



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118302485 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202280077192.9

(22) 申请日 2022.11.24

(30) 优先权数据

2021-199946 2021.12.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/043286 2022.11.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/106101 JA 2023.06.15

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 荻野浩司 坂口崇洋 石井秀则

远藤贵文 星野有辉

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 孙明 王刚

(51) Int. Cl.

C08L 79/04 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08K 5/3467 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/037 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

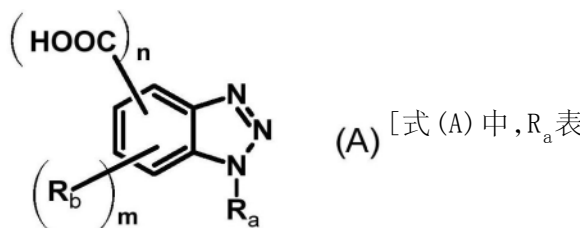
权利要求书2页 说明书39页

(54) 发明名称

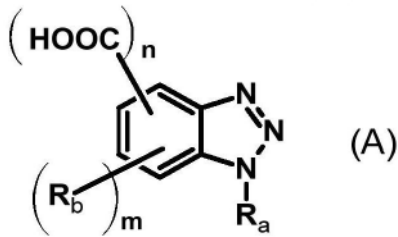
树脂组合物

(57) 摘要

本申请涉及一种树脂组合物,其包含选自聚酰亚胺、聚苯并恶唑和它们的前体中的至少一种树脂、下述式(A)所示的化合物、以及溶剂。



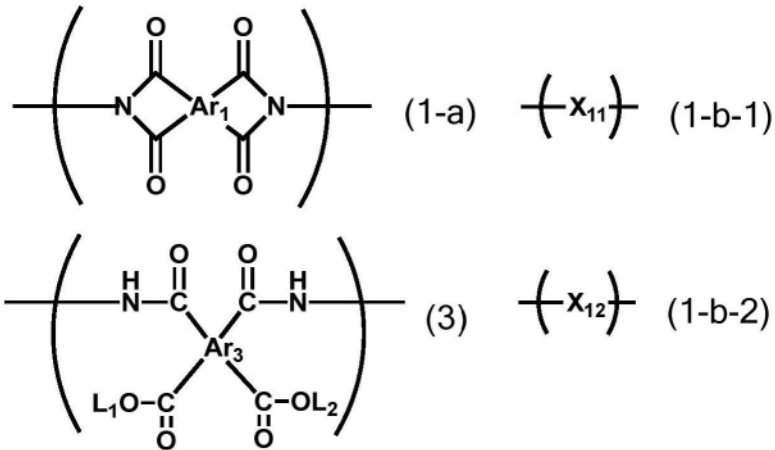
1. 一种树脂组合物,其特征在于,包含选自聚酰亚胺、聚苯并恶唑和它们的前体中的至少一种树脂、下述式(A)所示的化合物、以及溶剂,



式(A)中, R_a 表示氢原子、羟基、羟甲基、或碳原子数1~30的烷基, R_b 表示碳原子数1~30的烷基, m 表示0~3的整数, n 表示1~4的整数, m 与 n 的和最大为4。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂为选自聚酰亚胺及其前体中的至少一种树脂。

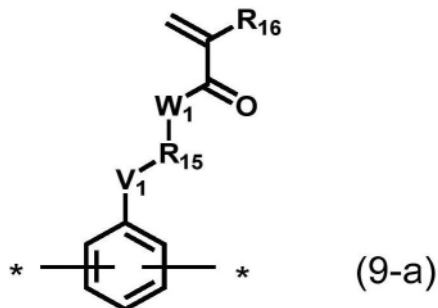
3. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂为具有下述式(1-a)和下述式(1-b-1)所示的结构单元的聚酰亚胺或具有下述式(3)和下述式(1-b-2)所示的结构单元的聚酰亚胺前体,



式(1-a)和式(1-b-1)中, Ar_1 表示4价有机基团, X_{11} 表示具有光聚合性基团的2价有机基团,

式(3)和式(1-b-2)中, Ar_3 表示4价有机基团, L_1 和 L_2 各自独立地表示1价有机基团, X_{12} 表示2价有机基团, L_1 、 L_2 和 X_{12} 中的至少一个具有光聚合性基团。

4. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂具有下述式(9-a)所示的2价有机基团,



式(9-a)中, V_1 表示直接键、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、或脲键, W_1 表示氧原子或

NH基, R_{15} 表示直接键、或者被或不被羟基取代的碳原子数2~6的亚烷基, R_{16} 表示氢原子或甲基,*表示结合键。

5. 根据权利要求4所述的树脂组合物,其中,所述式(9-a)中的 V_1 表示酯键,进而 W_1 表示氧原子。

6. 根据权利要求4所述的树脂组合物,其中,所述式(9-a)中的 R_{15} 表示1,2-亚乙基。

7. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述式(A)中的 R_a 表示氢原子。

8. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述式(A)中的 m 表示0。

9. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述式(A)所示的化合物包含1H-苯并三唑-5-羧酸和1H-苯并三唑-4-羧酸中的至少任一种。

10. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含光自由基聚合引发剂。

11. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含交联性化合物。

12. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物用于形成绝缘膜。

13. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物为感光性树脂组合物。

14. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物为负型感光性树脂组合物。

15. 一种树脂膜,其特征在于,为权利要求1至14中任一项所述的树脂组合物的涂布膜的烧成物。

16. 根据权利要求15所述的树脂膜,其中,所述树脂膜为绝缘膜。

17. 一种感光性抗蚀剂膜,其特征在于,所述感光性抗蚀剂膜具有基材膜、由权利要求13或14所述的树脂组合物形成的感光性树脂层以及覆盖膜。

18. 一种带固化凹凸图案的基板的制造方法,其特征在于,包含以下工序:

(1) 将权利要求13或14所述的树脂组合物涂布在基板上,在该基板上形成感光性树脂层的工序,

(2) 对该感光性树脂层进行曝光的工序,

(3) 对该曝光后的感光性树脂层进行显影,形成凹凸图案的工序,以及

(4) 对该凹凸图案进行加热处理,形成固化凹凸图案的工序。

19. 根据权利要求18所述的带固化凹凸图案的基板的制造方法,其中,在所述(1)工序中,将所述树脂组合物涂布于表面具有金属布线的所述基板。

20. 根据权利要求18所述的带固化凹凸图案的基板的制造方法,其中,所述显影中使用的显影液为有机溶剂。

21. 一种带固化凹凸图案的基板,其特征在于,所述基板是通过权利要求18所述的方法制造的。

22. 一种半导体装置,其特征在于,具备半导体元件和设置于该半导体元件的上部或下部的固化膜,该固化膜为由权利要求1至14中任一项所述的树脂组合物形成的固化膜。

23. 根据权利要求22所述的半导体装置,其中,所述树脂组合物为感光性树脂组合物,所述固化膜为由所述感光性树脂组合物形成的固化凹凸图案。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、由该树脂组合物得到的树脂膜、使用感光性树脂组合物的感光性抗蚀剂膜、带固化凹凸图案的基板的制造方法、及半导体装置。

背景技术

[0002] 现有在电子部件的绝缘材料及半导体装置的钝化膜、表面保护膜、层间绝缘膜等中,使用兼具优异的耐热性、电特性及机械特性的聚酰亚胺树脂、聚苯并恶唑树脂等(参照专利文献1)。

[0003] 由包含聚酰亚胺系树脂的树脂组合物形成绝缘膜等时,如果在金属布线(例如,铜布线、铜合金布线等)上形成绝缘膜等,则有时密合性降低。因此,为了抑制密合性的降低,提出了在感光性聚酰亚胺系树脂组合物中含有三唑或其衍生物(专利文献2)。

[0004] 另外,由包含聚酰亚胺系树脂的树脂组合物形成绝缘膜等时,如果在金属布线(例如,铜或铜合金布线)上形成绝缘膜等,则有时使金属布线氧化。因此,为了抑制金属布线的氧化,提出了在聚酰亚胺树脂组合物中含有酚系抗氧化剂等抗氧化剂(专利文献3)。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2012-194520号公报

专利文献2:日本特开2005-010360号公报

专利文献3:国际公开第2015/020020号小册子

发明内容

发明要解决的技术问题

[0006] 近年来,在半导体装置中需要高速地传输、处理大容量的信息,因此电信号的高频化不断发展。高频的电信号容易衰减,因此需要降低传输损耗。因此,对半导体装置中使用的树脂要求低介电损耗角正切。

[0007] 因此,要求在表面具有金属布线的基板上能够得到兼具优异的密合性、优异的抗氧化性和低介电损耗角正切的膜的树脂组合物。

但是,专利文献1~专利文献3中记载的树脂组合物无法满足这些特性的全部。

[0008] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供在表面具有金属布线的基板上能够得到兼具优异的密合性、优异的抗氧化性和低介电损耗角正切的膜的树脂组合物、由该树脂组合物得到的树脂膜、使用该树脂组合物的感光性抗蚀剂膜、带固化凹凸图案的基板的制造方法、以及半导体装置。

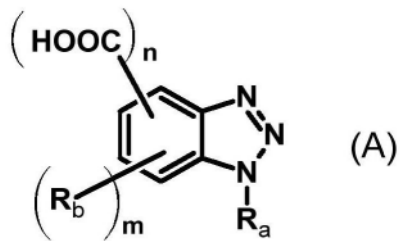
用于解决技术问题的技术方案

[0009] 本发明人等为了实现上述课题而反复进行了深入研究,结果发现,通过在包含聚酰亚胺等的树脂组合物中含有下述式(A)所示的化合物,能够得到在表面具有金属布线的基板上能够得到兼具优异的密合性、优异的抗氧化性和低介电损耗角正切的膜的树脂组合

物,从而完成了本发明。

[0010] [1]一种树脂组合物,其包含选自聚酰亚胺、聚苯并恶唑和它们的前体中的至少一种树脂、下述式(A)所表示的化合物、以及溶剂。

[化1]

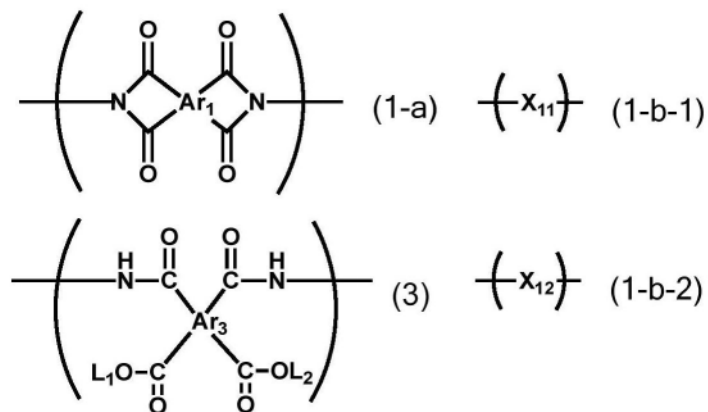


[式(A)中, R_a 表示氢原子、羟基、羟甲基、或碳原子数1~30的烷基。 R_b 表示碳原子数1~30的烷基。 m 表示0~3的整数, n 表示1~4的整数, m 与 n 的和的最大为4。]

[2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,所述树脂为选自聚酰亚胺及其前体中的至少一种树脂。

[3]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,所述树脂为具有下述式(1-a)和下述式(1-b-1)所示的结构单元的聚酰亚胺或具有下述式(3)和下述式(1-b-2)所示的结构单元的聚酰亚胺前体。

[化2]

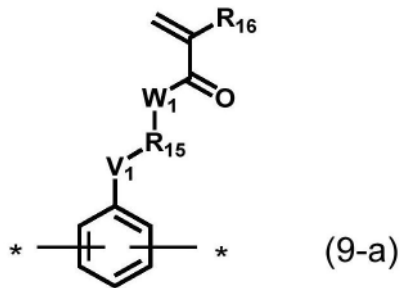


[式(1-a)和式(1-b-1)中, Ar_1 表示4价有机基团, X_{11} 表示具有光聚合性基团的2价有机基团。

[式(3)和式(1-b-2)中, Ar_3 表示4价有机基团, L_1 和 L_2 各自独立地表示1价有机基团, X_{12} 表示2价有机基团, L_1 、 L_2 和 X_{12} 中的至少一个具有光聚合性基团。]

[4]根据[1]至[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂具有下述式(9-a)所示的2价有机基团。

[化3]



[式(9-a)中, V_1 表示直接键、醚键、酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、或脲键, W_1 表示氧原子或NH基, R_{15} 表示直接键、或者可以被羟基取代的碳原子数2~6的亚烷基, R_{16} 表示氢原子或甲基, *表示结合键。]

[5]根据[4]所述的树脂组合物,其中,所述式(9-a)中的 V_1 表示酯键,进而 W_1 表示氧原子。

[6]根据[4]或[5]所述的树脂组合物,其中,所述式(9-a)中的 R_{15} 表示1,2-亚乙基。

[7]根据[1]至[6]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述式(A)中的 R_a 表示氢原子。

[8]根据[1]至[7]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述式(A)中的m表示0。

[9]根据[1]至[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述式(A)所示的化合物包含1H-苯并三唑-5-羧酸和1H-苯并三唑-4-羧酸中的至少任一种。

[10]根据[1]至[9]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含光自由基聚合引发剂。

[11]根据[1]至[10]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含交联性化合物。

[12]根据[1]至[11]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物用于形成绝缘膜。

[13]根据[1]至[12]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物为感光性树脂组合物。

[14]根据[1]至[13]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物为负型感光性树脂组合物。

[15]一种树脂膜,其为[1]至[14]中任一项所述的树脂组合物的涂布膜的烧成物。

[16]根据[15]所述的树脂膜,其中,所述树脂膜为绝缘膜。

[17]一种感光性抗蚀剂膜,其具有基材膜、由[13]或[14]所述的树脂组合物形成的感光性树脂层以及覆盖膜。

[18]一种带固化凹凸图案的基板的制造方法,其包含以下工序:

(1) 将[13]或[14]所述的树脂组合物涂布在基板上,在该基板上形成感光性树脂层的工序,

(2) 对该感光性树脂层进行曝光的工序,

(3) 对该曝光后的感光性树脂层进行显影,形成凹凸图案的工序,以及

(4) 对该凹凸图案进行加热处理,形成固化凹凸图案的工序。

[19]根据[18]所述的带固化凹凸图案的基板的制造方法,其中,在所述(1)工序中,所述树脂组合物涂布于表面具有金属布线的所述基板。

[20]根据[18]或[19]所述的带固化凹凸图案的基板的制造方法,其中,所述显影中使用的显影液为有机溶剂。

[21]一种带固化凹凸图案的基板,其是通过[18]至[20]中任一项所述的方法制造的。

[22]一种半导体装置,其具备半导体元件和设置于该半导体元件的上部或下部的固化膜,该固化膜为由[1]至[14]中任一项所述的树脂组合物形成的固化膜。

[23]根据[22]所述的半导体装置,其中,所述树脂组合物为感光性树脂组合物,所述固化膜为由所述感光性树脂组合物形成的固化凹凸图案。

发明效果

[0011] 根据本发明,能够得到在表面具有金属布线的基板上能够得到兼具优异的密合性、优异的抗氧化性和低介电损耗角正切的膜的树脂组合物、由该树脂组合物得到的树脂膜、使用该树脂组合物的感光性抗蚀剂膜、带固化凹凸图案的基板的制造方法、以及半导体装置。

