



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116802559 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 22

(21) 申请号 202280010794.2

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

(22) 申请日 2022.01.11

11256

专利代理师 韩雪莲

(30) 优先权数据

2021-010013 2021.01.26 JP

(51) Int.Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/000472 2022.01.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/163335 JA 2022.08.04

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 寿庆将也 小笠原央 荒木齐

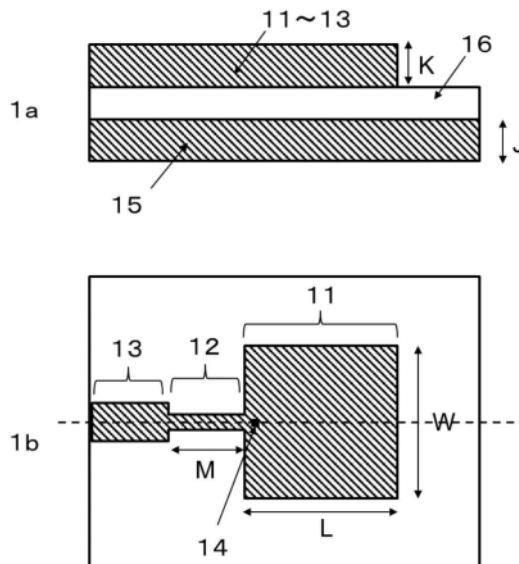
权利要求书4页 说明书35页 附图1页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、固化膜、电子部件、天线元件、半导体封装及化合物

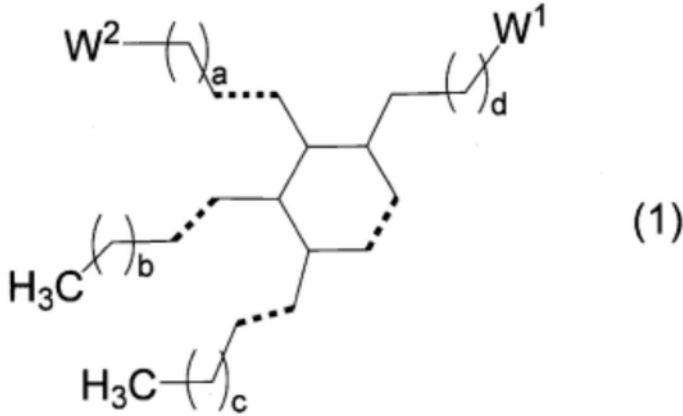
(57) 摘要

本发明的目的在于提供在形成固化膜时具有低介电损耗角正切的感光性树脂组合物及化合物。本发明为感光性树脂组合物,其含有(A)多官能单体、(B)粘结剂树脂及(C)光聚合引发剂,该(A)多官能单体含有式(1)表示的化合物及/或式(2)表示的化合物,该(B)粘结剂树脂含有选自自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、聚酰胺、它们的共聚物、聚脲、聚酯、聚硅氧烷、丙烯酸树脂、酚醛树脂及苯并环丁烯树脂、马来酸树脂及环烯烃聚合物组成的组中的1种以上。



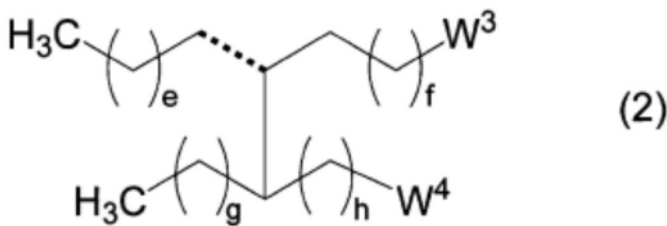
1. 感光性树脂组合物, 其为含有(A)多官能单体、(B)粘结剂树脂及(C)光聚合引发剂的感光性树脂组合物, 该(A)多官能单体含有式(1)表示的化合物及/或式(2)表示的化合物, 该(B)粘结剂树脂含有选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、聚酰胺、它们的共聚物、聚脲、聚酯、聚硅氧烷、丙烯酸树脂、酚醛树脂、苯并环丁烯树脂、马来酸树脂及环烯烃聚合物组成的组中的1种以上,

[化学式1]



式(1)中, W^1 及 W^2 各自独立地表示具有碳-碳双键的碳原子数为2~25的1价的有机基团; 式(1)中, a、b、c及d各自独立地为满足 $a+b=6\sim 17$ 、 $c+d=8\sim 19$ 的自然数, 虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键,

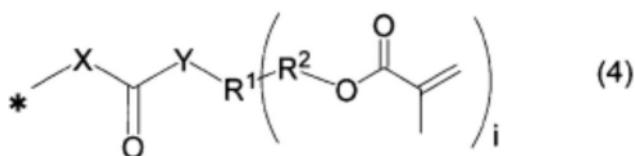
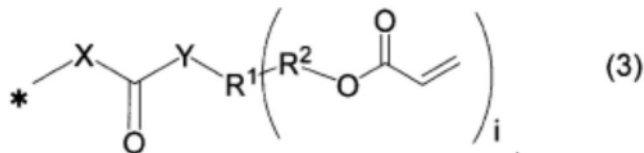
[化学式2]



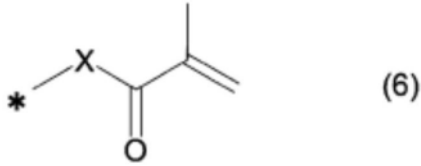
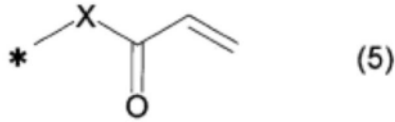
式(2)中, W^3 及 W^4 各自独立地表示具有碳-碳双键的碳原子数为2~25的1价的有机基团; 式(2)中, e、f、g及h各自独立地为满足 $e+f=5\sim 16$ 、 $g+h=8\sim 19$ 的自然数, 虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

2. 如权利要求1所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述式(1)及所述式(2)中, W^1 及 W^2 中的至少一者以及 W^3 及 W^4 中的至少一者为式(3)、式(4)、式(5)或式(6)表示的基团,

[化学式3]



[化学式4]



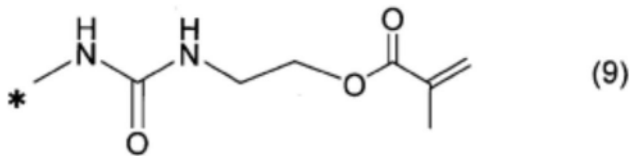
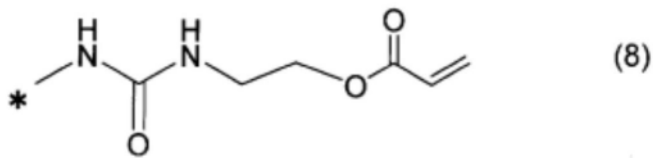
式(3)、式(4)、式(5)及式(6)中,X及Y各自独立地表示-NH-、-O-、-CH₂-或-S-;R¹表示单键或碳原子数为1~5的2~6价的有机基团;R²表示单键或碳原子数为1~5的2价的有机基团;i表示1~5的整数;*表示键合点。

3.如权利要求2所述的感光性树脂组合物,其中,所述式(1)及所述式(2)中,W¹及W²中的至少一者以及W³及W⁴中的至少一者为式(3)或式(4)表示的基团,

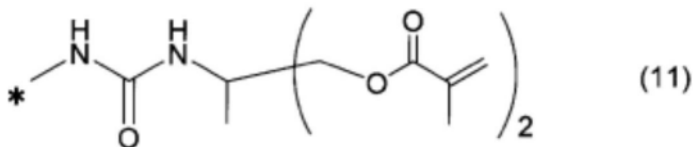
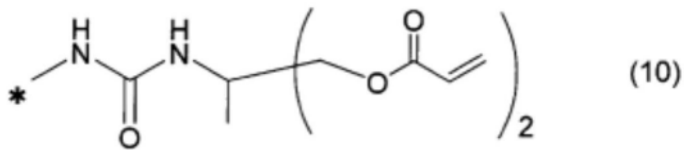
所述式(3)及所述式(4)中,X及Y为-NH-。

4.如权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,所述式(1)及所述式(2)中,W¹及W²中的至少一者以及W³及W⁴中的至少一者为式(8)、式(9)、式(10)或式(11)表示的基团,

[化学式5]



[化学式6]



*表示键合点。

5.如权利要求1~4中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,所述(B)粘结剂树脂含有选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、它们的共聚物及马来酸树脂组成的组中的1种以上。

6.如权利要求5所述的感光性树脂组合物,其中,所述(B)粘结剂树脂含有选自由以二

聚酸衍生物为单体进行聚合而得到的、聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上。

7. 如权利要求5或6所述的感光性树脂组合物,其中,所述(B)粘结剂树脂还含有具有联苯结构的酚醛树脂。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,所述感光性树脂组合物还含有(D)交联剂,该(D)交联剂含有选自由环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及羟甲基化合物组成的组中的一种以上。

9. 如权利要求8所述的感光性树脂组合物,其中,所述(D)交联剂含有羟甲基化合物。

10. 固化膜,其是将权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

11. 电子部件,其具有权利要求10所述的固化膜。

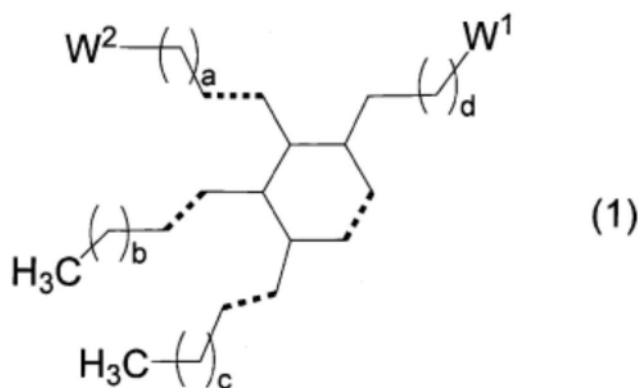
12. 天线元件,其为至少具备1根以上的天线布线、权利要求10所述的固化膜的天线元件,该天线布线包含选自由曲折状环形天线、线圈状环形天线、曲折状单极天线、曲折状偶极天线或平面天线组成的组中的任一种以上,该天线布线中的每一个天线部的专有面积为 1000mm^2 以下,该固化膜是将地线与天线布线间绝缘的绝缘膜。

13. 半导体封装,其为至少具备半导体元件、再布线层、密封树脂及天线布线的半导体封装,该天线布线包含选自由曲折状环形天线、线圈状环形天线、曲折状单极天线、曲折状偶极天线及微带天线组成的组中的至少一种以上,该天线布线中的每一个天线部的专有面积为 1000mm^2 以下,该再布线层的绝缘层、及/或该密封树脂包含权利要求10所述的固化膜,该密封树脂位于地线与天线布线间。

14. 如权利要求11所述的电子部件,其是具备使天线布线、及权利要求10所述的固化膜层叠而得到的天线元件的电子部件,其中,天线布线的高度为 $50\sim 200\mu\text{m}$,该固化膜的厚度为 $80\sim 300\mu\text{m}$ 。

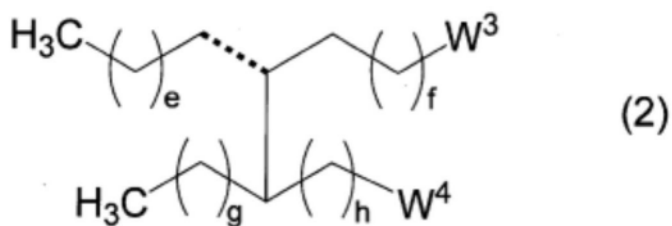
15. 式(1)表示的化合物或式(2)表示的化合物,

[化学式7]

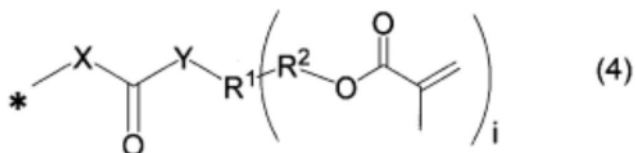
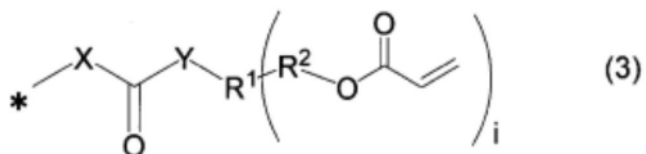


式(1)中, W^1 及 W^2 各自独立地表示式(3)或式(4)表示的基团;式(1)中,a、b、c及d各自独立地为满足 $a+b=6\sim 17$ 、 $c+d=8\sim 19$ 的自然数,虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键,

[化学式8]



式(2)中, W^3 及 W^4 各自独立地表示式(3)或式(4)表示的基团;式(2)中, e 、 f 、 g 及 h 各自独立地为满足 $e+f=5\sim 16$ 、 $g+h=8\sim 19$ 的自然数,虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键,
[化学式9]



式(3)及式(4)中, X 及 Y 表示 $-NH-$; R^1 表示单键或碳原子数为 $1\sim 5$ 的 $2\sim 6$ 价的有机基团;
 R^2 表示单键或碳原子数为 $1\sim 5$ 的 2 价的有机基团; i 表示 $1\sim 5$ 的整数;*表示键合点。

感光性树脂组合物、固化膜、电子部件、天线元件、半导体封装及化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、固化膜、电子部件、天线元件、半导体封装及化合物。更详细而言,涉及可合适地用于半导体元件等电子部件的表面保护膜、层间绝缘膜、有机电致发光元件的绝缘层等的感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 作为半导体元件的表面保护膜、层间绝缘膜、有机电解元件的绝缘层、TFT基板的平坦化膜的代表性材料,可举出耐热性、电绝缘性等优异的聚酰亚胺系树脂。进一步地,为了提高生产率,也进行了赋予了负型或正型的感光性的聚酰亚胺及其前体等的研究。

[0003] 近年来,随着半导体的用途扩大、性能提高,进行了由制造工序的效率化带来的成本减少和高集成化的努力。因此,形成多层的金属再布线的半导体器件受到关注。对于这样的多层金属再布线的绝缘膜,在制造工序中需要多次高温处理工艺。另外,为了提高生产率,要求基于光刻法的图案加工性。进而,在用于高速无线通信的高频通信器件用途中,为了减少传输损耗,要求降低绝缘膜的介电损耗角正切(dissipation factor)。因此,要求高的机械特性、耐热性、图案加工性及低介电损耗角正切化。作为具有充分的耐热性的绝缘膜,可举出具有聚酰亚胺、聚苯并噁唑等树脂及热交联剂的树脂组合物(专利文献1)。作为赋予图案加工性的方法,可举出在侧链导入了特定的化学结构的聚酰亚胺前体(专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-16214号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2011-59656号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

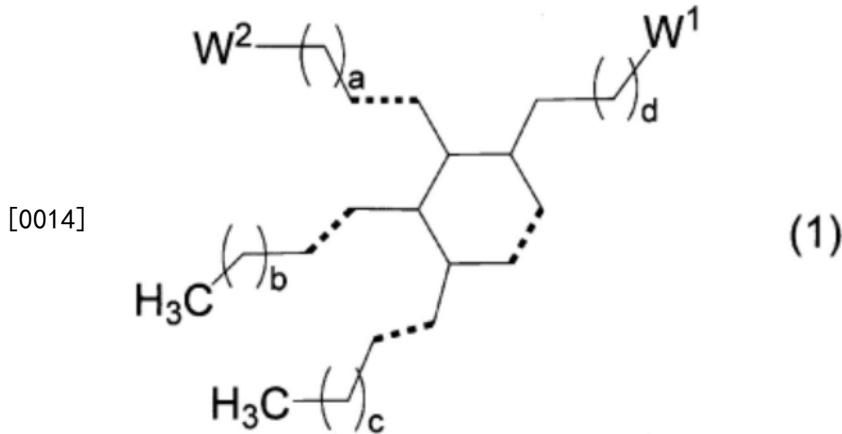
[0009] 在作为用于高速无线通信的高频通信器件中使用的多层布线绝缘膜应用了以往的技术的情况下,例如专利文献1及专利文献2中记载的组合物的固化膜在降低介电损耗角正切的方面不足。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 为了解决前述课题,本发明涉及以下的方案。

