



(10) 申请公布号 CN 115698855 A

(43) 申请公布日 2023. 02. 03

(21) 申请号 202180038895.6

(22) 申请日 2021.05.25

(30) 优先权数据

2020-094819 2020.05.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.11.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/019805 2021.05.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/241581 JA 2021.12.02

(71) 申请人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 北畑太郎 森清治

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 池兵

(51) Int.Cl.

G03F 7/023 (2006.01)

G03F 7/075 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

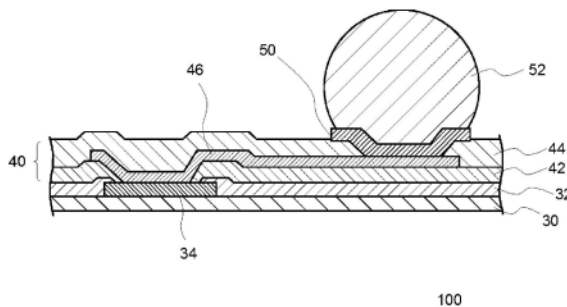
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种感光性树脂组合物,其含有成分(A):碱溶性树脂,其中,成分(A)含有成分(a1):联苯芳烷基型酚醛树脂,在以下的条件1下测量的感光性树脂组合物的固化膜的拉伸伸长率为10%以上200%以下:(条件1)(i)使感光性树脂组合物在200℃、180分钟的条件 下固化而形成固化膜,并由固化膜制作6.5mm×20mm×10 μ m厚度的试样。(ii)根据JIS K7161,在23℃、试验速度5mm/min的条件下实施试样的拉伸试验并求出拉伸伸长率。



1. 一种感光性树脂组合物,其含有成分(A):碱溶性树脂,所述感光性树脂组合物的特征在于:

所述成分(A)含有成分(a1):联苯芳烷基型酚醛树脂,

在以下的条件1下测量的所述感光性树脂组合物的固化膜的拉伸伸长率为10%以上200%以下,

条件1:

(i)使所述感光性树脂组合物在200℃、180分钟的条件固化而形成所述固化膜,并由所述固化膜制作6.5mm×20mm×10μm厚度的试样,

(ii)根据JIS K7161,在23℃、试验速度5mm/min的条件下实施所述试样的拉伸试验并求出所述拉伸伸长率。

2.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

所述成分(a1)的重均分子量为2000以上50000以下。

3.根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

还含有成分(B):交联剂,

所述成分(B)含有成分(b1):2官能性的环氧树脂。

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,其特征在于:

还含有成分(C):产酸剂,

所述成分(C)含有成分(c1):硫化合物或其盐。

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,其特征在于:

所述成分(A)还含有成分(a2):所述成分(a1)以外的酚醛树脂。

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,其特征在于:

还含有成分(D):硅烷偶联剂。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

所述感光性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度为150℃以上260℃以下。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

在以下的条件2下测量的所述固化膜的膜强度为70MPa以上150MPa以下,

条件2:

装置:拉伸/压缩试验机,

温度:常温,

拉伸速度:5mm/min,

试验片尺寸:6.5mm×20mm×10μm厚度。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于:

所述感光性树脂组合物用于缓冲涂膜或布线用绝缘膜。

感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 至今为止,在感光性树脂组合物的领域中,为了获得即使在低温下进行了固化的情况下也能够形成不脆且耐热性优异的固化膜的感光性树脂组合物,开发了各种技术。作为这种技术,可以举出专利文献1中所记载的技术。

[0003] 在专利文献1中记载有如下内容:对具有特定结构的聚酰胺涂布含有具有酚性羟基的化合物的树脂组合物并在200℃以下的温度下进行固化而得到的膜,显示出高的断裂伸长率(0008段)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-213032号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 本发明人对专利文献1中所记载的技术进行了研究,其结果,明确了在获得低温下的固化性优异的膜这一方面依然有改善的余地。

[0009] 本发明提供一种低温下的固化性优异的树脂膜。

[0010] 用于解决技术问题的手段

[0011] 根据本发明,提供一种感光性树脂组合物,其含有成分(A):碱溶性树脂,其中,

[0012] 所述成分(A)含有成分(a1):联苯芳烷基型酚醛树脂,

[0013] 在以下的条件1下测量的所述感光性树脂组合物的固化膜的拉伸伸长率为10%以上200%以下,

[0014] (条件1)

[0015] (i)使所述感光性树脂组合物在200℃、180分钟的条件固化而形成所述固化膜,并由所述固化膜制作6.5mm×20mm×10μm厚度的试样,

[0016] (ii)根据JIS K7161,在23℃、试验速度5mm/min的条件下实施所述试样的拉伸试验并求出所述拉伸伸长率。

[0017] 并且,根据本发明,例如还能够提供使上述本发明中的感光性树脂组合物固化而成的树脂膜和包括所述树脂膜的电子装置。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,能够提供一种低温下的固化性优异的树脂膜。

附图说明

[0020] 图1是表示实施方式中的电子装置的构成例的剖面图。

具体实施方式

[0021] 以下,举出各成分的具体例,对本发明的实施方式进行说明。在以下的实施方式中,组合物可以单独含有各成分或者组合含有各成分的2种以上。

[0022] 在本说明书中,数值范围“x~y”表示“x以上y以下”,下限值x和上限值y也都包含在内。并且,在以下的附图中,对相同的构成要素标注相同的附图标记,并适当省略说明。并且,图为概略图,与实际尺寸比率并不一致。

