



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117378044 A

(43) 申请公布日 2024. 01. 09

(21) 申请号 202280035809.0

(22) 申请日 2022.05.16

(30) 优先权数据

2021-082953 2021.05.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/020338 2022.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244717 JA 2022.11.24

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 北岛峻辅 中村敦 斋江俊之

山崎健太

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

H01L 23/29 (2006.01)

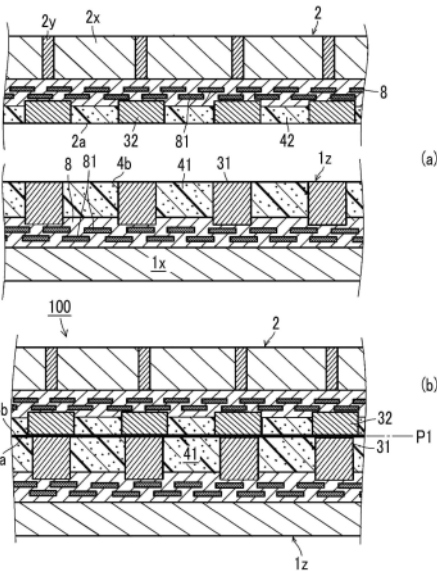
权利要求书2页 说明书97页 附图6页

(54) 发明名称

含聚酰亚胺部形成用组合物、接合体的制造方法、接合体、器件的制造方法及器件

(57) 摘要

本发明提供一种含聚酰亚胺部形成用组合物、使用了上述含聚酰亚胺部形成用组合物的接合体的制造方法、接合体、器件的制造方法及器件,所述含聚酰亚胺部形成用组合物使用于包括如下工序的接合体的制造方法:准备基板A的工序;在上述基板A的具备配线端子的面上形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序;准备基板B的工序;及将上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与上述基板B中的具备配线端子的面进行接合的接合工序,其中,上述含聚酰亚胺部为由上述含聚酰亚胺部形成用组合物形成的部件,上述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比上述接合工序中的接合温度低。



1. 一种含聚酰亚胺部形成用组合物,其使用于包括如下工序的接合体的制造方法:
准备具有具备配线端子的面的基板A的工序;
在所述基板A的所述具备配线端子的面上形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序;
准备具有具备配线端子的面的基板B的工序;及
将所述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与所述基板B中的所述具备配线端子的面进行接合的接合工序,
所述含聚酰亚胺部为由所述含聚酰亚胺部形成用组合物形成的部件,
所述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比所述接合工序中的接合温度低。
2. 根据权利要求1所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其包含聚酰亚胺前体及溶剂。
3. 根据权利要求1或2所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其进一步包含迁移抑制剂。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度为350℃以下。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比所述接合工序中的接合温度低30℃以上。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述接合工序中的接合温度为380℃以下。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述基板A的形态为晶片。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述基板B的形态为芯片。
9. 根据权利要求1至7中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述基板B的形态为晶片。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
在接合工序中,具备含聚酰亚胺部的基板A的温度被预热至70℃以上。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
在所述含聚酰亚胺部形成工序与所述接合工序之间,包括将基板A的含聚酰亚胺部的表面平坦化的平坦化工序。
12. 根据权利要求11所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述平坦化工序通过物理研磨来进行。
13. 根据权利要求11所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
所述平坦化工序通过化学研磨来进行。
14. 根据权利要求1至13中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
在所述接合工序中,以所述基板A的具有含聚酰亚胺部的面中所包含的电极与所述基板B中的所述具备配线端子的面中的电极直接接触的方式来接合。
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,
在所述接合工序之前,进一步包括在所述基板B的所述具备配线端子的面上形成第2含聚酰亚胺部的第2含聚酰亚胺部形成工序。
16. 根据权利要求1至15中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其进一步包含感

光性化合物。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合体, 其中,
所述含聚酰亚胺部形成工序包括在基板A的所述具备配线端子的面上适用含聚酰亚胺部形成用组合体并进行加热。

18. 根据权利要求17所述的含聚酰亚胺部形成用组合体, 其中,
所述加热时的加热温度为375℃以下。

19. 一种接合体的制造方法, 其包括:
准备具有具备配线端子的面的基板A的工序;
在所述基板A的所述具备配线端子的面上形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序;

准备具有具备配线端子的面的基板B的工序; 及
将所述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与所述基板B中的所述具备配线端子的面进行接合的接合工序,

所述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度是比所述接合工序中的接合温度低的温度。

20. 一种接合体, 其是通过权利要求19所述的制造方法获得的。

21. 一种器件的制造方法, 其包括权利要求19所述的接合体的制造方法。

22. 一种器件, 其包括权利要求20所述的接合体。

含聚酰亚胺部形成用组合物、接合体的制造方法、接合体、器件的制造方法及器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含聚酰亚胺部形成用组合物、接合体的制造方法、接合体、器件的制造方法及器件。

背景技术

[0002] 移动电话或平板电脑型终端等电子设备逐渐小型化,另一方面其功能逐渐多样化。为了应对该需求,对组装到电子设备的电子电路要求进一步小型化、高集成化及高密度安装。作为实现多功能且维持高性能和可靠性并且小型化的技术,SIP(System in Package:封装体系)、MCM(Multi Chip Module:多芯片模块)、POP(Package on Package:封装堆叠)等安装技术受到关注。根据这些技术,能够减少零件数量并简化半导体制造工序,因此从降低电子设备成本的观点考虑也可期待。

[0003] 其中,在SIP中通过焊线将各芯片之间进行连接,因此难以获得与以往的SOC(System on Chip:系统芯片)相同的处理速度。并且,在制造工序中通过焊线的连接也为复杂,希望也对产品成本或产品质量进行改善。作为与这种问题对应,已开发COC(Chip on Chip:芯片上芯片)的安装技术。在COC中,由于能够通过倒装芯片接合来连接芯片之间并缩短传输距离,因此能够获得与SOC相同的高速性能。图1是表示通常的COC的结构剖视图。该例子中的COC为通过具备子芯片(第1基板)1及母芯片(第2基板)2而成。在母芯片2上形成有电子电路(未图示)及倒装芯片电极(未图示),子芯片1经由焊锡电极(凸块)93来支承并连接。焊锡电极93的周围被底部填充剂94填充以确保绝缘性。母芯片2通过粘合膜91粘接于底板98而维持绝缘性的同时进行搭载。该电连接经由焊线盘97b、焊线96及基板电极97a来进行。这种COC结构被密封树脂95密封而构成半导体器件90。该半导体器件90中设置有焊球99,并经由该焊球组装到电子设备中。并且,进一步应用该倒装芯片安装的技术,研究了与使用了TSV(Through silicon via:硅穿孔)的三维安装相关的技术及其材料(非专利文献1)。

[0004] 以往技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:Using Permanent and Temporary Polyimide Adhesives in 3D-TSV Processing to Avoid Thin Wafer Handling(Journal of Microelectronics and Electronic Packaging(2010)7,pp.214-219

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 在如上述图1所述的结构的COC结构的元件中,在用焊锡凸块93连接并固定子芯片1和母芯片2之后,在其间隙中填充底部填充剂94。因此,在构成底部填充剂的材料中采用具有流动性的树脂,在填充于焊锡凸块间之后,通过固化而成型。

[0009] 在此,子芯片1和母芯片2通过树脂的粘接力而被粘接,但从提高粘接性的观点考虑,需要提高这些2个基板之间的最大剥离阻力。

[0010] 因此,本发明的目的为提供一种在接合2个基板时,可获得2个基板之间的最大剥离阻力大的接合体的含聚酰亚胺部形成用组合物、使用了上述含聚酰亚胺部形成用组合物的接合体的制造方法、通过上述制造方法而获得的接合体、包括上述接合体的制造方法的器件的制造方法以及包含上述接合体的器件。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 以下,示出本发明的具体方式的例子。

[0013] <1>一种含聚酰亚胺部形成用组合物,其使用于包括如下工序的接合体的制造方法:

[0014] 准备具有具备配线端子的面的基板A的工序;

[0015] 在上述基板A的上述具备配线端子的面上形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序;

[0016] 准备具有具备配线端子的面的基板B的工序;及

[0017] 将上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与上述基板B中的上述具备配线端子的面进行接合的接合工序,

[0018] 上述含聚酰亚胺部为由上述含聚酰亚胺部形成用组合物形成的部件,

[0019] 上述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比上述接合工序中的接合温度低。

[0020] <2>根据<1>所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其包含聚酰亚胺前体及溶剂。

[0021] <3>根据<1>或<2>所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其进一步包含迁移抑制剂。

[0022] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度为350℃以下。

[0023] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比上述接合工序中的接合温度低30℃以上。

[0024] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述接合工序中的接合温度为380℃以下。

[0025] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述基板A的形态为晶片。

[0026] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述基板B的形态为芯片。

[0027] <9>根据<1>至<7>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述基板B的形态为晶片。

[0028] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,在接合工序中,具备含聚酰亚胺部的基板A的温度被预热至70℃以上。

[0029] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,在上述含聚酰亚胺部形成工序与上述接合工序之间,包括将基板A的含聚酰亚胺部的表面平坦化的平坦化工序。

[0030] <12>根据<11>所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述平坦化工序通过物理研磨来进行。

[0031] <13>根据<11>所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述平坦化工序通过化学研磨来进行。

[0032] <14>根据<1>至<13>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,在上述接合工序中,以上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面中所包含的电极与上述基板B中的上述具备配线端子的面中的电极直接接触的方式来接合。

[0033] <15>根据<1>至<14>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,在上述接合工序之前,进一步包括在上述基板B的上述具备配线端子的面上形成第2含聚酰亚胺部的第2含聚酰亚胺部形成工序。

[0034] <16>根据<1>至<15>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其进一步包含感光性化合物。

[0035] <17>根据<1>至<16>中任一项所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述含聚酰亚胺部形成工序包括在基板A的上述具备配线端子的面上适用含聚酰亚胺部形成用组合物并进行加热。

[0036] <18>根据<17>所述的含聚酰亚胺部形成用组合物,其中,上述加热时的加热温度为375℃以下。

[0037] <19>一种接合体的制造方法,其包括:

[0038] 准备具有具备配线端子的面的基板A的工序;

[0039] 在上述基板A的上述具备配线端子的面上形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序;

[0040] 准备具有具备配线端子的面的基板B的工序;及

[0041] 将上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与上述基板B中的上述具备配线端子的面进行接合的接合工序,

[0042] 上述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度是比上述接合工序中的接合温度低的温度。

[0043] <20>一种接合体,其是通过<19>所述的制造方法获得的。

[0044] <21>一种器件的制造方法,其包括<19>所述的接合体的制造方法。

[0045] <22>一种器件,其包括<20>所述的接合体。

[0046] 发明效果

[0047] 根据本发明,提供一种在接合2个基板时,可获得2个基板之间的最大剥离阻力大的接合体的含聚酰亚胺部形成用组合物及使用了上述含聚酰亚胺部形成用组合物的接合体的制造方法、通过上述制造方法而获得的接合体、包括上述接合体的制造方法的器件的制造方法以及包含上述接合体的器件。

附图说明

[0048] 图1是示意性地表示COC半导体器件的结构剖视图。

[0049] 图2是由示意性剖视图表示本发明的一实施方式所涉及的本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物中所使用的接合体的制造方法中接合基板时的工序的工序说明图。

[0050] 图3是由示意性剖视图表示本发明的一实施方式所涉及的本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物中所使用的接合体的制造方法中接合基板时的工序的工序说明图(图2的继续)。

[0051] 图4是由示意性剖视图表示本发明的一实施方式所涉及的本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物中所使用的接合体的制造方法中接合基板时的工序的工序说明图(图3的继续)。

[0052] 图5是示意性地表示使用TSV的三维安装半导体器件的一例的剖视图。

[0053] 图6是表示实施例中使用的基板的详细情况的概略剖视图。

具体实施方式

[0054] 以下,对本发明的内容进行详细说明。

[0055] 以下所记载的本发明中的构成要件的说明有时基于本发明的代表性实施方式来进行,但本发明并不限于这种实施方式。

[0056] 本说明书中的基团(原子团)的表述中,未标注经取代及未经取代的表述包含不具有取代基及具有取代基。例如,“烷基”是指,不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),而且还包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0057] 在本说明书中,所谓“曝光”,只要无特别说明,则不仅包括使用了光的曝光,使用了电子束、离子束等粒子束的描绘也包括在曝光中。并且,作为曝光中所使用的光,通常可以举出以汞灯的明线光谱、准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等光化射线或放射线。

[0058] 在本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”的前后的数值作为下限值及上限值而包括的范围。

[0059] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”及“丙烯酸甲酯”两者或任一者,“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”两者或任一者,“(甲基)丙烯酰基”表示“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”两者或任一者。

[0060] 在本说明书中,“工序”这一词不仅在独立的工序,即使在无法与其他工序明确区别的情况下,只要实现该工序的预期作用,则也包含于本术语中。

[0061] 在本说明书中,固体成分为除溶剂以外的其他成分相对于组合物的总质量的质量百分比。并且,只要没有特别说明,则固体成分浓度是指在25℃下的浓度。

[0062] 只要没有特别说明,则本发明中的温度设为25℃。

[0063] 在本说明书中,只要没有特别说明,则重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)基于凝胶渗透色谱法(GPC测定),被定义为聚苯乙烯换算值。在本说明书中,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)例如能够利用HLC-8220(TOSOH CO. Ar. PORATION制造),并使用保护管柱HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000(TOSOH CORPORATION制造)中的任一个作为管柱来求出。洗脱液只要没有特别说明,则设为使用THF(四氢呋喃)测定的。并且,只要没有特别说明,则检测使用UV线(紫外线)的波长254nm检测器。

[0064] (含聚酰亚胺部形成用组合物)

[0065] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物使用于接合体的制造方法,上述接合体的制造方法包括:准备具有具备配线端子的面的基板A的工序;在上述基板A的具备上述配线端子的面上形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序;准备具有具备配线端子的面的基板B的工序;及将上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与上述基板B中的具备上述配线端子的

面进行接合的接合工序,其中,上述含聚酰亚胺部为由上述含聚酰亚胺部形成用组合物形成的部件,上述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比上述接合工序中的接合温度低。

[0066] 通过使用本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物(以下,也简称为“树脂组合物”。)而能够制造通过含聚酰亚胺部来接合晶片与晶片、晶片与芯片等2个基板时,2个基板之间的最大剥离阻力大的接合体。

[0067] 具体而言,由于通过采用含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度(Tg)比接合温度低的结构,能够确保接合时的含聚酰亚胺部的充分的流动性,因此能够增加接合时的最大剥离阻力。

[0068] 本发明中,接合温度是指,接合时的含聚酰亚胺部的温度,例如,能够设为接合时所使用的装置的设定温度。

[0069] 并且,通过将接合时的温度设为高温,能够缩短接合时间,也能够降低接合程序的节拍时间。

[0070] 在此,在接合如上所述的2个基板时,有时接合时的对准精度低、发生各基板上的电极等金属部彼此的接合偏移及发生配线部分露出的部分。在这种情况下,配线部分之间的含聚酰亚胺部需要耐电压性能。

[0071] 在此,例如,在使含聚酰亚胺部形成用组合物中含有迁移抑制剂的情况下,认为能够抑制金属从上述金属部转移至含聚酰亚胺部,并且能够提高耐电压性能。

[0072] 以下,对本发明的树脂组合物的详细内容进行说明。

[0073] <准备基板A的工序>

[0074] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所使用的接合体的制造方法包括准备具有具备配线端子的面的基板A的工序。

[0075] 在准备工序中,可以通过公知的方法(例如,对硅基板等基板进行电镀等)来制造基板A,也可以通过购买等方法来获得。

[0076] (基板A)

[0077] 基板A具备具有配线端子的面。

[0078] 以下,也将基板A中的配线端子记载为配线端子A。

[0079] 基板A的形态可以为晶片,也可以为芯片,但晶片也为本发明的优选方式之一。

[0080] 在本发明中,晶片是指包含半导体的基板,为包括通过多个半导体等要件而形成的面板等的概念。

[0081] 本发明中,芯片是指,包含通过切割等而形成的半导体的单片,可以为单面芯片,也可以为双面芯片。

[0082] 基板A的形状并没有特别限定,例如,可以举出多边形平板状、圆盘状、多面体状等。

[0083] 基板A的厚度优选为0.1~5mm,更优选为0.2~1mm。

[0084] 基板A中的配线端子A优选为柱状电极。

[0085] 并且,上述配线端子A优选包含金属,更优选包含选自锡(Sn)、金(Au)、银(Ag)、铜(Cu)、铝(Al)、钨(W)、钯(Pd)、铂(Pt)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)、钌(Ru)、铱(Ir)、铑(Rh)、铅(Pb)、铋(Bi)及铟(In)中的至少一种金属,更优选包含选自铜、锡及镍中的至少一种金属。在本说明书中,将包含金属X或包含其金属的合金中的至少一者统称并简单记载为“包含金

属X”。另外,合金可以包含除了在上述中例示以外的元素。例如,铜合金可以包含硅原子而形成科森合金。并且,可以存在不可避免地溶解的氧或在析出时混合存在的原料化合物的有机残基等。

[0086] 上述配线端子A可以为包含多个不同部件而成的配线端子。

[0087] 例如,在基板上具有用作由铜、银、金或包含这些中的任一种或多种合金等金属构成的电极的部分(以下,也称为“电极”),在铜等的电极上形成有用作由镍、锡、铅或包含这些中的任一种或多种的合金等金属构成的焊锡的部分(以下,也称为“导电通路”),通过电极和导电通路可以串联地存在而形成1个配线端子A。

[0088] 在这些之中,上述配线端子A优选为通过至少含有包含铜的部件及包含锡的部件而成的配线端子A。作为具有具备这种配线端子A的面的基板A的例子,可以举出本申请的实施例中使用的基板b)的例子。在基板b)中,由铜构成的电极上形成有由锡构成的导电通路。

[0089] 并且,电极中所使用的材料并没有特别限定,可以举出锡、金、银、铜、铝、钨、钼、铂、钴、镍、锌、钨、铋或这些合金。其中,作为电极,优选包含铜的金属、包含铝的金属、包含钨的金属、包含镍的金属或者包含金的金属,更优选包含铜的金属,进一步优选为铜。

[0090] 作为电极中所使用的金属,优选使用在接合工序中也不熔融的金属。作为电极中所使用的金属的熔点,优选为500℃以上,更优选为700℃以上,进一步优选为800℃以上。上限并没有特别限定,例如,优选设为3000℃以下。

[0091] 导电通路中所使用的材料并没有特别限定,可以举出锡、铅、银、铜、锌、铋或铟、或者这些合金。其中,在本发明中,优选为锡或锡合金(包含锡的金属)的焊锡。进来,不使用铅的无铅焊锡的技术也在进步,也优选选择这种材料。

[0092] 作为导电通路中所使用的金属,优选为在接合工序中熔融的金属。导电通路中所使用的金属的熔点优选为400℃以下,更优选为300℃以下,进一步优选为250℃以下。关于上述熔点的下限,只要在室温下为固体,则下限并没有特别限定,例如,优选为150℃以上。

[0093] 并且,配线端子A优选为在基板A上形成多个。

[0094] 基板A中所使用的材料并没有特别限定,如硅、氮化硅、多晶硅、氧化硅、非晶硅等半导体制作基板、石英、玻璃、光学膜、陶瓷材料、蒸镀膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe等金属基板、纸、SOG(Spin On Glass:旋涂玻璃)、TFT(薄膜电晶体)阵列基板、等离子体显示面板(PDP)的电极板等,并不受特别制约。基材可以在表面上设置有由六甲基二硅氮烷(HMDS)等形成的粘合层或氧化层等层。在本发明中,尤其,优选为半导体制作基板,更优选为硅基板(硅晶片)。基板A可以具有包含电子电路的电子电路区域。并且,上述电子电路可以具有半导体等元件。并且,上述电子电路优选与上述配线端子A电接合。

[0095] 作为基板A为晶片时的尺寸,能够将直径(基板A不是圆形时为最大直径)设为100mm以上。并且,作为大型基板,例如,优选为200mm以上,更优选为250mm以上。上限并没有特别限定,优选为2,000mm以下。

[0096] 作为基板A为芯片时的尺寸,优选为将直径(基板A不是圆形时为最大直径)设为7mm以上,更优选为10mm以上,进一步优选为20mm以上。作为上限,例如,优选为50mm以下,更优选为40mm以下,进一步优选为30mm以下。

[0097] <含聚酰亚胺部形成工序>

[0098] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所使用的接合体的制造方法包括在具备上

述基板A的上述配线端子(配线端子A)的面上包含形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序。

[0099] 含聚酰亚胺部优选为以与上述配线端子A接触的方式形成,更优选为以填充配线端子A与配线端子A之间的凹部的方式形成。

[0100] 并且,含聚酰亚胺部只要形成于上述配线端子A中的至少一部分上即可,例如,形成于所有的上述配线端子A上的方式也为本发明的优选方式之一。

[0101] 上述含聚酰亚胺部形成工序优选包括在基板A的具备上述配线端子的面上适用含聚酰亚胺部形成用组合物,并进行加热的工序。关于适用及加热的详细内容如后所述。

[0102] (含聚酰亚胺部)

[0103] 上述含聚酰亚胺部为由上述含聚酰亚胺部形成用组合物形成的部件,优选为至少通过加热上述含聚酰亚胺部形成用组合物而获得的部件。

[0104] 含聚酰亚胺部为包含聚酰亚胺的部件,可以进一步包含除了聚酰亚胺以外的成分。

[0105] 作为除了聚酰亚胺以外的成分,可以举出除了后述的树脂组合物中所包含的聚酰亚胺及其前体以外的成分、及其成分通过加热而改性(分解、聚合、结构变化等)的成分等。

[0106] 含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度只要比接合工序中的接合温度低即可,但优选为350℃以下,更优选为320℃以下,进一步优选为300℃以下。

[0107] 上述玻璃化转变温度的下限并没有特别限定,从耐热性的观点考虑,优选为200℃以上。

[0108] 从增加最大剥离阻力的观点考虑,含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度优选为比接合工序中的接合温度低30℃以上,更优选为低50℃以上,进一步优选为低70℃以上。

[0109] 并且,含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度优选为比接合工序中的接合温度高30℃以上。

[0110] 含聚酰亚胺部的厚度并无特别限定,从发挥其物性的效果的观点考虑,以刚进行接合工序之前的厚度(在进行后述的平坦化工序的情况下,为刚进行平坦化工序之前的状态的厚度)优选为100nm以上,更优选为300nm以上,进一步优选为500nm以上,再进一步优选为1μm以上,更进一步优选为2μm以上。上限并没有特别限定,优选为1mm以下,更优选为500μm以下,进一步优选为200μm以下。膜的厚度能够使用公知的膜厚测定装置来测定。

[0111] 后述的接合体中的含聚酰亚胺部的热扩散率优选为 $2.0 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上,更优选为 $3.0 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上,进一步优选为 $5.0 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上。

[0112] 上述含聚酰亚胺部的热扩散率例如能够通过含聚酰亚胺部包含填料时为填料的材料种类、填料的粒径(包含2种以上的填料时为其粒径的组合)、填料的热扩散率、填料的含量、聚酰亚胺的结构、聚酰亚胺的热扩散率、聚酰亚胺的含量等的设计来进行调整。

[0113] 含聚酰亚胺部优选为绝缘性部件。含聚酰亚胺部的绝缘性(电阻)并没有特别限定,优选为以体积电阻率计为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。并没有上限,实际上为 $1 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。绝缘破坏电压优选为1kV/mm以上,更优选为10kV/mm以上。上限并没有特别限定,实际上为1000kV/mm以下。在本说明书中,体积电阻率和绝缘破坏电压的测定等根据JIS C2151:2006、JIS C2318:2007来进行。

[0114] (适用工序)

[0115] 含聚酰亚胺部形成工序优选为包括将本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物(树脂组合物)适用于上述基板A的具有上述配线端子A的面上(适用工序)的工序。

[0116] 作为将树脂组合物适用于基材A上的方法,可以例示出浸涂法、气刀涂布法、帘式涂布法、线棒涂布法、凹版涂布法、挤压涂布法、喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法及喷墨法等。从膜厚度的均匀性的观点考虑,更优选为旋涂法、狭缝涂布法、喷涂法或喷墨法,从膜厚度的均匀性的观点及生产性的观点考虑,优选为旋涂法及狭缝涂布法。通过根据方法调整树脂组合物的固体成分浓度或涂布条件,能够得到所期望的厚度的膜。并且,能够根据基材的形状适当选择涂布方法,只要为晶片等圆形基材,则优选为旋涂法、喷涂法、喷墨法等,且只要为矩形基材,则优选为狭缝涂布法或喷涂法、喷墨法等。在旋涂法的情况下,例如能够以500~3,500rpm的转速适用10秒~3分钟左右。

[0117] 并且,也能够适用将通过上述赋予方法预先在临时支承体上赋予而形成的涂膜转印在基材上的方法。

[0118] 关于转印方法,在本发明中也能够优选地使用日本特开2006-023696号公报的0023、0036~0051段或日本特开2006-047592号公报的0096~0108段中所记载的制作方法。

[0119] 并且,可以进行去除基材的端部上的多余的膜的工序。这种工序的例子可以举出边缘珠状残余物冲洗(EBR)、背面冲洗(back rinse)等。

[0120] 并且,也可以采用如下预湿工序:在将树脂组合物涂布于基材之前,对基材涂布各种溶剂,提高基材的润湿性之后,涂布树脂组合物。

[0121] 并且,树脂组合物包含溶剂的情况下,可以包括在将树脂组合物适用于基材A之后,使由树脂组合物构成的部件(以下,也简称为“膜”)干燥的工序(干燥工序)。

[0122] 干燥工序中的干燥温度优选为50~150℃,更优选为70℃~130℃,进一步优选为90℃~110℃。并且,可以通过减压来进行干燥。作为干燥时间,可以例示出30秒~20分钟,优选为1分钟~10分钟,更优选为2分钟~7分钟。

[0123] 刚适用后的厚度(进行干燥工序的情况下,干燥后的厚度)并没有特别限定,只要适当调整为所获得的含聚酰亚胺部的厚度成为后述的厚度即可。

[0124] 含聚酰亚胺部形成工序可以包括将由树脂组合物构成的部件进行图案化的工序。作为树脂组合物而使用了包含后述的光聚合引发剂等感光性化合物的情况下,能够通过曝光和显影该图案来进行。

[0125] 含聚酰亚胺部形成工序中,可以在形成之后,将其表面平坦化。平坦化的详细内容,如后述。另外,在进行了图案化的情况下,通过显影等而去除的部分的厚度不用于后述的膜厚差(T1-T2)的计算。

[0126] (曝光工序)

[0127] 上述膜可以供于对膜选择性地曝光的曝光工序。

[0128] 即,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所涉及的含聚酰亚胺部(以下,也称为“固化物”)的制造方法可以包括将通过适用工序而形成的膜选择性曝光的曝光工序。

[0129] 选择性地曝光是指对膜的一部分进行曝光。并且,通过选择性地曝光,膜上会形成经曝光的区域(曝光部)和未曝光的区域(非曝光部)。

[0130] 曝光量只要能够使本发明的树脂组合物固化,则没有特别规定,例如以在波长365nm下的曝光能量换算,优选为50~10,000mJ/cm²,更优选为200~8,000mJ/cm²。

[0131] 曝光波长能够在190~1,000nm的范围内适当设定,优选为240~550nm。

[0132] 若以与光源的关系来说明曝光波长,则可以举出(1)半导体激光(波长830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm等)、(2)金属卤化物灯、(3)高压汞灯、g射线(波长436nm)、h射线(波长405nm)、i射线(波长365nm)、宽频带(g、h、i射线的3种波长)、(4)准分子激光、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、F₂准分子激光(波长157nm)、(5)极紫外线;EUV(波长13.6nm)、(6)电子束、(7)YAG激光的第二谐波532nm、第三谐波355nm等。对于本发明的树脂组合物,尤其,优选为基于高压汞灯的曝光,其中优选为基于i射线的曝光。由此,尤其可获得高的曝光灵敏度。

[0133] 并且,曝光的方式并不受特别限定,只要为由本发明的树脂组合物构成的膜的至少一部分被曝光的方式即可,可以举出使用光掩模的曝光、基于激光直接成像(laser direct imaging)法的曝光等。

[0134] <曝光后加热工序>

[0135] 上述膜可以供于曝光后加热的工序(曝光后加热工序)。

[0136] 即,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所涉及的固化物的制造方法可以包括对通过曝光工序而曝光的膜进行加热的曝光后加热工序。

[0137] 曝光后加热工序能够在曝光工序之后且显影工序之前进行。

[0138] 曝光后加热工序中的加热温度优选50℃~140℃,更优选60℃~120℃。

[0139] 曝光后加热工序中的加热时间优选为30秒~300分钟,更优选为1分钟~10分钟。

[0140] 从加热开始时的温度至最高加热温度为止,曝光后加热工序中的升温速度优选为1~12℃/分钟,更优选为2~10℃/分钟,进一步优选为3~10℃/分钟。

[0141] 并且,升温速度可以在加热中途适当地变更。

[0142] 作为曝光后加热工序中的加热方法并不受特别限定,能够使用公知的加热板、烘箱、红外线加热器等。

[0143] 并且,在加热时,也优选为通过流放氮、氦、氩等非活性气体等而在低氧浓度的气氛中进行。

[0144] <显影工序>

[0145] 曝光后的上述膜可以供于使用显影液进行显影而形成图案的显影工序。

[0146] 即,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所涉及的固化物的制造方法可以包括使用显影液对通过曝光工序而曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。通过进行显影,去除膜的曝光部及非曝光部中的一者而形成图案。

[0147] 在此,将通过显影工序去除膜的非曝光部的显影称为负型显影,通过显影工序去除膜的曝光部的显影称为正型显影。

[0148] (显影液)

[0149] 作为在显影工序中使用的显影液,可以举出碱水溶液或包含有机溶剂的显影液。

[0150] 当显影液为碱水溶液时,作为碱水溶液能够包含的碱性化合物,可以举出无机碱类、伯胺类、仲胺类、叔胺类、季铵盐,优选为TMAH(四甲基氢氧化铵)、氢氧化钾、碳酸钠、氢氧化钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四戊基氢氧化铵、四己基氢氧化铵、四辛基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、丁基三甲基氢氧化铵、甲基三

戊基氢氧化铵、二丁基二戊基氢氧化铵、二甲基双(2-羟基乙基)氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三甲基苄基氢氧化铵、三乙基苄基氢氧化铵、吡咯、哌啶,更优选为TMAH。例如,当使用TMAH时,显影液中的碱性化合物的含量优选为在显影液总质量中为0.01~10质量%,更优选为0.1~5质量%,进一步优选为0.3~3质量%。

[0151] 当显影液包含有机溶剂时,就有机溶剂而言,作为酯类,例如可以优选地举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如:烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等,以及作为醚类,例如可以优选地举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及作为酮类,例如可以优选地举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为环状烃类,例如可以优选地举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类、作为亚砷类,可以优选地举出二甲基亚砷,以及作为醇类,可以优选地举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,以及作为酰胺类,可以优选地举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[0152] 当显影液包含有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或者混合使用2种以上。在本发明中,尤其,优选包含选自环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮及环己酮中的至少一种的显影液,更优选包含选自环戊酮、 γ -丁内酯及二甲基亚砷中的至少一种的显影液,最优选包含环戊酮的显影液。

[0153] 当显影液包含有机溶剂时,有机溶剂相对于显影液的总质量的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,尤其优选为90质量%以上。并且,上述含量也可以为100质量%。

[0154] 显影液可以进一步包含其他成分。

[0155] 作为其他成分,例如可以举出公知的表面活性剂或公知的消泡剂等。

[0156] (显影液的供给方法)

[0157] 只要能够形成所期望的图案,则显影液的供给方法没有特别限制,有将形成有膜的基材浸渍于显影液中的方法、使用喷嘴向形成于基材上的膜供给显影液的旋覆浸没显影或连续供给显影液的方法。喷嘴的种类并没有特别限制,可以举出直式喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[0158] 从显影液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点考虑,优选为用直式

喷嘴供给显影液的方法或用喷雾喷嘴连续供给的方法,从显影液向图像部的渗透性的观点考虑,更优选为用喷雾喷嘴供给的方法。

[0159] 并且,可以采用用直式喷嘴连续供给显影液之后,旋转基材而从基材上去除显影液,在进行旋转干燥之后,再次用直式喷嘴连续供给之后,旋转基材而从基材上去除显影液的工序,并且可以反复进行多次该工序。

[0160] 并且,作为显影工序中的显影液的供给方法,能够采用将显影液连续地持续供给到基材的工序、在基材上以大致静止的状态保持显影液的工序、用超声波等使显影液在基材上振动的工序及将这些组合的工序等。

[0161] 作为显影时间,优选为10秒~10分钟,更优选为20秒~5分钟。显影时的显影液的温度并没有特别规定,能够优选在10~45℃、更优选在18℃~30℃下进行。

[0162] 在显影工序中,在使用显影液的处理之后,可以进一步进行基于冲洗液的图案的清洗(冲洗)。并且,可以采用在接触到图案上的显影液未完全干燥的期间供给冲洗液等方法。

[0163] (冲洗液)

[0164] 当显影液为碱水溶液时,作为冲洗液,例如能够使用水。当显影液为包含有机溶剂的显影液时,作为冲洗液,例如能够使用与显影液中所包含的溶剂不同的溶剂(例如,水、与显影液中所包含的有机溶剂不同的有机溶剂)。

[0165] 就冲洗液包含有机溶剂时的有机溶剂而言,作为酯类,例如可以优选地举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如:烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等,以及作为醚类,例如可以优选地举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMFA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及作为酮类,例如可以优选地举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为环状烃类,例如可以优选地举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类,作为亚砜类,可以优选地举出二甲基亚砜,以及作为醇类,可以优选地举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,以及作为酰胺类,可以优选地举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[0166] 当冲洗液包含有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或者混合使用2种以上。在本发明中,尤其,优选为环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、环己酮、PGMEA、PGME,

更优选为环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、PGMEA、PGME,进一步优选为环己酮、PGMEA。

[0167] 当冲洗液为包含有机溶剂时,优选为冲洗液中50质量%以上为有机溶剂,更优选为70质量%以上为有机溶剂,进一步优选为90质量%以上为有机溶剂。并且,在冲洗液中,也可以100质量%为有机溶剂。

[0168] 冲洗液可以进一步包含其他成分。

[0169] 作为其他成分,例如可以举出公知的表面活性剂或公知的消泡剂等。

[0170] (冲洗液的供给方法)

[0171] 只要能够形成所期望的图案,则冲洗液的供给方法没有特别限制,有将基材浸渍于冲洗液中的方法、通过盛液向基材供给冲洗液的方法、通过喷淋向基材供给冲洗液的方法、利用直式喷嘴等方法向基材上连续供给冲洗液的方法。

[0172] 从冲洗液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点考虑,有用喷淋喷嘴、直式喷嘴、喷雾喷嘴等供给冲洗液的方法,优选为用喷雾喷嘴连续供给的方法,从冲洗液向图像部的渗透性的观点考虑,更优选为用喷雾喷嘴供给的方法。喷嘴的种类并没有特别限制,可以举出直式喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[0173] 即,冲洗工序优选为利用直式喷嘴对上述曝光后的膜供给或连续供给冲洗液的工序,更优选为利用喷雾喷嘴供给冲洗液的工序。

[0174] 并且,作为冲洗工序中的冲洗液的供给方法,能够采用将冲洗液连续地持续供给到基材的工序、在基材上以大致静止的状态保持冲洗液的工序、用超声波等使冲洗液在基材上振动的工序及将这些组合的工序等。

[0175] 作为冲洗时间,优选为10秒~10分钟,更优选为20秒~5分钟。冲洗时的冲洗液的温度并没有特别规定,能够优选在10~45℃、更优选在18℃~30℃下进行。

[0176] <加热工序>

[0177] 通过显影工序而得到的图案(当进行冲洗工序时为冲洗后的图案)优选为供于对通过上述显影而得到的图案(由树脂组合物构成的部件)进行加热的加热工序。

[0178] 即,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所涉及的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序而得到的图案进行加热的加热工序。并且,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所涉及的固化物的制造方法优选为包括对不进行显影工序而通过其他方法获得的图案或通过适用工序而获得的膜进行加热的加热工序,也优选对包括不进行显影工序而通过适用工序而获得的膜进行加热的加热工序。

[0179] 在加热工序中,聚酰亚胺前体等树脂进行环化而成为聚酰亚胺等树脂。

[0180] 并且,还进行特定树脂或特定树脂以外的交联剂中的未反应的交联性基的交联等。

[0181] 作为加热工序中的加热温度(最高加热温度),优选为375℃以下,更优选为350℃以下,再进一步优选为300℃以下,也能够设为250℃以下。

[0182] 上述加热温度的下限优选为160℃以上,更优选为170℃以上,进一步优选为180℃以上。

[0183] 通过调整加热工序中的加热温度、加热时间等加热条件,能够调整含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度。具体而言,认为通过以更高温、以更长时间进行加热而聚酰亚胺的闭环率增加、玻璃化转变温度升高。

[0184] 加热工序优选为在通过加热并由上述碱产生剂产生的碱等的作用下,在上述图案内促进上述聚酰亚胺前体的环化反应的工序。

[0185] 从加热开始时的温度至最高加热温度为止,加热工序中的加热优选以1~12℃/分钟的升温速度进行。上述升温速度更优选为2~10℃/分钟,进一步优选为3~10℃/分钟。通过将升温速度设为1℃/分钟以上,能够确保生产性,同时防止酸或溶剂的过度挥发,通过将升温速度设为12℃/分钟以下,能够减轻固化物的残余应力。

[0186] 而且,在能够快速加热的烘箱的情况下,优选为从加热开始时的温度至最高加热温度为止以1~8℃/秒的升温速度进行,更优选为2~7℃/秒,进一步优选为3~6℃/秒。

[0187] 加热开始时的温度优选为20℃~150℃,更优选为20℃~130℃,进一步优选为25℃~120℃。加热开始时的温度是指开始进行加热至最高加热温度的工序时的温度。例如,将本发明的树脂组合物适用于基材上之后进行干燥的情况下,是指该干燥后的膜(层)的温度,例如优选从比本发明的树脂组合物中所包含的溶剂的沸点低30~200℃的温度升温。

[0188] 加热时间(在最高加热温度下的加热时间)优选为5~360分钟,更优选为10~300分钟,进一步优选为15~240分钟。

[0189] 尤其,当形成多层的层叠体时,从层间的密合性的观点考虑,加热温度优选为30℃以上,更优选为80℃以上,进一步优选为100℃以上,尤其优选为120℃以上。

[0190] 作为上述加热温度的上限,优选为350℃以下,更优选为250℃以下,进一步优选为240℃以下。

[0191] 加热可以分阶段进行。作为例子,可以进行如下工序:从25℃至120℃为止以3℃/分钟升温,在120℃下保持60分钟,从120℃至180℃为止以2℃/分钟升温,在180℃下保持120分钟。并且,如美国专利第9159547号说明书中所记载,也优选一边照射紫外线一边进行处理。通过这种预处理工序,能够提高膜的特性。以10秒~2小时左右的短时间进行预处理工序即可,更优选为15秒~30分钟。预处理也可以设为2个阶段以上的工序,例如可以在100~150℃的范围内进行第1阶段的预处理工序,其后,在150~200℃的范围内进行第2阶段的预处理工序。

[0192] 进而,可以在加热之后进行冷却,作为该情况下的冷却速度,优选为1~5℃/分钟。

[0193] 在防止特定树脂的分解的观点上,优选为通过在减压下流放氮、氦、氩等非活性气体等而在低氧浓度的气氛中进行加热工序。氧浓度优选为50ppm(体积比)以下,更优选为20ppm(体积比)以下。

[0194] 作为加热工序中的加热方法并没有特别限定,例如可以举出加热板、红外炉、电热式烘箱、热风式烘箱、红外线烘箱等。

[0195] <显影后曝光工序>

[0196] 通过显影工序而得到的图案(当进行冲洗工序时为冲洗后的图案)可以代替上述加热工序或除了上述加热工序以外,供于对显影工序后的图案进行曝光的显影后曝光工序。