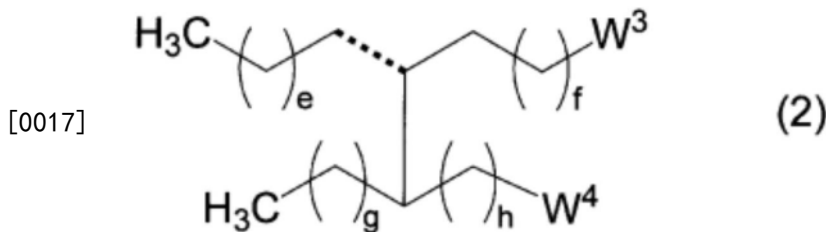
[0012] 感光性树脂组合物,其为含有(A)多官能单体、(B)粘结剂树脂及(C)光聚合引发剂的感光性树脂组合物,该(A)多官能单体含有式(1)表示的化合物及/或式(2)表示的化合物,该(B)粘结剂树脂含有选自聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、聚酰胺、它们的共聚物、聚脲、聚酯、聚硅氧烷、丙烯酸树脂、酚醛树脂及苯并环丁烯树脂、马来酸树脂及环烯烃聚合物组成的组中的1种以上。

[0013] [化学式1]



[0015] 式(1)中, W^1 及 W^2 各自独立地表示具有碳-碳双键的碳原子数为2~25的1价的有机基团。式(1)中, a 、 b 、 c 及 d 各自独立地为满足 $a+b=6\sim 17$ 、 $c+d=8\sim 19$ 的自然数, 虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0016] [化学式2]

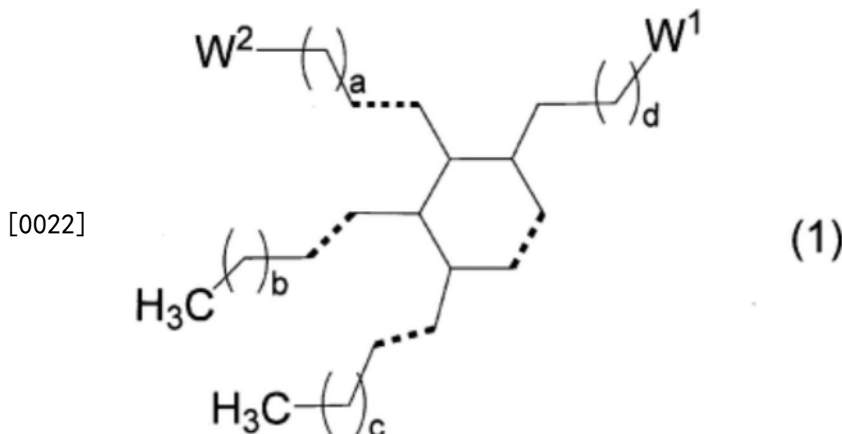


[0018] 式(2)中, W^3 及 W^4 各自独立地表示具有碳-碳双键的碳原子数为2~25的1价的有机基团。式(2)中, e 、 f 、 g 及 h 各自独立地为满足 $e+f=5\sim 16$ 、 $g+h=8\sim 19$ 的自然数, 虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0019] 作为用于解决前述课题的另一方式, 本发明涉及以下的方案。

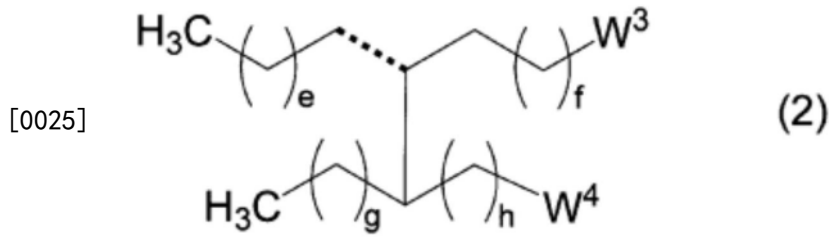
[0020] 式(1)表示的化合物或式(2)表示的化合物。

[0021] [化学式3]



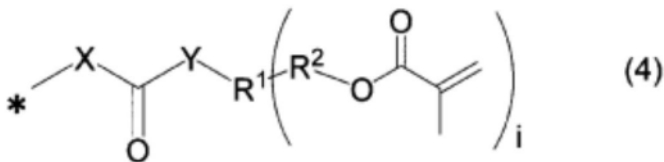
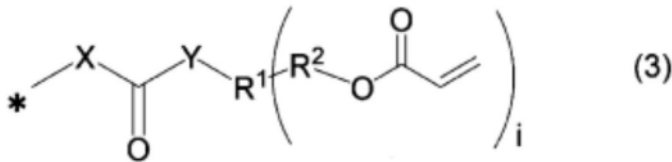
[0023] 式(1)中, W^1 及 W^2 各自独立地表示式(3)或式(4)表示的基团。式(1)中, a 、 b 、 c 及 d 各自独立地为满足 $a+b=6\sim 17$ 、 $c+d=8\sim 19$ 的自然数, 虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0024] [化学式4]



[0026] 式(2)中, W^3 及 W^4 各自独立地表示式(3)或式(4)表示的基团。式(2)中, e 、 f 、 g 及 h 各自独立地为满足 $e+f=5\sim 16$ 、 $g+h=8\sim 19$ 的自然数, 虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0027] [化学式5]



[0029] 式(3)及式(4)中, X 及 Y 表示 $-NH-$ 。 R^1 表示单键或碳原子数为1~5的2~6价的有机基团。 R^2 表示单键或碳原子数为1~5的2价的有机基团。 i 表示1~5的整数。 $*$ 表示键合点。

[0030] 发明的效果

[0031] 本发明的感光性树脂组合物的固化膜及包含本发明的化合物的组合物的固化膜的低介电损耗角正切优异。

附图说明

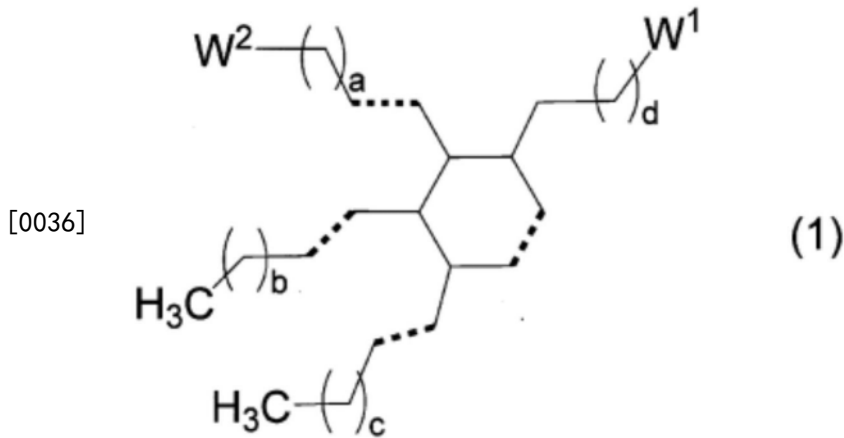
[0032] [图1]为共面供电型的微带天线的概略图

[0033] [图2]为涉及半导体封装的截面的概略图

具体实施方式

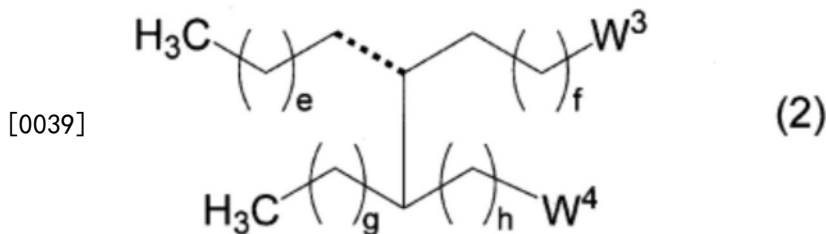
[0034] 本发明的感光性树脂组合物含有(A)多官能单体(以下,有时简称为(A)成分)、(B)粘结剂树脂(以下,有时简称为(B)成分)及(C)光聚合引发剂(以下,有时简称为(C)成分), 该(A)成分含有式(1)表示的化合物及/或式(2)表示的化合物, 该(B)成分含有选自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、聚酰胺、它们的共聚物、聚脲、聚酯、聚硅氧烷、丙烯酸树脂、酚醛树脂及苯并环丁烯树脂、马来酸树脂及环烯烃聚合物组成的组中的1种以上。

[0035] [化学式6]



[0037] 式(1)中, W^1 及 W^2 各自独立地表示具有碳-碳双键的碳原子数为2~25的1价的有机基团。式(1)中, a 、 b 、 c 及 d 各自独立地为满足 $a+b=6\sim 17$ 、 $c+d=8\sim 19$ 的自然数,虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0038] [化学式7]



[0040] 式(2)中, W^3 及 W^4 各自独立地表示具有碳-碳双键的碳原子数为2~25的1价的有机基团。式(2)中, e 、 f 、 g 及 h 各自独立地为满足 $e+f=5\sim 16$ 、 $g+h=8\sim 19$ 的自然数,虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0041] 本发明的感光性树脂组合物含有(A)成分。通过包含(A)成分,与前述(C)成分通过曝光而产生的活性种发生交联反应,得到负型的图案。另外,将该感光性组合物固化而成的固化膜具有低介电常数、低介电损耗角正切。

[0042] 前述(A)成分含有式(1)表示的化合物及/或式(2)表示的化合物。式(1)表示的化合物及/或式(2)表示的化合物为光聚合性单体,可通过二聚酸或其衍生物与具有碳-碳双键的化合物的反应而得到。

[0043] 二聚酸是通过不饱和脂肪酸的分子间聚合反应而得到的已知的二元酸,可通过将碳原子数为11~22的不饱和脂肪酸进行二聚化而得到。就工业上得到的二聚酸而言,通过将油酸、亚油酸等碳原子数为18的不饱和脂肪酸进行二聚化而得到的碳原子数为36的二元酸(dibasic acid)为主成分,但根据纯化程度,有时含有任意量的碳原子数为18的单体酸、碳原子数为54的三聚酸及碳原子数为20~54的其他聚合脂肪酸。

[0044] 作为二聚酸衍生物,可举出使前述二聚酸的全部羧基为伯羟基的二聚二醇、使前述二聚酸的全部羧基为伯氨基的二聚二胺、或者使前述二聚酸的全部羧基为伯硫醇基的二聚硫醇及使前述二聚酸的全部羧基为异氰酸酯基的二聚异氰酸酯。此外,还可举出使这些官能团反应而得到的环氧化合物、氧杂环丁烷化合物。

[0045] 具有碳-碳双键的化合物还包含一个能够与二聚酸衍生物反应的官能团。作为具体的官能团,可举出氨基、羟基、羧基或其盐的取代基、环氧基、酸酐基或异氰酸酯基。通过

这些官能团与前述二聚酸或其衍生物所具有的官能团的反应,可得到式(1)表示的化合物及/或式(2)表示的化合物。

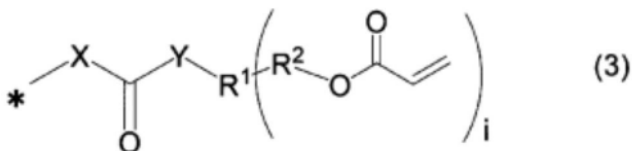
[0046] 作为具有碳-碳双键的化合物,具体而言,可举出:N-(4-氨基苯基)马来酰亚胺、4-氨基苯乙烯、3-氨基苯乙烯、2-氨基苯乙烯、3-氨基-1-丙烯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、1-(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基醇、2-(甲基)丙烯酰胺乙基醇、羟甲基乙烯基酮、2-羟基乙基乙烯基酮、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-叔丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-环己基烷氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-环己氧基丙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、2-乙基苄基醇、3-乙基苄基醇、4-乙基苄基醇等具有烯键式不饱和键和羟基各一个的醇;丙三醇-1,3-二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇-1,2-二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、丙三醇-1-烯丙氧基-3-甲基丙烯酸酯、丙三醇-1-烯丙氧基-2-甲基丙烯酸酯、2-乙基-2-(羟基甲基)丙烷-1,3-二基双(2-甲基丙烯酸酯)、甲基丙烯酸2-(丙烯酰氧基)-2-(羟基甲基)丁酯等具有2个以上的烯键式不饱和键和1个羟基的醇;丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、丁烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、肉桂酸及它们的衍生物、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、衣康酸酐、马来酸酐、4-戊烯-1,2-二甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐、2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯或1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯等。此处,“(甲基)丙烯酸酯”表示甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。类似的表述也同样。

[0047] 二聚酸的市售品具体可举出HARIDIMER 200、HARIDIMER 270S(以上为商品名,Harima Chemicals,Inc.制)、Td-205(W)、Td-395(以上为商品名,筑野食品工业(株)制)、Pripol 1004、Pripol1006、Pripol 1009、Pripol 1013、Pripol 1017、Pripol 1040(以上为商品名,Croda Japan K.K.制)。

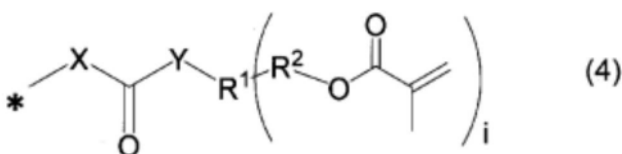
[0048] 作为二聚酸衍生物,二聚二醇的市售品可举出Pespol HP-1000(商品名,东亚合成(株)制)、Pripol 2023(商品名,Croda Japan K.K.制)。二聚二胺的市售品可举出Versamine 551、Versamine 552(以上为商品名,BASF Japan Ltd.)、Priamine 1071、Priamine 1073、Priamine 1074、Priamine 1075(以上为商品名,Croda Japan K.K.制)等。

[0049] 另外,从曝光敏感度的观点考虑,优选的是,前述式(1)及前述式(2)中, W^1 及 W^2 中的至少一者以及 W^3 及 W^4 中的至少一者为式(3)、式(4)、式(5)或式(6)表示的基团。

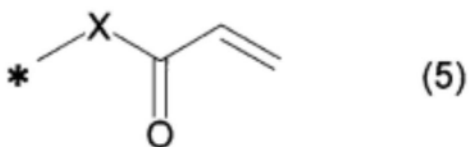
[0050] [化学式8]



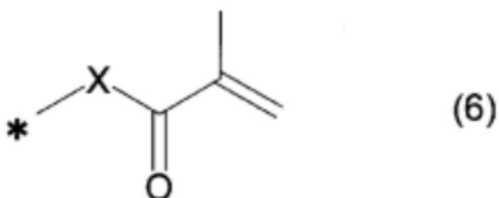
[0051]



[0052] [化学式9]