具体实施方式

[0012] (树脂组合物)

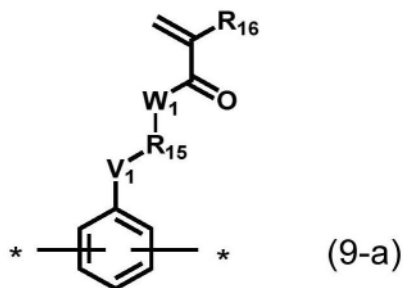
本发明的树脂组合物包含选自聚酰亚胺、聚苯并恶唑和它们的前体中的至少一种树脂、式(A)所示的化合物、以及溶剂。

[0013] <聚酰亚胺等>

树脂组合物包含选自聚酰亚胺、聚苯并恶唑和它们的前体中的至少一种树脂(以下,有时称为“聚酰亚胺等”)。

[0014] 从将树脂组合物用作感光性树脂组合物时赋予感光性的观点出发,聚酰亚胺等优选具有光聚合性基团,更优选具有聚合性不饱和基团,进一步更优选具有(甲基)丙烯酰基,特别优选具有下述式(9-a)所示的2价有机基团。

[化4]



[式(9-a)中, V_1 表示直接键、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-NHCO-)、氨基甲酸酯键(-NHCOO-)、或脲键(-NHCONH-), W_1 表示氧原子或NH基, R_{15} 表示直接键、或可以被羟基取代的碳原子数2~6的亚烷基, R_{16} 表示氢原子或甲基,*表示结合键。]

[0015] <<聚酰亚胺及其前体>>

作为聚酰亚胺及其前体,可举出:聚酰亚胺、聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等。

[0016] 作为聚酰亚胺,例如可举出以下的聚酰亚胺(1)。

作为聚酰胺酸,例如可举出以下的聚酰胺酸(2)。

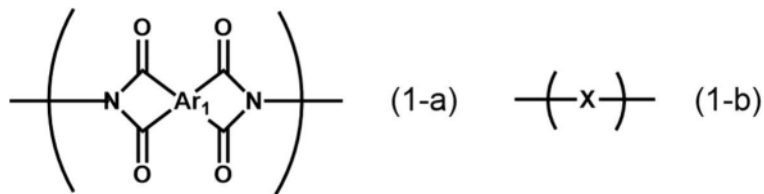
作为聚酰胺酸酯,例如可举出以下的聚酰胺酸酯(3)。

聚酰亚胺(1)为具有下述式(1-a)和下述式(1-b)所示的结构单元的聚酰亚胺。

聚酰胺酸(2)为具有下述式(2)和下述式(1-b)所示的结构单元的聚酰胺酸。

聚酰胺酸酯(3)为具有下述式(3)和下述式(1-b)所示的结构单元的聚酰胺酸酯。

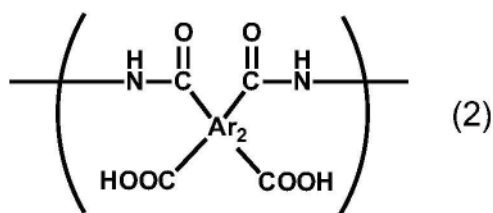
[0017] [化5]



[式(1-a)中,Ar₁表示4价有机基团。

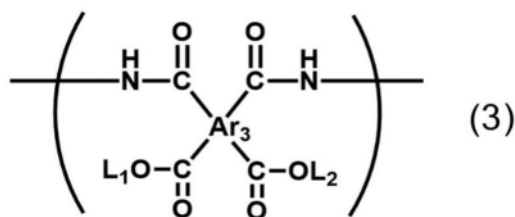
式(1-b)中,X表示2价有机基团。]

[0018] [化6]



[式(2)中,Ar₂表示4价有机基团。]

[0019] [化7]

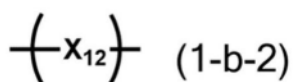
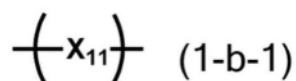


[式(3)中,Ar₃表示4价有机基团,L₁和L₂各自独立地表示1价有机基团。]

[0020] 聚酰亚胺的一个例子为具有式(1-a)和下述式(1-b-1)所示的结构单元的聚酰亚胺。

聚酰亚胺前体的一个例子为具有式(3)和下述式(1-b-2)所示的结构单元的聚酰亚胺前体。其中,在该聚酰亚胺前体中,L₁、L₂和X₁₂中的至少一个具有光聚合性基团。

[化8]



[式(1-b-1)中,X₁₁表示具有光聚合性基团的2价有机基团。

式(1-b-2)中,X₁₂表示2价有机基团。]

[0021] <<<Ar₁、Ar₂和Ar₃>>>

Ar₁、Ar₂和Ar₃表示4价有机基团。

作为4价有机基团,没有特别限制,例如可举出源自脂肪族四羧酸二酐的4价有机

基团、源自脂环式四羧酸二酐的4价有机基团、源自芳香族四羧酸二酐的4价有机基团等。

作为4价有机基团,从能够得到具有更低的介电损耗角正切的膜的观点出发,优选具有3个以上芳香族环的4价有机基团。

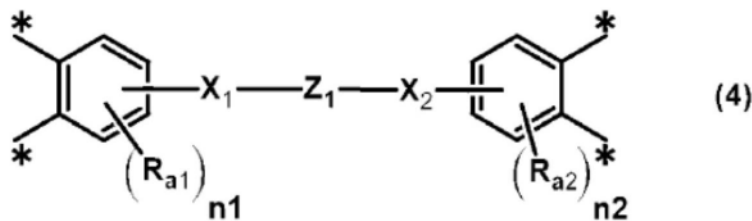
[0022] 作为 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 具有的芳香族环的数量,从能够得到具有更低的介电损耗角正切的膜的观点出发,优选为3个以上,更优选为4个以上。作为芳香族环的数量的上限值,没有特别限定,例如可以为8个以下,也可以为6个以下。

[0023] 关于“3个以上的芳香族环”中的芳香族环的计数方法,将萘环、蒽环这样的2个以上的芳香族环稠合而成的多环芳香族环作为1个芳香族环来计数。因此,萘环作为1个芳香族环来计数。另一方面,联苯环不是稠环,因此作为2个芳香族环来计数。并且,茈环作为2个芳香族环来计数。

作为芳香族环,可举出芳香族烃环、芳香族杂环等。

[0024] 作为 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 ,从适当地得到本发明的效果的观点出发,优选表示下述式(4)所示的4价有机基团。

[化9]



[式(4)中, X_1 和 X_2 各自独立地表示直接键、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-NHCO-)、氨基甲酸酯键(-NHCOO-)、脲键(-NHCONH-)、硫醚键(-S-)或磺酰键(-SO₂-)。

R_{a1} 和 R_{a2} 各自独立地表示可以被取代的碳原子数1~6的烷基。

Z_1 表示下述式(5-a)、下述式(5-b)或下述式(5-c)所示的2价有机基团。

n_1 和 n_2 各自独立地表示0~3的整数。

在 R_{a1} 为多个的情况下,多个 R_{a1} 可以相同也可以不同。在 R_{a2} 为多个的情况下,多个 R_{a2} 可以相同也可以不同。

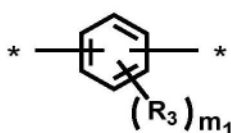
*表示结合键。]

[0025] 作为式(4)中的 R_{a1} 和 R_{a2} 中的可以被取代的碳原子数1~6的烷基,例如可举出碳原子数1~6的烷基。作为碳原子数1~6的烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。本说明书中,烷基、亚烷基只要没有特别提及其结构,则可以为直链状,可以为支链状,也可以为环状,还可以为它们中的2种以上的组合。

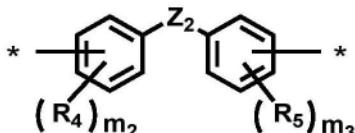
作为可以被取代的碳原子数1~6的烷基中的取代基,例如可举出:卤素原子、羟基、巯基、羧基、氰基、甲酰基、卤代甲酰基、磺基、氨基、硝基、亚硝基、氧代基(oxo group)、硫氧基、碳原子数1~6的烷氧基等。

应予说明,“可以被取代的碳原子数1~6的烷基”的“碳原子数1~6”是指除了取代基以外的“烷基”的碳原子数。另外,作为取代基的数量,没有特别限定。

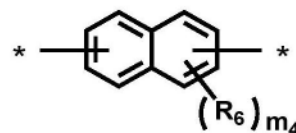
[0026] [化10]



(5-a)



(5-b)



(5-c)

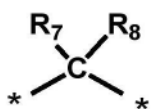
〔式(5-a)中, R_3 表示碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基或碳原子数1~6的烷氧基, m_1 表示0~4的整数。在 m_1 为2以上时, R_3 可以相同,也可以不同。〕

式(5-b)中, Z_2 表示直接键、或者下述式(6-a)或下述式(6-b)所示的2价有机基团, R_4 和 R_5 各自独立地表示碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基或碳原子数1~6的烷氧基, m_2 和 m_3 各自独立地表示0~4的整数。在 m_2 为2以上时, R_4 可以相同,也可以不同。在 m_3 为2以上时, R_5 可以相同,也可以不同。〕

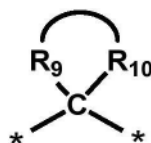
式(5-c)中, R_6 表示碳原子数1~6的烷基、碳原子数2~6的烯基或碳原子数1~6的烷氧基, m_4 表示0~6的整数。在 m_4 为2以上时, R_6 可以相同,也可以不同。〕

*表示结合键。〕

[0027] [化11]



(6-a)



(6-b)

〔式(6-a)中, R_7 和 R_8 各自独立地表示氢原子、或者可以被卤素原子取代的碳原子数1~6的烷基。〕

式(6-b)中, R_9 和 R_{10} 各自独立地表示可以被取代的碳原子数1~6的亚烷基或可以被取代的碳原子数6~12的亚芳基。〕

*表示结合键。〕

[0028] 从适当地得到本发明的效果的观点出发, Z_1 优选表示式(5-b)所示的2价有机基团。〕

[0029] 作为 R_7 和 R_8 中的可以被卤素原子取代的碳原子数1~6的烷基,例如可举出碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的卤代烷基等。〕

作为碳原子数1~6的烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。〕

作为碳原子数1~6的卤代烷基中的卤素原子,例如可举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。〕

碳原子数1~6的卤代烷基中的卤代可以是一部分,也可以是全部。〕

[0030] 作为 R_9 和 R_{10} 中的可以被取代的碳原子数1~6的亚烷基中的取代基,例如可举出:卤素原子、羟基、巯基、羧基、氰基、甲酰基、卤代甲酰基、磺基、氨基、硝基、亚硝基、氧代基、硫氧基、碳原子数1~6的烷氧基等。〕

作为可以被取代的碳原子数1~6的亚烷基,例如可举出碳原子数1~6的亚烷基、碳原子数1~6的卤代亚烷基等。作为碳原子数1~6的亚烷基,例如可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等。〕

应予说明,“可以被取代的碳原子数1~6的亚烷基”的“碳原子数1~6”是指除了取代基以外的“亚烷基”的碳原子数。另外,作为取代基的数量,没有特别限定。〕

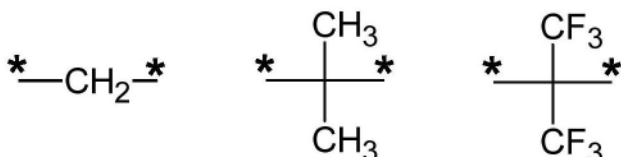
[0031] 作为 R_9 和 R_{10} 中的可以被取代的碳原子数6~10的亚芳基中的取代基,例如可举出卤素原子、可以被卤代的碳原子数1~6的烷基、可以被卤代的碳原子数1~6的烷氧基等。应予说明,卤代可以是一部分,也可以是全部。

作为亚芳基,例如可举出亚苯基、亚萘基等。

应予说明,“可以被取代的碳原子数6~10的亚芳基”的“碳原子数6~10”是指除了取代基以外的“亚芳基”的碳原子数。另外,作为取代基的数量,没有特别限定。

[0032] 作为式(6-a)所示的2价有机基团,例如可举出以下式所示的2价有机基团。

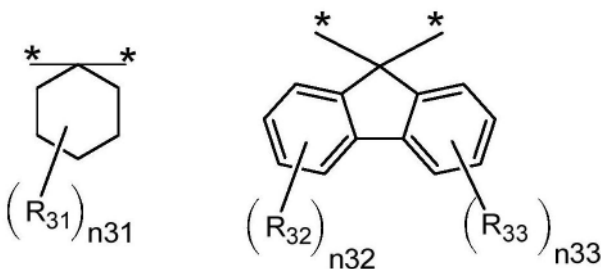
[化12]



式中,*表示结合键。

[0033] 作为式(6-b)所示的2价有机基团,例如可举出以下式所示的2价有机基团。

[化13]



式中, R_{31} ~ R_{33} 各自独立地表示卤素原子、可以被卤素原子取代的碳原子数1~6的烷基、或者可以被卤素原子取代的碳原子数1~6的烷氧基。 n_{31} 表示0~5的整数。 n_{32} 和 n_{33} 各自独立地表示0~4的整数。在 R_{31} 为多个的情况下,多个 R_{31} 可以相同,也可以不同。在 R_{32} 为多个的情况下,多个 R_{32} 可以相同,也可以不同。在 R_{33} 为多个的情况下,多个 R_{33} 可以相同,也可以不同。*表示结合键。

[0034] 作为 R_{31} ~ R_{33} 中的可以被卤素原子取代的碳原子数1~6的烷基的具体例,例如可举出碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的卤代烷基。