[0197] 即,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所涉及的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序而得到的图案进行曝光的显影后曝光工序。本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所涉及的固化物的制造方法可以包括加热工序及显影后曝光工序,也可以仅包括加热工序及显影后曝光工序中的一者。

[0198] 在显影后曝光工序中,例如能够促进通过光产碱剂的感光进行聚酰亚胺前体等的环化的反应、或通过光产酸剂的感光进行酸分解性基的脱离的反应等。

[0199] 在显影后曝光工序中,只要在显影工序中所得到的图案的至少一部分被曝光即可,但优选为上述图案全部被曝光。

[0200] 显影后曝光工序中的曝光量以感光性化合物具有灵敏度的波长下的曝光能量换算,优选为 $50 \sim 20,000 \text{mJ/cm}^2$,更优选为 $100 \sim 15,000 \text{mJ/cm}^2$ 。

[0201] 显影后曝光工序例如能够使用上述曝光工序中的光源来进行,优选为使用宽带光。

[0202] <准备基板B的工序>

[0203] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所使用的接合体的制造方法包括准备具有具备配线端子的面的基板B的工序。

[0204] 基板B的形态可以为晶片,也可以为芯片。这些只要根据所期望的接合体的设计进行选择即可。

[0205] (基板B)

[0206] 基板B具有配线端子。

[0207] 以下,将基板B中的配线端子也记载为配线端子B。

[0208] 基板B的厚度优选为 $0.1 \sim 5 \text{mm}$,更优选为 $0.2 \sim 1 \text{mm}$ 。

[0209] 通过后述的接合工序而获得的接合体中,上述配线端子B的至少一部分与上述基板A中的配线端子A电接合。

[0210] 基板B中所使用的材料并没有特别限定,可以优选地举出与上述基板A相同的材料。

[0211] 并且,配线端子B的优选方式也与配线端子A的优选方式相同。

[0212] 基板B可以具有包含电子电路的电子电路区域。并且,上述电子电路可以具有半导体等元件。并且,上述电子电路优选为与上述配线端子电接合。

[0213] 作为基板B为晶片时的尺寸,能够将直径(基板B不是圆形时为最大直径)设为 100mm 以上。并且,作为大型基板,例如,优选为 200mm 以上,更优选为 250mm 以上。上限并没有特别限定,优选为 $2,000 \text{mm}$ 以下。

[0214] 作为基板B为芯片时的尺寸,优选为将直径(基板B不是圆形时为最大直径)设为 7mm 以上,更优选为 8mm 以上,进一步优选为 10mm 以上。作为上限,例如,优选为 50mm 以下,更优选为 30mm 以下,进一步优选为 20mm 以下。

[0215] <第2含聚酰亚胺部形成工序>

[0216] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所使用的接合体的制造方法优选为进一步包括在接合工序之前,在上述基板B的具备上述配线端子的面上形成第2含聚酰亚胺部的第2含聚酰亚胺部形成工序。

[0217] 第2含聚酰亚胺部形成工序例如能够通过上述基板A的含聚酰亚胺部形成工序相同的方法来进行。

[0218] 在此,在第2含聚酰亚胺部形成工序中,可以使用本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物,也可以使用其他公知的含聚酰亚胺部形成用组合物,但优选使用本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物。

[0219] 其中,在第2含聚酰亚胺部形成工序中,使用本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物的情况下,在第2含聚酰亚胺部形成工序中所使用的本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物的组成与对基板A的含聚酰亚胺部形成工序中所使用的含聚酰亚胺部形成用组合物的组成可以相同,也可以不同。

[0220] 第2含聚酰亚胺部的优选方式与上述基板A中形成的含聚酰亚胺部的优选方式相同。

[0221] 在后述接合工序中,认为通过将第2含聚酰亚胺部与上述基板A中形成的含聚酰亚胺部接合成至少一部分接触而接合体的粘接性得到提高。

[0222] 并且,在形成第2含聚酰亚胺部的情况下,第2含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度优选为比接合工序中的接合温度低。

[0223] 从增加最大剥离阻力的观点考虑,第2含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度优选为比接合工序中的接合温度低30℃以上,更优选为低50℃以上,进一步优选为低70℃以上。

[0224] 并且,第2含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度优选为比接合工序中的接合温度高30℃以上。

[0225] (平坦化工序)

[0226] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所使用的接合体的制造方法优选在上述含聚酰亚胺部形成工序与接合工序之间,包括将基板A的含聚酰亚胺部的表面进行平坦化的平坦化工序。

[0227] 在后述的接合工序中,优选为基材A中的被平坦化的含聚酰亚胺部与基材B的表面(或者,可以被平坦化的第2含聚酰亚胺部的表面)以接触的方式接合。

[0228] 通过上述平坦化而基板A中的配线端子A优选从上述含聚酰亚胺部露出。

[0229] 上述平坦化可以通过切割、机械研磨、研磨、等离子体处理、激光烧蚀等物理研磨来进行,也可以通过CMP (Chemical Mechanical Polishing:化学机械抛光) 等化学研磨来进行。

[0230] 并且,在切割后可以进行CMP等,组合这些方法。

[0231] 具体而言,例如,可以举出用金刚石刀具切削含聚酰亚胺部的表面,并且使含聚酰亚胺部的新的表面和配线端子A露出的方式。通过将基板A中的配线端子A和含聚酰亚胺部进行平坦化处理,以使配线端子A露出,能够使基于配线端子A与含聚酰亚胺部的一并平坦化的配线端子A冒头。

[0232] 例如,能够通过平面刨床 (Surface Planer) 来进行平坦化。作为平面刨床,例如,例示出在主轴上安装金刚石刀具,并且例示出DISCO Corporation制造的DFS8910、DFS8960、DAS8920、DAS8930 (均为产品名称)。

[0233] -TTV-

[0234] 在平坦化工序中,含聚酰亚胺部优选与配线端子A一起被平坦化。作为上述平坦化的程度,优选为含聚酰亚胺部及配线端子A的TTV (Total Thickness Variation:总厚度变异) 为10μm以下,更优选为5μm以下,进一步优选为3μm以下。

[0235] 在本发明中,TTV是指,将从含聚酰亚胺部的边缘部向1mm以上的内侧的区域分割为2mm见方的分区(含聚酰亚胺部的面积微小等不能够分割成2mm见方的分区时,将从含聚酰亚胺部的边缘部向1mm以上的内侧的所有区域设为一个分区),测定每个分区中的一个表

面与另一个表面之间的最大厚度(T1)和一个表面与另一个表面之间的最小厚度(T2),按每个分区计算膜厚差(T1-T2),在各分区按膜厚差(T1-T2)从大到小的顺序设置排序,将从最上位分区(膜厚差最大)按膜厚差从大到小的顺序的相当于总分区数的10%(存在小数点以下时捨去)的个数的分区组及从最低位分区(膜厚差最小)按膜厚差从小到大的顺序的相当于总分区数的10%(存在小数点以下时捨去)的个数的分区组除外,剩余的分区组的各膜厚差(T1-T2)的算术平均值。

[0236] 在本说明书中,特指在此定义的含聚酰亚胺部的TTV的情况下,有时称为“分区评价TTV”。通过将含聚酰亚胺部的TTV设为上述上限值以下,膜厚变得大致均匀,与基板B的粘接性提高。

[0237] -Ra-

[0238] 本发明的含聚酰亚胺部中,优选为与基板A的表面接触的侧相反一侧的面的表面粗糙度即Ra为10nm以上且1.5 μ m以下。作为上限,优选为1 μ m以下,更优选为500nm以下,进一步优选为300nm以下,再进一步优选为200nm以下,更进一步优选为150nm以下,再更进一步优选为120nm以下。

[0239] 通过将含聚酰亚胺部的表面粗糙度设为上述下限值以上,粘固(anchor)效果发挥作用而能够提高与基板B的粘接性。

[0240] 并且,通过将表面粗糙度设为上述上限值以下,能够在与基板B接合时,有效地抑制由包含气泡等而接合引起的孔隙等缺陷的发生。

[0241] 在基板B上形成第2含聚酰亚胺部的情况下,优选为在上述第2含聚酰亚胺部形成工序与接合工序之间,包括将第2含聚酰亚胺部的表面进行平坦化的第2平坦化工序。

[0242] 第2平坦化工序能够通过上述基板A中的平坦化工序相同的方法来进行。

[0243] (接合工序)

[0244] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物所使用的接合体的制造方法包括将在上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与上述基板B中的具备上述配线端子的面进行接合的接合工序。

[0245] 上述基板B具有第2含聚酰亚胺部的情况下,接合工序为将上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与上述基板B中的具有上述第2含聚酰亚胺部的面进行接合的工序。

[0246] 通过接合而基板A中的配线端子A与基板B中的配线端子B被电接合。

[0247] 在上述接合工序中,以上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面中所包含的电极与上述基板B中的具备上述配线端子的面中的电极直接接触的方式来接合,也为本发明的优选方式之一。

[0248] 即,也优选配线端子A及配线端子B均不具有导电通路。本发明中,通过含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比接合温度低,而在不使用导电通路的情况下,也能够确保基板A与基板B的粘接性及电连接性。

[0249] 优选为通过包括加热的方法来进行接合,更优选为通过包括加热及加压的方法来进行。

[0250] 接合时的温度(接合温度)优选为100℃以上,更优选为150℃以上,进一步优选为180℃以上。作为上限,优选为450℃以下,更优选为400℃以下,进一步优选为380℃以下,尤其优选为350℃以下,再进一步优选为300℃以下,更进一步优选为280℃以下,再更进一步

优选为260℃以下,再更进一步优选为250℃以下。如上所述,考虑到使导电通路熔融且能够与电极之间接合,该温度优选为导电通路的熔点附近的温度。

[0251] 接合工序中的加热时间并没有特别限定,优选为5秒以上,更优选为1分钟以上,进一步优选为2分钟以上。作为上限,实际上为30分钟以下。

[0252] 加热时的环境并没有特别限定,在减压环境下,优选为一边将含聚酰亚胺部机械加压一边进行。作为环境压力,优选为 1×10^{-5} mbar以上,更优选为 1×10^{-4} mbar以上,进一步优选为 5×10^{-4} mbar以上。作为上限,优选为0.1mbar以下,更优选为 1×10^{-2} mbar以下,进一步优选为 5×10^{-3} mbar以下。

[0253] 优选夹持2个基板(基板A及基板B)来进行接合,此时优选对基板施加压力。施加到基板的压力优选为1kN以上,更优选为5kN以上,进一步优选为10kN以上。作为上限,实际上为100kN以下。接合工序中所使用的装置并没有特别限定,能够优选地利用在电子零件的回流中所使用的装置。

[0254] 并且,在接合工序中,也优选具备含聚酰亚胺部的基板A的温度被预热至70℃以上。

[0255] 并且,基板B包含第2含聚酰亚胺部的情况下,也优选基板B的温度被预热至70℃以上。

[0256] 上述温度优选为70℃以上,更优选为90℃以上。并且,上述温度的上限并没有特别限定,优选为130℃以下。

[0257] 通过上述方式,能够降低接合程序的节拍时间。

[0258] 并且,还有时接合时的含聚酰亚胺部的流动性得到提高,并且最大剥离阻力得到提高。

[0259] (其他工序)

[0260] 另外,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物中所使用的接合体的制造方法并不妨碍在上述中规定的各工序之间插入其他工序。并且,作为接合工序,以将基板A和基板B面对面地对接接合的例子为中心进行了说明,但也可以设为将多个基板B相对于基板A并联地配置并粘接的形态。或者,也可以举出并列设置具有相应厚度的基板A和基板B并将其侧面彼此进行接合的形态等。

[0261] <接合体的制造方法的例子>

[0262] 以下,使用图对接合体的制造方法的一例进行说明。

[0263] 图2是示意性地用剖视图表示通过本发明的一实施方式所涉及的接合体的制造方法粘接基板时的工序(一部分)的工序说明图。首先,准备在硅晶片1x中配设电子电路区域8,并且在其中附带电极31(配线端子A)的基板A(基底基板)1(图2的(a))。在基板A1的电子电路区域8的内部已形成有由导体或者半导体构成的电子电路81。形成电子电路的方法并没有特别限制,能够通过指定方法来形成。并且,电子电路的结构或部件也并没有特别限定,例如,可以举出电晶体及使其导通到电极的配线结构。

[0264] 在上述基板A1的配置电极的面(具有电子电路区域的面)P0上适用树脂组合物而形成由树脂组合物构成的部件(树脂组合物层)4(图2的(b))。可以以该状态加热并干燥树脂组合物层(干燥工序)。并且,在干燥之后,可以通过光刻或离子溅射等而图案化树脂组合物层4。

[0265] 然后,在本实施方式中,将树脂组合物层4进行加热以促进环化并设为固化的含聚酰亚胺部41(图2的(c))。由此,在基板A1中形成配设有含聚酰亚胺部41的含聚酰亚胺部配设基板1y。如该例所示,含聚酰亚胺部41可以通过固化而与树脂组合物层4比较来收缩。虽然在附图中稍微夸张地表示,但收缩率并没有特别限定,可以为更小的收缩率,或者不通过固化而收缩。

[0266] 并且,图中记载的基板A作为配线端子A仅具有电极31,但也可以在电极31上形成导电通路。导电通路可以在起初形成于基板A,也可以在固化含聚酰亚胺部之前图案化而在图案化部通过电镀等制作导电通路。

[0267] 在本实施方式的含聚酰亚胺部配设基板1y中,电极31的高度h1、h2存在偏差。并且,含聚酰亚胺部的表面4a也呈波浪状,不是平坦的状态。在本实施方式中,通过进行平坦化而消除这种电极31的高度的偏差,使其前端表面露出,含聚酰亚胺部的表面也被平坦化。

[0268] 认为通过以这种方式平坦化而基板的粘接性得到提高。

[0269] 并且,认为即使不形成导电通路也提高配线端子彼此的接合性。

[0270] 图3中示出平坦化后的含聚酰亚胺部配设基板(层叠体)1z。在该含聚酰亚胺部的表面4b,电极31的前端31a露出,在含聚酰亚胺部的表面4b的整体被平坦化。

[0271] 对于层叠体(被平坦化的含聚酰亚胺部配设基板)1z,另外准备基板B(图4的(a))。基板B2具备具有通孔电极2y的硅晶片2x、具有在其中配设的电路配线81的电路配线区域8及形成于电路配线区域8内的电极32(配线端子B)。

[0272] 在本实施方式中,在基板B中的具有配线端子B的面也形成有第2含聚酰亚胺部42,其表面2a与基板A中的含聚酰亚胺部41的表面相同地被平坦化。第2含聚酰亚胺部42的形成及平坦化能够通过含聚酰亚胺部41的形成及平坦化的方法相同的方法来进行。

[0273] 如此,通过基板A的含聚酰亚胺部41及电极31的表面和基板B的第2含聚酰亚胺部42及电极32的表面均被平坦化,从而如此次实施方式那样,即使在不存在导电通路的情况下,电连接性也得到提高。

[0274] 此时,定位(对准)成层叠体的电极31的部分与设置于基板B2上的电极32接触。

[0275] 在此,含聚酰亚胺部41及第2含聚酰亚胺部42中的至少一者包含迁移抑制剂的情况下,即使在该定位处发生位置偏移,也能够抑制金属从电极31(电极32)转移至含聚酰亚胺部41(第2含聚酰亚胺部42),并且能够提高耐电压性能。

[0276] 也可以在配线端子B中,在电极32上形成导电通路。导电通路可以在起初形成于基板B,也可以在固化第2含聚酰亚胺部之前图案化而在图案化部通过电镀等制作导电通路。

[0277] 接着,在本实施方式中,使被定位的基板B2和层叠体1z经由含聚酰亚胺部41及第2含聚酰亚胺部42在接合面P1抵接而接合(图4的(b))。

[0278] 由此,形成2个基板接合的接合体100。在接合体100中,电极31与电极32被电接合(接合工序)。

[0279] 与此同时,通过上述加热而使含聚酰亚胺部41软化,并且使层叠体1z的含聚酰亚胺部表面4b与基板B的表面(被平坦化的第2含聚酰亚胺部42的表面)2a粘接而形成接合体100。

[0280] 在本发明中,认为由于含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比接合工序中的接合温度低,因此含聚酰亚胺部充分软化,粘接性优异。

[0281] 由此,能够进行基板A与基板B之间的电连接,并且实现两者牢固的固定状态。

[0282] 本发明的优选的实施方式中,由于层叠体1z的含聚酰亚胺部表面4b及第2含聚酰亚胺部表面2a的平坦度高,因此能够获得在抵接面的与基板B2的致密且准确的抵接状态。通过实现更致密且准确的抵接状态,能够有效地抑制容易在抵接面产生的孔隙。

[0283] (器件的制造方法)

[0284] 本发明所涉及的器件具备通过本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物使用的接合体的制造方法而获得的接合体。

[0285] 本发明的半导体器件的制造方法包括本发明的接合体的制造方法。

[0286] 在本发明所涉及的器件中,包含半导体器件、电子器件等,优选为半导体器件或电子器件。

[0287] 作为器件,例如,可以举出半导体新技术研究会编“图解所有最先进半导体封装技术”Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.pp.8-19、110-114、160-165、关东学院大学表面光学研究所编“图解所有表面处理技术”Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.pp.32-41、56-59中记载的各器件等。

[0288] 具体而言,可以举出将上述含聚酰亚胺部用作代替为芯片间的底部填充剂的粘接薄膜的方式,或将上述含聚酰亚胺部用作固定芯片的晶粒粘合膜的方式。

[0289] 此外,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物能够在LED(Light Emitting Diode:发光二极管)的元件的安装、平板显示器的光学元件的安装、功率半导体封装的安装等,多种领域中应用。

[0290] 并且,例如,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物还能够优选地利用于设置了贯通电极(TSV:Through silicon via,硅穿孔)的半导体元件的三维安装中。

[0291] 图5是示意性地表示三维安装器件的剖视图。在本实施方式中,层叠了多个半导体元件(半导体芯片)101a~101d的层叠体101配置于配线基板120上。多个半导体元件101a~101d均由硅基板等半导体晶片构成。层叠体101具有将不具有贯通电极的半导体元件101a和具有贯通电极102b~102d的半导体元件101b~101d进行倒装芯片接合的结构。具有贯通电极的半导体元件侧的连接焊盘用焊锡凸块等金属凸块103a、103b、103c连接。在各半导体元件101a~101d的间隙中,形成有树脂层110。作为该层叠体的制造方法,能够利用本发明的接合体的制造方法。即,例如,能够将树脂层110中的至少1个(优选为全部)设为由上述本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物构成的含聚酰亚胺部。配线基板120的一个面上设置有表面电极120a。在配线基板120与层叠体(基板/基板层叠体)101之间,配置有形成有重新配线层105的绝缘层115。重新配线层105的一端经由焊锡凸块等金属凸块103d而连接到在半导体元件101d的重新配线层105侧的面上形成的电极焊盘(electrode pad)。并且,重新配线层105的另一端经由焊锡凸块等金属凸块103e而与配线基板的表面电极120a连接。在绝缘层115与层叠体101之间,形成有树脂层110a。在接合该绝缘层115与层叠体101时也能够使用本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物。即,例如,能够将树脂层110a设为上述含聚酰亚胺部。并且,在绝缘层115与配线基板120之间,形成有树脂层110b。在接合该绝缘层115与配线基板120时也能够使用本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物。即,例如,能够将树脂层110b设为上述含聚酰亚胺部。

[0292] (树脂组合物的详细内容)

[0293] 以下,对本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物中所包含的各成分的详细内容进行说明。

[0294] 本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物优选包含选自聚酰亚胺及聚酰亚胺前体中的至少一种树脂(以下,也称为“特定树脂”)以及溶剂,优选包含聚酰亚胺前体及溶剂。

[0295] 并且,本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物优选为进一步包含感光性化合物。作为感光性化合物,可以举出光聚合引发剂、光产酸剂等,优选为光聚合引发剂。

[0296] <特定树脂>

[0297] 本发明的树脂组合物优选包含选自聚酰亚胺及聚酰亚胺前体中的至少一种树脂(特定树脂),更优选包含聚酰亚胺前体。

[0298] 并且,特定树脂优选具有聚合性基团,更优选包含自由基聚合性基团。

[0299] 特定树脂具有自由基聚合性基团的情况下,本发明的树脂组合物优选包含后述的自由基聚合引发剂,更优选包含后述的自由基聚合引发剂并且包含后述的自由基交联剂。此外,能够根据需要而包含后述的敏化剂。由这种本发明的树脂组合物例如形成负型感光膜。

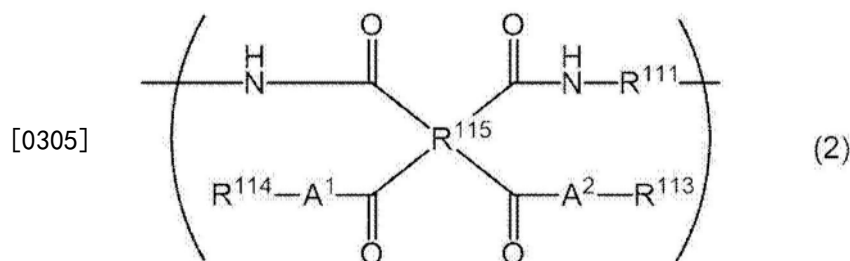
[0300] 并且,特定树脂可以具有酸分解性基等极性转换基。

[0301] 特定树脂具有酸分解性基的情况下,本发明的树脂组合物优选包含后述光产酸剂。由这种本发明的树脂组合物例如形成化学增幅型的正型感光膜或负型感光膜。

[0302] (聚酰亚胺前体)

[0303] 关于本发明中使用的聚酰亚胺前体,优选为其种类等并没有特别规定,但包含由下述式(2)表示的重复单元。

[0304] [化学式1]



[0306] 式(2)中, A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子或 $-NH-$, R^{111} 表示2价的有机基团, R^{115} 表示4价的有机基团, R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。

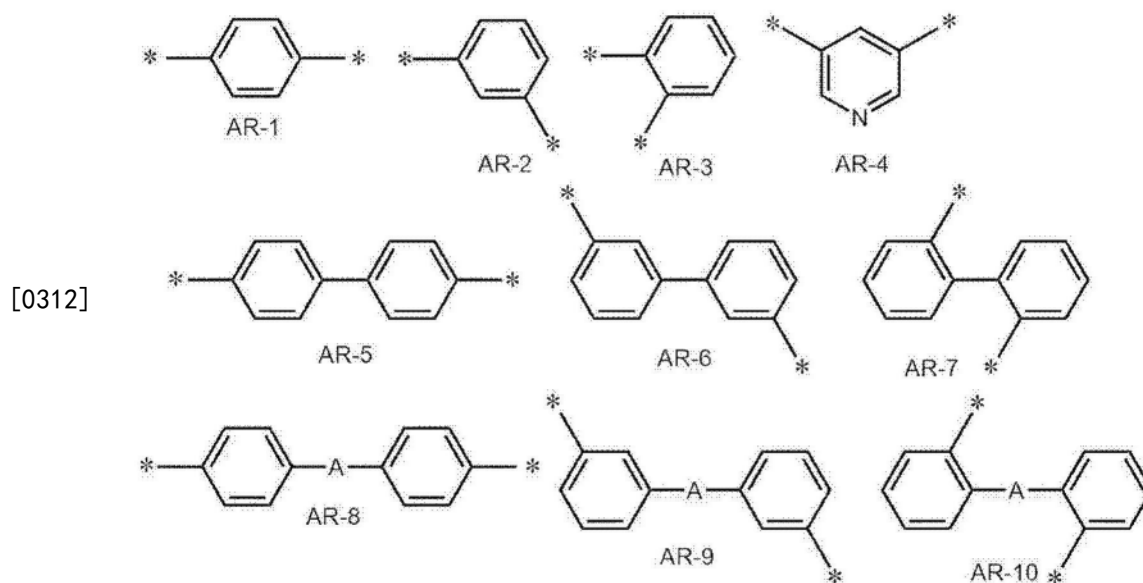
[0307] 式(2)中的 A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子或 $-NH-$,优选为氧原子。

[0308] 式(2)中的 R^{111} 表示2价的有机基团。作为2价的有机基团,可以例示出包含直链或支链的脂肪族基、环状的脂肪族基及芳香族基的基团,优选为碳原子数2~20的直链或支链的脂肪族基、碳原子数3~20的环状的脂肪族基、碳原子数3~20的芳香族基或由这些的组合构成的基团,更优选包含碳原子数6~20的芳香族基的基团。上述直链或支链的脂肪族基的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代,上述环状的脂肪族基及芳香族基的成环的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为本发明的优选实施方式,可以例示出由 $-Ar-$ 及 $-Ar-L-Ar-$ 表示的基团,尤其优选为由 $-Ar-L-Ar-$ 表示的基团。其中, Ar 分别独立地为芳香族基, L 为单键、或可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NHC(=O)-$ 或由上述中的2个以上的组合构成的基团。这些的优选范围如上所述。

[0309] R^{11} 优选为衍生自二胺。作为聚酰亚胺前体的制造中所使用的二胺,可以举出直链或支链脂肪族、环状脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0310] 具体而言,优选包含碳原子数2~20的直链或支链的脂肪族基、碳原子数3~20的环状的脂肪族基、碳原子数3~20的芳香族基或由这些的组合构成的基团的二胺,更优选包含碳原子数6~20的芳香族基的二胺。上述直链或支链的脂肪族基的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代,上述环状的脂肪族基及芳香族基的成环的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为包含芳香族基的基的例子,可以举出如下。

[0311] [化学式2]



[0313] 式中,A表示单键或2价的连接基,优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO₂-、-NHC(=O)-或这些的组合中的基团,更优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-C(=O)-、-S-或-SO₂-中的基团,进一步优选为-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-或-C(CH₃)₂-。

[0314] 式中,*表示与其他结构的键合位置。

[0315] 作为二胺,具体而言,可以举出选自1,2-二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷或1,6-二氨基己烷;1,2-或1,3-二氨基环戊烷、1,2-、1,3-或1,4-二氨基环己烷、1,2-、1,3-或1,4-双(氨基甲基)环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(3-氨基环己基)甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基环己基甲烷或异佛尔酮二胺;间苯二胺或对苯二胺、二氨基甲苯、4,4'-或3,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3-羟基苯基)砜、4,4'-二氨基对联三苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二

氨基二苯基砜、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基八氟联苯、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-双(4-氨基苯基)-10-氢蒽、3,3',4,4'-四氨基联苯、3,3',4,4'-四氨基二苯醚、1,4-二氨基蒽醌、1,5-二氨基蒽醌、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、9,9'-双(4-氨基苯基)蒽、4,4'-二甲基-3,3'-二氨基二苯基砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4-或2,5-二氨基异丙苯、2,5-二甲基-对苯二胺、乙酰胍胺、2,3,5,6-四甲基-对苯二胺、2,4,6-三甲基-间苯二胺、双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷、2,7-二氨基蒽、2,5-二氨基吡啶、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、二氨基苯甲酰苯胺、二氨基苯甲酸的酯、1,5-二氨基萘、二氨基三氟甲苯、1,3-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)八氟丁烷、1,5-双(4-氨基苯基)十氟戊烷、1,7-双(4-氨基苯基)十四氟庚烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-双(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、对双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-双(3-氨基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-双[4-(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、2,2',5,5',6,6'-六氟三嗪及4,4'-二氨基四联苯中的至少一种二胺。

[0316] 并且,也优选国际公开第2017/038598号的0030~0031段中所记载的二胺(DA-1)~(DA-18)。

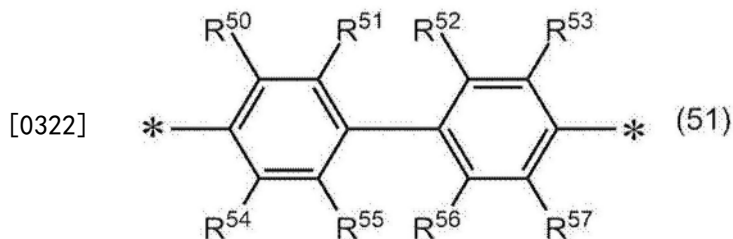
[0317] 并且,也可以优选地使用国际公开第2017/038598号的0032~0034段中所记载的在主链中具有2个以上的亚烷基二醇单元的二胺。

[0318] 从所获得的有机膜的柔软性的观点考虑, R^{111} 优选为由-Ar-L-Ar-表示。其中,Ar分别独立地为芳香族基,L为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或由上述中的2个以上的组合构成的基团。Ar优选为亚苯基,L优选为可以被氟原子取代的碳原子数1或2的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-或-SO₂-。此处的脂肪族烃基优选为亚烷基。

[0319] 并且,从i射线透射率的观点考虑, R^{111} 优选为下述由式(51)或式(61)表示的2价的有机基团。尤其,从i射线透射率、易获得性的观点考虑,更优选为由式(61)表示的2价的有机基团。

[0320] 式(51)

[0321] [化学式3]

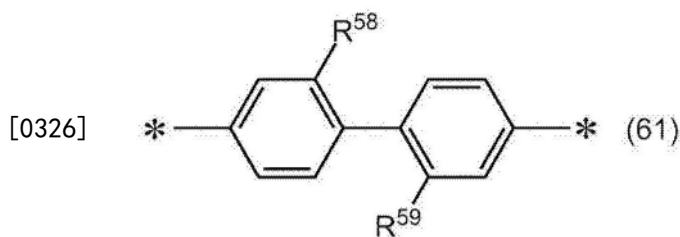


[0323] 式(51)中, $R^{50} \sim R^{57}$ 分别独立地为氢原子、氟原子或1价的有机基团, $R^{50} \sim R^{57}$ 中的至

少1个为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合位置。

[0324] 作为 $R^{50} \sim R^{57}$ 的1价的有机基团,可以举出碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的未经取代的烷基、碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的氟化烷基等。

[0325] [化学式4]



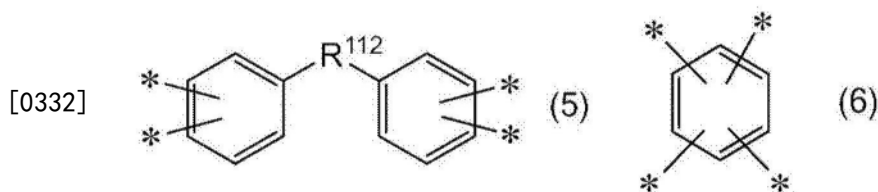
[0327] 式(61)中, R^{58} 及 R^{59} 分别独立地为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合位置。

[0328] 作为提供式(51)或式(61)的结构二胺,可以举出2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(氟)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基八氟联苯等。这些可以使用1种或者组合使用2种以上。

[0329] 式(2)中的 R^{115} 表示4价的有机基团。作为4价的有机基团,优选包含芳香环的4价的有机基团,更优选为下述由式(5)或式(6)表示的基团。

[0330] 式(5)或式(6)中,*分别独立地表示与其他结构的键合位置。

[0331] [化学式5]

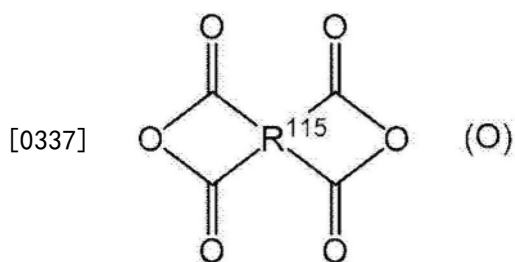


[0333] 式(5)中, R^{112} 为单键或2价的连接基,优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-及-NHCO-以及这些的组合中的基团,更优选为单键、或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的基团,进一步优选为选自-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的2价的基团。

[0334] 具体而言, R^{115} 可以举出从四羧酸二酐中去除酞基之后残存的四羧酸残基等。聚酰亚胺前体中作为相当于 R^{115} 的结构,可以仅包含1种四羧酸二酐残基,也可以包含2种以上。

[0335] 四羧酸二酐优选为由下述式(O)表示。

[0336] [化学式6]



[0338] 式(O)中, R^{115} 表示4价的有机基团。 R^{115} 与式(2)中的 R^{115} 同义,优选范围也相同。

[0339] 作为四羧酸二酐的具体例,可以举出均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯四

羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-花四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐以及这些的碳原子数1~6的烷基及碳原子数1~6的烷氧基衍生物。

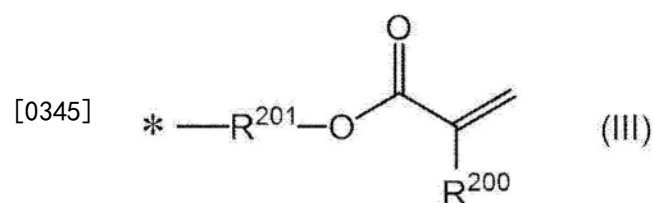
[0340] 并且,作为优选例,也可以举出国际公开第2017/038598号的0038段中所记载的四羧酸二酐(DAA-1)~(DAA-5)。

[0341] 在式(2)中, R^{111} 与 R^{115} 中的至少一者也能够具有OH基。更具体而言,作为 R^{111} ,可以举出双氨基苯酚衍生物的残基。

[0342] 式(2)中的 R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。作为1价的有机基团,优选包含直链或支链的烷基、环状烷基、芳香族基或聚亚烷氧基。并且,优选为 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基团,更优选为两者包含聚合性基团。也优选 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含2个以上的聚合性基团。作为聚合性基团,是能够通过热、自由基等的作用而进行交联反应的基团,优选为自由基聚合性基团。作为聚合性基团的具体例,可以举出具有烯属不饱和键的基团、烷氧基甲基、羟基甲基、酰氧基甲基、环氧基、氧环丁基、苯并噁唑基、封端异氰酸酯基、氨基。作为聚酰亚胺前体所具有的自由基聚合性基团,优选具有烯属不饱和键的基团。

[0343] 作为具有烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、烯丙基、异烯丙基、2-甲基烯丙基、具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团(例如,乙烯基苯基等)、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基、由下述式(II I)表示的基团等,优选为由下述式(III)表示的基团。

[0344] [化学式7]



[0346] 式(III)中, R^{200} 表示氢原子、甲基、乙基或羟甲基,优选为氢原子或甲基。

[0347] 式(III)中,*表示与其他结构的键合位置。

[0348] 式(I[I])中, R^{201} 表示碳原子数2~12的亚烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、亚环烷基或聚亚烷氧基。

[0349] 优选的 R^{201} 的例子可以举出亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十二亚甲基等亚烷基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、聚亚烷氧基,更优选为亚乙基、亚丙基等亚烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、环己基、聚亚烷氧基,进一步优选为亚乙基、亚丙基等亚烷基或聚亚烷氧基。

[0350] 在本发明中,聚亚烷氧基是指2个以上的亚烷氧基直接键合而成的基团。聚亚烷氧

基中所包含的多个亚烷氧基中的亚烷基分别可以相同也可以不同。

[0351] 聚亚烷氧基包含不同亚烷基的多种亚烷氧基的情况下,聚亚烷氧基中的亚烷氧基的排列可以为无规排列,也可以为具有嵌段的排列,也可以为具有交替等图案的排列。

[0352] 上述亚烷基的碳原子数(亚烷基具有取代基的情况下,包括取代基的碳原子数)优选为2以上,更优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~5,再进一步优选为2~4,尤其优选为2或3,最优选为2。

[0353] 并且,上述亚烷基可以具有取代基。作为优选的取代基,可以举出烷基、芳基、卤原子等。

[0354] 并且,聚亚烷氧基中所包含的亚烷氧基的数量(聚亚烷氧基的重复数)优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6。

[0355] 作为聚亚烷氧基,从溶剂溶解性及耐溶剂性的观点考虑,优选为聚亚乙氧基、聚亚丙氧基、聚三亚甲氧基、聚四亚甲氧基或由多个亚乙氧基和多个亚丙氧基键合而成的基团,更优选为聚亚乙氧基或聚亚丙氧基,进一步优选为聚亚乙氧基。在由上述多个亚乙氧基和多个亚丙氧基键合而成的基团中,亚乙氧基和亚丙氧基可以无规排列,也可以形成嵌段而排列,也可以排列成交替等图案状。这些基中的亚乙氧基等的重复数的优选方式如上所述。

[0356] 式(2)中, R^{113} 为氢原子时或者 R^{114} 为氢原子的情况下,聚酰亚胺前体可以与具有烯属不饱和键的叔胺化合物形成共轭碱。作为这种具有烯属不饱和键的叔胺化合物的例子,可以举出甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯。

[0357] 式(2)中, R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以为酸分解性基等极性转换基。作为酸分解性基,只要为在酸的作用下分解而产生酚性羟基、羧基等碱溶性基,则并没有特别限定,优选为缩醛基、缩酮基、甲硅烷基、甲硅烷基醚基、叔烷基酯基等,从曝光灵敏度的观点考虑,更优选为缩醛基或缩酮基。

[0358] 作为酸分解性基的具体例,可以举出叔丁氧基羰基、异丙氧基羰基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基甲硅烷基、叔丁氧基羰基甲基、三甲基甲硅烷基醚基等。从曝光灵敏度的观点考虑,优选为乙氧基乙基或四氢呋喃基。

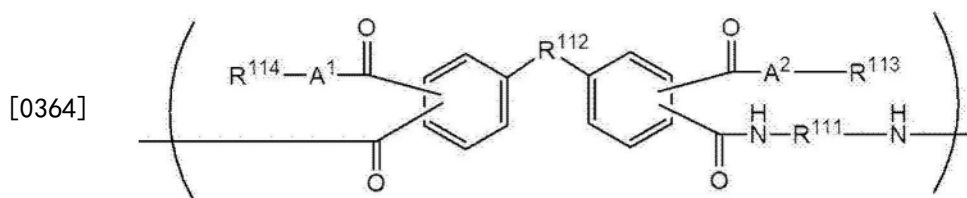
[0359] 并且,也优选聚酰亚胺前体在结构中具有氟原子。聚酰亚胺前体中的氟原子含量优选为10质量%以上,并且,优选为20质量%以下。

[0360] 并且,以提高与基板的密合性为目的,聚酰亚胺前体可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基共聚。具体而言,作为二胺,可以举出使用双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等方式。

[0361] 由式(2)表示的重复单元优选为由式(2-A)表示的重复单元。即,优选为本发明中所使用的聚酰亚胺前体中的至少一种为具有由式(2-A)表示的重复单元的前体。聚酰亚胺前体通过包含由式(2-A)表示的重复单元而能够进一步扩大曝光宽容度的宽度。

[0362] 式(2-A)

[0363] [化学式8]



[0365] 式(2-A)中, A^1 及 A^2 表示氧原子, R^{111} 及 R^{112} 分别独立地表示2价的有机基团, R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团, R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者为包含聚合性基团的基团, 优选为两者为包含聚合性基团的基团。

[0366] A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 分别独立地与式(2)中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 同义, 优选范围也相同。

[0367] R^{112} 与式(5)中的 R^{112} 同义, 优选范围也相同。

[0368] 聚酰亚胺前体可以包含1种由式(2)表示的重复单元, 也可以包含2种以上。并且, 也可以包含由式(2)表示的重复单元的结构异构体。并且, 聚酰亚胺前体除了上述式(2)的重复单元以外, 当然也可以包含其他种类的重复单元。

[0369] 作为本发明中的聚酰亚胺前体的一实施方式, 可以举出由式(2)表示的重复单元的含量为所有重复单元的50摩尔%以上的方式。上述合计含量更优选为70摩尔%以上, 进一步优选为90摩尔%以上, 尤其优选为超过90摩尔%。上述合计含量的上限并没有特别限定, 除了末端的聚酰亚胺前体的所有的重复单元可以为由式(2)表示的重复单元。

[0370] 聚酰亚胺前体的重均分子量(Mw)优选为5,000~100,000, 更优选为10,000~50,000, 进一步优选为15,000~40,000。并且, 数均分子量(Mn)优选为2,000~40,000, 更优选为3,000~30,000, 进一步优选为4,000~20,000。

