱离的反应等能够得到促进。

[1199] 显影后曝光工序中,在显影工序中获得的图案的至少一部分被曝光即可,优选上述图案的全部被曝光。

[1200] 以感光性化合物具有灵敏度的波长下的曝光能量换算计,显影后曝光工序中的曝光量优选为 $50 \sim 20,000 \text{ mJ/cm}^2$,更优选为 $100 \sim 15,000 \text{ mJ/cm}^2$ 。

[1201] 关于显影后曝光工序,例如能够使用上述曝光工序中的光源进行,优选使用宽频光。

[1202] <金属层形成工序>

[1203] 通过显影工序获得的图案(优选进行加热工序及显影后曝光工序中的至少一者)可以进行在图案上形成金属层的金属层形成工序。

[1204] 即,本发明固化物的制造方法优选包括在由显影工序获得的图案(优选进行加热工序及显影后曝光工序中至少一者)上形成金属层的金属层形成工序。

[1205] 作为金属层,并没有特别限定,能够使用现有的金属种类,可例示铜、铝、镍、钒、钛、铬、钴、金、钨、锡、银及包含这些金属的合金,更优选铜及铝,进一步优选铜。

[1206] 金属层的形成方法并没有特别限定,能够适用现有的方法。例如,能够使用日本特开2007-157879号公报、日本特表2001-521288号公报、日本特开2004-214501号公报、日本特开2004-101850号公报、美国专利第7888181B2、美国专利第9177926B2中记载的方法。例如,可考虑光微影、PVD(物理蒸镀法)、CVD(化学气相沉积法)、剥离(lift off)、电镀、无电镀、蚀刻、印刷及将这些组合而成的方法等。更具体而言,可举出将溅射、光微影及蚀刻组合而成的图案化方法、将光微影与电镀组合而成的图案化方法。作为电镀的优选方式,可举出使用了硫酸铜电镀液、氰化铜电镀液的电解电镀。

[1207] 作为金属层的厚度,以最厚的部分计,优选为 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[1208] <用途>

[1209] 作为能够适用本发明的固化物的制造方法或本发明的固化物的领域,可举出电子装置的绝缘膜、再配线层用层间绝缘膜、应力缓冲膜等。除此以外,可举出密封膜、基板材料(柔性印刷电路板的基底膜或覆盖膜、层间绝缘膜)或通过蚀刻在上述之类的实际安装用途的绝缘膜上形成图案的情况等。关于这些用途,例如,能够参考Science&Technology Co., Ltd. “聚酰亚胺的高功能化和应用技术”2008年4月、柿本雅明/监修、CMC技术图书馆“聚酰亚胺材料的基础和开发”2011年11月发行,日本聚酰亚胺·芳香族系高分子研究会/编“最新聚酰亚胺基础和应用”NTS,2010年8月等。

[1210] 而且,本发明的固化物的制造方法或本发明的固化物还能够用于胶印版面或网版

版面等版面的制造、成形部件在蚀刻中的使用、电子尤其微电子中的保护漆及介电层的制造等。

[1211] (层叠体及层叠体的制造方法)

[1212] 本发明的层叠体是指具有多个由本发明的固化物形成的层的结构体。

[1213] 本发明的层叠体是包含2层以上由固化物形成的层的层叠体,可以为层叠3层以上而成的层叠体。

[1214] 上述层叠体中包含的2层以上的上述由固化物形成的层中,至少1层为由本发明的固化物形成的层,从抑制固化物的收缩或伴随上述收缩而产生的固化物的变形等观点考虑,还优选上述层叠体中包含的由固化物形成的层全部为由本发明的固化物形成的层。

[1215] 即,本发明的层叠体的制造方法优选包括本发明的固化物的制造方法,更优选包括重复多次本发明的层叠体的制造方法的工序。

[1216] 本发明的层叠体包含2层以上由固化物形成的层,优选上述由固化物形成的任意层彼此之间包含金属层的方式。上述金属层优选通过上述金属层形成工序形成。

[1217] 即,本发明的层叠体的制造方法优选在进行多次的固化物的制造方法之间进一步包括在由固化物形成的层上形成金属层的金属层形成工序。金属层形成工序的优选方式如上所述。

[1218] 作为上述层叠体,例如,可优选举出至少包含依序层叠由第一固化物形成的层、金属层、由第二固化物形成的层这3个层而成的层结构的层叠体。

[1219] 上述由第一固化物形成的层及上述由第二固化物形成的层均优选为由本发明的固化物形成的层。用于形成由上述第一固化物形成的层的本发明的树脂组合物和用于形成由上述第二固化物形成的层的本发明的树脂组合物可以为组成相同的组合物,也可以为组成不同的组合物。本发明的层叠体中的金属层可优选地用作再配线层等金属配线。

[1220] <层叠工序>

[1221] 本发明的层叠体的制造方法优选包括层叠工序。

[1222] 层叠工序为包括在图案(树脂层)或金属层的表面再次依序进行(a)膜形成工序(层形成工序)、(b)曝光工序、(c)显影工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的一系列工序。其中,可以为重复(a)的膜形成工序及(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的方式。而且,可以在(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者之后包括(e)金属层形成工序。层叠工序中显然可以适当地进一步包括上述干燥工序等。

[1223] 在层叠工序之后进一步进行层叠工序时,可以在上述曝光工序后、上述加热工序后或上述金属层形成工序后进一步进行表面活化处理工序。作为表面活化处理,可例示电浆处理。关于表面活化处理的详细内容,在后面进行说明。

[1224] 上述层叠工序优选进行2~20次,更优选进行2~9次。

[1225] 例如,优选如树脂层/金属层/树脂层/金属层/树脂层/金属层这样将树脂层设为2层以上且20层以下的结构,进一步优选设为2层以上且9层以下的结构。

[1226] 上述各层的组成、形状、膜厚等可以相同,也可以不同。

[1227] 本发明中,尤其优选在设置金属层之后,进一步形成上述本发明的树脂组合物的固化物(树脂层)以覆盖上述金属层的方式。具体而言,可举出以(a)膜形成工序、(b)曝光工序、(c)显影工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者、(e)金属层形成工序的顺

序重复的方式或以(a)膜形成工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者、(e)金属层形成工序的顺序重复的方式。通过交替进行层叠本发明的树脂组合物层(树脂层)的层叠工序与金属层形成工序,能够交替层叠本发明的树脂组合物层(树脂层)与金属层。

[1228] (表面活化处理工序)

[1229] 本发明的层叠体的制造方法优选包括对上述金属层及树脂组合物层的至少一部分进行表面活化处理的表面活化处理工序。

[1230] 表面活化处理工序通常在金属层形成工序之后进行,但也可以在上述显影工序之后(优选在加热工序及显影后曝光工序中的至少一者之后)、对树脂组合物层进行表面活化处理工序之后进行金属层形成工序。

[1231] 表面活化处理可以仅对金属层的至少一部分进行,也可以仅对曝光后的树脂组合物层的至少一部分进行,也可以分别对金属层及曝光后的树脂组合物层这两者的至少一部分进行。表面活化处理优选对金属层的至少一部分进行,优选对金属层中表面形成树脂组合物层的区域的一部分或全部进行表面活化处理。如此,通过对金属层的表面进行表面活化处理,能够提高与设置于其表面的树脂组合物层(膜)的粘附性。

[1232] 而且,还优选对曝光后的树脂组合物层(树脂层)的一部分或全部进行表面活化处理。如此,通过对树脂组合物层的表面进行表面活化处理,能够提高与设置于经表面活化处理的表面的金属层、树脂层的粘附性。尤其在负型显影的情况等,树脂组合物层被固化的情况下,不易因表面处理而受损,容易提高粘附性。

[1233] 作为表面活化处理,具体而言,可以从各种原料气体(氧、氢、氩、氮、氮/氢混合气体、氩/氧混合气体等)的电浆处理、电晕放电处理、基于 CF_4/O_2 、 NF_3/O_2 、 SF_6 、 NF_3 、 NF_3/O_2 的蚀刻处理、基于紫外线(UV)臭氧法的表面处理、浸渍于盐酸水溶液来去除氧化皮膜之后浸渍于包含具有氨基和硫醇基中的至少1种的化合物的有机表面处理剂中的处理、使用刷子的机械性粗面化处理中选择,优选电浆处理,尤其优选将氧作为原料气体的氧电浆处理。电晕放电处理的情况下,能量优选为 $500 \sim 200,000 \text{ J/m}^2$,更优选为 $1000 \sim 100,000 \text{ J/m}^2$,最优选为 $10,000 \sim 50,000 \text{ J/m}^2$ 。

