



(10) 申请公布号 CN 116323755 A

(43) 申请公布日 2023.06.23

(21) 申请号 202180068562.8

(22) 申请日 2021.10.18

(30) 优先权数据

2020-187043 2020.11.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/038380 2021.10.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/102345 JA 2022.05.19

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 庄司优 荒木齐 富川真佐夫

小笠原央

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 蔡晓茵 梅黎

(51) Int.Cl.

G08G 69/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书40页 附图2页

(54) 发明名称

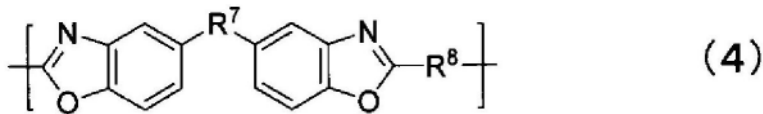
树脂组合物、固化膜、绝缘膜或保护膜、天线元件、以及电子部件、显示装置或半导体装置和其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供在封装可靠性试验后也未发现伸长率的降低,且具有高裂纹耐性的树脂组合物、由该树脂组合物得到的固化膜、绝缘膜或保护膜、以及电子部件、显示装置或半导体装置和其制造方法。为了解决上述课题,本发明的树脂组合物含有(A)树脂和(E)溶剂,前述(A)树脂包含选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种,前述(A)树脂具有式(1)所示的结构。

的整数；

[化4]



式(4)中, R^7 表示前述式(1)所示的结构之中b为0的情况的结构单元; R^8 表示碳原子数4~40的2价有机基团。

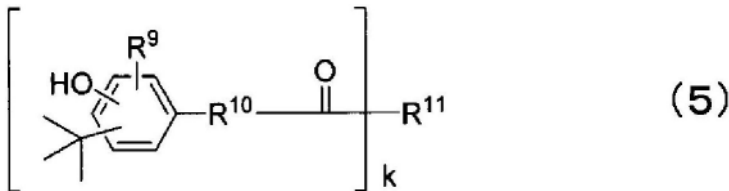
8. 根据权利要求7所述的树脂组合物, 其中, 前述式(2)所示的结构单元、式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的总计含量在(A)树脂整体的结构单元100摩尔%中为10摩尔%以上且80摩尔%以下。

9. 根据权利要求7所述的树脂组合物, 其中, 前述式(1)中, R^1 各自独立地为卤素原子、碳原子数1~6的1价烃基、碳原子数1~6的烷氧基或苯氧基, 前述式(2)所示的结构单元、式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的总计含量在(A)树脂整体的结构单元100摩尔%中为10摩尔%以上且20摩尔%以下。

10. 根据权利要求7所述的树脂组合物, 其中, 前述式(1)中, a各自独立地为1~4的整数, R^1 之中1~2个为羟基, 前述式(2)所示的结构单元、式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的总计含量在(A)树脂整体的结构单元100摩尔%中为10摩尔%以上且100摩尔%以下。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物, 其进一步含有(D)式(5)所示的化合物,

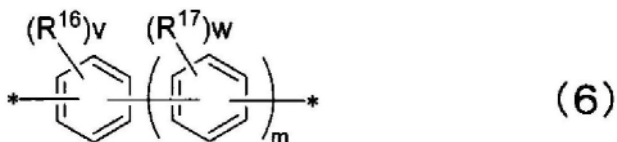
[化5]



式(5)中, R^9 表示碳原子数1以上且15以下的烷基, R^{10} 表示碳原子数2以上且10以下的亚烷基; R^{11} 表示碳原子数1以上且20以下的烷基、碳原子数1以上且20以下的亚烷基、或包含O原子、S原子和N原子之中至少任一者的碳原子数1~20的1~4价有机基团; k表示1~4的整数。

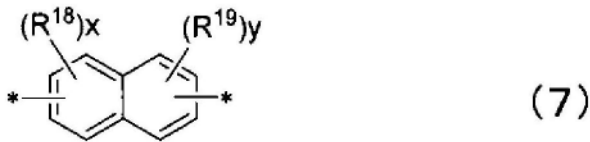
12. 根据权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物, 其中, 前述(A)树脂具有式(6)所示的结构和/或式(7)所示的结构,

[化6]



式(6)中, R^{16} 和 R^{17} 各自表示碳原子数1~5的1价有机基团或羟基, v、w各自表示0~4的整数, m表示0~2的整数, *表示化学键; 其中, 式(1)所示的结构单元中包括的除外;

[化7]

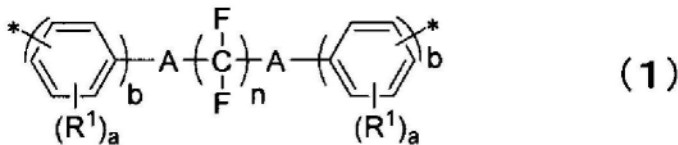


式(7)中, R^{18} 和 R^{19} 各自表示碳原子数1~5的1价有机基团或羟基, x 、 y 各自表示0~4的整数,*表示化学键。

13. 固化膜,其为将权利要求1~12中任一项所述的树脂组合物固化而成。

14. 固化膜,其具有(A)树脂,(A)树脂包含选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种,(A)树脂具有式(1)所示的结构,

[化8]



式(1)中, a 各自独立地为0~4的整数, b 各自独立地为0~2的整数, b 为0的情况下,括号内表示单键, n 为1~12的整数; A 各自独立地为单键、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHC(=O)-、-CONH-或碳原子数1~5的2价烃基, R^1 各自独立地为卤素原子、羟基、碳原子数1~6的1价烃基、碳原子数1~6的烷氧基或苯氧基;*表示化学键。

15. 绝缘膜或保护膜,其具有权利要求13或14所述的固化膜。

16. 电子部件、显示装置或半导体装置的制造方法,其包括:涂布权利要求1~12中任一项所述的树脂组合物并干燥而形成树脂膜的步骤;对树脂膜照射化学射线的步骤;对树脂膜进行显影而形成图案的步骤;和,进行热处理而形成固化膜的凸纹图案层的步骤。

17. 电子部件、显示装置或半导体装置,其具有权利要求13或14所述的固化膜的凸纹图案层。

18. 电子部件、显示装置或半导体装置,其配置权利要求13或14所述的固化膜作为布线间的绝缘膜。

19. 天线元件,其至少具有1个以上的天线布线和权利要求13或14所述的固化膜,该天线布线包含选自弯折状环形天线、线圈状环形天线、弯折状单极天线、弯折状双极天线和微带天线中的至少一种以上,该天线布线中的平均一个天线部的专有面积为 1000mm^2 以下,该固化膜为将地线和天线布线间进行绝缘的绝缘膜。

20. 根据权利要求18所述的电子部件,其至少包含具有半导体元件、重布线层、密封树脂、天线布线的半导体封装,该重布线层的绝缘层和/或该密封树脂包含前述固化膜,该密封树脂处于地线与天线布线间。

21. 根据权利要求20所述的电子部件,其具有使天线布线和前述固化膜层叠而得到的天线元件,天线布线的高度为 $50\sim 200\mu\text{m}$,该固化膜的厚度为 $80\sim 300\mu\text{m}$ 。

树脂组合物、固化膜、绝缘膜或保护膜、天线元件、以及电子部件、显示装置或半导体装置和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、固化膜、绝缘膜或保护膜、天线元件、以及电子部件、显示装置或半导体装置和其制造方法。

背景技术

[0002] 以往,半导体装置的表面保护膜、层间绝缘膜等中广泛使用耐热性、机械特性等优异的聚酰亚胺树脂、聚苯并噁唑树脂等。

[0003] 通常,聚酰亚胺、聚苯并噁唑使它们的前体的涂膜热性脱水闭环,从而得到具有优异的耐热性和机械特性的薄膜。在该情况下,通常需要350℃前后的高温煅烧。然而,例如有望作为下一代存储器的MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory;磁阻存储器)、密封树脂对高温弱。因此,为了用于这样的元件的表面保护膜、在密封树脂上形成重布线结构的扇出晶片级封装的层间绝缘膜,要求在约250℃以下的低温下煅烧而固化,得到不逊于与以往的将材料在350℃前后的高温下煅烧的情况的特性的聚酰亚胺树脂或聚苯并噁唑树脂。

[0004] 将树脂组合物用于半导体等用途的情况下,加热固化后的膜在器件内作为永久膜残留,因此固化膜的物性、特别是伸长率是非常重要的。此外,用作晶片级封装的布线层间的绝缘膜等用途的情况下,金属布线形成时反复进行药液处理,因此需要能够耐受处理的耐药品性。

[0005] 针对这些课题,提出了具有脂肪族基团的聚苯并噁唑前体(专利文献1)、使用含有具有交联性基团的酚醛清漆树脂的感光性树脂组合物的方法(专利文献2)。

现有技术文献

专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2008-224984号公报

专利文献2:日本特开2011-197362号公报

发明内容

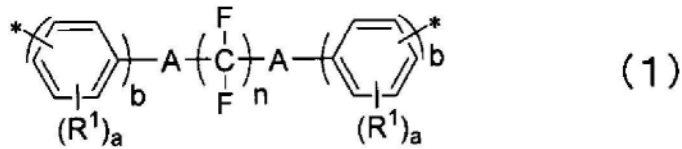
发明要解决的课题

[0007] 然而,专利文献1所述的具有脂肪族基团的聚苯并噁唑前体、专利文献2所述的含有酚醛清漆树脂的感光性树脂组合物的固化膜在封装可靠性试验后观察到固化膜中包含的树脂的劣化,存在可靠性试验后的伸长率降低,产生裂纹的问题。

用于解决课题的手段

[0008] 为了解决上述课题,本发明涉及下述方案。即,本发明的树脂组合物含有(A)树脂和(E)溶剂,前述(A)树脂包含选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种,前述(A)树脂具有式(1)所示的结构。

[0009] [化1]



[0010] 式(1)中,a各自独立地为0~4的整数,b各自独立地为0~2的整数,b为0的情况下,括号内表示单键,n为1~12的整数。A各自独立地为单键、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHC0-、-CONH-、或碳原子数1~5的2价烃基,R¹各自独立地为卤素原子、羟基、碳原子数1~6的1价烃基、碳原子数1~6的烷氧基或苯氧基。*表示化学键。

[0011] 本发明的固化膜的第一方式是将本发明的树脂组合物固化而成。

[0012] 本发明的固化膜的第二方式是具有(A)树脂的固化膜,前述(A)树脂包含选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种,前述(A)树脂具有式(1)所示的结构。

[0013] 本发明的绝缘膜或保护膜具有本发明的固化膜。

[0014] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的制造方法包括:涂布本发明的树脂组合物并干燥而形成树脂膜的步骤;对树脂膜照射化学射线的步骤;将树脂膜显影而形成图案的步骤;和进行热处理而形成固化膜的凸纹图案层的步骤。

[0015] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的第一方式具有本发明的固化膜的凸纹图案层。

[0016] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的第二方式将本发明的固化膜作为布线间的绝缘膜配置而成。

[0017] 本发明的天线元件至少具有1个以上的天线布线和本发明的固化膜,该天线布线包含选自弯折状环形天线、线圈状环形天线、弯折状单极天线、弯折状双极天线和微带天线中的至少一种以上,该天线布线中的平均一个天线部的专有面积为1000mm²以下,该固化膜为将地线与天线布线间进行绝缘的绝缘膜。

发明的效果

[0018] 提供了封装可靠性试验后也未观察到伸长率的降低,且具有高裂纹耐性的树脂组合物;由该树脂组合物得到的固化膜、绝缘膜或保护膜;以及电子部件、显示装置或半导体装置和其制造方法。

附图说明

[0019] 图1是作为平面天线的一种的共面供电型的微带天线的一例的概略图。

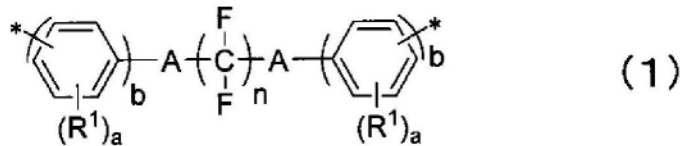
图2是涉及具有IC芯片(半导体元件)、重布线层、密封树脂和天线元件的半导体封装的一例的截面的概略图。

具体实施方式

[0020] 以下详细说明本发明。

[0021] 本发明的树脂组合物含有(A)树脂和(E)溶剂,前述(A)树脂包含选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种,前述(A)树脂具有式(1)所示的结构。

[0022] [化2]



[0023] 式(1)中,a各自独立地为0~4的整数,b各自独立地为0~2的整数,b为0的情况下,括号内表示单键,n为1~12的整数。A各自独立地为单键、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHC0-、-CONH-、或碳原子数1~5的2价烃基,R¹各自独立地为卤素原子、羟基、碳原子数1~6的1价烃基、碳原子数1~6的烷氧基或苯氧基。*表示化学键。

<(A)树脂>

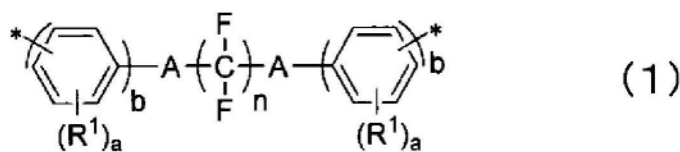
本发明的树脂组合物含有(A)树脂(以下有时称为(A)成分)。(A)树脂包含选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种。本发明中,“它们的共聚物”是指选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑和它们的前体中的二种以上共聚得到的共聚物。

[0024] 针对聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰亚胺前体、聚苯并噁唑和聚苯并噁唑前体进行说明。聚酰亚胺只要具有酰亚胺环,则没有特别限定。此外,聚酰亚胺前体只要具有通过脱水闭环而形成具有酰亚胺环的聚酰亚胺的结构,则没有特别限定,可以含有聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等。聚酰胺只要具有酰胺键,则没有特别限定。聚苯并噁唑只要具有苯并噁唑环,则没有特别限定。聚苯并噁唑前体只要具有通过脱水闭环而形成具有苯并噁唑环的聚苯并噁唑的结构,则没有特别限定,可以含有聚羟基酰胺等。

[0025] (A)树脂从容易得到作为半导体元件等的表面保护膜、层间绝缘膜、有机发光元件等显示装置的绝缘层、TFT基板的平坦化膜而言优异的特性的观点出发,优选热处理后的160℃以上的高温下的排出气体量少。具体而言,(A)树脂优选包含选自聚酰亚胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种。

[0026] (A)树脂具有式(1)所示的结构。

[0027] [化3]



[0028] 式(1)中,a各自独立地为0~4的整数,b各自独立地为0~2的整数,b为0的情况下,括号内表示单键,n为1~12的整数。A各自独立地为单键、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHC0-、-CONH-、或碳原子数1~5的2价烃基,R¹各自独立地为卤素原子、羟基、碳原子数1~6的1价烃基、碳原子数1~6的烷氧基或苯氧基。*表示化学键。从溶剂可溶性的观点出发,优选a各自独立地为1~4的整数。从耐热性的观点出发,A优选为单键、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHC0-、-CONH-。从高伸长率性的观点出发,n优选为4以上、更优选为6以上。

[0029] 作为得到(A)树脂的方法,可以举出例如使具有式(1)所示的结构二羧酸、二羧酸衍生物、酸二酐、二胺、二异氰酸酯等缩聚的方法。作为具有式(1)所示的结构二羧酸衍生物的具体例,可以举出二羧酸二酰氯、羟基苯并三唑、咪唑等活性酰胺化合物,但不限于这些。从能够在温和的条件下聚合的观点出发,通过缩聚而得到具有式(1)所示的结构

(A)树脂时,优选使用具有式(1)所示的结构的双胺。

[0030] 本发明的树脂组合物的第一适合的方式优选(A)树脂为(a-1)碱可溶性树脂,进一步含有(B-1)通过光而产生酸的化合物(以下有时称为(B-1)成分)、和(C-1)热交联剂(以下有时称为(C-1)成分)而成。通过含有(B-1)成分,能够对树脂组合物赋予感光性。通过赋予(C-1)成分,能够提高固化膜的机械特性。通过赋予感光性,能够将在层间绝缘膜等上形成通孔等时的作业步骤合理化。