[0371] 上述聚酰亚胺前体的分子量的分散度优选为1.5以上, 更优选为1.8以上, 进一步优选为2.0以上。聚酰亚胺前体的分子量的分散度的上限值并没有特别规定, 例如优选为7.0以下, 更优选为6.5以下, 进一步优选为6.0以下。

[0372] 在本说明书中, 分子量的分散度为由重均分子量/数均分子量计算的值。

[0373] 并且, 树脂组合物包含作为特定树脂的多种聚酰亚胺前体的情况下, 优选为至少一种聚酰亚胺前体的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。并且, 也优选将上述多种聚酰亚胺前体作为1种树脂而计算的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0374] (聚酰亚胺)

[0375] 本发明中所使用的聚酰亚胺可以为碱可溶性聚酰亚胺, 也可以为可溶于以有机溶剂为主成分的显影液的聚酰亚胺。

[0376] 在本说明书中, 碱可溶性聚酰亚胺是指相对于100g的2.38质量%四甲基铵水溶液在23℃下溶解0.1g以上的聚酰亚胺, 从图案形成性的观点考虑, 优选为溶解0.5g以上的聚酰亚胺, 进一步优选为溶解1.0g以上的聚酰亚胺。上述溶解量的上限并没有特别限定, 优选为100g以下。

[0377] 并且, 从所获得的有机膜的膜强度及绝缘性的观点考虑, 聚酰亚胺优选为在主链中具有多个酰亚胺结构的聚酰亚胺。

[0378] 在本说明书中, “主链”是指在构成树脂的高分子化合物的分子中相对最长的键合

链,“侧链”是指除此以外的键合链。

[0379] -氟原子-

[0380] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,也优选聚酰亚胺具有氟原子。

[0381] 氟原子例如优选包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中,更优选作为氟化烷基而包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0382] 氟原子的量相对于聚酰亚胺的总质量,优选为5质量%以上,并且,优选为20质量%以下。

[0383] -硅原子-

[0384] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,也优选聚酰亚胺具有硅原子。

[0385] 硅原子例如优选包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中,更优选作为后述的有机改性(聚)硅氧烷结构而包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0386] 并且,上述硅原子或上述有机改性(聚)硅氧烷结构也可以包含于聚酰亚胺的侧链中,但优选包含于聚酰亚胺的主链中。

[0387] 硅原子的量相对于聚酰亚胺的总质量,优选为1质量%以上,更优选为20质量%以下。

[0388] -烯属不饱和键-

[0389] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,优选为聚酰亚胺具有烯属不饱和键。

[0390] 聚酰亚胺可以在主链末端具有烯属不饱和键,也可以在侧链中具有烯属不饱和键,但优选为在侧链中具有烯属不饱和键。

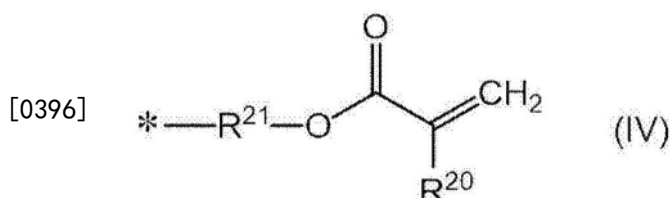
[0391] 上述烯属不饱和键优选具有自由基聚合性。

[0392] 烯属不饱和键优选包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0393] 在这些之中,烯属不饱和键优选包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0394] 作为具有烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等直接键合于芳香环且可以被取代的具有乙烯基的基团、(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、由下述式([V])表示的基团等。

[0395] [化学式9]



[0397] 式(IV)中, R^{20} 表示氢原子、甲基、乙基或羟甲基,优选为氢原子或甲基。

[0398] 式(IV)中, R^{21} 表示碳原子数2~12的亚烷基、 $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)NH-$ 、碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基(亚烷基的碳原子数优选为2~12,更优选为2~6,

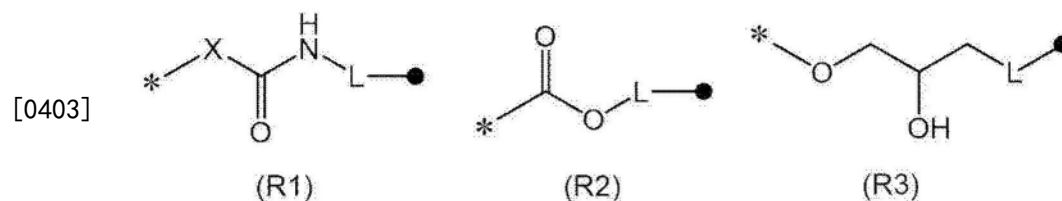
尤其优选为2或3;重复数优选为1~12,更优选为1~6,尤其优选为1~3)或将这些中的2个以上组合而成的基团。

[0399] 并且,作为上述碳原子数2~12的亚烷基,可以为直链状、支链状、环状或通过这些组合表示的亚烷基中的任一种。

[0400] 作为上述碳原子数2~12的亚烷基,优选为碳原子数2~8的亚烷基,更优选为碳原子数2~4的亚烷基。

[0401] 在这些之中, R^{21} 优选为下述由式(R1)~式(R3)中的任一个表示的基团,更优选为由式(R1)表示的基团。

[0402] [化学式10]



[0404] 式(R1)~(R3)中,L表示单键或碳原子数2~12的亚烷基、碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基或将这些中的2个以上键合而成的基团,X表示氧原子或硫原子,*表示与其他结构的键合位置,●表示与式(IV)中的 R^{21} 所键合的氧原子的键合位置。

[0405] 式(R1)~(R3)中,L中的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基的优选方式与上述的 R^{21} 中的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基的优选方式相同。

[0406] 在式(R1)中,X优选为氧原子。

[0407] 式(R1)~(R3)中,*与式(IV)中的*同义,优选方式也相同。

[0408] 由式(R1)表示的结构例如可通过使酚性羟基等具有羟基的聚酰亚胺与具有异氰酸酯基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯等)进行反应来获得。

[0409] 由式(R2)表示的结构例如可通过使具有羧基的聚酰亚胺与具有羟基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-羟基乙酯等)进行反应来获得。

[0410] 由式(R3)表示的结构例如可通过使酚性羟基等具有羟基的聚酰亚胺与具有缩水甘油基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸环氧丙酯等)进行反应来获得。

[0411] 式(IV)中,*表示与其他结构的键合位置,优选为与聚酰亚胺的主链的键合位置。

[0412] 烯属不饱和键的量相对于聚酰亚胺的总质量,优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.0005~0.05mol/g。

[0413] -除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团-

[0414] 聚酰亚胺可以具有除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团。

[0415] 作为除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团,可以举出环氧基、氧环丁基等环状醚基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羟甲基等。

[0416] 除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团优选为例如包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0417] 除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团的量相对于聚酰亚胺的总质量,优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。

[0418] -极性转换基-

[0419] 聚酰亚胺可以具有酸分解性基等极性转换基。聚酰亚胺中的酸分解性基与在上述式(2)中的 R^{113} 及 R^{114} 中所说明的酸分解性基相同,优选方式也相同。

[0420] 极性转换基例如包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 、 R^{132} 、聚酰亚胺的末端等。

[0421] -酸值-

[0422] 将聚酰亚胺供于碱显影的情况下,从提高显影性的观点考虑,聚酰亚胺的酸值优选为30mgKOH/g以上,更优选为50mgKOH/g以上,进一步优选为70mgKOH/g以上。

[0423] 并且,上述酸值优选为500mgKOH/g以下,更优选为400mgKOH/g以下,进一步优选为200mgKOH/g以下。

[0424] 并且,在将聚酰亚胺供于使用了以有机溶剂为主成分的显影液的显影(例如,后述的“溶剂显影”)的情况下,聚酰亚胺的酸值优选为1~35mgKOH/g,更优选为2~30mgKOH/g,进一步优选为5~20mgKOH/g。

[0425] 上述酸值通过公知的方法测定,例如,通过记载于JIS K 0070:1992中的方法测定。

[0426] 并且,作为聚酰亚胺中所包含的酸基,从兼顾保存稳定性及显影性的观点考虑,优选为pKa为0~10的酸基,更优选为3~8的酸基。

[0427] pKa为考虑由酸释放氢离子的解离反应并通过其负的常用对数pKa表示其平衡常数Ka。在本说明书中,只要没有特别说明,则将pKa设为基于ACD/ChemSketch(注册商标)的计算值。或者,可以参考日本化学会编“改订5版化学便览基础篇”中所记载的值。

[0428] 并且,酸基例如为磷酸等多元酸的情况下,上述pKa为第一解离常数。

[0429] 作为这种酸基,聚酰亚胺优选包含选自羧基及酚性羟基中的至少一种,更优选包含酚性羟基。

[0430] -酚性羟基-

[0431] 从使基于碱显影液的显影速度成为适当的观点考虑,聚酰亚胺优选具有酚性羟基。

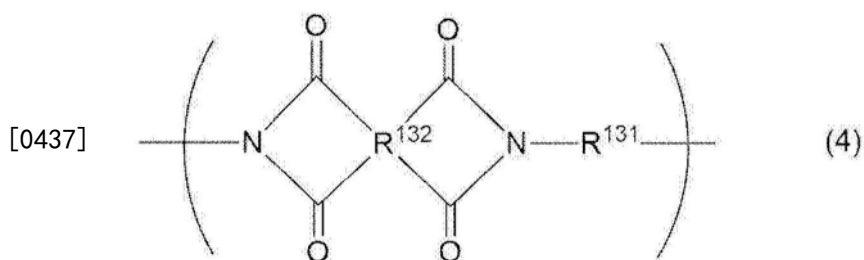
[0432] 聚酰亚胺可以在主链末端中具有酚性羟基,也可以在侧链中具有酚性羟基。

[0433] 酚性羟基例如优选包含于后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0434] 酚性羟基相对于聚酰亚胺的总质量的量,优选为0.1~30mol/g,更优选为1~20mol/g。

[0435] 作为本发明中使用的聚酰亚胺,只要为具有酰亚胺结构的高分子化合物,则并没有特别限定,优选包含由下述式(4)表示的重复单元。

[0436] [化学式11]

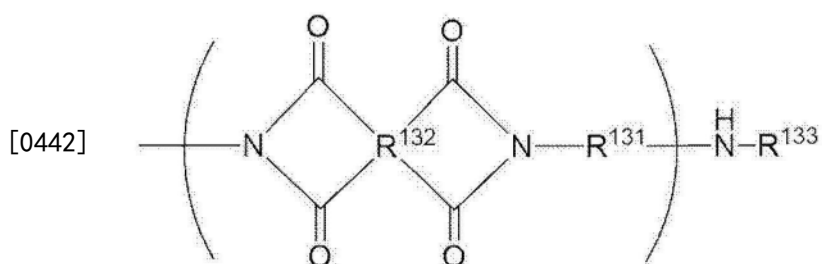


[0438] 式(4)中, R^{131} 表示2价的有机基团, R^{132} 表示4价的有机基团。

[0439] 具有聚合性基团的情况下, 聚合性基团可以位于 R^{131} 及 R^{132} 中的至少一者上, 如下述式(4-1)或式(4-2)所示, 也可以位于聚酰亚胺的末端。

[0440] 式(4-1)

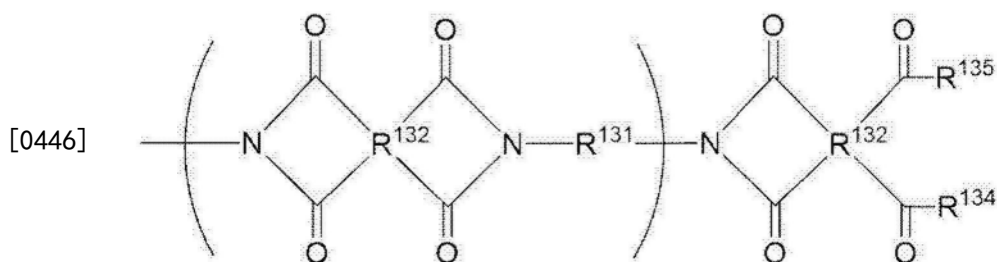
[0441] [化学式12]



[0443] 式(4-1)中, R^{133} 为聚合性基团, 其他基团与式(4)同义。

[0444] 式(4-2)

[0445] [化学式13]



[0447] R^{134} 及 R^{135} 中的至少一者为聚合性基团, 不是聚合性基团时为有机基团, 其他基团与式(4)同义。

[0448] 作为聚合性基团, 可以举出包含上述烯属不饱和键的基团或除了具有上述烯属不饱和键的基团以外的交联性基团。

[0449] R^{131} 表示2价的有机基团。作为2价的有机基团, 可以例示出与式(2)中的 R^{111} 相同, 优选范围也相同。

[0450] 并且, 作为 R^{131} , 可以举出去除二胺的氨基之后残存的二胺残基。作为二胺, 可以举出脂肪族、环式脂肪族或芳香族二胺等。作为具体例, 可以举出聚酰亚胺前体的式(2)中的 R^{111} 的例子。

[0451] 在更有效地抑制煅烧时产生翘曲的观点上, R^{131} 优选为在主链中具有至少2个亚烷基二醇单元的二胺残基。更优选为在1个分子中合计包含2个以上的乙二醇链、丙二醇链中的任一者或两者的二胺残基, 进一步优选为上述二胺, 其不包含芳香环的二胺残基。

[0452] 作为在1个分子中合计包含2个以上的乙二醇链、丙二醇链中的任一者或两者的二

胺,可以举出JEFFAMINE(注册商标)KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000(以上为产品名称,HUNTSMAN公司制造)、1-(2-(2-(2-氨基丙氧基)乙氧基)丙氧基)丙烷-2-胺、1-(1-(1-(2-氨基丙氧基)丙烷-2-基)氧基)丙烷-2-胺等,但并不限于这些。

[0453] R^{132} 表示4价的有机基团。作为4价的有机基团,可以例示出与式(2)中的 R^{115} 相同,优选范围也相同。

[0454] 例如,作为 R^{115} 而例示的4价的有机基团的4个键合子与上述式(4)中的4个-C(=O)-部分键合而形成稠环。

[0455] 并且, R^{132} 可以举出从四羧酸二酐中去除酐基之后残存的四羧酸残基等。作为具体例,可以举出聚酰亚胺前体的式(2)中的 R^{115} 的例子。从有机膜的强度的观点考虑, R^{132} 优选为具有1~4个芳香环的芳香族二胺残基。

[0456] 也优选在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者中具有OH基。更具体而言,作为 R^{131} ,作为优选的例可以举出2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、上述(DA-1)~(DA-18),作为 R^{132} ,作为更优选的例可以举出上述(DAA-1)~(DAA-5)。

[0457] 并且,聚酰亚胺也优选在结构中具有氟原子。聚酰亚胺中的氟原子的含量优选为10质量%以上,并且,优选为20质量%以下。

[0458] 并且,以提高与基板的密合性为目的,聚酰亚胺可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基共聚。具体而言,作为二胺成分,可以举出双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等。

[0459] 并且,为了提高树脂组合物的保存稳定性,优选聚酰亚胺的主链末端通过单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物等通过封端剂密封。在这些之中,更优选使用单胺,作为单胺的优选化合物,可以举出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用2种以上,通过使多种封端剂进行反应,可以导入多个不同的末端基。

[0460] -酰亚胺化率(闭环率) -

[0461] 从所获得的有机膜的膜强度、绝缘性等观点考虑,聚酰亚胺的酰亚胺化率(也称为“闭环率”)优选为70%以上,更优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0462] 上述酰亚胺化率的上限并没有特别限定,只要为100%以下即可。

[0463] 上述酰亚胺化率例如通过下述方法来进行测定。

[0464] 测定聚酰亚胺的红外吸收光谱,求出作为源自酰亚胺结构的吸收峰的 1377cm^{-1} 附近的峰强度P1。接着,将该聚酰亚胺在 350°C 下热处理1小时之后,再次测定红外吸收光谱,求出 1377cm^{-1} 附近的峰强度P2。使用所获得的峰强度P1、P2,根据下述式能够求出聚酰亚胺的酰亚胺化率。

[0465] 酰亚胺化率(%) = (峰强度P1/峰强度P2) × 100

[0466] 聚酰亚胺可以全部都含有包含1种 R^{131} 或 R^{132} 的由上述式(4)表示的重复单元,也可以含有包含2个以上的不同种类的 R^{131} 或 R^{132} 的由上述式(4)表示的重复单元。并且,聚酰亚胺除了由上述式(4)表示的重复单元以外,也可以包含其他种类的重复单元。作为其他种类的重复单元,例如,可以举出由上述式(2)表示的重复单元等。

[0467] 聚酰亚胺例如能够利用如下方法来进行合成:在低温下使四羧酸二酐与二胺(将一部分取代为单胺封端剂)进行反应的方法;在低温下使四羧酸二酐(将一部分取代为酐酐或单酰氯化合物或单活性酯化合物封端剂)与二胺进行反应的方法;通过四羧酸二酐和醇来获得二酯,然后使其与二胺(将一部分取代为单胺封端剂)在缩合剂的存在下进行反应的方法;利用通过四羧酸二酐和醇获得二酯,然后使剩余的羧酸进行酰氯化,并使其与二胺(将一部分取代为单胺封端剂)进行反应的方法等方法获得聚酰亚胺前体,并且使用已知的酰亚胺化反应法使其完全酰亚胺化的方法;或者,在中途停止酰亚胺化反应,导入一部分酰亚胺结构的方法;以及通过混合完全酰亚胺化的聚合物和该聚酰亚胺前体而导入一部分酰亚胺结构的方法。并且,也能够适用其他公知的聚酰亚胺的合成方法。

[0468] 聚酰亚胺的重均分子量(Mw)优选为5,000~100,000,更优选为10,000~50,000,进一步优选为15,000~40,000。通过将重均分子量设为5,000以上,能够提高固化后的膜的耐折性。为了获得机械特性(例如,断裂伸长率)优异的有机膜,重均分子量尤其优选为15,000以上。

[0469] 并且,聚酰亚胺的数均分子量(Mn)优选为2,000~40,000,更优选为3,000~30,000,进一步优选为4,000~20,000。

[0470] 上述聚酰亚胺的分子量的分散度优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.0以上。聚酰亚胺的分子量的分散度的上限值并没有特别规定,例如优选为7.0以下,更优选为6.5以下,进一步优选为6.0以下。

[0471] 并且,树脂组合物作为特定树脂而包含多种聚酰亚胺的情况下,优选为至少一种聚酰亚胺的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。并且,也优选将上述多种聚酰亚胺作为1种树脂而计算的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0472] (聚酰亚胺前体等的制造方法)

[0473] 聚酰亚胺前体等例如能够利用如下方法来获得,该方法为在低温中使四羧酸二酐与二胺反应的方法、在低温中使四羧酸二酐与二胺反应而获得聚酰胺酸,并且使用缩合剂或烷基化剂进行酯化的方法、通过四羧酸二酐和醇而获得二酯,然后在二胺和缩合剂的存在下进行反应的方法、通过四羧酸二酐和醇而获得二酯,然后使用卤化剂将剩余的羧酸进行酸卤化并使其与二胺反应的方法等。在上述制造方法中,更优选为通过四羧酸二酐和醇而获得二酯,然后使用卤化剂将剩余的羧酸进行酸卤化并使其与二胺反应的方法。

[0474] 作为上述缩合剂,例如,可以举出二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氢喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀酰亚胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

[0475] 作为上述烷基化剂,可以举出N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二烷基甲酰胺二烷基缩醛、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

[0476] 作为上述卤化剂,可以举出亚硫酸酐、草酐、氯化磷酐等。

[0477] 在聚酰亚胺前体等的制造方法中,优选为在进行反应时,使用有机溶剂。有机溶剂可以为1种,也可以为2种以上。

[0478] 作为有机溶剂,能够根据原料而适当规定,例示出吡啶、二乙二醇二甲醚(二甘二甲醚)、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、丙酸乙酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、 γ -丁内酯等。

[0479] 在聚酰亚胺前体等的制造方法中,优选为在反应时添加碱性化合物。碱性化合物可以为1种,也可以为2种以上。

[0480] 碱性化合物能够根据原料而适当规定,例示出三乙胺、二异丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷基-7-烯、N,N-二甲基-4-氨基吡啶等。

[0481] -封端剂-

[0482] 在制造聚酰亚胺前体等时,为了进一步提高保存稳定性,优选为将聚酰亚胺前体等树脂末端残留的羧酸酐、酸酐衍生物或氨基进行密封。在将残留于树脂末端的羧酸酐及酸酐衍生物进行密封时,作为封端剂,可以举出单醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、单胺等,从反应性、膜的稳定性的观点考虑,更优选使用单醇、酚类或单胺。作为单醇的优选化合物,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二烷醇、苯甲醇、2-苯乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等伯醇、异丙醇、2-丁醇、环己醇、环戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等仲醇、叔丁醇、金刚烷醇等叔醇。作为酚类的优选化合物,可以举出苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羟基苯乙烯等酚类等。并且,作为单胺的优选化合物,可以举出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-氨基-8-羟基喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用2种以上,通过使多种封端剂进行反应,可以导入多个不同的末端基。

[0483] 并且,在封端密封树脂末端的氨基时,能够使用具有能够与氨基反应的官能基的化合物进行密封。对氨基的优选的封端剂优选为羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等,更优选为羧酸酐、羧酸氯化物。作为羧酸酐的优选的化合物,可以举出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等。并且,作为羧酸氯化物的优选的化合物,可以举出乙酰氯、丙烯酰氯、丙酰氯、甲基丙烯酰氯、季戊酰氯、环己烷甲酰氯、2-乙基己酰氯、肉桂酰氯、1-金刚烷甲酰氯、七氟丁酰氯、硬脂酰氯、苯甲酰氯等。

[0484] -固体析出-

[0485] 在制造聚酰亚胺前体等时,可以包括使固体析出的工序。具体而言,能够根据需要滤出在反应液中共存的脱水缩合剂的吸水副产物之后,在水、脂肪族低级醇或其混合液等的不良溶剂中投入所获得的聚合物成分,并且析出聚合物成分,使固体析出并干燥,从而获得聚酰亚胺前体等。为了提高纯化度,可以重复进行将聚酰亚胺前体等进行再溶解、再沉淀析出、干燥等操作。另外,可以包括使用离子交换树脂来去除离子性杂质的工序。

[0486] (含量)

[0487] 本发明的树脂组合物中的特定树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,再进一步优选为50质量%以上。并且,本发明的树脂组合物中的树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为99.5质量%以下,更优选为99质量%以下,进一步优选为98质量%以下,再进一步优选为97质量%以下,更进一步优选为95质量%以下。

[0488] 本发明的树脂组合物可以仅包含1种特定树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上的情况下,优选为合计量在上述范围。

[0489] 并且,本发明的树脂组合物也优选包含至少2种树脂。

[0490] 具体而言,本发明的树脂组合物可以包含合计2种以上的特定树脂和后述的其他树脂,也可以包含2种以上的特定树脂,但优选包含2种以上的特定树脂。

[0491] 本发明的树脂组合物包含2种以上的特定树脂的情况下,例如,优选包含聚酰亚胺前体即源自二酐的结构(上述式(2)所示的 R^{115})不同的2种以上的聚酰亚胺前体。

[0492] <其他树脂>

[0493] 本发明的树脂组合物可以包含上述特定树脂和与特定树脂不同的其他树脂(以下,也简称为“其他树脂”)。

[0494] 作为其他树脂,可以举出酚醛树脂、聚酰胺、环氧树脂、聚硅氧烷、包含硅氧烷结构的树脂、(甲基)丙烯酸树脂、(甲基)丙烯酰胺树脂、氨基甲酸酯树脂、缩丁醛树脂、苯乙烯树脂、聚醚树脂、聚酯树脂等。

[0495] 例如,通过进一步加入(甲基)丙烯酸树脂,可获得涂布性优异的树脂组合物,并且,可获得耐溶剂性优异的图案(固化物)。

[0496] 例如,通过代替后述的聚合性化合物或除了后述的聚合性化合物以外,将重均分子量为20,000以下的聚合性基团值高的(例如,树脂1g中的聚合性基团的含有摩尔量为 1×10^{-3} 摩尔/g以上)(甲基)丙烯酸树脂添加到树脂组合物中,能够提高树脂组合物的涂布性、图案(固化物)的耐溶剂性等。

[0497] 并且,也能够将其他树脂作为填料的分散剂而添加到树脂组合物中。在这种方式中,作为其他树脂,能够并没有特别限制地使用公知的填料的分散剂。

[0498] 本发明的树脂组合物包含其他树脂的情况下,其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为1质量%以上,再进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为5质量%以上,再更进一步优选为10质量%以上。

[0499] 并且,本发明的树脂组合物中的其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,再进一步优选为60质量%以下,更进一步优选为50质量%以下。

[0500] 并且,作为本发明的树脂组合物的优选之一方式,也能够设为其他树脂的含量为低含量的方式。在上述方式中,其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,再进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为1质量%以下。上述含量的下限并没有特别限定,只要为0质量%以上即可。

[0501] 本发明的树脂组合物可以仅包含1种其他树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上

的情况下,优选为合计量在上述范围。

[0502] <聚合性化合物>

[0503] 本发明的树脂组合物优选包含聚合性化合物。

[0504] 作为聚合性化合物,可以举出自由基交联剂或其他交联剂。

[0505] (自由基交联剂)

[0506] 本发明的树脂组合物优选包含自由基交联剂。

[0507] 自由基交联剂为具有自由基聚合性基团的化合物。作为自由基聚合性基团,优选包含烯属不饱和键的基团。作为上述包含烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰基、马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰胺基等具有烯属不饱和键的基团。

[0508] 在这些之中,作为上述包含烯属不饱和键的基团,优选为(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基,从反应性的观点考虑,更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0509] 自由基交联剂优选为具有1个以上烯属不饱和键的化合物,但更优选为具有2个以上烯属不饱和键的化合物。自由基交联剂也可以具有3个以上烯属不饱和键。

[0510] 作为上述具有2个以上烯属不饱和键的化合物,优选为具有2~15个烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2~10个烯属不饱和键的化合物,进一步优选为具有2~6个的化合物。

[0511] 并且,从所获得的图案(固化物)的膜强度的观点考虑,也优选本发明的树脂组合物包含具有2个烯属不饱和键的化合物和上述具有3个以上烯属不饱和键的化合物。

[0512] 自由基交联剂的分子量优选为2,000以下,更优选为1,500以下,进一步优选为900以下。自由基交联剂的分子量的下限优选为100以上。

[0513] 作为自由基交联剂的具体例,可以举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、邻苯二甲酸等)或其酯类、酰胺类,优选为不饱和羧酸与多元醇化合物的酯及不饱和羧酸与多元胺化合物的酰胺类。并且,还可优选地使用具有羟基、氨基、硫烷基等亲和性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物、与单官能或多官能羧酸的脱水缩合反应物等。并且,也可以优选地使用具有异氰酸酯基或环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、以及具有卤代基(halogeno group)或甲苯磺酰氧基(tosyloxy group)等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且,作为另一例,也能够使用代替上述不饱和羧酸而替换为不饱和膦酸、苯乙烯等乙烯苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等的化合物组。作为具体例,能够参考日本特开2016-027357号公报的0113~0122段的记载,这些内容被编入本说明书中。

[0514] 并且,自由基交联剂也优选在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。作为其例子,能够举出使环氧乙烷或环氧丙烷加成在聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧丙基)醚、三(丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯、甘油或三羟甲基乙烷等多官能醇上之后进行了(甲基)丙烯酸酯化的化合物、如日本特公昭48-041708号公报、日本特公昭50-006034号公报、日本特开昭51-037193号各公报中所记载的

氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类、日本特开昭48-064183号、日本特公昭49-043191号、日本特公昭52-030490号各公报中所记载的聚酯丙烯酸酯类、作为环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物的环氧丙烯酸酯类等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及这些的混合物。并且,也优选日本特开2008-292970号公报的0254~0257段中所记载的化合物。并且,也能够举出使多官能羧酸与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环状醚基及烯属不饱和键的化合物进行反应而获得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0515] 并且,作为上述以外的优选的自由基交联剂,也能够使用日本特开2010-160418号公报、日本特开2010-129825号公报、日本专利第4364216号公报等中所记载的具有苄环且具有2个以上含有烯属不饱和键的基团的化合物或卡多(cardo)树脂。

[0516] 进而,作为其他例子,也能够举出日本特公昭46-043946号公报、日本特公平01-040337号公报、日本特公平01-040336号公报中记载的特定的不饱和化合物、日本特开平02-025493号公报中记载的乙烯基膦酸系化合物等。并且,也能够使用日本特开昭61-022048号公报中记载的包含全氟烷基的化合物。进而,也能够使用“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20、No.7、300~308页(1984年)中作为光聚合性单体及低聚物所介绍的物质。

[0517] 除了上述以外,也能够优选地使用日本特开2015-034964号公报的0048~0051段中记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0087~0131段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0518] 并且,在日本特开平10-062986号公报中作为式(1)及式(2)而与其具体例一同记载的、使环氧乙烷或环氧丙烷加成在多官能醇上之后进行了(甲基)丙烯酸酯化的化合物也能够用作自由基交联剂。

[0519] 另外,日本特开2015-187211号公报的0104~0131段中所记载的化合物也能够用作自由基交联剂,这些内容被编入本说明书中。

[0520] 作为自由基交联剂,优选为二季戊四醇三丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-330(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造))、二季戊四醇四丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-320(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)),A-TMMT(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造))、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-310(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造))、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造),A-DPH(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造))及这些的(甲基)丙烯酰基经由乙二醇残基或丙二醇残基键合的结构。也能够使用这些低聚物类型。

[0521] 作为自由基交联剂的市售品,例如可以举出Sartomer Company,Inc.制造的作为具有4个乙烯氧基链的4官能丙烯酸酯的SR-494、作为具有4个乙烯氧基链的2官能甲基丙烯酸酯的Sartomer Company,Inc.制造的SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造的作为具有6个戊烯氧基链的6官能丙烯酸酯的DPCA-60、作为具有3个异丁烯氧基链的3官能丙烯酸酯的TPA-330、氨基甲酸酯低聚物UAS-10、UAB-140(Nippon Paper Industries Co.,Ltd.制造)、NK Ester M-40G、NK Ester 4G、NK Ester M-9300、NK Ester A-9300、UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(以上为Kyoishisha chemical Co.,Ltd.制造)、BLEMMER PME400(NOF CORPORATION制造)等。

[0522] 作为自由基交联剂,也优选如日本特公昭48-041708号公报、日本特开昭51-037193号公报、日本特公平02-032293号公报、日本特公平02-016765号公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、或日本特公昭58-049860号公报、日本特公昭56-017654号公报、日本特公昭62-039417号公报、日本特公昭62-039418号公报中所记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类。进而,作为自由基交联剂,也能够使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平01-105238号公报中所记载的在分子内具有氨基结构或硫化物结构的化合物。

[0523] 自由基交联剂也可以为具有羧基、磷酸基等酸基的自由基交联剂。具有酸基的自由基交联剂优选为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,更优选为使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基进行反应而具有酸基的自由基交联剂。尤其优选为在使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基进行反应而具有酸基的自由基交联剂中,脂肪族多羟基化合物为季戊四醇或二季戊四醇的化合物。作为市售品,例如,作为TOAGOSEI CO.,Ltd.制多元酸改性丙烯酸类低聚物,可以举出M-510、M-520等。

[0524] 具有酸基的自由基交联剂的优选酸值为0.1~300mgKOH/g,尤其优选为1~100mgKOH/g。若自由基交联剂的酸值在上述范围内,则制造上的操作性优异,进而,显影性优异。并且,聚合性良好。上述酸值根据JIS K 0070:1992的记载进行测定。

[0525] 从图案的解析性和膜的亚缩性的观点考虑,优选为树脂组合物使用2官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

[0526] 作为具体化合物,能够使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG(聚乙二醇)200二丙烯酸酯、PEG200二甲基丙烯酸酯、PEG600二丙烯酸酯、PEG600二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二甲基丙烯酸酯、双酚A的EO(环氧乙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A的EO加成物二甲基丙烯酸酯、双酚A的PO(环氧丙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A的PO加成物二甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯、异氰脲酸EO改性二丙烯酸酯、异氰脲酸改性二甲基丙烯酸酯、具有其他氨基甲酸酯键的2官能丙烯酸酯、具有氨基甲酸酯键的2官能的甲基丙烯酸酯。这些根据需要能够混合使用2种以上。

[0527] 另外,例如PEG200二丙烯酸酯是指聚乙二醇二丙烯酸酯且聚乙二醇链的式量为200左右的物质。

[0528] 在本发明的树脂组合物中,从抑制伴随图案(固化物)的弹性模量控制的翘曲的观点考虑,能够优选地使用单官能自由基交联剂作为自由基交联剂。作为单官能自由基交联剂,可以优选地使用(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸卡必醇酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等N-乙烯基化合物类、烯丙基缩水甘油醚等。作为单官能自由基交联剂,为了抑制曝光前的挥发,也优选在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。

[0529] 此外,作为2官能以上的自由基交联剂,可以举出邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸

三烯丙酯等烯丙基化合物类。

[0530] 当含有自由基交联剂时,相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,其含量优选为超过0质量%且60质量%以下。下限更优选为5质量%以上。上限更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0531] 自由基交联剂可以单独使用1种,但也可以混合使用2种以上。同时使用2种以上时,优选为其合计量成为上述范围。

[0532] (其他交联剂)

[0533] 本发明的树脂组合物也优选包含与上述自由基交联剂不同的其他交联剂。

[0534] 在本发明中,其他交联剂是指上述自由基交联剂以外的交联剂,优选为在分子内具有多个通过上述光产酸剂或光产碱剂的感光而促进在与组合物中的其他化合物或其反应产物之间形成共价键的反应的基团的化合物,更优选为在分子内具有多个通过酸或碱的作用而促进在与组合物中的其他化合物或其反应产物之间形成共价键的反应的基团的化合物。

[0535] 上述酸或碱优选为在曝光工序中由光产酸剂或光产碱剂产生的酸或碱。

[0536] 作为其他交联剂,优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基及烷氧基甲基中的至少一种基团的化合物,更优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基及烷氧基甲基中的至少一种基团直接键合于氮原子的结构的化合物。

[0537] 作为其他交联剂,例如可以举出具有使甲醛或甲醛和醇与三聚氰胺、甘脲、脲、亚烷基脲、苯并胍胺等含有氨基的化合物进行反应而用酰氧基甲基、羟甲基或烷氧基甲基取代了上述氨基的氢原子的结构的化合物。这些化合物的制造方法并没有特别限定,只要为具有与通过上述方法制造的化合物相同结构的化合物即可。并且,也可以为这些化合物的羟甲基彼此自缩合而成的低聚物。

[0538] 将作为上述含有氨基的化合物而使用了三聚氰胺的交联剂称为三聚氰胺系交联剂,将使用了甘脲、脲或亚烷基脲的交联剂称为脲系交联剂,将使用了亚烷基脲的交联剂称为亚烷基脲系交联剂,将使用了苯并胍胺的交联剂称为苯并胍胺系交联剂。

[0539] 在这些之中,本发明的树脂组合物优选包含选自脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂中的至少一种化合物,更优选包含选自后述的甘脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂中的至少一种化合物。

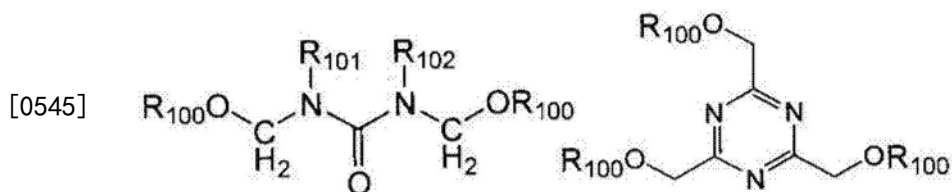
[0540] 作为本发明中的含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少1个的化合物,作为结构例能够举出烷氧基甲基或酰氧基甲基在芳香族基或下述脲结构的氮原子上或三嗪上直接取代的化合物。

[0541] 上述化合物所具有的烷氧基甲基或酰氧基甲基优选为碳原子数2~5,更优选为碳原子数2或3,进一步优选为碳原子数2。

[0542] 上述化合物所具有的烷氧基甲基及酰氧基甲基的总数优选为1~10,更优选为2~8,尤其优选为3~6。

[0543] 上述化合物的分子量优选为1500以下,更优选为180~1200。

[0544] [化学式14]

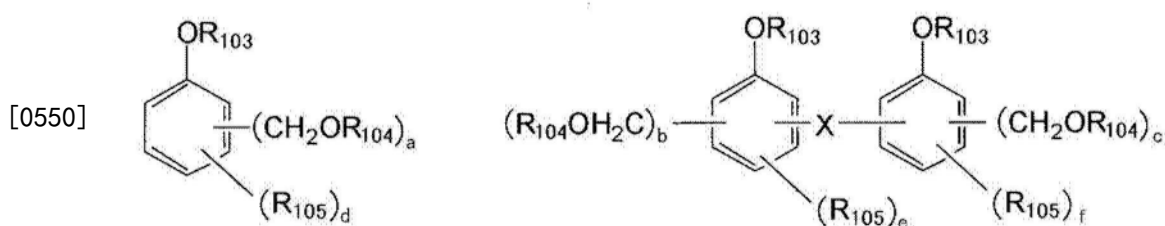


[0546] R_{100} 表示烷基或酰基。

[0547] R_{101} 及 R_{102} 分别独立地表示一价的有机基团,可以相互键合而形成环。

[0548] 作为烷氧基甲基或酰氧基甲基直接被芳香族基取代的化合物,例如能够举出如下述通式那样的化合物。

[0549] [化学式15]



[0551] 式中,X表示单键或2价的有机基团,每个 R_{104} 分别独立地表示烷基或酰基, R_{103} 表示氢原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基或通过酸的作用而分解并生成碱溶性基的基团(例如,通过酸的作用而脱离的基团、由 $-C(R^4)_2COOR^5$ 表示的基团(R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^5 表示通过酸的作用而脱离的基团。))。

[0552] R_{105} 各自独立地表示烷基或烯基,a、b及c各自独立地为1~3,d为0~4,e为0~3,f为0~3,a+d为5以下,b+e为4以下,c+f为4以下。

[0553] 关于通过酸的作用而分解并产生碱溶性基的基团、通过酸的作用而脱离的基团、由 $-C(R^4)_2COOR^5$ 表示的基团中的 R^5 ,例如能够举出 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

[0554] 式中, $R_{36} \sim R_{38}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 与 R_{37} 可以相互键合而形成环。

