



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107922708 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680048062.7

(22)申请日 2016.07.21

(30)优先权数据

2015-163438 2015.08.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/071401 2016.07.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/033633 JA 2017.03.02

(71)申请人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 穴田亘平 大西治

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 程采

(51)Int.Cl.

G08L 61/06(2006.01)

G03F 7/023(2006.01)

G03F 7/20(2006.01)

G08G 81/02(2006.01)

G08L 25/08(2006.01)

G08L 35/00(2006.01)

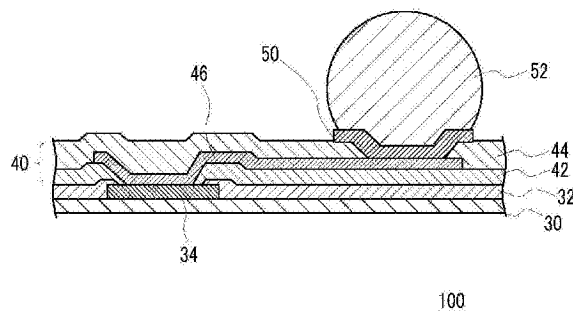
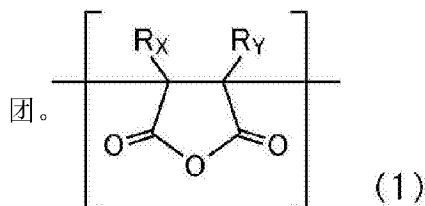
权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

树脂组合物、感光性树脂组合物、树脂膜和电子装置

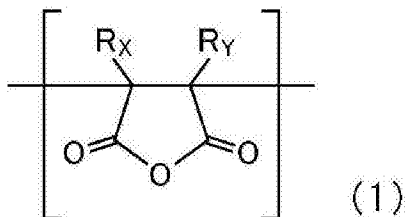
(57)摘要

本发明的树脂组合物包含酚醛树脂和含有以下式(1)所示的重复单元的聚合物。式(1)中， R_X 、 R_Y 分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基



1. 一种树脂组合物,其特征在于:

包含酚醛树脂和含有以下式(1)所示的重复单元的聚合物,



式(1)中, R_X 、 R_Y 分别独立地表示氢或碳原子数1~3的有机基团。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于:

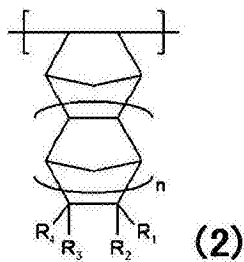
所述酚醛树脂的重均分子量为300以上20000以下。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其特征在于:

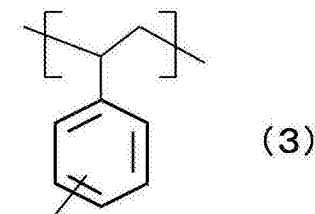
包含具备所述式(1)所示的重复单元的酸酐部位与所述酚醛树脂所具备的酚性羟基经由酯键键合而成的化合物。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的树脂组合物,其特征在于:

所述聚合物还含有选自以下式(2)所示的源自降冰片烯型单体的单元、式(3)所示的源自苯乙烯类单体的单元、式(7)所示的源自茚类单体的单元和式(8)所示的源自马来酰亚胺类单体的单元中的至少一个单元,

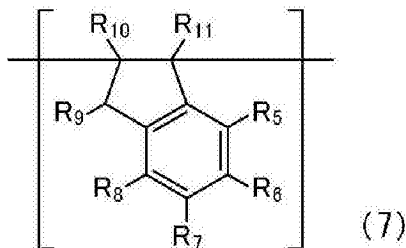


式(2)中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立地为氢或碳原子数1~30的有机基团, n 为0、1或2,

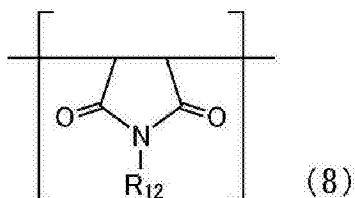


(R_a)_m

式(3)中, R_a 分别独立地为碳原子数1~30的有机基团, m 为0以上5以下的整数,



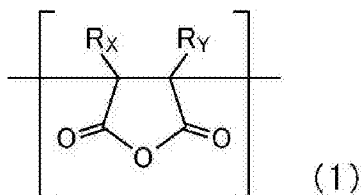
式(7)中, R_5 至 R_{11} 分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团,



式(8)中, R_{12} 独立地为氢或碳原子数1~10的有机基团。

5.一种树脂组合物,其特征在于:

包含含有下述式(1)所示的重复单元的聚合物的酸酐部位与酚醛树脂所具备的酚性羟基构成酯键的酯化合物,



式(1)中, R_x 、 R_y 分别独立地表示氢或碳原子数1~3的有机基团。

6.一种感光性树脂组合物,其特征在于:

包含权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物和感光剂。

7.根据权利要求6所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

所述感光剂为重氮醌化合物。

8.一种包括权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物的树脂膜。

9.一种包括权利要求6或7所述的感光性树脂组合物的树脂膜。

10.一种具备权利要求8或9所述的树脂膜的电子装置。

树脂组合物、感光性树脂组合物、树脂膜和电子装置

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、感光性树脂组合物、树脂膜和电子装置。

背景技术

[0002] 酚醛树脂由于分辨率优异、且具有高耐热性和机械强度，因此研究着在构成各种电子装置的树脂膜中的应用。

[0003] 例如，在专利文献1中公开了能够用作IC、LSI等元件的制造中使用的超微细加工用抗蚀剂的正型光致抗蚀剂。进一步具体而言，公开了包含由间甲酚酚醛清漆树脂与邻甲酚酚醛清漆树脂构成的树脂混合物、和1,2-醌二叠氮化合物的组合物。

[0004] 并且，根据该文献，通过采用这样的构成，能够提供一种感光度、膜残留率和与支撑体的密合性优异的正型光致抗蚀剂。

[0005] 并且，近年来，提出了含有使具有特定结构的酚化合物与脂肪族醛化合物缩合而得到的酚醛清漆型酚醛树脂作为必需成分的正型光致抗蚀剂组合物（例如，参考专利文献2）。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开平2-55359号公报

[0009] 专利文献2：日本特开2013-174702号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

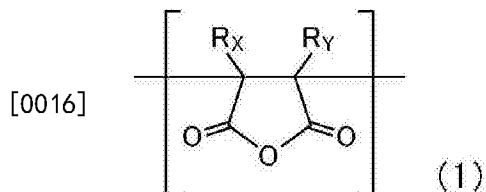
[0011] 然而，作为构成电子装置的树脂膜所需求的耐热性需要更高的水准，目前存在的包含酚醛树脂的树脂组合物无法满足该需求。

[0012] 并且，还存在这种背景，存在对于包含酚醛树脂的感光性树脂组合物的研发滞后的实际情况。

[0013] 鉴于这种情况，本发明提供一种耐热性优异、例如在制成感光性树脂组合物时能够平衡性地良好地表现优异的感光度和高耐热性的树脂组合物。

[0014] 用于解决技术课题的手段

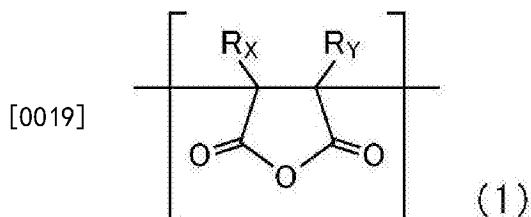
[0015] 根据本发明，提供一种树脂组合物，其包含酚醛树脂和含有以下式(1)所示的重复单元的聚合物。



[0017] (式(1)中， R_X 、 R_Y 分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团。)

[0018] 并且，根据本发明，提供一种包含含有下述式(1)所示的重复单元的聚合物的酸酐

部位与酚醛树脂所具备的酚性羟基构成酯键的酯化合物的树脂组合物。



[0020] (式(1)中, R_X 、 R_Y 分别独立地表示氢或碳原子数1~3的有机基团。)

[0021] 并且,根据本发明,提供一种包含上述树脂组合物和感光剂的感光性树脂组合物。

[0022] 并且,根据本发明,提供一种包括上述树脂组合物的树脂膜。

[0023] 并且,根据本发明,提供一种包括上述感光性树脂组合物的树脂膜。

[0024] 并且,根据本发明,提供一种具备上述树脂膜的电子装置。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够提供一种耐热性优异、例如在制成感光性树脂组合物时能够平衡性地良好地表现优异的感光度和耐热性的树脂组合物,以及使用了该树脂组合物的树脂膜和电子装置。

附图说明

[0027] 上述目的、及其他目的、特征和优点通过以下阐述的优选实施方式、及其附带的以下附图进一步明确。

[0028] 图1是表示本实施方式的电子装置的一例的剖面图。

[0029] 图2是实施例所使用的聚合物2和使其改质而得到的组合物的红外吸收光谱图。

具体实施方式

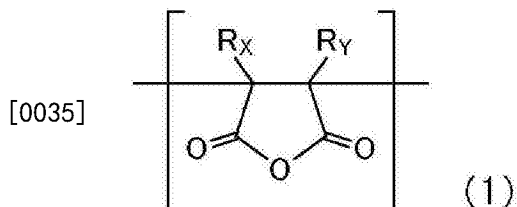
[0030] 以下,适当使用附图对实施方式进行说明。其中,在所有附图中,对同样的构成要件标注相同的符号,适当省略说明。并且,若无特别说明,“~”表示以上至以下。

[0031] [树脂组合物]

[0032] 首先,对本实施方式的树脂组合物进行说明。

[0033] 本实施方式的树脂组合物如下所示。

[0034] 一种树脂组合物,其包含酚醛树脂和含有以下式(1)所示的重复单元的聚合物。



[0036] (式(1)中, R_X 、 R_Y 分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团。)

[0037] 本实施方式的树脂组合物与目前存在的包含酚醛树脂的树脂组合物相比,能够表现出更高的耐热性。

[0038] 虽然详细的机理尚不明确,但例如可以认为如下:虽然包含酚醛树脂和含有上述式(1)所示的重复单元的聚合物,但酚醛树脂所具备的酚性羟基与式(1)所示的结构单元相

作用,结果,聚合物与酚醛树脂形成紧密的连结结构。

[0039] 这种本实施方式的树脂组合物适合用于感光性树脂组合物。该感光性树脂组合物可以包含树脂组合物和感光剂。

[0040] 以下,对构成本实施方式的树脂组合物的各成分进行说明。

[0041] (酚醛树脂)