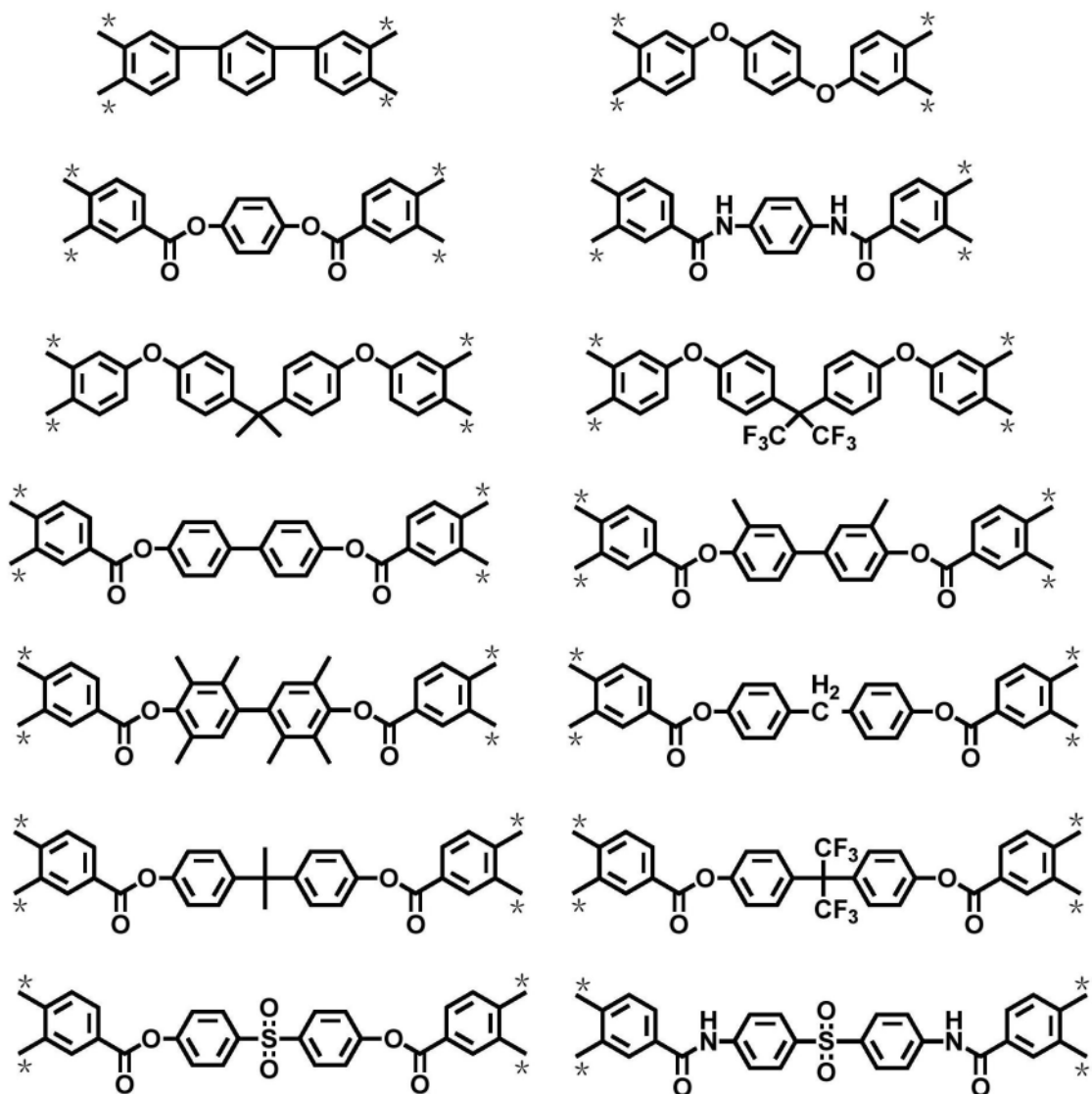
作为碳原子数1~6的烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

作为碳原子数1~6的卤代烷基中的卤素原子,例如可举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。碳原子数1~6的卤代烷基中的卤代可以是一部分,也可以是全部。

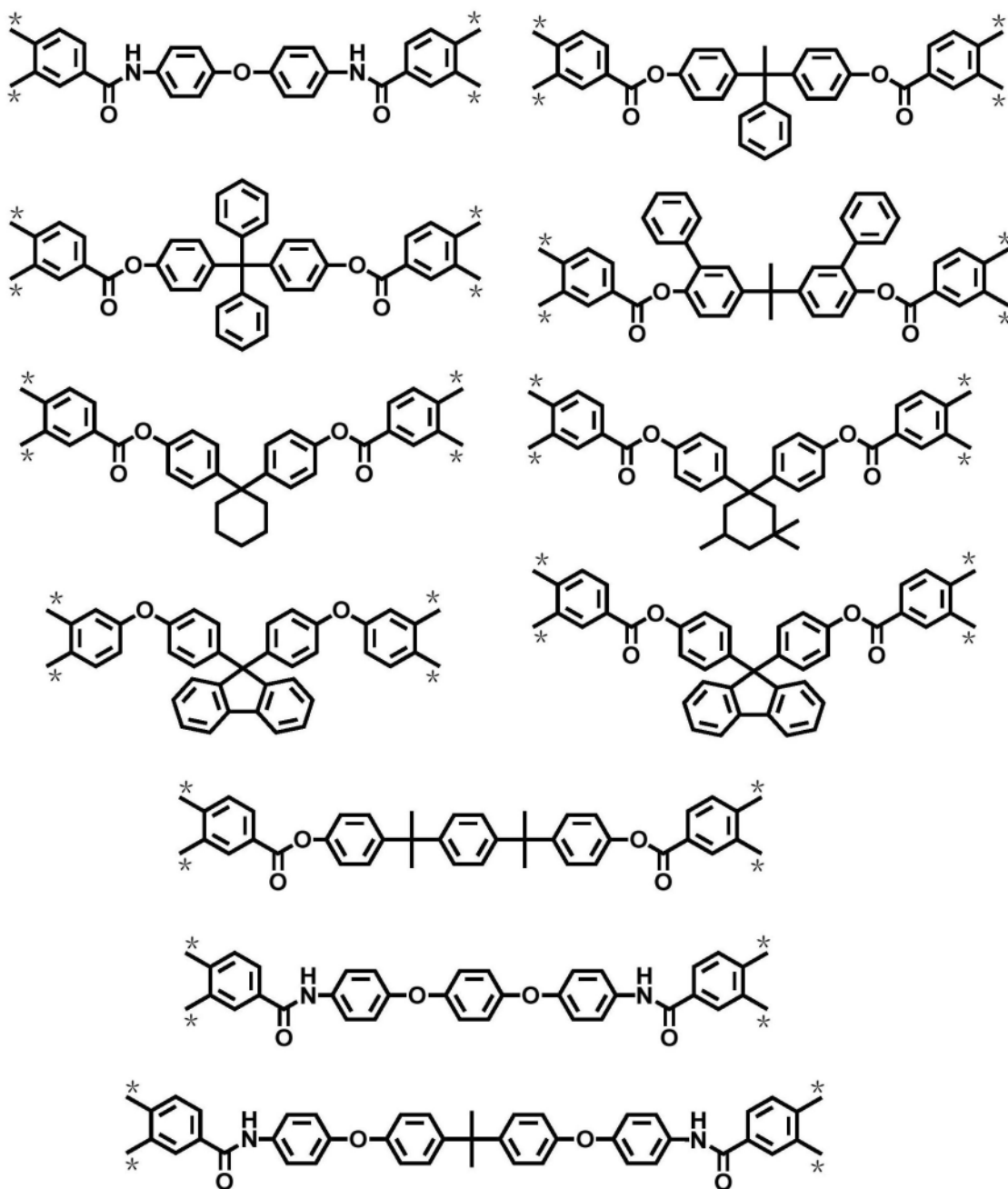
作为 R_{31} ~ R_{33} 中的可以被卤素原子取代的碳原子数1~6的烷氧基的具体例,可举出将可以被卤素原子取代的碳原子数1~6的烷基设为烷氧基的基团。

[0035] 作为 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 ,例如可举出以下式所示的4价有机基团。

[化14]

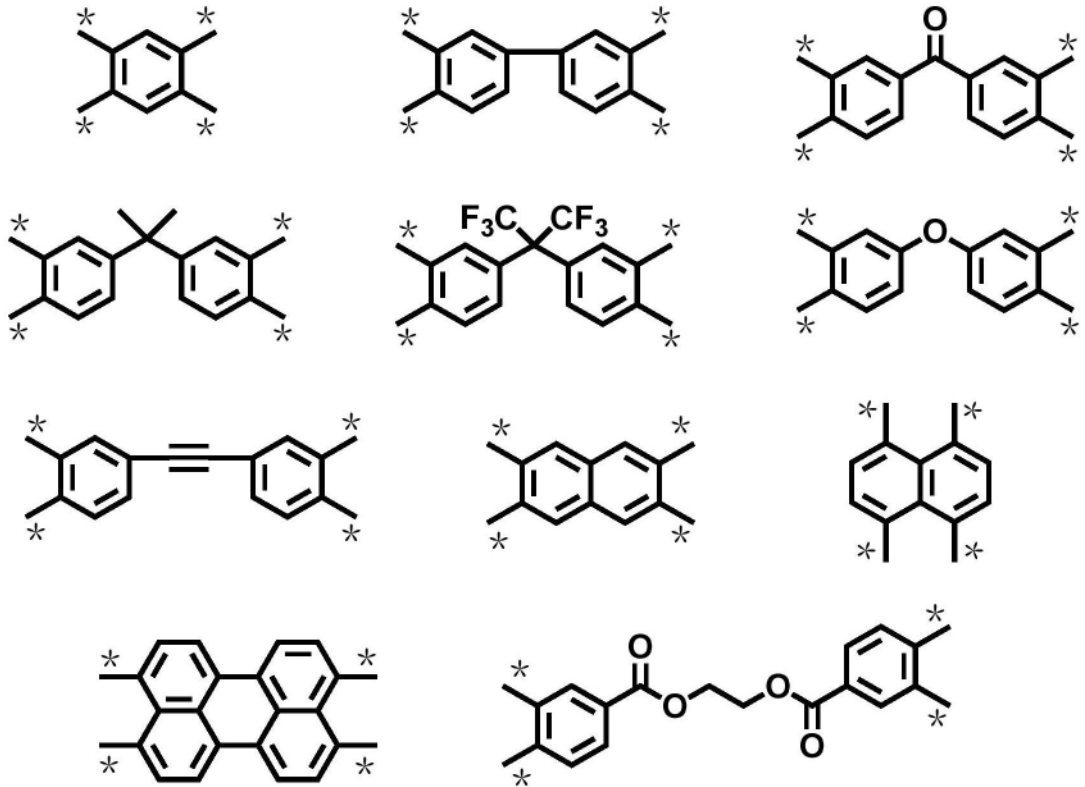


[化15]

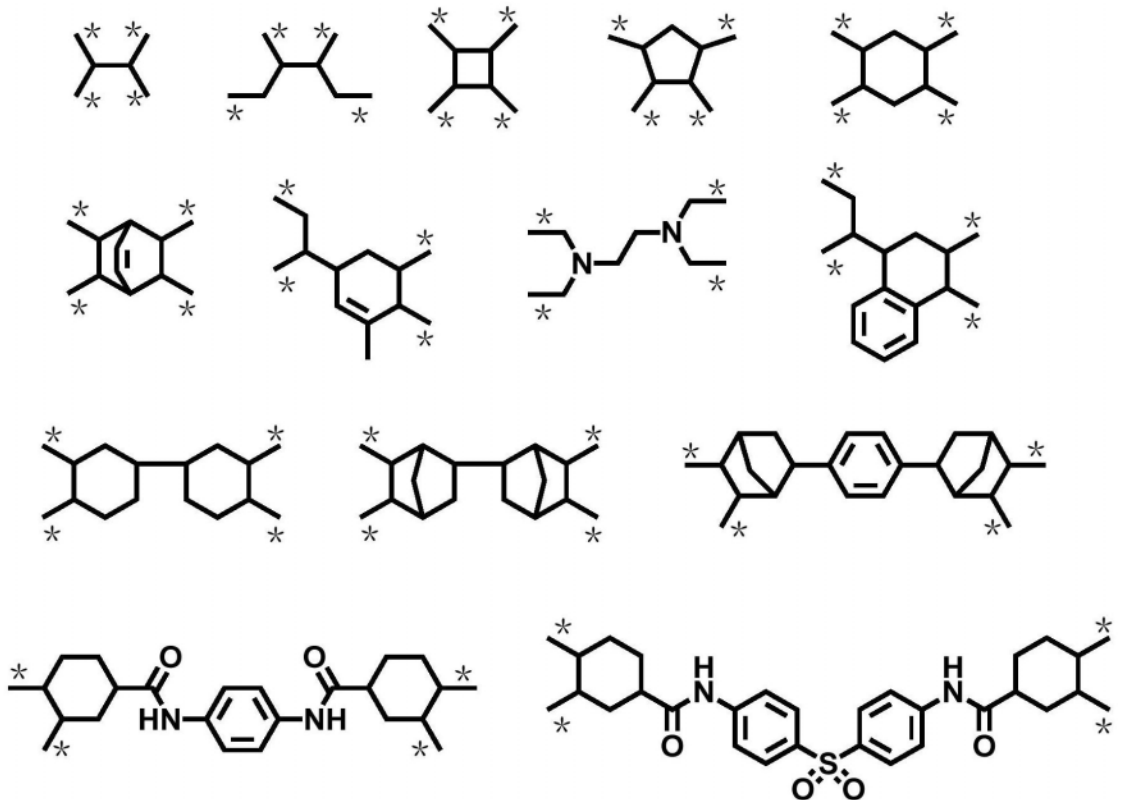


式中,*表示结合键。

[0036] 另外,作为 Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 ,例如可以为以下式所示的4价有机基团。
[化16]



[化17]



式中,*表示结合键。

[0037] <<<X、X₁₁和X₁₂>>>

X表示2价有机基团。X例如表示具有光聚合性基团的2价芳香族基团。

X₁₁表示具有光聚合性基团的2价有机基团。X₁₁例如表示具有光聚合性基团的2价

芳香族基团。

X_{12} 表示2价有机基团。

X_{12} 例如具有光聚合性基团。 X_{12} 例如表示具有光聚合性基团的2价有机基团。 X_{12} 例如表示具有光聚合性基团的2价芳香族基团。

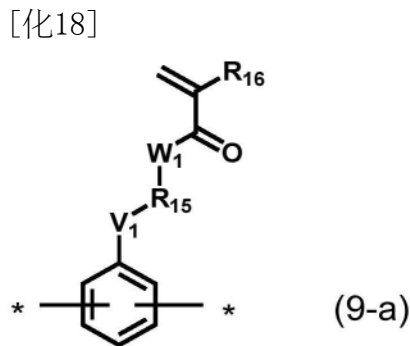
[0038] 作为光聚合性基团,例如可举出自由基聚合性基团、阳离子聚合性基团、阴离子聚合性基团。其中,优选自由基聚合性基团。

作为自由基聚合性基团,例如可举出:丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯基醚基、乙烯基醚基、乙烯基等。

[0039] 作为具有光聚合性基团的2价芳香族基团中的芳香族环,例如可举出苯环、萘环、蒽环等。

[0040] 具有光聚合性基团的2价芳香族基团例如是由具有光聚合性基团的芳香族二胺化合物中除去2个氨基而得到的残基。

[0041] 作为具有光聚合性基团的2价芳香族基团,优选下述式(9-a)所示的2价有机基团。



[式(9-a)中, V_1 表示直接键、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-NHCO-)、氨基甲酸酯键(-NHCOO-)、或脲键(-NHCONH-), W_1 表示氧原子或NH基, R_{15} 表示直接键、或者可以被羟基取代的碳原子数2~6的亚烷基, R_{16} 表示氢原子或甲基,*表示结合键。]

[0042] 式(9-a)中的2个结合键例如为与氮原子键合的结合键。

[0043] 本说明书中,作为可以被羟基取代的碳原子数2~6的亚烷基,例如可举出:1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,2-亚丁基、2,3-亚丁基、1,2-亚戊基、2,4-亚戊基、1,2-亚己基、1,2-亚环丙基、1,2-亚环丁基、1,3-亚环丁基、1,2-亚环戊基、1,2-亚环己基、这些氢原子的至少一部分被羟基替代的亚烷基(例如2-羟基-1,3-亚丙基)等。

