



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120112581 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 06

(21) 申请号 202380075607.3

(22) 申请日 2023.10.26

(30) 优先权数据

2022-174401 2022.10.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038660 2023.10.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/095885 JA 2024.05.10

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本

(72) 发明人 尾田和也 正木洋佑 野崎敦靖

小川伦弘

(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.

G08G 73/10 (2006.01)

B32B 15/088 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

G08L 79/08 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/037 (2006.01)

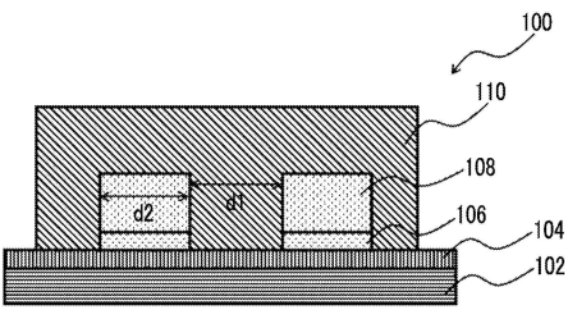
权利要求书2页 说明书119页 附图1页

(54) 发明名称

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

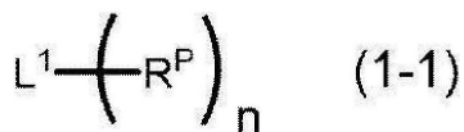
(57) 摘要

本发明提供一种树脂组合物、固化物、层叠体、固化物的制造方法、层叠体的制造方法、半导体器件的制造方法及半导体器件,所述树脂组合物含有选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂、聚合性化合物及光聚合引发剂,所述聚合性化合物中的烯属不饱和键当量为100~300g/mol。

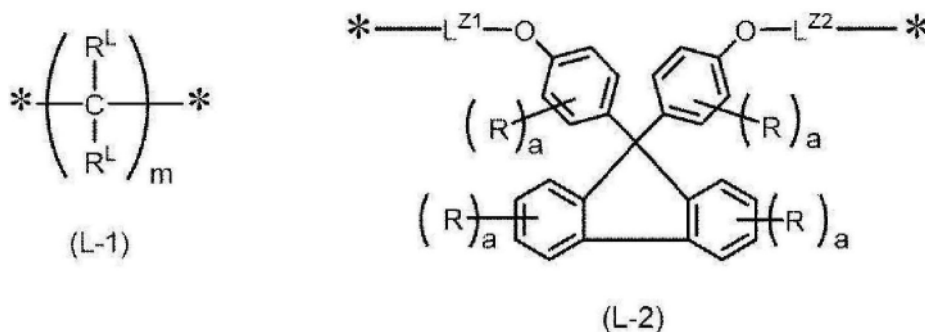


1. 一种树脂组合物,其含有:
选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;
聚合性化合物;及
光聚合引发剂,
所述聚合性化合物中的烯属不饱和键当量为100g/mol ~ 300g/mol。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述聚合性化合物为具有2个烯属不饱和键的聚合性化合物。
3. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述聚合性化合物为二(甲基)丙烯酸酯。
4. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述聚合性化合物为二丙烯酸酯。
5. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,
所述聚合性化合物为包含直链状的脂肪族烃基或环状的脂肪族烃基及聚合性基团的化合物。

6. 一种树脂组合物,其含有:
选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;
下述式(1-1)所表示的聚合性化合物;及
光聚合引发剂,



在n为1的情况下, L^1 表示氢原子任选地被取代的1价脂肪族烃基,在n为2以上的情况下, L^1 表示含有下述式(L-1)所表示的结构的、氢原子任选地被取代的n价烃基、或下述式(L-2)所表示的结构, R^P 表示聚合性基团,n表示1以上的整数,



式(L-1)中, R^L 分别独立地表示氢原子或1价取代基,*分别独立地表示与式(1-1)中含有 R^P 的结构的键合位置,m表示3以上的整数, $m \times 2$ 个 R^L 中的至少2个任选地键合而形成环结构,

式(L-2)中, L^{Z1} 及 L^{Z2} 分别独立地表示氢原子任选地被取代的烃基,R分别独立地表示取代基,a分别独立地表示0~4的整数,*表示与式(1-1)中的 R^P 的键合位置。

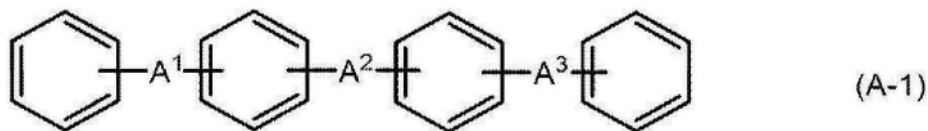
7. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,
所述 L^1 为直链状或环状的烃基。
8. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,

所述n为2。

9. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,
所述R^p为(甲基)丙烯酰氧基。

10. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,
所述L¹为脂肪族烃基。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的树脂组合物,其中,
所述树脂具有从下述式(A-1)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的基团,



式(A-1)中,A¹~A³分别独立地为单键或2价连接基团,式(A-1)中记载的4个苯环任选地分别具有取代基。

12. 根据权利要求1至10中任一项所述的树脂组合物,其中,
树脂的重均分子量为20000以下。

13. 根据权利要求1至10中任一项所述的树脂组合物,其中,
所述树脂为聚酰亚胺。

14. 根据权利要求1至10中任一项所述的树脂组合物,其进一步含有溶剂,所述溶剂含有含酮结构的溶剂。

15. 根据权利要求1至10中任一项所述的树脂组合物,其进一步含有光吸收剂。

16. 根据权利要求15所述的树脂组合物,其中,
所述光吸收剂为萘醌二叠氮化物。

17. 一种固化物,其是固化权利要求1至10中任一项所述的树脂组合物而成的。

18. 根据权利要求17所述的固化物,其在28GHz下的介电损耗正切为0.01以下。

19. 一种层叠体,其包含2层以上由权利要求17所述的固化物构成的层,且在由所述固化物构成的层任意彼此之间包含金属层。

20. 一种固化物的制造方法,其包括在基材上适用权利要求1至10中任一项所述的树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

21. 根据权利要求20所述的固化物的制造方法,其包括:曝光工序,对所述膜进行选择曝光;及显影工序,使用显影液对所述膜进行显影来形成图案。

22. 根据权利要求20所述的固化物的制造方法,其包括在50°C~450°C对所述膜进行加热的加热工序。

23. 一种层叠体的制造方法,其包括权利要求20所述的固化物的制造方法。

24. 一种半导体器件的制造方法,其包括权利要求20所述的固化物的制造方法。

25. 一种半导体器件,其含有权利要求17所述的固化物。

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

技术领域

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

背景技术

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

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

[0004] 例如,在上述的用途中,聚酰亚胺以含有聚酰亚胺或聚酰亚胺前体的树脂组合物的方式被使用。

[0005] 将这种树脂组合物例如通过涂布等适用于基材来形成感光膜,之后根据需要进行曝光、显影、加热等,由此能够在基材上形成固化物。

[0006] 聚酰亚胺前体例如通过加热而被环化,在固化物中成为聚酰亚胺。

[0007] 树脂组合物能够通过公知的涂布方法等而应用,因此可以说制造上的适应性优异,例如所应用的树脂组合物在应用时的形状、大小、应用位置等设计的自由度高等。从除了聚酰亚胺所具有的高性能以外,这种制造上的适应性也优异的观点出发,越来越期待上述树脂组合物在产业上的应用开发。

[0008] 例如,在专利文献1中记载有一种感光性树脂组合物,其含有(A)聚酰亚胺前体:100质量份、(B)感光剂:0.1~10质量份、(C)低介电损耗剂:1~50质量份及(D)溶剂:50~300质量份,上述(C)低介电损耗剂的分子量为100~3,500。

[0009] 以往技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利2021-196482号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的技术课题

[0013] 随着元件的小型化或高集成化,在由含有选自聚酰亚胺及聚酰亚胺前体中的至少1种树脂的树脂组合物获得固化物的情况下,要求获得分辨率优异的微细的图案。

[0014] 本发明的目的在于提供一种所获得的固化物的分辨率优异的树脂组合物、固化上述树脂组合物而成的固化物、含有上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法、上述层叠体的制造方法、包括上述固化物的制造方法的半导体器件的制造方法、以及含有上述固化物的半导体器件。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 以下,示出本发明的代表性实施方式的例子。

[0017] <1>一种树脂组合物,其含有:

[0018] 选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;

[0019] 聚合性化合物;及

[0020] 光聚合引发剂,

[0021] 上述聚合性化合物中的烯属不饱和键当量为100~300g/mol。

[0022] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,

[0023] 上述聚合性化合物为具有2个烯属不饱和键的聚合性化合物。

[0024] <3>根据<1>所述的树脂组合物,其中,

[0025] 上述聚合性化合物为二(甲基)丙烯酸酯。

[0026] <4>根据<1>所述的树脂组合物,其中,

[0027] 上述聚合性化合物为二丙烯酸酯。

[0028] <5>根据<1>所述的树脂组合物,其中,

[0029] 上述聚合性化合物为包含直链状的脂肪族烃基或环状的脂肪族烃基及聚合性基团的化合物。

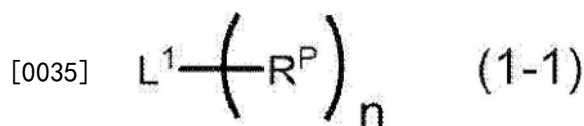
[0030] <6>一种树脂组合物,其含有:

[0031] 选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;

[0032] 下述式(1-1)所表示的聚合性化合物;及

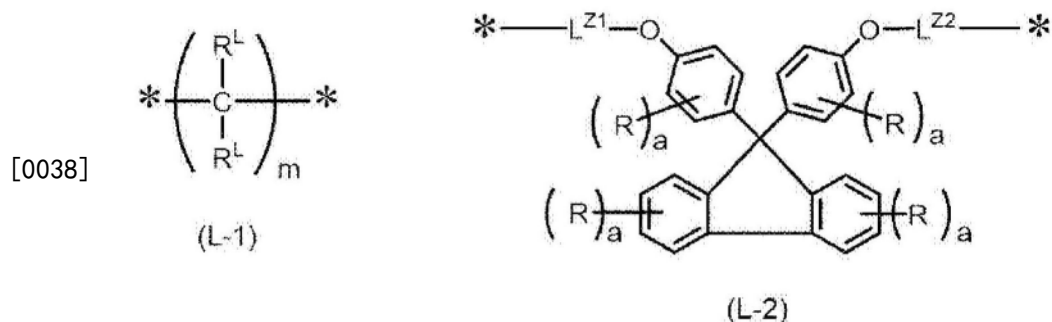
[0033] 光聚合引发剂。

[0034] [化学式1]



[0036] 在n为1的情况下, L^1 表示氢原子可以被取代的1价脂肪族烃基,在n为2以上的情况下, L^1 表示含有下述式(L-1)所表示的结构、氢原子可以被取代的n价烃基、或下述式(L-2)所表示的结构, R^P 表示聚合性基团,n表示1以上的整数,

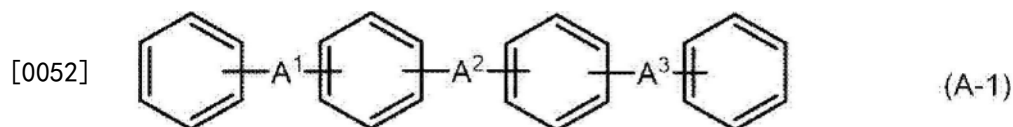
[0037] [化学式2]



[0039] 式(L-1)中, R^L 分别独立地表示氢原子或1价取代基,*分别独立地表示与式(1-1)中含有 R^P 的结构的键合位置,m表示3以上的整数, $m \times 2$ 个 R^L 中的至少2个可以键合而形成环结构,

[0040] 式(L-2)中, L^{Z1} 及 L^{Z2} 分别独立地表示氢原子可以被取代的烃基,R分别独立地表示取代基,a分别独立地表示0~4的整数,*表示与式(1-1)中的 R^P 的键合位置。

- [0041] <7>根据<6>所述的树脂组合物,其中,
[0042] 上述 L^1 为直链状或环状的烃基。
[0043] <8>根据<6>或<7>所述的树脂组合物,其中,
[0044] 上述 n 为2。
[0045] <9>根据<6>至<8>中任一项所述的树脂组合物,其中,
[0046] 上述 R^p 为(甲基)丙烯酰氧基。
[0047] <10>根据<6>至<9>中任一项所述的树脂组合物,其中,
[0048] 上述 L^1 为脂肪族烃基。
[0049] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的树脂组合物,其中,
[0050] 上述树脂具有从下述式(A-1)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的基团。
[0051] [化学式3]



- [0053] 式(A-1)中, $A^1 \sim A^3$ 分别独立地为单键或2价连接基团,式(A-1)中记载的4个苯环可以分别具有取代基。
[0054] <12>根据<1>至<11>中任一项所述的树脂组合物,其中,
[0055] 树脂的重均分子量为20,000以下。
[0056] <13>根据<1>至<12>中任一项所述的树脂组合物,其中,
[0057] 上述树脂为聚酰亚胺。
[0058] <14>根据<1>至<13>中任一项所述的树脂组合物,其进一步含有溶剂,
[0059] 上述溶剂含有含酮结构的溶剂。
[0060] <15>根据<1>至<14>中任一项所述的树脂组合物,其进一步含有光吸收剂。
[0061] <16>根据<15>所述的树脂组合物,其中,
[0062] 上述光吸收剂为萘醌二叠氮化物。
[0063] <17>一种固化物,其是固化<1>至<16>中任一项所述的树脂组合物而成的。
[0064] <18>根据<17>所述的固化物,其在28GHz下的介电损耗正切为0.01以下。
[0065] <19>一种层叠体,其包含2层以上由<17>或<18>所述的固化物构成的层,且在由上述固化物构成的层任意彼此之间包含金属层。
[0066] <20>一种固化物的制造方法,其包括在基材上适用<1>至<16>中任一项所述的树脂组合物来形成膜的膜形成工序。
[0067] <21>根据<20>所述的固化物的制造方法,其包括:
[0068] 曝光工序,对上述膜进行选择曝光;及
[0069] 显影工序,使用显影液对上述膜进行显影来形成图案。
[0070] <22>根据<20>或<21>所述的固化物的制造方法,其包括在50~450℃对上述膜进行加热的加热工序。
[0071] <23>一种层叠体的制造方法,其包括<20>至<22>中任一项所述的固化物的制造方法。
[0072] <24>一种半导体器件的制造方法,其包括<20>至<22>中任一项所述的固化物的制

造方法。

[0073] <25>一种半导体器件,其含有<17>或<18>所述的固化物。

[0074] 发明效果

[0075] 根据本发明,可提供一种所获得的固化物的分辨率优异的树脂组合物、固化上述树脂组合物而成的固化物、含有上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法、上述层叠体的制造方法、包括上述固化物的制造方法的半导体器件的制造方法、以及含有上述固化物的半导体器件。

附图说明

[0076] 图1是用于偏压HAST试验中的测试载具的概略剖视图。

具体实施方式

[0077] 以下,对本发明的主要实施方式进行说明。另外,本发明并不限于所明示的实施方式。

[0078] 本说明书中,利用“~”记号表示的数值范围是指将记载于“~”的前后的数值分别作为下限值及上限值包括的范围。

[0079] 本说明书中,“工序”这一术语是指不仅包括独立的工序,而且只要能够实现该工序的预期作用,则也包括无法与其他工序明确区分的工序。

[0080] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有取代及未取代的标记包括不具有取代基的基团(原子团)的同时也包括具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未取代的烷基),也包括具有取代基的烷基(取代的烷基)。

[0081] 本说明书中,只要没有特别说明,则“曝光”不仅包括利用光的曝光,也包括利用电子束、离子束等粒子束的曝光。并且,作为用于曝光的光,可以举出汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等活性光线或放射线。

[0082] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者或其中任一个,“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”这两者或其中任一个,“(甲基)丙烯酰基”表示“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”这两者或其中任一个。

[0083] 本说明书中,结构式中的Me表示甲基,Et表示乙基,Bu表示丁基,Ph表示苯基。

[0084] 本说明书中,总固体成分是指组合物的所有成分中除溶剂之外的成分的总质量。并且,本说明书中,固体成分浓度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率。

[0085] 本说明书中,只要没有特别说明,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)为利用凝胶渗透色谱(GPC)法测定的值,定义为聚苯乙烯换算值。在本说明书中,例如,利用HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制),将保护管柱HZ-L、TSKgel SuperHZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000及TSKgel Super HZ2000(以上为TOSOH CORPORATION制)串联而用作管柱,由此能够求出重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)。除非另有特别说明,这些分子量使用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)作为洗脱液进行测定。并且,只要没有特别说明,GPC测定中的检测使用波长254nm的UV射线(紫外线)检测器。

[0086] 本说明书中,关于构成层叠体的各层的位置关系,记载为“上”或“下”时,只要在所

关注的多个层中成为基准的层的上侧或下侧存在其他层即可。即,在成为基准的层与上述其他层之间可以进一步夹有第3层或第3元素,成为基准的层与上述其他层无需接触。除非另有特别说明,否则将对基材堆叠层的方向称为“上”,或者,当存在树脂组合物层时,将从基材朝向树脂组合物层的方向称为“上”,将其相反的方向称为“下”。另外,这种上下方向的设定是为了便于说明本说明书,在实际方式中,本说明书中的“上”方向也有可能和铅垂向上方向不同。

[0087] 本说明书中,只要没有特别说明,作为组合物中包含的各成分,组合物可以包含属于该成分的2种以上的化合物。并且,只要没有特别说明,组合物中的各成分的含量是指属于该成分的所有化合物的合计含量。

[0088] 本说明书中,只要没有特别说明,温度为23℃,气压为101,325Pa (1气压),相对湿度为50%RH。

[0089] 在本说明书中,优选方式的组合为更优选方式。

[0090] (树脂组合物)

[0091] 本发明的第一方式所涉及的树脂组合物(以下,也简称为“第一树脂组合物”)含有:选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;聚合性化合物;及光聚合引发剂,

[0092] 上述聚合性化合物中的烯属不饱和键当量为100~300g/mol。

[0093] 本发明的第二方式所涉及的树脂组合物(以下,也简称为“第二树脂组合物”)含有:选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;上述式(1-1)所表示的聚合性化合物;及光聚合引发剂。

[0094] 以下,将第一树脂组合物和第二树脂组合物也简单统称为“树脂组合物”。

[0095] 以下,将第一树脂组合物中所含的烯属不饱和键当量为100~300g/mol的聚合性化合物也称为“第一特定聚合性化合物”。

[0096] 以下,将第二树脂组合物中所含的式(1-1)所表示的聚合性化合物也称为“第二特定聚合性化合物”。

[0097] 以下,在简单记载为“特定聚合性化合物”的情况下,是指与第一特定聚合性化合物及第二特定聚合性化合物中的任一个对应的所有化合物。

[0098] 本发明的树脂组合物优选用于形成供于曝光及显影的感光膜,优选用于形成供于曝光及使用含有有机溶剂的显影液的显影的膜。

[0099] 本发明的树脂组合物例如能够用于形成半导体器件的绝缘膜、再配线层用层间绝缘膜、应力缓冲膜等,优选用于形成再配线层用层间绝缘膜。

[0100] 尤其,本发明的树脂组合物用于形成再配线层用层间绝缘膜也是本发明的优选方式之一。

[0101] 并且,本发明的树脂组合物优选用于形成供于负型显影的感光膜。

[0102] 在本发明中,负型显影是指在曝光及显影中,通过显影而去除非曝光部的显影,正型显影是指通过显影而去除曝光部的显影。

[0103] 作为上述曝光方法、上述显影液及上述显影方法,例如可以使用在后述固化物的制造方法的说明中的曝光工序中说明的曝光方法、在显影工序中说明的显影液及显影方法。

[0104] 根据本发明的树脂组合物,可以获得分辨率优异的固化物。

[0105] 获得上述效果的机制尚不明确,但推测如下。

[0106] 本发明的第一方式所涉及的树脂组合物含有:选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;聚合性化合物;及光聚合引发剂,

[0107] 上述聚合性化合物中的烯属不饱和键当量为100~300g/mol。

[0108] 本发明的第二方式所涉及的树脂组合物含有:选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂;式(1-1)所表示的聚合性化合物;及光聚合引发剂。

[0109] 一直以来,进行了在含有聚酰亚胺或聚酰亚胺前体的树脂组合物中含有光聚合引发剂及聚合性化合物并且通过曝光、显影来形成图案。

[0110] 在此,近年来,由于元件的小型化、高集成化等的需要,要求图案形成时的高分辨率化。

[0111] 在此,上述第一方式所涉及的聚合性化合物的烯属不饱和键当量为100~300g/mol。认为通过烯属不饱和键当量为100g/mol以上,分子的运动性变高且容易进行聚合反应。并且,通过300g/mol以下,膜中的反应点的密度变大且反应性优异。

[0112] 上述第二方式所涉及的聚合性化合物含有式(1-1)所表示的聚合性化合物。该聚合性化合物中的 L^1 为脂肪族烃基或含有式(L-1)所表示的结构、或下述式(L-2)所表示的结构。由此,认为能够使聚合性化合物中的聚合性基团之间的分子量相对较小且反应性优异。

[0113] 如此,本发明的树脂组合物含有反应性优异的聚合性化合物,因此容易进行曝光部中的聚合,曝光部与非曝光部之间的在显影液中的溶解度的差变大,因此认为分辨率优异。

[0114] 在此,在专利文献1中,对于含有烯属不饱和键当量为100~300g/mol的聚合性化合物的方式及含有式(1-1)所示聚合性化合物的方式,均没有记载。

[0115] 以下,对本发明的树脂组合物的物性及本发明的树脂组合物中所含的成分进行详细说明。

[0116] <特定树脂>

[0117] 本发明的树脂组合物含有选自聚酰亚胺及其前体中的至少1种树脂(特定树脂)。

[0118] 特定树脂的介电损耗正切($\tan\delta$)优选小于0.020,更优选小于0.015,进一步优选小于0.010,尤其优选小于0.005。

[0119] 上述介电损耗正切的下限并无特别限定,例如优选为0.001以上。

[0120] 上述特定树脂的 $\tan\delta$ 的测定方法的详细情况能够通过后述实施例中记载的方法进行。

[0121] 并且,例如在作为特定树脂含有多个树脂的情况下,其中至少1个树脂的介电损耗正切在上述范围内即可。并且,上述多个树脂的所有树脂的介电损耗正切在上述范围内,也为本发明的优选方式之一。

[0122] 在此,相对于特定树脂的总质量的介电损耗正切在上述范围内的树脂的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。上述含量的上限并无特别限定,100质量%的方式也为本发明的优选方式之一。

[0123] 从可靠性的观点出发,本发明的树脂组合物优选含有聚酰亚胺作为特定树脂。可靠性是指,长期间不易劣化、长期间发挥绝缘性、粘接性等所需的性能的性质,尤其是指在高温高湿条件下等加速试验后也发挥绝缘性、粘接性等所需的性能的性质。

[0124] 从分辨率的观点出发,特定树脂优选具有聚合性基团,更优选含有自由基聚合性基团。

[0125] 在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含有自由基聚合引发剂,更优选含有自由基聚合引发剂且含有自由基交联剂。此外,根据需要能够含有增感剂。由这种树脂组合物例如形成负型感光膜。

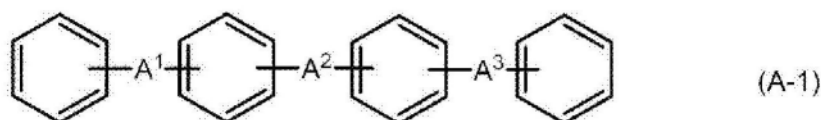
[0126] 作为聚合性基团的具体例,可以举出具有烯属不饱和键的基团、烷氧基甲基、羟甲基、酰氧基甲基、环氧基、氧杂环丁基、苯并噁唑基、封端异氰酸酯基、氨基。作为聚酰亚胺前体所具有的自由基聚合性基团,优选具有烯属不饱和键的基团。

[0127] 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)丙烯酰氧基等,优选具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团、(甲基)丙烯酰胺基或(甲基)丙烯酰氧基,更优选乙烯基苯基。

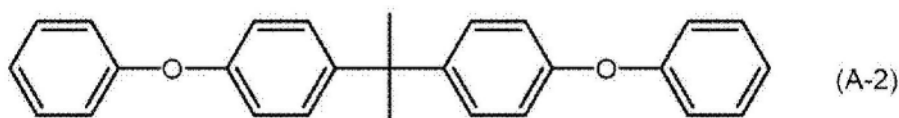
[0128] 特定树脂中的聚合性基团值(相对于1g特定树脂的聚合性基团的总摩尔量)优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。

[0129] 特定树脂优选具有从下述式(A-1)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的基团,更优选具有从下述式(A-2)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的基团。

[0130] [化学式4]



[0131]



[0132] 式(A-1)中, $A^1 \sim A^3$ 分别独立地为单键或2价连接基团,式(A-1)中记载的4个苯环可以分别具有取代基。

[0133] $A^1 \sim A^3$ 优选为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烷基、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-、-NHC(=O)-、或由这些的2个以上的组合构成的基团,更优选可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烷基、-O-、-C(=O)-、或由这些的2个以上的组合构成的基团,进一步优选可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烷基或-O-。

[0134] 尤其, A^1 及 A^3 优选为-O-。

[0135] 尤其, A^2 优选为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烷基。

[0136] 其中, A^1 及 A^3 为-O-并且 A^2 为-C(CH₃)₂-的方式也为本发明的优选方式之一。

[0137] 可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烷基的碳原子数并不受特别限定,优选为1~6,更优选为1~4。

[0138] 作为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烷基具体例,可以举出-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-等,其中,优选-C(CH₃)₂-。

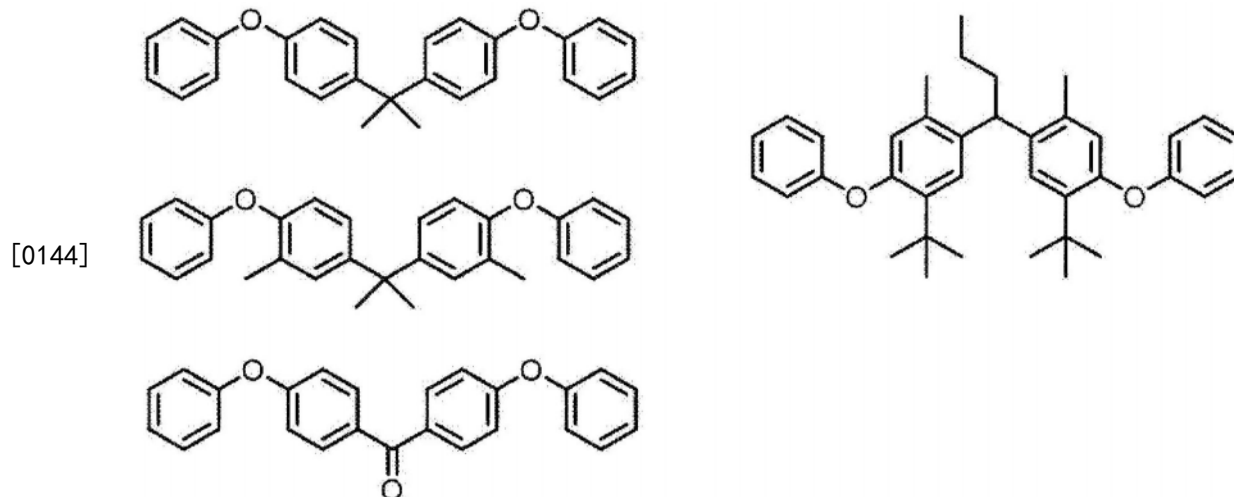
[0139] 作为式(A-1)中记载的4个苯环中的取代基,可以举出氟原子、氢原子可以被氟原子取代的碳原子数1~10的烷基等。

[0140] 并且,式(A-1)中记载的4个苯环均为未取代的方式也为本发明的优选方式之一。

[0141] 并且,特定树脂优选含有式(A-1)所表示的结构作为后述的式(2)中的 R^{115} 或 R^{111} 。对这些方式进行后述。

[0142] 以下记载式(A-1)所表示的结构的具体例,但本发明并不限于这些。

[0143] [化学式5]



[0145] 并且,从分辨率的观点出发,特定树脂的重均分子量为20,000以下的方式也为本发明的优选方式之一。

[0146] 通过采用这种方式,容易引起加热工序时的回流,因此平坦性优异且树脂组合物的对显影液的溶解性优异,因此认为所获得的固化物的分辨率优异。回流是指通过加热等使膜软化及流动,由此具有膜表面的凹凸被平均化等的优点。

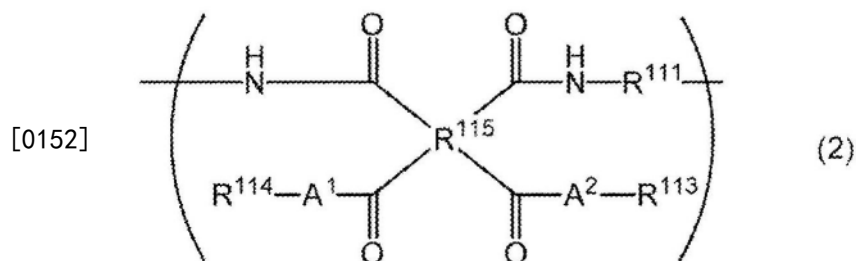
[0147] 上述重均分子量优选为17,000以下,更优选为13,000以下,进一步优选为10,000以下。

[0148] 上述重均分子量的下限并无特别限定,优选为5,000以上。

[0149] (聚酰亚胺前体)

[0150] 本发明中所使用的聚酰亚胺前体的其种类等并无特别限定,但优选含有下述式(2)所表示的重复单元。

[0151] [化学式6]



[0153] 式(2)中, A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子或 $-NR^z-$, R^{111} 表示2价有机基团, R^{115} 表示4价有机基团, R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, R^z 表示氢原子或1价有机基团。

[0154] 式(2)中的 A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子或 $-NR^z-$,优选氧原子。

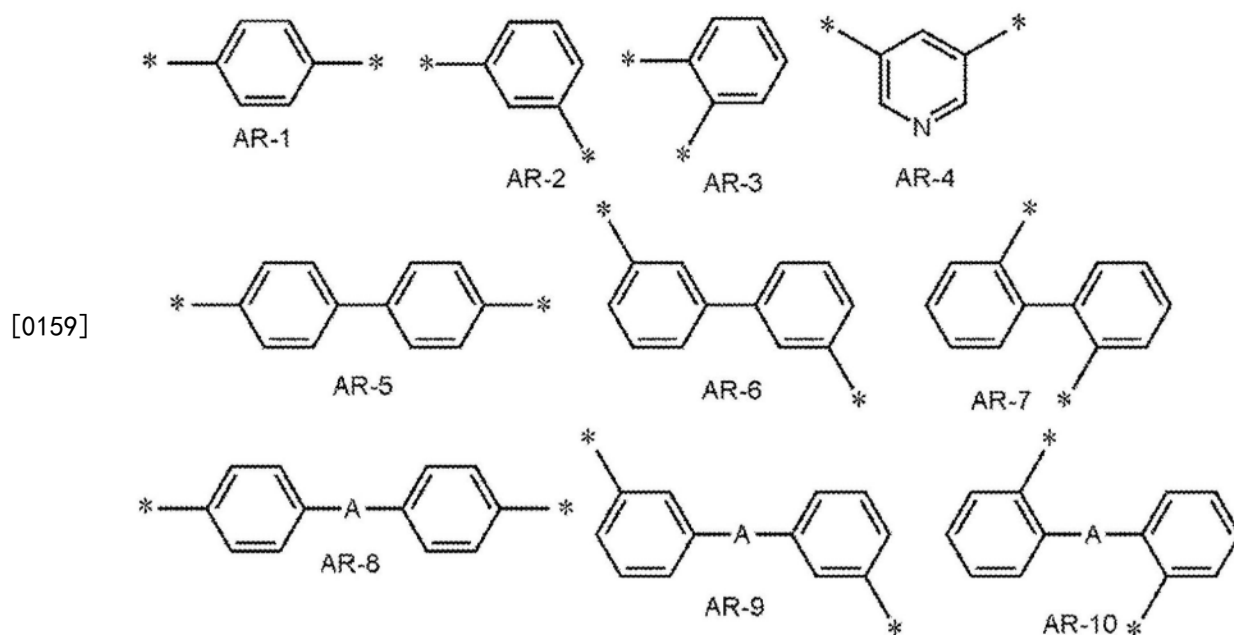
[0155] 式(2)中的 R^{111} 表示2价有机基团。作为2价有机基团,可以例示直链或支链的脂肪

族基团、环状脂肪族基团及包含芳香族基团的基团,优选碳原子数2~20的直链或支链的脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数3~20的芳香族基团或由它们的组合构成的基团,更优选包含碳原子数6~20的芳香族基团的基团。上述直链或支链的脂肪族基团的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代,上述环状脂肪族基团及芳香族基团的环元的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为式(2)中的 R^{11} 的例子,可以举出-Ar-及-Ar-L-Ar-所表示的基团,优选-Ar-L-Ar-所表示的基团。其中,A_r分别独立地为芳香族基团,L为单键或可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或者由上述2个以上的组合构成的基团。这些的优选范围如上所述。

[0156] R^{11} 优选由二胺衍生。作为在聚酰亚胺前体的制造中使用的二胺,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。

[0157] 具体而言, R^{11} 优选为含有碳原子数2~20的直链或支链的脂肪族基团、碳原子数3~20的环状脂肪族基团、碳原子数3~20的芳香族基团或由它们的组合构成的基团的二胺,更优选为含有碳原子数6~20的芳香族基团的二胺。上述直链或支链的脂肪族基团的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代,上述环状脂肪族基团及芳香族基团的环元的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为含有芳香族基团的基团的例子,可以举出下述基团。

[0158] [化学式7]



[0160] 式中,A表示单键或2价连接基团,优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-C(=O)-、-S-、-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-。

[0161] 式中,*表示与其他结构的键合位置。

[0162] 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;

[0163] 1,2-或1,3-二氨基环戊烷、1,2-、1,3-或1,4-二氨基环己烷、1,2-、1,3-或1,4-双(氨基甲基)环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(3-氨基环己基)甲烷、4,4'-二氨基-3,

3'-二甲基环己基甲烷及异佛尔酮二胺;

[0164] 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'-或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'-二氨基二苯基砒、4,4'-或3,3'-二氨基二苯硫醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-羟基-4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砒、双(4-氨基-3-羟基苯基)砒、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]砒、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砒、双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]砒、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'-二氨基二苯基砒、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)苐、4,4'-二甲基-3,3'-二氨基二苯基砒、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4-及2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-对苯二胺、乙胍胺、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、2,7-二氨基苐、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)二苯基砒、4,4'-双(3-氨基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砒、2,2-双[4-(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、2,2',5,5',6,6'-六氟联甲苯胺及4,4'-二氨基四联苯中的至少1种二胺。

[0165] 并且,也优选国际公开第2017/038598号的0030~0031段中记载的二胺(DA-1)~(DA-18)。

[0166] 并且,也可优选地使用国际公开第2017/038598号的0032~0034段中记载的在主链上具有2个以上的亚烷基二醇单元的二胺。

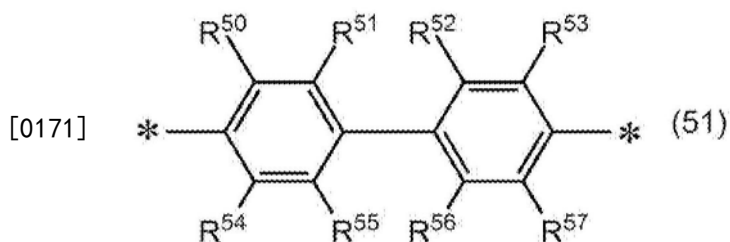
[0167] 从所获得的有机膜的柔软性的观点出发, R^{11} 优选由-Ar-L-Ar-表示。其中,Ar分别独立地为芳香族基团,L为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或者由上述2个以上的组合构成的基团。Ar优选亚苯基,L优选可以被氟原子取代的碳原子数1或2的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-或-SO₂-。此处的脂肪族烃基优选亚烷基。

[0168] 并且,从i射线透射率的观点出发, R^{11} 优选为下述式(51)或式(61)所表示的2价有

机基团。尤其,从i射线透射率、易获得性的观点出发,更优选为式(61)所表示的2价有机基团。

[0169] 式(51)

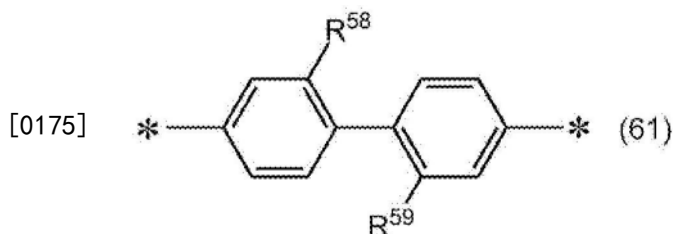
[0170] [化学式8]



[0172] 式(51)中, $R^{50} \sim R^{57}$ 分别独立地为氢原子、氟原子或1价有机基团, $R^{50} \sim R^{57}$ 中的至少1个为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示式(2)中的与氮原子的键合位置。

[0173] 作为 $R^{50} \sim R^{57}$ 的1价有机基团,可举出碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的未取代的烷基、碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的氟化烷基等。

[0174] [化学式9]



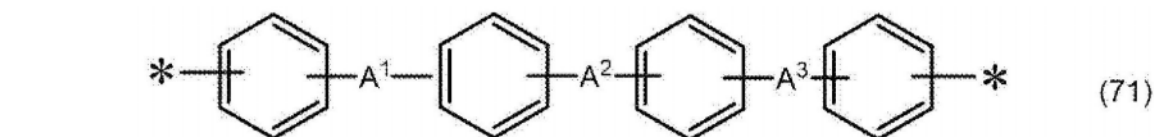
[0176] 式(61)中, R^{58} 及 R^{59} 分别独立地为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合位置。

[0177] 作为赋予式(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种或组合使用2种以上。

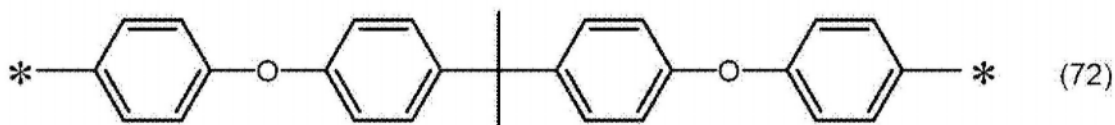
[0178] 并且, R^{111} 也优选为下述式(71)所表示的基团。在上述方式中, R^{111} 更优选为下述式(72)所表示的基团。

[0179] 式(71)为从上述式(A-1)所表示的结构去除2个氢原子而成的基团,式(72)为从上述式(A-2)所表示的结构去除2个氢原子而成的基团。

[0180] [化学式10]



[0181]



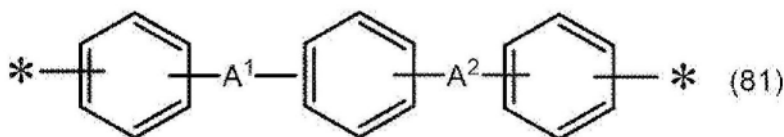
[0182] 式(71)中, $A^1 \sim A^3$ 分别独立地为单键或2价连接基团,*表示与式(2)中的氮原子的键合位置,式(71)中记载的4个苯环可以分别具有取代基。

[0183] 式(72)中,*表示与式(2)中的氮原子的键合位置。

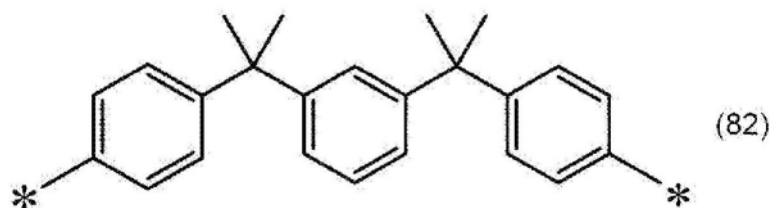
[0184] 式(71)中, $A^1 \sim A^3$ 及苯环中的取代基的优选方式与上述式(A-1)中的 $A^1 \sim A^3$ 及苯环中的取代基的优选方式相同。

[0185] 并且, R^{111} 也优选为下述式(81)所表示的基团。在上述方式中, R^{111} 更优选为下述式(82)所表示的基团。

[0186] [化学式11]



[0187]



[0188] 式(81)中, A^4 及 A^5 分别独立地为单键或2价连接基团,*表示与式(2)中的氮原子的键合位置,式(81)中记载的3个苯环可以分别具有取代基。

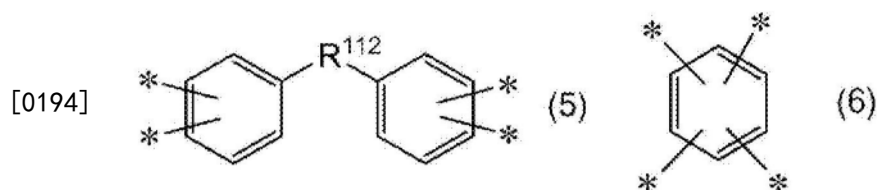
[0189] 式(82)中,*表示与式(2)中的氮原子的键合位置。

[0190] 式(81)中, A^4 及 A^5 分别独立地优选为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-、-S(=O)₂-、-NHC(=O)-、或由这些的2个以上的组合构成的基团,更优选为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-C(=O)-、或由这些的2个以上的组合构成的基团,进一步优选为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基或-O-,尤其优选为-C(CH₃)₂-。

[0191] 式(2)中的 R^{115} 表示4价的有机基团。作为4价有机基团,优选包含芳香环的4价有机基团,更优选下述式(5)或式(6)所表示的基团。

[0192] 式(5)或式(6)中,*分别独立地表示与其他结构的键合位置。

[0193] [化学式12]

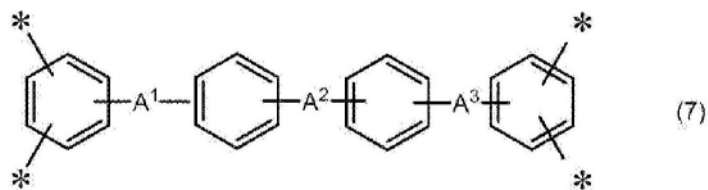


[0195] 式(5)中, R^{112} 为单键或2价连接基团,优选单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-及-NHCO-、以及这些组合中的基团,更优选单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的基团,进一步优选选自-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的2价的基团。

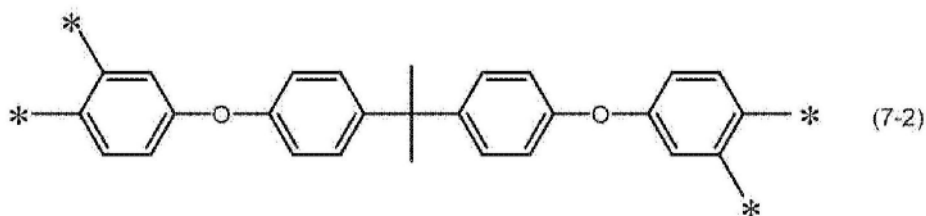
[0196] 并且, R^{115} 也优选为下述式(7)所表示的基团。在上述方式中, R^{115} 更优选为下述式(7-2)所表示的基团。

[0197] 式(7)为从上述式(A-1)所表示的结构去除4个氢原子而成的基团,式(7-2)为从上述式(A-2)所表示的结构去除4个氢原子而成的基团。

[0198] [化学式13]



[0199]



[0200] 式(7)中, $A^1 \sim A^3$ 分别独立地为单键或2价连接基团,*表示与式(2)中的羰基的键合位置,式(7)中记载的4个苯环可以分别具有取代基。

[0201] 在本说明书中,与环结构的边交叉的键是指取代其环结构中的氢原子中的任一个。

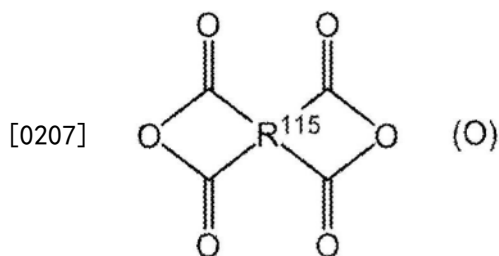
[0202] 式(7-2)中,*表示与式(2)中的羰基的键合位置。

[0203] 式(7)中, $A^1 \sim A^3$ 及苯环中的取代基的优选方式与上述式(A-1)中的 $A^1 \sim A^3$ 及苯环中的取代基的优选方式相同。

[0204] 关于 R^{115} ,具体而言,可以举出从四羧酸二酐去除酐基之后所残存的四羧酸残基等。作为对应于 R^{115} 的结构,聚酰亚胺前体可以仅含有1种四羧酸二酐残基,也可以含有2种以上的四羧酸二酐残基。

[0205] 四羧酸二酐优选由下述式(0)表示。

[0206] [化学式14]



[0208] 式(0)中, R^{115} 表示4价有机基团。 R^{116} 的优选范围的含义与式(2)中的 R^{115} 的含义相同,优选范围也相同。

[0209] 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'-二苯基砒四羧酸二酐、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'氧代二邻苯二甲酸二酐、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-蒽四羧酸二酐、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-苯四羧酸二酐及这些碳原子数1~6的烷基及碳原子数1~6的烷氧基衍生物。

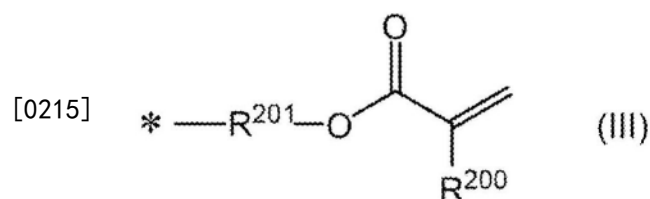
[0210] 并且,也可以举出国际公开第2017/038598号的0038段中记载的四羧酸二酐(DAA-1)~(DAA-5)作为优选例。

[0211] 在式(2)中, R^{111} 和 R^{115} 中的至少一者也可以具有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。

[0212] 式(2)中的 R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团。作为1价有机基团,优选包含直链或支链的烷基、环状烷基、芳香族基团或聚亚烷氧基。并且,优选 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一个含有聚合性基团,更优选两者均含有聚合性基团。也优选 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者含有2个以上的聚合性基团。作为聚合性基团,是能够通过热、自由基等的作用进行交联反应的基团,优选为自由基聚合性基团。作为聚合性基团的具体例,可以举出具有烯属不饱和键的基团、烷氧基甲基、羟甲基、酰氧基甲基、环氧基、氧杂环丁基、苯并噁唑基、封端异氰酸酯基、氨基。作为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。