[0023] (感光性树脂组合物)

[0024] 在本实施方式中,感光性树脂组合物含有成分(A):碱溶性树脂,成分(A)含有成分(a1):联苯芳烷基型酚醛树脂。而且,在以下的条件1下测量的感光性树脂组合物的固化膜的拉伸伸长率为10%以上200%以下。

[0025] (条件1)

[0026] (i)使该感光性树脂组合物在200℃、180分钟条件下固化而形成固化膜,并由固化膜制作6.5mm×20mm×10μm厚度的试样。

[0027] (ii)根据JIS K7161,在23℃、试验速度5mm/min的条件下实施试样的拉伸试验并求出拉伸伸长率。

[0028] 本发明人为了提高感光性树脂组合物的低温固化性而进行了研究。其结果发现,通过使感光性树脂组合物含有特定成分,并且使感光性树脂组合物的固化膜的拉伸伸长率在特定范围内,能够解决上述的技术问题。

[0029] 从抑制脆性破裂的观点出发,固化膜的拉伸伸长率为10%以上,优选为20%以上,更优选为30%以上,进一步优选为40%以上。

[0030] 并且,从更稳定地获得固化膜的观点出发,固化膜的拉伸伸长率为200%以下,优选为150%以下,更优选为125%以下,进一步优选为100%以下,更进一步优选为90%以下。

[0031] 在本实施方式中,从提高耐热性的观点出发,感光性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为150℃以上,更优选为180℃以上,进一步优选为200℃以上,更进一步优选为210℃以上。

[0032] 并且,从抑制脆性恶化的观点出发,感光性树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度优选为260℃以下,更优选为240℃以下,进一步优选为230℃以下。

[0033] 在此,感光性树脂组合物的固化物的Tg可以根据使用热机械分析仪(TMA)在开始温度30℃、测量温度范围30~440℃、升温速度10℃/min的条件下对规定的试验片(宽度3mm×长度10mm×厚度0.005~0.015mm)进行测量所得到的结果来计算。

[0034] 从提高感光性树脂组合物的固化物的可靠性的观点出发,在以下的条件2下测量的固化膜的膜强度优选为70MPa以上,更优选为90MPa以上,进一步优选为100MPa以上,更进一步优选为105MPa以上。

[0035] 并且,从抑制脆性破裂的观点出发,固化膜的上述膜强度优选为150MPa以下,更优选为140MPa以下,进一步优选为130MPa以下,更进一步优选为120MPa以下。

[0036] (条件2)

[0037] 装置:拉伸/压缩试验机

[0038] 温度:常温(25℃)

[0039] 拉伸速度:5mm/min

[0040] 试验片尺寸:6.5mm×20mm×10μm厚度。

[0041] 并且,从提高感光性树脂组合物的固化物的可靠性的观点出发,50~100℃的温度区域中的固化膜的线膨胀系数优选为25ppm/℃以上,更优选为30ppm/℃以上,进一步优选为35ppm/℃以上,并且,优选为40ppm/℃以下。

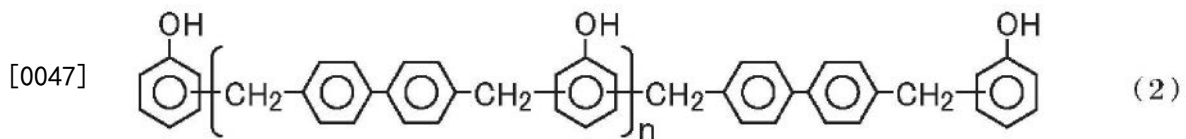
[0042] 在此,具体而言,50~100℃的温度区域中的固化膜的线膨胀系数可以根据使用热机械分析仪(TMA),在开始温度30℃、测量温度范围30~440℃、升温速度10℃/min的条件下,对在200℃、180分钟的条件获得的固化膜的试验片(宽度3mm×长度10mm×厚度10mm)进行测量所得到的结果来计算。

[0043] 接下来,对各成分进行进一步具体的说明。

[0044] (成分(A))

[0045] 成分(A)是碱溶性树脂,含有成分(a1):联苯芳烷基型酚醛树脂。

[0046] 从提高低温下的固化性的观点出发,成分(a1)优选为由下述通式(2)表示。



[0048] 上述通式(2)中,从提高低温下的固化性的观点出发,n优选为6以上,更优选为10以上,进一步优选为12以上,更进一步优选为14以上。

[0049] 并且,从溶剂溶解性的观点出发,n优选为72以下,更优选为54以下,进一步优选为36以下。

[0050] 从提高低温下的固化性的观点出发,成分(a1)的重均分子量例如可以为500以上,优选为2000以上,更优选为3000以上,进一步优选为4000以上。

[0051] 并且,成分(a1)的重均分子量例如可以为50000以下,从溶剂溶解性的观点出发,优选为20000以下,更优选为15000以下,进一步优选为10000以下,更进一步优选为8000以下。

[0052] 在此,具体而言,成分(a1)的重均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测量,并且根据使用聚苯乙烯标准物质制作的校准曲线来计算。

[0053] 在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时,从提高低温固化时的韧性的观点出发,感光性树脂组合物中的成分(a1)的含量优选为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。

