



(10) 申请公布号 CN 118613525 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 06

(21) 申请号 202380016208.X

(22) 申请日 2023.02.10

(30) 优先权数据

2022-026410 2022.02.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/004533 2023.02.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162718 JA 2023.08.31

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本

(72) 发明人 加藤圭悟 松村和行 楯冈佳子

岛田彰

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李渊茹 段承恩

(51) Int. Cl.

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 65/18 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

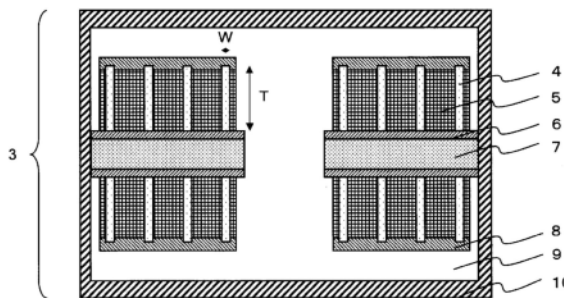
权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54) 发明名称

树脂组合物、树脂组合物被膜、树脂组合物膜、固化膜及使用了它们的半导体装置

(57) 摘要

一种树脂组合物,其含有作为(A)成分的选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少1种高分子化合物、作为(B)成分的阳离子聚合性化合物、作为(C)成分的光阳离子聚合引发剂,上述(B)成分含有作为(B1)成分的环氧化合物和作为(B2)成分的氧杂环丁烷化合物两者。提供具有充分的机械特性和热特性,能够以厚膜进行高纵横比的图案形成的树脂组合物。



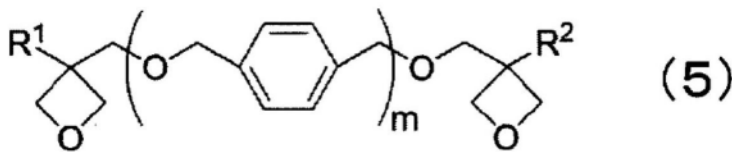
1. 一种树脂组合物,其含有作为(A)成分的选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并咪唑中的至少1种高分子化合物、作为(B)成分的阳离子聚合性化合物、和作为(C)成分的光阳离子聚合引发剂,

所述(B)成分含有作为(B1)成分的环氧化合物和作为(B2)成分的氧杂环丁烷化合物两者。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,在将所述(B1)成分的合计设为100质量份的情况下,所述(B2)成分的合计为10~200质量份。

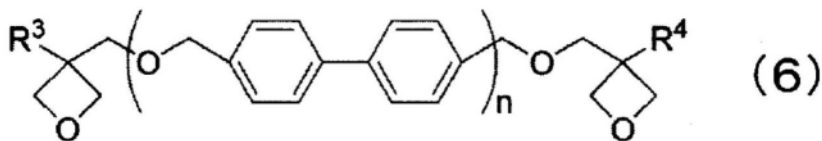
3. 根据权利要求1所述的树脂组合物,所述(B2)成分含有1分子中具有2个以上氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物。

4. 根据权利要求1所述的树脂组合物,所述(B2)成分含有通式(5)所示的氧杂环丁烷化合物,



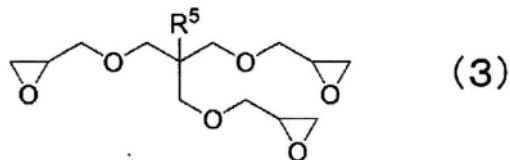
在通式(5)中,m为1~6的整数, R^1 、 R^2 为1价有机基。

5. 根据权利要求1所述的树脂组合物,所述(B2)成分含有通式(6)所示的氧杂环丁烷化合物,

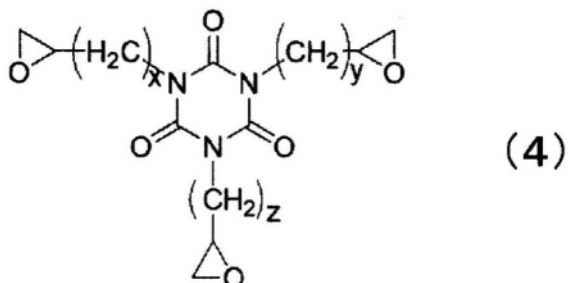


在通式(6)中,n为1~6的整数, R^3 、 R^4 为1价有机基。

6. 根据权利要求1所述的树脂组合物,所述(B1)成分含有通式(3)或通式(4)所示的环氧化合物,



在通式(3)中, R^5 为1价有机基,



在通式(4)中,x、y、z各自独立地为1~6的整数。

7. 根据权利要求1所述的树脂组合物,在将所述(A)成分的合计设为100质量份的情况下,所述(B)成分的合计为50~200质量份。

8. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其为负型的感光性树脂组合物。
9. 一种树脂组合物膜,其具有树脂组合物被膜和支持体,该树脂组合物被膜由权利要求1所述的树脂组合物形成。
 10. 一种半导体装置,其具有将权利要求1所述的树脂组合物固化而得的固化膜。
 11. 根据权利要求10所述的半导体装置,固化膜的厚度为40~300 μm 。
 12. 根据权利要求10所述的半导体装置,固化膜的纵横比为4~20。
 13. 根据权利要求10所述的半导体装置,半导体装置为具有绝缘膜和线圈的电感器,其中,使用将所述树脂组合物固化而得的固化膜作为电感器的绝缘膜。
 14. 根据权利要求13所述的半导体装置,半导体装置为在基板上形成有绝缘膜和线圈的电感器,其中,在该绝缘膜与该基板之间进一步具有树脂层。
 15. 根据权利要求14所述的半导体装置,所述树脂层包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少1种高分子化合物,该树脂层中的所述高分子化合物的含量为1~45质量%。

树脂组合物、树脂组合物被膜、树脂组合物膜、固化膜及使用 了它们的半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、树脂组合物被膜、树脂组合物膜、固化膜、以及使用了它们的半导体装置。更详细而言,涉及适合于半导体元件、电感器装置的表面保护膜、层间绝缘膜、MEMS(微机电系统)的结构体等的树脂组合物。

背景技术

[0002] 以往,在半导体元件的表面保护膜、层间绝缘膜中,广泛使用了耐热性、电绝缘性和机械特性优异的聚酰亚胺系材料、聚苯并噁唑系材料。随着近年来半导体元件的高密度化、高性能化要求,从生产效率的观点考虑,对于表面保护膜、层间绝缘膜,要求具有感光性的材料。

[0003] 另一方面,对于感光性材料,面向近年来的半导体元件的各种封装结构、MEMS而要求高纵横比的加工。为了应对那样的要求,公开了化学放大型的光阳离子聚合系的感光性材料(例如,专利文献1)。此外,公开了通过在化学放大型的光阳离子聚合系中,使特定的结构的环氧树脂含有,从而谋求提高机械特性、热特性的光阳离子聚合系材料(例如,专利文献2)。进一步,公开了通过在化学放大型的光阳离子聚合系中,使聚酰亚胺等高分子化合物含有,从而固化膜的玻璃化转变温度、抗拉强度/拉伸伸长率等优异的光阳离子聚合系材料(例如,专利文献3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2008/007764号

[0007] 专利文献2:日本特开2019-38964号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2021-055055号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,对于上述那样的光阳离子聚合系材料,难以具有充分的机械特性、热特性,进而以厚膜进行高纵横比的图案形成。在上述专利文献1、专利文献2那样的光阳离子聚合性材料中,难以兼有充分的机械特性和热特性。在上述专利文献3那样的、含有聚酰亚胺等高分子化合物的光阳离子聚合性材料中,难以以厚膜形成高纵横比的图案。

[0011] 鉴于这样的状况,本发明的目的是提供具有充分的机械特性和热特性、并且能够以厚膜形成高纵横比的图案的树脂组合物。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 鉴于这样的状况,笔者等进行了深入研究,结果发现了,通过制成含有聚酰亚胺等高分子化合物、以及作为阳离子聚合性化合物的环氧化合物和氧杂环丁烷化合物两者的光阳离子聚合性材料,从而能够解决上述课题。

[0014] 用于解决上述课题的本发明如下。

[0015] 一种树脂组合物,其含有作为(A)成分的选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少1种高分子化合物、作为(B)成分的阳离子聚合性化合物、作为(C)成分的光阳离子聚合引发剂,

[0016] 上述(B)成分含有作为(B1)成分的环氧化合物和作为(B2)成分的氧杂环丁烷化合物两者。

[0017] 发明的效果

[0018] 本发明的树脂组合物提供具有充分的机械特性和热特性、并且能够以厚膜形成高纵横比的图案的树脂组合物、树脂组合物被膜、树脂组合物膜、固化膜、和使用了它们的半导体装置、电感器。

附图说明

[0019] 图1为示意性地显示通过将在基材上叠层的树脂组合物显影而获得的图案的偏斜的截面图。

[0020] 图2为示意性显示电感器的截面图。

具体实施方式

[0021] 本发明的树脂组合物为下述树脂组合物,其含有作为(A)成分的选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少1种高分子化合物、作为(B)成分的阳离子聚合性化合物、作为(C)成分的光阳离子聚合引发剂,上述(B)成分含有作为(B1)成分的环氧化合物和作为(B2)成分的氧杂环丁烷化合物两者。

[0022] 本发明的树脂组合物优选为通过光的照射,从而(C)成分产生酸,由此(B)成分发生聚合反应,作为结果,显示成为不溶于显影液的负型的感光性的树脂组合物,即负型感光性树脂组合物。