[0031] (A)树脂为(a-1)碱可溶性树脂,由此容易减少环境负荷。针对本发明中的碱可溶性进行说明。将在 γ -丁内酯中溶解树脂而得到的溶液涂布在硅晶片上,在120℃下进行4分钟预烘烤,形成膜厚 $10\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ 的预烘烤膜。接着,将该预烘烤膜在选自 $23\pm 1^\circ\text{C}$ 的2.38质量%四甲基氢氧化铵水溶液、1质量%氢氧化钾水溶液、1质量%氢氧化钠水溶液中任一者的碱水溶液中浸渍1分钟后,求出用纯水进行润洗处理时的膜厚减少。针对上述预烘烤膜的溶解速度为50nm/分钟以上的树脂,被定义为碱可溶性。

[0032] 此外,本发明的树脂组合物的第二适合的方式优选进一步含有(B-2)光聚合引发剂(以下有时称为(B-2)成分)、和(C-2)具有2个以上的烯属不饱和键的化合物(以下有时称为(C-2)成分)。通过含有(B-2)成分和(C-2)成分,能够对树脂组合物赋予感光性。

[0033] 此外,本发明的树脂组合物的第三适合的方式优选进一步含有(B-2)光聚合引发剂,(A)树脂优选具有烯属不饱和键。通过含有具有烯属不饱和键的(A)树脂和(B-2)成分,能够对树脂组合物赋予感光性。

[0034] 作为具有烯属不饱和键的有机基团的导入方法,可以举出例如使四羧酸二酐与具有烯属不饱和键的醇类反应而生成四羧酸二酯后,通过其与多元胺化合物的酰胺缩聚反应而导入的方法。作为其他方法,可以举出例如由酸二酐和二胺得到聚酰胺酸后,使三氟乙酸和具有烯属不饱和键的醇类与该聚酰胺酸反应的方法等。

[0035] 作为前述的四羧酸二酯的生成方法,也可以直接使前述的酸二酐和醇在溶剂中反应,但从反应性的观点出发,优选使用反应活化剂。作为反应活化剂,可以举出吡啶、二甲基氨基吡啶、三乙基胺、N-甲基吗啉、1,8-二氮杂双环十一烯等叔胺。作为反应活化剂的添加量,相对于所反应的酸酐基100摩尔份,优选为3摩尔份以上且300摩尔份以下、更优选为20摩尔份以上且150摩尔份以下。

[0036] 作为前述的具有烯属不饱和键的醇类,可以举出具有烯属不饱和键和羟基各1个的醇、具有2个以上烯属不饱和键和1个羟基的醇等。

[0037] 作为具有烯属不饱和键和羟基各1个的醇的例子,可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁基酯、1-(甲基)丙烯酰基氧基-2-丙醇、2-(甲基)丙烯酰胺乙醇、羟甲基乙烯基酮、2-羟基乙基乙烯基酮、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-甲氧基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-丁氧基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-叔丁氧基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-环己基氧基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-环己氧基丙基酯、邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基酯等。

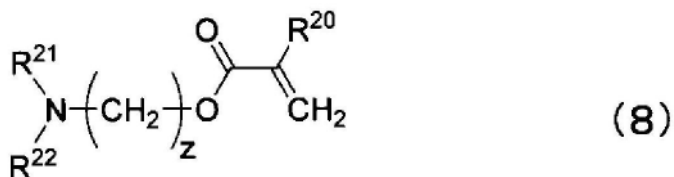
[0038] 作为具有2个以上烯属不饱和键和1个羟基的醇的例子,可以举出丙三醇-1,3-二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇-1,2-二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、丙三醇-1-烯丙氧基-3-甲基丙烯

酸酯、丙三醇-1-烯丙氧基-2-甲基丙烯酸酯、2-乙基-2-(羟基甲基)丙烷-1,3-二基双(2-甲基丙烯酸酯)、甲基丙烯酸2-(丙烯酰氧基)-2-(羟基甲基)丁基酯等。应予说明,本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。针对类似的表述也同样如此。

[0039] 使酸酐与具有烯属不饱和键的醇类反应时,也可以同时使用其他醇。其他醇可以为了调整曝光灵敏度、调整在有机溶剂中的溶解性等各种各样的目的而适当选择。具体而言,可以举出脂肪族醇、源自氧化烯的单醇等。作为脂肪族醇,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、异戊醇等。作为源自氧化烯的单醇,可以举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丁基醚等。

[0040] 此外,作为导入具有烯属不饱和键的有机基团的方法,可以经由离子键。作为利用离子键而导入具有烯属不饱和键的有机基团的方法,可以举出例如使通过酸二酐与二胺的反应而得到聚酰胺酸、和具有烯属不饱和键的叔胺反应的方法。作为具有烯属不饱和键的叔胺,可以举出下式(8)所示的化合物。

[0041] [化4]



[0042] 式(8)中, R^{20} 表示氢原子或甲基。 R^{21} 和 R^{22} 各自独立地表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基或苯基中任一者。 z 表示1~10的整数。

[0043] 式(8)所示的化合物之中,(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙基酯容易提高曝光灵敏度,故而优选。

[0044] 此外,作为其他具有烯属不饱和键的有机基团的导入方法,可以举出使树脂中的羟基和/或羧基与具有烯属不饱和双键基团的化合物反应的方法;使用具有烯属不饱和键的单体聚合从而得到树脂的方法等。作为具有烯属不饱和双键基团的化合物,从反应性的观点出发,优选为具有烯属不饱和双键基团的亲电性化合物。

[0045] 作为亲电性化合物,可以举出例如异氰酸酯化合物、异硫氰酸酯化合物、环氧化合物、醛化合物、硫代醛化合物、酮化合物、硫代酮化合物、乙酸酯化合物、羧酸酐、羧酸酯、羧酸活性酯化合物、羧酸化合物、卤代烷基化合物、叠氮化烷基化合物、三氟甲磺酸酯烷基化合物、甲磺酸酯烷基化合物、对甲苯磺酸酯烷基化合物、氰化烷基化合物等。其中,从反应性和化合物的利用性的观点出发,优选为异氰酸酯化合物、环氧化合物、醛化合物、酮化合物、羧酸酐,更优选为异氰酸酯化合物、环氧化合物、羧酸酐。

[0046] 本发明的树脂组合物可以含有聚合抑制剂。通过含有聚合抑制剂,能够容易地防止在反应中烯属不饱和键部位交联。作为聚合抑制剂,可以举出氢醌、4-甲氧基苯酚、叔丁基焦儿茶酚、双叔丁基羟基甲苯等苯酚化合物。作为聚合抑制剂的含量,相对于醇类的烯属

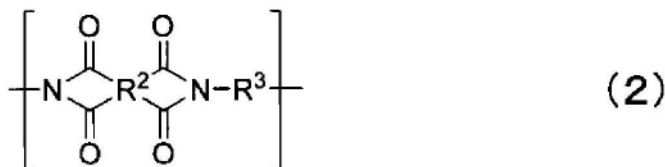
不饱和键100摩尔份,聚合抑制剂的酚性羟基优选为0.1摩尔份以上且5摩尔份以下。

[0047] 从碱可溶性提高的观点出发,前述式(1)中,优选b为1~2的整数, R^1 之中1~2个为羟基。

[0048] 进一步,从耐热性的观点出发,前述式(1)中,优选b为1。

[0049] 进一步,优选(A)树脂具有选自式(2)所示的结构单元、式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元中的一种以上结构单元。

[0050] [化5]

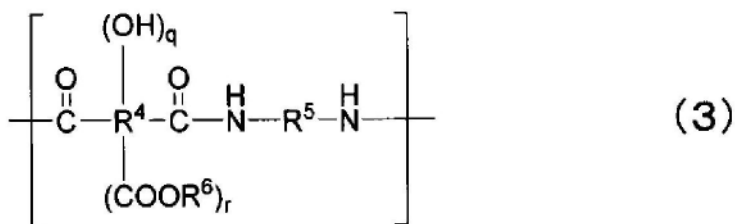


[0051] 式(2)中, R^2 表示碳原子数4~40的4价有机基团。作为碳原子数4~40的4价有机基团的例子,可以举出从芳族四羧酸去除羧基得到的结构、从脂肪族四羧酸去除羧基得到的结构等。脂肪族四羧酸优选包含脂环式四羧酸。

[0052] 作为芳族四羧酸的具体例,可以举出均苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、双(2,3-二羧基苯基)甲烷、双(3,4-二羧基苯基)醚、1,2,5,6-萘四甲酸、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴、9,9-双{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}芴、2,3,6,7-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、2,3,5,6-吡啶四甲酸、3,4,9,10-蒽四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷等。作为脂肪族四羧酸的具体例,可以举出环丁烷四甲酸、1,2,3,4-环戊烷四甲酸等。其中,优选为均苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷。可以包含2种以上的从这些四羧酸去除羧基得到的结构。

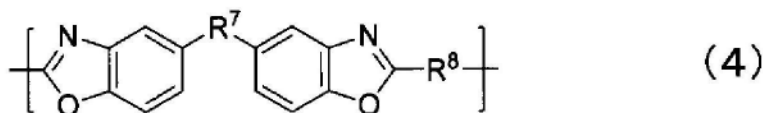
[0053] R^3 表示前述式(1)所示的结构之中b为1或2的情况的结构单元。

[0054] [化6]



[0055] 式(3)中, R^4 表示碳原子数4~40的2~8价有机基团。 R^5 表示前述式(1)所示的结构之中b为1或2的情况的结构单元。 R^6 表示氢原子或碳原子数1~20的1价烃基。 q, r 表示 $0 \leq q \leq 4, 0 \leq r \leq 4$ 的范围内的整数。 q, r 为0的情况下, $(\text{OH})_q, (\text{COOR}^6)_r$ 表示氢原子。 q 和 r 表示满足 $0 \leq q+r \leq 6$ 的整数。

[0056] [化7]



[0057] 式(4)中, R^7 表示前述式(1)所示的结构之中b为0的情况的结构单元。 R^8 表示碳原子数4~40的2价有机基团。

[0058] R^4 、 R^8 具有从使具有2个以上的羧基的羧酸缩合而得到的结构中去除源自2个羧基的部分得到的结构。 R^4 采取进一步0~6个氢原子被OH和/或 $COOR^6$ 替代得到的结构,形成2~8价基团。

[0059] 作为具有2个以上的羧基的羧酸的例子,可以举出芳族二羧酸、芳族三羧酸、芳族四羧酸、脂环式二羧酸、脂肪族四羧酸等。

[0060] 作为芳族二羧酸的例子,可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、二苯基醚二甲酸、双(羧基苯基)六氟丙烷、联苯二甲酸、二苯甲酮二甲酸、三苯基二甲酸等。

[0061] 作为芳族三羧酸的例子,可以举出偏苯三甲酸、均苯三甲酸、二苯基醚三甲酸、联苯三甲酸等。

[0062] 作为芳族四羧酸,可以举出均苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、2,3,3',4'-联苯四甲酸、2,2',3,3'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、双(2,3-二羧基苯基)甲烷、双(3,4-二羧基苯基)醚、1,2,5,6-萘四甲酸、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴、9,9-双{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}芴、2,3,6,7-萘四甲酸、2,3,6,7-萘四甲酸、2,3,5,6-吡啶四甲酸、3,4,9,10-蒽四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷等。

[0063] 作为脂环式二羧酸的例子,可以举出1,4-环己烷二甲酸等。

[0064] 作为脂肪族四羧酸,可以举出环丁烷四甲酸、1,2,3,4-环戊烷四甲酸等。

[0065] 其中,优选为二苯基醚二甲酸、双(羧基苯基)六氟丙烷、均苯四甲酸、3,3',4,4'-联苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷。 R^4 、 R^8 可以包含2种以上的从使这些具有2个以上的羧基的羧酸缩合得到的结构中去除源自2个羧基的部分得到的结构。

[0066] 通过含有前述式(2)、式(3)或式(4)所示的结构单元中,具有式(1)所示的结构(A)树脂,难以引起树脂组合物的固化膜中的高伸长率性、可靠性试验后的伸长率降低,容易得到高裂纹耐性。

[0067] 式(3)所示的结构单元在芳族酰胺基的邻位具有羧基或羧基酯基,可以例如通过脱水闭环而形成酰亚胺环结构。此外,聚苯并噁唑前体的情况下,式(3)中的 R^5 具有芳族基,在芳族酰胺基的邻位具有羟基,可以例如通过脱水闭环而形成苯并噁唑环结构。

[0068] 此外,前述式(2)所示的结构单元、式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的总计含量在(A)树脂整体的结构单元100摩尔%中优选为10摩尔%以上且80摩尔%以下、更优选为30摩尔%以上且80摩尔%以下、最优选为50摩尔%以上且80摩尔%以下。通过满足所述要件,容易对固化膜赋予高伸长率性。

[0069] 此外,从碱可溶性的观点出发,优选前述式(1)中, R^1 各自独立地为卤素原子、碳原子数1~6的1价烃基、碳原子数1~6的烷氧基或苯氧基,前述式(2)所示的结构单元、式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的总计含量在(A)树脂整体的结构单元100摩尔%中为10摩尔%以上且20摩尔%以下。

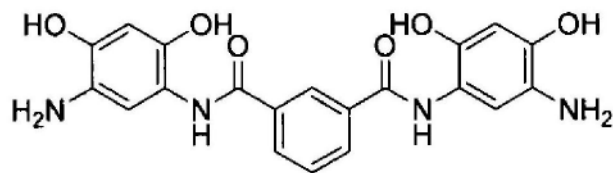
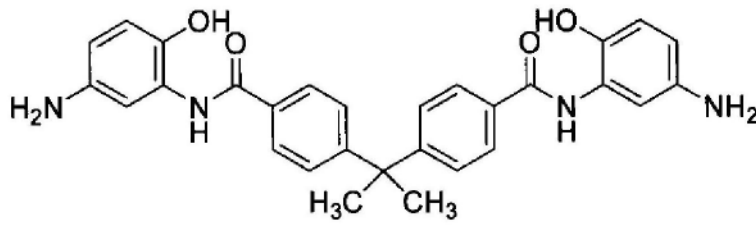
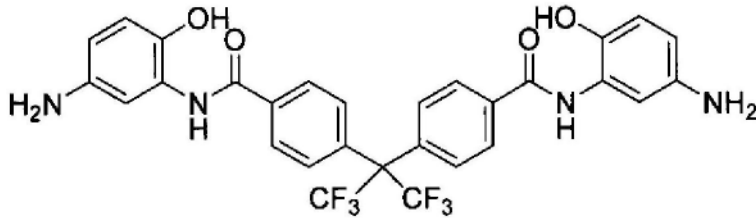
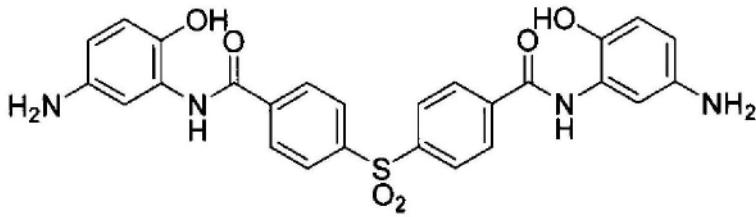
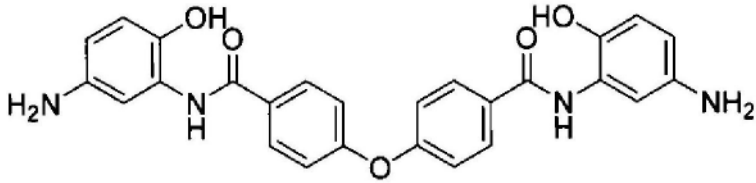
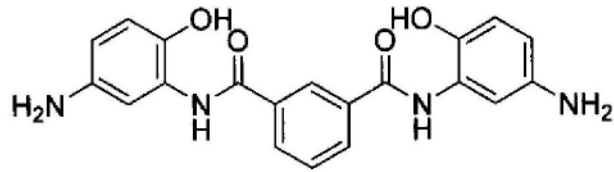
[0070] 此外,前述式(1)中,a各自独立地为1~4的整数, R^1 之中1~2个为羟基,前述式(2)