[0054] 并且,从热机械特性恶化的观点出发,在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时,感光性树脂组合物中的成分(a1)的含量优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,更进一步优选为40质量份以下。

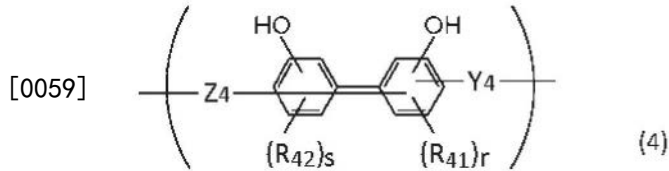
[0055] 并且,成分(A)可以含有成分(a1)以外的树脂。作为该树脂的具体例,包括选自成分(a1)以外的酚醛树脂、羟基苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚苯并噁唑树脂、聚酰亚胺树脂和环状烯烃树脂中的一种或两种以上。

[0056] 从提高低温下的固化性和固化膜的可靠性的观点出发,成分(A)优选还含有成分(a2):成分(a1)以外的酚醛树脂。

[0057] 作为成分(a2),具体而言,包括选自苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚酚醛清漆树脂、苯酚-联苯酚醛清漆树脂、烯丙基化酚醛清漆型酚醛树脂、苯二甲基酚醛清

漆型酚醛树脂等酚醛清漆型酚醛树脂；酚醛清漆型酚醛树脂、甲阶型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆树脂等酚化合物与醛化合物的反应物；苯酚芳烷基树脂等酚化合物与二甲醇化合物的反应物中的一种或两种以上。成分 (a2) 优选为酚醛清漆型酚醛树脂。

[0058] 并且,从提高低温下的固化性和固化膜的可靠性的观点出发,成分 (a2) 优选具有下述通式 (4) 所表示的结构单元。



[0060] (上述通式 (4) 中, R_{41} 和 R_{42} 分别独立地为选自羟基、卤素原子、羧基、碳原子数 1~20 的饱和或不饱和烷基、碳原子数 1~20 的烷基醚基、碳原子数 3~20 的饱和或不饱和脂环式基团或碳原子数 6~20 的具有芳香族结构的有机基团中的 1 价取代基,它们可以经由酯键、醚键、酰胺键、羰基键键合, r 和 s 分别独立地为 0~3 的整数, Y_4 和 Z_4 分别独立地为单键或选自可以具有不饱和键的碳原子数 1~10 的脂肪族基团、碳原子数 3~20 的脂环式基团和碳原子数 6~20 的具有芳香族结构的有机基团, Z_4 与两个苯环中的任一个键合)

[0061] 具有通式 (4) 所表示的结构单元的酚醛树脂,具体而言可以使用日本特开 2018-155938 号公报中所记载的方法来获得。

[0062] 在将感光性树脂组合物的总固体成分设为 100 质量份时,从提高低温固化时的固化性的观点出发,感光性树脂组合物中的成分 (a2) 的含量优选为 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。

[0063] 并且,从韧性恶化的观点出发,在将感光性树脂组合物的总固体成分设为 100 质量份时,感光性树脂组合物中的成分 (a2) 的含量优选为 70 质量份以下,更优选为 60 质量份以下,进一步优选为 50 质量份以下,更进一步优选为 40 质量份以下。

[0064] 并且,在将感光性树脂组合物的总固体成分设为 100 质量份时,从提高低温下的固化性和固化膜的可靠性的观点出发,感光性树脂组合物中的成分 (A) 的含量优选为 30 质量份以上,更优选为 45 质量份以上,进一步优选为 50 质量份以上,并且,例如可以为 55 质量份以上。

[0065] 并且,从提高耐药性和感光性的观点出发,在将感光性树脂组合物的总固体成分设为 100 质量份时,感光性树脂组合物中的成分 (A) 的含量优选为 95 质量份以下,更优选为 90 质量份以下,进一步优选为 85 质量份以下,更进一步优选为 70 质量份以下。

[0066] (成分 (B))

[0067] 从提高固化膜的可靠性和耐药性的观点出发,感光性树脂组合物优选还含有成分 (B): 交联剂。

[0068] 具体而言,成分 (B) 是具有能够利用热与成分 (A) 反应的基团的化合物,例如可以举出 1,2-苯二甲醇、1,3-苯二甲醇、1,4-苯二甲醇(对苯二甲醇)、1,3,5-苯三甲醇、4,4'-联苯二甲醇、2,6-吡啶二甲醇、2,6-双(羟基甲基)-对甲酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二烷氧基甲基苯酚)等具有羟甲基的化合物;五羟基联苯(phloroglucide)等酚类;1,4-双(甲氧基甲基)苯、1,3-双(甲氧基甲基)苯、4,4'-双(甲氧基甲基)联苯、3,4'-双(甲氧基甲基)联苯、3,3'-双(甲氧基甲基)联苯、2,6-萘二羧酸甲酯、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲氧基甲基苯酚)等

具有烷氧基甲基的化合物；以六羟甲基三聚氰胺、六丁醇三聚氰胺等为代表的羟甲基三聚氰胺化合物；六甲氧基三聚氰胺等烷氧基三聚氰胺化合物；四甲氧基甲基乙炔脲等烷氧基甲基乙炔脲化合物；羟甲基苯并胍胺化合物、二羟甲基乙烯脲等羟甲基脲化合物；烷基化尿素树脂；二氰基苯胺、二氰基苯酚、氰基苯基磺酸等氰基化合物；1,4-苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯等异氰酸酯化合物；乙二醇二环氧丙基醚、双酚A二环氧丙基醚、异三聚氰酸三环氧丙基酯、苯氧基型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆树脂型环氧树脂等含有环氧基的化合物；N,N'-1,3-苯二马来酰亚胺、N,N'-亚甲基二马来酰亚胺等马来酰亚胺化合物等。