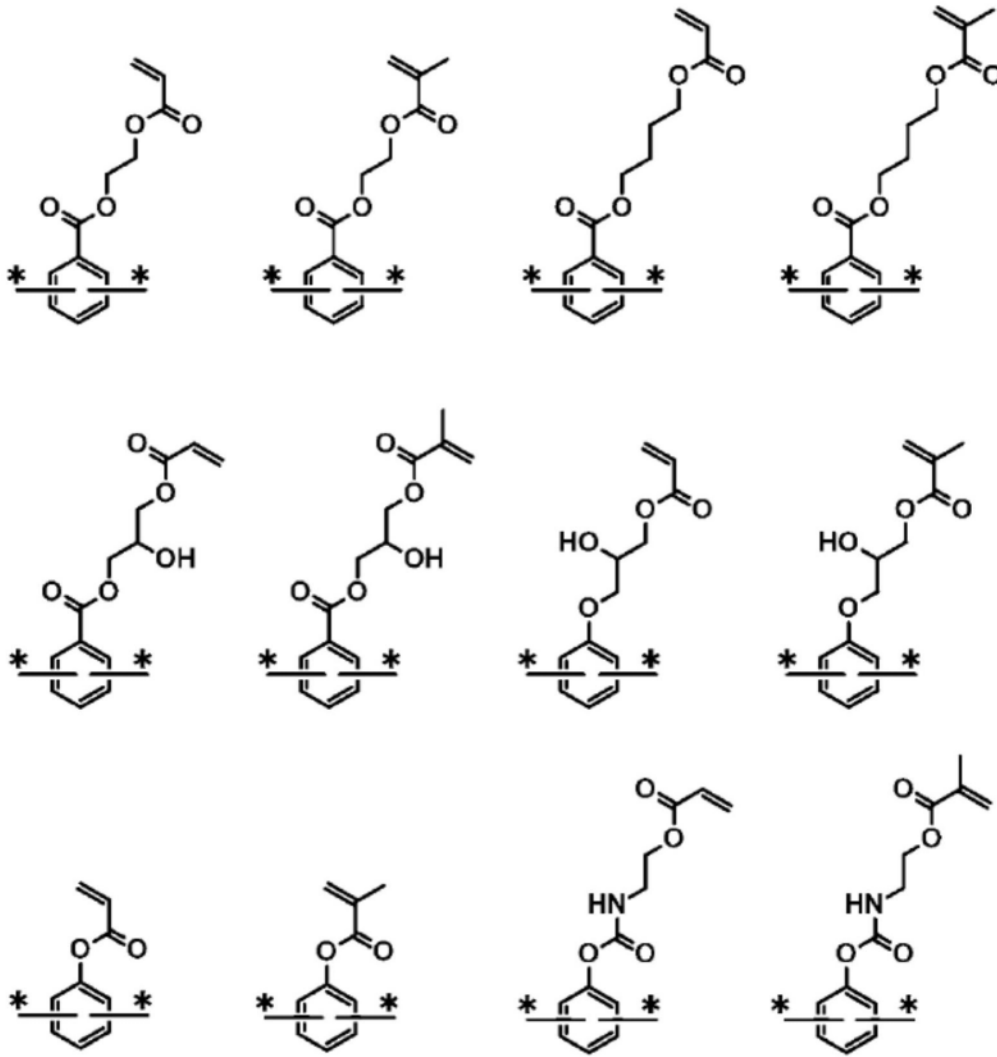
[0044] V_1 优选表示酯键(-COO-)。

W_1 优选表示氧原子。

R_{15} 优选表示1,2-亚乙基。

[0045] 作为式(9-a)所示的2价有机基团,可举出以下式所示的2价有机基团。

[化19]



式中,*表示结合键。2个结合键例如相对于具有光聚合性基团的取代基位于间位。

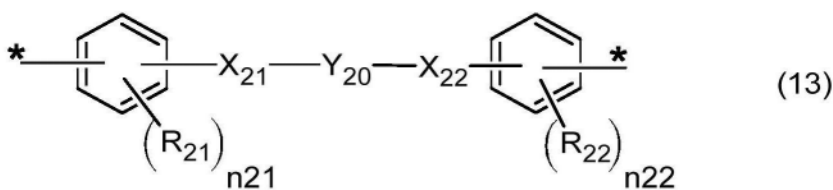
[0046] 从得到更低的介电损耗角正切的膜的观点出发,X和X₁₂优选表示具有3个以上芳香族环的2价有机基团。此处的具有3个以上芳香族环的2价有机基团是指与上述具有光聚合性基团的2价芳香族基团不同的有机基团。

[0047] 具有3个以上芳香族环的2价有机基团例如是由具有3个以上芳香族环的芳香族二胺化合物中除去2个氨基而得到的残基。

[0048] 作为具有3个以上芳香族环的2价有机基团中的芳香族环的数量,只要为3个以上,则没有特别限定,例如可以为4个以上。作为芳香族环的数量的上限值,没有特别限定,例如可以为8个以下,也可以为6个以下。

[0049] 作为具有3个以上芳香族环的2价有机基团,没有特别限定,优选为下述式(13)所示的2价有机基团。

[化20]



[式(13)中, X_{21} 和 X_{22} 各自独立地表示直接键、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-NHCO-)、氨基甲酸酯键(-NHCOO-)、脲键(-NHCONH-)、硫醚键(-S-)或磺酰键(-SO₂-)。

R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示可以被取代的碳原子数1~6的烷基。

Y_{20} 表示上述式(5-a)、上述式(5-b)或上述式(5-c)所示的2价有机基团。

n_{21} 和 n_{22} 各自独立地表示0~4的整数。

在 R_{21} 为多个的情况下,多个 R_{21} 可以相同也可以不同。在 R_{22} 为多个的情况下,多个 R_{22} 可以相同也可以不同。

*表示结合键。]

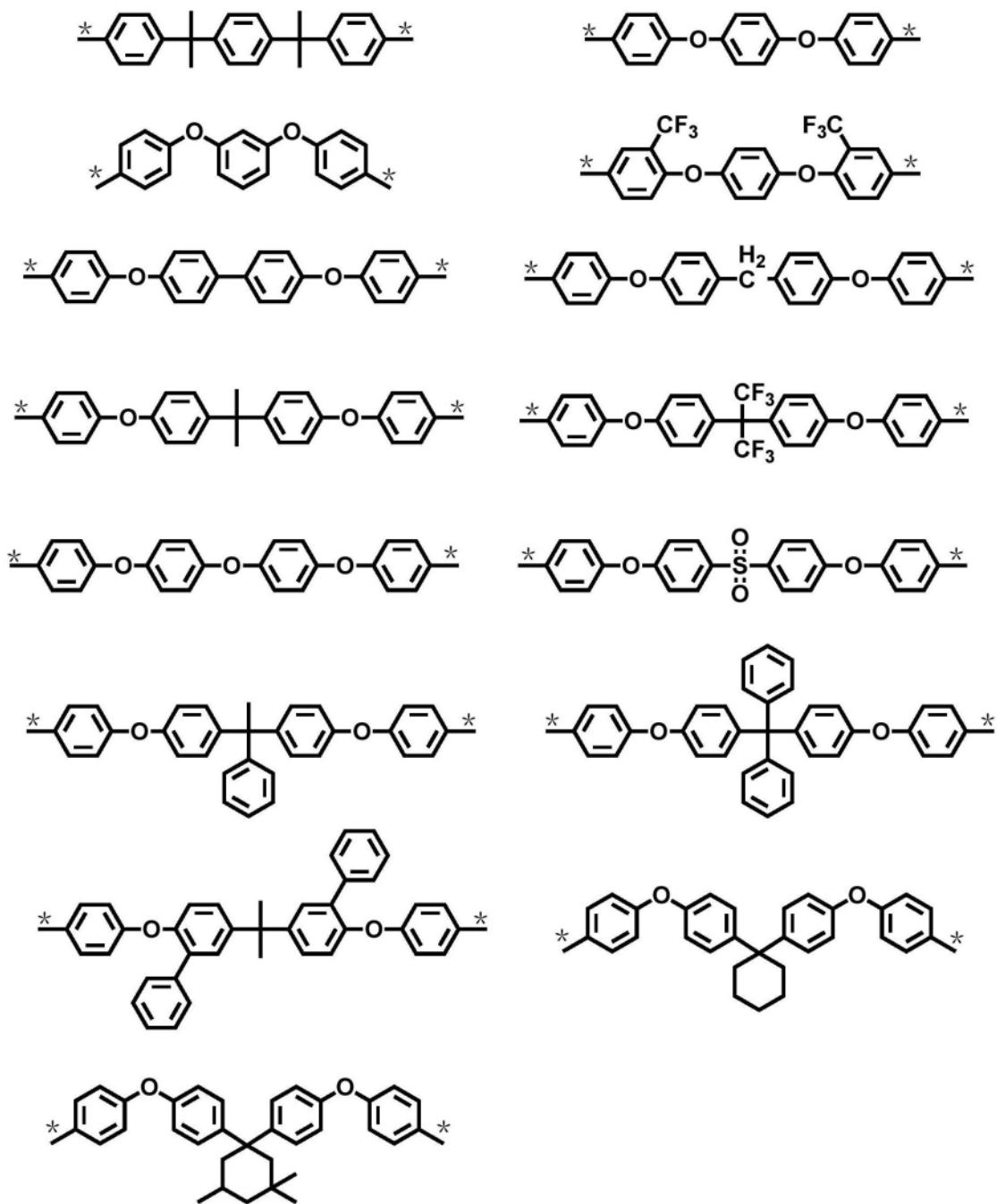
[0050] 作为式(13)中的 R_{21} 和 R_{22} 中的可以被取代的碳原子数1~6的烷基,例如可举出碳原子数1~6的烷基。作为碳原子数1~6的烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。本说明书中,烷基、亚烷基只要没有特别提及其结构,则可以为直链状,可以为支链状,也可以为环状,还可以为它们中的2种以上的组合。

作为可以被取代的碳原子数1~6的烷基中的取代基,例如可举出:卤素原子、羟基、巯基、羧基、氰基、甲酰基、卤代甲酰基、磺基、氨基、硝基、亚硝基、氧代基、硫氧基、碳原子数1~6的烷氧基等。

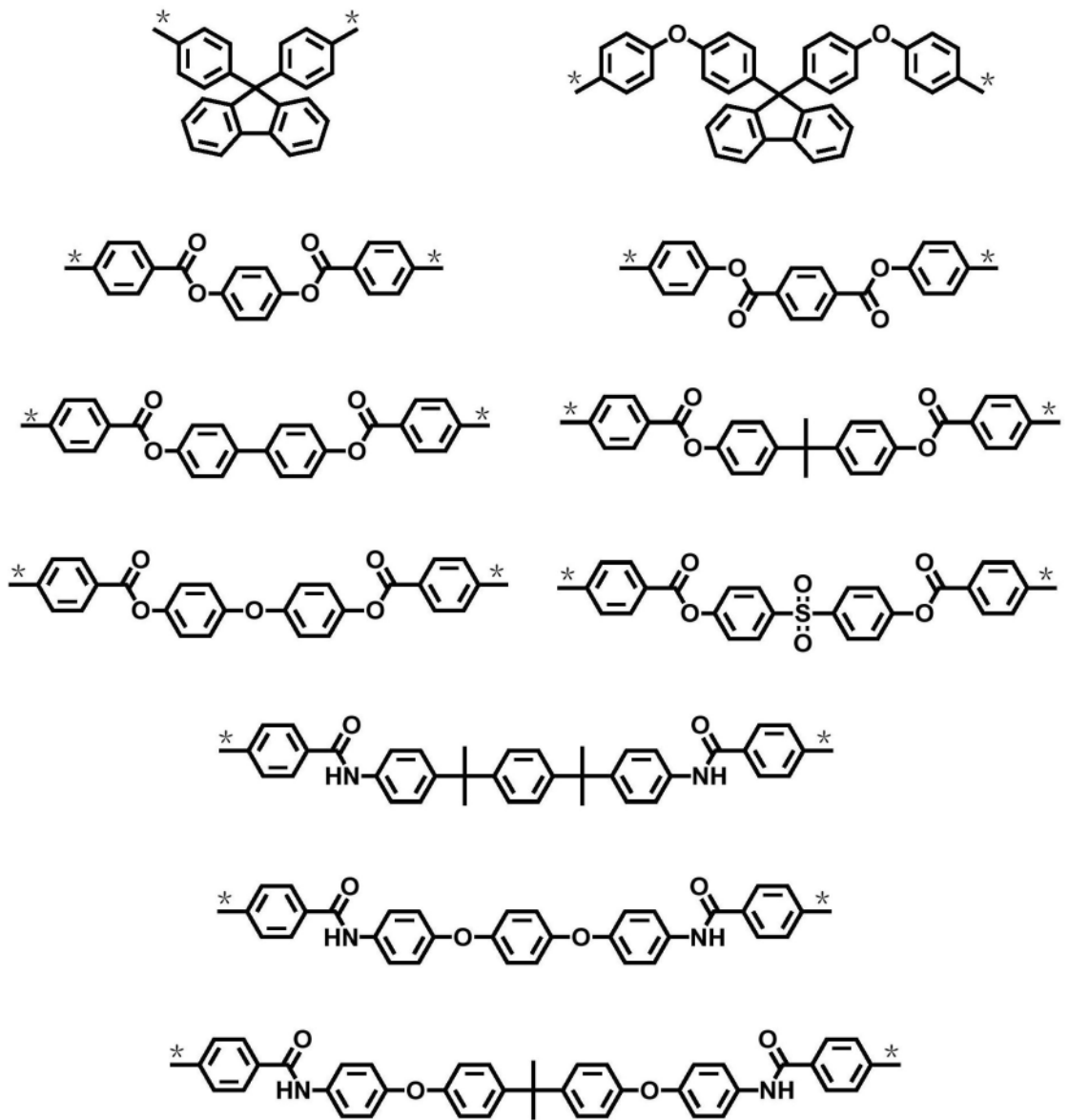
应予说明,“可以被取代的碳原子数1~6的烷基”的“碳原子数1~6”是指除了取代基以外的“烷基”的碳原子数。另外,作为取代基的数量,没有特别限定。

[0051] 作为具有3个以上芳香族环的2价有机基团,例如可举出以下式所示的2价有机基团。

[化21]