[0555] 作为上述烷基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~5的烷基。

[0556] 上述烷基可以为直链状、支链状中的任一种。

[0557] 作为上述环烷基,优选为碳原子数3~12的环烷基,更优选为碳原子数3~8的环烷基。

[0558] 上述环烷基可以为单环结构,也可以为稠环等多环结构。

[0559] 上述芳基优选为碳原子数6~30的芳香族烃基,更优选为苯基。

[0560] 作为上述芳烷基,优选为碳原子数7~20的芳烷基,更优选为碳原子数7~16的芳烷基。

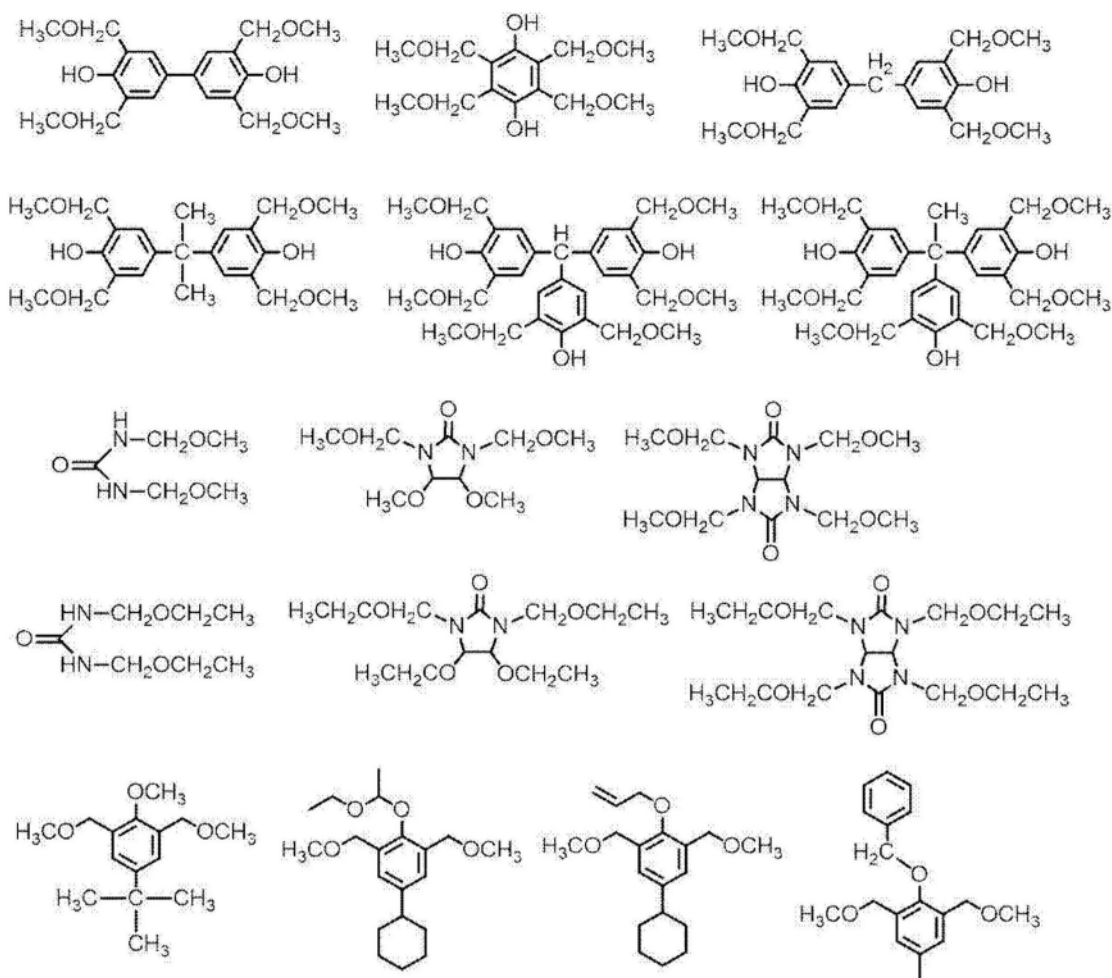
[0561] 上述芳烷基是指被烷基取代的芳基,这些烷基及芳基的优选方式与上述烷基及芳基的优选方式相同。

[0562] 上述烯基优选为碳原子数3~20的烯基,更优选为碳原子数3~16的烯基。

[0563] 并且,这些基可以在可获得本发明的效果的范围内进一步具有公知的取代基。

[0564] R_{01} 及 R_{02} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0570]



[0571] 含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少1个的化合物可以使用市售的,也可以使用通过公知的方法合成的。

[0572] 在耐热性的观点上,优选为烷氧基甲基或酰氧基甲基在芳香环或三嗪环上直接取代的化合物。

[0573] 作为三聚氰胺系交联剂的具体例,可以举出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺等。

[0574] 作为脲系交联剂的具体例,例如可以举出:单羟基甲基化甘脲、二羟基甲基化甘脲、三羟基甲基化甘脲、四羟基甲基化甘脲、单甲氧基甲基化甘脲、二甲氧基甲基化甘脲、三甲氧基甲基化甘脲、四甲氧基甲基化甘脲、单乙氧基甲基化甘脲、二乙氧基甲基化甘脲、三乙氧基甲基化甘脲、四乙氧基甲基化甘脲、单丙氧基甲基化甘脲、二丙氧基甲基化甘脲、三丙氧基甲基化甘脲、四丙氧基甲基化甘脲、单丁氧基甲基化甘脲、二丁氧基甲基化甘脲、三丁氧基甲基化甘脲或四丁氧基甲基化甘脲等甘脲系交联剂;

[0575] 双甲氧基甲基脲、双乙氧基甲基脲、双丙氧基甲基脲、双丁氧基甲基脲等脲系交联剂;

[0576] 单羟基甲基化亚乙脲或二羟基甲基化亚乙脲、单甲氧基甲基化亚乙脲、二甲氧基甲基化亚乙脲、单乙氧基甲基化亚乙脲、二乙氧基甲基化亚乙脲、单丙氧基甲基化亚乙脲、二丙氧基甲基化亚乙脲、单丁氧基甲基化亚乙脲或二丁氧基甲基化亚乙脲等亚乙脲系交联剂;

[0577] 单羟基甲基化亚丙脲、二羟基甲基化亚丙脲、单甲氧基甲基化亚丙脲、二甲氧基甲基化亚丙脲、单乙氧基甲基化亚丙脲、二乙氧基甲基化亚丙脲、单丙氧基甲基化亚丙脲、二丙氧基甲基化亚丙脲、单丁氧基甲基化亚丙脲或二丁氧基甲基化亚丙脲等亚丙脲系交联剂；

[0578] 1,3-二(甲氧基甲基)4,5-二羟基-2-咪唑烷酮、1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑烷酮等。

[0579] 作为苯并胍胺系交联剂的具体例,例如可以举出单羟基甲基化苯并胍胺、二羟基甲基化苯并胍胺、三羟基甲基化苯并胍胺、四羟基甲基化苯并胍胺、单甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、单乙氧基甲基化苯并胍胺、二乙氧基甲基化苯并胍胺、三乙氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、单丙氧基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲基化苯并胍胺、四丙氧基甲基化苯并胍胺、单丁氧基甲基化苯并胍胺、二丁氧基甲基化苯并胍胺、三丁氧基甲基化苯并胍胺、四丁氧基甲基化苯并胍胺等。

[0580] 此外,作为具有选自羟甲基及烷氧基甲基中的至少一种基团的化合物,也可以优选地使用在芳香环(优选为苯环)上直接键合有选自羟甲基及烷氧基甲基中的至少一种基团的化合物。

[0581] 作为这种化合物的具体例,可以举出对苯二甲醇、双(羟甲基)甲酚、双(羟甲基)二甲氧基苯、双(羟甲基)二苯醚、双(羟甲基)二苯甲酮、羟甲基苯甲酸羟甲基苯、双(羟甲基)联苯、二甲基双(羟甲基)联苯、双(甲氧基甲基)苯、双(甲氧基甲基)甲酚、双(甲氧基甲基)二甲氧基苯、双(甲氧基甲基)二苯醚、双(甲氧基甲基)二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯、双(甲氧基甲基)联苯、二甲基双(甲氧基甲基)联苯、4,4',4''-亚乙基三[2,6-双(甲氧基甲基)苯酚]、5,5'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]双[2-羟基-1,3-苯二甲醇]、3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-1,1'-联苯-4,4'-二醇等。

[0582] 作为其他交联剂,也可以使用市售品,作为优选的市售品,可以举出46DMOC、46DMOEP(以上为ASAHI YUKIZAI CORPORATION制造)、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上为Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制造)、NIKARAC(注册商标,以下相同)MX-290、NIKARAC MX-280、NIKARAC MX-270、NIKARAC MX-279、NIKARAC MW-100LM、NIKARAC MX-750LM(以上为Sanwa Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0583] 并且,本发明的树脂组合物也优选包含选自环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及苯并噁嗪化合物中的至少一种化合物作为其他交联剂。

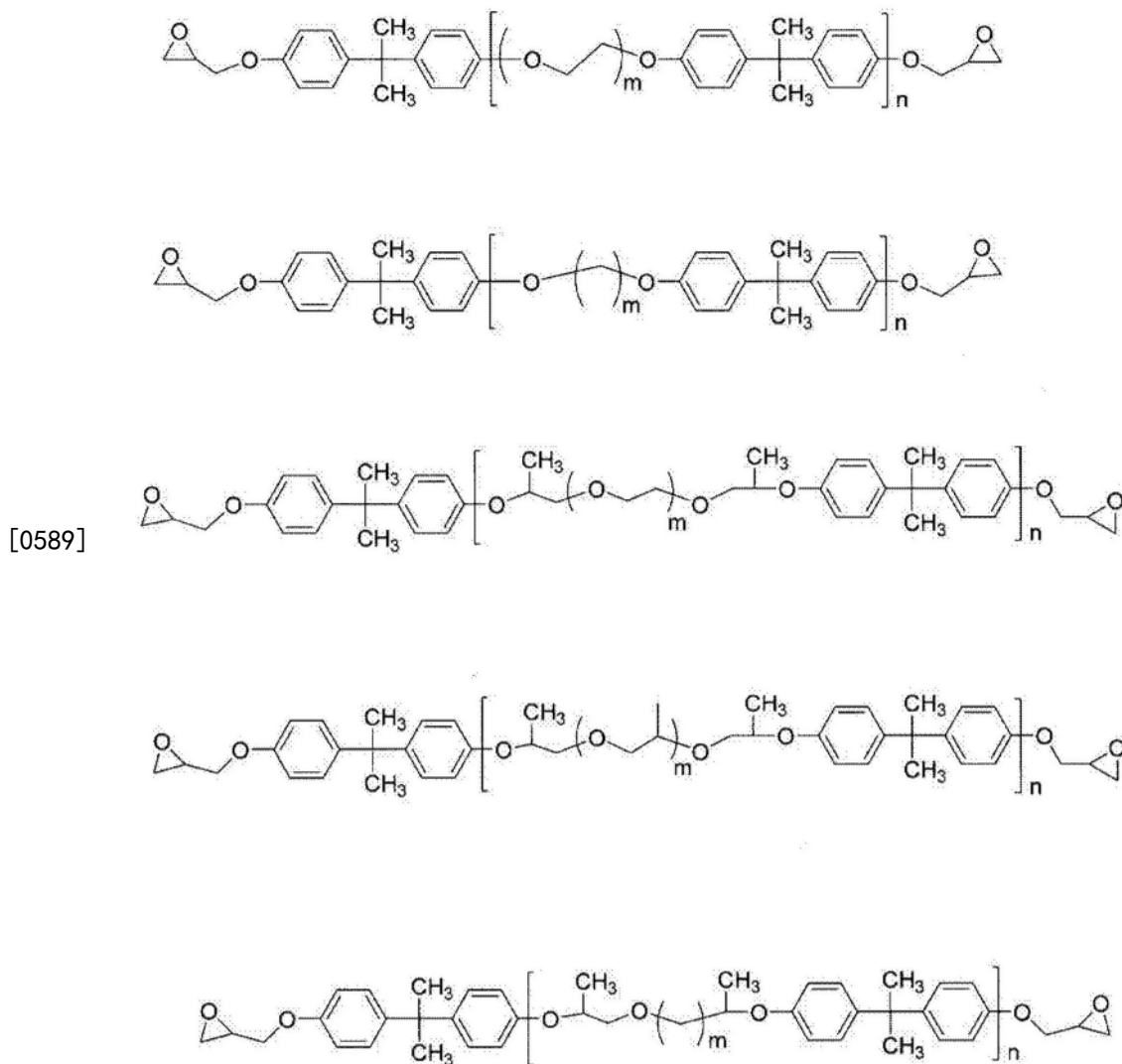
[0584] -环氧化合物(具有环氧基的化合物) -

[0585] 作为环氧化合物,优选为在1个分子中具有2个以上的环氧基的化合物。环氧基在200℃以下进行交联反应,且不产生源自交联的脱水反应,因此不易产生膜收缩。因此,含有环氧化合物对于本发明的树脂组合物的低温固化及翘曲的抑制是有效的。

[0586] 环氧化合物优选含有聚环氧乙烷基。由此,弹性模量进一步降低,并且能够抑制翘曲。聚环氧乙烷基是指环氧乙烷的重复单元数为2以上,优选为重复单元数为2~15。

[0587] 作为环氧化合物的例子,能够举出双酚A型环氧树脂;双酚F型环氧树脂;丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、六亚甲基二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚等亚烷基二醇型环氧树脂或多元醇烃型环氧树脂;聚丙二醇二缩水甘油醚等聚亚烷基二醇型环氧树脂;聚甲基(缩水甘油氧基丙基)硅氧烷等含有环氧基的硅酮等,但并不限于这些。具体而言,可以举出EPICLON(注册商标)850-S、EPICLON(注册商标)HP-4032、EPICLON(注册商标)HP-7200、EPICLON(注册商标)HP-820、EPICLON(注册商标)HP-4700、EPICLON(注册商标)HP-4770、EPICLON(注册商标)EXA-830LVP、EPICLON(注册商标)EXA-8183、EPICLON(注册商标)EXA-8169、EPICLON(注册商标)N-660、EPICLON(注册商标)N-665-EXP-S、EPICLON(注册商标)N-740(以上为产品名称,DIC Corporation制造)、Rika Resin(注册商标)BE0-20E、Rika Resin(注册商标)BE0-60E、Rika Resin(注册商标)HBE-100、Rika Resin(注册商标)DME-100、Rika Resin(注册商标)L-200(产品名称,New Japan Chemical Co.,Ltd.制造)、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S(以上为产品名称,ADEKA CORPORATION制造)、CELLOXIDE(注册商标)2021P、CELLOXIDE(注册商标)2081、CELLOXIDE(注册商标)2000、EHPE3150、EPOLEAD(注册商标)GT401、EPOLEAD(注册商标)PB4700、EPOLEAD(注册商标)PB3600(以上为产品名称,Daicel Corporation制造)、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S(以上为产品名称,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等。并且,也可以优选地使用以下化合物。

[0588] [化学式18]



[0590] 式中, n为1~5的整数, m为1~20的整数。

[0591] 在上述结构中, 从兼顾提高耐热性和伸长率的观点考虑, 优选为n为1~2, 且m为3~7。

[0592] -氧杂环丁烷化合物(具有氧杂环丁基的化合物) -

[0593] 作为氧杂环丁烷化合物, 能够举出在一分子中具有2个以上的氧杂环丁烷环的化合物、3-乙基-3-羟甲氧杂环丁烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基]甲基苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧杂环丁烷、1,4-苯二羧酸-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]酯等。作为具体例, 能够优选地使用TOAGOSEI CO., LTD. 制造的ARON OXETANE系列(例如, OXT-121、OXT-221), 这些可以单独使用或者混合2种以上。

[0594] -苯并噁嗪化合物(具有苯并噁嗪基的化合物) -

[0595] 苯并噁嗪化合物由于源自开环加成反应的交联反应而在固化时不产生脱气, 且进一步减少热收缩而抑制产生翘曲, 因此优选。

[0596] 作为苯并噁嗪化合物的优选例, 可以举出P-d型苯并噁嗪、F-a型苯并噁嗪(以上为产品名称, SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION制造)、多羟基苯乙烯树脂的苯并噁嗪加成物、苯酚酚醛清漆型二氢苯并噁嗪化合物。这些可以单独使用, 或者可以混合2种以上。

[0597] 相对于本发明的树脂组合物的总固体成分, 其他交联剂的含量优选为0.1~30质

量%,更优选为0.1~20质量%,进一步优选为0.5~15质量%,尤其优选为1.0~10质量%。其他交联剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。当含有2种以上其他交联剂时,优选为其合计在上述范围内。

[0598] (聚合引发剂)

[0599] 本发明的树脂组合物优选包含能够通过光及/或热而引发聚合的聚合引发剂。尤其,优选包含光聚合引发剂。

[0600] 光聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂并没有特别限制,能够从公知的光自由基聚合引发剂中适当地选择。例如,优选为对从紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的光自由基聚合引发剂。并且,可以为与经光激发的敏化剂产生一些作用并生成活性自由基的活性剂。

[0601] 光自由基聚合引发剂优选含有至少一种在波长约240~800nm(优选为330~500nm)的范围内具有至少约 $50\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的摩尔吸光系数的化合物。化合物的摩尔吸光系数能够使用公知的方法进行测定。例如,优选为通过紫外可见分光光度计(Varian公司制造Cary-5 spectrophotometer),并使用乙酸乙酯溶剂而于0.01g/L的浓度下进行测定。

[0602] 作为光自由基聚合引发剂,能够任意地使用公知的化合物。例如,可以举出卤化烃衍生物(例如,具有三嗪骨架的化合物、具有噁二唑骨架的化合物、具有三卤甲基的化合物等)、酰基氧化膦等酰基膦化合物、六芳基联咪唑、脞衍生物等脞化合物、有机过氧化物、硫化化合物、酮化合物、芳香族鎓盐、酮脞醚、氨基苯乙酮等 α -氨基酮化合物、羟基苯乙酮等 α -羟基酮化合物、偶氮系化合物、叠氮化合物、茂金属化合物、有机硼化合物、铁芳烃络合物等。关于这些的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0165~0182段、国际公开第2015/199219号的0138~0151段的记载,该内容编入本说明书中。并且,可以举出日本特开2014-130173号公报的0065~0111段、日本专利第6301489号公报中所记载的化合物、MATERIAL STAGE 37~60p, vol. 19, No. 3, 2019中所记载的过氧化物系光聚合引发剂、国际公开第2018/221177号中所记载的光聚合引发剂、国际公开第2018/110179号中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-043864号公报中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-044030号公报中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-167313号公报中所记载的过氧化物系引发剂,这些内容也被编入本说明书中。

[0603] 作为酮化合物,例如,可以例示出日本特开2015-087611号公报的0087段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。在市售品中,也可以优选地使用KAYACURE DETX-S(Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)。

[0604] 在本发明的一实施方式中,作为光自由基聚合引发剂,能够优选地使用羟基苯乙酮化合物、氨基苯乙酮化合物及酰基膦化合物。更具体而言,例如能够使用日本特开平10-291969号公报中所记载的氨基苯乙酮系引发剂、日本专利第4225898号中所记载的酰基氧化膦系引发剂,该内容被编入本说明书中。

[0605] 作为 α -羟基酮系引发剂,能够使用Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为TGM Resins B.V.公司制造)、IRGACURE184(IRGACURE为注册商标)、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127(产品名称:均为BASF公司制造)。

[0606] 作为 α -氨基酮系引发剂,能够使用Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、

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

[0607] 作为氨基苯乙酮系引发剂,也能够使用极大吸收波长与365nm或405nm等波长光源匹配的日本特开2009-191179号公报中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0608] 作为酰基氧化膦系引发剂,可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦等。并且,能够使用Omnirad 819、Omnirad TP0 (以上为IGM Resins B.V.公司制造)、IRGACURE-819或IRGACURE-TP0 (产品名称:均为BASF公司制造)。

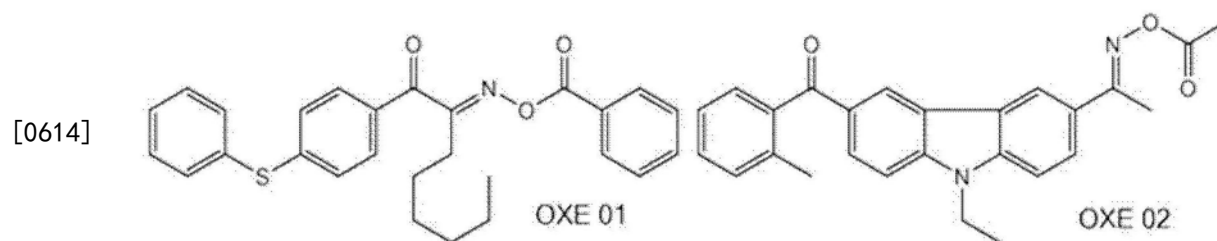
[0609] 作为茂金属化合物,可以例示出IRGACURE-784、IRGACURE-784EG (均为BASF公司制造)、Keycure VIS 813 (King Brother Chem公司制造)等。

[0610] 作为光自由基聚合引发剂,可以更优选地举出𬝰化合物。通过使用𬝰化合物,能够进一步有效地提高曝光宽容度。𬝰化合物中,曝光宽容度(曝光余量)较广,且还作为光固化促进剂而发挥功能,因此尤其优选。

[0611] 作为𬝰化合物的具体例,可以举出日本特开2001-233842号公报中所记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中所记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II (1979年,第1653-1660页)中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II (1979年,第156-162页)中所记载的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年,第202-232页)中所记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中所记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中所记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中所记载的化合物、日本专利第6065596号公报中所记载的化合物、国际公开第2015/152153号中所记载的化合物、国际公开第2017/051680号中所记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中所记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025~0038段中所记载的化合物、国际公开第2013/167515号中所记载的化合物等,该内容被编入本说明书中。

[0612] 作为优选的𬝰化合物,例如,可以举出下述结构的化合物或3-(苯甲酰氧基(亚氨基))丁烷-2-酮、3-(乙酰氧基(亚氨基))丁烷-2-酮、3-(丙酰氧基(亚氨基))丁烷-2-酮、2-(乙酰氧基(亚氨基))戊烷-3-酮、2-(乙酰氧基(亚氨基))-1-苯基丙烷-1-酮、2-(苯甲酰氧基(亚氨基))-1-苯基丙烷-1-酮、3-((4-甲苯磺酰氧基)亚氨基)丁烷-2-酮及2-(乙氧基羰氧基(亚氨基))-1-苯基丙烷-1-酮等。在本发明的树脂组合物中,尤其,优选为使用𬝰化合物(𬝰系的光自由基聚合引发剂)作为光自由基聚合引发剂。𬝰系的光自由基聚合引发剂在分子内具有 $>C=N-O-C(=O)-$ 的连接基。

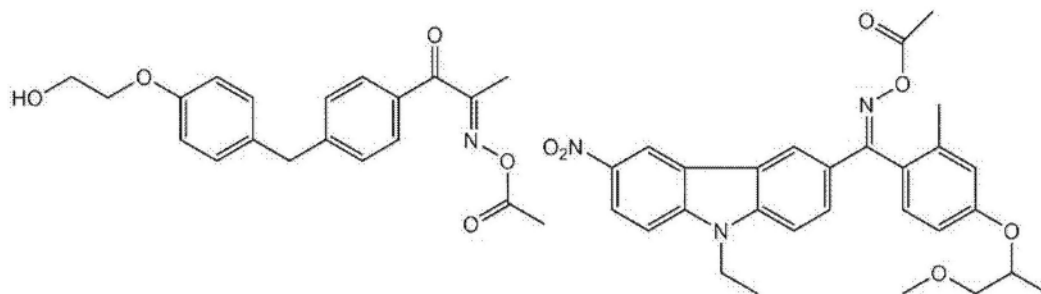
[0613] [化学式19]



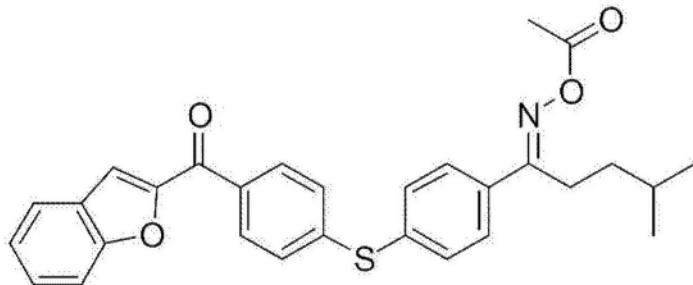
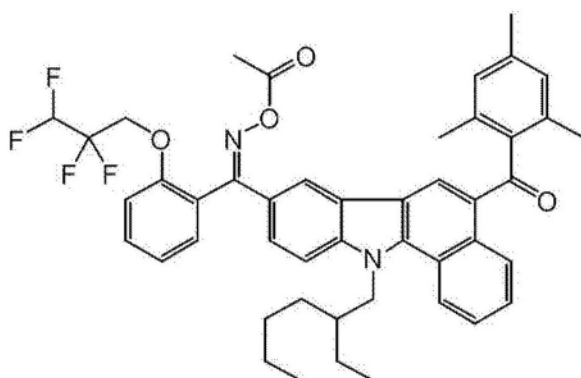
[0615] 在市售品中,也可以优选地使用IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04 (以上为BASF公司制造)、Adeka Optomer N-1919 (ADEKA CORPORATION制造,日本特开2012-014052号公报中所记载的光自由基聚合引发剂2)。并且,

也能够使用TR-PBG-304、TR-PBG-305 (Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., LTD. 制造)、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930 (ADEKA CORPORATION制造)。并且,能够使用DFI-091 (DAITO CHEMIX Co., Ltd. 制造)、SpeedCure PDO (SARTOMER ARKEMA制造)。并且,也能够使用下述结构的肟化合物。

[0616] [化学式20]



[0617]



[0618] 作为光自由基聚合引发剂,也能够使用具有茚环的肟化合物。作为具有茚环的肟化合物的具体例,可以举出日本特开2014-137466号公报中所记载的化合物、日本专利06636081号中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0619] 作为光自由基聚合引发剂,也能够使用具有咪唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的肟化合物。作为这种肟化合物的具体例,可以举出国际公开第2013/083505号中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0620] 也能够使用具有氟原子的肟化合物。作为这种肟化合物的具体例,可以举出日本特开2010-262028号公报中所记载的化合物、日本特表2014-500852号公报的0345段中所记载的化合物24、36~40、日本特开2013-164471号公报的0101段中所记载的化合物(C-3)等,该内容被编入本说明书中。

[0621] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有硝基的肟化合物。具有硝基的肟化合物也优选设为二聚体。作为具有硝基的肟化合物的具体例,可以举出日本特开2013-114249号公报

的0031~0047段、日本特开2014-137466号公报的0008~0012段、0070~0079段中所记载的化合物、日本专利4223071号公报的0007~0025段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。并且,作为具有硝基的脞化合物,也可以举出ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION制造)。

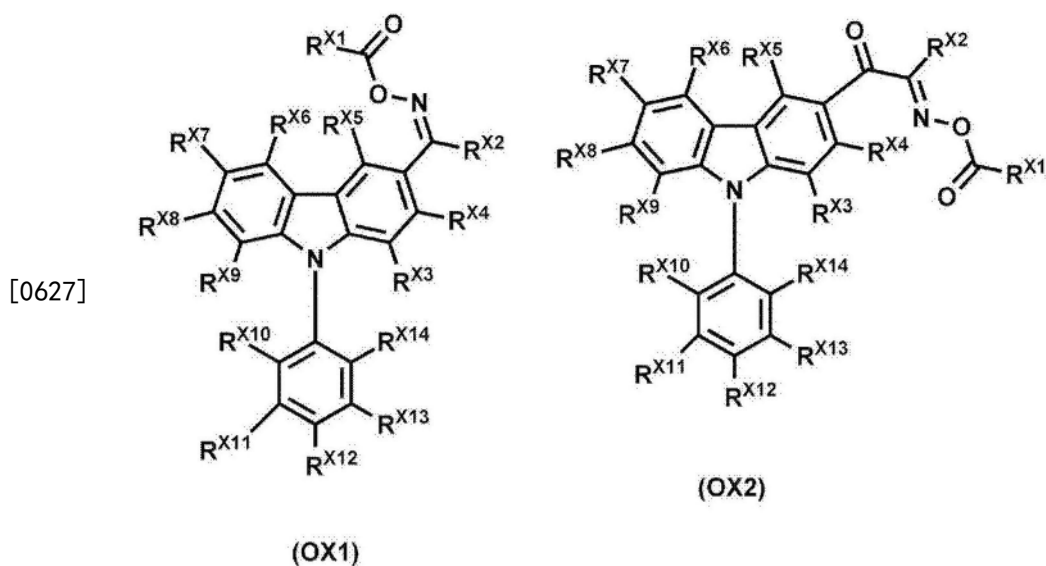
[0622] 作为光自由基聚合引发剂,也能够使用具有苯并呋喃骨架的脞化合物。作为具体例,可以举出国际公开第2015/036910号中所记载的0E-01~0E-75。

[0623] 作为光自由基聚合引发剂,也能够使用在呋唑骨架上键合有具有羟基的取代基的脞化合物。作为这种光聚合引发剂,可以举出国际公开第2019/088055号中所记载的化合物等,该内容被编入本说明书中。

[0624] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有向芳香族环中导入了吸电子基团的芳香族环基 Ar^{OX1} 的脞化合物(以下,也称为脞化合物OX)。作为上述芳香族环基 Ar^{OX1} 所具有的吸电子基团,可以举出酰基、硝基、三氟甲基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氰基,优选为酰基及硝基,出于容易形成耐光性优异的膜的原因,更优选为酰基,进一步优选为苯甲酰基。苯甲酰基可以具有取代基。作为取代基,优选为卤原子、氰基、硝基、羟基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烯基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、酰基或氨基,更优选为烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基或氨基,进一步优选为烷氧基、烷基硫烷基或氨基。

[0625] 脞化合物OX优选为选自由式(OX1)表示的化合物及由式(OX2)表示的化合物中的至少一种,更优选由式(OX2)表示的化合物。

[0626] [化学式21]



[0628] 式中, R^{X1} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰基、酰氧基、氨基、亚膦酰基(phosphinoyl group)、氨甲酰基或氨磺酰基,

[0629] R^{X2} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰氧基或氨基,

[0630] $\text{R}^{\text{X3}} \sim \text{R}^{\text{X14}}$ 分别独立地表示氢原子或取代基;

[0631] 其中, $\text{R}^{\text{X10}} \sim \text{R}^{\text{X14}}$ 中的至少1个为吸电子基团。

[0632] 上述式中,优选为 R^{X12} 为吸电子基团,且 R^{X10} 、 R^{X11} 、 R^{X13} 、 R^{X14} 为氢原子。

[0633] 作为脲化合物OX的具体例,可以举出日本专利第4600600号公报的0083~0105段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

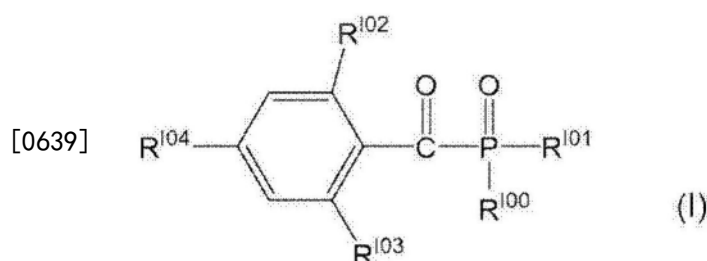
[0634] 作为最优选的脲化合物,可以举出日本特开2007-269779号公报所示的具有特定取代基的脲化合物或日本特开2009-191061号公报所示的具有硫代芳基的脲化合物等,该内容被编入本说明书中。

[0635] 从曝光灵敏度的观点考虑,光自由基聚合引发剂优选为选自三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、 α -羟基酮化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脲化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓盐化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、环戊二烯-苯-铁络合物及其盐、卤甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物中的化合物。

[0636] 进一步优选的光自由基聚合引发剂再进一步优选为三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脲化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓盐化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物,选自三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、茂金属化合物、脲化合物、三芳基咪唑二聚体、二苯甲酮化合物中的至少一种化合物,更进一步优选使用茂金属化合物或脲化合物。

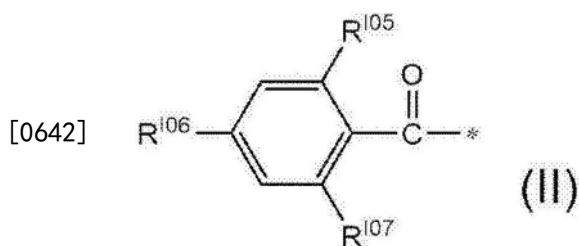
[0637] 并且,光自由基聚合引发剂也能够使用二苯甲酮、 N,N' -四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米氏酮)等 N,N' -四烷基-4,4'-二氨基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙酮-1等芳香族酮、烷基蒽醌等与芳香环缩环的醌类、苯偶姻烷基醚等苯偶姻醚化合物、苯偶姻、烷基苯偶姻等苯偶姻化合物、苄基二甲基缩酮等苄基衍生物等。并且,也能够使用由下述式(I)表示的化合物。

[0638] [化学式22]



[0640] 式(I)中, R^{100} 为碳原子数1~20的烷基、被1个以上的氧原子中断的碳原子数2~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、苯基或碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、卤原子、环戊基、环己基、碳原子数2~12的烯基、被1个以上的氧原子中断的碳原子数2~18的烷基及被碳原子数1~4的烷基中的至少1个取代的苯基或联苯基, R^{101} 为由式(II)表示的基团或为与 R^{100} 相同的基团, $R^{102} \sim R^{104}$ 各自独立地为碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烷氧基或卤原子。

[0641] [化学式23]



[0643] 式中, $R^{105} \sim R^{107}$ 与上述式 (I) 的 $R^{102} \sim R^{104}$ 相同。

[0644] 并且, 光自由基聚合引发剂也能够使用国际公开第2015/125469号的0048 ~ 0055段中所记载的化合物, 该内容被编入本说明书中。

[0645] 作为光自由基聚合引发剂, 可以使用2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂。通过使用这样的光自由基聚合引发剂, 由于光自由基聚合引发剂的1分子产生2个以上的自由基, 因此可获得良好的灵敏度。并且, 使用非对称结构的化合物的情况下, 结晶性下降而在溶剂等中的溶解性获得提高, 因此难以经时析出, 从而能够提高树脂组合物的经时稳定性。作为2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂的具体例, 可以举出日本特表2010-527339号公报、日本特表2011-524436号公报、国际公开第2015/004565号、日本特表2016-532675号公报的0407 ~ 0412段、国际公开第2017/033680号的0039 ~ 0055段中所记载的脲化合物的二聚体、日本特表2013-522445号公报中所记载的化合物 (E) 及化合物 (G)、国际公开第2016/034963号中所记载的Cmpd1 ~ 7、日本特表2017-523465号公报的0007段中所记载的脲酯类光引发剂、日本特开2017-167399号公报的0020 ~ 0033段中所记载的光引发剂、日本特开2017-151342号公报的0017 ~ 0026段中所记载的光聚合引发剂 (A)、日本专利第6469669号公报中所记载的脲酯光引发剂等, 该内容被编入本说明书中。

[0646] 当包含光聚合引发剂时, 相对于本发明的树脂组合物的总固体成分, 其含量优选为0.1 ~ 30质量%, 更优选为0.1 ~ 20质量%, 进一步优选为0.5 ~ 15质量%, 再进一步优选为1.0 ~ 10质量%。光聚合引发剂可以仅含有1种, 也可以含有2种以上。当含有2种以上光聚合引发剂时, 优选为其合计量在上述范围内。

[0647] 另外, 光聚合引发剂有时还作为热聚合引发剂发挥作用, 因此有时通过烘箱或加热板等的加热而进一步进行基于光聚合引发剂的交联。

[0648] -热聚合引发剂-

[0649] 本发明所涉及的树脂组合物也优选包含热聚合引发剂。

[0650] 作为热聚合引发剂, 能够根据聚合性化合物的种类而选择, 但优选为热自由基聚合引发剂。热自由基聚合引发剂为通过热能而产生自由基来引发或促进具有聚合性的化合物的聚合反应的化合物。

[0651] 并且, 上述光聚合引发剂也有时具有通过热而引发聚合的功能, 从而有时能够作为热聚合引发剂而添加。

[0652] 作为热聚合引发剂, 可以举出公知的偶氮系化合物、公知的过氧化物系化合物等。作为偶氮系化合物, 能够举出双偶氮系化合物。偶氮系化合物可以为具有氰基的化合物, 也可以为不具有氰基的化合物。作为过氧化物系化合物, 能够举出过氧化酮、过氧化缩酮、过氧化氢、过氧化二烷、过氧化二酰、过氧化二碳酸酯、过氧化酯等。

[0653] 作为热聚合引发剂, 也能够使用市售品, 可以举出FUJIFILM Wako Pure Chemical

Corporation制造的V-40、V-601、VF-096、NOF CORPORATION制造的PERHEXIL O、PERHEXIL D、PERHEXIL I、PERHEXA 250、PERHEXA 25Z、PERCUMYL D、PERCUMYL D-40、PERCUMYL D-40MB、PERCUMYL H、PERCUMYL P、PERCUMYL ND等。

[0654] 并且,作为热自由基聚合引发剂,具体而言,可以举出日本特开2008-063554号公报的0074~0118段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0655] 作为树脂组合物中的热聚合引发剂的含量,相对于组合物的总固体成分,优选为0.05质量%以上10质量%以下,更优选为0.1质量%以上10质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上5质量%以下,尤其优选为0.5质量%以上3质量%以下。

[0656] 树脂组合物(尤其,第2树脂组合物)可以单独包含1种热聚合引发剂,也可以包含2种以上。包含2种以上的情况下,优选为其合计量在上述范围内。

[0657] (敏化剂)

[0658] 树脂组合物可以包含敏化剂。敏化剂吸收特定的光化射线而成为电子激发状态。成为电子激发状态的敏化剂与热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂等接触而产生电子转移、能量转移、发热等作用。由此,热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂发生化学变化而分解,并生成自由基、酸或碱。

[0659] 作为能够使用的敏化剂,能够使用二苯甲酮系、米氏酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡烷酮(anthrapyridone)系、亚苄基(benzylidene)系、氧杂菁(oxonol)系、吡唑并三唑偶氮系、吡烷酮偶氮系、花青系、啡噻嗪系、吡咯并吡唑次甲基偶氮系、咕吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛蓝系等的化合物。

[0660] 作为敏化剂,例如可以举出米氏酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基亚苄基)环戊烷、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲基氨基)查耳酮、4,4'-双(二乙氨基)查耳酮、对二甲基氨基苯亚烯丙基(cinnamylidene)二氢茛酮、对二甲基氨基亚苄基二氢茛酮、2-(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)-苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)异茛并噻唑、1,3-双(4'-二甲基氨基亚苄基)丙酮、1,3-双(4'-二乙氨基亚苄基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲基氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基氨基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲基氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙氨基香豆素(7-(二乙氨基)香豆素-3-羧酸乙酯)、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-吗啉基二苯甲酮、二甲基氨基苯甲酸异戊酯、二乙氨基苯甲酸异戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)茛并(1,2-d)噻唑、2-(对二甲基氨基苯甲酰基)苯乙烯、二苯基乙酰胺、苯甲酰苯胺、N-甲基乙酰苯胺、3',4'-二甲基乙酰苯胺等。

[0661] 并且,也可以使用其他敏化色素。

[0662] 关于敏化色素的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0161~0163段的记载,该内容被编入本说明书中。

[0663] 当树脂组合物包含敏化剂时,相对于树脂组合物的总固体成分,敏化剂的含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%。敏化剂可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0664] (链转移剂)

[0665] 本发明的树脂组合物可以含有链转移剂。链转移剂例如在《高分子词典第三版》(高分子学会(The Society of Polymer Science, Japan)编, 2005年) 683-684页中被定义。作为链转移剂, 例如可以使用在分子内具有-S-S-、-SO₂-S-、-N-O-、SH、PH、SiH及GeH的化合物组、RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: 可逆加成断裂链转移聚合)聚合中所使用的具有硫代羰基硫基的二硫代苯甲酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯化合物等。这些向低活性自由基供给氢而生成自由基, 或者经氧化之后, 通过去质子而可生成自由基。尤其, 能够优选地使用硫醇化合物。

[0666] 并且, 链转移剂也能够使用国际公开第2015/199219号的0152~0153段中所记载的化合物, 该内容被编入本说明书中。

[0667] 当本发明的树脂组合物具有链转移剂时, 相对于本发明的树脂组合物的总固体成分100质量份, 链转移剂的含量优选为0.01~20质量份, 更优选为0.1~10质量份, 进一步优选为0.5~5质量份。链转移剂可以为仅1种, 也可以为2种以上。链转移剂为2种以上时, 优选为其合计在上述范围。

[0668] (光产酸剂)

[0669] 本发明的树脂组合物优选包含光产酸剂。

[0670] 光产酸剂表示通过200nm~900nm的光照射而产生布忍斯特酸及路易斯酸中的至少一者的化合物。所照射的光优选为波长300nm~450nm的光, 更优选为330nm~420nm的光。当单独使用光产酸剂或与敏化剂并用时, 优选为能够感光而产生酸的光产酸剂。

[0671] 作为所产生的酸的例子, 可以优选地举出卤化氢、羧酸、磺酸、亚磺酸、硫代亚磺酸、磷酸、磷酸单酯、磷酸二酯、硼衍生物、磷衍生物、锑衍生物、过氧化卤(halogen peroxide)、磺酰胺等。