[0042] 首先,对本实施方式的树脂组合物所包含的酚醛树脂进行说明。

[0043] 本实施方式的酚醛树脂能够使用现有公知的酚醛树脂。作为上述酚醛树脂,并无特别限定,例如可列举酚醛清漆型酚醛树脂、甲阶型酚醛树脂、芳基亚烷基型酚醛树脂等。作为酚醛树脂,可以单独使用它们中的1种,也可以将具有不同重均分子量的2种以上并用,还可以将1种或2种以上与它们的预聚物并用。其中,优选使用酚醛清漆型酚醛树脂。

[0044] 酚醛清漆型酚醛树脂只要是使酚类与醛类在无催化剂或酸性催化剂的存在下进行反应而获得的树脂即可,能够根据用途适当选择。例如,还能够使用无规酚醛清漆型或高邻位酚醛清漆型的酚醛树脂。

[0045] 其中,该酚醛清漆型酚醛树脂通常通过在醛类相对于酚类的摩尔比(醛类/酚类)控制在0.5~1.0的基础上进行反应而获得。

[0046] 作为制备该酚醛清漆型酚醛树脂时所使用的酚类的具体例,例如可列举苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、二甲苯酚、烷基酚类、邻苯二酚、间苯二酚等。并且,这些酚类可单独使用或将2种以上混合使用。

[0047] 另外,作为制备酚醛清漆型酚醛树脂时所使用的醛类,例如能够使用:甲醛、多聚甲醛、苯甲醛等醛化合物;作为这些醛化合物的产生源的物质;或这些醛化合物的溶液等。其中,这些醛类可单独使用或将2种以上混合使用。

[0048] 作为本实施方式的酚醛树脂的分子量,例如以重均分子量(Mw)计优选为300以上,更优选为1000以上,进一步优选为2000以上,特别优选为3000以上。通过重均分子量(Mw)为上述下限值以上,能够使树脂组合物和由树脂组合物得到的树脂膜的机械强度和耐热性提高。

[0049] 作为该酚醛树脂的分子量,例如以重均分子量(Mw)计优选为20000以下,更优选为18000以下,进一步优选为15000以下。通过重均分子量(Mw)为上述上限值以下,能够实现制造树脂组合物时的操作性的提高、由树脂组合物得到树脂膜时的成型性的提高。

[0050] 并且,能够实现树脂组合物和由树脂组合物得到的树脂膜的感光度的提高以及不溶解成分的析出量减少。

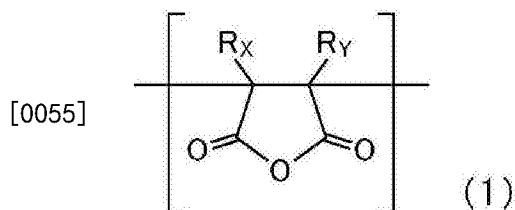
[0051] 并且,该重均分子量能够与下述聚合物同样地通过凝胶渗透色谱仪(GPC)基于使用聚苯乙烯标准物质作成的校准曲线而算出。

[0052] (聚合物)

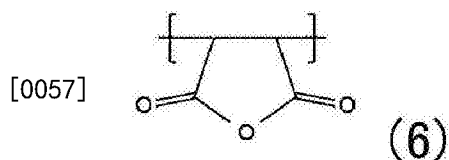
[0053] 本实施方式的聚合物含有上述式(1)所示的重复单元。即,本实施方式的聚合物是含有源自分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐的单元的聚合物,例如为不饱和羧酸酐与其他单体的共聚物。在本实施方式中,分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐可选自马来酸酐、柠康酸酐、二甲基马来酸酐或它们的衍生物,还可以选自马来酸酐、柠康酸酐、二甲基马来酸酐。它们可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0054] 作为本实施方式的聚合物所具有的源自分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐的

单元,例如能够使用下述式(1)所示的源自分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐的单元,还能够使用下述式(6)所示的源自马来酸酐的单元。



[0056] (式(1)中, R_X 、 R_Y 分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团)



[0058] 在本实施方式中,上述式(1)中, R_X 和 R_Y 例如优选分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团,更优选分别独立地为氢或碳原子数1的有机基团,进一步优选 R_X 为氢、且 R_Y 为氢或碳原子数1的有机基团,更进一步优选 R_X 和 R_Y 为氢。

[0059] 在本实施方式中,上述式(1)中,作为构成 R_X 和 R_Y 的有机基团,例如可列举烷基、烯基、炔基、次烷基、环烷基和杂环基。

[0060] 作为烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基。作为烯基,例如可列举烯丙基和乙烯基。作为炔基,可列举乙炔基。作为次烷基,例如可列举次甲基和次乙基。作为环烷基,例如可列举环丙基。作为杂环基,例如可列举环氧基和氧杂环丁基。

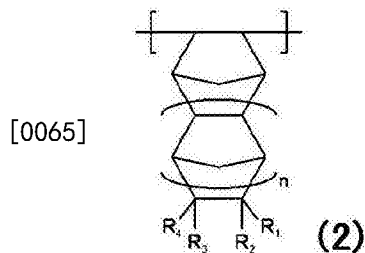
[0061] 与该分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐共聚的其他单体能够根据应用树脂组合物的用途而适当选择。

[0062] 作为更具体的例子,可列举:降冰片烯、降冰片二烯、二环[2.2.1]-庚-2-烯(惯用名:2-降冰片烯)、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-烯丙基-2-降冰片烯、5-(2-丙烯基)-2-降冰片烯、5-(1-甲基-4-戊烯基)-2-降冰片烯、5-乙炔基-2-降冰片烯、5-苄基-2-降冰片烯、5-苯乙基-2-降冰片烯等降冰片烯类单体;茛、2-甲基茛、3-甲基茛等茛类单体;1,5,9-环十二碳三烯、顺-反-反-1,5,9-环十二碳三烯、反-反-反-1,5,9-环十二碳三烯、反-顺-顺-1,5,9-环十二碳三烯、顺-顺-顺-1,5,9-环十二碳三烯等脂环类单体;苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯类单体;氯乙烯、偏氯乙烯等乙烯类单体;全氟乙烯、全氟丙烯、偏氟乙烯等含氟乙烯类单体;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等含硅乙烯类单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等含腈基的乙烯类单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等含酰胺基的乙烯类单体;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯等乙烯酯类;乙烯、丙烯等烯烃类;丁二烯、异戊二烯等共轭二烯类;烯丙基氯、烯丙醇等烯丙基类单体;马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-异丁基马来酰亚胺、N-叔丁基马来酰亚胺等N-烷基马来酰亚胺;N-环己基马来酰亚胺、N-环戊基马来酰亚胺、N-降冰片基马来酰亚胺、N-环己基甲基马来酰亚胺、N-环戊基甲基马来酰亚胺等N-环烷基马来酰亚胺;N-苯基马来酰亚胺、N-氯苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-硝基苯基马来酰亚胺等N-芳基马来酰亚胺;除N-烷基马来酰

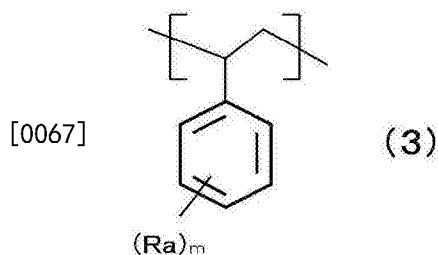
亚胺、N-环烷基马来酰亚胺、N-芳基马来酰亚胺以外,还可列举N-羟基马来酰亚胺等的马来酰亚胺类单体等。它们可单独使用1种,还可将不同的2种以上并用。

[0063] 作为上述其他单体,优选使用脂环类单体中的降冰片烯型单体、苯乙烯类单体、茚类单体、马来酰亚胺类单体。即,本实施方式的聚合物优选还含有选自式(2)所示的源自降冰片烯型单体的单元、式(3)所示的源自苯乙烯类单体的单元、式(7)所示的源自茚类单体的单元和式(8)所示的源自马来酰亚胺类单体的单元中的至少一种单元。它们可单独含有1种,还可以含有不同的2种以上的单元。

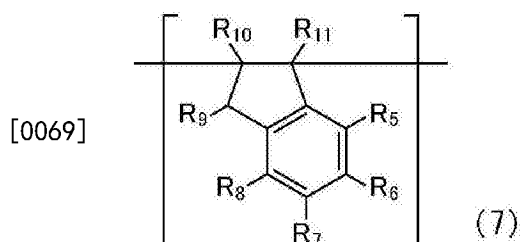
[0064] 通过聚合物含有这些单元,能够使本实施方式的树脂组合物和由树脂组合物得到的树脂膜的耐热性提高。



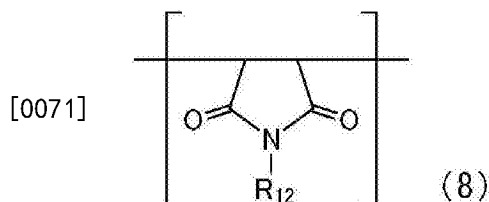
[0066] (式(2)中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立地为氢或碳原子数1~30的有机基团; n 为0、1或2。)



[0068] (式(3)中, R_a 分别独立地为碳原子数1~30的有机基团; m 为0以上5以下的整数。)



[0070] (式(7)中, R_5 至 R_{11} 分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团。)



[0072] (式(8)中, R_{12} 独立地为氢或碳原子数1~10的有机基团。)

[0073] 在本实施方式中,上述式(2)中, R_1 ~ R_4 例如分别独立地为氢或碳原子数1~30的有机基团,优选分别独立地为氢或碳原子数1~10的有机基团,更优选分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团,进一步优选分别独立地为氢或碳原子数1的有机基团。并且,上述式(2)中, n 例如为0、1或2,优选为0或1,更优选为0。

[0074] 在本实施方式中,上述式(3)中, R_a 例如分别独立地为氢或碳原子数1~30的有机基团,优选分别独立地为氢或碳原子数1~10的有机基团,更优选分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团,进一步优选分别独立地为氢或碳原子数1的有机基团。并且,上述式(3)中, m 例如为0以上5以下的整数,优选为0以上3以下的整数,更优选为0以上1以下的整数。