[1234] (半导体器件及其制造方法)

[1235] 而且,本发明还公开一种包含本发明的固化物或本发明的层叠体的半导体器件。

[1236] 而且,本发明还公开包括本发明的固化物的制造方法或本发明的层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法。

[1237] 作为将本发明的树脂组合物用于形成再配线层用层间绝缘膜的半导体器件的具体例,能够参考日本特开2016-027357号公报的0213~0218段的记载及图1的记载,这些内容编入本说明书中。

[1238] 实施例

[1239] 以下,举出实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等,只要不脱离本发明的主旨,则能够适当进行变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。只要没有特别说明,则“份”、“%”为质量基准。

[1240] <环化树脂的前驱体的制造方法>

[1241] (合成例1:环化树脂的前驱体(树脂1)的合成)

[1242] 将4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)23.48g及双邻苯二甲酸二酐(BPDA)22.27g放

入分离型烧瓶,添加甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA) 39.69g及四氢呋喃136.83g并在室温(25℃)下搅拌,搅拌的同时添加吡啶24.66g,由此获得了反应混合物。反应导致的发热结束后自然冷却至室温,并放置了16小时。

[1243] 接着,在冰冷下,搅拌将二环己碳二亚胺(DCC) 62.46g溶解于四氢呋喃61.57g中而得的溶液的同时经40分钟将其添加至反应混合物中,接着,搅拌将4,4'-二氨基二苯醚(DADPE) 27.42g悬浮在四氢呋喃119.73g中而得的悬浮液的同时经60分钟进行添加。进一步在室温下搅拌2小时之后,添加乙醇7.17g并搅拌1小时,接着,添加了四氢呋喃136.83g。通过过滤来去除反应混合物中生成的沉淀物,由此获得了反应液。

[1244] 将所获得的反应液添加至716.21g的乙醇中,生成了由粗聚合物构成的沉淀物。滤取所生成的粗聚合物,溶解于四氢呋喃403.49g中获得了粗聚合物溶液。将所获得的粗聚合物溶液滴加至8470.26g的水中使聚合物沉淀,滤取所获得的沉淀物之后,进行真空干燥,由此获得了80.3g的粉末状的树脂1。利用凝胶渗透色谱法(标准聚苯乙烯换算)测量树脂1的分子量的结果,重均分子量(Mw)为20,000。推测树脂1的结构为由下述式(P-1)表示的结构。

[1245] (合成例2:环化树脂的前驱体(树脂2)的合成)

[1246] 混合21.2g的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、18.0g的甲基丙烯酸2-羟乙酯、23.9g的吡啶及250mL的二甘二甲醚(diglyme,二乙二醇二甲醚),在60℃的温度下搅拌4小时,合成了4,4'-氧双邻苯二甲酸与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,将反应混合物冷却至-10℃,将温度保持在-10±5℃的同时经60分钟添加了17.0g的亚硫酰氯。用50mL的N-甲基吡咯烷酮稀释之后,将在100mL的N-甲基吡咯烷酮中溶解12.6g的4,4'-二氨基二苯醚而得的溶液在-10±5℃下经60分钟滴加至反应混合物中,并将混合物在室温下搅拌了2小时。之后,添加乙醇10.0g,在室温下搅拌了1小时。

[1247] 接着,添加6000g的水使聚酰亚胺前驱体沉淀,将沉淀物(水-聚酰亚胺前驱体混合物)搅拌了15分钟。滤取搅拌后的沉淀物(聚酰亚胺前驱体的固体),使其溶解于四氢呋喃500g中。在所获得的溶液中添加6000g的水(不良溶剂),使聚酰亚胺前驱体沉淀,将沉淀物(水-聚酰亚胺前驱体混合物)搅拌了15分钟。将搅拌后的沉淀物(聚酰亚胺前驱体的固体)再次进行过滤,并在减压下、45℃下干燥了3天。

[1248] 将干燥后的粉体46.6g溶解于四氢呋喃419.6g中之后,添加2.3g的三乙胺并在室温下搅拌了35分钟。之后,添加乙醇3000g,滤取了沉淀物。将所获得的沉淀物溶解于四氢呋喃281.8g中。对其添加水17.1g及离子交换树脂UP6040(Ambertech Limited制) 46.6g,并搅拌了4小时。之后,通过过滤来滤除离子交换树脂,将所获得的聚合物溶液添加到庚烷4500g与乙酸乙酯500g的混合溶液获得了沉淀物。滤取沉淀物,在减压下45℃将其干燥24小时,由此获得了45.1g的树脂2。

[1249] 推测树脂2的结构为由下述式(P-2)表示的结构。利用凝胶渗透色谱法(标准聚苯乙烯换算)测量树脂2的分子量的结果,重均分子量(Mw)为20,000。而且,通过适当调整4,4'-二氨基二苯醚的当量,还分别合成了Mw为5,000的树脂1、Mw为10,000的树脂2、Mw为30,000的树脂2。

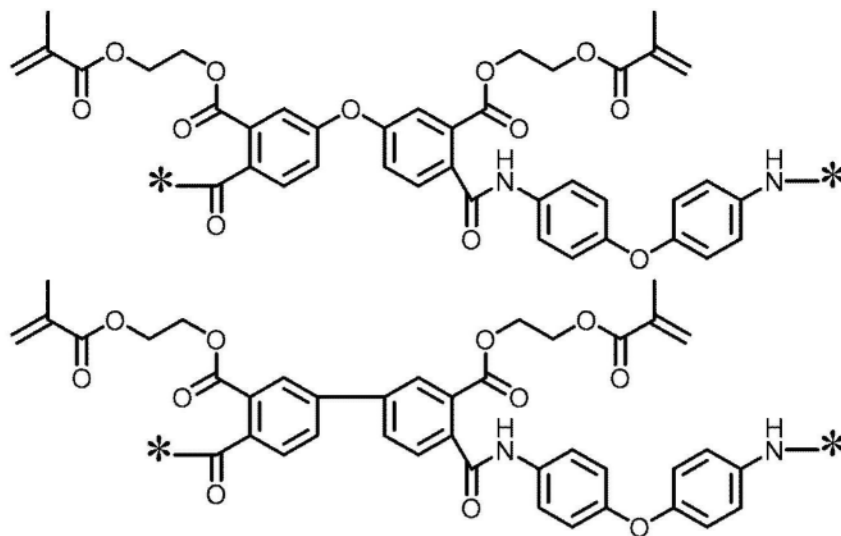
[1250] (合成例3~8:环化树脂的前驱体(树脂3~树脂8)的合成)

[1251] 除了适当变更了所使用的化合物以外,通过与合成例2相同的方法合成了由下述式(P-3)~式(P-8)中的任一个表示的结构的树脂3~树脂8。

[1252] 树脂3的Mw为20,000、树脂4的Mw为20,000、树脂5的Mw为20,000、树脂6的Mw为20,000、树脂7的Mw为20,000、树脂8的Mw为20,000。

[1253] [化学式73]