[0023] <(A)成分>

[0024] 本发明的树脂组合物含有选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少1种高分子化合物作为(A)成分。通过含有上述(A)成分,从而将本发明的树脂组合物制成膜状的树脂组合物被膜等时的制膜性优异。此外,(A)成分中的高分子化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

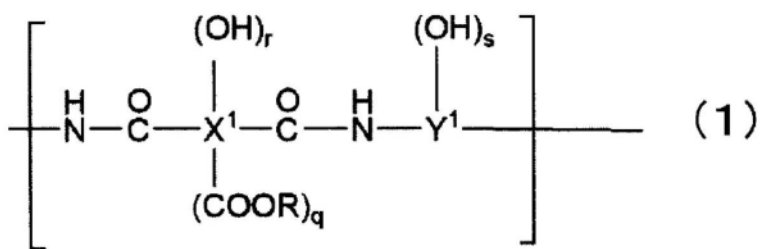
[0025] 上述(A)成分的重均分子量没有特别限定,但优选为1,000以上且200,000以下。另外,本发明中的(A)成分中的高分子化合物的重均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC法)进行测定,以聚苯乙烯换算而算出。

[0026] 此外,本发明的树脂组合物包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少一种高分子化合物是重要的。只要包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少一种高分子化合物,就还能够包含除聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑以外的高分子化合物。另外,聚酰亚胺前体和聚苯并噁唑前体分别相当于上述聚酰胺。

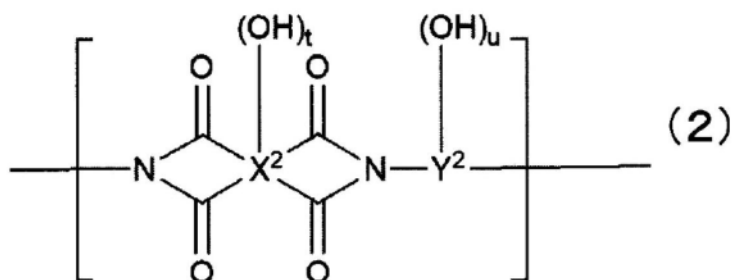
[0027] 进一步,上述(A)成分优选其分子链末端为来源于羧酸残基的结构。通过上述(A)成分的分子链末端为来源于羧酸残基的结构,从而该分子链末端可以为能够成为阳离子聚合的抑制官能团的、不具有胺末端结构的分子结构,作为结果,可以表现充分的阳离子聚合性。这里,所谓上述(A)成分的分子链末端的来源于羧酸残基的结构,是指能够构成聚酰胺、聚酰亚胺或聚酰胺酰亚胺的、来源于羧酸残基的有机基。

[0028] 作为上述(A)成分的分子链末端的来源于羧酸残基的结构(有机基),可以举出来源于芳香族二羧酸、芳香族酸二酐、脂环式二羧酸、脂环式酸二酐、脂肪族二羧酸、脂肪族酸二酐等的结构,但不限定于这些。此外,它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0029] 在本发明中,上述(A)成分优选为具有选自通式(1)和通式(2)所示的结构中的至少1种以上结构的化合物。



[0030]



[0031] 在通式(1)和(2)中, X^1 和 X^2 各自独立地表示2~8价有机基, Y^1 和 Y^2 各自独立地表示2~6价有机基,R表示氢原子或碳原子数1~20的有机基。 q 为0~2的整数, r 、 s 、 t 、 u 各自独立地为0~4的整数。

[0032] 通式(1)和(2)中的 X^1 和 X^2 各自独立地表示2~10价有机基,表示羧酸残基。此外, Y^1 和 Y^2 表示2价~4价有机基,表示二胺残基。

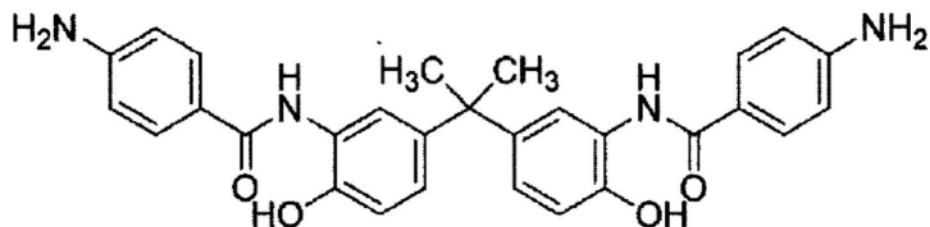
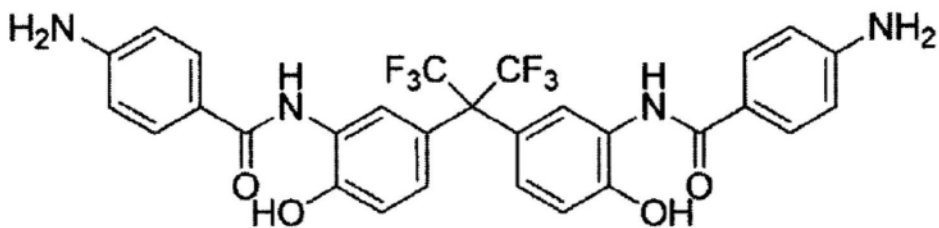
[0033] 此外,上述(A)成分优选具有脂环式结构。通过上述(A)成分具有脂环式结构,从而树脂组合物的透明性提高,图案加工性提高。此外,从树脂组合物的溶解性提高方面考虑,上述(A)成分更优选含有具有脂环式结构的羧酸残基。进一步,从制成固化物时的耐化学品性提高、离子迁移耐性提高方面考虑,上述(A)成分特别优选具有来源于具有多环结构的脂环式四羧酸二酐的有机基。

[0034] 作为具有多环结构的脂环式四羧酸二酐的具体的例子,可举出4-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二甲酸二酐、4-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)-4-甲基-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二甲酸二酐、4-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)-7-甲基-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二甲酸二酐、降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5'',6,6"-四甲酸二酐、降冰片烷-2-螺-2'-环己酮-6'-螺-2"-降冰片烷-5,5'',6,6"-四甲酸二酐等。

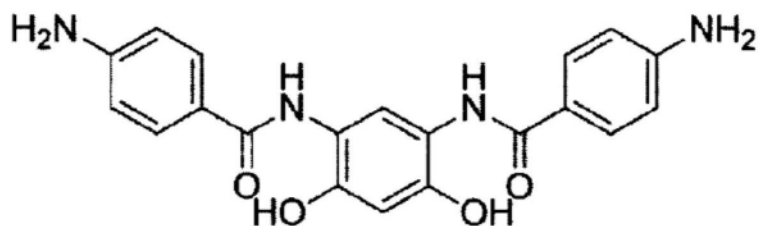
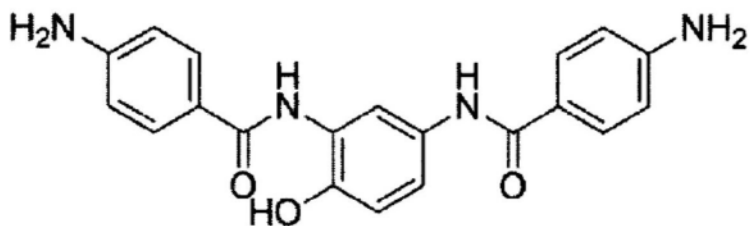
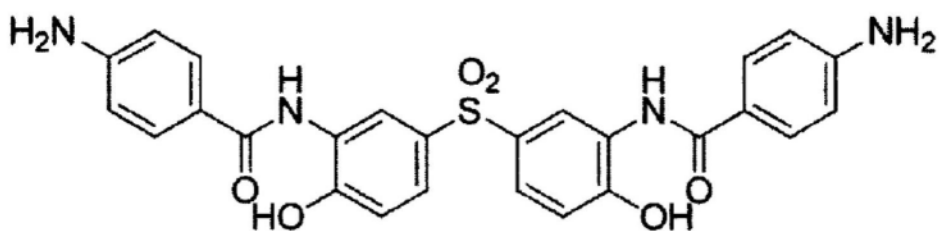
[0035] 此外,作为上述羧酸残基,可以包含来源于除上述具有多环结构的脂环式四羧酸二酐以外的酸二酐的有机基。具体而言,可以举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴酸二酐、9,9-双{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}芴酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-吡啶四甲酸二酐、3,4,9,10-茈四甲酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐等芳香族四甲酸二酐;3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐、1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐、5-(2,5-二氧化四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸二酐、2,3,5-三羧基-2-环戊烷乙酸二酐、2,3,4,5-四氢咪喃四甲酸二酐等,但限定于这些。此外,它们单独使用或组合使用2种以上。