[0075] 在本实施方式中,上述式(7)中, $R_5 \sim R_{11}$ 例如分别独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团,优选分别独立地为氢或碳原子数1的有机基团,进一步优选分别独立地为氢。

[0076] 在本实施方式中,上述式(8)中, R_{12} 例如独立地为氢或碳原子数1~10的有机基团,优选独立地为氢或碳原子数1~5的有机基团,更优选独立地为氢或碳原子数1~3的有机基团,进一步优选独立地为氢或碳原子数1的有机基团。

[0077] 构成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 的碳原子数1~30的有机基团可以在其结构中含有选自O、N、S、P和Si中的1种以上的原子。并且,构成 $R_5 \sim R_{11}$ 的碳原子数1~3的有机基团可以在其结构中含有选自O、N、S、P和Si中的1种以上的原子。并且,构成 R_{12} 的碳原子数1~10的有机基团可以在其结构中含有选自O、N、S、P和Si中的1种以上的原子。并且,构成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 和 R_{12} 的有机基团均可以为不具有酸性官能团的基团。由此,能够容易地控制聚合物的酸值。

[0078] 在本实施方式中,作为构成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 的有机基团,例如可列举烷基、烯基、炔基、次烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基和杂环基。

[0079] 作为烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基。作为烯基,例如可列举烯丙基、戊烯基和乙烯基。作为炔基,可列举乙炔基。作为次烷基,例如可列举次甲基和次乙基。作为芳基,例如可列举甲基苯基、二甲苯基、苯基、萘基和蒽基。作为芳烷基,例如可列举苄基和苯乙基。作为环烷基,例如可列举金刚烷基、环戊基、环己基和环辛基。作为杂环基,例如可列举环氧基和氧杂环丁基。

[0080] 在本实施方式中,作为构成 $R_5 \sim R_{11}$ 的有机基团,例如可列举烷基、烯基、炔基、次烷基、环烷基和杂环基。

[0081] 作为烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基。作为烯基,例如可列举烯丙基和乙烯基。作为炔基,可列举乙炔基。作为次烷基,例如可列举次甲基和亚乙基。作为环烷基,例如可列举环丙基。作为杂环基,例如可列举环氧基和氧杂环丁基。

[0082] 在本实施方式中,作为构成 R_{12} 的有机基团,例如可以使用氢、或上述 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 所例示的有机基团中的碳原子数1~10的有机基团。

[0083] 此外,构成 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 和 R_{12} 的烷基、烯基、炔基、次烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基和杂环基的1个以上的氢原子可被卤原子取代。作为卤原子,可列举氟、氯、溴和碘。其中,优选烷基的1个以上的氢原子被取代为卤原子的卤代烷基。通过使 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 、 R_{12} 中的至少任一个为卤代烷基,在使用聚合物构成固化膜时能够降低该固化膜的介电常数。并且,通过形成卤代烷基醇基,不仅能够适度地调整对于碱性显影液的溶解性,而且能够提高耐热变色性。

[0084] 另外,从提高包含聚合物而构成的膜的透光性的观点出发,优选 $R_1 \sim R_4$ 、 R_a 、 $R_5 \sim R_{11}$ 和 R_{12} 中的任一个为氢,例如在采用式(2)的结构单元的情况下,优选 $R_1 \sim R_4$ 均为氢。例如在采用式(3)的结构单元的情况下,优选 R_a 为氢。例如在采用式(7)的结构单元的情况下,优选 $R_5 \sim R_{11}$ 为氢。例如在采用式(8)的结构单元的情况下,优选 R_{12} 为氢。

[0085] 为了调节聚合物的分子量,能够适当使用链转移剂。作为链转移剂,例如可列举:3-巯基丙酸十八烷酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、 β -巯基丙酸、3-巯基丙酸甲氧基丁酯、3-巯基丙酸十八烷酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三-[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]异氰脲酸酯等 β -巯基丙酸类;2-羟基-1,4-萘醌、1,4-萘醌等萘醌类;正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙酸、巯基丙酸等硫醇类;二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯等黄原酸类;以及三乙氧基硅烷、蒎品油烯、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

[0086] 与本实施方式中的酚醛树脂进行反应之前的聚合物在利用例如GPC(凝胶渗透色谱法, Gel Permeation Chromatography)而得到的分子量分布曲线中,分子量1000以下的峰面积可以为整体的3%以下,还可以为2%以下。

[0087] 如此,通过将利用GPC得到的分子量分布曲线的分子量1000以下的峰面积的比率设为上述范围,能够使由包含聚合物的树脂组合物构成的膜的图案形状良好。因此,能够提高具备该膜作为永久膜的液晶显示装置、固体摄像元件等电子装置的动作可靠性。

[0088] 另外,聚合物中的低分子量成分的量的下限并无特别限定。然而,本实施方式中的聚合物允许在通过GPC得到的分子量分布曲线中分子量1000以下的峰面积为整体的0.01%以上的情况。

[0089] 与本实施方式中的酚醛树脂进行反应之前的聚合物例如 M_w (重均分子量)/ M_n (数均分子量)为1.5以上2.5以下。其中, M_w/M_n 是表示分子量分布的宽度的分散度。

[0090] 本发明的发明人发现,通过将聚合物的分子量分布在一定的范围内,对于由该聚合物形成的膜,能够抑制固化时图案的变形。因此,通过将聚合物的 M_w/M_n 设为上述范围,能够使由包含聚合物的树脂组合物构成的膜的形状良好。另外,这种效果在同时如上所述地降低聚合物的低分子量成分的情况下表现得尤为显著。

[0091] 并且,聚合物的分子量 M_w (重均分子量)例如为1,500以上30,000以下。

[0092] 其中,重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)和分子量分布(MW/Mn)例如使用根据由GPC测定得到的标准聚苯乙烯(PS)的校准曲线求出的聚苯乙烯换算值。测定条件例如如下所示。

[0093] TOSOH CORPORATION生产的凝胶渗透色谱仪装置HLC-8320GPC

[0094] 柱:TOSOH CORPORATION生产的TSK-GEL Supermultipore HZ-M

[0095] 检测器:液相色谱用RI检测器

[0096] 测定温度:40℃

[0097] 溶剂:THF

[0098] 试样浓度:2.0mg/毫升

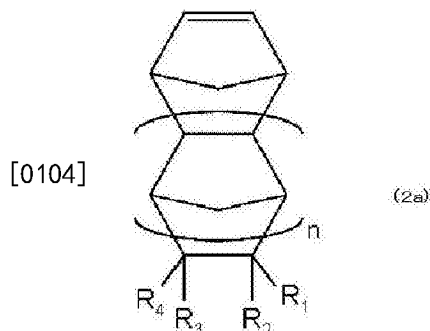
[0099] 另外,聚合物中的低分子量成分量例如基于由GPC测定得到的分子量相关的数据,根据相当于分子量1000以下的成分的面积总和在分子量分布整体面积中所占的比率而算出。

[0100] (聚合物的制造方法)

[0101] 本实施方式的聚合物能够通过使分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐与其他单体进行共聚而获得。该制造方法可以使用现有公知的方法。以下,列举包含上述式(2)所示的重复单元的聚合物的制造方法为例,以下进行说明。

[0102] (聚合步骤(处理S1))

[0103] 首先,准备以下式(2a)所示的降冰片烯型单体与作为单体的马来酸酐。在式(2a)所示的降冰片烯型单体中, n 、 $R_1 \sim R_4$ 可以与上述式(2)相同。



[0105] 作为式(2a)所示的降冰片烯型单体,具体可列举二环[2.2.1]-庚-2-烯(惯用名:2-降冰片烯)。进一步作为具有烷基的降冰片烯型单体,可列举5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯等;作为具有烯基的降冰片烯型单体,可列举5-烯丙基-2-降冰片烯、5-(2-丙烯基)-2-降冰片烯、5-(1-甲基-4-戊烯基)-2-降冰片烯等;作为具有炔基的降冰片烯型单体,可列举5-乙炔基-2-降冰片烯等;作为具有芳烷基的降冰片烯型单体,可列举5-苄基-2-降冰片烯、5-苯乙基-2-降冰片烯等。

[0106] 此外,作为降冰片烯型单体,能够采用在式(2a)的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 基团的结构中包含具有交联性的基团、或含有氟等卤原子的基团等官能团的降冰片烯型单体。

[0107] 作为降冰片烯型单体,能够使用它们中的任一种以上。其中,从聚合物的耐热性与透光性的平衡性的观点出发,优选使用二环[2.2.1]-庚-2-烯(惯用名:2-降冰片烯)。

[0108] 接着,使式(2a)所示的降冰片烯型单体与马来酸酐进行加聚。在此,通过自由基聚合,形成式(2a)所示的降冰片烯型单体与马来酸酐的共聚物(共聚物1)。

[0109] 式(2a)所示的降冰片烯型单体与马来酸酐的摩尔比(式(2a)所示的化合物的摩尔数:马来酸酐的摩尔数)优选为0.5:1~1:0.5。其中,从控制分子结构的观点出发,优选式(2a)所示的降冰片烯型单体的摩尔数:马来酸酐的摩尔数=0.8:1~1:0.8。

[0110] 另外,在该加聚时,除上述降冰片烯型单体和马来酸酐以外,还可以添加能够进行共聚的单体。作为这种单体,可列举分子内包含具有烯属双键的基团的化合物。在此,作为具有烯属双键的基团的具体例,可列举烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、马来酰亚胺基或苯乙烯基或茚基等芳香族乙烯基等。

[0111] 另外,还可以使用其他的分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐来代替上述马来酸酐。

[0112] 作为聚合方法,例如优选使用自由基聚合引发剂和根据需要的链转移剂进行聚合的方法。在该情况下,能够采用悬浮聚合、溶液聚合、分散聚合、乳化聚合等方法。其中,优选溶液聚合。在溶液聚合时,可将各单体一次性添加全部量来进行,也可以将一部分添加至反应容器,再滴加剩余的单体来进行。

[0113] 例如,通过将式(2a)所示的降冰片烯型单体、马来酸酐和聚合引发剂溶解于溶剂中,之后加热规定时间,由此使式(2a)所示的降冰片烯型单体与马来酸酐进行溶液聚合。加热温度例如为50~80℃,加热时间为10~20小时。