[0672] 作为用于本发明的树脂组合物中的光产酸剂, 例如可以举出醌二叠氮化合物、脞磺酸盐化合物、有机卤化化合物、有机硼酸盐化合物、二砷化合物、镨盐化合物等。

[0673] 从灵敏度、保存稳定性的观点考虑, 优选为有机卤素化合物、脞磺酸盐化合物、镨盐化合物, 从所形成的膜的机械特性等考虑, 优选为脞酯。

[0674] 作为醌二叠氮化合物, 可以举出醌二叠氮的磺酸以酯键合于1价或多价的羟基化合物、醌二叠氮的磺酸以磺酰胺键合于1价或多价的氨基化合物、醌二叠氮的磺酸以酯键合及/或以磺酰胺键合于多羟基多氨基化合物等。这些多羟基化合物、多氨基化合物、多羟基多氨基化合物的所有官能基可以不被醌二叠氮取代, 但优选为以平均计官能基整体的40摩尔%以上被醌二叠氮取代。通过含有这种醌二叠氮化合物, 能够获得对作为通常的紫外线的汞灯的i射线(波长365nm)、h射线(波长405nm)、g射线(波长436nm)感光的树脂组合物。

[0675] 作为羟基化合物, 具体而言, 能够举出苯酚、三羟基二苯甲酮、4-甲氧基苯酚、异丙醇、辛醇、叔丁醇、环己醇、萘酚、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、DML-MBOC、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-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上为产品名称, Honshu Chemical Industry Co., Ltd. 制造)、

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 (以上为产品名称, ASAHI YUKIZAI CORPORATION 制造)、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、没食子酸甲酯、双酚A、双酚E、亚甲基双酚、BisP-AP (产品名称, Honshu Chemical Industry Co., Ltd. 制造)、酚醛清漆树脂等,但并不限于这些。

[0676] 作为氨基化合物,具体而言,能够举出苯胺、甲基苯胺、二乙胺、丁胺、1,4-亚苯基二胺、1,3-亚苯基二胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯硫醚等,但并不限于这些。

[0677] 并且,作为多羟基多氨基化合物,具体而言,能够举出2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、3,3'-二羟基联苯胺等,但并不限于这些。

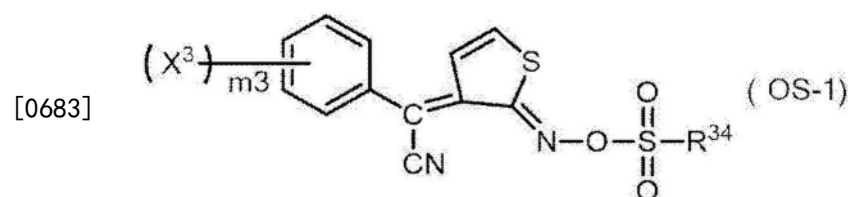
[0678] 在这些之中,作为醌二叠氮化合物,优选包含酚化合物及与4-萘醌二叠氮磺酰基的酯。由此,能够获得对i射线曝光的更高的灵敏度和更高的分辨率。

[0679] 用于本发明的树脂组合物中的醌二叠氮化合物的含量相对于树脂100质量份,优选为1~50质量份,更优选为10~40质量份。通过将醌二叠氮化合物的含量设在该范围内,可获得曝光部与未曝光部的对比度,从而能够实现更高的灵敏度化。另外,根据需要可以添加敏化剂等。

[0680] 光产酸剂优选包含肼磺酸盐基的化合物(以下,也简称为“肼磺酸盐化合物”)。

[0681] 肼磺酸盐化合物只要具有肼磺酸盐基,则没有特别限制,但优选为由下述式(OS-1)、后述的式(OS-103)、式(OS-104)或式(OS-105)表示的肼磺酸盐化合物。

[0682] [化学式24]



[0684] 式(OS-1)中, X^3 表示烷基、烷氧基或卤原子。在存在多个 X^3 的情况下,可以各自相同,也可以不同。上述 X^3 中的烷基及烷氧基可以具有取代基。作为上述 X^3 中的烷基,优选为碳原子数1~4的直链状或支链状烷基。作为上述 X^3 中的烷氧基,优选为碳原子数1~4的直链状或支链状烷氧基。作为上述 X^3 中的卤原子,优选为氯原子或氟原子。

[0685] 式(OS-1)中, m_3 表示0~3的整数,优选为0或1。当 m_3 为2或3时,多个 X^3 可以相同也可以不同。

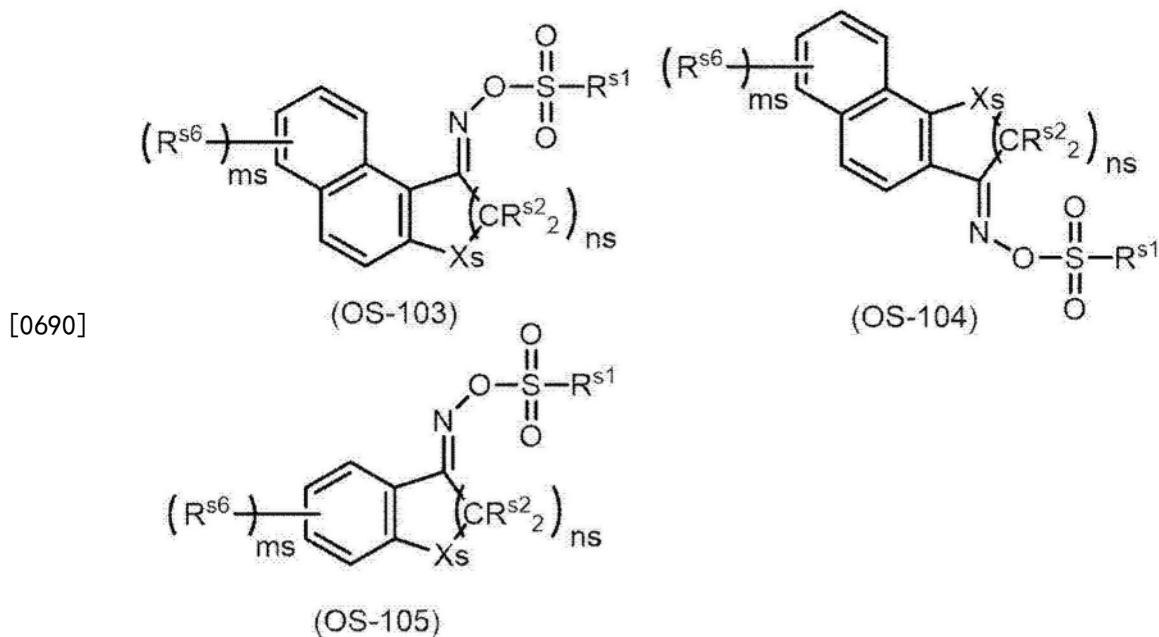
[0686] 式(OS-1)中, R^{34} 表示烷基或芳基,优选为碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~5的卤化烷基、碳原子数1~5的卤化烷氧基、可以被W取代的苯基、可以被W取代的萘基或可以被W取代的蒽基。W表示卤原子、氰基、硝基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~5的卤化烷基或碳原子数1~5的卤化烷氧基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数6~20的卤化芳基。

[0687] 式(OS-1)中,尤其优选为 m_3 为3、 X^3 为甲基、 X^3 的取代位置为邻位、 R^{34} 为碳原子数1~10的直链状烷基、7,7-二甲基-2-氧代降冰片基甲基或对甲苯基的化合物。

[0688] 作为由式(OS-1)表示的肼磺酸盐化合物的具体例,可以例示出日本特开2011-

209692号公报的0064~0068段、日本特开2015-194674号公报的0158~0167段中所记载的以下的化合物,这些内容被编入本说明书中。

[0689] [化学式25]



[0691] 式(OS-103)~式(OS-105)中, R^{s1} 表示烷基、芳基或杂芳基,有时存在多个的 R^{s2} 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或卤原子,有时存在多个的 R^{s6} 分别独立地表示卤原子、烷基、烷氧基、磺酸基、氨基磺酰基或烷氧基磺酰基, Xs 表示0或S, ns 表示1或2, ms 表示0~6的整数。

[0692] 式(OS-103)~式(OS-105)中, R^{s1} 所表示的烷基(优选为碳原子数L~30)、芳基(优选为碳原子数6~30)或杂芳基(优选为碳原子数4~30)可以在可获得本发明的效果的范围内具有公知的取代基。

[0693] 式(OS-103)~式(OS-105)中, R^{s2} 优选为氢原子、烷基(优选为碳原子数1~12)或芳基(优选为碳原子数6~30),更优选为氢原子或烷基。有时在化合物中存在2个以上的 R^{s2} 中1个或2个优选为烷基、芳基或卤原子,更优选为1个为烷基、芳基或卤原子,尤其优选为1个为烷基且剩余部分为氢原子。 R^{s2} 所表示的烷基或芳基可以在可获得本发明的效果的范围内具有公知的取代基。

[0694] 式(OS-103)、式(OS-104)或式(OS-105)中, Xs 表示0或S,优选为0。上述式(OS-103)~(OS-105)中,包含 Xs 作为成环原子的环为5元环或6元环。

[0695] 式(OS-103)~式(OS-105)中, ns 表示1或2, Xs 为0的情况下, ns 优选为1,并且, Xs 为S的情况下, ns 优选为2。

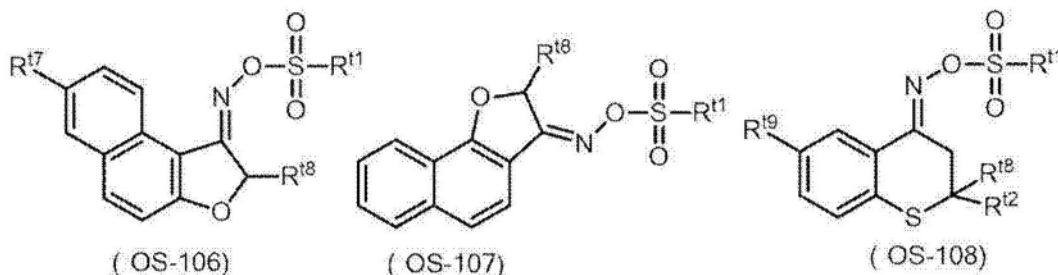
[0696] 式(OS-103)~式(OS-105)中, R^{s6} 所表示的烷基(优选为碳原子数1~30)及烷氧基(优选为碳原子数1~30)可以具有取代基。

[0697] 式(OS-103)~式(OS-105)中, ms 表示0~6的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,尤其优选为0。

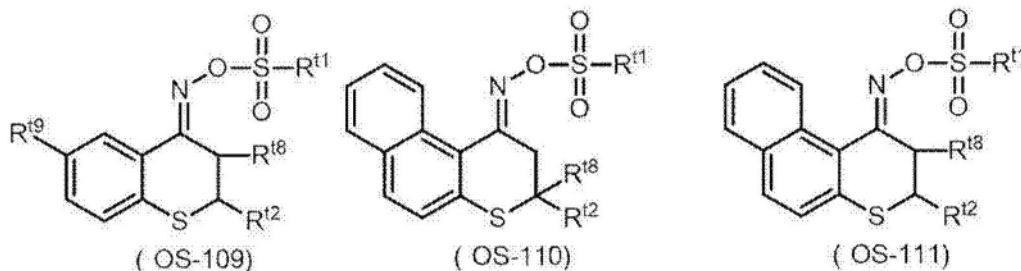
[0698] 并且,由上述式(OS-103)表示的化合物尤其优选为由下述式(OS-106)、式(OS-110)或式(OS-111)表示的化合物,由上述式(OS-104)表示的化合物尤其优选为由下述式

(OS-107) 表示的化合物,由上述式 (OS-105) 表示的化合物尤其优选为由下述式 (OS-108) 或式 (OS-109) 表示的化合物。

[0699] [化学式26]



[0700]



[0701] 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R^{t1} 表示烷基、芳基或杂芳基, R^{t7} 表示氢原子或溴原子, R^{t8} 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 8 的烷基、卤原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基, R^{t9} 表示氢原子、卤原子、甲基或甲氧基, R^{t2} 表示氢原子或甲基。

[0702] 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R^{t7} 表示氢原子或溴原子, 优选为氢原子。

[0703] 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R^{t8} 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 8 的烷基、卤原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基, 优选为碳原子数 1 ~ 8 的烷基、卤原子或苯基, 更优选为碳原子数 1 ~ 8 的烷基, 进一步优选为碳原子数 1 ~ 6 的烷基, 尤其优选为甲基。

[0704] 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R^{t9} 表示氢原子、卤原子、甲基或甲氧基, 优选为氢原子。

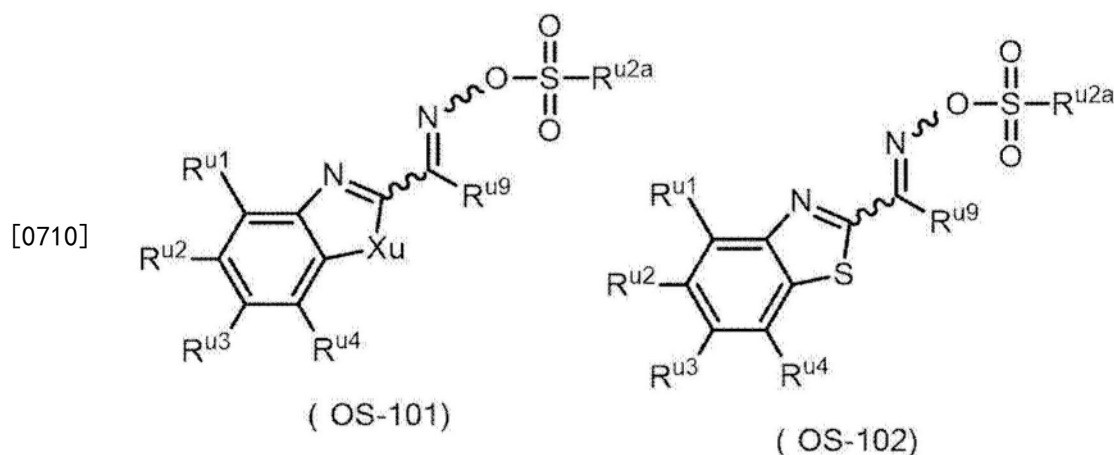
[0705] R^{t2} 表示氢原子或甲基, 优选为氢原子。

[0706] 并且, 在上述膦酸盐化合物中, 关于膦的立体结构 (E, Z), 可以为其中任一者, 也可以为混合物。

[0707] 作为上述由式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 表示的膦酸盐化合物的具体例, 可以例示出日本特开 2011-209692 号公报的 0088 ~ 0095 段、日本特开 2015-194674 号公报的 0168 ~ 0194 段中所记载的化合物, 这些内容被编入本说明书中。

[0708] 作为包含至少 1 个膦酸盐基的膦酸盐化合物的优选的其他方式, 可以举出下述式 (OS-101)、由式 (OS-102) 表示的化合物。

[0709] [化学式27]



[0711] 式(OS-101)或式(OS-102)中, R^{u9} 表示氢原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基、氨甲酰基、氨磺酰基、磺基、氰基、芳基或杂芳基。更优选为 R^{u9} 为氰基或芳基的方式,进一步优选为 R^{u9} 为氰基、苯基或萘基的方式。

[0712] 式(OS-101)或式(OS-102)中, R^{u2a} 表示烷基或芳基。

[0713] 式(OS-101)或式(OS-102)中, X_u 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{u5}-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR^{u6}H-$ 或 $CR^{u6}R^{u7}-$, $R^{u5} \sim R^{u7}$ 分别独立地表示烷基或芳基。

[0714] 式(OS-101)或式(OS-102)中, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、烯基、烷氧基、氨基、烷氧基羰基、烷基羰基、芳基羰基、酰胺基、磺基、氰基或芳基。 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的2个可以各自相互键合而形成环。此时,环可以缩合而与苯环一起形成稠环。作为 $R^{u1} \sim R^{u4}$,优选为氢原子、卤原子或烷基,并且,也优选 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的至少2个相互键合而形成芳基的方式。其中,优选为 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 均为氢原子的方式。上述取代基均可以进一步具有取代基。

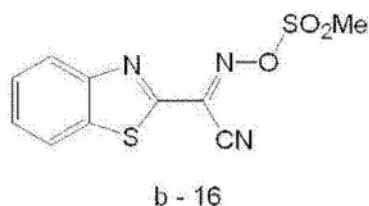
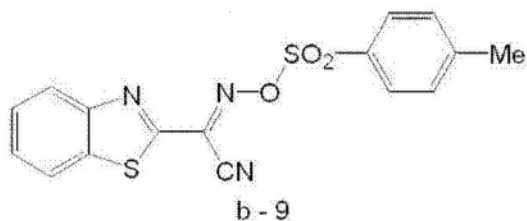
[0715] 由上述式(OS-101)表示的化合物更优选为由式(OS-102)表示的化合物。

[0716] 并且,在上述膦酸盐化合物中,关于膦或苯并噻唑环的立体结构(E,Z等),分别可以为其中任一者,也可以为混合物。

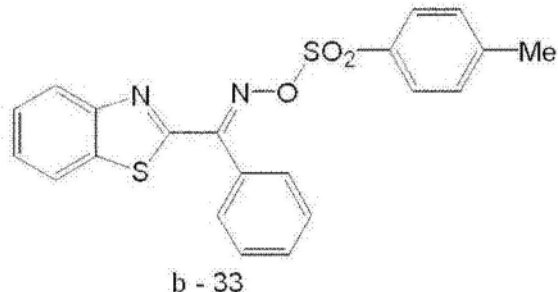
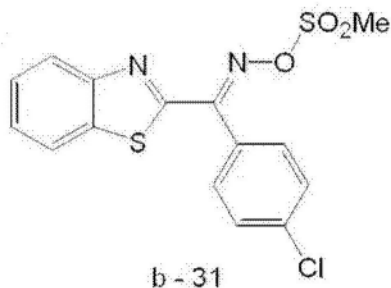
[0717] 作为由式(OS-101)表示的化合物的具体例,可以例示出日本特开2011-209692号公报的0102~0106段、日本特开2015-194674号公报的0195~0207段中所记载的化合物,这些内容被编入本说明书中。

[0718] 在上述化合物之中,优选为下述b-9、b-16、b-31、b-33。

[0719] [化学式28]



[0720]

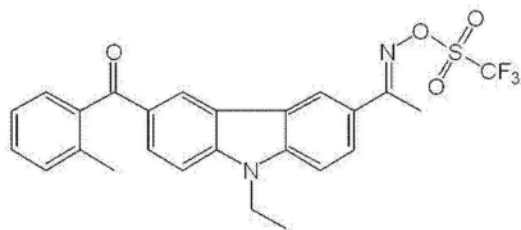
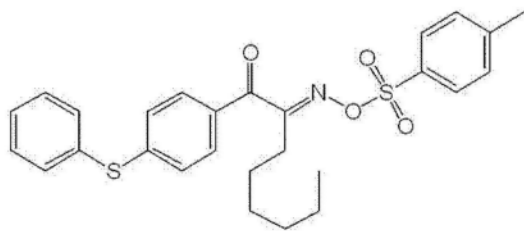


[0721] 作为市售品,能够举出WPAG-336(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)、WPAG-443(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)、MBZ-101(Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)等。

[0722] 并且,作为优选的例,也可以举出由下述结构式表示的化合物。

[0723] [化学式29]

[0724]



[0725] 作为有机卤化化合物,具体而言,可以举出若林等“Bull Chem.Soc Japan”42、2924(1969)、美国专利第3,905,815号说明书、日本特公昭46-4605号、日本特开昭48-36281号公报、日本特开昭55-32070号公报、日本特开昭60-239736号公报、日本特开昭61-169835号公报、日本特开昭61-169837号公报、日本特开昭62-58241号公报、日本特开昭62-212401号公报、日本特开昭63-70243号公报、日本特开昭63-298339号公报、M.P.Hutt“Jurnal of Heterocyclic Chemistry”1(No3), (1970)等中所记载的化合物,这些内容被编入本说明书中。尤其,作为优选的例,可以举出三卤甲基取代的噻唑化合物:s-三嗪化合物。

[0726] 更优选地,可以举出至少1个单、二或三卤素取代甲基键合于s-三嗪环的s-三嗪衍生物,具体而言,例如可以举出2,4,6-三(单氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(二氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-正丙基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(α,α,β -三氯乙基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(3,4-环氧苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(1-(对甲氧基苯基)-2,4-丁二烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯乙烯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对异丙氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-萘氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苄硫基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苄基-4,6-双(三氯甲基)-s-

三嗪、2,4,6-三(二溴甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲氧基-4,6-双(三溴甲基)-s-三嗪等。

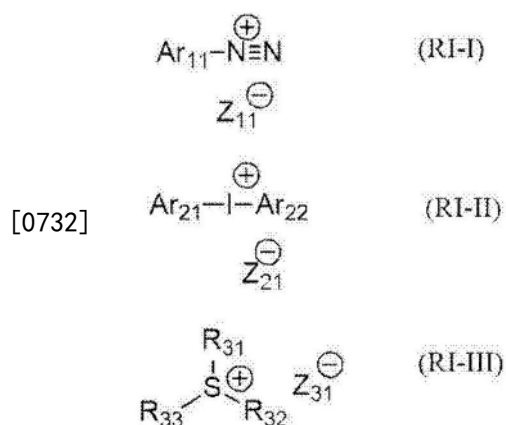
[0727] 作为有机硼酸盐化合物,作为具体例例如可以举出日本特开昭62-143044号公报、日本特开昭62-150242号公报、日本特开平9-188685号公报、日本特开平9-188686号公报、日本特开平9-188710号公报、日本特开2000-131837号公报、日本特开2002-107916号公报、日本专利第2764769号公报、日本特开2002-116539号公报等及Kunz,Martin“Rad Tech”98.Proceeding April 19-22,1998,Chicago”等中所记载的有机硼酸盐、日本特开平6-157623号公报、日本特开平6-175564号公报、日本特开平6-175561号公报中所记载的有机硼络合物或有机硼氧代钨络合物、日本特开平6-175554号公报、日本特开平6-175553号公报中所记载的有机硼钨络合物、日本特开平9-188710号公报中所记载的有机硼磷络合物、日本特开平6-348011号公报、日本特开平7-128785号公报、日本特开平7-140589号公报、日本特开平7-306527号公报、日本特开平7-292014号公报等中所记载的有机硼过渡金属配位络合物等,这些内容被编入本说明书中。

[0728] 作为二砷化合物,可以举出日本特开昭61-166544号公报、日本特愿2001-132318公报等中所记载的化合物及重氮二砷化合物。

[0729] 作为上述镨盐化合物,例如可以举出S.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387(1974)、T.S.Bal等人,Polymer,21,423(1980)中所记载的重氮盐、美国专利第4,069,055号说明书、日本特开平4-365049号公报等中所记载的铵盐、美国专利第4,069,055号、美国专利第4,069,056号的各说明书中所记载的镨盐、欧洲专利第104,143号、美国专利第339,049号、美国专利第410,201号的各说明书、日本特开平2-150848号、日本特开平2-296514号公报中所记载的钨盐、欧洲专利第370,693号、欧洲专利第390,214号、欧洲专利第233,567号、欧洲专利第297,443号、欧洲专利第297,442号、美国专利第4,933,377号、美国专利第161,811号、美国专利第410,201号、美国专利第339,049号、美国专利第4,760,013号、美国专利第4,734,444号、美国专利第2,833,827号、德国专利第2,904,626号、德国专利第3,604,580号、德国专利第3,604,581号的各说明书中所记载的钨盐、J.V.Crivello等人,Macromolecules,10(6),1307(1977)、J.V.Crivello等人,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,1047(1979)中所记载的钨盐、C.S.Wen等人,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988)中所记载的砷盐、吡啶镨盐等镨盐等,这些内容被编入本说明书中。

[0730] 作为镨盐,可以举出由下述通式(RI-I)~(RI-III)表示的镨盐。

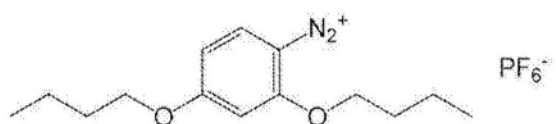
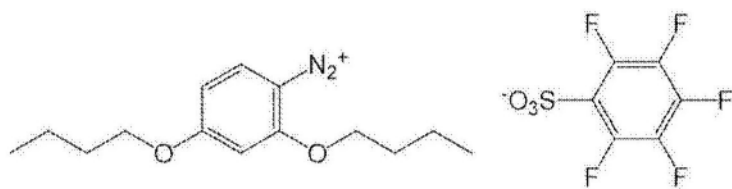
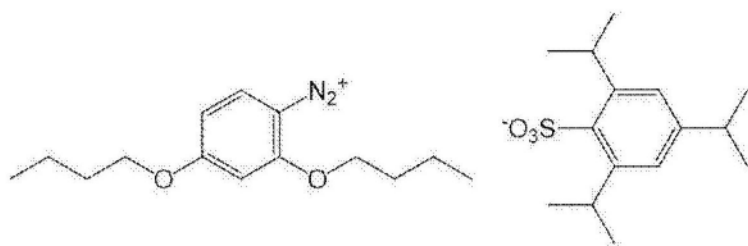
[0731] [化学式30]



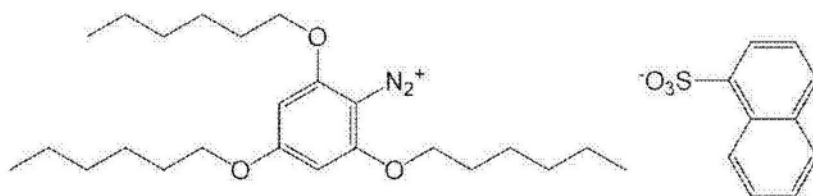
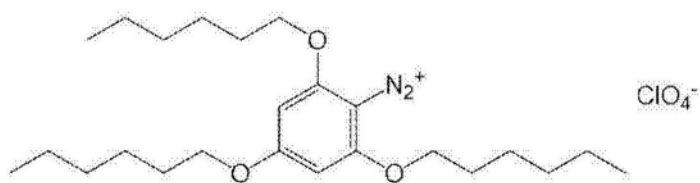
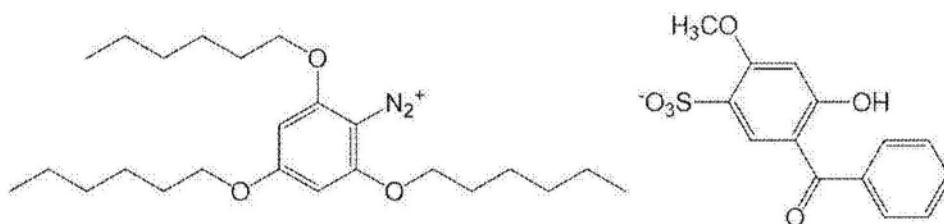
[0733] 式(RI-I)中, Ar_{11} 表示可以具有1~6个取代基的碳原子数20以下的芳基,作为优选的取代基,可以举出碳原子数1~12的烷基、碳原子数2~12的烯基、碳原子数2~12的炔基、碳原子数6~12的芳基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的芳氧基、卤原子、碳原子数1~12的烷基氨基、碳原子数2~12的二烷基氨基、烷基的碳原子数为1~12的烷基酰胺基或芳基的碳原子数为6~20的芳基酰胺基、羰基、羧基、氰基、磺酰基、碳原子数1~12的硫代烷基、碳原子数1~12的硫代芳基。 $\text{Z}_{11}^{\ominus}$ 表示1价的阴离子,是卤素离子、高氯酸离子、六氟磷酸盐离子、四氟硼酸盐离子、磺酸离子、亚磺酸离子、硫代磺酸离子、硫酸离子,从稳定性的方面而言,优选为高氯酸离子、六氟磷酸盐离子、四氟硼酸盐离子、磺酸离子、亚磺酸离子。式(RI-II)中, Ar_{21} 、 Ar_{22} 各自独立地表示可以具有1~6个取代基的碳原子数1~20的芳基,作为优选的取代基,可以举出碳原子数1~12的烷基、碳原子数2~12的烯基、碳原子数2~12的炔基、碳原子数1~12的芳基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的芳氧基、卤原子、碳原子数1~12的单烷基氨基、烷基的碳原子数分别独立地为1~12的二烷基氨基、烷基的碳原子数为1~12的烷基酰胺基或芳基酰胺基、羰基、羧基、氰基、磺酰基、碳原子数1~12的硫代烷基、碳原子数1~12的硫代芳基。 $\text{Z}_{21}^{\ominus}$ 表示1价的阴离子,是卤素离子、高氯酸离子、六氟磷酸盐离子、四氟硼酸盐离子、磺酸离子、亚磺酸离子、硫代磺酸离子、硫酸离子,从稳定性、反应性的方面而言,优选为高氯酸离子、六氟磷酸盐离子、四氟硼酸盐离子、磺酸离子、亚磺酸离子、羧酸离子。式(RI-III)中, R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 各自独立地表示可以具有1~6个取代基的碳原子数6~20的芳基或烷基、烯基、炔基,优选地,从反应性、稳定性的方面考虑,优选为芳基。作为优选的取代基,可以举出碳原子数1~12的烷基、碳原子数2~12的烯基、碳原子数2~12的炔基、碳原子数1~12的芳基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的芳氧基、卤原子、碳原子数1~12的单烷基氨基、烷基的碳原子数分别独立地为1~12的二烷基氨基、烷基的碳原子数为1~12的烷基酰胺基或芳基酰胺基、羰基、羧基、氰基、磺酰基、碳原子数1~12的硫代烷基、碳原子数1~12的硫代芳基。 $\text{Z}_{31}^{\ominus}$ 表示1价的阴离子,是卤素离子、高氯酸离子、六氟磷酸盐离子、四氟硼酸盐离子、磺酸离子、亚磺酸离子、硫代磺酸离子、硫酸离子,从稳定性、反应性的方面而言,优选为高氯酸离子、六氟磷酸盐离子、四氟硼酸盐离子、磺酸离子、亚磺酸离子、羧酸离子。

[0734] 作为优选的光产酸剂的具体例,可以举出以下。

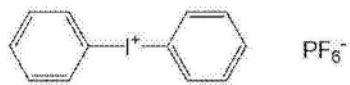
[0735] [化学式31]



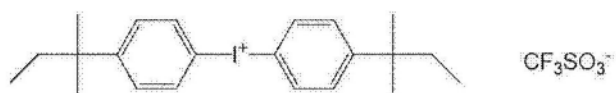
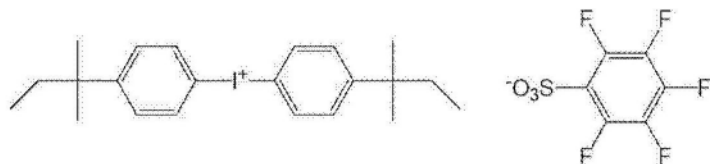
[0736]



[0737] [化学式32]

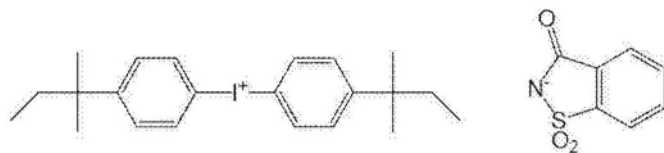


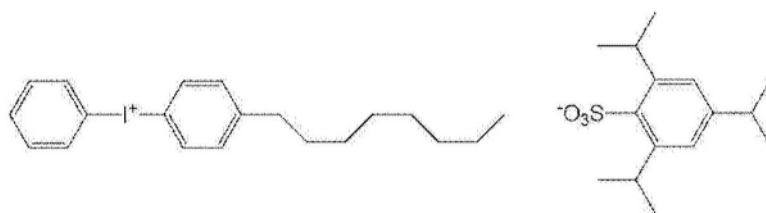
[0738]



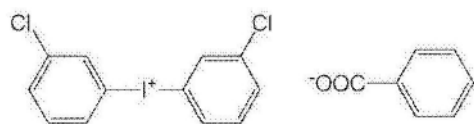
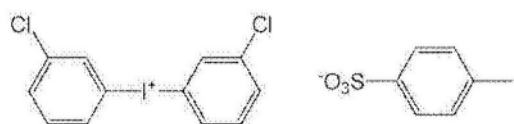
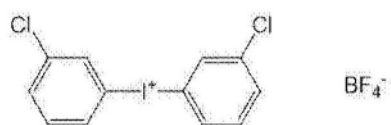
[0739]

[化学式33]

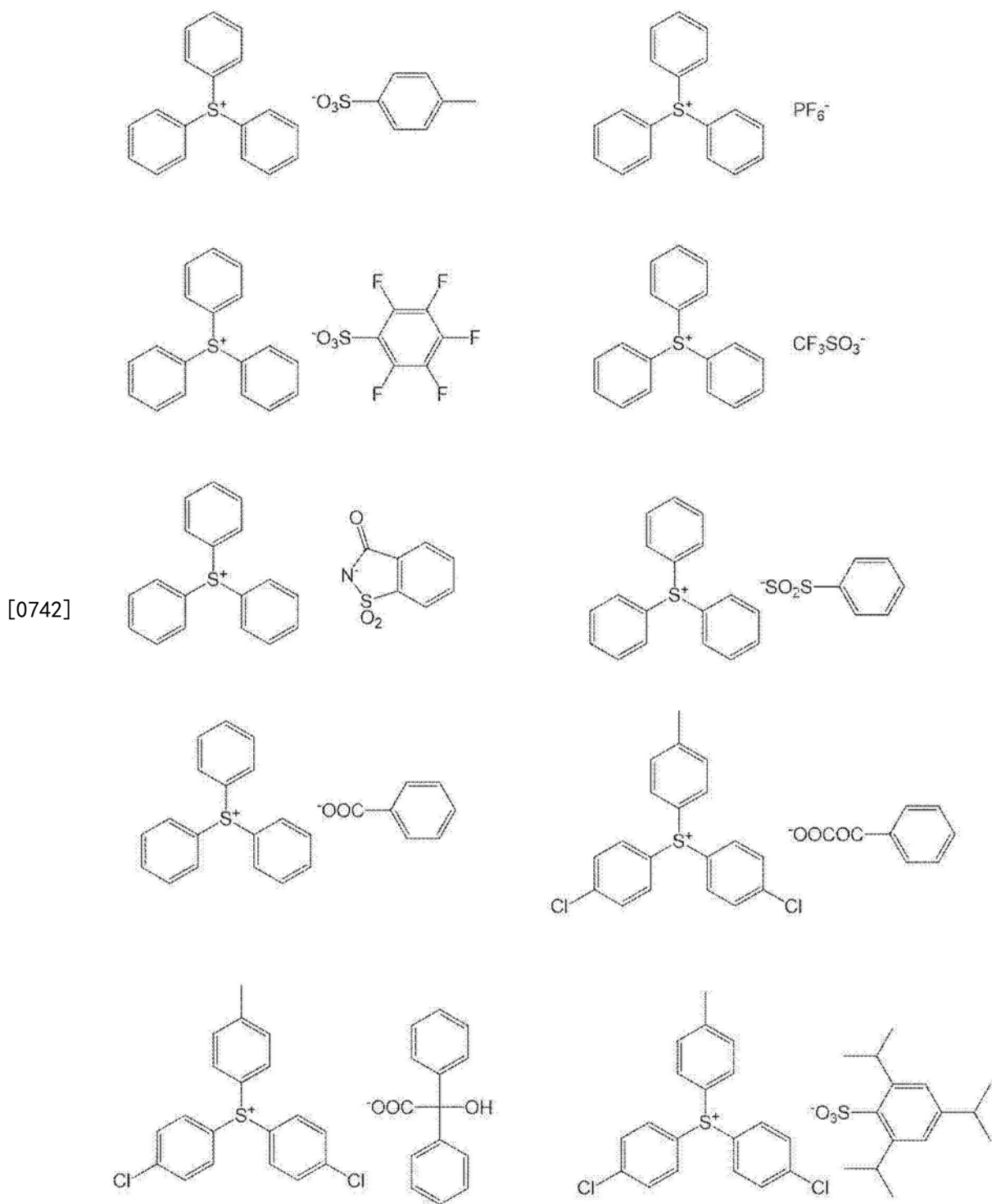




[0740]



[0741] [化学式34]



[0743] 相对于树脂组合物的总固体成分,光产酸剂优选使用0.1~20质量%,更优选使用0.5~18质量%,进一步优选使用0.5~10质量%,再进一步优选使用0.5~3质量%,更进一步优选使用0.5~1.2质量%。

[0744] 光产酸剂可以单独使用1种,也可以以多种的组合使用。多种的组合的情况下,优选为这些的合计量在上述范围内。

[0745] 并且,为了赋予对所期望的光源的感光性,也优选与敏化剂并用。

[0746] <碱产生剂>

[0747] 本发明的树脂组合物可以包含碱产生剂。在此,碱产生剂为能够通过物理或化学

作用而产生碱的化合物。作为对本发明的树脂组合物而言优选的碱产生剂,可以举出热产碱剂及光产碱剂。

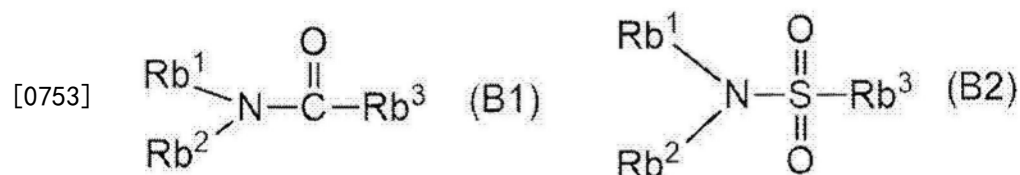
[0748] 尤其,树脂组合物包含环化树脂的前体的情况下,优选为树脂组合物包含碱产生剂。通过树脂组合物含有热产碱剂,例如能够通过加热来促进前体的环化反应,从而成为固化物的机械特性或耐化学性良好,例如作为半导体封装中所包含的重新配线层用层间绝缘膜的性能变得良好。

[0749] 作为碱产生剂,可以为离子型碱产生剂,也可以为非离子型碱产生剂。作为由碱产生剂产生的碱,例如可以举出仲胺、叔胺。

[0750] 关于本发明所涉及的碱产生剂并没有特别限制,能够使用公知的碱产生剂。作为公知的碱产生剂,例如能够使用氨甲酰基脒化合物、氨甲酰基羟胺化合物、氨甲酸化合物、甲酰胺化合物、乙酰胺化合物、氨甲酸酯化合物、苄基氨甲酸酯化合物、硝基苄基氨甲酸酯化合物、磺酰胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、吡啶衍生物化合物、 α -氨基苯乙酮衍生物化合物、季铵盐衍生物化合物、吡啶鎓盐、 α -内酯环衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、邻苯二甲酰亚胺衍生物化合物、酰氧基亚氨基化合物等。

[0751] 作为非离子型碱产生剂的具体化合物,可以举出由式(B1)、式(B2)或式(B3)表示的化合物。

[0752] [化学式35]



[0754] 式(B1)及式(B2)中, Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 分别独立地为不具有叔胺结构的有机基团、卤原子或氢原子。其中, Rb^1 及 Rb^2 不会同时成为氢原子。并且, Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 不会均具有羧基。另外,在本说明书中,叔胺结构是指3价的氮原子的3个键合键均与烃系的碳原子共价键合的结构。因此,键合的碳原子为构成羰基的碳原子的情况下,即,与氮原子一同形成酰胺基时,则不限于此。

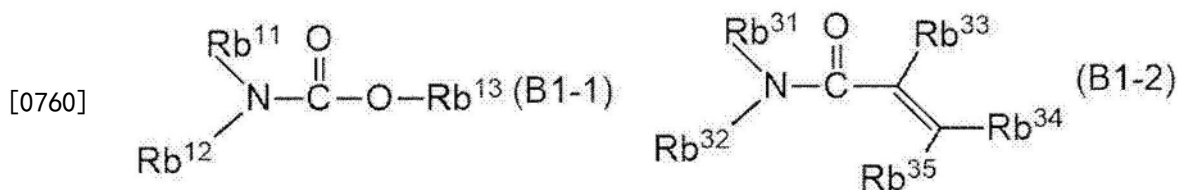
[0755] 式(B1)、(B2)中,关于 Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 ,优选为这些中至少1个包含环状结构,更优选为至少2个包含环状结构。作为环状结构,可以为单环及稠环中的任一种,优选为单环或由2个单环缩合而成的稠环。单环优选为5元环或6元环,更优选为6元环。单环优选为环己烷环及苯环,更优选为环己烷环。