所示的结构单元、式(3)所示的结构单元和式(4)所示的结构单元的总计含量在(A)树脂整体的结构单元100摩尔%中优选为10摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选为50摩尔%以上且100摩尔%以下、最优选为80摩尔%以上且100摩尔%以下。通过满足所述要件,在确保树脂组合物的碱可溶性的同时,容易对固化膜赋予高伸长率性。

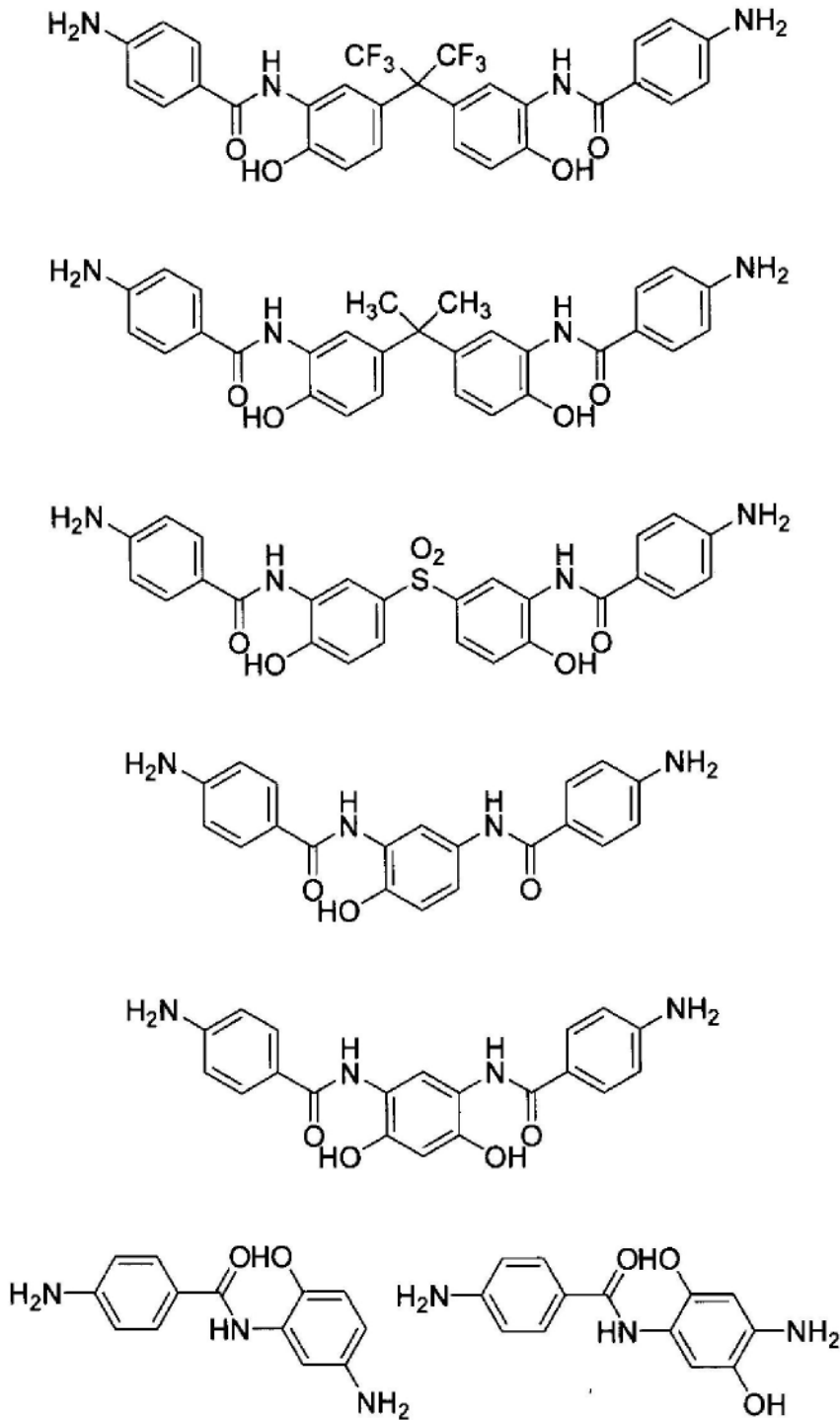
[0071] (A)树脂可以通过脱水闭环而制成聚酰亚胺、聚苯并噁唑使用,也可以作为前体的聚酰胺形式使用,未必需要脱水闭环。

[0072] R^3 、 R^5 、 R^7 可以由具有式(1)所示的结构二胺残基得到,也可以共聚由具有式(1)所示的结构二胺之外的二胺残基得到的结构单元。作为构成具有式(1)所示的结构二胺之外的二胺残基的二胺的具体例,可以举出3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、联苯胺、间苯二胺、对苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、双(4-氨基苯氧基)联苯、双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、9,9-双(4-氨基苯基)芴或者这些芳族环的氢原子中的至少一部分被烷基、卤素原子替代得到的化合物;脂肪族的环己基二胺、亚甲基双环己基胺和具有下述所示结构的二胺等。可以使用这些中的2种以上。

[0073] [化8]



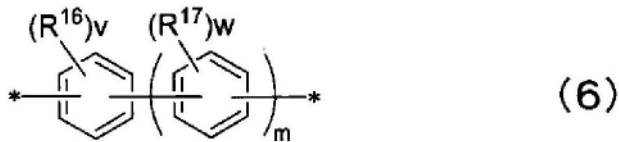
[0074] [化9]



[0075] 此外,在不使耐热性降低的范围内,可以共聚具有硅氧烷结构的脂肪族的基团。通过将所述基团共聚,能够提高与基板的粘接性。具体而言,作为二胺成分,可以举出将双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等共聚1~15摩尔%的二胺成分等。共聚1摩尔%以上的情况下,在与硅晶片等基板的粘接性提高的方面是优选的。此外,共聚15摩尔%以下的情况下在降低在碱溶液中的溶解性的方面是优选的。

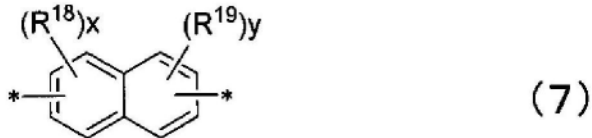
[0076] (A) 树脂优选具有式(6)所示的结构和/或式(7)所示的结构。通过具有所述结构,容易减小可靠性试验后的断裂点伸长率变化率。

[0077] [化10]



[0078] 式(6)中, R^{16} 和 R^{17} 各自表示碳原子数1~5的1价有机基团或羟基, v 、 w 各自表示0~4的整数, m 表示0~2的整数,*表示化学键。其中,式(1)所示的结构单元中包括的除外。

[0079] [化11]

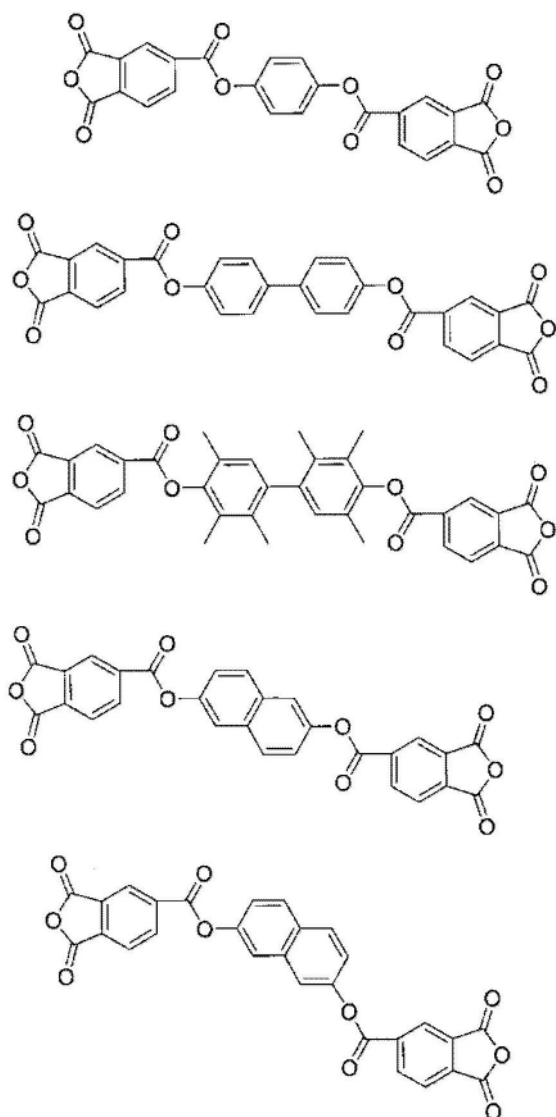


[0080] 式(7)中, R^{18} 和 R^{19} 各自表示碳原子数1~5的1价有机基团或羟基, x 、 y 各自表示0~4的整数,*表示化学键。

[0081] 作为具有式(6)所示的结构和/或式(7)所示的结构二胺成分,具体而言,可以举出间苯二胺、对苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、4,4''-二氨基-对三联苯或者这些芳族环的氢原子中的至少一部分被烷基、卤素原子替代得到的化合物等。

[0082] 作为具有式(6)所示的结构和/或式(7)所示的结构二羧酸,可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯二甲酸、三苯基二甲酸、2,6-萘二甲酸和它们的衍生物或者这些芳族环的氢原子中的至少一部分被烷基、卤素原子替代得到的化合物等。作为具有式(6)所示的结构和/或式(7)所示的结构四羧酸二酐,可以举出具有下述所示的结构酸二酐等。

[0083] [化12]



[0084] 具有式(6)所示的结构和/或式(7)所示的结构聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体的结构单元的总计含量在(A)树脂整体的结构单元100摩尔%中优选为10摩尔%以上且80摩尔%以下、更优选为10摩尔%以上且65摩尔%以下、最优选为10摩尔%以上且50摩尔%以下。

[0085] 此外,为了提高树脂组合物的保存稳定性,(A)树脂优选将主链末端用单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物等封端剂封端。此外,通过将(A)树脂的末端利用具有羟基、羧基、磺酸基、硫醇基、乙烯基、乙炔基或烯丙基的封端剂封端,可以将树脂对碱溶液的溶解速度、所得固化膜的机械特性容易地调整至优选的范围。封端剂的导入比例相对于全部胺成分100摩尔份,为了抑制(A)树脂的分子量变高、对碱溶液的溶解性降低,优选为0.1摩尔份以上、特别优选为5摩尔份以上。此外,为了抑制(A)树脂的分子量变低、由此所得固化膜的机械特性降低,封端剂的导入比例优选为60摩尔份以下、特别优选为50摩尔份以下。通过使多种封端剂反应,可以导入多种不同的末端基。

[0086] 作为单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物,可以使用日本专利第6740903号[0038]~[0042]所述的化合物。

[0087] 此外,本发明中,(A)树脂中导入的封端剂可以通过气相色谱(GC)、热分解气相色谱

谱(PGC)、红外光谱和/或NMR测定容易地检测。

[0088] (A)树脂优选重均分子量为10,000以上且100,000以下。如果重均分子量为10,000以上,则能够提高固化后的固化膜的机械特性。更优选重均分子量为20,000以上。另一方面,如果重均分子量为100,000以下,则能够提高利用各种显影液的显影性,进一步如果重均分子量为50,000以下,则能够提高利用碱溶液的显影性,故而优选。

[0089] 重均分子量(Mw)可以使用GPC(凝胶渗透色谱)来确认。例如,将洗脱溶剂设为N-甲基-2-吡咯烷酮(以下有时简称为NMP)而测定,可以以聚苯乙烯换算求出。此外,作为(A)树脂而含有2种以上的树脂的情况下,只要至少1种的重均分子量为上述范围内即可。

[0090] (A)树脂可以通过公知的方法制作。(A)树脂为聚酰亚胺前体、例如聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等的情况下,例如作为第一方法,可以举出在低温下使四羧酸二酐与二胺化合物反应的方法。此外,作为第二方法,可以举出通过四羧酸二酐与醇而得到二酯。其后在胺与缩合剂的存在下反应的方法。作为第三方法,可以举出通过四羧酸二酐与醇而得到二酯。其后将剩余的二羧酸进行酰氯化,通过与胺反应的方法等而合成的方法。

[0091] (A)树脂为聚苯并噁唑前体、例如聚羟基酰胺等的情况下,作为制造方法,可以举出例如使双氨基苯酚化合物与二羧酸缩合反应的方法。具体而言,可以举出例如使二环己基碳二亚胺(DCC)那样的脱水缩合剂与酸反应,向其中添加双氨基苯酚化合物的方法;在添加了吡啶等叔胺的双氨基苯酚化合物的溶液中滴加二羧酸二酰氯的溶液的方法等。

[0092] (A)树脂为聚酰亚胺的情况下,可以例如通过将利用前述的方法得到的聚酰亚胺前体通过热处理或者酸、碱等化学处理进行脱水闭环而得到。聚苯并噁唑的情况下,可以例如通过将利用前述的方法得到的聚苯并噁唑前体通过热处理或者酸、碱等化学处理进行脱水闭环而得到。

[0093] <(B-1)通过光而产生酸的化合物>

本发明的树脂组合物优选含有(B-1)通过光而产生酸的化合物。通过含有(B-1)成分,可以对树脂组合物赋予感光性。

[0094] (B-1)通过光而产生酸的化合物在树脂组合物的光照射部处产生酸。其结果是,光照射部对碱显影液的溶解性增大,因此能够得到光照射部溶解的正型的图案。

[0095] 作为上述(B-1)通过光而产生酸的化合物,可以举出重氮醌化合物、铊盐、磷鎓盐、重氮盐、碘鎓盐等。本发明的树脂组合物可以根据需要进一步包含敏化剂等。

[0096] 作为重氮醌化合物,优选为在具有酚性羟基的化合物上酯键合有重氮萘醌的磺酸得到的化合物。

[0097] 作为具有酚性羟基的化合物,可以举出Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DMLBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羟甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-ppBPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(商品名、本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(商品名、旭有机材工业(株)制)、2,6-二甲氧基甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-对甲酚、2,6-二乙酰氧基甲基-对甲酚、萘酚、四羟基二苯甲酮、没食子酸

甲基酯、双酚A、双酚E、亚甲基双酚、BisP-AP(商品名、本州化学工业(株)制)等化合物。

[0098] 作为重氮萘醌的磺酸,可以举出4-重氮萘醌磺酸、5-重氮萘醌磺酸等。

[0099] 此外,具有酚性羟基的化合物的官能团整体的50摩尔%以上优选被重氮醌替代。通过使用50摩尔%以上被替代的重氮醌化合物,重氮醌化合物对碱水溶液的亲和性降低。其结果是,未曝光部的树脂组合物对碱水溶液的溶解性大幅降低。进一步,通过曝光,重氮醌磺酰基转化为茚甲酸,可以得到曝光部的具有感光性的树脂组合物对碱水溶液的大溶解速度。即,其结果是,组合物的曝光部与未曝光部的溶解速度比增大,能够以高分辨率得到图案。

[0100] 通过含有这样的重氮醌化合物,可以得到用一般的汞灯的i线(365nm)、h线(405nm)、g线(436nm)、包含它们的宽带进行感光的具有正型的感光性的感光性树脂组合物。此外,(B-1)成分可以仅含有1种,也可以组合含有2种以上,可以得到具有高灵敏度的感光性的感光性树脂组合物。

[0101] 作为重氮醌,也优选使用5-重氮萘醌磺酰基、4-重氮萘醌磺酰基中任一者。5-重氮萘醌磺酰基酯化合物吸收延伸至汞灯的g线区域,适合于g线曝光和全波长曝光。4-重氮萘醌磺酰基酯化合物在汞灯的i线区域中具有吸收,适合于i线曝光。根据曝光的波长,优选选择4-重氮萘醌磺酰基酯化合物或5-重氮萘醌磺酰基酯化合物。

