



(10) 申请公布号 CN 117043273 A

(43) 申请公布日 2023.11.10

(21) 申请号 202280021576.9

(22) 申请日 2022.03.10

(30) 优先权数据

2021-042487 2021.03.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/010636 2022.03.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/196524 JA 2022.09.22

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 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.

C08L 79/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书120页

(54) 发明名称

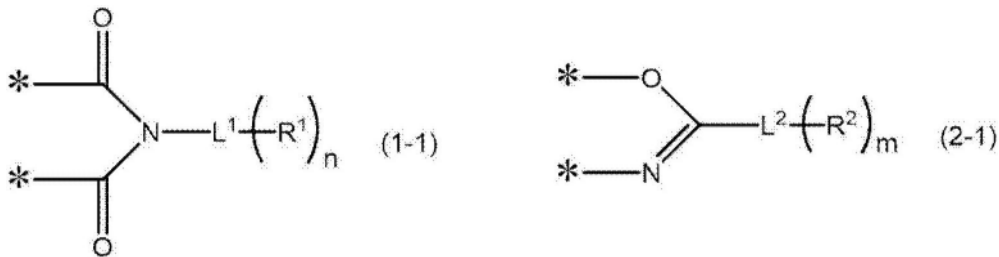
树脂组合物、固化物、层叠体、固化物的制造  
方法及半导体器件

(57) 摘要

本发明提供一种树脂组合物、固化上述树脂  
组合物而成的固化物、包含上述固化物的层叠  
体、上述固化物的制造方法及包含上述固化物或  
上述层叠体的半导体器件,上述树脂组合物包含  
环化树脂或作为其前驱体的树脂,上述树脂包含  
含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环  
结构,将上述树脂在1气压、350℃下加热2小时  
的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构  
的结构的摩尔量相对于上述树脂中包含的上述含  
氮杂环结构的总摩尔量的比例为10%以下。

1. 一种树脂组合物,其包含环化树脂或作为其前驱体的树脂,  
 所述树脂包含含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构,  
 将所述树脂在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含所述含氮杂环结构的结构的摩尔量相对于所述树脂中包含的所述含氮杂环结构的总摩尔量的比例为10%以下。

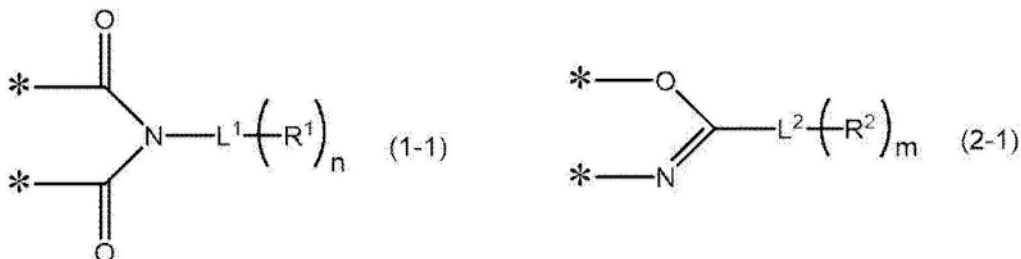
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,  
 所述含氮杂环结构存在于所述树脂的末端。  
 3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,  
 所述树脂包含由下述式(1-1)或式(2-1)表示的结构,



式(1-1)中, $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团, $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $n$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位,

式(2-1)中, $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团, $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $m$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

4. 一种树脂组合物,其包含环化树脂或作为其前驱体的树脂,  
 所述树脂包含由下述式(1-1)或式(2-1)表示的结构,



式(1-1)中, $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团, $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $n$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位,

式(2-1)中, $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团, $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $m$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其中,  
 含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构的含量相对于组合物的总固体成分为0.001质量%~10质量%。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物,其中,  
 所述树脂中包含的所述含氮杂环结构包含咪唑骨架、三唑骨架或四唑骨架。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的树脂组合物,其中,