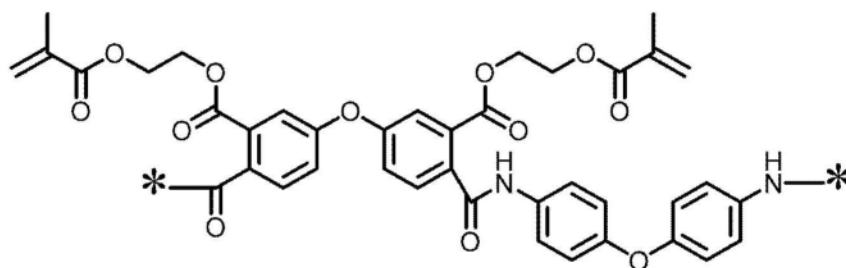
P-1



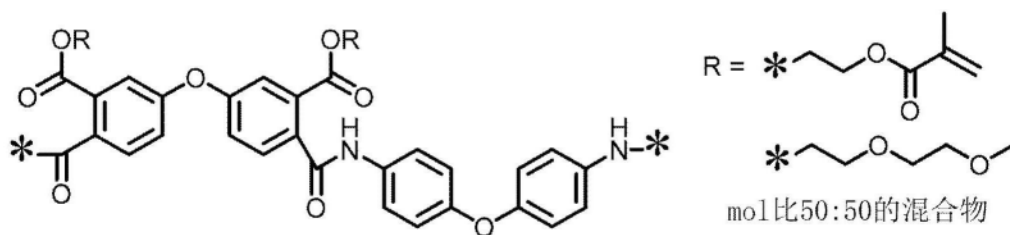
*2种源自酸酐的骨架为mol比50:50的混合物

P-2

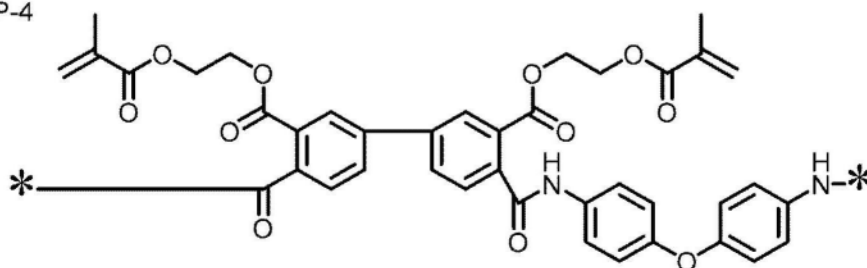
[1254]



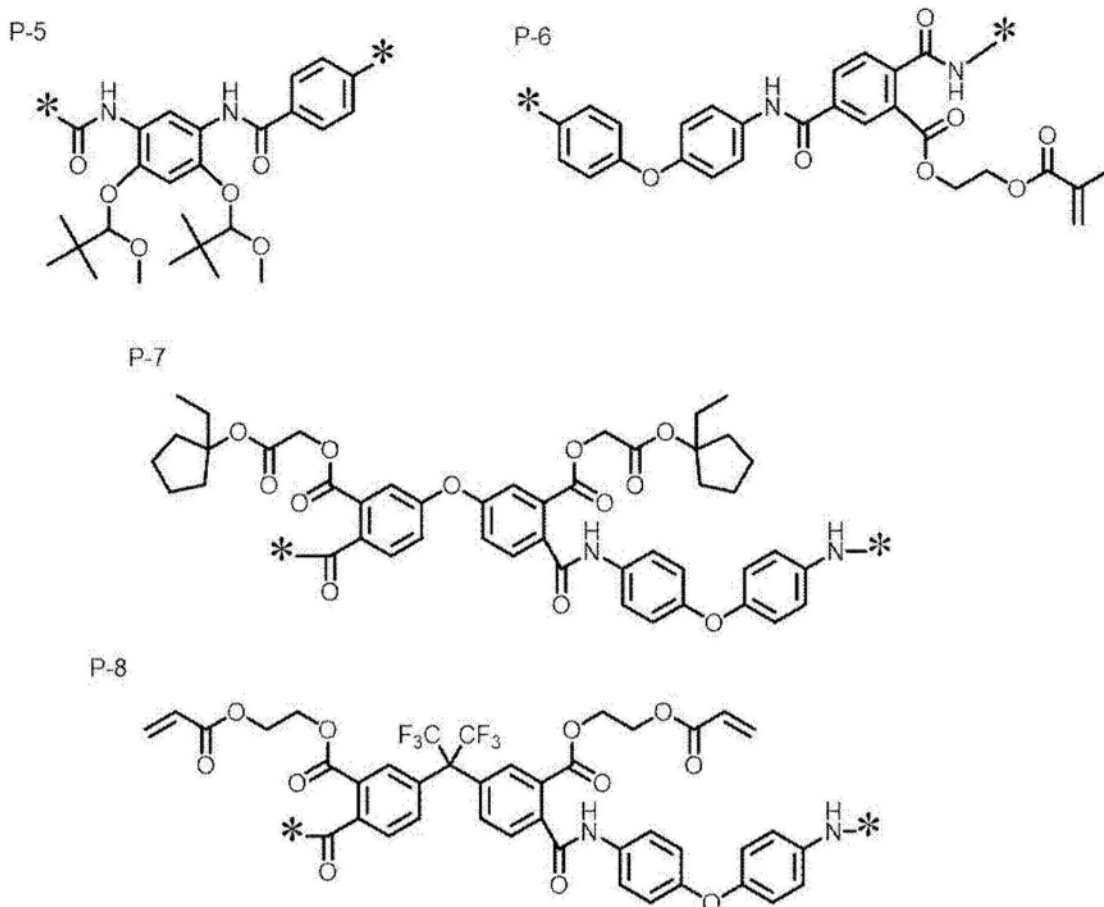
P-3



P-4



[1255] [化学式74]



[1257] <实施例及比较例>

[1258] 在各实施例中,分别混合下述表中记载的成分,由此获得了各树脂组合物。而且,在比较例中,分别混合下述表中记载的成分,由此获得了比较用组合物。

[1259] 具体而言,将表中记载的溶剂以外的各成分的含量(掺和量)设为表中各栏的“质量份”一栏中记载的量(质量份)。

[1260] 将溶剂的含量(掺和量)设为组合物的固体成分浓度成为表中的“固体成分浓度”的值(质量%),将各溶剂的含量相对于溶剂总质量的比率(质量比)设为使其成为表中的“比率”一栏中记载的比率。

[1261] 利用细孔宽度为 $0.8\mu\text{ m}$ 的聚四氟乙烯制过滤器,对所获得的树脂组合物及比较用组合物进行了加压过滤。

[1262] 而且,在表中,“-”的记载表示组合物不含有相应成分。

[1263] [表1]

[1264]

			实施例1	比较例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	
			1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
组成	树脂	种类	树脂1	树脂1	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
	单体	质量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
		种类	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	聚合引发剂 或 光酸产生剂	质量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		种类	I-2	I-2	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
	特定化合物 或 碱产生剂	质量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		种类	A-1	AR-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	
	聚合抑制剂	质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		种类	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	硅烷偶联剂	质量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		种类	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	迁移抑制剂	质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	添加剂	质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		种类	E-1/E-2	E-1/E-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剂	质量份	2.4/0.9	2.4/0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		种类	NMP	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	6BL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	45	45	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		种类	EL	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
	工序	比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
固体成分浓度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
曝光波长(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	
曝光条件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	
显影液		环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	
显影条件		负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	
固化温度(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	
固化时间(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	
评价	耐药品性评价	B	D	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	B	
	断裂伸长率评价	C	D	C	A	C	C	C	A	A	A	A	A	A	C	C	
	图案矩形性评价	B	D	B	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	C	C	
	铜基板粘附性评价	C	D	C	B	C	C	C	B	B	B	B	B	B	B	B	
	固化物中的 碳酸酯化合物 量(质量%)	0.015	0	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.0201	0.015	0.015	0.015	0.0132	0	0	0	

[1265] [表2]

[1266]

			实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27
组成	树脂	种类	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
	单体	种类	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		质量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合引发剂或光酸产生剂	种类	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		质量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	特定化合物或碱产生剂	种类	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硅烷偶联剂	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	迁移抑制剂	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
	固体成分浓度	比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
工序	固体成分浓度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波长(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光条件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	显影液		环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮
	显影条件		负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负
	固化温度(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	固化时间(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
评价	耐药品性评价		B	B	C	A	A	B	B	C	B	B	B	C	B	B
	断裂伸长率评价		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A
	图案矩形性评价		B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	铜基板粘附性评价		A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	B
	固化物中的碳酸酯化合物量(质量%)		0	0	0	0.0244	0.018	0.0076	0.0103	0.0224	0.0059	0.0122	0.012	0.0096	0.0088	0.015

[1267] [表3]

[1268]