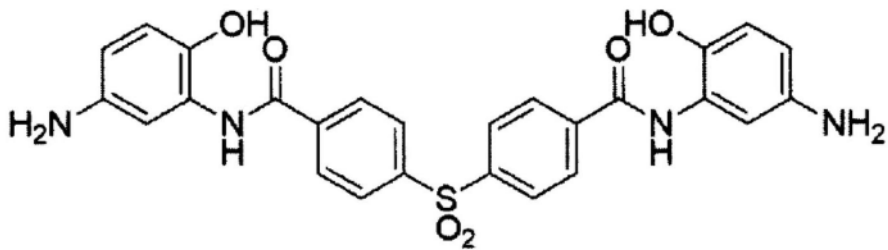
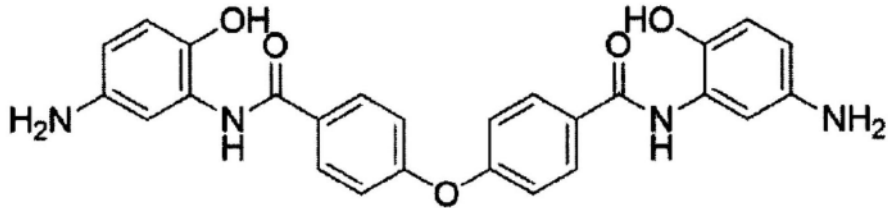
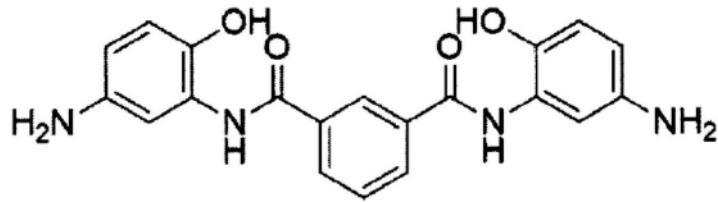
[0036] 此外,上述(A)成分优选具有酚性羟基,在上述(A)成分中,通式(1)和(2)中的Y¹和Y²特别优选含有具有酚性羟基的二胺残基。通过含有具有酚性羟基的二胺残基,从而可获得树脂在碱性显影液中的适度的溶解性,因此可获得曝光部与未曝光部的高对比度,可以形成所希望的图案。

[0037] 作为具有酚性羟基的二胺的具体的例子,可以举出例如,双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)亚甲基、双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、双(3-氨基-4-羟基)联苯、2,2'-双(三氟甲基)-5,5'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、双(3-氨基-4-羟基苯基)芴、2,2'-双(三氟甲基)-5,5'-二羟基联苯胺等芳香族二胺、将它们的芳香族环、烃的氢原子的一部分用碳原子数1~10的烷基、氟烷基、卤原子等取代而得的化合物、此外具有下述所示的结构二胺等,但限定于这些。此外,可以组合使用这些二胺成分的2种以上。

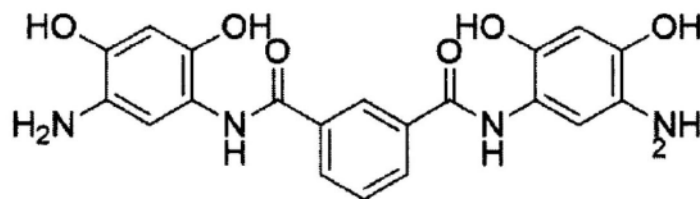
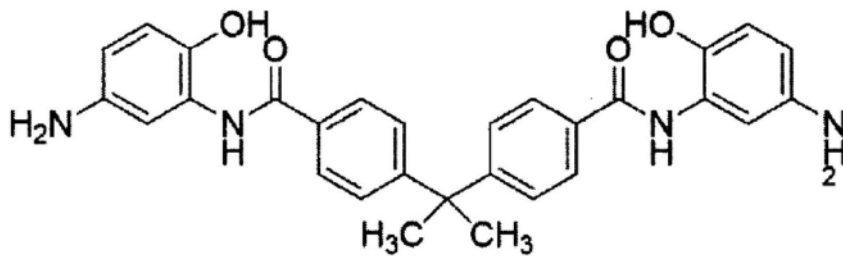
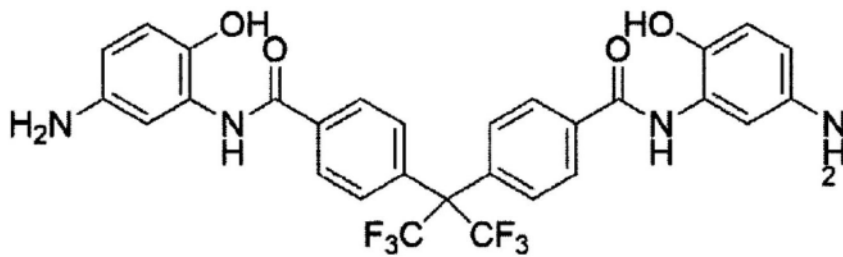


[0038]





[0039]



[0040] 通式(1)和(2)中的 Y^1 和 Y^2 可以包含除上述以外的具有芳香族的二胺残基。通过将它们共聚,从而耐热性可以提高。作为具有芳香族的二胺残基的具体的例子,可以举出3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基硫化物、4,4'-二氨基二苯基硫化物、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、联苯胺、间苯二胺、对苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、双(4-氨基苯氧基苯基)砜、双(3-氨基苯氧基苯基)砜、双(4-氨基苯氧基)联

苯、双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基联苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯等芳香族二胺、将它们的芳香族环、烃的氢原子的一部分用碳原子数1~10的烷基、氟烷基、卤原子等取代而得的化合物等,但不限于于这些。进行共聚的其它二胺可以直接、或作为对应的二异氰酸酯化合物、三甲基甲硅烷基化二胺而使用。此外,可以组合使用这些二胺成分的2种以上。

[0041] (A)成分中的通式(1)和(2)所示的结构摩尔比可以由在聚合时使用的单体的摩尔比算出。此外,在从所得的树脂、树脂组合物、固化膜求出上述结构的摩尔比的情况下,可以在使用核磁共振装置(NMR)来检测聚酰胺结构、酰亚胺前体结构、酰亚胺结构的峰的方法中确认。

[0042] 分子链末端为来源于羧酸残基的结构上述(A)成分在例如为分子链末端为来源于羧酸残基的结构聚酰亚胺的情况下,可以通过相对于聚合时所使用的二胺而使酸酐的含量多来获得。作为获得分子链末端为来源于羧酸残基的结构上述(A)成分的其它方法,也可以通过在聚合时添加一般作为封端剂而使用的特定的化合物、具体为选自酸酐、单羧酸、单酰氯化合物和单活性酯化合物中的化合物来获得。

[0043] 此外,通过使用具有羟基、羧基、磺酸基、硫醇基、乙烯基、乙炔基、或烯丙基的羧酸或酸酐作为封端剂将上述(A)成分分子链末端封闭,从而可以将上述(A)成分在碱性水溶液中的溶解速度、所得的固化膜的机械特性容易地调整为优选的范围。此外,可以使多个封端剂反应,导入多个不同的末端基。

[0044] 作为适合作为封端剂的酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物,优选为邻苯二甲酸酐、马来酸酐、纳迪克酸酐、环己烷二甲酸酐、3-羟基邻苯二甲酸酐等酸酐;3-羧基苯酚、4-羧基苯酚、3-羧基苯硫酚、4-羧基苯硫酚、1-羟基-7-羧基萘、1-羟基-6-羧基萘、1-羟基-5-羧基萘、1-巯基-7-羧基萘、1-巯基-6-羧基萘、1-巯基-5-羧基萘、3-羧基苯磺酸、4-羧基苯磺酸等单羧酸类和它们的羧基酰氯化而得的单酰氯化合物;对苯二甲酸、邻苯二甲酸、马来酸、环己烷二甲酸、1,5-二羧基萘、1,6-二羧基萘、1,7-二羧基萘、2,6-二羧基萘等二羧酸类的仅一个羧基酰氯化而得的单酰氯化合物;通过单酰氯化合物与N-羟基苯并三唑、咪唑、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺的反应而获得的活性酯化合物等。可以将它们使用2种以上。

[0045] 导入了这些封端剂的上述(A)成分分子链末端具有来源于羧酸残基的结构。进而被导入到上述(A)成分的封端剂可以通过以下方法容易地检测出。例如,通过将导入了封端剂的上述(A)成分溶解于酸性溶液,分解为作为结构单元的胺成分和酸酐成分,将其使用气相色谱(GC)、NMR进行测定,从而可以容易地检测出本发明所使用的封端剂。除此以外,也可以通过将导入了封端剂的树脂成分直接使用热裂解气相色谱(PGC)、红外分光分析和¹³C-NMR进行测定来容易地检测。

[0046] 在本发明中,上述(A)成分例如通过以下方法合成,但不限于于此。例如,在(A)成分为聚酰亚胺的情况下,利用在低温中使四羧酸二酐与二胺化合物与单胺反应的方法、在低温中使四羧酸二酐与二羧酸酐与二胺化合物反应的方法、通过四羧酸二酐与醇而获得二酯然后在二胺和单胺和缩合剂的存在下使其反应的方法等方法,获得聚酰亚胺前体。然后,

可以利用公知的酰亚胺化反应法而合成聚酰亚胺。在导入封端剂的情况下,将二胺的一部分置换成作为封端剂的伯单胺、或将四羧酸二酐的一部分置换成作为封端剂的二羧酸酐而合成。

[0047] 上述(A)成分优选在通过上述方法进行聚合后,投入到大量的水或甲醇和水的混合液等中,进行沉淀后,进行过滤分离干燥,进行离析。干燥温度优选为40~100℃,更优选为50~80℃。可以通过该操作而除去未反应的单体、2聚体、3聚体等低聚物成分,使热固化后的膜特性提高。

[0048] 在(A)成分为聚酰亚胺的情况下,酰亚胺化率例如可以通过以下方法而容易地求出。首先,测定聚合物的红外吸收光谱,确认起因于聚酰亚胺的酰亚胺结构的吸收峰(1780cm⁻¹附近、1377cm⁻¹附近)的存在。接下来,将该聚合物在350℃下热处理1小时而得的物质作为酰亚胺化率为100%的样品,同样地测定红外吸收光谱。通过将热处理前后的聚合物的1377cm⁻¹附近的峰强度进行比较,从而算出热处理前的聚合物中的酰亚胺基的含量,求出酰亚胺化率。从抑制热固化时闭环率的变化、获得低应力化的效果方面考虑,酰亚胺化率优选为50%以上,进一步优选为80%以上。