[0756] 更具体而言, Rb^1 及 Rb^2 优选为氢原子、烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12)、烯基(优选为碳原子数2~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12)、芳基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)或芳基烷基(优选为碳原子数7~25,更优选为7~19,进一步优选为7~12)。这些基团在发挥本发明的效果的范围内可以具有取代基。 Rb^1 与 Rb^2 可以相互键合而形成环。作为所形成的环,优选为4~7元的含氮杂环。 Rb^1 及 Rb^2 尤其,优选为可以具有取代基的直链、支链或环状的烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12),更优选为可以具有取代基的环烷基(优选为碳原子数3~24,更优选为3~18,进一步优选为3~12),进一步优选为可以具有取代基的环己基。

[0757] 作为Rb³,可以举出烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12)、芳基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)、烯基(优选为碳原子数2~24,更优选为2~12,进一步优选为2~6)、芳基烷基(优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12)、芳基烯基(优选为碳原子数8~24,更优选为8~20,进一步优选为8~16)、烷氧基(优选为碳原子数1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12)、芳氧基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~12)或芳基烷氧基(优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12)。其中,优选为环烷基(优选为碳原子数3~24,更优选为3~18,进一步优选为3~12)、芳基烯基、芳基烷氧基。Rb³在发挥本发明的效果的范围内可以进一步具有取代基。

[0758] 由式(B1)表示的化合物优选为由下述式(B1-1)或下述式(B1-2)表示的化合物。

[0759] [化学式36]



[0761] 式中,Rb¹¹及Rb¹²以及Rb³¹及Rb³²分别与式(B1)中的Rb¹及Rb²相同。

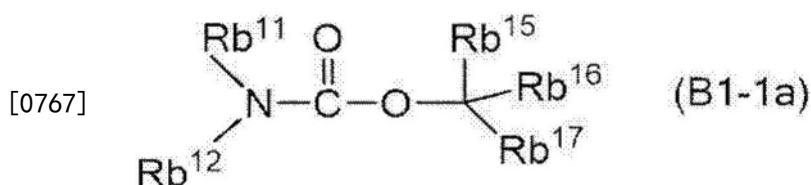
[0762] Rb¹³为烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12)、烯基(优选为碳原子数2~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12)、芳基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~12)、芳基烷基(优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12),在发挥本发明的效果的范围内可以具有取代基。其中,Rb¹³优选为芳基烷基。

[0763] Rb³³及Rb³⁴分别独立地为氢原子、烷基(优选为碳原子数1~12,更优选为1~8,进一步优选为1~3)、烯基(优选为碳原子数2~12,更优选为2~8,进一步优选为2~3)、芳基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)、芳基烷基(优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~11),优选为氢原子。

[0764] Rb³⁵为烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为1~12,进一步优选为3~8)、烯基(优选为碳原子数2~12,更优选为2~10,进一步优选为3~8)、芳基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~12)、芳基烷基(优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12),优选为芳基。

[0765] 由式(B1-1)表示的化合物也优选为由式(R1-1a)表示的化合物。

[0766] [化学式37]



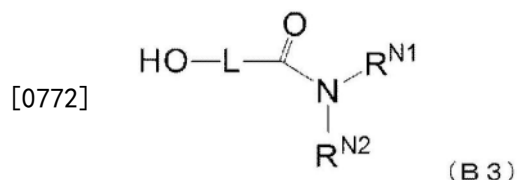
[0768] Rb¹¹及Rb¹²与式(B1-1)中的Rb¹¹及Rb¹²同义。

[0769] Rb¹⁵及Rb¹⁶为氢原子、烷基(优选为碳原子数1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3)、烯基(优选为碳原子数2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~3)、芳基(优选为碳原

子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)、芳基烷基(优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~11),优选为氢原子或甲基。

[0770] R^{17} 为烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为1~12,进一步优选为3~8)、烯基(优选为碳原子数2~12,更优选为2~10,进一步优选为3~8)、芳基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~12)、芳基烷基(优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~12),其中优选为芳基。

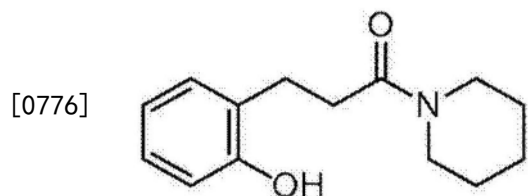
[0771] [化学式38]



[0773] 式(B3)中,L表示在连接相邻的氧原子和碳原子的连接链的路径上具有饱和烃基的2价的烃基且连接链的路径上的原子数为3以上的烃基。并且, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地表示1价的有机基团。

[0774] 在本说明书中,“连接链”是指连结连接对象的2个原子或原子组之间的路径上的原子链中以最短(最小原子数)路径连接这些连接对象的链。例如,由下述式表示的化合物中,L由亚苯基亚乙基构成,且具有亚乙基作为饱和烃基,连接链由4个碳原子构成,连接链的路径上的原子数(即,构成连接链的原子的数量,以下也称为“连接链长”或“连接链的长度”)为4。

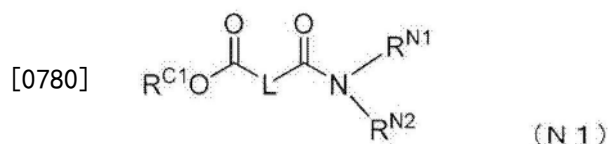
[0775] [化学式39]



[0777] 式(B3)中的L中的碳原子数(也包括连接链中的碳原子以外的碳原子)优选为3~24。上限更优选为12以下,进一步优选为10以下,尤其优选为8以下。下限更优选为4以上。从迅速进行上述分子内环化反应的观点考虑,L的连接链长的上限优选为12以下,更优选为8以下,进一步优选为6以下,尤其优选为5以下。尤其,L的连接链长优选为4或5,最优选为4。作为碱产生剂的具体优选化合物,例如也可以举出国际公开第2020/066416号的0102~0168段中所记载的化合物、国际公开第2018/038002号的0143~0177段中所记载的化合物。

[0778] 并且,碱产生剂也优选包含由下述式(N1)表示的化合物。

[0779] [化学式40]



[0781] 式(N1)中, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地表示1价的有机基团, R^{C1} 表示氢原子或保护基,L表示2价的连接基。

[0782] L为2价的连接基,优选为2价的有机基团。连接基的连接链长优选为1以上,更优选

为2以上。作为上限,优选为12以下,更优选为8以下,进一步优选为5以下。连接链长为在式中的2个羰基之间成为最短路程的原子排列上存在的原子的数量。

[0783] 式(N1)中, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地表示1价的有机基团(优选为碳原子数1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12),优选为烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为1~12,进一步优选为1~10),具体而言,能够举出脂肪族烷基(优选为碳原子数1~24,更优选为1~12,进一步优选为1~10)或芳香族烷基(优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10),优选为脂肪族烷基。若使用脂肪族烷基作为 R^{N1} 及 R^{N2} ,则所产生的碱的碱性高,因此优选。另外,脂肪族烷基及芳香族烷基可以具有取代基,并且,脂肪族烷基及芳香族烷基可以在脂肪族烷基链中或芳香环中、取代基中具有氧原子。尤其,可以例示出脂肪族烷基在烷基链中具有氧原子的方式。

[0784] 作为构成 R^{N1} 及 R^{N2} 的脂肪族烷基,可以举出直链或支链的链状烷基、环状烷基、链状烷基与环状烷基的组合相关的基团、在链中具有氧原子的烷基。直链或支链的链状烷基优选为碳原子数1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12。直链或支链的链状烷基例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基等。

[0785] 环状烷基优选为碳原子数3~12,更优选为3~6。环状烷基例如可以举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。

[0786] 链状烷基与环状烷基的组合相关的基团优选为碳原子数4~24,更优选为4~18,进一步优选为4~12。链状烷基与环状烷基的组合相关的基团例如可以举出环己基甲基、环己基乙基、环己基丙基、甲基环己基甲基、乙基环己基乙基等。

[0787] 在链中具有氧原子的烷基优选为碳原子数2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4。在链中具有氧原子的烷基可以为链状,也可以为环状,且可以为直链,也可以为支链。

[0788] 其中,在提高后述的分解生成碱的沸点的观点上,优选为 R^{N1} 及 R^{N2} 为碳原子数5~12的烷基。其中,在重视与金属(例如铜)的层层叠时的密合性的配方中,优选为具有环状的烷基的基团或碳原子数1~8的烷基。

[0789] R^{N1} 及 R^{N2} 可以相互连接而形成环状结构。形成环状结构的情况下,可以在链中具有氧原子等。并且, R^{N1} 及 R^{N2} 所形成的环状结构可以为单环,也可以为稠环,但优选为单环。作为所形成的环状结构,优选为式(N1)中的含有氮原子的5元环或6元环,例如可以举出吡咯环、咪唑环、吡唑环、吡咯啉环、吡咯烷环、咪唑烷环、吡唑环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环等,可以优选地举出吡咯啉环、吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环。

[0790] R^{C1} 表示氢原子或保护基,优选为氢原子。

[0791] 作为保护基,优选为通过酸或碱的作用而分解的保护基,可以优选地举出通过酸而分解的保护基。

[0792] 作为保护基的具体例,可以举出链状或环状的烷基或在链中具有氧原子的链状或环状的烷基。作为链状或环状的烷基,可以举出甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环己基等。作为在链中具有氧原子的链状的烷基,具体而言,可以举出烷氧基烷基,进一步具体而言,可以举出甲氧基甲基(MOM)基团、乙氧基乙基(EE)基团等。作为在链中具有氧原子的环状的烷基,可以举出环氧基、缩水甘油基、氧杂环丁基、四氢呋喃基、四氢吡喃(THP)基等。

[0793] 作为构成L的2价的连接基并没有特别规定,但优选为烷基,更优选为脂肪族烷基。

烃基可以具有取代基,并且,可以在烃链中具有碳原子以外的种类的原子。更具体而言,优选为可以在链中具有氧原子的2价的烃连接基,更优选为可以在链中具有氧原子的2价的脂肪族烃基、2价的芳香族烃基或可以在链中具有氧原子的2价的脂肪族烃基与2价的芳香族烃基的组合相关的基团,进一步优选为可以在链中具有氧原子的2价的脂肪族烃基。这些基优选为不具有氧原子。

[0794] 2价的烃连接基优选为碳原子数1~24,更优选为2~12,进一步优选为2~6。2价的脂肪族烃基优选为碳原子数1~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4。2价的芳香族烃基优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10。2价的脂肪族烃基与2价的芳香族烃基的组合相关的基团(例如,亚芳基烷基)优选为碳原子数7~22,更优选为7~18,进一步优选为7~10。

[0795] 作为连接基L,具体而言,优选为直链或支链的链状亚烷基、环状亚烷基、链状亚烷基与环状亚烷基的组合相关的基团、在链中具有氧原子的亚烷基、直链或支链的链状的亚烯基、环状的亚烯基、亚芳基、亚芳基亚烷基。

[0796] 直链或支链的链状亚烷基优选为碳原子数1~12的基团,更优选为2~6,进一步优选为2~4。

[0797] 环状亚烷基优选为碳原子数3~12,更优选为3~6。

[0798] 链状亚烷基与环状亚烷基的组合相关的基团优选为碳原子数4~24,更优选为4~12,进一步优选为4~6。

[0799] 在链中具有氧原子的亚烷基可以为链状,也可以为环状,且可以为直链,也可以为支链。在链中具有氧原子的亚烷基优选为碳原子数1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0800] 直链或支链的链状的亚烯基优选为碳原子数2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~3。直链或支链的链状的亚烯基的C=C键的数量优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0801] 环状的亚烯基优选为碳原子数3~12,更优选为3~6。环状的亚烯基的C=C键的数量优选为1~6,更优选为1~4,进一步优选为1~2。

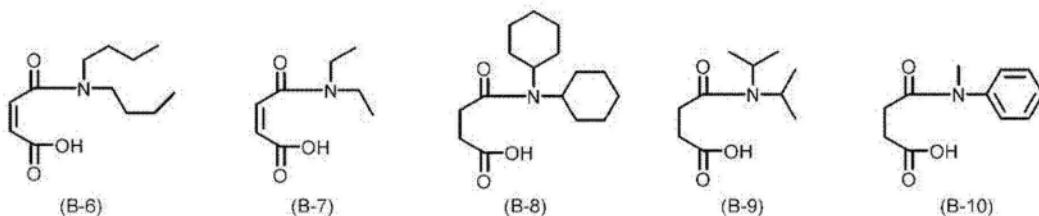
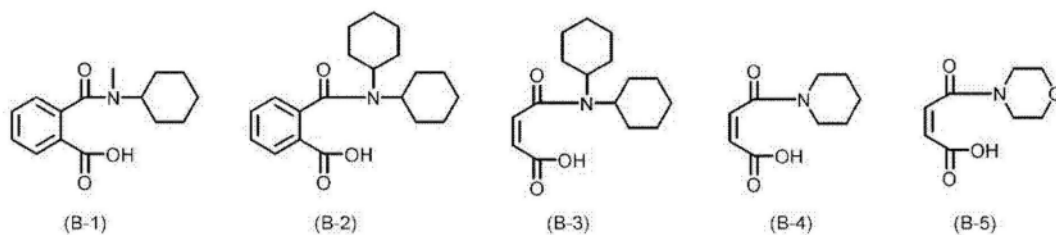
[0802] 亚芳基优选为碳原子数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10。

[0803] 亚芳基亚烷基优选为碳原子数7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~11。

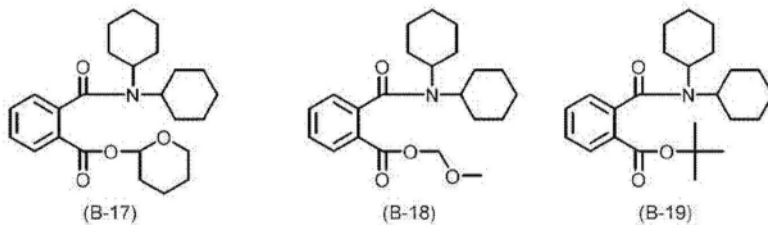
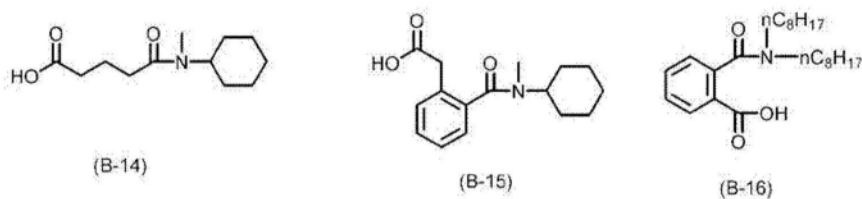
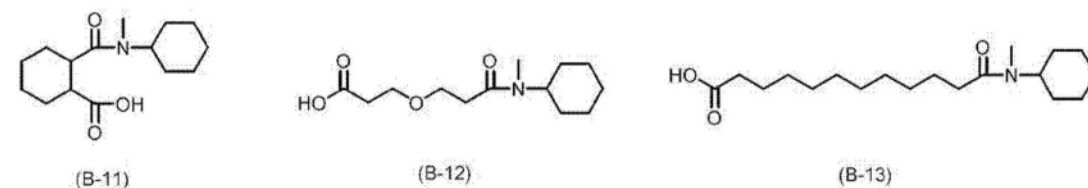
[0804] 其中,优选为链状亚烷基、环状亚烷基、在链中具有氧原子的亚烷基、链状的亚烯基、亚芳基、亚芳基亚烷基,更优选为1,2-亚乙基、丙二基(尤其是1,3-丙二基)、环己二基(尤其是1,2-环己二基)、亚乙烯基(尤其是顺式亚乙烯基)、亚苯基(1,2-亚苯基)、亚苯基亚甲基(尤其是1,2-亚苯基亚甲基)、亚乙氧基亚乙基(尤其是1,2-亚乙氧基-1,2-亚乙基)。

[0805] 作为碱产生剂,可以举出下述例子,但本发明不应解释为受其限定。

[0806] [化学式41]



[0807]

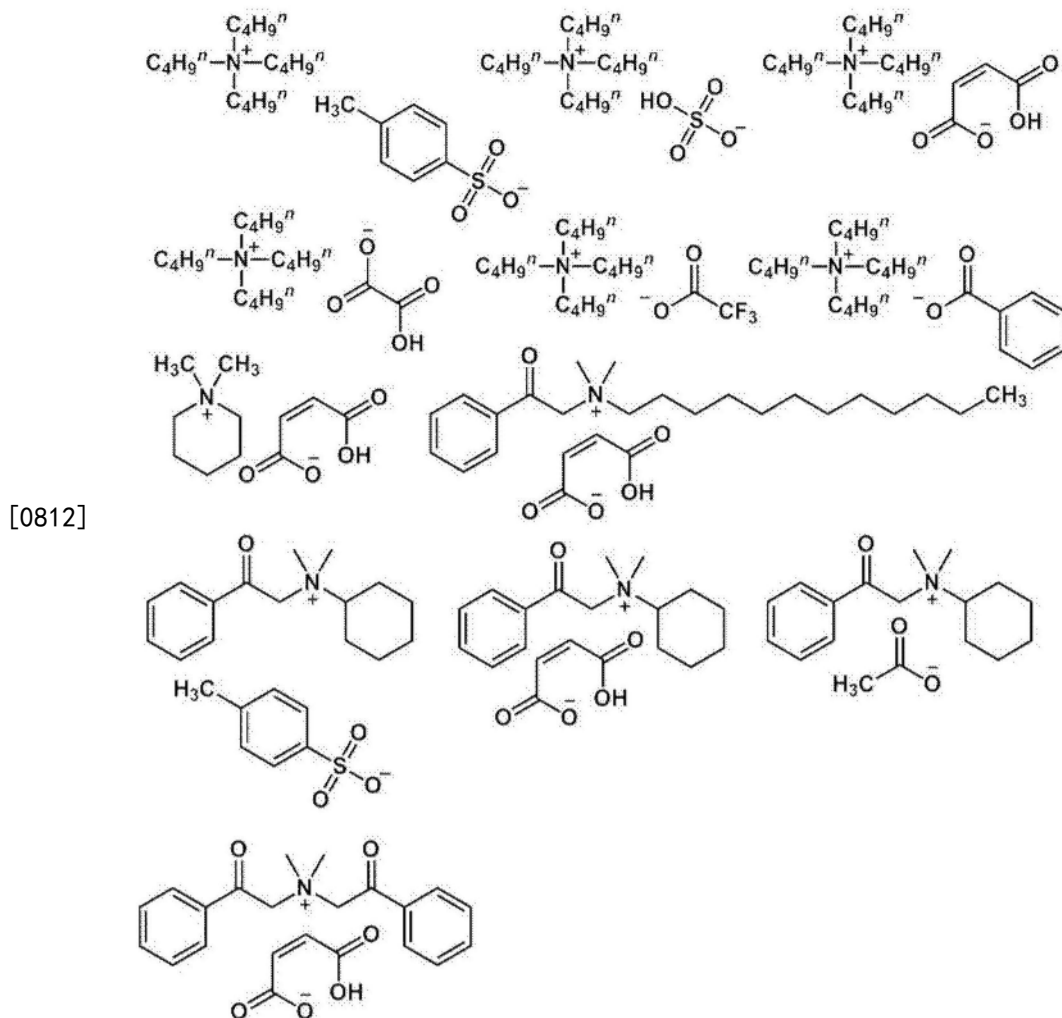


[0808] 非离子型碱产生剂的分子量优选为800以下,更优选为600以下,进一步优选为500以下。作为下限,优选为100以上,更优选为200以上,进一步优选为300以上。

[0809] 作为离子型碱产生剂的具体的优选化合物,例如也可以举出国际公开第2018/038002号的0148~0163段中所记载的化合物。

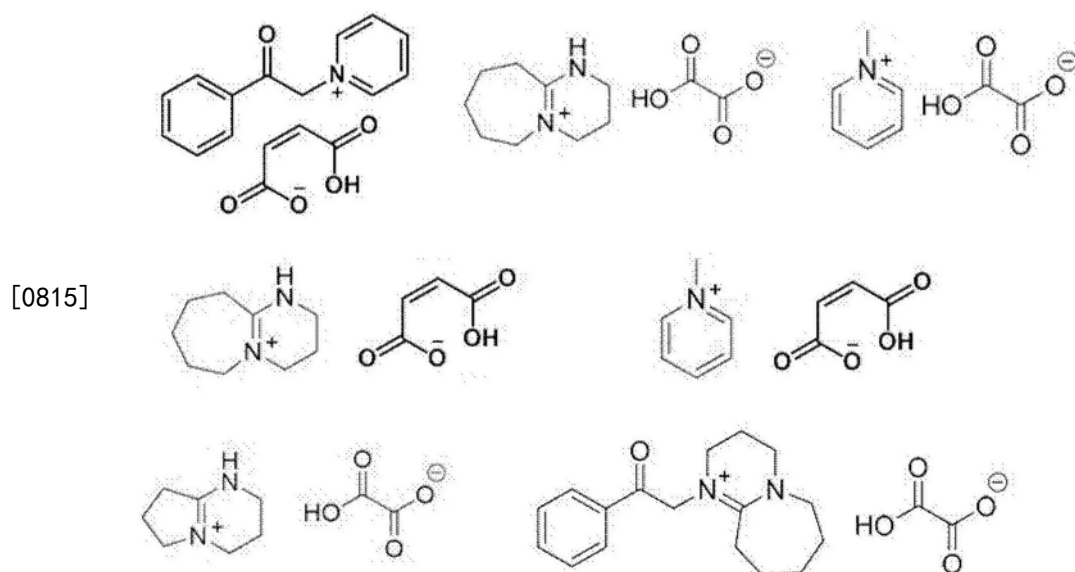
[0810] 作为铵盐的具体例,能够举出以下化合物,但本发明并不限定于这些。

[0811] [化学式42]



[0813] 作为亚胺鎓 (Iminium) 盐的具体例,能够举出以下化合物,但本发明并不限于这些。

[0814] [化学式43]



[0816] 本发明的树脂组合物包含碱产生剂的情况下,相对于本发明的树脂组合物中的树

脂100质量份,碱产生剂的含量,优选为0.1~50质量份。下限更优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上。上限更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,再进一步优选为10质量份以下,也可以为5质量份以下,也可以为4质量份以下。

[0817] 碱产生剂能够使用1种或2种以上。当使用2种以上时,优选为合计量在上述范围内。

[0818] <溶剂>

[0819] 本发明的树脂组合物优选包含溶剂。

[0820] 溶剂能够任意使用公知的溶剂。溶剂优选为有机溶剂。作为有机溶剂,可以举出酯类、醚类、酮类、环状烃类、亚砷类、酰胺类、脲类、醇类等化合物。

[0821] 作为酯类,作为优选酯类例如可以举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如,烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等。

[0822] 作为醚类,作为优选的醚类例如可以举出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇单丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等。

[0823] 作为酮类,作为优选的酮类例如可以举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基环己酮、左旋葡萄糖酮、二氢左旋葡萄糖酮等。

[0824] 作为环状烃类,作为优选的环状烃类例如可以举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类。

[0825] 作为亚砷类,作为优选的亚砷类例如可以举出二甲基亚砷。

[0826] 作为酰胺类,作为优选的酰胺类可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、N-甲酰基吗啉、N-乙酰基吗啉等。

[0827] 作为脲类,作为优选的脲类可以举出N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮等。

[0828] 作为醇类,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、

乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单己醚、三乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、聚乙二醇单甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单苄基醚、乙二醇单苯基醚、甲基苯基甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

[0829] 从涂布面性状的改进等观点考虑,溶剂也优选为混合2种以上的形态。

[0830] 在本发明中,优选为选自3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砜、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮、二氢左旋葡萄糖酮中的1种溶剂或由2种以上构成的混合溶剂。尤其优选为并用二甲基亚砜和 γ -丁内酯或并用N-甲基-2-吡咯烷酮和乳酸乙酯。

[0831] 从涂布性的观点考虑,溶剂的含量优选设为本发明的树脂组合物的总固体成分浓度成为5~80质量%的量,更优选设为本发明的树脂组合物的总固体成分浓度成为5~75质量%的量,进一步优选设为本发明的树脂组合物的总固体成分浓度成为10~70质量%的量,再进一步优选为使本发明的树脂组合物的总固体成分浓度成为20~70质量%。溶剂含量根据涂膜的所需厚度和涂布方法调节即可。

[0832] 本发明的树脂组合物可以仅含有1种溶剂,也可以含有2种以上。含有2种以上溶剂时,优选为其合计在上述范围。

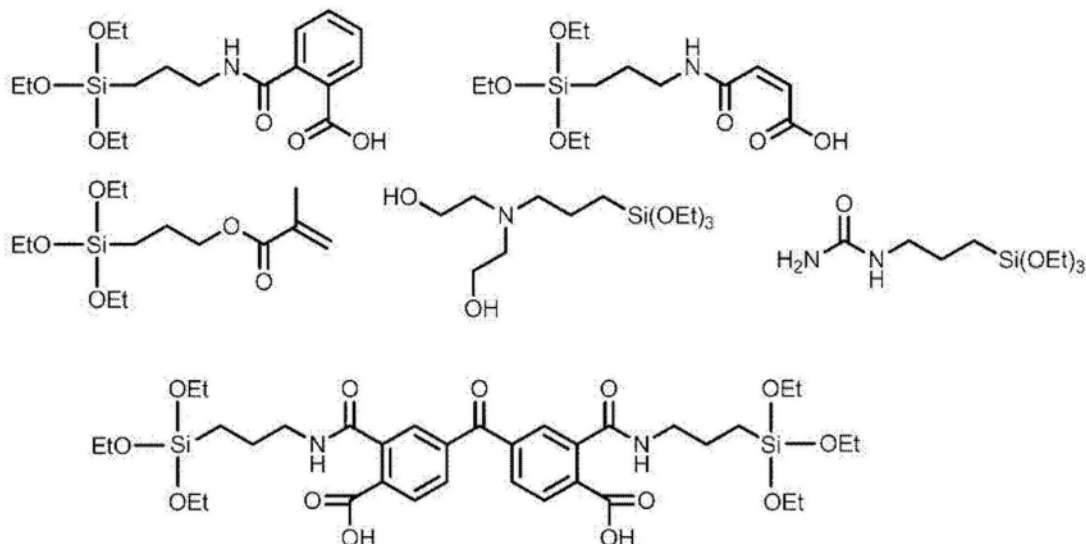
[0833] <金属粘接性改善剂>

[0834] 本发明的树脂组合物优选包含用于提高与用于电极或配线等中的金属材料的粘接性的金属粘接性改善剂。作为金属粘接性改善剂,可以举出具有烷氧基甲硅烷基的硅烷偶联剂、铝系粘接助剂、钛系粘接助剂、具有磺酰胺结构的化合物及具有硫基脲结构的化合物、磷酸衍生物化合物、 β -酮酸酯(keto ester)化合物、氨基化合物等。

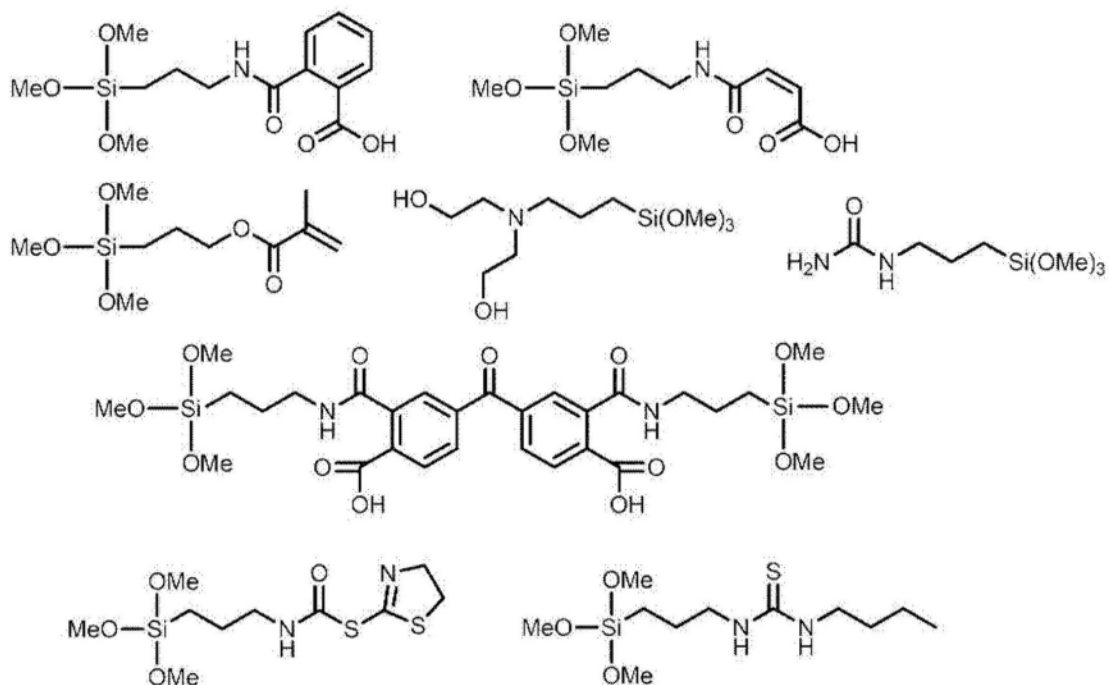
[0835] (硅烷偶联剂)

[0836] 作为硅烷偶联剂,例如可以举出国际公开第2015/199219号的0167段中所记载的化合物、日本特开2014-191002号公报的0062~0073段中所记载的化合物、国际公开第2011/080992号的0063~0071段中所记载的化合物、日本特开2014-191252号公报的0060~0061段中所记载的化合物、日本特开2014-041264号公报的0045~0052段中所记载的化合物、国际公开第2014/097594号的0055段中所记载的化合物、日本特开2018-173573的0067~0078段中所记载的化合物,这些内容被编入本说明书中。并且,如日本特开2011-128358号公报的0050~0058段中所记载,也优选使用2种以上不同的硅烷偶联剂。并且,硅烷偶联剂也优选使用下述化合物。以下式中,Me表示甲基,Et表示乙基。

[0837] [化学式44]



[0838]



[0839] 作为其他硅烷偶联剂,例如可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、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-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-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、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐。这些能够单独使用1种或者组合使用2种以上。

[0840] (铝系粘接助剂)

[0841] 作为铝系粘接助剂,例如能够举出三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰丙酮)铝、乙酰乙酸乙酯铝二异丙酯等。

[0842] 并且,作为其他金属粘接性改善剂,也能够使用日本特开2014-186186号公报的0046~0049段中所记载的化合物、日本特开2013-072935号公报的0032~0043段中所记载的硫化物系化合物,这些内容被编入本说明书中。

[0843] 相对于特定树脂100质量份,金属粘接性改善剂的含量优选为0.01~30质量份,更优选为在0.1~10质量份的范围内,进一步优选为在0.5~5质量份的范围内。通过设为上述下限值以上,图案与金属层的粘接性变得良好,通过设为上述上限值以下,图案的耐热性、机械特性变得良好。金属粘接性改善剂可以仅为1种,也可以为2种以上。使用2种以上的情况下,优选为其合计在上述范围内。

[0844] <迁移抑制剂>

[0845] 本发明的树脂组合物优选为进一步包含迁移抑制剂。通过包含迁移抑制剂,能够有效地抑制源自金属层(金属配线)的金属离子向膜内移动。

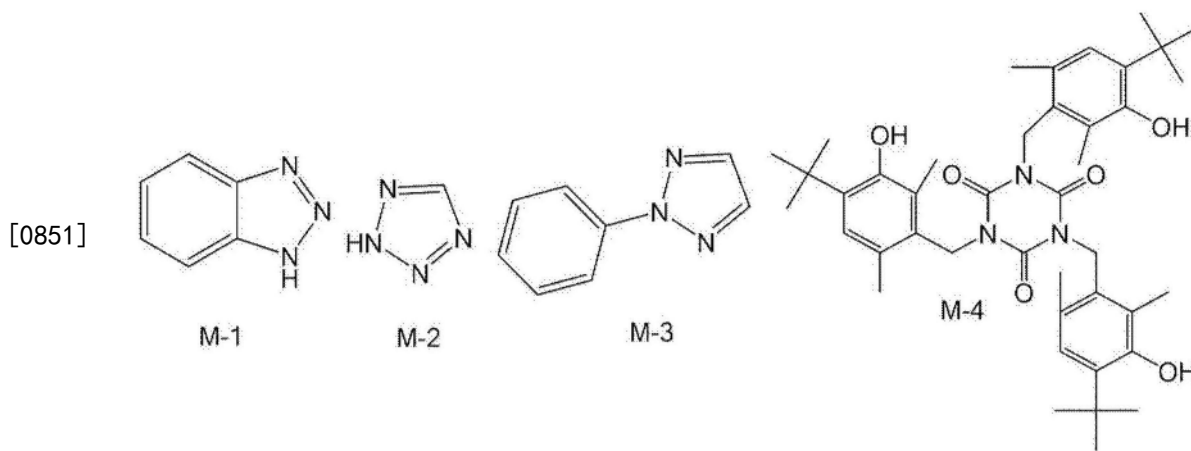
[0846] 作为迁移抑制剂,并没有特别限制,可以举出具有杂环(吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡唑环、异噁唑环、异噻唑环、四唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环、2H-吡喃环及6H-吡喃环、三嗪环)的化合物、硫脲类及具有硫烷基的化合物、受阻酚系化合物、水杨酸衍生物系化合物、酰肼衍生物系化合物。尤其,能够优选地使用1,2,4-三唑、苯并三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-氨基-1H-四唑等四唑系化合物。

[0847] 或者,也能够使用捕捉卤素离子等阴离子的离子捕捉剂。

[0848] 作为其他迁移抑制剂,能够使用日本特开2013-015701号公报的0094段中所记载的防锈剂、日本特开2009-283711号公报的0073~0076段中所记载的化合物、日本特开2011-059656号公报的0052段中所记载的化合物、日本特开2012-194520号公报的0114、0116及0118段中所记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0166段中所记载的化合物等,这些内容被编入本说明书中。

[0849] 作为迁移抑制剂的具体例,可以举出下述化合物。

[0850] [化学式45]



[0852] 本发明的树脂组合物具有迁移抑制剂的情况下,迁移抑制剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.01~5.0质量%,更优选为0.05~2.0质量%,进一步

优选为0.1~1.0质量%。

[0853] 迁移抑制剂可以为仅1种,也可以为2种以上。迁移抑制剂为2种以上时,优选为其合计在上述范围。

[0854] <聚合抑制剂>

[0855] 本发明的树脂组合物优选包含聚合抑制剂。作为聚合抑制剂,可以举出酚系化合物、醌系化合物、氨基系化合物、N-氧基自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亚硝基系化合物、杂芳香环系化合物、金属化合物等。

[0856] 作为聚合抑制剂的具体化合物,可以优选地使用对氢醌、邻氢醌、邻甲氧基苯酚、对甲氧基苯酚、二-叔丁基-对甲酚、邻苯三酚、对叔丁基邻苯二酚、1,4-苯醌、二苯基-对苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟基胺第一铈盐、N-亚硝基-N-苯基羟基胺铝盐、N-亚硝基二苯胺、N-苯基萘胺、乙二醇四乙酸、1,2-环己烷二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、5-亚硝基-8-羟基喹啉、1-亚硝基-2-萘酚、2-亚硝基-1-萘酚、2-亚硝基-5-(N-乙基-N-磺基丙基氨基)苯酚、N-亚硝基-N-(1-萘基)羟胺铵盐、双(4-羟基-3,5-叔丁基)苯基甲烷、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、啡噻嗪、啡噻嗪、1,1-二苯基-2-苦基肼、二丁基二硫代氨基甲酸铜(II)、硝基苯、N-亚硝基-N-苯基羟基胺铝盐、N-亚硝基-N-苯基羟基胺铵盐等。并且,也能够使用日本特开2015-127817号公报的0060段中所记载的聚合抑制剂及国际公开第2015/125469号的0031~0046段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0857] 本发明的树脂组合物具有聚合抑制剂的情况下,聚合抑制剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.01~20质量%,更优选为0.02~15质量%,进一步优选为0.05~10质量%。

[0858] 聚合抑制剂可以为仅1种,也可以为2种以上。聚合抑制剂为2种以上时,优选为其合计在上述范围。

[0859] <酸捕捉剂>

[0860] 为了减少从曝光至加热为止经时所引起的性能变化,本发明的树脂组合物优选含有酸捕捉剂。在此,酸捕捉剂是指通过存在于体系中而能够捕捉产生酸的化合物,优选为酸性度低且pKa高的化合物。作为酸捕捉剂,优选具有氨基的化合物,更优选伯胺、仲胺、叔胺、铵盐、叔酰胺等,进一步优选伯胺、仲胺、叔胺、铵盐,再进一步优选仲胺、叔胺、铵盐。

[0861] 作为酸捕捉剂,能够优选地举出具有咪唑结构、二氮杂双环结构、鎓结构、三烷基胺结构、苯胺结构或吡啶结构的化合物、具有羟基及/或醚键的烷基胺衍生物、具有羟基及/或醚键的苯胺衍生物等。具有鎓结构的情况下,酸捕捉剂优选具有选自铵、重氮、鏷、铊、铋、铋、吡啶鎓等中的阳离子和酸性度比产酸剂所产生的酸低的酸的阴离子的盐。

[0862] 作为具有咪唑结构的酸捕捉剂,可以举出咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。作为具有二氮杂双环结构的酸捕捉剂,可以举出1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯等。作为具有鎓结构的酸捕捉剂,可以举出四丁基氢氧化铵、氢氧化三芳基铊、氢氧化苯甲酰甲基铊、具有2-氧代烷基的氢氧化铊,具体而言,可以举出氢氧化三苯基铊、氢氧化三(叔丁基苯基)铊、

氢氧化双(叔丁基苯基)𬞟、氢氧化苯甲酰甲基噻吩𬞟、氢氧化2-氧代丙基噻吩𬞟等。作为具有三烷基胺结构的酸捕捉剂,能够举出三(正丁基)胺、三(正辛基)胺等。作为具有苯胺结构的酸捕捉剂,能够举出2,6-二异丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。作为具有吡啶结构的酸捕捉剂,能够举出吡啶、4-甲基吡啶等。作为具有羟基及/或醚键的烷基胺衍生物,能够举出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺等。作为具有羟基及/或醚键的苯胺衍生物,能够举出N,N-双(羟基乙基)苯胺等。

[0863] 作为优选的酸捕捉剂的具体例,可以举出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、环己基胺、环己基甲基胺、环己基二甲基胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、异丁胺、二丁胺、三丁胺、二环己基胺、DBU(二氮杂双环十一碳烯)、DABCO(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、N,N-二异丙基乙胺、四甲基氢氧化铵、乙二胺、1,5-二氨基戊烷、N-甲基己基胺、N-甲基二环己基胺、三辛胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N',N'-四丁基-1,6-己烷二胺、精三胺、二氨基环己烷、双(2-甲氧基乙基)胺、哌啶、甲基哌啶、哌嗪、托烷、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺基乙烷、2-氨基乙醇、甲苯胺、氨基苯酚、己基苯胺、亚苯基二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、氨基吗啉、氨基烷基吗啉等。

[0864] 这些酸捕捉剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0865] 本发明所涉及的组合物可以含有或不含有酸捕捉剂,含有的情况下,以组合物的总固体成分为基准,酸捕捉剂的含量通常为0.001~10质量%,优选为0.01~5质量%。

[0866] 优选为产酸剂与酸捕捉剂的使用比例为产酸剂/酸捕捉剂(摩尔比)=2.5~300。即,从灵敏度、分辨率的观点考虑,优选为摩尔比为2.5以上,从抑制曝光后加热处理为止浮雕图案的经时变粗所引起的分辨率的下降的观点考虑,优选为300以下。产酸剂/酸捕捉剂(摩尔比)更优选为5.0~200,进一步优选为7.0~150。