所述树脂的重均分子量为1500~70000。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的树脂组合物,其用于形成再配线层用层间绝缘膜。

9. 一种固化物,其是通过固化权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物而成的。

10. 一种层叠体,其包含2层以上的权利要求9所述的固化物,并且在任意的所述固化物彼此之间包含金属层。

11. 一种固化物的制造方法,其包括在基板上适用权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

12. 根据权利要求11所述的固化物的制造方法,其包括对所述膜进行曝光的曝光工序以及对所述膜进行显影的显影工序。

13. 根据权利要求11或12所述的固化物的制造方法,其包括在50℃~450℃下对所述膜进行加热的加热工序。

14. 一种半导体器件,其包含权利要求9所述的固化物或权利要求10所述的层叠体。

## 树脂组合物、固化物、层叠体、固化物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、固化物的制造方法及半导体器件。

### 背景技术

[0002] 聚酰亚胺等环化树脂由于耐热性及绝缘性等优异,因此可用于各种用途。作为上述用途,并没有特别限定,若以实际安装用半导体器件为例,则可举出作为绝缘膜、密封材料的素材或保护膜的利用。而且,还可用作挠性基板的基底膜、覆盖膜等。

[0003] 例如,在上述用途中,聚酰亚胺等环化树脂以包含聚酰亚胺等环化树脂及环化树脂的前驱体中的至少一者的树脂组合物的形态使用。

[0004] 例如通过涂布等将此类树脂组合物适用于基材上形成感光膜,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。

[0005] 聚酰亚胺前驱体等上述环化树脂的前驱体例如通过加热被环化而在固化物中成为聚酰亚胺等环化树脂。

[0006] 树脂组合物能够通过公知的涂布方法等适用,因此,可以说制造上的适应性优异,例如所适用的树脂组合物的适用时的形状、大小、适用位置等设计自由度高。就除了聚酰亚胺等环化树脂所具有的高性能以外,如上述制造上的适应性也优异的观点而言,上述树脂组合物在产业上的应用拓展越发令人期待。

[0007] 例如,专利文献1中记载有一种感光性树脂组合物,其特征为包含碱溶性树脂及感光剂,其中上述碱溶性树脂的一末端为具有不饱和基的有机基团,且侧链及另一末端中的至少一者具有含氮环状化合物。

[0008] 以往技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2008/059808号

### 发明内容

[0011] 发明要解决的技术课题

[0012] 在具备包含聚酰亚胺等环化树脂的固化物及与固化物接触的金属(例如,金属层)的部件(例如,将上述固化物用作绝缘膜的装置等)中,要求即使在经过长时间之后金属与固化物之间也不易产生剥离。

[0013] 本发明的目的在于提供一种可获得即使在经过长时间之后金属与固化物之间也不易产生剥离的固化物的树脂组合物,固化上述树脂组合物而成的固化物、包含上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法及包含上述固化物或上述层叠体的半导体器件。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 以下,示出本发明的代表性实施方式的例子。

[0016] 一种树脂组合物,其包含环化树脂或作为其前驱体的树脂,

[0017] 上述树脂包含含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构，

[0018] 将上述树脂在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量相对于所述树脂中包含的所述含氮杂环结构的总摩尔量的比例为10%以下。