[0114] 作为聚合所使用的溶剂,例如能够使用二乙醚、四氢呋喃、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯等中的任一种以上。

[0115] 作为自由基聚合引发剂,能够使用偶氮化合物和有机过氧化物中的任一种以上。

[0116] 作为偶氮化合物,例如可列举偶氮双异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)(ABCN),能够使用它们中的任一种以上。

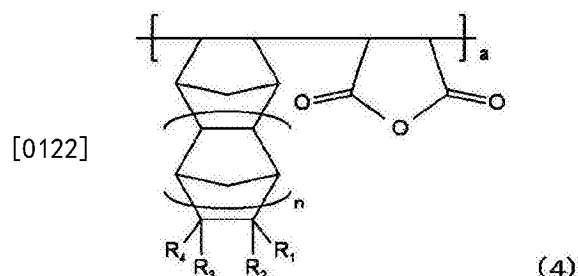
[0117] 另外,作为有机过氧化物,例如可列举过氧化氢、过氧化二叔丁基(DTBP)、过氧化苯甲酰(苯甲酰过氧化物,BPO)和过氧化甲基乙基酮(MEKP),能够使用它们中的任一种以上。

[0118] 自由基聚合引发剂的量(摩尔数)优选为式(2a)所示的降冰片烯型单体与马来酸酐的合计摩尔数的1%~10%。通过将聚合引发剂的量适当设定在上述范围内,并且适当设定反应温度、反应时间、链转移剂的量,能够将所获得的聚合物的重均分子量(Mw)调整在适当的范围。

[0119] 通过该聚合工序(处理S1),能够将具有上述式(1)所示的重复单元和式(2)所示的重复单元的共聚物1聚合。

[0120] 其中,在共聚物1中,式(2)的结构 R_1 优选在各重复单元中是共通的,但也可以在各个重复单元中有所不同。在 $R_2 \sim R_4$ 中也同样。

[0121] 共聚物1可以是式(1)所示的重复单元与式(2)所示的重复单元无规地配置而成的结构,还可以是交替地配置而成的结构。并且,还可以是式(2a)所示的降冰片烯型单体与马来酸酐进行嵌段共聚而成的结构。其中,从确保使用本实施方式所制造的聚合物的树脂组合物的溶解性的均匀性的观点出发,优选式(1)所示的重复单元与式(2)所示的重复单元交替地配置而成的结构。即,共聚物1例如在降冰片烯型单体与马来酸酐共聚的情况下,优选为具有以下式(4)所示的重复单元的结构。



[0123] (式(4)中, n 、 $R_1 \sim R_4$ 与上述式(2)相同。即, n 为0、1、2中的任一个。 $R_1 \sim R_4$ 为氢或碳原子数1~30的有机基团。 $R_1 \sim R_4$ 可以相同也可以不同。并且, a 为10以上200以下的整数。)

[0124] 在此,式(4)的结构 R_1 优选在各重复单元中是共通的,但也可以在各个重复单元中有所不同。在 $R_2 \sim R_4$ 中也相同。

[0125] (低分子量成分去除工序(处理S2))

[0126] 接着,根据需要在包含共聚物1和残留单体及低聚物等低分子量成分的有机层中,加入大量不良溶剂,例如己烷或甲醇,使包含共聚物1的聚合物凝固沉淀。在此,作为低分子量成分,包含残留单体、低聚物以及聚合引发剂等。接着,进行过滤,使所得到的凝固物干燥。由此,可获得除去低分子量成分后的、以共聚物1为主要成分(主要生成物)的聚合物。

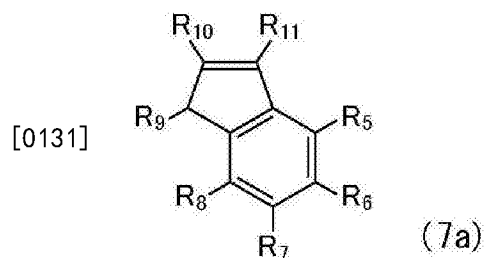
[0127] 在本实施方式的树脂组合物中,聚合物的含量相对于上述酚醛树脂100质量份优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为15质量份以上,特别优选为20质

量份以上。

[0128] 并且,在本实施方式的树脂组合物中,聚合物的含量相对于上述酚醛树脂100质量份优选为100质量份以下,更优选为70质量份以下,进一步优选为50质量份以下,特别优选为35质量份以下。

[0129] 通过设定为这样的范围,能够带来与上述酚醛树脂的适度的相互作用,更有助于提高耐热性。

[0130] 例如,即便在上述聚合物包含上述式(7)所示的重复单元的情况下,还可以通过使用下述式(7a)所示的茚类单体,利用与包含式(2)的重复单元的单体和聚合物相同的方法进行制造。



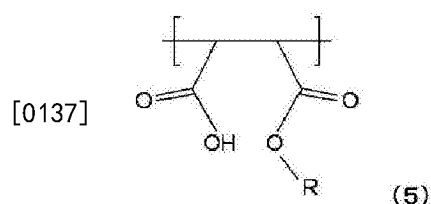
[0132] (式(7a)中, $R_5 \sim R_{11}$ 与式(7)相同。)

[0133] 本实施方式的树脂组合物包含上述酚醛树脂和聚合物,优选包含聚合物中的式(6)所示的结构单元(即马来酸酐单元)与酚醛树脂所具备的酚性羟基经由酯键键合而成的化合物(酯化合物)。

[0134] 可以认为在本实施方式的树脂组合物中,通过该酚性羟基与马来酸酐加成,提供以下式(5)所示的半酯。由于该式(5)中的酯键,本实施方式的树脂组合物、树脂膜能够表现出高耐热性。

[0135] 并且可以认为式(5)中的半酯含有羧基,由此可实现制备感光性树脂组合物时的感光度的提高。

[0136] 另外,还可以使用其他的分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐代替上述马来酸酐。



[0138] (式(5)中,R为源自酚醛树脂的原子团。)

[0139] 另外,可以认为本实施方式的树脂组合物如上所述提供式(5)所示的半酯。由此表现出耐热性等的效果,因此通过在供应于各种用途之前对树脂组合物进行加热等,能够增加上述半酯的含有比率。

[0140] 作为该加热的条件,例如为50~100℃的范围。

[0141] 并且,例如在用于工艺中经过加热工序等的用途的情况下,还能够将上述酚醛树脂与聚合物在常温下混合使用而无需供应于加热。

[0142] 在该加热中,从促进反应的观点出发,能够适当添加催化剂,例如能够添加碱催化剂或酸催化剂。

[0143] 作为碱催化剂,能够使用氢氧化钠、氢氧化钾等羟基化合物,吡啶或三乙胺等烷基胺,二甲基苯胺、乌洛托品、二甲基氨基吡啶等胺化合物,乙酸钠等金属盐,氨等。它们可单独使用一种,为了进一步提高反应性,还可以将两种以上的碱催化剂组合。

[0144] 另外,作为酸催化剂,能够使用硫酸或盐酸等无机酸、对甲苯磺酸等有机酸、氟化硼乙醚等路易斯酸等。

[0145] 另外,还可以使用其他的分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐代替上述马来酸酐。

[0146] 并且,本实施方式的树脂组合物可以包含含有上述式(1)所示的重复单元的聚合物的酸酐部位与酚醛树脂所具备的酚性羟基构成酯键的酯化合物。在该情况下,本实施方式的树脂组合物中,该聚合物的酸酐(例如马来酸酐)可以全部开环,和/或酚醛树脂所具备的酚性羟基均可以具有酯键。由此,能够进一步提高耐热性。

[0147] [感光性树脂组合物]

[0148] 作为关于上述树脂组合物的更具体的用途,能够举出如下所示的作为感光性树脂组合物的用途。

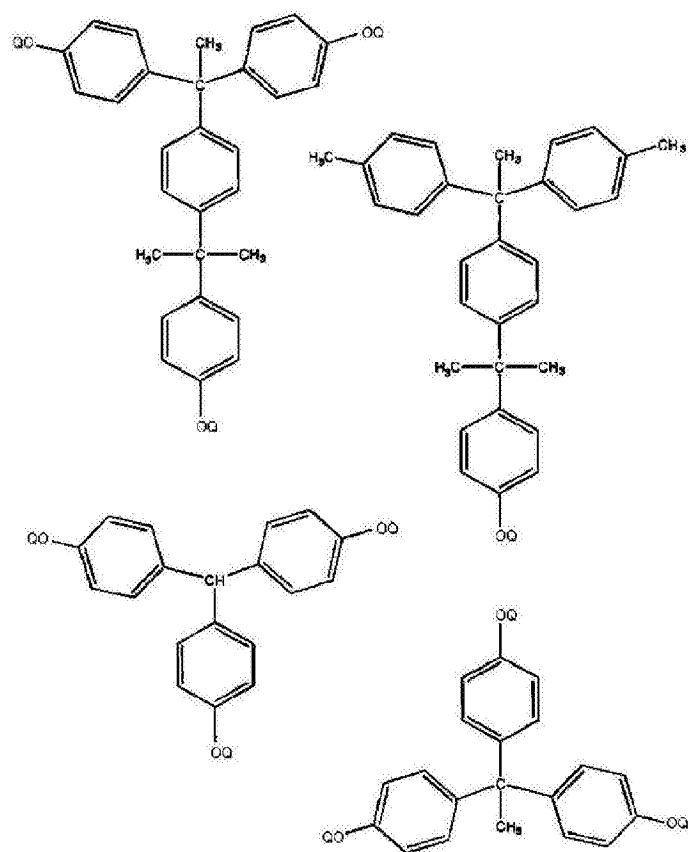
[0149] 本实施方式的感光性树脂组合物能够包含上述酚醛树脂、含有上述式(1)所示的重复单元的聚合物和感光剂。即,本实施方式的感光性树脂组合物可以包含上述树脂组合物和感光剂。

