(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118974658 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380031623.2
(22)申请日 2023.03.23
(30)优先权数据
2022-053721 2022.03.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/011589 2023.03.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/190060 JA 2023.10.05
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本
(72)发明人 野崎敦靖
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
G03F 7/027(2006.01)
C08F 290/14(2006.01)
C08G 73/12(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)

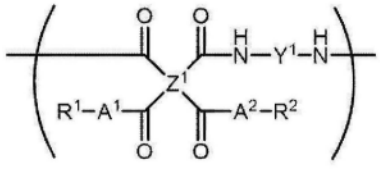
权利要求书3页 说明书86页

(54)发明名称

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

(57)摘要

一种感光性树脂组合物、固化物、层叠体、固化物的制造方法、层叠体的制造方法、半导体器件的制造方法及半导体器件，该感光性树脂组合物包含：含有由下述式(1)表示的重复单元的聚酰亚胺前体、聚合性化合物及光聚合引发剂，Z^1为含有2个以上的醚基及苯环结构的有机基团，Y^1为有机基团，A^1及A^2分别独立地为氧原子或-NR^Z-，R^Z为氢原子或有机基团，R^1及R^2分别独立地为氢原子或有机基团，R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的有机基团。



(1)

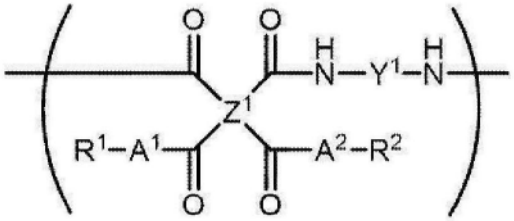
CN 118974658 A

1.一种感光性树脂组合物,其包含:

含有由下述式(1)表示的重复单元的聚酰亚胺前体;

聚合性化合物;及

光聚合引发剂,

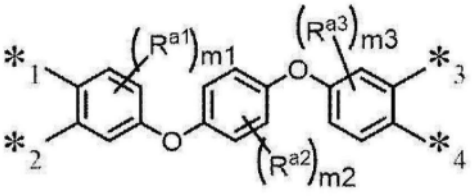


(1)

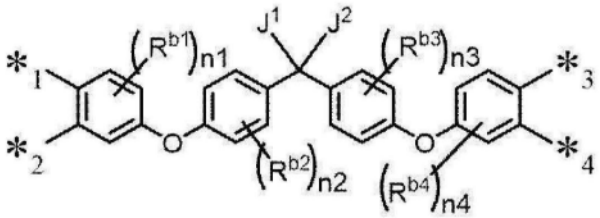
式(1)中,Z^1为含有2个以上的醚基及芳香环结构的四价有机基团,Y^1为二价有机基团,A^1及A^2分别独立地为氧原子或-NR^Z-,R^Z为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团。

2.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述式(1)中的Z^1为由下述式(a)或式(b)表示的基团,



(a)



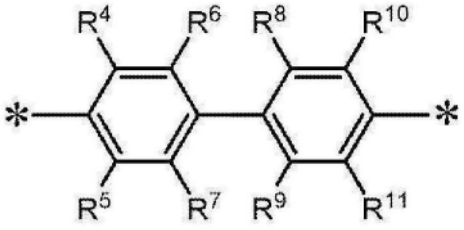
(b)

式(a)中,R^{a1}分别独立地表示一价基团,m1表示0~3的整数,R^{a2}分别独立地表示一价基团,m2表示0~4的整数,R^{a3}分别独立地表示一价基团,m3表示0~3的整数,*1~*4分别表示与式(1)中的羰基的键合部位,

式(b)中,R^{b1}分别独立地表示一价基团,n1表示0~3的整数,R^{b2}分别独立地表示一价基团,n2表示0~4的整数,R^{b3}分别独立地表示一价基团,n3表示0~4的整数,R^{b4}分别独立地表示一价基团,n4表示0~3的整数,J^1及J^2分别独立地表示氢原子、烷基或三氟甲基,*1~*4分别表示与式(1)中的羰基的键合部位。

3.根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其中,

所述式(1)中的Y^1为由下述式(Y-1)表示的二价有机基团,



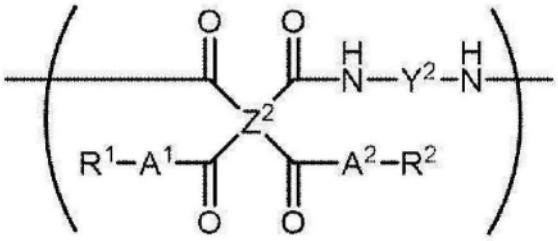
(Y-1)

式(Y-1)中,R^4~R^{11}分别独立地为氢原子或一价基团,R^4~R^{11}中的至少1个为烷基、氟原子、三氟甲基或烷氧基,R^6与R^8、R^7与R^9任选地键合而形成环结构,*分别表示与式(1)中的氮

原子的键合部位。

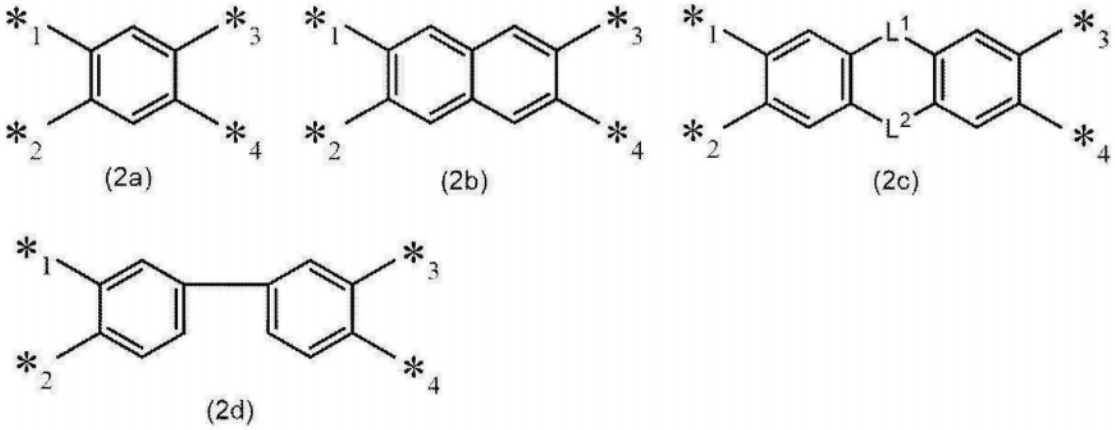
4.根据权利要求1至3中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

所述聚酰亚胺前体还含有由下述式(3)表示的重复单元,



(3)

式(3)中,Z^2为由下述式(2a)～式(2d)中的任意者表示的四价有机基团,Y^2为二价有机基团,A^1及A^2分别独立地为氧原子或-NR^Z-,R^Z为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团,



(2a) (2b) (2c)

(2d)

式(2a)～式(2d)中,L^1及L^2分别独立地为不与各自键合的苯环共轭的二价基团或单键,*1～*4分别表示与式(3)中的羰基的键合部位。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的感光性树脂组合物,其含有具有选自由脲键、氨基甲酸酯键及酰胺键组成的组中的至少1种基团的聚合性化合物作为所述聚合性化合物。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的感光性树脂组合物,其用于形成再配线层用层间绝缘膜。

7.一种固化物,其是使权利要求1至6中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

8.一种层叠体,其包含2层以上的由权利要求7所述的固化物形成的层,且在所述由固化物形成的层任意层的彼此之间包含金属层。

9.一种固化物的制造方法,其包括将权利要求1至6中任一项所述的感光性树脂组合物应用于基材上而形成膜的膜形成工序。

10.根据权利要求9所述的固化物的制造方法,其包括:

曝光工序,选择性地对所述膜进行曝光;及

显影工序,使用显影液对所述膜进行显影而形成图案。

11.根据权利要求9或10所述的固化物的制造方法,其包括在50℃～450℃下对所述膜进行加热的加热工序。

12.一种层叠体的制造方法,其包括权利要求9至11中任一项所述的固化物的制造方法。

13.一种半导体器件的制造方法,其包括权利要求9至11中任一项所述的固化物的制造方法或权利要求12所述的层叠体的制造方法。

14.一种半导体器件,其包含权利要求7所述的固化物或权利要求8所述的层叠体。

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

技术领域

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

背景技术

[0002] 如今,在各种领域中,正在利用由含有树脂的感光性树脂组合物制造的树脂材料的技术。

[0003] 例如,聚酰亚胺由于耐热性及绝缘性等优异,因此应用于各种用途。作为上述用途,并不受特别限定,但若以安装用半导体器件为例,则可以举出作为绝缘膜、密封件的材料或保护膜的利用。并且,也可用作可挠性基板的基膜、覆盖层等。

[0004] 例如,在上述的用途中,聚酰亚胺以含有聚酰亚胺前体的感光性树脂组合物的形态被使用。

[0005] 例如,通过涂布等将这种感光性树脂组合物应用于基材上形成感光膜,之后根据需要进行曝光、显影、加热等,由此能够在基材上形成固化物。

[0006] 聚酰亚胺前体例如通过加热而被环化,在固化物中成为聚酰亚胺。

[0007] 感光性树脂组合物能够通过公知的涂布方法等来应用,因此,可以说,例如所应用的感光性树脂组合物的应用时的形状、大小、应用位置等设计自由度高等制造上的适应性优异。从除了聚酰亚胺所具有的高性能以外,这种制造上的适应性也优异的观点出发,上述感光性树脂组合物在产业上的应用拓展越发令人期待。

[0008] 例如,在专利文献1中记载有一种感光性树脂组合物,其含有:相对于所有结构单元具有50mol%以上的特定的结构单元的聚酰亚胺前体;通过活性光线照射而产生自由基的化合物;及溶剂。

[0009] 在专利文献2中记载有一种感光性树脂组合物,其特征在于,含有:(A)聚酰亚胺前体;(B)光聚合引发剂;(C)光聚合性物质;及(D)溶剂,上述聚酰亚胺前体具有特定的结构,上述(D)溶剂选自γ-丁内酯、二甲基亚砜、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺中的至少1种,

[0010] 由以下数式(S1):

[0011] 显影时间增加率(%)=(DT48/DT2)×100(S1)

[0012] (式中,DT2及DT48表示将上述感光性树脂组合物涂布于硅晶片上,并在110℃下进行240秒钟的烘烤处理之后,静置2小时及48小时,并且在23℃下使用环戊酮作为显影液而完全溶解为止的时间。另外,在涂膜工序中,设为烘烤处理后的膜厚为10.5μm。)表示的显影时间增加率为130%以上且小于200%。

[0013] 以往技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:国际公开第2014/097633号

[0016] 专利文献2:日本特开2021-173787号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的技术课题

[0018] 关于用于获得固化物的感光性树脂组合物,要求将由该组合物形成的膜供于曝光及显影时可以获得的图案的分辨率及由该组合物可以获得的固化物的断裂伸长率优异。

[0019] 本发明的目的在于提供一种可以获得分辨率优异的膜及断裂伸长率优异的固化物的感光性树脂组合物、使上述感光性树脂组合物固化而成的固化物、包含上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法、上述层叠体的制造方法、包括上述层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法以及包含上述固化物或上述层叠体的半导体器件。

[0020] 用于解决技术课题的手段

[0021] 以下,示出本发明的代表性实施方式的例子。

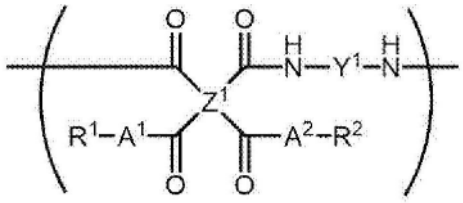
[0022] <1>一种感光性树脂组合物,其包含:

[0023] 含有由下述式(1)表示的重复单元的聚酰亚胺前体;

[0024] 聚合性化合物;及

[0025] 光聚合引发剂。

[0026] [化学式1]

[0027] 

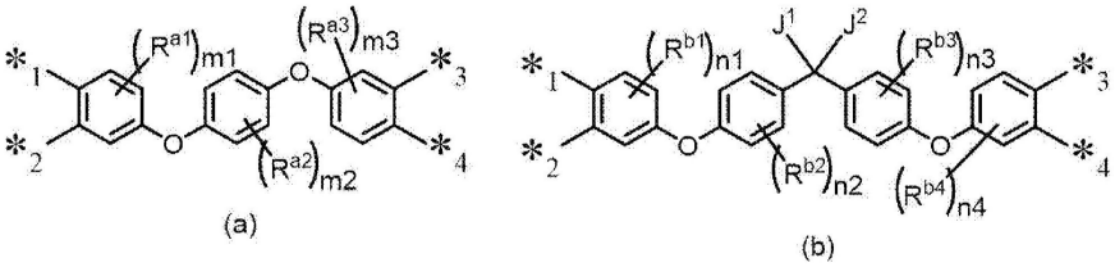
(1)

[0028] 式(1)中,Z^1为含有2个以上的醚基及芳香环结构的四价有机基团,Y^1为二价有机基团,A^1及A^2分别独立地为氧原子或-NR^Z-,R^Z为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0029] <2>根据<1>所述的感光性树脂组合物,其中,

[0030] 上述式(1)中的Z^1为由下述式(a)或式(b)表示的基团。

[0031] [化学式2]

[0032] 

(a) (b)

[0033] 式(a)中,R^{a1}分别独立地表示一价基团,m1表示0~3的整数,R^{a2}分别独立地表示一价基团,m2表示0~4的整数,R^{a3}分别独立地表示一价基团,m3表示0~3的整数,*1~*4分别表示与式(1)中的羰基的键合部位。

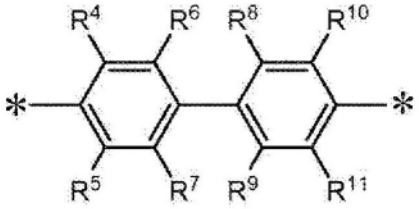
[0034] 式(b)中,R^{b1}分别独立地表示一价基团,n1表示0~3的整数,R^{b2}分别独立地表示一价基团,n2表示0~4的整数,R^{b3}分别独立地表示一价基团,n3表示0~4的整数,R^{b4}分别独立地表示一价基团,n4表示0~3的整数,J^1及J^2分别独立地表示氢原子、烷基或三氟甲基,*1

～*4分别表示与式(1)中的羰基的键合部位。

[0035] <3>根据<1>或<2>所述的感光性树脂组合物,其中,

[0036] 上述式(1)中的Y^1为由下述式(Y-1)表示的二价有机基团。

[0037] [化学式3]

[0038] 

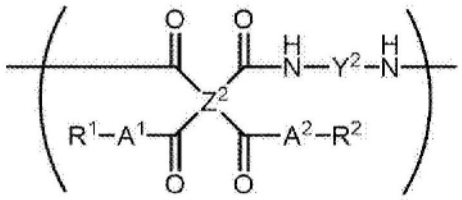
(Y-1)

[0039] 式(Y-1)中,R^4～R^{11}分别独立地为氢原子或一价基团,R^4～R^{11}中的至少1个为烷基、氟原子、三氟甲基或烷氧基,R^6与R^8、R^7与R^9可以键合而形成环结构,*分别表示与式(1)中的氮原子的键合部位。

[0040] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,

[0041] 上述聚酰亚胺前体还含有由下述式(3)表示的重复单元。

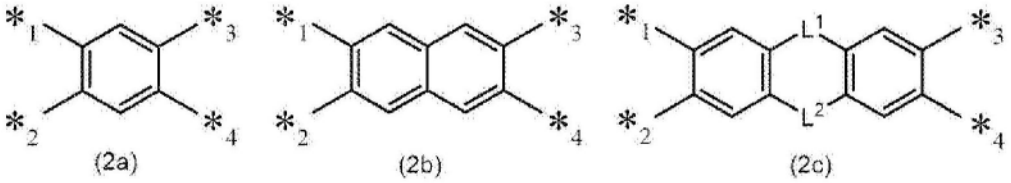
[0042] [化学式4]

[0043] 

(3)

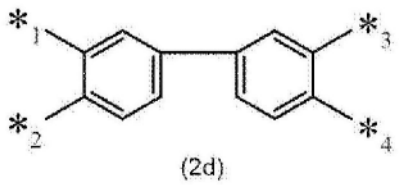
[0044] 式(3)中,Z^2为由下述式(2a)～式(2d)中的任意者表示的四价有机基团,Y^2为二价有机基团,A^1及A^2分别独立地为氧原子或-NR^Z-,R^Z为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0045] [化学式5]



(2a) (2b) (2c)

[0046]



(2d)

[0047] 式(2a)～式(2d)中,L^1及L^2分别独立地为不与各自键合的苯环共轭的二价基团或单键,*1～*4分别表示与式(3)中的羰基的键合部位。

[0048] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的感光性树脂组合物,其含有具有选自由脲键、氨基甲酸酯键及酰胺键组成的组中的至少1种基团的聚合性化合物作为上述聚合性化合物。

[0049] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的感光性树脂组合物,其用于形成再配线层用层

间绝缘膜。

[0050] <7>一种固化物,其是使<1>至<6>中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成的。

[0051] <8>一种层叠体,其包含2层以上的由<7>所述的固化物形成的层,且在由上述固化物形成的层任意层的彼此之间包含金属层。

[0052] <9>一种固化物的制造方法,其包括将<1>至<6>中任一项所述的感光性树脂组合物应用于基材上而形成膜的膜形成工序。

[0053] <10>根据<9>所述的固化物的制造方法,其包括:

[0054] 曝光工序,选择性地对上述膜进行曝光;及

[0055] 显影工序,使用显影液对上述膜进行显影而形成图案。

[0056] <11>根据<9>或<10>所述的固化物的制造方法,其包括在50~450℃下对上述膜进行加热的加热工序。

[0057] <12>一种层叠体的制造方法,其包括<9>至<11>中任一项所述的固化物的制造方法。

[0058] <13>一种半导体器件的制造方法,其包括<9>至<11>中任一项所述的固化物的制造方法或<12>所述的层叠体的制造方法。

[0059] <14>一种半导体器件,其包含<7>所述的固化物或<8>所述的层叠体。

[0060] 发明效果

[0061] 根据本发明,提供一种可以获得分辨率优异的膜及断裂伸长率优异的固化物的感光性树脂组合物、使上述感光性树脂组合物固化而成的固化物、包含上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法、上述层叠体的制造方法、包括上述层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法以及包含上述固化物或上述层叠体的半导体器件。

具体实施方式

[0062] 以下,对本发明的主要实施方式进行说明。然而,本发明并不限定于所明示的实施方式。

[0063] 在本说明书中,使用“~”符号表示的数值范围是指,将记载于“~”的前后的数值分别作为下限值及上限值而包含的范围。

[0064] 在本说明书中,“工序”这一术语是指,不仅包括独立的工序,而且只要能够实现该工序的预期作用,则即使无法与其他工序明确区分的工序也包括在本术语中。

[0065] 在本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有经取代及未经取代的标记不仅包括不具有取代基的基团(原子团),而且还包括具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),而且还包括具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0066] 在本说明书中,除非另有特别说明,否则“曝光”不仅包括使用光的曝光,还包括使用电子束、离子束等粒子束的曝光。并且,作为用于曝光的光,可以举出汞灯的明线光谱、准分子激光器为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线及电子束等活性光线或放射线。

[0067] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者或其中任一者,“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”这两者或其中任一者,“(甲基)丙烯酰基”表示“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”这两者或其中任一者。

[0068] 在本说明书中,结构式中的Me表示甲基,Et表示乙基,Bu表示丁基,Ph表示苯基。

[0069] 在本说明书中,总固体成分是指从组合物的所有成分中去除溶剂之后的成分的总质量。并且,在本说明书中,固体成分浓度是指除溶剂以外的其他成分相对于组合物的总质量的质量百分比。

[0070] 在本说明书中,除非另有特别说明,否则重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)是利用凝胶渗透色谱(GPC)法测量的值,被定义为聚苯乙烯换算值。在本说明书中,例如,利用HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制造),将保护柱HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000及TSKgel Super HZ2000(以上为TOSOH CORPORATION制造)串联而用作管柱,由此能够求出重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)。除非另有特别说明,否则这些分子量使用THF(四氢呋喃)作为洗脱液进行测量。其中,溶解性较低的情况等,在THF不适合作为溶析液的情况下,也能够使用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)。并且,除非另有特别说明,否则GPC测量中的检测使用波长254nm的UV射线(紫外线)检测器。

[0071] 在本说明书中,关于构成层叠体的各层的位置关系,当记载为“上”或“下”时,其他层可以位于所关注的多个层中成为基准的层的上侧或下侧。即,也可以在成为基准的层与上述其他层之间还夹有第3层或要素,并且成为基准的层与上述其他层无需接触。除非另有特别说明,否则将对基材堆叠层的方向称为“上”,或者,当在存在树脂组合物层时,将从基材朝向树脂组合物层的方向称为“上”,将其相反的方向称为“下”。另外,这种上下方向的设定是为了便于说明本说明书,在实际方式中,本说明书中的“上”方向也可以与铅直朝上方向不同。

[0072] 在本说明书中,除非另有特别说明,否则组合物可以含有2种以上的对应于该成分的化合物作为组合物中所含的各成分。并且,除非另有特别说明,否则组合物中的各成分的含量是指对应于该成分的所有化合物的合计含量。

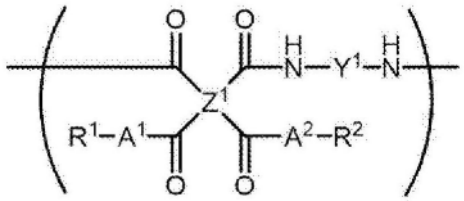
[0073] 在本说明书中,除非另有特别说明,否则温度为23℃,气压为101,325Pa(1气压),相对湿度为50%RH。

[0074] 在本说明书中,优选方式的组合为更优选的方式。

[0075] (感光性树脂组合物)

[0076] 本发明的感光性树脂组合物(以下,也简称为“树脂组合物”。)包含:含有由下述式(1)表示的重复单元的聚酰亚胺前体、聚合性化合物及光聚合引发剂。

[0077] [化学式6]

[0078] 

(1)

[0079] 式(1)中,Z^1为含有2个以上的醚基及芳香环结构的四价有机基团,Y^1为二价有机基团,A^1及A^2分别独立地为氧原子或$-NR^N-$,R^N为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0080] 本发明的感光性树脂组合物优选用于形成(供于曝光及显影的)感光膜,优选用于

形成(供于曝光及使用包含有机溶剂的显影液的显影的)膜。

[0081] 本发明的感光性树脂组合物例如能够用于形成半导体器件的绝缘膜、再配线层用层间绝缘膜、应力缓冲膜等,优选用于形成再配线层用层间绝缘膜。

[0082] 特别是,本发明的感光性树脂组合物用于形成再配线层用层间绝缘膜也是本发明的优选方式之一。

[0083] 并且,本发明的感光性树脂组合物优选用于形成供于负型显影的感光膜。

[0084] 在本发明中,在曝光及显影中,负型显影是指通过显影去除非曝光部的显影,正型显影是指通过显影去除曝光部的显影。

[0085] 作为上述曝光方法、上述显影液及上述显影方法,例如,可以使用在后述固化物的制造方法的说明中的曝光工序中进行说明的曝光方法、在显影工序中进行说明的显影液及显影方法。

[0086] 根据本发明的感光性树脂组合物,可以获得分辨率优异的膜及断裂伸长率优异的固化物。

[0087] 获得上述效果的机理尚不明确,但推测如下。

[0088] 在聚酰亚胺前体中,在由式(1)表示的重复单元中导入具有烯属不饱和键的基团,进而,树脂组合物含有光聚合引发剂及聚合性化合物,由此能够通过聚合来形成图案。

[0089] 认为,在此,具有由式(1)表示的重复单元的树脂具有在Z^1中含有2个以上的醚基及芳香环结构的结构,且R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团,因此溶剂显影时在显影液中的溶解性优异,从而能够形成微细的图案。

[0090] 并且,认为,由式(1)表示的重复单元在Z^1中含有2个以上的醚基,因此所获得的固化物中所含的聚酰亚胺成为柔软的树脂,这种固化物的断裂伸长率优异。

[0091] 并且,认为,通过在聚酰亚胺前体中进一步导入后述的由式(3)表示的刚性结构,从而能够兼顾所获得的固化物中的高杨氏模量和高断裂伸长率。

[0092] 此外,推测为,通过含有如由式(3)表示的疏水性结构,水不易浸入,从而能够进一步提高耐湿性。

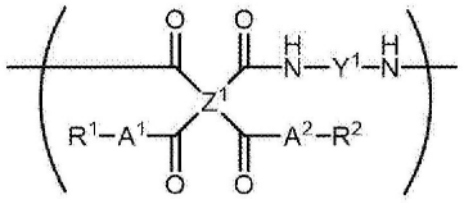
[0093] 在此,在专利文献1及2中未记载包含含有由式(1)表示的重复单元的聚酰亚胺前体、聚合性化合物及光聚合引发剂的树脂组合物。

[0094] 以下,对本发明的树脂组合物中所含的成分详细地进行说明。

[0095] <聚酰亚胺前体>

[0096] 本发明的树脂组合物包含含有由式(1)表示的重复单元的聚酰亚胺前体(以下,也称为“特定树脂”。)。

[0097] [化学式7]

[0098] 

(1)

[0099] 式(1)中,Z^1为含有2个以上的醚基及芳香环结构的四价有机基团,Y^1为二价有机基

团，A^1及A^2分别独立地为氧原子或-NR^Z-，R^Z为氢原子或一价有机基团，R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团，R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0100] 〔A^1及A^2〕

[0101] 式(1)中的A^1及A^2分别独立地表示氧原子或-NR^Z-，优选氧原子。

[0102] R^Z表示氢原子或一价有机基团，优选氢原子。

[0103] 作为R^Z为一价有机基团时的R^Z，可以举出烃基等。

[0104] 并且，当A^1为-NR^Z-时，R^Z可以与R^1键合而形成环结构。作为所形成的环结构，可以举出烃环，优选脂肪族烃环，更优选饱和脂肪族烃环。并且，上述环结构优选5元环或6元环。

[0105] 当A^2为-NR^Z-时，R^Z可以与R^2键合而形成环结构。所形成的环结构的优选方式与上述的通过R^Z与R^1的键合而形成的环结构的优选方式相同。

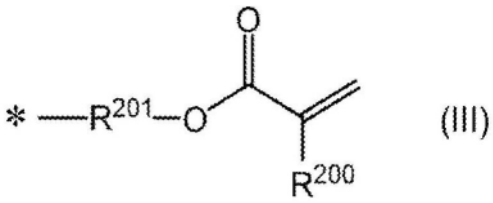
[0106] 〔R^1及R^2〕

[0107] 式(1)中，R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团，R^1及R^2中的至少1者为具有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0108] R^1及R^2两者均为具有烯属不饱和键的一价有机基团的方式也是本发明的优选方式之一。

[0109] 作为具有烯属不饱和键的一价有机基团，优选乙烯基、烯丙基、异烯丙基、2-甲基烯丙基、具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团(例如，乙烯基苯基等)、(甲基)丙烯酰胺基、具有(甲基)丙烯酰氧基的基团或具有由下述式(III)表示的基团，更优选具有由下述式(III)表示的基团。并且，具有烯属不饱和键的一价有机基团为由下述式(III)表示的基团的方式也是本发明的优选方式之一。

[0110] [化学式8]

[0111] 

(III)

[0112] 式(III)中，R^{200}表示氢原子、甲基、乙基或羟甲基，优选氢原子或甲基。

[0113] 式(III)中，*表示与其他结构的键合部位。

[0114] 式(III)中，R^{201}表示碳原子数2～12的亚烷基、-$CH_2CH(OH)CH_2$-、亚环烷基或聚亚烷氧基。

[0115] 优选的R^{201}的例子可以举出亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十二亚甲基等亚烷基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、-$CH_2CH(OH)CH_2$-、聚亚烷氧基，更优选亚乙基、亚丙基等亚烷基、-$CH_2CH(OH)CH_2$-、环已基、聚亚烷氧基，进一步优选亚乙基、亚丙基等亚烷基或聚亚烷氧基。

[0116] 在本发明中，聚亚烷氧基是指2个以上的亚烷氧基直接键合的基团。聚亚烷氧基中所含的多个亚烷氧基中的亚烷基分别可以相同或不同。

[0117] 当聚亚烷氧基含有亚烷基不同的多种亚烷氧基时，聚亚烷氧基中的亚烷氧基的排列可以为无规排列，也可以为具有嵌段的排列，也可以为具有交替等图案的排列。

[0118] 上述亚烷基的碳原子数(当亚烷基具有取代基时，包括取代基的碳原子数)优选为

2以上,更优选为2～10,更优选为2～6,进一步优选为2～5,更进一步优选为2～4,更进一步优选为2或3,特别优选为2。

[0119] 并且,上述亚烷基可以具有取代基。作为优选的取代基,可以举出烷基、芳基、卤素原子等。

[0120] 并且,聚亚烷氧基中所含的亚烷氧基的数量(聚亚烷氧基的重复数)优选2～20,更优选2～10,进一步优选2～6。

[0121] 作为聚亚烷氧基,从溶剂溶解性及耐溶剂性的观点出发,优选聚亚乙氧基、聚亚丙氧基、聚三亚甲基氧基、聚四亚甲基氧基或多个亚乙氧基与多个亚丙氧基键合的基团,更优选聚亚乙氧基或聚亚丙氧基,进一步优选聚亚乙氧基。在上述多个亚乙氧基与多个亚丙氧基键合的基团中,亚乙氧基和亚丙氧基可以无规排列,也可以形成嵌段来排列,也可以排列成交替等图案状。这些基团中的亚乙氧基等的重复数的优选方式如上所述。

[0122] 式(1)中,当R^1为氢原子时或R^2为氢原子时,特定树脂可以与具有烯属不饱和键的叔胺化合物形成盐对。作为这种具有烯属不饱和键的叔胺化合物的例子,可以举出甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯。

[0123] 式(1)中,R^1及R^2中的一者可以为不具有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0124] 作为不具有烯属不饱和键的一价有机基团,优选为烃基、杂环基或由烃基及杂环基中的至少一者与-O-、-C(=O)-、-S-、-SO_2-或者-NR^N-的组合来表示的基团,更优选为烃基或由烃基与-O-的组合来表示的基团,更优选为烷基、芳香族烃基或聚亚烷氧基。上述R^N表示氢原子或一价有机基团,优选氢原子、烃基或芳香族基团,更优选氢原子或烷基,进一步优选氢原子。

[0125] 在本说明书中,当简单记载为烷基时,烷基包括直链烷基、支链烷基、环状烷基中的任一种。亚烷基在脂肪族烃基等中也相同。

[0126] 〔Z^1〕

[0127] 式(1)中,Z^1为含有2个以上的醚基及芳香环结构的四价有机基团。

[0128] 其中,醚基为由*-O-*表示的二价基团,2个*均为与烃基键合的基团。

[0129] Z^1中的2个醚基的其两端与芳香族环结构直接键合的方式也是本发明的优选方式之一。

[0130] 在本发明中,A与B直接键合是指A与B在A与B之间不含连接基团而键合。

[0131] Z^1中的醚基的数量优选为2～6,更优选为2～4,进一步优选为2或3,特别优选为2。

[0132] 并且,上述醚键优选存在于树脂的主链上。

[0133] 在本发明中,“主链”表示树脂分子中相对最长的键合链,“侧链”是指除其以外的键合链。并且,在本发明中,某一结构存在于主链上是指主链通过某一结构而连结,若除去某一结构,则主链会被分割。

[0134] Z^1中的芳香环结构可以为芳香族烃环结构,也可以为芳香族杂环结构,但优选为芳香族烃环结构。

[0135] 作为上述芳香族烃环结构,优选碳原子数6～20的芳香族烃环结构,更优选碳原子数6～10的芳香族烃环结构,进一步优选苯环结构。

[0136] 作为上述芳香族杂环结构,优选5元环结构、6元环结构或由这些的组合来表示的环结构,更优选6元环结构。作为上述芳香族杂环结构中的杂原子,可以举出氧原

子、硫原子等。

[0137] 并且,Z^1中所含的苯环结构的数量优选为1～6,更优选为1～4。

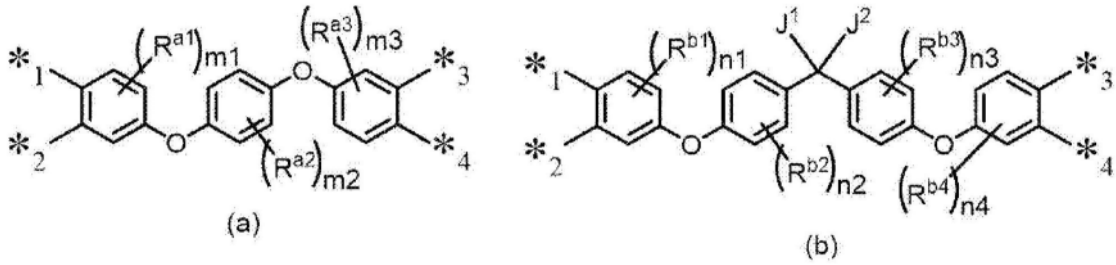
[0138] 也优选Z^1具有3个以上的苯环结构。在上述方式中,苯环结构的数量优选为3～6,更优选为3～5,进一步优选为3或4。

[0139] 并且,芳香环结构可以具有公知的取代基。作为取代基,例如,可以举出烷基、卤素原子、氢原子被卤素原子取代的烷基等。

[0140] 并且,上述芳香环结构优选存在于树脂的主链上。

[0141] 优选Z^1具有由下述式(a)或下述式(b)表示的结构。

[0142] [化学式9]

[0143] 

[0144] 式(a)中,R^{a1}分别独立地表示一价基团,m1表示0～3的整数,R^{a2}分别独立地表示一价基团,m2表示0～4的整数,R^{a3}分别独立地表示一价基团,m3表示0～3的整数,*1～*4分别表示与式(1)中的羰基的键合部位。

[0145] 式(b)中,R^{b1}分别独立地表示一价基团,n1表示0～3的整数,R^{b2}分别独立地表示一价基团,n2表示0～4的整数,R^{b3}分别独立地表示一价基团,n3表示0～4的整数,R^{b4}分别独立地表示一价基团,n4表示0～3的整数,J^1及J^2分别独立地表示氢原子、烷基或三氟甲基,*1～*4分别表示与式(1)中的羰基的键合部位。

[0146] 式(a)中,优选R^{a1}为卤素原子、脂肪族烃基或芳香族基。上述脂肪族烃基或芳香族基中的氢原子可以进一步被卤素原子等取代。

[0147] 式(a)中,m1表示0～3的整数,优选为0～2,更优选为0或1。并且,m1为0的方式也是本发明的优选方式之一。

[0148] 式(a)中,R^{a2}及R^{a3}的优选方式与R^{a1}的优选方式相同。

[0149] 式(a)中,m2优选为0～2,更优选为0或1。并且,m2为0的方式也是本发明的优选方式之一。

[0150] 式(a)中,m3的优选方式与m1的优选方式相同。

[0151] 式(a)中,优选*1或*2中的一者和与式(1)中的A^1键合的羰基键合,另一者和与由式(1)表示的重复单元以外的结构键合的羰基键合,*3或*4中的一者和与式(1)中的A^2键合的羰基键合,另一者和与记载于式(1)中的NH键合的羰基键合。

[0152] 式(b)中,优选R^{b1}为卤素原子、脂肪族烃基或芳香族基。上述脂肪族烃基或芳香族基中的氢原子可以进一步被卤素原子等取代。

[0153] 式(b)中,n1表示0～3的整数,优选为0～2,更优选为0或1。并且,n1为0的方式也是本发明的优选方式之一。

[0154] 式(b)中,R^{b2}、R^{b3}及R^{b4}的优选方式与R^{b1}的优选方式相同。

[0155] 式(b)中,n2优选为0～2,更优选为0或1。并且,n2为0的方式也是本发明的优选方

式之一。

[0156] 式(b)中,n3的优选方式与n2的优选方式相同。

[0157] 式(b)中,n4的优选方式与n1的优选方式相同。

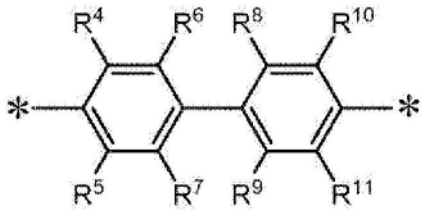
[0158] 式(b)中,J^1及J^2分别独立地表示氢原子、烷基或三氟甲基,优选氢原子、甲基或三氟甲基。

[0159] 式(b)中,优选*1或*2中的一者和与式(1)中的A^1键合的羰基键合,另一者和与由式(1)表示的重复单元以外的结构键合的羰基键合,*3或*4中的一者和与式(1)中的A^2键合的羰基键合,另一者和与记载于式(1)中的NH键合的羰基键合。

[0160] 〔Y^1〕

[0161] 优选Y^1为由式(Y-1)表示的二价有机基团。

[0162] [化学式10]

[0163] 

(Y-1)

[0164] 式(Y-1)中,R^4~R^{11}分别独立地为氢原子或一价基团,R^4~R^{11}中的至少1个为烷基、卤素原子、三氟甲基或烷氧基,R^6与R^8、R^7与R^9可以键合而形成环结构,*分别表示与式(1)中的氮原子的键合部位。