			实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	
			28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	
组成	树脂	种类	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		质量份	355	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	单体	种类	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		质量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合引发剂 或 光酸产生剂	种类	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		质量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	特定化合物 或 碱产生剂	种类	A-27	A-28	A-29	A-30	A-31	A-32	A-33	A-34	A-35	A-36	A-37	A-38	A-39	A-40	
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硅烷偶联剂	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	迁移抑制剂	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
固体成分浓度			42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
工序	膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	曝光波长(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	
	曝光条件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	
	显影液		环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	
	显影条件		负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	
	固化温度(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	
	固化时间(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	
评价	耐药品性评价		B	B	C	C	C	C	A	A	C	A	B	C	A	A	
	断裂伸长率评价		A	A	A	C	A	A	A	A	A	C	C	C	B	A	
	图案矩形性评价		A	A	A	B	C	B	B	B	B	C	C	C	B	B	
	铜基板粘附性评价		B	B	A	B	A	A	A	A	A	B	C	B	B	A	
	固化物中的 碳酸酯化合物 量(质量%)		0.015	0.0245	0	0	0	0	0	0	0	0	0.015	0	0.0307	0	

[1269]

[表4]

[1270]

			实施例42	实施例43	实施例44	实施例45	实施例46	实施例47	实施例48	实施例49	实施例50	实施例51	实施例52	实施例53	实施例54
组成	树脂	种类	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂3	树脂4
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	30000	10000	5000	20000	20000	20000	20000
	单体	质量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	25	45	35	35
		种类	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	聚合引发剂或光酸产生剂	质量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		种类	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
	特定化合物或碱产生剂	质量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		种类	A-1	A-1	A-1/A-3	A-1/AX-1	A-1/AX-2	A-1/AX-3	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	聚合抑制剂	质量份	3	1	1/1	1/1	1/1	1/1	2	2	2	2	2	2	2
		种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	硅烷偶联剂	质量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	迁移抑制剂	质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
工序	添加剂	质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剂	质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固体成分浓度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波长(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
评价	曝光条件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	显影液		环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮
	显影条件		负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负
	固化温度(°C)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	固化时间(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
	耐药品性评价		B	C	B	B	B	B	A	B	C	B	B	B	B
	断裂伸长率评价		B	C	C	C	C	C	B	C	C	C	C	C	C
	图案矩形性评价		B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B	B
评价	铜基板粘附性评价		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	固化物中的碳酸酯化合物量(质量%)		0.0232	0.0071	0.030	0.0080	0.0079	0.0078	0.0150	0.0150	0.0149	0.0209	0.0116	0.0149	0.0150

[1271]

[表5]

[1272]

			实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	
			55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
组成	树脂	种类	树脂5	树脂6	树脂7	树脂8	树脂1/树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000/20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		质量份	35	35	35	35	17/17	35	35	35	35	35	35	35	35
	单体	种类	-	M-1	-	M-1	M-1	DPHA	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		质量份	-	6	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合引发剂 或 光酸产生剂	种类	I-3	I-1	I-4	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-5	I-1/I-2	I-1	I-1
		质量份	2	1.1	2	1.1	1.1	1.1	0.5	3	2	2	0.6/0.6	1.1	1.1
	特定化合物 或 碱产生剂	种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.5
	硅烷偶联剂	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	迁移抑制剂	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加剂	种类	E-3	-	E-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		质量份	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	工序	固体成分浓度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
曝光波长(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	405	365	365		
曝光条件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	D	M	M		
显影液		TMAH水溶液	环戊酮	TMAH水溶液	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮		
显影条件		正	负	正	负	负	负	负	负	负	负	负	负		
固化温度(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230		
固化时间(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180		
耐药品性评价		C	B	C	B	B	A	C	A	B	A	B	A		
断裂伸长率评价		C	C	C	C	C	C	B	C	C	B	C	C		
评价	图案矩形性评价		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	
	铜基板粘附性评价		C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	C	
	固化物中的碳酸酯化合物量(质量%)		0.0149	0.0148	0.0149	0.0148	0.0148	0.0150	0.0148	0.0148	0.0149	0.0150	0.0148	0.0150	

[1273]

[表6]

[1274]

			实施例68	实施例69	实施例70	实施例71	实施例72	实施例73	实施例74	实施例75	实施例76	实施例77	实施例78	实施例79	实施例80	实施例81
组成	树脂	种类	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		质量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	单体	种类	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		质量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合引发剂或光酸产生剂	种类	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		质量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	特定化合物或碱产生剂	种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-6
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制剂	种类	B-2	B-1/B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	0.1	0.05/0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硅烷偶联剂	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1/C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		质量份	1	1	0.5	3	1	1	0.5/0.5	1	1	1	1	1	1	1
	迁移抑制剂	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-1	D-1	D-1	-	-
		质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-
	添加剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	NMP	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	30	10	20	40	40
		种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	40	35	10	10
	固体成分浓度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
工序	膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波长(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光条件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	显影液		环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮
	显影条件		负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负	负
	固化温度(℃)		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	固化时间(min)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
	耐药品性评价		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
评价	断裂伸长率评价		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	图案矩形性评价		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	铜基板粘附性评价		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	固化物中的碳酸酯化合物量(质量%)		0.0148	0.0147	0.0150	0.0148	0.0147	0.0147	0.0150	0.0148	0.0150	0.0147	0.0147	0.0150	0.0148	0.0150

[1275]

[表7]

[1276]

			实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	
			82	83	84	85	86	87	88	89	90	91
组成	树脂	种类	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2	树脂2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		质量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	单体	种类	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		质量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合引发剂 或 光酸产生剂	种类	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		质量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	特定化合物 或 碱产生剂	种类	A-16	A-1	A-6	A-16	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制剂	种类	B-1	-	-	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	0.1	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硅烷偶联剂	种类	C-1	-	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		质量份	1	-	-	-	1	1	1	1	1	1
	迁移抑制剂	种类	-	-	-	-	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		质量份	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
固体成分浓度			42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
工序	膜厚(μm)		20	20	20	20	30	10	20	20	20	20
	曝光波长(nm)		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光条件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	显影液		环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮	环戊酮
	显影条件		负	负	负	负	负	负	负	负	负	负
	固化温度(℃)		230	230	230	230	230	230	200	180	160	IR
	固化时间(min)		180	180	180	180	180	180	120	120	120	180
评价	耐药品性评价		B	B	B	B	B	B	B	C	C	B
	断裂伸长率评价		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	图案矩形性评价		B	B	B	B	B	A	B	B	C	B
	铜基板粘附性评价		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	固化物中的 碳酸酯化合物 量(质量%)		0.0245	0.0149	0.0152	0.0247	0.0146	0.0147	0.0175	0.0147	0.0128	0.0149

[1277] 表中记载的各成分的详细内容如下。

[1278] (树脂)

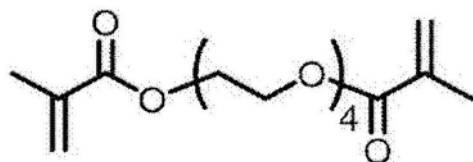
[1279] • 树脂1～树脂8:通过上述合成例获得的树脂1～树脂8

[1280] (单体(聚合性化合物))

[1281] • M-1:下述结构的化合物,括号的角标表示重复数量。

[1282] • DPHA:二新戊四醇六丙烯酸酯

[1283] [化学式75]



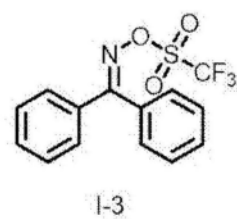
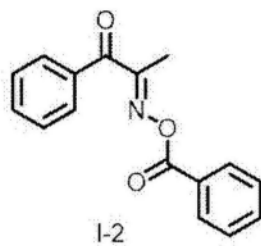
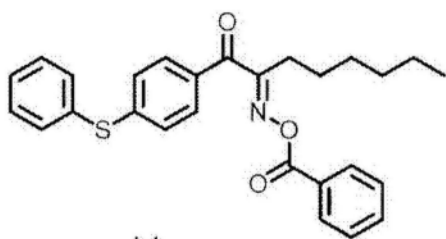
[1284]

M-1

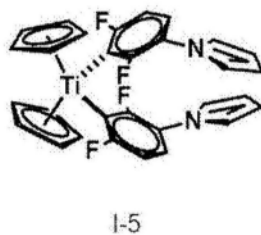
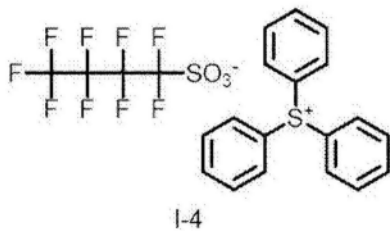
[1285] (聚合引发剂或光酸产生剂)