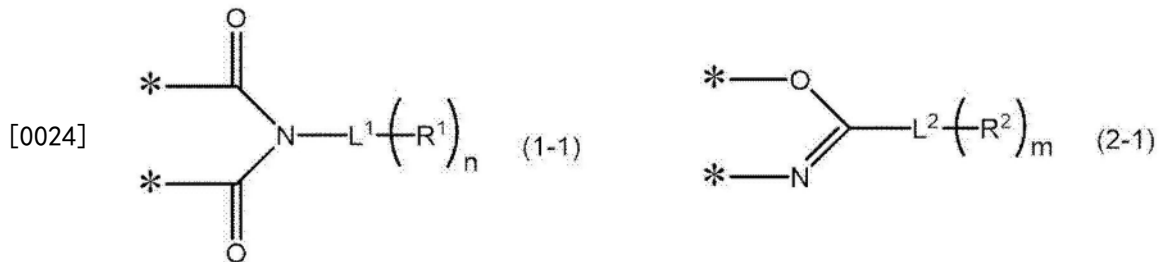
[0019] <2>根据<1>所述的树脂组合物，其中，

[0020] 上述含氮杂环结构存在于上述树脂的末端。

[0021] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物，其中，

[0022] 上述树脂包含由下述式(1-1)或式(2-1)表示的结构，

[0023] [化学式1]



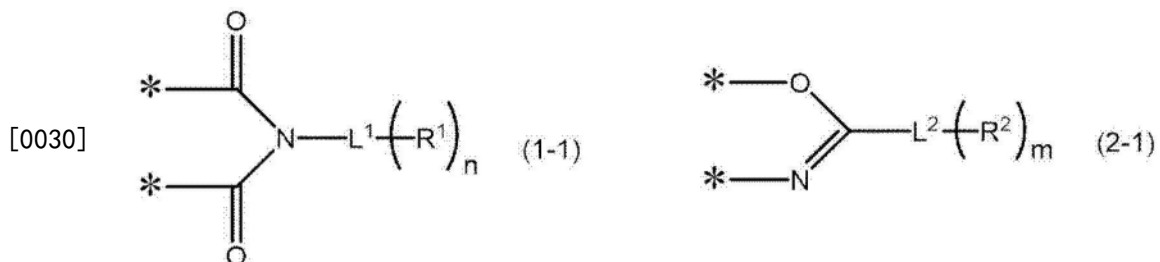
[0025] 式(1-1)中， $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团， $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构， $n$ 表示1以上的整数，\*表示与其他结构的键合部位，

[0026] 式(2-1)中， $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团， $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构， $m$ 表示1以上的整数，\*表示与其他结构的键合部位。

[0027] <4>一种树脂组合物，其包含环化树脂或作为其前驱体的树脂，

[0028] 上述树脂包含由下述式(1-1)或式(2-1)表示的结构，

[0029] [化学式2]



[0031] 式(1-1)中， $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团， $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构， $n$ 表示1以上的整数，\*表示与其他结构的键合部位，

[0032] 式(2-1)中， $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团， $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构， $m$ 表示1以上的整数，\*表示与其他结构的键合部位。

[0033] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的树脂组合物，其中，

[0034] 含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构的含量相对于组合物的总固体成分为0.001~10质量%。

- [0035] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0036] 上述树脂中包含的上述含氮杂环结构包含咪唑骨架、三唑骨架或四唑骨架。
- [0037] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的树脂组合物,其中,
- [0038] 上述树脂的重均分子量为1,500~70,000。
- [0039] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的树脂组合物,其用于形成再配线层用层间绝缘膜。
- [0040] <9>一种固化物,其是通过固化<1>至<8>中任一项所述的树脂组合物而成的。
- [0041] <10>一种层叠体,其包含2层以上的<9>所述的固化物,并且在任意的上述固化物彼此之间包含金属层。
- [0042] <11>一种固化物的制造方法,其包括在基板上适用<1>至<8>中任一项所述的树脂组合物来形成膜的膜形成工序。
- [0043] <12>根据<11>所述的固化物的制造方法,其包括对上述膜进行曝光的曝光工序以及对上述膜进行显影的显影工序。
- [0044] <13>根据<11>或<12>所述的固化物的制造方法,其包括在50~450℃下对上述膜进行加热的加热工序。
- [0045] <14>一种半导体器件,其包含<9>所述的固化物或<10>所述的层叠体。
- [0046] 发明效果
- [0047] 根据本发明,提供一种可获得即使在经过长时间之后金属与固化物之间也不易产生剥离的固化物的树脂组合物、固化上述树脂组合物而成的固化物、包含上述固化物的层叠体、上述固化物的制造方法及包含上述固化物或上述层叠体的半导体器件。