[0165] 式(Y-1)中,R^4~R^{11}中的至少1个为烷基、氟原子、三氟甲基或烷氧基,从耐湿热性的观点出发,优选为氟原子或三氟甲基。

[0166] 式(Y-1)中,优选R^4~R^{11}中的至少2个为烷基、氟原子或三氟甲基。

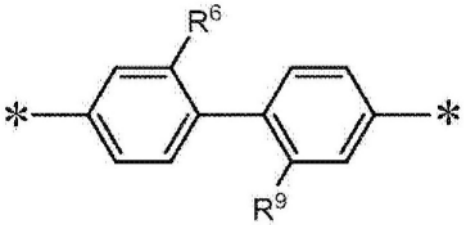
[0167] 作为上述烷基,优选碳原子数1~4的烷基,更优选甲基。

[0168] 作为上述烷氧基,优选碳原子数1~4的烷氧基,更优选甲氧基。

[0169] 并且,式(Y-1)中,R^6与R^8、R^7与R^9可以键合而形成环结构。作为所形成的环结构,并不受特别限定,但优选烃环。并且,所形成的环结构优选5元环结构或6元环结构,更优选5元环结构。

[0170] 也优选Y^1为由式(Y-2)表示的二价有机基团。

[0171] [化学式11]

[0172] 

(Y-2)

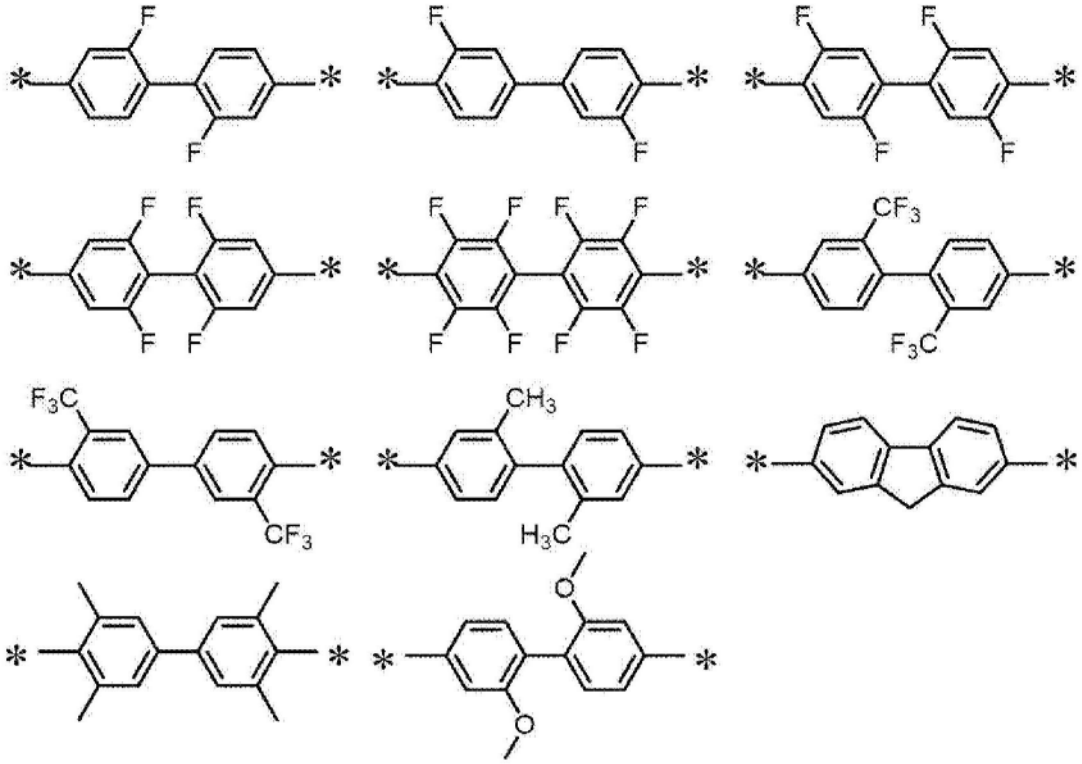
[0173] 式(Y-2)中,R^6及R^9分别独立地为烷基、氟原子或三氟甲基,*分别独立地表示与式(1)中的氮原子的键合部位。

[0174] 式(Y-2)中,从耐湿热性的观点出发,优选R^6及R^9分别独立地为氟原子或三氟甲基。

[0175] 作为R^5及R^8中的烷基,优选碳原子数1～4的烷基,更优选甲基。

[0176] 作为由式(Y-1)表示的二价有机基团的具体例,例如,可以举出由下述式表示的结构,但本发明并不限定于这些。下述式中,*的含义与式(Y-1)中的*的含义相同。

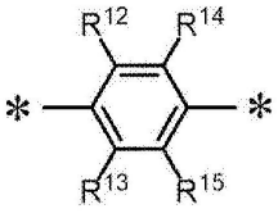
[0177] [化学式12]

[0178] 

[0179] 并且,也优选Y^1为由式(Y-3)表示的基团。

[0180] 在此,作为特别优选的方式,也可以举出特定树脂具有Y^1由式(Y-1)表示的重复单元及Y^1由式(Y-2)表示的重复单元的方式。

[0181] [化学式13]

[0182] 

(Y-3)

[0183] 式(Y-3)中,R^{12}～R^{15}分别独立地为氢原子、卤素原子或一价有机基团,*分别表示与式(1)中的氮原子的键合部位。

[0184] 式(Y-3)中,R^{12}～R^{15}均为氢原子的方式也是本发明的优选方式之一。

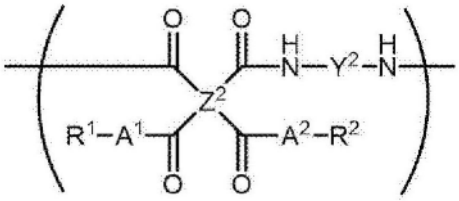
[0185] 式(Y-3)中,作为R^{12}～R^{15}中的卤素原子,优选氟原子、氯原子、溴原子或碘原子,更优选氟原子或氯原子,进一步优选氟原子。

[0186] 式(Y-3)中,作为R^{12}～R^{15}中的一价有机基团,例如,可以举出烃基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、聚(亚烷氧)基、聚(亚芳氧)基、聚(亚烷氧基羰)基、聚(亚芳氧基羰)基、羟基、氰基等。

[0187] 另外,Y^1可以为与后述的式(2)中的R^{111}相同的结构。

[0188] 从断裂伸长率及杨氏模量的观点出发,优选特定树脂还含有由下述式(3)表示的重复单元。

[0189] [化学式14]

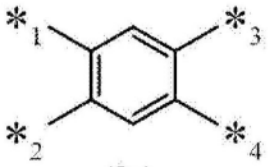
[0190] 

(3)

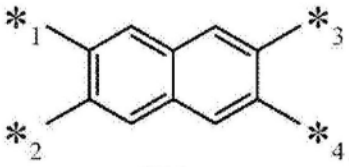
[0191] 式(3)中,Z^2为由下述式(2a)~式(2d)中的任意者表示的四价有机基团,Y^2为二价有机基团,A^1及A^2分别独立地为氧原子或$-NR^Z-$,R^Z为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2分别独立地为氢原子或一价有机基团,R^1及R^2中的至少1个为具有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0192] 这些中,式(3)中的Z^2优选为由式(2a)或式(2d)表示的四价有机基团,更优选为由式(2a)表示的四价有机基团。

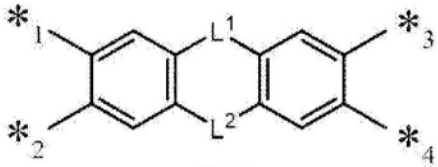
[0193] [化学式15]



(2a)

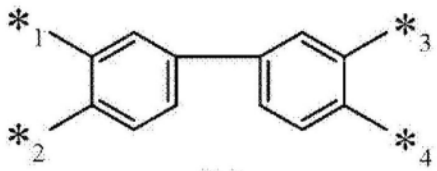


(2b)



(2c)

[0194]



(2d)

[0195] 式(2a)~式(2d)中,L^1及L^2分别独立地为不与各自键合的苯环共轭的二价基团或单键,*1~*4分别表示与式(3)中的羰基的键合部位。

[0196] 式(2c)中,L^1及L^2分别独立地优选为$-C(R^C)_2-$、$-Si(R^S)_2-$、-O-或单键,更优选为$-C(R^C)_2-$、$-Si(R^S)_2-$或-O-。并且,L^1及L^2中的至少一者优选为$-C(R^C)_2-$或$-Si(R^S)_2-$。

[0197] R^C分别独立地优选为氢原子或烃基,烷基,更优选为碳原子数1~4的烷基,进一步优选为甲基。并且,2个R^C可以键合而形成环结构。

[0198] R^S分别独立地为烃基,优选为烷基,更优选为碳原子数1~4的烷基,进一步优选为甲基。并且,2个R^S可以键合而形成环结构。

[0199] 式(2a)~式(2d)中,优选*1或*2中的一者和与式(3)中的A^1键合的羰基键合,另一者和与由式(3)表示的重复单元以外的结构键合的羰基键合,*3或*4中的一者和与式(3)中的A^2键合的羰基键合,另一者和与记载于式(3)中的NH键合的羰基键合。

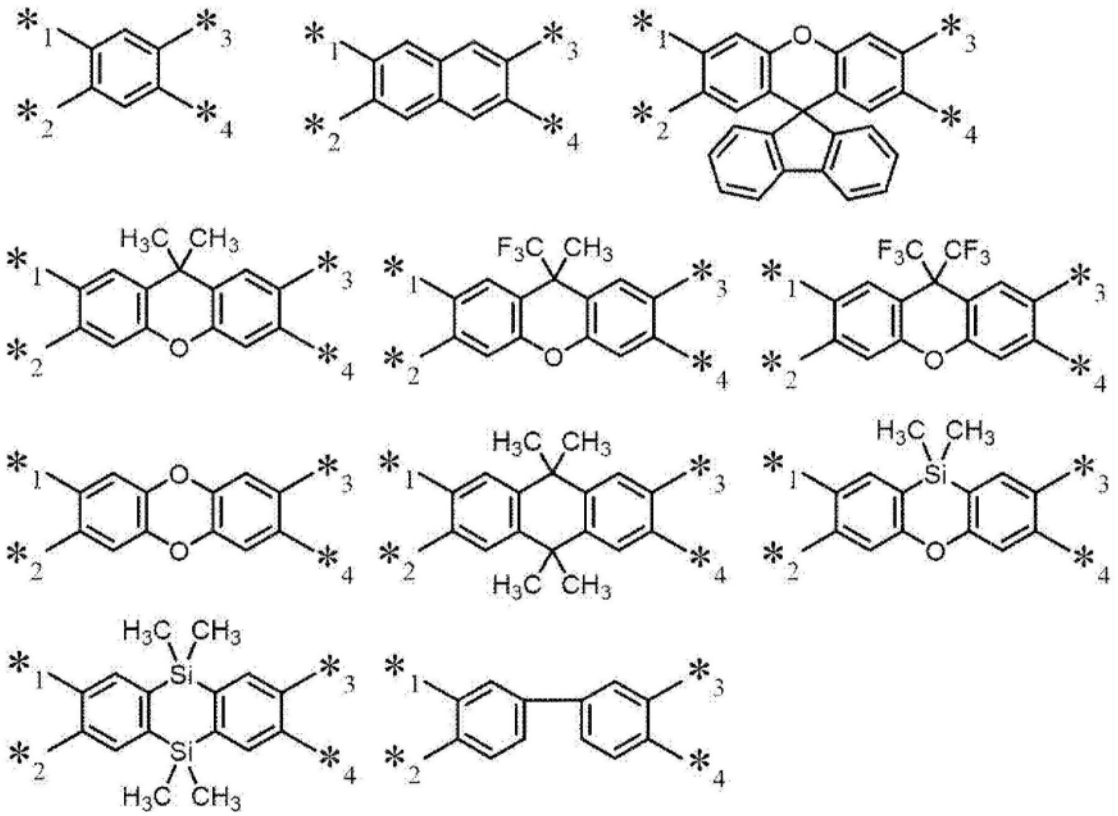
[0200] 并且,记载于式(2a)~式(2d)中的环结构中的氢原子,可以被公知的取代基取代。作为取代基,例如,可以举出烷基、卤素原子、氢原子被卤素原子取代的烷基等。

[0201] 作为由式(2a)~式(2d)表示的基团的具体例,可以举出下述结构,但本发明并不

限定于此。下述结构中,*1～*4的含义分别与式(2a)～式(2d)中的*1～*4的含义相同。

[0202] [化学式16]

[0203]

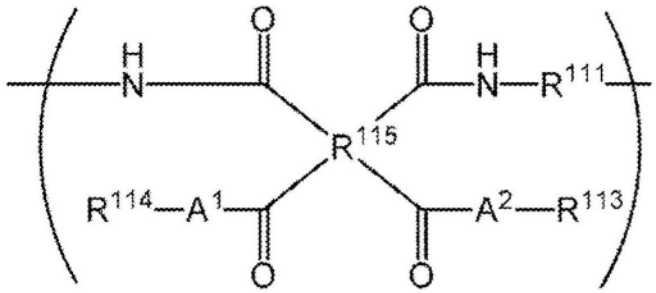


[0204] 式(3)中,Y^2、A^1、A^2、R^1及R^2的优选方式与式(1)中的Y^1、A^1、A^2、R^1及R^2的优选方式相同。

[0205] 特定树脂还可以含有由下述式(2)表示的重复单元作为与由上述式(1)表示的重复单元及由式(3)表示的重复单元中的任一个均不同的重复单元。即,设为相当于由式(1)表示的重复单元的重复单元及由式(3)表示的重复单元均不属于由下述式(2)表示的重复单元。

[0206] [化学式17]

[0207]



(2)

[0208] 式(2)中,A^1及A^2分别独立地表示氧原子或-NR^z-,R^{111}表示二价有机基团,R^{115}表示四价有机基团,R^{113}及R^{114}分别独立地表示氢原子或一价有机基团,R^z表示氢原子或一价有机基团。

[0209] 式(2)中的A^1及A^2分别独立地表示氧原子或-NR^z-,优选氧原子。

[0210] R^z表示氢原子或一价有机基团,优选氢原子。

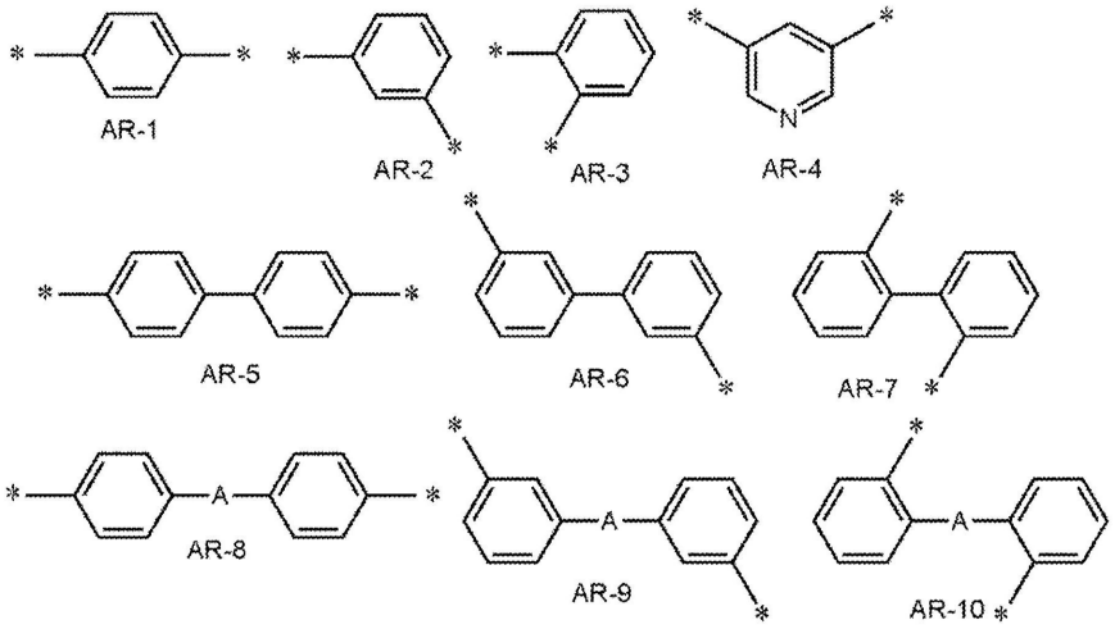
[0211] 式(2)中的R^{111}表示二价有机基团。作为二价有机基团,可以例示直链或支链的脂

肪族基团、环状脂肪族基团及含有芳香族基团的基团，优选碳原子数2～20的直链或支链的脂肪族基团、碳原子数3～20的环状脂肪族基团、碳原子数3～20的芳香族基团或由这些的组合构成的基团，更优选含有碳原子数6～20的芳香族基团的基团。上述直链或支链的脂肪族基团的链中的烃基可以被含有杂原子的基团取代，上述环状脂肪族基团及芳香族基团的成环的烃基可以被含有杂原子的基团取代。作为式(2)中的R^{111}的例子，可以举出由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示的基团，优选由-Ar-L-Ar-表示的基团。其中，Ar分别独立地为芳香族基团，L为单键或可以被氟原子取代的碳原子数1～10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-或者由上述2个以上的组合构成的基团。这些的优选范围如上所述。

[0212] R^{111}优选衍生自二胺。作为在特定树脂的制造中所使用的二胺，可以举出直链或支链脂肪族、环状脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以仅使用1种，也可以使用2种以上。

[0213] 具体而言，R^{111}优选为含有碳原子数2～20的直链或支链的脂肪族基团、碳原子数3～20的环状脂肪族基团、碳原子数3～20的芳香族基团或由这些的组合构成的基团的二胺，更优选为含有碳原子数6～20的芳香族基团的二胺。上述直链或支链的脂肪族基团的链中的烃基可以被含有杂原子的基团取代，上述环状脂肪族基团及芳香族基团的成环的烃基可以被含有杂原子的基团取代。作为含有芳香族基团的基团的例子，可以举出下述基团。

[0214] [化学式18]

[0215] 

[0216] 式中，A表示单键或二价连接基团，优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1～10的脂肪族烃基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO_2-、-NHCO-或这些的组合中的基团，更优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1～3的亚烷基、-O-、-C(=O)-、-S-或-SO_2-中的基团，进一步优选为-CH_2-、-O-、-S-、-SO_2-、-$C(CF_3)_2$-或-$C(CH_3)_2$-。

[0217] 式中，*表示与其他结构的键合部位。

[0218] 作为二胺，具体而言，可以举出1,2-二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷或1,6-二氨基己烷；

[0219] 1,2-或1,3-二氨基环戊烷、1,2-、1,3-或1,4-二氨基环己烷、1,2-、1,3-或1,4-双(氨基甲基)环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(3-氨基环己基)甲烷、4,4'-二氨基-3,

3'-二甲基环己基甲烷及异佛尔酮二胺;

[0220] 间苯二胺或对苯二胺、二氨基甲苯、4,4'-或3,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯醚、3,3-二氨基二苯醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯甲烷、4,4'-或3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-或3,3'-二氨基二苯硫醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3-羟基苯基)砜、4,4'-二氨基对三联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯砜、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基八氟联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)-10-氢蒽、3,3',4,4'-四氨基联苯、3,3',4,4'-四氨基二苯醚、1,4-二氨基蒽醌、1,5-二氨基蒽醌、3,3-二羟基-4,4'-二氨基联苯、9,9'-双(4-氨基苯基)芴、4,4'-二甲基-3,3'-二氨基二苯砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、2,4-或2,5-二氨基枯烯、2,5-二甲基-对苯二胺、乙酰胍胺、2,3,5,6-四甲基-对苯二胺、2,4,6-三甲基-间苯二胺、双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷、2,7-二氨基芴、2,5-二氨基吡啶、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、二氨基苯甲酰苯胺、二氨基苯甲酸的酯、1,5-二氨基萘、二氨基三氟甲苯、1,3-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)八氟丁烷、1,5-双(4-氨基苯基)十氟戊烷、1,7-双(4-氨基苯基)十四氟庚烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-双(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、对双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)二苯砜、4,4'-双(3-氨基-5-三氟甲基苯氧基)二苯砜、2,2-双[4-(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、2,2',5,5',6,6'-六氟联甲苯胺或4,4'-二氨基四联苯中的至少1种二胺。

[0221] 并且,也优选国际公开第2017/038598号的0030～0031段中所记载的二胺(DA-1)～(DA-18)。

[0222] 并且,也可以优选地使用国际公开第2017/038598号的0032～0034段中所记载的在主链上具有2个以上的亚烷基二醇单元的二胺。

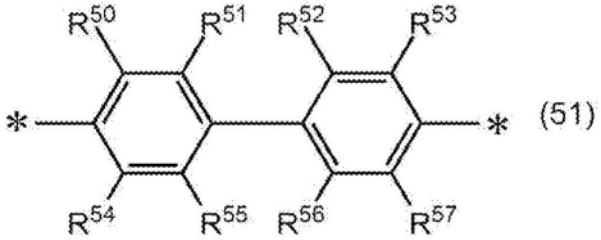
[0223] 从所获得的有机膜的柔软性的观点出发,优选为R^{111}由-Ar-L-Ar-表示。其中,Ar分别独立地为芳香族基团,L为可以被氟原子取代的碳原子数1～10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-或者由上述2个以上的组合构成的基团。Ar优选亚苯基,L优选可以被氟原子取代的碳原子数1或2的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-或-SO_2-。此处的脂肪族烃基优选亚烷基。

[0224] 并且,从i射线透射率的观点出发,R^{111}优选为由下述式(51)或式(61)表示的二价

有机基团。特别是,从i射线透射率、易获得性的观点出发,更优选为由式(61)表示的二价有机基团。

[0225] 式(51)

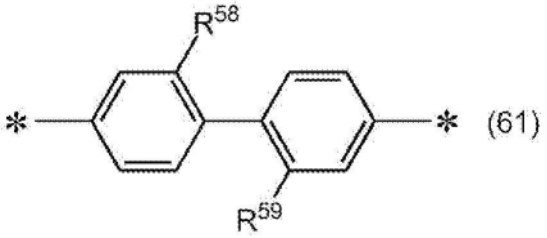
[0226] [化学式19]

[0227] 

[0228] 式(51)中,R^{50}~R^{57}分别独立地为氢原子、氟原子或一价有机基团,R^{50}~R^{57}中的至少1个为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合部位。

[0229] 作为R^{50}~R^{57}的一价有机基团,可以举出碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的未经取代的烷基、碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的氟化烷基等。

[0230] [化学式20]

[0231] 

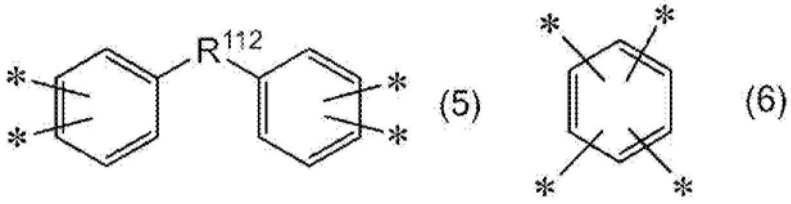
[0232] 式(61)中,R^{58}及R^{59}分别独立地为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合部位。

[0233] 作为赋予式(51)或式(61)的结构的二胺,可以举出2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(氟)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基八氟联苯等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0234] 式(2)中的R^{115}表示四价有机基团。作为四价有机基团,优选含有芳香环的四价有机基团,更优选由下述式(5)或式(6)表示的基团。

[0235] 式(5)或式(6)中,*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0236] [化学式21]

[0237] 

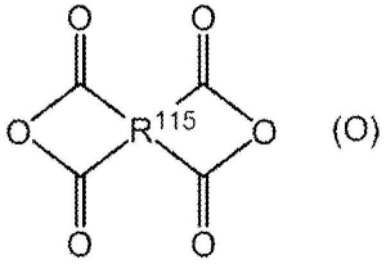
[0238] 式(5)中,R^{112}为单键或二价连接基团,优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-及-NHCO-、以及这些的组合中的基团,更优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-中的基团,进一步优选为选自由-CH_2-、-$C(CF_3)_2$-、-$C(CH_3)_2$-、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-组成的组中的二价基团。

[0239] 具体而言,R^{115}可以举出从四羧酸二酐去除酸酐基之后残留的四羧酸残基等。作为

对应于R^{115}的结构,特定树脂可以仅含有1种四羧酸二酐残基,也可以含有2种以上的四羧酸二酐残基。

[0240] 四羧酸二酐优选由下述式(O)表示。

[0241] [化学式22]

[0242] 

(O)

[0243] 式(O)中,R^{115}表示四价有机基团。R^{115}的含义与式(2)中的R^{115}的含义相同,优选范围也相同。

[0244] 作为四羧酸二酐的具体例,可以举出均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-苝四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐以及它们的碳原子数1～6的烷基及碳原子数1～6的烷氧基衍生物。

[0245] 并且,也可以举出国际公开第2017/038598号的0038段中所记载的四羧酸二酐(DAA-1)～(DAA-5)作为优选例。

[0246] 式(2)中,R^{111}及R^{115}中的至少一者也能够具有OH基。更具体而言,作为R^{111},可以举出双氨基苯酚衍生物的残基。

[0247] 式(2)中的R^{113}及R^{114}分别独立地表示氢原子或一价有机基团。作为一价有机基团,优选含有直链或支链的烷基、环状烷基、芳香族基团或聚亚烷氧基。并且,优选R^{113}及R^{114}中的至少一者含有聚合性基团,更优选两者均含有聚合性基团。也优选R^{113}及R^{114}中的至少一者含有2个以上的聚合性基团。作为聚合性基团为能够通过热、自由基等的作用而进行交联反应的基团,优选为自由基聚合性基团。作为聚合性基团的具体例,可以举出具有烯属不饱和键的基团、烷氧基甲基、羟甲基、酰氧基甲基、环氧基、氧杂环丁基、苯并噁唑基、封端异氰酸酯基、氨基。作为特定树脂所具有的自由基聚合性基团,优选具有烯属不饱和键的基团。

[0248] 作为具有烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、烯丙基、异烯丙基、2-甲基烯丙基、具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团(例如,乙烯基苯基等)、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基、由上述式(III)表示的基团等,优选由上述式(III)表示的基团。

[0249] 式(2)中,当R^{113}为氢原子时或R^{114}为氢原子时,特定树脂可以与具有烯属不饱和键的叔胺化合物形成盐对。作为这种具有烯属不饱和键的叔胺化合物的例子,可以举出甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯。

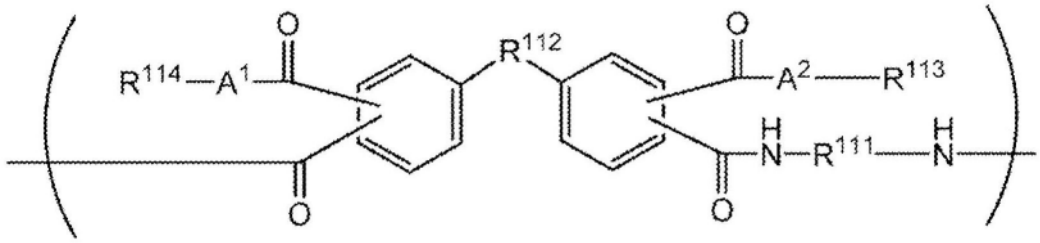
[0250] 特定树脂也优选在结构中具有氟原子。特定树脂中的氟原子含量优选为10质量%以上,并且,优选为20质量%以下。

[0251] 并且,以提高与基板的密接性为目的,特定树脂可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基团共聚。具体而言,作为二胺,可以举出使用双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等的方式。

[0252] 由式(2)表示的重复单元优选为由式(2-A)表示的重复单元。即,在本发明中所使用的特定树脂中的至少1种优选为具有由式(2-A)表示的重复单元的前体。通过特定树脂含有由式(2-A)表示的重复单元,能够进一步扩大曝光宽容度的宽度。

[0253] 式(2-A)

[0254] [化学式23]

[0255] 

[0256] 式(2-A)中,A^1及A^2表示氧原子,R^{111}及R^{112}分别独立地表示二价有机基团,R^{113}及R^{114}分别独立地表示氢原子或一价有机基团,R^{113}及R^{114}中的至少一者为含有聚合性基团的基团,优选两者均为含有聚合性基团的基团。

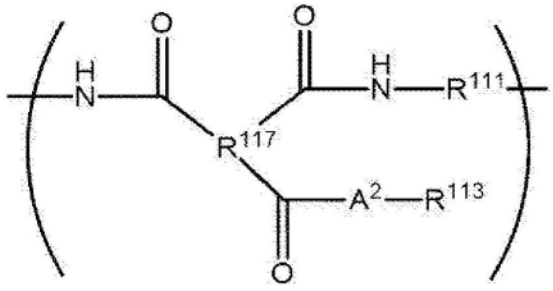
[0257] A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及R^{114}的含义分别独立地与式(2)中的A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及R^{114}的含义相同,优选范围也相同。R^{112}的含义与式(5)中的R^{112}的含义相同,优选范围也相同。

[0258] 特定树脂可以含有1种由式(2)表示的重复单元,也可以含有2种以上的由式(2)表示的重复单元。并且,可以含有由式(2)表示的重复单元的结构异构体。特定树脂除了含有由上述式(2)表示的重复单元以外,也可以含有其他种类的重复单元。

[0259] 特定树脂也可以还含有与由式(1)~(3)表示的重复单元不同的其他重复单元。

[0260] 作为其他重复单元,例如可以举出由下述式(PAI-2)表示的重复单元。

[0261] [化学式24]

[0262] 

(PAI-2)

[0263] 式(PAI-2)中,R^{117}表示三价有机基团,R^{111}表示二价有机基团,A^2表示氧原子或-NH-,R^{113}表示氢原子或一价有机基团。

[0264] 式(PAI-2)中,R^{117}可以例示直链状或支链状脂肪族基团、环状脂肪族基团及芳香族基团、杂芳香族基团或者通过单键或连接基团将这些连结2个以上而成的基团,优选碳原子数2~20的直链脂肪族基团、碳原子数3~20的支链脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数6~20的芳香族基团或通过单键或连接基团将这些组合2个以上而成的

基团,更优选碳原子数6～20的芳香族基团或通过单键或连接基团将碳原子数6～20的芳香族基团组合2个以上而成的基团。

[0265] 作为上述连接基团,优选-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)$_2$-、亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连接基团,更优选-O-、-S-、亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连接基团。

[0266] 作为上述亚烷基,优选碳原子数1～20的亚烷基,更优选碳原子数1～10的亚烷基,进一步优选碳原子数1～4的亚烷基。

[0267] 作为上述卤代亚烷基,优选碳原子数1～20的卤代亚烷基,更优选碳原子数1～10的卤代亚烷基,更优选碳原子数1～4的卤代亚烷基。并且,作为上述卤代亚烷基中的卤素原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选氟原子。上述卤代亚烷基可以具有氢原子,也可以所有氢原子被卤素原子取代,但优选所有氢原子被卤素原子取代。作为优选的卤代亚烷基的例子,可以举出(二三氟甲基)亚甲基等。

[0268] 作为上述亚芳基,优选为亚苯基或亚萘基,更优选亚苯基,进一步优选1,3-亚苯基或1,4-亚苯基。

[0269] 并且,R^{117}优选衍生自至少1个羧基可以被卤化的三羧酸化合物。作为上述卤化,优选氯化。

[0270] 在本发明中,将具有3个羧基的化合物称为三羧酸化合物。

[0271] 上述三羧酸化合物的3个羧基中的2个羧基可以被酸酐化。

[0272] 作为在聚酰胺酰亚胺前体的制造中所使用的可以被卤化的三羧酸化合物,可以举出支链状脂肪族、环状脂肪族或芳香族三羧酸化合物等。

[0273] 这些三羧酸化合物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0274] 具体而言,作为三羧酸化合物,优选含有碳原子数2～20的直链脂肪族基团、碳原子数3～20的支链脂肪族基团、碳原子数3～20的环状脂肪族基团、碳原子数6～20的芳香族基团或通过单键或连接基团将这些组合2个以上而成的基团的三羧酸化合物,更优选含有碳原子数6～20的芳香族基团或通过单键或连接基团将碳原子数6～20的芳香族基组合2个以上而成的基团的三羧酸化合物。

[0275] 并且,作为三羧酸化合物的具体例,可以举出1,2,3-丙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸、柠檬酸、偏苯三酸、2,3,6-萘三羧酸、邻苯二甲酸(或邻苯二甲酸酐)与苯甲酸通过单键、-O-、-CH_2-、-$C(CH_3)_2$-、-$C(CF_3)_2$-、-SO_2-或亚苯基连结而成的化合物等。

[0276] 这些化合物可以为2个羧基被酸酐化而成的化合物(例如,偏苯三酸酐),也可以为至少1个羧基被卤化而成的化合物(例如,氯化偏苯三酸酐)。

[0277] 式(PAI_2)中,R^{111}、A^2、R^{113}的含义分别与上述式(2)中的R^{111}、A^2、R^{113}的含义相同,优选方式也相同。

[0278] 作为特定树脂的一实施方式,可以举出由式(1)表示的重复单元及由式(3)表示的重复单元的含量为总重复单元的50摩尔%以上的方式。上述合计含量更优选为70摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,特别优选为超过90摩尔%。上述合计含量的上限并不受特别限定,除了末端以外的特定树脂中的所有重复单元可以为由式(1)表示的重复单元,也可以为由式(1)表示的重复单元及由式(3)表示的重复单元。

[0279] 相对于特定树脂中所含的总重复单元的由式(1)表示的重复单元的含量优选为5

～100摩尔%,更优选为10～70摩尔%,进一步优选为10～40摩尔%。

[0280] 当特定树脂含有由式(1)表示的重复单元及由式(3)表示的重复单元时,相对于由式(1)表示的重复单元及由式(3)表示的重复单元的合计含有摩尔量,由式(1)表示的重复单元的含量优选为5～99摩尔%,更优选为10～70摩尔%,进一步优选为10～40摩尔%。

[0281] 特定树脂的重均分子量(Mw)优选5,000～200,000,更优选10,000～100,000,进一步优选40,000～85,000。特定树脂的数均分子量(Mn)优选2,000～100,000,更优选3,000～50,000,进一步优选10,000～40,000。

[0282] 上述特定树脂的分子量的分散度优选4.0以下,更优选3.0以下,进一步优选为2.5以下。上述分散度的下限并不受特别限定,1.0以上即可。在本说明书中,分子量的分散度为通过重均分子量/数均分子量计算的值。

[0283] 当树脂组合物含有多种特定树脂时,优选至少1种特定树脂的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。并且,也优选将上述多种特定树脂作为1种树脂计算的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0284] 〔特定树脂的制造方法〕

[0285] 特定树脂例如能够通过后述的实施例中所记载的方法来合成,但并不限定于此。

[0286] 具体而言,例如,能够利用如下方法获得:在低温中使四羧酸二酐与二胺反应的方法、在低温中使四羧酸二酐与二胺反应来获得聚酰胺酸并用缩合剂或烷基化剂进行酯化的方法、由四羧酸二酐及醇获得二酯之后使其在二胺及缩合剂的存在下反应的方法、由四羧酸二酐及醇获得二酯之后用卤化剂卤化剩余的二羧酸并使其与二胺反应的方法等。上述制造方法中,更优选由四羧酸二酐与醇获得二酯之后用卤化剂卤化剩余的二羧酸并使其与二胺反应的方法。

[0287] 作为上述缩合剂,例如可以举出二环已基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氢喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀酰亚胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

[0288] 作为上述烷基化剂,可以举出N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二烷基甲酰胺二烷基缩醛、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

[0289] 作为上述卤化剂,可以举出亚硫酰氯、草酰氯、三氯氧磷等。

[0290] 在特定树脂的制造方法中,在进行反应时,优选使用有机溶剂。有机溶剂可以为1种,也可以为2种以上。

[0291] 作为有机溶剂,能够根据原料适当确定,但可以例示吡啶、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、丙酸乙酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、Y-丁内酯等。

[0292] 在特定树脂的制造方法中,在进行反应时,优选添加碱性化合物。碱性化合物可以为1种,也可以为2种以上。

[0293] 碱性化合物能够根据原料适当确定,但可以例示三乙胺、二异丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、N,N-二甲基-4-氨基吡啶等。

[0294] -封端剂-

[0295] 在特定树脂的制造方法中,为了进一步提高保存稳定性,优选封闭残留在特定树脂的树脂末端的羧酸酐、酸酐衍生物或者氨基。在封闭残留在树脂末端的羧酸酐及酸酐衍

生物时,作为封端剂,可以举出单醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、单胺等,从反应性、膜的稳定性而言,更优选使用单醇、酚类、单胺。作为单醇的优选化合物,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等伯醇、异丙醇、2-丁醇、环己醇、环戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等仲醇、叔丁醇、金刚烷醇等叔醇。作为酚类的优选化合物,可以举出苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、1-萘醇、2-萘醇、羟基苯乙烯等酚类等。并且,作为单胺的优选化合物,可以举出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用2种以上,也可以通过使多种封端剂反应来导入多种不同的末端基。

[0296] 并且,封闭树脂末端的氨基时,能够用具有能够与氨基反应的官能团的化合物进行封闭。对氨基优选的封端剂优选羧酸酐、羧酰氯、羧酰溴、磺酰氯、磺酸酐、磺酸羧酸酐等,更优选羧酸酐、羧酰氯。作为羧酸酐的优选化合物,可以举出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等。并且,作为羧酰氯的优选化合物,可以举出乙酰氯、丙烯酰氯、丙酰氯、甲基丙烯酰氯、新戊酰氯、环己烷甲酰氯、2-乙基己酰氯、肉桂酰氯、1-金刚烷甲酰氯、七氟丁酰氯、硬脂酰氯、苯甲酰氯等。