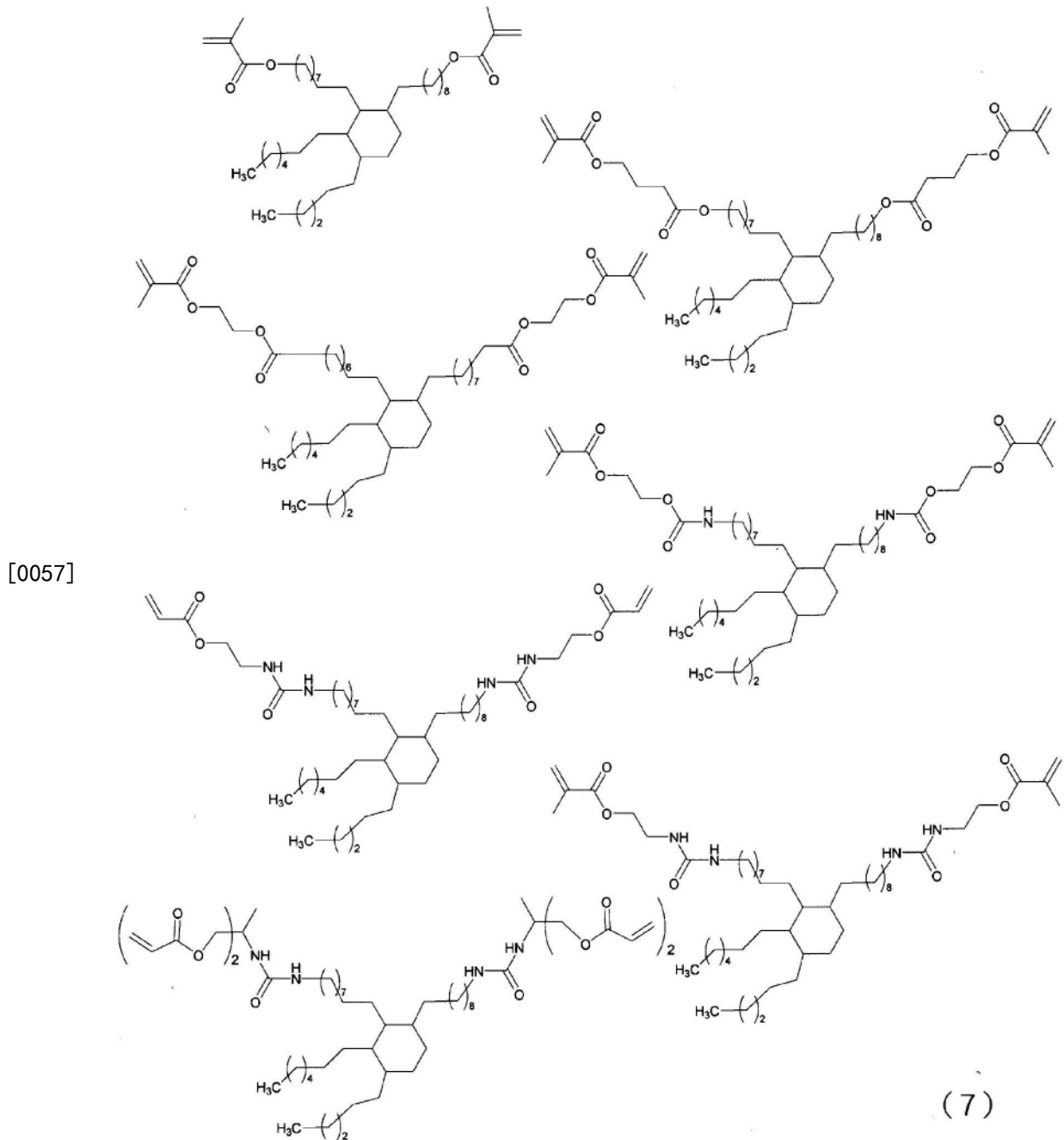
[0053]



[0054] 式(3)、式(4)、式(5)及式(6)中,X及Y各自独立地表示-NH-、-O-、-CH₂-或-S-。R¹表示单键或碳原子数为1~5的2~6价的有机基团。R²表示单键或碳原子数为1~5的2价的有机基团。i表示1~5的整数。*表示键合点。

[0055] 作为前述式(1)及前述式(2)中,W¹及W²中的至少一者以及W³及W⁴中的至少一者为式(3)、式(4)、式(5)或式(6)表示的基团的(A)成分的具体例,可举出式(7)等。

[0056] [化学式10]

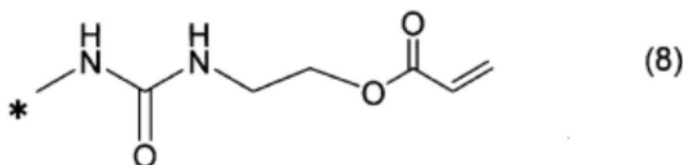


[0058] 另外,从降低介电特性的观点考虑,优选前述式(1)及前述式(2)中, W^1 及 W^2 中的至少一者以及 W^3 及 W^4 中的至少一者为式(3)或式(4)表示的基团,

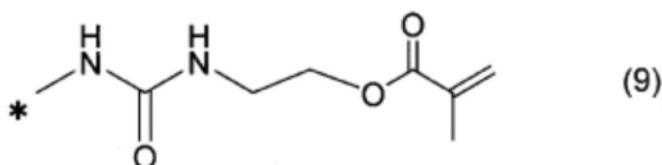
[0059] 前述式(3)及前述式(4)中,X及Y为-NH-。

[0060] 另外,更优选前述式(1)及前述式(2)中, W^1 及 W^2 中的至少一者以及 W^3 及 W^4 中的至少一者为式(8)、式(9)、式(10)或式(11)表示的基团。

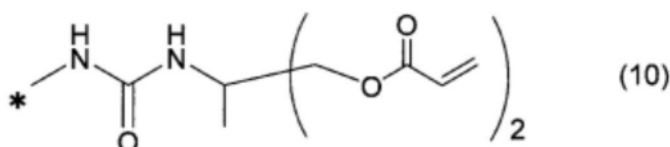
[0061] [化学式11]



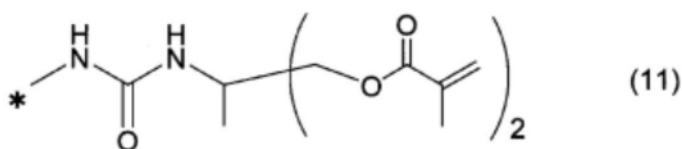
[0062]



[0063] [化学式12]



[0064]



[0065] *表示键合点。

[0066] (A)成分优选在树脂组合物中以5质量%以上50质量%以下的范围制备。

[0067] 关于(A)成分的制造方法,没有特别限定,可以采用加成反应或缩合反应这样的已知的合成方法。下文示出具体的制造方法的一例。

[0068] 作为第一工序,在氮气氛下,将具有一个能够与碳-碳双键及二聚酸衍生物反应的官能团的化合物投入反应容器中,并搅拌。此时如果需要可以加入溶剂,另外,可以进一步加入反应催化剂或反应促进剂。

[0069] 作为溶剂,优选使用Fedor方法中的溶解度参数为10以下的溶剂。具体而言,可举出甲苯、丙二醇甲基醚乙酸酯等,但没有限定。另外,可以含有2种以上的溶剂。

[0070] 作为反应催化剂,可以根据所应用的反应来适当选择,羧基与环氧基的反应的情况下,例如,可举出四丁基乙酸铵等铵系催化剂、二甲基苄基胺等氨基系催化剂或三苯基膦等磷系催化剂等,异氰酸酯基与氨基或羟基的反应的情况下,可举出二月桂酸二丁基锡等锡化合物、或1,4-二双环[2.2.2]辛烷等叔胺。作为反应促进剂,主要在所应用的反应为羧基与氨基或羟基的缩合反应的情况下需要,可举出二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺等,但不限于此。

[0071] 作为第二工序,向第一工序中制备的搅拌中的溶液滴加二聚酸衍生物,搅拌至反应结束。作为二聚酸衍生物,优选为前述的市售品。在反应热大的情况下,可以根据需要在滴加时进行冷却。

[0072] 作为第三工序,反应结束后,通过利用蒸发仪将制备溶液的溶剂除去,从而得到(A)成分。另外,在使用反应催化剂或反应促进剂的情况下,优选通过分液处理、硅胶色谱来除去。

[0073] 本发明中的(A)成分可使用核磁共振装置(NMR)等进行鉴定。

[0074] NMR为下述分析法:将试样置于强磁场中,对各旋转方向一致的分子照射脉冲状的无线电波,进行核磁共振后,对分子在恢复为原本稳定状态时产生的信号进行检测,分析分子结构等。NMR分析中使用最多的是¹H-NMR波谱,根据峰的化学位移可获得其氢原子所处的环境,根据积分值可获得其氢原子的数目,根据峰的分裂可获得邻接的质子的影响等与分子结构有关的信息。作为显示特征性化学位移的例子,与烯丙位的碳键合的氢的化学位移在1.5-2ppm处出现峰,与烯键键合的氢原子的化学位移在4.5-6ppm处出现峰,与芳香环键合的氢原子的化学位移在6-9ppm处出现峰,与酰胺基键合的氢的化学位移在5-11ppm处出现峰。

[0075] 本发明的感光性树脂组合物含有(B)成分。通过适当选择(B)成分,能够控制感光性树脂组合物的特性及将其固化而得的固化膜的特性。

[0076] 前述(B)成分含有选自自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、聚酰胺、它们的共聚物、聚脲、聚酯、聚硅氧烷、丙烯酸树脂、酚醛树脂及苯并环丁烯树脂、马来酸树脂及环烯炔聚合物组成的组中的1种以上。此处,只要没有特别说明,聚酰胺是指聚酰亚胺前体及聚苯并噁唑前体以外的聚酰胺。

[0077] 尤其从固化膜的耐热性、机械特性的观点考虑,前述(B)成分优选含有选自自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体、它们的共聚物及马来酸树脂组成的组中的1种以上。另外,前述(B)成分优选含有选自自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上。

[0078] 此外,(B)成分更优选含有选自自由以二聚酸衍生物为单体进行聚合而得到的、聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上。

[0079] 另外,从能够利用碱性水溶液进行显影的方面考虑,优选含有选自自由在酸二酐残基或二胺残基上具有酚式羟基的聚酰亚胺、聚酰亚胺前体及它们的共聚物组成的组中的1种以上。

[0080] 进而,从显影性、低介电损耗角正切化的观点考虑,前述(B)成分更优选含有具有作为刚性结构的联苯结构的酚醛树脂。这些树脂可以组合多种。

[0081] 作为聚酰亚胺前体,例如,可举出通过使四羧酸及其衍生物与二胺及其衍生物反应而得到的物质。作为聚酰亚胺前体,例如,可举出聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺酸酰胺或聚异酰亚胺。

[0082] 作为四羧酸及其衍生物,例如,可举出1,2,4,5-苯四甲酸(均苯四甲酸)、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、1,2,5,6-萘四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、双(2,3-二羧基苯基)甲烷、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷、2,2'-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、2,2-双(2,3-二羧基苯基)六氟丙烷、双(3,4-二羧基苯基)砜、双(3,4-二羧基苯基)醚、2,3,5,6-吡啶四甲酸或3,4,9,10-花四甲酸、N,N'-双[5,5'-六氟丙烷-2,2-二基-双(2-羟基苯基)]双(3,4-二羧基苯甲酰胺)、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸、1,2,4,5-环己烷四甲酸、1,2,3,4-环戊烷四甲酸、1,2,3,4-环丁烷四甲酸或2,3,4,5-四氢咪喃四甲酸、丁烷-1,2,3,4-四甲酸或者它们的四羧酸二酐、四羧酸二酰氯或四羧酸活性二酯。这些化合物可

以单独使用,或者组合两种以上而使用。

[0083] 作为二胺及其衍生物,例如,可举出间苯二胺、对苯二胺、3,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基联苯、双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、二巯基苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、9,10-蒽二胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3-羧基-4,4'-二氨基二苯基醚、3-磺酸-4,4'-二氨基二苯基醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、3,3'-二氨基二苯基砷、3,4'-二氨基二苯基砷、4,4'-二氨基二苯基砷、双(4-氨基苯氧基苯基)砷、双(3-氨基苯氧基苯基)砷、2,7-二氨基芴、9,9-双(4-氨基苯基)芴、2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑、2-(3-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑、2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噁唑、2-(3-氨基苯基)-6-氨基苯并噁唑、1,4-双(5-氨基-2-苯并噁唑基)苯、1,4-双(6-氨基-2-苯并噁唑基)苯、1,3-双(5-氨基-2-苯并噁唑基)苯、1,3-双(6-氨基-2-苯并噁唑基)苯、2,6-双(4-氨基苯基)苯并双噁唑、2,6-双(3-氨基苯基)苯并双噁唑、双[(3-氨基苯基)-5-苯并噁唑基] (bis[(3-aminophenyl)-5-benzoxazolyl])、双[(4-氨基苯基)-5-苯并噁唑基] (bis[(4-aminophenyl)-5-benzoxazolyl])、双[(3-氨基苯基)-6-苯并噁唑基] (bis[(3-aminophenyl)-6-benzoxazolyl])、双[(4-氨基苯基)-6-苯并噁唑基] (bis[(4-aminophenyl)-6-benzoxazolyl])、3,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4-氨基苯甲酸4-氨基苯基酯、1,3-双(4-苯胺基)四甲基二硅氧烷、乙二胺、1,3-二氨基丙烷、2-甲基-1,3-丙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,2-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷或二聚二胺等。尤其从降低介电损耗角正切的观点考虑,优选为二聚二胺。

[0084] 另外,在要求碱溶性的用途中,优选双氨基苯酚化合物。作为双氨基苯酚化合物,例如,可举出双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷 (bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)methylene)、双[N-(3-氨基苯甲酰基)-3-氨基-4-羟基苯基]砷、双[N-(4-氨基苯甲酰基)-3-氨基-4-羟基苯基]砷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砷、双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2'-双[N-(3-氨基苯甲酰基)-3-氨基-4-羟基苯基]丙烷、2,2'-双[N-(4-氨基苯甲酰基)-3-氨基-4-羟基苯基]丙烷、9,9-双(3-氨基-4-羟基苯基)芴、9,9-双[N-(3-氨基苯甲酰基)-3-氨基-4-羟基苯基]芴、9,9-双[N-(4-氨基苯甲酰基)-3-氨基-4-羟基苯基]芴、N,N'-双(3-氨基苯甲酰基)-2,5-二氨基-1,4-二羟基苯、N,N'-双(4-氨基苯甲酰基)-2,5-二氨基-1,4-二羟基苯、N,N'-双(4-氨基苯甲酰基)-4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯、N,N'-双(3-氨基苯甲酰基)-3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苯、N,N'-双(4-氨基苯甲酰基)-3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苯、3,3'-二氨基-4,4'-联苯酚、双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(3-氨基-4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷或2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰胺基)-4-羟基苯基]六氟丙烷等。

[0085] 另外,作为具有硅氧烷结构的二胺,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,由于能够提高与基板的粘接性,故优选。

[0086] 上述的多元胺化合物可以直接使用、或者作为胺部分经异氰酸酯化或经三甲基甲硅烷基化的化合物使用。另外,可以组合上述2种以上的多元胺化合物而使用。

[0087] 另外,能够通过用单胺、酸酐、酰氯或一元羧酸将树脂末端封端来调节树脂的重均分子量。

[0088] 作为单胺的优选例,可举出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、3-氨基-4,6-二羟基嘞啶、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。可以使用上述物质中的2种以上。

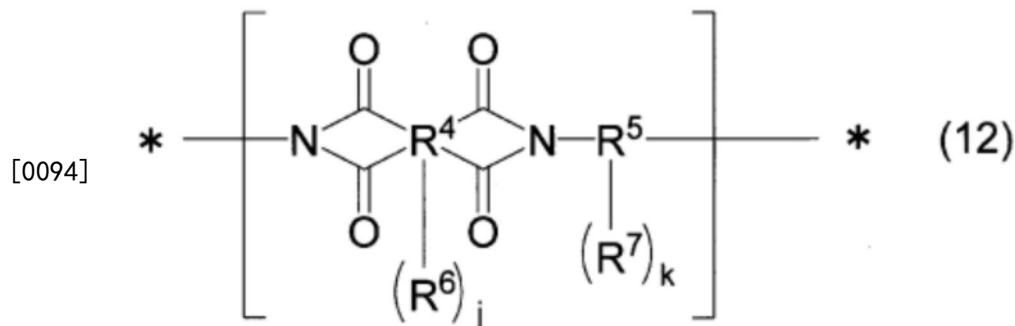
[0089] 作为酸酐、酰氯、一元羧酸的优选例,可举出邻苯二甲酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐等酸酐、3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚、1-羟基-7-羧基萘、1-羟基-6-羧基萘、1-羟基-5-羧基萘、1-巯基-7-羧基萘、1-巯基-6-羧基萘、1-巯基-5-羧基萘等一元羧酸类及它们的羧基经酰氯化的单酰氯化合物、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、环己烷二甲酸、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、2,6-二羧基萘等二羧酸类的仅1个羧基经酰氯化的单酰氯化合物、由单酰氯化合物与N-羟基苯并三唑、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧基酰亚胺的反应而得到的活性酯化合物。可以使用上述物质中的2种以上。

[0090] 作为聚酰亚胺,例如,可举出通过加热或者使用了酸或碱等的反应使上述的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺酸酰胺或聚异酰亚胺进行脱水闭环而得到的聚酰亚胺,其具有四羧酸及/或其衍生物残基、和二胺及/或其衍生物残基。