[0102] 此外,也可以得到同一分子中包含4-重氮萘醌磺酰基和5-重氮萘醌磺酰基的重氮萘醌磺酰基酯化合物。也可以组合使用4-重氮萘醌磺酰基酯化合物和5-重氮萘醌磺酰基酯化合物。重氮醌化合物能够由具有酚性羟基的化合物与重氮醌磺酸化合物的酯化反应通过公知的方法合成。通过使用重氮醌化合物,进一步提高分辨率、灵敏度、残膜率。

[0103] (B-1)成分的分子量从通过热处理得到的膜的耐热性、机械特性和粘接性的观点出发,优选为300以上、更优选为350以上,优选为3,000以下、更优选为1,500以下。

[0104] (B-1)成分之中,铈盐、磷鎓盐和重氮盐使通过曝光而产生的酸成分适度稳定化,故而优选。其中,优选为铈盐。

[0105] (B-1)成分的含量相对于(A)树脂100质量份,优选为0.1质量份以上且100质量份以下。如果(B-1)成分的含量为0.1质量份以上且100质量份以下,则在维持热处理后的膜的耐热性、耐药品性和机械特性的同时,能够赋予感光性。

[0106] (B-1)成分含有重氮醌化合物的情况下,(B-1)成分的含量相对于(A)树脂100质量份,更优选1质量份以上、进一步优选为3质量份以上。此外,更优选为100质量份以下、进一步优选为80质量份以下。如果为1质量份以上且100质量份以下,则在维持热处理后的膜的耐热性、耐药品性和机械特性的同时,能够赋予感光性。

[0107] (B-1)成分含有铈盐、磷鎓盐或重氮盐的情况下,(B-1)成分的含量相对于(A)树脂100质量份,更优选为0.1质量份以上、进一步优选为1质量份以上、特别优选为3质量份以上。此外,更优选为100质量份以下、进一步优选为80质量份以下、特别优选为50质量份以下。如果为0.1质量份以上且100质量份以下,则在维持热处理后的膜的耐热性、耐药品性和机械特性的同时,能够赋予感光性。

[0108] <(C-1)热交联剂>

本发明的树脂组合物优选含有(C-1)热交联剂。本发明中,热交联剂是指包含至少2个以上的选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、环氧基、氧杂环丁烷基、苯并噁嗪结构、烷氧基甲

基和羟甲基中的1种以上基团的化合物。(C-1)成分的含量相对于(A)树脂100质量份,优选设为10质量份以下。通过设为所述范围,能够容易适当进行用于提高灵敏度、固化膜的机械特性的宽泛设计。

[0109] (C-1)热交联剂优选包含具有至少2个烷氧基甲基或羟甲基的化合物。在此,“具有至少2个烷氧基甲基或羟甲基”是指具有2个以上的烷氧基甲基、具有2个以上的羟甲基、总计具有2个以上的烷氧基甲基和羟甲基中任一者。通过具有至少2个这些基团,能够与树脂和同种分子进行缩合反应而制成交联结构体。通过与(B-1)成分一起含有具有至少2个烷氧基甲基或羟甲基的化合物,能够进行用于提高灵敏度、固化膜的机械特性的宽泛设计。

[0110] 作为具有至少2个烷氧基甲基或羟甲基的化合物的优选例,可以举出例如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、DMLBisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-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(以上为商品名,本州化学工业(株)制)、NIKALAC(注册商标)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上为商品名,(株)三和ケミカル制)。它们可以含有2种以上。其中,含有HMOM-TPHAP、MW-100LM的情况下,难以引起固化时的再流动,图案形成高矩形,故而更优选。

[0111] 具有至少2个烷氧基甲基或羟甲基的化合物的含量相对于(A)树脂100质量份,优选设为10质量份以下。如果为该范围内,则能够更适当地进行用于提高灵敏度、固化膜的机械特性的宽泛设计。

[0112] <(B-2)光聚合引发剂>

本发明的树脂组合物优选含有(B-2)光聚合引发剂。通过含有(B-2)成分,能够对树脂组合物赋予感光性。(B-2)光聚合引发剂只要是通过曝光而产生自由基的化合物,则没有特别限制,烷基苯基酮化合物、氨基二苯甲酮化合物、二酮化合物、酮酯化合物、氧化膦化合物、脲酯化合物和苯甲酸酯化合物灵敏度、稳定性、合成容易性优异,故而优选。其中,从灵敏度的观点出发,优选为烷基苯基酮化合物、脲酯化合物,特别优选为脲酯化合物。此外,加工膜厚为5 μ m以上的厚膜的情况下,从分辨率的观点出发,优选为氧化膦化合物。

[0113] 作为烷基苯基酮化合物,可以举出例如 α -氨基烷基苯基酮化合物、 α -羟基烷基苯基酮化合物、 α -烷氧基烷基苯基酮化合物等。其中,从灵敏度高的观点出发,优选为 α -氨基烷基苯基酮化合物。作为 α -氨基烷基苯基酮化合物的例子,可以举出2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苯甲基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等。作为 α -羟基烷基苯基酮化合物的例子,可以举出1-羟基环己基-苯基酮、苯偶姻等。作为 α -烷氧基烷基苯基酮化合物的例子,可以举出4-苯甲酰基-4-甲基苯基酮、2,3-二乙氧基苯乙酮等。

[0114] 作为氧化膦化合物,可以举出例如6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦。

[0115] 作为脲酯化合物,可以举出例如1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙酰基脲)、2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(0-苯甲酰基脲)],NCI-831、NCI-930(以上为商品名,(株)ADEKA制)、“Irgacure(注册商标)”OXE-03、OXE-04(以上为商品名,

BASF(株)制)。

[0116] 作为氨基二苯甲酮化合物,可以举出例如4,4-双(二甲基氨基)二苯甲酮等。作为二酮化合物,可以举出苯偶酰等。作为酮酯化合物,可以举出苯甲酰基甲酸甲酯等。作为苯甲酸酯化合物,可以举出邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、对二甲基氨基苯甲酸乙酯等。

[0117] 作为(B-2)光聚合引发剂的其他具体例,可以举出二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基酮、二苯甲基酮、茚酮、噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙铵氯化物、蒽醌、三苯基膦、四溴化碳等。

[0118] 以(A)树脂和根据需要而含有的具有2个以上的烯属不饱和键的化合物的含量的和为100质量份的情况下,(B-2)光聚合引发剂的含量为0.5质量份以上且20质量份以下得到充分的灵敏度,且抑制热固化时的脱气量,故而优选。其中,更优选为1.0质量份以上且10质量份以下。

[0119] 本发明的树脂组合物可以包含敏化剂。通过含有敏化剂,能够进一步提高(B-2)光聚合引发剂的功能,能够提高灵敏度、调整感光波长。作为敏化剂,可以举出例如双(二甲基氨基)二苯甲酮、双(二乙基氨基)二苯甲酮、二乙基噻吨酮、N-苯基二乙醇胺、N-苯基甘氨酸、7-二乙基氨基-3-苯甲酰基香豆素、7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、N-苯基吗啉和它们的衍生物等,但不限于这些。

[0120] <(C-2)具有2个以上的烯属不饱和键的化合物>

本发明的树脂组合物优选进一步含有具有2个以上的烯属不饱和键的化合物(C-2)。通过含有(C-2)成分,能够赋予感光性。此外,曝光时的交联密度提高,故而曝光灵敏度进一步提高,能够贡献于曝光量和显影膜减薄的减少。作为(C-2)成分,可以含有多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0121] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可以举出例如二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰基氧基乙氧基)苯基]茚、二羟甲基-三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金刚烷三醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金刚烷三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、5-羟基-1,3-金刚烷二(甲基)丙烯酸酯、E0改性氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯等。

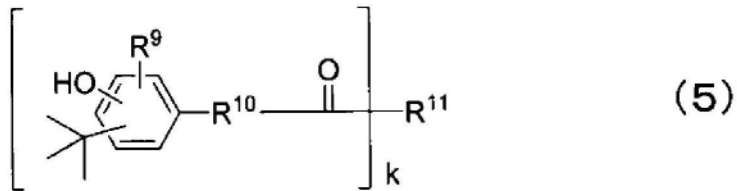
[0122] 作为其他多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可以举出例如多官能环氧化合物与(甲基)丙烯酸反应而得到的环氧(甲基)丙烯酸酯。

[0123] (C-2)成分的含量相对于(A)树脂100质量份,优选为5质量份以上且100质量份以下、更优选为10质量份以上且40质量份以下。通过将(C-2)成分的含量设为所述范围,在提高灵敏度的同时,能够容易地维持机械特性。

[0124] <(D)式(5)所示的化合物>

本发明的树脂组合物优选进一步含有(D)式(5)所示的化合物(以下有时简称为(D)成分)。

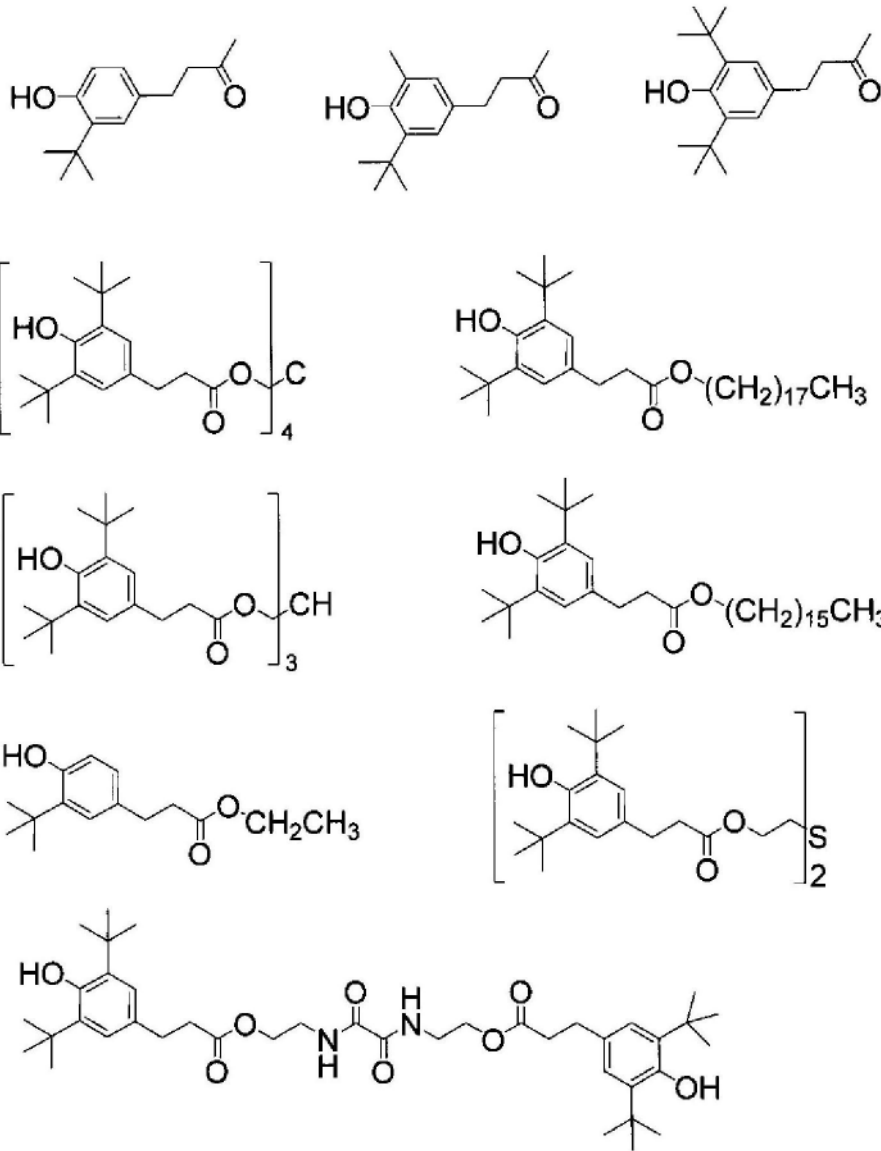
[0125] [化13]



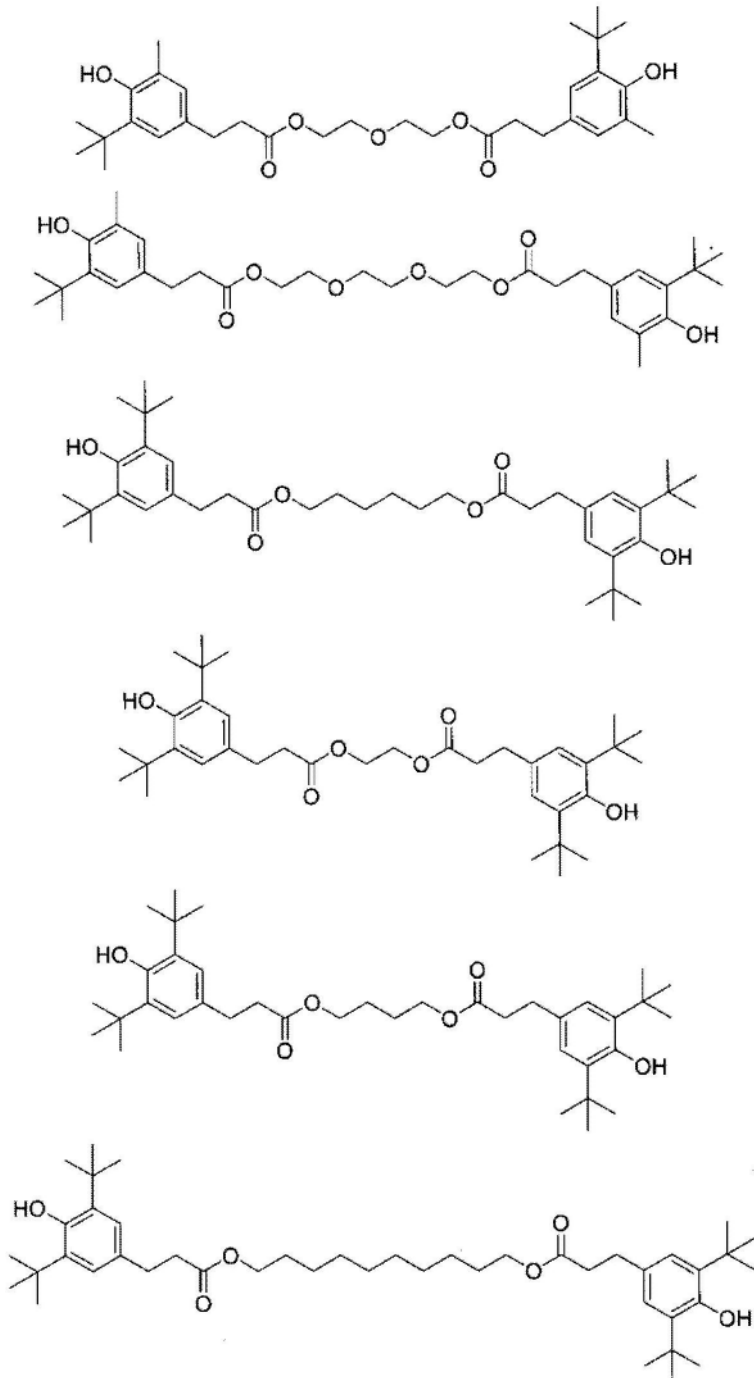
[0126] 式(5)中, R^9 表示碳原子数1个以上且15以下的烷基, R^{10} 表示碳原子数2以上且10以下的亚烷基。 R^{11} 表示碳原子数1个以上且20以下的烷基、碳原子数1个以上且20以下的亚烷基、或包含O原子、S原子和N原子之中至少任一者的碳原子数1~20的1~4价有机基团。 k 表示1~4的整数。作为 R^{11} , 可以举出例如季碳基、叔碳基、仲碳基、烷基、环烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、杂环基、-O-、-NH-、-NHNH- 和它们组合得到的基团等, 进一步可以具有取代基。其中, 从对显影液的溶解性、金属密合性的观点出发, 优选为烷基醚基或-NH-, 从与(A)树脂的相互作用和利用金属络合形成实现的金属密合性的观点出发, 更优选为-NH-。