[1286] • I-1～I-5:下述结构的化合物

[1287] [化学式76]



[1288]



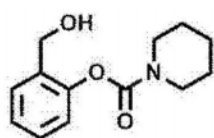
[1289] (特定化合物或碱产生剂)

[1290] • A-1 ~ A-40: 下述结构的化合物。A-1 ~ A-40均为属于上述特定化合物的化合物。

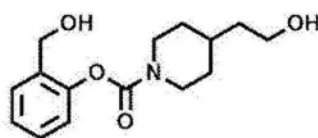
[1291] • AX-1 ~ AX-3: 下述结构的化合物。AX-1 ~ AX-3为不属于上述特定化合物的化合物。

[1292] • AR-1: 下述结构的化合物AR-1为不属于上述特定化合物的化合物。

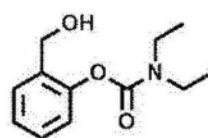
[1293] [化学式77]



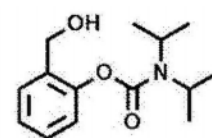
A-1



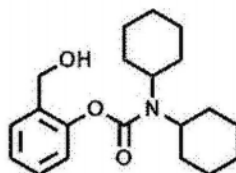
A-2



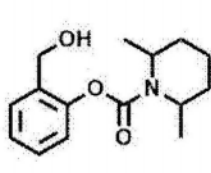
A-3



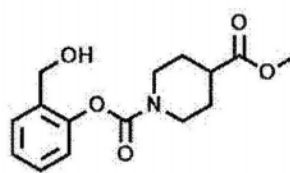
A-4



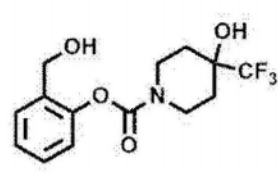
A-5



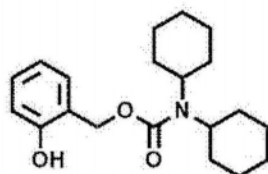
A-6



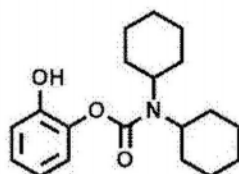
A-7



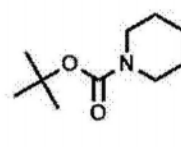
A-8



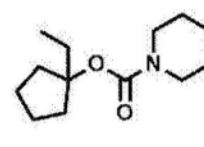
A-9



A-10

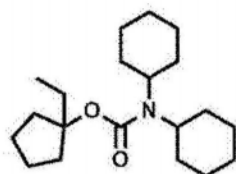


A-11

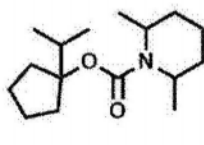


A-12

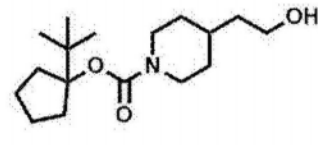
[1294]



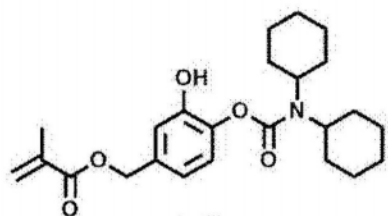
A-13



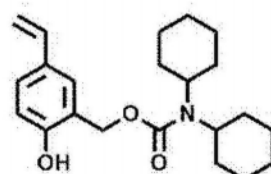
A-14



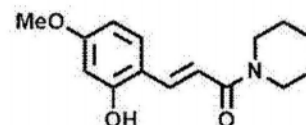
A-15



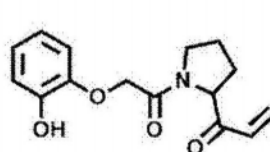
A-16



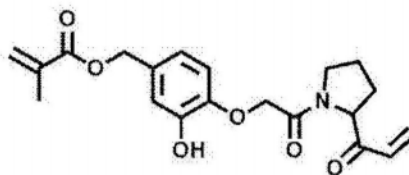
A-17



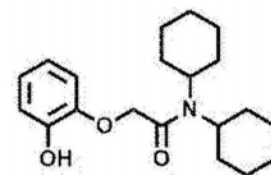
AR-1



AX-1

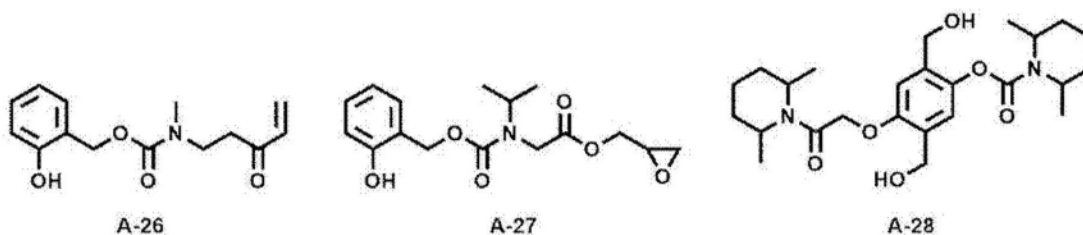
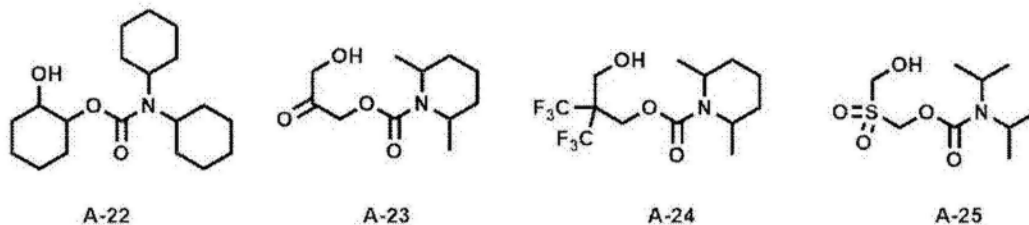
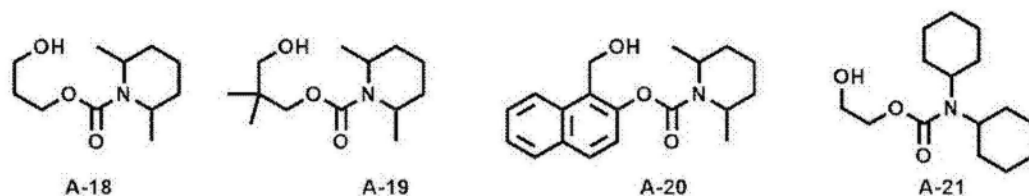


AX-2

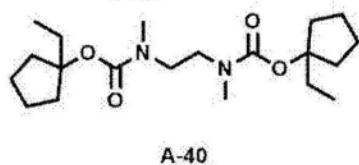
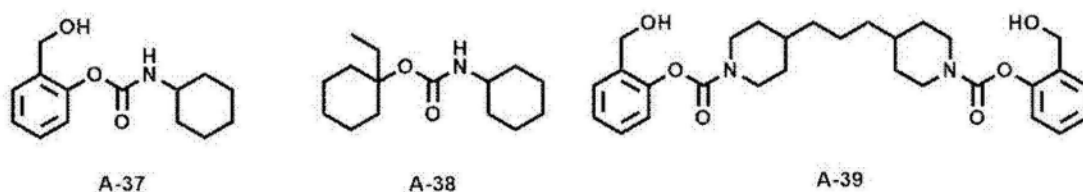
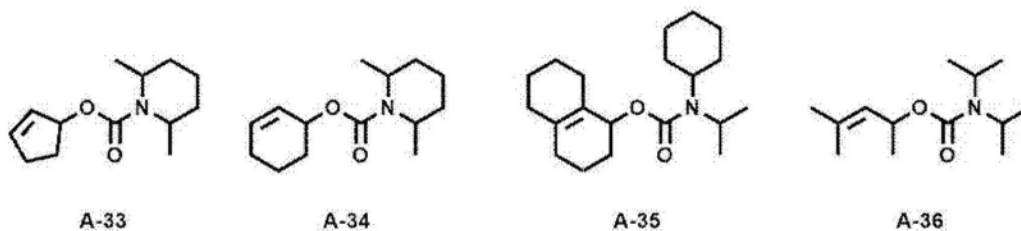
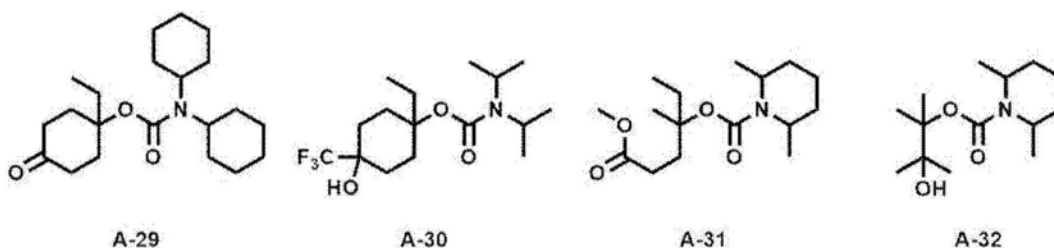