[0091] 聚酰亚胺前体为热固性树脂,通过高温下使其热固化而脱水闭环,从而形成高耐热性的酰亚胺键,得到聚酰亚胺。因此,通过在树脂组合物含有具有高耐热性的酰亚胺键的聚酰亚胺,能够显著提高得到的固化膜的耐热性。因此,适于将固化膜用于要求高耐热性的用途的情况等。另外,聚酰亚胺前体是脱水闭环后耐热性提高的树脂,因此,适于用于想要同时实现脱水闭环前的前体结构的特性和固化膜的耐热性的用途的情况等。

[0092] 作为聚酰亚胺,例如,可举出含有下述式(12)表示的结构单元的聚酰亚胺。

[0093] [化学式13]

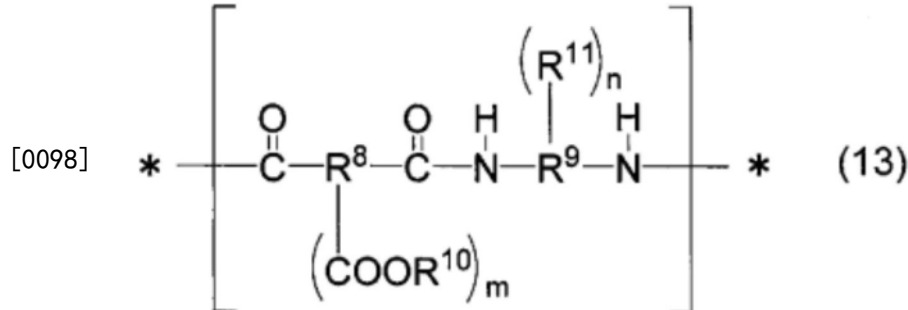


[0095] 式(12)中, R^4 表示4~10价的有机基团, R^5 表示2~8价的有机基团。 R^6 及 R^7 表示羟基或碳原子数为1~20的有机基团,可以各自为单一基团,也可以是不同的基团混合存在。 j 及 k 表示0~6的整数。 $\text{R}^4 - (\text{R}^6)_j$ 表示前述的四羧酸及/或其衍生物残基。 $\text{R}^5 - (\text{R}^7)_k$ 表示前述的二

胺及/或其衍生物残基。尤其从低介电损耗角正切化的观点考虑,优选为二聚二胺残基。*表示键合点。

[0096] 作为聚酰亚胺前体,优选为聚酰胺酸或聚酰胺酸酯,例如,可举出含有式(13)表示的结构单元的聚酰亚胺前体。

[0097] [化学式14]



[0099] 式(13)中, R^8 表示4~6价的有机基团, R^9 表示2~10价的有机基团。多个 R^{11} 各自独立地表示碳原子数为1~10的有机基团或羟基, n 表示0~8的整数。多个 R^{10} 可以相同也可以不同,表示氢原子或碳原子数为1~30的1价的烃基。 m 表示2~4的整数。 $R^8-(COOR^{10})_m$ 表示前述的四羧酸及/或其衍生物残基。 $R^9-(R^{11})_n$ 表示前述的二胺及/或其衍生物残基。尤其从低介电损耗角正切化的观点考虑,优选为二聚二胺残基。另外,从在碱性水溶液中的可溶性的观点考虑,优选为双氨基苯酚残基,尤其优选为2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷残基或2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰胺基)-4-羟基苯基]六氟丙烷残基。*表示键合点。

[0100] 另外,关于 R^{10} ,表示碳原子数为1~30的有机基团时,具体而言, R^{10} 表示四羧酸二酯残基。作为四羧酸二酯的生成方法,也可以使酸二酐及醇直接在溶剂中反应,但从反应性的观点考虑,优选使用反应活化剂。作为反应活化剂,可举出吡啶、二甲基氨基吡啶、三乙胺、N-甲基吗啉、1,8-二氮杂双环十一碳烯等叔胺。作为反应活化剂的添加量,相对于供反应的酸酐基而言,优选为3mol%以上300mol%以下,更优选为20mol%以上150mol%以下。另外,出于防止烯键式不饱和键部分在反应中交联的目的,可以使用少量阻聚剂。由此,在具有反应性低的烯键式不饱和键的醇类与四羧酸二酐的反应中,能够在120℃以下的范围加热而促进反应。作为阻聚剂,可举出氢醌、4-甲氧基苯酚、对叔丁基邻苯二酚、双叔丁基羟基甲苯等酚化合物。作为阻聚剂的添加量,相对于醇类的烯键式不饱和键而言,阻聚剂的酚式羟基优选为0.1mol%以上5mol%以下。

[0101] 作为前述的具有烯键式不饱和键的醇类,可举出具有羟基的(甲基)丙烯酸酯或不饱和脂肪酸改性醇。作为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯,可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、1-(甲基)丙烯酰氧基-2-丙基醇、2-(甲基)丙烯酰胺乙基醇、羟甲基乙烯基酮、2-羟基乙基乙烯基酮、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-叔丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-环己基烷氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-环己氧基丙酯、邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基酯等具有烯键式不饱和键和羟基各一个的醇、丙三醇-1,3-二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇-1,2-二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、丙三醇-1-烯丙氧基-3-甲基丙烯酸酯、丙三醇-1-烯丙氧基-2-甲

基丙烯酸酯、2-乙基-2-(羟基甲基)丙烷-1,3-二基双(2-甲基丙烯酸酯)、甲基丙烯酸2-(丙烯酰氧基)-2-(羟基甲基)丁酯等具有2个以上的烯键式不饱和键和1个羟基的醇等。

[0102] 作为不饱和脂肪酸改性醇,可举出碳原子数为6以上的不饱和脂肪酸改性醇。从曝光敏感度的观点考虑,优选为在末端具有不饱和基团、或具有顺式结构的双键的醇,从介电常数、介电损耗角正切的观点考虑,优选为碳原子数为12以上。作为不饱和脂肪酸改性醇的具体例,可举出5-己烯-1-醇、3-己烯-1-醇、6-庚烯-1-醇、顺式5-辛烯-1-醇、顺式3-辛烯-1-醇、顺式3-壬烯-1-醇、顺式6-壬烯-1-醇、9-癸烷-1-醇、顺式4-癸烷-1-醇、10-十一碳烯-1-醇、11-十二烷-1-醇、反式亚油醇、油醇、亚油醇、亚麻醇及瓢儿菜醇(erucyl alcohol)等。上述之中,从得到的固化膜的介电特性和曝光敏感度的观点考虑,优选为油醇、亚油醇、亚麻醇。

[0103] 在使酸酐与具有烯键式不饱和键的醇类反应时,可以同时使用其他醇。其他醇可以根据曝光敏感度的调节、在有机溶剂中的溶解性的调节等各种目的而适当选择。具体而言,可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、异戊醇等脂肪族醇、或者乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丁基醚等来自氧化烯烃(alkylene oxide)的一元醇等。

[0104] 作为聚苯并噁唑前体,例如,可举出通过使二羧酸及其衍生物、与作为二胺的双氨基苯酚化合物等反应而得到的聚羟基酰胺。

[0105] 作为二羧酸的例子,可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、二聚酸、二苯基醚二甲酸、双(羧基苯基)六氟丙烷、联苯二甲酸、二苯甲酮二甲酸、三苯基二甲酸等,作为三羧酸的例子,可举出偏苯三酸、均苯三酸、二苯基醚三甲酸、联苯三甲酸等。这些化合物可以单独使用,或者组合两种以上而使用。尤其从降低介电损耗角正切的观点考虑,优选为二聚酸。

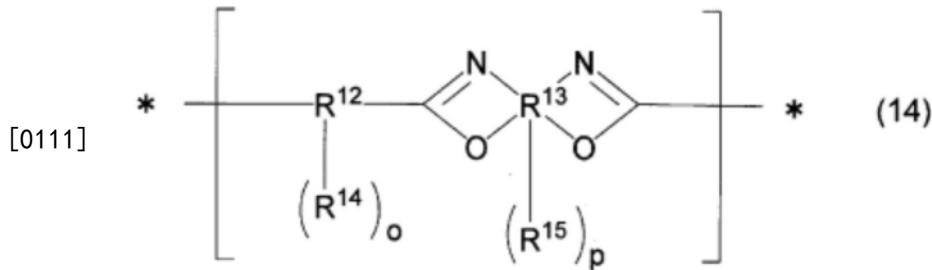
[0106] 作为双氨基苯酚的例子,可举出聚酰亚胺前体中示例的双氨基苯酚化合物。

[0107] 聚苯并噁唑前体为热固性树脂,通过高温下使其热固化而脱水闭环,从而形成高耐热性并且刚性的苯并噁唑环,得到聚苯并噁唑。因此,通过在树脂组合物中含有具有高耐热性并且刚性的苯并噁唑环的聚苯并噁唑,从而能够使得到的固化膜的耐热性显著提高。因此,适于将固化膜用于要求高耐热性的用途的情况等。另外,聚苯并噁唑前体是在脱水闭环后耐热性提高的树脂,因此,适于用于想要同时实现脱水闭环前的前体结构的特性和固化膜的耐热性的用途的情况等。

[0108] 作为聚苯并噁唑,例如,可举出:通过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进行脱水闭环而得到的物质;通过加热或者使用了磷酸酐、碱或碳二亚胺化合物等的反应,使作为聚苯并噁唑前体的例如上述的聚羟基酰胺进行脱水闭环,从而得到的物质。

[0109] 作为聚苯并噁唑,可举出含有式(14)所示的结构单元的物质。

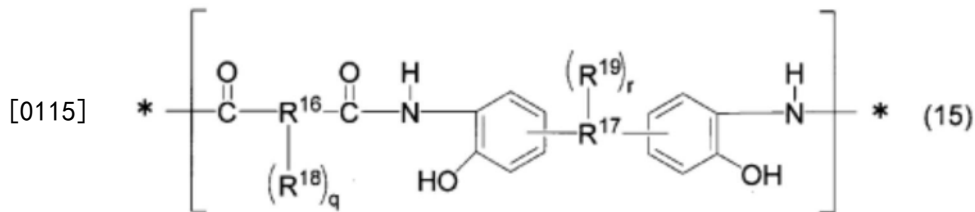
[0110] [化学式15]



[0112] 式(14)中, R^{12} 表示2~6价的有机基团, R^{13} 表示4~6价的有机基团。 R^{14} 及 R^{15} 各自独立地表示碳原子数为1~10的有机基团或羟基。 o 表示0~4的整数, p 表示0~2的整数。 R^{12} - $(R^{14})_o$ 表示前述的二羧酸及/或其衍生物残基。尤其从低介电损耗角正切化的观点考虑,优选为二聚酸残基。 R^{13} - $(R^{15})_p$ 表示前述的双氨基苯酚化合物及/或其衍生物残基。*表示键合点。

[0113] 作为本发明中使用的聚苯并噁唑前体,可举出含有下述式(15)所示的结构单元的物质。

[0114] [化学式16]



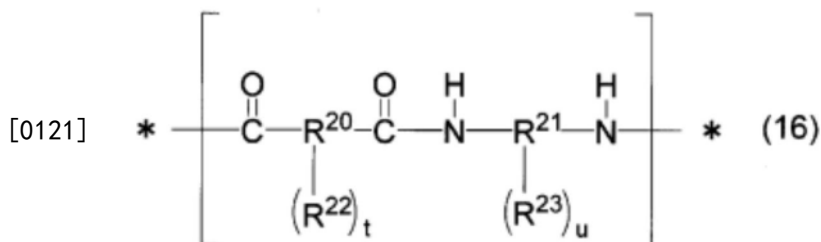
[0116] 式(15)中, R^{16} 表示2~6价的有机基团, R^{17} 表示单键或2~6价的有机基团。 R^{18} 及 R^{19} 表示碳原子数为1~10的有机基团或羟基。 q 及 r 表示0~4的整数。 R^{16} - $(R^{18})_q$ 表示前述的二羧酸及/或其衍生物残基。尤其从低介电损耗角正切化的观点考虑,优选为二聚酸残基。 R^{17} - $(R^{19})_r$ 表示前述的双氨基苯酚化合物及/或其衍生物残基。

[0117] *表示键合点。

[0118] 作为聚酰胺,例如,可举出利用使用了聚磷酸的反应使二羧酸与二胺化合物进行脱水缩合从而得到的物质。

[0119] 作为聚酰胺,可举出含有下述式(16)所示的结构单元的物质。

[0120] [化学式17]



[0122] 式(16)中, R^{20} 及 R^{21} 表示2~6价的有机基团。 R^{22} 及 R^{23} 各自独立地表示碳原子数为1~10的有机基团或羟基。 t 表示0~4的整数, u 表示0~4的整数。 R^{20} - $(R^{22})_t$ 表示前述的二羧酸及/或其衍生物残基, R^{21} - $(R^{23})_u$ 表示除前述的双氨基苯酚化合物以外的二胺化合物及/或其衍生物残基。*表示键合点。

[0123] 另外,(B)成分可以包含由选自自由聚酰亚胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑、聚苯并噁

唑前体及聚酰胺组成的组中的2种以上形成的共聚物。

[0124] 作为聚脲,例如,可举出通过二胺与多官能异氰酸酯的加聚反应而得到的物质。

[0125] 作为二胺,可举出聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚酰胺中示例的化合物。

[0126] 作为多官能异氰酸酯,例如,可举出六亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、降冰片烯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯(naphthalene-1,5-disocyanate)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯或甲苯-2,4-二异氰酸酯等,作为多元醇,可举出乙二醇、丙二醇、季戊四醇、二季戊四醇、1,4-双(2-羟基乙氧基)苯、1,3-双(2-羟基乙氧基)苯、4,4'-双(2-羟基乙氧基)联苯、2,2-双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)丙烷或双(4-(2-羟基乙氧基)苯基)甲烷等。

[0127] 在没有催化剂的条件下也可得到二胺与多官能异氰酸酯的加聚反应物,但也可以使用催化剂。作为催化剂,可举出二月桂酸二丁基锡等锡化合物、或1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷等叔胺。

[0128] 作为聚酯,经由多元醇化合物与酸二酐的加聚反应而得到的聚酯容易合成,且副反应少,故优选。作为多元醇化合物,优选为通过多官能环氧化合物与(甲基)丙烯酸等含有自由基聚合性基团的一元酸化合物反应而得到的化合物,原因在于容易导入自由基聚合性基团及芳香环。

[0129] 作为多官能环氧化合物,例如,可举出乙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚或氢化双酚A二缩水甘油醚等脂肪族环氧化合物、或者氢化双酚A二缩水甘油醚或9,9-双(4-缩水甘油氧基苯基)芴等芳香族环氧化合物,但不限于这些。

[0130] 另外,作为其他的多元醇化合物,例如,可举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷或季戊四醇等脂肪族醇化合物或者9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴等。

[0131] 作为前述酸二酐,可举出聚酰亚胺前体的说明中示例的四羧酸二酐。

[0132] 作为聚硅氧烷,可举出使用了至少1种有机硅烷化合物的水解缩合物。作为有机硅烷化合物,例如,可举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四苯氧基硅烷等4官能性硅烷;甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三正丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙基三正丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、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三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、对羟基苯基三甲氧基硅烷、1-(对羟基苯基)乙基三甲氧基硅烷、2-(对羟基苯基)乙基三甲氧基硅烷、4-羟基-5-(对羟基苯基羰基氧基)戊基三甲氧基硅烷、三氟甲基三甲氧基硅烷、三氟甲基三乙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基)丙基三甲氧基硅烷、(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸、1-萘基三甲氧基硅烷、1-萘基三乙氧基硅烷、1-萘基三正丙氧基硅烷、2-萘基三甲氧基硅烷、1-蒎基三甲氧基硅烷、9-蒎基三甲氧基硅烷、9-菲基三甲氧基硅烷、9-芴基三甲氧基硅烷、2-芴基三甲氧基

硅烷、1-苈基三甲氧基硅烷、2-茛基三甲氧基硅烷、5-蒎基三甲氧基硅烷等3官能性硅烷；二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)甲基二乙氧基硅烷、二(1-萘基)二甲氧基硅烷、二(1-萘基)二乙氧基硅烷等2官能性硅烷；三甲基甲氧基硅烷、三正丁基乙氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)二甲基乙氧基硅烷等单官能性硅烷。可以使用2种以上的这些有机硅烷。

[0133] 有机硅烷化合物的水解反应条件适当设定即可，例如，优选在溶剂中向有机硅烷化合物经1~180分钟添加酸催化剂及水，然后于室温~110℃反应1~180分钟。通过在这样的条件下进行水解反应，能够抑制剧烈的反应。反应温度优选为30~105℃。