[0049] 在将本发明的树脂组合物整体设为100质量%的情况下,(A)成分的合计含量优选为15~60质量%,更优选为25~50质量%。通过在树脂组合物整体100质量%中包含15质量%以上的上述(A)成分,从而在可以提高机械特性和热特性方面是优选的。通过包含上述(A)成分60质量%以下,从而在可以减少显影残渣方面是优选的。这里,所谓树脂组合物整体,是指构成树脂组合物的成分之中的、除溶剂以外的全部成分的合计。

[0050] < (B) 成分 >

[0051] 本发明的树脂组合物含有阳离子聚合性化合物作为(B)成分。上述(B)成分含有作为(B1)成分的环境氧化物和作为(B2)成分的氧杂环丁烷化合物两者是重要的。

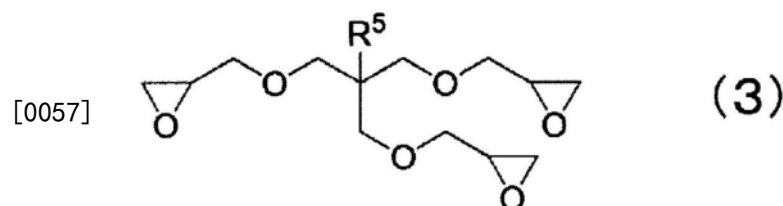
[0052] 作为上述(B1)成分,可以使用公知的环境氧化物,可以使用例如芳香族环境氧化物、脂环式环境氧化物、和脂肪族环境氧化物等。

[0053] 作为芳香族环境氧化物,可举出具有至少1个芳香环的1元或多元酚(苯酚、双酚A、苯酚酚醛清漆和作为它们的亚烷基氧化物加成体的化合物)的缩水甘油基醚等。

[0054] 作为脂环式环境氧化物,可举出通过将具有至少1个环己烯、环戊烯环的化合物用氧化剂进行环境氧化而获得的化合物(3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯等)。

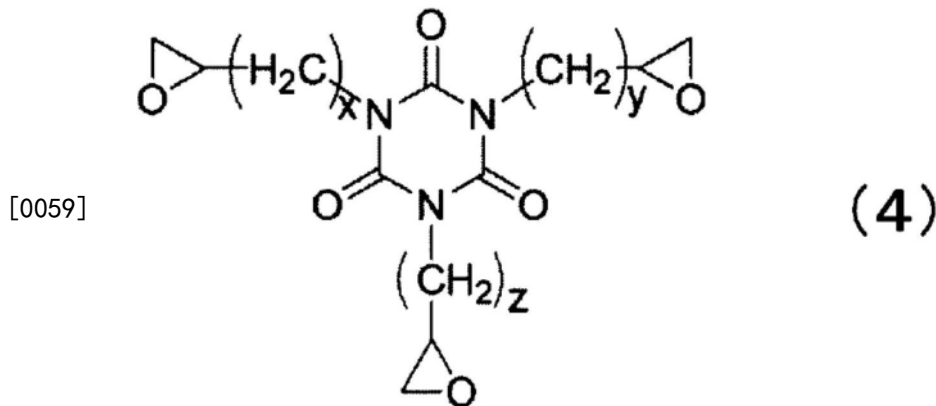
[0055] 作为脂肪族环境氧化物,可举出脂肪族多元醇或其亚烷基氧化物加成体的聚缩水甘油基醚(1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚等)、脂肪族多元酸的聚缩水甘油酯(四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯等)、长链不饱和化合物的环境氧化物(环境氧化豆油和环境氧化聚丁二烯等)。

[0056] 进一步,(B1)成分优选含有通式(3)或通式(4)所示的环境氧化物。



[0058] 在通式(3)中,R⁵为1价有机基。作为1价有机基,优选为选自氢原子、烃基、和具有

羟基、烷氧基、醚键的烃基等具有氧原子的官能团中的基团。作为烃基,可举出碳原子数1以上且8以下的烷基、碳原子数2以上且8以下的烯基、碳原子数6以上且30以下的芳基等。作为烷氧基,可举出碳原子数1以上且8以下的烷基氧基、缩水甘油基等。作为具有醚键的烃基,可举出在上述烃基的碳链中插入醚键而得的基团。



[0060] 在通式(4)中,x、y、z各自独立地为1~6的整数。

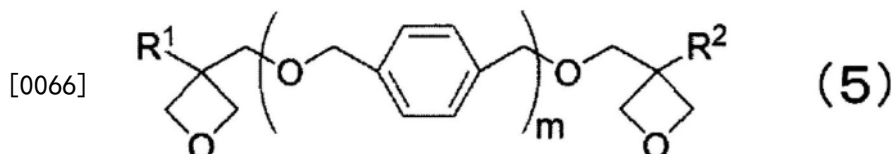
[0061] 通过(B1)成分含有通式(3)或通式(4)所示的环氧化合物,从而从与上述(A)成分的相容性提高、获得微细的图案加工性、进一步固化膜的耐热性、耐化学品性提高方面考虑是优选的。

[0062] 作为通式(3)所示的环氧化合物,可举出例如ショウフリーPETG(商品名,昭和电工(株)制)等。作为通式(4)所示的环氧化合物,可举出例如TEPIC-VL(商品名,日产化学(株)制)等。

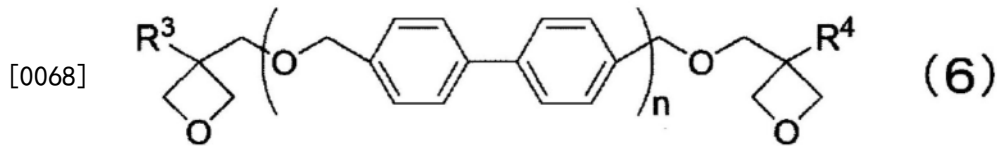
[0063] 作为上述(B2)成分,可以使用公知的氧杂环丁烷化合物。可以使用例如,3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、2-羟基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、2-羟基丙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、氧杂环丁烷基倍半氧杂环丁烷和苯酚酚醛清漆氧杂环丁烷等。

[0064] (B2)成分优选为在1分子中具有2个以上氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物,1分子中的氧杂环丁烷基的数目更优选为2个以上且6个以下。通过氧杂环丁烷化合物具有2个以上氧杂环丁烷基,从而在固化性提高方面是优选的。通过氧杂环丁烷化合物的氧杂环丁烷基为6个以下,从而在可以抑制在图案加工时产生的裂缝方面是优选的。作为这样的氧杂环丁烷化合物的例子,可举出例如OXT-121、OXT-221(都是商品名,东亚合成(株)制)、ETERNACOLL OXBP、ETERNACOLL OXIPA(都是商品名,UBE(株)制)等。

[0065] 进一步,上述(B2)成分优选含有通式(5)、或通式(6)所示的氧杂环丁烷化合物。



[0067] 在通式(5)中,m为1~6的整数,R¹、R²为1价有机基。作为1价有机基的优选的例子,可举出与在上述R⁵中记载的相同的基团。



[0069] 在通式(6)中, n 为1~6的整数, R^3 、 R^4 为1价有机基。作为1价有机基的优选的例子, 可举出与在上述 R^5 中记载的相同的基团。

[0070] 通过(B2)成分含有通式(5)所示的氧杂环丁烷化合物, 从而在与基板的密合性提高、可以抑制显影时的剥离方面是优选的。作为这样的氧杂环丁烷化合物的例子, 可举出例如OXT-121(商品名, 东亚合成(株)制)等。

[0071] 通过(B2)成分含有通式(6)所示的氧杂环丁烷化合物, 从而在与基板的密合性提高、可以抑制显影时的剥离、进一步固化膜的耐热性提高方面是优选的。作为这样的氧杂环丁烷化合物的例子, 可举出例如ETERNACOLL OXBP(商品名, UBE(株)制)等。

[0072] 关于(B2)成分的含量, 在将(B1)成分的合计设为100质量份的情况下, (B2)成分的合计优选为10~200质量份, 更优选为20~100质量份。通过(B2)成分的合计为10质量份以上, 从而在阳离子聚合性提高、可以抑制图案加工时的偏斜、剥离方面是优选的, 通过为200质量份以下, 从而在图案加工时的分辨率提高方面是优选的。

[0073] 这里使用图1对图案加工时的偏斜进行说明。图1为示意性显示通过在基材2上叠层树脂组合物, 将该树脂组合物显影而获得的树脂组合物的图案1的偏斜的截面图。所谓图案加工时的偏斜, 表示本来应该形成垂直的图案, 与此相对, 如图1那样树脂组合物的图案1以从垂直倾斜了的角度形成的现象。这里特别是将从图1中的基材2与图案1的交点A相对于基材2引出的垂线、与将交点A与图案1的上部的角B连接而得的直线所成的角度 α 为10~90°的状态设为产生了图案的偏斜的状态。即, 在本发明的树脂组合物中, 通过(B2)成分的含量满足上述条件, 从而可以使图1中的角度 α 小于10°。

[0074] 此外, 本发明的树脂组合物可以进一步含有除上述(B1)成分、(B2)成分以外的阳离子聚合性化合物。作为除上述(B1)成分、(B2)成分以外的阳离子聚合性化合物, 可举出烯属不饱和化合物(乙烯基醚和苯乙烯类等)、二环原酸酯、螺环原碳酸酯和螺环原酸酯等。

[0075] 作为烯属不饱和化合物, 可以使用公知的阳离子聚合性单体等, 包含脂肪族单乙烯基醚、芳香族单乙烯基醚、多官能乙烯基醚、苯乙烯和阳离子聚合性含氮单体。

[0076] 作为脂肪族单乙烯基醚, 可举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚和环己基乙烯基醚等。