[0150] 在此,关于在本实施方式的感光性树脂组合物中使用的酚醛树脂和聚合物,能够采用与上述相同的物质。以下,对除这些以外的成分进行说明。

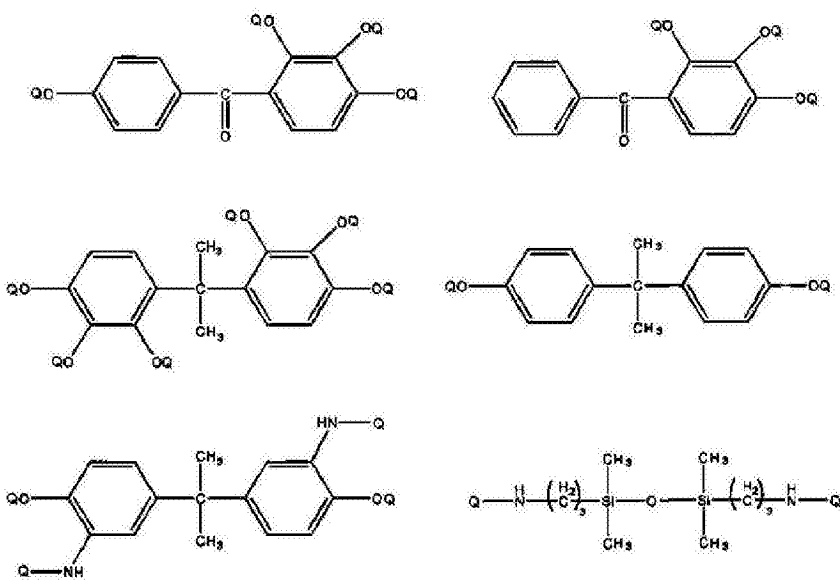
[0151] (感光剂)

[0152] 本实施方式的感光性树脂组合物包含感光剂。

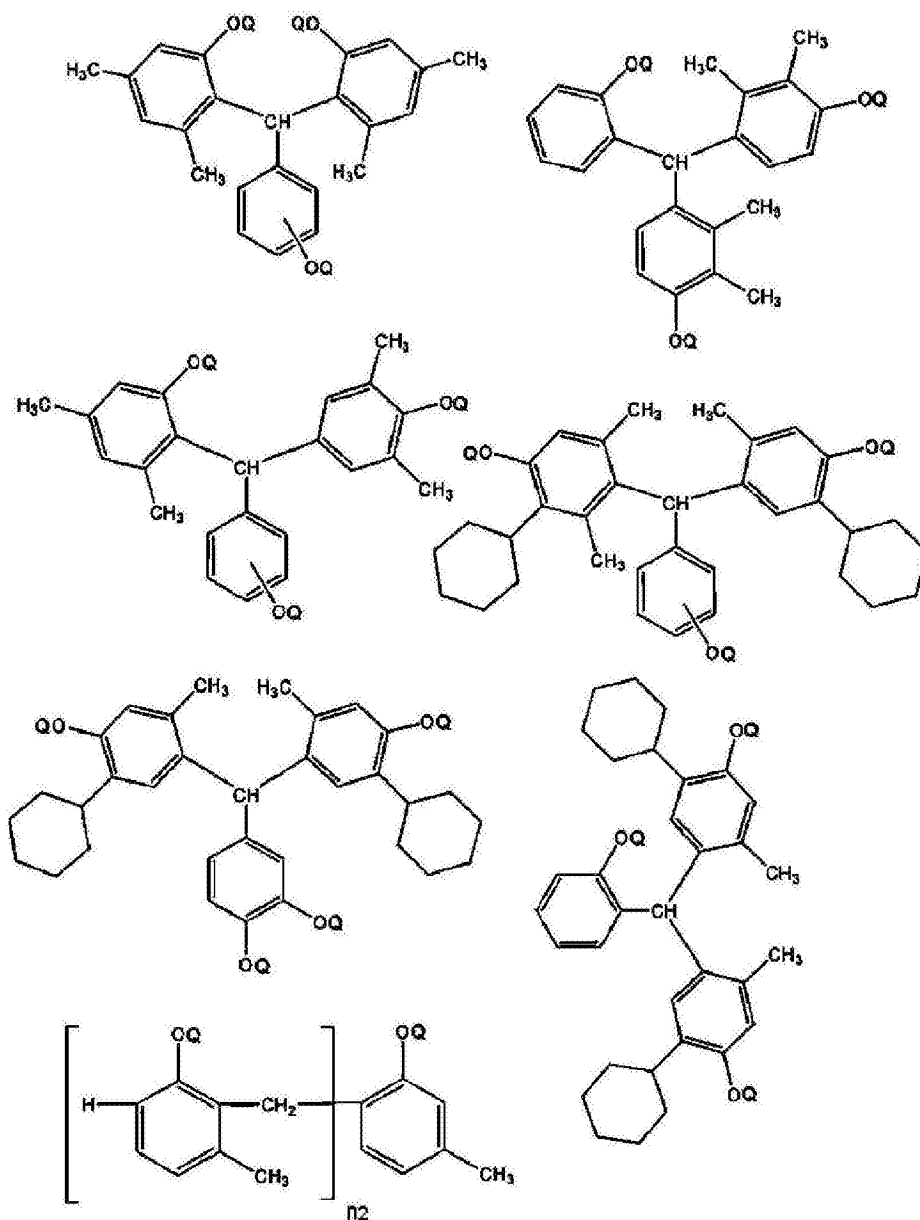
[0153] 作为该感光剂,例如能够使用重氮醌化合物、二芳基碘鎓盐、三芳基铈盐或铈-硼酸盐等鎓盐、2-硝基苄基酯化合物、N-亚氨基磺酸盐化合物、酰亚胺磺酸盐化合物、2,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪化合物或二氢吡啶化合物。其中,特别优选使用感光度和溶剂溶解性优异的重氮醌化合物。作为重氮醌化合物,例如能够使用以下所示的化合物。

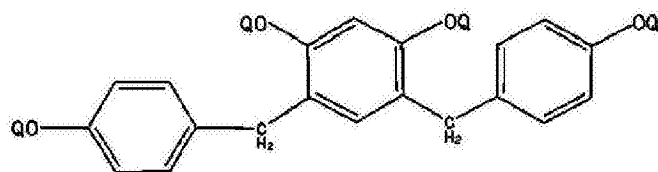
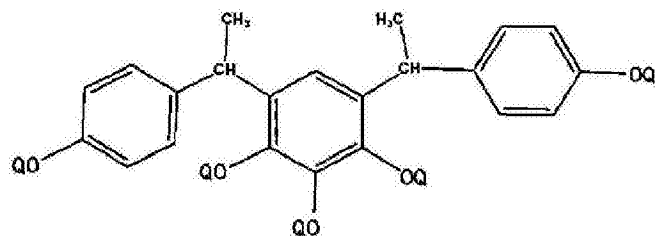
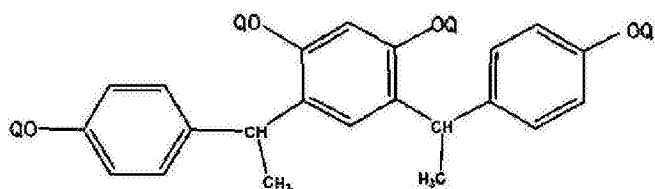


[0154]

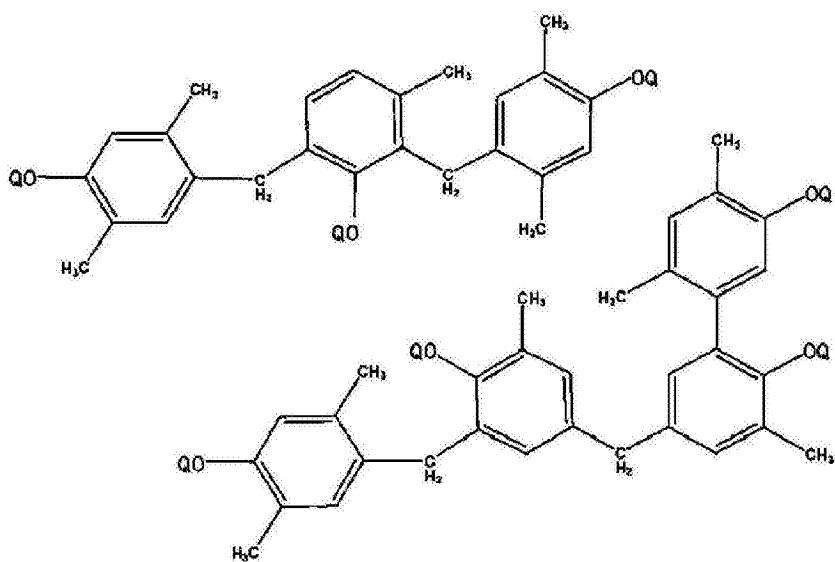


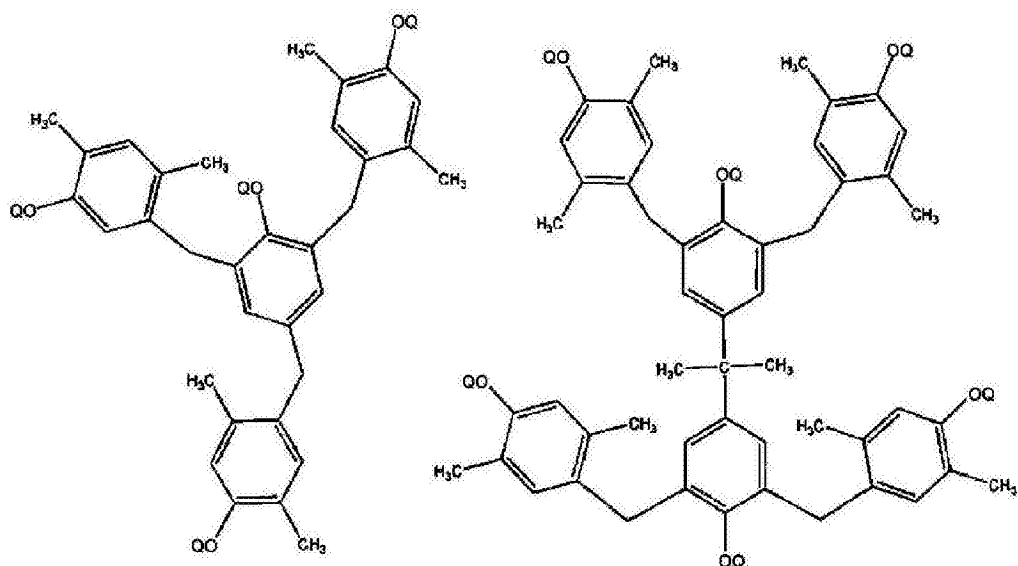
[0155]