[0134] 另外，水解反应优选在酸催化剂的存在下进行。作为酸催化剂，优选为包含甲酸、乙酸或磷酸的酸性水溶液。这些酸催化剂的含量相对于水解反应时使用的全部有机硅烷化合物100质量份而言，优选为0.1~5质量份。通过使酸催化剂的含量在上述范围内，能够以水解反应必要且充分地进行的方式容易地控制。

[0135] 作为缩合反应的条件，优选在通过有机硅烷化合物的水解反应而得到硅烷醇化合物后，将反应液直接于50℃~溶剂的沸点加热1~100小时。另外，为了提高聚硅氧烷的聚合度，可以再加热或添加碱催化剂。另外，可以根据需要在水解反应后通过加热及/或减压将适量的生成醇等蒸馏出、除去，然后添加任意溶剂。

[0136] 作为丙烯酸树脂，例如，可举出将(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯进行自由基聚合而得的树脂等。其中，从图案加工性的观点考虑，含羧基的丙烯酸树脂是优选的，从固化膜硬度的方面考虑，至少一部分中导入有烯键式不饱和双键基团的丙烯酸树脂是优选的。

[0137] 作为丙烯酸树脂的合成方法，可举出(甲基)丙烯酸化合物的自由基聚合。作为(甲基)丙烯酸化合物，例如，可举出含羧基及/或含酸酐基的(甲基)丙烯酸化合物或其他(甲基)丙烯酸酯。作为自由基聚合的催化剂，通常使用偶氮二异丁腈等偶氮化合物或过氧化苯甲酰等有机过氧化物。

[0138] 自由基聚合的条件适当设定即可，优选在溶剂中添加含羧基及/或酸酐基的(甲基)丙烯酸化合物、其他(甲基)丙烯酸酯及自由基聚合催化剂，通过鼓泡、减压脱气等将反应容器内充分地进行氮置换，然后于60~110℃反应30~300分钟。使用含有酸酐基的(甲基)丙烯酸化合物的情况下，优选加入理论量的水，并于30~60℃反应30~60分钟。另外，可以根据需要使用硫醇化合物等链转移剂。

[0139] 作为(甲基)丙烯酸酯，可使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环己烯酯、(甲基)丙烯酸4-甲氧基环己酯、(甲基)丙烯酸2-环丙基氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-环戊基氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-环己基氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-环己烯氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(4-甲氧基环己基)氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四环癸酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸2-甲基金刚烷酯、(甲基)丙烯酸1-甲基金刚烷酯等。

[0140] 另外，丙烯酸树脂可以是(甲基)丙烯酸化合物与其他的含有不饱和双键的单体的共聚物。作为其他的含有不饱和双键的单体，例如，可举出苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯

乙烯、间甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对羟基苯乙烯、马来酸酐、降冰片烯、降冰片烯二甲酸、降冰片烯二甲酸酐、环己烯、丁基乙烯基醚、丁基烯丙基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、2-羟基乙基烯丙基醚、环己烷乙烯基醚、环己烷烯丙基醚、4-羟丁基乙烯基醚。

[0141] 作为具有烯键式不饱和键的丙烯酸树脂,优选为使含有羧基及/或酸酐基的(甲基)丙烯酸化合物、(甲基)丙烯酸酯及/或其他含有不饱和双键的单体进行自由基聚合后、将具有烯键式不饱和双键基团的环氧化合物进行加成反应而得到的物质。作为加成反应中使用的催化剂,例如,可举出二甲基苯胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚或二甲基苄基胺等氨基系催化剂、三苯基膦等磷系催化剂、四丁基乙酸铵等铵系催化剂或者乙酰丙酮铬或氯化铬等铬系催化剂等。

[0142] 作为具有烯键式不饱和双键基团的环氧化合物,例如,可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 α -乙基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 α -正丙基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 α -正丁基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧丁酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧庚酯、(甲基)丙烯酸 α -乙基-6,7-环氧庚酯、丁基乙烯基醚、丁基烯丙基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、2-羟基乙基烯丙基醚、环己烷乙烯基醚、环己烷烯丙基醚、4-羟丁基乙烯基醚、4-羟丁基烯丙基醚、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基缩水甘油醚、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、 α -甲基-邻乙烯基苄基缩水甘油醚、 α -甲基-间乙烯基苄基缩水甘油醚、 α -甲基-对乙烯基苄基缩水甘油醚、2,3-二缩水甘油基氧基甲基苯乙烯、2,4-二缩水甘油基氧基甲基苯乙烯、2,5-二缩水甘油基氧基甲基苯乙烯、2,6-二缩水甘油基氧基甲基苯乙烯、2,3,4-三缩水甘油基氧基甲基苯乙烯、2,3,5-三缩水甘油基氧基甲基苯乙烯、2,3,6-三缩水甘油基氧基甲基苯乙烯、3,4,5-三缩水甘油基氧基甲基苯乙烯或2,4,6-三缩水甘油基氧基甲基苯乙烯等。

[0143] 作为酚醛树脂,有Novolac树脂、Resol树脂,通过将各种酚类单独、或它们的混合物与甲醛等醛类进行缩聚而得到。

[0144] 作为构成Novolac树脂及Resol树脂的酚类,例如可举出苯酚、对甲酚、间甲酚、邻甲酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、亚甲基双酚、亚甲基双对甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚、邻氯苯酚、间氯苯酚、对氯苯酚、2,3-二氯苯酚、间甲氧基苯酚、对甲氧基苯酚、对丁氧基苯酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、2,3-二乙基苯酚、2,5-二乙基苯酚、对异丙基苯酚、对苯基苯酚、 α -萘酚、 β -萘酚等,上述物质可以单独使用,或者作为它们的混合物使用。

[0145] 另外,作为与Novolac树脂、Resol树脂进行缩聚时使用的醛类,除了甲醛外,还可举出多聚甲醛、乙醛、苯甲醛、羟基苯甲醛、氯乙醛等,这些可以单独使用,或者作为它们的混合物使用。

[0146] 另外,酚醛树脂可以是由碳原子数为1~20的烷基、氟烷基、羟基、烷氧基、烷氧基甲基、羟甲基、羧基、酯基、硝基、氰基、氟原子、或氯原子中的任1种以上取代了加成于芳香族环上的一部分氢原子的结构等。

[0147] 尤其从低介电化的观点考虑,更优选为具有刚性的萘结构或联苯结构的Novolac树脂或Resol树脂,具体而言,作为酚,优选使用对苯基苯酚、 α -萘酚或 β -萘酚。另外,作为市

售品的酚醛树脂,可举出PN-80、PN-100、GPH-65、GPH-103(以上为商品名,日本化药(株)制)、XLC-3L(商品名,三井化学(株)制)、MEHC-7851SS(商品名,明和化成(株)制)等,特别优选为具有刚性结构的GPH-65、GPH-103及MEHC-7851SS等。

[0148] 作为苯并环丁烯树脂,例如通过使溴化芳基环丁烯化合物与含有不饱和烷基的化合物在钨催化剂的存在下反应而制造。具体而言,可举出二乙烯基硅氧烷双苯并环丁烯等。另外,作为市售品的苯并环丁烯化合物,可举出CYCLOTENE3022-63或4026-46(以上为商品名,Dow Chemical Company制)等。

[0149] 作为马来酸树脂,例如通过使马来酸酐、马来酸酯与含有不饱和烷基的化合物在自由基聚合催化剂下进行共聚而制造。具体而言,可举出苯乙烯马来酸酐共聚物、马来酸酐改性聚乙烯等。另外,作为市售品的马来酸树脂,可举出XIRAN1000、XIRAN1440、XIRAN2000、XIRAN2500、XIRAN3000、XIRAN3500、XIRAN4000、XIRAN6000及XIRAN9000(以上为商品名,巴工业(株)制)等。

[0150] 作为环烯烃聚合物,例如可通过使降冰片烯进行氢化开环易位聚合而制造,或者也可以通过使降冰片烯与含不饱和烷基的化合物在自由基聚合催化剂下进行加成聚合后进行氢化等而制造。作为市售品,可举出APL系列(商品名,三井化学(株))。

[0151] 树脂组合物中,(B)成分的含量相对于(A)成分100质量份而言,为了形成膜厚1 μ m以上的涂布膜,优选含有10质量份以上,为了使得到的固化膜的介电损耗角正切充分地降低,优选含有500质量份以下。

[0152] 本发明的感光性树脂组合物含有(C)成分。通过含有(C)成分,在曝光时产生引发(A)成分的反应的活性种,接着经历显影工序而能够实现图案加工。(C)成分只要是通过曝光而产生自由基的化合物即可,没有特别限定,烷基苯基酮化合物、氨基二苯甲酮化合物、二酮化合物、酮酯化合物、氧化膦化合物、脲酯化合物及苯甲酸酯化合物在敏感度、稳定性、合成容易性方面优异,故优选。其中,从敏感度的观点考虑,优选为烷基苯基酮化合物、脲酯化合物,特别优选为脲酯化合物。另外,加工膜厚为5 μ m以上的厚膜的情况下,从分辨率的观点考虑,优选为氧化膦化合物。

[0153] 作为烷基苯基酮化合物,可以含有已知的物质。例如,可举出2-甲基-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁烷-1-酮或2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基)-1-丁酮等 α -氨基烷基苯基酮化合物、2-羟基-2-甲基-1-苄基丙烷-1-酮等 α -羟基烷基苯基酮化合物、4-苯甲酰基-4-甲基苯基酮等 α -烷氧基烷基苯基酮化合物、对叔丁基二氯苯乙酮等苯乙酮化合物。

[0154] 其中,2-甲基-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁烷-1-酮或2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基)-1-丁酮(2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1)等 α -氨基烷基苯基酮化合物的敏感度高,故优选。

[0155] 作为氧化膦化合物,可以含有已知的物质。例如,可举出6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)-氧化膦。

[0156] 作为脲酯化合物,例如,可举出1-苄基-1,2-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)脲、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙酰基脲)(日文:1-[9-エチル-6-(2-

メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(0-アセチルオキシム))、NCI-831、NCI-930(以上为ADEKA(株)制)、OXE-03、OXE-04(以上为BASF(株)制)等。

[0157] 其中,从敏感度的观点考虑,优选为1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰基脞)、2-辛二酮,1-[4-(苯基硫基)-2-(0-苯甲酰基脞)]、NCI-831、NCI-930、OXE-03、OXE-04。

[0158] 作为氨基二苯甲酮化合物,可以含有已知的物质。例如,可举出4,4-双(二甲基氨基)二苯甲酮等。

[0159] 作为二酮化合物,可举出苯偶酰等已知的物质。

[0160] 作为酮酯化合物,可举出苯甲酰基甲酸甲酯、苯甲酰基甲酸乙酯等已知的物质。

[0161] 作为苯甲酸酯化合物,可举出邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、对二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-(二甲基氨基)苯甲酸2-乙基己酯等已知的化合物。

[0162] 作为前述(C)成分的其他具体例,可举出三苯基膦、四溴化碳、三溴苯基砷等已知的物质。

[0163] 作为(C)成分的含量,在将(A)成分与(B)成分之和设为100质量份的情况下,优选为0.5质量份以上20质量份以下,原因在于可获得充分的敏感度、并且可抑制热固化时的逸气量。其中,更优选为1.0质量份以上10质量份以下。

[0164] 出于提高(C)成分的功能的目的,可以包含敏化剂。通过含有敏化剂,能够实现敏感度的提高、感光波长的调整。作为敏化剂,可以含有已知的物质。可举出双(二甲基氨基)二苯甲酮、双(二乙基氨基)二苯甲酮、二乙基噻吨酮、N-苯基二乙醇胺、N-苯基甘氨酸、7-二乙基氨基-3-苯甲酰基香豆素、7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、N-苯基吗啉及它们的衍生物等,但不限于这些。

[0165] 本发明的感光性树脂组合物优选还含有(D)交联剂(以下,有时简称为“(D)成分”)。(D)成分是具有利用热而交联的官能团的化合物,作为具体的官能团,可举出环氧基、氧杂环丁烷基及羟甲基等。

[0166] (D)成分优选含有选自环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及羟甲基化合物组成的组中的一种以上,从降低介电常数及介电损耗角正切的观点考虑,更优选含有羟甲基化合物。

[0167] 作为环氧化合物,可以含有已知的化合物。例如,可举出Epolite(注册商标)40E、Epolite 100E、Epolite 200E、Epolite 400E、Epolite70P、Epolite 200P、Epolite 400P、Epolite 1500NP、Epolite 80MF、Epolite 4000、Epolite 3002(以上为商品名,共荣社化学(株)制)、Denacol EX-212L、Denacol EX-214L、Denacol EX-216L、Denacol EX-321L、Denacol EX-850L(以上为商品名,Nagase ChemteX Corporation制)、Epikote 828、Epikote 1002、Epikote 1750、Epikote1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275(以上为商品名,Japan Epoxy Resin Co.,Ltd.制)、EPICLON EXA-9583、EPICLON N695、HP4032、HP7200(以上为商品名,大日本油墨化学工业(株)制)、VG3101(商品名,三井化学(株)制)、TEPIC S、TEPIC G、TEPIC P(以上为商品名,日产化学工业(株)制)、EPOTOHTO YH-434L(商品名,东都化成(株)制)、GAN、GOT、EPPN502H、NC3000或NC6000(以上为商品名,日本化药(株)制)等。

[0168] 作为氧杂环丁烷化合物,可以含有已知的化合物。例如,可举出OXT-101、OXT-121、

OXT-212、OXT-221(以上为商品名,东亚合成(株)制)、ETERNACOLL EHO、ETERNACOLL OXBP、ETERNACOLL OXTP、ETERNACOLL OXMA、ETERNACOLL OXIPA(以上为商品名,宇部兴产(株)制)或氧杂环丁烷化酚醛novolac(phenol novolac)等。

[0169] 作为羟甲基化合物,可以含有已知的化合物。例如,可举出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、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriMIL-P、TriMIL-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(以上为商品名,本州化学工业(株)制)、NIKALAC(注册商标)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上为商品名,(株)Sanwa Chemical制)。

[0170] 将(A)成分的总量设为100质量份的情况下,从获得固化膜的高耐药品性的方面和降低介电常数及介电损耗角正切的观点考虑,(D)成分的含量优选为5质量份以上100质量份以下,更优选为10质量份以上90质量份以下。

[0171] 感光性树脂组合物可以含有溶剂。作为溶剂,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N'-二甲基丙基脲、N,N-二甲基异丁酰胺、甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺等极性的非质子性溶剂、四氢呋喃、二氧杂环己烷、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等醚类、丙酮、甲基乙基酮、二异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁基酯等酯类、乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇等醇类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类等。可以含有这些中的2种以上。

[0172] 关于溶剂的含量,相对于(A)成分100质量份而言,为了使组合物溶解,优选含有100质量份以上,为了形成膜厚1 μ m以上的涂布膜,优选含有1,500质量份以下。

[0173] 感光性树脂组合物可以含有已知的抗氧化剂、表面活性剂、密合性改善剂。

[0174] 本发明的固化膜是将本发明的感光性树脂组合物固化而成的固化膜。

[0175] 就固化膜而言,将感光性树脂组合物涂布于基材,为了使溶剂挥发而进行干燥。然后,在根据需要实施曝光及曝光后烘烤工序之后,施加150 $^{\circ}$ C~350 $^{\circ}$ C的温度而使其固化,由此能够得到。就该加热处理而言,一边选择某温度并阶段性地升温、或者选择某温度范围并连续地升温,一边实施5分钟~5小时。作为一例,于130 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C各热处理30分钟。作为本发明中的固化条件的下限,优选为170 $^{\circ}$ C以上,为了充分地进行固化,更优选为180 $^{\circ}$ C以上。另外,固化条件的上限没有特别限定,从抑制膜收缩、应力的观点考虑,优选为280 $^{\circ}$ C以下,更优选为250 $^{\circ}$ C以下,进一步优选为230 $^{\circ}$ C以下。

[0176] 对固化膜进行图案加工的情况下,利用具有涂布工序、干燥工序、曝光工序、显影工序、曝光后烘烤工序、加热固化工序等的已知方法对树脂组合物进行图案加工即可。