[0077] 作为芳香族单乙烯基醚, 可举出2-苯氧基乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚和对甲氧基苯基乙烯基醚等。

[0078] 作为多官能乙烯基醚, 可举出丁二醇-1,4-二乙烯基醚和三甘醇二乙烯基醚等。

[0079] 作为苯乙烯类, 可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯和对叔丁氧基苯乙烯等。

[0080] 作为阳离子聚合性含氮单体, 可举出N-乙烯基咪唑和N-乙烯基吡咯烷酮等。

[0081] 作为二环原酸酯, 可举出1-苯基-4-乙基-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷和1-乙基-4-羟基甲基-2,6,7-三氧杂二环-[2.2.2]辛烷等。

[0082] 作为螺环原碳酸酯, 可举出1,5,7,11-四氧杂螺[5.5]十一烷和3,9-二苄基-1,5,7,11-四氧杂螺[5.5]十一烷等。

[0083] 作为螺环原酸酯,可举出1,4,6-三氧杂螺[4.4]壬烷、2-甲基-1,4,6-三氧杂螺[4.4]壬烷和1,4,6-三氧杂螺[4.5]癸烷等。

[0084] 在将(B)成分的合计设为100质量份时,除上述(B1)和(B2)成分以外的(B)成分的合计优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下。通过除上述(B1)和(B2)成分以外的(B)成分的合计为10质量份以下,从而在阳离子聚合性提高、可以抑制图案加工时的偏斜、剥离方面是优选的。

[0085] 关于(B)成分的含量,在将(A)成分的合计设为100质量份的情况下,(B)成分的合计优选为50~200质量份,更优选为70~150质量份。通过(B)成分的合计为50质量份以上,从而在阳离子聚合性提高、可以抑制图案加工时的偏斜、剥离方面是优选的,通过为200质量份以下,从而在图案加工时的分辨率提高方面是优选的。

[0086] <(C)成分>

[0087] 本发明的树脂组合物含有光阳离子聚合引发剂作为(C)成分。上述(C)成分是通过光而产生酸,使阳离子聚合性化合物的阳离子聚合发生的物质。作为上述(C)成分,可以使用公知的化合物作为光阳离子聚合引发剂,但优选为**铀**盐。

[0088] 关于上述(C)成分,具体而言,可以举出例如芳香族**铀**配盐、芳香族**铀**配盐、芳香族硼酸盐配盐、芳香族没食子酸盐配盐等。作为芳香族**铀**配盐的具体例,可举出二苯基**铀**四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基**铀**六氟磷酸盐、二苯基**铀**六氟铈酸盐、二(4-壬基苯基)**铀**六氟磷酸盐等。这些光阳离子聚合引发剂可以单独使用,或也可以并用2种以上。

[0089] 在将上述(A)成分的合计设为100质量份的情况下,上述(C)成分的含量优选为0.3质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.7质量份以上。由此,阳离子聚合性化合物显示充分的固化性,可以使图案加工性提高。另一方面,从树脂组合物的固化前的保存稳定性提高方面考虑,在将上述(A)成分的合计设为100质量份的情况下,上述(C)成分的含量优选为10质量份以下,更优选为8质量份以下。

[0090] <其它成分>

[0091] 本发明的树脂组合物可以含有敏化剂。敏化剂为可以吸收光,将吸收了的光能供给到上述(C)成分,产生酸而使阳离子聚合发生的化合物。此外,敏化剂由于吸收进行图案加工时的照射波长的光,因此可以降低由树脂组合物形成的树脂组合物被膜的透射率。因此,能够通过树脂组合物中的敏化剂的含量来任意地控制树脂组合物被膜的透射率。

[0092] 作为敏化剂,虽然没有特别限定,但优选为**葱**化合物,更优选为例如在9位和10位具有烷氧基的**葱**化合物(9,10-二烷氧基-**葱**衍生物)。作为烷氧基,可举出例如甲氧基、乙氧基、丙氧基等C1~C4的烷氧基。9,10-二烷氧基-**葱**衍生物可以进一步具有取代基。作为取代基,可举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤原子、甲基、乙基、丙基等C1~C4的烷基、磺酸烷基酯基、羧酸烷基酯基等。作为磺酸烷基酯基、羧酸烷基酯中的烷基,可举出例如甲基、乙基、丙基等C1~C4的烷基。这些取代基的取代位置优选为2位。

[0093] 敏化剂的含量没有特别限制,但在将树脂组合物整体的质量设为100质量%的情况下,优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上。由此,可以降低树脂组合物被膜的

透射率,即使在陶瓷等表面粗糙的基板上,也抑制从基板面的反射光,使微细图案的加工容易。另一方面,从抑制由树脂组合物形成的树脂组合物被膜的固化膜的机械特性、热特性的降低方面考虑,在将树脂组合物整体的质量设为100质量%的情况下,敏化剂的含量优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0094] 本发明的树脂组合物可以含有热交联剂。作为热交联剂,优选为具有烷氧基甲基、羟甲基的化合物。

[0095] 作为具有烷氧基甲基或羟甲基的化合物的例子,可举出例如,DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上,商品名,本州化学工业(株)制)、NIKALAC(注册商标)MX-290、NIKALAC(注册商标)MX-280、NIKALAC(注册商标)MW-100LM、NIKALAC(注册商标)MX-750LM(以上,商品名,(株)三和ケミカル制)。

[0096] 本发明的树脂组合物可以进一步含有硅烷化合物。通过含有硅烷化合物,从而所得的耐热性树脂被膜的密合性提高。作为硅烷化合物的具体例,可以举出N-苯基氨基乙基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基乙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基丁基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丁基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、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甲基二甲氧基硅烷等。

[0097] 此外,本发明的树脂组合物根据需要可以出于使与支持体的涂抹性提高的目的而含有表面活性剂;乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类;乙醇等醇类;环己酮、甲基异丁基酮等酮类;四氢呋喃、二噁烷等醚类。此外,出于热膨胀系数的抑制、高介电常数化、低介电常数化等的目的,可以含有二氧化硅、二氧化钛等无机粒子、或聚酰亚胺的粉末等。

[0098] <树脂组合物被膜、树脂组合物膜>

[0099] 本发明的树脂组合物不限定固化前的形状,可举出例如,清漆状、膜状等。

[0100] 在将本发明的树脂组合物以清漆状使用的情况下,可以使用使上述(A)~(C)成分和根据需要加入的成分溶解于有机溶剂而得的溶液。

[0101] 在本发明的树脂组合物为膜状的情况下,在本发明中有时也称为树脂组合物被膜。本发明的树脂组合物膜具有本发明的树脂组合物被膜和支持体。即,本发明的树脂组合物膜为在支持体上形成有本发明的树脂组合物被膜的膜。

[0102] 在制作后述具有本发明的固化膜的半导体装置时,可以容易地形成厚膜的层方面,本发明的树脂组合物被膜优选厚度为40μm以上。此外,在可以抑制膜厚的偏差方面,优选厚度为70μm以下。

[0103] 接下来,对使用清漆状的本发明的树脂组合物而制作树脂组合物膜的方法进行说明。本发明的树脂组合物膜通过将本发明的树脂组合物的溶液(以下,称为树脂组合物清漆)涂布在支持体上,接着将其根据需要进行干燥来获得。树脂组合物清漆通过在树脂组合

物中添加有机溶剂而获得。作为这里所使用的有机溶剂,只要溶解树脂组合物即可。

[0104] 作为有机溶剂,具体而言,可举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚等醚类;乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等乙酸酯类;丙酮、甲基乙基酮、乙酰丙酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、2-庚酮等酮类;丁醇、异丁醇、戊醇、4-甲基-2-戊醇、3-甲基-2-丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、双丙酮醇等醇类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;以及N-甲基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、 γ -丁内酯等。

[0105] 此外,可以将树脂组合物清漆使用滤纸、过滤器进行过滤。过滤方法没有特别限定,但优选为使用保留粒径为 $0.4\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的过滤器通过加压过滤进行过滤的方法。

[0106] 作为本发明的树脂组合物膜所使用的支持体,没有特别限定,能够使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚苯硫醚膜、聚酰亚胺膜等市售的各种膜。为了使密合性和剥离性提高,可以对支持体与树脂组合物膜的接合面实施有机硅、硅烷偶联剂、铝螯合剂、聚脲等的表面处理。此外,支持体的厚度没有特别限定,但从作业性的观点考虑,优选为 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 的范围。

[0107] 此外,为了保护表面,本发明的树脂组合物膜可以在树脂组合物被膜上进一步具有保护膜。由此,可以保护感光性树脂组合物膜表面不受大气中的垃圾、灰尘等污染物质影响。作为保护膜,可举出聚烯烃膜、聚酯膜等。保护膜优选与树脂组合物膜的粘接力小。

[0108] 作为将树脂组合物清漆涂布于支持体的方法,可举出使用了旋涂器的旋涂、喷涂、辊涂、丝网印刷、刮刀涂布机、模涂机、压延涂布机、弯月面涂布机、棒式涂布机、辊式涂布机、逗点辊式涂布机、凹版式涂布机、网式涂布机、缝模涂布机等方法。此外,涂布膜厚根据涂布方法、组合物的固体成分浓度、粘度等不同而不同,但优选干燥后的膜厚为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0109] 在干燥中可以使用烘箱、电热板、红外线等。干燥温度和干燥时间只要为能够使有机溶剂挥发的范围即可,优选适当设定树脂组合物膜成为未固化或半固化状态那样的范围。具体而言,优选在 $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的范围进行1分钟~数十分钟。此外,可以将这些温度组合而阶段性地升温,例如,可以在 70°C 、 80°C 、 90°C 下各进行1分钟热处理。