[0867] 本发明的树脂组合物可以包填料。

[0868] 填料优选具有导热性。填料可以具有电绝缘性,也可以为半导体或具有导电性。电绝缘性及导电性的程度可以根据设计或目的而适当选择。

[0869] 例如,在电绝缘性填料的情况下,优选为其填料的体积电阻率的下限为 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,尤其优选为 $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。并且,体积电阻率的上限并没有特别限定,例如,优选为 $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0870] 另一方面,半导体或导电性填料的情况下,其填料的体积电阻率的下限并没有特别限定,实际上为 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。并且,体积电阻率的上限优选为小于 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0871] 填料的热扩散率例如优选为 $5.0 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上,更优选为 $1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上,进一步优选为 $2.0 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上,尤其优选为 $3.0 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上。并且,填料的热扩散率的上限并没有特别限定,例如,优选为 $1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以下。

[0872] 填料的密度例如优选为 4.0g/cm^3 以下,更优选为 3.0g/cm^3 以下。并且,填料的密度的下限并没有特别限定,例如,优选为 1.0g/cm^3 以上。另外,填料为多孔质或中空粒子等具有空隙部或孔洞部的情况下,本说明书中填料的密度表示构成填料的成分中固体成分的密度。

[0873] 优选为填料包含电绝缘性的材料。电绝缘性的填料材料例如为由氮化合物、氧化合物、硅化合物、硼化合物、碳化合物及这些复合化合物构成的电绝缘性的陶瓷。作为氮化合物,例如,可以举出氮化硼、氮化铝、氮化硅等。作为氧化合物,可以举出氧化铝(Alumina)、氧化镁(Magnesia)、氧化锌、氧化硅(Silica)、氧化铍、氧化钛(Titania)、氧化铜、氧化亚铜等金属氧化物。作为硅化合物及碳化合物,可以举出碳化硅。作为硼化合物,例如,可以举出硼化钛等金属硼化物。作为其他碳化合物,例如为金刚石等以 σ 键为主导的碳基底材料。而且,作为上述复合化合物,可以举出菱镁矿(碳酸镁)、钙钛矿(钛酸钙)、滑石、云母、高岭土、皂土、焦铁氧体等矿物类陶瓷。并且,电绝缘性的填料材料可以为氢氧化镁、氢氧化铝等金属氢氧化物。

[0874] 在这些之中,从导热性等观点考虑,填料材料优选包含由氮化合物构成的陶瓷、由金属氧化物构成的陶瓷及金属氢氧化物中的至少一种。而且,填料材料例如优选包含选自氮化硼、氮化铝、氮化硅、氧化铝、氧化镁、氧化锌及氧化铍以及氢氧化铝中的至少一种。尤其,填料材料尤其优选包含选自氮化硼、氮化铝、氮化硅、氧化铝、氧化镁、氧化锌及氧化铍中的至少一种,进一步优选包含氮化硼、氮化铝、氮化硅及氧化铝中的至少一种。另外,氮化硼可以为c-BN(立方结构)、w-BN(纤锌矿结构)、h-BN(六角形结构)、r-BN(菱面体晶结构)、t-BN(无规层结构)等任意结构。氮化硼的形状具有球状、鳞片状的形状,但能够使用任一种。并且,也能够优选地使用NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制造的IX-3系列等。

[0875] 作为导电性的填料材料,例如,可以举出石墨、炭黑、石墨、碳纤维(PITCH系、PAN系)、碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)等以 π 键为主的碳基底材料。并且,作为这种填料材料,可以为银、铜、铁、镍、铝、钛等金属及不锈钢(SUS)等合金。另外,作为这种填料材料,也能够使用掺杂有不同种元素的氧化锌等导电性金属氧化物或铁磁体等导电性陶瓷。

[0876] 填料可以为用二氧化硅等电绝缘性材料包覆或表面处理了半导体或导电性的导热性粒子的结构。由于根据这种方式,变得容易分别控制导热性及电绝缘性,因此变得容易调整导热性及电绝缘性。例如,作为在表面形成二氧化硅的膜的方法,可以举出水玻璃法和溶胶凝胶法。

[0877] 这些填料能够组合使用1种或2种以上。并且,关于填料的形状,并没有特别限定,能够使用各种形状的填料,例如,可以举出纤维状、板状、鳞片状、棒状、球状、软管状、弯曲板状、针状等。

[0878] 填料可以实施硅烷偶联处理、钛酸酯偶联处理、环氧处理、氨基甲酸酯处理、氧化处理等表面处理。表面处理中所使用的表面处理剂例如为多元醇、氧化铝、氢氧化铝、二氧化硅(氧化硅)、含水二氧化硅、烷醇胺、硬脂酸、有机硅氧烷、氧化锆、氢化二甲基硅油、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等。其中,优选为硅烷偶联剂。

[0879] 关于填料的大小,填料的平均粒径优选为 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0880] 并且,填料的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,尤其优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上。

[0881] 填料的“平均粒径”能够通过用扫描式电子显微镜(SEM)来观察含聚酰亚胺部中的填料,并且观测填料的粒子未凝聚的部分(一次粒子)来求出。

[0882] 平均粒径能够作为通过SEM来观察的相对各粒子的表观轮廓的最小包含圆的直径

的平均值来计算。

[0883] 具体而言,能够通过后述的实施例中记载的方法来求出。

[0884] 填料可以包含混合有粒径不同的至少2种粒子组的粒状混合物。某粒子组的“粒径”也通过与填料的“粒径”的情况相同的方法来求出。当设为这种结构时,由于在大粒子彼此之间填充小粒子而与仅包含单一直径的填料的情况相比,填料彼此的间隔减小,进而接触点增加,因此导热性提高。例如,粒径不同的2种粒子组被混合的情况下,在包含这些粒子组的填料的粒度分布中,观测到2个峰。因此,能够通过确认填料的粒度分布的峰数来确认在填料即粒子状混合物中包含有几种粒径不同的粒子组。

[0885] 填料的粒度分布中的峰数存在多个的情况下,在至少2个峰之间,峰值粒径比(相当于峰顶点的粒径彼此之比)优选为1.5~50。下限优选为2以上,更优选为4以上。上限优选为40以下,更优选为20以下。若上述峰值比在上述范围内,则抑制大直径填料成为粗大粒子,并且小直径填料容易占据大直径填料之间隙的空间。

[0886] 并且,关于至少2个峰之间,粒度大的峰相对于粒度小的峰的峰强度比,优选为0.2~5.0。下限优选为0.2以上,更优选为0.5以上。上限优选为5.0以下,更优选为3.0以下。

[0887] 相对于树脂组合物的总固体成分,填料的含量优选为10质量%以上,更优选为30质量%以上。

[0888] 上述含量的上限并没有特别限定,从基于光刻工序的加工性的观点考虑,优选为90质量%以下,更优选为75质量%以下。

[0889] 树脂组合物含有填料的情况下,除了填料以外的成分的含量中的“相对于树脂组合物的总固体成分”这一宗旨的记载,换作“从树脂组合物的总固体成分中去除了填料的总质量”。

[0890] 所有填料中的粒径为0.5~15 μm 的粒子组的比例优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上。该比例的上限能够设为100质量%,也能够设为99质量%以下。该比例优选为99质量%以下,进一步优选为95质量%以下。

[0891] 如上所述,填料能够组合使用1种或2种以上,包含2种以上的填料的情况下,优选为这些的合计量在上述范围内。

[0892] <其他添加剂>

[0893] 本发明的树脂组合物能够在可获得本发明的效果的范围内根据需要配合各种添加剂,例如表面活性剂、高级脂肪酸衍生物、紫外线吸收剂、有机钛化合物、抗氧化剂、抗凝剂、酚系化合物、其他高分子化合物、塑化剂及其他助剂类(例如,消泡剂、阻燃剂等)等。通过适当含有这些成分,能够调整膜物理性质等性质。关于这些成分,例如,能够参考日本特开2012-003225号公报的0183段以后(所对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的0237段)的记载、日本特开2008-250074号公报的0101~0104、0107~0109段等的记载,这些内容被编入本说明书中。配合这些添加剂的情况下,其合计配合量优选设为本发明的树脂组合物的固体成分的3质量%以下。

[0894] (表面活性剂)

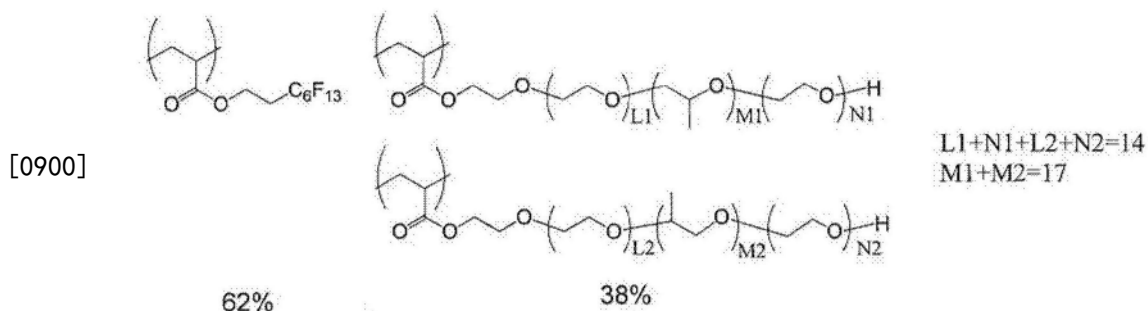
[0895] 作为表面活性剂,能够使用氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂、烃系表面活性剂等各种表面活性剂。表面活性剂可以为非离子型表面活性剂,也可以为阳离子型表面活性剂,也可以为阴离子型表面活性剂。

[0896] 通过在本发明的感光性树脂组合物中含有表面活性剂,制备成涂布液时的溶液特性(尤其是流动性)进一步获得提高,从而能够进一步改善涂布厚度的均匀性或省液性。即,当使用适用含有表面活性剂的组合物的涂布液来形成膜时,被涂布面与涂布液的界面张力下降而对被涂布面的润湿性获得改善,从而对被涂布面的涂布性获得提高。因此,能够更优选地形成厚度不均小的厚度均匀的膜。

[0897] 作为氟系表面活性剂,例如可以举出MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K(以上为DIC Corporation制造)、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171、Novec FC4430、Novec FC4432(以上为3M Japan Limited制造)、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40(以上为ASAHI GLASS CO.,LTD.制造)、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(OMNOVA Solutions Inc.制造)等。氟系表面活性剂也能够使用日本特开2015-117327号公报的0015~0158段中所记载的化合物、日本特开2011-132503号公报的0117~0132段中所记载的化合物,这些内容被编入本说明书中。作为氟系表面活性剂,也能够使用嵌段聚合物,作为具体例,例如可以举出日本特开2011-89090号公报中所记载的化合物,这些内容被编入本说明书中。

[0898] 氟系表面活性剂也能够优选地使用包含源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元和源自具有2个以上(优选为5个以上)亚烷氧基(优选为亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元的含氟高分子化合物,下述化合物也可以作为本发明中使用的氟系表面活性剂而例示。

[0899] [化学式46]



[0901] 上述化合物的重均分子量优选为3,000~50,000,更优选为5,000~30,000。

[0902] 关于氟系表面活性剂,也能够将在侧链中具有烯属不饱和基的含氟聚合物用作氟系表面活性剂。作为具体例,可以举出日本特开2010-164965号公报的0050~0090段及0289~0295段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。并且,作为市售品,例如可以举出DIC Corporation制造的MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K等。

[0903] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选为3~40质量%,更优选为5~30质量%,尤其优选为7~25质量%。氟含有率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性和省液性的观点上有效果,在组合物中的溶解性也良好。

[0904] 作为硅酮系表面活性剂,例如可以举出Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone

SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上为Momentive Performance Materials Inc.制造)、KP341、KF6001、KF6002(以上为Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、BYK307、BYK323、BYK330(以上为BYK Chemie GmbH制造)等。

[0905] 作为烃系表面活性剂,例如可以举出PIONIN A-76、New Kalgen FS-3PG、PIONIN B-709、PIONIN B-811-N、PIONIN D-1004、PIONIN D-3104、PIONIND-3605、PIONIN D-6112、PIONIN D-2104-D、PIONIN D-212、PIONIN D-931、PIONIN D-941、PIONIN D-951、PIONIN E-5310、PIONIN P-1050-B、PIONIN P-1028-P、PIONIN P-4050-T等(以上为Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd.制造)等。

[0906] 作为非离子型表面活性剂,可以例示出甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷以及这些的乙氧基化物及丙氧基化物(例如,甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯等。作为市售品,可以举出Pluronic(注册商标)L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(BASF公司制造)、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1(BASF公司制造)、Solsperse 20000(Lubrizol Japan Ltd.制造)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315(Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd.制造)、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440(Nissan Chemical,Industries,Ltd.制造)等。

[0907] 作为阳离子型表面活性剂,具体而言,可以举出有机硅氧烷聚合物KP341(shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合物Polyflow No.75、No.77、No.90、No.95(Kyoeisha chemical Co.,Ltd.制造)、W001(Yusho Co.,Ltd.制造)等。

[0908] 作为阴离子型表面活性剂,具体而言,可以举出W004、W005、W017(Yusho Co.,Ltd.制造)、SANDET BL(SANYO KASEI CO.,LTD.制造)等。

[0909] 表面活性剂可以仅使用1种,也可以组合2种以上。

[0910] 相对于组合物的总固体成分,表面活性剂的含量优选为0.001~2.0质量%,更优选为0.005~1.0质量%。

[0911] (高级脂肪酸衍生物)

[0912] 为了防止由氧引起的聚合阻碍,本发明的树脂组合物可以添加如二十二酸或二十二酸酰胺那样的高级脂肪酸衍生物而在涂布后的干燥过程中偏在于本发明的树脂组合物的表面。

[0913] 并且,高级脂肪酸衍生物也能够使用国际公开第2015/199219号的0155段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0914] 当本发明的树脂组合物具有高级脂肪酸衍生物时,相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,高级脂肪酸衍生物的含量优选为0.1~10质量%。高级脂肪酸衍生物可以为仅1种,也可以为2种以上。高级脂肪酸衍生物为2种以上时,优选为其合计在上述范围。

[0915] (紫外线吸收剂)

[0916] 本发明的组合物可以包含紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,能够使用水杨酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯酸腈系、三嗪系等紫外线吸收剂。

[0917] 作为水杨酸酯系紫外线吸收剂的例子,可以举出水杨酸苯酯、水杨酸对辛基苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯等,作为二苯甲酮系紫外线吸收剂的例子,可以举出2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等。并且,作为苯并三唑系紫外线吸收剂的例子,可以举出2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔戊基-5'-异丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-异丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-异丁基-5'-丙基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基)苯基]苯并三唑等。

[0918] 作为取代丙烯酸腈系紫外线吸收剂的例子,可以举出2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯等。另外,作为三嗪系紫外线吸收剂的例子,可以举出2-[4-[(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-[(2-羟基-3-十三烷氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等单(羟基苯基)三嗪化合物;2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-3-甲基-4-丙氧基苯基)-6-(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-3-甲基-4-己氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等双(羟基苯基)三嗪化合物;2,4-双(2-羟基-4-丁氧基苯基)-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪等三(羟基苯基)三嗪化合物等。

[0919] 在本发明中,上述各种紫外线吸收剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0920] 本发明的组合物可以包含或不包含紫外线吸收剂,包含的情况下,紫外线吸收剂的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.001质量%以上且1质量%以下,更优选为0.01质量%以上且0.1质量%以下。

[0921] (有机钛化合物)

[0922] 本实施方式的树脂组合物可以含有有机钛化合物。通过树脂组合物含有有机钛化合物,即使在低温下固化的情况下,也能够形成耐化学性优异的树脂层。

[0923] 作为能够使用的有机钛化合物,可以举出在钛原子上经由共价键或离子键键合有有机基团的化合物。

[0924] 将有机钛化合物的具体例示于以下的I)~VII):

[0925] I) 钛螯合化合物:其中,从树脂组合物的保存稳定性良好、可获得良好的固化图案的角度考虑,更优选为具有2个以上烷氧基的钛螯合化合物。具体例为双(三乙醇胺)二异丙氧基钛、双(2,4-戊二酸酯)二(正丁氧基)钛、双(2,4-戊二酸酯)二异丙氧基钛、双(四甲基庚二酸酯)二异丙氧基钛、双(乙酰乙酸乙酯)二异丙氧基钛等。

[0926] II) 四烷氧基钛化合物:例如为四(正丁氧基)钛、四乙氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、四异丁氧基钛、四异丙氧基钛、四甲氧基钛、四甲氧基丙氧基钛、四甲基苯氧基钛、四(正壬氧基)钛、四(正丙氧基)钛、四硬脂酰氧基钛、四[双{2,2-(烯丙氧基甲基)丁氧基}]钛等。

[0927] III) 二茂钛化合物:例如为五甲基环戊二烯基三甲醇钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-

基)双(2,6-二氟苯基)钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛等。

[0928] IV) 单烷氧基钛化合物:例如为三(二辛基磷酸酯)异丙氧基钛、三(十二基苯磺酸酯)异丙氧基钛等。

[0929] V) 氧化钛化合物:例如为双(戊二酸酯)氧化钛、双(四甲基庚二酸酯)氧化钛、酞菁氧化钛等。

[0930] VI) 四乙酰丙酮钛化合物:例如为四乙酰丙酮钛等。

[0931] VII) 钛酸酯偶联剂:例如为异丙基三(十二烷基)苯磺酰基钛酸酯等。

[0932] 其中,作为有机钛化合物,从发挥更良好的耐化学性的观点考虑,优选为选自上述I) 钛螯合化合物、II) 四烷氧基钛化合物及III) 二茂钛化合物中的至少一种化合物。尤其,优选为双(乙基乙酰乙酸酯)二异丙氧基钛、四(正丁氧基)钛及双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛。

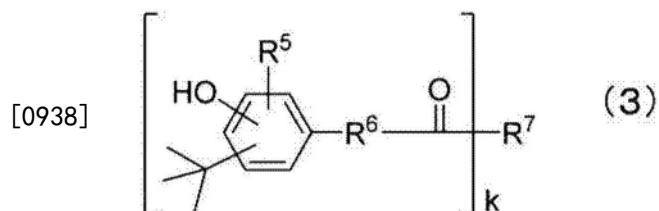
[0933] 配合有机钛化合物的情况下,其配合量相对于特定树脂100质量份优选为0.05~10质量份,更优选为0.1~2质量份。配合量为0.05质量份以上的情况下,所获得的固化图案更有效地显现良好的耐热性及耐化学性,另一方面,为10质量份以下的情况下,组合物的保存稳定性更优异。

[0934] (抗氧化剂)

[0935] 本发明的组合物可以包含抗氧化剂。通过含有抗氧化剂作为添加剂,能够提高固化后的膜的伸长率特性或与金属材料的密合性。作为抗氧化剂,可以举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为酚化合物,能够使用作为酚系抗氧化剂而已知的任意的酚化合物。作为优选的酚化合物,可以举出受阻酚化合物。优选为在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为上述取代基,优选为碳原子数1~22的经取代或未经取代的烷基。并且,抗氧化剂也优选为在同一分子内具有酚基和亚磷酸酯基的化合物。并且,抗氧化剂也能够优选地使用磷系抗氧化剂。作为磷系抗氧化剂,可以举出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚二烯-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[[4,6,9,11-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚二烯-2-基]氧基]乙基]胺、亚磷酸乙基双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)等。作为抗氧化剂的市售品,例如,可以举出Adekastab A0-20、Adekastab A0-30、Adekastab A0-40、Adekastab A0-50、Adekastab A0-50F、Adekastab A0-60、Adekastab A0-60G、Adekastab A0-80、Adekastab A0-330(以上为ADEKA CORPORATION制造)等。并且,抗氧化剂也能够使用日本专利第6268967号公报的0023~0048段中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。并且,本发明的组合物根据需要可以含有潜在抗氧化剂。作为潜在抗氧化剂,可以举出作为抗氧化剂发挥功能的部位被保护基保护的化合物,且保护基通过在100~250℃下进行加热或在酸/碱催化剂存在下在80~200℃下进行加热而脱离并作为抗氧化剂发挥功能的化合物。作为潜在抗氧化剂,可以举出国际公开第2014/021023号、国际公开第2017/030005号、日本特开2017-008219号公报中所记载的化合物,该内容被编入本说明书中。作为潜在抗氧化剂的市售品,可以举出ADEKA ARKLS GPA-5001(ADEKA CORPORATION制造)等。

[0936] 作为优选的抗氧化剂的例子,可以举出2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-叔丁基苯酚及由式(3)表示的化合物。

[0937] [化学式47]



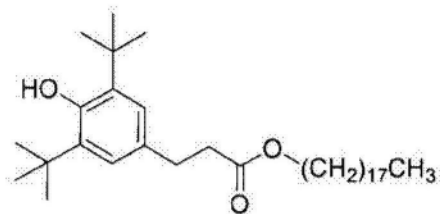
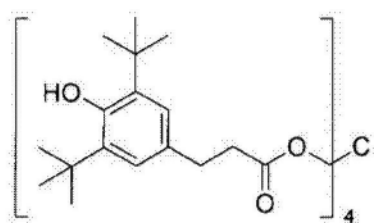
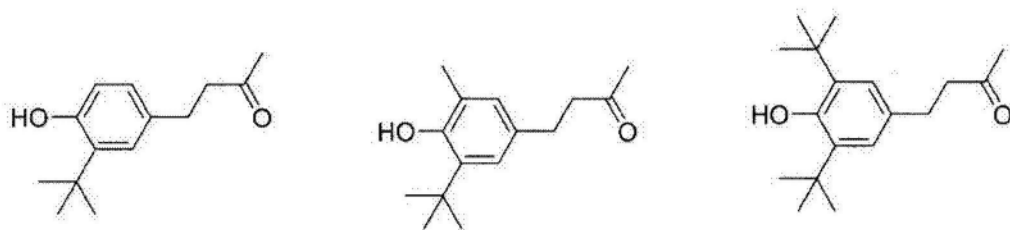
[0939] 通式(3)中, R^5 表示氢原子或碳原子数2以上(优选为碳原子数2~10)的烷基, R^6 表示碳原子数2以上(优选为碳原子数2~10)的亚烷基。 R^7 表示碳原子数2以上(优选为碳原子数2~10)的亚烷基、包含氧原子及氮原子中的至少任一者的1~4价的有机基团。 k 表示1~4的整数。

[0940] 由式(3)表示的化合物抑制树脂所具有的脂肪族基或酚性羟基的氧化劣化。并且, 通过对金属材料的防锈作用, 能够抑制金属氧化。

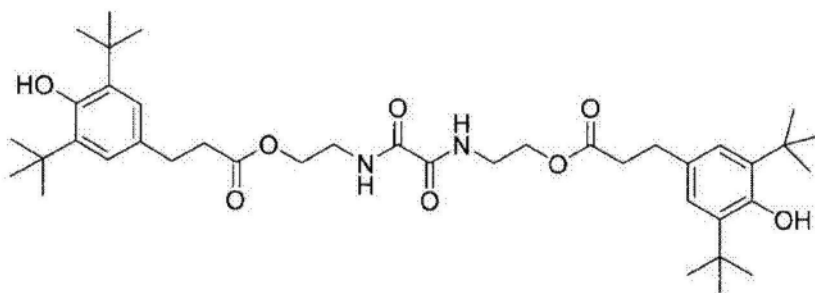
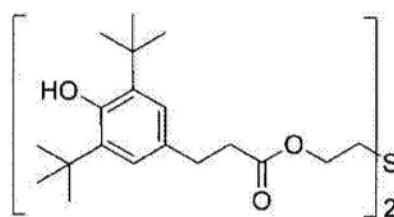
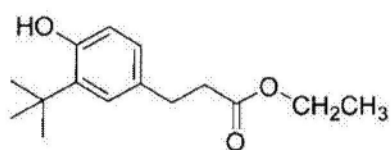
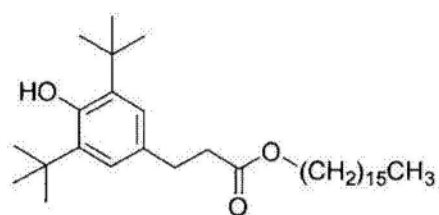
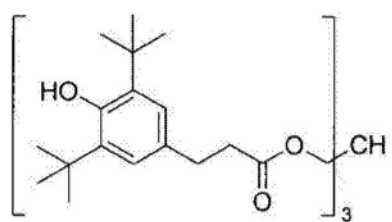
[0941] 由于能够同时作用于树脂和金属材料, 因此 k 更优选为2~4的整数。作为 R^7 , 可举出烷基、环烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、杂环基、-O-、-NH-、-NHNH-、将这些组合而成的等, 并且可以进一步具有取代基。其中, 从在显影液中的溶解性或金属密合性的观点考虑, 优选为具有烷基醚基、-NH-, 从与树脂的相互作用和基于金属络合形成的金属密合性的观点考虑, 更优选为-NH-。

[0942] 作为由通式(3)表示的化合物的例子, 可以举出以下, 但并不限于下述结构。

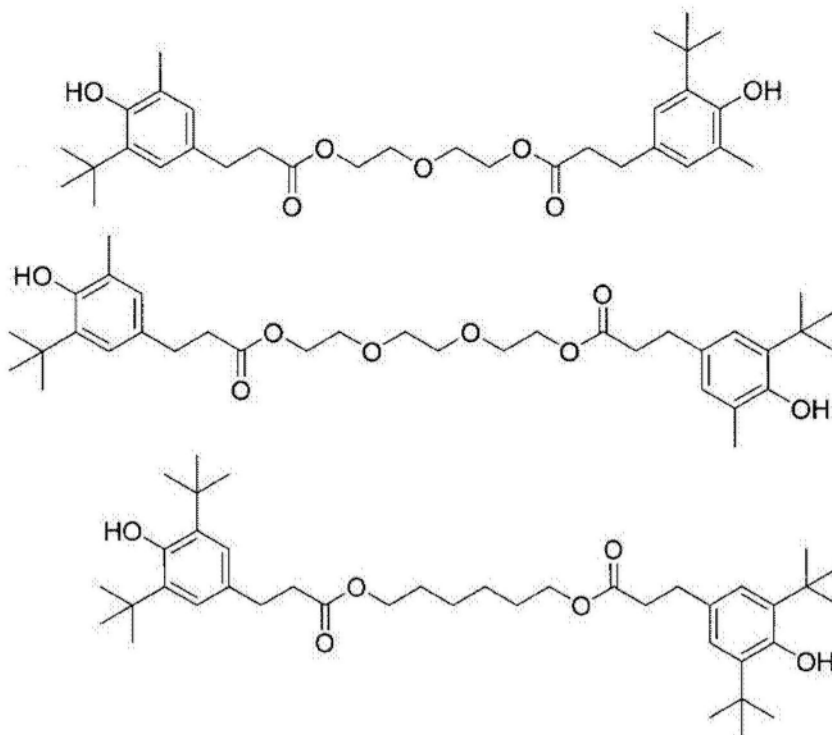
[0943] [化学式48]



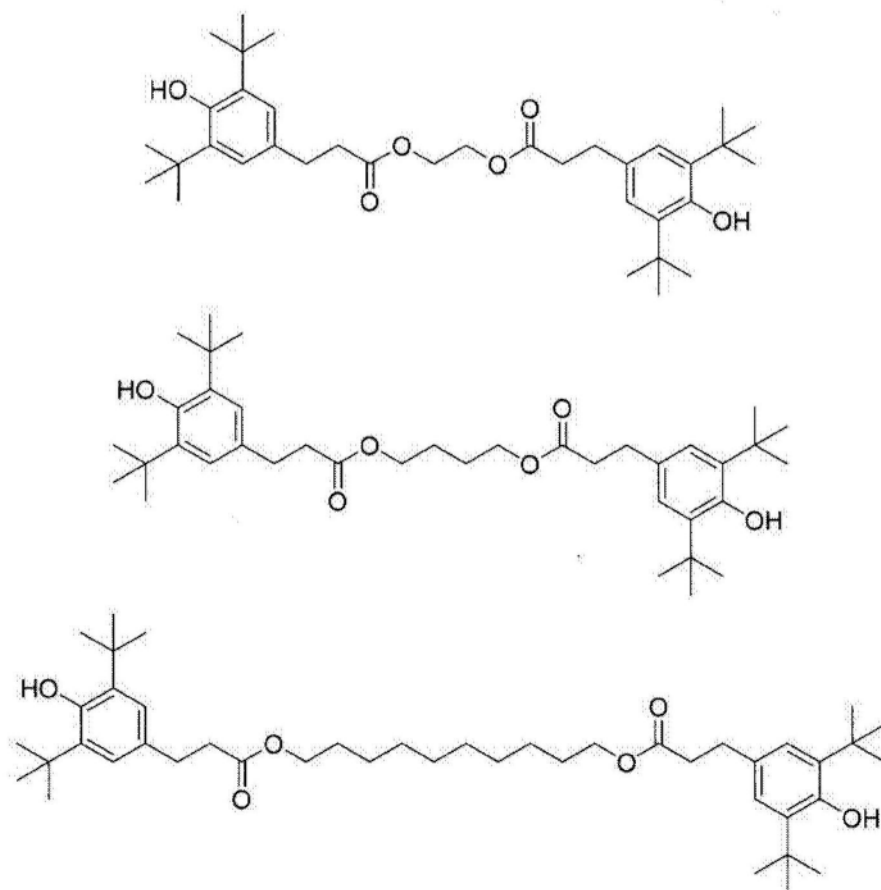
[0944]



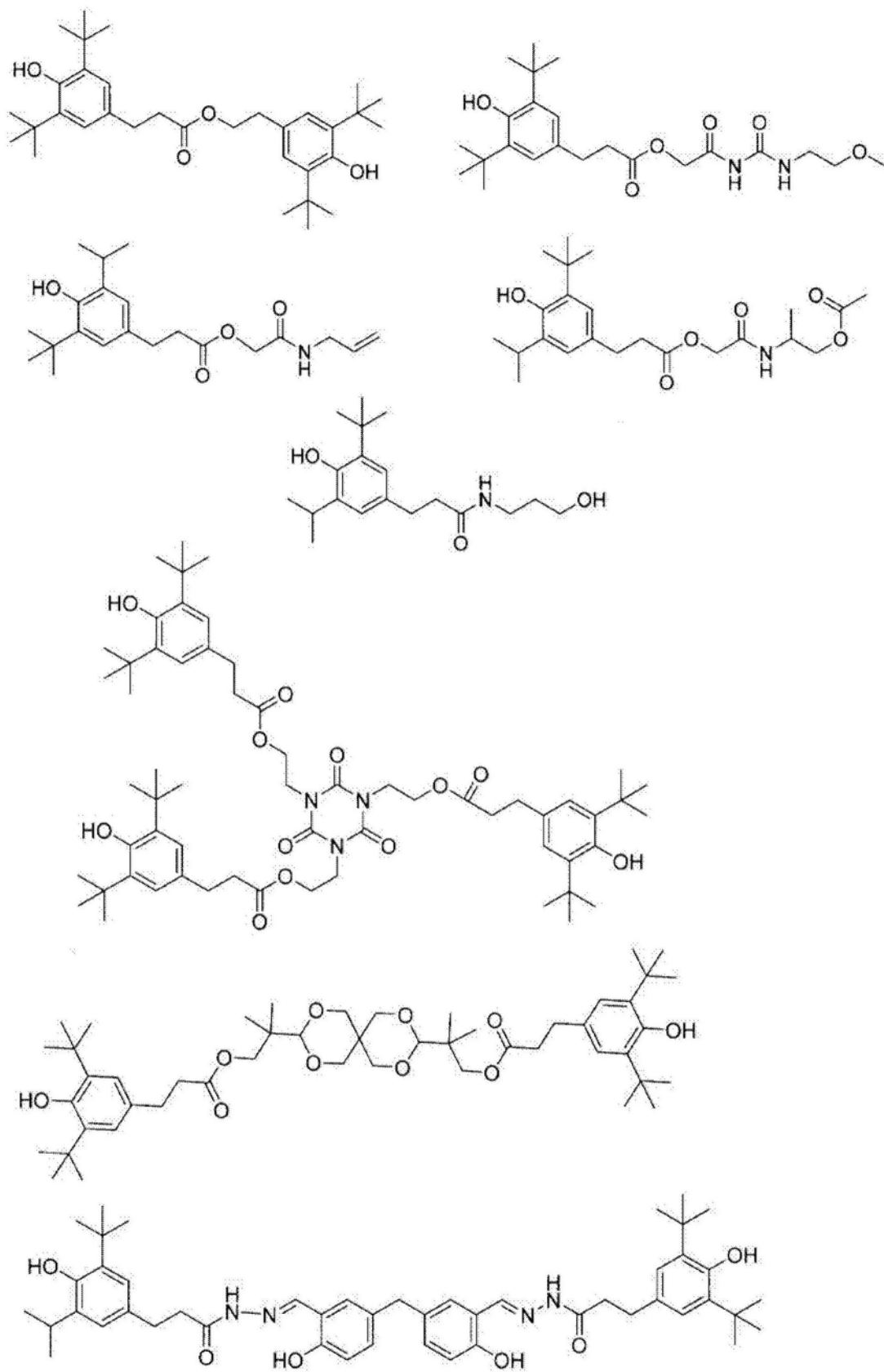
[0945] [化学式49]

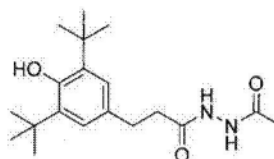
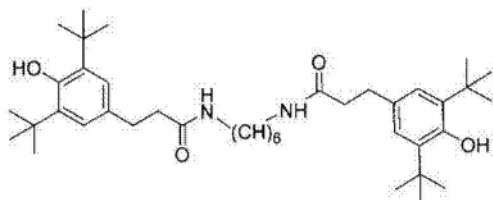
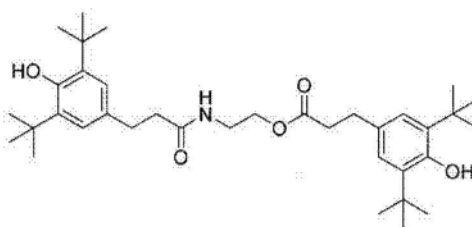
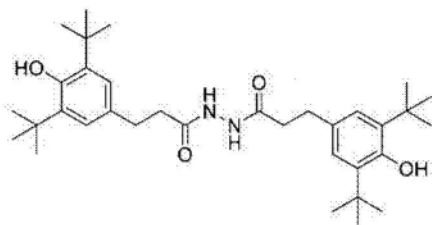
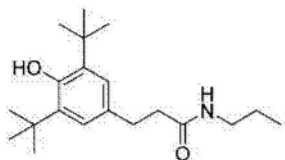


[0946]

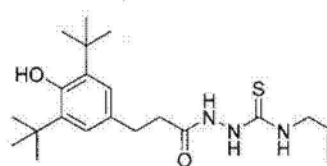
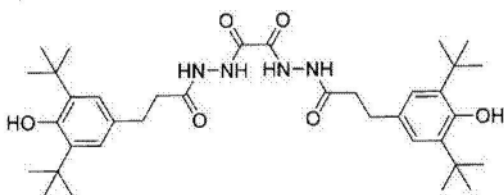
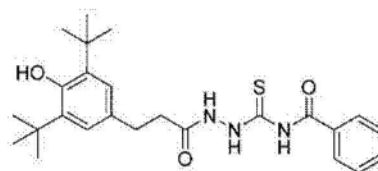
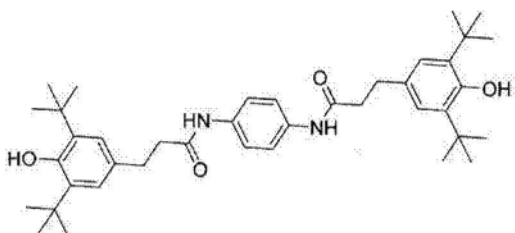
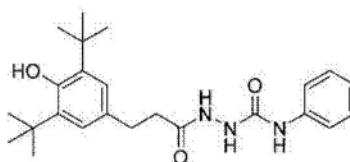
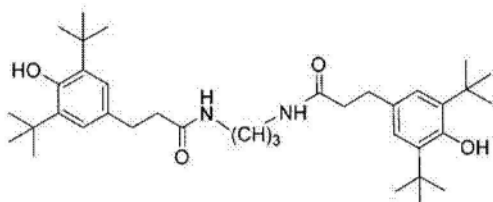


[0947] [化学式50]





[0950]



[0951] 抗氧化剂的添加量相对于特定树脂100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。通过将添加量设为0.1质量份以上,在高温高湿环境下也可容易获得伸长率特性或提高对金属材料的密合性的效果,并且,通过设为10质量份以下,例如在与感光剂的相互作用下树脂组合物的灵敏度获得提高。抗氧化剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。在使用2种以上的情况下,优选为这些的合计量成为上述范围。

[0952] (抗凝聚剂)

[0953] 本实施方式的树脂组合物根据需要可以含有抗凝聚剂。作为抗凝聚剂,可以举出聚丙烯酸钠等。

[0954] 在本发明中,抗凝聚剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0955] 本发明的组合物可以包含或不包含抗凝聚剂,包含的情况下,抗凝聚剂的含量相

对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且10质量%以下,更优选为0.02质量%以上且5质量%以下。

[0956] (酚系化合物)

[0957] 本实施方式的树脂组合物根据需要可以含有酚系化合物。作为酚系化合物,可以举出Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亚甲基三-FR-CR、BisRS-26X(以上为产品名称,Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制造)、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F(以上为产品名称,ASAHI YUKIZAI CORPORATION制造)等。

[0958] 在本发明中,酚系化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0959] 本发明的组合物可以包含或不包含酚系化合物,包含的情况下,酚系化合物的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[0960] (其他高分子化合物)

[0961] 作为其他高分子化合物,可以举出硅氧烷树脂、使(甲基)丙烯酸共聚而成的(甲基)丙烯酸聚合物、酚醛清漆树脂、可溶酚醛树脂、多羟基苯乙烯树脂及这些的共聚物等。其他高分子化合物也可以为导入有羟甲基、烷氧基甲基、环氧基等交联基的改性体。

[0962] 在本发明中,其他高分子化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0963] 本发明的组合物可以包含或不包含其他高分子化合物,包含的情况下,其他高分子化合物的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[0964] <树脂组合物的特性>

[0965] 本发明的树脂组合物的粘度能够利用树脂组合物的固体成分浓度来调整。从涂布膜厚的观点考虑,优选为 $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$,更优选为 $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$,进一步优选为 $2,500\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 。若在上述范围内,则容易获得均匀性高的涂布膜。若为 $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,则例如容易以作为再配线用绝缘膜而需要的膜厚进行涂布,若为 $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,则可获得涂布表面形态优异的涂膜。

[0966] <关于树脂组合物的含有物质的限制>

[0967] 本发明的树脂组合物的含水率优选为小于2.0质量%,更优选为小于1.5质量%,进一步优选为小于1.0质量%。若小于2.0%,则树脂组合物的保存稳定性得到提高。

[0968] 作为维持水分的含量的方法,可以举出调整保管条件中的湿度、降低保管时的收容容器的孔隙率等。

[0969] 从绝缘性的观点考虑,本发明的树脂组合物的金属含量优选小于5质量ppm(parts per million:百万分率),更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为金属,可以举出钠、钾、镁、钙、铁、铜、铬、镍等,但以有机化合物与金属的络合物的形式包含的金属除外。包含多种金属时,优选为这些金属的合计在上述范围。

[0970] 并且,作为减少无意包含于本发明的树脂组合物中的金属杂质的方法,能够举出如下等方法:选择金属含量少的原料作为构成本发明的树脂组合物的原料;对构成本发明的树脂组合物的原料进行过滤器过滤;在装置内用聚四氟乙烯等进行加衬(lining)而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏。

[0971] 在本发明的树脂组合物中,若考虑作为半导体材料的用途,则从配线腐蚀性的观点考虑,优选为卤原子的含量小于500质量ppm,更优选为小于300质量ppm,进一步优选为小于200质量ppm。其中,以卤素离子的状态存在优选小于5质量ppm,更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为卤原子,可以举出氯原子及溴原子。优选为氯原子及溴原子或氯离子及溴离子的合计分别在上述范围。