[0177] 本发明的电子部件具有本发明的固化膜。

[0178] 由本发明的感光性树脂组合物形成的固化膜能够作为构成电子部件的绝缘膜、保护膜而使用。

[0179] 此处,作为电子部件,可举出晶体管、二极管、集成电路(IC)、存储器等具有半导体

的有源部件、电阻、电容器、电感器等无源部件。另外,也将使用了半导体的电子部件称为半导体器件或半导体封装。

[0180] 作为电子部件内的固化膜的具体例,可合适地用于半导体的钝化膜、半导体元件、TFT(Thin Film Transistor,薄膜晶体管)等表面保护膜、2~10层的高密度封装用多层布线中的再布线间的层间绝缘膜等层间绝缘膜、触摸面板显示器的绝缘膜、保护膜、有机电致发光元件的绝缘层等用途,但不限于此,可以采取各种结构。

[0181] 另外,形成固化膜的基板表面可根据用途、工序来适当选择,可举出硅、陶瓷、玻璃、金属、环氧树脂等,也可以在同一面内配置多种上述基板。

[0182] 对使用了本发明的固化膜的天线元件进行说明。本发明的天线元件为至少具备1根以上的天线布线、本发明的固化膜的天线元件,该天线布线包含选自由曲折状环形天线、线圈状环形天线、曲折状单极天线、曲折状偶极天线或平面天线组成的组中的任一种以上,该天线布线中的每一个天线部的专有面积为 1000mm^2 以下,该固化膜是将地线与天线布线间绝缘的绝缘膜。

[0183] 图1是作为平面天线的一种的共面供电型微带天线的概略图。1a表示剖视图,1b表示俯视图。首先,对形成方法进行说明。在铜箔上涂布本发明的感光性树脂组合物并进行预烘烤,曝光后层压铜箔并进行热固化,由此形成两面具备铜箔的固化膜。之后,经由基于减成法的图案化,得到具备图1所示的微带线路(MSL)的铜布线的天线图案的天线元件。

[0184] 接着,对图1的天线图案进行说明。1a中,15表示地线(整面),16表示成为天线的基板的绝缘膜。其上层的11~13表示通过前述图案化而得到的天线布线的截面。地线布线厚度J及天线布线厚度K可根据阻抗的设计而采取任意的厚度,通常为 $2\sim 20\mu\text{m}$ 。1b中,11表示天线部,12表示匹配电路,13表示MSL供电线路,14表示供电点。为了获取天线部11与供电线路13的阻抗的匹配,匹配电路12的长度M具有 $1/4\lambda_r$ 的长度($\lambda_r = (\text{传输电波的波长}) / (\text{绝缘材介电常数})^{1/2}$)。另外,天线部11的宽度W及长度L被设计为 $1/2\lambda_r$ 的长度。天线部长度L也可以根据阻抗的设计而设为 $1/2\lambda_r$ 以下。本发明的固化膜具有低介电常数、低介电损耗角正切,因此能够提供高效率、高增益的天线元件。另外,从这些特性考虑,使用了本发明的绝缘膜的天线元件适合作为面向高频的天线,通过使天线部的面积(= $L \times W$)为 1000mm^2 以下的尺寸,能够形成小型的天线元件。通过这样的方式,能够得到高效率、高增益、小型的、面向高频的天线元件。

[0185] 接着,对具备IC芯片等半导体元件、再布线层、密封树脂及天线布线的半导体封装进行说明。本发明的半导体封装为至少具备半导体元件、再布线层、密封树脂及天线布线的半导体封装,该天线布线包含选自由曲折状环形天线、线圈状环形天线、曲折状单极天线、曲折状偶极天线及微带天线组成的组中的至少一种以上,该天线布线中的每一个天线部的专有面积为 1000mm^2 以下,该再布线层的绝缘层、及/或该密封树脂包含本发明的固化膜,该密封树脂位于地线与天线布线间。

[0186] 图2为涉及具备IC芯片(半导体元件)、再布线、密封树脂及天线元件的半导体封装的截面的概略图。在IC芯片201的电极焊盘202上,形成有利用铜布线209及由本发明的固化膜形成的绝缘膜210得到的再布线层(2层铜、3层绝缘膜)。在再布线层(铜布线209及绝缘膜210)的焊盘上形成有阻挡金属211和焊料凸块212。为了将前述IC芯片密封,形成由本发明的固化膜构成的第1密封树脂208,进一步在其上形成成为天线用的地线的铜布线209。介由

形成于第1密封树脂208内的通孔,形成将地线206与再布线层(铜布线209及绝缘膜210)连接的第1通孔布线207。在第1密封树脂208及地线布线206上,形成有由本发明的固化膜构成的第2密封树脂205,在其上形成有平面天线布线204。介由形成于第1密封树脂208及第2密封树脂205内的通孔,形成将平面天线布线204与再布线层(铜布线209及绝缘膜210)连接的第2通孔布线203。作为每一层绝缘膜210的厚度,优选为10~20 μm ,作为第1密封树脂及第2密封树脂,分别优选为50~200 μm 及100~400 μm 。本发明的固化膜具有低介电常数、低介电损耗角正切,因此具备所得的天线元件的半导体封装是高效率、高增益的,封装内的传输损耗小。

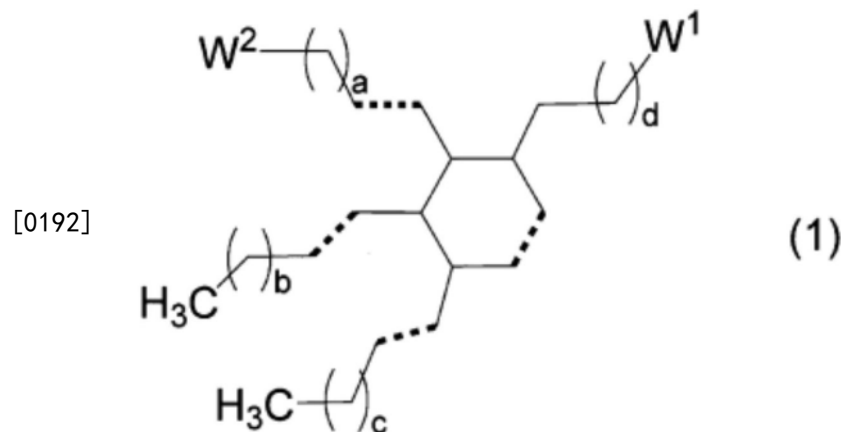
[0187] 即,对于本发明的电子部件而言,优选的是,为包含至少具备1根以上的天线布线、本发明的固化膜的天线元件的电子部件,该天线布线包含选自由曲折状环形天线、线圈状环形天线、曲折状单极天线、曲折状偶极天线或平面天线组成的组中的任一种以上,该天线布线中的每一个天线部的专有面积为1000 mm^2 以下,该固化膜是将地线与天线布线间绝缘的绝缘膜。

[0188] 此外,对于本发明的电子部件而言,优选的是,为包含至少具备半导体元件、再布线层、密封树脂、天线布线的半导体封装的电子部件,该再布线层的绝缘层及/或该密封树脂包含本发明的固化膜,该密封树脂也兼具作为将地线与天线布线间绝缘的绝缘膜的功能。

[0189] 此外,对于本发明的电子部件而言,优选的是,为具备使天线布线及本发明的固化膜层叠而得到的天线元件的电子部件,其中,天线布线的高度为50~200 μm ,该固化膜的厚度为80~300 μm 。通过将天线布线及固化膜层叠、并使天线布线的高度及固化膜的厚度在上述范围内,能够以小型、在宽范围内收发信号,本发明的固化膜为低介电常数、低介电损耗角正切,因此能够提供高效率、高增益的天线元件。

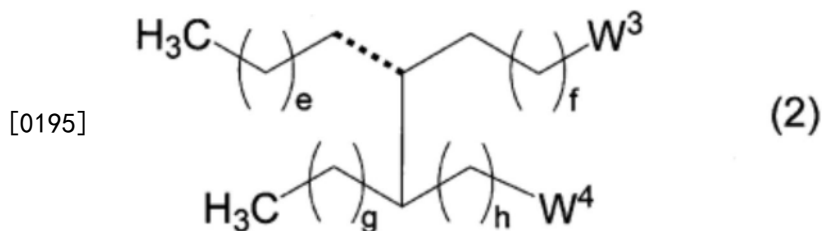
[0190] 另外,本发明的化合物为式(1)表示的化合物或式(2)表示的化合物。

[0191] [化学式18]



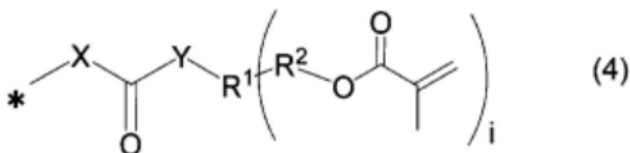
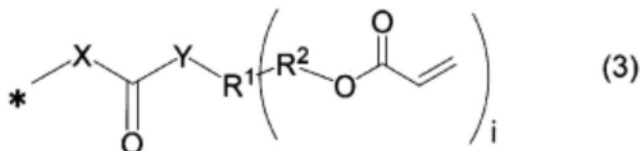
[0193] 式(1)中, W^1 及 W^2 各自独立地表示式(3)或式(4)表示的基团。式(1)中, a 、 b 、 c 及 d 各自独立地为满足 $a+b=6\sim 17$ 、 $c+d=8\sim 19$ 的自然数,虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0194] [化学式19]



[0196] 式(2)中, W^3 及 W^4 各自独立地表示式(3)或式(4)所示的基团。式(2)中, e 、 f 、 g 及 h 各自独立地为满足 $e+f=5\sim 16$ 、 $g+h=8\sim 19$ 的自然数, 虚线部是指碳-碳单键或碳-碳双键。

[0197] [化学式20]



[0199] 式(3)及式(4)中, X 及 Y 表示 $-NH-$ 。 R^1 表示单键或碳原子数为 $1\sim 5$ 的 $2\sim 6$ 价的有机基团。 R^2 表示单键或碳原子数为 $1\sim 5$ 的 2 价的有机基团。 i 表示 $1\sim 5$ 的整数。 $*$ 表示键合点。

[0200] 本发明的化合物能通过自由基聚合而交联, 因此通过与光或热自由基产生剂组合能容易地固化, 其固化膜具有低介电常数、低介电损耗角正切。另外, 在有机溶剂中的溶解性高, 与多种树脂的相容性优异。因此, 能够对各种树脂赋予低介电特性。获得这些特性的原因尚不确定, 推测是由于分子内兼具低极性部分和高极性部分。

[0201] 实施例

[0202] 以下, 举出实施例来说明本发明, 但本发明不受这些例子限定。首先, 对各实施例及比较例中的评价方法进行说明。评价中使用预先用平均孔径 $1\mu m$ 的聚四氟乙烯制过滤器(住友电气工业(株)制)进行了过滤的固化前的感光性树脂组合物(以下称为清漆)。

[0203] (1) 图案加工性

[0204] 使用旋涂机(Mikasa Co., Ltd. 制1H-360S)将清漆旋涂于硅晶片上, 然后, 使用加热板(Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 制SCW-636)于 $100^\circ C$ 预烘烤3分钟, 制作了膜厚 $11\mu m$ 的预烘烤膜。对于得到的预烘烤膜, 使用平行光掩模对准器(以下称为PLA)(Canon Inc. 制PLA-501F), 以超高压汞灯作为光源(g 射线、 h 射线、 i 射线混合), 隔着具有 $30\mu m$ 的 $1:1$ 的线与间隙(line and space)的图案的掩模, 以接触式进行 $500mJ/cm^2$ 曝光。

[0205] 然后, 于 $120^\circ C$ 进行1分钟曝光后烘烤, 使用涂布显影装置MARK-7进行显影。用有机溶剂进行显影的情况下, 使用适合于评价的材料的显影液进行旋覆浸没显影, 接着以同样的方式用适合的漂洗液进行漂洗。使用的显影液及漂洗液示于表4。另外, 在感光性树脂组合物溶解于碱性水溶液的情况下, 用 2.38 质量%的四甲基铵(TMAH)水溶液进行显影, 接着用纯水进行漂洗。

[0206] 关于显影时间, 预先对于各预烘烤膜, 将显影开始的时间设为 0 秒, 在 0 秒 ~ 90 秒之

间测量预烘烤膜全部溶出至显影液中的时间,在0秒~90秒之间预烘烤膜全部溶出的情况下,将其2倍的时间作为显影时间。另一方面,在从显影开始起90秒以内预烘烤膜没有全部溶出的情况下,将显影时间设为3分钟而实施。漂洗时间全部设为30秒。在显影后对图案加工部进行观察,将30 μm 的1:1的线与间隙中的间隙部中没有残渣残留的情况设为A,将观察到残渣的情况设为B,将膜不溶解于显影液而残留的情况设为C,以评价显影性。

[0207] 在显影后测定膜厚,测定将预烘烤膜厚设为100时的曝光部的显影后膜厚除以预烘烤膜厚而得的残膜率。将残膜率为80%以上的情况设为敏感度A,将50%以上且低于80%的情况设为B,将低于50%的情况设为C,以此评价敏感度。需要说明的是,膜厚使用Dainippon Screen Mfg.Co.,Ltd.制Lambda Ace STM-602并以1.629的折射率进行测定。以下记载的膜厚也同样。

[0208] (2) 介电常数、介电损耗角正切的测定

[0209] 以于120 $^{\circ}\text{C}$ 预烘烤3分钟后的膜厚成为11 μm 的方式,使用涂布显影装置Mark-7,利用旋涂法将清漆涂布于6英寸的硅晶片上并进行预烘烤,然后使用PLA,对整个面进行300 mJ/cm^2 的曝光,使用惰性烘箱CLH-21CD-S(Koyo Thermo Systems Co.,Ltd.制),在氧浓度为20ppm以下的条件下,以3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升温至220 $^{\circ}\text{C}$,于各温度进行1小时加热处理。在温度成为50 $^{\circ}\text{C}$ 以下时取出硅晶片,在45质量%的氢氟酸中浸渍5分钟,由此从晶片上剥离树脂组合物的固化膜。将该膜切断成宽度3cm、长度10cm的长条状,在室温23.0 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度45.0%RH的条件下,通过依据ASTM D2520的扰动方式空腔谐振器法(perturbation-type cavity resonator method)对频率1GHz条件下的介电常数和介电损耗角正切进行测定。如下表1所示,以5个等级判定介电特性。

[0210] [表1]

[0211] [表1]

介电特性评价 (1GHz)		低于3.0	3.0以上且 低于3.5	3.5以上
介电常数	介电损耗角正切			
[0212]	低于0.010	A	B	C
	0.010以上且低于0.015	B	C	D
	0.015以上	C	D	E

[0213] (3) 玻璃化转变点的测定

[0214] 与前述的“(2) 介电常数、介电损耗角正切的测定”同样地制作固化膜的自支撑膜,用单刀将由该方法得到的固化膜切成3.0cm \times 1.5cm,使用热机械分析装置(Seiko Instruments Inc.制,TMA/SS6100),在氮气流下80 mL/min 条件下,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从25 $^{\circ}\text{C}$ 升温至400 $^{\circ}\text{C}$ 进行测定(测定方法(I))。另外,对于得到的固化膜不能以自支撑膜的形式得到的情况,削取该固化膜(a),使用差示扫描量热仪(岛津制作所制,DSC-50),在氮气氛下以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从25 $^{\circ}\text{C}$ 升温至400 $^{\circ}\text{C}$ 而进行测定(测定方法(II))。评价基准如下所述,以4个等级进行评价。玻璃化转变点越高,表示固化膜的耐热性越高。