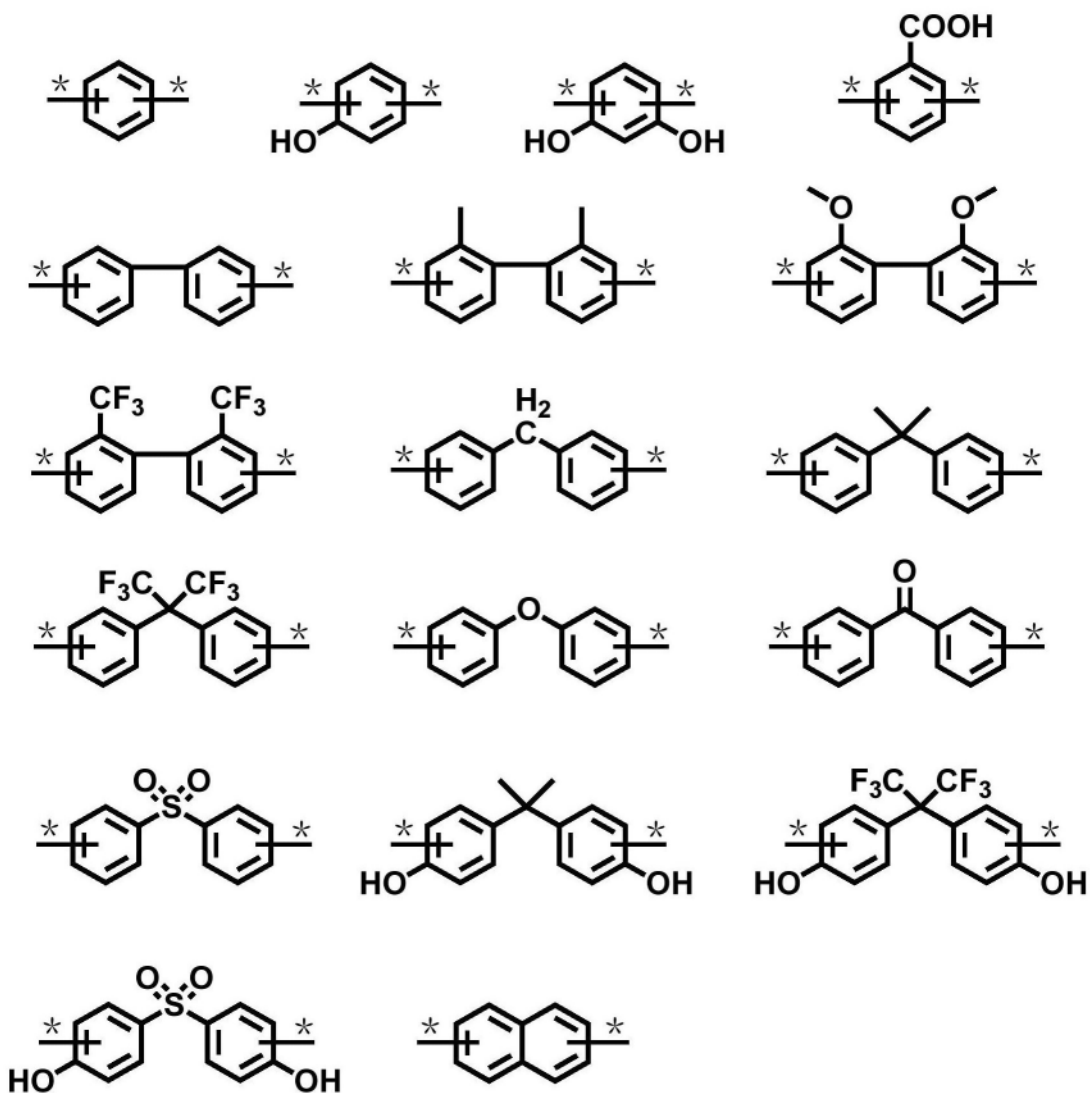
[化22]



式中,*表示结合键。

[0052] 作为其它2价有机基团,例如可举出以下式所示的2价有机基团。这些2价有机基团例如是由二胺中除去2个氨基而得到的残基。

[化23]



式中,*表示结合键。

[0053] <<<L₁和L₂>>>

L₁和L₂各自独立地表示1价有机基团。

作为1价有机基团,例如可举出碳原子数1~30的烷基。

作为碳原子数1~30的烷基,可举出直链状烷基、支链状烷基、脂环式烷基等。

作为碳原子数1~30的直链状烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基(pentyl)(戊基(amy1))、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基(月桂基)、十三烷基、十四烷基(肉豆蔻基)、十五烷基、十六烷基(棕榈基)、十七烷基(margaryl)、十八烷基(硬脂基)、十九烷基、二十烷基(araky1)、二十一烷基、二十二烷基(behenyl)、二十三烷基、二十四烷基(lignoceryl)、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基等。

作为碳原子数1~30的支链状烷基,例如可举出:异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、仲异戊基、异己基、新己基、4-甲基己基、5-甲基己基、1-乙基己基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、2-乙基戊基、庚烷-3-基、庚烷-4-基、4-甲基己烷-2-基、3-甲基己烷-3-基、2,3-二甲基戊烷-2-基、2,4-二甲基戊烷-2-基、4,4-二甲基戊烷-2-基、6-甲基庚基、2-乙基己基、辛烷-2-基、6-甲基庚烷-2-基、6-甲基辛基、3,5,5-三甲基己基、壬烷-4-基、2,6-二甲基庚烷-3-基、3,6-二甲基庚烷-3-基、3-乙基庚烷-3-基、3,7-二甲

基辛基、8-甲基壬基、3-甲基壬烷-3-基、4-乙基辛烷-4-基、9-甲基癸基、十一烷-5-基、3-乙基壬烷-3-基、5-乙基壬烷-5-基、2,2,4,5,5-五甲基己烷-4-基、10-甲基十一烷基、11-甲基十二烷基、十三烷-6-基、十三烷-7-基、7-乙基十一烷-2-基、3-乙基十一烷-3-基、5-乙基十一烷-5-基、12-甲基十三烷基、13-甲基十四烷基、十五烷-7-基、十五烷-8-基、14-甲基十五烷基、15-甲基十六烷基、十七烷-8-基、十七烷-9-基、3,13-二甲基十五烷-7-基、2,2,4,8,10,10-六甲基十一烷-5-基、16-甲基十七烷基、17-甲基十八烷基、十九烷-9-基、十九烷-10-基、2,6,10,14-四甲基十五烷-7-基、18-甲基十九烷基、19-甲基二十烷基、二十一烷-10-基、20-甲基二十一烷基、21-甲基二十二烷基、二十三烷-11-基、22-甲基二十三烷基、23-甲基二十四烷基、二十五烷-12-基、二十五烷-13-基、2,22-二甲基二十三烷-11-基、3,21-二甲基二十三烷-11-基、9,15-二甲基二十三烷-11-基、24-甲基二十五烷基、25-甲基二十六基、二十七烷-13-基等。

作为碳原子数1~30的脂环式烷基,例如可举出:环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4-叔丁基环己基、1,6-二甲基环己基、薄荷基、环庚基、环辛基、双环[2.2.1]庚烷-2-基、冰片基、异冰片基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-4-基、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基、环十二烷基等。

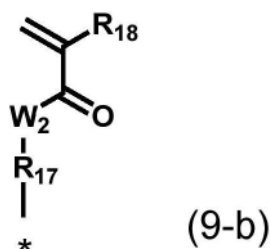
[0054] 另外, L_1 和 L_2 可以具有光聚合性基团。即, L_1 和 L_2 可以为具有光聚合性基团的1价有机基团。

作为光聚合性基团,例如可举出自由基聚合性基团、阳离子聚合性基团、阴离子聚合性基团。其中,优选自由基聚合性基团。

作为自由基聚合性基团,例如可举出:丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯基醚基、乙烯基醚基、乙烯基等。

[0055] 作为具有光聚合性基团的1价有机基团,优选下述式(9-b)所示的1价有机基团。

[化24]



[式(9-b)中, W_2 表示氧原子或NH基, R_{17} 表示直接键、或者可以被羟基取代的碳原子数2~6的亚烷基, R_{18} 表示氢原子或甲基,*表示结合键。]

[0056] W_2 优选表示氧原子。

R_{17} 优选表示1,2-亚乙基。

[0057] 聚酰亚胺例如为作为二胺成分与四羧酸衍生物的反应产物的聚酰胺酸的酰亚胺化物。

聚酰亚胺(1)的酰亚胺化率不需要为100%。聚酰亚胺(1)的酰亚胺化率例如可以为90%以上,可以为95%以上,也可以为98%以上。

[0058] 聚酰胺酸(2)例如为二胺成分与四羧酸衍生物的反应产物。

聚酰胺酸酯(3)例如为二胺成分与四羧酸二酯的反应产物。

[0059] 在此,作为四羧酸衍生物,可举出:四羧酸、四羧酸二酯、四羧酸二卤代物、四羧酸二酐等。

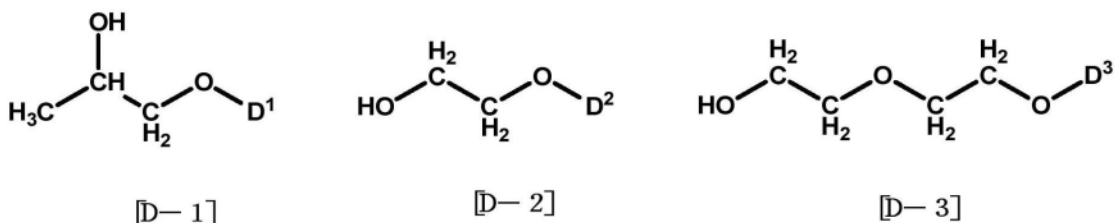
[0060] <<聚酰亚胺及其前体的制造方法>>

作为聚酰亚胺及其前体的制造方法,没有特别限定,例如可列举使二胺成分与四羧酸衍生物反应而得到聚酰胺酸、聚酰胺酸酯或聚酰亚胺的公知的方法。聚酰胺酸、聚酰胺酸酯和聚酰亚胺例如可以通过W02013/157586号公报中记载的公知的方法合成出来。

[0061] 聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的制造例如通过使二胺成分与四羧酸衍生物在溶剂中(缩聚)反应来进行。

[0062] 作为上述溶剂的具体例,可举出:N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-二甲基丙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、二甲基亚砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。另外,在聚合物的溶剂溶解性高的情况下,能够使用甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、或下述式[D-1]~式[D-3]所示的溶剂。

[化25]



(式[D-1]中,D¹表示碳原子数1~3的烷基,式[D-2]中,D²表示碳原子数1~3的烷基,式[D-3]中,D³表示碳原子数1~4的烷基。)

[0063] 这些溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使是不溶解聚酰胺酸的溶剂,也可以在聚酰胺酸或聚酰胺酸酯不析出的范围内与上述溶剂混合而使用。

[0064] 在使二胺成分与四羧酸衍生物在溶剂中反应时,反应能够以任意的浓度进行,优选为1质量%~50质量%,更优选为5质量%~30质量%。反应初期以高浓度进行,然后,也能够追加溶剂。

反应中,二胺成分的合计摩尔数与四羧酸衍生物的合计摩尔数之比优选为0.8~1.2。与通常的缩聚反应相同,该摩尔比越接近1.0,生成的聚酰胺酸的分子量越大。

[0065] 在使二胺成分与四羧酸衍生物反应时,为了避免光聚合性基团的聚合,可以在反应体系中添加热聚合抑制剂。

作为热聚合抑制剂,例如可举出:氢醌、4-甲氧基苯酚、N-亚硝基二苯基胺、对叔丁基儿茶酚、吩噻嗪、N-苯基萘基胺、乙二胺四乙酸、1,2-环己二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二叔丁基-对甲酚、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-磺丙基氨基)苯酚、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐、N-亚硝基-N(1-萘基)羟胺铵盐等。

作为热聚合抑制剂的使用量,没有特别限定。

[0066] 聚酰亚胺通过对上述反应中得到的聚酰胺酸进行脱水闭环而得到。

作为得到聚酰亚胺的方法,可举出将上述反应中得到的聚酰胺酸的溶液直接加热的热酰亚胺化、或在聚酰胺酸的溶液中添加催化剂的化学酰亚胺化。在溶液中进行热酰亚胺化的情况下的温度为100℃~400℃,优选为120℃~250℃,优选一边将通过酰亚胺化反

应生成的水排除至体系外一边进行。

[0067] 上述化学酰亚胺化能够通过反应中得到的聚酰胺酸的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,在 $-20^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 下搅拌来进行。碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.1摩尔倍 \sim 30摩尔倍,优选为0.2摩尔倍 \sim 20摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的1摩尔倍 \sim 50摩尔倍,优选为1.5摩尔倍 \sim 30摩尔倍。作为碱性催化剂,可举出吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等,其中,三乙胺不易生成作为副产物的聚异酰亚胺,故优选。作为酸酐,可举出乙酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐等,其中,使用乙酸酐时,反应结束后的精制变得容易,故优选。基于化学酰亚胺化的酰亚胺化率(也称为闭环的重复单元相对于聚酰亚胺前体所具有的全部重复单元的比例、闭环率)能够通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0068] 在由上述酰亚胺化的反应溶液中回收生成的酰亚胺化物的情况下,只要将反应溶液投入溶剂中使其沉淀即可。作为沉淀中使用的溶剂,可举出:甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、苯、水等。投入溶剂中沉淀的聚合物过滤回收后,能够在常压或减压下、常温或加热干燥。

[0069] 聚酰亚胺及其前体可以被封端。作为封端的方法,没有特别限制,例如能够使用利用单胺或酸酐的现有公知的方法。

[0070] <<聚苯并恶唑及其前体>>

作为聚苯并恶唑,只要是在重复单元中包含苯并恶唑的聚合物,就没有特别限制,可以是具有其它重复单元的共聚物。

聚苯并恶唑例如能够通过利用使用了聚磷酸的反应使二羧酸与作为二胺的双氨基苯酚化合物脱水闭环而得到。另外,聚苯并恶唑例如能够通过利用加热或使用磷酸酐、碱或碳二亚胺化合物等的反应使聚羟基酰胺脱水闭环而得到。

[0071] 作为聚苯并恶唑的前体,只要是包含提供苯并恶唑单元的结构单元的聚合物,就没有特别限制,可以是具有其它重复单元的共聚物。

作为聚苯并恶唑前体,例如能够通过使二羧酸、对应的二羧酸二氯化物或二羧酸活性二酯等与作为二胺的双氨基苯酚化合物等反应而得到。作为聚苯并恶唑前体,例如可举出聚羟基酰胺。

[0072] 在树脂组合物为感光性树脂组合物的情况下,聚苯并恶唑及其前体优选具有聚合性不饱和基团。作为聚合性不饱和基团,例如可举出(甲基)丙烯酰基。

[0073] 作为聚酰亚胺等的重均分子量,没有特别限定,通过利用凝胶渗透色谱(以下,在本说明书中简称为GPC)的聚氧乙烯换算而测定的重均分子量优选为5000 \sim 100000,更优选为7000 \sim 50000,进一步优选为10000 \sim 50000,特别优选为10000 \sim 40000。

[0074] <由式(A)所示的化合物>

树脂组合物包含下述式(A)所示的化合物。

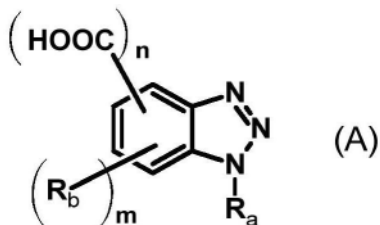
通过使包含聚酰亚胺等的树脂组合物包含式(A)所示的化合物,在表面具有金属布线的基板上,能够得到兼具优异的密合性、优异的抗氧化性和低介电损耗角正切的膜。