[0110] <固化膜、半导体装置、电感器>

[0111] 接下来,举例对将本发明的树脂组合物清漆、或使用了该树脂组合物清漆的树脂组合物膜进行图案加工的方法进行说明。

[0112] 首先,对使用本发明的树脂组合物清漆、或树脂组合物膜在基板上形成树脂组合物被膜的方法进行说明。

[0113] 在使用树脂组合物清漆的情况下,首先将树脂组合物清漆涂布在基板上。作为涂布方法,可举出使用了旋涂器的旋涂、喷涂、辊涂、丝网印刷等方法。此外,涂布膜厚根据涂布方法、树脂组合物的固体成分浓度和粘度等不同而不同,但优选以干燥后的膜厚成为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的方式涂布。接下来,将涂布了树脂组合物清漆的基板干燥,获得形成有树脂组合物被膜的基板。干燥可以使用烘箱、电热板、红外线等。干燥温度和干燥时间只要为能够使有机溶剂挥发的范围即可,优选适当设定树脂组合物被膜成为未固化或半固化

状态那样的范围。具体而言,优选在50~150℃的范围进行1分钟~数小时。

[0114] 另一方面,在使用树脂组合物膜的情况下,在具有保护膜的情况下将其剥离,使树脂组合物膜中的树脂组合物被膜与基板相对,通过热压接进行贴合,获得形成有树脂组合物被膜的基板。热压接可以通过热压处理、热层压处理、热真空层压处理等而进行。从对基板的密合性、埋入性方面考虑,贴合温度优选为40℃以上。此外,为了防止在贴合时树脂组合物膜固化,曝光/显影工序中的图案形成的分辨率变差,贴合温度优选为150℃以下。可以在热压接后,根据需要从树脂组合物膜剥离支持体。

[0115] 在任一情况下,作为所使用的基板,都可举出硅晶片、陶瓷类、砷化镓、有机系电路基板、无机系电路基板、和对这些基板配置了电路的构成材料而得的物质等,但不限于于这些。作为有机系电路基板的例子,可举出玻璃布/环氧覆铜叠层板等玻璃基材覆铜叠层板;玻璃无纺布物/环氧覆铜叠层板等复合材料覆铜叠层板;聚醚酰亚胺树脂基板、聚醚酮树脂基板、聚砜系树脂基板等耐热/热塑性基板;聚酯覆铜膜基板、聚酰亚胺覆铜膜基板等柔性基板。此外,作为无机系电路基板的例子,可举出氧化铝基板、氮化铝基板、碳化硅基板等陶瓷基板;铝基基板、铁基基板等金属系基板。作为电路的构成材料的例子,可举出含有银、金、铜等金属的导体;含有无机系氧化物等的电阻体;含有玻璃系材料和/或树脂等的低电介质;含有树脂、高介电常数无机粒子等的高电介质;含有玻璃系材料等的绝缘体等。

[0116] 接下来,在通过上述方法而形成的树脂组合物被膜上,通过具有所希望的图案的掩模而照射化学射线,将树脂组合物被膜曝光。作为曝光所使用的化学射线,有紫外线、可见光线、电子射线、X射线等,但在本发明中,优选使用水银灯的i射线(365nm)、h射线(405nm)、g射线(436nm)。在树脂组合物膜中,在支持体相对于这些光线为透明的材质的情况下,可以不从树脂组合物膜剥离支持体而进行曝光。

[0117] 为了形成图案,在曝光后,使用显影液将树脂组合物被膜的曝光部除去。作为显影液,优选为氢氧化四甲基铵的水溶液、二乙醇胺、二乙基氨基乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、三乙胺、二乙基胺、甲基胺、二甲基胺、乙酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基乙醇、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、环己基胺、乙二胺、1,6-己二胺等显示碱性的化合物的水溶液。此外根据情况,可以在这些碱性水溶液中单独含有或组合多种含有下述物质:N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、 γ -丁内酯、二甲基丙烯酰胺等极性溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类;环戊酮、环己酮、异丁基酮、甲基异丁基酮等酮类等。

[0118] 显影可以通过将上述显影液喷射到树脂组合物被膜面、在树脂组合物被膜面上装满显影液、在显影液中浸渍树脂组合物被膜、或浸渍而施加超声波等方法而进行。显影时间、显影步骤、显影液的温度等显影条件只要是能够除去曝光部而进行图案形成的条件即可。

[0119] 优选在显影后使用水进行冲洗处理。这里也可以将乙醇、异丙醇等醇类;乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯类等加入到水中而进行冲洗处理。

[0120] 此外,可以根据需要在显影前进行树脂组合物被膜的烘烤处理。由此,有时显影后的图案的分辨率提高,显影条件的允许幅度增大。该烘烤处理的温度优选为50~180℃的范围,特别是更优选为60~120℃的范围。时间优选为5秒~数小时。

[0121] 在图案形成后,在树脂组合物被膜中残存有未反应的阳离子聚合性化合物、光阳

离子聚合引发剂。因此,有时在热压接或固化时它们热分解,产生气体。为了避免该情况,优选预先在图案形成后的树脂组合物被膜的整面照射上述曝光光,使酸从未反应的光阳离子聚合引发剂产生。通过这样做,从而在热压接或固化时,可以抑制未反应的阳离子聚合性化合物的反应进行,产生来源于热分解的气体。

[0122] 在显影后,施加150℃~500℃的温度而使热交联反应进行,获得固化膜。将该工序称为固化。所得的固化膜可以通过交联而使耐热性和耐化学品性提高。该加热处理的方法可以选择挑选温度而阶段性地升温的方法、一边挑选某温度范围而连续地升温一边实施5分钟~5小时的方法。作为前者的一例,可举出在130℃和200℃下各热处理30分钟的方法。作为后者的一例,可举出从室温经2小时直线地升温直到400℃等方法。

[0123] 本发明的固化膜为将本发明的树脂组合物或本发明的树脂组合物膜中的树脂组合物被膜固化而得的固化膜。将本发明的树脂组合物、树脂组合物膜中的树脂组合物被膜固化而得的固化膜可以使用于半导体装置等电子部件。

[0124] 从可以在制作具有上述本发明的固化膜的半导体装置时,形成更厚膜的绝缘层,可以提高配线密度方面等考虑,本发明的固化膜的厚度优选为40μm以上,更优选为80μm以上。从可以减少由膜应力引起的半导体装置的翘曲考虑,厚度优选为300μm以下,更优选为200μm以下。

[0125] 本发明的半导体装置为具有本发明的固化膜的半导体装置。这里所谓半导体装置,是指能够通过利用半导体元件的特性而起作用的全部装置。将半导体元件与基板连接而得的电气光学装置、半导体电路基板、将多个半导体元件叠层而得的物质、以及包含它们的电子装置全部包含于半导体装置。此外,用于将半导体元件连接的多层配线板等电子部件也包含于半导体装置。在半导体装置中,本发明的固化膜具体而言适合于电感器的绝缘膜、半导体的钝化膜、半导体元件的表面保护膜、半导体元件与配线之间的层间绝缘膜、多个半导体元件之间的层间绝缘膜、高密度安装用多层配线的配线层间的层间绝缘膜、有机电致发光元件的绝缘层等用途,但不限制于此,可以用于各种用途。

[0126] 本发明的树脂组合物由于特征为可以以高纵横比进行图案加工,因此优选用于具有高纵横比的固化膜的半导体装置,例如,电感器。图2中显示示意性表示电感器的截面图。然而,与本发明有关的电感器不受以下说明的实施方式限制。

[0127] 为了保持图2中的电感器3、线圈5间的绝缘性而具有绝缘膜4。作为绝缘膜4,优选使用将本发明的树脂组合物固化而得的固化膜。通过将本发明的树脂组合物固化而得的固化膜作为绝缘膜4使用,从而即使绝缘膜4的宽度W小,也可以显示充分的绝缘性,因此可以使线圈5的配线的截面积大,可以提高电感。

[0128] 此外,从可以使线圈5的截面积大的方面考虑,使用了将本发明的树脂组合物固化而得的固化膜的绝缘膜4的厚度T优选为40μm以上,更优选为80μm以上。从可以减少膜应力考虑,厚度T优选为300μm以下,更优选为200μm以下。

[0129] 进一步,从可以提高线圈5的配线密度方面考虑,使用了将本发明的树脂组合物固化而得的固化膜的绝缘膜4的纵横比优选为4以上,更优选为8以上。为了维持绝缘性,绝缘膜4的纵横比优选为30以下,更优选为20以下。另外这里所谓的纵横比,由以下式(1)算出。

[0130] 式(1) (纵横比) = T (膜厚) / W (图案宽度)。

[0131] 在上述电感器3中,使用了将本发明的树脂组合物固化而得的固化膜的绝缘膜4和

线圈5形成在基板7的上下。优选在绝缘膜4与基板7之间进一步具有树脂层6。通过具有树脂层6,从而在绝缘膜4对基材的密合性提高方面是优选的。

[0132] 此外,树脂层6优选包含选自聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、和聚苯并噁唑中的至少1种高分子化合物。树脂层6中的上述高分子化合物的含量优选为1~45质量%,更优选为20~40质量%。通过为1质量%以上,从而在耐热性提高方面是优选的,通过为45质量%以下,从而在绝缘膜4对基材的密合性提高方面是优选的。