[0215] A: 玻璃化转变点的值为200 $^{\circ}\text{C}$ 以上

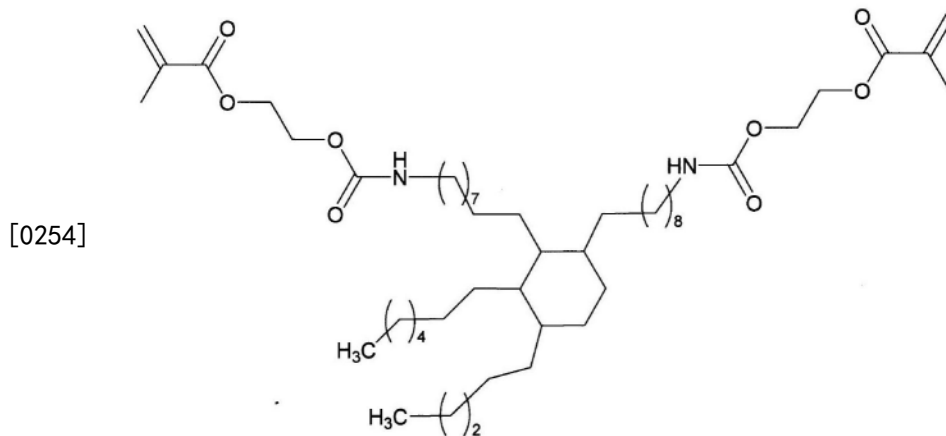
- [0216] B:玻璃化转变点的值为170℃以上且低于200℃
- [0217] C:玻璃化转变点的值为140℃以上且低于170℃
- [0218] D:玻璃化转变点的值低于140℃。
- [0219] (4)固化后的固化膜的断裂点伸长率(elongation at break)的测定
- [0220] 与前述的“(2)介电常数、介电损耗角正切的测定”同样地制作固化膜的自支撑膜,将该膜切成宽度1.5cm、长度9cm的长条状,使用Tensilon RTM-100(ORIENTEC CO.,LTD制),在室温23.0℃、湿度45.0%RH的条件下,以50mm/分钟的拉伸速度进行拉伸(夹盘间隔=2cm),进行断裂点伸长率(%)的测定。关于每1个样本,对10片长条进行测定,根据结果求出数值高的前5点的平均值。
- [0221] 以下,记载合成例、实施例中使用的化合物的简称。
- [0222] Priamine 1075:二聚二胺化合物(商品名,Croda Japan K.K.制)(平均胺值:205)
- [0223] Karenz AOI:2-丙烯酸酰氧基乙基异氰酸酯(商品名,昭和电工(株)制)
- [0224] Karenz BEI:1,1-(双丙烯酸酰氧基甲基)乙基异氰酸酯(商品名,昭和电工(株)制)
- [0225] Polyflow 77:丙烯酸系表面活性剂(商品名,共荣社化学(株)制)
- [0226] 硅酸甲酯51:硅酸酯低聚物(商品名,COLCOAT CO.,LTD.制)
- [0227] SiDA:1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷
- [0228] BAHF:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷
- [0229] BFE:1,2-双(4-甲酰基苯基)乙烷
- [0230] CP:环戊酮
- [0231] CYCLOTENE4026-46:苯并环丁烯溶液(商品名,Dow Chemical Company制)
- [0232] DCP-A:二环戊二烯二甲基丙烯酸酯(商品名,共荣社化学(株)制)
- [0233] DFA:二甲基甲酰胺二甲基缩醛
- [0234] EL:乳酸乙酯
- [0235] HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯
- [0236] HA:2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰胺基)-4-羟基苯基]六氟丙烷
- [0237] H₂O:超纯水
- [0238] IPA:2-丙醇
- [0239] IRGANOX3114:受阻酚系抗氧化剂(商品名,BASF(株)制)
- [0240] GBL:γ-丁内酯
- [0241] KC cleaner NX:C10-12的异链烷烃(商品名,Keiyo Chemicalco.,Ltd.制)
- [0242] MEHC-7851SS:酚醛树脂(商品名,明和化成(株)制)
- [0243] MOM:4-[1,1-双[4-羟基-3,5-双(甲氧基甲基)苯基]乙基]-2,6-双(甲氧基甲基)苯酚
- [0244] NA:5-降冰片烯-2,3-二甲酸酐
- [0245] NCI-831:光聚合引发剂(商品名,(株)ADEKA制)
- [0246] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮
- [0247] ODP A:3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐
- [0248] OXT-121:氧杂环丁烷化合物(商品名,东亚合成(株)制)
- [0249] PGMEA:丙二醇甲基醚乙酸酯

[0250] TMAH:四甲基铵水溶液

[0251] VG-3101:单体型三苯基甲烷型环氧树脂(商品名,Printec Corporation制)

[0252] U-847:具有氨基甲酸酯基的下述结构的丙烯酸系单体(商品名,Designer Molcules Inc.制)

[0253] [化学式21]

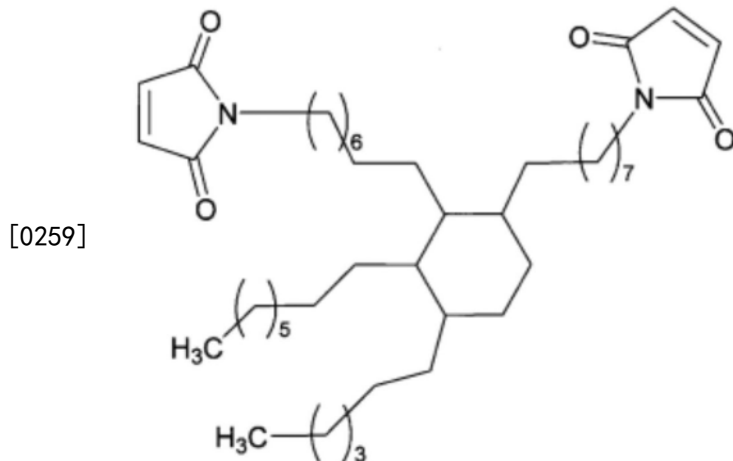


[0255] XIRAN2000:苯乙烯马来酸酐共聚物树脂(商品名,巴工业(株)制)

[0256] APL6015T:环烯烃聚合物(商品名,三井化学(株)制)

[0257] BMI-689:具有马来酰亚胺基的下述结构的单体(商品名,Designer Molcules Inc.制)

[0258] [化学式22]



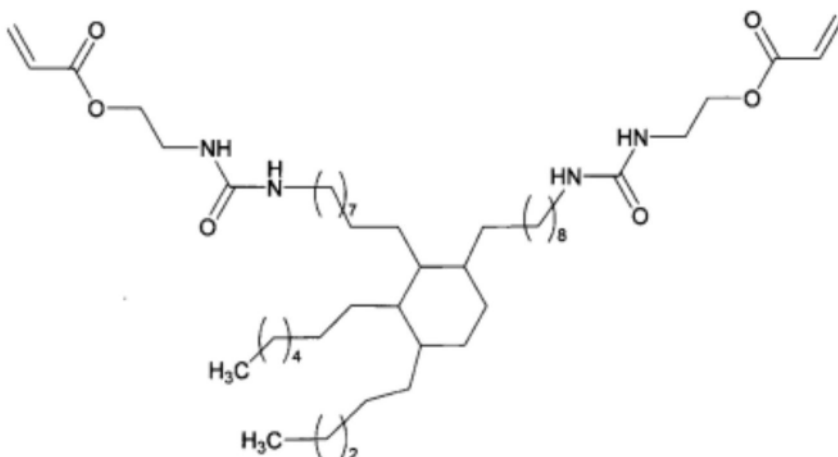
[0260] [实施例1多官能单体(M-1)的合成]

[0261] 在干燥氮气流下,向三颈瓶中投入28.22g(0.20mol)的Karenz A0I及28.22g甲苯并搅拌。此外,滴加在甲苯53.50g中溶解53.50g(0.10mol)Priamine 1075而得的溶液。滴加结束后,于室温搅拌12小时,然后利用蒸发仪除去甲苯,得到多官能单体(M-1)。使用核磁共振装置(日本电子(株)制,JNM-ECZ400R)对得到的多官能单体的结构进行鉴定。结果如下所示。

[0262] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO):6.4(d,2H)、6.0-6.2(m,6H)、5.8(d,2H)、4.3(m,4H)、3.4(m,4H)、3.1(m,4H)、1.2-1.5(m,60H)、0.9(t,6H)。

[0263] [化学式23]

[0264]



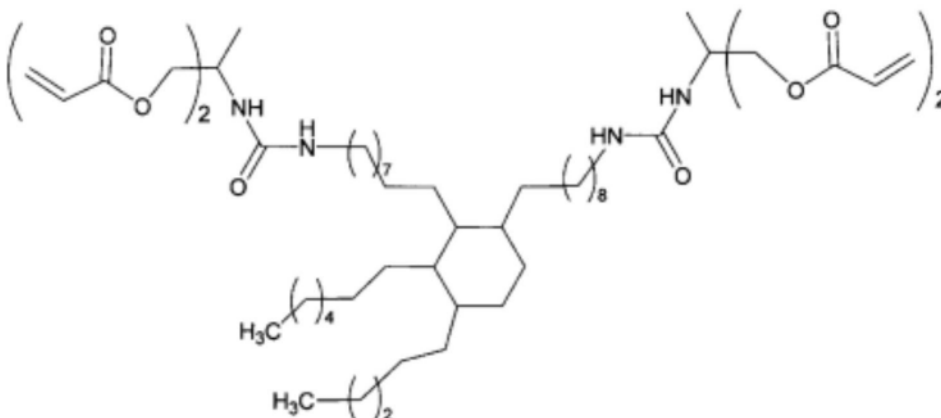
[0265] [实施例2多官能单体(M-2)的合成]

[0266] 将合成例1的28.22g (0.20mol)的Karencz A0I替换为47.84g (0.20摩尔)的Karencz BEI,除此以外,与合成例1同样地实施,得到多官能单体(M-2)。得到的多官能单体的结构的鉴定中使用的NMR的结果如下所示。

[0267] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : 6.4-6.6 (m, 6H) 、6.0-6.2 (m, 6H) 、5.8 (d, 4H) 、4.8 (s, 8H) 、3.1 (m, 4H) 、1.6 (s, 6H) 、1.2-1.5 (m, 60H) 、0.9 (t, 6H) 。

[0268] [化学式24]

[0269]



[0270] [合成例1聚酰亚胺(P-1)的合成]

[0271] 在干燥氮气流下,在三颈瓶中称量31.13g (0.085mol)的BAHF、1.24g (0.0050mol)的SiDA、作为封端剂的2.18g (0.020mol) MAP、150.00g的NMP,使其溶解。向其中添加将31.02g (0.10mol; 相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为100mol%)的ODPA溶解于50.00g的NMP而得的溶液,于20℃搅拌1小时,接着,于50℃搅拌4小时。然后,添加15g二甲苯,一边使水与二甲苯一起共沸,一边于150℃搅拌5小时。反应结束后,将反应溶液投入3L水中,过滤而得到析出的固体沉淀。将得到的固体用水清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚酰亚胺(P-1)。

[0272] [合成例2聚酰胺(P-2)的合成]

[0273] 在充满了甲苯并安装有Dean-Stark分水器及冷凝管的500mL圆底烧瓶中,称量19.98g (0.095mol; 相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为95.0mol%)的双(4-氨基环己基)甲烷、1.24g (0.0050mol; 相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为5.0mol%)的SiDA、70.00g的NMP,使其溶解。向其中添加将19.06g (0.080mol; 相对于来自全

部羧酸及其衍生物的结构单元而言为66.7mol%)的BFE溶解于20.00g的NMP而得的溶液,于20℃搅拌1小时,接着,于50℃搅拌2小时。接着,添加将6.57g(0.040mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为33.3mol%)的作为封端剂的NA溶解于10g的NMP而得的溶液,于50℃搅拌2小时。然后,在氮气氛下,于100℃搅拌2小时。反应结束后,将反应溶液投入3L水中,过滤而得到析出的固体沉淀。将得到的固体用水清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚酰胺(P-2)。

[0274] [合成例3聚脲(P-3)的合成]

[0275] 在干燥氮气流下,向三颈瓶中投入将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯6.00g(0.020mol)溶解于30g的NMP而得的溶液。一边将烧瓶内的溶液搅拌,一边向该溶液中加入使甲基丙烯酸2-(3',5'-二氨基苄基氧基)乙酯3.52g(0.013mol)溶解于20g的NMP而得的溶液,并于50℃搅拌4小时。反应结束后,将反应溶液投入500g的甲醇中,过滤而得到析出的固体沉淀。用真空干燥器将得到的固体干燥24小时,得到聚脲(P-3)。

[0276] [合成例4聚酯树脂溶液(P-4)的合成]

[0277] 装入148g的1,1-双(4-(2,3-环氧丙基氧基)苯基)-3-苯基茛满、47g的丙烯酸、1g的四丁基乙酸铵(以下记为TBAA)、2.0g的叔丁基邻苯二酚及244g的PGMEA,于120℃搅拌5小时。冷却至室温后,加入30g的联苯四甲酸二酐及1g的TBAA,于110℃搅拌3小时。冷却至室温后,加入15g的四氢邻苯二甲酸酐并于120℃搅拌5小时。反应结束后,加入500g的PGMEA,为了除去加成催化剂,用1N甲酸水溶液对反应溶液进行分液萃取处理,用硫酸镁进行干燥后,用旋转蒸发器浓缩以使固态成分浓度成为40wt%,得到聚酯树脂溶液(P-4)。

[0278] [合成例5聚硅氧烷溶液(P-5)的合成]

[0279] 在干燥氮气流下,在500ml的三颈瓶中装入54.48g(0.40mol)的甲基三甲氧基硅烷、99.15g(0.50mol)的苯基三甲氧基硅烷、12.32g(0.05mol)的2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、5.88g(对应于0.05摩尔的Si原子摩尔数)的硅酸甲酯51、155.04g的丙二醇单甲基醚乙酸酯(以下,有时也记为PGMEA。),一边于室温搅拌,一边经10分钟添加在54.45g水中溶解0.515g(相对于装入单体而言为0.30质量份)磷酸而得的磷酸水溶液。然后,将烧瓶浸于40℃的油浴,搅拌60分钟后,经30分钟将油浴升温至115℃。在升温开始1小时后,溶液的内温达到100℃,之后加热搅拌2小时(内温为100℃),得到聚硅氧烷溶液(P-5)。

[0280] [合成例6丙烯酸树脂溶液(P-6)的合成]

[0281] 在500ml的烧瓶中装入3g的2,2'-偶氮二(异丁腈)、50g的PGMEA。然后,装入23.0g的甲基丙烯酸、31.5g的甲基丙烯酸苄基酯、32.8g的甲基丙烯酸三环[5.2.1.0(2,6)]癸烷-8-基酯(tricyclo[5.2.1.0(2,6)]decane-8-yl methacrylate),于室温搅拌片刻,通过鼓泡将烧瓶内充分地进行氮置换后,于70℃加热搅拌5小时。接着,向得到的溶液中添加12.7g的甲基丙烯酸缩水甘油酯、1g的二甲基苄基胺、0.2g的对甲氧基苯酚、100g的PGMEA,于90℃加热搅拌4小时。搅拌后,加入PGMEA以使固态成分浓度成为40wt%,得到丙烯酸树脂溶液(P-6)。

[0282] [合成例7聚酰亚胺前体(P-7)的合成]

[0283] 在干燥氮气流下,关于三颈瓶,将31.02g(0.10mol)的ODPA加入500ml容量的可分离式烧瓶中,加入26.03g(0.20mol)的HEMA和123.0ml的NMP,在室温下,一边搅拌一边加入22.26g(0.22mol)的三乙胺,得到反应混合物。在由反应带来的放热结束后,放置冷却至室

温,放置16小时。接着,将温度升温至40℃,将76.7g (0.2mol)的(2,3-二氢-2-硫代-3-苯并噁唑基)膦酸二苯酯加入反应混合物中,搅拌30分钟。进一步于室温搅拌2小时后,加入17.88g (0.085mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为77.3mol%)的双(4-氨基环己基)甲烷、1.24g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为4.5mol%)的SiDA、2.18g (0.020mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为18.2mol%)的作为封端剂的MAP、77.00g的NMP,并搅拌1小时,得到反应液。将得到的反应液放置冷却至室温,加入3L的水中,生成由粗聚合物形成的沉淀物。通过过滤来收集该沉淀,用水清洗3次后,用500mL异丙醇清洗2次,进行真空干燥,得到粉末状的聚酰亚胺前体(P-7)。

[0284] [合成例8聚酰亚胺前体(P-8)的合成]

[0285] 将26.03g (0.20mol)的HEMA替换为53.70g (0.20mol)的油醇,除此以外,与合成例5同样地实施,得到聚酰亚胺前体(P-8)。