[0069] 从提高使感光性树脂组合物固化而获得的树脂膜的耐药品性的观点出发，成分(B)优选含有成分(b1)：2官能性的环氧树脂，更优选含有2官能的苯氧基型环氧树脂。从相同的观点出发，还优选成分(B)含有成分(b1)和烷基化尿素树脂。作为苯氧基型环氧树脂，可以使用双酚A型苯氧基树脂、双酚F型苯氧基树脂、双酚S型苯氧基树脂、双酚苯乙酮型苯氧基树脂、酚醛清漆型苯氧基树脂、联苯型苯氧基树脂、茛苳型苯氧基树脂、双环戊二烯型苯氧基树脂、降冰片烯型苯氧基树脂、萘型苯氧基树脂、蒽型苯氧基树脂、金刚烷型苯氧基树脂、萘烯型苯氧基树脂和三甲基环己烷型苯氧基树脂等。并且，作为苯氧基型环氧树脂的市售品的具体例，可以举出树脂JER-1256、YX-7105(以上为三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation)制造)、LX-01(株式会社大阪曹达(OSAKA SODA CO.,LTD.)制造)。

[0070] 在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时，从提高低温固化时的韧性的观点出发，感光性树脂组合物中的成分(b1)的含量优选为0.1质量份以上，更优选为1质量份以上，进一步优选为3质量份以上。

[0071] 并且，从保持低温固化时的热机械特性的观点出发，在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时，感光性树脂组合物中的成分(b1)的含量优选为60质量份以下，更优选为50质量份以下，进一步优选为40质量份以下。

[0072] 并且，在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时，从提高低温固化时的韧性和耐药性的观点出发，感光性树脂组合物中的成分(B)的含量优选为0.1质量份以上，更优选为1质量份以上，进一步优选为3质量份以上。

[0073] 并且，从提高固化膜的耐药性的观点出发，在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时，感光性树脂组合物中的成分(B)的含量优选为60质量份以下，更优选为50质量份以下，进一步优选为40质量份以下。

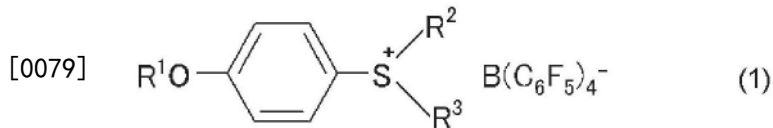
[0074] (成分(C))

[0075] 从稳定地形成固化膜的观点出发，感光性树脂组合物优选还含有成分(C)：产酸剂。具体而言，成分(C)是能够通过吸收热能或光能而产生酸的化合物。

[0076] 从提高低温下的固化性和耐药性的观点出发，成分(C)优选含有成分(c1)：铈化合物或其盐。

[0077] 成分(c1)具体而言是具有铈离子作为阳离子部的铈盐。此时，成分(c1)的阴离子部具体而言为硼化物离子、锑离子、磷离子或三氟甲磺酸离子等磺酸离子，从提高低温下的反应速度的观点出发，优选为硼化物离子或锑离子，更优选为硼化物离子。这些阴离子可以具有取代基。

[0078] 成分(c1)优选含有下述通式(1)所表示的铈盐。



[0080] 上述通式(1)中, R^1 为氢原子或一价有机基团,从提高低温下的反应性的观点出发,优选为氢原子或酰基,更优选为酰基,进一步优选为 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$ -基。

[0081] R^2 为一价有机基团,从提高低温下的反应性的观点出发,优选为链状或具有支链的烃基或可以具有取代基的苄基,更优选为可以由碳原子数1以上4以下的烷基取代的苄基或碳原子数1以上4以下的烷基,进一步优选为甲基或芳香环部可以被甲基取代的苄基。

[0082] R^3 为一价有机基团,从提高低温下的反应性的观点出发,优选为链状或具有支链的烃基,更优选为碳原子数1以上4以下的烷基,更优选为甲基。

[0083] 作为成分(c1)的其它的优选例,可以举出三苯基铈三氟甲磺酸盐等三苯基铈盐。

[0084] 并且,成分(c1)还可以为二(三氟甲磺)酰亚胺(4,8-二正丁氧基-1-萘基)二丁基铈等光产酸剂。

[0085] 在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时,从提高低温下的固化性的观点出发,感光性树脂组合物中的成分(c1)的含量优选为0.005质量份以上,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.02质量份以上。

[0086] 并且,从抑制可靠性下降的观点出发,在将感光性树脂组合物的总固体成分设为100质量份时,感光性树脂组合物中的成分(C)的含量优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为3质量%以下,并且,还优选为例如0.5质量份以下、例如0.2质量份以下或例如0.1质量份以下。

[0087] (成分(D))