[0297] -固体析出-

[0298] 在特定树脂的制造方法中,可以包括使固体析出的工序。具体而言,根据需要滤取反应液中共存的脱水缩合剂的吸水副产物之后,向水、脂肪族低级醇或其混合液等不良溶剂中投入所获得的聚合物成分并析出聚合物成分,由此使其以固体析出并使其干燥,从而能够获得特定树脂。为了提高纯化度,可以对特定树脂反复进行再溶解、再沉淀析出、干燥等操作。此外,也可以包括使用离子交换树脂去除离子性杂质的工序。

[0299] 〔含量〕

[0300] 相对于树脂组合物的总固体成分,本发明的树脂组合物中的特定树脂的含量优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,更进一步优选为50质量%以上。并且,相对于树脂组合物的总固体成分,本发明的树脂组合物中的特定树脂的含量优选为99.5质量%以下,更优选为99质量%以下,进一步优选为98质量%以下,更进一步优选为97质量%以下,再进一步优选为95质量%以下。

[0301] 本发明的树脂组合物可以仅含有1种特定树脂,也可以含有2种以上的特定树脂。当含有2种以上的特定树脂时,合计量优选在上述范围内。

[0302] 〈其他树脂〉

[0303] 本发明的树脂组合物可以含有上述特定树脂和与特定树脂不同的其他树脂(以下,也简称为“其他树脂”)。

[0304] 作为其他树脂,可以举出不属于特定树脂的聚酰亚胺前体(例如,不含由式(1)表示的重复单元且含有由式(2)表示的重复单元的聚酰亚胺前体)、聚苯并噁唑前体、聚酰胺酰亚胺前体、聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚酰胺酰亚胺、酚醛树脂、聚酰胺、环氧树脂、聚硅氧

烷、含有硅氧烷结构的树脂、(甲基)丙烯酸树脂、(甲基)丙烯酰胺树脂、氨基甲酸酯树脂、丁醛树脂、苯乙烯基树脂、聚醚树脂、聚酯树脂等。

[0305] 例如,通过进一步添加(甲基)丙烯酸树脂,可以获得涂布性优异的树脂组合物,并且,可以获得耐溶剂性优异的图案(固化物)。

[0306] 例如,通过在树脂组合物中添加(甲基)丙烯酸树脂来代替后述聚合性化合物或者除了后述的聚合性化合物以外也添加(甲基)丙烯酸树脂,能够提高树脂组合物的涂布性、图案(固化物)的耐溶剂性等,该(甲基)丙烯酸树脂的重均分子量为20,000以下且聚合性基团值高(例如,树脂1g中的聚合性基团的含有摩尔量为1×10^{-3}摩尔/g以上)。

[0307] 当本发明的树脂组合物含有其他树脂时,相对于树脂组合物的总固体成分,其他树脂的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为5质量%以上,再进一步优选为10质量%以上。

[0308] 相对于树脂组合物的总固体成分,本发明的树脂组合物中的其他树脂的含量优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,更进一步优选为60质量%以下,再进一步优选为50质量%以下。

[0309] 作为本发明的树脂组合物的优选的一方式,也能够设定为其他树脂的含量低的方式。在上述方式中,相对于树脂组合物的总固体成分,其他树脂的含量优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,更进一步优选为5质量%以下,再进一步优选为1质量%以下。上述含量的下限并不受特别限定,0质量%以上即可。

[0310] 本发明的树脂组合物可以仅含有1种其他树脂,也可以含有2种以上的其他树脂。当含有2种以上的特定树脂时,合计量优选在上述范围内。

[0311] <聚合性化合物>

[0312] 本发明的树脂组合物含有聚合性化合物。

[0313] 作为聚合性化合物,可以举出自由基交联剂或其他交联剂。

[0314] 〔自由基交联剂〕

[0315] 本发明的树脂组合物优选含有自由基交联剂。

[0316] 自由基交联剂为具有自由基聚合性基团的化合物。作为自由基聚合性基团,优选含有烯属不饱和键的基团。作为上述含有烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰基、马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰胺基等。

[0317] 这些中,优选(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基,从反应性的观点出发,更优选(甲基)丙烯酰基。

[0318] 自由基交联剂优选为具有1个以上的烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2个以上的烯属不饱和键的化合物。自由基交联剂可以具有3个以上的烯属不饱和键。

[0319] 作为具有2个以上的上述烯属不饱和键的化合物,优选具有2~15个烯属不饱和键的化合物,更优选具有2~10个烯属不饱和键的化合物,进一步优选具有2~6个烯属不饱和键的化合物。

[0320] 从所获得的图案(固化物)的膜强度的观点出发,本发明的树脂组合物也优选含有具有2个烯属不饱和键的化合物和具有3个以上的上述烯属不饱和键的化合物。

[0321] 自由基交联剂的分子量优选2,000以下,更优选1,500以下,进一步优选900以下。

自由基交联剂的分子量的下限优选100以上。

[0322] 作为自由基交联剂的具体例,可以举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)或其酯类、酰胺类,优选为不饱和羧酸与多元醇化合物的酯及不饱和羧酸与多元胺化合物的酰胺类。并且,也可以优选地使用具有羟基、氨基、硫烷基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或者多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物、与单官能或者多官能羧酸的脱水缩合反应物等。并且,优选具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或者多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物,进而也优选具有卤基、对甲苯磺酰氧基(tosyloxy group)等离去性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或者多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且,作为其他例,也能够代替上述不饱和羧酸而使用被不饱和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚取代的化合物组。作为具体例,能够参考日本特开2016-027357号公报的0113～0122段的记载,这些内容被编入本说明书中。

[0323] 自由基交联剂也优选为在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。作为在常压下具有100℃以上的沸点的化合物,可以举出国际公开第2021/112189号公报的0203段中所记载的化合物等。该内容被编入本说明书中。

[0324] 作为上述以外的优选的自由基交联剂,可以举出国际公开第2021/112189号公报的0204～0208段中所记载的自由基聚合性化合物等。该内容被编入本说明书中。

[0325] 作为自由基交联剂,优选二季戊四醇三丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-330(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制造)、二季戊四醇四丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-320(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制造)、A-TMMT(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.)制造)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-310(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制造)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD DPHA(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制造)、A-DPH(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)及这些(甲基)丙烯酰基经由乙二醇残基或丙二醇残基键合的结构。也能够使用这些的低聚物类型。

[0326] 作为自由基交联剂的市售品,例如可以举出具有4个乙烯氧基链的4官能丙烯酸酯SR-494、具有4个乙烯氧基链的2官能甲基丙烯酸酯SR-209、231、239(以上为Sartomer Company,Inc制造)、具有6个亚戊氧基链的6官能丙烯酸酯DPCA-60、具有3个异丁烯氧基链的3官能丙烯酸酯TPA-330(以上为Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、氨基甲酸酯低聚物UAS-10、UAB-140(以上为NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制造)、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200(以上为SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(以上为Kyoeisha chemical Co.,Ltd.制造)、BLEMMER PME400(NOF CORPORATION.制造)等。

[0327] 作为自由基交联剂,也优选日本特公昭48-041708号公报、日本特开昭51-037193号公报、日本特公平02-032293号公报、日本特公平02-016765号公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-049860号公报、日本特公昭56-017654号公报、日本特公昭62-039417号公报、日本特公昭62-039418号公报中所记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类。作为自由基交联剂,也能够使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平01-105238号公报中所记载的在分子内具有氨基结构、硫醚

结构的化合物。

[0328] 自由基交联剂可以为具有羧基、磷酸基等酸基的自由基交联剂。具有酸基的自由基交联剂优选脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,更优选使脂肪族多羟基化合物的未反应羟基与非芳香族羧酸酐反应而使其具有酸基的自由基交联剂。特别优选为如下化合物:使脂肪族多羟基化合物的未反应羟基与非芳香族羧酸酐反应而使其具有酸基的自由基交联剂中,脂肪族多羟基化合物为季戊四醇或二季戊四醇。作为市售品,例如,可以举出TOAGOSEICO.,LTD.制造的多元酸改性丙烯酸低聚物M-510、M-520等。

[0329] 具有酸基的自由基交联剂的酸值优选0.1～300mgKOH/g,更优选1～100mgKOH/g。自由基交联剂的酸值只要在上述范围内,则制造上的操作性优异且显影性优异。并且,聚合性良好。上述酸值按照JIS K 0070:1992的记载进行测量。

[0330] 作为自由基交联剂,也优选具有选自由脲键、氨基甲酸酯键及酰胺键组成的组中的至少1种结构的自由基交联剂(以下,也称为“交联剂U”。)。

[0331] 在本发明中,脲键是指由*-NR^N-C(=O)-NR^N-*表示的键,R^N分别独立地表示氢原子或一价有机基团,*分别表示与碳原子的键合部位,优选为与烃基的键合部位。

[0332] 在本发明中,氨基甲酸酯键是指由*-O-C(=O)-NR^N-*表示的键,R^N表示氢原子或一价有机基团,*分别表示与碳原子的键合部位,优选为与烃基的键合部位。

[0333] 在本发明中,酰胺键是指由*-C(=O)-NR^N-*表示的键,R^N表示氢原子或一价有机基团,*分别表示与碳原子的键合部位,优选为与烃基的键合部位。

[0334] 通过树脂组合物含有交联剂U,有时会提高耐化学性、分辨率等。

[0335] 可以获得上述效果的机理尚不明确,但认为,例如,通过加热等进行固化时交联剂U的一部分热分解,由此产生胺等,上述胺等促进聚酰亚胺前体的环化。

[0336] 交联剂U可以仅具有1个脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键,也可以具有2个以上的选自由脲键、氨基甲酸酯键及酰胺键组成的组中的1种以上的结构。

[0337] 交联剂U中的脲键、氨基甲酸酯键及酰胺键的合计数为1以上,优选为1～10,更优选为1～4,进一步优选为1或2。

[0338] 交联剂U中的自由基聚合性基团并不受特别限定,可以举出乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基、马来酰亚胺基等,优选为(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基或马来酰亚胺基,更优选为(甲基)丙烯酰氧基。

[0339] 当交联剂U具有2个以上的自由基聚合性基团时,各自由基聚合性基团的结构可以相同,也可以不同。

[0340] 交联剂U中的自由基聚合性基团的数量可以仅为1个,也可以为2个以上,优选1～10,进一步优选1～6,特别优选1～4。

[0341] 交联剂U中的自由基聚合性基团值(每1摩尔自由基聚合性基团的化合物的质量)优选为150～400g/mol。

[0342] 从固化物的耐化学性的观点出发,上述自由基聚合性基团值的下限更优选为200g/mol以上,进一步优选为210g/mol以上,更进一步优选为220g/mol以上,更进一步优选为230g/mol以上,更进一步优选为240g/mol以上,特别优选为250g/mol以上。

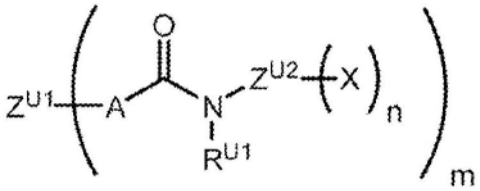
[0343] 从显影性的观点出发,上述自由基聚合性基团值的上限更优选为350g/mol以下,

进一步优选为330g/mol以下,特别优选为300g/mol以下。

[0344] 其中,交联剂U的聚合性基团值优选为210～400g/mol,更优选为220～400g/mol。

[0345] 交联剂U优选为例如具有由下述式(U-1)表示的结构。

[0346] [化学式25]

[0347] 

(U-1)

[0348] A为单键、-O-或-NR^N-,优选为-O-或-NR^N-。R^N的优选方式如上所述。

[0349] 式(U-1)中,R^{U1}为氢原子或一价有机基团,A为单键、-O-或-NR^N-,R^N为氢原子或一价有机基团,Z^{U1}为m价有机基团,Z^{U2}为单键或n+1价有机基团,X为自由基聚合性基团,n为1以上的整数,m为1以上的整数。

[0350] R^{U1}优选氢原子、烷基或芳香族烃基,更优选氢原子。

[0351] R^N优选氢原子、烷基或芳香族烃基,更优选氢原子。

[0352] Z^{U1}优选烃基、-O-、-C(=O)-、-S-、-$S(=O)_2$-、-NR^N-或由它们中的2个以上键合而成的基团,更优选烃基或烃基与选自由-O-、-C(=O)-、-S-、-$S(=O)_2$-及-NR^N-组成的组中的至少1种基团键合而成的基团。

[0353] 并且,Z^{U1}中的与A的键合部位优选为烃基。

[0354] 作为上述烃基,优选碳原子数20以下的烃基,更优选18以下的烃基,进一步优选16以下的烃基。作为上述烃基,可以举出饱和脂肪族烃基、芳香族烃基或由这些的键表示的基团等。R^N表示氢原子或一价有机基团,优选为氢原子或烃基,更优选为氢原子或烷基,进一步优选为氢原子或甲基。

[0355] Z^{U2}优选烃基、-O-、-C(=O)-、-S-、-$S(=O)_2$-、-NR^N-或由它们中的2个以上键合而成的基团,更优选烃基或烃基与选自由-O-、-C(=O)-、-S-、-$S(=O)_2$-及-NR^N-组成的组中的至少1种基团键合而成的基团。

[0356] 作为上述烃基,可以举出与在Z^{U1}中举出者相同者,优选方式也相同。

[0357] X并不受特别限定,可以举出乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基、马来酰亚胺基等,优选(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基或马来酰亚胺基,更优选(甲基)丙烯酰氧基。

[0358] n优选为1～10的整数,更优选为1～4的整数,进一步优选为1或2,特别优选为1。

[0359] m优选为1～10的整数,更优选为1～4的整数,进一步优选为1或2。

[0360] 交联剂U也优选具有羟基、亚烷氧基、氰基中的至少1种。

[0361] 从所获得的固化膜的耐化学性的观点出发,羟基可以为醇性羟基,也可以为酚性羟基,优选为醇性羟基。

[0362] 从所获得的固化膜的耐化学性的观点出发,作为亚烷氧基,优选碳原子数2～20的亚烷氧基,更优选碳原子数2～10的亚烷氧基,进一步优选碳原子数2～4的亚烷氧基,更进一步优选亚乙基或亚丙基,特别优选亚乙基。

[0363] 亚烷氧基可以作为聚亚烷氧基而包含在交联剂U中。此时的亚烷氧基的重复数优选为2～10,更优选为2～6。

[0364] 交联剂U可以在分子内具有2个以上的选自由羟基、亚烷氧基(其中,构成聚亚烷氧基时为聚亚烷氧基)、及氰基组成的组中的结构,但也优选在分子内仅具有1个结构的方式。

[0365] 上述羟基、亚烷氧基及氰基可以存在于交联剂U的任意位置,但从耐化学性的观点出发,关于交联剂U,也优选选自由上述羟基、亚烷氧基、氰基组成的组中的至少1个与交联剂U中所含的至少1个自由基聚合性基团经由含有脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键的连接基团(以下,也称为“连接基团L2-1”。)连结。

[0366] 特别是,当交联剂U仅含有1个自由基聚合性基团时,优选交联剂U中所含的自由基聚合性基团与选自由羟基、亚烷氧基及氰基组成的组中的至少1个经由含有脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键的连接基团(以下,也称为“连接基团L2-2”。)连结。

[0367] 当交联剂U含有亚烷氧基(其中,构成聚亚烷氧基时为聚亚烷氧基)且具有上述连接基团L2-1或上述连接基团L2-2时,键合于与亚烷氧基(其中,构成聚亚烷氧基时为聚亚烷氧基)的连接基团L2-1或连接基团L2-2相反的一侧的结构并不受特别限定,但优选烃基、自由基聚合性基团或由这些的组合表示的基团。作为上述烃基,优选碳原子数20以下的烃基,更优选18以下的烃基,进一步优选16以下的烃基。作为上述烃基,可以举出饱和脂肪族烃基、芳香族烃基或由这些的键表示的基团等。并且,自由基聚合性基团的优选方式与上述交联剂U中的自由基聚合性基团的优选方式相同。

[0368] 这些中,从与基材的密接性、耐化学性及抑制Cu空隙的观点出发,交联剂U优选具有羟基。

[0369] 从与特定树脂的相容性等观点出发,交联剂U优选含有芳香族基团。

[0370] 上述芳香族基团优选与交联剂U中所含的脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键直接键合。当交联剂U含有2个以上的脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键时,优选脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键中的1个与芳香族基团直接键合。

[0371] 芳香族基团可以为芳香族烃基或芳香族杂环基,也可以为由这些形成稠环的结构,优选为芳香族烃基。

[0372] 作为上述芳香族烃基,优选碳原子数6~30的芳香族烃基,更优选碳原子数6~20的芳香族烃基,进一步优选从苯环结构去除2个以上的氢原子而成的基团。

[0373] 作为上述芳香族杂环基,优选5元环或6元环的芳香族杂环基。作为这种芳香族杂环基中的芳香族杂环,可以举出吡咯、咪唑、三唑、四唑、吡唑、呋喃、噻吩、噁唑、异噁唑、噻唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、三嗪等。这些环例如可以进一步与其他环稠合,如吲哚、苯并咪唑。

[0374] 作为上述芳香族杂环基中所含的杂原子,优选氮原子、氧原子或硫原子。

[0375] 上述芳香族基团优选例如包含在如下连接基团中:连结2个以上的自由基聚合性基团且含有脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键的连接基团;或连接选自由上述羟基、亚烷氧基及氰基组成的组中的至少1个与交联剂U中所含的至少1个自由基聚合性基团的连接基团。

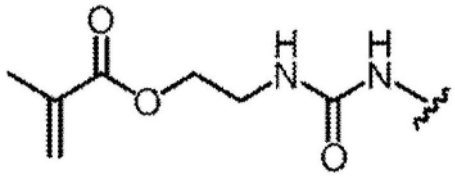
[0376] 交联剂U中的脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键与自由基聚合性基团之间的原子数(连结链长)并不受特别限定,优选为30以下,更优选为2~20,进一步优选为2~10。

[0377] 当交联剂U含有共计2个以上的脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键时、当含有2个以上的自由基聚合性基团时、或者当含有2个以上的脲键、氨基甲酸酯键或者酰胺键且含有2个以上的自由基聚合性基团时,脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键与自由基聚合性基团之间的原子

数(连结链长)中最小原子数在上述范围内即可。

[0378] 在本说明书中,“脲键、氨基甲酸酯键或酰胺键与聚合性基团之间的原子数(连结链长)”是指在连接作为连接对象的2个原子或原子组之间的路径上的原子链中,以最短(最小原子数)连接这些连接对象。例如,在由下述式表示的结构中,脲键与自由基聚合性基团(甲基丙烯酰氧基)之间的原子数(连结链长)为2。

[0379] [化学式26]

[0380] 

[0381] 〔对称轴〕

[0382] 交联剂U也优选为不具有对称轴的结构的化合物。

[0383] 交联剂U不具有对称轴是指其为左右非对称的化合物,不具有因旋转化合物整体而产生与原来分子相同的分子的轴。并且,在纸面上标记交联剂U的结构式时,交联剂U不具有对称轴是指交联剂U的结构式无法标记为具有对称轴的形态。

[0384] 认为,由于交联剂U不具有对称轴,因此组合物膜中的交联剂U彼此的凝聚得到抑制。

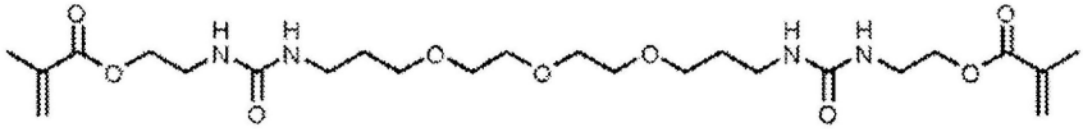
[0385] 〔分子量〕

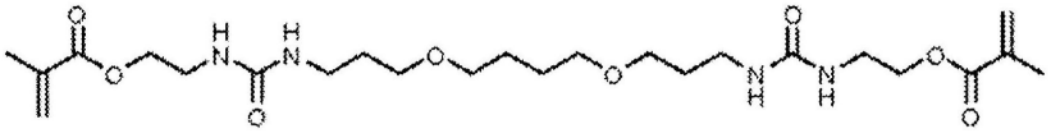
[0386] 交联剂U的分子量优选为100~2,000,优选为150~1500,更优选为200~900。

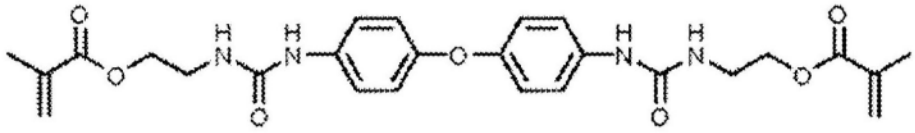
[0387] 交联剂U的制造方法并不受特别限定,但例如,能够通过使具有自由基聚合性化合物和异氰酸酯基的化合物与具有羟基或氨基中的至少一者的化合物进行反应来获得。

[0388] 作为交联剂U的具体例,可以举出以下化合物,但交联剂U并不限定于此。

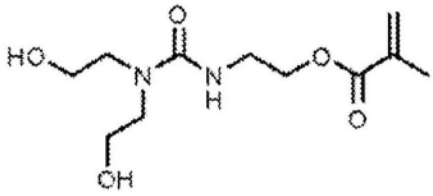
[0389] [化学式27]

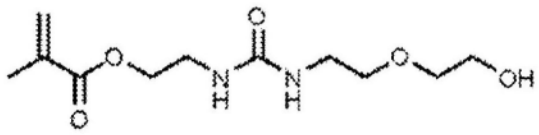


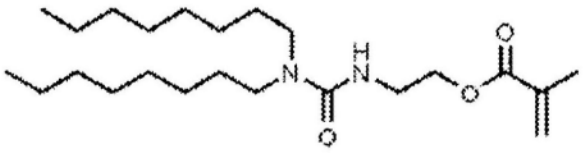


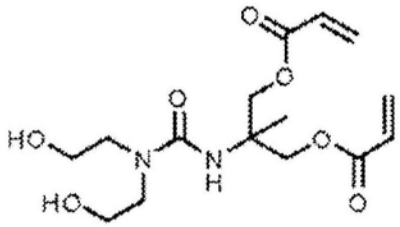


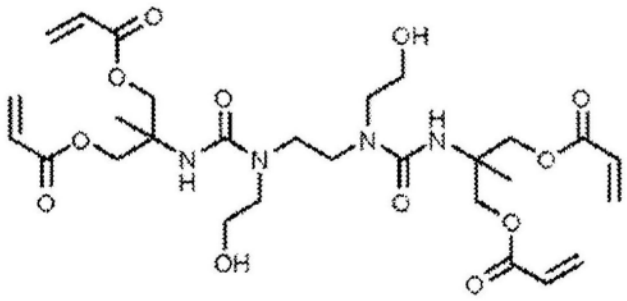
[0390]





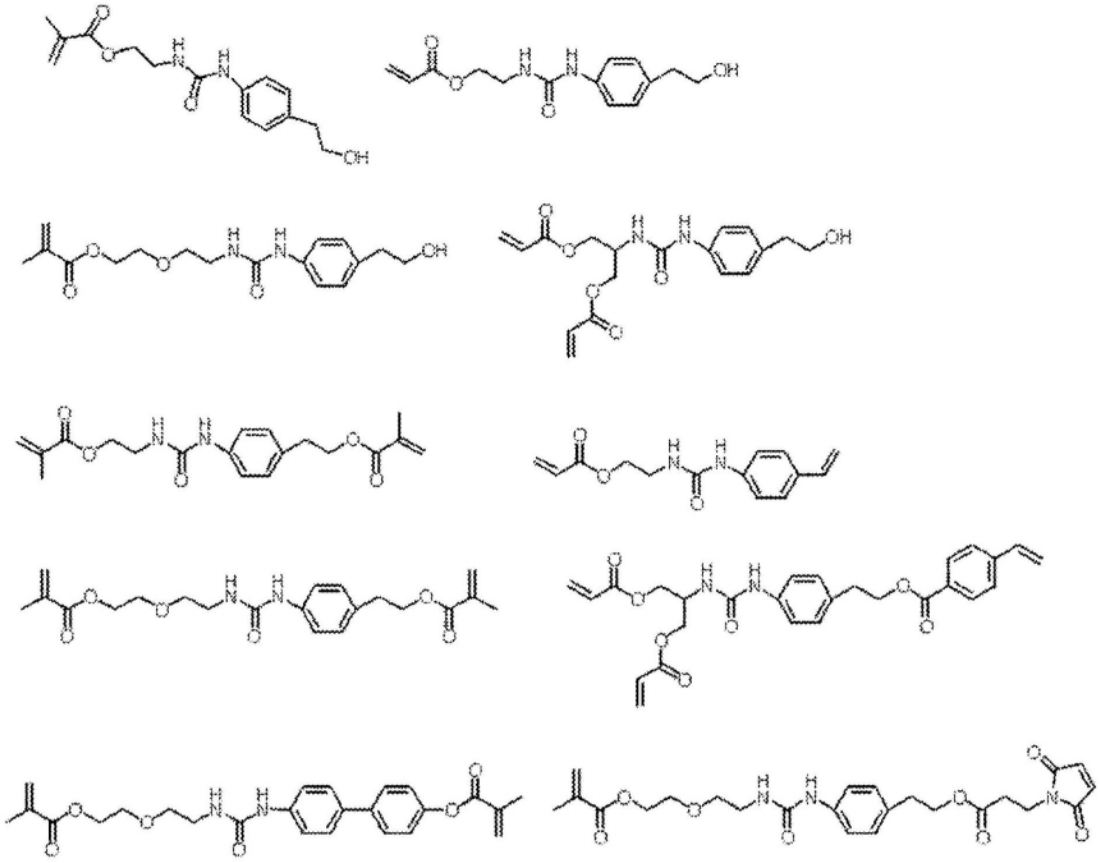




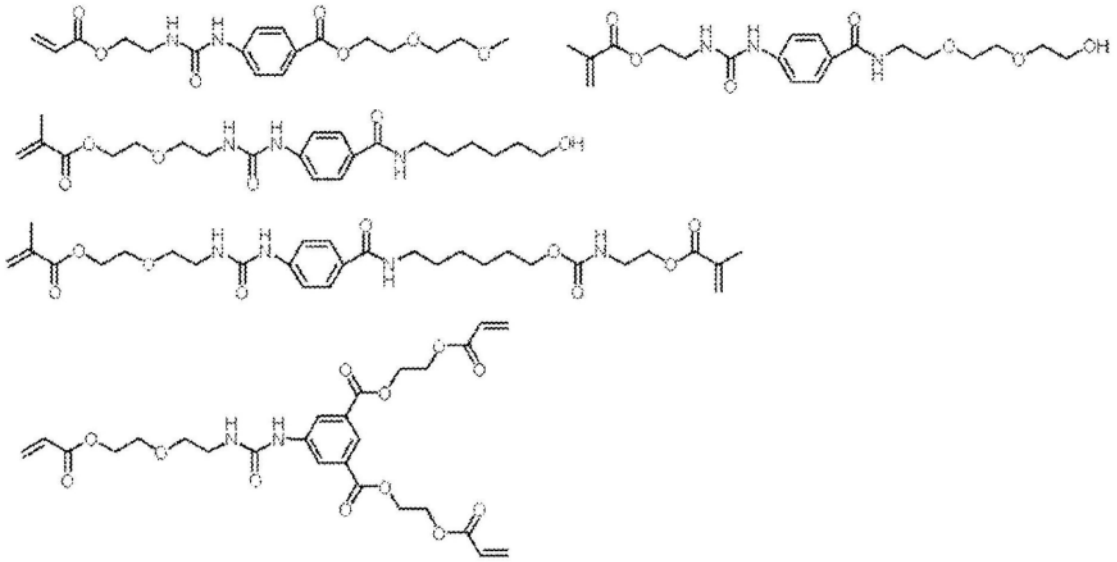


[0391] [化学式28]

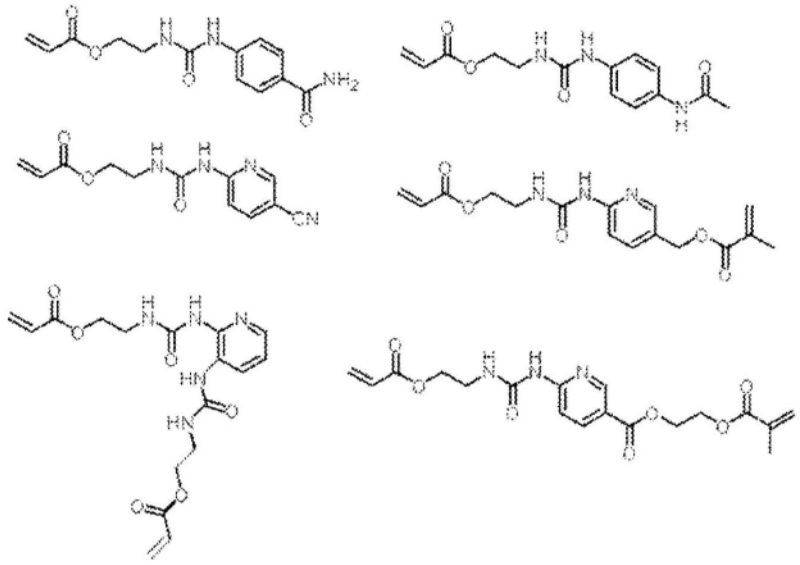
[0392]



[0393] [化学式29]



[0394]



[0395] 从图案的分辨率和膜的伸缩性的观点出发,树脂组合物优选使用2官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

[0396] 作为具体化合物,能够使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG(聚乙二醇)200二丙烯酸酯、PEG200二甲基丙烯酸酯、PEG600二丙烯酸酯、PEG600二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二甲基丙烯酸酯、双酚A的EO(环氧乙烷)加合物二丙烯酸酯、双酚A的EO加合物二甲基丙烯酸酯、双酚A的PO加合物二丙烯酸酯、双酚A的PO加合物二甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯、异氰脲酸EO改性二丙烯酸酯、异氰脲酸改性二甲基丙烯酸酯、其他具有氨基甲酸酯键的2官能丙烯酸酯、具有氨基甲酸酯键的2官能甲基丙烯酸酯。这些可以根据需要混合使用2种以上。

[0397] 另外,例如PEG200二丙烯酸酯是指聚乙二醇链的式量为200左右的聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0398] 从抑制图案(固化物)的翘曲的观点出发,本发明的树脂组合物能够将单官能自由

基交联剂优选地用作自由基交联剂。作为单官能自由基交联剂,可以优选地使用(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸卡必醇酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等N-乙烯基化合物类、烯丙基缩水甘油醚等。作为单官能自由基交联剂,为了抑制曝光前的挥发,也优选在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。

[0399] 此外,作为2官能以上的自由基交联剂,可以举出邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等烯丙基化合物类。

[0400] 当含有自由基交联剂时,相对于树脂组合物的总固体成分,自由基交联剂的含量优选为超过0质量%且60质量%以下。下限更优选5质量%以上。上限更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0401] 自由基交联剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。并用2种以上时,优选其合计量在上述范围内。

[0402] 〔其他交联剂〕

[0403] 本发明的树脂组合物也优选含有与上述自由基交联剂不同的其他交联剂。

[0404] 其他交联剂是指上述的自由基交联剂以外的交联剂,优选为在分子内具有多个通过上述光产酸剂或光产碱剂的感光而促进(在与组合物中的其他化合物或其反应生成物之间形成共价键的)反应的基团的化合物,更优选为在分子内具有多个通过酸或碱的作用促进(在与组合物中的其他化合物或其反应生成物之间形成共价键的)反应的基团的化合物。

[0405] 上述酸或碱优选为在曝光工序中从光产酸剂或光产碱剂产生的酸或碱。

[0406] 作为其他交联剂,优选具有选自由酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基组成的组中的至少1种基团的化合物,更优选具有选自由酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基组成的组中的至少1种基团直接键合于氮原子的结构的化合物。

[0407] 作为其他交联剂,例如,可以举出具有如下结构的化合物:使三聚氰胺、乙炔脲、脲、亚烷基脲、苯并胍胺等含氨基化合物与甲醛进行反应或使甲醛与醇进行反应并用酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基或烷氧基甲基取代上述氨基的氢原子的结构。这些化合物的制造方法并不受特别限定,只要为具有与通过上述方法制造的化合物相同结构的化合物即可。可以为这些化合物的羟甲基彼此自缩合而成的低聚物。

[0408] 作为上述含氨基化合物,将使用三聚氰胺的交联剂称为三聚氰胺系交联剂,将使用乙炔脲、脲或亚烷基脲的交联剂称为脲系交联剂,将使用亚烷基脲的交联剂称为亚烷基脲系交联剂,将使用苯并胍胺的交联剂称为苯并胍胺系交联剂。

[0409] 这些中,本发明的树脂组合物优选含有选自由脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂组成的组中的至少1种化合物,更优选含有选自由后述乙炔脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂组成的组中的至少1种化合物。

[0410] 作为本发明中的含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少一种的化合物,能够举出烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香族基团、下述脲结构的氮原子上或三嗪上取代的化合物作为结构例。

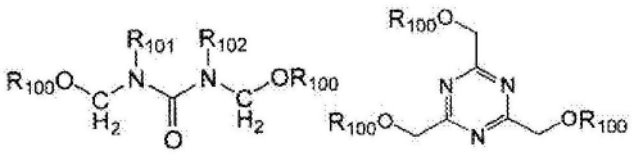
[0411] 关于上述化合物所具有的烷氧基甲基或酰氧基甲基,优选碳原子数2~5,优选碳

原子数2或3,更优选碳原子数2。

[0412] 上述化合物所具有的烷氧基甲基及酰氧基甲基的总数优选1～10,更优选2～8,特别优选3～6。

[0413] 上述化合物的分子量优选1500以下,更优选180～1200。

[0414] [化学式30]

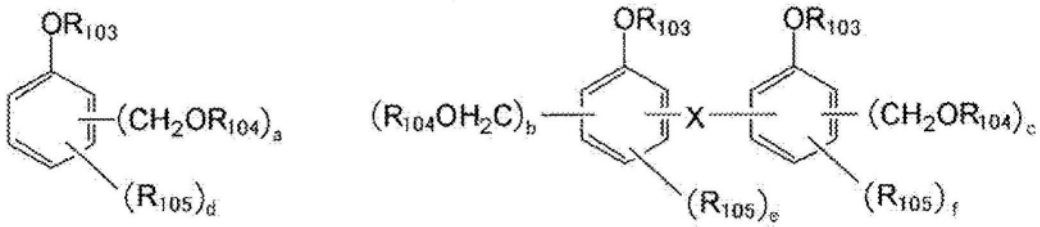
[0415] 

[0416] R_{100}表示烷基或酰基。

[0417] R_{101}及R_{102}分别独立地表示一价有机基团,可以彼此键合而形成环。

[0418] 作为烷氧基甲基或酰氧基甲基直接被芳香族基团取代的化合物,例如能够举出如下述通式之类的化合物。

[0419] [化学式31]

[0420] 

[0421] 式中,X表示单键或二价有机基团,各R_{104}分别独立地表示烷基或酰基,R_{103}表示氢原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基或通过酸的作用而分解并生成碱可溶性基团的基团(例如,通过酸的作用而离去的基团、由$-C(R^4)_2COOR^5$表示的基团(R^4分别独立地表示氢原子或碳原子数1～4的烷基,R^5表示通过酸的作用而离去的基团。))。

[0422] R_{105}各自独立地表示烷基或烯基,a、b及c各自独立地为1～3,d为0～4,e为0～3,f为0～3,a+d为5以下,b+e为4以下,c+f为4以下。

[0423] 关于通过酸的作用而分解并生成碱可溶性基团的基团、通过酸的作用而离去的基团、由$-C(R^4)_2COOR^5$表示的基团中的R^5,例如,能够举出$-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$、$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$、$-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$等。

[0424] 式中,R_{36}～R_{39}各自独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。R_{36}与R_{37}可以彼此键合而形成环。

[0425] 作为上述烷基,优选碳原子数1～10的烷基,更优选碳原子数1～5的烷基。

[0426] 上述烷基可以为直链状、支链状中的任一种。

[0427] 作为上述环烷基,优选碳原子数3～12的环烷基,更优选碳原子数3～8的环烷基。

[0428] 上述环烷基可以为单环结构,也可以为稠环等多环结构。

[0429] 上述芳基优选为碳原子数6～30的芳香族烃基,更优选为苯基。

[0430] 作为上述芳烷基,优选碳原子数7～20的芳烷基,更优选碳原子数7～16的烷基。

[0431] 上述芳烷基是指被烷基取代的芳基,这些烷基及芳基的优选方式与上述烷基及芳基的优选方式相同。

[0432] 上述烯基优选碳原子数3～20的烯基,更优选碳原子数3～16的烯基。

[0433] 这些基团可以进一步具有公知的取代基。

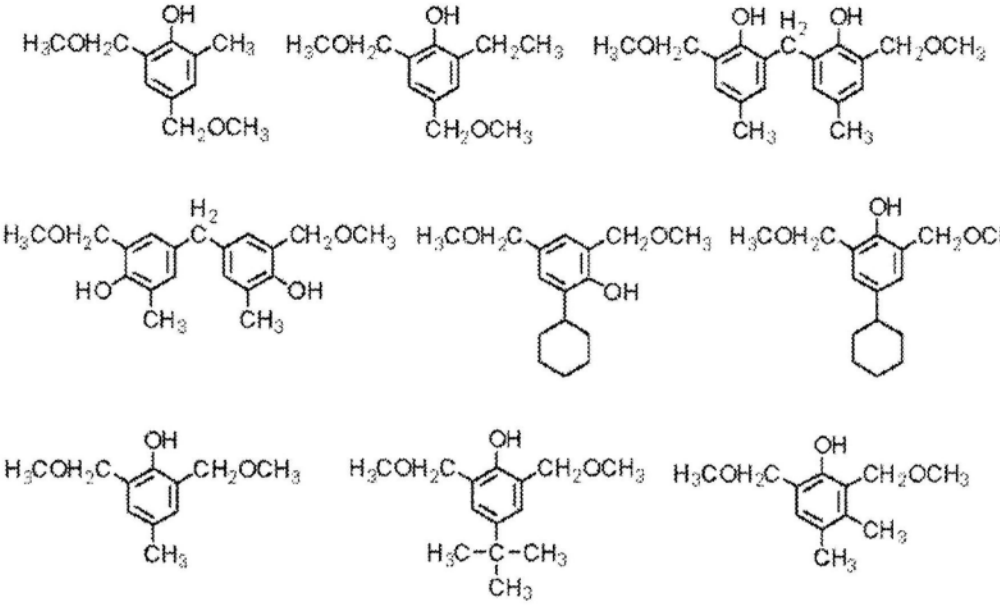
[0434] R_{01}及R_{02}各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0435] 作为通过酸的作用而分解并生成碱可溶性基团的基团或通过酸的作用而离去的基团,优选为叔烷基酯基、缩醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。进一步优选为叔烷基酯基、缩醛基。