[0127] 通过包含(D)成分, 容易抑制(A)树脂的脂肪族基、羟基的氧化劣化。此外, 通过对金属材料的防锈作用, 容易抑制因来自外部的水分、感光剂等而导致的金属氧化、与其相伴的固化膜-金属材料间的剥离。即, 能够容易抑制装置的可靠性试验后的装置特性的降低。作为(D)成分的具体例, 可以举出以下的物质, 但不限于此, 也可以使用其他化合物。

[0128] [化14]



[0129] [化15]



[0130] 此外, (D) 成分的添加量相对于 (A) 树脂 100 质量份, 优选为 0.1~10 质量份、更优选为 0.2~5 质量份。添加量为 0.1 质量份以上, 由此在提高对金属材料的密合性的同时, 抑制剥离。此外, 添加量为 10 质量份以下, 由此能够维持树脂组合物的灵敏度。

[0131] <密合改良剂>

本发明的树脂组合物可以含有密合改良剂。作为密合改良剂, 可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、环氧环己基乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、钛螯合剂、铝螯合剂、使芳族胺化合物与含烷氧基的硅化合物反应而得到的化合物等。它们可以

含有2种以上。

[0132] 通过含有密合改良剂,在将树脂膜显影的情况等下,能够提高与硅晶片、ITO、SiO₂、氮化硅等基底基材的密合性。此外,能够提高对洗涤等中使用的氧等离子体、UV臭氧处理的耐性。

[0133] 树脂组合物中的密合改良剂的含量相对于(A)树脂100质量份,优选为0.1~10质量份。通过设为这样的范围,能够提供显影后的密合性高、氧等离子体、UV臭氧处理的耐性优异的树脂组合物。

[0134] <具有酚性羟基的化合物>

本发明的树脂组合物从容易弥补碱显影性的观点出发,可以含有具有酚性羟基的化合物。树脂组合物含有具有酚性羟基的化合物,由此曝光前在碱显影液中几乎不溶解,如果曝光则容易地溶解在碱显影液中,因此因显影而导致的膜减薄少,且容易在短时间显影。因此,容易提高灵敏度。

[0135] 作为从所述观点出发选择的具有酚性羟基的化合物,可以举出例如Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCRIPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA(四P-DO-BPA)、TrisPHAP、TrisPPA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、(商品名,本州化学工业(株)制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A(商品名、旭有机材工业(株)制)、1,4-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、2,3-二羟基萘、2,6-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,4-二羟基喹啉、2,6-二羟基喹啉、2,3-二羟基喹啉、葱-1,2,10-三醇、葱-1,8,9-三醇、8-喹啉醇等。它们可以含有2种以上。

[0136] 此外,本发明的树脂组合物从能够缩短显影时间的观点出发,可以在固化后的收缩残膜率不减小的范围内,含有具有酚性羟基的化合物。

[0137] 作为从所述观点出发选择的具有酚性羟基的化合物,可以举出例如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、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X(以上为商品名,本州化学工业(株)制)、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F(以上为商品名,旭有机材工业(株)制)等。它们可以含有2种以上。

[0138] <表面活性剂>

本发明的树脂组合物根据需要可以含有表面活性剂。通过含有表面活性剂,能够提高与基板的润湿性,或者提高涂布膜的膜厚均匀性。作为表面活性剂,可以使用市售的化合物。具体而言,作为硅酮系表面活性剂,可以举出东レダウコーニングシリコン公司的SH系列、SD系列、ST系列、ビツクケミー・ジャパン公司的BYK系列、信越シリコン公司的KP系列、日本油脂公司的デイスフオーム系列、东芝シリコン公司的TSF系列等。作为氟系表面活性剂,可以举出大日本インキ工业公司的“メガアツク”(注册商标)系列、住友スリーエム公司的フロラード系列、旭硝子公司的“サーフロン”(注册商标)系列、“アサヒガード”(注册商标)系列、新秋田化成公司的EF系列、オムノヴァ・ンルーション公司的ポリフォ

ツクス系列等。作为由丙烯酸系和/或甲基丙烯酸系的聚合物得到的表面活性剂,可以举出共荣社化学公司的ポリフロー系列、楠本化成公司的“デイスパロフ”(注册商标)系列等,但不限于此。

[0139] 表面活性剂的含量相对于(A)树脂100质量份,优选为0.001质量份以上且1质量份以下。通过设为上述的范围,不产生气泡、针孔等缺陷,能够提高树脂组合物与基板的润湿性、涂布膜的膜厚均匀性。

[0140] <(E)溶剂>

本发明的树脂组合物含有(E)溶剂(以下有时称为(E)成分)。作为(E)溶剂,可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N,N'-二甲基亚丙基脒、N,N-二甲基异丁酰胺、甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺等极性的非质子性溶剂、四氢呋喃、二噁烷、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等醚类、丙酮、甲基乙基酮、二异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等酯类、乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇等醇类、甲苯、二甲苯等芳族烃类等。它们可以含有2种以上。

[0141] (E)溶剂的含量相对于(A)树脂100质量份,从容易溶解组合物的观点出发,优选含有100质量份以上。此外,(E)溶剂的含量从容易形成膜厚 $1\mu\text{m}$ 以上的涂膜的观点出发,优选含有1,500质量份以下。

[0142] <制造树脂组合物的方法>

接着,针对制造本发明的树脂组合物的方法进行说明。例如,通过将前述(A)成分、(E)成分和根据需要的(B)成分、(C)成分、(D)成分、密合改良剂、表面活性剂等混合而溶解,可以得到树脂组合物。应予说明,本发明中,(B)成分是(B-1)成分和(B-2)成分的总称。此外,(C)成分是(C-1)成分和(C-2)成分的总称。

[0143] 作为溶解方法,可以举出加热、搅拌等。加热的情况下,加热温度优选在不损害树脂组合物的性能的范围设定,通常为 $25^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。此外,各成分的溶解顺序没有特别限定,例如可以举出从溶解性低的化合物依次溶解的方法。搅拌的情况下,转速优选在不损害树脂组合物的性能的范围设定,通常为 $200\text{rpm}\sim 2000\text{rpm}$ 。搅拌的情况下也可以根据需要加热,通常为 $25^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。此外,针对表面活性剂、部分密合改良剂等,在搅拌溶解时容易产生气泡的成分,通过在将其他成分溶解后最后添加,能够防止因气泡的产生而导致的其他成分的溶解不良。

[0144] 本发明的树脂组合物的粘度优选在 25°C 下为 $2\sim 5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。通过以粘度达到 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上的方式调整固体成分浓度,容易得到期望的膜厚。另一方面,如果粘度为 $5,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,则容易得到均匀性高的涂布膜。在此的粘度测定是使用TVE-25形粘度计(东机产业(株)制)的旧E形粘度计·DVE形粘度计的测定,采集本发明的树脂组合物 1.1mL ,注入样品杯中。根据粘度,在 $65\sim 6000\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 的范围内选择扭矩,在转速 $0.5\sim 100\text{rpm}$ 的范围内测定。具有这样的粘度的本发明的树脂组合物可以通过将本发明的树脂组合物100质量%中的(A)成分、以及含有的情况下(B)成分和(C)成分总含量设为 $5\sim 60$ 质量%,从而容易地得到。在此,固体成分浓度是指除了溶剂之外的成分。

[0145] 所得树脂组合物优选使用过滤器过滤,去除杂质、颗粒。过滤器孔径例如有 $0.5\mu\text{m}$ 、

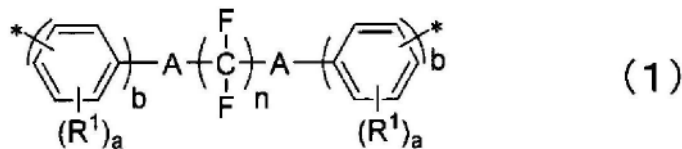
0.2 μm 、0.1 μm 、0.05 μm 、0.02 μm 等,但不限于此。过滤器的材质有聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙(NY)、聚四氟乙烯(PTFE)等,优选为聚乙烯、尼龙。

[0146] <固化膜>

本发明的固化膜的第一方式将本发明的树脂组合物固化而得到。固化膜的耐热性、机械特性和耐药品性优异。

[0147] 此外,本发明的固化膜的第二方式是具有(A)树脂的固化膜,(A)树脂包含选自聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯并噁唑、它们的前体和它们的共聚物中的至少1种,(A)树脂具有式(1)所示的结构。

[0148] [化16]



[0149] 式(1)中,a各自独立地为0~4的整数,b各自独立地为0~2的整数,b为0的情况下,括号内表示单键,n为1~12的整数。A各自独立地为单键、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、或碳原子数1~5的2价烃基,R¹各自独立地为卤素原子、羟基、碳原子数1~6的1价烃基、碳原子数1~6的烷氧基或苯氧基。*表示化学键。

针对(A)成分和式(1)所示的结构,与上述的组合物中说明的相同。

[0150] 本发明的固化膜在封装可靠性试验后,也未观察到伸长率的降低,具有高裂纹耐性,可以提高本发明的半导体装置、电子部件、显示装置的可靠性。

[0151] 本发明的固化膜例如可以通过以下的方法制造。

[0152] 首先,将本发明的树脂组合物涂布在基板上,干燥而得到树脂膜。接着,通过将树脂膜进行热处理,可以得到本发明的固化膜。

[0153] 树脂膜的热处理可以阶段性地升温进行,也可以在连续升温的同时进行。热处理优选实施5分钟~5小时。作为一例,可以举出在140 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理30分钟后,进一步在320 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理60分钟的例子。作为热处理温度,优选为140 $^{\circ}\text{C}$ 以上且400 $^{\circ}\text{C}$ 以下。热处理温度为了去除树脂膜中的溶剂,优选为140 $^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为160 $^{\circ}\text{C}$ 以上。此外,为了提供优异的固化膜、提高收率,热处理温度优选为400 $^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选为350 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0154] <绝缘膜、保护膜>

本发明的绝缘膜或保护膜具有本发明的固化膜。作为绝缘膜或保护膜的具体例,可以举出半导体的钝化膜、半导体元件的表面保护膜、层间绝缘膜、高密度安装用多层布线的层间绝缘膜、有机场致发光元件的绝缘层等,但不限于此,可以举出各种各样的结构。

[0155] 本发明的绝缘膜或保护膜的固化时的机械特性高,在可靠性试验后也与可靠性试验前相比维持机械特性,因此能够提供示出高裂纹耐性的高可靠性的半导体装置。

[0156] <电子部件、显示装置或半导体装置、和它们的制造方法>

本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的制造方法包括:涂布本发明的树脂组合物并干燥而形成树脂膜的步骤;对树脂膜照射化学射线的步骤;将树脂膜显影而形成图案的步骤;和进行热处理而形成固化膜的凸纹图案层的步骤。

[0157] 在涂布本发明的树脂组合物并干燥而形成树脂膜的步骤中,首先将本发明的树脂

组合物涂布在基板上,得到树脂组合物的涂布膜。作为基板,可以举出例如硅晶片、陶瓷类、砷化镓、有机电路基板、无机电路基板和在这些基板上配置电路的构成材料而得到的基板等,但不限于此。

[0158] 作为涂布方法,可以举出例如旋涂法、狭缝涂布法、浸涂法、喷涂法、印刷法等方法。此外,涂布膜厚根据涂布手段、组合物的固体成分浓度、粘度等而不同,通常以干燥后的膜厚达到0.1~150 μm 的方式涂布。

[0159] 在涂布前,可以将涂布树脂组合物的基材预先用前述密合改良剂进行前处理。作为前处理的方法,可以举出例如使用使密合改良剂在异丙醇、乙醇、甲醇、水、四氢呋喃、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶剂中溶解0.5~20质量%而得到的溶液,通过旋涂、狭缝模具涂布、棒涂、浸涂、喷涂、蒸气处理等方法对基材表面进行处理的方法。对基材表面进行处理后,根据需要,可以实施减压干燥处理。此外,其后通过50 $^{\circ}\text{C}$ ~280 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理,可以进行基材与密合改良剂的反应。

[0160] 接着,将树脂组合物的涂布膜干燥,形成树脂膜。干燥优选使用烘箱、加热板、红外线等,在50 $^{\circ}\text{C}$ ~140 $^{\circ}\text{C}$ 的范围进行1分钟~2小时。

[0161] 对树脂膜照射化学射线的步骤中,在具有感光性的树脂膜上隔着具有期望图案的掩模照射化学射线,从而曝光。作为曝光中使用的化学射线,有紫外线、可见光线、电子射线、X射线等,本发明中优选使用包含一般的曝光波长、即g线(436nm)、h线(405nm)或i线(365nm)的化学射线。

[0162] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的制造方法根据需要,可以包括曝光后烘烤(PEB)步骤。PEB步骤优选对经曝光的树脂膜,使用烘箱、加热板、红外线等,在50 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内进行1分钟~2小时。

[0163] 作为将树脂膜显影而形成图案的步骤中使用的显影液,树脂组合物具有碱可溶性的情况下,优选为四甲基铵、二乙醇胺、二乙基氨基乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙基胺、二乙基胺、甲基胺、二甲基胺、乙酸二甲基氨基乙基酯、二甲基氨基乙醇、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、环己基胺、乙二胺、六亚甲基二胺等示出碱性的化合物的水溶液。此外,根据情况,可以在这些示出碱性的化合物的水溶液中添加N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、二甲基丙烯酰胺等极性溶剂、甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类、环戊酮、环己酮、异丁基酮、甲基异丁基酮等酮类等中的1种或2种以上。树脂组合物不具有碱可溶性的情况下,显影液优选为对树脂组合物而言的良溶剂、或该良溶剂与不良溶剂的组合。作为良溶剂,可以举出例如N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、环戊酮、环己酮、 γ -丁内酯等。作为不良溶剂,可以举出例如甲苯、二甲苯、乙醇、异丙醇、乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯和水等。将良溶剂和不良溶剂混合使用的情况下,优选根据树脂组合物中的聚合物的溶解性调整不良溶剂相对于良溶剂的比例。此外,也可以组合使用2种以上、例如多种各溶剂。显影后,一般而言通过有机溶剂或水进行润洗处理。在此,也可以添加乙醇、异丙醇等醇类、乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类等而进行润洗处理。

[0164] 作为树脂组合物的图案形成方法,可以使用干式蚀刻。具体而言,包括将本发明的树脂组合物涂布在基板上的步骤;在80 $^{\circ}\text{C}$ 以上且低于150 $^{\circ}\text{C}$ 下使溶剂(E)挥发的步骤;在150 $^{\circ}\text{C}$ 以上且350 $^{\circ}\text{C}$ 以下进行固化的步骤;和通过碳酸激光或UV激光进行磨蚀加工的步骤。UV激

光的照射条件没有特别限定,通常使用ArF(193nm)、KrF(248nm)、XeCl(308nm)、XeCl(351nm)等准分子激光、YAG激光(355nm)光。碳酸激光与UV激光相比分辨率差,但装置成本低廉,从经济性优异的观点出发,在不需要高精细的用途中,可以使用碳酸激光。

[0165] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的制造方法包括进行热处理而形成固化膜的凸纹图案层的步骤。热处理的优选条件等与上述的<固化膜>中的树脂膜的热处理条件相同。