[0213] 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、下述式(III)所表示的基团等,优选下述式(III)所表示的基团。

[0214] [化学式15]



[0216] 在式(III)中, R^{200} 表示氢原子、甲基、乙基或羟甲基,优选氢原子或甲基。

[0217] 式(III)中,*表示与其他结构的键合位置。

[0218] 式(III)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。

[0219] 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,进一步优选亚乙基、亚丙基等亚烷基或聚亚烷氧基。

[0220] 本发明中,聚亚烷氧基是指2个以上的亚烷氧基直接键合的基团。聚亚烷氧基中包含的多个亚烷氧基中的亚烷基分别可以相同或不同。

[0221] 聚亚烷氧基包含亚烷基不同的多种亚烷氧基时,聚亚烷氧基中的亚烷氧基的排列可以为无规排列,可以为具有嵌段的排列,也可以为具有交替等图案的排列。

[0222] 上述亚烷基的碳原子数(当亚烷基具有取代基时,包括取代基的碳原子数)优选为2以上,更优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~5,更进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,尤其优选为2。

[0223] 并且,上述亚烷基可以具有取代基。作为优选的取代基,可以举出烷基、芳基、卤素

原子等。

[0224] 并且,聚亚烷氧基中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。

[0225] 作为聚亚烷氧基,从溶剂溶解性及耐溶剂性的观点出发,优选为聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亚甲氧基、聚四亚甲氧基或多个乙烯氧基与多个丙烯氧基键合的基团,更优选为聚乙烯氧基或聚丙烯氧基,进一步优选为聚乙烯氧基。在上述多个乙烯氧基与多个丙烯氧基键合的基团中,乙烯氧基和丙烯氧基可以无规排列,可以形成嵌段来排列,也可以排列成交替等图案状。这些基团中的乙烯氧基等的重复数的优选方式如上所述。

[0226] 在式(2)中,在 R^{113} 为氢原子的情况或 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对盐。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N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯。

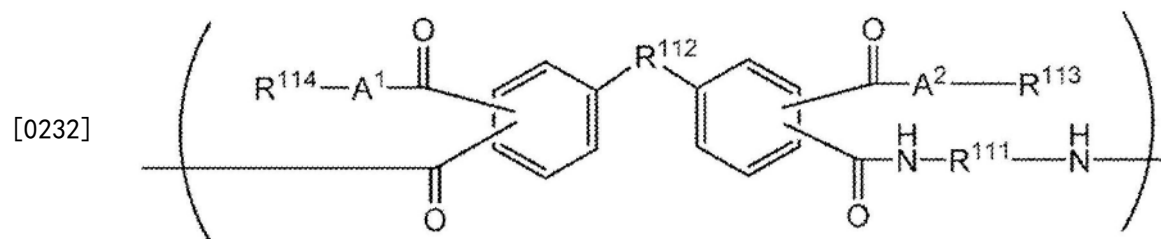
[0227] 聚酰亚胺前体也优选在结构中具有氟原子。聚酰亚胺前体中的氟原子含量优选10质量%以上,并且,优选20质量%以下。

[0228] 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团共聚。具体而言,作为二胺,可以举出使用双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等的方式。

[0229] 式(2)所表示的重复单元优选为式(2-A)所表示的重复单元。即,在本发明中所使用的聚酰亚胺前体中的至少1种优选为具有式(2-A)所表示的重复单元的前体。通过聚酰亚胺前体含有式(2-A)所表示的重复单元,能够进一步增加曝光宽容度的幅度。

[0230] 式(2-A)

[0231] [化学式16]



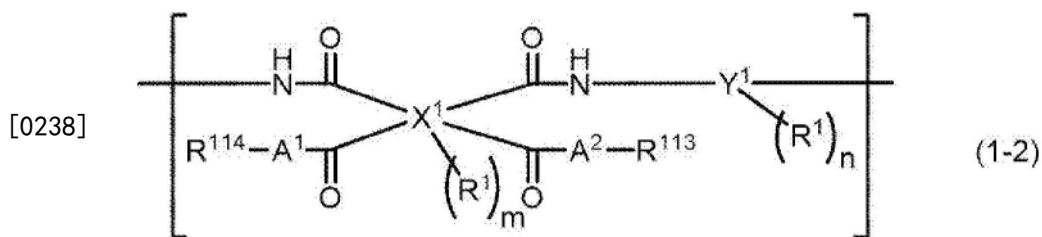
[0233] 式(2-A)中, A^1 及 A^2 表示氧原子, R^{111} 及 R^{112} 分别独立地表示2价有机基团, R^{113} 及 R^{114} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者为含有聚合性基团的基团,优选两者均为含有聚合性基团的基团。

[0234] 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} 含义相同,优选范围也相同。

[0235] R^{112} 与式(5)中的 R^{112} 含义相同,优选范围也相同。

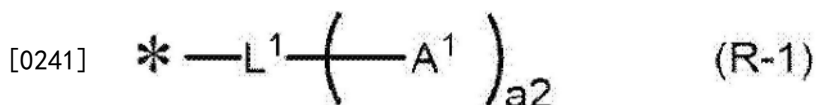
[0236] 并且,聚酰亚胺前体也优选含有下述式(1-2)所表示的重复单元作为式(2)所表示的重复单元。

[0237] [化学式17]



[0239] 式(1-2)中,A¹及A²分别独立地表示氧原子或-NR^z-,X¹表示碳原子数4以上的有机基团,Y¹表示碳原子数4以上的有机基团,R¹分别独立地表示下述式(R-1)所表示的结构,R¹¹³及R¹¹⁴分别独立地表示氢原子或1价有机基团,R^z表示氢原子或1价有机基团,m表示0~4的整数,n表示1以上的整数。

[0240] [化学式18]



[0242] 式(R-1)中,L¹表示a₂+1价连接基团,A¹表示聚合性基团,a₂表示1以上的整数,*表示与式(1-2)中的X¹或Y¹的键合位置。

[0243] 式(1-2)中的 X^1 、 Y^1 、 R^1 、 n 及 m 的优选方式与后述式(4-3)中的 X^1 、 Y^1 、 R^1 、 n 及 m 的优选方式相同。

[0244] 式(1-2)中的 A^1 、 A^2 、 R^{113} 及 R^{114} 的优选方式与上述式(2)中的 A^1 、 A^2 、 R^{113} 及 R^{114} 的优选方式相同。

[0245] 聚酰亚胺前体可以含有1种式(2)所表示的重复单元,也可以含有2种以上。并且,可以包含式(2)所表示的重复单元的结构异构物。聚酰亚胺前体除含有上述式(2)所表示的重复单元以外,也可含有其他种类的重复单元。

[0246] 作为本发明中的聚酰亚胺前体的一实施方式,可以举出式(2)所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无特别限定,除了末端的聚酰亚胺前体中的所有重复单元可以为式(2)所表示的重复单元。

[0247] 聚酰亚胺前体的重均分子量 (Mw) 优选5,000~100,000,更优选6,000~50,000,进一步优选7,000~20,000。聚酰亚胺前体的数均分子量 (Mn) 优选2,000~40,000,更优选3,000~20,000,进一步优选4,000~10,000。

[0248] 上述聚酰亚胺前体的分子量的分散度优选1.5以上,更优选1.8以上,进一步优选2.0以上。聚酰亚胺前体的分子量的分散度的上限值并无特别限定,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。

[0249] 本说明书中,分子量的分散度为通过重均分子量/数均分子量计算的值。

[0250] 树脂组合物包含多种聚酰亚胺前体作为特定树脂时,优选至少1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,将上述多种聚酰亚胺前体作为1种树脂而算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别优选在上述范围内。

[0251] (聚酰亚胺)

[0252] 用于本发明的聚酰亚胺可以为碱溶性聚酰亚胺,也可以为在以有机溶剂为主成分的显影液中可溶解的聚酰亚胺。

[0253] 本说明书中,碱溶性聚酰亚胺是指在23℃条件下、在100g的2.38质量%四甲基铵水溶液中溶解0.1g以上的聚酰亚胺,从图案形成性的观点出发,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无特别限定,优选为100g以下。

[0254] 从所获得的有机膜的膜强度及绝缘性的观点出发,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。

[0255] -氟原子-

[0256] 从所获得的有机膜的膜强度的观点出发,还优选聚酰亚胺具有氟原子。

[0257] 氟原子例如优选包含于后述的式(4)所表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的式(4)所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式(4)所表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的式(4)所表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0258] 氟原子相对于聚酰亚胺的总质量的量优选5质量%以上,并且,优选20质量%以下。

[0259] -硅原子-

[0260] 从所获得的有机膜的膜强度的观点出发,还优选聚酰亚胺具有硅原子。

[0261] 硅原子例如优选包含在后述的式(4)所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)硅氧烷结构而包含在后述的式(4)所表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0262] 上述硅原子或上述有机改性(聚)硅氧烷结构可以包含在聚酰亚胺的侧链,但优选包含在聚酰亚胺的主链。

[0263] 硅原子相对于聚酰亚胺的总质量的量优选1质量%以上,更优选20质量%以下。

[0264] -烯属不饱和键-

[0265] 从所获得的有机膜的膜强度的观点出发,聚酰亚胺优选具有烯属不饱和键。

[0266] 聚酰亚胺可以在主链末端具有烯属不饱和键,也可以在侧链具有烯属不饱和键,优选在侧链具有。

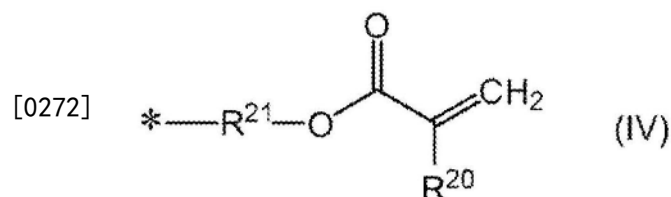
[0267] 上述烯属不饱和键优选具有自由基聚合性。

[0268] 烯属不饱和键优选包含于后述的式(4)所表示的重复单元中的 R^{132} 或 R^{131} 中,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于 R^{132} 或 R^{131} 中。

[0269] 其中,烯属不饱和键优选包含于后述的式(4)所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 R^{131} 中。

[0270] 作为具有烯属不饱和键的基团,可以举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等具有直接键合于芳香环的可以被取代的乙烯基的基团、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基、下述式(IV)所表示的基团等。

[0271] [化学式19]



[0273] 式(IV)中, R^{20} 表示氢原子、甲基、乙基或羟甲基,优选氢原子或甲基。

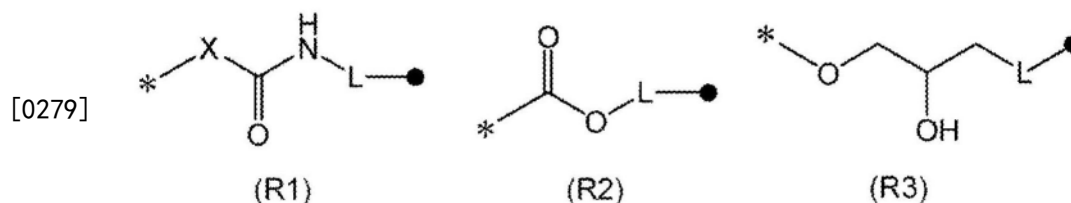
[0274] 式(IV)中, R^{21} 表示碳原子数2~12的亚烷基、 $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)NH-$ 、碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基(亚烷基的碳原子数优选2~12,更优选2~6,尤其优选2或3;亚烷氧基的重复数优选1~12,更优选1~6,尤其优选1~3)或将它们中的2个以上组合而成的基团。

[0275] 作为上述碳原子数2~12的亚烷基,可以为直链状、支链状、环状或由它们的组合表示的亚烷基中的任一种。

[0276] 作为上述碳原子数2~12的亚烷基,优选碳原子数2~8的亚烷基,更优选碳原子数2~4的亚烷基。

[0277] 其中, R^{21} 优选为下述式(R1)~式(R3)中的任一个所表示的基团,更优选为式(R1)所表示的基团。

[0278] [化学式20]



[0280] 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)亚烷氧基或将它们中的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。

[0281] 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作为式(IV)中的 R^{21} 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。

[0282] 在式(R1)中,X优选为氧原子。

[0283] 式(R1)~(R3)中,*与式(IV)中的*的含义相同,优选方式也相同。

[0284] 式(R1)所表示的结构例如可以通过使酚性羟基等具有羟基的聚酰亚胺与具有异氰酸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)进行反应而获得。

[0285] 式(R2)所表示的结构例如可以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-羟乙酯等)进行反应而获得。

[0286] 式(R3)所表示的结构例如可以通过使具有酚性羟基等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,甲基丙烯酸缩水甘油酯等)进行反应而获得。

[0287] 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。

[0288] 烯属不饱和键相对于聚酰亚胺的总质量的量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。

[0289] -除具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团-

[0290] 聚酰亚胺可以包含除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团。

[0291] 作为除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、氧杂环丁基等环状醚基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羟甲基等。

[0292] 除具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团例如优选包含于后述的式(4)所表示的重复单元中的 R^{131} 中。

[0293] 除具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基团相对于聚酰亚胺的总质量的量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。

[0294] -酸值-

[0295] 将聚酰亚胺用于碱显影时,从提高显影性的观点出发,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。

[0296] 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。

[0297] 在使用以有机溶剂为主成分的显影液的显影(例如,“溶剂显影”)中使用聚酰亚胺时,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。

[0298] 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。

[0299] 作为包含在聚酰亚胺中的酸基,从兼顾保存稳定性及显影性的观点出发,pKa优选为0~10的酸基,更优选为3~8的酸基。

[0300] pKa是考虑由酸释放氢离子的解离反应并通过其负常用对数pKa表示其平衡常数Ka的值。在本说明书中,除非另有特别说明,否则将pKa设为基于ACD/ChemSketch(注册商标)的计算值。pKa可以参考日本化学会编“改订5版化学便览基础篇”中记载的值。

[0301] 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。

[0302] 作为这种酸基,聚酰亚胺优选含有选自羧基及酚性羟基中的至少1种,更优选含有酚性羟基。

[0303] -酚性羟基-

[0304] 从使基于碱显影液的显影速度适当的观点出发,聚酰亚胺优选具有酚性羟基。

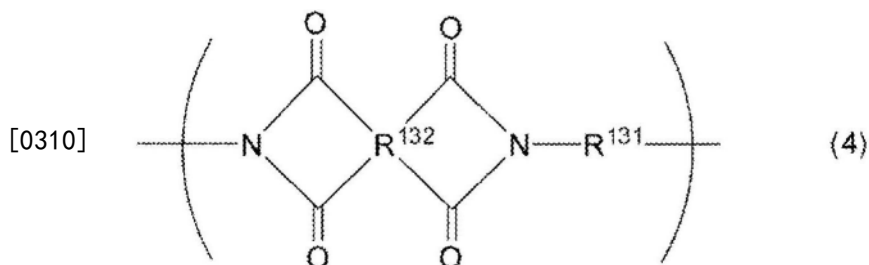
[0305] 聚酰亚胺可以在主链末端中具有酚性羟基,也可以在侧链中具有酚性羟基。

[0306] 酚性羟基例如优选包含于后述的式(4)所表示的重复单元中的 R^{132} 或 R^{131} 中。

[0307] 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。

[0308] 作为本发明中所使用的聚酰亚胺,只要为具有酰亚胺结构的高分子化合物,则并无特别限定,优选含有下述式(4)所表示的重复单元。

[0309] [化学式21]

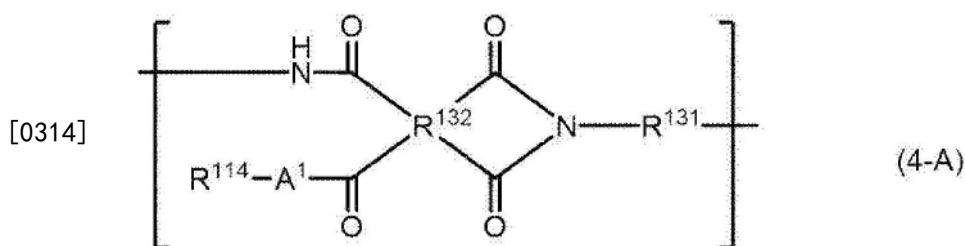


[0311] 式(4)中, R^{131} 表示2价有机基团, R^{132} 表示4价有机基团。

[0312] 在此,式(4)所表示的重复单元如下述式(4-A)所表示的结构那样其中一者的酰亚胺结构可以开环。在式(4-A)所表示的结构中,2个酰亚胺环中的左侧开环,但也可以存在右侧开环的情况。以下,在式(4-1)、式(4-2)、式(4-3)中也相同地其中一者的酰亚胺结构可以

开环。

[0313] [化学式22]



[0315] 式(4-A)中, R^{131} 表示2价有机基团, R^{132} 表示4价有机基团, A^1 表示氧原子或 $-NR^z-$, R^{114} 表示氢原子或1价有机基团, R^z 表示氢原子或1价有机基团。

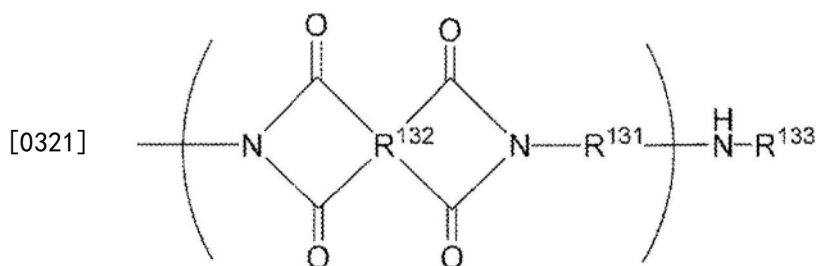
[0316] 式(4-A)中, R^{131} 及 R^{132} 的优选方式与式(4)中的 R^{131} 及 R^{132} 的优选方式相同。

[0317] 式(4-A)中, A^1 及 R^{114} 的优选方式与式(2)中的 A^1 及 R^{114} 的优选方式相同。

[0318] 在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。

[0319] 式(4-1)

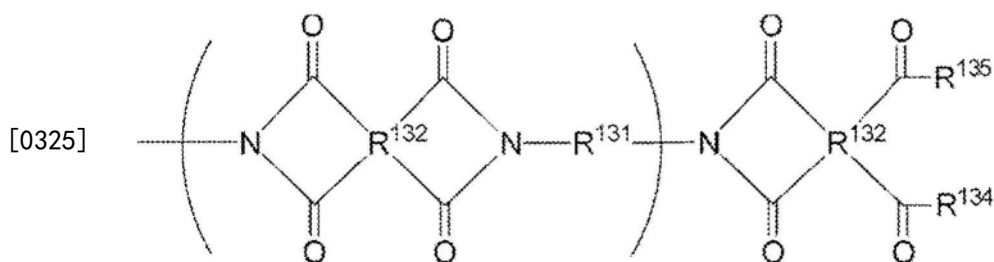
[0320] [化学式23]



[0322] 式(4-1)中, R^{133} 为聚合性基团,其他基团的含义与式(4)的含义相同。

[0323] 式(4-2)

[0324] [化学式24]



[0326] R^{134} 及 R^{135} 中的至少一者为聚合性基团,在不是聚合性基团时为有机基团,其他基团的含义与式(4)的含义相同。

[0327] 作为聚合性基团,可以举出上述含烯属不饱和键的基团或上述除具有烯属不饱和键的基团以外的交联性基团。

[0328] 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。

[0329] 作为 R^{131} ,可以举出去除二胺的氨基后残留的二胺残基。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。

[0330] 从更有效地抑制煅烧时产生翘曲的观点出发, 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。更优选为在一个分子中合计包含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且不包含芳香环的二胺残基。

[0331] 作为在一个分子中合计包含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 (以上为商品名, HUNTSMAN公司制)、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, 但并不限定于这些。

[0332] R^{132} 表示4价有机基团。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。

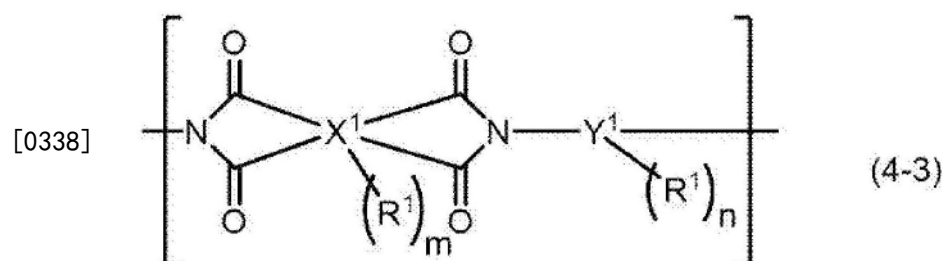
[0333] 例如, 作为 R^{115} 而例示的4价有机基团的4个结合基与式(4)中的4个 $-C(=O)-$ 部分键合而形成稠环。

[0334] 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出发, R^{132} 优选为具有1~4个芳香环的芳香族二胺残基。

[0335] 也优选在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者上具有OH基。更具体而言, 作为 R^{131} , 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)作为优选例, 作为 R^{132} , 可以举出上述(DAA-1)~(DAA-5)作为更优选例。

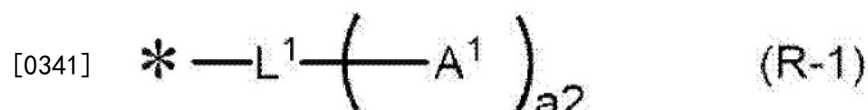
[0336] 并且, 聚酰亚胺也优选含有下述式(4-3)所表示的重复单元作为式(4)所表示的重复单元。

[0337] [化学式25]



[0339] 式(4-3)中, X^1 表示碳原子数4以上的有机基团, Y^1 表示碳原子数4以上的有机基团, R^1 分别独立地表示下述式(R-1)所表示的结构, m 表示0~4的整数, n 表示1以上的整数。

[0340] [化学式26]



[0342] 式(R-1)中, L^1 表示 a_2+1 价连接基团, A^1 表示聚合性基团, a_2 表示1以上的整数, *表示与式(4-3)中的 X^1 或 Y^1 的键合位置。

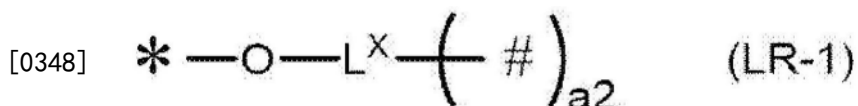
[0343] $-R^1-$

[0344] R^1 分别独立地表示式(R-1)所表示的结构。

[0345] 式(R-1)中, L^1 表示 a_2+1 价连接基团。

[0346] L^1 优选为下述式(LR-1)所表示的基团。

[0347] [化学式27]



[0349] 式(LR-1)中, L^X 表示 $a2+1$ 价连接基团, $a2$ 表示1以上的整数,*表示与式(4-3)中的 X^1 或 Y^1 的键合位置,#表示与式(R-1)中的 A^1 的键合位置。

[0350] L^X 优选为亚烷基,更优选为碳原子数1~10的亚烷基,进一步优选为碳原子数1~4的亚烷基。

[0351] 式(LR-1)中的 $a2$ 的优选方式与式(R-1)中的 $a2$ 的优选方式相同。

[0352] $-A^1-$

[0353] 式(R-1)中的 A^1 表示聚合性基团,聚合性基团的优选方式与上述特定树脂中的聚合性基团的优选方式相同。

[0354] 其中,式(4-3)中所含的式(R-1)中的 A^1 的至少1个优选为具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团、(甲基)丙烯酰胺基、或(甲基)丙烯酰氧基,更优选为乙烯基苯基。

[0355] $-a2-$

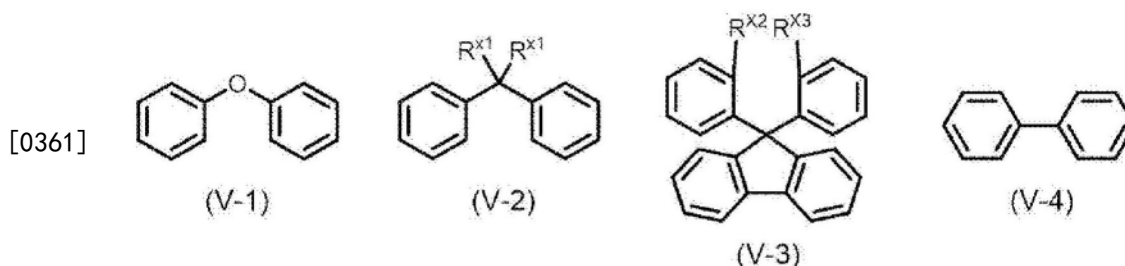
[0356] 式(R-1)中, $a2$ 表示1以上的整数,优选为1或2,进一步优选为1。

[0357] 并且,式(R-1)中所含的酯键的数量优选为1或0。

[0358] $-X^1-$

[0359] 式(4-3)中, X^1 优选含有从下述式(V-1)~式(V-4)中任一个所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的结构。

[0360] [化学式28]



[0362] 式(V-2)中, R^{X1} 分别独立地为氢原子、烷基或卤化烷基。

[0363] 式(V-3)中, R^{X2} 及 R^{X3} 分别独立地表示氢原子或取代基, R^{X2} 与 R^{X3} 可以键合而形成环结构。

[0364] 式(V-2)中, R^{X1} 分别独立地优选为烷基或卤化烷基,更优选为碳原子数1~4的烷基或碳原子数1~4的卤化烷基,进一步优选为甲基或三氟甲基。卤化烷基是指烷基的氢原子中的至少1个被卤素原子取代而成的基团。作为卤素原子,优选为F或Cl,更优选为F。

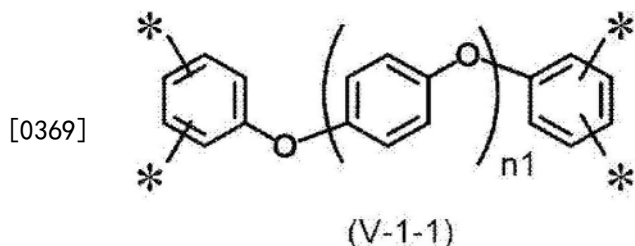
[0365] 式(V-3)中, R^{X2} 及 R^{X3} 分别独立地优选为氢原子。

[0366] 在 R^{X2} 与 R^{X3} 键合而形成环结构的情况下, R^{X2} 与 R^{X3} 键合而形成的结构优选为单键、-O-或- CR_2 -,更优选为-O-或- CR_2 -,进一步优选为-O-。R表示氢原子或1价有机基团,优选氢原子、烷基或芳基,进一步优选氢原子。

[0367] 在 X^1 为含有从式(V-1)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的结构的基团的

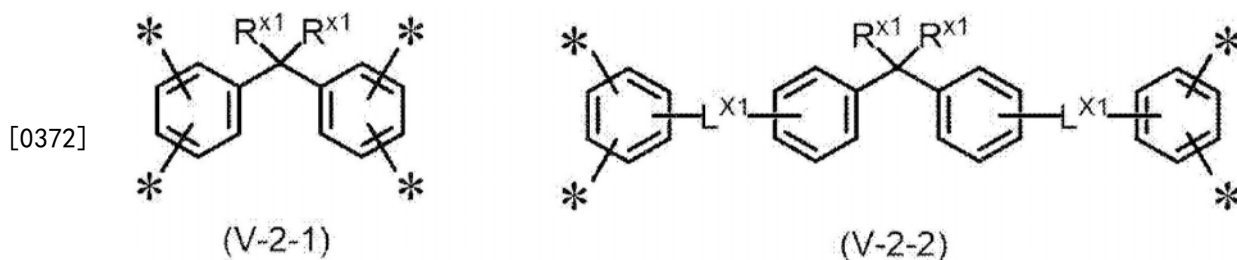
情况下, X^1 优选为下述式 (V-1-1) 所表示的基团。下述式中, * 表示与式 (4-3) 中的 X^1 所键合的 4 个羰基的键合位置, n_1 表示 0 ~ 5 的整数, 也优选为 1 ~ 5 的整数。并且, 下述结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。并且, 在上述式 (4-3) 中的 m 为 1 ~ 4 的整数的情况下, 优选 m 个氢原子被式 (4-3) 中的 R^1 取代。

[0368] [化学式29]



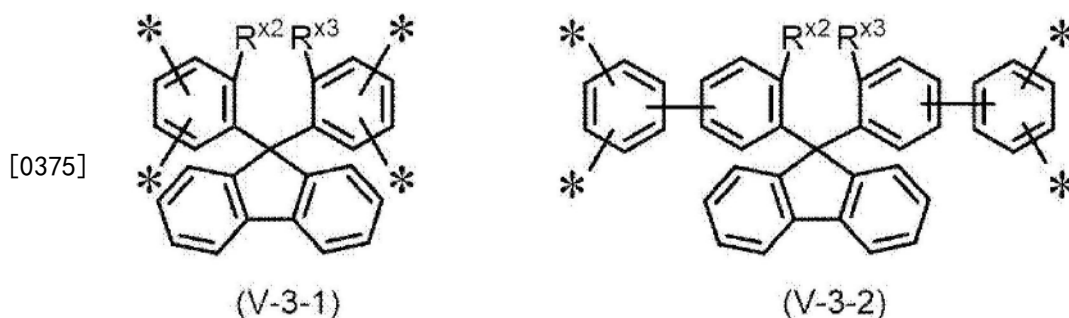
[0370] 在 X^1 为含有从式 (V-2) 所表示的结构去除 2 个以上的氢原子而成的结构的基团的情况下, 优选 X^1 为下述式 (V-2-1) 或式 (V-2-2) 所表示的基团, 从降低树脂中的胺值等的观点出发, 优选为式 (V-2-2) 所表示的基团。下述式中, L^{X1} 表示单键或 -O-, * 表示与式 (4-3) 中的 X^1 所键合的 4 个羰基的键合位置。并且, R^{X1} 的定义及优选方式如上述。并且, 这些结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。并且, 在上述式 (4-3) 中的 m 为 1 ~ 4 的整数的情况下, 优选 m 个氢原子被式 (4-3) 中的 R^1 取代。

[0371] [化学式30]



[0373] 在 X^1 为含有从式 (V-3) 所表示的结构去除 2 个以上的氢原子而成的结构的基团的情况下, 优选 X^1 为下述式 (V-3-1) 或式 (V-3-2) 所表示的基团, 从降低介电常数等的观点出发, 优选为式 (V-3-2) 所表示的基团。下述式中, * 表示与式 (4-3) 中的 X^1 所键合的 4 个羰基的键合位置。并且, R^{X2} 及 R^{X3} 的定义及优选方式如上述。并且, 这些结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。并且, 在上述式 (4-3) 中的 m 为 1 ~ 4 的整数的情况下, 优选 m 个氢原子被式 (4-3) 中的 R^1 取代。

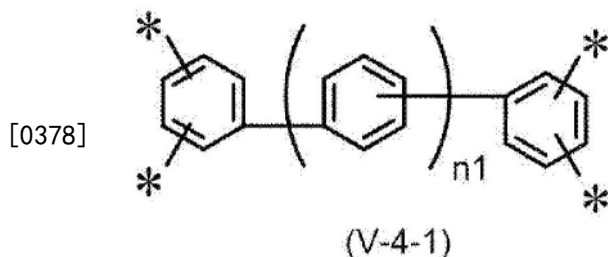
[0374] [化学式31]



[0376] 在 X^1 为含有从式 (V-4) 所表示的结构去除 2 个以上的氢原子而成的结构的基团的情况下, 优选 X^1 为下述式 (V-4-1) 所表示的基团。下述式中, * 表示与式 (4-3) 中的 X^1 所键合的

4个羰基的键合位置, n_1 表示0~5的整数。并且, 下述结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。并且, 在上述式(4-3)中的 m 为1~4的整数的情况下, 优选 m 个氢原子被式(4-3)中的 R^1 取代。

[0377] [化学式32]



[0379] 此外, X^1 可以为从上述式(4)中的 R^{132} 所表示的基团去除 m 个氢原子而成的基团。

[0380] 并且, X^1 优选在结构中不含酰亚胺结构。

[0381] 在本发明中, 酰亚胺结构为 $-C(=O)N(-*)C(=O)-$ 所表示的结构。*表示与其他结构的键合位置。

[0382] 并且, X^1 优选在结构中不含氨基甲酸酯键、脲键及酰胺键。

[0383] 本发明中, 氨基甲酸酯键是指由 $*-O-C(=O)-NR^N-$ 表示的键, R^N 表示氢原子或1价有机基团, *分别表示与碳原子的键合位置。 R^N 优选为氢原子、烷基或芳基, 更优选为氢原子。

[0384] 本发明中, 脲键是指由 $*-NR^N-C(=O)-NR^N-$ 表示的键, R^N 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, *分别表示与碳原子的键合位置。 R^N 的优选方式如上所述。

[0385] 在本发明中, 酰胺键为由 $*-NR^N-C(=O)-*$ 表示的键, R^N 表示氢原子或1价有机基团, *分别表示与碳原子的键合位置。 R^N 的优选方式如上所述。

[0386] 另外, X^1 优选为在结构中不含酯键。

[0387] 在本发明中, 酯键为由 $*-O-C(=O)-*$ 表示的键。

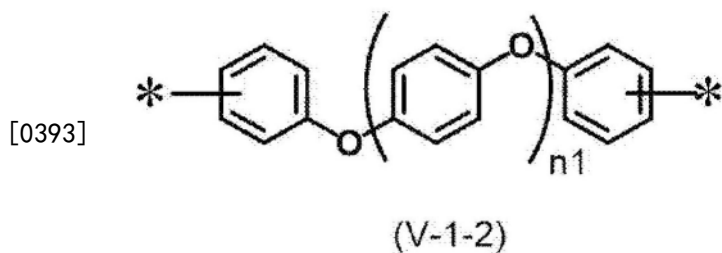
[0388] 其中, X^1 优选不含酰亚胺结构、氨基甲酸酯键、脲键及酰胺键, 优选不含酰亚胺结构、氨基甲酸酯键、脲键、酰胺键及酯键。

[0389] $-Y^1-$

[0390] 式(4-3)中, Y^1 优选为含有从上述式(V-1)~式(V-4)中任一个所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的结构的基团。

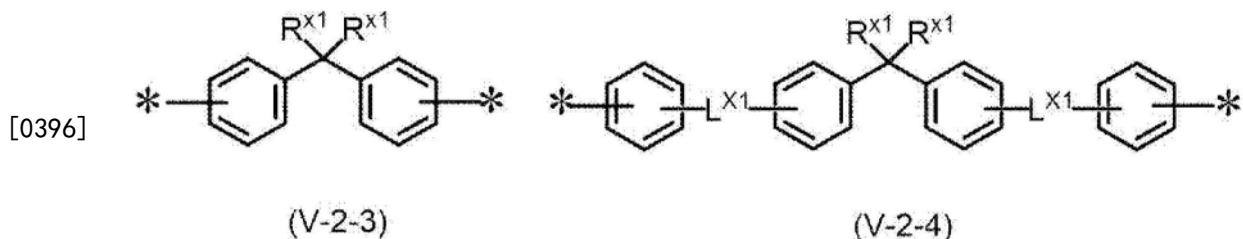
[0391] 在 Y^1 为含有从式(V-1)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的结构的基团的情况下, 优选 Y^1 为从下述式(V-1-2)所表示的基团去除 n 个氢原子而成的基团。下述式中, *表示与式(4-3)中的 Y^1 所键合的2个氮原子的键合位置, n_1 表示1~5的整数。下述结构中的氢原子中的 n 个被式(4-3)中的 R^1 取代。 n 的含义与式(4-3)中的 n 的含义相同。并且, 下述结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。

[0392] [化学式33]



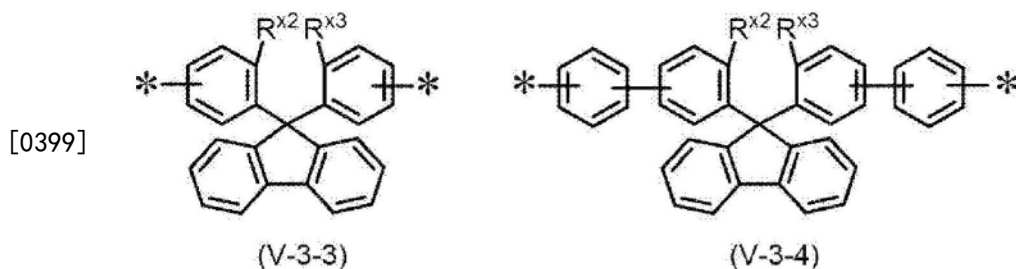
[0394] 在 Y^1 为含有从式(V-2)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的结构的基团的情况下,优选 Y^1 为下述式(V-2-3)或式(V-2-4)所表示的基团,从降低介电常数等的观点出发,优选为式(V-2-4)所表示的基团。下述式中, L^{X1} 表示单键或-O-,*表示与式(4-3)中的 Y^1 所键合的2个氮原子的键合位置。并且, R^{X1} 的优选方式如上述。下述结构中的氢原子中的n个被式(4-3)中的 R^1 取代。n的含义与式(4-3)中的n的含义相同。并且,这些结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。

[0395] [化学式34]



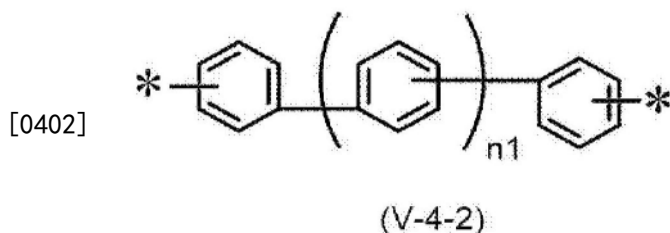
[0397] 在 Y^1 为含有从式(V-3)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的结构的基团的情况下,优选 Y^1 为下述式(V-3-3)或式(V-3-4)所表示的基团,从降低介电常数等的观点出发,优选为式(V-3-3)所表示的基团。下述式中,*表示与式(4-3)中的 Y^1 所键合的2个氮原子的键合位置。并且, R^{X2} 及 R^{X3} 的优选方式如上述。下述结构中的氢原子中的n个被式(4-3)中的 R^1 取代。n的含义与式(4-3)中的n的含义相同。并且,这些结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。

[0398] [化学式35]



[0400] 在 Y^1 为含有从式(V-4)所表示的结构去除2个以上的氢原子而成的结构的基团的情况下,优选 Y^1 为下述式(V-4-2)所表示的基团。下述式中,*表示与式(4-3)中的 Y^1 所键合的2个氮原子的键合位置, $n1$ 表示0~5的整数。并且, $n1$ 为0的方式也为本发明的优选方式之一。下述结构中的氢原子中的n个被式(4-3)中的 R^1 取代。n的含义与式(4-3)中的n的含义相同。并且,下述结构中的氢原子可以进一步被羟基、烃基等公知的取代基取代。

[0401] [化学式36]



[0403] 此外, Y^1 可以为从上述式 (4) 中的 R^{131} 所表示的基团去除 n 个氢原子而成的基团。

[0404] 并且, Y^1 优选在结构中不含酰亚胺结构。

[0405] 并且, Y^1 优选在结构中不含氨基甲酸酯键、脲键及酰胺键。

[0406] 另外, Y^1 优选在结构中不含酯键。

[0407] 其中, Y^1 优选不含酰亚胺结构、氨基甲酸酯键、脲键及酰胺键, 优选不含酰亚胺结构、氨基甲酸酯键、脲键、酰胺键及酯键。

[0408] 其中, 式 (4-3) 中的 X^1 及 Y^1 分别优选含有从上述式 (V-1) ~ 式 (V-4) 中任一个所表示的结构去除 2 个以上的氢原子而成的结构。

[0409] 式 (4-3) 中, m 优选为 0 ~ 2 的整数, 更优选为 0 或 1。并且, m 为 0 的方式也为本发明的优选方式之一。

[0410] 式 (4-3) 中, n 优选为 1 或 2, 更优选为 2。

[0411] 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 10 质量% 以上, 更优选 20 质量% 以下。

[0412] 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团共聚。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。

[0413] 为了提高树脂组合物的保存稳定性, 优选通过单胺、酸酐、一元羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物等封端剂对聚酰亚胺的主链末端进行封端。其中, 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-羟喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用 2 种以上, 也可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0414] -酰亚胺化率 (闭环率) -

[0415] 从所获得的有机膜的膜强度、绝缘性等观点出发, 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。

[0416] 上述酰亚胺化率的上限并不受特别限定, 100% 以下即可。

[0417] 例如可通过下述方法测定上述酰亚胺化率。

[0418] 测定聚酰亚胺的红外吸收光谱, 求出源自酰亚胺结构的吸收峰即 1377cm^{-1} 附近的峰强度 P_1 。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 P_2 。利用所获得的峰强度 P_1 、 P_2 , 根据下述式能够求出聚酰亚胺的酰

亚胺化率。

[0419] 酰亚胺化率(%) = (峰强度P1/峰强度P2) × 100

[0420] 聚酰亚胺可以含有重复单元全部的 R^{131} 及 R^{132} 的组合相同且上述式(4)所表示的重复单元,也可以含有包含 R^{131} 及 R^{132} 的组合不同的2种以上且上述式(4)所表示的重复单元。聚酰亚胺除了上述式(4)所表示的重复单元以外,也可以含有其他种类的重复单元。作为其他种类的重复单元,例如可以举出下述式(2)所表示的重复单元等。

[0421] 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(将一部分取代为作为单胺的封端剂)进行反应的方法;在低温下使四羧酸二酐(将一部分取代为作为酸酐或单酰氯化合物或单活性酯化化合物的封端剂)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(将一部分取代为作为单胺的封端剂)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,然后使其余的二羧酸进行酰氯化,并使其与二胺(将一部分取代为作为单胺的封端剂)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。

[0422] 聚酰亚胺的重均分子量(Mw)优选5,000~100,000,更优选6,000~50,000,进一步优选7,000~20,000。聚酰亚胺的数均分子量(Mn)优选2,000~40,000,更优选3,000~20,000,进一步优选4,000~10,000。

[0423] 上述聚酰亚胺的分子量的分散度优选1.5以上,更优选1.8以上,进一步优选2.0以上。聚酰亚胺的分子量的分散度的上限值并无特别限定,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。

[0424] 树脂组合物包含多种聚酰亚胺作为特定树脂时,优选至少1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。将上述多种聚酰亚胺作为1种树脂而算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别也优选在上述范围内。

[0425] (聚酰亚胺前体等的制造方法)

[0426] 例如,聚酰亚胺前体等能用如下方法获得:在低温中使四羧酸二酐与二胺反应的方法、在低温中使四羧酸二酐与二胺反应而获得聚酰胺酸并用缩合剂或烷基化剂酯化的方法、通过四羧酸二酐及醇获得二酯之后使其在二胺及缩合剂的存在下反应的方法、通过四羧酸二酐及醇获得二酯之后用卤化剂酸卤化剩余的二羧酸并使其与二胺反应的方法等。上述制造方法中,更优选通过四羧酸二酐与醇获得二酯之后用卤化剂酸卤化剩余的二羧酸并使其与二胺反应的方法。

[0427] 作为上述缩合剂,例如可以举出二环己碳二亚胺、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。

[0428] 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。

[0429] 作为上述卤化剂,可以举出亚硫酸氯、草酰氯、磷酰氯等。

[0430] 在聚酰亚胺前体等的制造方法中,在进行反应时,优选使用有机溶剂。有机溶剂可

以为1种,也可以为2种以上。

[0431] 作为有机溶剂,能够根据原料适当确定,可以例示吡啶、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。

[0432] 在聚酰亚胺前体等的制造方法中,在进行反应时,优选添加碱性化合物。碱性化合物可以为1种,也可以为2种以上。

[0433] 碱性化合物能够根据原料适当确定,可以例示三乙胺、二异丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、N,N-二甲基-4-氨基吡啶等。

[0434] -封端剂-

[0435] 在聚酰亚胺前体等的制造方法中,为了进一步提高保存稳定性,优选封闭残留在聚酰亚胺前体等的树脂末端的羧酸酐、酸酐衍生物或氨基。对残留于树脂末端的羧酸酐及酸酐衍生物进行封端时,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、膜的稳定性考虑,更优选使用单醇、酚类、单胺。作为单醇的优选化合物,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等伯醇、异丙醇、2-丁醇、环己醇、环戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等仲醇、叔丁醇、金刚烷醇等叔醇。作为酚类的优选化合物,可以举出苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、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,也可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0436] 而且,封端树脂末端的氨基时,能够用具有可以与氨基反应的官能团的化合物进行封端。对氨基优选的封端剂优选羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等,更优选羧酸酐、羧酸氯化物。作为羧酸酐的优选化合物,可以举出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等。并且,作为羧酸氯化物的优选化合物,可以举出乙酰氯、丙烯酰氯、丙酰氯、甲基丙烯酰氯、新戊酰氯、环己烷甲酰氯、2-乙基己酰氯、桂皮酰氯、1-金刚烷甲酰氯、七氟丁酰氯、硬脂酰氯、苯甲酰氯等。

[0437] -固体析出-

[0438] 在聚酰亚胺前体等的制造方法中,可以包括使固体析出的工序。具体而言,根据需要滤取反应液中共存的脱水缩合剂的吸水副产物之后,在水、脂肪族低级醇或其混合液等不良溶剂中投入所获得的聚合物成分并析出聚合物成分,由此使其以固体析出并进行干燥而能够获得聚酰亚胺前体等。为了提高纯化度,可以对聚酰亚胺前体等反复进行再溶解、再沉淀析出、干燥等操作。此外,也可以包括使用离子交换树脂去除离子性杂质的工序。

[0439] (含量)

[0440] 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,更进一步优选为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,更进一步优选为97质量%以下,再进一步优选为95质量%以下。