AX-3

[1295] [化学式78]



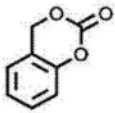
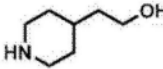
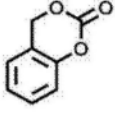
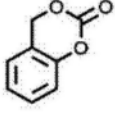
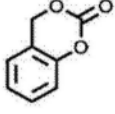
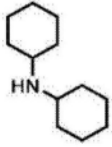
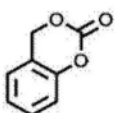
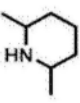
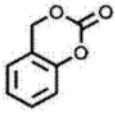
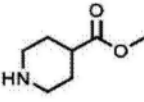
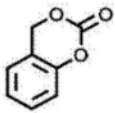
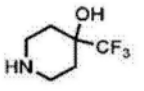
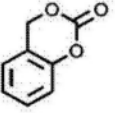
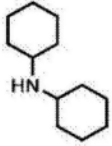
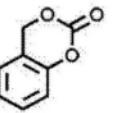
[1296]



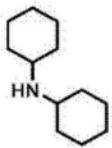
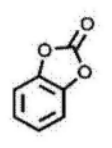
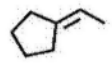
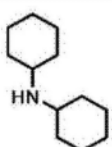
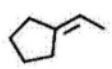
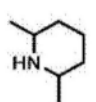
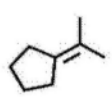
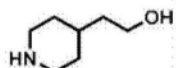
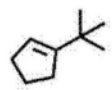
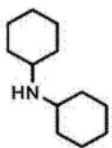
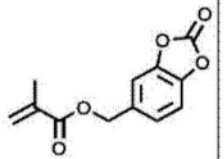
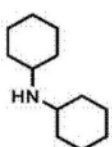
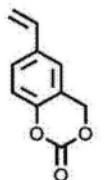
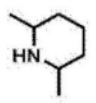
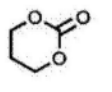
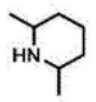
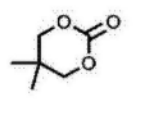
[1297] 将从A-1~A-40产生的胺的结构、胺的沸点、分解物的结构、分解物的分子量、分解物在1大气压下的沸点及分解物的ClogP值分别记载于下述表。

[1298] [表8]

[1299]

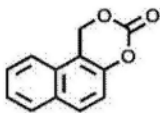
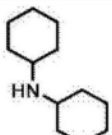
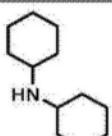
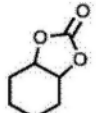
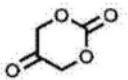
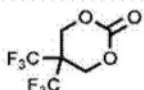
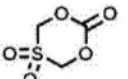
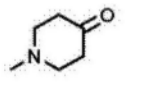
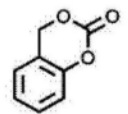
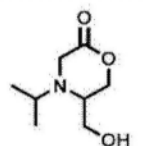
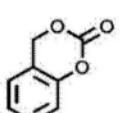
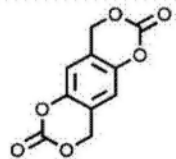
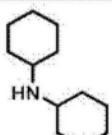
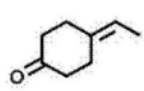
碱产生剂	胺结构	沸点 [K]	沸点 [°C]	分解物结构	分子量	沸点 [K]	沸点 [°C]	ClogP
A-1		386.77	114		150.13	506.61	234	1.047
A-2		520.04	247		150.13	506.61	234	1.047
A-3		341.29	68		150.13	506.61	234	1.047
A-4		386.17	113		150.13	506.61	234	1.047
A-5		563.43	290		150.13	506.61	234	1.047
A-6		423.19	150		150.13	506.61	234	1.047
A-7		486.08	213		150.13	506.61	234	1.047
A-8		491.98	219		150.13	506.61	234	1.047
A-9		563.43	290		150.13	506.61	234	1.047

[1300] [表9]

碱产生剂	胺结构	沸点 [K]	沸点 [°C]	分解物结构	分子量	沸点 [K]	沸点 [°C]	ClogP
A-10		563.43	290		136.11	479.46	206	0.992
A-11		386.77	114		56.11	287.68	15	2.196
A-12		386.77	114		96.17	386.35	113	3.359
A-13		563.43	290		96.17	386.35	113	3.359
A-14		423.19	150		110.2	409.11	136	3.758
A-15		520.04	247		124.23	426.38	153	4.157
A-16		563.43	290		234.21	653.62	381	1.724
A-17		563.43	290		176.17	554.03	281	1.771
A-18		423.19	150		102.09	391.97	119	-0.343
A-19		423.19	150		130.14	433.3	160	0.695

[1301]

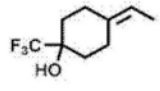
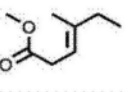
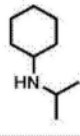
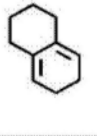
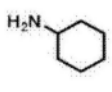
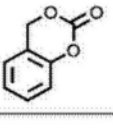
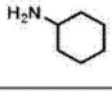
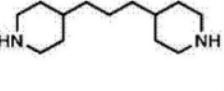
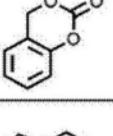
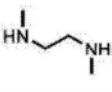
[1302] [表10]

碱产生剂	胺结构	沸点 [K]	沸点 [°C]	分解物结构	分子量	沸点 [K]	沸点 [°C]	ClogP
A-20		423.19	150		200.19	622.09	349	2.221
A-21		563.43	290		88.06	364.82	92	-0.902
A-22		563.43	290		142.15	462.68	190	0.53
A-23		423.19	150		116.07	459.79	187	-1.0224
A-24		423.19	150		238.09	422.46	149	1.243
A-25		386.17	113		152.12	409.66	137	-1.6932
A-26		437.09	164		150.13	506.61	234	1.047
A-27		551.78	279		150.13	506.61	234	1.047
A-28		423.19	150		222.15	654.64	382	0.122
A-29		563.43	290		124.18	481.32	208	1.429

[1303]

[1304] [表11]

[1305]

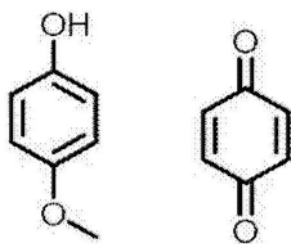
碱产生剂	胺结构	沸点 [K]	沸点 [°C]	分解物结构	分子量	沸点 [K]	沸点 [°C]	ClogP
A-30		386.17	113		194.2	518.71	246	2.524
A-31		423.19	150		142.2	444.9	172	2.413
A-32		423.19	150		100.16	422.39	149	1.117
A-33		423.19	150		66.1	332.27	59	1.887
A-34		423.19	150		80.13	359.42	86	2.446
A-35		474.8	202		134.22	476.58	204	3.878
A-36		386.17	113		82.15	337.6	65	2.83
A-37		428.96	156		150.13	506.61	234	1.047
A-38		428.96	156		110.2	413.5	141	3.918
A-39		633.24	360		150.13	506.61	234	1.047
A-40		391.46	118		96.17	386.35	113	3.359

[1306] (聚合抑制剂)

[1307] • B-1 ~ B-2: 下述结构的化合物

[1308] [化学式79]

[1309]