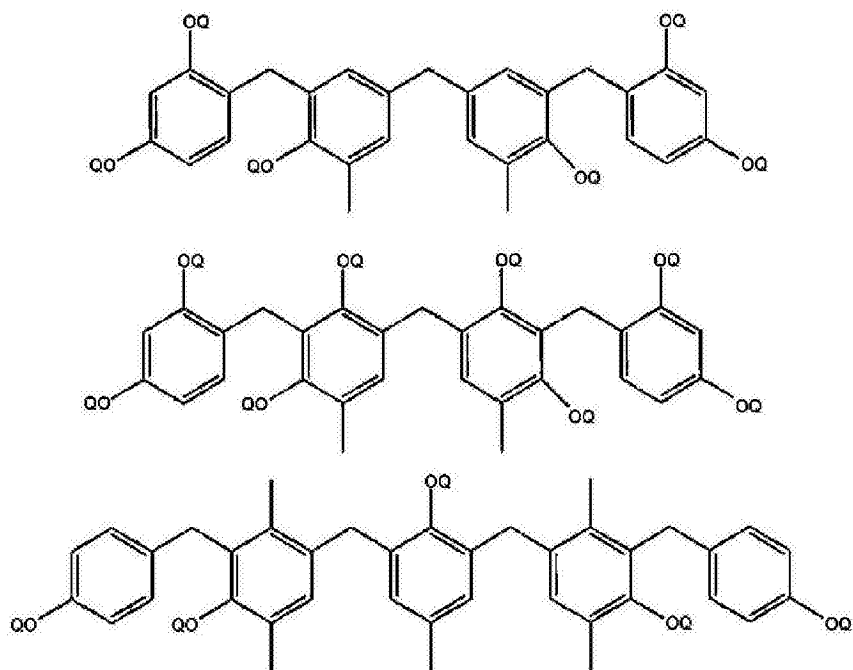


[0156]

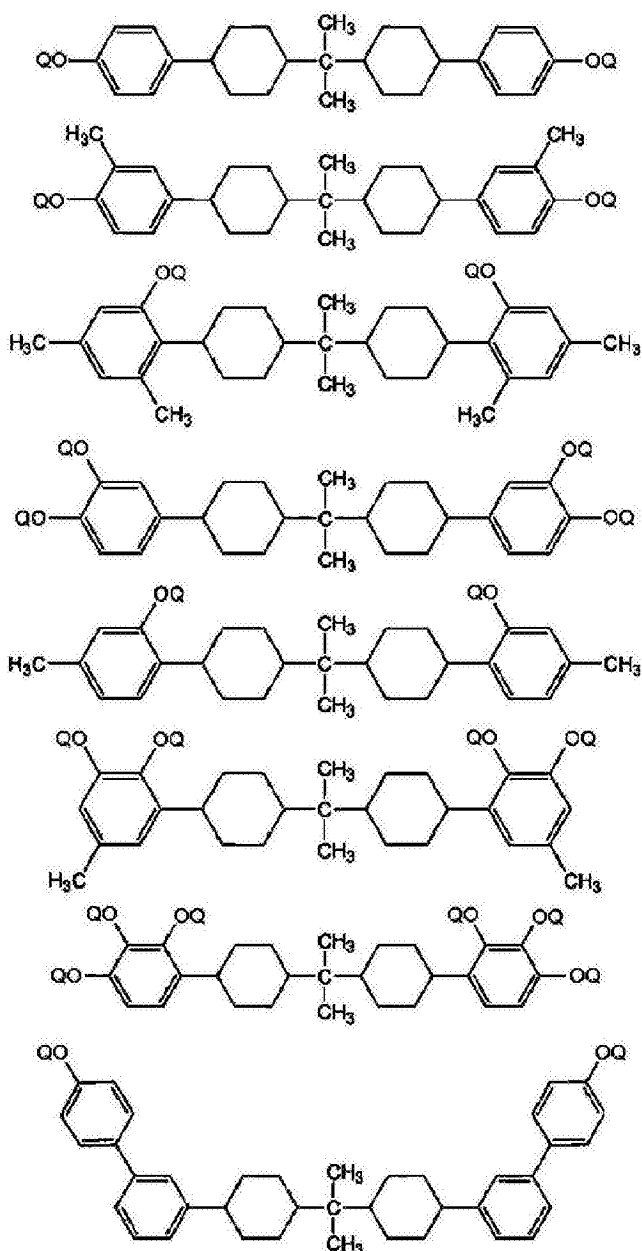




[0157]

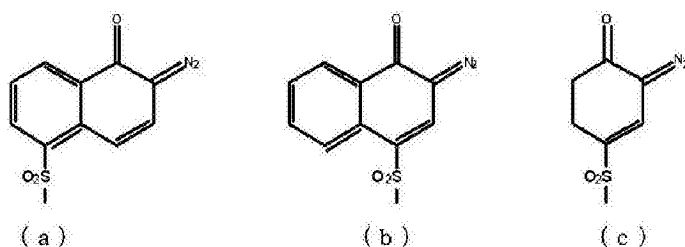


[0158]

[0159] (n_2 为1以上5以下的整数。)

[0160] 在以上的各化合物中, Q为下述的 (a) ~ (c) 所示的结构中的任一个或氢原子。其中, 各化合物的Q中的至少一个为下述的 (a) ~ (c) 所示的结构的一个。

[0161]



[0162] 在本实施方式中, 作为重氮醌化合物, 例如更优选使用酚化合物与1,2-萘醌-2-二叠氮-5-磺酸或1,2-萘醌-2-二叠氮-4-磺酸的酯。

[0163] 本实施方式的感光性树脂组合物可以为所谓的正型, 可以认为残留于未曝光部的凸纹图案中的感光剂因固化时的热发生分解而产生酸, 该感光剂还作为反应促进剂而发挥

重要作用。作为具有这样的作用的重氮醌化合物,特别优选使用更容易受热分解的1,2-萘醌-2-二叠氮-4-磺酸的酯。

[0164] 本实施方式的感光性树脂组合物中的感光剂的含量并无特别限定,相对于酚醛树脂100质量份优选为5质量份以上,更优选为8质量份以上。并且,感光性树脂组合物中的感光剂的含量相对于酚醛树脂100质量份优选为80质量份以下,更优选为60质量份以下。通过感光剂的含量在上述范围内,能够发挥良好的图案化性能。

[0165] (溶剂)

[0166] 本实施方式所记载的树脂组合物和感光性树脂组合物能够通过将上述各成分溶解在溶剂中而以清漆状使用。

[0167] 作为这种溶剂的例子,可列举N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基-1,3-丁二醇乙酸酯、1,3-丁二醇-3-单甲醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯和甲基-3-甲氧基丙酸酯等。

[0168] 另外,从显著抑制树脂膜产生龟裂的观点出发,在这些化合物中,优选使用选自 γ -丁内酯、二甲基亚砷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯中的化合物。

[0169] 本实施方式的树脂组合物和感光性树脂组合物中的溶剂的含量并无特别限定,相对于酚醛树脂100质量份,优选为100质量份以上,更优选为150质量份以上。

[0170] 并且,本实施方式的树脂组合物和感光性树脂组合物中的溶剂的含量相对于酚醛树脂100质量份优选为1000质量份以下,更优选为800质量份以下。溶剂的含量在上述范围内时,能够带来适度的操作性。

[0171] (其他成分)

[0172] 本实施方式的树脂组合物和感光性树脂组合物除了配合上述成分以外,还能够根据用途配合各种成分。

[0173] 例如,作为碱可溶性树脂,可以另外配合酚醛树脂、苯酚芳烷基树脂、羟基苯乙烯树脂、甲基丙烯酸树脂、甲基丙烯酸酯树脂等丙烯酸类树脂、环状烯烃类树脂等。

[0174] 此外,还可以根据需要添加抗氧化剂、填料、硅烷偶联剂、表面活性剂、密合助剂、封端剂和敏化剂等添加物。

[0175] 另外,它们的添加量是任意的。

[0176] (用途)

[0177] 本实施方式的树脂组合物和感光性树脂组合物能够用于形成抗蚀剂或永久膜等树脂膜。从耐热性的观点出发,优选这样的用途。

[0178] 并且,上述抗蚀剂例如由通过利用旋涂、辊涂、流涂、浸涂、喷涂、刮涂等方法涂布感光性树脂组合物并将溶剂去除而获得的树脂膜构成。

[0179] 上述永久膜由通过对上述树脂膜进行曝光和显影,图案化为所需形状后,利用热处理等使其固化而获得的固化膜构成。永久膜例如可用于保护膜、层间膜或缓冲材料等。

[0180] 接着,对应用了本实施方式的树脂组合物或感光性树脂组合物的电子装置100的一例进行说明。

[0181] 本实施方式的电子装置100能够具备上述树脂膜。

[0182] 图1所示的电子装置100例如为半导体芯片。在该情况下,例如通过将电子装置100经由凸块52搭载在配线基板上,得到半导体封装体。电子装置100具备设置有晶体管等半导体元件的半导体基板和在半导体基板上设置的多层配线层(未图示)。在多层配线层中的最上层设置有层间绝缘膜30及在层间绝缘膜30上设置的最上层配线34。最上层配线34例如由铝构成。并且,在层间绝缘膜30上和最上层配线34上设置有钝化膜32。在钝化膜32的一部分设置有最上层配线34露出的开口。

[0183] 在钝化膜32上设置有再配线层40。再配线层40具有设置在钝化膜32上的绝缘层42、设置在绝缘层42上的再配线46、以及设置在绝缘层42上和再配线46上的绝缘层44。绝缘层42形成有与最上层配线34连接的开口。再配线46形成于绝缘层42上和绝缘层42所设置的开口内,与最上层配线34连接。绝缘层44设置有与再配线46连接的开口。

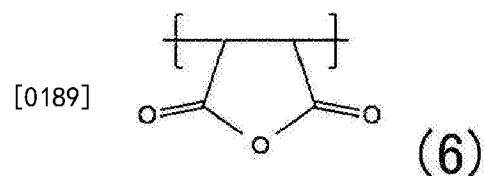
[0184] 在本实施方式中,能够由通过使上述树脂组合物或感光性树脂组合物固化而形成的树脂膜构成钝化膜32、绝缘层42和绝缘层44中的一个以上。在该情况下,例如对由感光性树脂组合物形成的涂布膜曝光紫外线并进行显影而图案化,之后,对其进行加热固化,由此形成钝化膜32、绝缘层42或绝缘层44。