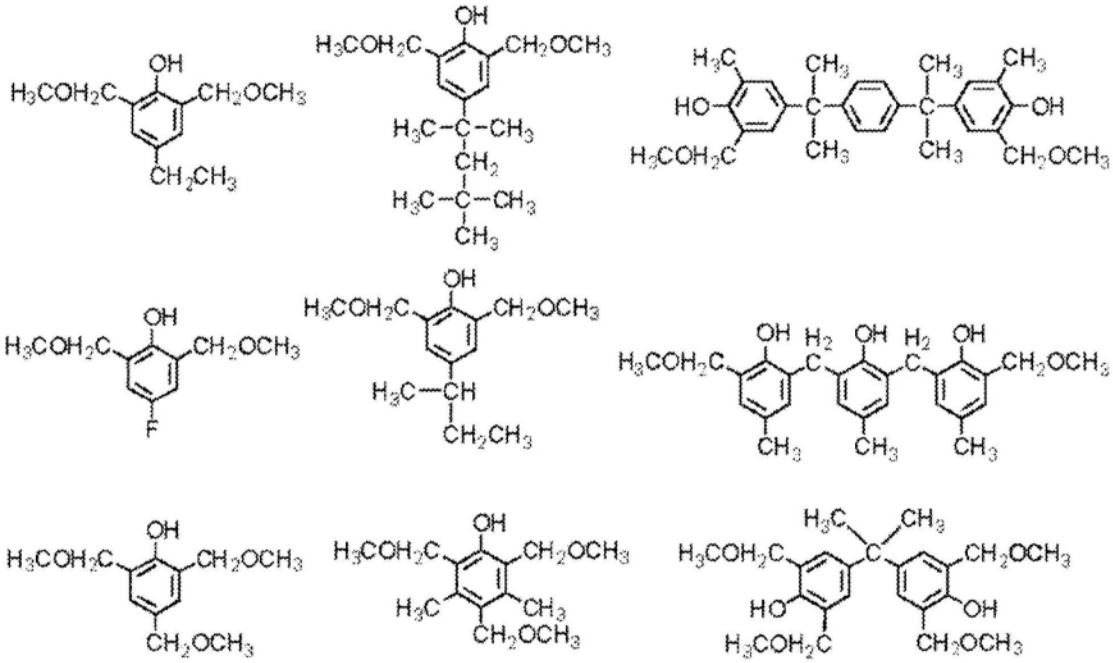
[0436] 并且,作为具有选自由酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基组成的组中的至少1种基团的化合物,也优选具有选自由脲键及氨基甲酸酯键组成的组中的至少1种基团的化合物。上述化合物的优选方式除了聚合性基团为选自由酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基组成的组中的至少1种基团而不是自由基聚合性基团以外,与上述交联剂U的优选方式相同。

[0437] 作为具有选自由酰氧基甲基、羟甲基及羟乙基组成的组中的至少1种基团的化合物,具体而言,能够举出以下结构。具有酰氧基甲基的化合物能够举出将下述化合物的烷氧基甲基变更为酰氧基甲基的化合物。作为在分子内具有烷氧基甲基或酰氧基甲基的化合物,能够举出以下化合物,但并不限定于这些。

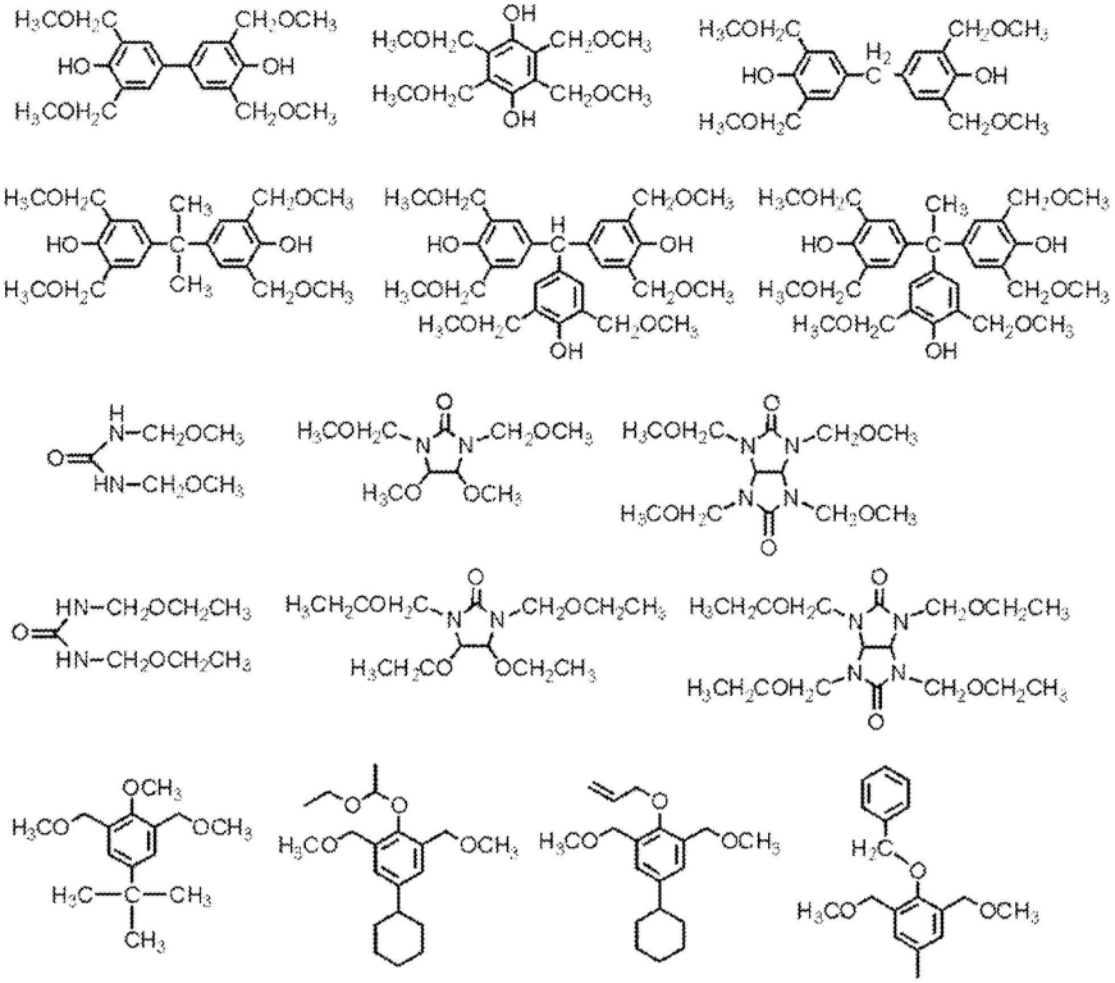
[0438] [化学式32]



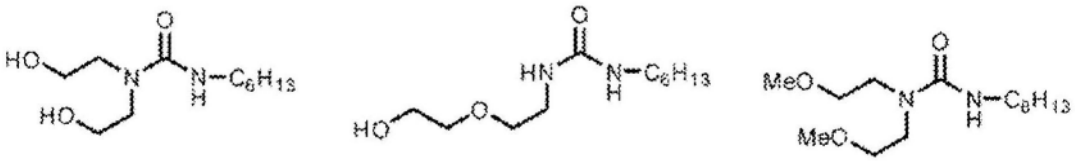
[0439]



[0440] [化学式33]

[0441] 

[0442] [化学式34]

[0443] 

[0444] 含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少一种的化合物可以使用市售品,也可以使用通过公知的方法合成的化合物。

[0445] 从耐热性的观点出发,优选烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香环、三嗪环上取代的化合物。

[0446] 作为三聚氰胺系交联剂的具体例,可以举出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺等。

[0447] 作为脲系交联剂的具体例,例如,可以举出单羟甲基化乙炔脲、二羟甲基化乙炔脲、三羟甲基化乙炔脲、四羟甲基化乙炔脲、单甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基甲基化乙炔脲、单乙氧基甲基化乙炔脲、二乙氧基甲基化乙炔脲、三乙氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、单丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、单丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲或四丁氧基甲基化乙炔脲等乙炔脲系交联剂、

[0448] 双甲氧基甲基脲、双乙氧基甲基脲、双丙氧基甲基脲、双丁氧基甲基脲等脲系交联剂、

[0449] 单羟甲基化乙烯脲或二羟甲基化乙烯脲、单甲氧基甲基化乙烯脲、二甲氧基甲基化乙烯脲、单乙氧基甲基化乙烯脲、二乙氧基甲基化乙烯脲、单丙氧基甲基化乙烯脲、二丙氧基甲基化乙烯脲、单丁氧基甲基化乙烯脲或二丁氧基甲基化乙烯脲等乙烯脲系交联剂、

[0450] 单羟甲基化丙烯脲、二羟甲基化丙烯脲、单甲氧基甲基化丙烯脲、二甲氧基甲基化丙烯脲、单乙氧基甲基化丙烯脲、二乙氧基甲基化丙烯脲、单丙氧基甲基化丙烯脲、二丙氧基甲基化丙烯脲、单丁氧基甲基化丙烯脲或二丁氧基甲基化丙烯脲等丙烯脲系交联剂、

[0451] 1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二羟基-2-咪唑烷酮、1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑烷酮等。

[0452] 作为苯并胍胺系交联剂的具体例,例如,可以举出单羟甲基化苯并胍胺、二羟甲基化苯并胍胺、三羟甲基化苯并胍胺、四羟甲基化苯并胍胺、单甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、单乙氧基甲基化苯并胍胺、二乙氧基甲基化苯并胍胺、三乙氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、单丙氧基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲基化苯并胍胺、四丙氧基甲基化苯并胍胺、单丁氧基甲基化苯并胍胺、二丁氧基甲基化苯并胍胺、三丁氧基甲基化苯并胍胺、四丁氧基甲基化苯并胍胺等。

[0453] 此外,作为具有选自由羟甲基及烷氧基甲基组成的组中的至少1种基团的化合物,也可以优选地使用选自由羟甲基及烷氧基甲基组成的组中的至少1种基团直接键合于芳香环(优选为苯环)的化合物。

[0454] 作为此类化合物的具体例,可以举出苯二甲醇、双(羟甲基)甲酚、双(羟甲基)二甲氧基苯、双(羟甲基)二苯醚、双(羟甲基)二苯甲酮、羟甲基苯基羟甲基苯甲酸酯、双(羟甲基)联苯、二甲基双(羟甲基)联苯、双(甲氧基甲基)苯、双(甲氧基甲基)甲酚、双(甲氧基甲基)二甲氧基苯、双(甲氧基甲基)二苯醚、双(甲氧基甲基)二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯、双(甲氧基甲基)联苯、二甲基双(甲氧基甲基)联苯、4,4',4"-亚乙基三[2,6-双(甲氧基甲基)苯酚]、5,5'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]双[2-羟基-1,3-苯二甲醇]、3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-1,1'-联苯-4,4'-二醇等。

[0455] 作为其他交联剂,可以使用市售品,作为优选的市售品,可以举出46DMOC、46DMOEP(以上为ASAHI YUKIZAI CORPORATION制造)、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上为Honshu ChemicalIndustry Co.,Ltd.制造)、NIKALAC(注册商标,以下相同)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上为SANWA CHEMICAL CO.,LTD制造)等。

[0456] 本发明的树脂组合物也优选含有选自由环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少1种化合物作为其他交联剂。

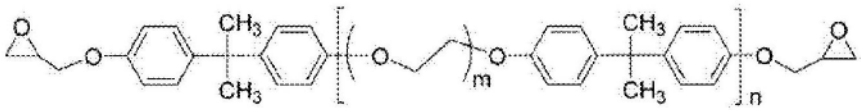
[0457] -环氧化合物(具有环氧基的化合物)-

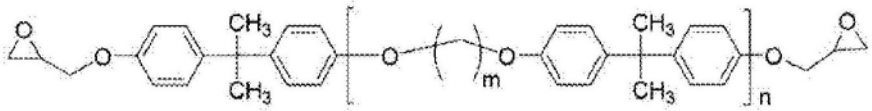
[0458] 作为环氧化合物,优选为在一分子中具有2个以上的环氧基的化合物。环氧基在200℃以下进行交联反应且不会因交联而引发脱水反应,因此不易引起膜收缩。因此,通过含有环氧化合物,可以有效地抑制树脂组合物的低温固化及翘曲。

[0459] 环氧化合物优选含有聚环氧乙烷基。由此,弹性模量进一步下降且能够抑制翘曲。聚环氧乙烷基表示环氧乙烷的重复单元数为2以上,优选重复单元数为2～15。

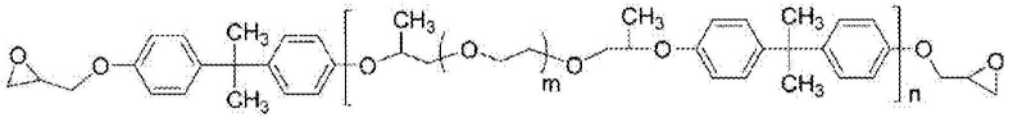
[0460] 作为环氧化合物的例子,可以举出双酚A型环氧树脂;双酚F型环氧树脂;丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚等亚烷基二醇型环氧树脂或多元醇烃型环氧树脂;聚丙二醇二缩水甘油醚等聚亚烷基二醇型环氧树脂;聚甲基(缩水甘油氧基丙基)硅氧烷等含有环氧基的硅酮等,但并不限定于这些。具体而言,可以举出EPICLON(注册商标,以下相同)850-S、EPICLONHP-4032、EPICLONHP-7200、EPICLON HP-820、EPICLON HP-4700、EPICLON HP-4770、EPICLON EXA-830LVP、EPICLON EXA-8183、EPICLON EXA-8169、EPICLON N-660、EPICLON N-665-EXP-S、EPICLON N-740(以上为商品名,DIC Corporation制造)、RIKARESIN(注册商标,以下相同)BEO-20E、RIKARESIN BEO-60E、RIKARESIN HBE-100、RIKARESIN DME-100、RIKARESIN L-200(以上为商品名,New Japan Chemical Co.,Ltd.制造)、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S(以上为商品名,ADEKA CORPORATION制造)、CELLOXIDE(注册商标,以下相同)2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2000、EHPE3150、EPOLEAD(注册商标,以下相同)GT401、EPOLEAD PB4700、EPOLEAD PB3600(以上为商品名,Daicel Corporation制造)、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S(以上为商品名,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等。并且,也可以优选地使用以下化合物。

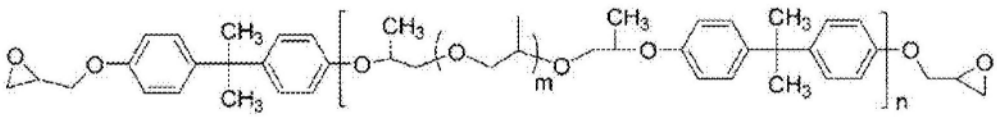
[0461] [化学式35]

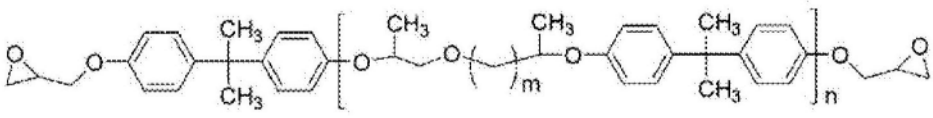




[0462]







[0463] 式中,n为1～5的整数,m为1～20的整数。

[0464] 在上述结构中,从兼顾耐热性和伸长率的提高的观点出发,优选n为1～2、m为3～7。

[0465] -氧杂环丁烷化合物(具有氧杂环丁烷基的化合物)-

[0466] 作为氧杂环丁烷化合物,能够举出在一分子中具有2个以上的氧杂环丁烷环的化合物、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧杂环丁烷、1,4-苯二羧酸-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲基]酯等。作为具体例,能够优选地使用TOAGOSEI CO.,LTD.制造的ARON OXETANE系列(例如,OXT-121、OXT-221),这些可以单独使用,或者也可以混合2种以上。

[0467] -苯并噁嗪化合物(具有苯并噁唑基的化合物)-

[0468] 苯并噁嗪化合物由于由开环加成反应引起交联反应,因此在固化时不发生脱气,从而进一步减少热收缩以抑制产生翘曲,因此优选。

[0469] 作为苯并噁嗪化合物的优选例,可以举出P-d型苯并噁嗪、F-a型苯并噁嗪(以上为商品名,Shikoku Chemicals Corporation制造)、聚羟基苯乙烯树脂的苯并噁嗪加合物、苯酚酚醛清漆型二氢苯并噁嗪化合物。这些可以单独使用,或者可以混合2种以上。

[0470] 相对于树脂组合物的总固体成分,其他交联剂的含量优选为0.1～30质量%,更优

选为0.1～20质量%,进一步优选为0.5～15质量%,特别优选为1.0～10质量%。其他交联剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。当含有2种以上的其他交联剂时,优选其合计在上述范围内。

[0471] 〔光聚合引发剂〕

[0472] 本发明的树脂组合物含有光聚合引发剂。

[0473] 光聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂,并无特别限制,能够从公知的光自由基聚合引发剂中适当选择。例如,优选对紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的光自由基聚合引发剂。并且,也可以为与被光激励的增感剂作用以生成活性自由基的活性剂。

[0474] 光自由基聚合引发剂优选至少含有1种在波长约240～800nm(优选为330～500nm)的范围内至少具有约50L·mol^{-1}·cm^{-1}摩尔吸光系数的化合物。化合物的摩尔吸光系数能够利用公知的方法测量。例如,优选通过紫外可见分光光度计(Varian公司制造的Cary-5spectrophotometer),并使用乙酸乙酯溶剂在0.01g/L的浓度下进行测量。

[0475] 作为光自由基聚合引发剂,能够任意使用公知的化合物。例如,可以举出卤化烃衍生物(例如具有三嗪骨架的化合物、具有噁二唑骨架的化合物、具有三卤甲基的化合物等)、酰基氧化膦等酰基膦化合物、六芳基联咪唑、肟衍生物等肟化合物、有机过氧化物、硫代化合物、酮化合物、芳香族鎓盐、酮肟醚、氨基苯乙酮等α-氨基酮化合物、羟基苯乙酮等α-羟基酮化合物、偶氮系化合物、叠氮化合物、茂金属化合物、有机硼化合物、铁芳烃络合物等。关于这些的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0165～0182段、国际公开第2015/199219号的0138～0151段的记载,该内容被编入本说明书中。并且,可以举出日本特开2014-130173号公报的0065～0111段、日本专利第6301489号公报中所记载的化合物、MATERIAL STAGE 37～60p,vol.19,No.3,2019中所记载的过氧化物系光聚合引发剂、国际公开第2018/221177号中所记载的光聚合引发剂、国际公开第2018/110179号中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-043864号公报中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-044030号公报中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-167313号公报中所记载的过氧化物系引发剂,这些内容被编入本说明书中。

[0476] 作为酮化合物,例如,可以例示日本特开2015-087611号公报的0087段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。在市售品中,也可以优选地使用KAYACURE DETX-S(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)。

[0477] 在本发明的一实施方式中,作为光自由基聚合引发剂,能够优选地使用羟基苯乙酮化合物、氨基苯乙酮化合物及酰基膦化合物。更具体而言,例如,能够使用日本特开平10-291969号公报中所记载的氨基苯乙酮系引发剂、日本专利第4225898号中所记载的酰基氧化膦系引发剂,该内容被编入本说明书中。并且,作为酰基氧化膦,也能够优选地使用2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。并且,作为酰基氧化膦系引发剂的市售品,可以举出Ommnirad TPO H等。

[0478] 作为α-羟基酮系引发剂,能够使用Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为IGM Resins B.V.公司制造)、IRGACURE 184(IRGACURE为注册商标)、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127(以上为BASF公司制造)。

[0479] 作为α-氨基酮系引发剂,能够使用Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad369E、

Omnirad 379EG(以上为IGM Resins B.V.制造)、IRGACURE 907、IRGACURE 369及IRGACURE 379(以上为BASF公司制造)。

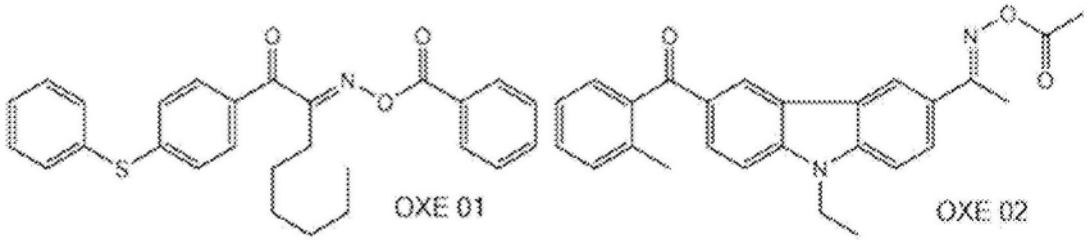
[0480] 作为氨基苯乙酮系引发剂、酰基氧化膦系引发剂、茂金属化合物,例如,也能够优选地使用国际公开第2021/112189号的0161～0163段中所记载的化合物。该内容被编入本说明书中。

[0481] 作为光自由基聚合引发剂,可以更优选地举出肟化合物。通过使用肟化合物,能够进一步有效地提高曝光宽容度。肟化合物的曝光宽容度(曝光余量)较广且也起到作为光固化促进剂的作用,因此特别优选。

[0482] 作为肟化合物的具体例,可以举出日本特开2001-233842号公报中所记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中所记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第1653-1660页)中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第156-162页)中所记载的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年,第202-232页)中所记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中所记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中所记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中所记载的化合物、日本专利第6065596号公报中所记载的化合物、国际公开第2015/152153号中所记载的化合物、国际公开第2017/051680号中所记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中所记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025～0038段中所记载的化合物、国际公开第2013/167515号中所记载的化合物等,该内容被编入本说明书中。

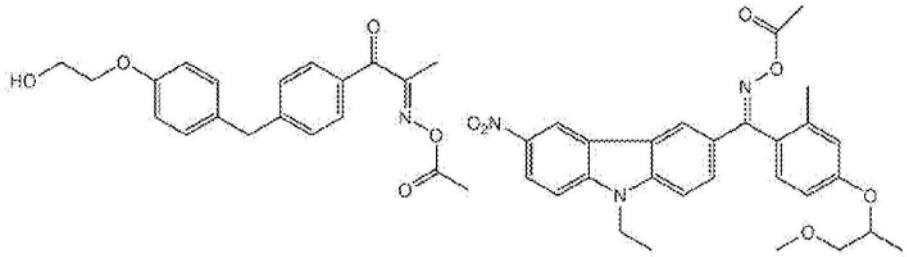
[0483] 作为优选的肟化合物,例如可以举出下述结构的化合物、3-(苯甲酰氧基(亚氨基))丁-2-酮、3-(乙酰氧基(亚氨基))丁-2-酮、3-(丙酰氧基(亚氨基))丁-2-酮、2-(乙酰氧基(亚氨基))戊-3-酮、2-(乙酰氧基(亚氨基))-1-苯基丙-1-酮、2-(苯甲酰氧基(亚氨基))-1-苯基丙-1-酮、3-((4-甲苯磺酰氧基)亚氨基)丁-2-酮、2-(乙氧基羰氧基(亚氨基))-1-苯基丙-1-酮、5-(4-异丙基苯硫基)-1,2-茚满二酮,2-(O-乙酰基)肟等。在树脂组合物中,特别优选使用肟化合物作为光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂的肟化合物在分子内具有连接基团>C=N-O-C(=O)-。

[0484] [化学式36]

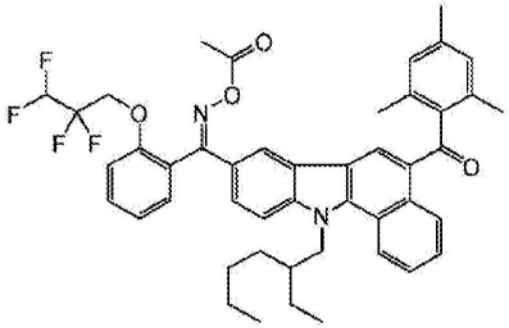
[0485] 

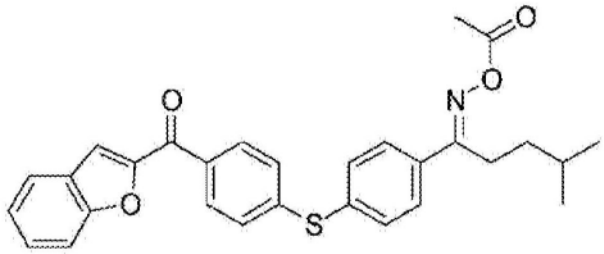
[0486] 作为肟化合物的市售品,可以举出IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04(以上为BASF公司制造)、Omnirad1312、Omnirad 1316、(以上为IGM Resins B.V.公司制造)、Adeka Optomer N-1919(ADEKA CORPORATION制,日本特开2012-014052号公报中所记载的光自由基聚合引发剂2)、TR-PBG-304、TR-PBG-305(Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制造)、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930(ADEKA CORPORATION制造)、DFI-091(Daito Chemix Corporation制造)、SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA制造)。并且,也能够使用下述结构的肟化合物。

[0487] [化学式37]



[0488]





[0489] 作为光自由基聚合引发剂,例如,也能够使用国际公开第2021/112189号的0169～0171段中所记载的具有芴环的肟化合物、具有其中咔唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的肟化合物、具有氟原子的肟化合物。

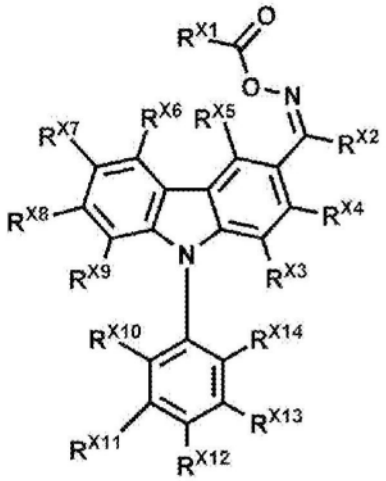
[0490] 并且,也能够使用国际公开第2021/020359号的0208～0210段中所记载的具有硝基的肟化合物、具有苯并呋喃骨架的肟化合物、在咔唑骨架中键合有具有羟基的取代基的肟化合物。这些内容被编入本说明书中。

[0491] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有对芳香族环导入了吸电子基团的芳香族环基Ar^{OX1}的肟化合物(以下,也称为肟化合物OX)。作为上述芳香族环基Ar^{OX1}所具有的吸电子基团,可以举出酰基、硝基、三氟甲基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氰基,优选酰基及硝基,从容易形成耐光性优异的膜的理由出发,更优选为酰基,进一步优选为苯甲酰基。苯甲酰基可以具有取代基。作为取代基,优选为卤素原子、氰基、硝基、羟基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烯基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、酰基或氨基,更优选为烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基或氨基,进一步优选为烷氧基、烷基硫烷基或氨基。

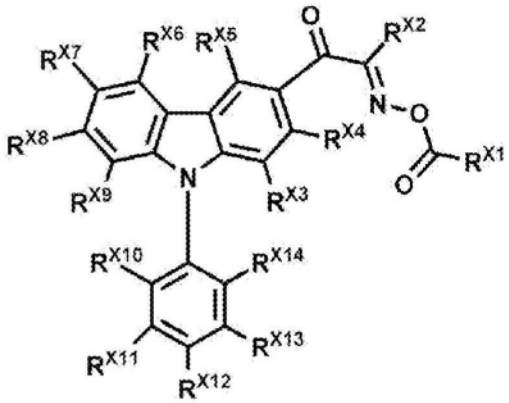
[0492] 肟化合物OX优选为选自由式(OX1)表示的化合物及由式(OX2)表示的化合物中的至少1种,更优选为由式(OX2)表示的化合物。

[0493] [化学式38]

[0494]



(OX1)



(OX2)

[0495] 式中，R^{X1}表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰基、酰氧基、氨基、膦酰基、氨基甲酰基或氨磺酰基，

[0496] R^{X2}表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰氧基或氨基，

[0497] R^{X3}～R^{X14}分别独立地表示氢原子或取代基。

[0498] 其中，R^{X10}～R^{X14}中的至少一者为吸电子基团。

[0499] 上述式中，优选R^{X12}为吸电子基团且R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14}为氢原子。

[0500] 作为肟化合物OX的具体例，可以举出日本专利第4600600号公报的0083～0105段中所记载的化合物，该内容被编入本说明书中。

[0501] 作为特别优选的肟化合物，可以举出日本特开2007-269779号公报中示出的具有特定取代基的肟化合物、日本特开2009-191061号公报中所示出的具有硫代芳基的肟化合物等，该内容被编入本说明书中。

[0502] 从曝光灵敏度的观点出发，光自由基聚合引发剂优选为选自由三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、α-羟基酮化合物、α-氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓盐化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、环戊二烯-苯-铁络合物及其盐、卤甲基恶二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物组成的组中的化合物。

[0503] 并且，光自由基聚合引发剂为三卤甲基三嗪化合物、α-氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓盐化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，更优选选自由三卤甲基三嗪化合物、α-氨基酮化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚体、二苯甲酮化合物组成的组中的至少1种化合物，进一步优选茂金属化合物或肟化合物。

[0504] 作为光自由基聚合引发剂，也能够使用国际公开第2021/020359号的0175～0179段中所记载的化合物、国际公开第2015/125469号的0048～0055段中所记载的化合物，该内容被编入本说明书中。

[0505] 作为光自由基聚合引发剂，可以使用2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂。

通过使用此类光自由基聚合引发剂,从光自由基聚合引发剂的一分子产生2个以上的自由基,因此可以获得良好的灵敏度。并且,在使用了非对称结构的化合物的情况下,结晶性下降而在溶剂等中的溶解性变高,随时间的经过变得不易析出,由此能够提高树脂组合物的经时稳定性。作为2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂的具体例,可以举出日本特表2010-527339号公报、日本特表2011-524436号公报、国际公开第2015/004565号、日本特表2016-532675号公报的0407～0412段、国际公开第2017/033680号的0039～0055段中所记载的肟化合物的二聚体、日本特表2013-522445号公报中所记载的化合物(E)及化合物(G)、国际公开第2016/034963号中所记载的Cmpd1～7、日本特表2017-523465号公报的0007段中所记载的肟酯类光引发剂、日本特开2017-167399号公报的0020～0033段中所记载的光引发剂、日本特开2017-151342号公报的0017～0026段中所记载的光聚合引发剂(A)、日本专利第6469669号公报中所记载的肟酯光引发剂等,该内容被编入本说明书中。

[0506] 当树脂组合物含有光聚合引发剂时,相对于树脂组合物的总固体成分,其含量优选为0.1～30质量%,更优选为0.1～20质量%,进一步优选为0.5～15质量%,更进一步优选为1.0～10质量%。光聚合引发剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。当含有2种以上的光聚合引发剂时,优选合计量在上述范围内。

[0507] 另外,有时光聚合引发剂也会作为热聚合引发剂发挥作用,因此有时通过烘箱、热板等的加热可以进一步促进利用光聚合引发剂的交联。

[0508] 〔增感剂〕

[0509] 树脂组合物可以含有增感剂。增感剂吸收特定的活性放射线而成为电子激励状态。成为电子激励状态的增感剂与热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂等接触而产生电子转移、能量转移、发热等作用。由此,热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂引起化学变化而分解,并生成自由基、酸或碱。

[0510] 作为能够使用的增感剂,能够使用二苯甲酮系、米蚩酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、亚苄基系、氧杂菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、吩噻嗪系、吡咯并吡唑偶氮甲碱系、呫吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛蓝系等化合物。

[0511] 作为增感剂,例如,可以举出米蚩酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基亚苄基)环戊烷、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲氨基)查耳酮、4,4'-双(二乙氨基)查耳酮、对二甲氨基肉桂茚满酮、对二甲氨基亚苄基茚满酮、2-(对二甲氨基苯基联亚苯基)-苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯基亚乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯基亚乙烯基)异萘基噻唑、1,3-双(4'-二甲氨基亚苄基)丙酮、1,3-双(4'-二乙氨基亚苄基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙氨基香豆素(7-(二乙氨基)香豆素-3-羧酸乙酯)、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-吗啉代二苯甲酮、二甲氨基苯甲酸异戊酯、二乙氨基苯甲酸异戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噁唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(对二甲氨基苯甲酰基)苯乙烯、二苯乙酰胺、苯甲酰苯胺、N-甲基乙酰苯胺、3',4'-二甲基乙酰苯

胺等。

[0512] 并且,也可以使用其他增感色素。

[0513] 关于增感色素的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0161～0163段的记载,该内容被编入本说明书中。

[0514] 当树脂组合物含有增感剂时,相对于树脂组合物的总固体成分,增感剂的含量优选0.01～20质量%,更优选0.1～15质量%,进一步优选0.5～10质量%。增感剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0515] 〔链转移剂〕

[0516] 本发明的树脂组合物可以含有链转移剂。链转移剂例如在高分子词典第三版(高分子学会(The Society of Polymer Science,Japan)编,2005年)683-684页中有定义。作为链转移剂,例如,可以使用在分子内具有-S-S-、-SO_2-S-、-N-O-、SH、PH、SiH及GeH的化合物组、用于RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer:可逆加成断裂链转移)聚合的具有硫代羰基硫基的二硫代苯甲酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯化合物等。这些向低活性自由基供给氢而生成自由基,或者可通过经氧化之后去质子而生成自由基。特别是,能够优选地使用硫醇化合物。

[0517] 并且,链转移剂也能够使用国际公开第2015/199219号的0152～0153段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0518] 当树脂组合物具有链转移剂时,相对于树脂组合物的总固体成分100质量份,链转移剂的含量优选0.01～20质量份,更优选0.1～10质量份,进一步优选0.5～5质量份。链转移剂可以仅为1种,也可以为2种以上。当链转移剂为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0519] 〈产碱剂〉

[0520] 本发明的树脂组合物可以含有产碱剂。在此,产碱剂是指能够通过物理作用或化学作用产生碱的化合物。作为优选的产碱剂,可以举出热产碱剂及光产碱剂。

[0521] 通过树脂组合物含有热产碱剂,例如能够通过加热来促进前体的环化反应,从而成为固化物的机械特性或耐化学性良好的物质,例如作为半导体封装中所含的再配线层用层间绝缘膜的性能变得良好。

[0522] 作为产碱剂,可以为离子型产碱剂,也可以为非离子型产碱剂。作为从产碱剂产生的碱,例如,可以举出仲胺、叔胺。

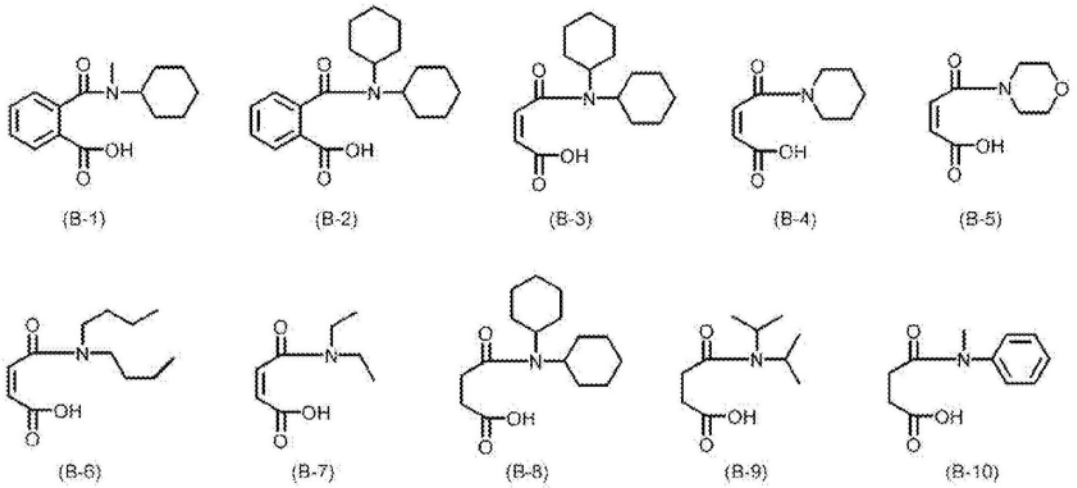
[0523] 产碱剂并不受特别限定,能够使用公知的产碱剂。作为公知的产碱剂,例如,能够可以举出氨基甲酰基肟化合物、氨基甲酰基羟基胺化合物、氨基甲酸化合物、甲酰胺化合物、乙酰胺化合物、氨基甲酸酯化合物、苄基氨基甲酸酯化合物、硝基苄基氨基甲酸酯化合物、磺酰胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、吡啶衍生物化合物、α-氨基苯乙酮衍生物化合物、季铵盐衍生物化合物、亚胺盐、吡啶鎓盐、α-内酯环衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、邻苯二甲酰亚胺衍生物化合物、酰氧基亚氨基化合物等。