[0088] 从提高感光性树脂组合物的固化膜与基板的密合性(紧贴性)的观点出发,感光性树脂组合物优选还含有成分(D):硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂,例如可以举出3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧基硅烷;对苯乙烯基三甲氧基硅烷等苯乙烯基硅烷;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等(甲基)丙烯酰基硅烷;N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、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氨基硅烷;3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷;双(三乙氧基丙基)四硫化物等硫化物系硅烷;3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等异氰酸酯硅烷。从相同的观点出发,成分(D)优选为选自环氧基硅烷和(甲基)丙烯酰基硅烷中的至少一种,更优选为3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的至少一个。并且,作为成分(D)的具体例,还可以举出硅化合物,该硅化合物可以通过使具有选自氨基、酰胺基和脲基中的一个或两个以上的基团的硅化合物与酸酐或酸酐反应而获得。

[0089] 从兼顾密合性和感光性树脂组合物的保存性的观点出发,感光性树脂组合物中的成分(D)的含量相对于成分(A)100质量份,优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,并且,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为10质量份以下,更进一

步优选为5质量份以下。

[0090] 感光性树脂组合物还可以含有上述成分以外的成分。作为这样的成分,例如可以添加成分(D)以外的密合助剂、表面活性剂、抗氧化剂、溶解促进剂、填料、敏化剂等添加剂。

[0091] 作为成分(D)以外的密合助剂,从提高感光性树脂组合物的固化膜与金属的密合性的观点出发,具体而言,可以举出选自三唑化合物和酰亚胺化合物中的一种或两种以上的化合物。由此,能够进一步增加来自氮原子的孤电子对的数量。

[0092] 其中,作为三唑化合物,具体而言,可以举出选自巯基三唑、4-氨基-1,2,4-三唑、4H-1,2,4-三唑-3-胺、4-氨基-3,5-二-2-吡啶基-4H-1,2,4-三唑、3-氨基-5-甲基-4H-1,2,4-三唑、4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-胺、3,4-二氨基-4H-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-4H-1,2,4-三唑、1,2,4-三唑-3,4,5-三胺、3-吡啶基-4H-1,2,4-三唑、4H-1,2,4-三唑-3-羧酰胺(4H-1,2,4-triazole-3-carboxamide)、3,5-二氨基-4-甲基-1,2,4-三唑、3-吡啶基-4-甲基-1,2,4-三唑、4-甲基-1,2,4-三唑-3-羧酰胺等1,2,4-三唑中的一种或两种以上的化合物。

[0093] 从进一步提高密合性的观点出发,感光性树脂组合物中的密合助剂的含量相对于成分(A)100质量份,优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为1质量份以上,并且,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。

[0094] 作为表面活性剂,具体而言,可以举出聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯芳基醚类;聚氧乙烯二月桂酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯等聚氧乙烯二烷基酯类等非离子系表面活性剂;以EFTOP EF301、EFTOP EF303、EFTOP EF352(Shin-Akita Kasei Co.,Ltd.制造)、MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F177、MEGAFACE F444、MEGAFACE F470、MEGAFACE F471、MEGAFACE F475、MEGAFACE F482、MEGAFACE F477(DIC Corporation制造)、Fluorad FC-430、Fluorad FC-431、Novec FC4430、Novec FC4432(3M Japan Limited制造)、Surflon S-381、Surflon S-382、Surflon S-383、Surflon S-393、Surflon SC-101、Surflon SC-102、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-106(AGC SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制造)等名称市售的氟系表面活性剂;有机硅氧烷共聚物KP341(信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)制造);(甲基)丙烯酸系共聚物Polyflow No.57、95(共荣社化学株式会社(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.)制造)。

[0095] 其中,优选使用具有全氟烷基的氟系表面活性剂。作为具有全氟烷基的氟系表面活性剂,优选为使用上述具体例中选自MEGAFACE F171、MEGAFACE F173、MEGAFACE F444、MEGAFACE F470、MEGAFACE F471、MEGAFACE F475、MEGAFACE F482、MEGAFACE F477(DIC Corporation制造)、Surflon S-381、Surflon S-383、Surflon S-393(AGC SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制造)、Novec FC4430和Novec FC4432(3M Japan Limited制造)中的一种或两种以上。

[0096] 并且,作为表面活性剂,还可以优选使用有机硅系表面活性剂(例如,聚醚改性二甲基硅氧烷等)。作为有机硅系表面活性剂,具体而言,可以举出Dow Corning Toray Co.,Ltd.的SH系列、SD系列和ST系列、BYK Japan K.K.的BYK系列、信越化学工业株式会社的KP系列、NOF CORPORATION的Disfoam(注册商标)系列、ToshibaSilicone Co.,Ltd.的TSF系列

等。

[0097] 从提高涂布性和涂膜的均匀性等的观点出发,感光性树脂组合物中的表面活性剂的含量相对于感光性树脂组合物的整体(包括溶剂),例如为0.001质量%(10ppm)以上,并且,优选为1质量%(10000ppm)以下,更优选为0.5质量%(5000ppm)以下,进一步优选为0.1质量%(1000ppm)以下。

[0098] (感光性树脂组合物的制备)

[0099] 感光性树脂组合物可以通过将上述的各成分和根据需要添加的其它成分在有机溶剂中混合并溶解来制备。

[0100] 并且,在本实施方式中,感光性树脂组合物例如可以将上述的成分和根据需要添加的其它成分溶解在有机溶剂中制成清漆状来使用。

[0101] 并且,感光性树脂组合物还可以在使成分(a1)和成分(a1)以外的成分(A)以及适当的其它成分事先反应而制成事先反应树脂之后,进一步适当加入其它成分来使用。