[0075] 本发明人等为了得到在表面具有金属布线的基板上能够得到兼具优异的密合性、优异的抗氧化性和低介电损耗角正切的膜的树脂组合物而进行了深入研究。

其中,使用三唑化合物(例如,5-甲基-1H-苯并三唑等)、酚系抗氧化剂(例如,

IRGANOX[注册商标]3114等)、硅烷偶联剂(例如,KBM-5103等)、三嗪系金属离子捕捉剂(例如,2,4-二氨基-6-丁基氨基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-二烯丙基氨基-1,3,5-三嗪、6-(二丁基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇等)等各种添加剂进行了研究,结果发现,通过使用式(A)所示的化合物,可得到在表面具有金属布线的基板上能够得到兼具优异的密合性、优异的抗氧化性和低介电损耗角正切的膜的树脂组合物。

[化26]



[式(A)中, R_a 表示氢原子、羟基、羟甲基、或碳原子数1~30的烷基。 R_b 表示碳原子数1~30的烷基。 m 表示0~3的整数, n 表示1~4的整数, m 与 n 的和的最大为4。]

[0076] 作为碳原子数1~30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,特别优选碳原子数1~6的烷基。

[0077] 作为碳原子数1~30的烷基,例如可举出直链烷基、支链烷基、环状烷基。

作为直链烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基等。

作为支链烷基,例如可举出:异丙基、异丁基、异戊基、异己基、2-乙基己基、3-乙基庚基、2-乙基辛基、3-乙基癸基、2-己基癸基、2-己基十一烷基、2-辛基癸基、2-辛基十二烷基、2-癸基十二烷基、2-癸基十四烷基、2-癸基十六烷基、3-己基癸基、3-辛基癸基、3-辛基十二烷基、3-癸基十四烷基、3-癸基十六烷基、4-己基癸基、4-辛基癸基、4-辛基十二烷基、4-癸基十四烷基、4-癸基十六烷基、4-环己基丁基、8-环己基辛基等。

作为环状烷基,例如可举出:环戊基、环己基、环庚基、3-癸基环戊基、4-癸基环己基等。

[0078] 式(A)所示的化合物能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0079] R_a 优选为氢原子。

m 优选为0。

n 优选为1。

[0080] 作为式(A)所示的化合物,优选1H-苯并三唑-5-羧酸(5-羧基苯并三唑)、1H-苯并三唑-4-羧酸(4-羧基苯并三唑)和它们的组合。

[0081] 式(A)所示的化合物可以为市售品。作为市售品,例如可举出城北化学工业株式会社的CBT-5、CBT-SG、以及大和化成株式会社制造的VERZONE[注册商标]C-BTA等。

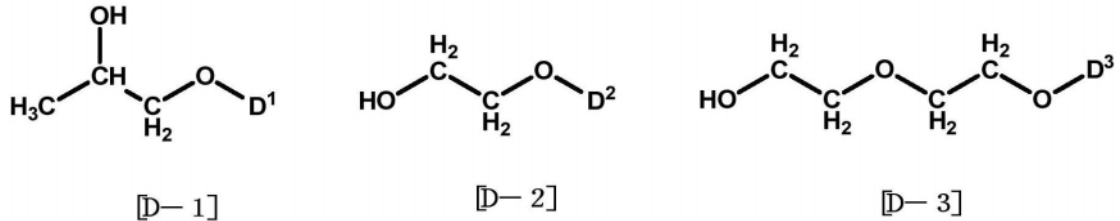
[0082] 作为树脂组合物中的式(A)所示的化合物的含量,没有特别限定,从适当地得到本发明的效果的观点出发,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.1质量份~20质量份,更优选为0.3质量份~10质量份,特别优选为0.5质量份~5质量份。

[0083] <溶剂>

作为树脂组合物中含有的溶剂,从对聚酰亚胺等的溶解性的观点出发,优选使用

有机溶剂。具体而言,可举出:N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、二甲基亚砷、二乙二醇二甲醚、环戊酮、环己酮、 γ -丁内酯、 α -乙酰基- γ -丁内酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、2-羟基异丁酸甲酯、乳酸乙酯或下述式[D-1]~式[D-3]所示的溶剂等,它们能够单独使用或以2种以上的组合使用。

[化27]



(式[D-1]中, D^1 表示碳原子数1~3的烷基,式[D-2]中, D^2 表示碳原子数1~3的烷基,式[D-3]中, D^3 表示碳原子数1~4的烷基。)

[0084] 溶剂能够根据树脂组合物的期望的涂布膜厚和粘度,相对于聚酰亚胺等100质量份,例如以30质量份~1500质量份的范围、优选以100质量份~1000质量份的范围使用。

[0085] <其它成分>

在实施方式中,树脂组合物可以进一步含有聚酰亚胺等式(A)所示的化合物和溶剂以外的其它成分。作为其它成分,例如可举出:光自由基聚合引发剂(也称为“光自由基引发剂”)、交联性化合物(也称为“交联剂”)、热固化剂、其它树脂成分、填料、敏化剂、粘接助剂、热聚合抑制剂、唑化合物、受阻酚化合物等。

[0086] <<光自由基聚合引发剂>>

在将树脂组合物用作感光性树脂组合物的情况下,树脂组合物例如包含光自由基聚合引发剂。

作为光自由基聚合引发剂,只要是在光固化时使用的光源具有吸收的化合物就没有特别限定,例如可举出:过氧化-异丁酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰基过氧基)己烷、1,4-双[α -(叔丁基过氧基)-异丙氧基]苯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烯过氧化氢、 α -(异丙基苯基)-异丙基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸丁酯、环己酮过氧化氢、2,2',5,5'-四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔戊基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔己基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3'-双(叔丁基过氧基羰基)-4,4'-二羧基二苯甲酮、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化间苯二甲酸二叔丁酯等有机过氧化物;9,10-蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌等醌类;苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、 α -甲基苯偶姻、 α -苯基苯偶姻等苯偶姻衍生物;2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-{4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苄基}-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、苯基乙醛酸甲酯、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等烷基苯酮系化合

物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦等酰基氧化膦系化合物;2-(0-苯甲酰肟)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、1-(0-乙酰肟)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮等肟酯系化合物。

[0087] 光自由基聚合引发剂能够作为市售品获得,例如可举出:IRGACURE[注册商标]651、IRGACURE[注册商标]184、IRGACURE[注册商标]2959、IRGACURE[注册商标]127、IRGACURE[注册商标]907、IRGACURE[注册商标]369、IRGACURE[注册商标]379EG、IRGACURE[注册商标]819、IRGACURE[注册商标]819DW、IRGACURE[注册商标]1800、IRGACURE[注册商标]1870、IRGACURE[注册商标]784、IRGACURE[注册商标]OXE01、IRGACURE[注册商标]OXE02、IRGACURE[注册商标]OXE03、IRGACURE[注册商标]OXE04、IRGACURE[注册商标]250、IRGACURE[注册商标]1173、IRGACURE[注册商标]MBF、IRGACURE[注册商标]TPO、IRGACURE[注册商标]4265、IRGACURE[注册商标]TPO(以上为BASF公司制造)、KAYACURE[注册商标]DETX-S、KAYACURE[注册商标]MBP、KAYACURE[注册商标]DMBI、KAYACURE[注册商标]EPA、KAYACURE[注册商标]0A(以上为日本化药株式会社制造)、VICURE-10、VICURE-55(以上为STAUFFER Co.LTD制造)、ESACURE KIP150、ESACURE TZT、ESACURE 1001、ESACURE KT046、ESACURE KB1、ESACURE KL200、ESACURE KS300、ESACURE EB3、Triazine-PMS、Triazine A、Triazine B(以上为日本Siberhegner株式会社制造)、Adekaoptomer N-1717、Adekaoptomer N-1414、Adekaoptomer N-1606、ADEKA ARKLS N-1919T、ADEKA ARKLS NCI-831E、ADEKA ARKLS NCI-930、ADEKA ARKLS NCI-730(以上为ADEKA株式会社制造)。

这些光自由基聚合引发剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0088] 光自由基聚合引发剂的含量没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.1质量份~20质量份,从光敏度特性的观点出发,更优选为0.5质量份~15质量份。相对于聚酰亚胺等100质量份,在含有0.1质量份以上的光自由基聚合引发剂的情况下,树脂组合物的光敏度容易提高,另一方面,在含有20质量份以下的情况下,树脂组合物的厚膜固化性容易改善。

[0089] <<交联性化合物>>

在实施方式中,在将树脂组合物用作感光性树脂组合物的情况下,为了提高凹凸图案的分辨率,能够任意地在树脂组合物中含有具有光自由基聚合性的不饱和键的单体(交联性化合物)。

作为这样的交联性化合物,优选包含通过光自由基聚合引发剂进行自由基聚合反应的聚合性基团的化合物,可举出(甲基)丙烯酸化合物、马来酰亚胺化合物,但并不特别限定于以下。作为(甲基)丙烯酸化合物,可举出:二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、乙二醇或聚乙二醇单或二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇或聚丙二醇的单或二(甲基)丙烯酸酯、甘油的单、二或三(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇的二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇的二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇的二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇的二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇的二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇的二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇的二(甲基)丙烯酸酯、二恶烷二醇的二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的单或二(甲基)丙烯酸酯、双酚F的二(甲基)丙烯酸酯、氢化双酚A的二(甲基)丙烯酸酯、苯三甲基丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴的二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯的二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、丙烯酰胺及其衍生物、甲基

丙烯酰胺及其衍生物、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、甘油的二或三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的二、三或四(甲基)丙烯酸酯、及这些化合物的环氧乙烷或环氧丙烷加成物等的化合物、(甲基)丙烯酸-2-异氰酸酯乙酯或含异氰酸酯的(甲基)丙烯酸酯、及它们中加成甲基乙基酮肟、 ϵ -己内酰胺、 γ -己内酰胺、3,5-二甲基吡唑、丙二酸二乙酯、乙醇、异丙醇、正丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等封端剂的化合物。另外,作为马来酰亚胺化合物,可举出:1,2-双(马来酰亚胺)乙烷、1,4-双(马来酰亚胺)丁烷、1,6-双(马来酰亚胺)己烷、 N,N' -1,4-亚苯基双马来酰亚胺、 N,N' -1,3-亚苯基双马来酰亚胺、4,4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(2-马来酰亚胺乙基)二硫化物、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷等。作为马来酰亚胺化合物的市售品,可举出:BMI-689、BMI-1500、BMI-1700、BMI-3000(以上为Designer Molecules Inc.制造)等。应予说明,这些化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。另外,本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0090] 交联性化合物的含量没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为1质量份~100质量份,更优选为1质量份~50质量份。

[0091] <<热固化剂>>

作为热固化剂,例如可举出:六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基甘脲、四甲氧基甲基苯并胍胺、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟基甲基)甘脲、1,3-双(羟基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲和1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲等。

树脂组合物中的热固化剂的含量没有特别限定。

[0092] <<填料>>

作为填料,例如可举出无机填料,具体而言,可举出二氧化硅、氮化铝、氮化硼、氧化锆、氧化铝等溶胶。

树脂组合物中的填料的含量没有特别限定。

[0093] <<其它树脂成分>>

在实施方式中,树脂组合物可以进一步含有聚酰亚胺等以外的树脂成分。作为树脂组合物中能够含有的树脂成分,例如可举出聚恶唑、聚恶唑前体、酚醛树脂、聚酰胺、环氧树脂、硅氧烷树脂、丙烯酸树脂等。

这些树脂成分的含量没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.01质量份~20质量份的范围。

[0094] <<敏化剂>>

在实施方式中,在使用树脂组合物作为感光性树脂组合物的情况下,为了提高光敏度,能够在树脂组合物中任意地配合敏化剂。

作为敏化剂,例如可举出:米氏酮(michler ketone)、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙基氨基苯亚甲基)环戊烷、2,6-双(4'-二乙基氨基苯亚甲基)环己酮、2,6-双(4'-二乙基氨基苯亚甲基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲基氨基)查耳酮、4,4'-双(二乙基氨基)查耳酮、对二甲基氨基亚肉桂基茛满酮、对二甲基氨基亚苈基茛满酮、2-(对二甲基氨基苯基亚联苯基)-苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)异萘并噻唑、1,3-双(4'-二甲基氨基苯亚甲基)丙酮、1,3-双(4'-

二乙基氨基苯亚甲基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙基氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲基氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基氨基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲基氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基氨基香豆素、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-吗啉基二苯甲酮、二甲基氨基苯甲酸异戊酯、二乙基氨基苯甲酸异戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)苯并恶唑、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(对二甲基氨基苯甲酰基)苯乙烯等。

它们能够单独使用或以多种组合使用。

[0095] 敏化剂的含量没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.1质量份~25质量份。

[0096] <<粘接助剂>>

在实施方式中,为了进一步提高使用树脂组合物形成的膜与基材的粘接性,能够任意地在树脂组合物中配合粘接助剂。

作为粘接助剂,例如可举出: γ -氨基丙基二甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、二甲氧基甲基-3-哌啶基丙基硅烷、二乙氧基-3-环氧丙氧基丙基甲基硅烷、N-(3-二乙氧基甲基甲硅烷基丙基)琥珀酰亚胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]邻苯二甲酰胺、二苯甲酮-3,3'-双(N-[3-三乙氧基甲硅烷基]丙基酰胺)-4,4'-二羧酸、苯-1,4-双(N-[3-三乙氧基甲硅烷基]丙基酰胺)-2,5-二羧酸、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基琥珀酸酐、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂,及三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰丙酮合)铝、乙酰乙酸乙酯二异丙氧基铝等的铝系粘接助剂等。

[0097] 这些粘接助剂中,从粘接力的观点出发,更优选使用硅烷偶联剂。

[0098] 粘接助剂的含量没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.5质量份~25质量份的范围。

[0099] <<热聚合抑制剂>>

实施方式中,特别是为了提高在包含溶剂的溶液的状态下保存时的树脂组合物的粘度和光敏度的稳定性,能够任意地配合热聚合抑制剂。

作为热聚合抑制剂,例如可使用:氢醌、4-甲氧基苯酚、N-亚硝基二苯胺、对叔丁基儿茶酚、吩噻嗪、N-苯基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-环己烷二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二叔丁基对甲酚、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-磺丙基氨基)苯酚、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐、N-亚硝基-N(1-萘基)羟胺铵盐等。

[0100] 作为热聚合抑制剂的含量,没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.005质量份~12质量份的范围。

[0101] <<唑化合物>>

例如,在使用包含铜或铜合金的基板的情况下,为了进一步抑制基板的氧化,能够任意地在树脂组合物中配合唑化合物。此处的唑化合物是指与式(A)所示的化合物不同的化合物。

作为唑化合物,例如可举出:1H-三唑、5-甲基-1H-三唑、5-乙基-1H-三唑、4,5-二甲基-1H-三唑、5-苯基-1H-三唑、4-叔丁基-5-苯基-1H-三唑、5-羟基苯基-1H-三唑、苯基三唑、对乙氧基苯基三唑、5-苯基-1-(2-二甲基氨基乙基)三唑、5-苄基-1H-三唑、羟基苯基三唑、1,5-二甲基三唑、4,5-二乙基-1H-三唑、1H-苯并三唑、2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α,α -二甲基苄基)苯基]-苯并三唑、2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、羟基苯基苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-氨基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑等。特别优选地可举出甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑和4-甲基-1H-苯并三唑。