[0524] 作为非离子型产碱剂,例如,优选国际公开第2021/112189号公报的0275～0285段中所记载的由式(B1)或式(B2)表示的化合物、国际公开第2020/066416号公报的0102～00162段中所记载的由式(N1)表示的化合物或国际公开第2020/054226号的0013～0041段中所记载的热产碱剂。

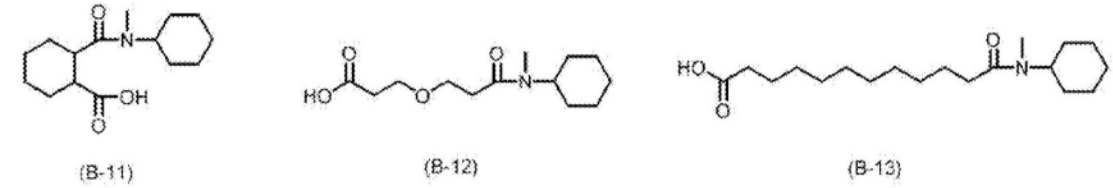
[0525] 这些内容被编入本说明书中。

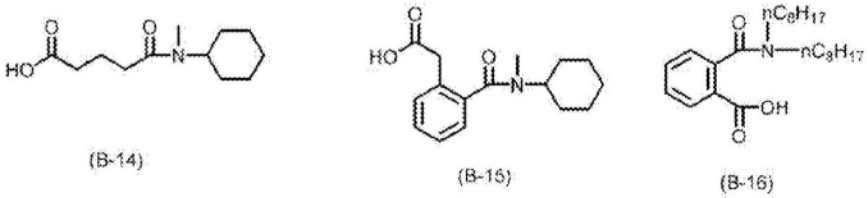
[0526] 作为产碱剂,可以举出下述化合物,但并不限定于这些。

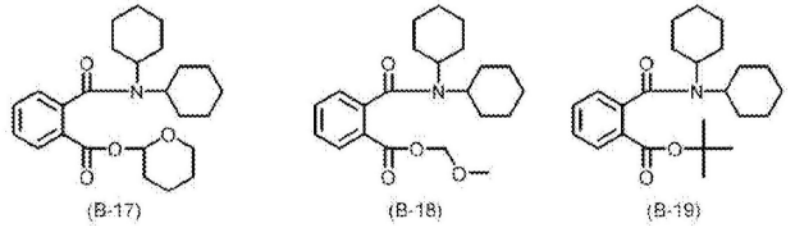
[0527] [化学式39]



[0528]





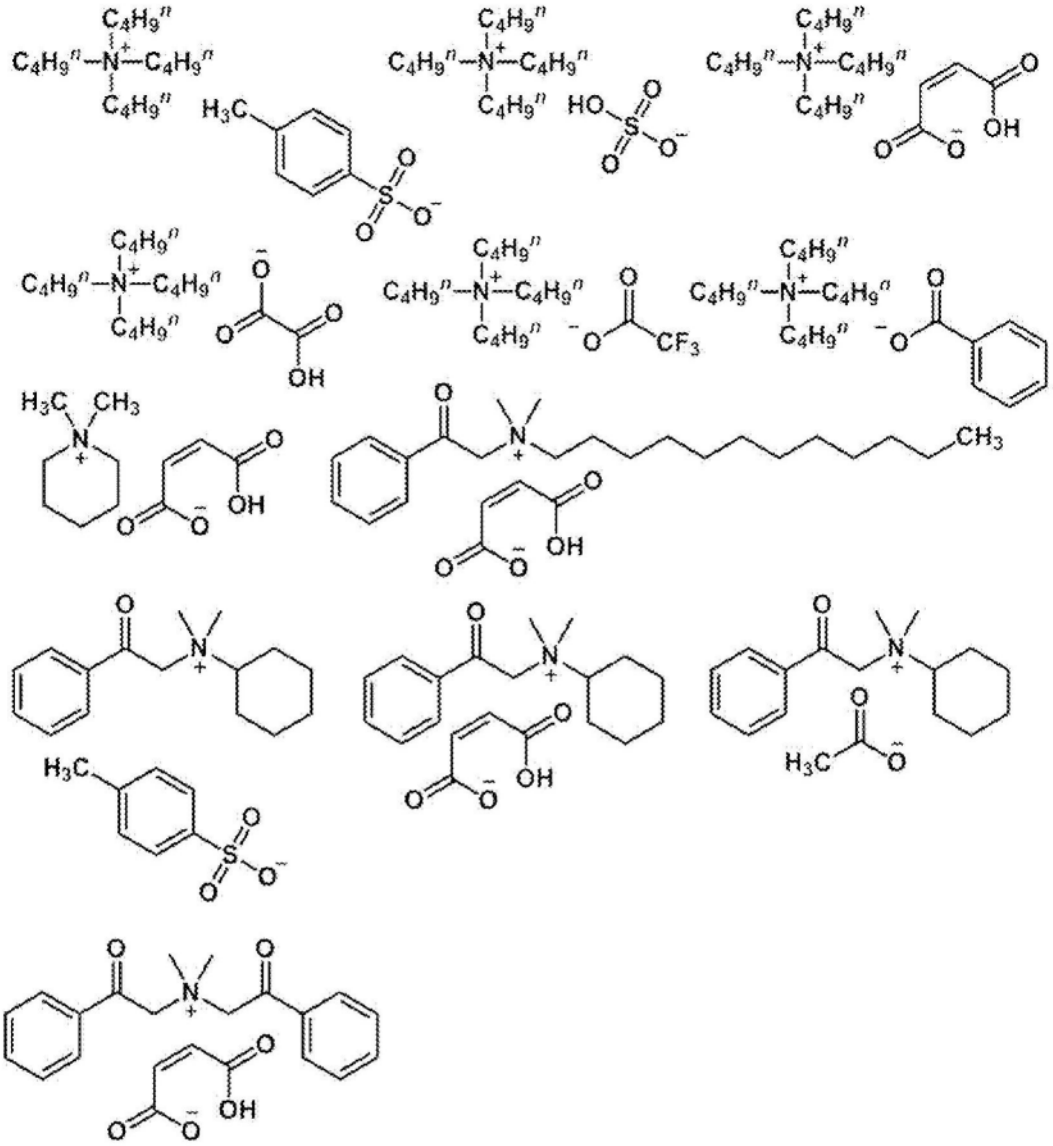


[0529] 非离子型产碱剂的分子量优选800以下,更优选600以下,进一步优选500以下。下限优选100以上,更优选200以上,进一步优选300以上。

[0530] 作为离子型产碱剂的优选化合物的具体例,例如,可以举出国际公开第2018/038002号的0148～0163段中所记载的化合物。

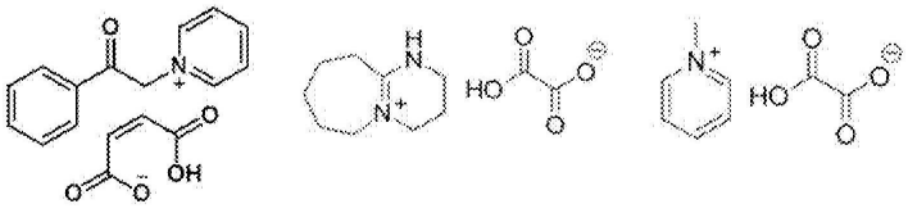
[0531] 作为铵盐的具体例,可以举出下述化合物,但并不限定于这些。

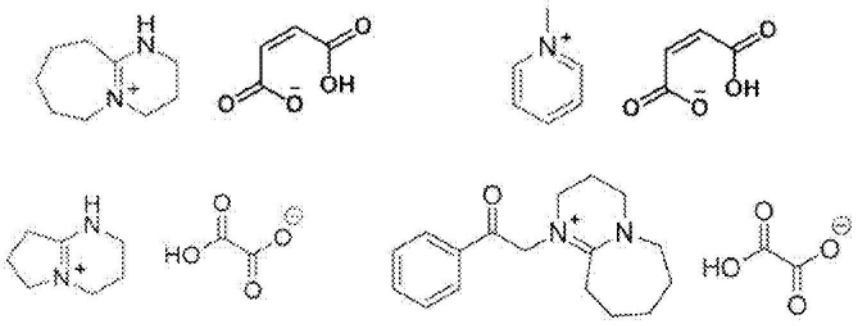
[0532] [化学式40]

[0533] 

[0534] 作为亚胺盐的具体例,可以举出下述化合物,但并不限定于这些。

[0535] [化学式41]



[0536] 

[0537] 当树脂组合物含有产碱剂时,相对于树脂组合物中的树脂100质量份,产碱剂的含量优选0.1～50质量份。下限更优选0.3质量份以上,进一步优选0.5质量份以上。上限更优选30质量份以下,进一步优选20质量份以下,进一步优选10质量份以下,更进一步优选5质量份以下,特别优选4质量份以下。

[0538] 产碱剂能够使用1种或2种以上。当使用2种以上时,优选合计量在上述范围内。

[0539] <溶剂>

[0540] 本发明的树脂组合物优选含有溶剂。

[0541] 溶剂能够任意地使用公知的溶剂。溶剂优选有机溶剂。作为有机溶剂,可以举出酯类、醚类、酮类、环状烃类、亚砜类、酰胺类、脲类、醇类等化合物。

[0542] 作为酯类,例如,可以举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁内酯、ε-己内酯、δ-戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如,烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作为优选酯类。

[0543] 作为醚类,例如,可以举出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇单丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作为优选醚类。

[0544] 作为酮类,例如,可以举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基环己酮、左旋葡萄糖酮(levoglucosenone)、二氢左旋葡萄糖酮等作为优选酮类。

[0545] 作为环状烃类,例如,可以举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类作为优选环状烃类。

[0546] 作为亚砜类,例如,可以举出二甲基亚砜作为优选亚砜类。

[0547] 作为酰胺类,可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、N-甲酰基吗啉、N-乙酰基吗啉等作为优选酰胺类。

[0548] 作为脲类,可以举出N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等作为优选脲类。

[0549] 作为醇类,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单己醚、三乙

二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、聚乙二醇单甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单苄醚、乙二醇单苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及双丙酮醇等。

[0550] 从涂布面性状的改善等观点出发,溶剂也优选混合2种以上的方式。

[0551] 在本发明中,优选选自3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环已酮、环戊酮、γ-丁内酯、二甲基亚砜、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮及二氢左旋葡萄糖酮中的1种溶剂或由2种以上构成的混合溶剂。特别优选并用二甲基亚砜和γ-丁内酯或并用N-甲基-2-吡咯烷酮和乳酸乙酯。

[0552] 从涂布性的观点出发,溶剂的含量优选设为本发明的树脂组合物的总固体成分浓度达到5～80质量%的量,更优选设为总固体成分浓度达到5～75质量%的量,进一步优选设为总固体成分浓度达到10～70质量%的量,更进一步优选设为总固体成分浓度达到20～70质量%的量。溶剂含量根据涂膜所需的厚度和涂布方法调节即可。当含有2种以上的溶剂时,优选其合计在上述范围内。

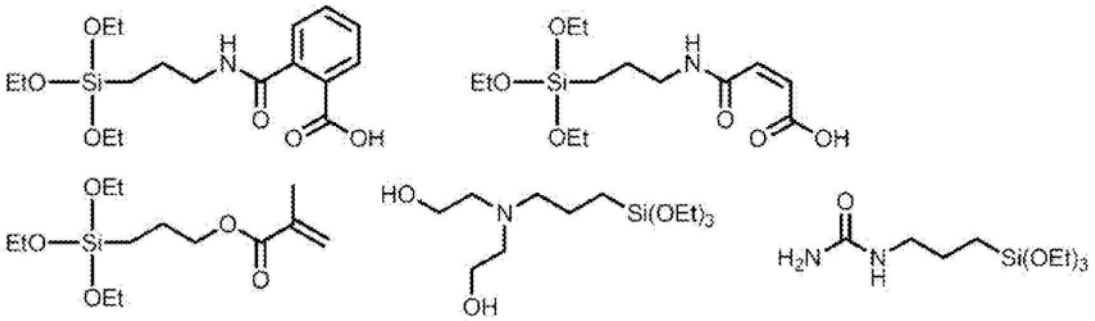
[0553] <金属粘接性改良剂>

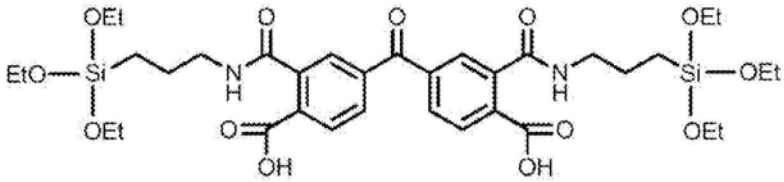
[0554] 从提高与在电极或配线等中所使用的金属材料的粘接性的观点出发,本发明的树脂组合物优选含有金属粘接性改良剂。作为金属粘接性改良剂,可以举出具有烷氧基甲硅烷基的硅烷偶联剂、铝系粘接助剂、钛系粘接助剂、具有磺酰胺结构的化合物及具有硫脲结构的化合物、磷酸衍生物化合物、β-酮酸酯化合物、氨基化合物等。

[0555] 〔硅烷偶联剂〕

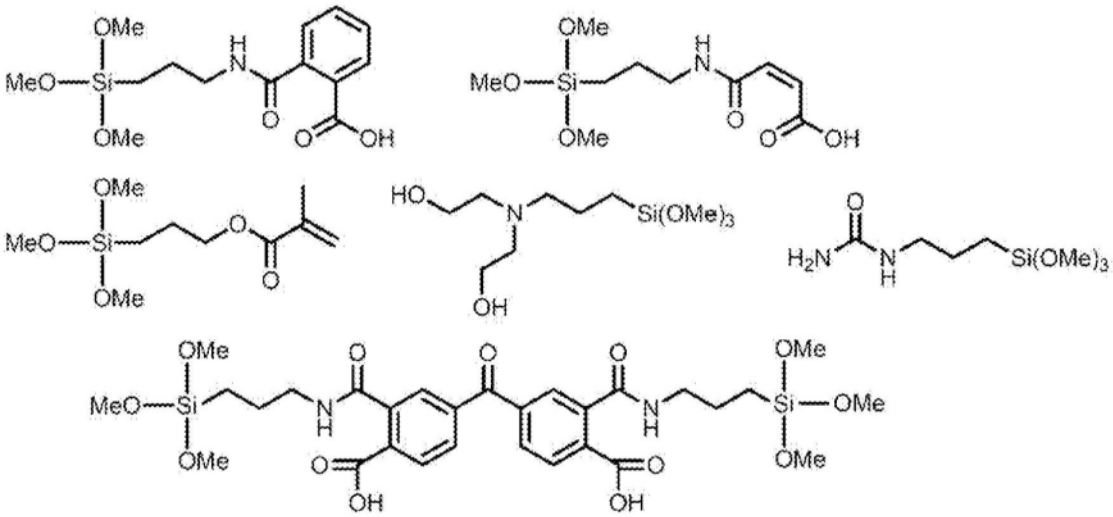
[0556] 作为硅烷偶联剂,例如,可以举出国际公开第2021/112189号的0316段中所记载的化合物、日本特开2018-173573的0067～0078段中所记载的化合物,这些内容被编入本说明书中。并且,如日本特开2011-128358号公报的0050～0058段中所记载,也优选使用不同的2种以上的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂也优选使用下述化合物。以下式中,Me表示甲基,Et表示乙基。

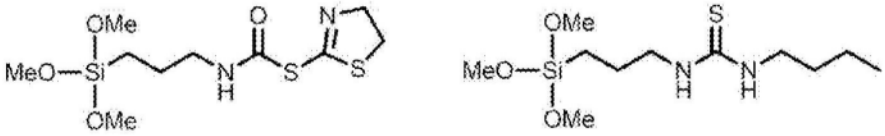
[0557] [化学式42]





[0558]





[0559] 作为其他硅烷偶联剂,例如,可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基硅基丙基琥珀酸酐。这些能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0560] 〔铝系粘接助剂〕

[0561] 作为铝系粘接助剂,例如,能够举出三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰丙酮)铝、乙酰乙酸乙酯二异丙醇铝等。

[0562] 作为其他金属粘接性改良剂,也能够使用日本特开2014-186186号公报的0046～0049段中所记载的化合物、日本特开2013-072935号公报的0032～0043段中所记载的硫醚系化合物,这些内容被编入本说明书中。

[0563] 相对于特定树脂100质量份,金属粘接性改良剂的含量优选0.01～30质量份,更优选0.1～10质量份,进一步优选0.5～5质量份。通过设为上述下限值以上,图案与金属层的粘接性变得良好,通过设为上述上限值以下,图案的耐热性、机械特性变得良好。金属粘接性改良剂可以仅为1种,也可以为2种以上。当使用2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0564] <迁移抑制剂>

[0565] 本发明的树脂组合物优选还含有迁移抑制剂。通过含有迁移抑制剂,例如,在将树脂组合物应用于金属层(或金属配线)而形成膜时,能够有效地抑制源自金属层(或金属配线)的金属离子向膜内移动。

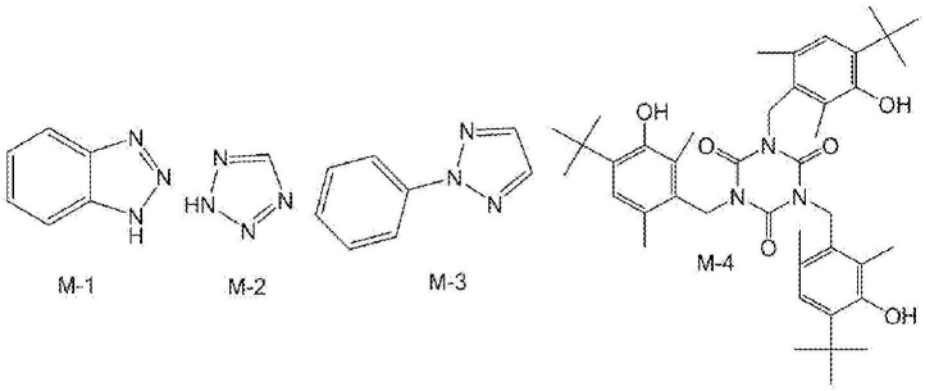
[0566] 作为迁移抑制剂,并无特别限制,可以举出具有杂环(吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡唑环、异噁唑环、异噻唑环、四唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环、2H-吡喃环及6H-吡喃环、三嗪环)的化合物、具有硫脲类及硫烷基(sulfanyl)的化合物、受阻酚系化合物、水杨酸衍生物系化合物、酰肼衍生物系化合物。特别是,能够优选地使用1,2,4-三唑、苯并三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-氨基-1H-四唑等四唑系化合物。

[0567] 作为迁移抑制剂,也能够使用捕获卤素离子等阴离子的离子捕获剂。

[0568] 作为其他迁移抑制剂,例如,能够使用日本特开2013-015701号公报的0094段中所记载的防锈剂、日本特开2009-283711号公报的0073～0076段中所记载的化合物、日本特开2011-059656号公报的0052段中所记载的化合物、日本特开2012-194520号公报的0114、0116及0118段中所记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0166段中所记载的化合物等,该内容被编入本说明书中。

[0569] 作为迁移抑制剂的具体例,能够举出下述化合物。

[0570] [化学式43]

[0571] 

[0572] 当本发明的树脂组合物具有迁移抑制剂时,相对于树脂组合物的总固体成分,迁移抑制剂的含量优选为0.01～5.0质量%,更优选为0.05～2.0质量%,进一步优选为0.1～1.0质量%。

[0573] 迁移抑制剂可以仅为1种,也可以为2种以上。当迁移抑制剂为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0574] <聚合抑制剂>

[0575] 本发明的树脂组合物优选含有聚合抑制剂。作为聚合抑制剂,可以举出酚系化合物、醌系化合物、氨基系化合物、N-氧基自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亚硝基系化合物、杂芳香环系化合物、金属化合物等。

[0576] 作为聚合抑制剂的具体化合物,可以举出国际公开第2021/112189的0310段中所记载的化合物、对氢醌、邻氢醌、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、吩恶嗪等。该内容被编入本说明书中。

[0577] 当本发明的树脂组合物具有聚合抑制剂时,相对于树脂组合物的总固体成分,聚合抑制剂的含量优选为0.01～20质量%,更优选为0.02～15质量%,进-步优选为0.05～10质量%。

[0578] 聚合抑制剂可以仅为1种,也可以为2种以上。当聚合抑制剂为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0579] <其他添加剂>

[0580] 本发明的树脂组合物可以根据需要在获得本发明的效果的范围内含有各种添加物,例如,表面活性剂、高级脂肪酸衍生物、热聚合引发剂、无机粒子、紫外线吸收剂、有机钛化合物、抗氧化剂、阻聚剂、酚系化合物、其他高分子化合物、增塑剂及其他助剂类(例如,消泡剂、阻燃剂等)等。通过适当地含有这些成分,能够调整膜物理性质等性质。关于这些成分,例如,能够参考日本特开2012-003225号公报的0183段以后(对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的0237段)的记载、日本特开2008-250074号公报的0101～0104、0107～0109段等的记载,这些内容被编入本说明书中。当掺合这些添加剂时,优选将其合计含量设为本发明的树脂组合物的固体成分的3质量%以下。

[0581] 〔表面活性剂〕

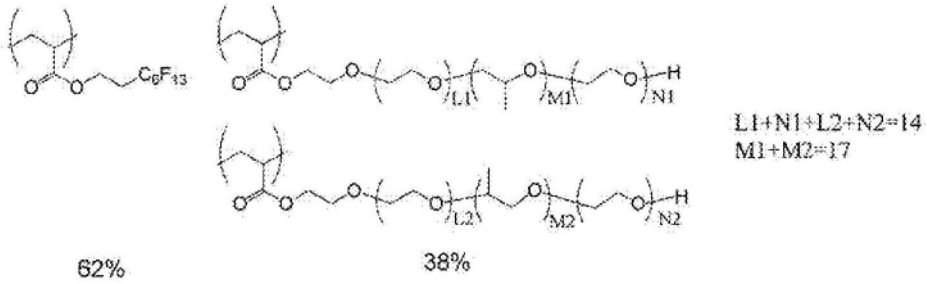
[0582] 作为表面活性剂,能够使用氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂、烃系表面活性剂等各种表面活性剂。表面活性剂可以为非离子型表面活性剂,也可以为阳离子型表面活性剂,也可以为阴离子型表面活性剂。

[0583] 通过在本发明的感光性树脂组合物中含有表面活性剂,能够进一步提高制备涂布液组合物时的液体特性(尤其流动性),并且能够进一步改善涂布厚度的均匀性或省液性。即,当使用含有表面活性剂的涂布液来形成膜时,被涂布面与涂布液之间的界面张力下降,由此改善对被涂布面的润湿性,并提高对被涂布面的涂布性。因此,能够进一步优选地形成厚度不均少的均匀的膜。

[0584] 作为氟系表面活性剂,可以举出国际公开第2021/112189号的0328段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0585] 作为氟系表面活性剂,也能够优选地使用含氟高分子化合物,该含氟高分子化合物含有:源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元;及源自具有2个以上(优选为5个以上)的亚烷氧基(优选为亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元,例如,可以举出下述化合物。

[0586] [化学式44]

[0587] 

[0588] 上述化合物的重均分子量优选为3,000～50,000,更优选为5,000～30,000。

[0589] 关于氟系表面活性剂,也能够将在侧链具有烯属不饱和键的含氟聚合物用作氟系表面活性剂。作为具体例,可以举出日本特开2010-164965号公报的0050～0090段及0289～0295段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。并且,作为市售品,例如可以举出DIC Corporation制造的MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K等。

[0590] 氟系表面活性剂中的含氟率优选3～40质量%,更优选5～30质量%,特别优选7～25质量%。含氟率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性和省液性方面有效,组合物中的溶解性也良好。

[0591] 作为硅酮系表面活性剂、烃系表面活性剂、非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂,分别可以举出国际公开第2021/112189号的0329～0334段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0592] 表面活性剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0593] 相对于组合物的总固体成分,表面活性剂的含量优选0.001～2.0质量%,更优选0.005～1.0质量%。

[0594] 〔高级脂肪酸衍生物〕

[0595] 为了防止氧导致的聚合阻碍,本发明的树脂组合物中可以添加山嵛酸或山嵛酸酰胺之类的高级脂肪酸衍生物而使其在涂布后的干燥过程中偏在于本发明的树脂组合物的表面。

[0596] 并且,高级脂肪酸衍生物也能够使用国际公开第2015/199219号的0155段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0597] 当树脂组合物具有高级脂肪酸衍生物时,相对于树脂组合物的总固体成分,高级脂肪酸衍生物的含量优选为0.1～10质量%。高级脂肪酸衍生物可以仅为1种,也可以为2种以上。当高级脂肪酸衍生物为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0598] 〔热聚合引发剂〕

[0599] 作为热聚合引发剂,例如,可以举出热自由基聚合引发剂。热自由基聚合引发剂为通过热能而产生自由基并引发或促进具有聚合性的化合物的聚合反应的化合物。通过添加热自由基聚合引发剂,也能够进行树脂及聚合性化合物的聚合反应,因此能够进一步提高耐溶剂性。并且,有时光聚合引发剂也具有通过热而引发聚合的功能,有时能够作为热聚合引发剂而添加。

[0600] 作为热自由基聚合引发剂,具体而言,可以举出日本特开2008-063554号公报的0074～0118段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0601] 当树脂组合物含有热聚合引发剂时,相对于树脂组合物的总固体成分,其含量优选为0.1～30质量%,更优选为0.1～20质量%,进一步优选为0.5～15质量%。热聚合引发

剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。当含有2种以上的热聚合引发剂时,优选合计量在上述范围内。

[0602] 〔无机粒子〕

[0603] 作为无机粒子,具体而言,可以举出碳酸钙、磷酸钙、二氧化硅、高岭土、滑石、二氧化钛、氧化铝、硫酸钡、氟化钙、氟化锂、沸石、硫化钼、玻璃等。

[0604] 无机粒子的平均粒径优选0.01～2.0μm,更优选0.02～1.5μm,进一步优选0.03～1.0μm,特别优选0.04～0.5μm。

[0605] 无机粒子的上述平均粒径为一次粒径,并且为体积平均粒径。体积平均粒径例如能够通过利用Nanotrac WAVE II EX-150(NIKKISO CO.,LTD.制造)的动态光散射法来测量。

[0606] 当难以进行上述测量时,也能够通过离心沉降透光法、X射线透射法、激光衍射/散射法来测量。

[0607] 〔紫外线吸收剂〕

[0608] 作为紫外线吸收剂,可以举出水杨酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系、三嗪系等紫外线吸收剂。

[0609] 作为紫外线吸收剂的具体例,可以举出国际公开第2021/112189号的0341～0342段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0610] 紫外线吸收剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0611] 当树脂组合物含有紫外线吸收剂时,相对于树脂组合物的总固体成分质量,紫外线吸收剂的含量优选为0.001质量%以上且1质量%以下,更优选为0.01质量%以上且0.1质量%以下。

[0612] 〔有机钛化合物〕

[0613] 通过树脂组合物含有有机钛化合物,即使在低温下固化,也能够形成耐化学性优异的树脂层。

[0614] 作为能够使用的有机钛化合物,可以举出有机基团经由共价键或离子键与钛原子键合的化合物。

[0615] 在以下I)～VII)中示出有机钛化合物的具体例。

[0616] I)钛螯合化合物:从树脂组合物的保存稳定性优异且可以获得良好的固化图案的方面而言,更优选具有2个以上的烷氧基的钛螯合化合物。具体的例子为二异丙醇双(三乙醇胺)钛、二(正丁醇)双(2,4-戊二酮)钛、二异丙醇双(2,4-戊二酮)钛、二异丙醇双(四甲基庚二酮)钛、二异丙醇双(乙酰乙酸乙酯)钛等。

[0617] II)四烷氧基钛化合物:例如为四(正丁醇)钛、四乙醇钛、四(2-乙基己醇)钛、四异丁醇钛、四异丙醇钛、四甲醇钛、四甲氧基丙醇钛、四甲基苯酚钛、四(正壬醇)钛、四(正丙醇)钛、四硬脂醇钛、四[双{2,2-(烯丙氧基甲基)丁醇}]钛等。

[0618] III)二茂钛化合物:例如为五甲基环戊二烯基三甲醇钛、双(η5-2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟苯基)钛、双(η5-2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛等。

[0619] IV)单烷氧基钛化合物:例如为三(二辛基磷酸酯)异丙醇钛、三(十二烷基苯磺酸酯)异丙醇钛等。

[0620] V)氧化钛化合物:例如为双(戊二酮)氧化钛、双(四甲基庚二酮)氧化钛、酞菁氧化钛等。

[0621] VI)四乙酰丙酮钛化合物:例如为四乙酰丙酮钛等。

[0622] VII)钛酸酯偶联剂:例如为异丙基三(十二烷基)苯磺酰基钛酸酯等。

[0623] 其中,作为有机钛化合物,从更良好的耐化学性的观点出发,优选为选自由上述I)钛螯合化合物、II)四烷氧基钛化合物及III)二茂钛化合物组成的组中的至少1种化合物。特别是,优选二异丙醇双(乙酰乙酸乙酯)钛、四(正丁醇)钛及双(η5-2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛。

[0624] 当含有有机钛化合物时,相对于特定树脂100质量份,其含量优选为0.05～10质量份,更优选为0.1～2质量份。当含量为0.05质量份以上时,所获得的固化图案的耐热性及耐药品性更良好,当为10质量份以下时,组合物的保存稳定性更优异。

[0625] 〔抗氧化剂〕

[0626] 通过含有抗氧化剂作为添加剂,能够提高固化后的膜的伸长特性或与金属材料的密合性。作为抗氧化剂,可以举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为抗氧化剂的具体例,可以举出国际公开第2021/112189号的0348～0357段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0627] 相对于特定树脂100质量份,抗氧化剂的含量优选0.1～10质量份,更优选0.5～5质量份。通过将添加量设为0.1质量份以上,即使在高温高湿环境下,也容易获得提高伸长特性或对金属材料的密合性的效果,并且,通过设为10质量份以下,例如通过与感光剂的相互作用来提高树脂组合物的灵敏度。抗氧化剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。当使用2种以上时,优选为它们的合计量在上述范围内。

[0628] 〔阻聚剂〕

[0629] 作为阻聚剂,可以举出聚丙烯酸钠等。

[0630] 可以单独使用1种阻聚剂,也可以组合使用2种以上。

[0631] 当树脂组合物含有阻聚剂时,相对于树脂组合物的总固体成分质量,阻聚剂的含量优选为0.01质量%以上且10质量%以下,更优选为0.02质量%以上且5质量%以下。

[0632] 〔酚系化合物〕

[0633] 作为酚系化合物,可以举出Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、Methylehe Tris-FR-CR、BisRS-26X(以上为商品名,Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制造)、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F(以上为商品名,ASAHI YUKIZAI CORPORATION制造)等。

[0634] 酚系化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0635] 当树脂组合物含有酚系化合物时,相对于树脂组合物的总固体成分质量,酚系化合物的含量优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[0636] 〔其他高分子化合物〕

[0637] 作为其他高分子化合物,可以举出硅氧烷树脂、与(甲基)丙烯酸共聚而得的(甲基)丙烯酸聚合物、酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂、聚羟基苯乙烯树脂及它们的共聚物等。其

他高分子化合物可以为导入了羟甲基、烷氧基甲基、环氧基等交联基的改性物。

[0638] 其他高分子化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0639] 当树脂组合物含有其他高分子化合物时,相对于树脂组合物的总固体成分质量,其他高分子化合物的含量优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[0640] <树脂组合物的特性>

[0641] 本发明的树脂组合物的粘度能够根据树脂组合物的固体成分浓度来调整。从涂布膜厚的观点出发,优选1,000mm^2/s~12,000mm^2/s,更优选2,000mm^2/s~10,000mm^2/s,进一步优选2,500mm^2/s~8,000mm^2/s。只要在上述范围内,则容易获得均匀性高的涂布膜。例如,若为1,000mm^2/s以上,则容易以作为再配线用绝缘膜所需的膜厚来涂布,若为12,000mm^2/s以下,则可以获得涂布面状优异的涂膜。

[0642] <关于树脂组合物中所含物质的限制>

[0643] 本发明的树脂组合物的含水率优选为小于2.0质量%,更优选为小于1.5质量%,进一步优选为小于1.0质量%。若小于2.0%,则提高树脂组合物的保存稳定性。

[0644] 作为维持水分含量的方法,可以举出调整保管条件下的湿度、降低保管时的收容容器的孔隙率等。

[0645] 从绝缘性的观点出发,本发明的树脂组合物的金属含量优选小于5质量ppm(parts per million(百万分率)),更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为金属,可以举出钠、钾、镁、钙、铁、铜、铬、镍等,但作为有机化合物与金属的络合物而包含的金属除外。当包含多种金属时,优选这些金属的合计在上述范围内。

[0646] 并且,作为减少意外包含在本发明的树脂组合物中的金属杂质的方法,能够举出如下方法:选择金属含量少的原料作为构成本发明的树脂组合物的原料,对构成本发明的树脂组合物的原料进行过滤器过滤,用聚四氟乙烯等对装置内进行内衬而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏等。

[0647] 关于本发明的树脂组合物,若考虑作为半导体材料的用途,则从配线腐蚀性的观点出发,卤素原子的含量优选小于500质量ppm,更优选小于300质量ppm,进一步优选小于200质量ppm。其中,以卤素离子的状态存在的卤素原子优选小于5质量ppm,更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为卤素原子,可以举出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯离子及溴离子的合计优选分别在上述范围内。

[0648] 作为调整卤素原子的含量的方法,可以优选地举出离子交换处理等。

[0649] 作为本发明的树脂组合物的收容容器,能够使用以往公知的收容容器。作为收容容器,以抑制杂质混入原材料或本发明的树脂组合物中为目的,也优选使用由6种6层树脂构成容器内壁的多层瓶、以6种树脂形成7层结构的瓶。作为此类容器,例如,可以举出日本特开2015-123351号公报中所记载的容器。

[0650] <树脂组合物的固化物>

[0651] 通过固化本发明的树脂组合物,能够获得树脂组合物的固化物。

[0652] 本发明的固化物为使树脂组合物固化而成的固化物。

[0653] 树脂组合物的固化优选通过加热进行,更优选加热温度为120℃~400℃,进一步优选140℃~380℃,特别优选170℃~350℃。树脂组合物的固化物的形态并不受特别限定,

能够根据用途选择膜状、棒状、球状、颗粒状等。在本发明中,固化物优选为膜状。通过树脂组合物的图案加工,也能够根据在壁面形成保护膜、形成导通用通孔、调整阻抗、静电电容或内部应力、赋予散热功能等用途来选择固化物的形状。固化物(由固化物形成的膜)的膜厚优选为0.5μm以上且150μm以下。

[0654] 固化本发明的树脂组合物时的收缩率优选50%以下,更优选45%以下,进一步优选40%以下。在此,收缩率是指树脂组合物的固化前后的体积变化的百分比,能够由下述式计算。

[0655] 收缩率[%]=100-(固化后的体积÷固化前的体积)×100

[0656] <树脂组合物的固化物的特性>

[0657] 本发明的树脂组合物的固化物的酰亚胺化反应率优选70%以上,更优选80%以上,进一步优选90%以上。若为70%以上,则有时会成为机械特性优异的固化物。

[0658] 本发明的树脂组合物的固化物的断裂伸长率优选30%以上,更优选40%以上,进一步优选50%以上。

[0659] 本发明的树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为180℃以上,更优选为210℃以上,进一步优选为230℃以上。

[0660] <树脂组合物的制备>

[0661] 本发明的树脂组合物能够通过混合上述各成分来制备。混合方法并不受特别限定,能够通过以往公知的方法来进行。

[0662] 作为混合方法,可以举出利用搅拌叶片的混合、利用球磨机的混合、使罐旋转的混合等。

[0663] 混合中的温度优选10~30℃,更优选15~25℃。

[0664] 以去除本发明的树脂组合物中的灰尘或微粒等异物为目的,优选进行使用过滤器的过滤。关于过滤器孔径,例如优选5μm以下,更优选1μm以下,进一步优选0.5μm以下,更进一步优选0.1μm以下。过滤器的材质优选聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。当过滤器的材质为聚乙烯时,更优选为HDPE(高密度聚乙烯)。过滤器可以使用用有机溶剂预先清洗的过滤器。在过滤器过滤工序中,可以将多种过滤器串联或并联连接而使用。当使用多种过滤器时,可以组合使用孔径或材质不同的过滤器。作为连接方式,例如可以举出将孔径1μm的HDPE过滤器作为第1级且将孔径0.2μm的HDPE过滤器作为第2级进行串联连接的方式。并且,可以将各种材料过滤多次。过滤多次时,可以为循环过滤。并且,也可以在加压之后进行过滤。当在加压之后进行过滤时,所加压的压力优选0.01MPa以上且1.0MPa以下,更优选0.03MPa以上且0.9MPa以下,进一步优选0.05MPa以上且0.7MPa以下,更进一步优选0.05MPa以上且0.5MPa以下。