[0102] 作为有机溶剂,例如可以举出选自N-甲基-2-吡咯烷酮、 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-甲氧基丙酸酯中的一种或两种以上的溶剂。

[0103] (树脂膜)

[0104] 通过使本实施方式中的感光性树脂组合物固化,可以获得树脂膜。并且,本实施方式中的树脂膜是感光性树脂组合物的干燥膜或固化膜。即,树脂膜通过使感光性树脂组合物干燥或固化而成,优选通过使感光性树脂组合物固化而成。

[0105] 该树脂膜例如可用于形成永久膜、抗蚀剂等电子装置用的树脂膜。其中,从可在低温下获得树脂膜的观点、具有优异的加工性的观点、和可获得可靠性优异的树脂膜的观点出发,优选用于形成永久膜的用途。

[0106] 根据本实施方式,例如关于使用感光性树脂组合物获得的树脂膜,还能够获得在制成对于制作电子装置等有用的树脂膜时所要求的加工性或可靠性优异的膜。

[0107] 上述永久膜由如下的树脂膜构成,该树脂膜通过对感光性树脂组合物进行预烘烤、曝光和显影而形成所需形状的图案之后,进行后烘烤而使其固化来获得。永久膜能够用于缓冲涂膜等电子装置的保护膜、再布线用绝缘膜等层间膜、堤坝材料等。

[0108] 并且,感光性树脂组合物优选用于缓冲涂膜或布线用绝缘膜。

[0109] 抗蚀剂例如由如下的树脂膜构成,该树脂膜通过将感光性树脂组合物利用旋涂、辊涂、流涂、浸涂、喷涂、刮刀涂布等方法涂布在被抗蚀剂遮蔽的对象上,并从感光性树脂组合物中除去溶剂而获得。

[0110] 图1是表示具有本实施方式中的树脂膜的电子装置的构成例的剖面图。

[0111] 图1所示的电子装置100可以为包括上述树脂膜的电子装置。具体而言,可以使电子装置100中的选自钝化膜32、绝缘层42和绝缘层44中的一个以上为树脂膜。在此,树脂膜优选为上述永久膜。

[0112] 电子装置100例如是半导体芯片。在该情况下,例如可通过将电子装置100经由凸块(bump)52搭载在布线基板上而获得半导体封装件。电子装置100包括:设置有晶体管等半

导体元件的半导体基板;和设置在半导体基板上的多层布线层(未图示)。在多层布线层中的最上层,设置有层间绝缘膜30和设置在层间绝缘膜30上的最上层布线34。最上层布线34例如由铝A1构成。并且,在层间绝缘膜30上和最上层布线34上设置有钝化膜32。在钝化膜32的一部分,设置有供最上层布线34露出的开口。

[0113] 在钝化膜32上设置有再布线层40。再布线层40具有:设置在钝化膜32上的绝缘层42;设置在绝缘层42上的再布线46;和设置在绝缘层42上和再布线46上的绝缘层44。在绝缘层42上形成有与最上层布线34连接的开口。再布线46形成于绝缘层42上和设置在绝缘层42的开口内,并且与最上层布线34连接。在绝缘层44设置有与再布线46连接的开口。

[0114] 在设置在绝缘层44的开口内,例如经由UBM(Under Bump Metallurgy:凸块下金属)层50形成有凸块52。电子装置100例如经由凸块52与布线基板等连接。

[0115] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是这些是本发明的例示,也可以采用上述以外的各种构成。

[0116] [实施例]

[0117] 以下,参照实施例对实施方式进行详细说明,但是本发明并不受这些实施例的记载的任何限定。

[0118] (实施例1~5、比较例1~5)

[0119] 按照表1中所记载的配合来制备感光性树脂组合物。具体而言,首先,将按照表1配合的各成分在氮气气氛下搅拌混合之后,用孔径0.2 μ m的聚乙烯制过滤器进行过滤,由此获得清漆状的感光性树脂组合物。

[0120] 将表1中所记载的各成分的详细内容表示如下。并且,在表1中,各成分的含量为有效量。

[0121] (A) 碱溶性树脂)

[0122] (a2) 碱溶性树脂1:酚醛清漆型酚醛树脂,后述的制造例1中所获得的酚醛树脂

[0123] (a2) 碱溶性树脂2:甲酚型酚醛树脂,PR-56001,住友电木株式会社(Sumitomo Bakelite Co.,Ltd.)制造

[0124] (a2) 碱溶性树脂3:烯丙基型酚醛树脂,MEH-8000H,明和化成株式会社(Meiwa Plastic Industries,Ltd.)制造

[0125] (a2) 碱溶性树脂4:Xyllok型酚醛树脂,MEH-7800SS,明和化成株式会社制造

[0126] (a1) 碱溶性树脂5:联苯芳烷基型酚醛树脂1,重均分子量600,MEH-7851SS,明和化成株式会社制造

[0127] (a1) 碱溶性树脂6:联苯芳烷基型酚醛树脂2,重均分子量4000,GPH-103,日本化药株式会社(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制造 (a1) 碱溶性树脂7:后述的制造例2中所获得的事先反应树脂

[0128] (B) 交联剂)