[0166] 作为本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的制造方法的一例,示出使用重布线(Re-distribution layer:RDL)优先的步骤的半导体装置的制造方法。在玻璃基板、硅晶片等支撑基板上通过溅射法形成Ti等阻隔金属,进一步在其上通过溅射法形成Cu籽晶(籽晶层)后,通过镀敷法形成包含Cu的电极垫。接着,在形成了电极垫的支撑基板的整面上涂布本发明的树脂组合物,干燥而形成树脂膜。对所得树脂膜照射使用i线步进机、宽带对准器等的 $100\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量的化学射线。接着,将显影液对曝光后的树脂膜喷出,由此溶解并去除曝光部,从而显影,形成线&间隔、方形或孔状的图案。并且,进行热处理而形成固化膜的凸纹图案层。该凸纹图案层形成绝缘膜。接着,再次通过溅射法形成籽晶层,通过镀敷法形成包含Cu的金属布线(重布线)。以后,反复进行籽晶层的步骤至金属布线形成的步骤,形成多层布线结构。接着,再次涂布本发明的树脂组合物,使用化学射线照射步骤,进行图案形成后,进行热处理而固化,由此形成绝缘膜后,在绝缘膜的开口部中,在金属布线上使用镀敷法形成Cu柱。在此,Cu柱的间距与半导体芯片的导通部间距设为相等。即,半导体芯片的导通部的间距为与电极垫的间距相比更细微的间距,构成多层布线结构的各重布线层从电极垫至Cu柱,缓慢微细间距化,同时将布线多层化。多层布线结构中的相邻的绝缘膜的厚度也相对于半导体芯片越接近,则相同或越薄。接着,在Cu柱上,经由焊接凸点连接半导体芯片。由此,电极垫与半导体芯片经由金属布线和焊接凸点而电连接。其后,将半导体芯片通过密封树脂密封,制成半导体封装后,将该支撑基板与该重布线层间剥离,分离该半导体封装。像这样,可以得到使用RDL优先的步骤的具有多层布线结构的半导体装置。

[0167] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的第一方式具有本发明的固化膜的凸纹图案层。通过具有本发明的固化膜的凸纹图案层,能够得到封装可靠性试验后,凸纹图案层中也不产生裂纹的高可靠性的电子部件、显示装置或半导体装置。作为本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的第一方式的例子,可以举出例如日本特开2020-66651中记载的电子部件、显示装置或半导体装置。

[0168] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的第二方式是将本发明的固化膜作为布线间的绝缘膜配置而成。通过将本发明的固化膜作为布线间的绝缘膜配置,能够形成2层以上的重布线通过包含本发明的树脂组合物的固化物的绝缘膜而分离的多层布线结构。一般而言,具有多层布线结构的封装中,对绝缘膜施加强应力,存在封装可靠性试验后产生裂纹的问题,通过使用包含本发明的树脂组合物的固化物的绝缘膜,能够得到在封装可靠性试验后也不产生裂纹的可靠性高的封装。多层布线结构的层数没有上限,大多使用10层以下。

[0169] 本发明的电子部件、显示装置或半导体装置的第二方式之中,作为半导体装置的例子,可以举出例如芯片优先扇出晶片级封装或者芯片优先扇出面板级封装。芯片优先扇

出晶片级封装或者芯片优先扇出面板级封装是指在半导体芯片的周边使用环氧树脂等密封树脂设置扩张部分,从半导体芯片上的电极至该扩张部分实施重布线,在扩张部分中也搭载焊珠,从而确保必要的端子数的半导体封装。芯片优先扇出晶片级封装或者芯片优先扇出面板级封装中,以跨半导体芯片的主面与密封树脂的主面所形成的边界线的方式设置布线,将固化膜作为布线间的绝缘膜配置而成。

[0170] 本发明的天线元件至少具有1个以上的天线布线、和本发明的固化膜,该天线布线包含选自弯折状环形天线、线圈状环形天线、弯折状单极天线、弯折状双极天线和微带天线中的至少一种以上,该天线布线中的平均一个天线部的专有面积为 1000mm^2 以下,该固化膜为将地线与天线布线间进行绝缘的绝缘膜。

[0171] 针对本发明的天线元件的一例,使用图1进行说明。图1是作为平面天线的一种的共面供电型的微带天线的一例的概略图。1a示出截面图,1b示出顶视图。首先针对形成方法进行说明。在铜箔上涂布本发明的树脂组合物,进行预烘烤。接着层压铜箔,热固化,由此形成在两面具有铜箔的固化膜。其后,经过利用减成法的图案形成,得到具有图1所示的微带线路(MSL)的铜布线的天线图案的天线元件。

[0172] 接着,针对图1的天线图案进行说明。1a中,15表示地线(整面),16表示形成天线的基板的绝缘膜。其上层的11~13表示通过前述图案形成而得到的天线布线的截面。地线布线厚度J和天线布线厚度K根据阻抗的设计而取任意的厚度,一般而言为 $2\sim 20\mu\text{m}$ 。1b中,11表示天线部,12表示匹配电路,13表示MSL供电线路,14表示供电点。为了获取天线部11与MSL供电线路13的阻抗的整合,匹配电路12的长度M具有 $1/4\lambda_r$ 的长度($\lambda_r = (\text{传输电波的波长}) / (\text{绝缘材料介电常数})^{1/2}$)。此外,天线部11的宽度W和长度L被设计为 $1/2\lambda_r$ 的长度。天线部长度L根据阻抗的设计,可以设为 $1/2\lambda_r$ 以下。通过使用本发明的固化膜,能够提供在封装可靠性试验后也不产生裂纹的可靠性高的天线元件。此外,由于这些特性,使用本发明中的绝缘膜的天线元件适合作为面向高频的天线,通过将天线部的面积(= $L \times W$)设为 1000mm^2 以下的尺寸,能够形成小型的天线元件。像这样,得到了高效率、高增益、小型的面向高频的天线元件。

[0173] 本发明的电子部件至少包含具有半导体元件、重布线层、密封树脂、天线布线的半导体封装,该重布线层的绝缘层和/或该密封树脂包含本发明的固化膜,优选该密封树脂位于地线与天线布线间。

[0174] 进一步本发明的电子部件优选具有使天线布线和本发明的固化膜层叠而得到的天线元件,天线布线的高度为 $50\sim 200\mu\text{m}$,该固化膜的厚度为 $80\sim 300\mu\text{m}$ 。将天线布线和固化膜层叠,将天线布线的高度和固化膜的厚度设为上述范围,由此能够以小型在宽范围内发送接收,本发明的固化膜由于可靠性试验后的劣化小,因此能够得到在可靠性试验后也不产生裂纹的可靠性高的天线元件。

[0175] 作为所述电子部件的一例,针对具有IC芯片(半导体元件)、重布线层、密封树脂和天线布线的半导体封装,使用图2进行说明。图2是涉及具有IC芯片(半导体元件)、重布线层、密封树脂和天线元件的半导体封装的截面的概略图。IC芯片201的电极垫202上,形成通过铜布线209和本发明的固化膜形成的基于绝缘膜210的重布线层(铜2层、绝缘膜3层)。在重布线层(铜布线209和绝缘膜210)的垫上,形成阻隔金属211和焊料凸点212。为了将前述IC芯片密封,利用本发明的固化膜形成第一密封树脂208,进一步在其上形成成为天线用的

地线的铜布线209。经由在第一密封树脂208内形成的过孔,形成将地线206和重布线层(铜布线209和绝缘膜210)连接的第一过孔布线207。在第一密封树脂208和地线布线206上,形成基于本发明的固化膜的第二密封树脂205,在其上形成平面天线布线204。经由在第一密封树脂208和第二密封树脂205内形成的过孔,形成将平面天线布线204和重布线层(铜布线209和绝缘膜210)连接的第二过孔布线203。作为绝缘膜210的平均一层的厚度,优选为10~20 μm ,作为第一密封树脂和第二密封树脂,各自优选为50~200 μm 和100~400 μm 。本发明的固化膜的可靠性试验后的劣化小,因此具有所得天线元件的半导体封装可以得到在封装可靠性试验后也不产生裂纹的可靠性高的封装。

实施例

[0176] 以下,举出实施例等说明本发明,但本发明不因这些例子而受到限定。应予说明,实施例中的树脂组合物的评价通过以下的方法进行。评价中,使用预先用1 μm 的聚四氟乙烯制的过滤器(住友电气工业(株)制)过滤了的树脂组合物(以下称为清漆)。

[0177] (1) 初始断裂点伸长率评价

将清漆在8英寸的硅晶片上,以在120 $^{\circ}\text{C}$ 下预烘烤3分钟后的膜厚达到11 μm 的方式,使用涂布显影装置ACT-8通过旋涂法进行涂布和预烘烤后,使用惰性烘箱CLH-21CD-S(光洋サーモシステム(株)制),在氧气浓度20ppm以下以3.5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温至250 $^{\circ}\text{C}$,在250 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时热处理。温度达到50 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,取出晶片,在45质量%的氢氟酸中浸渍1分钟,由此从晶片上剥离固化膜。将该膜裁切为宽度1.5cm、长度5cm的短条状,使用tensilon RTM-100((株)ORIENTEC制),在室温23.0 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度45.0%RH下以拉伸速度5mm/分钟拉伸,进行断裂点伸长率的测定。测定针对1个样本,针对10张短条进行,从结果中求出上位5点的平均值。断裂点伸长率的值将30%以上记作非常良好(3),15%以上且低于30%记作良好(2),低于15%记作不良(1)。

[0178] (2) 可靠性试验(高温保存试验、High Temperature Storage(HTS))后的断裂点伸长率变化率评价

将清漆在8英寸的硅晶片上,以在120 $^{\circ}\text{C}$ 下预烘烤3分钟后的膜厚达到11 μm 的方式,使用涂布显影装置ACT-8通过旋涂法进行涂布和预烘烤后,使用惰性烘箱CLH-21CD-S(光洋サーモシステム(株)制),在氧气浓度20ppm以下以3.5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温至250 $^{\circ}\text{C}$,在250 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时热处理。温度达到50 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,取出晶片,将带固化膜的晶片投入烘箱(Clean Oven DE42ヤマト科学制)中后,在大气下进行175 $^{\circ}\text{C}$ 、200小时的热处理。热处理结束后取出晶片,在45质量%的氢氟酸中浸渍1分钟,由此从晶片上剥离固化膜。将该膜裁切为宽度1.5cm、长度5cm的短条状,使用tensilon RTM-100((株)ORIENTEC制),在室温23.0 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度45.0%RH下以拉伸速度5mm/分钟拉伸,进行断裂点伸长率的测定。测定针对1个样本,针对10张短条进行,从结果中求出上位5点的平均值,记作HTS后的断裂点伸长率(%)。可靠性试验(HTS)后的断裂点伸长率变化率用 $|(\text{可靠性试验后的固化膜的断裂点伸长率}) - (\text{初始断裂点伸长率})| \times 100 / (\text{可靠性试验后的固化膜的断裂点伸长率})$ 定义,可靠性试验(HTS)后的断裂点伸长率变化率低于10%记作非常良好(3),10%以上且低于30%记作良好(2),30%以上记作不良(1)。

[0179] (3) 裂纹耐性评价

用铜布线进行剥离评价时,准备以下的评价基板。在8英寸硅晶片上,将厚度5 μm 、

直径90 μm 的圆柱型铜布线以铜布线的中心间距离达到150 μm 的方式等间隔制作。将其用作评价基板。

[0180] 将清漆在上述评价基板上,以在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟热处理后的膜厚达到8-12 μm 的方式,使用涂布显影装置ACT-8(东京エレクトロン(株)制)通过旋涂法进行涂布和预烘烤,制作预烘烤膜。预烘烤均在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟。

[0181] 树脂组合物不具有感光性的情况下,将所得预烘烤膜使用惰性烘箱(光洋サーモシステム(株)制、CLH-21CD-S),在氮气气流下以氧气浓度20ppm以下从50 $^{\circ}\text{C}$ 以3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升温至250 $^{\circ}\text{C}$,接着在250 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时热处理,得到固化膜。将所得固化膜使用碳酸激光(波长10600nm),以600 mJ/cm^2 的照射量在圆柱型铜布线上形成50 μm 的圆形开口图案,得到图案形成膜。

[0182] 树脂组合物具有感光性的情况下,所得预烘烤膜使用曝光机i线步进机(ニコン(株)制、NSR-2005i9C),使用在圆柱型铜布线上能够形成50 μm 的圆形开口图案的掩模,以800 mJ/cm^2 的曝光量进行曝光。

[0183] 曝光后,使用2.38质量%的四甲基铵(TMAH)水溶液(多摩化学工业制)或环戊酮,以显影前后的未曝光部的膜厚变化达到1.5 μm 的条件进行显影,接着,用纯水或丙二醇单甲基醚乙酸酯进行润洗,进行撇干干燥。其后,将图案膜使用惰性烘箱(光洋サーモシステム(株)制、CLH-21CD-S),在氮气气流下以氧气浓度20ppm以下从50 $^{\circ}\text{C}$ 以3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升温至250 $^{\circ}\text{C}$,接着以250 $^{\circ}\text{C}$ 进行1小时热处理,使图案形成膜固化,得到固化膜。

应予说明,预烘烤后和显影后的图案膜的膜厚使用大日本スクリーン制造(株)制光干涉式膜厚测定装置ラムダエースSTM-602,折射率设为1.629进行测定,固化膜的膜厚在折射率1.773下进行测定。

[0184] 接着,将形成了图案的试样(以后称为试样)投入冷热循环试验机(条件:-65 $^{\circ}\text{C}/30\text{min}\sim 150^{\circ}\text{C}/30\text{min}$)中,进行200个循环处理。其后,取出试样,使用光学显微镜观察固化膜裂纹的有无。观察基板中央、基板4端部各2个部位共计10个部位,裂纹产生数0记作极为良好4,裂纹产生数1~2记作良好3,裂纹产生数3~4记作略不良2,裂纹产生数5~10记作不良1,进行评价。裂纹产生数越少,则表示裂纹耐性越好。

[0185] (4) 图案加工性

(4)-1 灵敏度

将清漆在硅晶片上使用旋涂机旋涂后,使用加热板,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3分钟预烘烤,制作膜厚11 μm 的预烘烤膜。在所得预烘烤膜上,使用平行光掩模对准器(以下称为PLA)(Canon(株)制PLA-501F),以超高压汞灯作为光源,经由灵敏度测定用的灰阶掩模(1~50 μm 的具有1:1的线&间隔的图案),接触曝光。其后,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1分钟曝光后烘烤,使用涂布显影装置MARK-7,在碱水溶液中不溶解的负型的情况下,作为显影液使用环戊酮,进行2分钟喷淋显影,接着用丙二醇单甲基醚乙酸酯润洗30秒。在碱水溶液中溶解的负型或正型的情况下,作为显影液用2.38质量%的TMAH水溶液进行90秒水坑式显影,接着用水润洗30秒。

[0186] 显影后测定膜厚,负型的情况下,以曝光部的残膜率大于90%的最小曝光量作为灵敏度(mJ/cm^2)。正型的情况下,以曝光部的膜厚达到5nm以下(检测限以下)的最小曝光量作为灵敏度。曝光量用I线照度计测定。

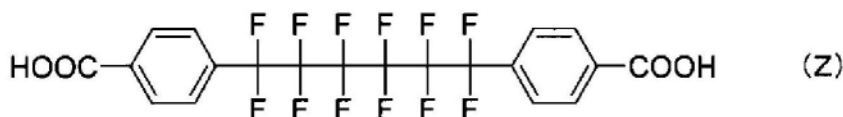
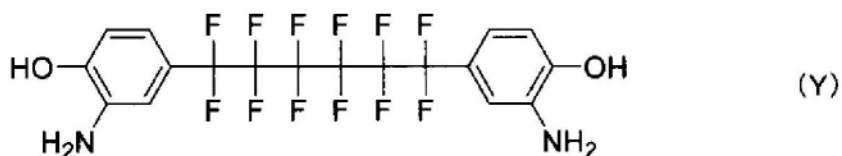
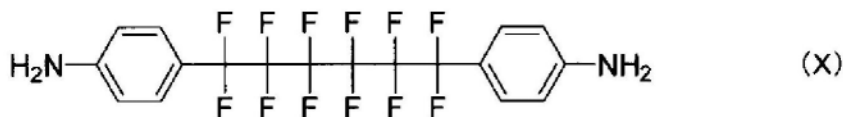
[0187] (4)-2 分辨率

测定(4)-1中定义的灵敏度下的曝光量下的显影后的最小图案尺寸(μm)。

[0188] <单体的合成例>

本发明中使用的下述结构的单体参考Journal of Fluorine Chemistry 130 (2009) 573-580,通过使4-碘苯胺、2-氨基-4-碘苯酚、4-碘苯甲酸反应,分别得到单体(X)、单体(Y)和单体(Z)。