[0665] 除了使用过滤器的过滤以外,也可以进行使用吸附材料的杂质去除处理。也可以组合过滤器过滤和使用吸附材料的杂质去除处理。作为吸附材料,能够使用公知的吸附材料。例如,可以举出硅胶、沸石等无机系吸附材料、活性碳等有机系吸附材料。

[0666] 可以在用过滤器进行过滤之后,实施将填充于瓶中的树脂组合物放置于减压下进行脱气的工序。

[0667] (固化物的制造方法)

[0668] 本发明的固化物的制造方法优选包括将树脂组合物应用于基材上而形成膜的膜

形成工序。

[0669] 固化物的制造方法更优选包括上述膜形成工序、选择性地对通过膜形成工序而形成的膜进行曝光的曝光工序、及使用显影液对通过曝光工序曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。

[0670] 固化物的制造方法特别优选包括上述膜形成工序、上述曝光工序、上述显影工序、以及对通过显影工序而获得的图案进行加热的加热工序及对通过显影工序而获得的图案进行曝光的显影后曝光工序中的至少一者。

[0671] 并且固化物的制造方法也优选包括上述膜形成工序及加热上述膜的工序。

[0672] 以下,对各工序的详细内容进行说明。

[0673] <膜形成工序>

[0674] 本发明的树脂组合物能够在应用于基材上而形成膜的膜形成工序中使用。

[0675] 本发明的固化物的制造方法优选包括将树脂组合物应用于基材上而形成膜的膜形成工序。

[0676] 〔基材〕

[0677] 基材的种类能够根据用途适当确定,并不受特别限定。作为基材,可以举出硅、氮化硅、多晶硅硅、氧化硅、非晶硅等半导体制作用基材、石英、玻璃、光学膜、陶瓷材料、蒸镀膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe等金属基材(例如,可以为由金属形成的基材及通过例如镀覆、蒸镀等形成有金属层的基材中的任一种)、纸、SOG(Spin On Glass:旋涂玻璃)、TFT(薄膜晶体管)阵列基材、模具基材、等离子显示面板(PDP)的电极板等。特别是,基材优选半导体制作用基材,更优选硅基材、Cu基材及模具基材。

[0678] 可以在这些基材的表面上设置有由六甲基二硅氮烷(HMDS)等形成的粘合层或氧化层等层。

[0679] 基材的形状并不受特别限定,可以为圆形形状,也可以为矩形形状。

[0680] 关于基材的尺寸,若为圆形形状,则例如直径优选100~450mm,更优选200~450mm。若为矩形形状,则例如短边的长度优选100~1000mm,更优选200~700mm。

[0681] 作为基材,例如可以使用板状,优选使用面板状基材(基板)。

[0682] 当在树脂层(例如,由固化物形成的层)的表面或金属层的表面上应用树脂组合物而形成膜时,树脂层或金属层成为基材。

[0683] 作为将树脂组合物应用于基材上的方法,优选涂布。

[0684] 作为所应用的方法,具体而言,可以举出浸涂法、气刀涂布法、帘涂法、绕线棒涂布法、凹版涂布法、挤出涂布法、喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法及喷墨法等。从膜厚度的均匀性的观点出发,优选旋涂法、狭缝涂布法、喷涂法或喷墨法,从膜厚度的均匀性的观点及生产性的观点出发,更优选旋涂法及狭缝涂布法。根据所应用的方法来调整树脂组合物的固体成分浓度或涂布条件,由此能够获得所需厚度的膜。并且,也能够根据基材的形状适当选择涂布方法,若为晶片等圆形基材,则优选旋涂法或喷涂法、喷墨法等,若为矩形基材,则优选狭缝涂布法、喷涂法、喷墨法等。在旋涂法的情况下,例如,能够以500~3,500rpm的转速应用10秒~3分钟左右。

[0685] 并且,也能够应用将预先通过上述赋予方法赋予并形成于临时支承体上的涂膜转印到基材上的方法。

[0686] 关于转印方法,也能够优选地使用日本特开2006-023696号公报的0023、0036～0051段或日本特开2006-047592号公报的0096～0108段中所记载的制作方法。

[0687] 并且,也可以进行在基材的端部去除多余膜的工序。关于此类工序的例子,可以举出边珠冲洗(edge bead rinse:EBR)、反冲洗等。

[0688] 也可以采用如下预湿工序:在将树脂组合物涂布于基材之前,在基材上涂布各种溶剂以提高基材的润湿性之后涂布树脂组合物。

[0689] 〈干燥工序〉

[0690] 在膜形成工序(层形成工序)之后,为了去除溶剂,可以将上述膜供于对所形成的膜(层)进行干燥的工序(干燥工序)。

[0691] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过膜形成工序形成的膜进行干燥的干燥工序。

[0692] 上述干燥工序优选在膜形成工序之后且曝光工序之前进行。

[0693] 干燥工序中的膜的干燥温度优选50℃～150℃,更优选70℃～130℃,进一步优选90℃～110℃。并且,可以通过减压来进行干燥。作为干燥时间,可例示30秒～20分钟,优选1分钟～10分钟,更优选2分钟～7分钟。

[0694] 〈曝光工序〉

[0695] 上述膜可以供于选择性地对膜进行曝光的曝光工序。

[0696] 固化物的制造方法可以包括选择性地对通过膜形成工序形成的膜进行曝光的曝光工序。

[0697] 选择性曝光是指对膜的一部分进行曝光。并且,通过选择性曝光,在膜上形成经曝光的区域(曝光部)及未曝光的区域(非曝光部)。

[0698] 曝光量只要能够固化本发明的树脂组合物,则并不受特别限定,例如,以波长365nm处的曝光能量换算计,优选50～10,000mJ/cm^2,更优选200～8,000mJ/cm^2。

[0699] 曝光波长能够在190～1,000nm的范围内适当确定,优选240～550nm。

[0700] 关于曝光波长,若以与光源的关系来说,则可以举出(1)半导体激光(波长830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm等)、(2)金属卤化物灯、(3)高压汞灯、g射线(波长436nm)、h射线(波长405nm)、i射线(波长365nm)、宽波长(g、h、i射线3种波长)、(4)准分子激光、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、F_2准分子激光(波长157nm)、(5)极紫外线;EUV(波长13.6nm)、(6)电子束、(7)YAG激光的二次谐波532nm、三次谐波355nm等。关于本发明的树脂组合物,特别是优选利用高压汞灯的曝光,从曝光灵敏度的观点出发,更优选利用i射线的曝光。

[0701] 曝光的方式并不受特别限定,只要为由本发明的树脂组合物形成的膜的至少一部分被曝光的方式即可,可以举出使用了光掩模的曝光、利用激光直接成像法的曝光等。

[0702] 〈曝光后加热工序〉

[0703] 上述膜可以供于在曝光后进行加热的工序(曝光后加热工序)。

[0704] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过曝光工序而曝光的膜进行加热的曝光后加热工序。

[0705] 曝光后加热工序能够在曝光工序之后且显影工序之前进行。

[0706] 曝光后加热工序中的加热温度优选50℃～140℃,更优选60℃～120℃。

[0707] 曝光后加热工序中的加热时间优选30秒～300分钟,更优选1分钟～10分钟。

[0708] 关于曝光后加热工序中的升温速度,从加热开始时的温度至最高加热温度优选1～12℃/分钟,更优选2～10℃/分钟,进一步优选3～10℃/分钟。

[0709] 并且,升温速度可以在加热过程中适当变更。

[0710] 作为曝光后加热工序中的加热方法,并不受特别限定,能够使用公知的热板、烘箱、红外线加热器等。

[0711] 并且,在加热时,也优选通过流通氮气、氦气、氩气等惰性气体而在低氧浓度的环境下进行。

[0712] 〈显影工序〉

[0713] 曝光后的上述膜可以供于使用显影液进行显影而形成图案的显影工序。

[0714] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括使用显影液对通过曝光工序曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。

[0715] 通过进行显影,去除膜的曝光部及非曝光部中的一者而形成图案。

[0716] 在此,将通过显影工序去除膜的非曝光部的显影称为负型显影,将通过显影工序去除膜的曝光部的显影称为正型显影。

[0717] 〔显影液〕

[0718] 作为在显影工序中使用的显影液,可以举出碱水溶液或包含有机溶剂的显影液。

[0719] 当显影液为碱水溶液时,作为碱水溶液能够包含的碱性化合物,可以举出无机碱类、伯胺类、仲胺类、叔胺类、季铵盐,优选TMAH(四甲基氢氧化铵)、氢氧化钾、碳酸钠、氢氧化钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四戊基氢氧化铵、四己基氢氧化铵、四辛基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、丁基三甲基氢氧化铵、甲基三戊基氢氧化铵、二丁基二戊基氢氧化铵、二甲基双(2-羟基乙基)氢氧化铵、三甲基苯基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、吡咯、哌啶,更优选为TMAH。在显影液总量中,显影液中的碱性化合物的含量优选0.01～10质量%,更优选0.1～5质量%,进一步优选0.3～3质量%。

[0720] 当显影液含有有机溶剂时,作为有机溶剂,能够使用国际公开第2021/112189号的0387段中所记载的化合物。该内容被编入本说明书中。并且,作为醇类,也可以优选地举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,作为酰胺类,也可以优选地举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[0721] 并且,当显影液含有有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。在本发明中,特别是优选为含有选自由环戊酮、γ-丁内酯、二甲基亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮及环己酮组成的组中的至少1种的显影液,更优选为含有选自由环戊酮、γ-丁内酯及二甲基亚砜组成的组中的至少1种的显影液,特别优选为含有环戊酮的显影液。

[0722] 当显影液含有有机溶剂时,相对于显影液的总质量的有机溶剂的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上。并且,上述含量也可以为100质量%。

[0723] 当显影液含有有机溶剂时,显影液可以还含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者。通过显影液中的碱性化合物及产碱剂中的至少一者渗透到图案中,有时会提高图案的

断裂伸长率等性能。

[0724] 作为碱性化合物,从残留在固化后的膜时的可靠性(进一步加热固化物时与基材的密合性)的观点出发,优选有机碱。

[0725] 作为碱性化合物,优选具有氨基的碱性化合物,优选伯胺、仲胺、叔胺、铵盐、叔酰胺等,为了促进酰亚胺化反应,优选伯胺、仲胺、叔胺或铵盐,更优选仲胺、叔胺或铵盐,进一步优选仲胺或叔胺,特别优选叔胺。

[0726] 作为碱性化合物,从固化物的机械特性(断裂伸长率)的观点出发,优选不易残留在固化膜(所获得的固化物)中的化合物,从促进环化的观点出发,优选为残留量在加热前不易因气化等减少的化合物。

[0727] 因此,碱性化合物的沸点在常压(101,325Pa)下优选30℃~350℃,更优选80℃~270℃,进一步优选100℃~230℃。

[0728] 碱性化合物的沸点优选比从显影液中所含的有机溶剂的沸点减去20℃而得的温度高,更优选比显影液中所含的有机溶剂的沸点高。

[0729] 例如,有机溶剂的沸点为100℃时,所使用的碱优选沸点为80℃以上,更优选沸点为100℃以上。

[0730] 显影液可以仅含有1种碱性化合物,也可以含有2种以上。

[0731] 作为碱性化合物的具体例,可以举出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、已胺、十二胺、环已胺、环已基甲胺、环已基二甲胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、异丁胺、二丁基胺、三丁胺、二环已胺、DBU(二氮杂双环十一烯)、DABCO(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、N,N-二异丙基乙胺、四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、乙二胺、丁二胺、1,5-二氨基戊烷、N-甲基已胺、N-甲基二环已胺、三辛胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N',N'-四丁基-1,6-已二胺、亚精胺、二氨基环已烷、双(2-甲氧基乙基)胺、哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、哌嗪、莨菪烷(tropane)、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺乙烷、2-氨基乙醇、甲苯胺、氨基苯酚、已基苯胺、苯二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、N,N,N,N-四甲基乙二胺、N,N,N,N-四甲基-1,3-丙二胺等。

[0732] 产碱剂的优选方式与上述组合物中所含的产碱剂的优选方式相同。特别是,产碱剂优选为热产碱剂。

[0733] 当显影液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者时,相对于显影液的总质量,碱性化合物或产碱剂的含量优选10质量%以下,更优选5质量%以下。上述含量的下限并不受特别限定,例如优选0.1质量%以上。

[0734] 当碱性化合物或产碱剂在使用显影液的环境下为固体时,相对于显影液的总固体成分,也优选碱性化合物或产碱剂的含量为70~100质量%。

[0735] 显影液可以仅含有1种碱性化合物及产碱剂中的至少一者,也可以含有2种以上的碱性化合物及产碱剂中的至少一者。碱性化合物及产碱剂中的至少一者为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0736] 显影液可以还含有其他成分。

[0737] 作为其他成分,例如,可以举出公知的表面活性剂或公知的消泡剂等。

[0738] 〔显影液的供给方法〕

[0739] 只要能够形成所需图案,则显影液的供给方法并无特别限制,有如下方法:将形成

有膜的基材浸渍于显影液中的方法、使用喷嘴对形成于基材上的膜供给显影液的旋覆浸没式显影或连续供给显影液的方法。喷嘴的种类并无特别限制,可以举出直喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[0740] 从显影液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点出发,优选将显影液用直喷嘴供给的方法或用喷雾喷嘴连续供给的方法,从显影液对图像部的渗透性的观点出发,更优选用喷雾喷嘴供给的方法。

[0741] 并且,可以采用如下工序:用直喷嘴连续供给显影液之后,旋转基材以从基材上去除显影液,旋转干燥后再次用直喷嘴连续供给显影液之后,旋转基材以从基材上去除显影液,也可以将该工序重复多次。

[0742] 作为显影工序中的显影液的供给方法,可以举出:向基材连续供给显影液的工序、在基材上使显影液以大致静止状态保持的工序、利用超声波等使显影液在基材上振动的工序及将这些组合的工序等。

[0743] 作为显影时间,优选10秒～10分钟,更优选20秒～5分钟。显影时的显影液的温度并不受特别限定,优选10℃～45℃,更优选18℃～30℃。

[0744] 在显影工序中,可以在使用显影液进行处理之后进一步进行利用冲洗液的图案的清洗(冲洗)。并且,也可以采用在与图案接触的显影液未完全干燥之前供给冲洗液等方法。

[0745] 〔冲洗液〕

[0746] 当显影液为碱水溶液时,作为冲洗液,例如能够使用水。当显影液为含有有机溶剂的显影液时,作为冲洗液,例如,能够使用与显影液中所含的溶剂不同的溶剂(例如,水、与显影液中所含的有机溶剂不同的有机溶剂)。

[0747] 作为冲洗液含有有机溶剂时的有机溶剂,可以举出与上述显影液含有有机溶剂时所例示的有机溶剂相同的有机溶剂。

[0748] 冲洗液中所含的有机溶剂优选为与显影液中所含的有机溶剂不同的有机溶剂,更优选为与显影液中所含的有机溶剂相比图案的溶解度小的有机溶剂。

[0749] 当冲洗液含有有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。有机溶剂优选环戊酮、γ-丁内酯、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、环己酮、PGMEA、PGME,更优选环戊酮、γ-丁内酯、二甲基亚砜、PGMEA、PGME,进一步优选环己酮、PGMEA。

[0750] 当冲洗液含有有机溶剂时,相对于冲洗液的总质量,有机溶剂优选50质量%以上,更优选70质量%以上,进一步优选90质量%以上。并且,相对于冲洗液的总质量,有机溶剂可以为100质量%。

[0751] 冲洗液可以含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者。

[0752] 虽然并不受特别限定,但当显影液含有有机溶剂时,冲洗液含有有机溶剂、碱性化合物及产碱剂中的至少一者的方式也是本发明的优选方式之一。

[0753] 作为冲洗液中所含的碱性化合物及产碱剂,可以举出当上述显影液含有有机溶剂时可以含有的碱性化合物及作为产碱剂所例示的化合物,优选方式也相同。

[0754] 关于冲洗液中所含的碱性化合物及产碱剂,考虑在冲洗液中的溶剂中的溶解度等来选择即可。

[0755] 当冲洗液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者时,相对于冲洗液的总质量,碱性化合物或产碱剂的含量优选为10质量%以下,更优选5质量%以下。上述含量的下限并不

受特别限定,例如优选0.1质量%以上。

[0756] 当碱性化合物或产碱剂在使用冲洗液的环境下为固体时,相对于冲洗液的总固体成分,也优选碱性化合物或产碱剂的含量为70～100质量%。

[0757] 当冲洗液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者时,冲洗液可以仅含有1种碱性化合物及产碱剂中的至少一者,也可以含有2种以上的碱性化合物及产碱剂中的至少一者。碱性化合物及产碱剂中的至少一者为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0758] 冲洗液可以还含有其他成分。

[0759] 作为其他成分,例如,可以举出公知的表面活性剂或公知的消泡剂等。

[0760] 〔冲洗液的供给方法〕

[0761] 只要能够形成所需图案,则冲洗液的供给方法并无特别限制,有如下方法:将基材浸渍于冲洗液中的方法、通过液体堆积向基材供给冲洗液的方法、通过喷淋向基材供给冲洗液的方法、通过直喷嘴等手段向基材上连续供给冲洗液的方法。

[0762] 从冲洗液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点出发,有利用喷淋喷嘴、直喷嘴、喷雾喷嘴等供给冲洗液的方法,优选利用喷雾喷嘴连续供给的方法,从冲洗液对图像部的渗透性的观点出发,更优选利用喷雾喷嘴供给的方法。喷嘴的种类并无特别限制,可以举出直喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[0763] 即,冲洗工序优选为利用直喷嘴对上述曝光后的膜供给或连续供给冲洗液的工序,更优选为通过喷雾喷嘴供给冲洗液的工序。

[0764] 作为冲洗工序中的冲洗液的供给方法,能够采用向基材连续供给冲洗液的工序、在基材上以大致静止状态保持冲洗液的工序、在基材上用超声波等使冲洗液振动的工序及将它们组合的工序等。

[0765] 作为冲洗时间,优选10秒～10分钟,更优选20秒～5分钟。冲洗时的冲洗液的温度并不受特别限定,优选10℃～45℃,更优选18℃～30℃。

[0766] 在显影工序中,使用显影液进行处理之后或使用冲洗液清洗图案之后,可以包括使处理液与图案接触的工序。并且,也可以采用在与图案接触的显影液或冲洗液未完全干燥之前供给处理液等方法。

[0767] 作为上述处理液,可以举出含有水及有机溶剂中的至少一者和碱性化合物及产碱剂中的至少一者的处理液。

[0768] 上述有机溶剂、以及碱性化合物及产碱剂中的至少一者的优选方式与上述冲洗液中使用的有机溶剂、以及碱性化合物及产碱剂中的至少一者的优选方式相同。

[0769] 向图案供给处理液的方法能够使用与上述冲洗液的供给方法相同的方法,优选方式也相同。

[0770] 相对于处理液的总质量,处理液中的碱性化合物或产碱剂的含量优选10质量%以下,更优选5质量%以下。上述含量的下限并不受特别限定,例如优选为0.1质量%以上。

[0771] 并且,当碱性化合物或产碱剂在使用处理液的环境下为固体时,相对于处理液的总固体成分,也优选碱性化合物或产碱剂的含量为70～100质量%。

[0772] 当处理液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者时,处理液可以仅含有1种碱性化合物及产碱剂中的至少一者,也可以含有2种以上的碱性化合物及产碱剂中的至少一者。碱性化合物及产碱剂中的至少一者为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0773] <加热工序>

[0774] 通过显影工序获得的图案(在进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)可以供于对通过上述显影获得的图案进行加热的加热工序。

[0775] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序获得的图案进行加热的加热工序。

[0776] 并且,本发明的固化物的制造方法也可以包括对未进行显影工序而通过其他方法来获得的图案或通过膜形成工序获得的膜进行加热的加热工序。

[0777] 在加热工序中,聚酰亚胺前体等树脂环化而成为聚酰亚胺等树脂。

[0778] 并且,也进行特定树脂或除了特定树脂以外的交联剂中的未反应的交联性基的交联等。

[0779] 作为加热工序中的加热温度(最高加热温度),优选50~450℃,更优选150~350℃,进一步优选150~250℃,更进一步优选160~250℃,特别优选160~230℃。

[0780] 加热工序优选为通过加热且利用由上述产碱剂产生的碱等的作用,在上述图案内促进上述聚酰亚胺前体的环化反应的工序

[0781] 关于加热工序中的加热,优选以1~12℃/分钟的升温速度从加热开始时的温度进行至最高加热温度。上述升温速度更优选2~10℃/分钟,进一步优选3~10℃/分钟。通过将升温速度设为1℃/分钟以上,能够确保生产性,并且防止酸或溶剂的过度挥发,通过将升温速度设为12℃/分钟以下,能够缓和固化物的残余应力。

[0782] 此外,在能够急速加热的烘箱的情况下,优选以1~8℃/秒的升温速度从加热开始时的温度进行至最高加热温度,更优选2~7℃/秒的升温速度,进一步优选3~6℃/秒的升温速度。

[0783] 加热开始时的温度优选20℃~150℃,更优选20℃~130℃,进一步优选25℃~120℃。加热开始时的温度是指开始加热至最高加热温度的工序时的温度。例如,将本发明的树脂组合物应用于基材上之后使其干燥的情况下为该干燥后的膜(层)的温度,例如,优选从比树脂组合物中所含的溶剂的沸点低30~200℃的温度开始升温。

[0784] 加热时间(最高加热温度下的加热时间)优选5~360分钟,更优选10~300分钟,进一步优选15~240分钟。

[0785] 特别是,在形成多层层叠体的情况下,从层间密合性的观点出发,加热温度优选为30℃以上,更优选80℃以上,进一步优选100℃以上,特别优选120℃以上。

[0786] 上述加热温度的上限优选350℃以下,更优选250℃以下,进一步优选240℃以下。

[0787] 加热可以分阶段进行。作为例子,可以进行如下工序:以3℃/分钟从25℃升温至120℃且在120℃下保持60分钟,以2℃/分钟从120℃升温至180℃且在180℃下保持120分钟。并且,如美国专利第9159547号说明书中记载,也优选一边照射紫外线一边进行处理。通过这种预处理工序能够提高膜的特性。预处理工序在10秒~2小时左右的短时间内进行即可,更优选15秒~30分钟。预处理可以设为2阶段以上的工序,例如可以在100~150℃的范围内进行第1阶段的预处理工序,然后在150~200℃的范围内进行第2阶段的预处理工序。

[0788] 进而,可以在加热之后进行冷却,作为此时的冷却速度,优选为1~5℃/分钟。

[0789] 关于加热工序,从防止特定树脂的分解的观点出发,优选通过使氮气、氦气、氩气等惰性气体流过并在减压下进行等,在低氧浓度的环境下进行。氧浓度优选50ppm(体积比)

以下,更优选20ppm(体积比)以下。

[0790] 作为加热工序中的加热手段,并不受特别限定,例如可以举出热板、红外炉、电热式烘箱、热风式烘箱、红外线烘箱等。

[0791] <显影后曝光工序>

[0792] 通过显影工序获得的图案(在进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)也可以代替上述加热工序或除了上述加热工序以外,也供于对显影工序之后的图案进行曝光的显影后曝光工序。

[0793] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序获得的图案进行曝光的显影后曝光工序。本发明的固化物的制造方法可以包括加热工序及显影后曝光工序,也可以包括加热工序及显影后曝光工序中的任一者。

[0794] 在显影后曝光工序中,例如,能够促进通过光产碱剂的感光进行聚酰亚胺前体等的环化的反应、通过光产酸剂的感光进行酸分解性基团的离去的反应等。

[0795] 在显影后曝光工序中,只要显影工序中获得的图案的至少一部分被曝光即可,但优选为上述图案全部被曝光。

[0796] 以感光性化合物具有灵敏度的波长处的曝光能量换算计,显影后曝光工序中的曝光量优选50~20,000mJ/cm^2,更优选100~15,000mJ/cm^2。

[0797] 关于显影后曝光工序,例如能够使用上述曝光工序中的光源进行,优选使用宽带光。

[0798] <金属层形成工序>

[0799] 通过显影工序获得的图案(优选为供于加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的图案)也可以供于在图案上形成金属层的金属层形成工序。

[0800] 即,本发明的固化物的制造方法优选包括在通过显影工序获得的图案(优选为供于加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的图案)上形成金属层的金属层形成工序。

[0801] 作为金属层,并不受特别限定,能够使用现有的金属种类,可例示铜、铝、镍、钒、钛、铬、钴、金、钨、锡、银及包含这些金属的合金,更优选铜及铝,进一步优选铜。

[0802] 金属层的形成方法并不受特别限定,能够应用现有的方法。例如,能够使用日本特开2007-157879号公报、日本特表2001-521288号公报、日本特开2004-214501号公报、日本特开2004-101850号公报、美国专利第7888181B2、美国专利第9177926B2中所记载的方法。例如,可考虑光刻、PVD(物理蒸镀法)、CVD(化学气相沉积法)、剥离(lift off)、电解电镀、无电解电镀、蚀刻、印刷及组合这些的方法等。更具体而言,可以举出组合溅射、光刻及蚀刻的图案化方法、组合光刻与电解电镀的图案化方法。作为镀覆的优选方式,可以举出使用硫酸铜或氰化铜电镀液的电解电镀。

[0803] 作为金属层的厚度,以最厚的部分计,优选0.01~50μm,更优选1~10μm。

[0804] <用途>

[0805] 作为能够应用本发明的固化物的制造方法或固化物的领域,可以举出电子器件的绝缘膜、再配线层用层间绝缘膜、应力缓冲膜等。除此以外,可以举出密封膜、基板材料(挠性印刷电路板的基膜或覆盖层、层间绝缘膜)或通过蚀刻在上述之类的安装用途的绝缘膜上形成图案的情况等。关于这些用途,例如,能够参考Science&Technology Co.,Ltd.“聚酰亚胺的高功能化和应用技术”2008年4月、柿本雅明/监修、CMC技术图书馆“聚酰亚胺材料的

基础和开发”2011年11月发行,日本聚酰亚胺·芳香族系高分子研究会/编“最新聚酰亚胺基础和应用”NTS,2010年8月等。

[0806] 本发明的固化物的制造方法或本发明的固化物也能够用于胶印版面或丝网版面等版面的制造、蚀刻成型部件的用途、电子尤其微电子中的保护漆及介电层的制造等中。

[0807] (层叠体及层叠体的制造方法)

[0808] 本发明的层叠体是指具有多层由本发明的固化物形成的层的结构体。

[0809] 层叠体为包含2层以上的由固化物形成的层的层叠体,也可以为层叠3层以上而成的层叠体。

[0810] 上述层叠体中所含的2层以上的由上述固化物形成的层中,至少1层为由本发明的固化物形成的层,从抑制固化物的收缩或伴随上述收缩的固化物的变形等的观点出发,也优选上述层叠体中所含的由固化物形成的层全部为由本发明的固化物形成的层。

[0811] 即,本发明的层叠体的制造方法优选包括本发明的固化物的制造方法,更优选包括重复多次本发明的固化物的制造方法的工序。

[0812] 本发明的层叠体优选包含2层以上的由固化物形成的层且在由上述固化物形成的层任意层的彼此之间包含金属层的方式。上述金属层优选通过上述金属层形成工序形成。

[0813] 即,本发明的层叠体的制造方法优选在进行多次固化物的制造方法之间进一步包括在由固化物形成的层上形成金属层的金属层形成工序。金属层形成工序的优选方式如上所述。

[0814] 作为上述层叠体,例如,可以举出至少包含依次层叠有由第一固化物形成的层、金属层、由第二固化物形成的层这3个层的层结构的层叠体作为优选层叠体。

[0815] 上述由第一固化物形成的层及上述由第二固化物形成的层优选均为由本发明的固化物形成的层。用于形成由上述第一固化物形成的层的本发明的树脂组合物和用于形成由上述第二固化物形成的层的本发明的树脂组合物可以为组成相同的组合物,也可以为组成不同的组合物。本发明的层叠体中的金属层可以优选地用作再配线层等金属配线。

[0816] <层叠工序>

[0817] 本发明的层叠体的制造方法优选包括层叠工序。

[0818] 层叠工序为包括在图案(树脂层)或金属层的表面,再次依次进行(a)膜形成工序(层形成工序)、(b)曝光工序、(c)显影工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的一系列的工序。其中,可以为重复(a)膜形成工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的方式。并且,可以在(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者之后包括(e)金属层形成工序。层叠工序中当然可以适当地进一步包括上述干燥工序等。

[0819] 当在层叠工序之后进一步进行层叠工序时,可以在上述曝光工序之后,且在上述加热工序之后或上述金属层形成工序之后进一步进行表面活化处理工序。作为表面活化处理,例示等离子体处理。关于表面活化处理的详细内容,留待后述。

[0820] 上述层叠工序优选进行2~20次,更优选进行2~9次。

[0821] 例如,如树脂层/金属层/树脂层/金属层/树脂层/金属层,优选将树脂层设为2层以上且20层以下的结构,进一步优选设为2层以上且9层以下的结构。

[0822] 上述各层的组成、形状、膜厚等分别可以相同,也可以不同。

[0823] 在本发明中,特别优选在设置金属层之后进一步形成上述本发明的树脂组合物的

固化物(树脂层)以覆盖上述金属层的方式。具体而言,可以举出以(a)膜形成工序、(b)曝光工序、(c)显影工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者、(e)金属层形成工序的顺序重复的方式、或者以(a)膜形成工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者、(e)金属层形成工序的顺序重复的方式。通过交替进行层叠本发明的树脂组合物层(树脂层)的层叠工序与金属层形成工序,能够交替层叠本发明的树脂组合物层(树脂层)与金属层。

[0824] (表面活化处理工序)

[0825] 本发明的层叠体的制造方法优选包括对上述金属层及树脂组合物层的至少一部分进行表面活化处理的表面活化处理工序。

[0826] 表面活化处理工序通常在金属层形成工序之后进行,但也可以在上述显影工序之后(优选在加热工序及显影后曝光工序中的至少一者之后)、对树脂组合物层进行表面活化处理工序之后进行金属层形成工序。

[0827] 表面活化处理可以仅对金属层的至少一部分进行,也可以仅对曝光后的树脂组合物层的至少-部分进行,也可以对金属层及曝光后的树脂组合物层这两者的至少一部分进行。表面活化处理优选对金属层的至少一部分进行,优选对金属层中在表面形成树脂组合物层的区域的一部分或全部进行表面活化处理。如此,通过对金属层的表面进行表面活化处理,能够提高与设置于其表面的树脂组合物层(膜)的密合性。

[0828] 表面活化处理也优选对曝光后的树脂组合物层(树脂层)的一部分或全部进行。如此,通过对树脂组合物层的表面进行表面活化处理,能够提高与设置于经表面活化处理的表面的金属层、树脂层的密合性。特别是,在进行负型显影的情况等树脂组合物层被固化的情况下,不易因表面处理而受损,容易提高密合性。

[0829] 表面活化处理例如能够通过国际公开第2021/112189号的0415段中所记载的方法实施。该内容被编入本说明书中。

[0830] (半导体器件及其制造方法)

[0831] 本发明还公开了包含本发明的固化物或层叠体的半导体器件。

[0832] 并且,本发明还公开了包括本发明的固化物的制造方法或层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法。

[0833] 作为将本发明的树脂组合物用于形成再配线层用层间绝缘膜的半导体器件的具体例,能够参考日本特开2016-027357号公报的0213～0218段的记载及图1的记载,这些内容被编入本说明书中。

[0834] 实施例

[0835] 以下,举出实施例对本发明进一步具体地进行说明。示于以下实施例的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。除非另有特别说明,则“份”、“%”为质量基准。

[0836] <聚酰亚胺前体的合成>

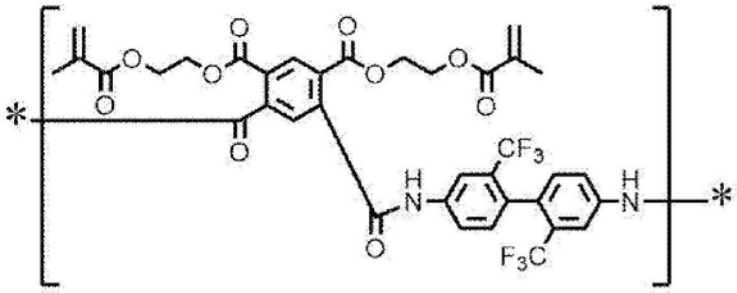
[0837] 〔合成例SP-1:聚酰亚胺前体(SP-1)的合成〕

[0838] 将10.4g(47.6毫摩尔)的均苯四酸酐、10.6g(20.4毫摩尔)的4,4’-(4,4’-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐)、17.8g(137毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯、0.05g的氢醌、22.8g(289毫摩尔)的吡啶、75g的二乙二醇二甲醚(Diglyme)进行混合,并在60℃的温度下

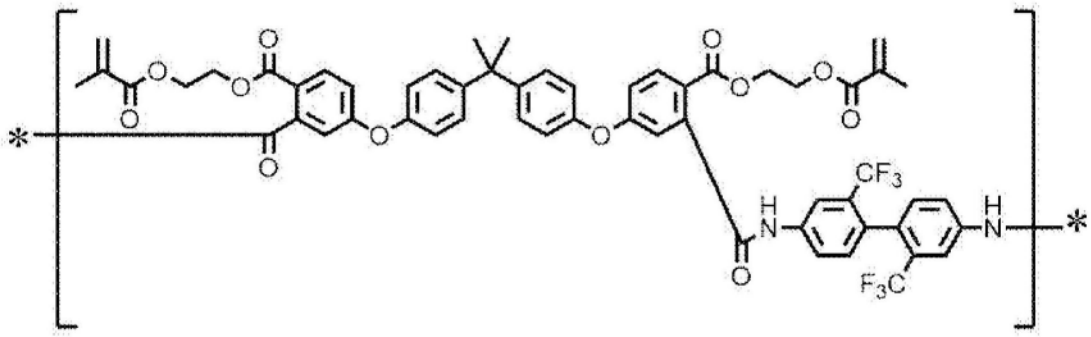
搅拌5小时而制造了均苯四酸酐及4,4'-(4,4"-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐)与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,将混合物冷却至-20℃后,耗时90分钟滴加亚硫酰氯17.70g(141毫摩尔),并搅拌2小时而获得了盐酸吡啶鎓的白色沉淀。

[0839] 接着,耗时2小时滴加了将4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯21.1g(66.0毫摩尔)溶解于NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)100mL中而得的溶液。接着,加入乙醇10.0g(217毫摩尔),将混合物搅拌了2小时。接着,使聚酰亚胺前体在4升水中沉淀,并将水-聚酰亚胺前体混合物以500rpm的速度搅拌了15分钟。滤取聚酰亚胺前体,在4升水中再次搅拌30分钟并再次进行了过滤。接着,将所获得的聚酰亚胺前体在减压下且在45℃下干燥2天而获得了聚酰亚胺前体(SP-1)。所获得的聚酰亚胺前体(SP-1)的重均分子量为60,500,数均分子量为24,400。聚酰亚胺前体(SP-1)为具有由下述式(SP-1)表示的2个重复单元的树脂。由^{1}H-NMR光谱确定了各重复单元的结构。

[0840] [化学式45]



[0841]

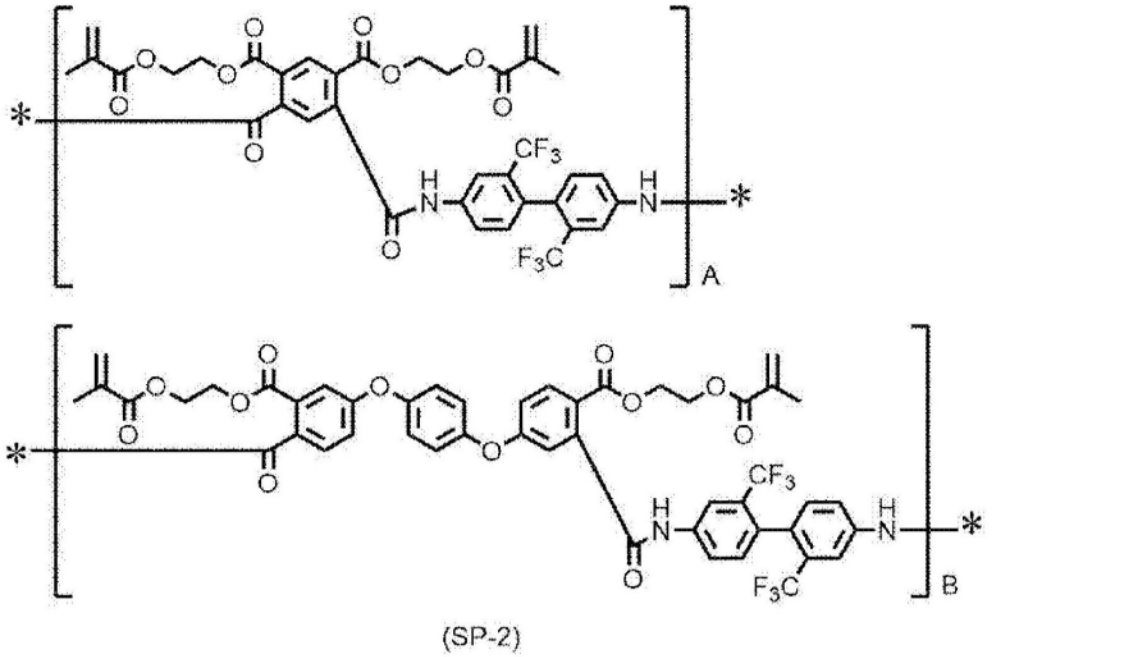


(SP-1)