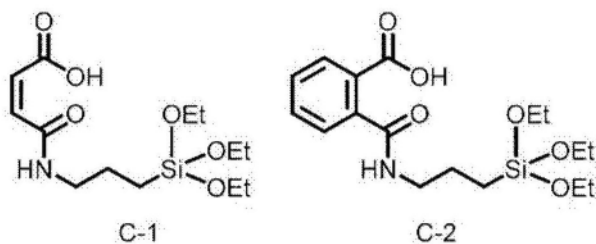
B-1

B-2

[1310] (硅烷偶联剂(金属粘接性改良剂))

[1311] • C-1 ~ C-3: 下述结构的化合物下述式中, Et表示乙基。

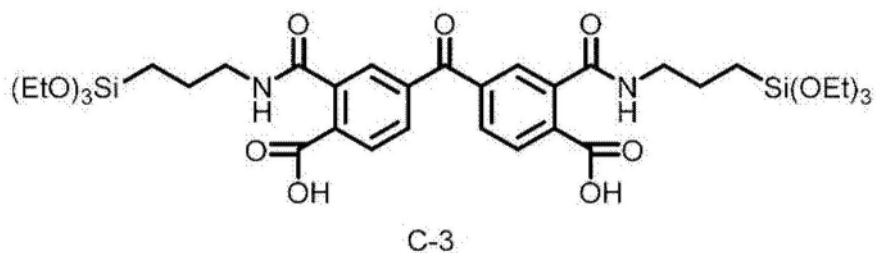
[1312] [化学式80]



C-1

C-2

[1313]



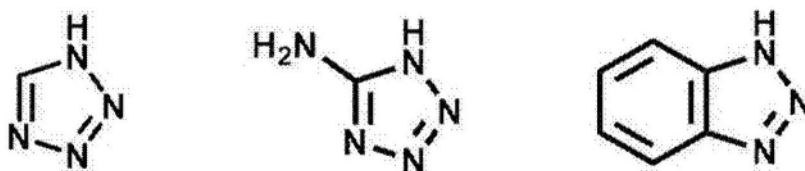
C-3

[1314] (迁移抑制剂)

[1315] • D-1 ~ D-3: 下述结构的化合物

[1316] [化学式81]

[1317]



D-1

D-2

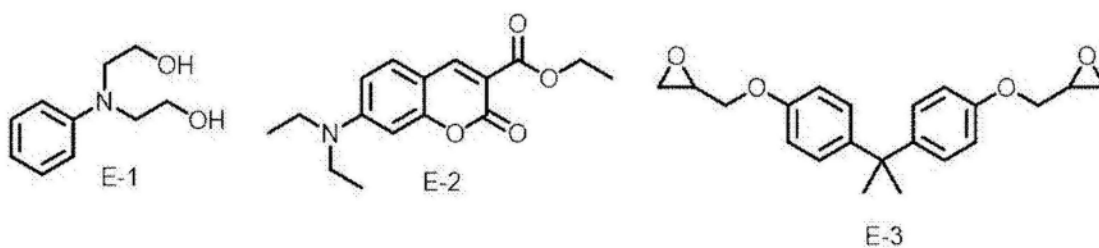
D-3

[1318] (添加剂)

[1319] • E-1 ~ E-3: 下述结构的化合物

[1320] [化学式82]

[1321]



E-1

E-2

E-3

[1322] (溶剂)

[1323] • NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

[1324] • EL: 乳酸乙酯

[1325] • DMSO: 二甲基亚砷

[1326] • GBL: γ -丁内酯

[1327] <评价>

[1328] (图案矩形性评价)

[1329] 在各实施例及比较例中,通过旋涂法,分别将各树脂组合物或比较用组合物以层状适用(涂布)于硅晶圆上,由此形成了树脂组合物膜。

[1330] 在各实施例及比较例中,将适用了所获得的树脂组合物膜的硅晶圆在加热板上以100℃干燥3分钟,在硅晶圆上形成了表中“膜厚(μm)”一栏中记载的厚度且均匀厚度的树脂膜。

[1331] 在曝光条件中记载为“M”的例子中,使用表中“曝光波长(nm)”一栏中记载的曝光波长,以500mJ/cm²的曝光能量对硅晶圆上的树脂膜进行了曝光。隔着掩膜(图案为1:1线与空间,线宽为10 μm 的二元掩膜),进行了曝光。

[1332] 在曝光条件一栏中记载为“D”的例子中,使用直接曝光装置(ADTEC DE-6UH III)进行了曝光。关于曝光,在波长405nm下进行了激光直接成像曝光,以使曝光部成为宽度10 μm 的1:1线与空间图案中的线部。将曝光量设为500mJ/cm²。

[1333] 上述曝光后,在正显影的例子(在“显影条件”一栏中记载为“正”的例子)中,使用表中“显影液”一栏中记载的显影液进行60秒显影,用纯水冲洗20秒,由此获得了曝光后的树脂膜的线与空间图案。表中的“TMAH水溶液”的记载是指2.5质量%四甲基氢氧化铵水溶液。在负显影的例子(在“显影条件”一栏中记载为“负”的例子)中,使用表中“显影液”一栏中记载的显影液进行60秒显影,用丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)冲洗20秒,由此获得了树脂膜的线与空间图案。

[1334] 在“固化温度(℃)”一栏记载有数值的例子中,使用加热板,在氮气环境下,以10℃/分钟的升温速度对上述曝光后的树脂组合物层进行升温,达到表中“固化温度(℃)”一栏中记载的温度之后,在表中“固化时间(min)”内维持了上述温度。

[1335] 在“固化温度(℃)”一栏中记载为“IR”的例子中,使用红外线灯加热装置(ADVANCE RIKO, Inc. 制RTP-6),在氮气环境下,以10℃/分钟的升温速度对各实施例中获得线与空间图案进行升温,达到230℃之后,在表中“固化时间(min)”内维持了上述温度。

[1336] 针对所获得的形成有线与空间图案的硅晶圆,以垂直于线与空间图案的方式切割硅晶圆,使图案截面露出。利用光学显微镜,以200倍的倍率观察上述线与空间图案的图案截面,对图案的截面形状进行了评价。

[1337] 具体而言,在各实施例及比较例中,分别测量硅晶圆的表面(基板表面)与固化膜的侧面所成的锥角,按照下述评价基准进行了评价。将评价结果记载于表中的“图案矩形性评价”一栏中。可以说锥角不超过90°且图案的截面形状不是沙漏形状,并且锥角越接近90°,图案形状越优异。

[1338] -评价基准-

[1339] A: 锥角为85°以上且90°以下。

[1340] B: 锥角为 80° 以上且小于 85° 。

[1341] C: 锥角为 75° 以上且小于 80° 。

[1342] D: 锥角小于 75° 、图案的截面形状为呈大于 90° 的锥角的倒锥形状或图案的截面形状为沙漏形状。

[1343] (断裂伸长率的评价)

[1344] 通过旋涂法,将在各实施例及比较例中制备的树脂组合物或比较用组合物分别适用于硅晶圆上,形成了树脂层。

[1345] 将所得的形成有树脂层的硅晶圆在加热板上以 100°C 干燥5分钟,在硅晶圆上获得了表中“膜厚(μm)”一栏记载的厚度且厚度均匀的树脂组合物层。

[1346] 在表中的显影条件一栏中记载为“负”的例子中,以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量对硅晶圆上的树脂组合物层整面进行了曝光。曝光波长记载于表中的“曝光波长(nm)”。在表中的显影条件一栏中记载为“正”的例子中,未进行曝光。

[1347] 在曝光条件一栏记载为“M”的例子中,将步进机用作光源进行了曝光。

[1348] 曝光条件一栏中记载为“D”的例子中,将直接曝光装置(ADTEC DE-6UH III)用作光源而进行了曝光。

[1349] 在“固化温度($^{\circ}\text{C}$)”一栏记载有数值的例子中,使用加热板,在氮气环境下,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度对上述曝光后的树脂组合物层进行升温,达到表中“固化温度($^{\circ}\text{C}$)”一栏中记载的温度之后,在表中“固化时间(min)”内维持了上述温度。

[1350] 在“固化温度($^{\circ}\text{C}$)”一栏中记载为“IR”的例子中,使用红外线灯加热装置(ADVANCE RIKO, Inc. 制RTP-6),在氮气气氛下,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度对各实施例中获得的树脂膜进行升温,达到 230°C 之后,将上述温度维持了表中“固化时间(min)”中记载的时间。