[0129] (b1) 交联剂1:苯氧基型环氧树脂,YX-7105,三菱化学株式会社制造

[0130] (b1) 交联剂2:双酚A型环氧树脂,LX-01,株式会社大阪曹达制造

[0131] 交联剂3:烷基化尿素树脂,NIKALAC MX-270,Sanwa Chemical Co.,Ltd.制造

[0132] (感光剂)

[0133] 感光剂1:DS-427,Daito Chemix Corporation制造

- [0134] (溶剂)
- [0135] 溶剂1 (树脂中所含的溶剂): γ -丁内酯
- [0136] (密合助剂)
- [0137] (D) 密合助剂1: 硅烷偶联剂 (3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷), KBM-403, 信越化学工业株式会社制造
- [0138] 密合助剂2: 巯基三唑
- [0139] 密合助剂3: 硅烷偶联剂 (3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷), KBM-503, 信越化学工业株式会社制造
- [0140] ((C) 产酸剂)
- [0141] (c1) 产酸剂1: 铈盐1 (4-乙酰氧基苯基二甲基铈四(五氟苯基)硼酸盐), SI-B5, 三新化学工业株式会社 (SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 制造
- [0142] (c1) 产酸剂2: 铈盐2 (4-乙酰氧基苯基甲基苄基铈四(五氟苯基)硼酸盐), SI-B3A, 三新化学工业株式会社制造
- [0143] (c1) 产酸剂3: 铈盐3 (二(三氟甲砷)酰亚胺 (4,8-二正丁氧基-1-萘基) 二丁基铈), ZK-1232, DSP GOKYO FOOD&CHEMICAL Co., Ltd. 制造
- [0144] (表面活性剂)
- [0145] 表面活性剂1: 氟系表面活性剂, FC4430, 3M Japan Limited 制造
- [0146] (制造例1) 碱溶性树脂1的制造
- [0147] 在干燥氮气气流下, 向包括温度计、搅拌机、原料投入口和干燥氮气导入管的四口的玻璃制圆底烧瓶中装入间甲酚64.9g (0.60摩尔)、对甲酚43.3g (0.40摩尔)、30质量% 甲醛水溶液65.1g (甲醛0.65摩尔) 和草酸二水合物0.63g (0.005摩尔) 之后, 浸在油浴中, 一边使反应液回流, 一边在100℃进行4小时缩聚反应。接着, 花费3小时将油浴的温度升温至200℃之后, 将烧瓶内的压力减压至50mmHg以下, 除去水分和挥发成分。然后, 将树脂冷却至室温, 获得重均分子量3200的作为酚醛清漆型酚醛树脂的酚醛树脂 (碱溶性树脂1)。
- [0148] (制造例2) 碱溶性树脂7的制造
- [0149] 装入50质量份的碱溶性树脂1、50质量份的碱溶性树脂6、30质量份的交联剂1、0.4质量份的作为催化剂的四苯基磷、45质量份的溶剂1, 加热至150℃, 并在烧瓶中搅拌2小时。冷却至常温之后, 从烧瓶中取出产物, 获得事先反应树脂 (碱溶性树脂7)。
- [0150] 以下给出感光性树脂组合物的特性测量方法。
- [0151] (伸长率)
- [0152] 使各例中所获得的感光性树脂组合物在200℃、180分钟的条件 下固化而形成固化膜。由所获得的固化膜制作出6.5mm×20mm×10 μ m厚度的试样。
- [0153] 根据JIS K7161, 在ORIENTEC Co., Ltd. 制造的拉伸试验机 (Tensilon RTA-100)、23℃、试验速度5mm/min的条件下实施试样的拉伸试验。对1个试样进行8次测量, 将其平均值 (表1中的“ave.”) 作为拉伸伸长率 (%)。将结果示于表1。
- [0154] (T_g、线膨胀系数 (CTE))
- [0155] 在200℃、180分钟的条件 下制作各例中所获得的感光性树脂组合物的固化膜, 并由所获得的固化膜获得宽度3mm×长度10mm×厚度10mm的试验片。
- [0156] 使用热机械分析仪 (TMA, Seiko Instruments Inc 制造, SS6000), 在开始温度30

℃、测量温度范围30~440℃、升温速度10℃/min的条件下,对各例的试验片进行测量,根据测量结果求出T_g(℃)和50~100℃温度区域的线膨胀系数(ppm/℃)。将结果示于表1。

[0157] (拉伸强度)

[0158] 使各例中所获得的感光性树脂组合物在200℃、180分钟条件下固化而形成固化膜,并由所获得的固化膜制作出6.5mm×20mm×10μm厚度的试验片。在以下的条件下测量所获得的试验片的拉伸强度(MPa)。将结果示于表1。

[0159] 装置:ORIENTEC Co.,Ltd.制造的拉伸试验机(Tensilon RTC-1210A)

[0160] 温度:常温(25℃)

[0161] 拉伸速度:5mm/min

[0162] (加工性评价)

[0163] 对于实施例1~4和比较例1~5各自,将所获得的清漆状感光性树脂组合物涂布在硅晶片上,并在100℃/4分钟条件下实施热处理,由此获得膜厚约7.0μm的树脂膜。使用i射线步进机(Nikon Co.,Ltd.制造的NSR-4425i)对该树脂膜以最佳量进行曝光,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差成为0.3μm并进行2次旋覆浸没(puddle)显影将曝光部溶解除去之后,用纯水冲洗10秒钟。以光学显微镜的倍率200倍对形成在树脂膜上的图案的开口部进行观察,确认在100μm□的开口部有无产生残渣。