[0441] 本发明的树脂组合物可以仅含有1种特定树脂,也可以含有2种以上的特定树脂。在含有2种以上的情况下,优选合计量在上述范围内。

[0442] 本发明的树脂组合物也优选含有至少2种树脂。

[0443] 具体而言,本发明的树脂组合物可以将特定树脂和后述其他树脂合计包含2种以上,也可以包含2种以上的特定树脂,优选包含2种以上特定树脂。

[0444] 在本发明的树脂组合物含有2种以上特定树脂的情况下,例如优选含有源自二酐的结构(在上述式(2)中的 R^{115})不同的2种以上的聚酰亚胺前体。

[0445] <其他树脂>

[0446] 本发明的树脂组合物可以含有上述特定树脂和与特定树脂不同的其他树脂(以下,也简称为“其他树脂”)。

[0447] 作为其他树脂,可以举出与特定树脂不同的其他聚酰亚胺前体、聚酰亚胺、聚苯并噁唑前体、聚苯并噁唑、聚酰胺酰亚胺前体、聚酰胺酰亚胺、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)丙烯酸系树脂、(甲基)丙烯酰胺树脂、氨基甲酸酯树脂、丁醛树脂、苯乙烯树脂、聚醚树脂、聚酯树脂等。

[0448] 作为其他聚酰亚胺前体、聚酰亚胺、聚苯并噁唑前体、聚苯并噁唑、聚酰胺酰亚胺前体、聚酰胺酰亚胺,可以举出国际公开第2022/145355号的0017~0138段中记载的化合物。上述记载被编入本说明书中。

[0449] 在本发明的树脂组合物含有其他树脂的情况下,相对于树脂组合物的总固体成分,其他树脂的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为5质量%以上,再进一步优选为10质量%以上。

[0450] 相对于树脂组合物的总固体成分,本发明的树脂组合物中的其他树脂的含量优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,更进一步优选为60质量%以下,再进一步优选为50质量%以下。

[0451] 作为本发明的树脂组合物的优选的一种方式,也能够设定为其他树脂的含量低的方式。上述方式中,相对于树脂组合物的总固体成分,其他树脂的含量优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,更进一步优选为5质量%以下,再进一步优选为1质量%以下。上述含量的下限并无特别限定,0质量%以上即可。

[0452] 本发明的树脂组合物可以仅含有1种其他树脂,也可以含有2种以上的其他树脂。在含有2种以上的情况下,优选合计量在上述范围内。

[0453] <特定聚合性化合物>

[0454] 本发明的第一树脂组合物含有烯属不饱和键当量为100~300g/mol的聚合性化合物(第一特定聚合性化合物)。

[0455] (第一特定聚合性化合物)

[0456] 烯属不饱和键当量是指相对于烯属不饱和键的总摩尔量的化合物的分子量(分子

量/烯属不饱和键的总摩尔量)。

[0457] 第一特定聚合性化合物的烯属不饱和键当量的下限优选为110g/mol以上,更优选为120g/mol以上,进一步优选为130g/mol以上。

[0458] 第一特定聚合性化合物的烯属不饱和键当量的上限优选为290g/mol以下,更优选为280g/mol以下,进一步优选为270g/mol以下。

[0459] 第一特定聚合性化合物中,作为具有烯属不饱和键的基团,优选含有乙烯基、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)丙烯酰胺基或(甲基)丙烯酰氧基,更优选含有(甲基)丙烯酰氧基,进一步优选含有丙烯酰氧基。

[0460] 第一特定聚合性化合物优选为具有1~4个烯属不饱和键的聚合性化合物,更优选为具有1个或2个烯属不饱和键的聚合性化合物,从分辨率及耐化学性的观点出发,进一步优选为具有2个烯属不饱和键的聚合性化合物。

[0461] 第一特定聚合性化合物优选为单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯,从分辨率及耐化学性的观点出发,更优选为二(甲基)丙烯酸酯。

[0462] 并且,第一特定聚合性化合物优选为单丙烯酸酯或二丙烯酸酯,从分辨率及耐化学性的观点出发,更优选为二丙烯酸酯。

[0463] 第一特定聚合性化合物优选为包含直链状的脂肪族烃基或环状的脂肪族烃基及聚合性基团的化合物,从所获得的固化物的介电损耗正切的观点出发,优选为包含直链状的脂肪族烃基及聚合性基团的化合物。

[0464] 聚合性基团的优选方式与具有上述烯属不饱和键的基团的优选方式相同。

[0465] 作为上述直链状的脂肪族烃基,优选为直链状的脂肪族饱和烃基。

[0466] 从分辨率的观点出发,上述直链状的脂肪族烃基的碳原子数优选5以上,更优选6以上,进一步优选9以上,更优选10以上。上述碳原子数的上限并无特别限定,优选为20以下,更优选为15以下。

[0467] 上述脂肪族烃基中的氢原子可以被卤素原子等取代。作为卤素原子,优选氟原子。并且,上述脂肪族烃基未取代的方式也为本发明的优选方式之一。

[0468] 作为上述环状的脂肪族烃基,优选为脂肪族饱和烃基。

[0469] 作为上述环状的脂肪族烃基,可以为单环也可以为多环,优选为稠环。

[0470] 环状的脂肪族烃基的碳原子数优选5~20,更优选6~15,进一步优选6~12。

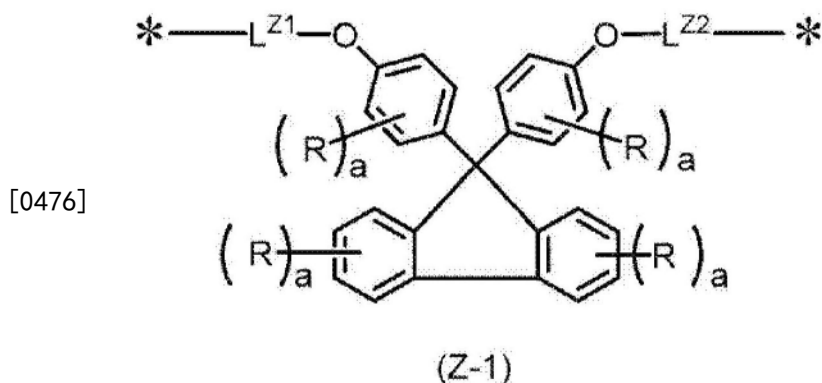
[0471] 作为环状的脂肪族烃基中的环结构的具体例,可以举出四氢二环戊二烯环、环己烷环、异冰片烯环、降冰片烯环、金刚烷环等。

[0472] 其中,从介电损耗正切的观点出发,第一特定聚合性化合物优选为烷基单(甲基)丙烯酸酯或亚烷基二(甲基)丙烯酸酯,更优选为亚烷基二(甲基)丙烯酸酯。

[0473] 并且,从介电损耗正切的观点出发,第一特定聚合性化合物优选为烷基单丙烯酸酯或亚烷基二丙烯酸酯,更优选为亚烷基二丙烯酸酯。

[0474] 并且,第一特定聚合性化合物也优选为包含下述式(Z-1)所表示的结构及聚合性基团的化合物。

[0475] [化学式37]



[0477] 式 (Z-1) 中, L^{Z1} 及 L^{Z2} 分别独立地表示氢原子可以被取代的烃基, R 分别独立地表示取代基, a 分别独立地表示 0 ~ 4 的整数, $*$ 表示与聚合性基团的键合位置。

[0478] 式 (Z-1) 中, L^{Z1} 及 L^{Z2} 分别独立地优选为氢原子可以被取代的亚烷基, 更优选为氢原子可以被取代的直链亚烷基。并且, L^{Z1} 及 L^{Z2} 分别独立地也优选为未取代的亚烷基, 也优选为未取代的直链亚烷基。

[0479] L^{Z1} 及 L^{Z2} 的碳原子数并无特别限定, 但优选为 1 ~ 10, 更优选为 1 ~ 4, 进一步优选为 1 或 2。

[0480] 式 (Z-1) 中, 作为 R , 可以举出烷基、芳基、卤素原子等。

[0481] 式 (Z-1) 中, a 优选为 0 ~ 2 的整数, 更优选为 0 或 1。并且, a 均为 0 的方式也为本发明的优选方式之一。

[0482] 式 (Z-1) 中, $*$ 优选未经连接基团而是以单键与聚合性基团键合。

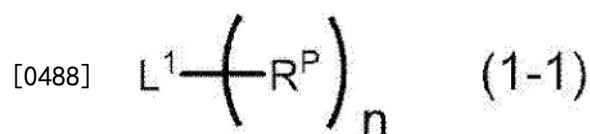
[0483] 聚合性基团的优选方式与具有上述烯属不饱和键的基团的优选方式相同。在此, 聚合性基团也优选 (甲基) 丙烯酰氧基、或乙烯基的方式。此外, 在上述方式中, 聚合性基团为丙烯酰氧基的方式也为本发明的优选方式之一。

[0484] 第一特定聚合性化合物优选为下述式 (1-1) 所表示的聚合性化合物。

[0485] (第二特定聚合性化合物)

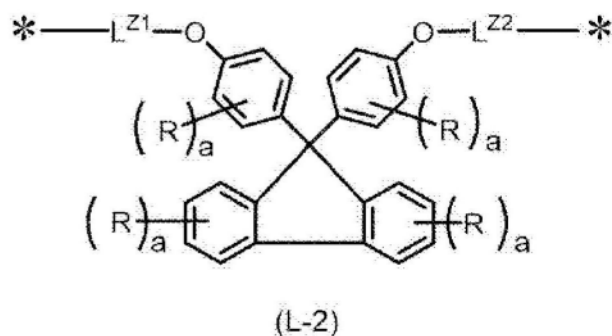
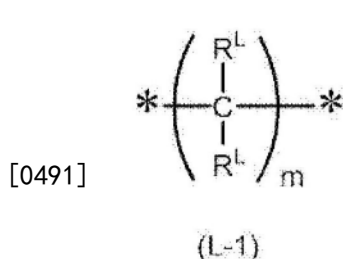
[0486] 本发明的第二树脂组合物含有式 (1-1) 所表示的聚合性化合物 (第二特定聚合性化合物)。

[0487] [化学式 38]



[0489] 在 n 为 1 的情况下, L^1 表示氢原子可以被取代的 1 价脂肪族烃基, 在 n 为 2 以上的情况下, L^1 表示含有下述式 (L-1) 所表示的结构、氢原子可以被取代的 n 价烃基、或下述式 (L-2) 所表示的结构, R^P 表示聚合性基团, n 表示 1 以上的整数。

[0490] [化学式 39]



[0492] 式(L-1)中, R^{L} 分别独立地表示氢原子或1价取代基,*分别独立地表示与式(1-1)中含有 R^{P} 的结构的关键合位置,m表示3以上的整数, $m \times 2$ 个 R^{L} 中的至少2个可以键合而形成环结构。

[0493] 式(L-2)中, L^{Z1} 及 L^{Z2} 分别独立地表示氢原子可以被取代的烃基,R分别独立地表示取代基,a分别独立地表示0~4的整数,*表示与式(1-1)中的 R^{P} 的关键合位置。

[0494] 式(1-1)中, L^1 优选为脂肪族烃基,更优选为饱和脂肪族烃基。

[0495] 式(1-1)中,在n为1的情况下, L^1 更优选为氢原子可以被取代的烷基。

[0496] 作为上述烷基,可以为直链状、支链状、环状或由它们的组合表示的结构中的任一个,但优选为直链状或支链状,从溶剂溶解性的观点出发,更优选为支链状。

[0497] 上述烷基的碳原子数优选为4~20,更优选为4~10,进一步优选为5~8。

[0498] 作为相对于上述氢原子的取代基,可以举出卤素原子等。作为卤素原子,优选氟原子。并且, L^1 为未取代的烃基的方式也为本发明的优选方式之一。

[0499] 式(1-1)中,在n为2以上且 L^1 表示含有式(L-1)所表示的结构、氢原子可以被取代的n价烃基的情况下, L^1 优选表示含有式(L-1)所表示的结构、氢原子可以被取代的n价脂肪族烃基,进一步优选表示含有式(L-1)所表示的结构、氢原子可以被取代的n价脂肪族饱和烃基。

[0500] 作为相对于上述氢原子的取代基,可以举出卤素原子等。作为卤素原子,优选氟原子。并且, L^1 为未取代的烃基的方式也为本发明的优选方式之一。

[0501] 其中,式(1-1)中, L^1 优选为直链状或环状的烃基。

[0502] 作为直链状的烃基,优选直链状的脂肪族烃基,更优选直链状的脂肪族饱和烃基。

[0503] 直链状的脂肪族饱和烃基的优选方式与上述第一特定聚合性化合物中的直链状的脂肪族饱和烃基的优选方式相同。

[0504] 作为环状的烃基,优选环状的脂肪族烃基,更优选环状的脂肪族饱和烃基。

[0505] 环状的脂肪族饱和烃基的优选方式与上述第一特定聚合性化合物中的环状的脂肪族饱和烃基的优选方式相同。

[0506] 式(L-1)中, R^{L} 分别独立地表示氢原子或1价取代基,优选氢原子。作为1价取代基,可以举出烷基、卤素原子等。作为卤素原子,优选氟原子。作为烷基,优选碳原子数1~4的烷基,更优选甲基。

[0507] 作为 $m \times 2$ 个 R^{L} 中的至少2个键合而形成的环结构,可以举出四氢二环戊二烯环、环己烷环、异冰片烯环、降冰片烯环、金刚烷环等。

[0508] 式(L-1)中,m优选为4以上的整数,更优选为5以上的整数,进一步优选为6以上的整数,尤其优选为9以上的整数。上述m的上限优选为20以下,更优选为15以下。

[0509] 式(L-1)中,*表示与式(1-1)中含有 R^P 的结构的键合位置,优选为未经连接基团而是以单键与式(1-1)中的 R^P 键合的键合位置。

[0510] 式(L-2)中, L^{Z1} 、 L^{Z2} 、R及a的优选方式与上述式(Z-1)中的 L^{Z1} 、 L^{Z2} 、R及a的优选方式相同。

[0511] 式(1-1)中,在 L^1 为式(L-2)所表示的结构的情况下,式(1-1)中的n为2。

[0512] 式(L-2)中,*表示与式(1-1)中的 R^P 的键合位置,且为未经连接基团而是以单键与式(1-1)中的 R^P 键合的键合位置。

[0513] 式(1-1)中,在n为1的情况、或n为2以上且 L^1 为含有式(L-1)所表示的结构的、氢原子可以被取代的n价烃基的情况下, L^1 的式量优选为70~250,更优选为100~200,进一步优选为140~180。

[0514] 式(1-1)中,在n为2以上且 L^1 为式(L-2)所表示的结构的情况下, L^1 的式量优选为370~600,更优选为370~500,进一步优选为370~450。

[0515] 式(1-1)中, R^P 优选为乙烯基、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、或(甲基)丙烯酰氧基,从分辨率及介电损耗正切的观点出发,更优选为(甲基)丙烯酰氧基,进一步优选为丙烯酰氧基。

[0516] 式(1-1)中,n优选为1~4的整数,更优选为1或2,进一步优选为2。

[0517] 第二特定聚合性化合物的烯属不饱和键当量优选为100~300g/mol。

[0518] 第二特定聚合性化合物的烯属不饱和键当量的下限优选为110g/mol以上,更优选为120g/mol以上,进一步优选为130g/mol以上。

[0519] 第二特定聚合性化合物的烯属不饱和键当量的上限优选为290g/mol以下,更优选为280g/mol以下,进一步优选为270g/mol以下。

[0520] (分子量)

[0521] 特定聚合性化合物的分子量优选为120~600,更优选为150~500,进一步优选为180~400。

[0522] (具体例)

[0523] 作为特定聚合性化合物的具体例,可以举出后述实施例中使用的化合物。

[0524] (含量)

[0525] 特定聚合性化合物相对于本发明的树脂组合物的总固体成分的含量优选为5~40质量%,更优选为6~35质量%,进一步优选为7~30质量%。

[0526] 特定聚合性化合物可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。在并用2种以上的情况下,其合计量优选在上述范围内。

[0527] <其他聚合性化合物>

[0528] 本发明的树脂组合物优选含有其他聚合性化合物。

[0529] 其他聚合性化合物为不与上述特定聚合性化合物对应的化合物。

[0530] 作为其他聚合性化合物,可以举出自由基交联剂或其他交联剂。

[0531] (自由基交联剂)

[0532] 本发明的树脂组合物可以含有自由基交联剂。

[0533] 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)丙烯酸基、马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰胺基等。

[0534] 其中,优选(甲基)丙烯酸基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基,从反应性的观点出发,更优选(甲基)丙烯酸基。

[0535] 自由基交联剂优选为具有1个以上的烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2个以上的烯属不饱和键的化合物。自由基交联剂可以具有3个以上烯属不饱和键。

[0536] 作为具有2个以上的上述烯属不饱和键的化合物,优选具有2~15个烯属不饱和键的化合物,更优选具有2~10个烯属不饱和键的化合物,进一步优选具有2~6个烯属不饱和键的化合物。

[0537] 从所获得的图案(固化物)的膜强度的观点出发,本发明的树脂组合物也优选含有具有2个烯属不饱和键的化合物和具有3个以上的上述烯属不饱和键的化合物。

[0538] 自由基交联剂的分子量优选2,000以下,更优选1,500以下,进一步优选900以下。自由基交联剂的分子量的下限优选100以上。

[0539] 作为自由基交联剂的具体例,可以举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)或其酯类、酰胺类,优选为不饱和羧酸与多元醇化合物的酯及不饱和羧酸与多元胺化合物的酰胺类。并且,还可以优选使用具有羟基、氨基、氢硫基等亲核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,优选具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或者多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物,进而也优选具有卤基、对甲苯磺酰氧基(tosyloxy group)等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或者多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且,作为另一例,也能够代替上述不饱和羧酸而使用取代为不饱和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基苯、烯丙醚的化合物组。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。

[0540] 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。作为在常压下具有100℃以上的沸点的化合物,可以举出国际公开第2021/112189号公报的0203段中所记载的化合物等。该内容被编入本说明书中。

[0541] 作为上述以外的优选的自由基交联剂,可以举出国际公开第2021/112189号公报的0204~0208段中记载的自由基聚合性化合物等。该内容被编入本说明书中。

[0542] 作为自由基交联剂,优选二季戊四醇四丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-320(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、A-TMMT(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制))、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-310(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制))、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD DPHA(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、A-DPH(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制))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。

[0543] 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号公报中记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-049860号公报、日本特公昭56-017654号公报、日本特公昭62-039417号公报、日本特公昭62-039418号公报中记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲

酸酯化合物类。作为自由基交联剂,也能够使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平01-105238号公报中记载的在分子内具有氨基结构、硫醚结构的化合物。

[0544] 自由基交联剂可以为具有羧基、磷酸基等酸基的自由基交联剂。具有酸基的自由基交联剂优选脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,更优选使脂肪族多羟基化合物的未反应羟基与非芳香族羧酸酐反应而使其具有酸基的自由基交联剂。尤其优选为如下化合物:使脂肪族多羟基化合物的未反应羟基与非芳香族羧酸酐反应而使其具有酸基的自由基交联剂中,脂肪族多羟基化合物为季戊四醇或二季戊四醇。作为市售品,例如可以举出TOAGOSEI CO.,LTD.制多元酸改性丙烯酸低聚物M-510、M-520等。

[0545] 具有酸基的自由基交联剂的酸值优选0.1~300mgKOH/g,更优选1~100mgKOH/g。自由基交联剂的酸值只要在上述范围内,则制造上的操作性优异且显影性优异。并且,聚合性良好。上述酸值按照JIS K 0070:1992的记载进行测定。

[0546] 从图案的分辨率和膜的伸缩性的观点出发,树脂组合物优选使用2官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

[0547] 作为具体的化合物,能够使用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、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、异三聚氰酸EO改性二丙烯酸酯、异三聚氰酸EO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官能甲基丙烯酸酯。这些根据需要可以混合使用2种以上。

[0548] 另外,例如PEG200二丙烯酸酯是指聚乙二醇链的式量为200左右的聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0549] 从抑制图案(固化物)的翘曲的观点出发,本发明的树脂组合物能够将单官能自由基交联剂优选地用作自由基交联剂。作为单官能自由基交联剂,可优选地使用聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸衍生物等。作为单官能自由基交联剂,为了抑制曝光前的挥发,还优选在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。

[0550] 在含有自由基交联剂的情况下,相对于树脂组合物的总固体成分,自由基交联剂的含量优选超过0质量%且60质量%以下。下限更优选5质量%以上。上限更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0551] 自由基交联剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。在并用2种以上的情况下,其合计量优选在上述范围内。

[0552] (其他交联剂)

[0553] 本发明的树脂组合物也优选含有与上述自由基交联剂不同的其他交联剂。

[0554] 其他交联剂是指上述的自由基交联剂以外的交联剂,优选为在分子内具有多个通过上述光产酸剂或光产碱剂的感光而促进(在与组合物中的其他化合物或其反应生成物之间形成共价键的)反应的基团的化合物,更优选为在分子内具有多个通过酸或碱的作用促进(在与组合物中的其他化合物或其反应生成物之间形成共价键的)反应的基团的化合物。

[0555] 上述酸或碱优选为在曝光工序中从光产酸剂或光产碱剂产生的酸或碱。

[0556] 作为其他交联剂,优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基中的至

少1种基团的化合物,更优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基中的至少1种基团直接键合于氮原子的结构的化合物。

[0557] 作为其他交联剂,例如,可以举出具有如下结构的化合物:使三聚氰胺、乙炔脲、脲、亚烷基脲、苯并胍胺等含氨基化合物与甲醛进行反应或使甲醛与醇进行反应并用酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基或烷氧基甲基取代上述氨基的氢原子的结构。这些化合物的制造方法并不受特别限定,只要为具有与通过上述方法制造的化合物相同结构的化合物即可。可以为这些化合物的羟甲基彼此自缩合而成的低聚物。

[0558] 作为上述含氨基化合物,将使用三聚氰胺的交联剂称为三聚氰胺系交联剂,将使用乙炔脲、脲或亚烷基脲的交联剂称为脲系交联剂,将使用亚烷基脲的交联剂称为亚烷基脲系交联剂,将使用苯并胍胺的交联剂称为苯并胍胺系交联剂。

[0559] 其中,本发明的树脂组合物优选含有选自脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂中的至少1种化合物,更优选含有选自后述乙炔脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂中的至少1种化合物。

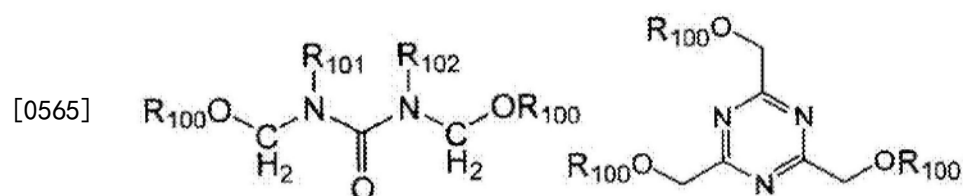
[0560] 作为本发明中的含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少1个的化合物,能够列举烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香族基团或下述脲结构的氮原子上或三嗪上取代的化合物作为结构例。

[0561] 关于上述化合物所具有的烷氧基甲基或酰氧基甲基,优选碳原子数2~5,优选碳原子数2或3,更优选碳原子数2。

[0562] 上述化合物所具有的烷氧基甲基及酰氧基甲基的总数优选1~10,更优选2~8,尤其优选3~6。

[0563] 上述化合物的分子量优选1500以下,更优选180~1200。

[0564] [化学式40]

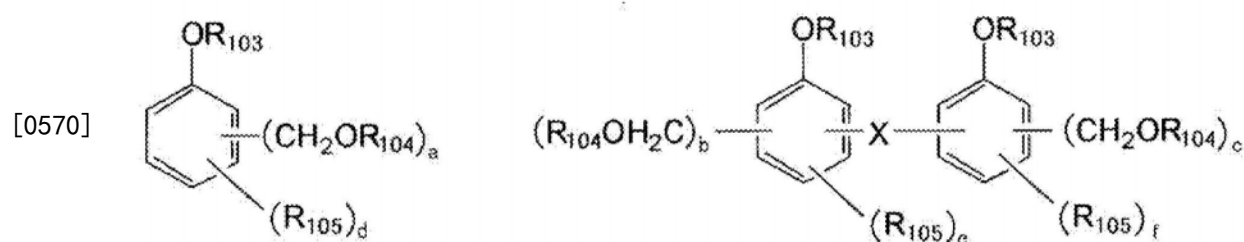


[0566] R_{100} 表示烷基或酰基。

[0567] R_{101} 及 R_{102} 分别独立地表示一价有机基团,并且可以相互键合而形成环。

[0568] 作为烷氧基甲基或酰氧基甲基直接被芳香族基团取代的化合物,例如能够列举如下述通式之类的化合物。

[0569] [化学式41]



[0571] 式中,X表示单键或2价有机基团,各个 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可溶性基团的基团(例如,

通过酸的作用进行脱离的基团、 $-C(R^4)_2COOR^5$ 所表示的基团(R^4 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^5 表示通过酸的作用进行脱离的基团。))。

[0572] 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。

[0573] 关于通过酸的作用而分解并生成碱可溶性基团的基团、通过酸的作用而离去的基团、 $-C(R^4)_2COOR^5$ 所表示的基团中的 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。

[0574] 式中, $R_{36} \sim R_{39}$ 各自独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 R_{36} 与 R_{37} 可以彼此键合而形成环。

[0575] 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。

[0576] 上述烷基可以为直链状、支链状中的任一种。

[0577] 作为上述环烷基,优选碳原子数3~12的环烷基,更优选碳原子数3~8的环烷基。

[0578] 上述环烷基可以为单环结构,也可以为稠环等多环结构。

[0579] 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。

[0580] 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的烷基。

[0581] 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。

[0582] 上述烯基优选碳原子数3~20的烯基,更优选碳原子数3~16的烯基。

[0583] 这些基团可以进一步具有公知的取代基。

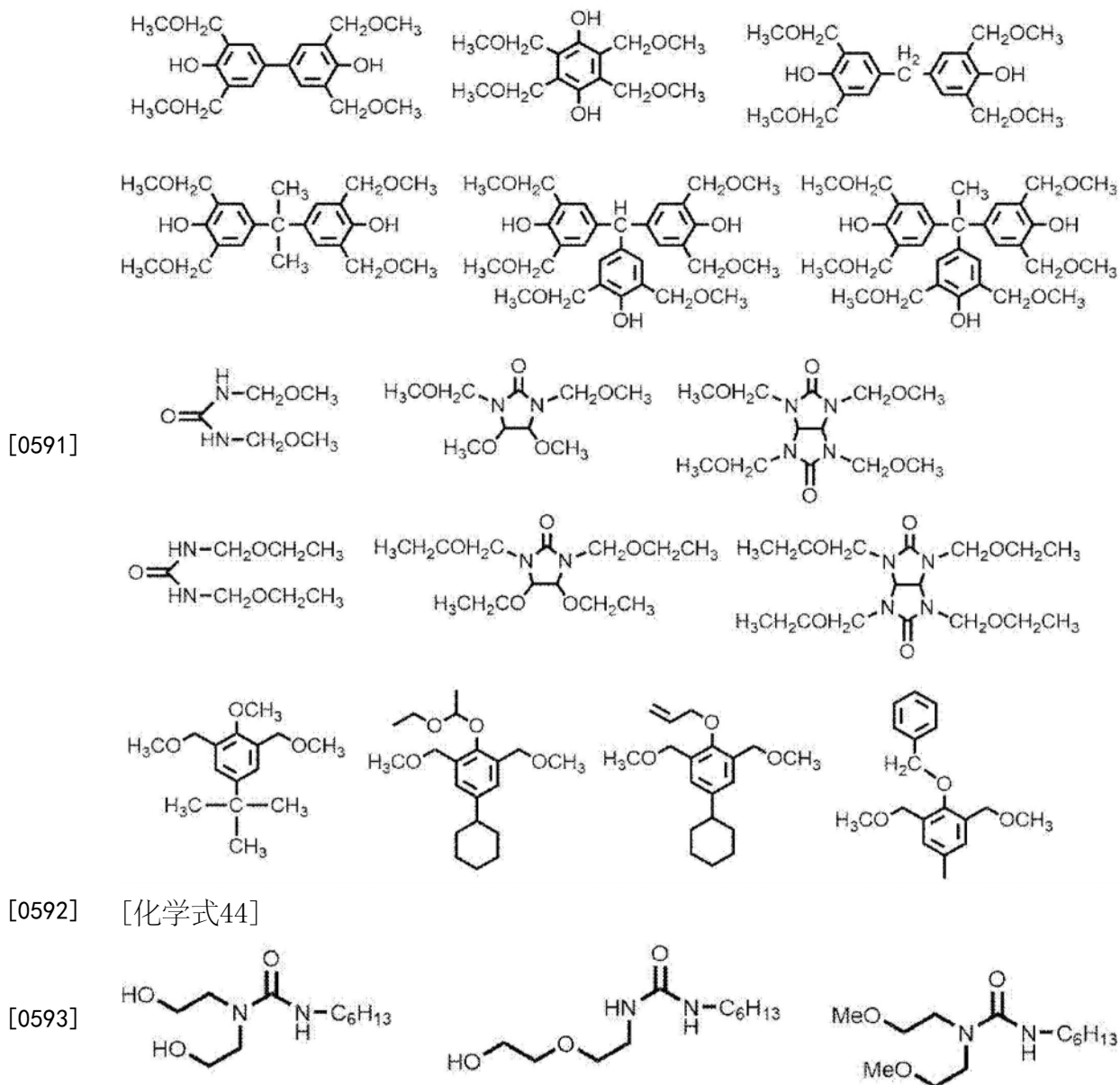
[0584] R_{01} 及 R_{02} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。

[0585] 作为通过酸的作用而分解并生成碱可溶性基团的基团或通过酸的作用而离去的基团,优选为叔烷基酯基、缩醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。进一步优选为叔烷基酯基、缩醛基。

[0586] 并且,作为具有选自酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基中的至少1种基团的化合物,也优选具有选自脲键及氨基甲酸酯键中的至少一者的基团的化合物。上述化合物的优选方式除了聚合性基团为选自酰氧基甲基、羟甲基、羟乙基及烷氧基甲基中的至少1种基团,而并非自由基聚合性基团以外,与上述交联剂U的优选方式相同。

[0587] 作为具有选自酰氧基甲基、羟甲基及羟乙基中的至少1种基团的化合物,具体能够列举以下结构。具有酰氧基甲基的化合物能够举出将下述化合物的烷氧基甲基变更为酰氧基甲基的化合物。作为在分子内具有烷氧基甲基或酰氧基甲基的化合物,能够列举如以下之类的化合物,但并不限于这些。

[0588] [化学式42]



[0594] 关于含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少1个的化合物,可以使用市售品,也可以使用通过公知的方法合成的化合物。

[0595] 从耐热性的观点出发,优选烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香环或三嗪环上取代的化合物。

[0596] 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。

[0597] 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、

[0598] 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、

[0599] 单羟甲基化乙烯脲或二羟甲基化乙烯脲、单甲氧基甲基化乙烯脲、二甲氧基甲基化乙烯脲、单乙氧基甲基化乙烯脲、二乙氧基甲基化乙烯脲、单丙氧基甲基化乙烯脲、二丙氧基甲基化乙烯脲、单丁氧基甲基化乙烯脲或二丁氧基甲基化乙烯脲等乙烯脲系交联剂、

[0600] 单羟甲基化丙烯脲、二羟甲基化丙烯脲、单甲氧基甲基化丙烯脲、二甲氧基甲基化丙烯脲、单乙氧基甲基化丙烯脲、二乙氧基甲基化丙烯脲、单丙氧基甲基化丙烯脲、二丙氧基甲基化丙烯脲、单丁氧基甲基化丙烯脲或二丁氧基甲基化丙烯脲等丙烯脲系交联剂、

[0601] 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。

[0602] 作为苯并胍胺系交联剂的具体例,例如可以举出单羟甲基化苯并胍胺、二羟甲基化苯并胍胺、三羟甲基化苯并胍胺、四羟甲基化苯并胍胺、单甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、单乙氧基甲基化苯并胍胺、二乙氧基甲基化苯并胍胺、三乙氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、单丙氧基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲基化苯并胍胺、四丙氧基甲基化苯并胍胺、单丁氧基甲基化苯并胍胺、二丁氧基甲基化苯并胍胺、三丁氧基甲基化苯并胍胺、四丁氧基甲基化苯并胍胺等。

[0603] 此外,作为具有选自羟甲基及烷氧基甲基中的至少1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1种基团的化合物。

[0604] 作为这种化合物的具体例,可以举出苯二甲醇、双(羟甲基)甲酚、双(羟甲基)二甲氧基苯、双(羟甲基)二苯醚、双(羟甲基)二苯甲酮、羟甲基苯甲酸羟甲基苯、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。

[0605] 作为其他交联剂,可以使用市售品,作为优选的市售品,可以举出46DMOC、46DMOEP(以上为ASAHI YUKIZAI CORPORATION制)、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)、NIKALAC(注册商标,以下相同)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上为Sanwa Chemical Co.,Ltd.制)等。

[0606] 本发明的树脂组合物也优选含有选自环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及苯并噁嗪化合物中的至少1种化合物作为其他交联剂。

[0607] -环氧化合物(具有环氧基的化合物)-

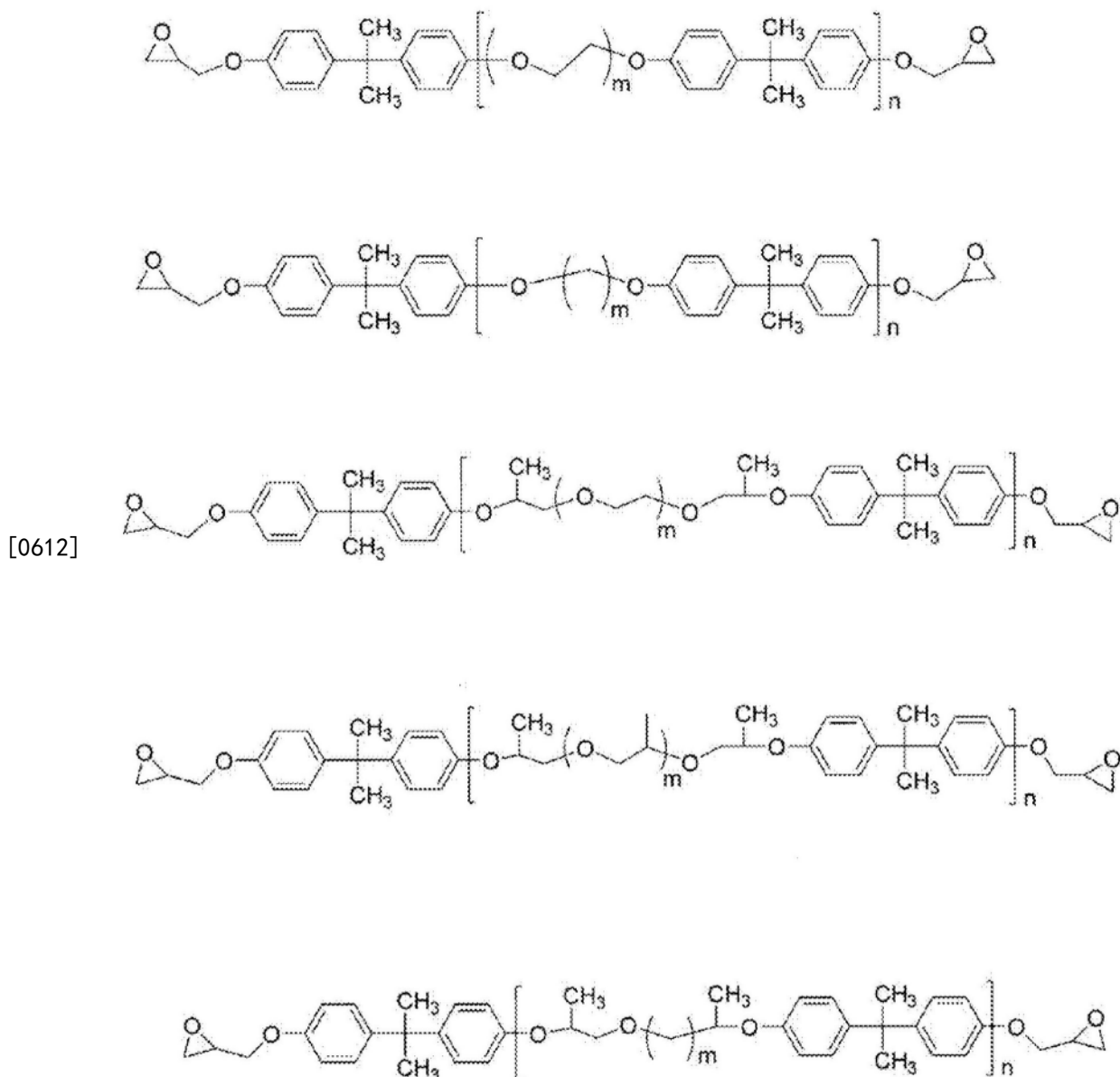
[0608] 作为环氧化合物,优选在一分子中具有2个以上环氧基的化合物。环氧基在200℃

以下进行交联反应且不会因交联而引发脱水反应,因此不易引起膜收缩。因此,通过含有环氧化合物,可有效地抑制树脂组合物的低温固化及翘曲。

[0609] 环氧化合物优选含有聚环氧乙烷基。由此,弹性模量进一步下降且能够抑制翘曲。聚环氧乙烷基表示环氧乙烷的重复单元数为2以上的基团,优选重复单元数为2~15。

[0610] 作为环氧化合物的例子,能够列举双酚A型环氧树脂;双酚F型环氧树脂;丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚等亚烷基二醇型环氧树脂或多元醇烃型环氧树脂;聚丙二醇二缩水甘油醚等聚亚烷基二醇型环氧树脂;聚甲基(缩水甘油氧基丙基)硅氧烷等含有环氧基的硅酮等,但并不限于这些。具体而言,可以举出EPICLON(注册商标,以下相同)850-S、EPICLONHP-4032、EPICLONHP-7200、EPICLON HP-820、EPICLON HP-4700、EPICLON HP-4770、EPICLON EXA-830LVP、EPICLON EXA-8183、EPICLON EXA-8169、EPICLON N-660、EPICLON N-665-EXP-S、EPICLON N-740(以上为商品名,DIC Corporation制)、RIKARESIN(注册商标,以下相同)BE0-20E、RIKARESIN BE0-60E、RIKARESIN HBE-100、RIKARESIN DME-100、RIKARESINL-200(以上为商品名,New Japan Chemical Co.,Ltd.制)、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S(以上为商品名,ADEKA CORPORATION制)、CELLOXIDE(注册商标,以下相同)2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2000、EHPE3150、EPOLEAD(注册商标,以下相同)GT401、EPOLEAD PB4700、EPOLEAD PB3600(以上为商品名,Daicel Corporation制)、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S(以上为商品名,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。并且,也可优选地使用以下化合物。

[0611] [化学式45]



[0613] 式中, n 为 1 ~ 5 的整数, m 为 1 ~ 20 的整数。

[0614] 在上述结构之中,从兼顾耐热性和伸长率的提高的观点出发,优选 n 为 1 ~ 2 且 m 为 3 ~ 7。

[0615] -氧杂环丁烷化合物(具有氧杂环丁基的化合物) -

[0616] 作为氧杂环丁烷化合物,能够举出在一分子中具有 2 个以上的氧杂环丁烷环的化合物、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)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。作为具体的例子,能够优选地使用 TOAGOSEI CO., LTD. 制的 ARON OXETANE 系列(例如, OXT-121、OXT-221),这些可以单独使用或混合使用 2 种以上。

[0617] -苯并噁嗪化合物(具有苯并噁嗪基的化合物) -

[0618] 由于由开环加成反应引起的交联反应,苯并噁嗪化合物在固化时不产生脱气,进一步减少热收缩以抑制产生翘曲,因此优选。

[0619] 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,Shikoku Chemicals Corporation制)、聚羟基苯乙烯树脂的苯并噁嗪加成物、苯酚醛清漆型二氢苯并噁嗪化合物。这些可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0620] 相对于树脂组合物的总固体成分,其他交联剂的含量优选为0.1~30质量%,更优选为0.1~20质量%,进一步优选为0.5~15质量%,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。在含有2种以上的其他交联剂的情况下,优选其合计在上述范围内。

[0621] (聚合引发剂)

[0622] 本发明的树脂组合物含有光聚合引发剂。

[0623] 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,能够适当选自公知的光自由基聚合引发剂。例如,优选对紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的光自由基聚合引发剂。并且,也可以为与被光激发的增感剂作用并生成活性自由基的活性剂。

[0624] 光自由基聚合引发剂优选至少含有1种在波长约240~800nm(优选为330~500nm)的范围内至少具有约 $50\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 摩尔吸光系数的化合物。化合物的摩尔吸光系数能够利用公知的方法测定。例如,优选通过紫外可见分光光度计(Varian公司制Cary-5spectrophotometer),使用乙酸乙酯溶剂,在0.01g/L的浓度下进行测定。

[0625] 作为光自由基聚合引发剂,能够任意使用公知的化合物。例如,可以举出卤化烃衍生物(例如具有三嗪骨架的化合物、具有噁二唑骨架的化合物、具有三卤甲基的化合物等)、酰基氧化膦等酰基膦化合物、六芳基双咪唑、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、偶氮类化合物、叠氮化合物、茂金属化合物、有机硼化合物、铁芳烃络合物等。关于这些的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0165~0182段、国际公开第2015/199219号的0138~0151段的记载,该内容被编入本说明书中。并且,可以举出日本特开2014-130173号公报的0065~0111段、日本专利第6301489号公报中记载的化合物、MATERIAL STAGE 37~60p,vol.19,No.3,2019中记载的过氧化物系光聚合引发剂、国际公开第2018/221177号中记载的光聚合引发剂、国际公开第2018/110179号中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-043864号公报中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-044030号公报中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-167313号公报中记载的过氧化物系引发剂,这些内容被编入本说明书中。

[0626] 作为酮化合物,例如可以例示日本特开2015-087611号公报的0087段中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。在市售品中,也可优选地使用KAYACURE DETX-S(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)。

[0627] 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号公报中记载的氨基苯乙酮系引发剂、日本专利第4225898号中记载的酰基氧化膦系引发剂,该内容被编入本说明书中。

[0628] 作为 α -羟基酮系引发剂,能够使用Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为IGM Resins B.V.公司制)、IRGACURE 184(IRGACURE为注册商标)、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127(以上为BASF公司制)。

[0629] 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)、IRGACURE 907、IRGACURE 369及IRGACURE 379(以上为BASF公司制)。

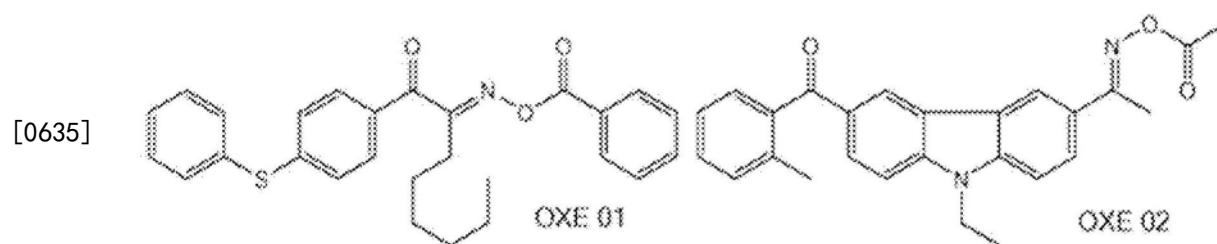
[0630] 作为氨基苯乙酮系引发剂、酰基氧化膦系引发剂、茂金属化合物,例如也能够优选地使用国际公开第2021/112189号的0161~0163段中记载的化合物。该内容被编入本说明书中。

[0631] 作为光自由基聚合引发剂,可以更优选地列举肟化合物。通过使用肟化合物,能够进一步有效地提高曝光宽容度。肟化合物的曝光宽容度(曝光余裕度)较广,并且也作为光固化促进剂而起作用,因此尤其优选。

[0632] 作为肟化合物的具体例,可以举出日本特开2001-233842号公报中记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第1653-1660页)中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第156-162页)中记载的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年,第202-232页)中记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中记载的化合物、日本专利第6065596号公报中记载的化合物、国际公开第2015/152153号中记载的化合物、国际公开第2017/051680号中记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025~0038段中记载的化合物、国际公开第2013/167515号中记载的化合物等,该内容被编入本说明书中。

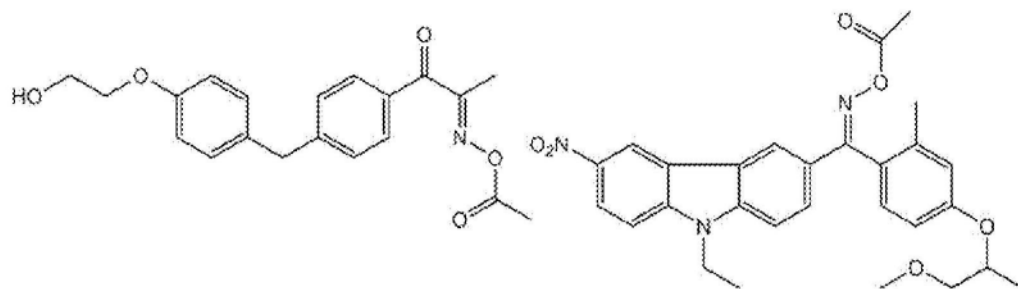
[0633] 作为优选的肟化合物,例如可以举出下述结构的化合物、3-(苯甲酰氧基(亚氨基))丁-2-酮、3-(乙酰氧基(亚氨基))丁-2-酮、3-(丙酰氧基(亚氨基))丁-2-酮、2-(乙酰氧基(亚氨基))戊-3-酮、2-(乙酰氧基(亚氨基))-1-苯基丙-1-酮、2-(苯甲酰氧基(亚氨基))-1-苯基丙-1-酮、3-((4-甲苯磺酰氧基)亚氨基)丁-2-酮以及2-(乙氧基羰基氧基(亚氨基))-1-苯基丙-1-酮等。在树脂组合物中,尤其优选使用肟化合物作为光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂的肟化合物在分子内具有 $>C=N-O-C(=O)-$ 的连接基团。

[0634] [化学式46]