另外,这些唑化合物可以使用1种,也可以使用2种以上的混合物。

[0102] 唑化合物的含量没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.1质量份~20质量份,从在将树脂组合物用作感光性树脂组合物的情况下的光敏度特性的观点出发,更优选为0.5质量份~5质量份。在唑化合物相对于聚酰亚胺等100质量份的含量为0.1质量份以上的情况下,在铜或铜合金上形成树脂组合物时,铜或铜合金表面的变色进一步被抑制,另一方面,在为20质量份以下的情况下,将树脂组合物用作感光性树脂组合物的情况下的光敏度优异,故优选。

[0103] <<受阻酚化合物>>

在实施方式中,为了防止由树脂组合物形成的膜的氧化、以及防止唑化合物的氧化,能够任意地在树脂组合物中配合受阻酚化合物。

作为受阻酚化合物,例如可举出:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,5-二叔丁基-对苯二酚、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛基酯、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-二乙撑基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、1,3,5-三(3-羟基-2,6-二甲基-4-异丙基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、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、1,3,5-三(4-仲丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-(1-乙基丙基)-3-羟基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-三乙基甲基-3-羟基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(3-羟基-2,6-二甲基-4-苯基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,5,6-三甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-5-乙基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-6-乙基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-6-乙基-3-羟基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三

(4-叔丁基-5,6-二乙基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-叔丁基-5-乙基-3-羟基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等,但并不限定于此。

其中,特别优选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。

[0104] 受阻酚化合物的含量没有特别限定,相对于聚酰亚胺等100质量份,优选为0.1质量份~20质量份,从将树脂组合物用作感光性树脂组合物的情况下的光敏度特性的观点出发,更优选为0.5质量份~10质量份。在受阻酚化合物相对于聚酰亚胺等100质量份的含量为20质量份以下的情况下,将树脂组合物用作感光性树脂组合物的情况下的光敏度优异,故优选。

[0105] 树脂组合物能够适宜地用作用于后述的固化凹凸图案的制造的负型感光性树脂组合物。

[0106] 本发明的树脂组合物优选用作绝缘膜形成用的树脂组合物。

本发明的树脂组合物优选为感光性树脂组合物,更优选为负型感光性树脂组合物。

[0107] (树脂膜)

本发明的树脂膜是本发明的树脂组合物的涂布膜的烧成物。

作为涂布方法,能够使用一直以来在树脂组合物的涂布中使用的方法,例如用旋涂机、棒涂机、刮刀涂布机、帘式涂布机、丝网印刷机等进行涂布的方法、利用喷涂机进行喷雾涂布的方法等。

作为得到烧成物时的烧成的方法,例如能够选择利用热板的方法、使用烘箱的方法、使用能够设定温度程序的升温式烘箱的方法等各种方法。烧成例如能够在130°C~250°C、30分钟~5小时的条件下进行。作为加热固化时的气氛气体,可以使用空气,也能够使用氮气、氩气等不活泼性气体。

作为树脂膜的厚度,没有特别限定,优选为1 μ m~100 μ m,更优选为2 μ m~50 μ m。

树脂膜例如是绝缘膜。

[0108] (感光性抗蚀剂膜)

在本发明的树脂组合物为感光性树脂组合物的情况下,本发明的树脂组合物能够用于感光性抗蚀剂膜(所谓干膜抗蚀剂)。

感光性抗蚀剂膜具有基材膜、由感光性树脂组合物形成的感光性树脂层(感光性树脂膜)以及覆盖膜。

通常,在基材膜上依次层叠有感光性树脂层和覆盖膜。

[0109] 感光性抗蚀剂膜例如能够通过通过在基材膜上涂布感光性树脂组合物,使其干燥而形成感光性树脂层后,在该感光性树脂层上层叠覆盖膜来制造。

作为涂布方法,能够使用一直以来在感光性树脂组合物的涂布中使用的方法,例如利用旋涂机、棒涂机、刮刀涂布机、帘式涂布机、丝网印刷机等进行涂布的方法、利用喷涂机进行喷雾涂布的方法等。

作为干燥的方法,例如可举出20°C~200°C、1分钟~1小时的条件。

作为得到的感光性树脂层的厚度,没有特别限定,优选为1 μm ~100 μm ,更优选为2 μm ~50 μm 。

[0110] 基材膜能够使用公知的基材膜,例如使用热塑性树脂膜等。作为该热塑性树脂,例如可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯。基材膜的厚度优选为2 μm ~150 μm 。

覆盖膜能够使用公知的覆盖膜,例如使用聚乙烯膜、聚丙烯膜等。作为覆盖膜,优选与感光性树脂层的粘接力比基材膜小的膜。覆盖膜的厚度优选为2 μm ~150 μm ,更优选为2 μm ~100 μm ,特别优选为5 μm ~50 μm 。

基材膜和覆盖膜可以是相同的膜材料,也可以使用不同的膜。

[0111] (带固化凹凸图案的基板的制造方法)

本发明的带固化凹凸图案的基板的制造方法包括以下工序:

(1) 将作为本发明涉及的树脂组合物的一个实施方式的感光性树脂组合物涂布在基板上,在该基板上形成感光性树脂层(感光性树脂膜)的工序,

(2) 对该感光性树脂层进行曝光的工序,

(3) 对该曝光后的感光性树脂层进行显影,形成凹凸图案的工序,以及

(4) 对该凹凸图案进行加热处理,形成固化凹凸图案的工序。

[0112] 下面对各工序进行说明。

[0113] (1) 将本发明涉及的感光性树脂组合物涂布在基板上,在该基板上形成感光性树脂层的工序

本工序中,将本发明涉及的感光性树脂组合物涂布在基板上,根据需要,然后使其干燥,形成感光性树脂层。作为涂布方法,能够使用一直以来在感光性树脂组合物的涂布中使用的方法,例如利用旋涂机、棒涂机、刮刀涂布机、帘式涂布机、丝网印刷机等进行涂布的方法、利用喷涂机进行喷雾涂布的方法等。

[0114] 涂布有感光性树脂组合物的基板,例如,在其表面具有金属布线。作为金属布线,例如可举出铜布线、铜合金布线等。作为金属布线的形成方法,没有特别限制,例如能够使用以往公知的方法。

[0115] 根据需要,能够使包含感光性树脂组合物的涂膜干燥,并且作为干燥方法,例如能够使用风干、利用烘箱或热板的加热干燥、真空干燥等方法。具体而言,在进行风干或加热干燥的情况下,能够在20°C~200°C、1分钟~1小时的条件下进行干燥。通过以上,能够在基板上形成感光性树脂层。

[0116] (2) 对感光性树脂层进行曝光的工序

本工序中,使用接触式光刻机、镜面投影、步进器等曝光装置,经由具有图案的光掩模或中间掩模(reticle),或直接利用紫外线光源等对在上述(1)工序中形成的感光性树脂层进行曝光。

作为曝光时所使用的光源,例如可举出g射线、h射线、i射线、ghi射线宽带和KrF准分子激光。曝光量优选为25mJ/cm²~2000mJ/cm²。

[0117] 然后,出于提高光敏度等目的,可以根据需要实施基于任意的温度和时间的组合的曝光后烘烤(PEB)和/或显影前烘烤。烘烤条件的范围,温度优选为50°C~200°C,时间优选为10秒~600秒,只要不阻碍感光性树脂组合物的各特性,则并不限定于该范围。

[0118] (3) 对曝光后的感光性树脂层进行显影,形成凹凸图案的工序

本工序中,将曝光后的感光性树脂层中的未曝光部显影除去。作为对曝光(照射)后的感光性树脂层进行显影的显影方法,能够从现有已知的光致抗蚀剂的显影方法、例如旋转喷雾法、桨法(paddle method)、伴有超声波处理的浸渍法等中选择任意的方法来使用。另外,在显影后,为了除去显影液,可以实施冲洗。进而,出于调整凹凸图案的形状等目的,可以根据需要实施基于任意的温度和时间的组合的显影后烘烤。

作为显影中使用的显影液,优选有机溶剂。作为有机溶剂,例如优选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、环戊酮、环己酮、 γ -丁内酯、 α -乙酰基- γ -丁内酯等。另外,也能够将2种以上,例如多种各溶剂组合使用。

作为冲洗中使用的冲洗液,优选与显影液混溶、在感光性树脂组合物中的溶解性低的有机溶剂。作为冲洗液,例如优选甲醇、乙醇、异丙醇、乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯、甲苯、二甲苯等。另外,也能够将2种以上,例如多种各溶剂组合使用。

[0119] (4) 对凹凸图案进行加热处理,形成固化凹凸图案的工序

本工序中,对通过上述显影得到的凹凸图案进行加热而转换为固化凹凸图案。作为加热固化的方法,例如能够选择利用热板的方法、使用烘箱的方法、使用能够设定温度程序的升温式烘箱的方法等各种方法。加热例如能够在130°C~250°C、30分钟~5小时的条件下进行。作为加热固化时的气氛气体,可以使用空气,也能够使用氮气、氩气等不活泼性气体。

[0120] 作为固化凹凸图案的厚度,没有特别限定,优选为1 μ m~100 μ m,更优选为2 μ m~50 μ m。

[0121] (半导体装置)

在实施方式中,还提供一种半导体装置,所述半导体装置具备半导体元件和设置于该半导体元件的上部或下部的固化膜。该固化膜为由本发明的树脂组合物形成的固化膜。在实施方式中,树脂组合物为感光性树脂组合物,该固化膜为由感光性树脂组合物形成的固化凹凸图案。固化凹凸图案例如能够通过上述带固化凹凸图案的基板的制造方法中的工序(1)~(4)而得到。

另外,本发明也能够应用于作为基板使用半导体元件、将上述带固化凹凸图案的基板的制造方法作为工序的一部分而包含的半导体装置的制造方法。本发明的半导体装置能够通过将固化凹凸图案形成为表面保护膜、层间绝缘膜、再布线用绝缘膜、倒装芯片装置用保护膜、或具有凸块结构的半导体装置的保护膜等,并与已知的半导体装置的制造方法组合来制造。

[0122] (显示体装置)

在实施方式中,一种显示体装置,为具备显示体元件和设置于该显示体元件的上部的固化膜的显示体装置,该固化膜是由本发明的树脂组合物形成的膜。在实施方式中,树脂组合物为感光性树脂组合物,该固化膜为由感光性树脂组合物形成的固化凹凸图案。在此,该固化膜(例如,该固化凹凸图案)可以与该显示体元件直接接触而层叠,也可以将其它层夹在中间而层叠。例如,作为该固化膜,能够举出TFT(Thin Film Transistor:薄膜晶体管)液晶显示元件和滤色器元件的表面保护膜、绝缘膜和平坦化膜、MVA(Multi-domain Vertical Alignment)型液晶显示装置用的突起、以及有机EL(Electro-Luminescence)元

件阴极用的隔壁。

[0123] 本发明的树脂组合物,除了适用于如上所述的半导体装置以外,在多层电路的层间绝缘膜、挠性覆铜板的覆盖涂层、阻焊膜和液晶取向膜等用途中也是有用的。

实施例

[0124] 以下,举出实施例对本发明的内容进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0125] 下述合成例所示的重均分子量(Mw)是基于凝胶渗透色谱(以下,在本说明书中简称为GPC)的测定结果。测定中使用GPC装置(HLC-8320GPC(东曹株式会社制造)),测定条件如以下所述。

- 柱:Shodex(注册商标)KD-805/Shodex(注册商标)KD-803(昭和电工株式会社)
- 柱温度:50°C
- 流量:1mL/分钟
- 洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、溴化锂一水合物(30mM)/磷酸(30mM)/四氢喹啉(1%)
- 标准试样:聚环氧乙烷

[0126] 下述合成例所示的化学酰亚胺化率通过以下方法算出。将聚酰亚胺粉末100mg放入NMR样品管(NMR采样管标准品,φ5(草野科学株式会社制造))中,添加氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆,0.05%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53ml),施加超声波使其完全溶解。该溶液利用NMR装置(JNM-ECA 500)(日本电子株式会社制造)测定500MHz的质子NMR。化学酰亚胺化率是将来自在酰亚胺化前后不变化的结构的质子作为基准质子来确定的,使用该质子的峰累积值和源自9.59ppm~11.0ppm附近出现的酰胺酸的NH基的质子峰累积值,通过下数学式求出。

$$\text{化学酰亚胺化率}(\%) = (1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$$

在上述式中,x为来自酰胺酸的NH基的质子峰累积值,y为基准质子的峰累积值,α为聚酰亚胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下的基准质子相对于1个酰胺酸的NH基质子的个数比例。

[0127] <合成例1>聚酰胺酸(P-1)的合成

将3,5-二氨基苯甲酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯(BEM-S、三星化学工业株式会社制造)9.71g、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷35.38g、4-甲氧基苯酚0.10g和N-乙基-2-吡咯烷酮218.35g在空气下、在室温下搅拌使其溶解。然后,在体系内加入4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐25.13g、9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]二酸酐(BPF-PA、JFE Chemical株式会社制造)33.74g和N-乙基-2-吡咯烷酮93.58g,在室温下搅拌1小时后,在50°C下搅拌19小时,由此得到聚酰胺酸溶液。得到聚酰胺酸(P-1)的利用GPC得到的重均分子量(Mw)为29554。

[0128] <合成例2>溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的合成

在合成例1得到的聚酰胺酸(P-1)415.9g中,加入N-乙基-2-吡咯烷酮623.84g、乙酸酐32.16g和三乙胺5.31g,在空气下在室温下搅拌30分钟,然后,在60°C下搅拌3小时。将该溶液缓慢加入到正在搅拌的甲醇3770g后搅拌10分钟,滤出得到的沉淀物。该沉淀物利用甲醇3770g清洗后,滤出得到的沉淀物。进一步将该沉淀物再次用甲醇3770g清洗后,滤出得

到的沉淀物,在50°C下减压干燥,由此得到溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末。化学酰亚胺化率为95.3%。

[0129] <合成例3>聚酰胺酸(P-3)的合成

将3,5-二氨基苯甲酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯(BEM-S、三星化学工业株式会社制造)4.62g、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷16.84g、4-甲氧基苯酚0.05g和N-乙基-2-吡咯烷酮80.9g在空气下在室温下搅拌使其溶解后,在体系内加入4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐11.97g、9,9-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]茱萸二酸酐(BPF-PA、JFE Chemical株式会社制造)16.07g和N-乙基-2-吡咯烷酮34.65g,在室温下搅拌1小时后,在40°C下搅拌20小时,由此得到聚酰胺酸溶液。得到的聚酰胺酸(P-3)的利用GPC得到的重均分子量(Mw)为32482。

[0130] <合成例4>聚酰胺酸(P-4)的合成

将3,5-二氨基苯甲酸2-(甲基丙烯酰氧基)乙酯(BEM-S、三星化学工业株式会社制造)31.78g、4-十八烷氧基-1,3-苯二胺(DAB-C18、和歌山精化工业株式会社制造)38.81g、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷62.34g和N-乙基-2-吡咯烷酮1012.4g在空气下在室温下搅拌使其溶解后,添加十二氢-5,5'-二-2-苯并呋喃-1,1',3,3'-四酮(Dodecahydro-5,5'-bi-2-benzofuran-1,1',3,3'-tetrone)(H-BPDA、WeiHai Newera Kesense New Materials公司制造)31.57g,搅拌40分钟后,添加2,2',3,3',5,5'-六甲基-[1,1'-联苯]-4,4'-二基双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-羧酸酯)(TMPBP-TME、本州化学工业株式会社制造)85.00g,搅拌1.5小时后,添加4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐(SD 1100-P:Sabico公司制造)48.28g,在50°C下搅拌20小时,由此得到聚酰胺酸溶液。得到的聚酰胺酸(P-4)的利用GPC得到的重均分子量(Mw)为29350。