[0972] 作为调节卤原子的含量的方法,可优选地举出离子交换处理等。

[0973] 作为本发明的树脂组合物的收容容器,能够使用以往公知的收容容器。并且,作为收容容器,也优选以抑制杂质混入原材料或本发明的树脂组合物中为目的,使用将容器内壁由6种6层的树脂构成的多层瓶或用6种树脂制成7层结构的瓶。作为这种容器,例如,可以举出日本特开2015-123351号公报中所记载的容器。

[0974] <树脂组合物的固化物>

[0975] 通过使本发明的树脂组合物固化,能够得到该树脂组合物的固化物。

[0976] 本发明的固化物为使本发明的树脂组合物固化而成的固化物。

[0977] 树脂组合物的固化优选为基于加热,更优选为加热温度在120℃~400℃的范围内,进一步优选为在140℃~380℃的范围内,尤其优选为在170℃~350℃的范围内。树脂组合物的固化物的形态并不受特别限定,能够根据用途选择薄膜状、棒状、球状、颗粒状等。在本发明中,该固化物优选为薄膜状。并且,也能够根据通过树脂组合物的图案加工而在壁面上形成保护膜、形成用于导通的通孔(via hole)、调整阻抗或静电电容或内部应力、赋予放热功能等用途来选择该固化物的形状。该固化物(由固化物构成的膜)的膜厚优选为0.5μm以上且150μm以下。

[0978] 使本发明的树脂组合物固化时的收缩率优选为50%以下,更优选为45%以下,进一步优选为40%以下。在此,收缩率是指树脂组合物的固化前后的体积变化的百分比,能够由下述式计算。

[0979] 收缩率[%]=100-(固化后的体积÷固化前的体积)×100

[0980] <树脂组合物的固化物的特性>

[0981] 本发明的树脂组合物的固化物的酰亚胺化反应率优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。若为70%以上,则有时成为机械特性优异的固化物。

[0982] 本发明的树脂组合物的固化物的断裂伸长率优选为30%以上,更优选为40%以上,进一步优选为50%以上。

[0983] 本发明的树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为180℃以上,更优选为210℃以上,进一步优选为230℃以上。

[0984] (接合体的制造方法)

[0985] 本发明的接合体的制造方法包括:准备具有具备配线端子的面的基板A的工序;在上述基板A的具备上述配线端子的面上形成含聚酰亚胺部的含聚酰亚胺部形成工序;准备具有具备配线端子的面的基板B的工序;及将上述基板A的具有含聚酰亚胺部的面与上述基板B中的具备上述配线端子的面进行接合的接合工序,上述含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度是比上述接合工序中的接合温度低的温度。

[0986] 本发明的接合体的制造方法中的基板A、基板B及各工序地详细内容与上述本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物中所使用的接合体的制造方法中的基板A、基板B及各工序的

详细内容相同,优选方式也相同。

[0987] (接合体)

[0988] 本发明的接合体为通过本发明的接合体的制造方法而获得的接合体。

[0989] 接合体的优选方式与上述本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物中所使用的接合体的制造方法中的接合体的优选方式相同。

[0990] 实施例

[0991] 以下,举出实施例对本发明进行进一步具体的说明。以下的实施例中所示出的材料、使用量、比例、处理内容、处理工序等只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当进行变更。因此,本发明的范围并不限于以下示出的具体例。

[0992] <合成例1;聚合物P-1的合成>

[0993] 将4,4'-氧代二邻苯二甲酸二酐(ODPA)7.76g(25毫摩尔)及3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐6.23g(25毫摩尔)放入到反应容器中,并且加入甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)13.4g及 γ -丁内酯100mL。通过一边在室温下搅拌,一边加入吡啶7.91g而获得了反应混合物。在基于反应的发热结束之后,自然冷却至室温,进一步静置了16小时。

[0994] 接着,在冰冷却下,在反应混合物中,一边搅拌将二环己基碳二亚胺(DCC)20.6g(99.9毫摩尔)溶解于 γ -丁内酯30mL的溶液,一边经40分钟加入。继续一边搅拌4,4'-二氨基二苯醚(DADPE)9.3g(46毫摩尔)悬浮于 γ -丁内酯350mL的悬浮液,一边经60分钟加入。

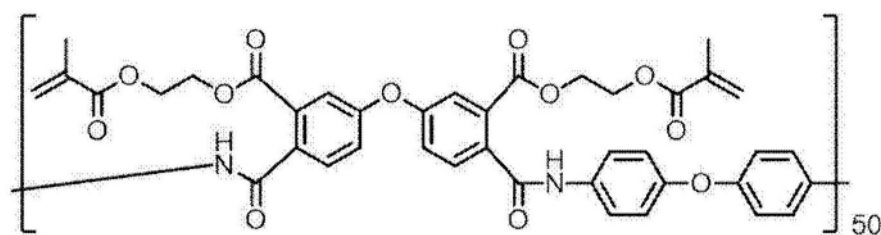
[0995] 在室温下搅拌了2小时之后,进一步加入乙醇3mL并搅拌了1小时。然后,加入 γ -丁内酯100mL。通过过滤而去除在反应混合物中产生的沉淀物而获得了反应液。

[0996] 将所获得的反应液加入到3升的乙醇中,生成了由粗聚合物构成的沉淀物。滤取所生成的粗聚合物,并且溶解于四氢呋喃200mL而获得了粗聚合物溶液。将所获得的粗聚合物溶液滴加到3升的水中,使聚合物沉淀,滤取所获得的沉淀物之后,进行真空干燥而获得了粉末状的聚合物P-1。

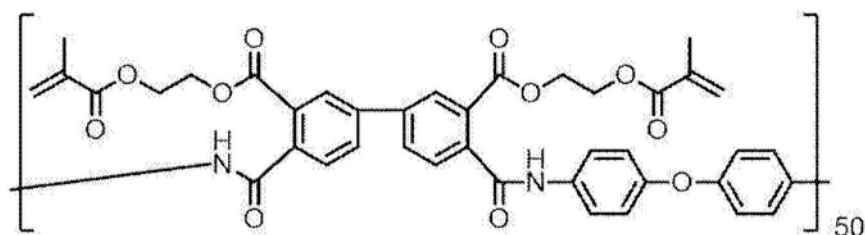
[0997] 测定了该聚合物的重均分子量(Mw),结果为23,000。

[0998] 聚合物P-1为下述结构的树脂。括号的下标表示各重复单元的摩尔比。

[0999] [化学式52]



[1000]



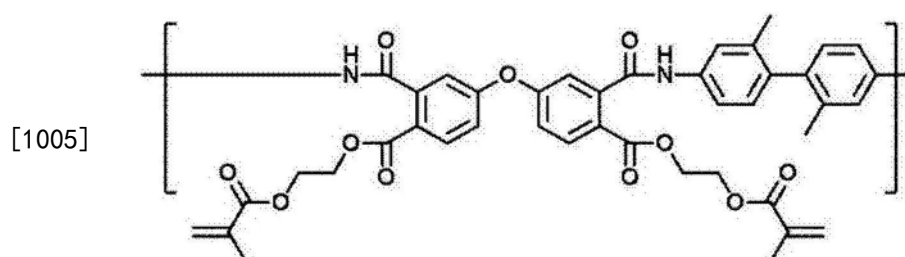
[1001] <合成例2;聚合物P-2的合成>

[1002] 将20.0g(64.5毫摩尔)的4,4'-氧二邻苯二甲酸酐(在140℃下干燥了12小时)、

16.8g (129毫摩尔)的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、0.05g的氢醌、20.4g (258毫摩尔)的吡啶、100g的二甘二甲醚进行混合,在60℃的温度下搅拌18小时而制造了4,4'-氧代二邻苯二甲酸和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯的二酯。接着,冷却反应混合物,经2小时加入了16.12g (135.5毫摩尔)的 SOCl_2 。接着,将在100mL的N-甲基吡咯烷酮中溶解了12.74g (60.0毫摩尔)的2,2'-二甲基联苯-4,4'-二胺的溶液调整到-5~0℃的温度范围内,并且经2小时滴加到反应混合物中。在0℃下,使反应混合物反应1小时之后,加入乙醇70g,在室温下搅拌了1小时。接着,在5升的水中使聚酰亚胺前体沉淀,并将水-聚酰亚胺前体混合物以5,000rpm的速度搅拌了15分钟。过滤聚酰亚胺前体并去除,在4升的水中再次搅拌30分钟并在此过滤。接着,在减压下,将所获得的聚酰亚胺前体干燥2天。该聚酰亚胺前体(聚合物P-2)的重均分子量为29,000。

[1003] 聚合物P-2为下述结构的树脂。

[1004] [化学式53]

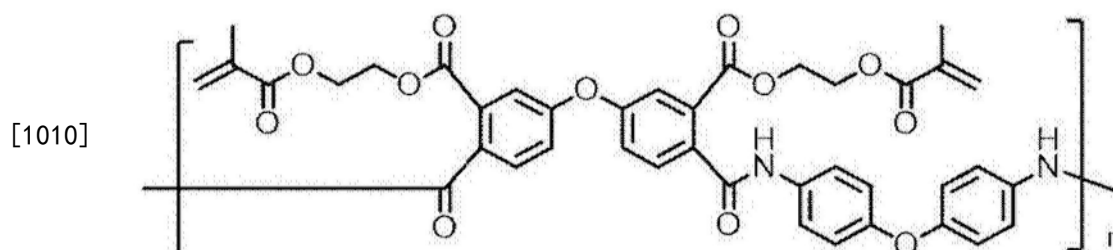


[1006] <合成例3;聚合物P-3的合成>

[1007] 将20.0g (64.5毫摩尔)的4,4'-氧二邻苯二甲酸酐(在140℃下干燥了12小时)、16.8g (129毫摩尔)的甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、0.05g的氢醌、20.4g (258毫摩尔)的吡啶、100g的二甘二甲醚进行混合,在60℃的温度下搅拌18小时而制造了4,4'-氧代二邻苯二甲酸和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯的二酯。接着,通过 SOCl_2 将所获得的二酯进行氯化之后,以与合成例2相同的方式,将在N-甲基吡咯烷酮中溶解了4,4'-二氨基二苯醚的溶液滴加到反应混合物中,将之后获得的反应混合物进行提纯和干燥。该聚酰亚胺前体(聚合物P-3)的重均分子量为18,000。

[1008] 聚合物P-3为下述结构的树脂。

[1009] [化学式54]



[1011] 如表1所示,混合各成分,制备了均匀的溶液。将所获得的溶液通过细孔宽度为20μm的过滤器,并且在压力0.4MPa下进行加压过滤,获得了树脂组合物。

[1012] 具体而言,表中记载的含量的量设为表中记载的量(质量份)。并且,在表中,“-”的记载表示组合物不含有对应的成分。

[1013] [表1]

[1014]

成分	组合物								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P-1	-	21.4	-	-	-	-	-	-	-
P-2	-	-	20.35	-	-	-	-	-	-
P-3	35.5	-	-	35.5	35.5	35.5	35.5	42.15	35.5
B-1	5.4	-	-	5.4	5.4	5.4	2.7	-	5.4
B-2	-	-	5	-	-	-	-	-	-
B-3	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-
B-4	-	-	6	-	-	-	2.7	-	-
C-1	1.3	-	-	1.3	-	0.6	1.3	-	1.3
C-2	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-
C-3	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-
C-4	-	-	1	-	-	-	-	-	-
C-5	-	-	-	-	1.3	0.7	-	-	-
D-1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
E-1	2.4	2.4	2.4	1.2	2.4	2.4	2.4	2.4	1.2
E-2	-	-	-	1.2	-	-	-	-	1.2
A-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05
A-2	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-
G-1	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	-
G-2	-	-	-	-	-	-	-	-	4.4
H-1	10.7	-	-	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
H-2	-	14.9	14.9	-	-	-	-	-	-
H-3	-	44.6	44.6	-	-	-	-	-	-
H-4	39.6	-	-	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6

[1015] 表中记载的缩写的详细内容为如下所述。

[1016] (树脂)

[1017] • P-1 ~ P-3: 在上述合成的P-1 ~ P-3

[1018] (聚合性化合物)

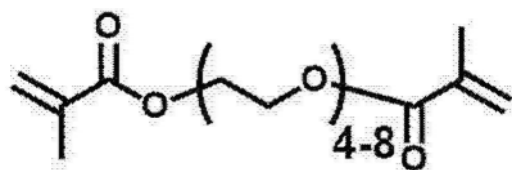
[1019] • B-1: 四乙二醇二甲基丙烯酸酯 (Arkema公司制造)

[1020] • B-2: LIGHT ACRYLATE DCP-A (Kyoisha chemical Co., Ltd. 制造)

[1021] • B-3: 下述结构的化合物、括号的下标表示重复数。

[1022] [化学式55]

[1023]



[1024] • B-4: NK EsterA-TMMT (Shin Nakamura Chemical Industry Co., LTD. 制造)

[1025] (引发剂)

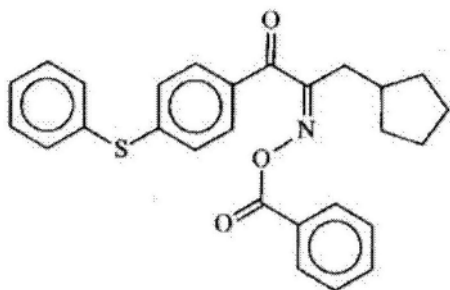
[1026] • C-1: Irgacure OXE-01 (BASF公司制)

[1027] • C-2: PERCUMYL D (NOF CORPORATION 制造)

[1028] • C-3: 下记结构的引发剂

[1029] [化学式56]

[1030]



[1031] • C-4:Irgacure OXE-02 (BASF公司制)

[1032] • C-5:Irgacure 784 (BASF公司制)

[1033] (金属粘接性改善剂)

[1034] • D-1:N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]马来酰胺酸

[1035] (迁移抑制剂)

[1036] • E-1:5-氨基四唑

[1037] • E-2:1H-Tetrazole

[1038] (聚合抑制剂)

[1039] • A-1:4MeHQ(4-甲氧基苯酚)

[1040] • A-2:TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基)

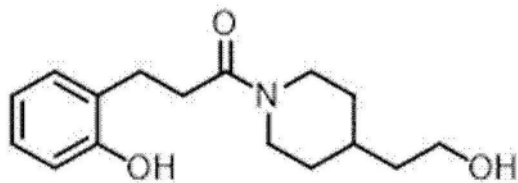
[1041] (碱产生剂)

[1042] • G-1:1-[4-(2-羟乙基)-1-哌啶基]-3-(2-羟基苯基)-1-丙酮

[1043] • G-2:下述化合物

[1044] [化学式57]

[1045]



[1046] (溶剂)

[1047] • H-1:GBL(γ-丁内酯)

[1048] • H-2:EL(乳酸乙酯)

[1049] • H-3:NMP(N-甲基吡咯烷酮)

[1050] • H-4:DMSO(二甲基亚砷)

[1051] <基板的制作>

[1052] 通过电镀制作了具有以下尺寸、金属种类的柱状基板。

[1053] a) 间距;25μm、铜柱直径;10μm、铜柱高度;10μm

[1054] b) 间距;45μm、依次形成铜/锡柱直径;20μm、铜/锡柱高度;2/8μmm、硅晶片、铜、锡。

[1055] c) 间距;45μm、铜柱直径;20μm、铜柱高度;10μm

[1056] d) 在8英寸硅晶片上,通过CVD(化学气相沉积(chemical vapor deposition))形成厚度5μm的SiO₂膜,通过光刻及干式蚀刻,以正方阵列形成了间距45μm、直径20μm的孔图案。对形成孔图案的面上,通过CVD依次形成钛及铜的薄层之后,通过电镀向孔图案内填充了铜。然后,将在图案内填充了铜的SiO₂膜与内部的铜一起通过CMP研磨至厚度3μm。

- [1057] 以下对所制作的柱状基板的详细内容进行详细说明。
- [1058] 图6的(a)为上述a)及c)的概略剖视图。
- [1059] 在图6的(a)中,分别地10表示基板,12表示通过铜而形成的配线端子(柱)。
- [1060] 图6的(a)中,各柱中的柱直径d的算术平均值为柱直径,在a)中为 $10\mu\text{m}$ 、在c)中为 $20\mu\text{m}$ 。
- [1061] 图6的(a)中,各柱中的柱间隔p的算术平均值为间距,在a)中为 $10\mu\text{m}$ 、在c)中为 $20\mu\text{m}$ 。
- [1062] 图6的(a)中,各柱中的柱高度h的算术平均值为柱高度,在a)中为 $10\mu\text{m}$ 、在c)中为 $10\mu\text{m}$ 。
- [1063] 图6的(b)为上述b)的概略剖视图。
- [1064] 图6的(b)中,10表示基板、12表示配线端子,配线端子12为由通过锡而形成的柱(导电通路)14和通过铜而形成的柱(电极)16形成。
- [1065] 图6的(b)中,各柱中的柱直径d的算术平均值为柱直径,在b)中为 $20\mu\text{m}$ 。
- [1066] 图6的(b)中,各柱中的柱间隔p的算术平均值为间距,在b)中为 $45\mu\text{m}$ 。
- [1067] 图6的(b)中,各柱中的导电通路高度h1的算术平均值为锡柱高度,在b)中为 $8\mu\text{m}$ 。
- [1068] 图6的(b)中,各柱中的电极高度h2的算术平均值为铜柱高,在b)中为 $2\mu\text{m}$ 。
- [1069] <基板/基板层叠体(接合体)的制作(实施例1~14、16、19)>
- [1070] 在a)、b)、c)的各基板上,将后述的表中所记载的各组合物涂布成 $15\mu\text{m}$ 膜厚,在 100°C 下,烘烤了5分钟。进一步以表中“成膜温度”,“成膜时间”的栏中记载的温度、时间的条件进行追加烘烤,获得了含聚酰亚胺部。然后,通过使用DISCO公司制造的Surface planer DAS8920,将表面切割成残膜 $5\mu\text{m}$ 而进行了含聚酰亚胺部的表面的平坦化。制作各2片(表中的基板A及基板B)进行了平坦化的基板,并且以表中记载的组合,并且用EVG公司制造的Bonder540实施了基板彼此的接合。表中“接合”的栏中,在表中记载为基板·基板的例子中,使基板彼此接合。在记载为基板·芯片的例子中,准备切割基板的一侧而制作的 10mm 见方的芯片,使上述芯片与基板粘接。接合温度设为表中“接合温度”的栏中记载的温度,以表中记载的“接合温度”、“接合时间”、“加压力”、环境压力: $1\times 10^{-3}\text{mbar}$ 的条件实施接合,获得了基板层叠体(接合体)。1mbar为 100Pa 。并且,1N为 0.102kg 。
- [1071] <基板/基板层叠体(接合体)的制作(实施例15)>
- [1072] 在实施例15中,在制作了各2片(表中的基板A及基板B)进行了平坦化的基板之后,通过RAD3510F/12(LINTEC Corporation制)仅对基板B在组合物涂布面的表面贴附保护胶带。然后,除了使用DFG8560(DISCO Corporation制)对基板B进行背面(与组合物涂布面相反一侧的面)研磨,将晶片厚度固化至 $150\mu\text{m}$ 之后,用EVG公司制的Bonder540实施基板彼此的接合以外,以与实施例1相同的方式实施了评价。
- [1073] <基板/基板层叠体(接合体)的制作(实施例17)>
- [1074] 在实施例17中,除了使用组合物4进一步将基板B涂布至成为 $10\mu\text{m}$ 膜厚以外,以与实施例1相同的方式实施了基板的制作及评价。
- [1075] <基板/基板层叠体(接合体)的制作(实施例18)>
- [1076] 在实施例18中,除了将基板d)用作基板B以外,以与实施例1相同的方式实施了基板的制作及评价。

[1077] <基板/基板层叠体(接合体)的制作(实施例20)>

[1078] 在实施例20中,除了在70℃下预热基板B之后,以70℃状态开始接合以外,以与实施例2相同的方式实施了基板制作及评价。

[1079] <最大剥离阻力的评价>

[1080] 使用切割机将所获得的各基板层叠体切割成7mm×7mm的尺寸,使用XYZTEC公司制造的condor Sigma模具测试仪,使用共享工具测量了尺寸为7mm×7mm的最大剥离阻力(kg/cm²)。每一级等级制作5个试验片,进行各5次测量,采用了其算术平均值。最大剥离阻力以下述3个阶段进行了评价。评价结果记载于表的“最大剥离阻力”栏中。最大剥离阻力越大,表示接合体的粘接性越优异。

[1081] A:最大剥离阻力为50kg/cm²以上。

[1082] B:最大剥离阻力小于50kg/cm²且40kg/cm²以上。

[1083] C:最大剥离阻力小于40kg/cm²且30kg/cm²以上。

[1084] D:最大剥离阻力小于30kg/cm²。

[1085] <玻璃化转变温度的测定>

[1086] 回收各基板层叠体中的含聚酰亚胺部,使用UBM制造的Rheogel E4000对含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度(Tg)进行了测定。测定结果记载于表中“玻璃化转变温度”栏中。

[1087] [表2]

[1088]

	基板 A	组合物	成膜 温度	成膜 时间	玻璃 化转 变温 度	基板 B	组合物	成膜 温度	成膜 时间	玻璃 化转 变温 度	接合	接合 温度	接合 时间	加压力	最大 剥离 阻力
实施例1	a	组合物1	230℃	3h	223℃	a	组合物1	230℃	3h	223℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例2	b	组合物2	200℃	3h	200℃	b	组合物2	200℃	3h	200℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	A
实施例3	c	组合物3	375℃	1h	315℃	c	组合物3	375℃	1h	315℃	基板·基板	380℃	5min	14kN	B
实施例4	a	组合物4	230℃	3h	223℃	a	组合物4	230℃	3h	223℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例5	a	组合物5	230℃	3h	243℃	a	组合物5	230℃	3h	243℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例6	a	组合物6	230℃	3h	233℃	a	组合物6	230℃	3h	233℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例7	a	组合物7	230℃	3h	232℃	a	组合物7	230℃	3h	232℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例8	a	组合物8	230℃	3h	225℃	a	组合物8	230℃	3h	225℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例9	a	组合物9	230℃	3h	225℃	a	组合物9	230℃	3h	225℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例10	a	组合物1	350℃	1h	243℃	a	组合物1	350℃	1h	243℃	基板·基板	350℃	5min	14kN	A
实施例11	a	组合物1	230℃	3h	223℃	a	组合物1	230℃	3h	223℃	基板·芯片	380℃	5sec	5kg	B
实施例12	a	组合物1	230℃	3h	223℃	a	组合物1	230℃	3h	223℃	基板·芯片	380℃	5sec	20kg	A
实施例13	a	组合物5	230℃	3h	243℃	a	组合物5	230℃	3h	243℃	基板·基板	380℃	5sec	20kg	A
实施例14	a	组合物5	350℃	1h	273℃	a	组合物5	350℃	1h	273℃	基板·基板	380℃	5sec	20kg	B
实施例15	a	组合物1	230℃	3h	223℃	A (背面研磨)	组合物1	230℃	3h	223℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例16	a	组合物1	230℃	3h	223℃	a	组合物4	230℃	3h	223℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例17	a	组合物1	230℃	3h	223℃	a	组合物4	230℃	3h	223℃	基板·基板	300℃	5min	14kN	B
实施例18	a	组合物1	230℃	3h	223℃	d	-	-	-	-	基板·芯片	380℃	5sec	20kg	A
实施例19	b	组合物2	200℃	3h	200℃	b	组合物2	200℃	3h	200℃	基板·基板	230℃	5min	14kN	C
实施例20	b	组合物2	200℃	3h	200℃	b	组合物2	200℃	3h	200℃	基板·基板	230℃	5min	14kN	B
比较例1	b	组合物2	200℃	3h	200℃	b	组合物2	200℃	3h	200℃	基板·基板	190℃	5min	14kN	D
比较例2	b	组合物2	200℃	3h	200℃	b	组合物2	200℃	3h	200℃	基板·芯片	190℃	5sec	5kg	D

[1089] 从上述表的结果明确可知,通过使用本发明的含聚酰亚胺部形成用组合物,获得了最大剥离阻力大的接合体。

[1090] 可知在含聚酰亚胺部的玻璃化转变温度比接合温度高的比较例1及比较例2中,最大剥离阻力小。

[1091] 符号说明

[1092] 1-基板A(基底基板、子芯片),1x-硅晶片,1y-含聚酰亚胺部配设基板,1z-层叠体,2-基板B(母芯片),2a-基板B中的第2含聚酰亚胺部的表面,2x-硅晶片,2y-通孔电极,31-电极(金属部),31a-电极的前端,32-电极(金属部),4-树脂组合物层,4a-含聚酰亚胺部的表面(平坦化前),4b-含聚酰亚胺部的表面(平坦化后),41-含聚酰亚胺部,42-第2含聚酰亚胺

部,8-电子电路区域,10-基板,12-配线端子A,14-导电通路,16-电极,81-电子电路,90-半导体器件,91-粘合膜,93-焊锡电极(凸块),94-底部填充剂,95-密封树脂,96-焊线,97a-基板电极,97b-焊线盘,98-底板,99-焊球,100-接合体,101a~101d-半导体元件,101-接合体,102b~102d-贯通电极,103a~103e-金属凸块,105-重新配线层,110、110a、110b-树脂层,115-绝缘层,120-配线基板,120a-表面电极,200-半导体器件,d-柱直径,p-柱间隔,h-柱高度,h1-导电通路高度,h2-电极高度。

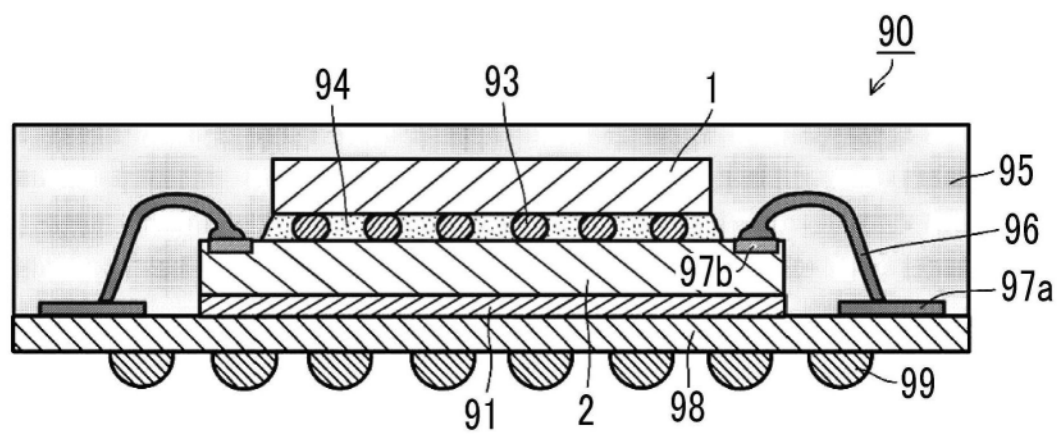


图1

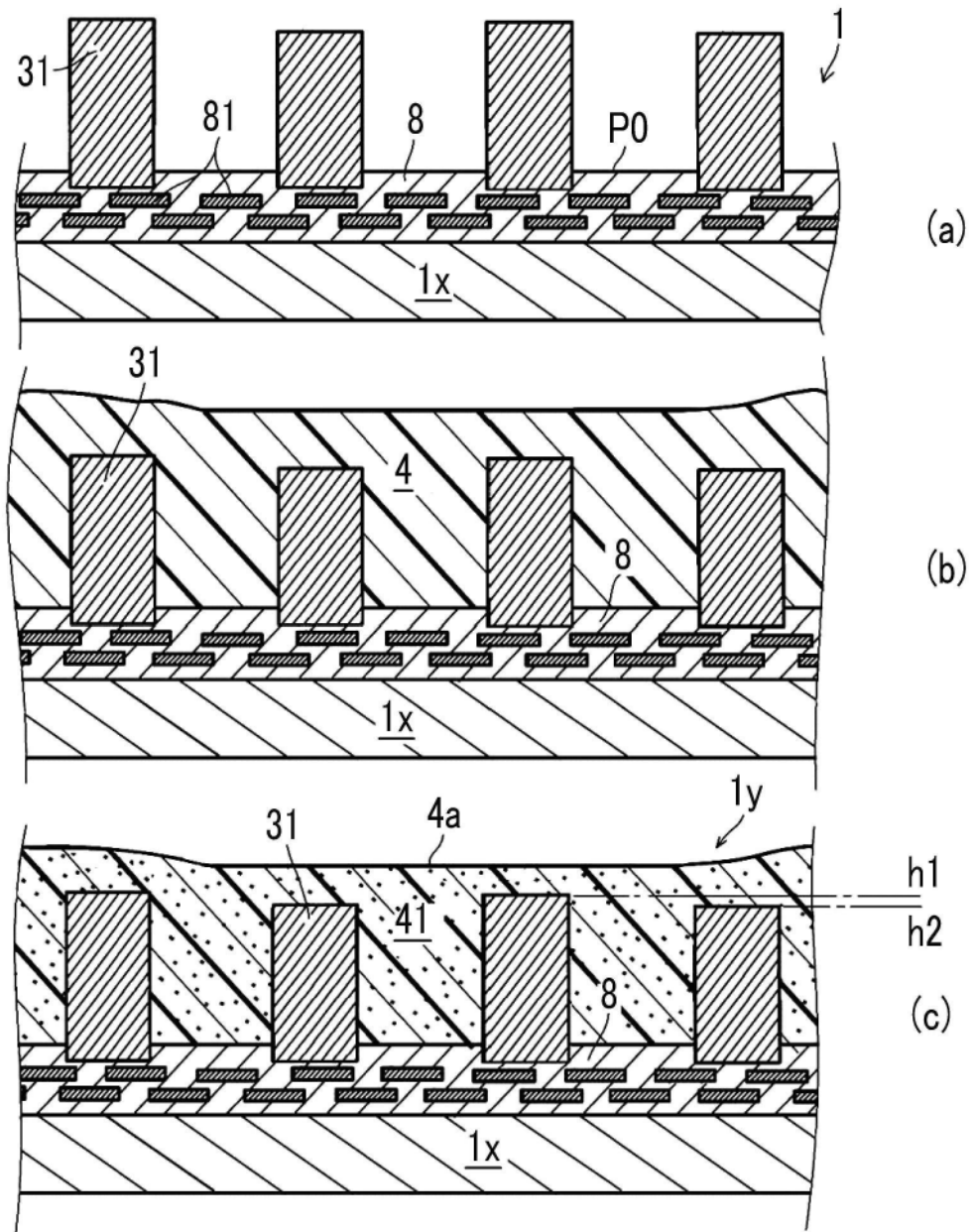


图2

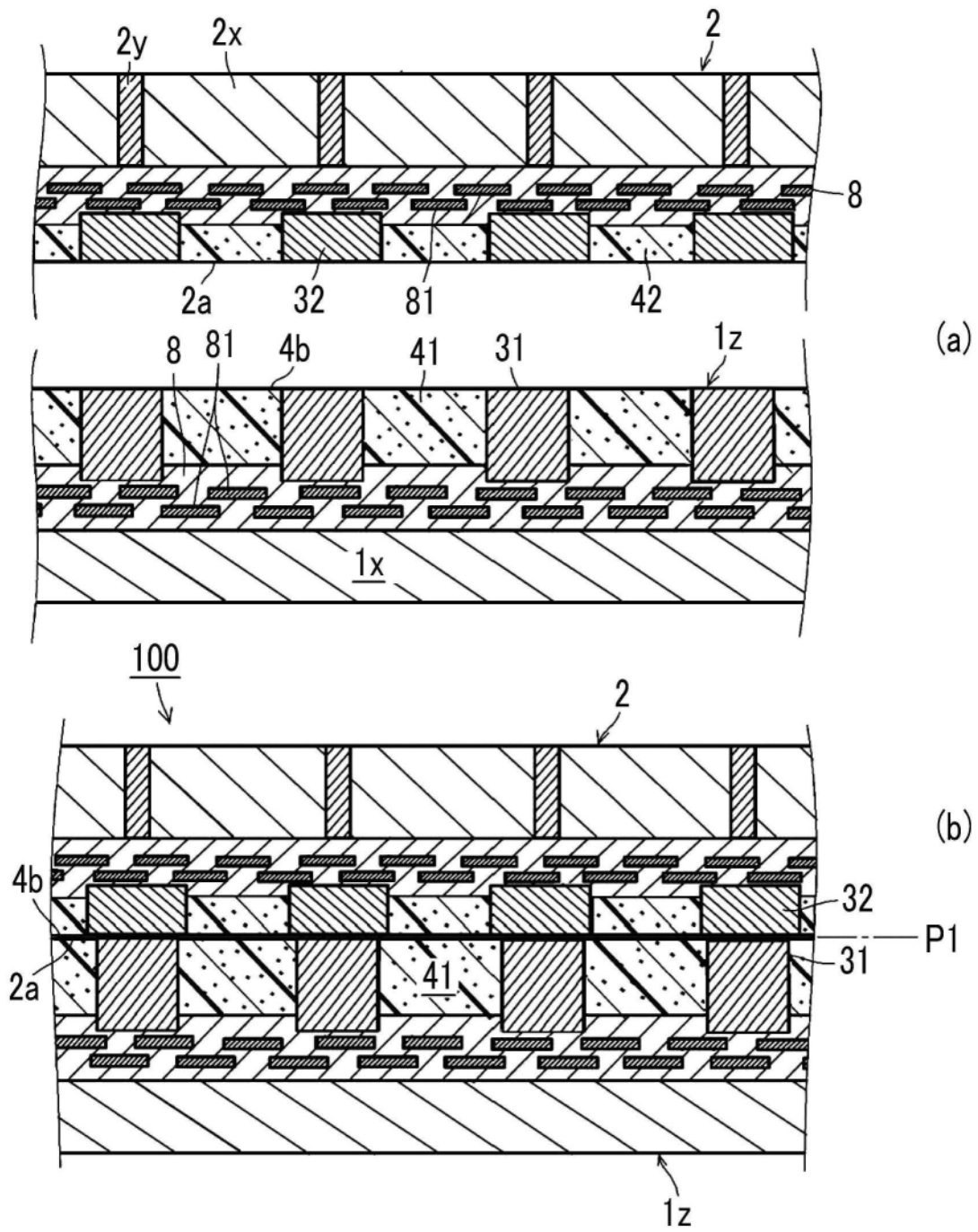


图4

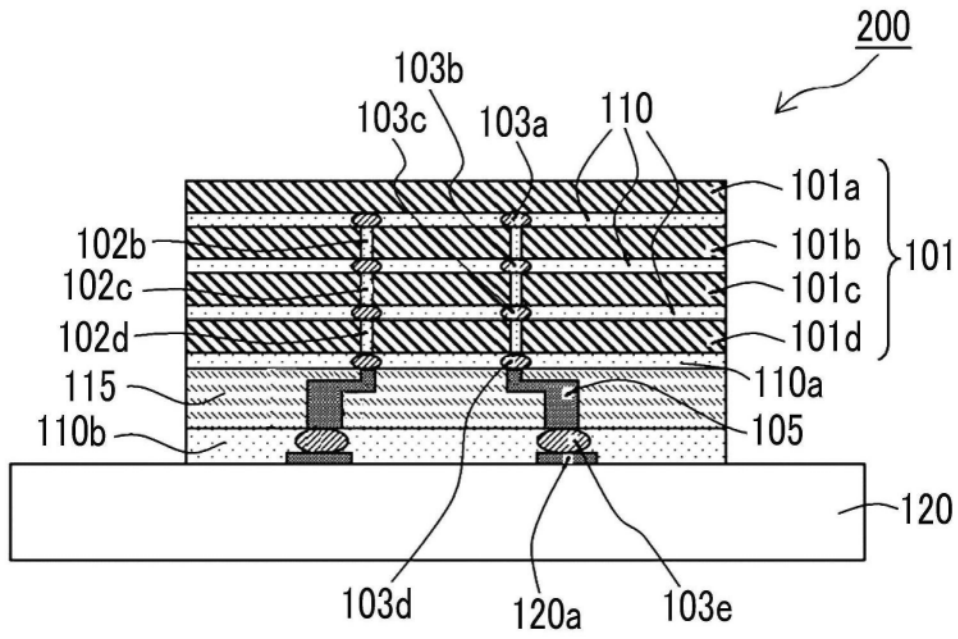


图5

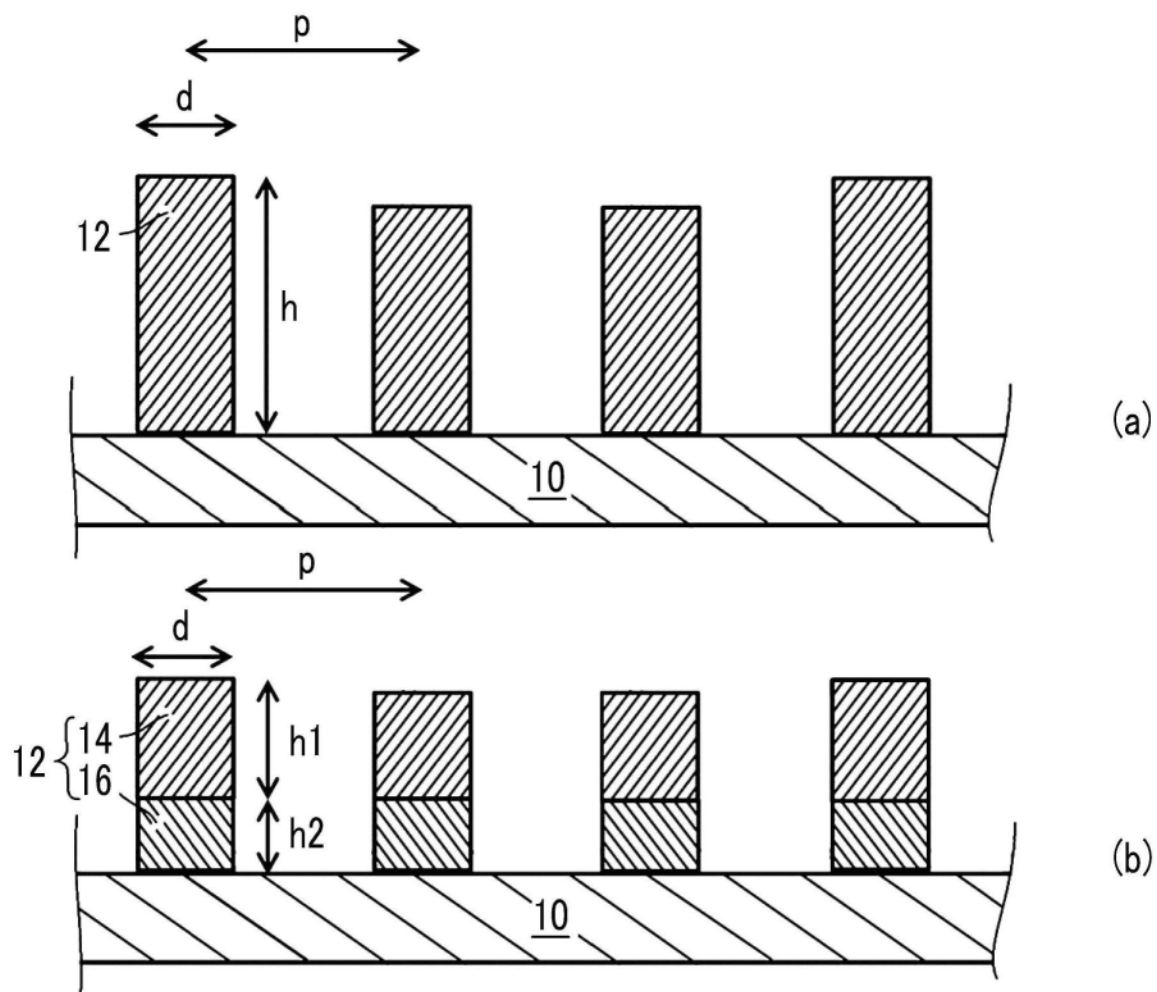


图6