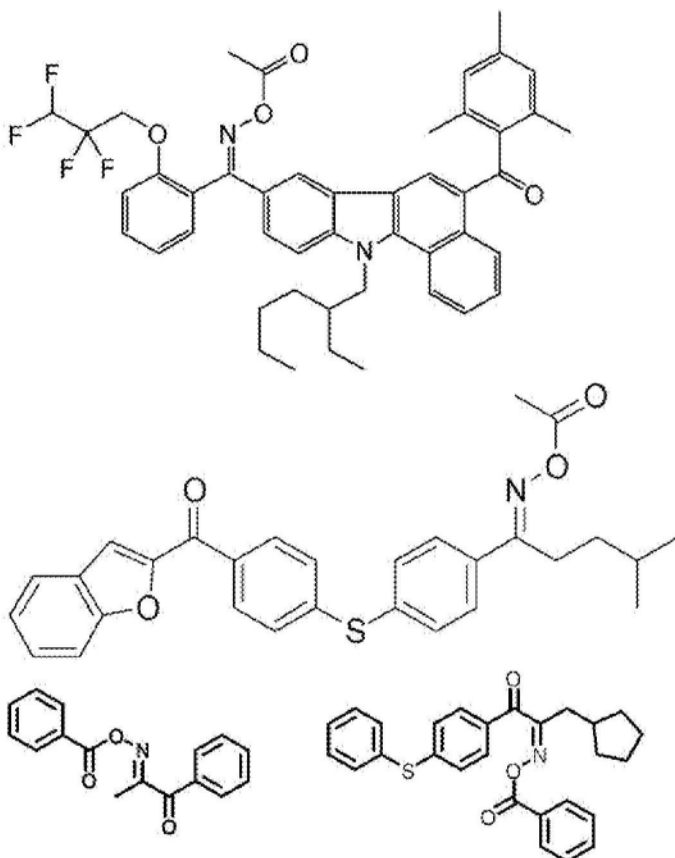


[0636] 作为肟化合物的市售品,可以举出IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04(以上为BASF公司制)、Adeka OptomerN-1919(ADEKA CORPORATION制,日本特开2012-014052号公报中记载的光自由基聚合引发剂2)、TR-PBG-301、TR-PBG-304、TR-PBG-305、TR-PBG-3057(Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制)、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930(ADEKA CORPORATION制)、DFI-091(Daito Chemix Corporation制)、Quantacure PDO(WARD BLEKINSOP公司制)、Omnirad 1316、Omnirad 1312(IGM Resins公司制)、SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA制)。并且,也能够使用下述结构的肟化合物。

[0637] [化学式47]



[0638]



[0639] 作为光自由基聚合引发剂,例如也能够使用国际公开第2021/112189号的0169~0171段中记载的具有茚环的脒化合物、具有咪唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的脒化合物、具有氟原子的脒化合物。

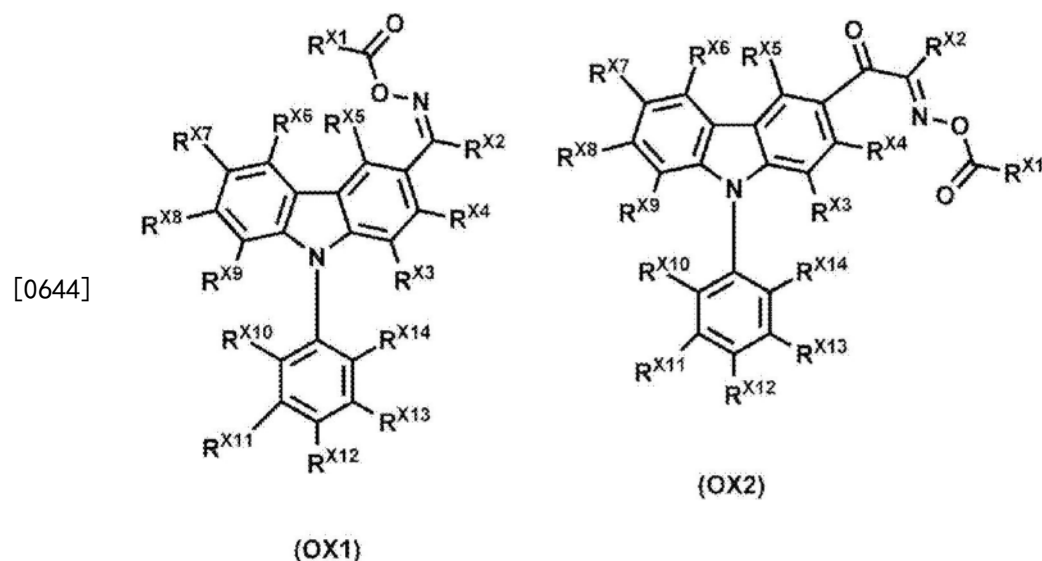
[0640] 并且,也能够使用国际公开第2021/020359号中记载的0208~0210段中记载的具有硝基的脒化合物、具有苯并呋喃骨架的脒化合物、在咪唑骨架上键合有具有羟基的取代基的脒化合物。这些内容被编入本说明书中。

[0641] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有在芳香族环导入吸电子基团而成的芳香族环基 Ar^{OX1} 的脒化合物(以下,也称为脒化合物OX)。作为上述芳香族环基 Ar^{OX1} 所具有的吸电子基团,可以举出酰基、硝基、三氟甲基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氰基,优选酰基及硝基,从容易形成耐光性优异的膜的理由出发,更优选为酰基,进一步优选为苯甲酰基。苯甲酰基可以具有取代基。作为取代基,优选为卤素原子、氰基、硝基、羟基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烯基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、酰基或氨基,更优选为烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基或氨基,进

一步优选为烷氧基、烷基硫烷基或氨基。

[0642] 脒化合物OX优选为选自式(OX1)所表示的化合物及式(OX2)所表示的化合物中的至少1种,更优选为式(OX2)所表示的化合物。

[0643] [化学式48]



[0645] 式中, R^{X1} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、酰基、酰氧基、氨基、膦酰基、氨基甲酰基或氨基磺酰基,

[0646] 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,

[0647] $R^{X3} \sim R^{X14}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0648] 但是, $R^{X10} \sim R^{X14}$ 中的至少1个为吸电子基团。

[0649] 在上述式中, 优选 R^{X12} 为吸电子基团, R^{X10} 、 R^{X11} 、 R^{X13} 、 R^{X14} 为氢原子。

[0650] 作为脒化合物OX的具体例, 可以举出日本专利第4600600号公报的0083~0105段中记载的化合物, 该内容被编入本说明书中。

[0651] 作为尤其优选的脒化合物, 可以举出日本特开2007-269779号公报中所示出的具有特定取代基的脒化合物、日本特开2009-191061号公报中所示出的具有硫代芳基的脒化合物等, 该内容被编入本说明书中。

[0652] 从曝光灵敏度的观点出发, 光自由基聚合引发剂优选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、脒化合物、三芳基咪唑二聚物、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。

[0653] 并且, 光自由基聚合引发剂为三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脒化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓盐化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物, 更优选选自三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、茂金属化合物、脒化合物、三芳基咪唑二聚物、二苯甲酮化合物中的至少1种化合物, 进一步优选茂金属化合物或脒化合物。

[0654] 作为光自由基聚合引发剂,也能够使用国际公开第2021/020359号中记载的0175~0179段中记载的化合物、国际公开第2015/125469号的0048~0055段中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0655] 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。通过使用这种光自由基聚合引发剂,从光自由基聚合引发剂的一分子产生2个以上的自由基,因此可以获得良好的灵敏度。并且,在使用了非对称结构的化合物的情况下,结晶性下降而在溶剂等中的溶解性提高,随时间的经过变得不易析出,由此能够提高树脂组合物的经时稳定性。作为2官能或者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段中记载的脲化合物的二聚体、日本特表2013-522445号公报中记载的化合物(E)及化合物(G)、国际公开第2016/034963号中记载的Cmpd1~7、日本特表2017-523465号公报的0007段中记载的脲酯类光引发剂、日本特开2017-167399号公报的0020~0033段中记载的光引发剂、日本特开2017-151342号公报的0017~0026段中记载的光聚合引发剂(A)、日本专利第6469669号公报中记载的脲酯光引发剂等,该内容被编入本说明书中。

[0656] 在树脂组合物含有光聚合引发剂的情况下,其含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选0.1~30质量%,更优选0.1~20质量%,进一步优选0.5~15质量%,更进一步优选1.0~10质量%。光聚合引发剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。当含有2种以上的光聚合引发剂时,优选合计量在上述范围内。

[0657] 另外,有时光聚合引发剂也会作为热聚合引发剂发挥作用,因此有时通过烘箱、热板等的加热会进一步促进基于光聚合引发剂的交联。

[0658] (增感剂)

[0659] 树脂组合物可以含有增感剂。增感剂吸收特定的活性放射线而成为电子激励状态。成为电子激励状态的增感剂与热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂等接触而产生电子转移、能量转移、发热等作用。由此,热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂发生化学变化而分解,并生成自由基、酸或碱。

[0660] 作为能够使用的增感剂,能够使用二苯甲酮系、米蚩酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啉酮(anthrapyridone)系、亚苄基(benzylidene)系、氧杂菁(oxonol)系、吡唑并三唑偶氮系、吡啉酮偶氮系、花青系、吩噻嗪系、吡咯并吡唑偶氮甲碱系、咕吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛蓝系等的化合物。

[0661] 作为增感剂,例如,可以举出米蚩酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基亚苄基)环戊烷、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲氨基)查耳酮、4,4'-双(二乙氨基)查耳酮、对二甲氨基亚肉桂基茛满酮、对二甲氨基亚苄基茛满酮、2-(对二甲氨基苯基亚联苯基)-苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯基亚乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯基亚乙烯基)异蔡并噻唑、1,3-双(4'-二甲氨基亚苄基)丙酮、1,3-双(4'-二乙氨基亚苄基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙氨基香豆素(7-(二乙氨基)香豆素-3-羧酸乙酯)、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯基二

乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-吗啉代二苯甲酮、二甲氨基苯甲酸异戊酯、二乙氨基苯甲酸异戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(对二甲氨基苯甲酰基)苯乙烯、二苯乙酰胺、苯甲酰苯胺、N-甲基乙酰苯胺、3',4'-二甲基乙酰苯胺等。

[0662] 并且,也可以使用其他增感色素。

[0663] 关于增感色素的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0161~0163段的记载,该内容被编入本说明书中。

[0664] 在树脂组合物含有增感剂的情况下,增感剂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选0.01~20质量%,更优选0.1~15质量%,进一步优选0.5~10质量%。增感剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0665] (链转移剂)

[0666] 本发明的树脂组合物可以含有链转移剂。链转移剂例如定义在《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。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、用于RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer:可逆加成断裂链转移)聚合的具有硫代羰基硫基的二硫代苯甲酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯化合物等。这些可以向低活性自由基供给氢而生成自由基,或者通过经氧化之后去质子而生成自由基。尤其,能够优选地使用硫醇化合物。

[0667] 并且,链转移剂也能够使用国际公开第2015/199219号的0152~0153段中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0668] 在树脂组合物具有链转移剂的情况下,链转移剂的含量相对于树脂组合物的总固体成分100质量份,优选0.01~20质量份,更优选0.1~10质量份,进一步优选0.5~5质量份。链转移剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在链转移剂为2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[0669] (产碱剂)

[0670] 本发明的树脂组合物可以含有产碱剂。在此,产碱剂是指能够通过物理作用或化学作用产生碱的化合物。作为优选的产碱剂,可以举出热产碱剂及光产碱剂。

[0671] 尤其,树脂组合物包含环化树脂的前体时,优选树脂组合物包含产碱剂。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的物质,例如作为半导体封装中所含的再配线层用层间绝缘膜的性能变得良好。

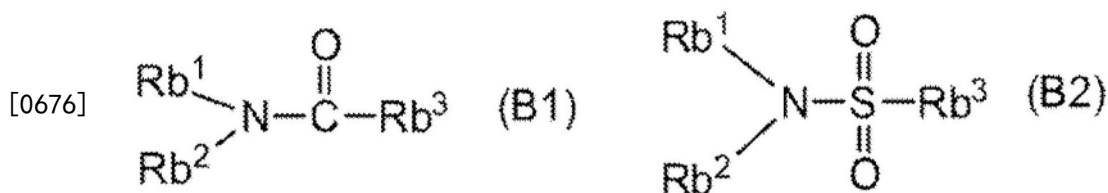
[0672] 作为产碱剂,可以为离子型产碱剂,也可以为非离子型产碱剂。作为从产碱剂产生的碱,例如,可以举出仲胺、叔胺。

[0673] 产碱剂并不受特别限定,能够使用公知的产碱剂。作为公知的产碱剂,例如可以举出氨基甲酰肼化合物、氨基甲酰羟基胺化合物、氨基甲酸化合物、甲酰胺化合物、乙酰胺化合物、氨基甲酸酯化合物、苄基氨基甲酸酯化合物、硝基苄基氨基甲酸酯化合物、磺酰胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、吡啶衍生物化合物、 α -氨基苯乙酮衍生物化合物、季铵盐衍生物化合物、亚胺盐、吡啶鎓盐、 α -内酯环衍生物化合物、胺酰亚胺化合物、邻

苯二甲酰亚胺衍生物化合物、酰氧基亚胺化合物等。

[0674] 作为非离子型产碱剂的具体的化合物,可以举出式(B1)、式(B2)或式(B3)所表示的化合物。

[0675] [化学式49]



[0677] 式(B1)及式(B2)中, Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 分别独立地表示不具有叔胺结构的有机基团、卤素原子或氢原子。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价氮原子的3个键合键均与烃基的碳原子共价键合的结构。因此,在与3价氮原子键合的碳原子为构成羰基的碳原子的情况下,即在与氮原子形成酰胺基的情况下,并非为叔胺结构。

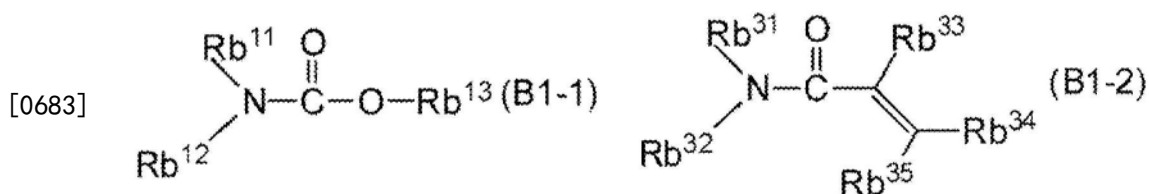
[0678] 式(B1)及(B2)中, Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 中优选至少1个含有环状结构,更优选至少2个含有环状结构。作为环状结构,可以为单环及稠环中的任一种,优选单环或由2个单环稠合而成的稠环。单环优选5元环或6元环,更优选6元环。单环优选环己烷环及苯环,更优选环己烷环。

[0679] 更具体而言, Rb^1 及 Rb^2 优选为氢原子、烷基(优选碳原子数1~24,更优选2~18,进一步优选3~12)、烯基(优选碳原子数2~24,更优选2~18,进一步优选3~12)、芳基(优选碳原子数6~22,更优选6~18,进一步优选6~10)或芳烷基(优选碳原子数7~25,更优选7~19,进一步优选7~12)。这些基团可以具有取代基。 Rb^1 与 Rb^2 可以彼此键合而形成环。作为所形成的环,优选4~7元的含氮杂环。 Rb^1 及 Rb^2 优选为可以具有取代基的直链、支链或环状的烷基(优选碳原子数1~24,更优选2~18,进一步优选3~12),更优选为可以具有取代基的环烷基(优选碳原子数3~24,更优选3~18,进一步优选3~12),进一步优选可以具有取代基的环己基。

[0680] 作为 Rb^3 ,可以举出烷基(优选碳原子数1~24,更优选2~18,进一步优选3~12)、芳基(优选碳原子数6~22,更优选6~18,进一步优选6~10)、烯基(优选碳原子数2~24,更优选2~12,进一步优选2~6)、芳烷基(优选碳原子数7~23,更优选7~19,进一步优选7~12)、芳烯基(优选碳原子数8~24,更优选8~20,进一步优选8~16)、烷氧基(优选碳原子数1~24,更优选2~18,进一步优选3~12)、芳氧基(优选碳原子数6~22,更优选6~18,进一步优选6~12)或芳烷氧基(优选碳原子数7~23,更优选7~19,进一步优选7~12)。其中,优选环烷基(优选碳原子数3~24,更优选3~18,进一步优选3~12)、芳基烯基、芳基烷氧基。 Rb^3 可以进一步具有取代基。

[0681] 式(B1)所表示的化合物优选为下述式(B1-1)或下述式(B1-2)所表示的化合物。

[0682] [化学式50]



[0684] 式中, Rb^{11} 及 Rb^{12} 和 Rb^{31} 及 Rb^{32} 的含义分别与式 (B1) 中的 Rb^1 及 Rb^2 的含义相同。

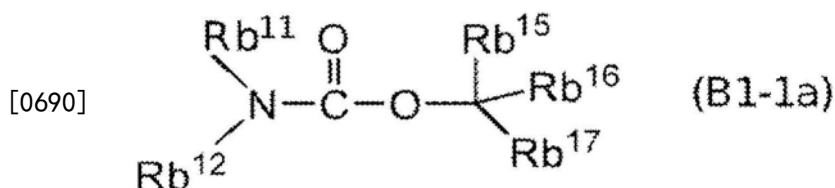
[0685] Rb^{13} 为烷基 (优选碳原子数 1 ~ 24, 更优选 2 ~ 18, 进一步优选 3 ~ 12)、烯基 (优选碳原子数 2 ~ 24, 更优选 2 ~ 18, 进一步优选 3 ~ 12)、芳基 (优选碳原子数 6 ~ 22, 更优选 6 ~ 18, 进一步优选 6 ~ 12)、芳烷基 (优选碳原子数 7 ~ 23, 更优选 7 ~ 19, 进一步优选 7 ~ 12), 可以具有取代基。其中, Rb^{13} 优选芳烷基。

[0686] Rb^{33} 及 Rb^{34} 分别独立地为氢原子、烷基 (优选碳原子数 1 ~ 12, 更优选 1 ~ 8, 进一步优选 1 ~ 3)、烯基 (优选碳原子数 2 ~ 12, 更优选 2 ~ 8, 进一步优选 2 ~ 3)、芳基 (优选碳原子数 6 ~ 22, 更优选 6 ~ 18, 进一步优选 6 ~ 10)、芳烷基 (优选碳原子数 7 ~ 23, 更优选 7 ~ 19, 进一步优选 7 ~ 11), 优选氢原子。

[0687] Rb^{35} 为烷基 (优选碳原子数 1 ~ 24, 更优选 1 ~ 12, 进一步优选 3 ~ 8)、烯基 (优选碳原子数 2 ~ 12, 更优选 2 ~ 10, 进一步优选 3 ~ 8)、芳基 (优选碳原子数 6 ~ 22, 更优选 6 ~ 18, 进一步优选 6 ~ 12)、芳烷基 (优选碳原子数 7 ~ 23, 更优选 7 ~ 19, 进一步优选 7 ~ 12), 优选芳基。

[0688] 式 (B1-1) 所表示的化合物优选为式 (B1-1a) 所表示的化合物。

[0689] [化学式 51]

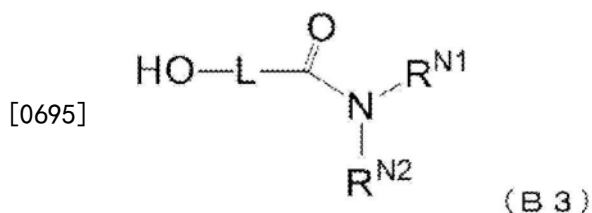


[0691] Rb^{11} 及 Rb^{12} 的含义与式 (B1-1) 中的 Rb^{11} 及 Rb^{12} 的含义相同。

[0692] Rb^{15} 及 Rb^{16} 为氢原子、烷基 (优选碳原子数 1 ~ 12, 更优选 1 ~ 6, 进一步优选 1 ~ 3)、烯基 (优选碳原子数 2 ~ 12, 更优选 2 ~ 6, 进一步优选 2 ~ 3)、芳基 (优选碳原子数 6 ~ 22, 更优选 6 ~ 18, 进一步优选 6 ~ 10)、芳烷基 (优选碳原子数 7 ~ 23, 更优选 7 ~ 19, 进一步优选 7 ~ 11), 优选氢原子或甲基。

[0693] Rb^{17} 为烷基 (优选碳原子数 1 ~ 24, 更优选 1 ~ 12, 进一步优选 3 ~ 8)、烯基 (优选碳原子数 2 ~ 12, 更优选 2 ~ 10, 进一步优选 3 ~ 8)、芳基 (优选碳原子数 6 ~ 22, 更优选 6 ~ 18, 进一步优选 6 ~ 12)、芳烷基 (优选碳原子数 7 ~ 23, 更优选 7 ~ 19, 进一步优选 7 ~ 12), 其中, 优选芳基。

[0694] [化学式 52]

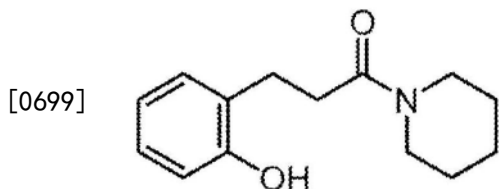


[0696] 在式 (B3) 中, L 表示烃基, 该烃基为在连接相邻的氧原子和碳原子的连接链的路径

上具有饱和烃基的2价烃基,并且连接链的路径上的原子数为3个以上。并且, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地表示1价有机基团。

[0697] 在本说明书中,“连接链”是指,在连接连接对象的2个原子或连接原子组之间的路径上的原子链中以最短(最小原子数)连接这些连接对象的链。例如,在由下述式表示的化合物中,L由亚苯基亚乙基构成,并且具有亚乙基作为饱和烃基,连接链由四个碳原子构成,连接链的路径上的原子数(即,为构成连接链的原子的数量,以下,也称为“连接链长”或者“连接链的长度”)为4个。

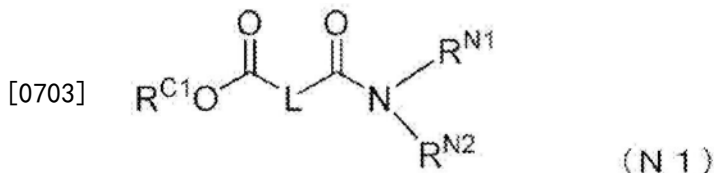
[0698] [化学式53]



[0700] 式(B3)的L中的碳原子数(也包含除了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出发,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。作为产碱剂的具体的优选化合物,例如也可以举出国际公开第2020/066416号的0102~0168段中记载的化合物、国际公开第2018/038002号的0143~0177段中记载的化合物。

[0701] 并且,产碱剂也优选包含下述式(N1)所表示的化合物。

[0702] [化学式54]



[0704] 式(N1)中, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地表示1价有机基团, R^{C1} 表示氢原子或保护基,L表示2价连接基团。

[0705] L为2价连接基团,优选为2价有机基团。连接基团的连接链长优选为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。连接链长是指在式中的2个羰基之间成为最短路程的原子排列中存在的原子的数量。

[0706] 式(N1)中, R^{N1} 及 R^{N2} 分别独立地表示1价有机基团(优选碳原子数1~24,更优选2~18,进一步优选3~12),优选为烃基(优选碳原子数1~24,更优选1~12,进一步优选1~10),具体而言,能够列举脂肪族烃基(优选碳原子数1~24,更优选1~12,进一步优选1~10)或芳香族烃基(优选碳原子数6~22,更优选6~18,进一步优选6~10),优选脂肪族烃基。若使用脂肪族烃基作为 R^{N1} 及 R^{N2} ,则所产生的碱的碱性高,因此优选。另外,脂肪族烃基及芳香族烃基可以具有取代基,并且,脂肪族烃基及芳香族烃基可以在脂肪族烃链中或芳香环中、取代基中具有氧原子。尤其,可以例示脂肪族烃基在烃链中具有氧原子的方式。

[0707] 作为构成 R^{N1} 及 R^{N2} 的脂肪族烃基,可以举出直链或支链的链状烷基、环状烷基、含有链状烷基与环状烷基的组基团、在链中具有氧原子的烷基。直链或支链的链状烷基

的碳原子数优选1~24,更优选2~18,进一步优选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。

[0708] 环状烷基的碳原子数优选3~12,更优选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。

[0709] 包含链状烷基与环状烷基的组合物基团的碳原子数优选4~24,更优选4~18,进一步优选4~12。包含链状烷基与环状烷基的组合物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。

[0710] 在链中具有氧原子的烷基的碳原子数优选2~12,更优选2~6,进一步优选2~4。在链中具有氧原子的烷基可以为链状,也可以为环状,也可以为直链或支链。

[0711] 其中,从提高后述的分解生成碱的沸点的观点出发, R^{N1} 及 R^{N2} 优选碳原子数5~12的烷基。但是,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。

[0712] R^{N1} 及 R^{N2} 可以相互连接而形成环状结构。环状结构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,但优选单环。作为所形成的环状结构,优选式(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、吡唑啉环、哌啉环、哌嗪环及吗啉环等,可优选地列举吡咯啉环、吡咯烷环、哌啉环、哌嗪环、吗啉环。

[0713] R^{C1} 表示氢原子或保护基,优选氢原子。

[0714] 作为保护基,优选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。

[0715] 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,可以举出烷氧基烷基,优选甲氧基甲基(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、环氧丙基、氧杂环丁基、四氢呋喃基、四氢吡喃(THP)基等。

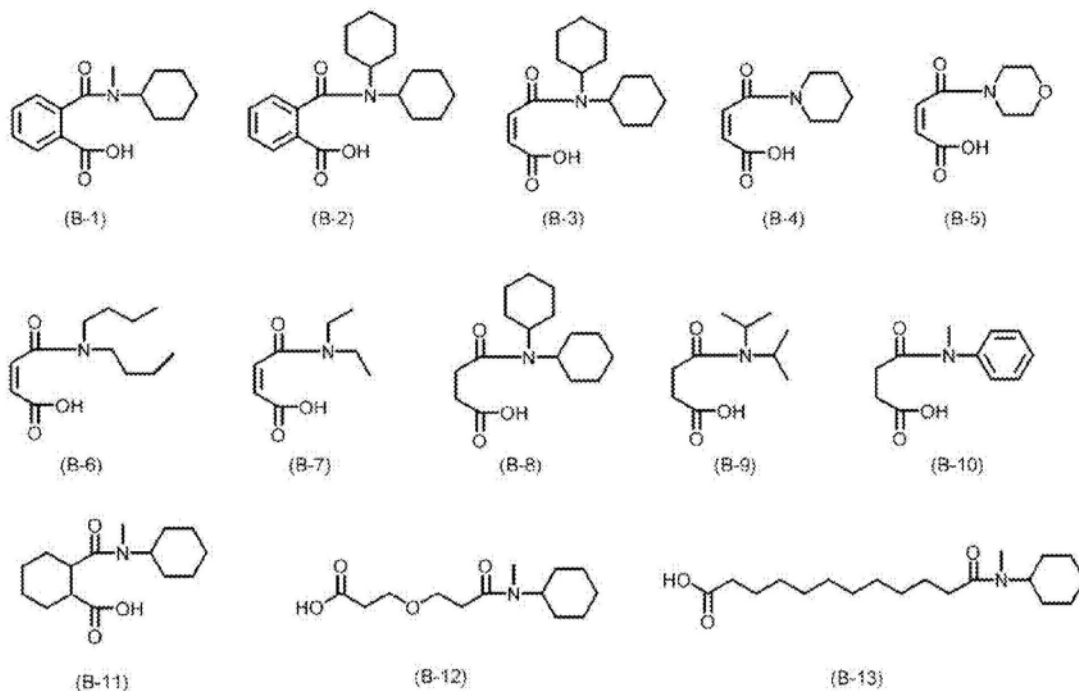
[0716] 式(N1)中,构成L的2价连接基团并无特别限定,优选烃基,更优选脂肪族烃基。烃基可以具有取代基,也可以在烃链中具有碳原子以外的原子。2价连接基团更优选为可以在链中具有氧原子的2价烃连接基团,进一步优选可以在链中具有氧原子的2价脂肪族烃基、2价芳香族烃基或包含可以在链中具有氧原子的2价脂肪族烃基与2价芳香族烃基的组合物基团,进一步优选可以在链中具有氧原子的2价脂肪族烃基。这些基团可以不具有氧原子。

[0717] 2价烃连接基团的碳原子数优选1~24,更优选2~12,进一步优选2~6。2价脂肪族烃基的碳原子数优选1~12,更优选2~6,进一步优选2~4。2价芳香族烃基的碳原子数优选6~22,更优选6~18,进一步优选6~10。含有2价脂肪族烃基与2价芳香族烃基的组合物基团(例如,亚芳烷基)的碳原子数优选7~22,更优选7~18,进一步优选7~10。

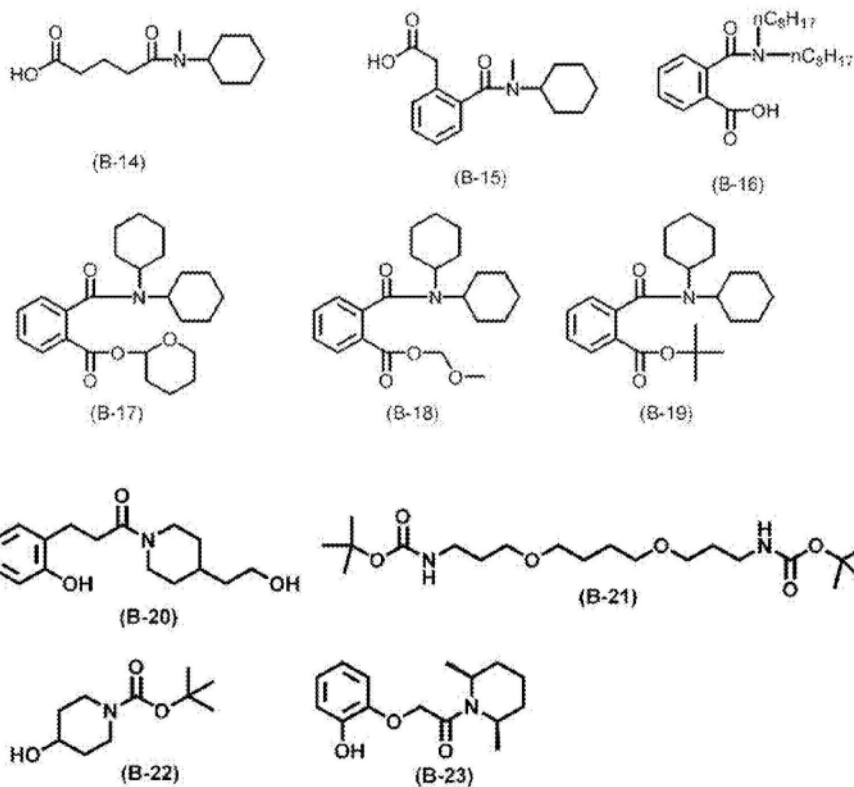
[0718] 具体而言,连接基团L优选直链或支链的链状亚烷基、环状亚烷基、含有链状亚烷基与环状亚烷基的组合物基团、在链中具有氧原子的亚烷基、直链或支链的链状的亚烯基、环状的亚烯基、亚芳基、亚芳基亚烷基。

[0719] 直链或支链的链状亚烷基的碳原子数优选1~12,更优选2~6,进一步优选2~4。

- [0720] 环状亚烷基的碳原子数优选3~12,更优选3~6。
- [0721] 包含链状亚烷基与环状亚烷基的组基团的碳原子数优选4~24,更优选4~12,进一步优选4~6。
- [0722] 在链中具有氧原子的亚烷基可以为链状或环状,也可以为直链或支链。在链中具有氧原子的亚烷基的碳原子数优选1~12,更优选1~6,进一步优选1~3。
- [0723] 直链或支链的链状的亚烯基的碳原子数优选2~12,更优选2~6,进一步优选2~3。直链或支链的链状的亚烯基的C=C键的数量优选1~10,更优选1~6,进一步优选1~3。
- [0724] 环状的亚烯基的碳原子数优选3~12,更优选3~6。环状的亚烯基的C=C键的数量优选1~6,更优选1~4,进一步优选1~2。
- [0725] 亚芳基的碳原子数优选6~22,更优选6~18,进一步优选6~10。
- [0726] 亚芳基亚烷基的碳原子数优选7~23,更优选7~19,进一步优选7~11。
- [0727] 其中,优选链状亚烷基、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1,2-亚乙基、丙烷二基(尤其1,3-丙烷二基)、环己烷二基(尤其1,2-环己烷二基)、亚乙烯基(尤其顺式亚乙烯基)、亚苯基(1,2-亚苯基)、亚苯基亚甲基(尤其1,2-亚苯基亚甲基)、亚乙氧基亚乙基(尤其1,2-亚乙氧基-1,2-亚乙基)。
- [0728] 作为产碱剂,可以举出下述化合物,但并不限于这些。
- [0729] [化学式55]



[0730]

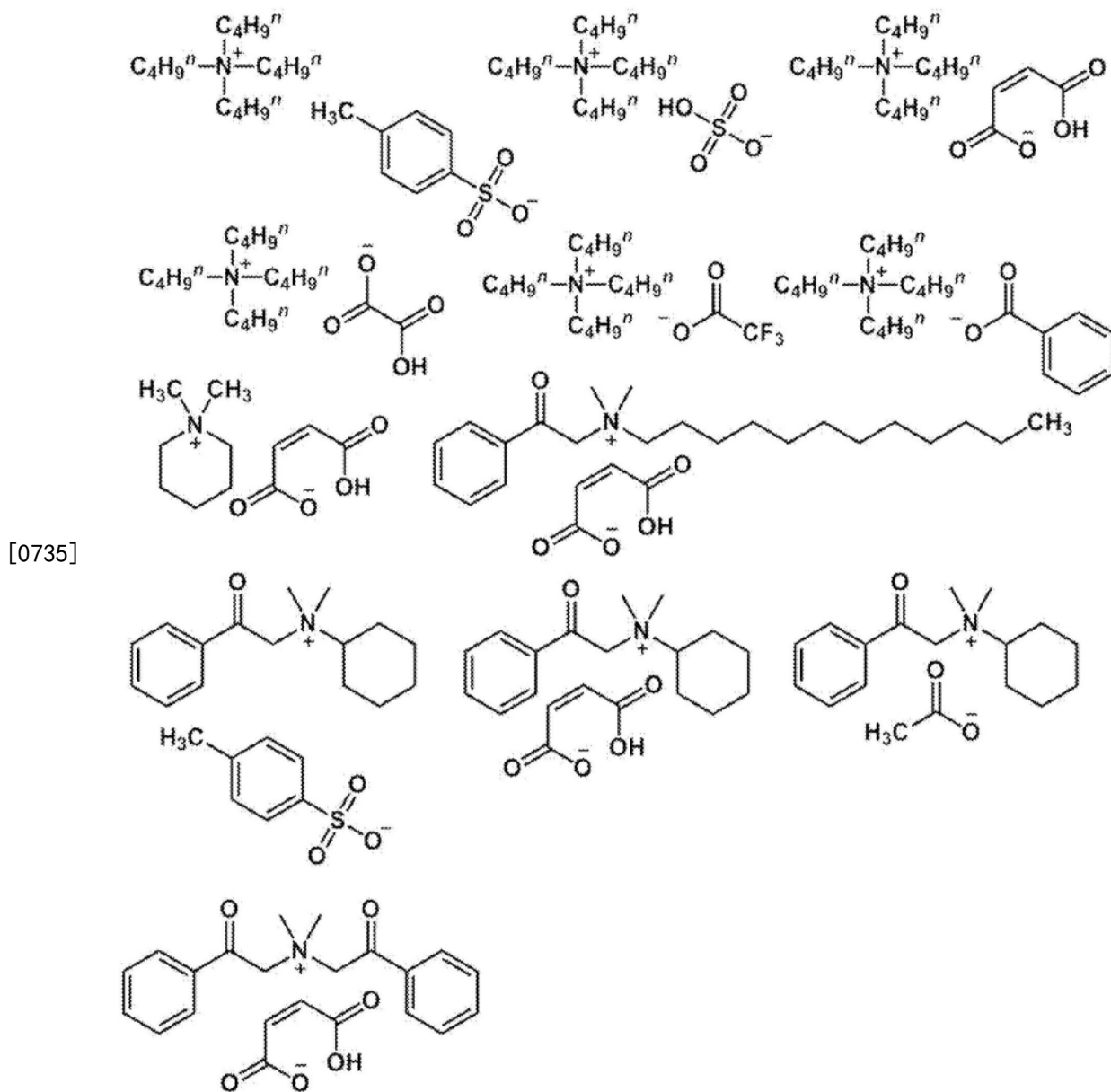


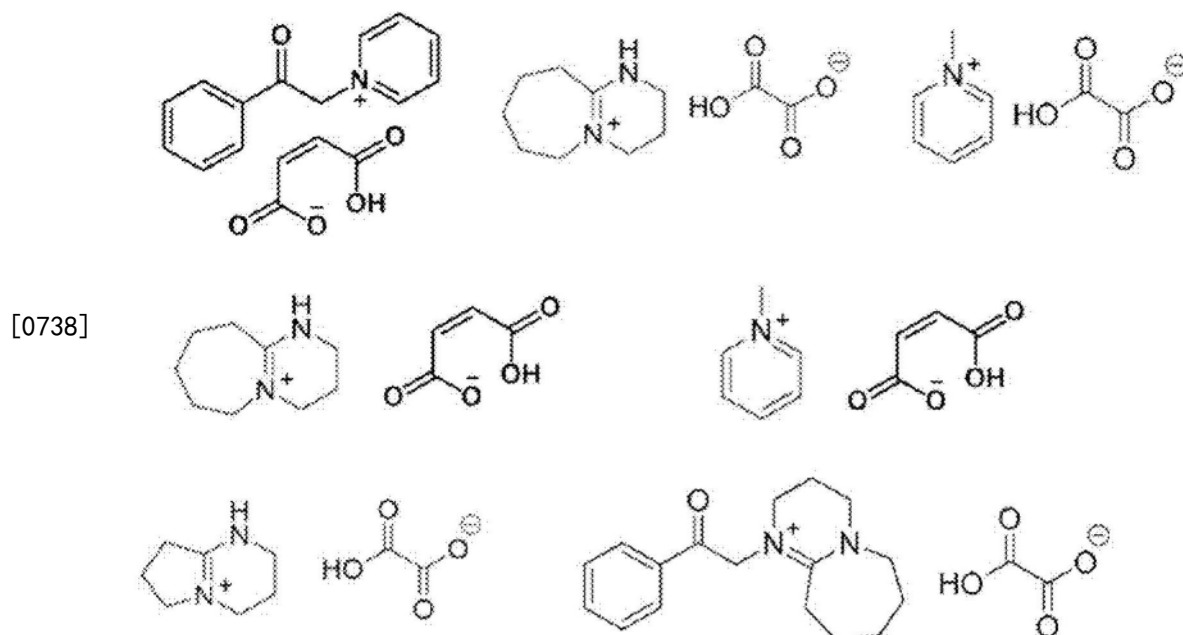
[0731] 非离子型产碱剂的分子量优选800以下,更优选600以下,进一步优选500以下。下限优选100以上,更优选200以上,进一步优选300以上。

[0732] 作为离子型产碱剂的优选化合物的具体例,例如可以举出国际公开第2018/038002号的0148~0163段中记载的化合物。

[0733] 作为铵盐的具体例,可以举出下述化合物,但并不限于这些。

[0734] [化学式56]





[0739] 并且,作为产碱剂,从保存稳定性及固化时脱保护且产生碱的观点出发,优选未氨基由叔丁氧基羰基保护的胺。

[0740] 作为由叔丁氧基羰基保护的胺化合物,例如可以举出乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇、2-氨基-1-丙醇、4-氨基-1-丁醇、2-氨基-1-丁醇、1-氨基-2-丁醇、3-氨基-2,2-二甲基-1-丙醇、4-氨基-2-甲基-1-丁醇、缬氨酸、3-氨基-1,2-丙二醇、2-氨基-1,3-丙二醇、酪胺、降麻黄碱、2-氨基-1-苯基-1,3-丙二醇、2-氨基环己醇、4-氨基环己醇、4-氨基环己烷乙醇、4-(2-氨基乙基)环己醇、N-甲基乙醇胺、3-(甲基氨基)-1-丙醇、3-(异丙基氨基)丙醇、N-环己基乙醇胺、 α -[2-(甲基氨基)乙基]苯甲醇、二乙醇胺、二异丙醇胺、3-羟基吡咯烷、2-吡咯烷甲醇、4-羟基哌啶、3-羟基哌啶、4-羟基-4-苯基哌啶、4-(3-羟基苯基)哌啶、4-哌啶甲醇、3-哌啶甲醇、2-哌啶甲醇、4-哌啶乙醇、2-哌啶乙醇、2-(4-哌啶)-2-丙醇、1,4-丁二醇双(3-氨基丙基)醚、1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷、2,2'-氧基双(乙胺)、1,14-二氨基-3,6,9,12-四氧十四烷、1-氮杂-15-冠5-醚、二乙二醇双(3-氨基丙基)醚、1,11-二氨基-3,6,9-三氧十一烷、或氨基酸及由叔丁氧基羰基保护该衍生物的氨基的化合物,但并不限于这些。

[0741] 在树脂组合物含有产碱剂的情况下,相对于树脂组合物中的树脂100质量份,产碱剂的含量优选0.1~50质量份。下限更优选0.3质量份以上,进一步优选0.5质量份以上。上限更优选30质量份以下,进一步优选20质量份以下,进一步优选10质量份以下,更进一步优选5质量份以下,尤其优选4质量份以下。

[0742] 产碱剂能够使用1种或2种以上。在使用2种以上的情况下,优选合计量在上述范围内。

[0743] <溶剂>

[0744] 本发明的树脂组合物优选含有溶剂。

[0745] 溶剂能够任意地使用公知的溶剂。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、亚砜类、酰胺类、脲类、醇类等化合物。

[0746] 作为酯类,例如可以举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、甲酸戊

酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、 γ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如,烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作为优选酯类。

[0747] 作为醚类,例如可以举出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇单丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作为优选醚类。

[0748] 作为酮类,例如可以举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、环庚酮、环辛酮、4-甲基环己酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基环己酮、左旋葡萄糖酮(levoglucosenone)、二氢左旋葡萄糖酮等作为优选酮类。

[0749] 作为环状烃类,例如可以举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类作为优选环状烃类。

[0750] 作为亚砷类,例如可以举出二甲基亚砷作为优选亚砷类。

[0751] 作为酰胺类,可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基异丁基酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、2-羟基-N,N-二甲基丙酰胺、N-甲酰吗啉、N-乙酰基吗啉等作为优选酰胺类。

[0752] 作为脲类,可以举出N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等作为优选脲类。

[0753] 作为醇类,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单己醚、三乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、聚乙二醇单甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单苄醚、乙二醇单苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

[0754] 关于溶剂,从涂布面性状的改善等的观点出发,也优选混合2种以上的方式。

[0755] 在本发明中,优选选自3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、甲苯、二甲基亚砷、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮及二氢左旋葡萄糖酮中的1种溶剂或由2种以上构成的混合溶剂。尤其优选为同时使用二甲基

亚砷和 γ -丁内酯、同时使用二甲基亚砷和 γ -戊内酯、同时使用3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺和 γ -丁内酯、同时使用3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺和 γ -丁内酯和二甲基亚砷、或者同时使用N-甲基-2-吡咯烷酮和乳酸乙酯。在并用这些的溶剂中进一步添加相对于溶剂的总质量为1~10质量%左右的甲苯的方式也为本发明的优选方式之一。

[0756] 尤其,从树脂组合物的保存稳定性等的观点出发,作为溶剂而包含 γ -戊内酯的方式也为本发明的优选方式之一。在这种方式中,相对于溶剂的总质量的 γ -戊内酯的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。并且,上述含量的上限并无特别限定,可以为100质量%。上述含量考虑树脂组合物中包含的特定树脂等成分的溶解度等来决定即可。

[0757] 并且,在并用二甲基亚砷和 γ -戊内酯的情况下,相对于溶剂的总质量优选包含60~90质量%的 γ -戊内酯和10~40质量%的二甲基亚砷,更优选包含70~90质量%的 γ -戊内酯和10~30质量%的二甲基亚砷,进一步优选包含75~85质量%的 γ -戊内酯和15~25质量%的二甲基亚砷。

[0758] 并且从抑制涂布缺陷的观点出发,树脂组合物优选含有含酮结构的溶剂。

[0759] 作为含酮结构的溶剂,可优选地列举作为上述酮类记载的溶剂。其中,尤其优选环状酮化合物。环状酮化合物是指具有环状结构及酮结构的化合物且含有作为环状结构的环元包含于酮结构中的碳原子的化合物。

[0760] 树脂组合物可以仅含有含酮结构的溶剂作为溶剂,也可以混合使用含酮结构的溶剂及其他溶剂。

[0761] 作为上述其他溶剂,优选上述酰胺类、酯类、脲类或酰胺类,更优选N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯(γ -valerolactone)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、或2-羟基-N,N-二甲基丙酰胺。

[0762] 在树脂组合物含有含酮结构的溶剂及其他溶剂的情况下,相对于溶剂的总含量的含酮结构的溶剂的含量优选为50~95质量%,更优选为60~90质量%。

[0763] 在树脂组合物含有含酮结构的溶剂的情况下,可以仅含有1种含酮结构的溶剂,也可以含有2种以上。在树脂组合物含有2种以上含酮结构的溶剂且含有其他溶剂的情况下,优选含酮结构的溶剂的合计量在上述范围内。

[0764] 从涂布性的观点出发,溶剂的含量优选设为本发明的树脂组合物的总固体成分浓度成为5~80质量%的量,更优选设为成为5~75质量%的量,进一步优选设为成为10~70质量%的量,更进一步优选设为成为20~70质量%的量。溶剂含量根据涂膜所需的厚度和涂布方法调节即可。在含有2种以上的溶剂的情况下,优选其合计在上述范围内。

[0765] <金属粘接性改良剂>

[0766] 从提高与在电极或配线等中所使用的金属材料的粘接性的观点出发,本发明的树脂组合物优选含有金属粘接性改良剂。作为金属粘接性改良剂,可以举出具有烷氧基甲硅烷基的硅烷偶联剂、铝系粘接助剂、钛系粘接助剂、具有磺酰胺结构的化合物及具有硫脲结构的化合物、磷酸衍生物化合物、 β 酮酸酯化合物、氨基化合物等。