[0286] [合成例9聚酰亚胺前体(P-9)的合成]

[0287] 在干燥氮气流下,使51.4g (0.085摩尔)的HA、1.24g (0.005摩尔)的SiDA、2.18g (0.020mol)作为封端剂的MAP溶解于200g的NMP中。向其中加入31.0g (0.10摩尔)的ODPA,于40℃搅拌2小时。然后,经10分钟滴加用5g的NMP稀释7.14g (0.06摩尔)的DFA而得的溶液。滴加后,于40℃持续搅拌2小时。搅拌结束后,将溶液投入2L的水中,通过过滤来收集聚合物固体的沉淀。进而用2L的水清洗3次,用50℃的真空干燥机将收集的聚合物固体干燥72小时,得到聚酰亚胺前体(P-9)。

[0288] [合成例10聚苯并噁唑(P-10)的合成]

[0289] 在充满了甲苯并安装有Dean-Stark分水器及冷凝管的500mL圆底烧瓶中,称量34.79g (0.095mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为95.0mol%)的BAHF、1.24g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为5.0mol%)的SiDA、75.00g的NMP,使其溶解。向其中添加将19.06g (0.080mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为66.7mol%)的BFE、6.57g (0.040mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为33.3mol%)的作为封端剂的NA溶解于25.00g的NMP而得的溶液,于20℃搅拌1小时,接着,于50℃搅拌1小时。然后,在氮气氛下,于200℃以上加热搅拌10小时,进行脱水反应。反应结束后,将反应溶液投入3L的水中,过滤而得到析出的固体沉淀。用水将得到的固体清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚苯并噁唑(P-10)。

[0290] [合成例11聚苯并噁唑前体(P-11)的合成]

[0291] 在充满了甲苯并安装有Dean-Stark分水器及冷凝管的500mL圆底烧瓶中,称量34.79g (0.095mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为95.0mol%)的BAHF、1.24g (0.0050mol;相对于来自全部胺及其衍生物的结构单元而言为5.0mol%)的SiDA、70.00g的NMP,使其溶解。向其中添加在20.00g的NMP中溶解19.06g (0.080mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为66.7mol%)的BFE而得的溶液,于20℃搅拌1小时,接着,于50℃搅拌2小时。接着,添加将6.57g (0.040mol;相对于来自全部羧酸及其衍生物的结构单元而言为33.3mol%)的作为封端剂的NA溶解于10g的NMP而得的溶液,于50℃搅拌2小时。然后,在氮气氛下,于100℃搅拌2小时。反应结束后,将反应溶液投入3L的水中,将析出的固体沉淀过滤而得到。将得到的固体用水清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小

时,得到聚苯并噁唑前体(P-11)。

[0292] [合成例12聚酰亚胺(P-12)的合成]

[0293] 在干燥氮气流下,在三颈瓶中,称量27.47g (0.075mol)的BAHF、1.24g (0.0050mol)的SiDA、5.35g (0.010mol)的作为封端剂的Priamine1075、2.18g (0.020mol)的MAP、150.00g的NMP,使其溶解。向其中添加将31.02g (0.10mol)的ODPA溶解于50.00g的NMP而得的溶液,于20℃搅拌1小时,接着,于50℃搅拌4小时。然后,添加15g的二甲苯,一边将水与二甲苯一起共沸,一边于150℃搅拌5小时。反应结束后,将反应溶液投入3L的水中,过滤而得到析出的固体沉淀。将得到的固体用水清洗3次后,利用80℃的真空干燥机干燥24小时,得到聚酰亚胺(P-12)。

[0294] [实施例3]

[0295] 在黄色灯下,使10.00g的BMI-689、10.00g的聚酰亚胺树脂(P-1)、0.50g的NCI-831、0.10g的IRGANOX3114、0.30g的3-三甲氧基甲硅烷基邻甲酰胺苯甲酸(3-trimethoxysilyl phthalamic acid)溶解于20.00g的NMP中,加入Polyflow 77的1质量%EL溶液0.10g,进行搅拌,得到清漆。对于得到的清漆的特性,利用上述评价方法,测定图案加工性、介电常数、介电损耗角正切、玻璃化转变点及断裂点伸长率。

[0296] [实施例4]

[0297] 除了将BMI-689替换为U-847以外,与实施例3同样地实施。

[0298] [实施例5]

[0299] 在黄色灯下,使10.00g的M-1、10.00g的聚酰胺树脂(P-2)、0.50g的NCI-831、0.10g的IRGANOX3114、0.30g的3-三甲氧基甲硅烷基邻甲酰胺苯甲酸溶解于20.00g的NMP,加入Polyflow 77的1质量%EL溶液0.10g,进行搅拌,得到清漆。就得到的清漆的特性而言,实施与实施例3同样的测定。

[0300] [实施例6]

[0301] 除了将P-2替换为P-3以外,与实施例5同样地实施。

[0302] [实施例7]

[0303] 除了将P-2替换为P-4以外,与实施例5同样地实施。

[0304] [实施例8]

[0305] 除了将P-2替换为P-5以外,与实施例5同样地实施。

[0306] [实施例9]

[0307] 除了将P-2替换为P-6以外,与实施例5同样地实施。

[0308] [实施例10]

[0309] 除了将P-2替换为MEHC-7851SS以外,与实施例5同样地实施。

[0310] [实施例11]

[0311] 除了将P-2替换为CYCLOTENE4026-46以外,与实施例5同样地实施。

[0312] [实施例12]

[0313] 在黄色灯下,使10.00g的M-1、10.00g的XIRAN2000、0.50g的NCI-831、0.10g的IRGANOX3114、0.30g的3-三甲氧基甲硅烷基邻甲酰胺苯甲酸溶解于20.00g甲苯,加入Polyflow 77的1质量%EL溶液0.10g,进行搅拌,得到清漆。就得到的清漆的特性而言,实施与实施例3同样的测定。

- [0314] [实施例13]
- [0315] 除了将XIRAN2000替换为APL6015T以外,与实施例12同样地实施。
- [0316] [实施例14]
- [0317] 除了将P-2替换为P-1以外,与实施例5同样地实施。
- [0318] [实施例15]
- [0319] 除了将M-1替换为M-2以外,与实施例14同样地实施。
- [0320] [实施例16]
- [0321] 除了将P-2替换为P-7以外,与实施例5同样地实施。
- [0322] [实施例17]
- [0323] 除了将P-2替换为P-8以外,与实施例5同样地实施。
- [0324] [实施例18]
- [0325] 除了将P-2替换为P-9以外,与实施例5同样地实施。
- [0326] [实施例19]
- [0327] 除了将P-2替换为P-10以外,与实施例5同样地实施。
- [0328] [实施例20]
- [0329] 除了将P-2替换为P-11以外,与实施例5同样地实施。
- [0330] [实施例21]
- [0331] 除了将P-2替换为P-12以外,与实施例5同样地实施。
- [0332] [实施例22]
- [0333] 将10.00g的P-2替换为8.00g的P-12和2.00g的MEHC-7851SS,除此以外,与实施例5同样地实施。
- [0334] [实施例23]
- [0335] 向实施例22中加入2.00g的VG-3101,与实施例22同样地实施。
- [0336] [实施例24]
- [0337] 向实施例22中加入2.00g的OXT-121,与实施例22同样地实施。
- [0338] [实施例25]
- [0339] 向实施例22中加入2.00g的MOM,与实施例22同样地实施。
- [0340] [比较例1]
- [0341] 在黄色灯下,使10.00g的P-1、10.00g的DCP-A、0.50g的NCI-831、0.10g的IRGANOX3114、0.30g的3-三甲氧基甲硅烷基邻甲酰胺苯甲酸、2.00g的MOM溶解于27.00g的NMP中,加入Polyflow77的1质量%EL溶液0.10g,进行搅拌,得到清漆。对于得到的清漆的特性,利用上述评价方法,测定图案加工性、介电常数、介电损耗角正切、玻璃化转变点及断裂点伸长率。
- [0342] [表2]

[0343]

[表2]

	除溶剂外的清漆组成 (质量份)				其他成分
	多官能单体 (A)	粘剂树脂 (B)	光聚合引发剂 (C)	交联剂 (D)	
实施例3	BMI-689(100)	P-1(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例4	U-847(100)	P-1(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例5	M-1(100)	P-2(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例6	M-1(100)	P-3(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例7	M-1(100)	P-4(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例8	M-1(100)	P-5(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例9	M-1(100)	P-6(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例10	M-1(100)	MEHC-7851SS (100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例11	M-1(100)	CYCLOTENE4026-46 (100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例12	M-1(100)	XIRAN2000 (100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例13	M-1(100)	APL6015T (100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)
实施例14	M-1(100)	P-1(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 Polyflow 77 (0.01)

[0344]

[表3]

[0345]

[表3]

	除溶剂外的清漆组成 (质量份)				其他成分
	多官能单体 (A)	粘结剂树脂 (B)	光聚合引发剂 (C)	交联剂 (D)	
实施例 15	M-2(100)	P-1(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 16	M-1(100)	P-7(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 17	M-1(100)	P-8(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 18	M-1(100)	P-9(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 19	M-1(100)	P-10(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 20	M-1(100)	P-11(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 21	M-1(100)	P-12(100)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 22	M-1(100)	P-11(80) MEHC-7851SS(20)	NCI-831(5)	-	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 23	M-1(100)	P-11(80) MEHC-7851SS(20)	NCI-831(5)	VG-3101(20)	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 24	M-1(100)	P-11(80) MEHC-7851SS(20)	NCI-831(5)	OXT-121(20)	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
实施例 25	M-1(100)	P-11(80) MEHC-7851SS(20)	NCI-831(5)	MOM(20)	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)
比较例 1	DCP-A(100)	P-1(100)	NCI-831(5)	MOM(20)	IRGANOX3114(1) 3-三甲氧基 甲基硅烷基邻甲酰胺苯甲酸 (3) Polyflow 77 (0.01)

[0346]

[表4]

[0347]

[表4]

	评价结果										
	显影液	漂洗液	图案加工性		介电特性 (1GHz)			耐热性		断裂点伸长率	
			显影性	敏感度	介电常数	介电损耗角正切	判定	玻璃化转变点 (°C)	判定		
实施例3	CP	IPA	B	C	2.7	0.005	A	140	D	40	A
实施例4	TMAH	H ₂ O	A	A	3.0	0.009	B	150	C	40	A
实施例5	CP	IPA	A	A	3.1	0.007	B	110	D	200	A
实施例6	CP	IPA	A	A	3.1	0.006	B	110	D	200	A
实施例7	CP	IPA	A	A	3.0	0.005	B	120	D	120	A
实施例8	TMAH	H ₂ O	A	A	2.7	0.005	A	120	D	5	C
实施例9	TMAH	H ₂ O	A	A	2.9	0.011	B	100	D	5	C
实施例10	TMAH	H ₂ O	A	A	2.9	0.004	A	110	D	5	C
实施例11	二丙二醇二甲基醚 30%, KC cleaner NX 70%	IPA	A	A	2.6	0.003	A	160	C	5	C
实施例12	甲苯	IPA	A	A	2.9	0.004	A	120	D	30	A
实施例13	甲苯	IPA	A	A	2.5	0.002	A	100	D	5	C
实施例14	TMAH	H ₂ O	A	A	2.8	0.005	A	160	C	40	A
实施例15	TMAH	H ₂ O	A	A	2.9	0.009	A	160	C	30	A
实施例16	CP	IPA	A	A	2.9	0.007	A	160	C	40	A
实施例17	CP	IPA	A	A	2.9	0.004	A	140	C	50	A
实施例18	TMAH	H ₂ O	A	A	3.0	0.006	B	170	B	40	A
实施例19	CP	IPA	A	A	2.9	0.007	A	150	C	40	A
实施例20	TMAH	H ₂ O	A	A	2.9	0.009	A	150	C	40	A
实施例21	TMAH	H ₂ O	A	A	2.8	0.005	A	150	C	50	A
实施例22	TMAH	H ₂ O	A	A	2.8	0.004	A	140	C	50	A
实施例23	TMAH	H ₂ O	A	A	3.1	0.009	B	200	A	40	A
实施例24	TMAH	H ₂ O	A	A	3.2	0.009	B	170	B	60	A
实施例25	TMAH	H ₂ O	A	A	2.9	0.007	A	210	A	50	A
比较例1	TMAH	H ₂ O	A	A	3.5	0.023	E	240	A	60	A

- [0348] 附图标记说明
- [0349] 1a 剖视图
- [0350] 1b 俯视图
- [0351] 11 天线部
- [0352] 12 匹配电路
- [0353] 13 MSL供电线路

- [0354] 14 供电点
- [0355] 15 地线
- [0356] 16 绝缘膜
- [0357] J 地线布线厚度
- [0358] K 天线布线厚度
- [0359] L 天线部的长度
- [0360] M 匹配电路的长度
- [0361] W 天线部的宽度
- [0362] 201 IC芯片
- [0363] 202 电极焊盘
- [0364] 203 第2通孔布线
- [0365] 204 平面天线布线
- [0366] 205 第2密封树脂
- [0367] 206 地线
- [0368] 207 第1通孔布线
- [0369] 208 第1密封树脂
- [0370] 209 铜布线
- [0371] 210 绝缘膜
- [0372] 211 阻挡金属
- [0373] 212 焊料凸块

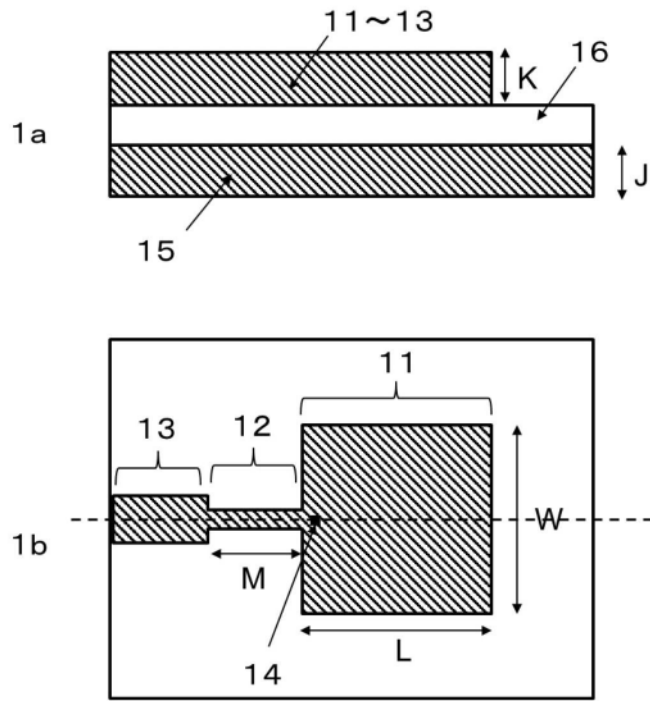


图1

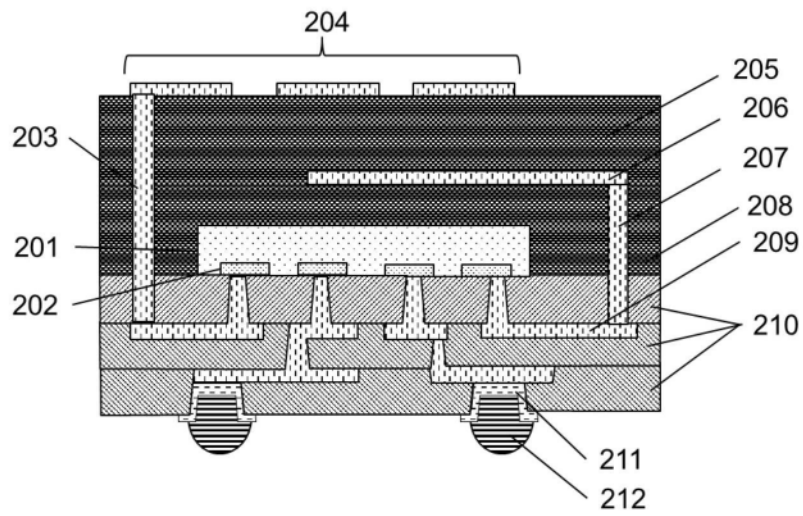


图2