[0133] 进一步,图2中的电感器3具有绝缘膜8、磁性件9、模塑树脂10。

[0134] 实施例

[0135] 以下,基于实施例具体地说明本发明,但本发明不限于此。

[0136] <图案加工性的评价>

[0137] 使用了5cm见方的硅晶片作为基板。将在各实施例和比较例中制作出的树脂组合物的保护膜剥离,将该树脂组合物的被膜与基板相接触的方式叠层于基板,使用真空隔膜式层压机((株)名机制作所制,MVLP-500/600),在上下的热盘温度80℃、抽真空时间20秒、真空压制时间30秒、粘贴压力0.5MPa的条件下进行热层压处理后,从树脂组合物的膜剥离支持体,从而在硅基板上形成了膜厚45 μm 的树脂组合物的被膜。

[0138] 通过在这样操作而获得的树脂组合物的被膜上再一次进行与上述相同的工序,从而在硅基板上叠层了合计膜厚为90 μm 的树脂组合物的被膜。

[0139] 接着,在曝光装置放置具有线宽/间隙宽度为5 μm /50 μm 、6 μm /50 μm 、7 μm /50 μm 、8 μm /50 μm 、9 μm /50 μm 、10 μm /50 μm 、15 μm /50 μm 的图案的掩模,在掩模与感光性树脂组合物的膜的曝光间隙为100 μm 的条件下,使用安装了i射线带通滤波器的超高压水银灯,以曝光量1500mJ/cm²(i射线换算)进行了曝光。在曝光后,用电热板在90℃下进行了10分钟曝光后加热。然后,通过使用了氢氧化四甲基铵的2.38质量%水溶液(TMAH)的浸渍显影,从而将树脂组合物的被膜的未曝光部除去,然后,使用水进行了冲洗处理。显影时间设为未曝光部完全溶解了的时间的2倍的时间。

[0140] 将这样操作而获得的图案用光学显微镜进行观察,将图案没有残渣等异常的情况下的最小的尺寸的线宽设为分辨率。此外,从最小的尺寸的线宽由上述式(1)算出纵横比。此外,在没有任何图案析像的情况下设为分辨率0(不良)。

[0141] <玻璃化转变温度的评价>

[0142] 将基板从硅晶片变更为平面尺寸为10cm×10cm的铜箔(CF-T9DA-SV-1,福田金属箔粉工业(株)制),除此以外,与上述图案加工性的评价方法同样地操作,在铜箔上形成了树脂组合物的被膜。进而,使用超高压水银灯,以曝光量1000mJ/cm²(i射线换算,全波长曝光)进行了曝光。曝光后,用电热板在120℃下进行了10分钟曝光后加热。进而,使用惰性烘箱(光洋サーモシステム(株)制,INL-60),在N₂气氛下(氧浓度20ppm以下),从室温经60分钟升温直到200℃后,在200℃下热处理60分钟,获得了形成在铜箔上的树脂组合物的被膜的固化膜。然后,使用氯化铁液仅使铜箔溶解,进行水洗,使其风干,从而获得了树脂组合物的固化膜。

[0143] 将所得的固化膜切割为5mm×40mm尺寸的试验片,使用动态粘弹性测定装置DVA-200(アイテュー計測制御(株)制),在夹盘间距离20mm、频率1Hz、温度范围室温~350℃、升温速度5℃/分钟、测定应变0.1%的条件下实施测定,将取得了储能模量和损耗模量之比的

$\tan\delta$ = 储能模量/损耗模量的峰顶的温度设为玻璃化转变温度。

[0144] <抗拉强度/拉伸伸长率的评价>

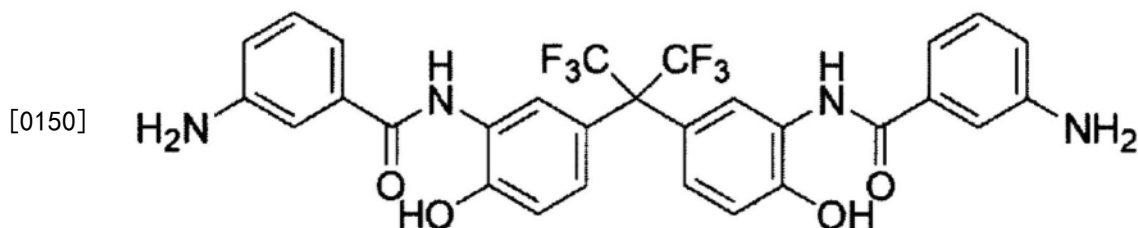
[0145] 与上述玻璃化转变温度的评价方法同样地操作,获得了树脂组合物的固化膜。将所得的固化膜切割为10mm×80mm尺寸的试验片,使用万能试验机AG-Xplus((株)岛津制作所制),在室温下,以夹盘间距离50mm、拉伸速度50mm/分钟进行拉伸试验,进行了抗拉强度(断裂应力)和拉伸伸长率(断裂伸长率)的测定。关于测定,每1检体对10片试验片进行,由结果求出前5点的平均值。

[0146] 在各实施例和比较例中使用的化合物通过以下方法而合成。

[0147] 合成例1含有酚性羟基的二胺化合物(a)的合成

[0148] 使2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(以下称为BAHF)(18.3g,0.05摩尔)溶解于丙酮100mL和氧化丙烯(17.4g,0.3摩尔),冷却到-15℃。在其中滴加使3-硝基苯甲酰氯(20.4g,0.11摩尔)溶解于丙酮100mL而得的溶液。在滴加结束后,在-15℃下使其反应4小时,然后恢复到室温。将析出的白色固体过滤分离,在50℃下真空干燥。

[0149] 将所得的白色固体30g加入到300mL的不锈钢高压釜中,使其分散于甲基溶纤剂250mL,加入了5%钨-碳2g。在其中将氢气用气球导入,在室温下进行了还原反应。在约2小时后,确认气球不再缩小后使反应结束。在反应结束后,进行过滤而将作为催化剂的钨化合物除去,将滤液用旋转式蒸发器进行浓缩,获得了下述式所示的含有羟基的二胺化合物(a)。所得的固体直接使用于反应。



[0151] 合成例2聚酰亚胺(A-1)的合成

[0152] 在干燥氮气气流下,将BAHF(29.30g,0.08摩尔)添加于γ-丁内酯(以下,称为GBL)80g中,在120℃下搅拌溶解了。接下来,将4-(2,5-二氧化四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二甲酸二酐(以下,设为TDA-100)(30.03g,0.1摩尔)与GBL20g一起加入,在120℃下搅拌1小时,接着在200℃下搅拌4小时而获得了反应溶液。接下来,将反应溶液投入到水3L中而收集了白色沉淀。将该沉淀通过过滤而收集,用水洗涤了3次后,用80℃的真空干燥机干燥了5小时。

[0153] 合成例3聚酰胺酰亚胺(A-2)的合成

[0154] 在干燥氮气气流下,将含有羟基的二胺化合物(a)(15.72g,0.04摩尔)和BAHF(14.65g,0.04摩尔)添加于GBL100g,在120℃下进行了搅拌。接下来,将TDA-100(30.03g,0.1摩尔)与GBL20g一起加入,在120℃下搅拌1小时,接着在200℃下搅拌4小时而获得了反应溶液。接下来,将反应溶液投入到水3L中而收集了白色沉淀。将该沉淀通过过滤而收集,用水洗涤了3次后,用80℃的真空干燥机干燥了5小时。

[0155] 实施例1

[0156] 将作为(A)成分的聚酰亚胺(A-1)10g、作为(B1)成分的PETG(商品名,昭和电工(株)制)5.6g和BATG(商品名,昭和电工(株)制)3.7g、作为(B2)成分的OXT-101(商品名,东

亚合成(株)制)0.7g、作为(C)成分的CPI-310FG(商品名,サンアプロ(株)制)0.3g、作为敏化剂的UVS-1331(商品名,川崎化成工业(株)制)0.2g、作为硅烷化合物的KBM-403(商品名,信越化学工业(株)制)0.4g溶解于GBL。关于作为溶剂的GBL的添加量,将除溶剂以外的添加物作为固体成分,以固体成分浓度成为60重量%的方式进行了调整。将所得的溶液使用保留粒径为1 μ m的过滤器进行加压过滤,获得了具有负型的感光性的树脂组合物清漆。

[0157] 将所得的树脂组合物清漆使用逗点辊式涂布机,涂布在厚度为50 μ m的PET膜上,在120 $^{\circ}$ C下进行8分钟干燥,从而获得了在PET膜上形成了树脂组合物的树脂组合物膜。树脂组合物被膜的膜厚以成为45 μ m的方式进行了调整。然后,在树脂组合物被膜上层压了厚度为30 μ m的PP膜作为保护膜。使用所得的树脂组合物膜,如上述那样,进行了图案加工性、玻璃化转变温度、和抗拉强度/拉伸伸长率的评价。将结果示于表2中。

[0158] 实施例2~15

[0159] 将(A)~(C)成分和其它成分变更为下述化合物,将它们的混合比如表1所记载的那样变更,除此以外,与实施例1同样地操作,制作树脂组合物膜,如上述那样,进行了图案加工性、玻璃化转变温度、和抗拉强度/拉伸伸长率的评价。将结果示于表2中。

[0160] 比较例1~3

[0161] 将(A)~(C)成分和其它成分变更为下述化合物,将它们的混合比如表1所记载地那样变更,除此以外,与实施例1同样地操作,制作树脂组合物膜,如上述那样,进行了图案加工性的评价。将结果示于表2中。

[0162]