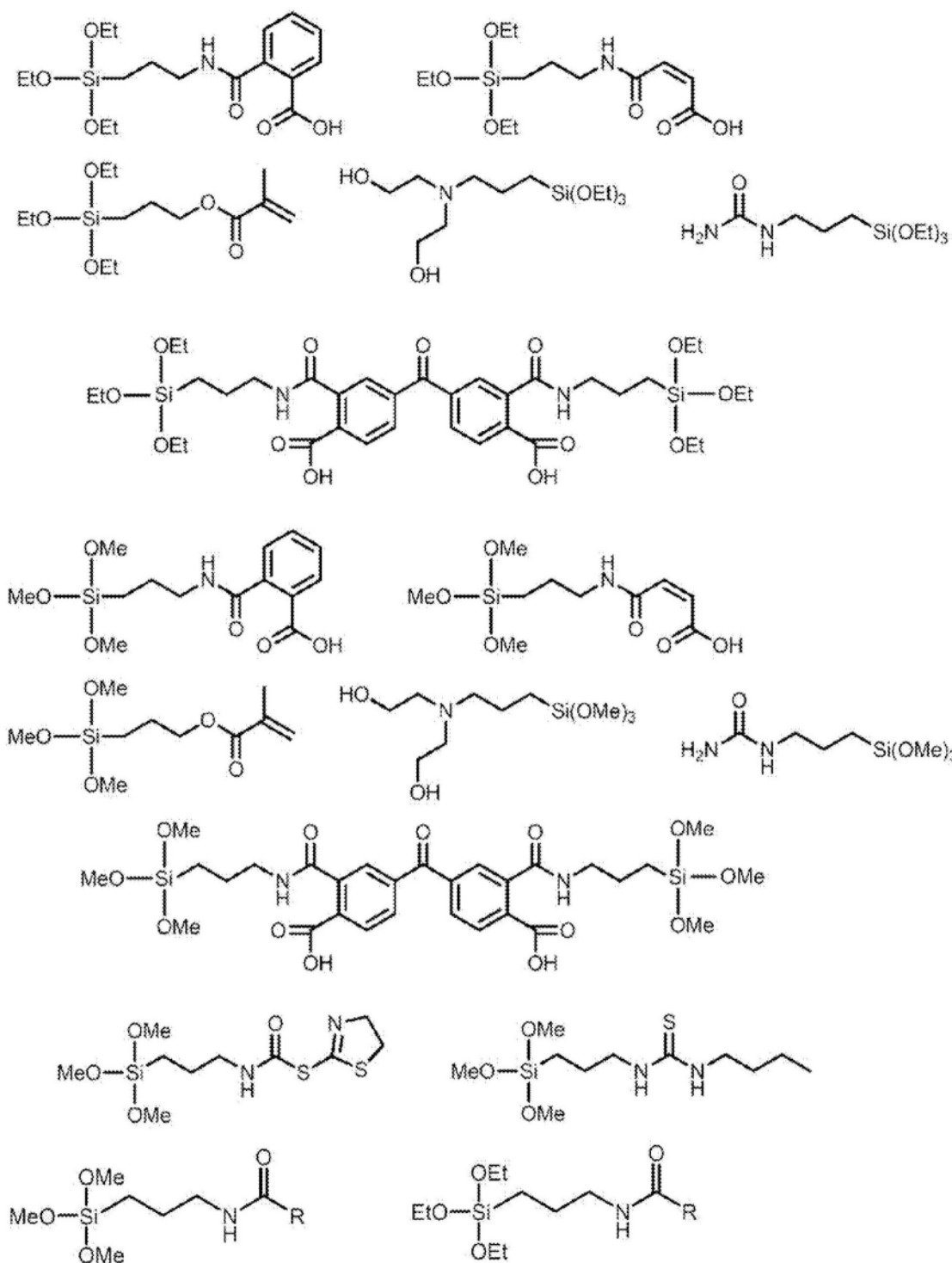
[0767] (硅烷偶联剂)

[0768] 作为硅烷偶联剂,例如,可以举出国际公开第2021/112189号的0316段中所记载的化合物、日本特开2018-173573的0067~0078段中所记载的化合物,这些内容被编入本说明

书中。例如,作为市售品,可以举出KBM-403、KBM-573、KBE-903、X-12-989MS、X-12-1214A、X-12-1281C、X-12-1288(以上为Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)等。并且,如日本特开2011-128358号公报的0050~0058段中所记载,也优选使用不同的2种以上的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂也优选使用下述化合物。以下式中,Me表示甲基,Et表示乙基。并且,下述R可以举出源自封端异氰酸酯基中的封端剂的结构。作为封端剂,根据脱离温度选择即可,可以举出醇化合物、酚化合物、吡唑化合物、三唑化合物、内酰胺化合物、活性亚甲基化合物等。例如,从欲将脱离温度设为160~180°C的观点出发,优选己内酰胺等。作为这种化合物的市售品,可以举出X-12-1293(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)等。

[0769] [化学式58]

[0770]



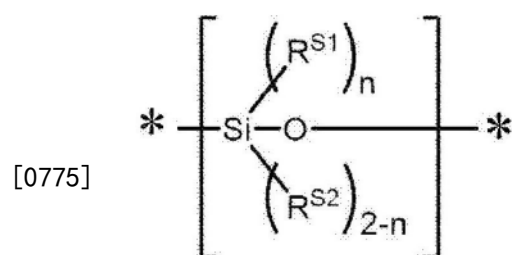
[0771] 作为其他硅烷偶联剂,例如可以举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅基-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)异氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-三甲氧基硅基丙基琥珀酸酐。这些能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0772] 并且,作为硅烷偶联剂,也能够使用具有多个烷氧基甲硅烷基的低聚物类型的化合物。

[0773] 作为这种低聚物类型的化合物,可以举出含有下述式(S-1)所表示的重复单元的化合物等。

[0774] [化学式59]



(S-1)

[0776] 式(S-1)中, $\text{R}^{\text{S}1}$ 表示1价有机基团, $\text{R}^{\text{S}2}$ 表示氢原子、羟基或烷氧基, n 表示0~2的整数。

[0777] $\text{R}^{\text{S}1}$ 优选具有含有聚合性基团的结构。作为聚合性基团,可以举出具有烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基、苯并噁唑基、封端异氰酸酯基、氨基等。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)丙烯酰氧基等,优选乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰胺基或(甲基)丙烯酰氧基,更优选乙烯基苯基或(甲基)丙烯酰氧基,进一步优选(甲基)丙烯酰氧基。

[0778] $\text{R}^{\text{S}2}$ 优选为烷氧基,更优选为甲氧基或乙氧基。

[0779] n 表示0~2的整数,优选为1。

[0780] 在此,低聚物类型的化合物中所含的多个式(S-1)所表示的重复单元的结构分别可以相同。

[0781] 在此,低聚物类型的化合物中所含的多个式(S-1)所表示的重复单元中,优选在至少1个中 n 为1或2,更优选在至少2个中 n 为1或2,进一步优选在至少2个中 n 为1。

[0782] 作为这种低聚物类型的化合物,能够使用市售品,作为市售品,例如可以举出KR-513(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)。

[0783] (铝系粘接助剂)

[0784] 作为铝系粘接助剂,例如能够列举三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰丙酮)铝、乙酰乙酸乙酯二异丙酯铝等。

[0785] 作为其他金属粘接性改良剂,也能够使用日本特开2014-186186号公报的0046~0049段中记载的化合物、日本特开2013-072935号公报的0032~0043段中记载的硫醚系化合物,这些内容被编入本说明书中。

[0786] 相对于特定树脂100质量份,金属粘接性改良剂的含量优选0.01~30质量份,更优选0.1~10质量份,进一步优选0.5~5质量份。通过设为上述下限值以上,图案与金属层的

粘接性变得良好,通过设为上述上限值以下,图案的耐热性、机械特性变得良好。金属粘接性改良剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在使用2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[0787] <迁移抑制剂>

[0788] 本发明的树脂组合物优选还含有迁移抑制剂。通过含有迁移抑制剂,例如,在将树脂组合物适用于金属层(或金属配线)而形成膜时,能够有效地抑制源自金属层(或金属配线)的金属离子向膜内移动。

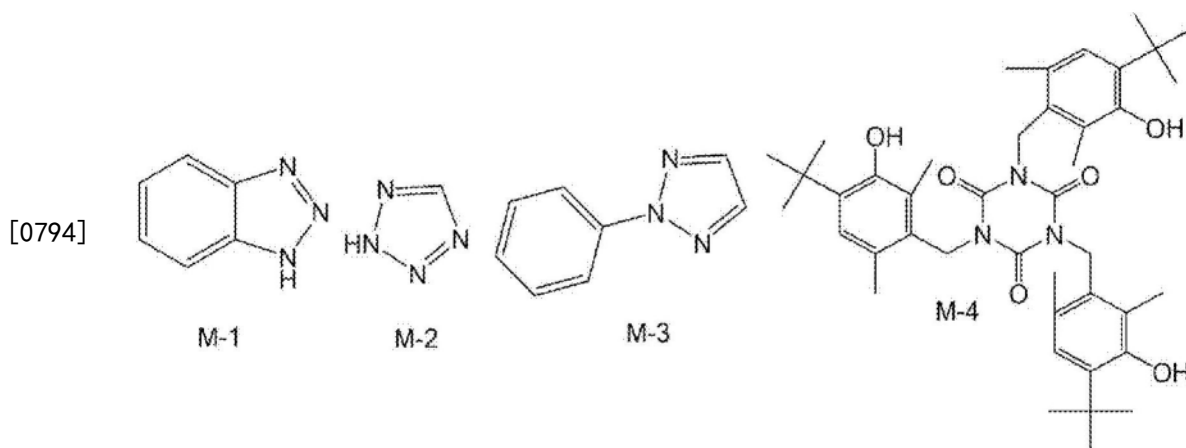
[0789] 作为迁移抑制剂,并无特别限制,可以举出具有杂环(吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡唑环、异噁唑环、异噻唑环、四唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环、2H-吡喃环及6H-吡喃环、三嗪环)的化合物、具有硫脲类及硫烷基的化合物、受阻酚系化合物、水杨酸衍生物系化合物、酰肼衍生物系化合物。尤其,能够优选地使用1,2,4-三唑、苯并三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、5-甲基苯并三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-氨基-1H-四唑等四唑系化合物。

[0790] 作为迁移抑制剂,也能够使用捕捉卤素离子等阴离子的离子捕捉剂。

[0791] 作为其他迁移抑制剂,能够使用日本特开2013-015701号公报的0094段中记载的防锈剂、日本特开2009-283711号公报的0073~0076段中记载的化合物、日本特开2011-059656号公报的0052段中记载的化合物、日本特开2012-194520号公报的0114、0116及0118段中记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0166段中记载的化合物等,这些内容被编入本说明书中。

[0792] 作为迁移抑制剂的具体例,能够列举下述化合物。

[0793] [化学式60]



[0795] 在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%。

[0796] 迁移抑制剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在迁移抑制剂为2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[0797] <光吸收剂>

[0798] 从分辨率的观点出发,本发明的树脂组合物也优选含有通过曝光其曝光波长的吸光度变小的化合物(光吸收剂)。

[0799] 树脂组合物中所含的某一化合物a是否与光吸收剂对应(即,曝光波长的吸光度是否通过曝光而变小)能够通过下述方法判定。

[0800] 首先,制备与包含于树脂组合物中的浓度相同浓度的化合物a的溶液,并测定曝光光的波长下的化合物a的摩尔吸光系数($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$,还称为“摩尔吸光系数1”)。为了减少化合物a的摩尔吸光系数降低等变化带来的影响,迅速进行上述测定。关于上述溶液中的溶剂,树脂组合物包含溶剂时使用该溶剂,树脂组合物不包含溶剂时使用N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0801] 接着,对上述化合物a的溶液进行曝光光的照射。对于1摩尔的化合物a,曝光量的累积量为500mJ。

[0802] 之后,使用曝光后的上述化合物a的溶液,测定曝光光的波长下的化合物a的摩尔吸光系数($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$,还称为“摩尔吸光系数2”)。

[0803] 由上述摩尔吸光系数1及摩尔吸光系数2,根据下述式算出衰减率(%),衰减率(%)为5%以上时,判断化合物a为通过曝光而该曝光波长的吸光度变小的化合物(即,光吸收剂)。

[0804] 衰减率(%) = $1 - \text{摩尔吸光系数2} / \text{摩尔吸光系数1} \times 100$

[0805] 上述衰减率优选为10%以上,更优选为20%以上。而且,上述衰减率的下限并无特别限定,0%以上即可。

[0806] 作为上述曝光光的波长,将树脂组合物用于形成感光膜时,只要为该感光膜被曝光的波长即可。

[0807] 而且,作为上述曝光光的波长,优选为树脂组合物中包含的光聚合引发剂具有灵敏度的波长。光聚合引发剂对某一波长具有灵敏度是指在某一波长下对光聚合引发剂进行曝光时会产生聚合引发种。

[0808] 作为上述曝光光的波长,若以与光源的关系来说,则可举出(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(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激光的二次谐波532nm、三次谐波355nm等。

[0809] 关于曝光光的波长,例如,只要选择光聚合引发剂具有灵敏度的波长即可,优选h射线(波长405nm)或i射线(波长365nm),更优选i射线(波长365nm)。

[0810] 光吸收剂可以为通过曝光而产生自由基聚合引发种的化合物,但从分辨率及耐化学性的观点出发,优选不会通过曝光而产生自由基聚合引发种的化合物。

[0811] 可通过下述方法判定光吸收剂是否为通过曝光而产生自由基聚合引发种的化合物。

[0812] 制备包含与包含于树脂组合物中的浓度相同浓度的光吸收剂及自由基交联剂的溶液。树脂组合物包含自由基交联剂时,作为上述溶液中的自由基交联剂,以相同浓度使用与树脂组合物中包含的自由基交联剂相同的化合物。树脂组合物不包含自由基交联剂时,以光吸收剂的5倍浓度使用甲基丙烯酸甲酯。

[0813] 之后,进行曝光光的照射。将曝光量的累积量设为500mJ。

[0814] 曝光后,例如通过高速液相色谱法判断聚合性化合物的聚合,进行聚合的聚合性化合物的摩尔量相对于聚合性化合物的总摩尔量的比例为10%以下时,判定为光吸收剂为不会通过曝光而产生自由基聚合引发种的化合物。

[0815] 上述摩尔量的比例优选为5%以下,更优选为3%以下。而且,上述摩尔量的比例的下限并无特别限定,可以为0%。

[0816] 作为上述曝光光的波长,将树脂组合物用于形成感光膜时,只要为该感光膜被曝光的波长即可。

[0817] 而且,作为上述曝光光的波长,优选为树脂组合物中包含的光聚合引发剂具有灵敏度的波长。

[0818] 作为通过曝光而产生自由基聚合引发种的化合物,可以举出与上述光自由基聚合引发剂相同的化合物。组合物包含光自由基聚合引发剂作为光吸收剂时,将所产生的自由基种的聚合引发能力最低的化合物作为光吸收剂,将其以外作为光聚合引发剂。

[0819] 作为不会通过曝光而产生自由基聚合引发种的化合物,除了光产酸剂、光产碱剂以外,可举出通过曝光而吸收波长发生变化的色素等。

[0820] 其中,作为光吸收剂,优选为萘醌二叠氮化物或通过曝光而吸光度发生变化的色素,更优选为萘醌二叠氮化物。

[0821] 并且,作为光吸收剂,例如也可以考虑组合使用光产酸剂或光产碱剂与曝光波长的吸光度会根据pH而变小的化合物。

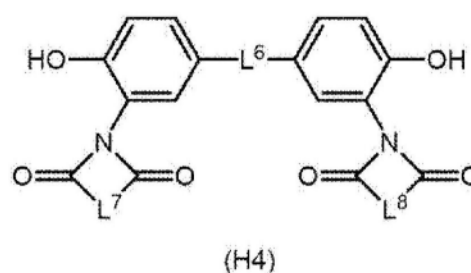
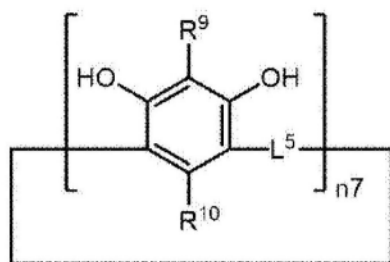
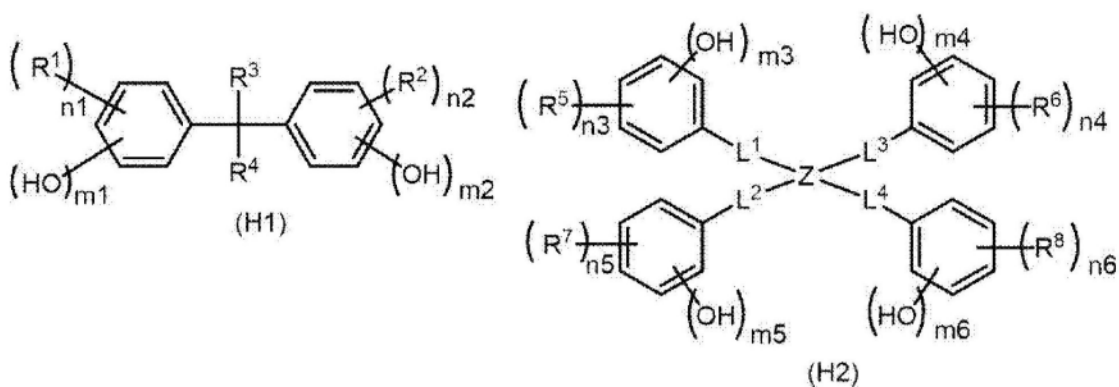
[0822] (萘醌二叠氮化物)

[0823] 作为萘醌二叠氮化物,可举出通过曝光而产生茚羧酸而其曝光波长的吸光度变小的化合物,优选具有1,2-萘醌二叠氮结构的化合物。

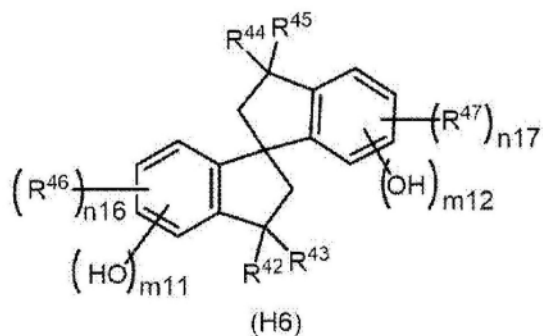
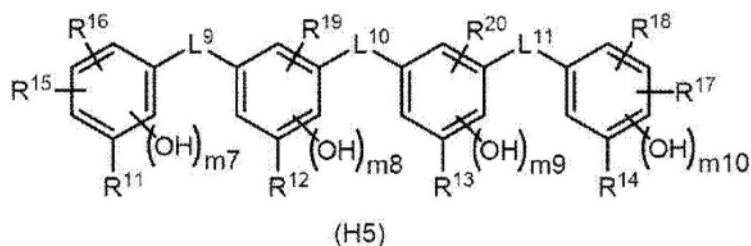
[0824] 作为萘醌二叠氮化物,优选羟基化合物的萘醌二叠氮磷酸酯。

[0825] 作为上述羟基化合物,优选下述式(H1)~(H6)中的任一个所表示的化合物。

[0826] [化学式61]



[0827]



[0828] 式(H1)中, R^1 及 R^2 分别独立地表示1价有机基团, R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, n_1 、 n_2 、 m_1 及 m_2 分别独立地表示0~5的整数, m_1 及 m_2 中的至少1个表示1~5的整数。

[0829] 式(H2)中, Z 表示4价有机基团, L^1 、 L^2 、 L^3 及 L^4 分别独立地表示单键或2价有机基团, R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分别独立地表示1价有机基团, n_3 、 n_4 、 n_5 及 n_6 分别独立地为0~3的整数, m_3 、 m_4 、 m_5 及 m_6 分别独立地为0~2的整数, m_3 、 m_4 、 m_5 及 m_6 中至少1个为1或2。

[0830] 式(H3)中, R^9 及 R^{10} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, L^5 分别独立地表示2价有机基团, n_7 表示3~8的整数。

[0831] 式(H4)中, L^6 表示2价有机基团, L^7 及 L^8 分别独立地表示包含脂肪族的叔碳原子或季碳原子的2价有机基团。

[0832] 式(H5)中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 分别独立地表示氢原子、卤素原子或1价有机基团, L^9 、 L^{10} 及 L^{11} 分别独立地表示单键或2价有机基团, m_7 、 m_8 、 m_9 、 m_{10} 分别独立地表示0~2的整数, m_7 、 m_8 、 m_9 、 m_{10} 中至少1个为1或2。

[0833] 式(H6)中, R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 及 R^{45} 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, R^{46} 及 R^{47} 分别独立地表示1价有机基团, n_{16} 及 n_{17} 分别独立地表示0~4的整数, m_{11} 及 m_{12} 分别独立地表示0~4的整数, m_{11} 及 m_{12} 中至少1个为1~4的整数。

[0834] 式(H1)中, R^1 及 R^2 分别独立地优选为碳原子数1~60的1价有机基团,更优选为碳原子数1~30的1价有机基团。作为 R^1 及 R^2 中的1价有机基团,可举出可具有取代基的烃基,例如,可举出羟基等可具有取代基的芳香族烃基等。

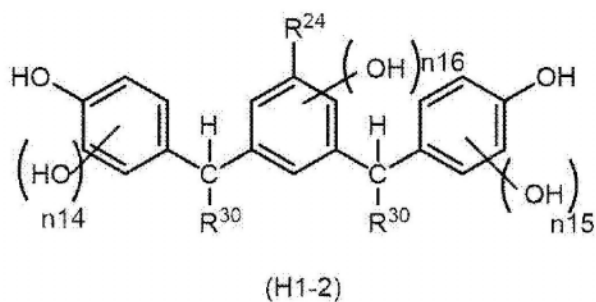
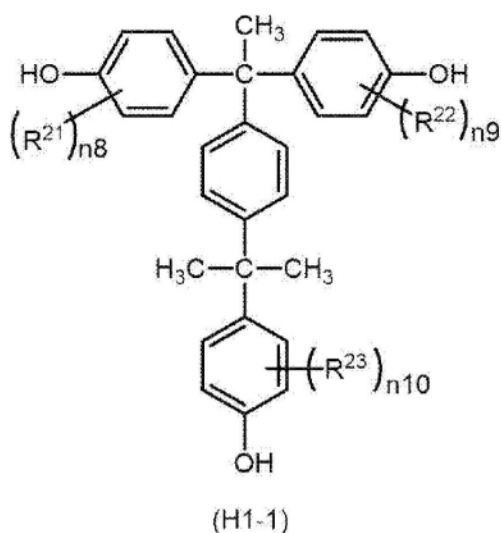
[0835] 式(H1)中, R^3 及 R^4 分别独立地优选为碳原子数1~60的1价有机基团,更优选为碳原子数1~30的1价有机基团。作为 R^3 及 R^4 中的1价有机基团,可举出可具有取代基的烃基,例如,可举出羟基等可具有取代基的烃基等。

[0836] 式(H1)中, n_1 及 n_2 分别独立地优选为0或1,更优选为0。

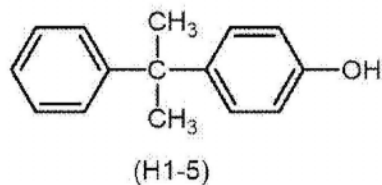
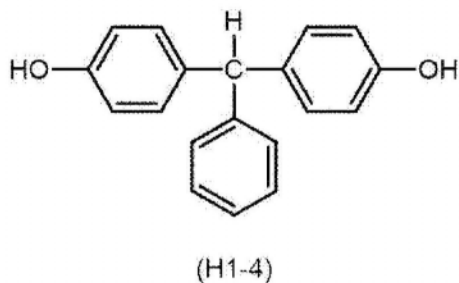
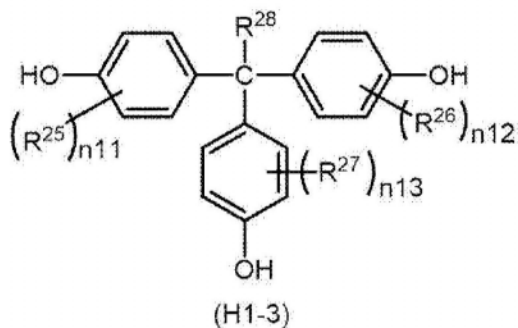
[0837] 式(H1)中, m_1 及 m_2 均优选为1。

[0838] 式(H1)所表示的化合物优选为式(H1-1)~式(H1-5)中的任一个所表示的化合物。

[0839] [化学式62]

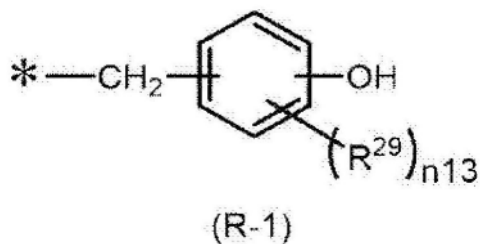


[0840]



[0841] 式(H1-1)中, R²¹、R²²及R²³分别独立地表示氢原子或1价有机基团, 优选氢原子或碳原子数1~20的1价有机基团, 更优选氢原子或下述式(R-1)所表示的基团。

[0842] [化学式63]



[0844] 式(R-1)中, R²⁹表示氢原子、烷基或烷氧基, n₁₃表示0~2的整数, *表示与其他结构的键合位置。

[0845] (H1-1)中, n₈、n₉及n₁₀分别独立地表示0~2的整数, 优选0或1。

[0846] 式(H1-2)中, R²⁴表示氢原子或1价有机基团, 优选氢原子、碳原子数1~20的烷基或碳原子数1~20的烷氧基。n₁₄、n₁₅及n₁₆分别独立地表示0~2的整数。R³⁰表示氢原子或烷基。

[0847] 式 (H1-3) 中, R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及 R^{28} 分别独立地表示 1 价有机基团, 优选为氢原子、烷基或上述式 (R-1) 所表示的基团。

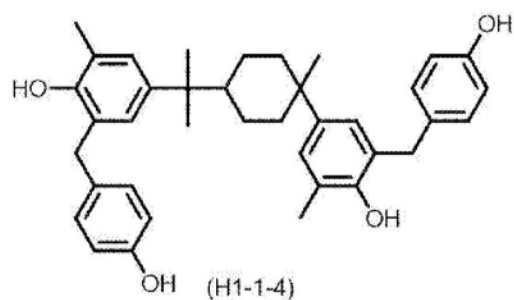
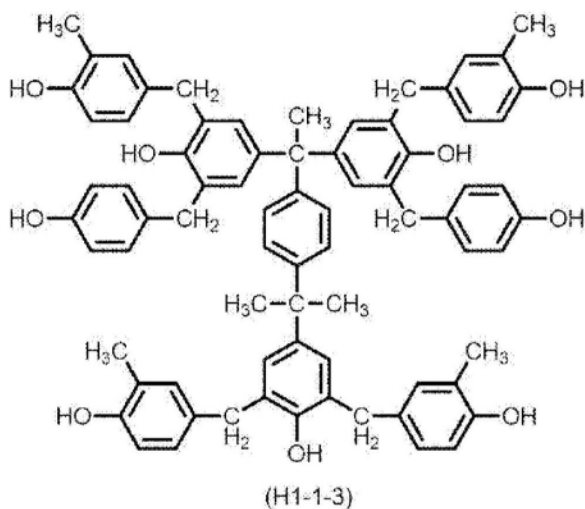
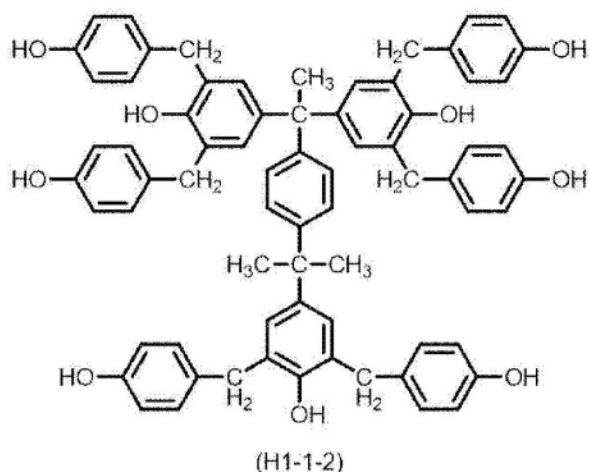
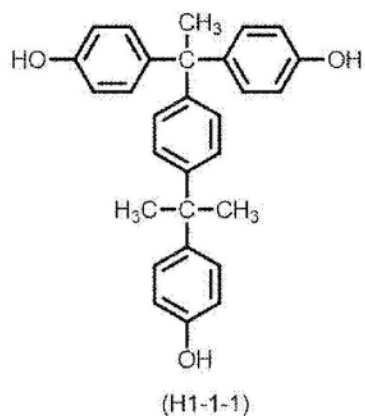
[0848] 式 (H1-3) 中, n_{11} 、 n_{12} 及 n_{13} 分别独立地表示 0 ~ 2 的整数, 优选 0 或 1。

[0849] 作为式 (H1-1) 所表示的化合物, 优选下述式 (H1-1-1) ~ 式 (H1-1-4) 中任一个所表示的化合物。

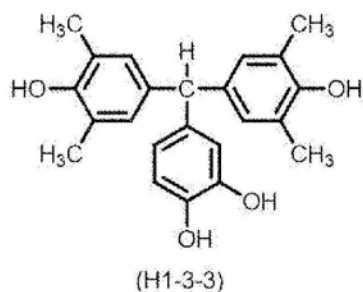
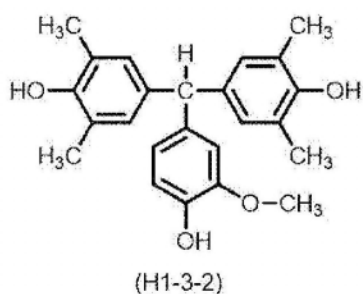
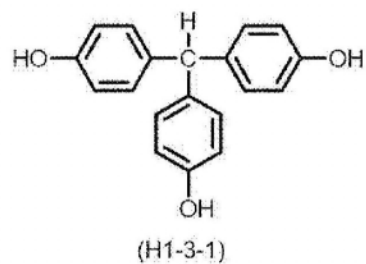
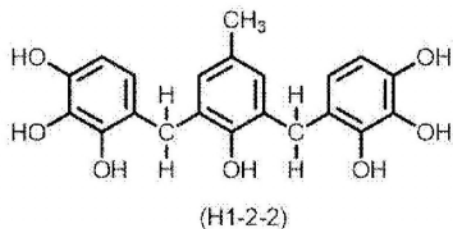
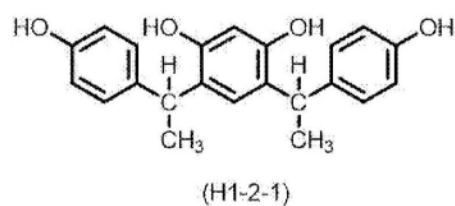
[0850] 作为由式 (H1-2) 表示的化合物, 优选下述式 (H1-2-1) 或 (H1-2-2) 所表示的化合物。

[0851] 作为式 (H1-3) 所表示的化合物, 优选下述式 (H1-3-1) ~ 式 (H1-3-3) 所表示的化合物。

[0852] [化学式64]

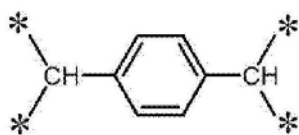


[0853]

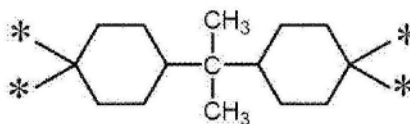


[0854] 式(H2)中,Z优选为碳原子数1~20的4价基团,更优选下述式(Z-1)~(Z-4)中任一个所表示的基团。下述式(Z-1)~(Z-4)中,*表示与其他结构的键合位置。

[0855] [化学式65]

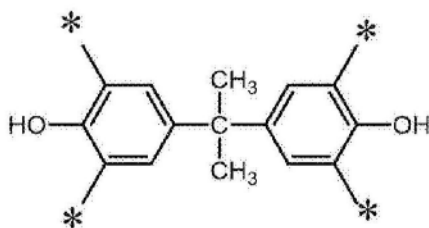


(Z-1)

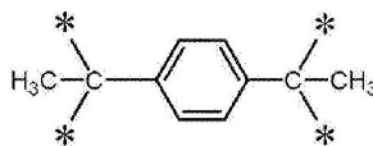


(Z-2)

[0856]



(Z-3)

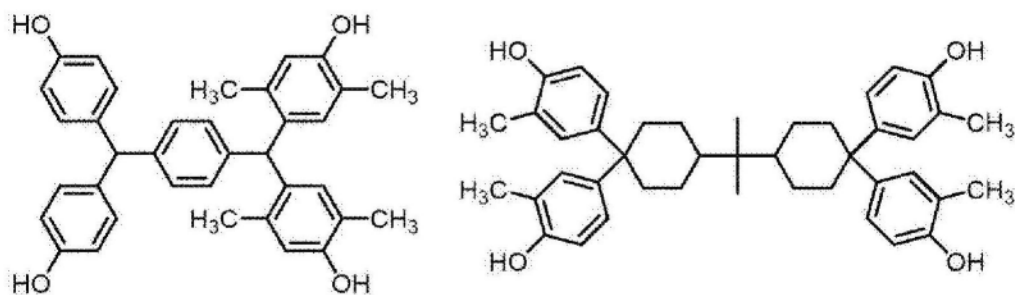


(Z-4)

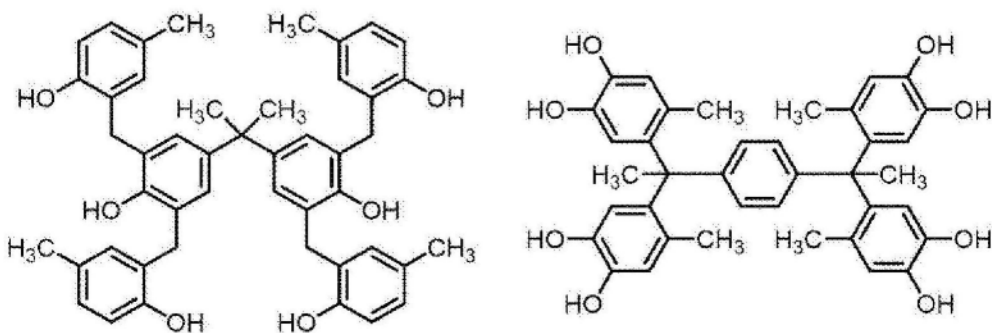
[0857] 式(H2)中, L^1 、 L^2 、 L^3 及 L^4 分别独立地优选为单键或亚甲基。[0858] 式(H2)中, R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分别独立地优选为碳原子数1~30的有机基团。[0859] 式(H2)中, n_3 、 n_4 、 n_5 及 n_6 分别独立地优选为0~2的整数,更优选为0或1。[0860] 式(H2)中, m_3 、 m_4 、 m_5 及 m_6 分别独立地优选为1或2,更优选为1。

[0861] 作为式(H2)所表示的化合物,可以例示下述结构的化合物。

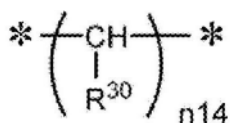
[0862] [化学式66]



[0863]

[0864] 式(H3)中, R^9 及 R^{10} 分别独立地优选表示氢原子或碳原子数1~20的1价有机基团。[0865] 式(H3)中, L^5 分别独立地优选为下述式(L-1)所表示的基团。

[0866] [化学式67]



(L-1)

[0867]

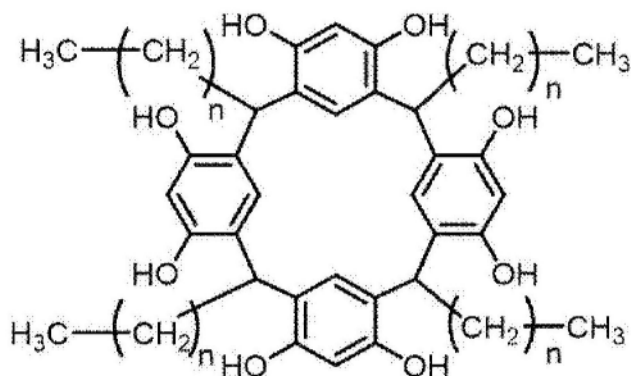
[0868] 式(L-1)中, R^{30} 表示碳原子数1~20的1价有机基团, n_{14} 表示1~5的整数,*表示与其他结构的键合位置。

[0869] 式(H3)中, n_7 优选为4~6的整数。

[0870] 作为式(H3)所表示的化合物,可例示下述化合物。下述式中, n 分别独立地表示0~9的整数。

[0871] [化学式68]

[0872]



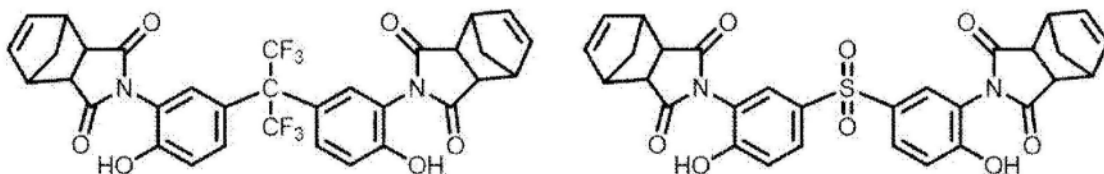
[0873] 式(H4)中, L^6 优选为 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-C(=O)-$ 。

[0874] 式(H4)中, L^7 及 L^8 分别独立地优选为碳原子数2~20的2价有机基团。

[0875] 作为式(H4)所表示的化合物,可以举出下述化合物。

[0876] [化学式69]

[0877]

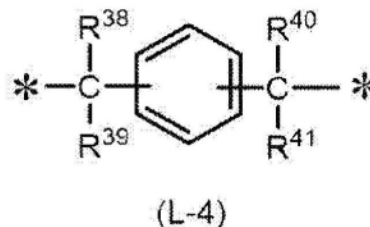
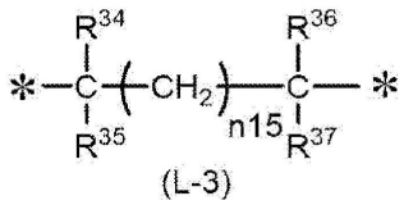
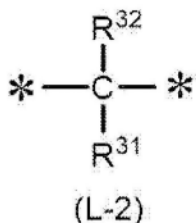


[0878] 式(H5)中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 分别独立地优选氢原子、卤素原子、烷基、烯基、烷氧基、烯丙基或酰基。

[0879] 式(H5)中, L^9 、 L^{10} 及 L^{11} 分别独立地优选单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、亚环戊基、亚环己基、亚苯基或碳原子数1~20的2价有机基团,更优选下述式(L-2)~式(L-4)中的任一个所表示的基团。

[0880] [化学式70]

[0881]

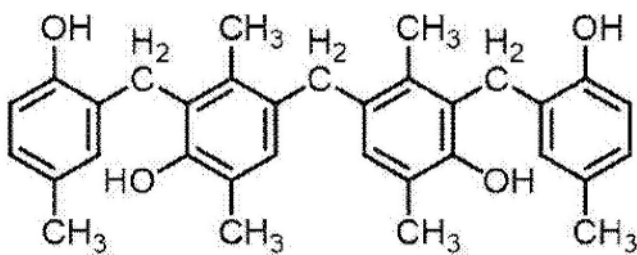


[0882] 式(L-2)~式(L-4)中, R^{31} 及 R^{32} 分别独立地表示氢原子、烷基、烯基或芳基, R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 及 R^{37} 分别独立地表示氢原子或烷基, n_{15} 为1~5的整数, R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 及 R^{41} 分别独立地表示氢原子或烷基,*表示与其他结构的键合位置。

[0883] 作为式(H5)所表示的化合物,可以举出下述化合物。

[0884] [化学式71]

[0885]



[0886] 式 (H6) 中, R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 及 R^{45} 分别独立地表示氢原子或 1 价有机基团, 优选氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的 1 价有机基团, 更优选氢原子或碳原子数 1 ~ 20 的烷基, 更优选碳原子数 1 ~ 4 的烷基。

[0887] 式 (H6) 中, R^{46} 及 R^{47} 分别独立地优选烷基、烷氧基或芳基, 更优选烷基。

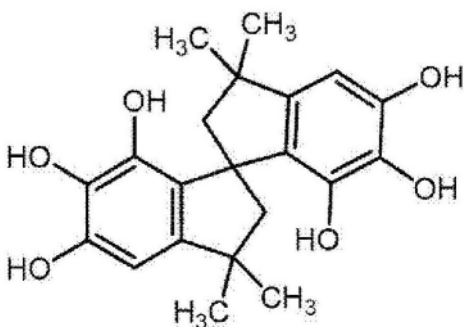
[0888] 式 (H6) 中, n_{16} 及 n_{17} 分别独立地优选 0 ~ 2 的整数, 更优选 0 或 1。

[0889] 式 (H6) 中, n_{16} 及 n_{17} 分别独立地优选 1 ~ 3 的整数选, 更优选 2 或 3。

[0890] 作为式 (H6) 所表示的化合物, 可以举出下述化合物。

[0891] [化学式 72]

[0892]



[0893] 此外, 作为羟基化合物, 能够列举 2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,4,4'-三羟基二苯甲酮、2,4,6-三羟基二苯甲酮、2,3,4-三羟基-2'-甲基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,4,6,3',4'-五羟基二苯甲酮、2,3,4,2',4'-五羟基二苯甲酮、2,3,4,2',5'-五羟基二苯甲酮、2,4,6,3',4',5'-六羟基二苯甲酮、2,3,4,3',4',5'-六羟基二苯甲酮等多羟基二苯甲酮类、

[0894] 2,3,4-三羟基苯乙酮、2,3,4-三羟基苯戊酮、2,3,4-三羟基苯己酮等多羟基苯基烷基酮类、

[0895] 双(2,4-二羟基苯基)甲烷、双(2,3,4-三羟基苯基)甲烷、双(2,4-二羟基苯基)丙烷-1、双(2,3,4-三羟基苯基)丙烷-1、去甲二氢越创木酸、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷等双((聚)羟基苯基)烷烃类、

[0896] 3,4,5-三羟基苯甲酸丙酯、2,3,4-三羟基苯甲酸苯酯、3,4,5-三羟基苯甲酸苯酯等多羟基苯甲酸酯类、

[0897] 双(2,3,4-三羟基苯甲酰基)甲烷、双(3-乙酰基-4,5,6-三羟基苯基)-甲烷、双(2,3,4-三羟基苯甲酰基)苯、双(2,4,6-三羟基苯甲酰基)苯等双(多羟基苯甲酰基)烷烃或双(多羟基苯甲酰基)芳基类、

[0898] 乙二醇-二(3,5-二羟基苯甲酸酯)、乙二醇-二(3,4,5-三羟基苯甲酸酯)等亚烷基-二(多羟基苯甲酸酯)类、

[0899] 2,3,4-联苯三醇、3,4,5-联苯三醇、3,5,3',5'-联苯四醇、2,4,2',4'-联苯四醇、

2,4,6,3',5'-联苯五醇、2,4,6,2',4',6'-联苯六醇、2,3,4,2',3',4'-联苯六醇等多羟基联苯类、

[0900] 4,4'-硫代双(1,3-二羟基)苯等双(多羟基)硫醚类、

[0901] 2,2',4,4'-四羟基二苯醚等双(多羟基苯基)醚类、

[0902] 2,2',4,4'-四羟基二苯基亚砷等双(多羟基苯基)亚砷类、

[0903] 2,2',4,4'-二苯基砷等双(多羟基苯基)砷类、

[0904] 三(4-羟基苯基)甲烷、4,4',4''-三羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷、4,4',3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷、4-[双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)甲基]-2-甲氧基-苯酚、4,4'-(3,4-二醇-苯亚甲基)双[2,6-二甲基苯酚、4,4'-[(2-羟基-苯基)亚甲基]双[2-环己基-5-甲基苯酚、4,4',2'',3'',4''-五羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷、2,3,4,2',3',4'-六羟基-5,5'-二乙酰基三苯基甲烷、2,3,4,2',3',4',3'',4''-八羟基-5,5'-二乙酰基三苯基甲烷、2,4,6,2',4',6'-六羟基-5,5'-二丙酰基三苯基甲烷等多羟基三苯基甲烷类、4,4'-(苯基亚甲基)双苯酚、4,4'-(1-苯基-亚乙基)双[2-甲基苯酚]、4,4',4''-亚乙基-三苯酚等多羟基三苯基乙烷类、

[0905] 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双-茛烷-5,6,5',6'-四醇、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双-茛烷-5,6,7,5',6',7'-六醇、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双-茛烷-4,5,6,4',5',6'-六醇、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双-茛烷-4,5,6,5',6',7'-六醇等多羟基螺双-茛烷类、2,4,4-三甲基-2',4',7'-三羟基黄烷等多羟基黄烷类、

[0906] 3,3-双(3,4-二羟基苯基)苯酚、3,3-双(2,3,4-三羟基苯基)苯酚、3',4',5',6'-四羟基双[苯酚-3,9'-咕吨]等多羟基苯酚类、桑色素、槲皮素、芸香苷等类黄酮色素类、

[0907] $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(3,5-二乙基-4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(3,5-二正丙基-4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(3,5-二异丙基-4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(3,5-二正丁基-4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(3-甲基-4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(3-甲氧基-4-羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(2,4-二羟基苯基)1,3,5-三异丙基苯、1,3,5-三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)苯、1,3,5-三(5-甲基-2-羟基苯基)苯、2,4,6-三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)均三甲基苯、1-[α -甲基- α -(4'-羟基苯基)乙基]-4-[α, α' -双(4''-羟基苯基)乙基]苯、1-[α -甲基(4'-羟基苯基)乙基]-3-[α, α' -双(4''-羟基苯基)乙基]苯、1-[α -甲基- α -(3',5'-二甲基-4'-羟基苯基)乙基]-4-[α, α' -双(3'',5''-二甲基-4''-羟基苯基)乙基]苯、1-[α -甲基(3'-甲基-4'-羟基苯基)乙基]-4-[α', α' -双(3''-甲基-4''-羟基苯基)乙基]苯、1-[α -甲基- α -(3'-甲氧基-4'-羟基苯基)乙基]-4-[α', α' -双(3''-甲氧基-4''-羟基苯基)乙基]苯、1-[α -甲基- α -(2',4'-二羟基苯基)乙基]-4-[α', α' -双(4''-羟基苯基)乙基]苯、1-[α -甲基(2',4'-二羟基苯基)乙基]-3-[α', α' -双(4''-羟基苯基)乙基]苯等日本特开平4-253058中记载的多羟基化合物、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha', \alpha'$ -六-(4-羟基苯基)-1,3,5-三乙基苯等日本特开平5-224410号中记载的多羟基化合物、1,2,2,3-四(对羟基苯基)丙烷、1,3,3,5-四(对羟基苯基)戊烷等日本特开平5-303200号、EP-530148中记载的聚(羟基苯基)烷烃类、