[0842] 〔合成例SP-2～SP-12及SP-14～SP-18:聚酰亚胺前体(SP-2)～(SP-12)及(SP-14)～(SP-18)的合成〕

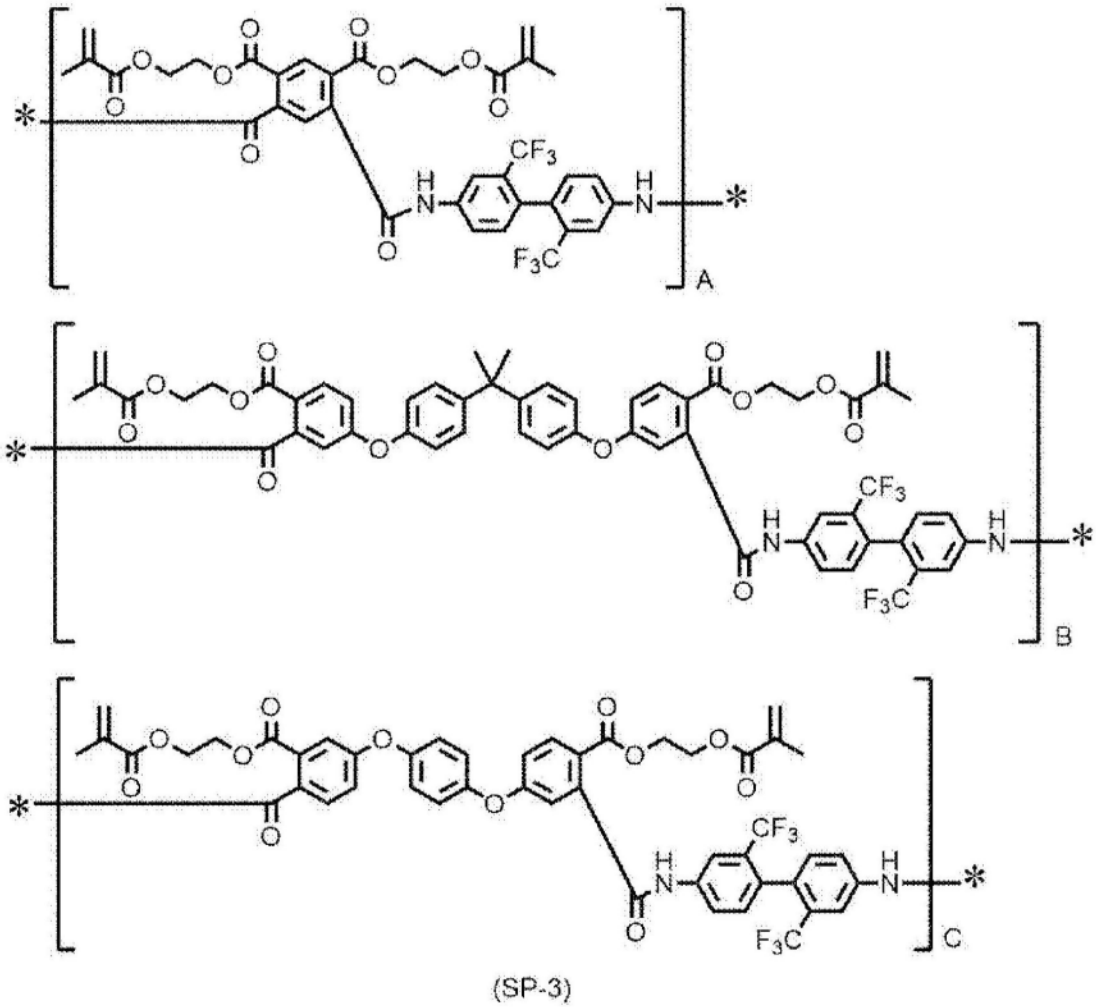
[0843] 适当变更了所使用的羧酸二酐及二胺,除此以外,以与聚酰亚胺前体(SP-1)相同的方法合成了聚酰亚胺前体(SP-2)～(SP-12)及(SP-14)～(SP-18)。聚酰亚胺前体(SP-2)～(SP-12)及(SP-14)～(SP-18)为分别具有由下述式(SP-2)～(SP-12)及(SP-14)～(SP-18)表示的重复单元的树脂。由^{1}H-NMR光谱确定了各重复单元的结构。并且,将这些树脂的组成比(重复单元的含有mol%)、重均分子量及数均分子量记载于下述表中。在此,关于组成比(mol%),例如"A/B=70/30"的记载是指包含记载有"A"的重复单元70mol%和记载有"B"的重复单元30mol%。

[0844] [化学式46]



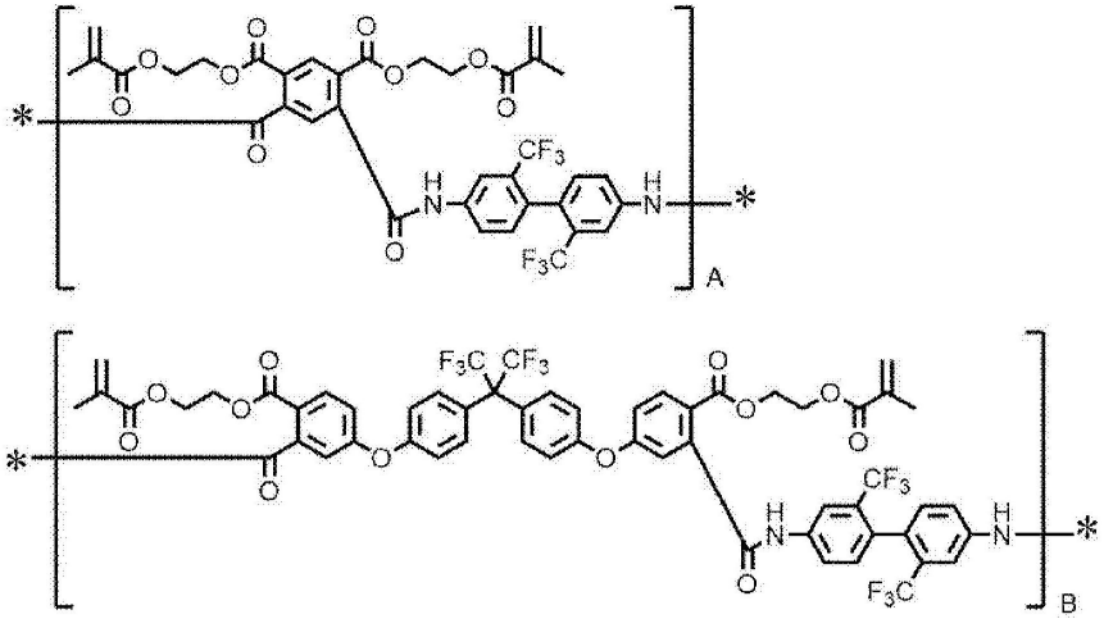
(SP-2)

[0845]



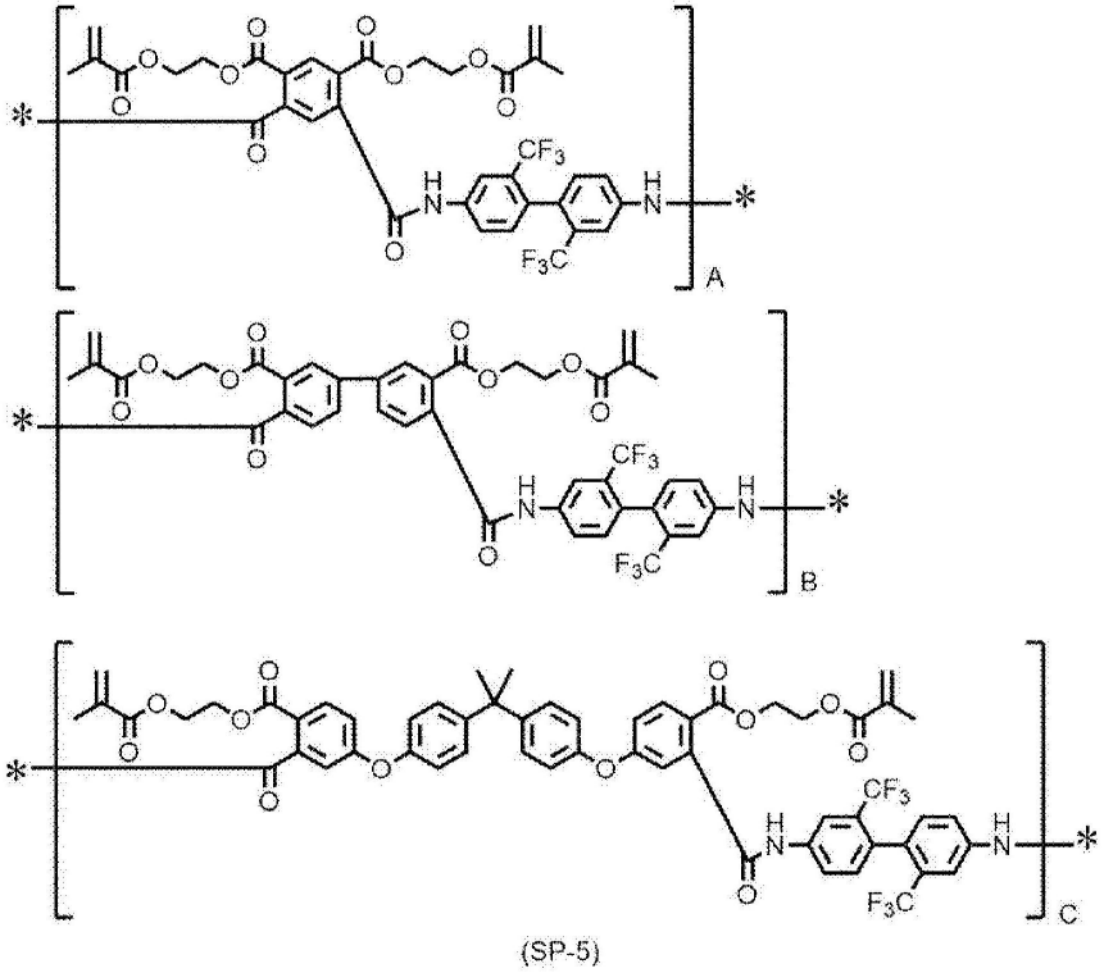
(SP-3)

[0846] [化学式47]



(SP-4)

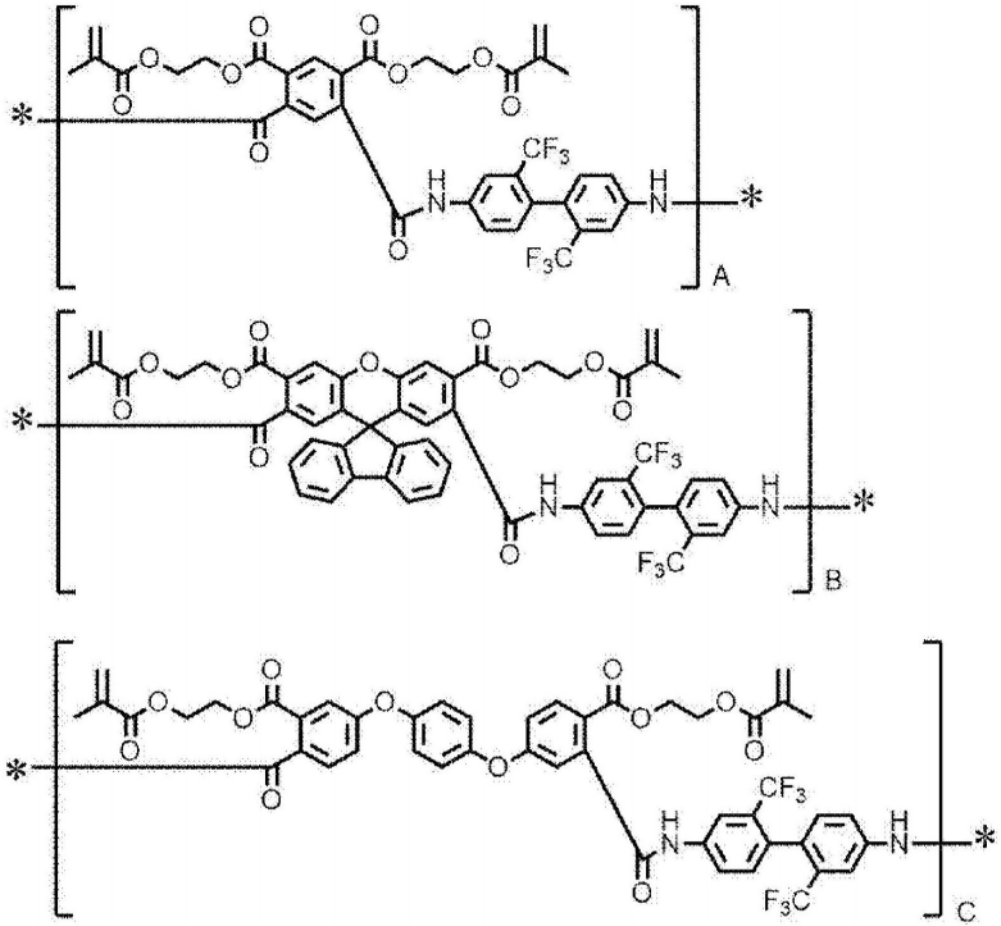
[0847]



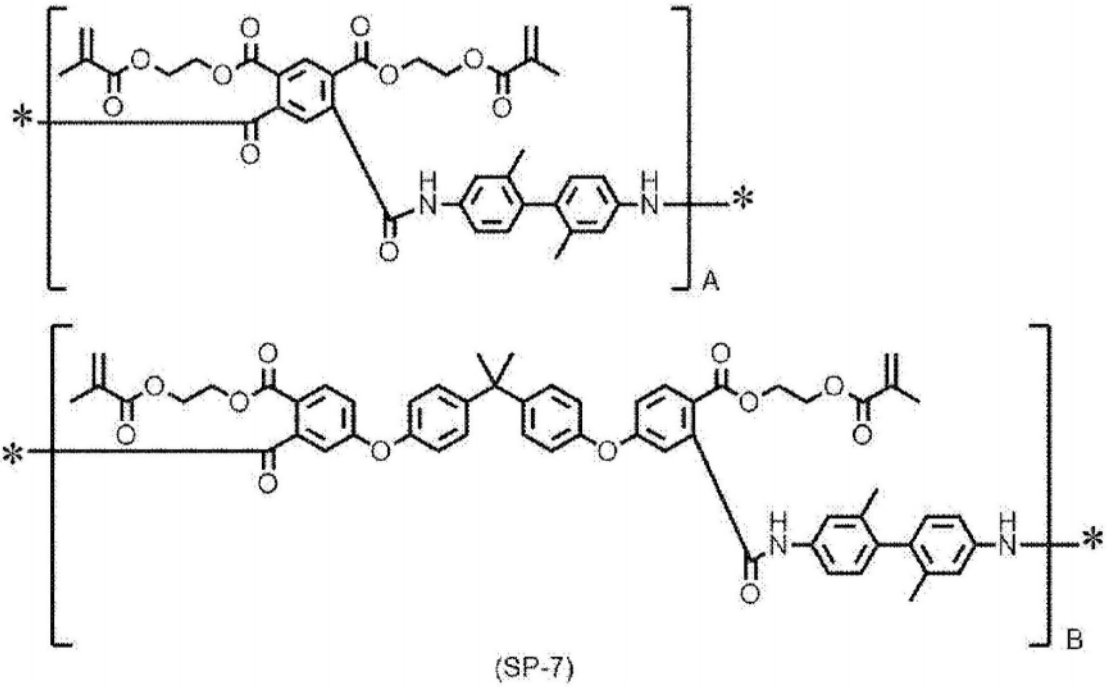
(SP-5)

[0848] [化学式48]

[0849]

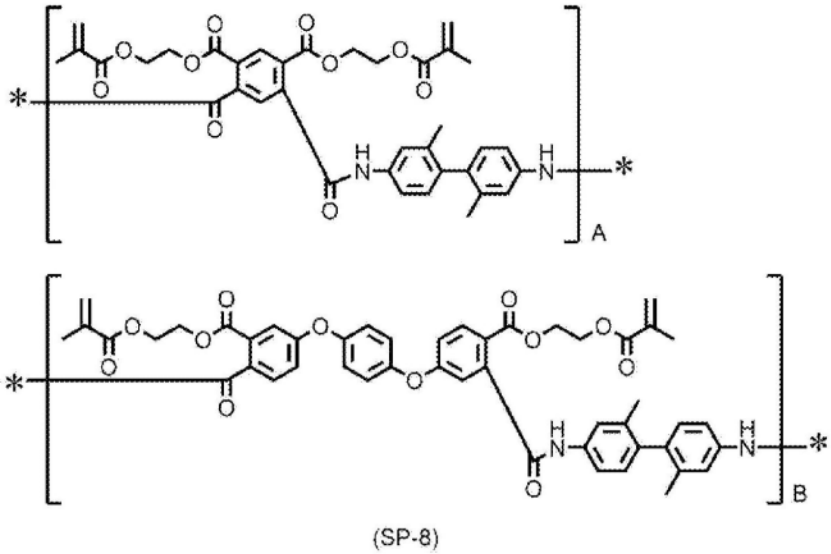


(SP-6)

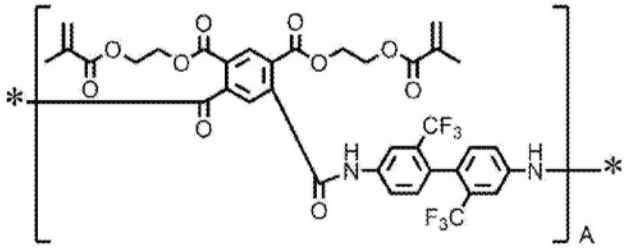


(SP-7)

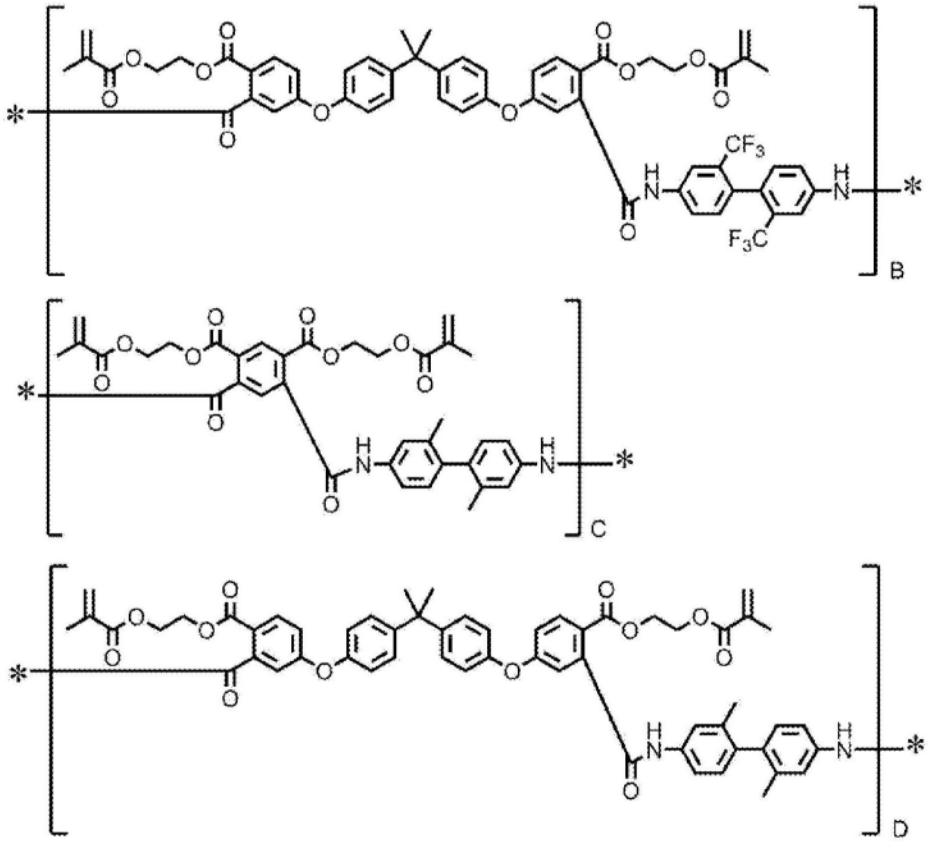
[0850] [化学式49]



(SP-8)



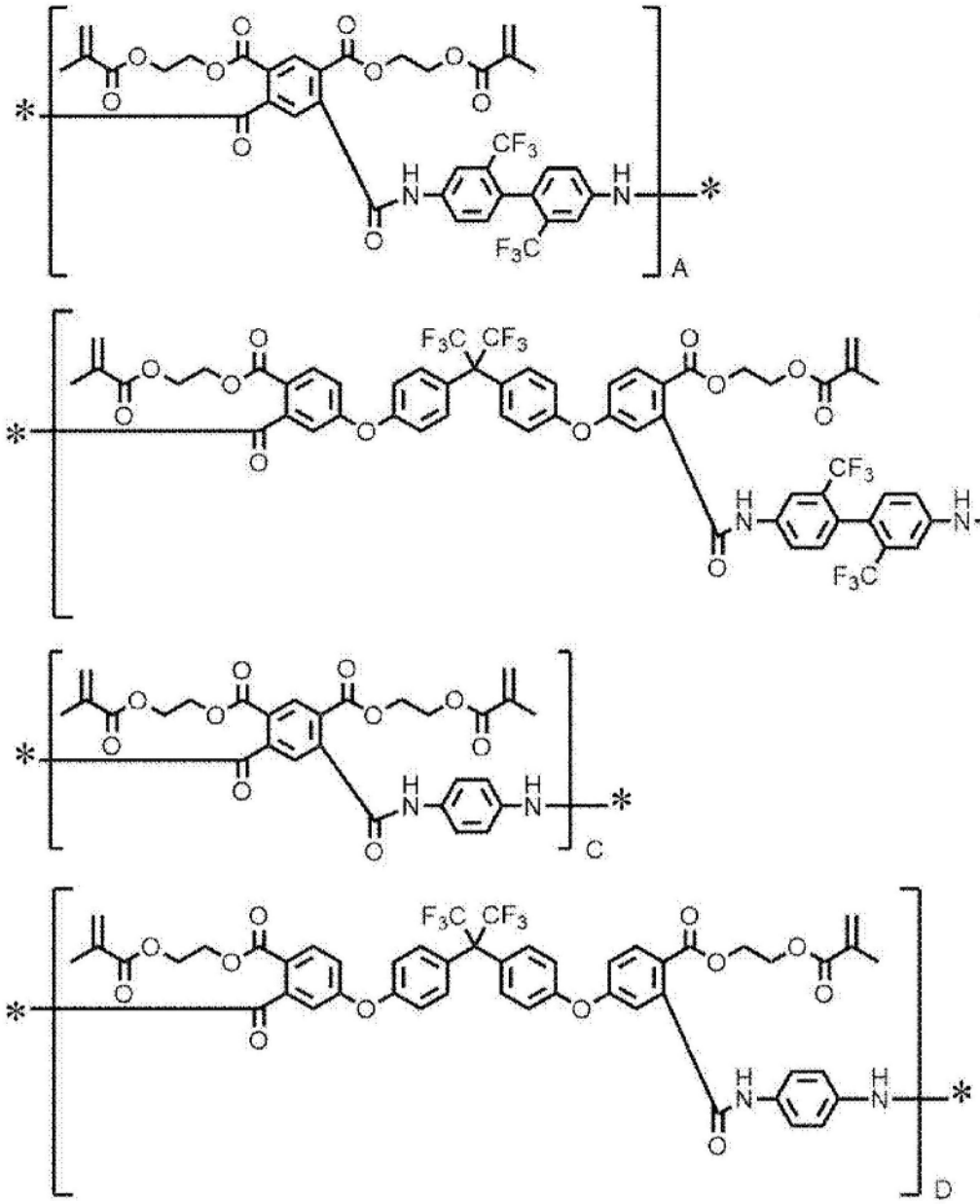
[0851]



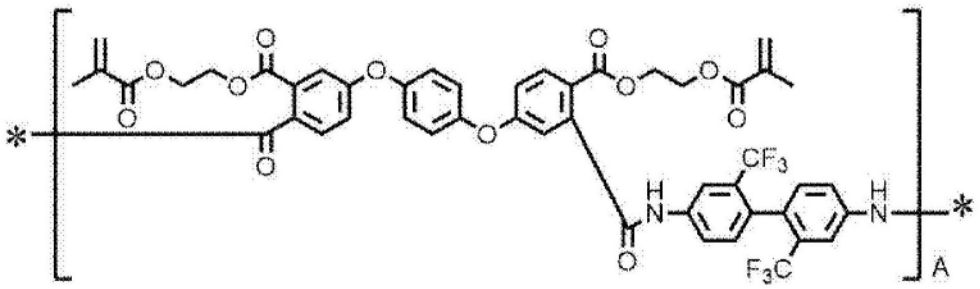
(SP-9)

[0852] [化学式50]

[0853]

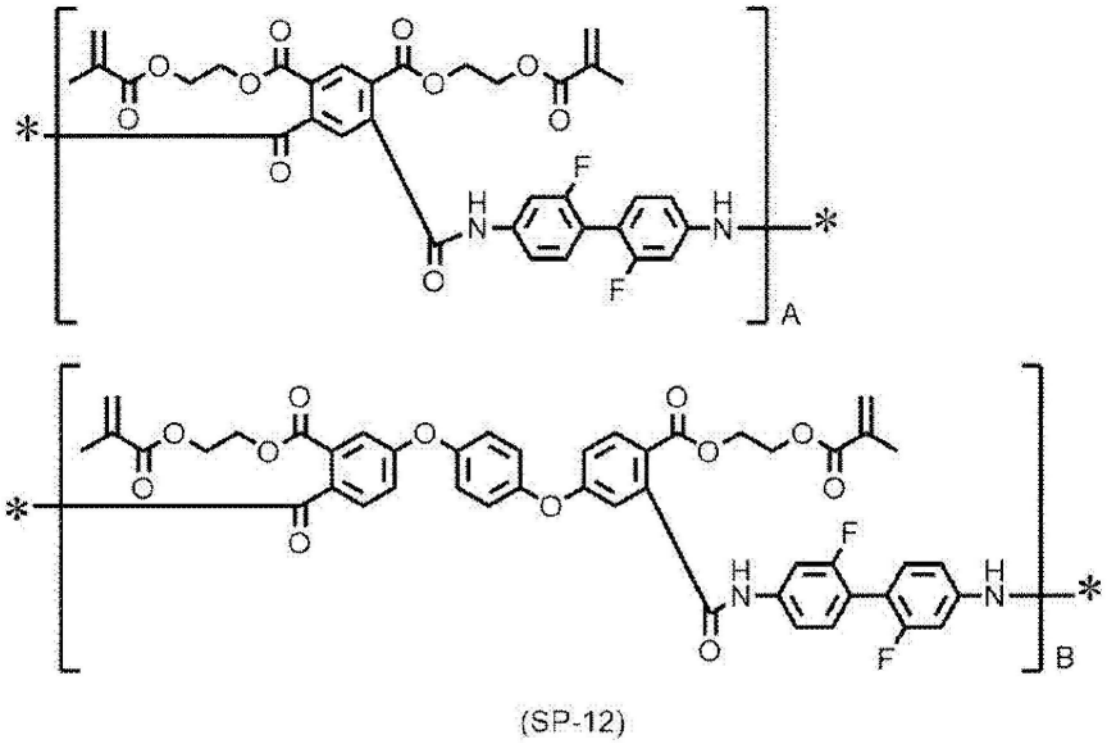


(SP-10)



(SP-11)

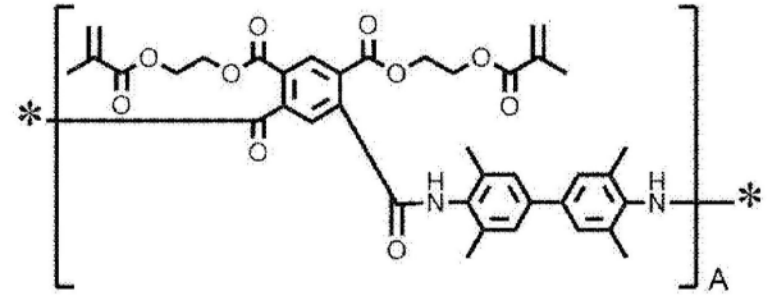
[0854] [化学式51]



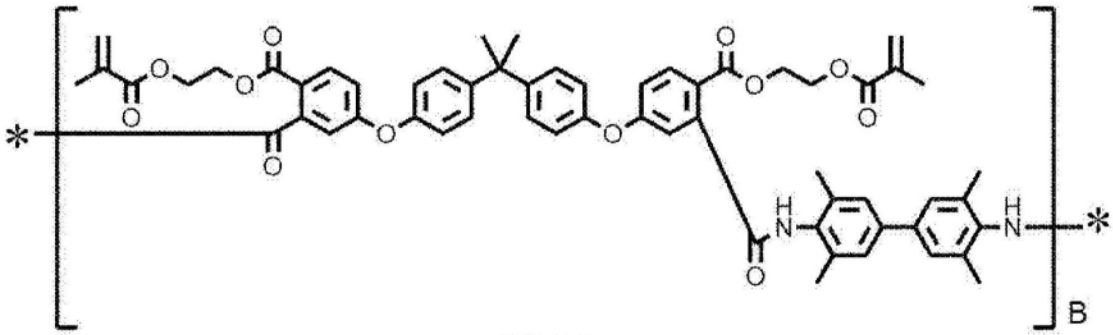
[0855]

(SP-12)

[0856] [化学式52]



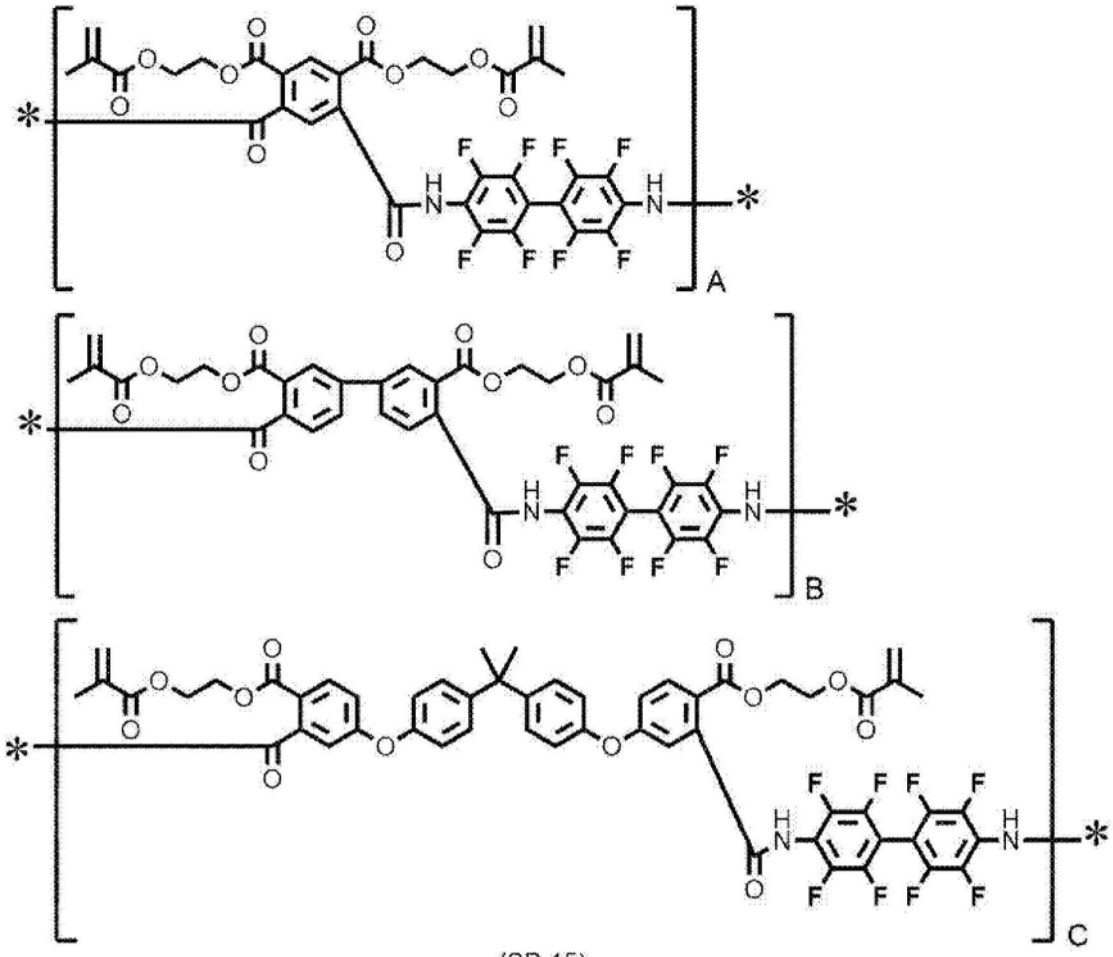
[0857]



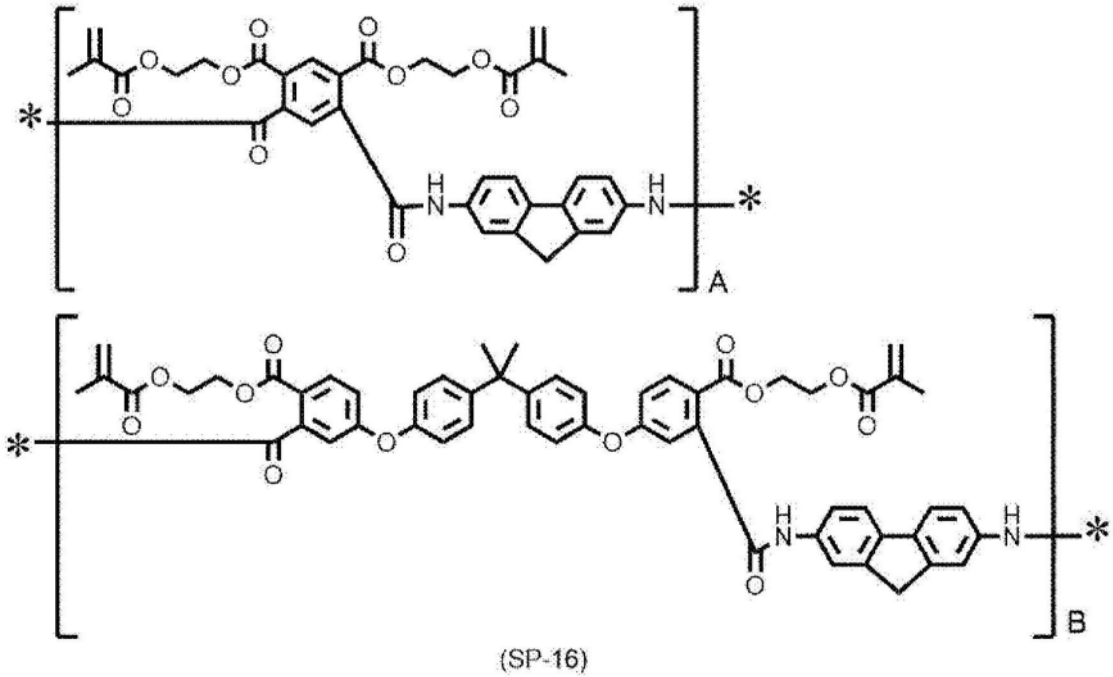
(SP-14)

[0858] [化学式53]

[0859]

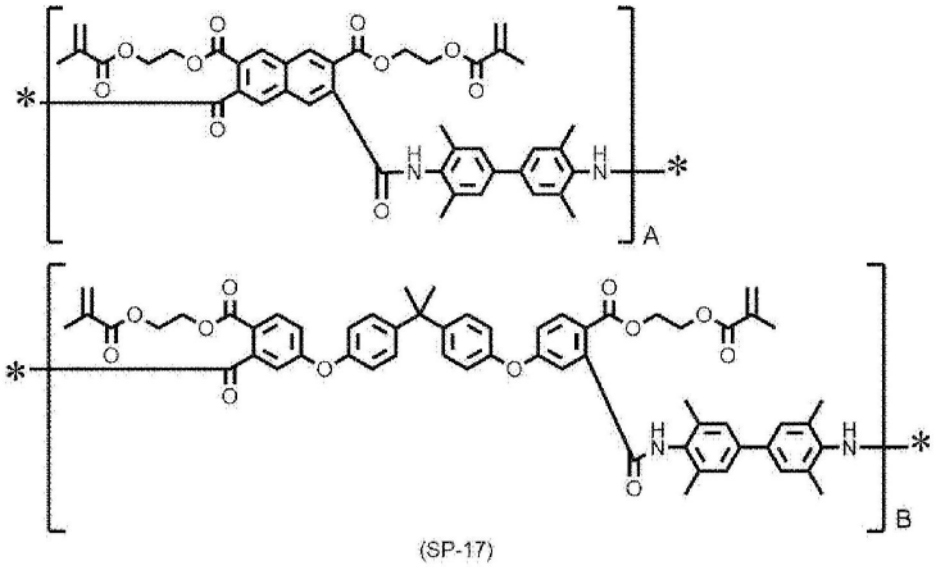


(SP-15)