[0164] ○:残渣的大小小于5μm

[0165] ×:残渣的大小为5μm以上

[0166] 将评价结果示于表1。

[0167] (低温固化性)

[0168] 作为低温固化性的评价标准,对使用各例中所获得的组合物获得的固化膜的膜断裂性进行评价。

[0169] 将各例中所获得的感光性树脂组合物以固化后的厚度成为10μm的方式涂布在6英寸硅晶片上,并以100℃/4分钟进行预烘烤。接着,在洁净烘箱中将氧浓度控制为2000ppm以下,以200℃、180分钟进行固化。

[0170] 由所获得的固化膜获得宽度3mm×长度10mm×厚度10mm的试验片。将试验片对折,观察其外观,并按以下的基准进行评价。

[0171] ○:无断裂

[0172] ×:一部分有断裂或完全断裂

[0173] 将评价结果示于表1。

[0174]

[表1]

种类	结构	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	比较例3	比较例4	比较例5
碱性树脂1	酚醛清漆型酚醛树脂	50	50	50		50	50	50	50	50	50
碱性树脂2	甲酚型酚醛树脂						50	50			50
碱性树脂3	烯丙基型酚醛树脂								50		
碱性树脂4	Xylok型酚醛树脂									50	
碱性树脂5	联苯芳烷基型酚醛树脂1	50									
碱性树脂6	联苯芳烷基型酚醛树脂2		50	50		20					
碱性树脂7	事先反应树脂			130							
交联剂1	苯氧基型环氧树脂	30	30	30		40	30	30	30	30	
交联剂2	双酚A型环氧树脂										
交联剂3	烷基化尿素树脂	30	30			50	30	30	30	30	30
感光剂1	-	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
溶剂1 (树脂中所含的溶剂)	γ -丁内酯	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
密合助剂1	硅烷偶联剂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
密合助剂2	巯基三唑	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
密合助剂3	硅烷偶联剂					8					
产酸剂1	铈盐1						4				
产酸剂2	铈盐2	4	4	4	4	4			4	4	4
产酸剂3	铈盐3					6					
表面活性剂1	氟系表面活性剂										
伸长率 (ave.) (%)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.16
线膨胀系数 (CTE) (ppm/°C)		21	35	62	75	30	7	无法测量	13	11	10
拉伸强度 (MPa)		38	38	37	35	45	42	无法测量	43	44	41
玻璃化转变温度 (Tg) (°C)		110	110	102	113	114	115	无法测量	106	111	108
加工性评价		224	220	212	223	255	220	无法测量	221	221	220
低温固化性	膜断裂性	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×

[0175] 根据表1可知,各实施例中所获得的组合物具有优异的加工性,并且低温下的固化性优异。

[0176] 本申请以2020年5月29日申请的日本申请特愿2020-094819号为基础要求优先权，并将其全部公开内容援用于此。

[0177] 附图标记说明

[0178] 30:层间绝缘膜,32:钝化膜,34:最上层布线,40:再布线层,42、44:绝缘层,46:再布线,50:UBM层,52:凸块,100:电子装置。

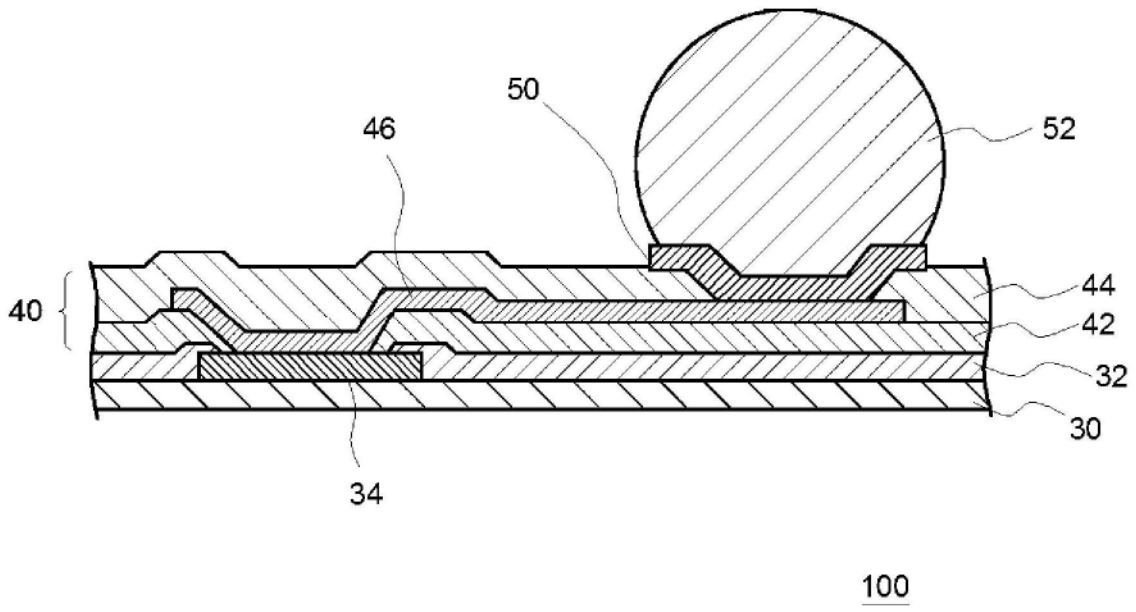


图1