[0189] [化17]



[0190] <合成例1聚酰亚胺前体(A-1)的合成>

在干燥氮气气流下,将4,4'-氧二邻苯二甲酸酐(以下称为ODPA)6.20g(0.02摩尔)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称为NMP)100g中。向其中,将2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(以下称为BAHF)6.01g(0.0164摩尔)、单体(X)0.77g(0.0016摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚(东京化成工业(株)制)0.44g(0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛(以下称为DFA)7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-1)(聚酰胺酸酯)。

[0191] <合成例2聚酰亚胺前体(A-2)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF5.49g(0.015摩尔)、单体(X)1.45g(0.003摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g(0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-2)(聚酰胺酸酯)。

[0192] <合成例3聚酰亚胺前体(A-3)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF4.25g(0.0116摩尔)、单体(X)3.10g(0.0064摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g(0.004摩尔),在50℃下反应2

小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-3)(聚酰胺酸酯)。

[0193] <合成例4聚酰亚胺前体(A-4)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF3.08g(0.0084摩尔)、单体(X)4.65g(0.0096摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g(0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-4)(聚酰胺酸酯)。

[0194] <合成例5聚酰亚胺前体(A-5)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF1.90g(0.0052摩尔)、单体(X)6.20g(0.0128摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g(0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-5)(聚酰胺酸酯)。

[0195] <合成例6聚酰亚胺前体(A-6)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将单体(X)8.72g(0.018摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g(0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-6)(聚酰胺酸酯)。

[0196] <合成例7聚酰亚胺(A-7)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF5.86g(0.016摩尔)、单体(X)31.0g(0.064摩尔)、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(以下称为SiDA)1.24g(0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g(0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g(0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-7)的粉末。

[0197] <合成例8聚羟基酰胺(A-8)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF(4.76g、0.013摩尔)、单体(X)(15.5g、0.032摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯(14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-8)的粉末。

[0198] <合成例9聚酰亚胺前体(A-9)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将1,4-苯

二胺(以下称为PDA) 1.69g (0.015摩尔)、单体(X) 1.45g (0.003摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g (0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g (0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-9)(聚酰胺酸酯)。

[0199] <合成例10聚酰亚胺前体(A-10)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g (0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF1.10g (0.003摩尔)、PDA1.30g (0.012摩尔)、单体(X) 1.45g (0.003摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g (0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g (0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-10)(聚酰胺酸酯)。

[0200] <合成例11聚酰亚胺前体(A-11)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g (0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF2.20g (0.006摩尔)、PDA0.97g (0.009摩尔)、单体(X) 1.45g (0.003摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g (0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g (0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-11)(聚酰胺酸酯)。

[0201] <合成例12聚酰亚胺前体(A-12)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g (0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将PDA0.97g (0.009摩尔)、单体(X) 4.36g (0.009摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g (0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g (0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-12)(聚酰胺酸酯)。

[0202] <合成例13聚酰亚胺前体(A-13)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g (0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF2.20g (0.006摩尔)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(以下称为TFMB) 2.88g (0.009摩尔)、单体(X) 1.45g (0.003摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g (0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g (0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-13)(聚酰胺酸酯)。

[0203] <合成例14聚酰亚胺前体(A-14)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g (0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF2.20g (0.006摩尔)、1,5-二氨基萘1.42g (0.009摩尔)、单体(X) 1.45g (0.003摩尔)与

NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.44g(0.004摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-14)(聚酰胺酸酯)。

[0204] <合成例15聚酰亚胺(A-15)的合成>

在干燥氮气气流下,将TFMB12.81g(0.04摩尔)、单体(X)19.37g(0.04摩尔)、SiDA1.24g(0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g(0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g(0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-15)的粉末。

[0205] <合成例16聚羟基酰胺(A-16)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加TFMB(7.20g、0.0225摩尔)、单体(X)(10.9g、0.0225摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯(14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-16)的粉末。

[0206] <合成例17聚酰亚胺前体(A-17)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF5.27g(0.0144摩尔)、单体(X)0.77g(0.0016摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-17)(聚酰胺酸酯)。

[0207] <合成例18聚酰亚胺前体(A-18)的合成>

在干燥氮气气流下,将3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(以下称为BPDA)5.88g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF5.27g(0.0144摩尔)、单体(X)0.77g(0.0016摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加4-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-18)(聚酰胺酸酯)。

[0208] <合成例19聚酰亚胺前体(A-19)的合成>

在干燥氮气气流下,将4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐(以下称为6FDA)8.88g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF5.27g(0.0144摩尔)、单体(X)0.77g(0.0016摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加4-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小

时,得到聚合物(A-19)(聚酰胺酸酯)。

[0209] <合成例20聚酰亚胺前体(A-20)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF4.69g(0.0128摩尔)、单体(X)1.55g(0.0032摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-20)(聚酰胺酸酯)。

[0210] <合成例21聚酰亚胺前体(A-21)的合成>

在干燥氮气气流下,将BPDA5.88g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF4.69g(0.0128摩尔)、单体(X)1.55g(0.0032摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加4-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-21)(聚酰胺酸酯)。

[0211] <合成例22聚酰亚胺前体(A-22)的合成>

在干燥氮气气流下,将6FDA8.88g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF4.69g(0.0128摩尔)、单体(X)1.55g(0.0032摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加4-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-22)(聚酰胺酸酯)。

[0212] <合成例23聚酰亚胺(A-23)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF26.37g(0.072摩尔)、单体(X)3.87g(0.008摩尔)、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(以下称为SiDA)1.24g(0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g(0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g(0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-23)的粉末。

[0213] <合成例24聚酰亚胺(A-24)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF26.37g(0.072摩尔)、单体(X)3.87g(0.008摩尔)、SiDA1.24g(0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g(0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将BPDA29.42g(0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-24)的粉末。

[0214] <合成例25聚酰亚胺(A-25)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF26.37g(0.072摩尔)、单体(X)3.87g(0.008摩尔)、SiDA1.24g(0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g(0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将6FDA44.42g(0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小

时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-25)的粉末。

[0215] <合成例26聚酰亚胺前体(A-26)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF2.93g(0.008摩尔)、单体(Y)4.13g(0.008摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-26)(聚酰胺酸酯)。

[0216] <合成例27聚酰亚胺前体(A-27)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g(0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将单体(Y)8.26g(0.016摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.87g(0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g(0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-27)(聚酰胺酸酯)。

[0217] <合成例28聚酰亚胺(A-28)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF14.65g(0.04摩尔)、单体(Y)20.68g(0.04摩尔)、SiDA1.24g(0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g(0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g(0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-28)的粉末。

[0218] <合成例29聚酰亚胺(A-29)的合成>

在干燥氮气气流下,将单体(Y)41.30g(0.08摩尔)、SiDA1.24g(0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g(0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g(0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-29)的粉末。

[0219] <合成例30聚羟基酰胺(A-30)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF(14.83g、0.0405摩尔)、单体(X)(2.18g、0.0045摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯(14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-30)的粉末。

[0220] <合成例31聚羟基酰胺(A-31)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF(13.19g、0.036摩尔)、单体(X)(4.36g、0.009摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯(14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗涤3次后,用80℃的真空干

燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-31)的粉末。

[0221] 《合成例32聚羟基酰胺(A-32)的合成》

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF(8.24g、0.0225摩尔)、单体(Y)(11.61g、0.0225摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯(14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗滌3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-32)的粉末。

[0222] 《合成例33聚羟基酰胺(A-33)的合成》

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加单体(Y)(23.23g、0.045摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯(14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗滌3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-33)的粉末。

[0223] 《合成例34聚羟基酰胺(A-34)的合成》

在干燥氮气气流下,投入NMP100g、单体(Z)(27.11g、0.05摩尔),在室温下搅拌溶解后,冷却至0℃,将亚硫酸氯(12.49g、0.105摩尔)在将反应温度保持为10℃以下的同时滴加,滴加结束后在10℃附近搅拌30分钟,得到单体Z的羧酸酰氯溶液。接着,投入NMP100g、BAHF(16.48g、0.045摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),搅拌溶解。其后,添加吡啶(17.40g、0.22摩尔)。将该溶液冷却至0℃,将温度保持为10℃以下,同时滴加单体Z的羧酸酰氯溶液,搅拌30分钟后,在室温下搅拌30分钟。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗滌3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-34)的粉末。

[0224] 《合成例35聚酰亚胺前体(A-35)的合成》

将ODPA31.02g(0.10摩尔)加入500ml容量的可分离式烧瓶中,加入甲基丙烯酸2-羟基乙基酯26.03g(0.20摩尔)和 γ -丁内酯87ml,在室温下在搅拌的同时添加吡啶16.22g(0.21摩尔),得到反应混合物。因反应而导致的发热结束后,放置冷却至室温,放置16小时。

[0225] 接着,冰冷下,在搅拌的同时用20分钟添加将二环己基碳二亚胺(DCC)41.27g(0.2摩尔)溶解在 γ -丁内酯40mL中得到的溶液至反应混合物中,接着在搅拌的同时用20分钟添加将BAHF23.44g(0.064摩尔)、单体X7.75g(0.016摩尔)在 γ -丁内酯100ml中悬浮得到的物质。进一步,在室温下搅拌2小时后,添加3-氨基苯酚4.36g、0.040摩尔),搅拌1小时,接着,添加 γ -丁内酯65mL。通过过滤去除反应混合物中产生的沉淀物,得到反应液。

[0226] 将所得反应液添加至800ml的乙醇中,生成包含粗聚合物的沉淀物。滤取所生成的粗聚合物,溶解在四氢呋喃300mL中,得到粗聚合物溶液。将所得粗聚合物溶液滴加至6L的水中,使聚合物沉淀,通过过滤收集该沉淀,用水洗滌3次后,真空干燥,得到粉末状的聚酰亚胺前体(A-35)的粉末。

[0227] 《合成例36聚酰亚胺(A-36)的合成》

在干燥氮气气流下,将ODPA31.02g(0.100摩尔)在NMP234.67g中在60℃下溶解。向其中,将MAP3.27g(0.030摩尔)与NMP5g一起添加,在60℃下反应15分钟。其后,将BAHF23.44g(0.064摩尔)、单体X7.75g(0.016摩尔)、SiDA1.24g(0.005摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应2小时。接着,升温至200℃,反应3小时。其后冷却至40℃,在压缩空气流

下,将カレンズMOI19.86g (0.128摩尔)与NMP49.65g一起添加,在40℃下反应2小时。反应结束后,冷却至室温,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用50℃的通风干燥机干燥3天,得到聚酰亚胺(A-36)的粉末。

[0228] <合成例37聚酰亚胺(A-37)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF29.30g (0.08摩尔)、SiDA1.24g (0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g (0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g (0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-37)的粉末。

[0229] <合成例38聚酰亚胺(A-38)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF29.30g (0.072摩尔)、1,12-二氨基十二烷1.60g (0.008摩尔)、SiDA1.24g (0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g (0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g (0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-38)的粉末。

[0230] <合成例39聚酰亚胺(A-39)的合成>

在干燥氮气气流下,将BAHF29.30g (0.072摩尔)、ED-900 (HUNTSMAN制)7.20g (0.008摩尔)、SiDA1.24g (0.005摩尔)、3-氨基苯酚3.27g (0.03摩尔)溶解在NMP180g中。向其中,将ODPA31.02g (0.1摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应1小时,接着,在180℃下搅拌4小时。搅拌结束后,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚酰亚胺(A-39)的粉末。

[0231] <合成例40聚酰亚胺前体(A-40)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA6.20g (0.02摩尔)溶解在NMP100g中。向其中,将BAHF5.27g (0.016摩尔)与NMP25g一起添加,在20℃下反应1小时,接着,在50℃下反应2小时。接着,添加3-氨基苯酚0.87g (0.008摩尔),在50℃下反应2小时。其后,用10分钟滴加将DFA7.15g (0.06摩尔)用NMP10g稀释得到的溶液。滴加后,在50℃下搅拌3小时。反应结束后,将溶液投入水1L中,通过过滤收集聚合物固体的沉淀。将聚合物固体用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚合物(A-40) (聚酰胺酸酯)。

[0232] <合成例41聚羟基酰胺(A-41)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF (16.48g、0.045摩尔)、3-氨基苯酚 (1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯 (14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗涤3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-41)的粉末。

[0233] <合成例42聚羟基酰胺(A-42)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF (14.83g、0.0405摩尔)、1,12-二氨基十二烷 (0.90g、0.0045摩尔)、3-氨基苯酚 (1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯 (14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗涤3次后,用80℃

的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-42)的粉末。

[0234] <合成例43聚羟基酰胺(A-43)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF(14.83g、0.0405摩尔)、ED-900(4.05g、0.0045摩尔)、3-氨基苯酚(1.09g、0.010摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃,同时添加4,4'-二苯基醚二甲酰氯(14.76g、0.05摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗滌3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-43)的粉末。

[0235] <合成例44聚羟基酰胺(A-44)的合成>

在干燥氮气气流下,投入NMP100g,添加BAHF(32.96g、0.090摩尔)、间氨基苯酚(2.18g、0.020摩尔),在室温下搅拌溶解后,将反应溶液的温度保持为-10~0℃的同时用10分钟滴加十二烷二酰氯(20.04g、0.075摩尔)后,加入4,4'-二苯基醚二甲酰氯(7.38g、0.025摩尔),在室温下持续3小时搅拌。将反应溶液投入3升的水中,回收析出物,用纯水洗滌3次后,用80℃的真空干燥机干燥20小时,得到聚羟基酰胺(A-44)的粉末。

[0236] <合成例45聚酰亚胺前体(A-45)的合成>

将ODPA31.02g(0.10摩尔)加入500ml容量的可分离式烧瓶中,加入甲基丙烯酸2-羟基乙基酯26.03g(0.20摩尔)和 γ -丁内酯87ml,在室温下在搅拌的同时添加吡啶16.22g(0.21摩尔),得到反应混合物。因反应而导致的发热结束后,放置冷却至室温,放置16小时。

[0237] 接着,冰冷下,在搅拌的同时用20分钟添加将二环己基碳二亚胺(DCC)41.27g(0.2摩尔)溶解在 γ -丁内酯40mL中得到的溶液至反应混合物中,接着在搅拌的同时用20分钟添加将BAHF23.44g(0.064摩尔)、1,12-二氨基十二烷3.20g(0.016摩尔)在 γ -丁内酯100ml中悬浮得到的物质。进一步,在室温下搅拌2小时后,添加3-氨基苯酚4.36g、0.040摩尔),搅拌1小时,接着,添加 γ -丁内酯65mL。通过过滤去除反应混合物中产生的沉淀物,得到反应液。

[0238] 将所得反应液添加至800ml的乙醇中,生成包含粗聚合物的沉淀物。滤取所生成的粗聚合物,溶解在四氢呋喃300mL中,得到粗聚合物溶液。将所得粗聚合物溶液滴加至6L的水中,使聚合物沉淀,通过过滤收集该沉淀,用水洗滌3次后,真空干燥,得到粉末状的聚酰亚胺前体(A-45)的粉末。

[0239] <合成例46聚酰亚胺(A-46)的合成>

在干燥氮气气流下,将ODPA31.02g(0.100摩尔)在60℃下溶解在NMP234.67g中。向其中,将MAP3.27g(0.030摩尔)与NMP5g一起添加,在60℃下反应15分钟。其后,将BAHF23.44g(0.064摩尔)、1,12-二氨基十二烷3.20g(0.016摩尔)、SiDA1.24g(0.005摩尔)与NMP20g一起添加,在60℃下反应2小时。接着,升温至200℃,反应3小时。其后冷却至40℃,在压缩空气流下,将カレンズMOI19.86g(0.128摩尔)与NMP49.65g一起添加,在40℃下反应2小时。反应结束后,冷却至室温,将溶液投入水3L中,得到白色沉淀。通过过滤收集该沉淀,用水洗滌3次后,用50℃的通风干燥机干燥3天,得到聚酰亚胺(A-46)的粉末。