[0908] 对双(2,3,4-三羟基苯甲酰基)苯、对双(2,4,6-三羟基苯甲酰基)苯、间双(2,3,4-

三羟基苯甲酰基) 苯、间双(2,4,6-三羟基苯甲酰基) 苯、对双(2,5-二羟基-3-溴基苯甲酰基) 苯、对双(2,3,4-三羟基-5-甲基苯甲酰基) 苯、对双(2,3,4-三羟基-5-甲氧基苯甲酰基) 苯、对双(2,3,4-三羟基-5-硝基苯甲酰基) 苯、对双(2,3,4-三羟基-5-氰基苯甲酰基) 苯、1,3,5-三(2,5-二羟基苯甲酰基) 苯、1,3,5-三(2,3,4-三羟基苯甲酰基) 苯、1,2,3-三(2,3,4-三羟基苯甲酰基) 苯、1,2,4-三(2,3,4-三羟基苯甲酰基) 苯、1,2,4,5-四(2,3,4-三羟基苯甲酰基) 苯、 α, α' -双(2,3,4-三羟基苯甲酰基) 对二甲苯、 α, α', α' -三(2,3,4-三羟基苯甲酰基) 均三甲苯、

[0909] 2,6-双-(2-羟基-3,5-二甲基苄基)-对甲酚、2,6-双-(2-羟基-5'-甲基苄基)-对甲酚、2,6-双-(2,4,6-三羟基苄基)-对甲酚、2,6-双-(2,3,4-三羟基苄基)-对甲酚、2,6-双-(2,3,4-三羟基苄基)-3,5-二甲基-苯酚、4,6-双-(4-羟基-3,5-二甲基苄基)-邻苯三酚、2,6-双-(4-羟基-3,5-二甲基苄基)-1,3,4-三羟基-苯酚、4,6-双-(2,4,6-三羟基苄基)-2,4-二甲基-苯酚、4,6-双-(2,3,4-三羟基苄基)-2,5-二甲基-苯酚、2,6-双-(4-羟基苄基)-对甲酚、2,6-双(4-羟基苄基)-4-环己基苯酚、2,6-双(4-羟基-3-甲基苄基)-对甲酚、2,6-双(4-羟基-3,5-二甲基苄基)-对甲酚、2,6-双(4-羟基-2,5-二甲基苄基)-对甲酚、2,6-双(4-羟基-3-甲基苄基)-4-苯基-苯酚、2,2',6,6'-四[(4-羟基苄基)甲基]-4,4'-亚甲基二苯酚、2,2',6,6'-四[(4-羟基-3,5-二甲基苄基)甲基]-4,4'-亚甲基二苯酚、2,2',6,6'-四[(4-羟基-3-甲基苄基)甲基]-4,4'-亚甲基二苯酚、2,2'-双[(4-羟基-3,5-二甲基苄基)甲基]6,6'-二甲基-4,4'-亚甲基二苯酚、2,2',3,3'-四氢-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双(1H-茚)-5,5',6,6',7,7'己醇、双(4-羟基-3,5-二甲基苄基)-(4-羟基-3-甲氧基苄基)甲烷等。

[0910] 并且,也能够使用酚醛清漆树脂等酚醛树脂的低核体。

[0911] 作为萘醌二叠氮磺酸,可以举出6-重氮-5,6-二氢-5-氧代-1-萘磺酸、1,2-萘醌-(2)-重氮-5-磺酸等,这些可以混合使用。

[0912] 羟基化合物的萘醌二叠氮磺酸酯的制造方法并无特别限定,但例如通过用氯磺酸或亚硫酸氯对萘醌二叠氮磺酸进行磺酰氯化,并使所获得的萘醌二叠氮磺酰氯与羟基化合物进行缩合反应来获得。

[0913] 例如,能够通过二噁烷、丙酮或四氢呋喃等溶剂中,在三乙胺等碱性催化剂的存在下,使羟基化合物与萘醌二叠氮磺酰氯的规定量反应而进行酯化,并水洗、干燥所获得的生成物来获得。

[0914] 萘醌二叠氮磺酸酯中的酯化率并无特别限定,优选为10%以上,更优选为20%以上。而且,上述酯化率的上限并无特别限定,可以为100%。

[0915] 上述酯化率能够作为羟基化合物所具有的羟基中被酯化的基团的比例,通过¹H-NMR等确认。

[0916] 此外,作为光吸收剂,也能够使用日本特开2019-206689号公报的0088~0108段中记载的化合物。

[0917] 相对于本发明的树脂组合物的总固体成分的光吸收剂的含量并无特别限定,优选为0.1~20质量%,更优选为0.5~10质量%,进一步优选为1~5质量%。

[0918] 尤其,从提高与基材的密合性的观点出发,本发明的树脂组合物优选进一步含有上述唑化合物及上述硅烷偶联剂。通过含有这些化合物,即使在尤其高温高湿条件下暴露

固化物之后也容易维持与基材的密合性。

[0919] <阻聚剂>

[0920] 本发明的树脂组合物优选含有阻聚剂。作为阻聚剂,可以举出酚系化合物、醌系化合物、氨基系化合物、N-氧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。

[0921] 作为阻聚剂的具体化合物,可以举出国际公开第2021/112189的0310段中记载的化合物、对氢醌、邻氢醌、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、吩噻嗪、1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂双环[3.2.2]壬-2-烯-N,N-二氧化物等。该内容被编入本说明书中。

[0922] 在本发明的树脂组合物具有阻聚剂的情况下,阻聚剂的含量相对于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%。

[0923] 阻聚剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在阻聚剂为2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[0924] <其他添加剂>

[0925] 本发明的树脂组合物在可获得本发明的效果的范围内根据需要可以含有各种添加物,例如,表面活性剂、高级脂肪酸衍生物、热聚合引发剂、无机粒子、紫外线吸收剂、有机钛化合物、抗氧化剂、光产酸剂、抗凝聚剂、酚系化合物、其他高分子化合物、增塑剂及其他助剂类(例如,消泡剂、阻燃剂等)等。通过适当地含有这些成分,能够调整膜物理性质等性质。关于这些成分,例如,能够参考日本特开2012-003225号公报的0183段以后(对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的0237段)的记载、日本特开2008-250074号公报的0101~0104、0107~0109段等的记载,这些内容被编入本说明书中。在配合这些添加剂的情况下,优选将其合计含量设为本发明的树脂组合物的固体成分的3质量%以下。

[0926] (表面活性剂)

[0927] 从干燥时发挥流平性、抑制涂膜缺陷而提高平坦性的观点出发,树脂组合物优选含有表面活性剂。

[0928] 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,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。

[0929] 其中,优选含有硅原子的化合物,更优选硅酮系表面活性剂。

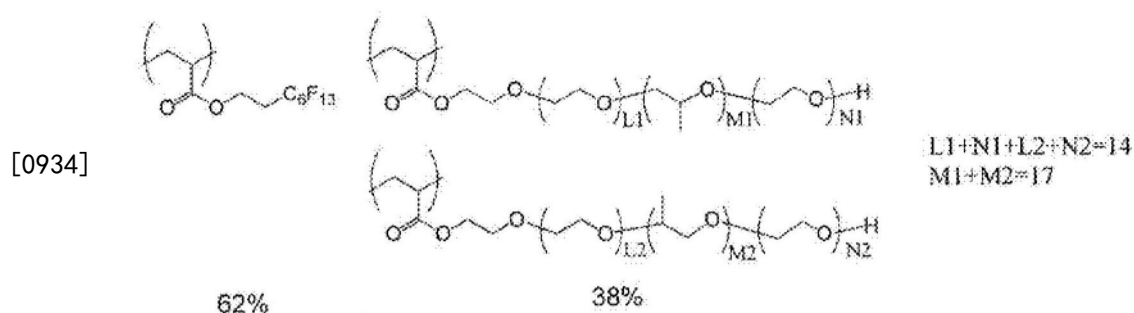
[0930] 通过在本发明的感光性树脂组合物中含有表面活性剂,能够进一步提高制备涂布液组合物时的液体特性(尤其流动性),并且能够进一步改善涂布厚度的均匀性或省液性。即,当使用含有表面活性剂的涂布液来形成膜时,被涂布面与涂布液之间的界面张力下降,由此改善对被涂布面的润湿性,并提高对被涂布面的涂布性。因此,能够更优选地进行厚度不均匀小的均匀的膜的形成。

[0931] 作为氟系表面活性剂,可以举出国际公开第2021/112189号的0328段中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0932] 作为氟系表面活性剂,能够优选地使用含氟高分子化合物,该含氟高分子化合物包含:源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元;及源自具有2个以上(优选为5个以上)亚烷氧基(优选为亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元,例如

可以举出下述化合物。

[0933] [化学式73]



[0935] 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。

[0936] 关于氟系表面活性剂,也能够将在侧链具有烯属不饱和基团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制的MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K等。

[0937] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选3~40质量%,更优选5~30质量%,尤其优选7~25质量%。在涂布膜的厚度的均匀性或省液性的观点出发,氟含有率在该范围内的氟系表面活性剂是有效的,在组合物中的溶解性也良好。

[0938] 作为硅酮系表面活性剂、烃系表面活性剂、非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂,分别可以举出国际公开第2021/112189号的0329~0334段中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0939] 表面活性剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0940] 表面活性剂的含量相对于组合物的总固体成分优选0.001~2.0质量%,更优选0.005~1.0质量%。

[0941] (高级脂肪酸衍生物)

[0942] 为了防止因氧引起的聚合阻碍,可以在本发明的树脂组合物中添加如山嵛酸或山嵛酸酰胺之类的高级脂肪酸衍生物,从而使其在涂布后的干燥过程中不均匀地存在于本发明的树脂组合物的表面上。

[0943] 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段中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0944] 在树脂组合物具有高级脂肪酸衍生物的情况下,相对于树脂组合物的总固体成分,高级脂肪酸衍生物的含量优选为0.1~10质量%。高级脂肪酸衍生物可以仅为1种,也可以为2种以上。在高级脂肪酸衍生物为2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[0945] (热聚合引发剂)

[0946] 作为热聚合引发剂,例如可以举出热自由基聚合引发剂。热自由基聚合引发剂为通过热能而产生自由基并引发或促进具有聚合性的化合物的聚合反应的化合物。通过添加热自由基聚合引发剂,也能使树脂及聚合性化合物进行聚合反应,因此能够进一步降低固化温度或提高耐溶剂性。并且,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。

[0947] 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段中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0948] 在树脂组合物含有热聚合引发剂的情况下,相对于树脂组合物的总固体成分,其含量优选为0.1~30质量%,更优选为0.1~20质量%,进一步优选为0.5~15质量%。热聚合引发剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。在含有2种以上的热聚合引发剂的情况下,优选合计量在上述范围内。

[0949] (无机粒子)

[0950] 作为无机粒子,具体而言,可以举出碳酸钙、磷酸钙、二氧化硅、高岭土、滑石、二氧化钛、氧化铝、硫酸钡、氟化钙、氟化锂、沸石、硫化钼、玻璃等。

[0951] 无机粒子的平均粒径优选0.01~2.0 μm ,更优选0.02~1.5 μm ,进一步优选0.03~1.0 μm ,尤其优选0.04~0.5 μm 。

[0952] 无机粒子的上述平均粒径为一次粒径,并且为体积平均粒径。体积平均粒径例如能够通过利用Nanotracer WAVE II EX-150(NIKKISO CO.,LTD.制)的动态光散射法来测定。

[0953] 在难以进行上述测定的情况下,也能够通过离心沉降透光法、X射线透射法、激光衍射/散射法进行测定。

[0954] (紫外线吸收剂)

[0955] 作为紫外线吸收剂,可以举出水杨酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯酸酯系、三嗪系等紫外线吸收剂。

[0956] 作为紫外线吸收剂的具体例,可以举出国际公开第2021/112189号的0341~0342中记载的化合物,该内容被编入本说明书中。

[0957] 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。

[0958] 在树脂组合物含有紫外线吸收剂的情况下,相对于树脂组合物的总固体成分质量,紫外线吸收剂的含量优选为0.001质量%以上且1质量%以下,更优选为0.01质量%以上且0.1质量%以下。

[0959] (有机钛化合物)

[0960] 由于树脂组合物含有有机钛化合物,因此即使在低温下进行固化的情况下也能够形成耐化学性优异的树脂层。

[0961] 作为能够使用的有机钛化合物,可以举出有机基团经由共价键或离子键与钛原子键合的化合物。

[0962] 在以下I)~VII)中示出有机钛化合物的具体例。

[0963] I) 钛螯合化合物:从树脂组合物的保存稳定性优异且可以获得良好的固化图案的观点出发,更优选具有2个以上的烷氧基的钛螯合化合物。具体的例子为二异丙醇双(三乙醇胺)钛、二(正丁醇)双(2,4-戊二酮)钛、二异丙醇双(2,4-戊二酮)钛、二异丙醇双(四甲基庚二酮)钛、二异丙醇双(乙酰乙酸乙酯)钛等。

[0964] II) 四烷氧基钛化合物:例如为四(正丁醇)钛、四乙醇钛、四(2-乙基己醇)钛、四异丁醇钛、四异丙醇钛、四甲醇钛、四甲氧基丙醇钛、四甲基苯酚钛、四(正壬醇)钛、四(正丙醇)钛、四硬脂醇钛、四[双{2,2-(烯丙氧基甲基)丁醇}]钛等。

[0965] 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。

[0966] IV) 单烷氧基钛化合物:例如为三(二辛基磷酸酯)异丙醇钛、三(十二烷基苯磺酸酯)异丙醇钛等。

[0967] V) 氧化钛化合物:例如为双(戊二酮)氧化钛、双(四甲基庚二酮)氧化钛、酞菁氧化钛等。

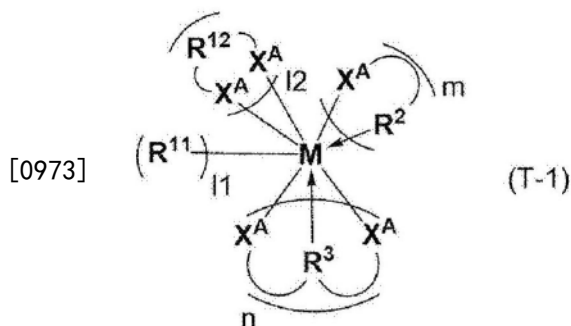
[0968] VI) 四乙酰丙酮钛化合物:例如为四乙酰丙酮钛等。

[0969] 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。

[0970] 其中,作为有机钛化合物,从更良好的耐化学性的观点出发,优选为选自上述I) 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1种化合物。尤其,优选二异丙醇双(乙酰乙酸乙酯)钛、四(正丁醇)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。

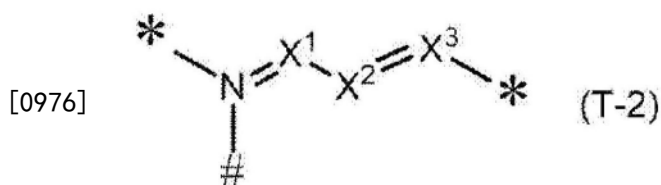
[0971] 并且,作为有机钛化合物、或代替有机钛化合物也优选含有下述式(T-1)所表示的化合物。

[0972] [化学式74]



[0974] 式(T-1)中,M为钛、锆或钪, l_1 为0~2的整数, l_2 为0或1, $l_1+l_2 \times 2$ 为0~2的整数, m 为0~4的整数, n 为0~2的整数, $l_1+l_2+m+n \times 2=4$, R^{11} 分别独立地为被取代或未取代的环戊二烯基、被取代或未取代的烷氧基或被取代或未取代的苯氧基, R^{12} 为被取代或未取代的烃基, R^2 各自独立地为含有下述式(T-2)所表示的结构的基团, R^3 各自独立地为含有下述式(T-2)所表示的结构的基团, X^A 分别独立地为氧原子或硫原子。

[0975] [化学式75]



[0977] 式(T-2)中, $X^1 \sim X^3$ 分别独立地表示 $-C(-*)=$ 或 $-N=$, $*$ 分别表示与其他结构的键合位置, $\#$ 表示与金属原子的键合位置。

[0978] 式(T-1)中,从组合物的保存稳定性的观点出发,M优选为钛。

[0979] 式(T-1)中, l_1 及 l_2 为0的方式也是本发明的优选方式之一。

[0980] 式(T-1)中, m 优选为2或4,更优选为2。

[0981] 式(T-1)中, n 优选为1或2,更优选为1。

[0982] 在此,式(T-1)中,也优选 l_1 及 l_2 为0, m 为0、2或4。

[0983] 式(T-1)中,从特定金属络合物的稳定性的观点出发, R^{11} 优选被取代或未取代的环戊二烯配体。

[0984] 并且, R^{11} 中的环戊二烯基、烷氧基及苯氧基可以被取代, 但未取代的方式也为本发明的优选方式之一。

[0985] 式 (T-1) 中, R^{12} 优选为碳原子数 1 ~ 20 的烃基, 更优选为碳原子数 2 ~ 10 的烃基。

[0986] 作为 R^{12} 中的烃基, 可以为脂肪族烃基、芳香族烃基中的任一种, 优选芳香族烃基。

[0987] 作为脂肪族烃基, 可以为饱和脂肪族烃基, 也可以为不饱和脂肪族烃基, 但优选饱和脂肪族烃基。

[0988] 作为芳香族烃基, 优选碳原子数 6 ~ 20 的芳香族烃基, 更优选碳原子数 6 ~ 10 的芳香族烃基, 进一步优选亚苯基。

[0989] 作为 R^{12} 中的取代基, 优选 1 价取代基, 可以举出卤素原子等。并且, 当 R^{12} 为芳香族烃基时, 可以具有烷基作为取代基。

[0990] 其中, 式 (T-1) 中, R^{12} 优选为未取代的亚苯基。并且, R^{12} 中的亚苯基优选为 1, 2-亚苯基。

[0991] 式 (T-1) 中, m 为 2 以上, 在包含 2 个以上的 R^2 的情况下, 该 2 个以上的 R^2 的结构可以分别相同, 也可以不同。

[0992] 式 (T-1) 中, n 为 2 以上, 在包含 2 个以上的 R^3 的情况下, 该 2 个以上的 R^3 的结构可以分别相同, 也可以不同。

[0993] 式 (T-2) 中, $X^1 \sim X^3$ 分别独立地表示 $-C(-*)=$ 或 $-N=$, 优选至少 1 个表示 $-C(-*)=$, 更优选至少 2 个表示 $-C(-*)=$ 。

[0994] 作为式 (T-1) 所表示的化合物的具体例, 可以举出与实施例中的 I-5 ~ I-8 对应的化合物, 但并不限于这些。

[0995] 在含有有机钛化合物的情况下, 相对于特定树脂 100 质量份, 其含量优选为 0.05 ~ 10 质量份, 更优选为 0.1 ~ 5 质量份。在含量为 0.05 质量份以上的情况下, 所获得的固化图案的耐热性及耐化学性变得更良好, 在 10 质量份以下的情况下, 组合物的保存稳定性更优异。

[0996] (抗氧化剂)

[0997] 通过含有抗氧化剂作为添加剂, 能够提高固化后的膜的伸长特性或与金属材料的密合性。作为抗氧化剂, 可以举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为抗氧化剂的具体例, 可以举出国际公开第 2021/112189 号的 0348 ~ 0357 中记载的化合物, 该内容被编入本说明书中。

[0998] 相对于特定树脂 100 质量份, 抗氧化剂的含量优选 0.1 ~ 10 质量份, 更优选 0.5 ~ 5 质量份。通过将添加量设为 0.1 质量份以上, 即使在高温高湿环境下, 也容易获得提高伸长特性或对金属材料的密合性的效果, 并且, 通过设为 10 质量份以下, 例如通过与感光剂的相互作用来提高树脂组合物的灵敏度。抗氧化剂可以仅使用 1 种, 也可以使用 2 种以上。在使用 2 种以上的情况下, 优选这些的合计量在上述范围内。

[0999] (抗凝聚剂)

[1000] 作为抗凝聚剂, 可以举出聚丙烯酸钠等。

[1001] 抗凝聚剂可以单独使用 1 种, 也可以组合使用 2 种以上。

[1002] 在树脂组合物含有抗凝聚剂的情况下, 相对于树脂组合物的总固体成分质量, 抗凝聚剂的含量优选为 0.01 质量% 以上且 10 质量% 以下, 更优选为 0.02 质量% 以上且 5 质量% 以下。

[1003] (酚系化合物)

[1004] 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)、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F(以上为产品名称,ASAHI YUKIZAI CORPORATION制)等。

[1005] 酚系化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[1006] 在树脂组合物含有酚系化合物的情况下,相对于树脂组合物的总固体成分质量,酚系化合物的含量优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[1007] (其他高分子化合物)

[1008] 作为其他高分子化合物,可以举出硅氧烷树脂、与(甲基)丙烯酸共聚而得的(甲基)丙烯酸聚合物、酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂、聚羟基苯乙烯树脂及它们的共聚物等。其他高分子化合物可以为导入有羟甲基、烷氧基甲基、环氧基等交联基的改性体。

[1009] 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。

[1010] 在树脂组合物含有其他高分子化合物的情况下,相对于树脂组合物的总固体成分质量,其他高分子化合物的含量优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[1011] <树脂组合物的特性>

[1012] 本发明的树脂组合物的粘度能够根据树脂组合物的固体成分浓度来调整。从涂布膜厚的观点出发,优选 $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$,更优选 $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$,进一步优选 $2,500\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 。只要在上述范围内,则容易获得均匀性高的涂布膜。例如,若为 $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,则容易以作为再配线用绝缘膜所需的膜厚涂布,若为 $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,则可获得涂布面状优异的涂膜。

[1013] <对树脂组合物的含有物质的限制>

[1014] 本发明的树脂组合物的含水率优选为小于2.0质量%,更优选为小于1.5质量%,进一步优选为小于1.0质量%。若小于2.0%,则提高树脂组合物的保存稳定性。

[1015] 作为维持水分的含量的方法,可以举出调整保管条件下的湿度、降低保管时的收容容器的孔隙率等。

[1016] 从绝缘性的观点出发,本发明的树脂组合物的金属含量优选小于5质量ppm(parts per million(百万分率)),更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为金属,可以举出钠、钾、镁、钙、铁、铜、铬、镍等,但作为有机化合物与金属的络合物而包含的金属除外。在含有多种金属的情况下,优选这些金属的合计在上述范围内。

[1017] 并且,作为减少意外包含在本发明的树脂组合物中的金属杂质的方法,能够列举如下方法:选择金属含量少的原料作为构成本发明的树脂组合物的原料,对构成本发明的树脂组合物的原料进行过滤器过滤,用聚四氟乙烯等对装置内进行内衬而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏等。

[1018] 关于本发明的树脂组合物,若考虑作为半导体材料的用途,从配线腐蚀性的观点出发,卤素原子的含量优选小于500质量ppm,更优选小于300质量ppm,进一步优选小于200

质量ppm。其中,以卤素离子的状态存在的卤素原子优选小于5质量ppm,更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为卤素原子,可以举出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯离子及溴离子的合计优选分别在上述范围内。

[1019] 作为调节卤素原子的含量的方法,可优选地列举离子交换处理等。

[1020] 作为本发明的树脂组合物的收容容器,能够使用以往公知的收容容器。作为收容容器,以抑制杂质混入原材料或本发明的树脂组合物中为目的,也优选使用由6种6层树脂构成容器内壁的多层瓶、以6种树脂形成7层结构的瓶。作为这种容器,例如可以举出日本特开2015-123351号公报中记载的容器。

[1021] <树脂组合物的固化物>

[1022] 通过固化本发明的树脂组合物,能够获得树脂组合物的固化物。

[1023] 本发明的固化物为使树脂组合物固化而成的固化物。

[1024] 树脂组合物的固化优选通过加热进行,更优选加热温度为120℃~400℃,进一步优选140℃~380℃,尤其优选170℃~350℃。树脂组合物的固化物的形态并无特别限定,能够根据用途选择膜状、棒状、球状、颗粒状等。在本发明中,固化物优选为膜状。通过树脂组合物的图案加工,也能够根据在壁面形成保护膜、形成导通用通孔、调整阻抗、静电电容或内部应力、赋予散热功能等用途来选择固化物的形状。固化物(由固化物构成的膜)的膜厚优选为0.5μm以上且150μm以下。

[1025] 固化本发明的树脂组合物时的收缩率优选50%以下,更优选45%以下,进一步优选40%以下。在此,收缩率是指树脂组合物的固化前后的体积变化的百分比,能够由下述式计算。

[1026] $\text{收缩率}[\%] = 100 - (\text{固化后的体积} \div \text{固化前的体积}) \times 100$

[1027] <树脂组合物的固化物的特性>

[1028] 本发明的树脂组合物的固化物的酰亚胺化反应率优选70%以上,更优选80%以上,进一步优选90%以上。若为70%以上,则有时会成为机械特性优异的固化物。

[1029] 本发明的树脂组合物的固化物的断裂伸长率优选30%以上,更优选40%以上,进一步优选50%以上。

[1030] 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。

[1031] 并且,本发明的树脂组合物的固化物在28GHz下的介电损耗正切优选为0.01以下。上述介电损耗正切能够通过后述的实施例中记载的方法来测定。

[1032] <树脂组合物的制备>

[1033] 本发明的树脂组合物能够通过混合上述各成分来制备。混合方法并不受特别限定,能够通过以往公知的方法来进行。

[1034] 作为混合方法,可以举出利用搅拌叶片的混合、利用球磨机的混合、使罐旋转的混合等。

[1035] 混合中的温度优选10~30℃,更优选15~25℃。

[1036] 以去除本发明的树脂组合物中的灰尘或微粒等异物为目的,优选进行使用过滤器的过滤。关于过滤器孔径,例如优选5μm以下,更优选1μm以下,进一步优选0.5μm以下,更进一步优选0.1μm以下。过滤器的材质优选聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。当过滤器的材质为聚

乙烯时,更优选为HDPE(高密度聚乙烯)。过滤器可以使用用有机溶剂预先清洗的过滤器。在过滤器过滤工序中,可以将多种过滤器串联或并联连接而使用。当使用多种过滤器时,可以组合使用孔径或材质不同的过滤器。作为连接方式,例如可以举出将孔径 $1\mu\text{m}$ 的HDPE过滤器作为第1段且将孔径 $0.2\mu\text{m}$ 的HDPE过滤器作为第2段进行串联连接的方式。并且,可以将各种材料过滤多次。过滤多次时,可以为循环过滤。并且,也可以在加压之后进行过滤。当在加压之后进行过滤时,所加压的压力优选 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下,更优选 0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下,进一步优选 0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下,更进一步优选 0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下。

[1037] 除了使用过滤器的过滤以外,也可以进行使用吸附材料的杂质去除处理。也可以组合过滤器过滤和使用吸附材料的杂质去除处理。作为吸附材料,能够使用公知的吸附材料。例如,可以举出硅胶、沸石等无机系吸附材料、活性碳等有机系吸附材料。

[1038] 可以在用过滤器进行过滤之后,实施将填充于瓶中的树脂组合物放置于减压下进行脱气的工序。

[1039] (固化物的制造方法)

[1040] 本发明的固化物的制造方法优选包括将树脂组合物适用于基材上而形成膜的膜形成工序。

[1041] 固化物的制造方法更优选包括上述膜形成工序、对通过膜形成工序而形成的膜进行选择曝光的曝光工序及使用显影液对通过曝光工序曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。

[1042] 固化物的制造方法尤其优选包括上述膜形成工序、上述曝光工序、上述显影工序、以及对通过显影工序而获得的图案进行加热的加热工序及对通过显影工序而获得的图案进行曝光的显影后曝光工序中的至少一者。

[1043] 并且固化物的制造方法也优选包括上述膜形成工序及加热上述膜的工序。

[1044] 以下,对各工序的详细内容进行说明。

[1045] <膜形成工序>

[1046] 本发明的树脂组合物能够使用于在基材上适用来形成膜的膜形成工序中。

[1047] 本发明的固化物的制造方法优选包括将树脂组合物适用于基材上而形成膜的膜形成工序。

[1048] (基材)

[1049] 基材的种类能够根据用途适当确定,并不受特别限定。作为基材,可以举出硅、氮化硅、多晶硅、氧化硅、非晶硅等半导体作用基材、石英、玻璃、光学膜、陶瓷材料、蒸镀膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe等金属基材(例如,可以由金属形成的基材及通过例如电镀、蒸镀等形成有金属层的基材中的任一种)、纸、SOG(Spin On Glass:旋涂玻璃)、TFT(薄膜晶体管)阵列基材、模具基材、等离子显示面板(PDP)的电极板等。尤其,基材优选半导体作用基材,更优选硅基材、Cu基材及模具基材。

[1050] 可以在这些基材的表面上设置有由六甲基二硅氮烷(HMDS)等形成的粘合层或氧化层层。

[1051] 基材的形状并不受特别限定,可以为圆形形状,也可以为矩形形状。

[1052] 关于基材的尺寸,若为圆形形状,则例如直径优选 $100\sim 450\text{mm}$,更优选 $200\sim$

450mm。若为矩形形状,则例如短边的长度优选100~1000mm,更优选200~700mm。

[1053] 作为基材,例如可以使用板状,优选使用面板状基材(基板)。

[1054] 在树脂层(例如,由固化物构成的层)的表面或金属层的表面上适用树脂组合物而形成膜的情况下,树脂层或金属层成为基材。

[1055] 作为将树脂组合物适用于基材上的方法,优选涂布。

[1056] 作为所应用的方法,具体而言,可以举出浸涂法、气刀涂布法、帘涂法、绕线棒涂布法、凹版涂布法、挤出涂布法、喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法及喷墨法等。从膜厚度的均匀性的观点出发,优选旋涂法、狭缝涂布法、喷涂法或喷墨法,从膜厚度的均匀性的观点及生产率的观点出发,更优选旋涂法及狭缝涂布法。根据所应用的方法来调整树脂组合物的固体成分浓度或涂布条件,由此能够获得所需厚度的膜。并且,也能够根据基材的形状适当选择涂布方法,若为晶片等圆形基材,则优选旋涂法或喷涂法、喷墨法等,若为矩形基材,则优选狭缝涂布法、喷涂法、喷墨法等。在旋涂法的情况下,例如,能够以500~3,500rpm的转速应用10秒~3分钟左右。

[1057] 并且,也能够应用将预先通过上述赋予方法赋予并形成于临时支承体上的涂膜转印到基材上的方法。

[1058] 关于转印方法,也能够优选地使用日本特开2006-023696号公报的0023、0036~0051段或日本特开2006-047592号公报的0096~0108段中所记载的制作方法。

[1059] 并且,也可以进行在基材的端部去除多余膜的工序。关于这种工序的例子,可以举出边珠冲洗(edge bead rinse:EBR)、背面冲洗等。

[1060] 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。

[1061] <干燥工序>

[1062] 在膜形成工序(层形成工序)之后,为了去除溶剂,上述膜可以供于对所形成的膜(层)进行干燥的工序(干燥工序)。

[1063] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过膜形成工序形成的膜进行干燥的干燥工序。

[1064] 上述干燥工序优选在膜形成工序之后且曝光工序之前进行。

[1065] 干燥工序中的膜的干燥温度优选50℃~150℃,更优选70℃~130℃,进一步优选90℃~110℃。并且,可以通过减压来进行干燥。作为干燥时间,可以例示30秒钟~20分钟,优选1分钟~10分钟,更优选2分钟~7分钟。

[1066] <曝光工序>

[1067] 上述膜可以供于对膜进行选择性的曝光的曝光工序。

[1068] 固化物的制造方法可以包括对通过膜形成工序形成的膜进行选择性的曝光的曝光工序。

[1069] 选择性曝光是指对膜的一部分进行曝光。并且,通过选择性曝光,在膜上形成经曝光的区域(曝光部)及未曝光的区域(非曝光部)。

[1070] 曝光量只要能够固化本发明的树脂组合物,则并无特别限定,例如以波长365nm处的曝光能量换算计,优选50~10,000mJ/cm²,更优选200~8,000mJ/cm²。

[1071] 曝光波长能够在190~1,000nm的范围内适当确定,优选240~550nm。

[1072] 关于曝光波长,若以与光源的关系来说,则可以举出(1)半导体激光(波长830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm等)、(2)金属卤化物灯、(3)高压汞灯、g射线(波长436nm)、h射线(波长405nm)、i射线(波长365nm)、宽波长(g、h、i射线3种波长)、(4)准分子激光、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、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激光的二次谐波532nm、三次谐波355nm等。关于本发明的树脂组合物,尤其优选利用高压汞灯的曝光,从曝光灵敏度的观点出发,更优选利用i射线的曝光。

[1073] 曝光的方式并无特别限定,对由本发明的树脂组合物构成的膜的至少一部分进行曝光的方式即可,但可以举出使用了光掩模的曝光、利用激光直接成像法的曝光等。

[1074] <曝光后加热工序>

[1075] 上述膜可以供于在曝光后进行加热的工序(曝光后加热工序)。

[1076] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过曝光工序进行曝光的膜进行加热的曝光后加热工序。

[1077] 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。

[1078] 曝光后加热工序中的加热温度优选50℃~140℃,更优选60℃~120℃。

[1079] 曝光后加热工序中加热时间优选30秒~300分钟,更优选1分钟~10分钟。

[1080] 关于曝光后加热工序中的升温速度,从加热开始时的温度至最高加热温度优选1~12℃/分钟,更优选2~10℃/分钟,进一步优选3~10℃/分钟。

[1081] 并且,升温速度可以在加热过程中适当变更。

[1082] 作为曝光后加热工序中的加热方法,并不受特别限定,能够使用公知的热板、烘箱、红外线加热器等。

[1083] 并且,在加热时,也优选通过流通氮、氦、氩等惰性气体在低氧浓度的环境下进行。

[1084] <显影工序>

[1085] 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。

[1086] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括使用显影液对通过曝光工序曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。

[1087] 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。

[1088] 在此,将通过显影工序去除膜的非曝光部的显影称为负型显影,将通过显影工序去除膜的曝光部的显影称为正型显影。

[1089] (显影液)

[1090] 作为显影工序中使用的显影液,可以举出含有碱水溶液或有机溶剂的显影液。

[1091] 在显影液为碱水溶液的情况下,作为碱水溶液能够含有的碱性化合物,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、吡咯、哌啶,更优选为TMAH。在显影液总质量中,显影液中的碱性化合物的含量优选0.01~10质量%,更优选0.1~5质量%,进一

步优选0.3~3质量%。

[1092] 在显影液含有有机溶剂的情况下,作为有机溶剂,能够使用国际公开第2021/112189号的0387段中记载的化合物。该内容被编入本说明书中。并且,作为醇类,也可优选地列举甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,作为酰胺类,也可优选地列举N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[1093] 并且,在显影液含有有机溶剂的情况下,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。在本发明中,尤其优选含有选自环戊酮、 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1种的显影液,更优选含有选自环戊酮、 γ -丁内酯及二甲基亚砷中的至少1种的显影液,尤其优选含有环戊酮的显影液。

[1094] 在显影液含有有机溶剂的情况下,相对于显影液的总质量的有机溶剂的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,尤其优选为90质量%以上。并且,上述含量也可以为100质量%。

[1095] 在显影液含有有机溶剂的情况下,显影液可以进一步含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者。通过显影液中的碱性化合物及产碱剂中的至少一者渗透到图案中,有时提高图案的断裂伸长率等性能。

[1096] 作为碱性化合物,从残存于固化后的膜时的可靠性(进一步加热固化物时与基材的密合性)的观点出发,优选有机碱。

[1097] 作为碱性化合物,优选具有氨基的碱性化合物,优选伯胺、仲胺、叔胺、铵盐、叔酰胺等,为了促进酰亚胺化反应,优选伯胺、仲胺、叔胺或铵盐,更优选仲胺、叔胺或铵盐,进一步优选仲胺或叔胺,尤其优选叔胺。

[1098] 作为碱性化合物,从固化物的机械特性(断裂伸长率)的观点出发,优选不易残留在固化膜(所获得的固化物)中的化合物,从促进环化的观点出发,优选为残留量在加热前不易因气化等减少的化合物。

[1099] 因此,碱性化合物的沸点在常压(101,325Pa)下优选30°C~350°C,更优选80°C~270°C,进一步优选100°C~230°C。

[1100] 碱性化合物的沸点优选比从显影液中所含的有机溶剂的沸点减去20°C而得的温度高,更优选比显影液中所含的有机溶剂的沸点高。

[1101] 例如,有机溶剂的沸点为100°C时,所使用的碱优选沸点为80°C以上,更优选沸点为100°C以上。

[1102] 显影液可以仅含有1种碱性化合物,也可以含有2种以上。

[1103] 作为碱性化合物的具体例,可以举出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、环己胺、环己基甲胺、环己基二甲胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、异丁胺、二丁基胺、三丁胺、二环己胺、DBU(二氮杂双环十一烯)、DABCO(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、N,N-二异丙基乙胺、四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、乙二胺、丁二胺、1,5-二氨基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二环己胺、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-己二胺、亚精胺、二氨基环己烷、双(2-甲氧基乙基)胺、哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、哌嗪、莨菪烷(tropane)、N-苯基苄胺、1,2-二苄胺、2-氨基乙醇、甲苯胺、氨基苯酚、己基苯胺、苯二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡

咯、N,N,N,N-四甲基乙二胺、N,N,N,N-四甲基-1,3-丙二胺等。

[1104] 产碱剂的优选方式与上述组合物中所含的产碱剂的优选方式相同。尤其,产碱剂优选为热产碱剂。

[1105] 在显影液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者的情况下,碱性化合物或产碱剂的含量相对于显影液的总质量,优选10质量%以下,更优选5质量%以下。上述含量的下限并不受特别限定,例如优选0.1质量%以上。

[1106] 当碱性化合物或产碱剂在使用显影液的环境下为固体时,相对于显影液的总固体成分,碱性化合物或产碱剂的含量也优选为70~100质量%。

[1107] 显影液可以仅含有1种碱性化合物及产碱剂中的至少一个,也可以含有2种以上的碱性化合物及产碱剂中的至少一个。在碱性化合物及产碱剂中的至少一者为2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[1108] 显影液可以进一步含有其他成分。

[1109] 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。

[1110] (显影液的供给方法)

[1111] 只要能够形成所需图案,则显影液的供给方法并无特别限制,有如下方法:将形成有膜的基材浸渍于显影液中的方法、使用喷嘴对形成于基材上的膜供给显影液的旋覆浸没式显影或连续供给显影液的方法。喷嘴的种类并无特别限制,可以举出直喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[1112] 从显影液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点出发,优选将显影液用直喷嘴供给的方法或用喷雾喷嘴连续供给的方法,从显影液对图像部的渗透性的观点出发,更优选用喷雾喷嘴供给的方法。

[1113] 并且,可以采用如下工序:用直喷嘴连续供给显影液之后,旋转基材以从基材上去除显影液,旋转干燥后再次用直喷嘴连续供给显影液之后,旋转基材以从基材上去除显影液,也可以将该工序重复多次。

[1114] 作为显影工序中的显影液的供给方法,可以举出:向基材连续供给显影液的工序、在基材上使显影液以大致静止状态保持的工序、利用超声波等使显影液在基材上振动的工序及将它们组合的工序等。

[1115] 作为显影时间,优选10秒钟~10分钟,更优选20秒钟~5分钟。显影时的显影液的温度并无特别限定,优选10~45℃,更优选18℃~30℃。

[1116] 在显影工序中,可以在使用显影液进行处理之后进一步进行利用冲洗液的图案的清洗(冲洗)。并且,也可以采用在与图案接触的显影液未完全干燥之前供给冲洗液等方法。

[1117] (冲洗液)

[1118] 当显影液为碱水溶液时,作为冲洗液,例如能够使用水。在显影液为含有有机溶剂的显影液的情况下,作为冲洗液,例如,能够使用与显影液中所含的溶剂不同的溶剂(例如,水、与显影液中所含的有机溶剂不同的有机溶剂)。

[1119] 作为冲洗液含有有机溶剂时的有机溶剂,可以举出与上述显影液含有有机溶剂时所例示的有机溶剂相同的有机溶剂。

[1120] 冲洗液中所含的有机溶剂优选为与显影液中所含的有机溶剂不同的有机溶剂,与显影液中所含的有机溶剂相比,更优选图案的溶解度小的有机溶剂。

[1121] 在冲洗液含有有机溶剂的情况下,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。有机溶剂优选环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、环己酮、PGMEA、PGME,更优选环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砜、PGMEA、PGME,进一步优选环己酮、PGMEA。

[1122] 在冲洗液含有有机溶剂的情况下,相对于冲洗液的总质量,有机溶剂优选50质量%以上,更优选70质量%以上,进一步优选90质量%以上。并且,相对于冲洗液的总质量,有机溶剂可以为100质量%。

[1123] 冲洗液可以含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者。

[1124] 虽然并无特别限定,但在显影液含有有机溶剂的情况下,冲洗液含有有机溶剂、碱性化合物及产碱剂中的至少一者的方式也为本发明的优选方式之一。

[1125] 作为冲洗液中所含的碱性化合物及产碱剂,可以举出在上述显影液含有有机溶剂的情况下可以含有的碱性化合物及作为产碱剂所例示的化合物,优选方式也相同。

[1126] 关于冲洗液中所含的碱性化合物及产碱剂,考虑在冲洗液中的溶剂中的溶解度等来选择即可。

[1127] 在冲洗液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一者的情况下,相对于冲洗液的总质量,碱性化合物或产碱剂的含量优选10质量%以下,更优选5质量%以下。上述含量的下限并不受特别限定,例如优选0.1质量%以上。

[1128] 当碱性化合物或产碱剂在使用冲洗液的环境下为固体时,相对于冲洗液的总固体成分,碱性化合物或产碱剂的含量也优选为70~100质量%。

[1129] 当冲洗液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一个时,冲洗液可以仅含有1种碱性化合物及产碱剂中的至少一个,也可以含有2种以上的碱性化合物及产碱剂中的至少一个。在碱性化合物及产碱剂中的至少一者为2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[1130] 冲洗液可以进一步含有其他成分。

[1131] 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。

[1132] (冲洗液的供给方法)

[1133] 只要能够形成所需图案,则冲洗液的供给方法并无特别限制,有如下方法:将基材浸渍于冲洗液中的方法、通过液体堆积向基材供给冲洗液的方法、通过喷淋向基材供给冲洗液的方法、通过直喷嘴等手段向基材上连续供给冲洗液的方法。

[1134] 从冲洗液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点出发,有利用喷淋喷嘴、直喷嘴、喷雾喷嘴等供给冲洗液的方法,优选利用喷雾喷嘴连续供给的方法,从冲洗液对图像部的渗透性的观点出发,更优选利用喷雾喷嘴供给的方法。喷嘴种类并无特别限制,可举出直喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[1135] 即,冲洗工序优选为利用直喷嘴对上述曝光后的膜供给或连续供给冲洗液的工序,更优选为通过喷雾喷嘴供给冲洗液的工序。

[1136] 作为冲洗工序中的冲洗液的供给方法,能够采用向基材连续供给冲洗液的工序、在基材上以大致静止状态保持冲洗液的工序、在基材上用超声波等使冲洗液振动的工序及将它们组合的工序等。

[1137] 作为冲洗时间,优选10秒钟~10分钟,更优选20秒钟~5分钟。冲洗时的冲洗液的温度并无特别限定,优选10~45℃,更优选18℃~30℃。

[1138] 在显影工序中,使用显影液进行处理之后或使用冲洗液清洗图案之后,可以包括

使处理液与图案接触的工序。并且,也可以采用在与图案接触的显影液或冲洗液未完全干燥之前供给处理液等方法。

[1139] 作为上述处理液,可以举出含有水及有机溶剂中的至少一者和碱性化合物及产碱剂中的至少一者的处理液。

[1140] 上述有机溶剂、以及碱性化合物及产碱剂中的至少一个的优选方式与上述冲洗液中使用的有机溶剂、以及碱性化合物及产碱剂中的至少一个的优选方式相同。

[1141] 处理液供给至图案的方法能够使用与上述冲洗液的供给方法相同的方法,优选方式也相同。

[1142] 相对于处理液的总质量,处理液中的碱性化合物或产碱剂的含量优选10质量%以下,更优选5质量%以下。上述含量的下限并不受特别限定,例如优选为0.1质量%以上。

[1143] 并且,当碱性化合物或产碱剂在使用处理液的环境下为固体时,相对于处理液的总固体成分,碱性化合物或产碱剂的含量也优选为70~100质量%。

[1144] 当处理液含有碱性化合物及产碱剂中的至少一个时,处理液可以仅含有1种碱性化合物及产碱剂中的至少一个,也可以含有2种以上的碱性化合物及产碱剂中的至少一个。在碱性化合物及产碱剂中的至少一者为2种以上的情况下,优选其合计在上述范围内。

[1145] <加热工序>

[1146] 通过显影工序获得的图案(在进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)可以供于对通过上述显影获得的图案进行加热的加热工序。

[1147] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序获得的图案进行加热的加热工序。

[1148] 并且,本发明的固化物的制造方法也可以包括对未进行显影工序而通过其他方法来获得的图案或通过膜形成工序获得的膜进行加热的加热工序。

[1149] 在加热工序中,使聚酰亚胺前体等树脂环化而成为聚酰亚胺等树脂。

[1150] 并且,也进行特定树脂或除了特定树脂以外的交联剂中的未反应的交联性基团的交联等。

[1151] 作为加热工序中的加热温度(最高加热温度),优选50~450℃,更优选150~350℃,进一步优选150~250℃,更进一步优选160~250℃,尤其优选160~230℃。

[1152] 加热工序优选为通过加热,利用由上述产碱剂产生的碱等的作用,在上述图案内促进上述聚酰亚胺前体的环化反应的工序。

[1153] 加热工序中的加热优选以1~12℃/分钟的升温速度从加热开始时的温度进行至最高加热温度。上述升温速度更优选2~10℃/分钟,进一步优选3~10℃/分钟。通过将升温速度设为1℃/分钟以上,能够确保生产率,并且防止酸或溶剂的过度挥发,通过将升温速度设为12℃/分钟以下,能够缓和固化物的残余应力。

[1154] 此外,在能够急速加热的烘箱的情况下,从加热开始时的温度至最高加热温度优选以1~8℃/秒钟的升温速度进行,更优选2~7℃/秒钟,进一步优选3~6℃/秒钟。

[1155] 加热开始时的温度优选20℃~150℃,更优选20℃~130℃,进一步优选25℃~120℃。加热开始时的温度是指加热至最高加热温度的工序开始时的温度。例如,在将本发明的树脂组合物适用于基材上之后使其干燥的情况下为该干燥后的膜(层)的温度,例如,优选从比树脂组合物中所含的溶剂的沸点低30~200℃的温度开始升温。