[0185] 在绝缘层44所设置的开口内,例如隔着UBM(Under Bump Metallurgy:凸块下金属)层50形成凸块52。电子装置100例如经由凸块52与配线基板等连接。

[0186] 另外,本发明并不限于上述实施方式,能够实现本发明目的的范围内的变形、改良等包括在本发明中。

[0187] 以下,附记参考方式的示例。

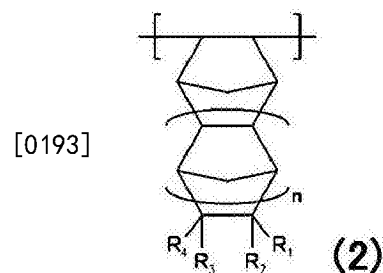
[0188] 1.一种树脂组合物,其包含酚醛清漆型酚醛树脂和含有以下式(6)所示的重复单元的聚合物。



[0190] 2.根据1.所述的树脂组合物,其中,上述酚醛清漆型酚醛树脂的重均分子量为300以上20000以下。

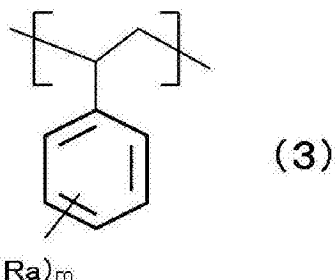
[0191] 3.根据1.或2.所述的树脂组合物,其包含具备上述式(6)所示的重复单元的酸酐部位与上述酚醛清漆型酚醛树脂所具备的酚性羟基经由酯键键合而成的化合物。

[0192] 4.根据1.至3.中任一项所述的树脂组合物,其中,上述聚合物还含有以下式(2)所示的重复单元或以下式(3)所示的重复单元。



[0194] (式(2)中,R₁、R₂、R₃和R₄分别独立地为氢或碳原子数1~30的有机基团;n为0、1或2。)

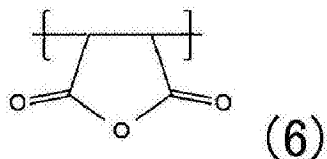
[0195]

(Ra)_m

[0196] (式(3)中,Ra分别独立地为碳原子数1~30的有机基团。m为0以上5以下的整数。)

[0197] 5.一种感光性树脂组合物,其包含酚醛清漆型酚醛树脂、含有以下式(6)所示的重复单元的聚合物和感光剂。

[0198]



(6)

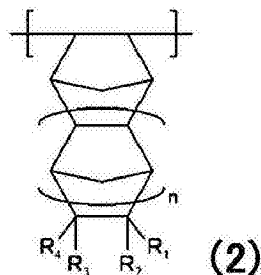
[0199] 6.根据5.所述的感光性树脂组合物,其中,上述感光剂为重氮醌化合物。

[0200] 7.根据5.或6.所述的感光性树脂组合物,其中,上述酚醛清漆型酚醛树脂的重均分子量为300以上20000以下。

[0201] 8.根据5.至7.中任一项所述的感光性树脂组合物,其包含具备上述式(6)所示的重复单元的酸酐部位与上述酚醛清漆型酚醛树脂所具备的酚性羟基经由酯键键合而成的化合物。

[0202] 9.根据5.至8.中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,上述聚合物还含有以下式(2)所示的重复单元或以下式(3)所示的重复单元。

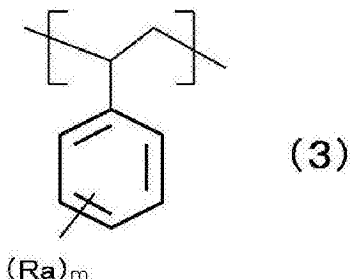
[0203]



(2)

[0204] (式(2)中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别独立地为氢或碳原子数1~30的有机基团。 n 为0、1或2。)

[0205]



(3)

(Ra)_m

[0206] (式(3)中,Ra分别独立地为碳原子数1~30的有机基团。m为0以上5以下的整数。)

[0207] 10.一种由5.至9.中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物构成的树脂膜。

[0208] 11.一种具备10.所述的树脂膜的电子装置。

[0209] 实施例

[0210] 接着,对本发明的实施例进行说明。

[0211] 首先,关于实施例所使用的各材料,如下所述进行准备。

[0212] (酚醛清漆型酚醛树脂1)

[0213] 在具备搅拌装置、温度计、热交换器的3L的四口烧瓶中,相对于间甲酚与对甲酚以摩尔比(间甲酚:对甲酚)=5:5的比率混合而成的酚类1000份,添加37%福尔马林水溶液526份(甲醛/酚的摩尔比=0.70)、草酸10份,在回流下进行6小时反应。之后,在常压下进行脱水直至内温170℃,并在8.0kPa的减压下升温至230℃进行减压脱水,得到重均分子量11,000、分散度9.0、未反应酚类0.5%的酚醛清漆型酚醛树脂1050份。

[0214] (聚合物1)

[0215] 在具备搅拌机、冷却管的适当尺寸的反应容器中,称量马来酸酐(735g,7.5mol)、2-降冰片烯(706g,7.5mol)和2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(69g,0.3mol),并溶解在甲基乙基酮和甲苯中。对该溶解液,通过氮鼓泡将体系内的溶解氧去除后,一边搅拌一边在60℃、15小时的条件下实施热处理。由此,得到2-降冰片烯与马来酸酐的共聚物。接着,使用大量甲醇使冷却至室温的上述溶解液再沉淀后,过滤析出物,利用真空干燥机使其干燥,得到1100g的白色固体。

[0216] 以此方式得到的聚合物的重均分子量(Mw)为10,000,分散度(Mw/Mn)为2.1。

[0217] (聚合物2)

[0218] 准备苯乙烯/马来酸酐的共聚物SMA-1000-P(Cray Valley USA,LLC公司生产)。聚合物的重均分子量(Mw)为3,600,分散度(Mw/Mn)为2.3。

[0219] (聚合物3)

[0220] 在具备搅拌机、冷却管的适当尺寸的反应容器中,称量茚(870g,7.5mol)和2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(11.5g,0.05mol),并溶解在甲基乙基酮中。对该溶解液,通过氮鼓泡将体系内的溶解氧去除后,一边搅拌,一边在达到70℃后从各口中历时5小时逐步添加马来酸酐(735g,7.5mol)甲基乙基酮溶液、正十二烷基硫醇(20.2g,0.10mol)甲基乙基酮溶液,之后进一步实施2小时热处理。由此,得到茚与马来酸酐的共聚物。

[0221] (聚合物4)

[0222] 在具备搅拌机、冷却管的适当尺寸的反应容器中,称量茚(870g,7.5mol)和2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(23.0g,0.1mol),并溶解在甲基乙基酮中。对该溶解液,通过氮鼓泡将体系内的溶解氧去除后,一边搅拌,一边在达到75℃后历时6小时逐步添加柠康酸酐(840g,7.5mol)甲基乙基酮溶液,之后进一步实施3小时热处理。由此,得到茚与柠康酸酐的共聚物。

[0223] (聚合物5)

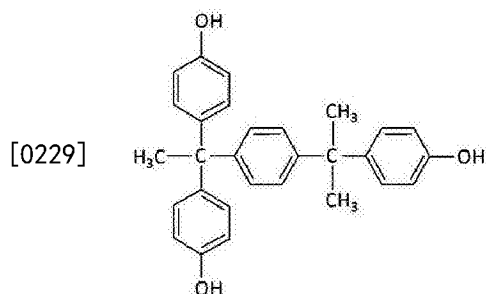
[0224] 在具备搅拌机、冷却管的适当尺寸的反应容器中,称量茚(870g,7.5mol)和2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(11.5g,0.05mol),并溶解在甲基乙基酮中。对该溶解液,通过氮鼓泡将体系内的溶解氧去除后,一边搅拌,一边在达到70℃后从各口中历时5小时逐步添加混合有马来酸酐(662g,6.75mol)和马来酰亚胺(72.8g,0.75mol)的甲基乙基酮溶液、正十二烷基硫醇(20.2g,0.10mol)甲基乙基酮溶液,之后进一步实施2小时热处理。由此,得到茚与马来酸酐、马来酰亚胺的共聚物。

[0225] (聚合物6)

[0226] 在具备搅拌机、冷却管的适当尺寸的反应容器中,称量茚(696g,6.0mol)、2-降冰片烯(141g,1.5mol)和2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(11.5g,0.05mol),并溶解在甲基乙基酮中。对该溶解液,通过氮鼓泡将体系内的溶解氧去除后,一边搅拌,一边在达到70℃后从各口中历时7小时逐步添加马来酸酐(735g,7.5mol)甲基乙基酮溶液、正十二烷基硫醇(20.2g,0.10mol)甲基乙基酮溶液,之后进一步实施5小时热处理。由此,得到茚、降冰片烯与马来酸酐的共聚物。

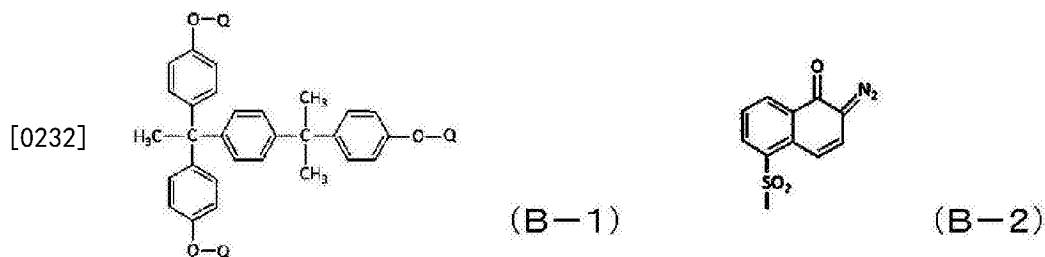
[0227] (酚化合物1)

[0228] 准备以下式所示的酚化合物(本州化学株式会社生产,制品名TrisP-PA)。



[0230] (感光剂1)

[0231] 准备以下式(B-1)所示的感光剂(DAITO CHEMIX Co.,Ltd.生产,制品名PA-28)。



[0233] 其中,式(B-1)中的Q为氢原子或由上述式(B-2)表示,全部Q中90%为上述式(B-2)。

[0234] (表面活性剂1)