[1351] 将固化后的树脂组合物层(固化物)浸渍于4.9质量%氢氟酸水溶液中,从硅晶圆剥离了固化物。用冲裁机冲裁所剥离的固化物而制作了试样宽度3mm、试样长度30mm的试验片。利用拉伸试验机(TENSILON),在十字头速度 $300\text{mm}/\text{分钟}$ 、 25°C 、65%RH(相对湿度)的环境下,按照JIS-K6251,测量了所获得的试验片的长度方向的伸长率。测量各实施5次,并将5次测量中的试验片断裂时的伸长率(断裂伸长率)的算术平均值用作指标值。

[1352] 按照下述评价基准进行评价,将评价结果记载于表中“断裂伸长率评价”一栏。可以说指标值越大,固化物的膜强度越优异。

[1353] -评价基准-

[1354] A: 上述指标值为65%以上。

[1355] B: 上述指标值为60%以上且小于65%。

[1356] C: 上述指标值为55%以上且小于60%。

[1357] D: 上述指标值小于55%。

[1358] (耐药品性的评价)

[1359] 通过旋涂法,将在各实施例或比较例中制备的树脂组合物或比较用组合物涂布于硅晶圆上。将上述硅晶圆在加热板上以 100°C 干燥5分钟,在硅晶圆上形成了表中“膜厚(μm)”一栏中记载的均匀厚度的树脂组合物层。

[1360] 在显影条件中记载为“负”且在曝光条件中记载为“M”的例子中,用步进机对硅晶圆上的树脂组合物层进行了曝光。使用表中的“曝光波长(nm)”中记载的波长的光,未使用

光罩而对感光膜的整面进行了曝光。将曝光量设为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[1361] 在显影条件中记载为“负”且在曝光条件中记载为“D”的例子中,使用直接曝光装置(ADTEC DE-6UH III)进行了曝光。使用表中的“曝光波长(nm)”中记载的波长的光,对感光膜的整面进行了曝光。将曝光量设为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[1362] 在显影条件中记载为“正”的例子中,未进行曝光。

[1363] 在“固化温度(°C)”一栏记载有数值的例子中,使用加热板,在氮气环境下,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度对各实施例或比较例中获得的树脂膜(树脂组合物层)进行升温,达到表中“固化温度(°C)”中记载的温度之后,在“固化时间(min)”中记载的时间内维持该温度,由此形成了固化膜。

[1364] 在“固化温度(°C)”一栏中记载为“IR”的例子中,使用红外线灯加热装置(ADVANCE RIKO, Inc. 制 RTP-6),在氮气气氛下,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度对各实施例获得的树脂膜进行升温,达到 230°C 之后,将该温度维持“固化时间(min)”中记载的时间,由此形成了固化膜。

[1365] 将所获得的固化膜在下述条件下浸渍于下述药品中,计算了溶解速度。

[1366] 药品:二甲基亚砜(DMSO)与25质量%的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液的90:10(质量比)的混合物

[1367] 评价条件:将上述固化膜在上述药品中,以 75°C 浸渍15分钟,比较浸渍前后的同化膜的膜厚而算出了溶解速度(nm/分钟)。

[1368] 关于所获得的溶解速度的值,按照下述评价基准进行评价,并将评价结果记载于“耐药品性评价”一栏。可以说溶解速度越慢,耐药品性越优异。

[1369] -评价基准-

[1370] A:溶解速度小于 $250\text{nm}/\text{分钟}$ 。

[1371] B:溶解速度为 $250\text{nm}/\text{分钟}$ 以上且小于 $500\text{nm}/\text{分钟}$ 。

[1372] C:溶解速度为 $500\text{nm}/\text{分钟}$ 以上且小于 $750\text{nm}/\text{分钟}$ 。

[1373] D:溶解速度为 $750\text{nm}/\text{分钟}$ 以上。

[1374] (与铜基板的粘附性评价)

[1375] 通过旋涂法,将在各实施例及比较例中制备的树脂组合物或比较用组合物分别以层状适用于铜基板上而形成了树脂组合物层或比较用组合物层。将形成有所获得的树脂组合物层或比较用组合物层的铜基板在加热板上以 100°C 干燥5分钟,由此在铜基板上制成表中“膜厚(μm)”一栏中记载的膜厚且厚度均匀的树脂组合物层或比较用组合物层。在表中“显影条件”一栏中记载为“负”的例子中使用形成有 $100\mu\text{m}$ 见方的正方形形状的非遮罩部的光掩模,在表中“显影条件”一栏中记载为“正”的例子中使用形成有 $100\mu\text{m}$ 见方的正方形形状的遮罩部的光掩模,使用表中“曝光波长nm”一栏中记载的曝光波长(nm)的光,以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量,对铜基板上的树脂组合物层或比较用组合物层进行了曝光。

[1376] 在曝光条件一栏中记载为“M”的例子中,将步进机用作光源而进行了曝光。

[1377] 在“曝光”一栏中记载为“D”的例子中,作为光源,使用直接曝光装置(ADTEC DE-6UH III),未使用光罩,在 $100\mu\text{m}$ 见方的范围内进行了激光直接成像法曝光。

[1378] 之后,用表中记载的显影液进行60秒显影,获得了 $100\mu\text{m}$ 见方的正方形形状的树脂层。表中“TMAH水溶液”的记载是指四甲基氢氧化铵的2.38质量%水溶液。

[1379] 在“固化温度”一栏记载有数值的例子中,使用加热板,在氮气气氛下,以10℃/分钟的升温速度对上述曝光后的树脂组合物层进行升温,达到表中“固化温度(℃)”一栏中记载的温度之后,将上述温度维持了表中“固化时间(min)”中记载的时间。

[1380] 在“固化温度(℃)”一栏中记载为“IR”的例子中,使用红外线灯加热装置(ADVANCE RIKO, Inc. 制RTP-6),在氮气气氛下,以10℃/分钟的升温速度对各实施例中获得树脂膜进行升温,达到230℃之后,将上述温度维持了表中“固化时间(min)”中记载的时间。

[1381] 在25℃、65%相对湿度(RH)的环境下,利用粘力测试仪(XYZTEC公司制, CondorSigma),对铜基板上的100μm见方的正方形形状的树脂层测量了剪切力,并按照下述评价基准进行了评价。将评价结果记载于表中“铜基板粘附性评价”一栏。可以说剪切力越大,固化膜的金属粘附性(铜粘附性)越优异。

[1382] -评价基准-

[1383] A:剪切力超过了30gf。

[1384] B:剪切力超过25gf且30gf以下。

[1385] C:剪切力超过20gf且25gf以下。

[1386] D:剪切力为20gf以下。

[1387] 而且,1gf为0.00980665N。

[1388] <固化物中的碳酸酯化合物量的测量>

[1389] 在耐药品性的评价中获得的固化膜(固化物)中,测量了相对于固化物的总质量的碳酸酯化合物的含量。

[1390] 将耐药品性评价用固化膜约10mg放入螺杆菌瓶中,对其添加1mL的DMSO,使其在75℃下加热溶解30分钟后进行自然冷却,用0.45μm过滤器进行过滤,对由此而得的化合物通过LC/MS进行了测量。

[1391] 将测量结果记载于表中的“固化物中的碳酸酯化合物量(质量%)”一栏。

[1392] 根据以上结果,可知通过本发明的树脂组合物获得的固化物的耐药品性优异。

[1393] 比较例1中的比较用组合物不包含特定化合物。可知在此类方式中,所获得的固化物的耐药品性差。

[1394] <实施例101>

[1395] 通过旋涂法,将实施例1中使用的树脂组合物以层状适用于表面形成有铜薄层的树脂基材的铜薄层表面,在100℃下干燥5分钟,由此形成了膜厚20μm的感光膜,之后用步进机(Nikon Corporation制, NSR1505 i6)进行了曝光。隔着掩膜(图案为1:1线与空间,线宽为10μm的二元掩膜),在波长365nm下进行了曝光。上述曝光后,用环己酮显影2分钟,用PGMEA冲洗30秒,由此获得了层的图案。

[1396] 接着,在氮气气氛下,以10℃/分钟的升温速度进行升温,达到230℃之后,在230℃维持180分钟,形成了再配线层用层间绝缘膜。该再配线层用层间绝缘膜的绝缘性优异。

[1397] 而且,使用这些再配线层用层间绝缘膜制造了半导体器件,结果确认到正常工作。