[1156] 加热时间(最高加热温度的加热时间)优选5~360分钟,更优选10~300分钟,进一步优选15~240分钟。

[1157] 尤其在形成多层层叠体情况下,从层间密合性的观点出发,加热温度优选为30℃以上,更优选80℃以上,进一步优选100℃以上,尤其优选120℃以上。

[1158] 上述加热温度的上限优选350℃以下,更优选250℃以下,进一步优选240℃以下。

[1159] 加热可以分阶段进行。作为例子,可以进行如下工序:以3℃/分钟从25℃升温至120℃且在120℃下保持60分钟,以2℃/分钟从120℃升温至180℃且在180℃下保持120分钟。并且,如美国专利第9159547号说明书中记载,也优选一边照射紫外线一边进行处理。通过这种预处理工序能够提高膜的特性。预处理工序在10秒~2小时左右的短时间内进行即可,更优选15秒~30分钟。预处理工序可以设为2阶段以上的工序,例如可以在100~150℃的范围内进行第1阶段的预处理工序,然后在150~200℃的范围内进行第2阶段的预处理工序。

[1160] 进而,可以在加热之后进行冷却,作为此时的冷却速度,优选为1~5℃/分钟。

[1161] 关于加热工序,从防止特定树脂的分解的观点出发,优选通过使氮、氦、氩等惰性气体流过并在减压下进行等在低氧浓度的环境下进行。氧浓度优选50ppm(体积比)以下,更优选20ppm(体积比)以下。

[1162] 作为加热工序中的加热机构,并无特别限定,但例如可以举出热板、红外炉、电热式烘箱、热风式烘箱、红外线烘箱等。

[1163] <显影后曝光工序>

[1164] 通过显影工序获得的图案(在进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)也可以代替上述加热工序或除了上述加热工序以外,也供于对显影工序之后的图案进行曝光的显影后曝光工序。

[1165] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过显影工序获得的图案进行曝光的显影后曝光工序。本发明的固化物的制造方法可以包括加热工序及显影后曝光工序,也可以包括加热工序及显影后曝光工序中的任一者。

[1166] 在显影后曝光工序中,例如能够促进通过光产碱剂的感光进行聚酰亚胺前体等的环化的反应、通过光产酸剂的感光进行酸分解性基团的脱离的反应等。

[1167] 在显影后曝光工序中,只要显影工序中获得的图案的至少一部分被曝光即可,但优选上述图案全部被曝光。

[1168] 以感光性化合物具有灵敏度的波长处的曝光能量换算计,显影后曝光工序中的曝光量优选50~20,000mJ/cm²,更优选100~15,000mJ/cm²。

[1169] 关于显影后曝光工序,例如能够使用上述曝光工序中的光源进行,优选使用宽频光。

[1170] <金属层形成工序>

[1171] 通过显影工序获得的图案(优选供于加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的图案)也可以供于在图案上形成金属层的金属层形成工序。

[1172] 即,本发明的固化物的制造方法优选包括在通过显影工序获得的图案(优选供于加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的图案)上形成金属层的金属层形成工序。

[1173] 作为金属层,并无特别限定,能够使用现有的金属种类,可以例示铜、铝、镍、钒、

钛、铬、钴、金、钨、锡、银及包含这些金属的合金,更优选铜及铝,进一步优选铜。

[1174] 金属层的形成方法并无特别限定,能够适用现有的方法。例如,能够使用日本特开2007-157879号公报、日本特表2001-521288号公报、日本特开2004-214501号公报、日本特开2004-101850号公报、美国专利第7888181B2、美国专利第9177926B2中所记载的方法。例如,可考虑光刻、PVD(物理气相沉积法)、CVD(化学气相沉积法)、剥离(lift off)、电镀、无电镀、蚀刻、印刷及组合这些的方法等。更具体而言,可以举出组合溅射、光刻及蚀刻的图案化方法、组合光刻与电镀的图案化方法。作为镀覆的优选方式,可以举出使用了硫酸铜镀液或氰化铜镀液的电镀。

[1175] 作为金属层的厚度,以最厚的部分计,优选0.01~50 μm ,更优选1~10 μm 。

[1176] <用途>

[1177] 作为能够适用本发明的固化物的制造方法或固化物的领域,可以举出电子器件的绝缘膜、再配线层用层间绝缘膜、应力缓冲膜等。除此以外,可以举出密封膜、基板材料(挠性印制电路板的基膜或覆盖膜、层间绝缘膜)或通过蚀刻在上述之类的安装用途的绝缘膜上形成图案的情况等。关于这些用途,例如,能够参考Science&Technology Co.,Ltd.“聚酰亚胺的高功能化和应用技术”2008年4月、柿本雅明/监修、CMC技术图书馆“聚酰亚胺材料的基础和开发”2011年11月发行,日本聚酰亚胺·芳香族系高分子研究会/编“最新聚酰亚胺基础和应”NTS,2010年8月等。

[1178] 本发明的固化物的制造方法或本发明的固化物也能够用于胶印版面或丝网版面等版面的制造、对成型部件的蚀刻的使用、电子、尤其微电子中的保护漆及介电层的制造等。

[1179] (层叠体及层叠体的制造方法)

[1180] 本发明的层叠体是指具有多层由本发明的固化物构成的层的结构体。

[1181] 层叠体为包含2层以上的由固化物构成的层的层叠体,也可以为层叠3层以上而成的层叠体。

[1182] 上述层叠体中所含的2层以上由上述固化物构成的层中,至少1层为由本发明的固化物构成的层,从抑制固化物的收缩或伴随上述收缩的固化物的变形等的观点出发,也优选为上述层叠体中所含的由固化物构成的层全部为由本发明的固化物构成的层。

[1183] 即,本发明的层叠体的制造方法优选包括本发明的固化物的制造方法,更优选包括重复多次本发明的固化物的制造方法的工序。

[1184] 本发明的层叠体优选包含2层以上由固化物构成的层,且在由上述固化物构成的层任意彼此之间包含金属层的方式。上述金属层优选通过上述金属层形成工序形成。

[1185] 即,本发明的层叠体的制造方法优选在进行多次固化物的制造方法之间进一步包括在由固化物构成的层上形成金属层的金属层形成工序。金属层形成工序的优选方式如上所述。

[1186] 作为上述层叠体,例如,可以举出至少包含依次层叠有由第一固化物构成的层、金属层、由第二固化物构成的层这3个层的层结构的层叠体作为优选层叠体。

[1187] 上述由第一固化物构成的层及上述由第二固化物构成的层优选均为由本发明的固化物构成的层。用于形成由上述第一固化物构成的层的本发明的树脂组合物和用于形成由上述第二固化物构成的层的本发明的树脂组合物可以为组成相同的组合物,也可以为组

成不同的组合物。本发明的层叠体中的金属层可优选地用作再配线层等金属配线。

[1188] <层叠工序>

[1189] 本发明的层叠体的制造方法优选包括层叠工序。

[1190] 层叠工序为包括在图案(树脂层)或金属层的表面,再次依次进行(a)膜形成工序(层形成工序)、(b)曝光工序、(c)显影工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一个的一系列的工序。其中,可以为重复(a)膜形成工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一个的方式。并且,可以在(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一个之后包括(e)金属层形成工序。层叠工序中当然可以适当地进一步包括上述干燥工序等。

[1191] 在层叠工序之后进一步进行层叠工序的情况下,可以在上述曝光工序之后,且在上述加热工序之后或上述金属层形成工序之后进一步进行表面活化处理工序。作为表面活化处理,例示等离子体处理。对表面活化处理的详细内容进行后述。

[1192] 上述层叠工序优选进行2~20次,更优选进行2~9次。

[1193] 例如,如树脂层/金属层/树脂层/金属层/树脂层/金属层,优选将树脂层设为2层以上且20层以下的结构,进一步优选设为2层以上且9层以下的结构。

[1194] 上述各层的组成、形状、膜厚等可以相同,也可以不同。

[1195] 在本发明中,尤其优选在设置金属层之后,进一步形成上述本发明的树脂组合物的固化物(树脂层)以覆盖上述金属层的方式。具体而言,可以举出以(a)膜形成工序、(b)曝光工序、(c)显影工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一个、(e)金属层形成工序的顺序重复的方式、或者以(a)膜形成工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一个、(e)金属层形成工序的顺序重复的方式。通过交替进行层叠本发明的树脂组合层(树脂层)的层叠工序与金属层形成工序,能够交替层叠本发明的树脂组合层(树脂层)与金属层。

[1196] (表面活化处理工序)

[1197] 本发明的层叠体的制造方法优选包括对上述金属层及树脂组合物的至少一部分进行表面活化处理的表面活化处理工序。

[1198] 表面活化处理工序通常在金属层形成工序之后进行,但也可以在上述显影工序之后(优选在加热工序及显影后曝光工序中的至少一个之后)、对树脂组合层进行表面活化处理工序之后进行金属层形成工序。

[1199] 表面活化处理可以仅对金属层的至少一部分进行,也可以仅对曝光后的树脂组合物的至少一部分进行,也可以对金属层及曝光后的树脂组合层这两者的至少一部分进行。表面活化处理优选对金属层的至少一部分进行,优选对金属层中在表面形成树脂组合物的区域的一部分或全部进行表面活化处理。如此,通过对金属层的表面进行表面活化处理,能够提高与设置于其表面的树脂组合层(膜)的密合性。

[1200] 表面活化处理也优选对曝光后的树脂组合层(树脂层)的一部分或全部进行。如此,通过对树脂组合物的表面进行表面活化处理,能够提高与设置于经表面活化处理的表面的金属层、树脂层的密合性。尤其,在进行负型显影的情况等树脂组合层被固化的情况下,不易因表面处理而受损,容易提高密合性。

[1201] 表面活化处理例如能够通过国际公开第2021/112189号的0415段中所记载的方法实施。该内容被编入本说明书中。

[1202] (半导体器件及其制造方法)

[1203] 本发明还公开了包含本发明的固化物或层叠体的半导体器件。

[1204] 并且,本发明还公开了包括本发明的固化物的制造方法或层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法。

[1205] 作为将本发明的树脂组合物用于形成再配线层用层间绝缘膜的半导体器件的具体例,能够参考日本特开2016-027357号公报的0213~0218段的记载及图1的记载,这些内容被编入本说明书中。

[1206] 实施例

[1207] 以下,列举实施例对本发明进一步具体地进行说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨,则能够适当地进行变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。只要没有特别说明,则“份”、“%”为质量基准。

[1208] <树脂的合成>

[1209] (聚酰亚胺A-1~A-10、A-12~A-25的合成)

[1210] 适当变更原料,除此以外,通过与后述的合成例A-1中记载的方法相同的方法,合成了A-2、A-3、A-12~A-15、A-20、A-21。并且,通过与后述的合成例A-10中记载的方法相同的方法,合成了聚酰亚胺A-4~A-9、A-16~A-19、A-22~A-25。

[1211] 聚酰亚胺A-1~A-25为分别具有下述式(A-1)~式(A-25)所表示的重复单元的树脂。由¹H-NMR光谱确定了各重复单元的结构。各树脂的重均分子量(Mw)记载于后述表。关于A-6等、表中记载有多个重均分子量的物质,适当变更所使用的原料的量,以成为各自的重均分子量。

[1212] (合成例A-1:聚酰亚胺A-1的合成)

[1213] 在安装有搅拌机、冷凝器的烧瓶内,在20°C~30°C的范围内将20.8g(40.0毫摩尔)的4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐溶解于100g的N-甲基吡咯烷酮中。接着,添加4,4'-异亚丙基双[(4-氨基苯氧基)苯]15.3g(37.2毫摩尔),搅拌了1小时。接着,一边流入氮气一边升温至190°C,搅拌5小时,冷却至30°C以下。接着,用四氢呋喃50g进行稀释之后,用2L的甲醇进行沉淀、过滤,将其回收,在45°C真空干燥1天,获得了聚酰亚胺树脂(A-1)。

[1214] (合成例A-10:聚酰亚胺A-10的合成)

[1215] 将20.80g(40毫摩尔)的4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐溶解于N-甲基吡咯烷酮(NMP)70g中。接着,将9.08g(35.2毫摩尔)的4,4'-异亚丙基双(2-氨基苯酚)溶解于50g的NMP中,在10°C~25°C的温度经1小时进行滴加,在25°C搅拌30分钟之后,添加10g甲苯,一边流入氮气一边在200°C反应4小时,冷却至25°C。接着,添加4-(氯甲基)苯乙烯15.3g(100毫摩尔)、碳酸钾16.6g(120毫摩尔)、碘化钾1.66g(12毫摩尔)、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基0.08g,在95°C反应15小时之后,冷却至25°C,用四氢呋喃120g进行了稀释。接着,向1.8升的甲醇与0.6L的水的混合液中滴加反应液,搅拌了15分钟之后,过滤了聚酰亚胺树脂。接着,用1升的水对上述树脂进行再浆化并且进行过滤之后,用1L的甲醇再次进行再浆化并且进行过滤,在减压下在40°C干燥了8小时。接着,将上述中干燥的树脂溶解于四氢呋喃250g中,添加离子交换树脂(MB-1:ORGANO CORPORATION制)40g,搅拌4小时,过

滤去除离子交换树脂之后,使聚酰亚胺树脂在2升的甲醇中沉淀,搅拌了15分钟。过滤获得聚酰亚胺前体树脂,在减压下以45℃干燥1天,获得了聚酰亚胺树脂(A-10)。

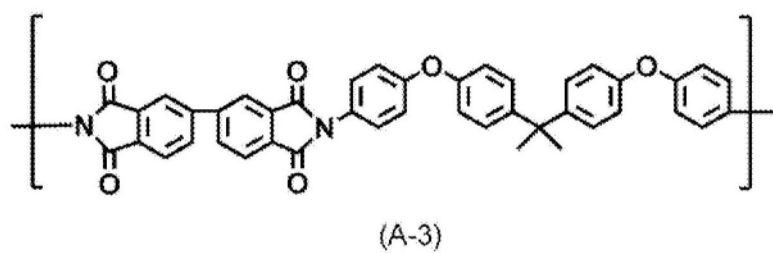
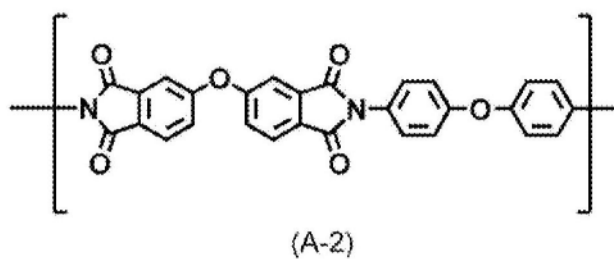
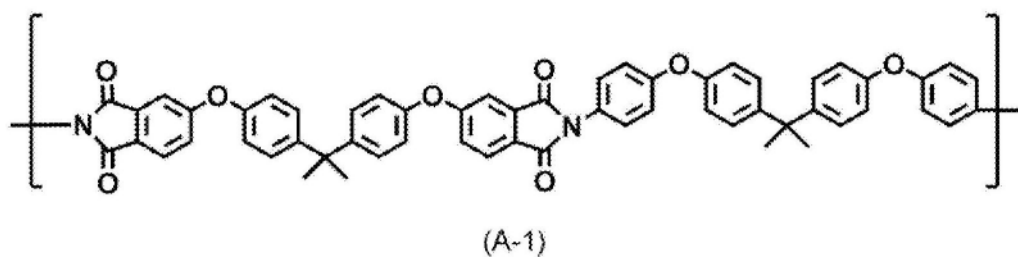
[1216] (合成例A-11:聚酰亚胺前体A-11的合成)

[1217] 混合21.2g的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、18.0g的甲基丙烯酸2-羟乙酯、23.9g的吡啶及100mL的二乙二醇二甲醚(diglyme),在60℃的温度搅拌4小时,合成了4,4'-氧双邻苯二甲酸与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,将反应混合物冷却至-10℃,一边将温度保持在-10±5℃,一边经60分钟加入了17.0g的亚硫酸氯。用50mL的N-甲基吡咯烷酮稀释之后,在-10±5℃下,经60分钟向反应混合物中滴加了将8.89g的4,4'-二氨基二苯醚溶解于100mL的N-甲基吡咯烷酮中而得的溶液,并将混合物在室温下搅拌了2小时。之后,添加乙醇10.0g,并在室温下搅拌了1小时。

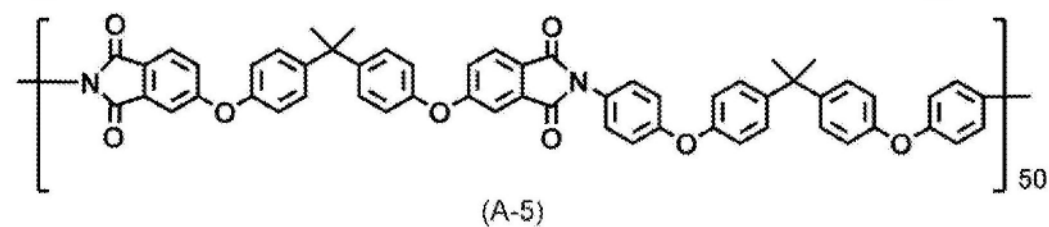
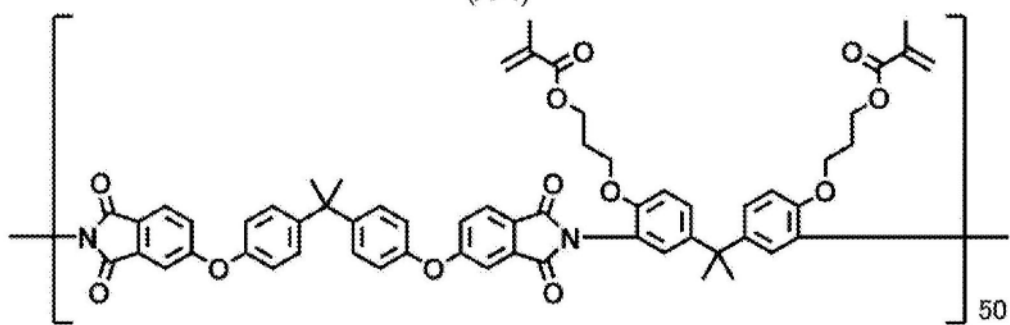
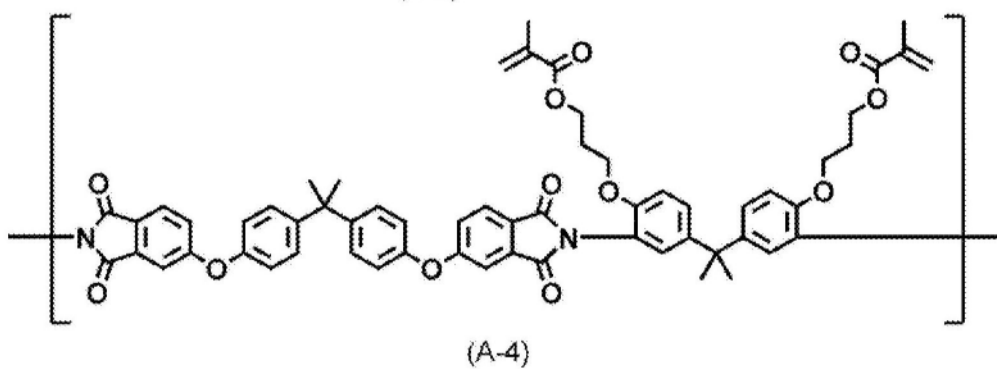
[1218] 接着,加入6000g的水使聚酰亚胺前体沉淀,并将沉淀物(水-聚酰亚胺前体混合物)搅拌了15分钟。滤取搅拌后的沉淀物(聚酰亚胺前体的固体),使其溶解于四氢呋喃500g中。在所获得的溶液中加入6000g的水(不良溶剂),使聚酰亚胺前体沉淀,并将沉淀物(水-聚酰亚胺前体混合物)搅拌了15分钟。再次过滤了搅拌后的沉淀物(聚酰亚胺前体的固体),并在减压下且在45℃下干燥了3天。

[1219] 将干燥后的粉体46.6g溶解于四氢呋喃419.6g中之后,添加2.3g三乙胺并在室温下搅拌了35分钟。之后添加乙醇3000g,滤取沉淀物。将所得沉淀物溶解于四氢呋喃281.8g中。对其添加水17.1g及离子交换树脂UP6040(Ambertech Limited制)46.6g,并搅拌了4小时。之后,通过过滤来去除离子交换树脂,将所获得的聚合物溶液加入到5,600g的水中,获得了沉淀物。滤取沉淀物,在减压下且在45℃使其干燥24小时,由此获得了聚酰亚胺前体(A-11)。

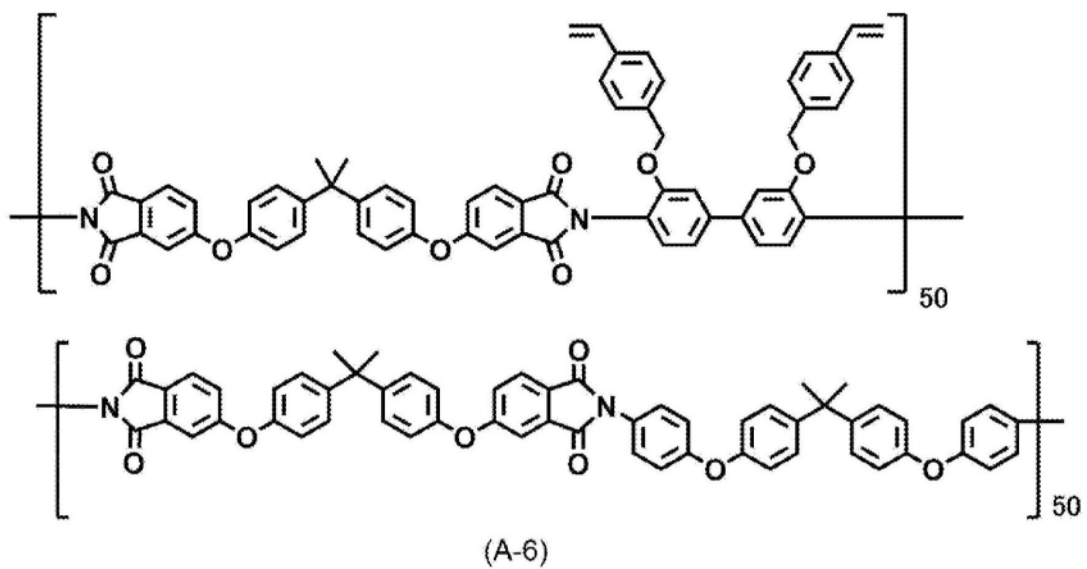
[1220] [化学式76]



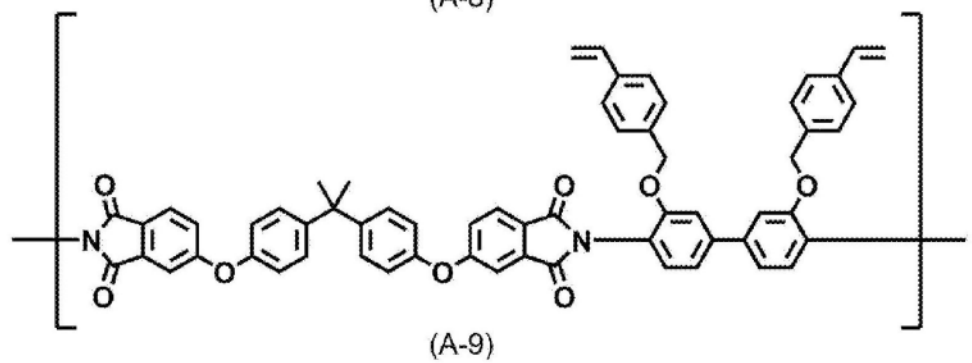
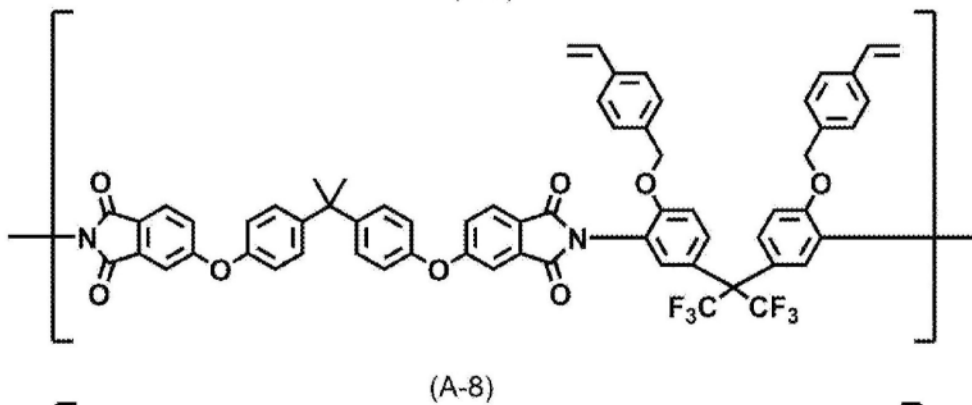
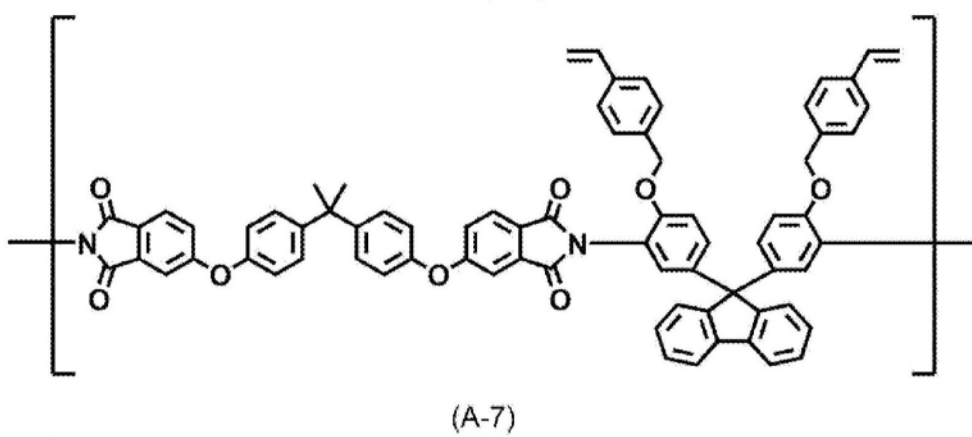
[1221]



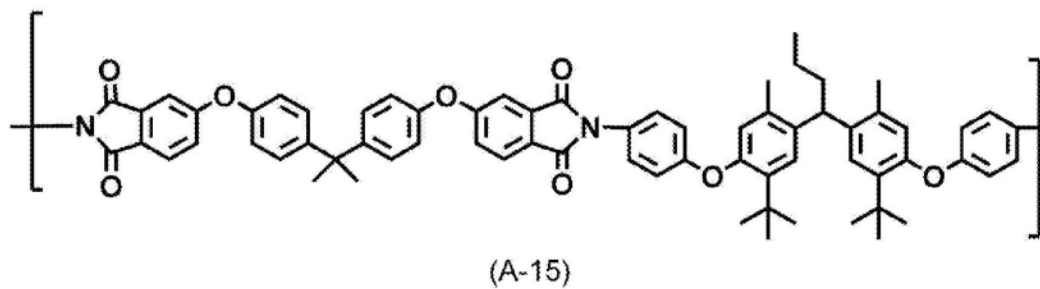
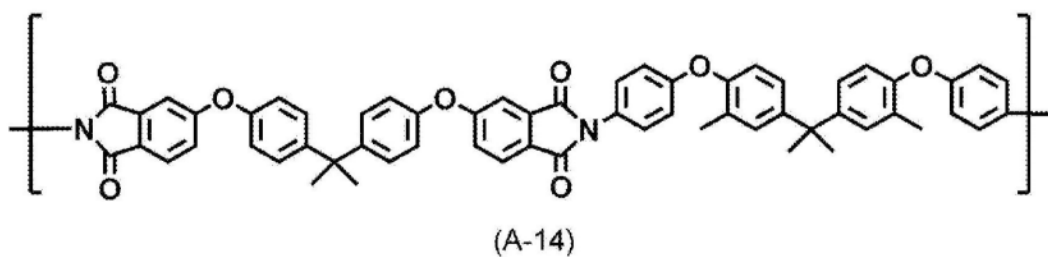
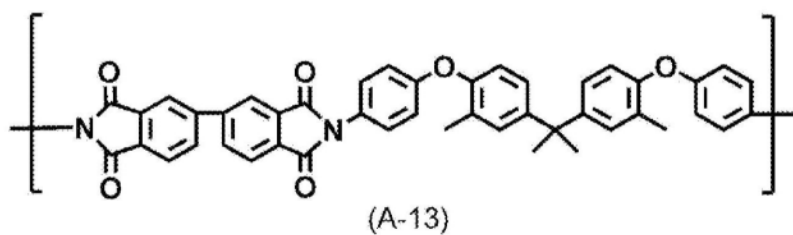
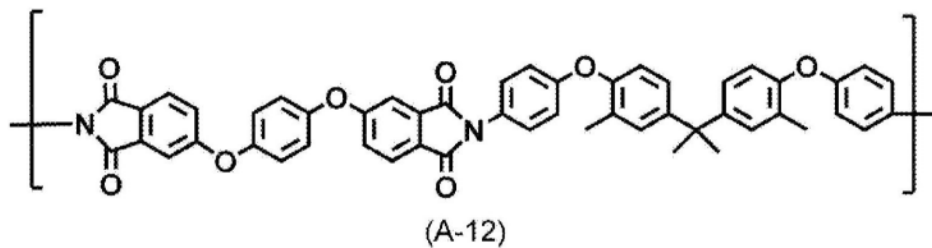
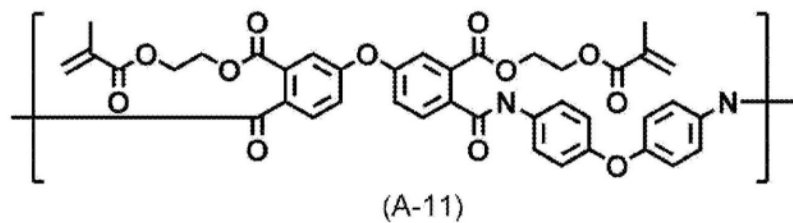
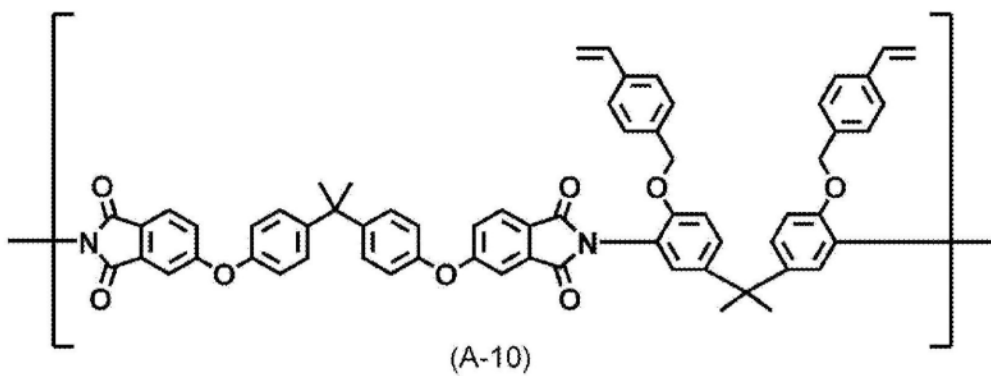
[1222] [化学式77]

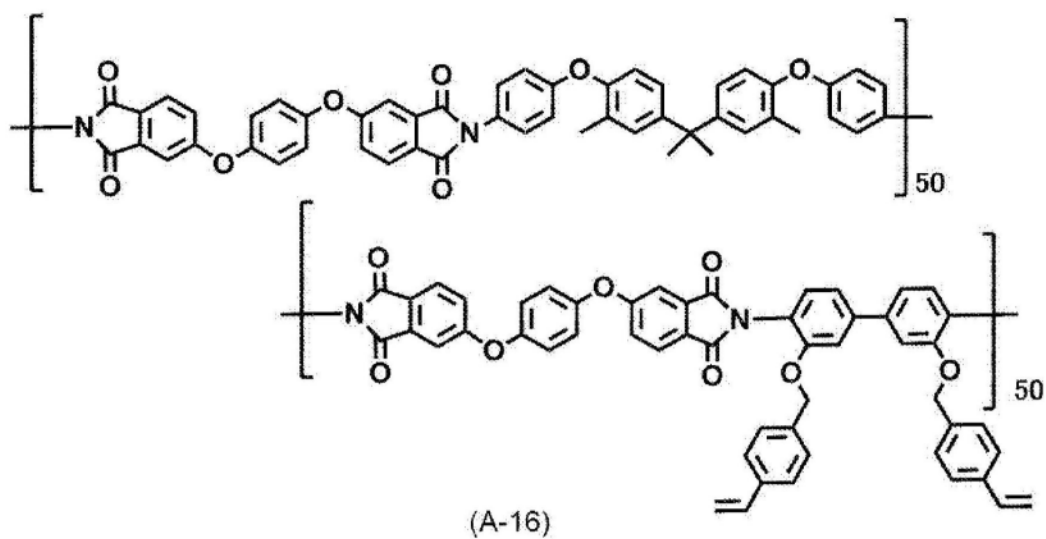


[1223]

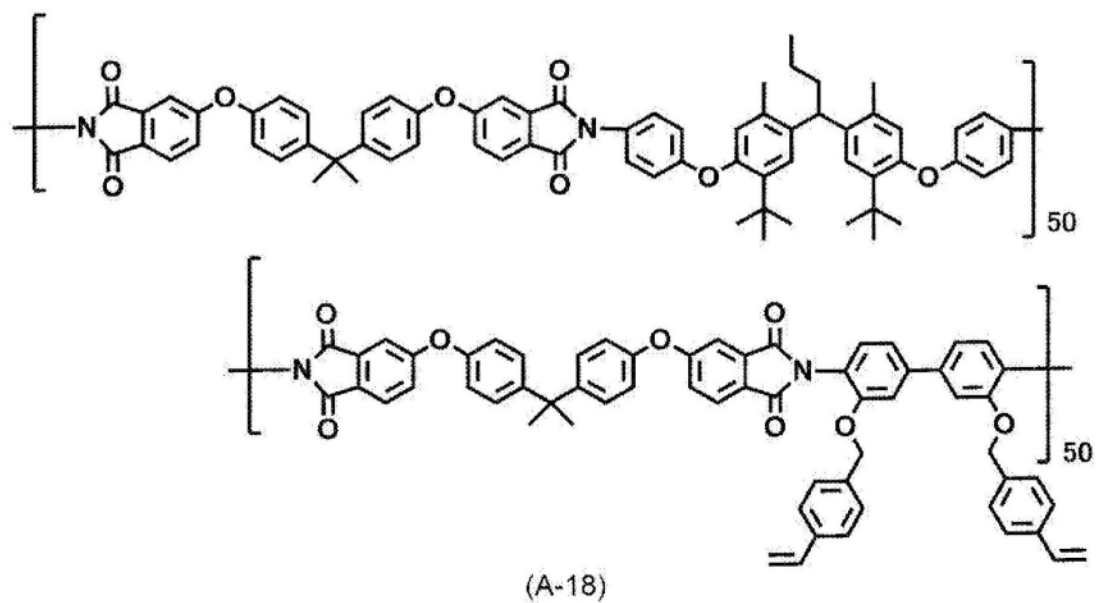
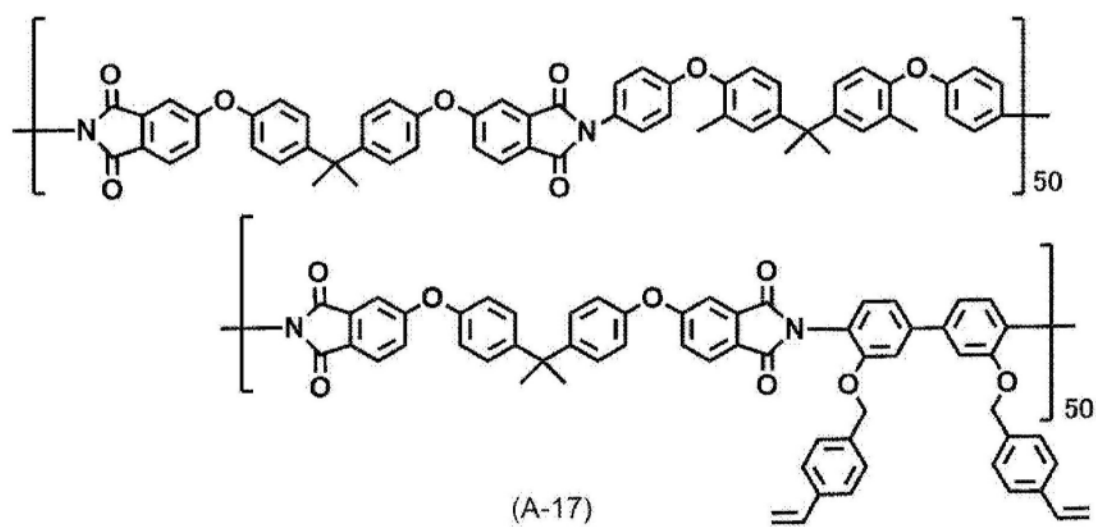


[1224] [化学式78]

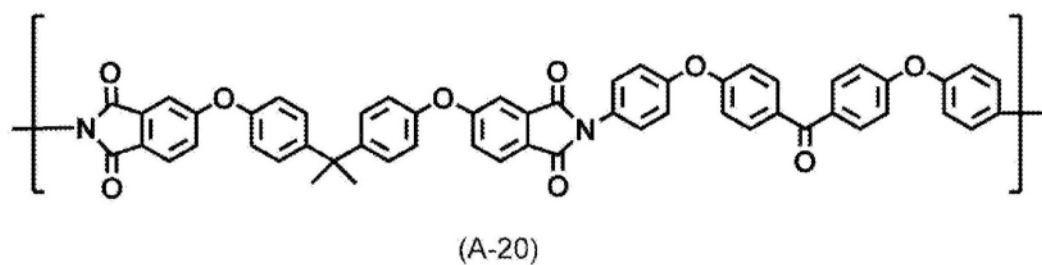
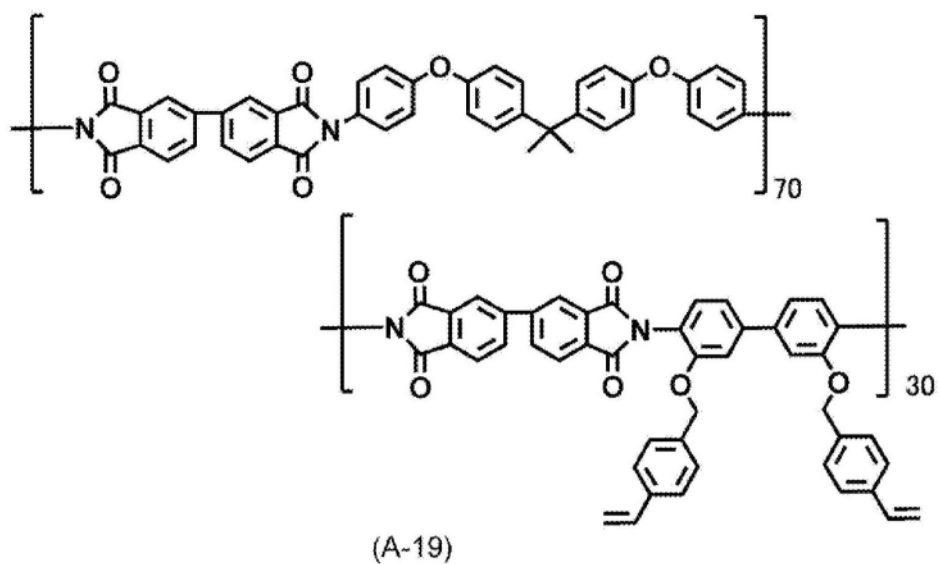




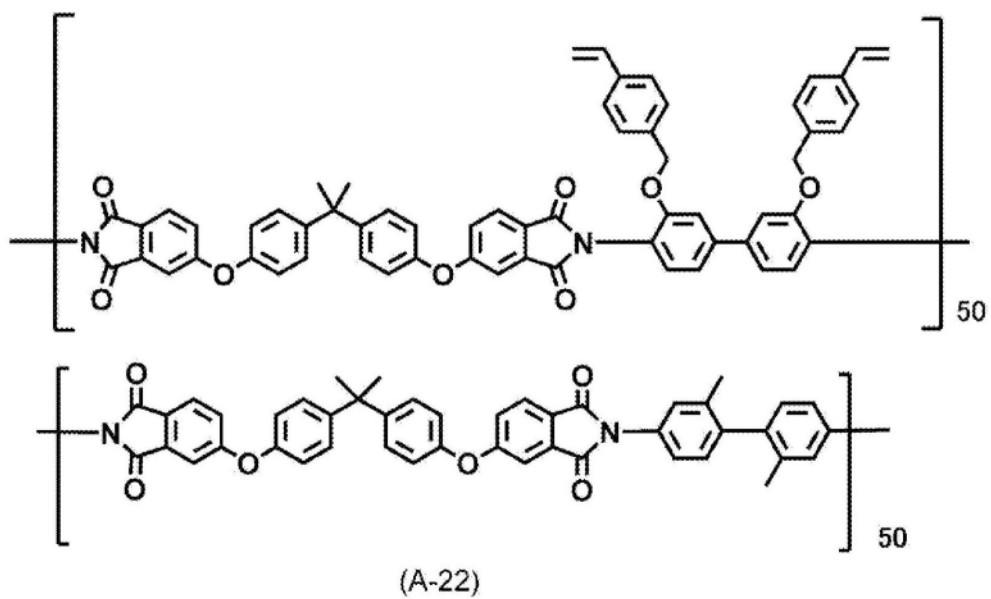
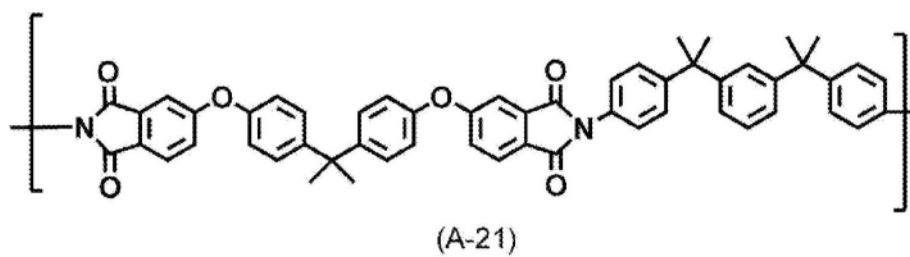
[1227]



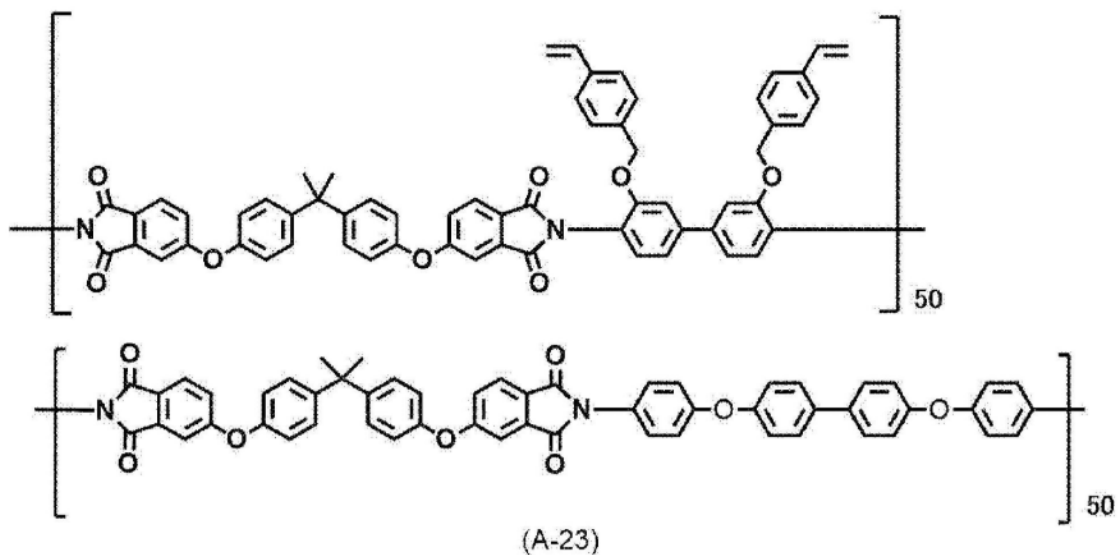
[1228] [化学式80]



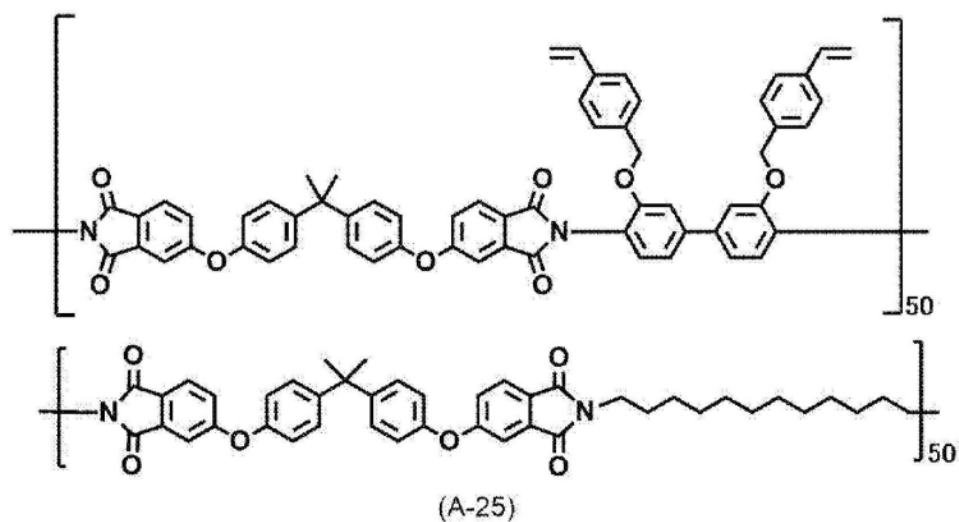
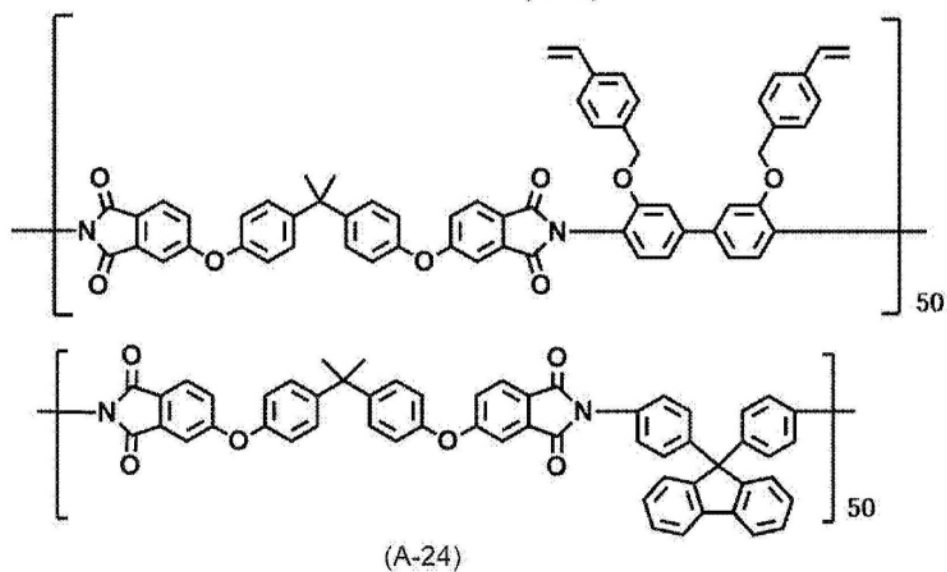
[1229]