[0235] 准备氟系表面活性剂MEGAFACE F-556(DIC株式会社生产)。

[0236] [感光性树脂组合物的制备]

[0237] 关于各实施例和各比较例,准备表1和表2所示的量的各原料,溶解于PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)中,之后,利用孔径为0.2μm的氟树脂制过滤器进行过滤,得到感光性树脂组合物。

[0238] 另外,在制备各实施例和各比较例的感光性树脂组合物时,调整PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)使得树脂成分的含量(酚醛清漆型酚醛树脂与聚合物或酚化合物的总和)达到25%。

[0239] 另外,在各实施例中,关于实施例1和2,在酚醛清漆型酚醛树脂与聚合物1的甲基乙基酮溶液中进一步添加甲基乙基酮,再添加吡啶5质量份,以70℃加热2天后,去除溶剂、吡啶后,利用过滤器过滤进行制备。

[0240] 并且,关于实施例6~11,在酚醛清漆型酚醛树脂与聚合物3溶液的甲基乙基酮溶液中进一步添加甲基乙基酮、吡啶5质量份,以70℃反应3天后,去除反应溶剂、吡啶。

[0241] 关于实施例13、14、15,在酚醛清漆型酚醛树脂和与各实施例对应的聚合物溶液4、

5、6中,进一步添加甲基乙基酮、吡啶5质量份,以70℃反应3天后,去除反应溶剂、吡啶。

[0242] 另外,关于实施例3~5、12、比较例1~2,与上述实施例1~2、6~11、13~15不同,在使各原料溶解于PGMEA之前,不使酚醛清漆型酚醛树脂与聚合物反应。

[0243] 依照以下项目对如上所述得到的感光性树脂组合物进行评价。

[0244] (感光度)

[0245] 使用旋涂机将上述得到的感光性树脂组合物分别涂布于4英寸的硅晶片上,之后,利用加热板以110℃预烘烤2分钟,得到膜厚约2μm的涂覆膜。对该涂覆膜,通过凸版印刷株式会社生产的掩模(测试图No.1:描绘有宽度0.88~50μm的残留图案及镂空图案),使用i线曝光机(尼康株式会社生产,NSR-4425i)改变曝光量进行照射。

[0246] 接着,使用2.38%的氢氧化四甲铵水溶液作为显影液,调节显影时间使得预烘烤后的膜厚与显影后的膜厚之差达到1.0μm,进行两次浸渍显影,由此将曝光部溶解去除,之后利用纯水冲洗10秒钟。将形成有100μm的正方形的通孔图案的最低曝光量的值评价为感光度。结果示于表1和表2。

[0247] (耐热性评价)

[0248] 使用旋涂机将上述得到的感光性树脂组合物分别涂布于4英寸的硅晶片上,之后,利用加热板以110℃预烘烤2分钟,得到膜厚约2μm的涂覆膜。对该涂覆膜,通过凸版印刷株式会社生产的掩模(1mm□的残留图案),使用SUSS MicroTec公司生产的Mask Aligner MA8,将曝光时间固定为40秒进行曝光。接着,通过浸渍在2.38%的氢氧化四甲铵水溶液中,将曝光部溶解去除,之后利用纯水冲洗30秒钟。此时,未曝光部的膜减少量约为0.02μm。关于上述进行图案加工后的未曝光部,以100℃、1分钟的条件进行干燥,得到树脂膜。

[0249] 关于该树脂膜,以140℃、3分钟的条件进行加热处理,使用金属显微镜,观察树脂膜的形状是否发生变化。另外,本试验中的评价基准如下。结果示于表1和表2。

[0250] ◎:未观察到图案的形状变化。

[0251] ○:虽然在图案的角部能够观察到略微的变形,但实际应用上没有问题的水准。

[0252] ×:观察到图案的形状变化。

[0253] [表1]

[0254]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
混合比 [质量份]	酚醛清漆型酚醛树脂 1	100	100	100	100	100	100	100
	聚合物 1	33	18	67				
	聚合物 2				33	18		
	酚化合物 1							25
	感光剂 1	27	27	47	27	27	20	25
	表面活性剂 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
评价	感光度[mJ/cm ²]	112	110	68	65	75	30	68
	耐热性试验	◎	◎	◎	◎	○	×	×

[0255] [表2]

[0256]

		实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
混合比 [质量份]	酚醛清漆型酚醛树脂1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	聚合物3	7	13	20	33	40	53	13			
	聚合物4								13		
	聚合物5									13	
	聚合物6										13
	感光剂1	13	17	27	17	27	37	17	17	17	17
	表面活性剂1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
评价	感光度 [mJ/cm ²]	38	50	55	70	90	110	40	50	55	60
	耐热性 试验	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙

[0257] 如表1和表2所示,在各实施例中,得到了能够耐受高温的树脂膜。并且,各实施例中所得到的各种感光性树脂组合物的感光度也高,被认定作为光致抗蚀剂的有用性高。

[0258] 另外,各实施例中,关于实施例1和实施例4,确认即便将耐热性试验的条件变更为150℃、3分钟的条件,也能够充分地保持图案形状。

[0259] 另外,关于本实施例的感光性树脂组合物显示出高的耐热性,可以认为表现该耐热性的原因之一在于酚醛清漆型酚醛树脂与含有分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐单元的特定的聚合物通过酯键牢固地交联。

[0260] 在图2中表示上述聚合物2的FT-IR谱(图2(a))和如下组合物的FT-IR谱(图2(b)),该组合物是将聚合物2与酚醛清漆型酚醛树脂以25:75的比率溶解在甲基乙基酮中,在吡啶存在下以70℃反应1天,之后去除溶剂、吡啶后得到的组合物。由图2(a)与图2(b)比较可知,在图2(b)中,在酯键所特有的1700cm⁻¹附近观察到吸收峰。

[0261] 即,在本发明中,提示了这种酚醛树脂与分子内具有环状结构的不饱和羧酸酐单元的键有助于耐热性。

[0262] 产业上的可利用性

[0263] 本发明的树脂组合物基于酚醛树脂与具有特定的结构单元的聚合物的相互作用,能够表现出高耐热性,例如在制成感光性树脂组合物时,能够平衡性良好地表现出优异的感光度和高耐热性。

[0264] 并且,本发明的树脂组合物在除了这种感光性树脂组合物以外的用途中,还能够适当应用于要求耐热性的用途。

[0265] 本申请主张基于2015年8月21日在日本提出的日本特愿2015-163438号的优先权,并将其公开的全部内容引用于此。

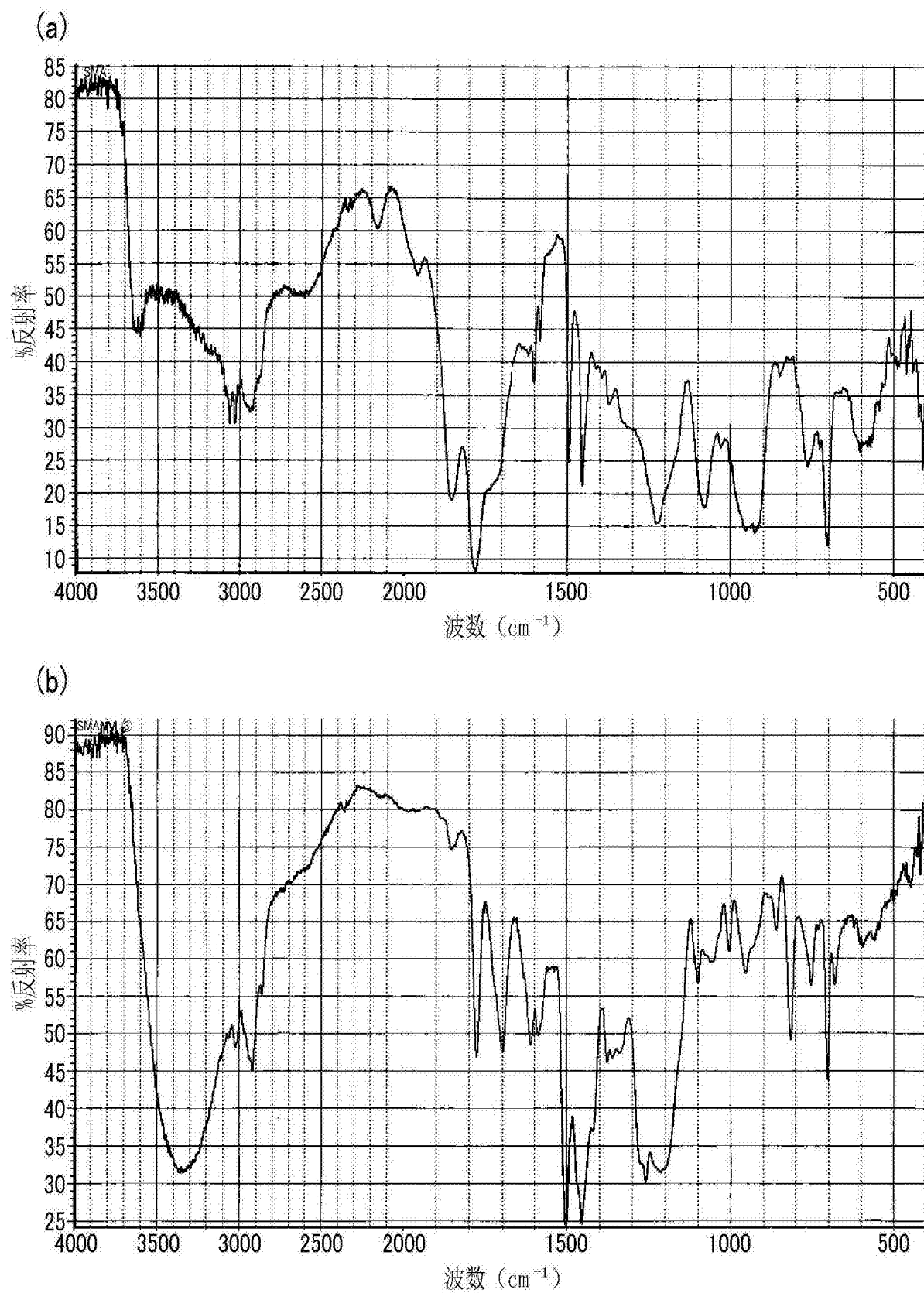


图2