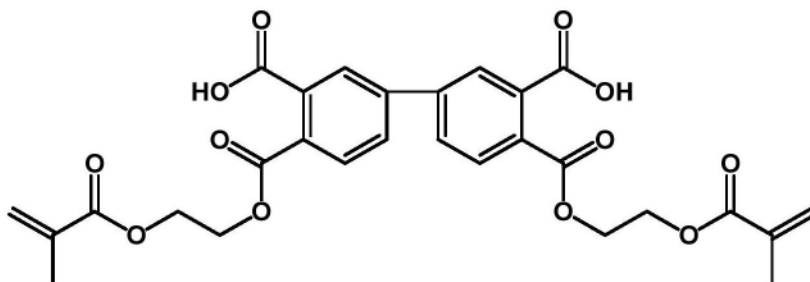
[0131] <合成例5>溶剂可溶型聚酰亚胺(P-5)的合成

在合成例4得到的聚酰胺酸(P-4)1985.1g中,加入N-乙基-2-吡咯烷酮992.6g、乙酸酐105.22g和三乙胺17.38g,在空气下在室温下搅拌30分钟,然后,在60°C下搅拌3小时。然后,在加入N-乙基-2-吡咯烷酮992.6g进行稀释后的溶液中,分取1922g,缓慢加入到正在搅拌的甲醇4265g中,搅拌10分钟后,滤出得到的沉淀物。该沉淀物利用甲醇1922g清洗后,滤出得到的沉淀物。进一步将该沉淀物再次用甲醇1922g清洗后,滤出得到的沉淀物,在60°C下减压干燥,由此得到溶剂可溶型聚酰亚胺(P-5)的粉末。化学酰亚胺化率为98.6%。

[0132] <合成例6>聚酰胺酸酯(P-6)的合成

在2升容量的四口烧瓶中加入4,4'-双邻苯二甲酸二酐(东京化成工业株式会社制造)200.00g(0.68mol),加入甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)176.92g(1.366mol)、氢醌(东京化成工业株式会社制造)0.74g(0.007mol)和 γ -丁内酯600g,在23°C下搅拌,加入吡啶108.63g(1.36mol)后升温至50°C,在50°C下搅拌2小时,由此得到包含下述式所示的化合物的溶液。

[化28]



[0133] 在500毫升容量的四口烧瓶中加入得到的溶液82.46g和 γ -丁内酯19.45g,一边搅拌将N,N'-二异丙基碳二亚胺(DIC、东京化成工业株式会社制造)13.13g溶解于 γ -丁内酯30g而成的溶液,一边在约5°C下耗时0.5小时滴加到反应液中,滴加后,搅拌0.5小时。接着,一边搅拌一边耗时2小时滴加将2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(东京化成工业株式会社制造)19.68g溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮30g而成的溶液。然后,升温至约25°C,搅拌6小时后,加入乙醇4.5g,搅拌1小时。

将得到的反应混合物加入到1500g的甲醇中,生成包含粗聚合物的沉淀物。倾析上清液而分离粗聚合物,溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮150.0g而得到粗聚合物溶液。将得到的粗聚合物溶液滴加到2250g水中而使聚合物沉淀,将得到的沉淀物滤出后,利用甲醇600g清洗两次,进行真空干燥而得到粉状的聚酰胺酸酯(P-6)。得到的聚酰胺酸酯(P-6)的利用GPC得到的重均分子量(Mw)为8016。收率为73.6%。

[0134] 将实施例和比较例所示的化合物的主要部分示于以下。

- NK酯A-DOD-N:1,10-癸二醇二丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制造)
- IRGACURE[注册商标]OXE01:1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基-,2-(0-苯甲酰肟)](BASF Japan株式会社制造)
- IRGANOX[注册商标]3114:(1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(BASF Japan株式会社制造)
- KBM-5103:3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造)
- BMI-689:1H-吡咯-2,5-二酮,1,1'-C₃₆-亚烷基双-(1H-Pyrrole-2,5-dione,1,1'-C₃₆-alkylenebis-)(Designer Molecules Inc.制造)

[0135] <实施例1>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.081g和5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0136] <实施例2>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.081g和5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.049g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0137] <实施例3>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]

OXE01 0.081g和5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.081g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0138] <实施例4>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.024g和1,2,3-苯并三唑(东京化成工业株式会社制造)0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0139] <实施例5>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.024g和IRGANOX[注册商标]31140.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0140] <实施例6>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.024g和5-甲基-1H-苯并三唑(东京化成工业株式会社制造)0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0141] <实施例7>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.049g和KBM-5103 0.033g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0142] <实施例8>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.049g和5-甲基-1H-苯并三唑(东京化成工业株式会社制造)0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0143] <实施例9>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.049g和IRGANOX[注册商标]31140.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0144] <实施例10>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.081g和CBT-SG(4-羧基苯并三唑与5-羧基苯并三唑的混合物、城北化学工业株式会社制造)0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0145] <实施例11>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.081g和CBT-SG(4-羧基苯并三唑与5-羧基苯并三唑的混合物、城北化学工业株式会社制造)0.049g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0146] <实施例12>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.081g和CBT-5(5-羧基苯并三唑、城北化学工业株式会社制造)0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0147] <实施例13>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.081g和CBT-5(5-羧基苯并三唑、城北化学工业株式会社制造)0.049g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0148] <实施例14>

将合成例3中得到的包含聚酰胺酸(P-3)的溶液(固体成分浓度:30质量%)22.44g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 2.02g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.34g和5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.20g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0149] <实施例15>

在合成例5中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-5)3.70g中混合作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.56g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.15g和CBT-SG(4-羧基苯并三唑与5-羧基苯并三唑的混合物、城北化学工业株式会社制造)0.056g、KBM-5103(信越化学工业株式会社制造)0.074g、作为双马来酰亚胺化合物的BMI-689(Designer Molecules Inc.制造)0.22g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.67g、 γ -丁内酯4.90g和环己酮3.67g并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0150] <实施例16>

将合成例6中得到的聚酰胺酸酯(P-6)的粉末6.34g、N-乙基-2-吡咯烷酮16.25g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 1.90g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]OXE01 0.317g和5-羧基苯并三唑(Sigma-Aldrich Japan G.K.制造)0.19g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0151] <比较例1>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g和作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0152] <比较例2>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g和KBM-5103 0.033g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0153] <比较例3>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g和IRGANOX[注册商标]3114 0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0154] <比较例4>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g和5-甲基-1H-苯并三唑(东京化成工业株式会社制造)0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0155] <比较例5>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g和5-甲基-1H-苯并三唑(东京化成工业株式会社制造)0.049g混合并使其溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0156] <比较例6>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-甲基-1H-苯并三唑(东京化成工业株式会社制造)0.024g和IRGANOX[注册商标]3114 0.24g混合并溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0157] <比较例7>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标] OXE01 0.081g、5-甲基-1H-苯并三唑(东京化成工业株式会社制造)0.049g和IRGANOX[注册商标]3114 0.24g混合并溶解后,使用孔径5 μ m的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0158] <比较例8>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE[注册商标]

OXE01 0.081g和2,4-二氨基-6-丁基氨基-1,3,5-三嗪(东京化成工业株式会社制造) 0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0159] <比较例9>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮 3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE [注册商标] OXE01 0.081g和2,4-二氨基-6-二烯丙基氨基-1,3,5-三嗪(东京化成工业株式会社制造) 0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0160] <比较例10>

将合成例2中得到的溶剂可溶型聚酰亚胺(P-2)的粉末1.63g、N-乙基-2-吡咯烷酮 3.80g、作为交联剂的NK酯A-DOD-N 0.49g、作为光自由基引发剂的IRGACURE [注册商标] OXE01 0.081g和6-(二丁基氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二硫醇(东京化成工业株式会社制造) 0.024g混合并使其溶解后,使用孔径5 μm 的聚丙烯制过滤器进行过滤,由此制备负型感光性树脂组合物。

[0161] [密合力评价]

将把Cu蒸镀为1.5 μm 厚度的8英寸硅晶片切割成1cm \times 1cm。将该硅晶片利用10%硫酸清洗1分钟,利用纯水清洗30秒后干燥,涂布实施例至实施例16和比较例1至比较例10中制备的负型感光性树脂组合物。通过在115 $^{\circ}\text{C}$ 下进行270秒的预烧成,在基板(蒸镀有Cu的硅晶片)上形成22 μm 的感光性树脂膜。接着,使用i线对准曝光机(PLA-501、佳能株式会社制造)以500mJ/cm²进行整面曝光后,使用高温洁净烘箱(CLH-21CD(V)-S、Koyo Thermo Systems Co.,Ltd.)在氮气氛中在230 $^{\circ}\text{C}$ 下烧成2小时。接着,作为可靠性试验,在空气下实施125 $^{\circ}\text{C}$ ·24小时、30 $^{\circ}\text{C}$ ·湿度60%·168小时,接着,作为回流处理,在氮气氛下实施3次包括升温的260 $^{\circ}\text{C}$ ·1秒处理,最后,通过高加速寿命试验(EHS-212MD、ESPEC株式会社制造),以130 $^{\circ}\text{C}$ ·湿度85%·蒸气压230kPa·192小时进行处理。然后,将带环氧粘接剂的螺柱销(stud pin)粘接于树脂膜表面,使用ROMURUS V(美国Quad Group公司)实施螺柱拉力剥离强度测定,评价Cu表面与树脂膜的密合力。另外,也另行准备未实施可靠性试验的基板(形成有树脂膜的基板),同样地分别实施螺柱拉力剥离强度测定。观察试验后的剥离界面,将在可靠性试验前后均因环氧粘接剂的内聚破坏而剥离的情况、或者将在环氧粘接剂与树脂膜表面的界面剥离的情况定义为密合力良好记为“O”,将在可靠性试验前后任一方在感光性树脂膜与Cu的界面剥离的情况定义为密合力不良记为“ \times ”。将结果示于表1-1和表1-2。

[0162] [抗氧化能力评价]

将基底为PI(聚酰亚胺)且在其上具有高度5 μm 、宽度10 μm L/S的Cu布线的评价用测试基板(1cm \times 1cm)利用10%硫酸清洗1分钟,利用纯水清洗30秒后进行干燥。将实施例1至实施例16和比较例1至比较例10中制备的负型感光性树脂组合物在与[密合力评价]相同的条件下涂布于该基板,在115 $^{\circ}\text{C}$ 下进行270秒预烧成,由此形成感光性树脂膜。

接着,使用i线对准曝光机(PLA-501、佳能株式会社制造)以500mJ/cm²进行整面曝光。接着,使用高温洁净烘箱(CLH-21CD(V)-S、Koyo Thermo Systems Co.,Ltd.)在氮气氛中、230 $^{\circ}\text{C}$ 下烧成2小时。接着,作为可靠性试验,在空气下实施125 $^{\circ}\text{C}$ ·24小时、30 $^{\circ}\text{C}$ ·湿度

60% · 168小时,作为回流处理,在氮气氛下实施3次包括升温的260°C · 1秒处理,最后通过高加速寿命试验(EHS-212MD、ESPEC株式会社制造)以130°C · 湿度85% · 蒸气压230kPa · 192小时进行处理后,利用FIB-SEM(日本FEI株式会社制造)在评价用测试基板的Cu布线上进行切割,利用SEM进行截面观察。将通过可靠性试验形成的Cu布线上的氧化膜的厚度比比较例1(73.7nm)薄的情况定义为良好的结果记为“O”,将厚的情况定义为不良记为“×”。将结果示于表1。

[0163] [电特性评价]

将实施例1至实施例15和比较例1至比较例10中制备的负型感光性树脂组合物旋涂在包覆有20 μm 厚的铝箔的4英寸硅晶片上,在热板上在115°C下烧成270秒,由此在铝箔上形成约22 μm 的感光性树脂膜。在得到的感光性树脂膜上,使用i线对准曝光机(PLA-501、佳能株式会社制造),在所述晶片上以500mJ/cm²进行整面曝光后,使用高温洁净烘箱(CLH-21CD(V)-S, Koyo Thermo Systems Co., Ltd.),在氮气氛中,在230°C下烧成2小时。进而,将烧成的铝箔浸渍于6N盐酸中,使铝箔溶解,由此得到膜。将得到的膜干燥,使用分体圆柱谐振器(split-cylinder resonator)测定60GHz下的介电损耗角正切。介电损耗角正切的测定条件如下所示。

- 测定方法:分体圆柱谐振器
- 矢量网络分析仪:FieldFox N9926A(Keysight Technologies株式会社制造)
- 共振器:CR-760(EM Labs株式会社制造)
- 测定频率:约60GHz

将通过本测定得到的介电损耗角正切的值为比较例1(0.0087)以下的情况定义为良好的结果记为“O”,将大于比较例1的情况定义为不良记为“×”。将结果示于表1-1和表1-2。

[0164] [表1-1]

	结果		
	密合性	抗氧化能力	介电损耗角正切(60GHz)
实施例1	○	○	○ 0.0080
实施例2	○	○	○ 0.0080
实施例3	○	○	○ 0.0078
实施例4	○	○	○ 0.0079
实施例5	○	○	○ 0.0086
实施例6	○	○	○ 0.0087
实施例7	○	○	○ 0.0083
实施例8	○	○	○ 0.0082
实施例9	○	○	○ 0.0085
实施例10	○	○	○ 0.0082
实施例11	○	○	○ 0.0081
实施例12	○	○	○ 0.0084
实施例13	○	○	○ 0.0082
实施例14	○	○	○ 0.0076
实施例15	○	○	○ 0.0058
实施例16	○	○	-

[0165] [表1-2]

	结果		
	密合性	抗氧化能力	介电损耗角正切(60GHz)
比较例1	○	— 73.7 nm	— 0.0087
比较例2	×	×	○ 0.0087
比较例3	×	×	×
比较例4	×	○	○ 0.0082
比较例5	×	○	○ 0.0086
比较例6	○	○	×
比较例7	○	○	×
比较例8	○	×	○ 0.0087
比较例9	×	×	○ 0.0087
比较例10	○	×	×
			0.0089

[0166] 根据表1-1和表1-2的结果,由实施例1至实施例16的负型感光性树脂组合物得到的树脂膜均为良好的密合性。另外,确认到形成有由实施例1至实施例16的负型感光性树脂组合物得到的树脂膜的Cu布线与形成有由比较例1的负型感光性树脂组合物得到的树脂膜的Cu布线相比,可靠性试验后的氧化膜的厚度薄,为良好的可靠性。进而,由实施例1至实施例15的负型感光性树脂组合物得到的膜显示出由比较例1的负型感光性树脂组合物得到的膜以下的介电损耗角正切。