[1230] [化学式81]



[1231]



[1232] <组合物的制备>

[1233] 在各实施例中,分别混合下述表中记载的成分,从而获得了各树脂组合物。并且,在各比较例中,分别混合下述表中所记载的成分而获得了各比较用组合物。

[1234] 具体而言,将表中记载的各成分的含量设为表的各栏的“添加量”栏中记载的量

(质量份)。

[1235] 使用细孔宽度为0.2 μm 的PP(聚丙烯)制过滤器,对所获得的树脂组合物及比较用组合物进行了加压过滤。

[1236] 并且,在表中,“-”的记载表示组合物不含有对应的成分。

[1237]

[表1]

	树脂			聚合性化合物				光聚合引发剂				增感剂				防锈剂				密合剂				阻聚剂				射线吸收调节剂				金属络合物				热聚合引发剂				表面活性剂				溶剂																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
	种类	tanδ	Mw	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
实施例	1	A-6	B	12000	30.00	B-1	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

实施例

[1238]

[表2]

	树脂			聚合性化合物		光聚合引发剂		增感剂		防锈剂		密合剂		阻聚剂		射线吸收调节剂		金属络合物		热聚合引发剂		表面活性剂		溶剂		
	种类	tanδ	Mw	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量				
实施 例	37	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-2	57.40		
	38	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-3	57.40		
	39	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-4	57.40		
	40	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-5	57.40		
	41	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-6	57.40		
	42	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-7	57.40		
	43	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-8	57.40		
	44	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-9	57.40		
	45	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-10	57.40		
	46	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-11	57.40		
	47	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-12	57.40		
	48	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-13	57.40		
	49	A-6	B	12000	30.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	L-14	57.40		
	50	A-6	B	21000	29.60	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-1	0.40	-	-	-	-	L-13	57.40	
	51	A-6	B	21000	29.80	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	-	-	-	-	L-13	57.40	
	52	A-6	B	21000	29.60	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.40	-	-	-	-	L-13	57.40	
	53	A-6	B	21000	29.00	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	1.00	-	-	-	-	L-13	57.40	
	54	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-1	0.30	-	-	L-13	57.40	
	55	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-2	0.30	-	-	L-13	57.40	
	56	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-3	0.30	-	-	L-13	57.40	
	57	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-4	0.30	-	-	L-13	57.40	
	58	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-5	0.30	-	-	L-13	57.40	
	59	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-6	0.30	-	-	L-13	57.40	
	60	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-7	0.30	-	-	L-13	57.40	
61	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	-	-	L-13	57.40		
62	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	-	-	L-13	57.40		
63	A-6	B	12000	29.50	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	-	-	L-13	57.40		
64	A-6	B	12000	28.75	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.75	-	L-13	57.40	
65	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	-	L-13	57.40	
66	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-1	0.01	L-13	57.40
67	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-2	0.01	L-13	57.40
68	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-3	0.01	L-13	57.40
69	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-4	0.01	L-13	57.40
70	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-5	0.01	L-13	57.40
71	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-6	0.01	L-13	57.40
72	A-6	B	12000	29.20	B-II	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-7	0.01	L-13	57.40

实施例

[1239]

[表3]

	树脂			聚合性化合物			光聚合引发剂		增感剂		防锈剂			密合剂		阻聚剂		射线吸收调节剂		金属络合物		热聚合引发剂		表面活性剂		溶剂		
	种类	tanδ	Mw	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量			
实施 例	73	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
	74	A-6	B	12000	17.52	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
	75	A-6	B	12000	23.36	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
		A-11	C	12000	5.84																							
	76	A-6	B	12000	17.52	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
	77	A-6	B	12000	17.52	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
	78	A-6	B	12000	17.52	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
		A-18	B	12000	11.68																							
	79	A-6	B	12000	17.52	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
	80	A-6	B	12000	11.68	B-11	8.41	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
		A-19	B	12000	21.10																							
	81	A-6	B	12000	29.20	B-11	7.36	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
		A-6	B	12000	3.15																							
	82	A-6	B	12000	29.20	B-11	7.36	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
		A-6	B	12000	3.15																							
83	A-6	B	12000	29.20	B-11	7.36	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
	A-6	B	12000	3.15																								
84	A-6	B	12000	29.20	B-4	1.58	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
	A-6	B	12000	1.58																								
85	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-2	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
86	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-3	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
87	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-4	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
88	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-5	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
89	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-6	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
90	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-7	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
91	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-8	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
92	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-9	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
93	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-10	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
94	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-11	1.23	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
95	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-1	0.86	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
							C-2	0.37	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	

实施例

[1240]

[表4]

种类	tanδ	Mw	树脂		聚合性化合物		光聚合引发剂		增感剂		防锈剂		密合剂		阻聚剂		i射线吸收调节剂		金属络合物		热聚合引发剂		表面活性剂		溶剂			
			种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量		
96	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-1	0.86	-	-	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
97	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-8	0.49	D-1	0.74	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
98	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-8	0.49	D-2	0.74	E-1	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
99	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-2	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
100	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-3	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
101	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-4	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
102	A-6	B	12000	29.20	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-5	0.12	-	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40	
103	A-6	B	12000	29.09	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
104	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-2	0.12	E-4	0.12	F-1	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
105	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-2	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
106	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
107	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-4	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
108	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-5	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
109	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-6	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
110	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-7	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
111	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-8	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
112	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-9	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
113	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-10	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
114	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-2	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
115	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-3	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
116	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-4	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
117	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-5	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
118	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-6	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	57.40
119	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	40.18
120	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	17.22
121	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	40.18
122	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	17.22
123	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	40.18
124	A-6	B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	17.22

[1241]

[表5]

种类	tanδ	Mw	树脂		聚合性化合物		光聚合引发剂		增感剂		防锈剂		密合剂		阻聚剂		i射线吸收调节剂		金属络合物		热聚合引发剂		表面活性剂		溶剂	
			种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量
125 A-6 B	12000	28.97	B-11	10.51	C-1	1.23	-	-	E-1	0.12	E-4	0.12	F-3	0.70	G-1	0.05	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	40.18
126 A-6 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
127 A-6 B	12000	29.09	B-6	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
128 A-6 B	12000	29.09	B-7	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
129 A-6 B	12000	29.09	B-8	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
130 A-6 B	12000	29.09	B-9	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
131 A-6 B	12000	29.09	B-10	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
132 A-6 B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
133 A-6 B	12000	29.09	B-13	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
134 A-4 C	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
135 A-5 C	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
136 A-7 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
137 A-8 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
138 A-9 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
139 A-10 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
140 A-16 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
141 A-17 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
142 A-18 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
143 A-19 B	12000	29.09	B-11	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
144 A-22 B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
145 A-23 B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
146 A-24 B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
147 A-25 B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
148 A-22 B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
149 A-23 B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
150 A-24 B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
151 A-25 B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
152 A-6 B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
153 A-6 B	12000	29.09	B-15	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
154 A-6 B	12000	29.09	B-12	3.19	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
			BR-2	1.37																						
155 A-6 B	12000	29.09	B-12	3.19	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
			BR-3	1.37																						
156 A-22 B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11
157 A-23 B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-13	63.11

实施

[1242]

[表6]

	树脂		聚合性化合物		光聚合引发剂		增感剂		防锈剂				密合剂		阻聚剂		射线吸收调节剂		金属络合物		热聚合引发剂		表面活性剂		溶剂			
	种类	tanδ Mw	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	种类	添加量	
实施例	158	A-24	B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
	159	A-25	B	12000	29.09	B-12	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
	160	A-22	B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
	161	A-23	B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
	162	A-24	B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
	163	A-25	B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
	164	A-6	B	12000	29.09	B-14	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
	165	A-6	B	12000	29.09	B-15	4.55	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
比较例	166	A-6	B	12000	29.09	B-12	3.19	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
						BR-2	1.37																					
比较例	167	A-6	B	12000	29.09	B-12	3.19	C-1	1.59	-	E-1	0.10	E-4	0.12	F-3	0.61	G-1	0.04	H-2	0.20	I-8	0.30	J-1	0.30	K-8	0.01	L-3	63.11
						BR-3	1.37																					
比较例	1	AR-1	D	45000	30.00	BR-1	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	L-1	63.11
	2	AR-1	D	45000	30.00	BR-2	10.51	C-1	1.23	-	E-1	0.12	-	-	F-1	0.70	G-1	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	L-1	63.11

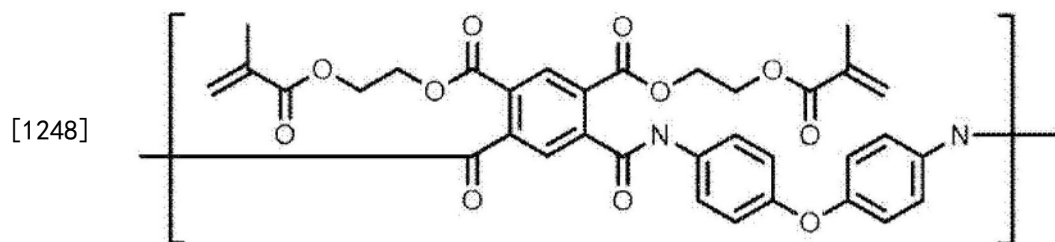
[1243] 表中记载的各成分的详细内容如下。

[1244] (树脂)

[1245] • A-1 ~ A-25:在上述中合成的 (A-1) ~ (A-25)

[1246] • AR-1:具有下述结构的重复单元的树脂

[1247] [化学式82]



[1249] (聚合性化合物)

[1250] • B-1:丙烯酸异戊酯

[1251] • B-2:3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯

[1252] • B-3:新戊二醇二甲基丙烯酸酯

[1253] • B-4:三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯

[1254] • B-5:1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯

[1255] • B-6:1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯

[1256] • B-7:1,6-己二醇二丙烯酸酯

[1257] • B-8:1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯

[1258] • B-9:1,9-壬二醇二丙烯酸酯

[1259] • B-10:1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯

[1260] • B-11:1,10-癸二醇二丙烯酸酯

[1261] • B-12:1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯

[1262] • B-13:1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯

[1263] • B-14:下述结构的化合物

[1264] • B-15:下述结构的化合物

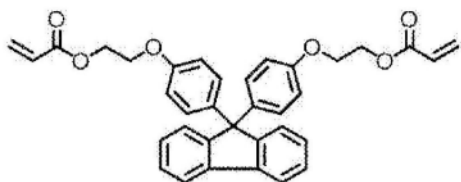
[1265] • BR-1:下述结构的化合物

[1266] • BR-2:下述结构的化合物

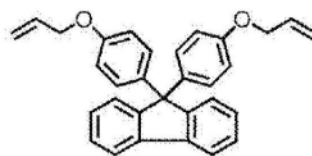
[1267] • BR-3:下述结构的化合物

[1268] B-1 ~ B-15为与特定聚合性化合物对应的化合物。BR-1 ~ BR-3为不与特定聚合性化合物对应的化合物。并且,各化合物的分子量及烯属不饱和键当量如下述表。

[1269] [化学式83]

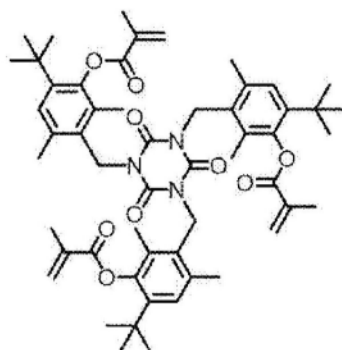


B-14

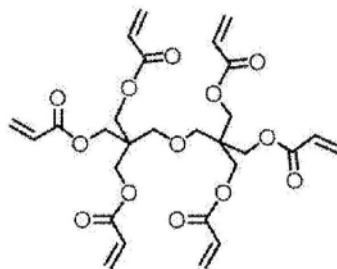


B-15

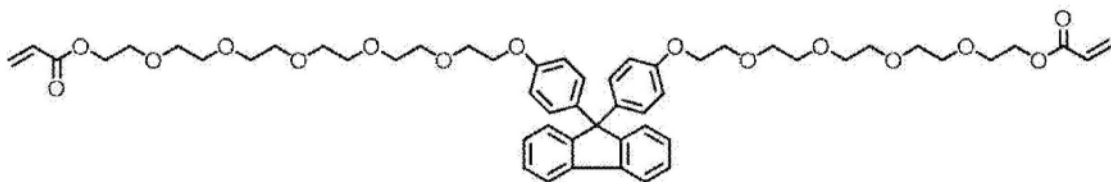
[1270]



BR-1



BR-2



BR-3

[1271] [表7]

[1272]

化合物名称	分子量	烯属不饱和键当量	化合物名称	分子量	烯属不饱和键当量
B-1	142.2	142.2	B-10	310.4	155.2
B-2	226.27	113.1	B-11	282.4	141.2
B-3	240.3	120.2	B-12	338.5	169.2
B-4	304.4	152.2	B-13	310.4	155.2
B-5	226.3	113.1	B-14	546.6	273.3
B-6	254.3	127.2	B-15	430.6	215.3
B-7	226.3	113.1	BR-1	904.2	301.4
B-8	296.4	148.2	BR-2	578.57	96.4
B-9	268.4	134.2	BR-3	943.1	471.6

[1273] (光聚合引发剂)

[1274] C-1:Irgacure OXE-01 (BASF公司制)

[1275] C-2:Irgacure OXE-02 (BASF公司制)

[1276] C-3:Irgacure OXE-03 (BASF公司制)

[1277] C-4:下述结构的化合物

[1278] C-5:TR-PBG-304 (Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制)

[1279] C-6:TR-PBG-305 (Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制)

[1280] C-7:TR-PBG-3057 (Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd.制)

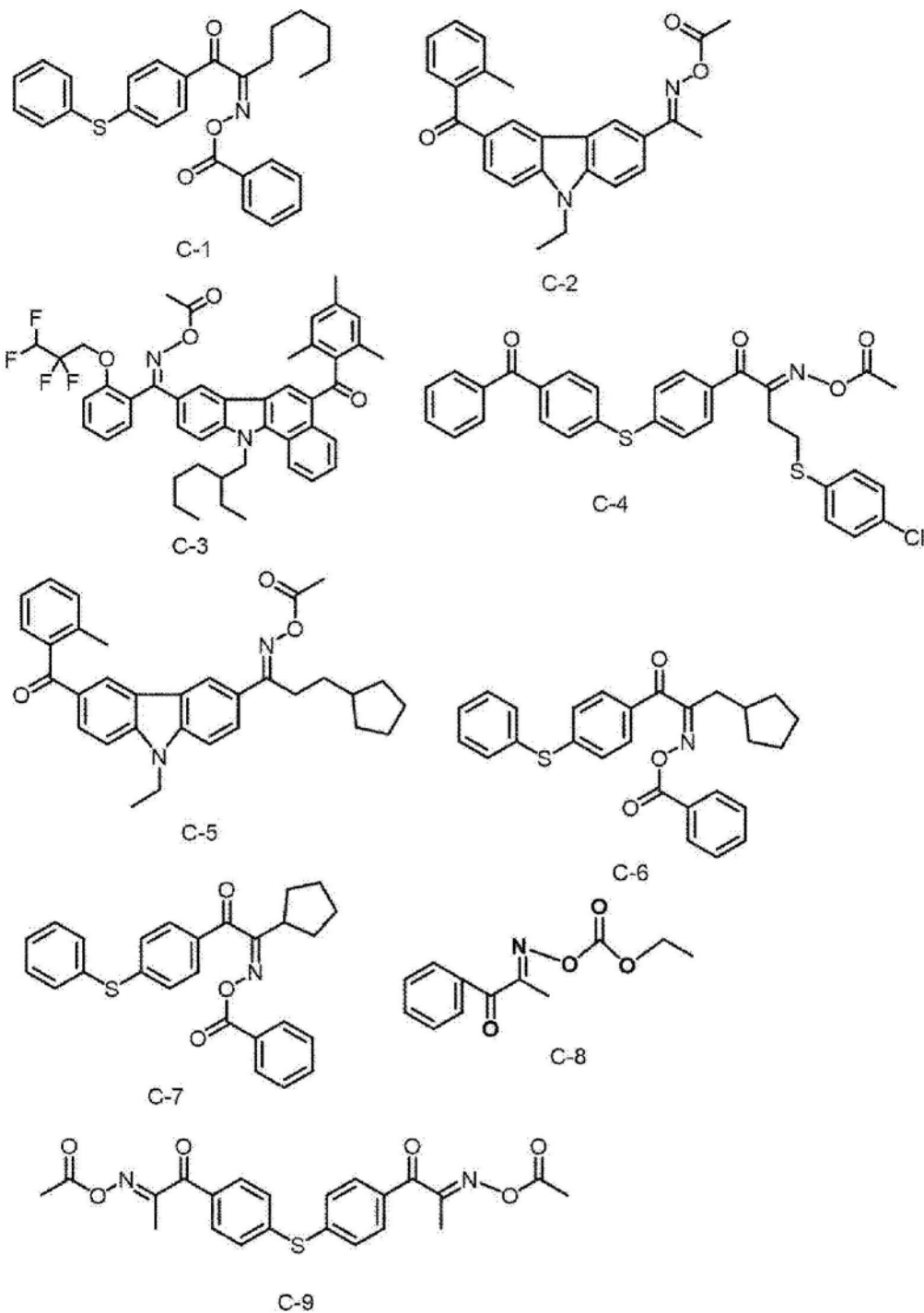
[1281] C-8:Quantacure PDO(WARD BLEKINSOP制)

[1282] C-9:Omnirad1316(IGM Resins公司制)

[1283] C-10:Omnirad 1312(IGM Resins公司制)

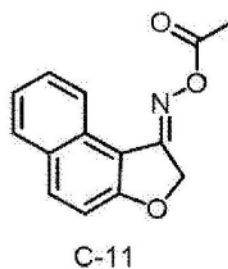
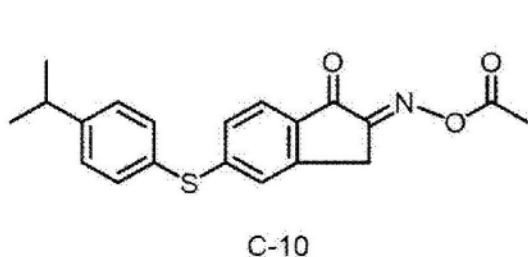
[1284] C-11:下述结构的化合物

[1285] [化学式84]



[1287] [化学式85]

[1288]

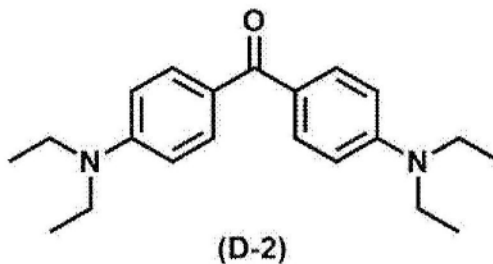
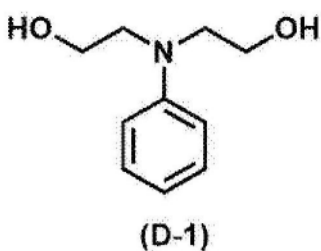


[1289] (增感剂)

[1290] • D-1: 下述结构的化合物 • D-2: 下述结构的化合物

[1291] [化学式86]

[1292]



[1293] (防锈剂(迁移抑制剂))

[1294] • E-1: 5-氨基四唑

[1295] • E-2: 1H-四唑

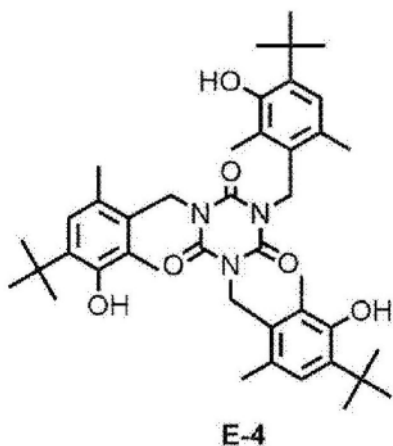
[1296] • E-3: 苯并三唑

[1297] • E-4: 下述结构的化合物

[1298] • E-5: 5-甲基苯并三唑

[1299] [化学式87]

[1300]



[1301] (密合剂(硅烷偶联剂))

[1302] • F-1: 下述结构的化合物

[1303] • F-2: KBM-403 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)

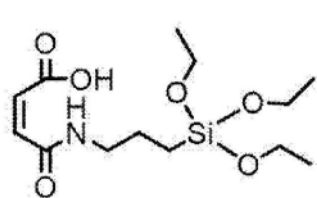
[1304] • F-3: KBM-573 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)

[1305] • F-4: KBE-903 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)

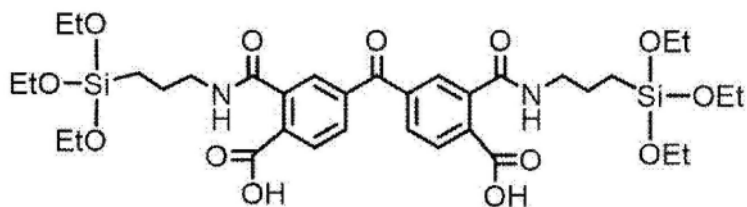
[1306] • F-5: X-12-989MS (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)

[1307] • F-6: X-12-1214A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)

- [1308] • F-7: X-12-1281C (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)
 [1309] • F-8: X-12-1288 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制)
 [1310] • F-9: 下述结构的化合物 (其中, Et 表示乙基)
 [1311] • F-10: 下述结构的化合物
 [1312] [化学式88]

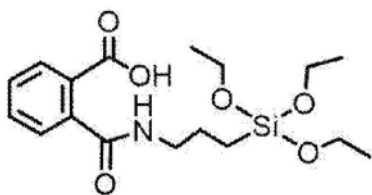


F-1



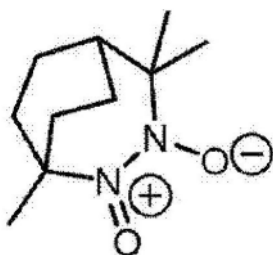
F-9

[1313]



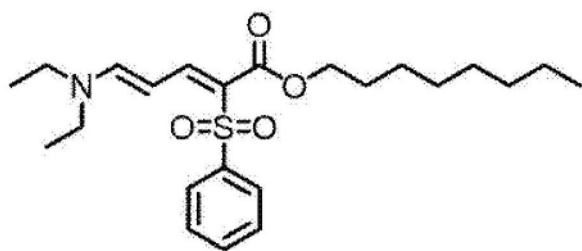
F-10

- [1314] (阻聚剂)
 [1315] • G-1: 4-甲氧基苯酚
 [1316] • G-2: 1,4-苯西昆
 [1317] • G-3: 2-亚硝基-1-萘酚
 [1318] • G-4: 4-OH TEMPO benzoate
 [1319] • G-5: 4-叔丁基邻苯二酚
 [1320] • G-6: 下述结构的化合物
 [1321] [化学式89]



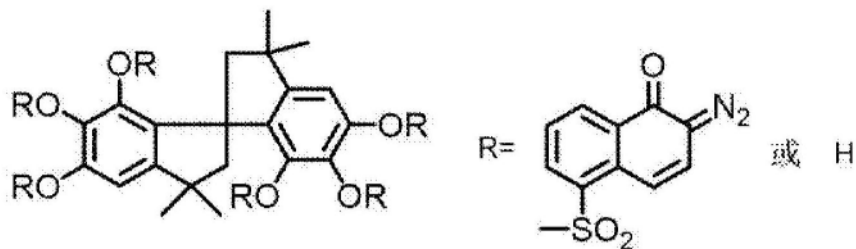
G-6

- [1323] (i射线吸收调节剂)
 [1324] • H-1: 下述结构的化合物
 [1325] • H-2: PS-62T (Toyo Gosei Co., Ltd 制)
 [1326] [化学式90]



H-1

[1327]



H-2

[1328] (金属络合物)

[1329] • I-1: TC-750 (Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 制)

[1330] • I-2: TC-401 (Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 制)

[1331] • I-3: TC-800 (Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 制)

[1332] • I-4: TC-810 (Matsumoto Fine Chemical Co., Ltd. 制)

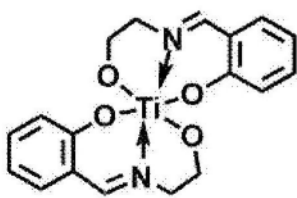
[1333] • I-5: 下述结构的化合物

[1334] • I-6: 下述结构的化合物

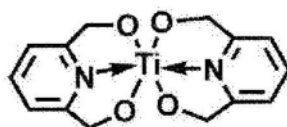
[1335] • I-7: 下述结构的化合物

[1336] • I-8: 下述结构的化合物

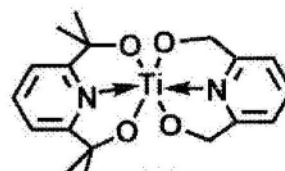
[1337] [化学式91]



I-5

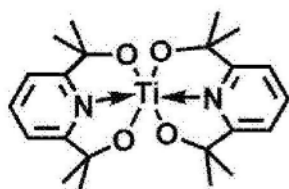


I-6



I-7

[1338]



I-8

[1339] (热聚合引发剂)

[1340] • J-1: PERCUMYL D (NOF CORPORATION. 制)

[1341] (表面活性剂)

[1342] • K-1: F-554 (氟系表面活性剂、DIC CORPORATION 制)

- [1343] • K-2:PF-6320(氟系表面活性剂、OMNINOVA制)
- [1344] • K-3:F-557(氟系表面活性剂、DIC CORPORATION制)
- [1345] • K-4:KP-341(硅酮系表面活性剂、Shin-Etsu Silicone制)
- [1346] • K-5:KP-323(硅酮系表面活性剂、Shin-Etsu Silicone制)
- [1347] • K-6:KP-110(硅酮系表面活性剂、Shin-Etsu Silicone制)
- [1348] • K-7:KF-6000(硅酮系表面活性剂、Shin-Etsu Silicone制)
- [1349] • K-8:KF-6001(硅酮系表面活性剂、Shin-Etsu Silicone制)
- [1350] (溶剂)
- [1351] • L-1:NMP(N-甲基吡咯烷酮)
- [1352] • L-2:GBL(γ -丁内酯)
- [1353] • L-3: γ -戊内酯
- [1354] • L-4:1,3-二甲基-2-咪唑啉酮
- [1355] • L-5:3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺
- [1356] • L-6:3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺
- [1357] • L-7:2-羟基-N,N-二甲基丙酰胺
- [1358] • L-8:环戊酮
- [1359] • L-9:环己酮
- [1360] • L-10:环庚酮
- [1361] • L-11:环辛酮
- [1362] • L-12:4-甲基环己酮
- [1363] • L-13:3-甲基环己酮
- [1364] • L-14:苯甲醚
- [1365] <评价>
- [1366] (树脂的 $\tan\delta$ 的测定)
- [1367] 将树脂粉体装入试样管中,使用空腔共振器求出了28GHz下的介电损耗正切($\tan\delta$)。按照下述评价标准进行评价,评价结果记载于上述表中“树脂”的 $\tan\delta$ 的栏中。
- [1368] (固化膜(固化物)的 $\tan\delta$ 的测定)
- [1369] 在各实施例及比较例中,分别通过旋涂法将树脂组合物或比较用组合物适用于硅晶片上而形成了树脂组合物层。将适用了所获得的树脂组合物层的硅晶片在热板上以100℃干燥5分钟,在硅晶片上获得了制膜后的膜厚为约10 μm 的均匀厚度的树脂组合物层。
- [1370] 对于所获得的树脂组合物层,使用Ushio曝光机(光源:500W/ m^2 超高压汞灯)以400mJ/ cm^2 的曝光能量,进行了整面曝光。
- [1371] 在氮气气氛下,以10℃/分钟的升温速度使上述曝光后的树脂组合物层升温,并在选自在230℃2小时、在200℃2小时、在170℃2小时中的条件下进行了加热。在各实施例或比较例中,对于选择基于哪一条件的加热,记载于表中“固化条件”的栏中。在4.9质量%氢氟酸水溶液中浸渍所获得的固化膜,从硅晶片剥离,使用空腔共振器求出了28GHz的 $\tan\delta$ 。
- [1372] 评价结果记载于表中“固化膜的 $\tan\delta$ ”的栏中。
- [1373] - $\tan\delta$ 的测定装置条件-
- [1374] 分体缸共振器(CR-728)

[1375] 网络分析仪:N5230A (KEYSIGHT制)

[1376] -评价标准-

[1377] A: $0.001 \leq \tan \delta < 0.005$

[1378] B: $0.005 \leq \tan \delta < 0.010$

[1379] C: $0.010 \leq \tan \delta < 0.015$

[1380] D: $0.015 \leq \tan \delta < 0.020$

[1381] E: $0.020 \leq \tan \delta$

[1382] (分辨率的评价)

[1383] 通过旋涂法将在各实施例及比较例中所使用的树脂组合物分别以层状适用于表面形成有铜薄层的树脂基材的铜薄层的表面上,在100℃干燥5分钟而形成制膜后的膜厚为3μm的树脂组合物层之后,使用步进机(FPA-3000i5(Canon Inc.制)),在NA=0.50下以300mJ/cm²进行了曝光。关于曝光,隔着以1μm刻度形成有直径3~20μm的孔图案的孔图案掩模,在波长365nm下进行。接着,用环戊酮显影15秒钟,并用PGMEA冲洗30秒钟,进而在氮气气氛下,以10℃/分钟的升温速度升温,在选自在230℃2小时、在200℃2小时、在170℃2小时中的条件下进行加热,获得了3~20μm的孔图案。在各实施例或比较例中,对于选择基于哪一条件的加热,记载于表中“固化条件”的栏中。通过下述评价标准评价了已形成的孔图案。评价结果记载于下述表中“分辨率”的一栏中。可以说,能够形成直径越小的孔图案分辨率越优异,例如优选A、B或C。

[1384] -评价标准-

[1385] A:能够分辨直径3μm为止的孔图案。

[1386] B:能够分辨直径5μm的孔图案,但无法分辨直径3μm的孔图案。

[1387] C:能够分辨直径7μm的孔图案,但无法分辨直径5μm的孔图案。

[1388] D:能够分辨直径10μm的孔图案,但无法分辨直径7μm的孔图案。

[1389] E:能够分辨直径20μm的孔图案,但无法分辨直径10μm的孔图案。

[1390] (Bias HAST评价)

[1391] 关于Bias HAST(High Accelerated Stress Test,高加速应力试验)评价,使用如图1所示的简单测试载具100来执行。

[1392] 图1是偏压HAST试验中所使用的测试载具的概略剖视图。测试载具100在Si间圆(硅晶片)102上依次层叠SiO₂层104、被图案化的Ti层106及被图案化的10μm L/S(线与空间)的梳齿型Cu配线108而构成,配线被各组合物的固化物110覆盖。在图1中,d1及d2为10μm。

[1393] 将组合物涂布于测试载具中所包括的SiO₂层104及Cu配线108上,并在100℃烘烤5分钟,从而形成了涂布膜。对于所获得的树脂组合物层,使用Ushio曝光机(光源:500W/m²超高压汞灯)以400mJ/cm²的曝光能量进行了曝光。接着,用环戊酮显影15秒钟,并用PGMEA冲洗30秒钟,进而在氮气气氛下,以10℃/分钟的升温速度升温,在选自在230℃2小时、在200℃2小时、在170℃2小时中的条件下进行了加热。在各实施例或比较例中,对于选择基于哪一条件的加热,记载于表中“固化条件”的栏中。

[1394] 关于Bias HAST试验,使用HIRAYAMASEISAKUJYO Co.,Ltd制烘箱在130℃/85%RH(相对湿度)实施了240小时。在HAST试验中施加的电压为15V,并通过试验中的配线有无短

路来判定。在电阻值小于10的5次方 Ω 的情况下,判定为短路。评价结果记载于下述表中“Bias HAST”的一栏中。可以说,直到短路的时间越长可靠性越优异,例如优选A、B或C。

[1395] -评价标准-

[1396] A:240小时内配线未短路

[1397] B:168小时 $\leq$ 配线的短路时间 $<$ 240小时

[1398] C:96小时 $\leq$ 配线的短路时间 $<$ 168小时

[1399] D:24小时 $\leq$ 配线的短路时间 $<$ 96小时

[1400] E:配线的短路时间 $<$ 24小时

[1401] (缺陷的评价)

[1402] 通过旋涂法将各实施例的组合物涂布于8inch的硅晶片上,形成了树脂组合物层。将适用了所获得的树脂组合物层的硅晶片在热板上以100°C干燥5分钟,形成了制膜后的膜厚为5 μm 的树脂组合物层。用缺陷检查装置SP1 (KLA/TENCOR公司制)对2 μm 以上的尺寸的缺陷数量进行了计数。评价结果记载于下述表中“缺陷”的一栏中。可以说,缺陷数量越少涂布缺陷越不易产生,例如优选A、B或C。

[1403] -评价标准-

[1404] A:缺陷数量 $\leq$ 100个

[1405] B:100个 $<$ 缺陷数量 $\leq$ 200个

[1406] C:200个 $<$ 缺陷数量 $\leq$ 300个

[1407] D:300个 $<$ 缺陷数量 $\leq$ 1000个

[1408] E:缺陷数量 $>$ 1000个

[1409] [表8]

[1410]

	固化条件	评价			
	温度/时间	固化膜的 $\tan\delta$	分辨率	Bias HAST	缺陷
实施例1	230°C/2h	C	B	A	B
实施例2	230°C/2h	C	B	A	B
实施例3	230°C/2h	C	B	A	B
实施例4	230°C/2h	C	B	A	B
实施例5	230°C/2h	B	B	A	B
实施例6	230°C/2h	B	B	A	B
实施例7	230°C/2h	B	B	A	B
实施例8	230°C/2h	B	B	A	B
实施例9	230°C/2h	B	B	A	B
实施例10	230°C/2h	B	A	A	B
实施例11	230°C/2h	B	A	A	B
实施例12	230°C/2h	B	A	A	B
实施例13	230°C/2h	B	A	A	B
实施例14	230°C/2h	A	B	A	B
实施例15	230°C/2h	B	B	A	C
实施例16	230°C/2h	B	B	A	B
实施例17	230°C/2h	C	A	A	B
实施例18	230°C/2h	C	A	A	B
实施例19	230°C/2h	B	A	A	B
实施例20	230°C/2h	B	A	A	B
实施例21	230°C/2h	B	A	A	B
实施例22	230°C/2h	B	A	A	B
实施例23	230°C/2h	C	A	B	C
实施例24	230°C/2h	B	B	A	B
实施例25	230°C/2h	B	B	A	B
实施例26	230°C/2h	A	B	A	B
实施例27	230°C/2h	A	B	A	B
实施例28	230°C/2h	B	A	A	B
实施例29	230°C/2h	B	A	A	B
实施例30	230°C/2h	B	A	A	B
实施例31	230°C/2h	B	A	A	B
实施例32	230°C/2h	B	B	A	B
实施例33	230°C/2h	B	B	A	B
实施例34	230°C/2h	B	A	A	B
实施例35	230°C/2h	B	B	A	B
实施例36	230°C/2h	B	B	A	B
实施例37	230°C/2h	B	A	A	B
实施例38	230°C/2h	B	A	A	B
实施例39	230°C/2h	B	A	A	B
实施例40	230°C/2h	B	A	A	B
实施例41	230°C/2h	B	A	A	B
实施例42	230°C/2h	B	A	A	B
实施例43	230°C/2h	B	A	A	A
实施例44	230°C/2h	B	A	A	A
实施例45	230°C/2h	B	A	A	C
实施例46	230°C/2h	B	A	A	A
实施例47	230°C/2h	B	A	A	A
实施例48	230°C/2h	B	A	A	A
实施例49	230°C/2h	B	A	A	B
实施例50	230°C/2h	B	B	A	A

[1411] [表9]

[1412]

	固化条件	评价			
	温度/时间	固化膜的 $\tan\delta$	分辨率	Bias HAST	缺陷
实施例51	230°C/2h	B	A	A	A
实施例52	230°C/2h	B	A	A	A
实施例53	230°C/2h	B	A	A	A
实施例54	230°C/2h	B	A	A	A
实施例55	230°C/2h	B	A	A	A
实施例56	230°C/2h	B	A	A	A
实施例57	230°C/2h	B	A	A	A
实施例58	230°C/2h	B	A	A	A
实施例59	230°C/2h	B	A	A	A
实施例60	230°C/2h	B	A	A	A
实施例61	230°C/2h	B	A	A	A
实施例62	200°C/2h	B	A	A	A
实施例63	170°C/2h	B	A	B	A
实施例64	170°C/2h	B	A	A	A
实施例65	170°C/2h	B	A	A	A
实施例66	230°C/2h	B	A	A	A
实施例67	230°C/2h	B	A	A	A
实施例68	230°C/2h	B	A	A	A
实施例69	230°C/2h	B	A	A	A
实施例70	230°C/2h	B	A	A	A
实施例71	230°C/2h	B	A	A	A
实施例72	230°C/2h	B	A	A	A
实施例73	230°C/2h	B	A	A	A
实施例74	230°C/2h	A	A	A	A
实施例75	230°C/2h	B	A	A	A
实施例76	230°C/2h	B	A	A	A
实施例77	230°C/2h	B	A	A	A
实施例78	230°C/2h	B	A	A	A
实施例79	230°C/2h	B	A	A	A
实施例80	230°C/2h	B	A	A	A
实施例81	230°C/2h	B	A	A	A
实施例82	230°C/2h	B	A	A	A
实施例83	230°C/2h	B	A	A	A
实施例84	230°C/2h	B	A	A	A
实施例85	230°C/2h	B	A	A	A
实施例86	230°C/2h	B	A	A	A
实施例87	230°C/2h	B	A	A	A
实施例88	230°C/2h	B	A	A	A
实施例89	230°C/2h	B	A	A	A
实施例90	230°C/2h	B	A	A	A
实施例91	230°C/2h	B	A	A	A
实施例92	230°C/2h	B	A	A	A
实施例93	230°C/2h	B	A	A	A
实施例94	230°C/2h	B	A	A	A
实施例95	230°C/2h	B	A	A	A
实施例96	230°C/2h	B	A	A	A
实施例97	230°C/2h	B	A	A	A
实施例98	230°C/2h	B	A	A	A
实施例99	230°C/2h	B	A	A	A
实施例100	230°C/2h	B	A	A	A

[1413] [表10]

[1414]

	固化条件	评价			
	温度/时间	固化膜的tanδ	分辨率	Bias HAST	缺陷
实施例101	230°C/2h	B	A	A	A
实施例102	230°C/2h	B	A	A	A
实施例103	230°C/2h	B	A	A	A
实施例104	230°C/2h	B	A	A	A
实施例105	230°C/2h	B	A	A	A
实施例106	230°C/2h	B	A	A	A
实施例107	230°C/2h	B	A	A	A
实施例108	230°C/2h	B	A	A	A
实施例109	230°C/2h	B	A	A	A
实施例110	230°C/2h	B	A	A	A
实施例111	230°C/2h	B	A	A	A
实施例112	230°C/2h	B	A	A	A
实施例113	230°C/2h	B	A	A	A
实施例114	230°C/2h	B	A	A	A
实施例115	230°C/2h	B	A	A	A
实施例116	230°C/2h	B	A	A	A
实施例117	230°C/2h	B	A	A	A
实施例118	230°C/2h	B	A	A	A
实施例119	230°C/2h	B	A	A	A
实施例120	230°C/2h	B	A	A	A
实施例121	230°C/2h	B	A	A	A
实施例122	230°C/2h	B	A	A	A
实施例123	230°C/2h	B	A	A	A
实施例124	230°C/2h	B	A	A	A
实施例125	230°C/2h	B	A	A	A
实施例126	230°C/2h	B	A	A	A
实施例127	230°C/2h	B	B	A	A
实施例128	230°C/2h	B	B	A	A
实施例129	230°C/2h	B	B	A	A
实施例130	230°C/2h	B	B	A	A
实施例131	230°C/2h	B	A	A	A
实施例132	230°C/2h	B	A	A	A
实施例133	230°C/2h	B	A	A	A
实施例134	230°C/2h	C	A	A	A
实施例135	230°C/2h	C	A	A	A
实施例136	230°C/2h	B	A	A	A
实施例137	230°C/2h	B	A	A	A
实施例138	230°C/2h	B	A	A	A
实施例139	230°C/2h	B	A	A	A
实施例140	230°C/2h	B	A	A	A
实施例141	230°C/2h	B	A	A	A
实施例142	230°C/2h	B	A	A	A
实施例143	230°C/2h	B	A	A	A
实施例144	230°C/2h	B	A	A	A
实施例145	230°C/2h	B	A	A	A
实施例146	230°C/2h	B	A	A	A
实施例147	230°C/2h	B	A	A	A
实施例148	230°C/2h	B	B	A	A
实施例149	230°C/2h	B	B	A	A
实施例150	230°C/2h	B	B	A	A

[1415] [表11]

[1416]

	固化条件	评价			
	温度/时间	固化膜的tanδ	分辨率	Bias HAST	缺陷
实施例151	230°C/2h	B	B	A	A
实施例152	230°C/2h	B	B	A	A
实施例153	230°C/2h	B	C	A	A
实施例154	230°C/2h	B	A	A	A
实施例155	230°C/2h	B	A	A	A
实施例156	230°C/2h	B	A	A	B
实施例157	230°C/2h	B	A	A	B
实施例158	230°C/2h	B	A	A	B
实施例159	230°C/2h	B	A	A	B
实施例160	230°C/2h	B	B	A	B
实施例161	230°C/2h	B	B	A	B
实施例162	230°C/2h	B	B	A	B
实施例163	230°C/2h	B	B	A	B
实施例164	230°C/2h	B	B	A	B
实施例165	230°C/2h	B	C	A	B
实施例166	230°C/2h	B	A	A	B
实施例167	230°C/2h	B	A	A	B
比较例1	230°C/2h	D	E	E	-
比较例2	230°C/2h	E	D	E	-

[1417] 由以上结果可知,由本发明的树脂组合物形成的固化物的分辨率优异。

[1418] 比较例1及比较例2所涉及的比较用组合物不含有特定聚合性化合物。可知关于由这种比较用组合物形成的固化物的分辨率差。

[1419] <实施例101>

[1420] 通过旋涂法,将在实施例1中使用的树脂组合物以层状适用于表面上形成有铜薄层的树脂基材的铜薄层的表面,在上述100°C、5分钟的条件下进行干燥工序,形成膜厚5μm的树脂组合物层之后,使用步进机(FPA-3000i5(Canon Inc.制)进行了曝光。隔着掩模(图案为1:1线与空间,线宽为10μm的二元掩模),在波长365nm、200mJ/cm²下进行了曝光。上述曝光后,用环戊酮显影15秒钟,并且用PGMEA冲洗30秒钟而获得了层的图案。

[1421] 接着,在氮氛围气下,在上述表的实施例1中记载的固化条件下进行加热工序,形成了再配线层用层间绝缘膜。该再配线层用层间绝缘膜的绝缘性优异。

[1422] 并且,使用这些再配线层用层间绝缘膜制造了半导体器件,其结果,确认到正常动作。

[1423] 符号说明

[1424] 100-测试载具,102-Si晶圆,104-SiO₂层,106-Ti层,108-Cu配线,110-组合物的固化物。

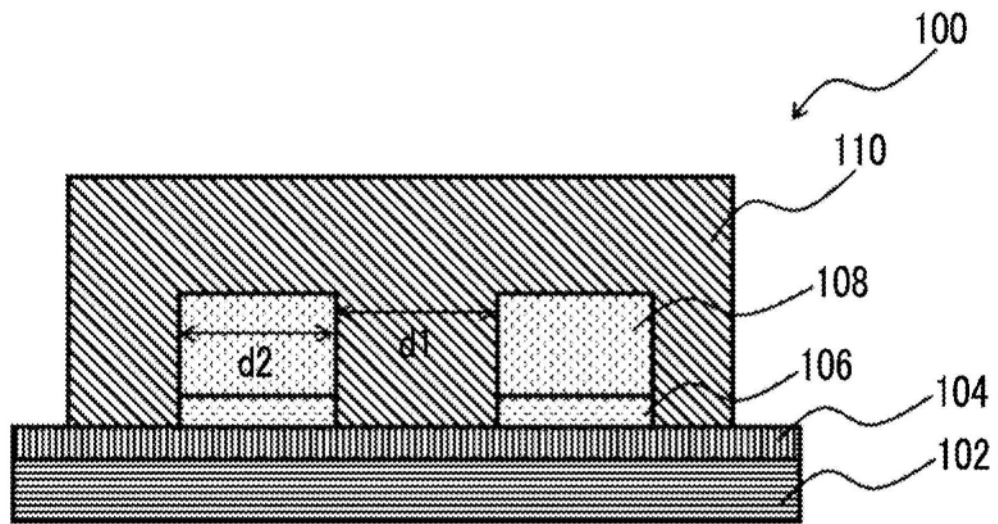


图1