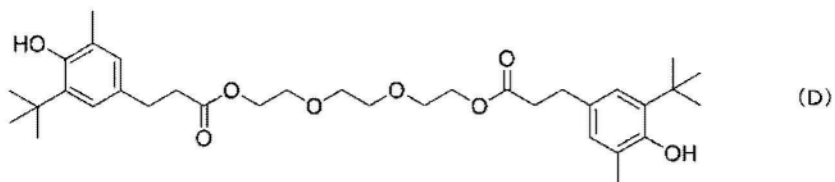
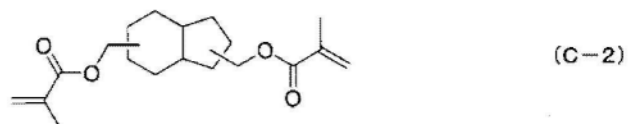
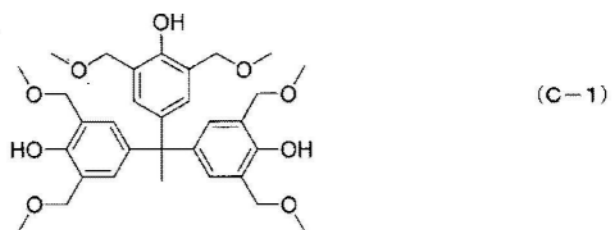
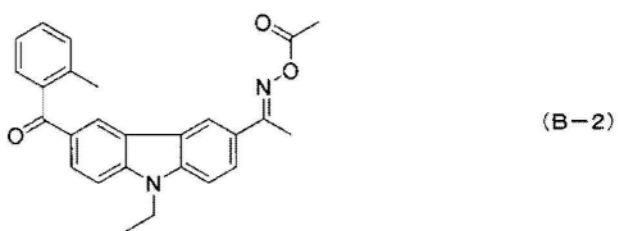
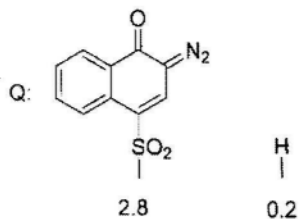
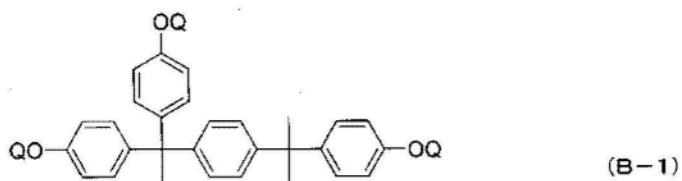
[0240] [实施例1~46、比较例1~16]

对上述(A)成分10g,添加(B)成分、(C)成分、(D)成分、作为(E)成分的 γ -丁内酯,制作清漆。

[0241] 实施例中使用的(B-1)成分(ダイトーケミックス(株)公司制)、(B-2)成分(BASF(株)公司制)(C-1)成分(群栄化学工业(株)公司制)、(C-2)成分和(D)成分(DIC(株)公司

制)如下所述。

[0242] [化18]



[0243] 针对各实施例、比较例中得到的树脂组合物的特性结果,示于表1和表2。

[0244]

[表1]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(E)成分	初始断裂点 伸长率		HTS后的断 裂点伸长率	HTS后的断裂点 伸长率变化率	裂纹耐性	
						%	评价			%	评价
实施例1	A-1 (10g)	-	-	-	E (20g)	24	2	22	20	2	3
实施例2	A-2 (10g)	-	-	-	E (20g)	33	3	27	18	2	3
实施例3	A-3 (10g)	-	-	-	E (20g)	40	3	32	16	2	3
实施例4	A-4 (10g)	-	-	-	E (20g)	46	3	40	14	2	3
实施例5	A-5 (10g)	-	-	-	E (20g)	62	3	55	12	2	4
实施例6	A-6 (10g)	-	-	-	E (20g)	28	2	30	15	2	3
实施例7	A-7 (10g)	-	-	-	E (20g)	58	3	52	10	2	4
实施例8	A-8 (10g)	-	-	-	E (20g)	52	3	46	12	2	4
实施例9	A-9 (10g)	-	-	-	E (20g)	38	3	34	11	2	3
实施例10	A-10 (10g)	-	-	-	E (20g)	45	3	41	9	3	3
实施例11	A-11 (10g)	-	-	-	E (20g)	53	3	50	5	3	4
实施例12	A-12 (10g)	-	-	-	E (20g)	65	3	64	2	3	4
实施例13	A-13 (10g)	-	-	-	E (20g)	47	3	43	9	3	4
实施例14	A-14 (10g)	-	-	-	E (20g)	42	3	39	8	3	4
实施例15	A-15 (10g)	-	-	-	E (20g)	60	3	58	3	3	4
实施例16	A-16 (10g)	-	-	-	E (20g)	59	3	56	5	3	4
比较例1	A-37 (10g)	-	-	-	E (20g)	22	2	11	50	1	7
比较例2	A-38 (10g)	-	-	-	E (20g)	24	2	12	52	1	6
比较例3	A-39 (10g)	-	-	-	E (20g)	60	3	25	58	1	3
比较例4	A-40 (10g)	-	-	-	E (20g)	15	2	3	80	1	9
比较例5	A-41 (10g)	-	-	-	E (20g)	16	2	18	13	2	5

[0245]

[表2]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(E)成分	初始断裂点 伸长率		HTS后的断裂点 伸长率		HTS后的断裂点 伸长率变化率		裂纹耐性			图案加工性	
						%	评价	%	%	评价	裂纹 产生数	评价	灵敏度 ($\mu\text{m}/\text{cm}^2$)	分辨率 (μm)		
实施例17	A-17 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	37	2	20	26	2	2	3	80	5		
实施例18	A-17 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	26	2	22	15	2	1	3	80	5		
实施例19	A-18 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	23	2	20	13	2	1	3	100	10		
实施例20	A-19 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	19	2	15	21	2	2	3	80	5		
实施例21	A-20 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	32	3	23	28	2	1	3	100	8		
实施例22	A-21 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	24	2	17	29	2	1	3	120	12		
实施例23	A-22 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	20	2	15	25	2	2	3	100	8		
实施例24	A-23 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	33	3	24	27	2	2	3	100	10		
实施例25	A-23 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	33	3	29	12	2	1	3	100	10		
实施例26	A-24 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	27	2	24	11	2	1	3	150	12		
实施例27	A-25 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	22	2	19	14	2	2	3	100	10		
实施例28	A-26 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	42	3	37	12	2	0	4	80	5		
实施例29	A-27 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	48	3	44	8	3	0	4	80	5		
实施例30	A-28 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	46	3	40	13	2	0	4	100	10		
实施例31	A-29 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	54	3	48	11	2	0	4	100	10		
实施例32	A-29 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	53	3	51	4	3	0	4	100	10		
实施例33	A-30 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	25	2	28	12	2	0	4	80	5		
实施例34	A-30 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	27	2	28	4	3	0	4	80	5		
实施例35	A-31 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	30	2	31	3	3	0	4	100	8		
实施例36	A-32 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	48	3	43	10	2	0	4	80	5		
实施例37	A-33 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	59	3	55	7	3	0	4	80	5		
实施例38	A-33 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	58	3	57	2	3	0	4	80	5		
实施例39	A-34 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	43	3	41	5	3	0	4	80	5		
实施例40	A-17 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	29	2	22	24	2	2	3	400	25		
实施例41	A-20 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	34	3	25	26	2	1	3	400	25		
实施例42	A-27 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		F (20g)	52	3	48	8	3	0	4	400	25		
实施例43	A-29 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	56	3	51	9	3	0	4	300	25		
实施例44	A-33 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		F (20g)	61	3	56	8	3	0	4	300	25		
实施例45	A-35 (10g)	B-2 (2g)			E (20g)	36	3	26	28	2	1	3	150	20		
实施例46	A-36 (10g)	B-2 (2g)			E (20g)	36	3	31	14	2	1	3	200	20		
比较例6	A-37 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	19	2	8	58	1	9	1	100	10		
比较例7	A-38 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	23	2	9	61	1	8	1	100	10		
比较例8	A-39 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	56	3	21	63	1	4	2	100	10		
比较例9	A-40 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	12	1	0	100	1	10	1	80	5		
比较例10	A-41 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	14	1	17	21	2	6	1	80	5		
比较例11	A-42 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	40	3	21	48	1	5	1	80	5		
比较例12	A-43 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	73	3	26	64	1	4	2	80	5		
比较例13	A-44 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	80	3	31	61	1	3	2	70	5		
比较例14	A-37 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	22	2	10	55	1	7	1	400	30		
比较例15	A-45 (10g)	B-2 (2g)			F (20g)	28	2	16	43	1	5	1	200	25		
比较例16	A-46 (10g)	B-2 (2g)			E (20g)	25	2	13	48	1	6	1	250	25		

产业上的利用可能性

[0246] 本发明的树脂组合物能够适合地用于半导体元件等表面保护膜、层间绝缘膜、有机发光元件等显示装置的绝缘层、薄膜晶体管(以下称为TFT)基板的平坦化膜、电路基板的布线保护绝缘膜、固体拍摄元件的芯片上微透镜、各种显示器・固体拍摄元件用平坦化膜、和电路板用阻焊剂等。

标记说明

- [0247] 1a 截面图
- 1b 上面图
- 11 天线部

- 12 匹配电路
- 13 MSL供电线路
- 14 供电点
- 15 地线
- 16 绝缘膜
- J 地线布线厚度
- K 天线布线厚度
- L 天线部长度
- M 匹配电路长度
- W 天线部宽度
- 201 IC芯片
- 202 电极垫
- 203 第二过孔布线
- 204 平面天线布线
- 205 第二密封树脂
- 206 地线布线
- 207 第一过孔布线
- 208 第一密封树脂
- 209 铜布线
- 210 绝缘膜
- 211 阻隔金属
- 212 焊料凸点

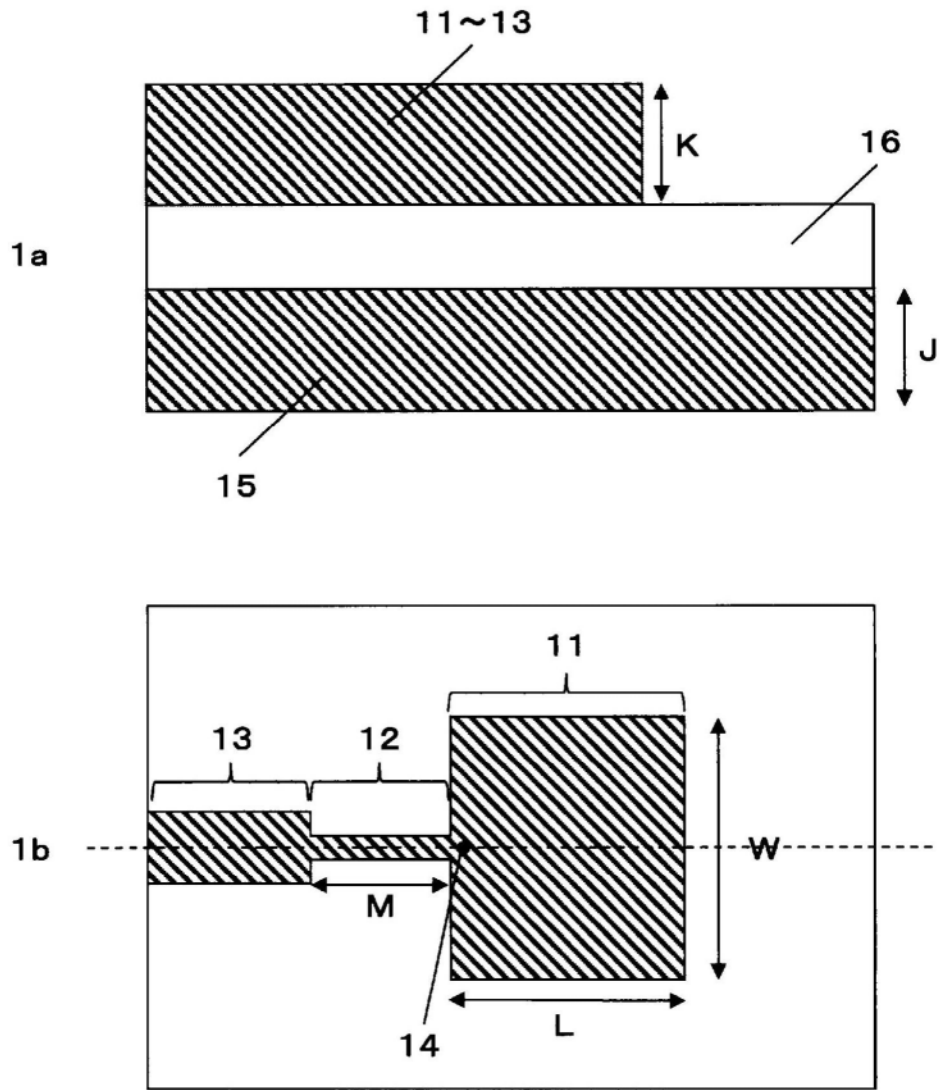


图1

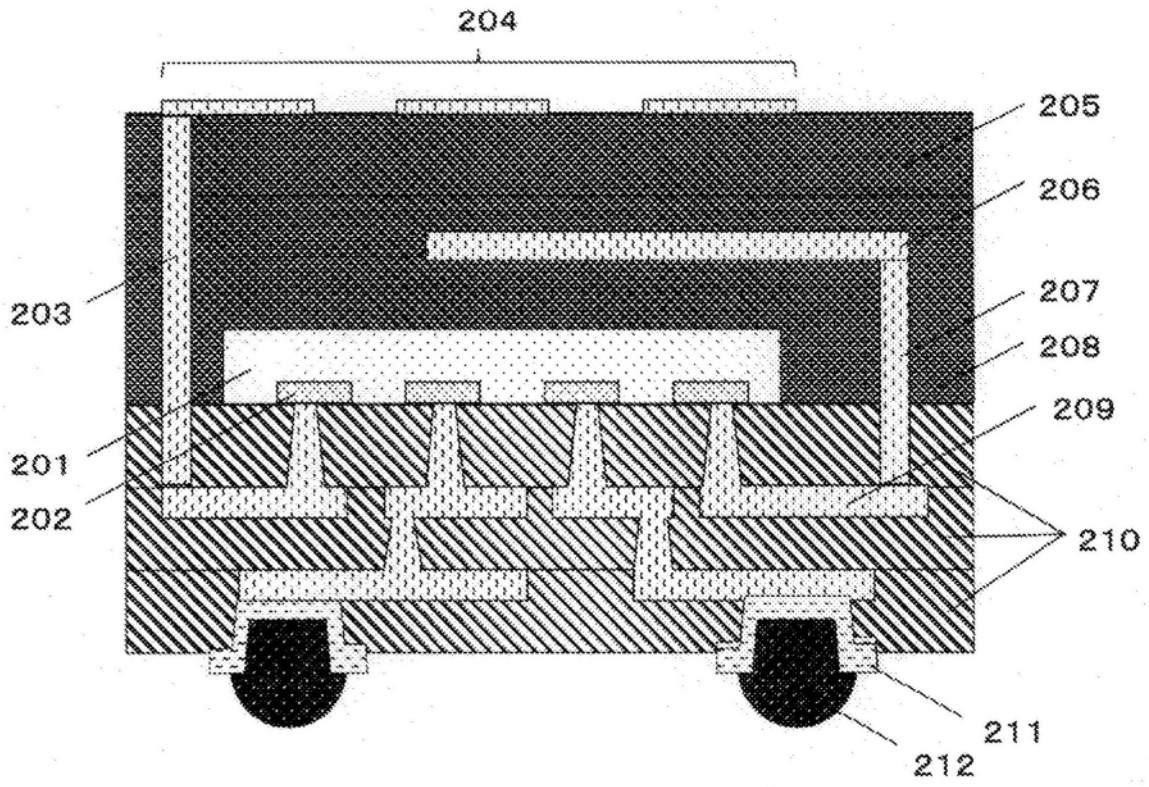


图2