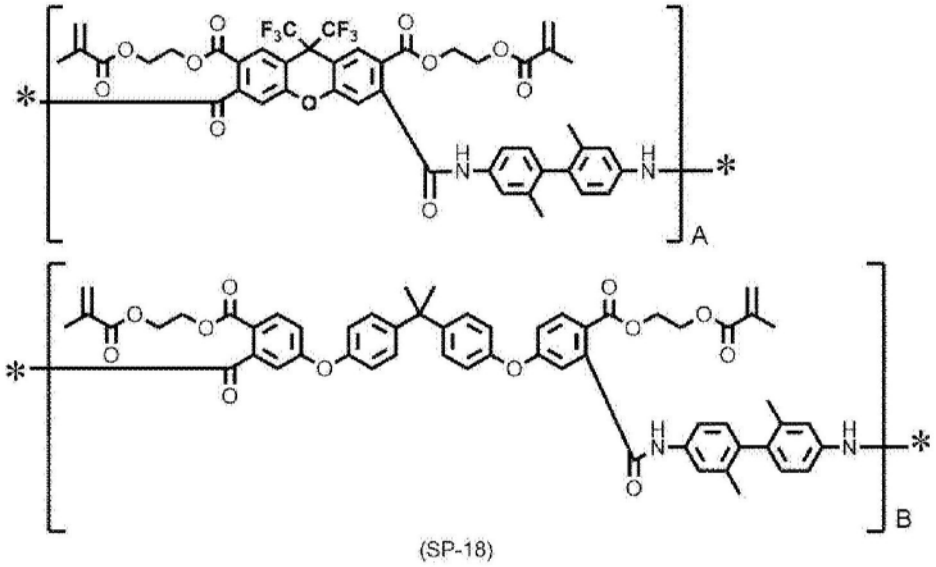
(SP-16)

[0860] [化学式54]



(SP-17)

[0861]



(SP-18)

[0862] [表1]

	组成比(mol%)	重均分子量	数均分子量
SP-2	A/B=70/30	73,900	28,800
SP-3	A/B/C=70/15/15	50,200	20,800
SP-4	A/B=75/25	67,700	26,200
SP-5	A/B/C=55/20/25	48,700	19,900
SP-6	A/B/C=60/12/28	83,000	33,600
SP-7	A/B=72/28	58,900	21,200
SP-8	A/B=75/25	65,800	25,700
SP-9	A/B/C/D=35/15/35/15	68,900	26,000
SP-10	A/B/C/D=49/21/21/9	40,500	15,500
SP-11	A=100	48,700	16,800
SP-12	A/B=70/30	55,600	21,000
SP-14	A/B=50/50	58,700	21,700
SP-15	A/B/C=30/30/40	62,300	23,500
SP-16	A/B=50/50	50,200	19,300
SP-17	A/B=50/50	59,000	22,000
SP-18	A/B=60/40	65,800	24,500

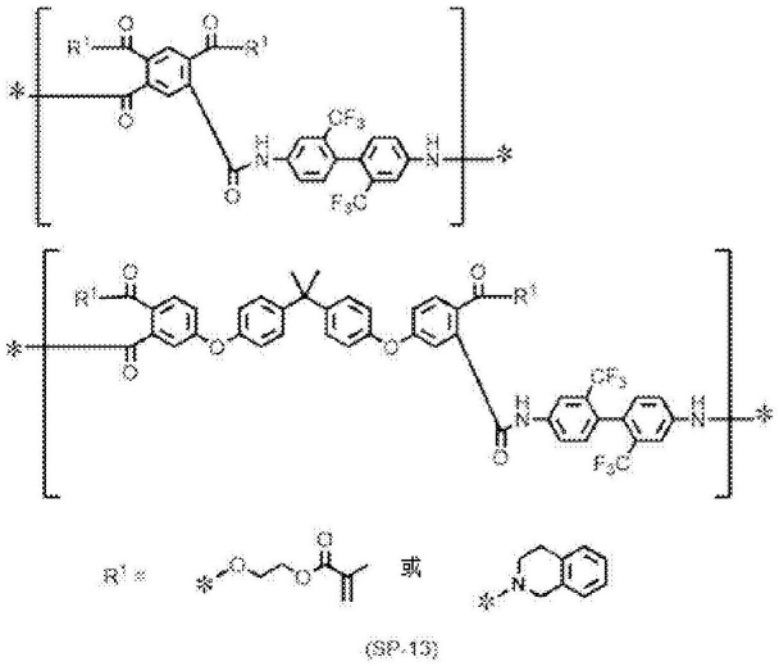
[0863]

[0864] 〔合成例SP-13:聚酰亚胺前体(SP-13)的合成〕

[0865] 将10.4g(47.6毫摩尔)的均苯四酸酐、10.6g(20.4毫摩尔)的4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐)、16.5g(127毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯、1.36g(10.2毫摩尔)的1,2,3,4-四氢异喹啉、0.05g的氢醌、22.8g(289毫摩尔)的吡啶、75g的二乙二醇二甲醚进行混合,并在60℃的温度下搅拌5小时而制造了均苯四酸酐及4,4'-(4,4"-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐)与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,将混合物冷却至-20℃后,耗时90分钟滴加亚硫酰氯17.70g(141毫摩尔),并搅拌2小时而获得了盐酸吡啶鎓的白色沉淀。

[0866] 接着,耗时2小时滴加了将4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯21.1g(66.0毫摩尔)溶解于NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)100mL中而得的溶液。接着,加入乙醇10.0g(217毫摩尔),将混合物搅拌了2小时。接着,使聚酰亚胺前体在4升水中沉淀,并将水-聚酰亚胺前体混合物以500rpm的速度搅拌了15分钟。滤取聚酰亚胺前体,在4升水中再次搅拌30分钟并再次进行了过滤。接着,将所获得的聚酰亚胺前体在减压下且在45℃下干燥2天而获得了聚酰亚胺前体(SP-13)。所获得的聚酰亚胺前体(SP-13)的重均分子量为57,300,数均分子量为21,700。聚酰亚胺前体(SP-13)为具有由下述式(SP-13)表示的2个重复单元的树脂。由^{1}H-NMR光谱确定了各重复单元的结构。

[0867] [化学式55]

[0868] 

(SP-13)

[0869] <聚合性化合物的合成>

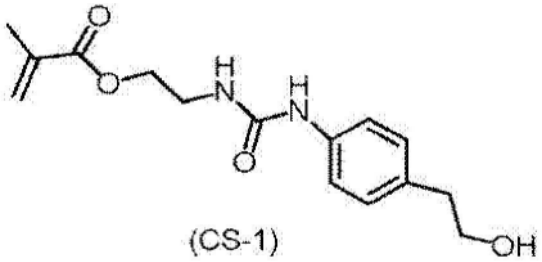
[0870] 〔CS-1的合成〕

[0871] 在安装有搅拌机、冷凝器的烧瓶内,将2-(4-氨基苯基)乙醇(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)27.44g(200毫摩尔)、对甲氧基苯酚(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)0.03g溶解于四氢呋喃250mL中,并冷却至0℃。接着,耗时1小时滴加Karenz MOI(SHOWA DENKO K.K.制造)29.48g(190毫摩尔),并在0℃~10℃下搅拌1小时后,升温至25℃搅拌了2小时。接着,将其在乙酸乙酯800mL/己烷200mL的溶液中结晶化(crystallization),并进行了过滤。接着,将过滤物用乙酸乙酯500mL搅拌1小时,并进行了

过滤。将其在45℃下干燥24小时而获得了45g的CS-1。由^{1}H-NMR光谱确认为CS-1。CS-1的结构如下述式(CS-1)所示。

[0872] [化学式56]

[0873]

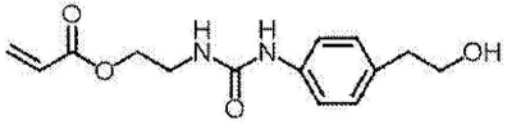


(CS-1)

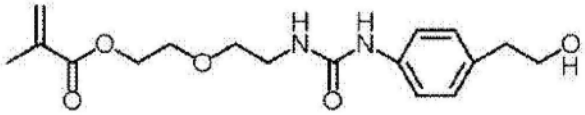
[0874] 〔CS-2～CS-4、CS-6的合成〕

[0875] 适当变更了原料,除此以外,以与CS-1的合成相同的方法合成了CS-2～CS-4、CS-6。CS-2～CS-4、CS-6的结构如下述式(CS-2)～式(CS-4)、(CS-6)所示。

[0876] [化学式57]

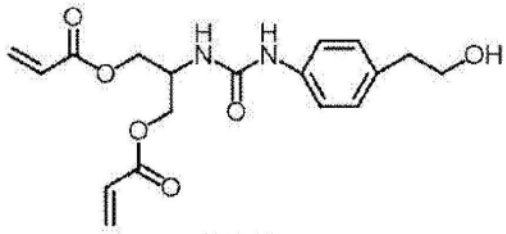


(CS-2)

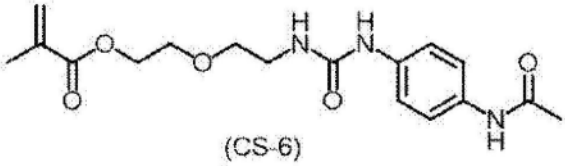


(CS-3)

[0877]



(CS-4)



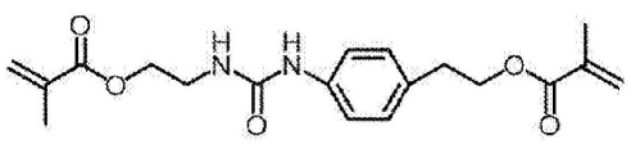
(CS-6)

[0878] 〔CS-5的合成〕

[0879] 在安装有搅拌机、冷凝器的烧瓶内,将在上述合成的14.6g(50毫摩尔)的CS-1、对甲氧基苯酚(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)0.005g、吡啶(Tokyo ChemicalIndustry Co.,Ltd.制造)4.75g溶解于四氢呋喃(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)80mL中,并冷却至0℃。接着,耗时1小时滴加甲基丙烯酰氯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)5.75g(55毫摩尔),并在0℃～10℃下搅拌1小时后,升温至25℃,并搅拌了2小时。接着,将其溶解于乙酸乙酯800mL中,并移至分液漏斗中。将其用水300mL、稀盐酸300mL、饱和小苏打水300mL、饱和食盐水清洗,并用硫酸镁干燥并且进行过滤后,用蒸发器去除溶剂,并在45℃下干燥24小时而获得了15g的CS-5。由^{1}H-NMR光谱确认为CS-5。CS-5的结构如下述式(CS-5)所示。

[0880] [化学式58]

[0881]

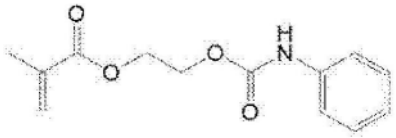


(CS-5)

[0882] 〔CS-7的合成〕

[0883] 在安装有搅拌机、冷凝器的烧瓶内,将甲基丙烯酸2-羟乙酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)13.0g(100毫摩尔)、对甲氧基苯酚(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)0.001g、NEOSTANN U-600(Nitto Kasei Co.,Ltd.制造)0.01g溶解于四氢呋喃60mL中,并在25℃下进行了搅拌。接着,耗时1小时滴加异氰酸苯酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)11.9g(100毫摩尔)后,升温至50℃,并搅拌了4小时。接着,将其溶解于乙酸乙酯800mL中,并移至分液漏斗中。接着,以稀盐酸、小苏打、饱和食盐水的顺序清洗,并用蒸发器去除溶剂而获得了18g的CS-7。CS-7为由下述式CS-7表示的化合物。由^{1}H-NMR光谱确认为CS-7。

[0884] [化学式59]

[0885] 

CS-7

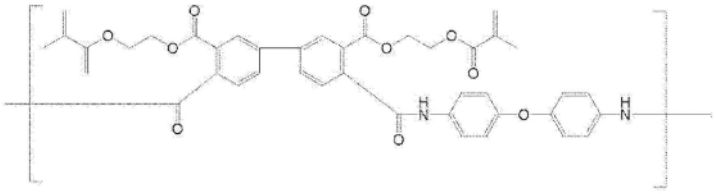
[0886] <比较用聚酰亚胺前体(A-1)的合成>

[0887] 将4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)77.5g和4,4'-联苯二甲酸二酐73.5g加入分离式烧瓶中,并加入了甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)134.0g及γ-丁内酯400ml。通过在室温下一边搅拌一边加入吡啶79.1g而获得了反应混合物。由反应产生的发热结束之后,自然冷却至室温,并进一步静置了16小时。

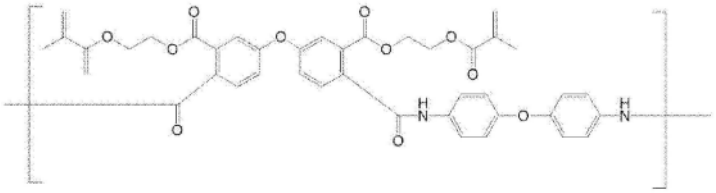
[0888] 接着,在冰冷却下,一边搅拌一边耗时40分钟向反应混合物中加入了将二环已基碳二亚胺(DCC)206.3g溶解于Y-丁内酯180ml中而得的溶液。接着,一边搅拌一边耗时60分钟加入了将4,4'-二氨基二苯醚93.0g悬浮于γ-丁内酯350ml中而得的悬浮液。进而在室温下搅拌2小时后,加入乙醇30ml搅拌了1小时。然后,加入了γ-丁内酯400ml。通过过滤取得了反应混合物中所生成的沉淀物,由此获得了反应液。

[0889] 将所获得的反应液加入到3升乙醇中,生成了由粗聚合物构成的沉淀物。滤取所生成的粗聚合物,将其溶解于四氢呋喃1.5升中而获得了粗聚合物溶液。将所获得的粗聚合物溶液滴加到28升水中而使聚合物沉淀,滤取所获得的沉淀物后进行真空干燥,由此获得了粉末状的聚酰亚胺前体(A-1)。测量该聚酰亚胺前体(A-1)的重均分子量(Mw)的结果为22,600。聚酰亚胺前体(A-1)含有下述结构的重复单元。由^{1}H-NMR光谱确定了各重复单元的结构。

[0890] [化学式60]



[0891]



A-1

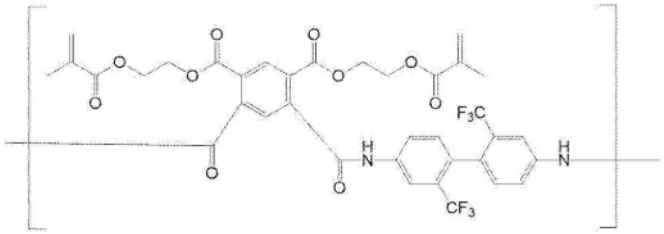
[0892] <比较用聚酰亚胺前体(A-2)的合成>

[0893] 将15.15g(68.1毫摩尔)的均苯四酸酐、17.8g(137毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯、0.05g的氢醌、22.8g(289毫摩尔)的吡啶、75g的二乙二醇二甲醚进行混合,并在60℃的温度下搅拌5小时而制造了均苯四酸酐与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,将混合物冷却至-20℃后,耗时90分钟滴加亚硫酰氯17.70g(141毫摩尔),并搅拌2小时而获得了盐酸吡啶鎓的白色沉淀。

[0894] 接着,耗时2小时滴加了将4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯21.1g(66.0毫摩尔)溶解于NMP100mL中而得的溶液。接着,加入乙醇10.0g(217毫摩尔),将混合物搅拌了2小时。接着,使聚酰亚胺前体树脂在4升水中沉淀,并将水-聚酰亚胺前体树脂混合物以500rpm的速度搅拌了15分钟。滤取聚酰亚胺前体树脂,在4升水中再次搅拌30分钟并再次进行了过滤。接着,将所获得的聚酰亚胺前体树脂在减压下且在45℃下干燥2天而获得了聚酰亚胺前体(A-2)。所获得的聚酰亚胺前体(A-2)的重均分子量为30,200,数均分子量为12,400。聚酰亚胺前体(A-2)含有下述结构的重复单元。由^{1}H-NMR光谱确定了重复单元的结构。

[0895] [化学式61]

[0896]



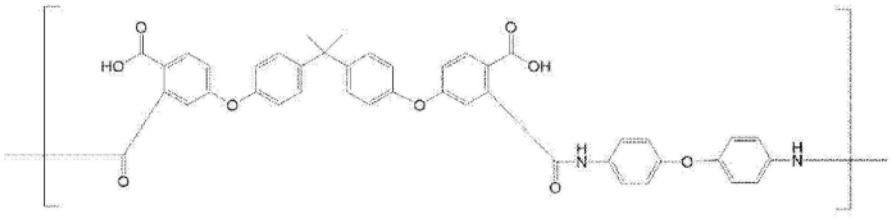
A-2

[0897] <比较用聚酰亚胺前体A-3的合成>

[0898] 在安装有搅拌机、冷凝器的烧瓶内,将10.41g(20毫摩尔)的4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐)溶解于N-甲基吡咯烷酮41.46g中,并冷却至0℃～5℃。向其中添加3.41g(17毫摩尔)的4,4'-二氨基二苯醚,在10℃～25℃的范围内搅拌3小时,并添加四氢呋喃40g搅拌了15分钟。接着,在2升水中使上述聚酰亚胺前体树脂沉淀而将其滤取,在1升水中再次搅拌30分钟并再次进行了过滤。接着,将所获得的聚酰亚胺前体树脂在减压下且在45℃下干燥2天而获得了聚酰亚胺前体(A-3)。所获得的聚酰亚胺前体A-3的重均分子量为28,100,数均分子量为8,800。聚酰亚胺前体(A-3)含有下述结构的重复单元。由^{1}H-NMR

光谱确定了重复单元的结构。

[0899] [化学式62]

[0900] 

A-3

[0901] <实施例及比较例>

[0902] 在各实施例中,分别混合下述表中所记载的成分而获得了各感光性树脂组合物。并且,在各比较例中,分别混合下述表中所记载的成分而获得了各比较用组合物。

[0903] 具体而言,将表中所记载的各成分的含量设为表的各栏的“添加量”栏中所记载的量(质量份)。

[0904] 使用细孔宽度为0.5μm的聚四氟乙烯制过滤器,对所获得的感光性树脂组合物及比较用组合物进行了加压过滤。

[0905] 并且,在表中,“-”的记载表示组合物不含有对应的成分。

[0906]

[表2]

	聚酰亚胺前体		聚合性化合物		溶剂		引发剂		迁移抑制剂		金属粘接性改良剂		聚合抑制剂		产碱剂		其他添加剂		固化条件	显影液	冲洗液	分辨率	断裂伸长率	杨氏模数	耐湿性
	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	温度						
实施例1	SP-1	32.6	SR-209/CS-1	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	--	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例2	SP-2	31.2	SR-209/CS-1	4.0/2.0	NMP	60	OXE-02	1.2	E-2	0.12	F-2	0.7	G-2	0.08	D-2	0.7	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例3	SP-3	32.9	SR-209/CS-1	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	E-3	0.12	F-1	0.7	G-1	0.08	-	-	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例4	SP-4	33	SR-209/CS-7	4.5/0.5	DMSO/GBL	60	OXE-02	0.8	E-4	0.1	F-1	1.0	G-2	0.1	-	-	-	-	200℃	环戊酮	1	B	A	B	B
实施例5	SP-5	31.9	SR-209/CS-1	3.5/2.0	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	E-5	0.12	F-2	0.7	G-2	0.08	D-1	0.5	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例6	SP-6	31.8	SR-209/CS-1	4.0/2.0	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.2	E-6	0.12	F-3	0.7	G-2	0.08	D-1	0.1	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	B	A
实施例7	SP-7	31.5	SR-209/CS-1	3.5/1.5	DMSO/GBL	60	X-1	1.4	-	-	F-1	0.5	G-2	0.1	D-2	1.5	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例8	SP-8	32.9	SR-209/CS-6	3.5/1.5	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.3	E-3	0.2	-	-	G-3	0.1	-	-	H-1	0.5	230℃	环戊酮	1	B	B	A	B
实施例9	SP-9	32.6	SR-209/CS-1	3.5/1.5	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例10	SP-10	32.6	SR-209/CS-1	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例11	SP-11	32.6	SR-209/CS-1	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	C	A
实施例12	SP-1	32.9	SR-209/CS-2	4.0/1.9	NMP	60	OXE-01	1.2	--	-	-	-	--	--	--	--	--	--	230℃	环戊酮	1	A	A	A	-
实施例13	SP-1	30.4	SR-209/CS-3	4.0/4.0	DMSO/GBL	60	X-1	1.2	E-1	0.12	F-1	0.2	G-2	0.08	--	--	--	--	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例14	SP-1	31.5	ADPH/CS-4	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	0.8	E-4	0.1	F-1	1.0	G-2	0.1	D-2	1.5	-	-	170℃	环戊酮	2	A	A	B	B
实施例15	SP-1	32	SR-209/CS-5	3.5/1.9	DMSO/GBL	60	X-2	1.2	E-5	0.12	F-2	0.7	G-2	0.08	D-1	0.5	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例16	SP-12	33	ADPH/CS-1	4.5/0.5	NMP	60	X-3	0.8	E-4	0.1	F-1	1.0	G-2	0.1	-	-	-	-	200℃	环戊酮	1	B	A	A	A
实施例17	SP-13	32	SR-209/CS-6	3.5/1.9	DMSO/GBL	60	OXE-01 /OXE-02	0.6 /0.6	E-5	0.12	F-2	0.7	G-2	0.08	D-1	0.5	-	-	200℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例18	SP-1 /SP-7	16.3 /16.3	SR-209/CS-1	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	X-2	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例19	SP-1 /A-1	26.1 /6.5	SR-209/CS-1	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	B	A	B	A
实施例20	SP-14	32.6	SR-209	5.0	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	B	B	B	B
实施例21	SP-15	31.2	SR-209/CS-1	4.0/2.0	NMP	60	OXE-02	1.2	E-2	0.12	F-2	0.7	G-2	0.08	D-2	0.7	--	-	230℃	环戊酮	1	A	A	A	A
实施例22	SP-16	32.6	SR-209/CS-1	3.5/1.5	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	A	A	B	B
实施例23	SP-17	32.6	SR-209/CS-2	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	B	B	A	A
实施例24	SP-18	32.6	SR-209/CS-3	3.7/1.3	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.27	E-1	0.15	F-1	0.7	G-2	0.08	D-1	0.2	-	-	230℃	环戊酮	1	A	B	A	A
比较例1	A-1	32.9	SR-209	5.5	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.3	E-3	0.2	-	-	G-3	0.1	-	-	H-1	0.5	230℃	环戊酮	1	C	B	D	C
比较例2	A-2	32.9	SR-209	5.5	DMSO/GBL	60	OXE-01	1.3	E-3	0.2	-	-	G-3	0.1	-	-	H-1	0.5	230℃	环戊酮	1	B	D	B	D
比较例3	A-3	32.9	SR-209	5.5	NMP	60	OXE-02	1.3	E-4	0.2	-	-	G-4	0.1	-	-	H-1	0.5	230℃	环戊酮	1	D	C	D	B

[0907] 表中所记载的各成分的详细内容如下。

[0908] 〔聚酰亚胺前体〕

[0909] • SP-1～SP-18:在上述合成的聚酰亚胺前体(SP-1)～(SP-18)。聚酰亚胺前体(SP-1)～(SP-18)为属于上述特定树脂的化合物。

[0910] • A-1～A-3:在上述合成的聚酰亚胺前体(A-1)～(A-3)。聚酰亚胺前体(A-1)～(A-3)为不属于上述特定树脂的化合物。

[0911] 〔聚合性化合物〕

[0912] • SR-209:SR-209(Sartomer Company,Inc制造)

[0913] • ADPH:二季戊四醇六丙烯酸酯(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)

[0914] • CS-1～CS-7:在上述合成的CS-1～CS-7

[0915] 〔溶剂〕

[0916] • DMSO:二甲基亚砜

[0917] • GBL:γ-丁内酯

[0918] • NMP:N-甲基吡咯烷酮

[0919] 在表中,“DMSO/GBL”的记载表示使用了以DMSO:GBL＝80:20的混合比(质量比)混合DMSO与GBL而得的物质。

[0920] 〔聚合引发剂(均为商品名)〕

[0921] • OXE-01:IRGACURE OXE 01(BASF公司制造)

[0922] • OXE-02:IRGACURE OXE 02(BASF公司制造)

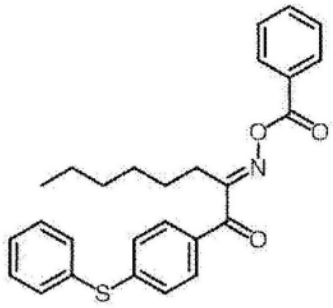
[0923] • X-1:Irgacure 784

[0924] • X-2:Omnirad 1312(IGM Resins B.V.公司制造)

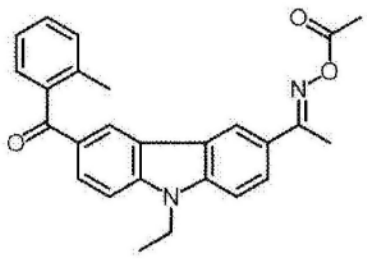
[0925] • X-3:Omnirad TPO H(IGM Resins B.V.公司制造)

[0926] [化学式63]

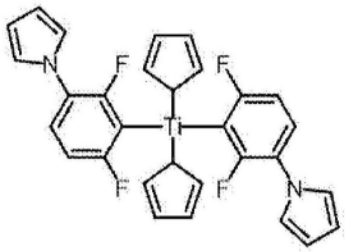
[0927]



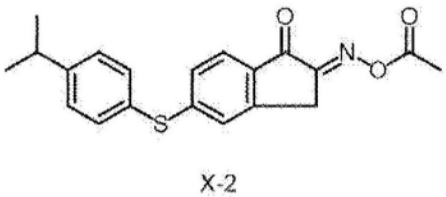
OXE-01



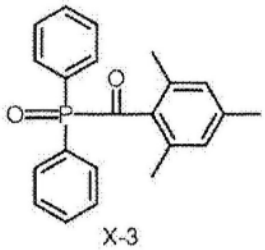
OXE-02



X-1



X-2



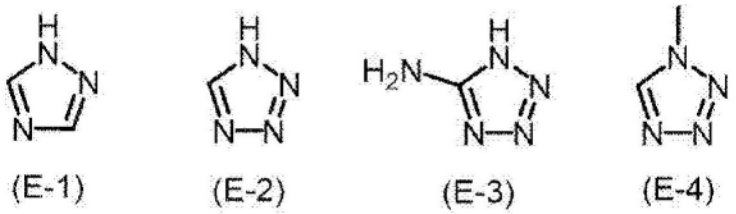
X-3

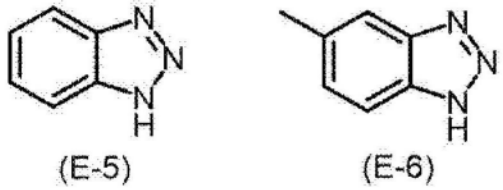
[0928] 〔迁移抑制剂〕

[0929] • E-1～E-6:下述结构的化合物

[0930] [化学式64]

[0931]

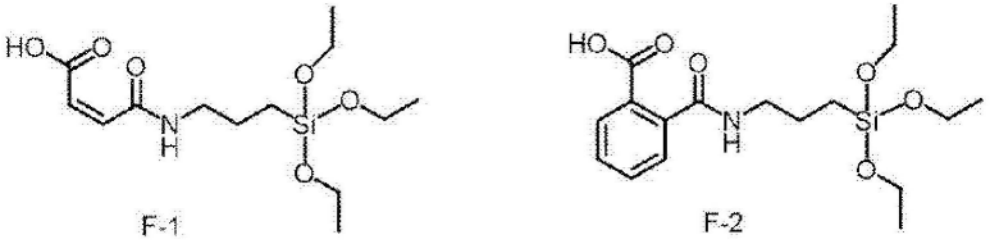




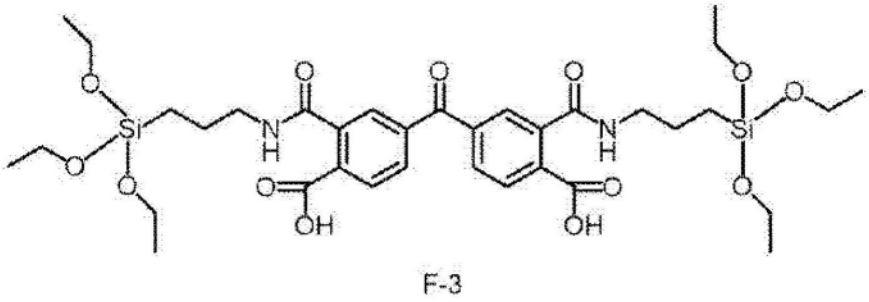
[0932] 〔金属粘接性改良剂〕

[0933] •F-1～F-3:下述结构的化合物

[0934] [化学式65]



[0935]



[0936] 〔聚合抑制剂〕

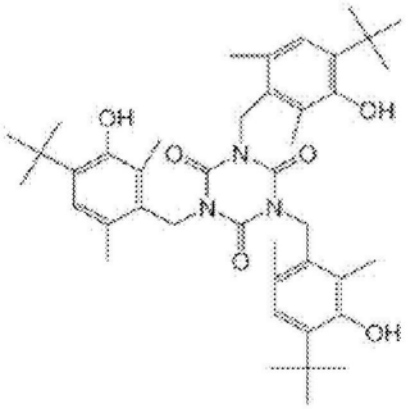
[0937] •G-1:1,4-苯酉昆

[0938] •G-2:4-甲氧基苯酚

[0939] •G-3:1,4-二羟基苯

[0940] •G-4:下述结构的化合物

[0941] [化学式66]

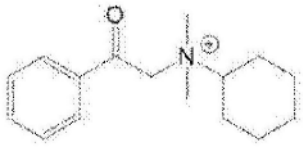
[0942] 

(G-4)

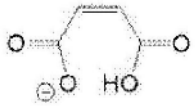
[0943] 〔产碱剂〕

[0944] •D-1～D-2:下述结构的化合物

[0945] [化学式67]

[0946] 

(D-2)



(D-1)

[0947] 〔其他添加剂〕

[0948] •H-1:N-苯基二乙醇胺(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0949] 〔冲洗液〕

[0950] •冲洗液1:PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)

[0951] •冲洗液2:N,N-二甲基环己胺5质量%PGMEA溶液

[0952] <评价>

[0953] 〔分辨率的评价〕

[0954] 在各实施例或各比较例中,通过旋涂法将感光性树脂组合物或比较用组合物涂布于硅基板(Si基板)上,并调整涂布转速形成涂膜,以使在最厚的部位的涂布膜的干燥后的膜厚成为10μm,并且使用100℃的热板进行240秒钟的加热处理,以形成了树脂组合物层。使用步进曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造),隔着以1μm刻度大小形成有直径7～15μm的孔图案的掩模,对树脂组合物层照射了400mJ/cm^2的i射线(365nm的波长的光)。接着,将形成有曝光后的树脂组合物层的Si基板载置于旋转/喷淋显影机(DW-30型;CHEMITRONICS CO.,LTD.制造)的水平旋转台上,并使用表的“显影液”栏中所记载的显影液在23℃下进行60秒钟的显影,以显影去除了未曝光部。然后,在表的“冲洗液”栏中记载为“1”的例子中用上述冲洗液1、在记载为“2”的例子中用上述冲洗液2来分别进行了60秒钟的冲洗。接着,在氮气烘箱中在氮气环境下,以10℃/分钟的升温速度升温,在达到表的“固化条件”的“温度”栏中所记载的温度之后,以该温度实施180分钟(其中,“温度”栏中记载为170℃的例子中为120分钟)的加热处理,由此在Si基板上形成了图案。

[0955] 对于所形成的图案,以以下基准评价了分辨率。越能够形成线宽小的图案,由组合

物获得的膜的分辨率越优异。

[0956] (评价基准)

[0957] A:能够以10μm的厚度形成直径为8μm的孔图案。

[0958] B:能够以10μm的厚度形成直径为10μm的孔图案。

[0959] C:能够以10μm的厚度形成直径为15μm的孔图案。

[0960] D:不属于上述A～C中的任一项。

[0961] 〔断裂伸长率的评价〕

[0962] 在各实施例及比较例中,分别通过旋涂法将感光性树脂组合物或比较用组合物应用于硅晶片上而形成了树脂组合物层。在热板上将应用了所获得的树脂组合物层的硅晶片在100℃下干燥5分钟,在硅晶片上获得了约15μm厚度的均匀的树脂组合物层。

[0963] 使用步进机(Nikon NSR 2005i9C)以500mJ/cm^2的曝光能量对所获得的树脂组合物层的整个面曝光了i射线。

[0964] 在氮气环境下,以10℃/分钟的升温速度使上述曝光后的树脂组合物层(树脂层)升温,在达到表的“固化条件”的“温度”栏中所记载的温度之后,以该温度加热了3小时(其中,“温度”栏中记载为170℃的例子中为120分钟)。将固化后的树脂层(固化膜)浸渍于4.9质量%氢氟酸水溶液中,从硅晶片剥离了固化膜。使用冲裁机冲裁所剥离的固化膜而制作了试样宽度3mm、试样长度30mm的试验片。使用拉伸试验机(TENSILON),以十字头速度300mm/分钟,在25℃、65%RH(相对湿度)的环境下,遵照JIS-K6251测量了所获得的试验片在长度方向上的断裂伸长率。评价各实施5次,关于试验片断裂时的伸长率(断裂伸长率),将该算术平均值用作指标值。

[0965] 按照下述评价基准评价上述指标值,将评价结果记载于表的“断裂伸长率”栏中。可以说,上述指标值越大,所获得的固化膜的膜强度(断裂伸长率)越优异。

[0966] (评价基准)

[0967] A:上述指标值为70%以上。

[0968] B:上述指标值为60%以上且小于70%。

[0969] C:上述指标值为50%以上且小于60%。

[0970] D:上述指标值小于50%。

[0971] 〔杨氏模量的评价〕

[0972] 使用拉伸试验机(TENSILON),以十字头速度5mm/分钟,在25℃、65%RH(相对湿度)的环境下,遵照JIS K 7161(2014)测量了上述断裂伸长率评价中所制作的试验片的杨氏模量。测量各实施5次,并将5次测量中的试验片断裂时的杨氏模量(拉伸模量)的算术平均值用作指标值。将评价结果记载于表的“杨氏模量”栏中。

[0973] (评价基准)

[0974] A:杨氏模量为5.0GPa以上。

[0975] B:杨氏模量为4.5GPa以上且小于5.0GPa。

[0976] C:杨氏模量为3.5GPa以上且小于4.5GPa。

[0977] D:杨氏模量小于3.5GPa。

[0978] 在各实施例或比较例中,分别将硅晶片变更为铜基板,除此以外,以与上述断裂伸长率的评价相同的方法进行涂布、干燥、曝光及加热,从而在铜基板上形成了树脂组合物

层。

[0979] 使上述树脂组合物层及铜基板在温度100℃/湿度100％RH的槽内经过了100小时。实施剖面SEM(扫描型显微镜)测量,并评价了铜基板与树脂层之间的空隙面积率。通过下述式算出了空隙面积率。

[0980] 空隙面积率(％)＝(通过SEM测量观察到的空隙部的面积)/(树脂层的总面积)×100

[0981] 根据所获得的空隙面积率的值,按照下述评价基准进行了评价。可以说,空隙面积率越小,固化膜的PCT(湿热)耐性越优异,可以说,即使经过长时间后,在金属层与固化物之间不易产生空隙。

[0982] A:空隙面积率为0.5％以下。

[0983] B:空隙面积率超过0.5％且1％以下。

[0984] C:空隙面积率超过1％且2％以下。

[0985] D:空隙面积率超过2％。

[0986] 由以上结果可知,由本发明的感光性树脂组合物形成的膜的分辨率优异且由本发明的树脂组合物形成的固化物的断裂伸长率优异。

[0987] 比较例1～比较例3的比较性组合物不含特定树脂。可知,对于此类比较用组合物而言,上述分辨率及上述断裂伸长率中的至少一者差。

[0988] 具体而言,比较例1中的聚酰亚胺前体(A-1)在式(1)中的对应于Z^1的部位仅具有1个醚基。可知,在此类方式中,分辨率差。

[0989] 比较例2中的聚酰亚胺前体(A-2)在式(1)中的对应于Z^1的部位不具有醚基。可知,在此类方式中,断裂伸长率差。

[0990] 比较例3中的聚酰亚胺前体(A-2)在式(1)中的对应于R^1或R^2的部位不具有含有烯属不饱和键的基团。可知,在此类方式中,分辨率差。

[0991] <实施例201>

[0992] 通过旋涂法将在实施例1中所使用的感光性树脂组合物以层状应用于表面形成有铜薄层的树脂基材的铜薄层表面上,在100℃下干燥5分钟而形成膜厚20μm的感光膜之后,使用步进机(NIKON CORPORATION制造,NSR1505 i6)进行了曝光。隔着掩模(图案为1:1线与空间,线宽为10μm的二元掩模),在波长365nm下进行了曝光。上述曝光后,用环戊酮显影2分钟,并且用PGMEA冲洗30秒钟而获得了层的图案。

[0993] 接着,在氮气环境下,以10℃/分钟的升温速度升温,达到230℃后,在230℃维持180分钟而形成了再配线层用层间绝缘膜。该再配线层用层间绝缘膜的绝缘性优异。

[0994] 并且,使用该再配线层用层间绝缘膜制造半导体器件的结果,确认到正常工作。