表 1-1

| | | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 |
|---------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (A) 成分 (质量份) | A-1 | 100 | — | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | A-2 | — | 100 | — | — | — | — | — | — | — |
| (B1) 成分 (质量份) | B1-1 | 56 | 56 | 18 | 40 | 40 | 40 | 48 | 30 | 20 |
| | B1-2 | 37 | 37 | 12 | 26 | 26 | 26 | 32 | 20 | 13 |
| | B1-3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | B1-4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| (B) 成分 (质量份) | B2-1 | 7 | 7 | 70 | 33 | — | — | — | — | — |
| | B2-2 | — | — | — | — | 33 | — | — | — | — |
| | B2-3 | — | — | — | — | — | 33 | 20 | 50 | 17 |
| | B2-4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| (C) 成分 (质量份) | C-1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 敏化剂 (质量份) | UVS-2171 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 硅烷化合物 (质量份) | KBM-403 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| (B2) 成分的合计的含量 (质量份) | | 7.6 | 7.6 | 233 | 50 | 50 | 50 | 25 | 100 | 50 |
| (B) 成分的合计的含量 (质量份) | | 100 | 100 | 100 | 99 | 99 | 99 | 100 | 100 | 50 |

[0163]

表 1-2

| | | 实施例 1 0 | 实施例 1 1 | 实施例 1 2 | 实施例 1 3 | 实施例 1 4 | 实施例 1 5 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 |
|---------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|
| (A) 成分 (质量份) | A-1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | — | 100 | 100 |
| | A-2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| (B1) 成分 (质量份) | B1-1 | 48 | 30 | 48 | — | 40 | — | 30 | — | 67 |
| | B1-2 | 32 | 20 | 32 | — | 26 | — | 20 | — | 33 |
| | B1-3 | — | — | — | 50 | — | 50 | — | — | — |
| | B1-4 | — | — | — | — | — | — | 50 | — | — |
| (B) 成分 (质量份) | B2-1 | — | — | — | — | — | — | 100 | — | — |
| | B2-2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | B2-3 | 80 | 25 | 40 | 50 | — | — | — | 100 | — |
| | B2-4 | — | — | — | — | 33 | 50 | — | — | — |
| (C) 成分 (质量份) | C-1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 敏化剂 (质量份) | UVS-2171 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 硅烷化合物 (质量份) | KBM-403 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| (B2) 成分的合计的含量 (质量份) | | 50 | 50 | 50 | 100 | 50 | 100 | 100 | — | — |
| (B) 成分的合计的含量 (质量份) | | 160 | 75 | 120 | 100 | 100 | 100 | — | 100 | 100 |

[0164]

表 2-1

| | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 |
|----------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 图案加工性 | 分辨率(μm) | 10 | 10 | 10 | 8 | 7 | 5 | 6 | 10 |
| | 纵横比 | 9 | 9 | 9 | 11.3 | 12.9 | 18 | 15 | 9 |
| 热 / 机械特性 | 玻璃化转变温度($^{\circ}\text{C}$) | 260 | 230 | 225 | 250 | 242 | 240 | 245 | 248 |
| | 抗拉强度(MPa) | 85 | 80 | 80 | 85 | 85 | 90 | 85 | 75 |
| | 拉伸伸长率(%) | 6 | 8 | 6 | 6 | 7 | 8 | 7 | 8 |

[0165]

表 2-2

| | | 实施例 1 0 | 实施例 1 1 | 实施例 1 2 | 实施例 1 3 | 实施例 1 4 | 实施例 1 5 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 |
|----------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|
| 图案加工性 | 分辨率(μm) | 8 | 6 | 6 | 7 | 7 | 7 | 10 | 0 | 15 |
| | 纵横比 | 11.3 | 15 | 15 | 12.9 | 12.9 | 12.9 | 9 | 0 | 6 |
| 热 / 机械特性 | 玻璃化转变温度(°C) | 238 | 242 | 238 | 220 | 245 | 225 | 160 | 215 | 263 |
| | 抗拉强度(MPa) | 75 | 85 | 85 | 80 | 85 | 80 | 60 | 80 | 90 |
| | 拉伸伸长率(%) | 6 | 7 | 8 | 8 | 7 | 8 | 4 | 6 | 6 |

[0166] 表1中所记载的所谓“(B2)成分的合计的含量(质量份)”,表示将(B1)成分的合计设为100质量份的情况下的(B2)成分的合计的质量份。此外,“(B)成分的合计的含量(质量份)”表示将(A)成分的合计设为100质量份的情况下的(B)成分的合计的质量份。

[0167] 由表1、表2明确了,不含有(A)成分的比较例1中,固化膜的玻璃化转变温度、抗拉强度相对于实施例差。不含有(B1)成分的比较例2中,图案发生堵塞,不能进行图案加工。不

含有(B2)成分的比较例3中,如果图案变得微细,则产生偏斜、剥离,不能进行高纵横比的图案加工。

[0168] 与此相对,本实施例的树脂组合物显示出具有充分的热特性(玻璃化转变温度)和机械特性(抗拉强度、拉伸伸长率),能够进行高纵横比的图案形成。

[0169] 另外,下述显示了在各合成例、实施例和比较例中使用的化合物。

[0170] (A) 高分子化合物

[0171] A-1:聚酰亚胺

[0172] A-2:聚酰胺酰亚胺。

[0173] (B1) 环氧化合物

[0174] B1-1:PETG(昭和电工(株)制),通式(3)所示的环氧化合物

[0175] B1-2:BATG(昭和电工(株)制)

[0176] B1-3:TEPIC-VL(日产化学(株)制),通式(4)所示的环氧化合物

[0177] B1-4:1007(三菱ケミカル(株)制),双酚A型环氧树脂。

[0178] (B2) 氧杂环丁烷化合物

[0179] B2-1:OXT-101(东亚合成(株)制),具有1个氧杂环丁烷基的化合物

[0180] B2-2:OXT-221(东亚合成(株)制),具有2个氧杂环丁烷基的化合物

[0181] B2-3:OXT-121(东亚合成(株)制),具有2个氧杂环丁烷基,通式(5)所示的化合物

[0182] B2-4:ETERNACOLL OXBP(UBE(株)制),具有2个氧杂环丁烷基,通式(6)所示的化合物。

[0183] (C) 阳离子聚合引发剂

[0184] C-1:CPI-310FG(铟盐系光产酸剂,サンアプロ(株)制)

[0185] 敏化剂

[0186] UVS-2171(蒽化合物,川崎化成工业(株)制)

[0187] 硅烷化合物

[0188] KBM-403(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,信越化学工业(株)制)

[0189] 符号的说明

[0190] 1 树脂组合物的图案

[0191] 2 基材

[0192] 3 电感器

[0193] 4 绝缘膜

[0194] 5 线圈

[0195] 6 树脂层

[0196] 7 基板

[0197] 8 绝缘膜

[0198] 9 磁性件

[0199] 10 模塑树脂。

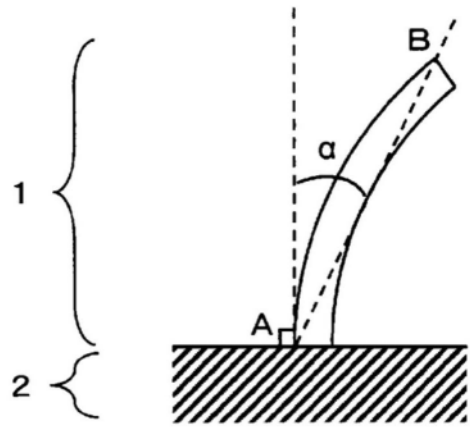


图1

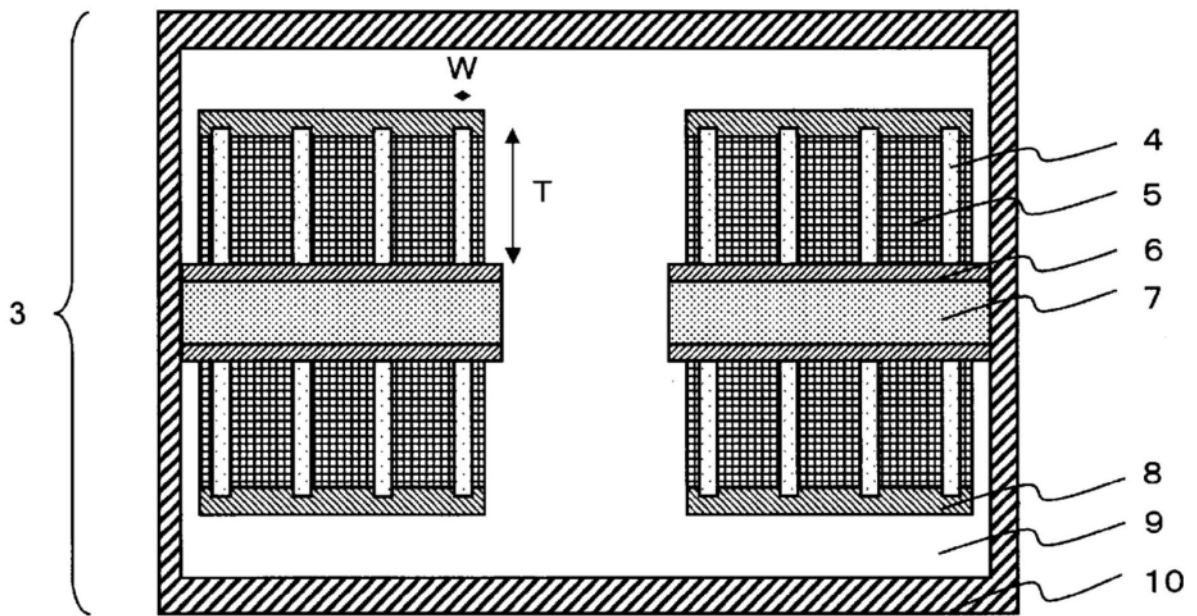


图2