## 具体实施方式

- [0048] 以下,对本发明的主要实施方式进行说明。然而,本发明并不限于所明示的实施方式。
- [0049] 本说明书中,用“~”记号表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值分别作为下限值及上限值包括的范围。
- [0050] 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,则还包括无法与其他工序明确区分的工序。
- [0051] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有经取代及未经取代的标记包括不具有取代基的基团(原子团)的同时还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(未经取代的烷基),还包括具有取代基的烷基(经取代的烷基)。
- [0052] 本说明书中,只要没有特别说明,则“曝光”不仅包括利用光进行的曝光,还包括利用电子束、离子束等粒子束进行的曝光。而且,作为用于曝光的光,可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。
- [0053] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者或其中任一者,“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”这两者或其中任一者,“(甲基)丙烯酰基”表示“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”这两者或其中任一者。
- [0054] 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。
- [0055] 本说明书中,总固体成分是指组合物的所有成分中除溶剂以外的成分的总质量。

而且,本说明书中,固体成分浓度为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。

[0056] 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)法测量的值,定义为聚苯乙烯换算值。本说明书中,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)例如能够利用HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制),将保护管柱HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000及TSKgel Super HZ2000(以上为TOSOH CORPORATION制)串联而用作管柱来求出。只要没有特别说明,这些的分子量是使用THF(四氢呋喃)作为洗脱液来进行测量的。然而,溶解性低时等,THF不适合作为洗脱液时,还能够使用NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)。而且,只要没有特别说明,GPC测量中的检测是使用波长254nm的UV射线(紫外线)检测器进行的。

[0057] 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。而且,只要没有特别说明,将相对于基材层所层叠的方向称为“上”,或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”,将其反方向称为“下”。此外,这些上下方向的设定是为了本说明书中的便利,在实际的方式中,本说明书中的“上”方向也可以与铅垂上朝向不同。

[0058] 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,组合物可以包含相当于该成分的2种以上的化合物。而且,只要没有特别说明,组合物中的各成分的含量是指相当于该成分的所有化合物的合计含量。

[0059] 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。

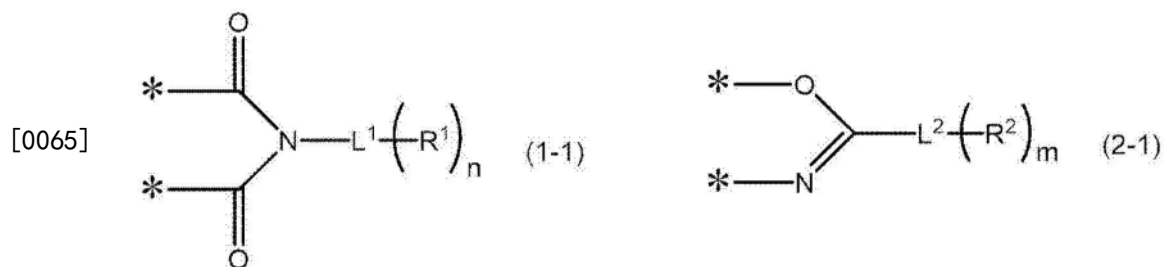
[0060] 本说明书中,优选方式的组合为更优选的方式。

[0061] (树脂组合物)

[0062] 本发明的第1方式所涉及的树脂组合物包含环化树脂或作为其前驱体的树脂,上述树脂包含含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构,将上述树脂在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量相对于上述树脂中包含的上述含氮杂环结构的总摩尔量的比例为10%以下。

[0063] 本发明的第2方式所涉及的树脂组合物包含环化树脂或作为其前驱体的树脂,上述树脂包含由下述式(1-1)或式(2-1)表示的结构。

[0064] [化学式3]



[0066] 式(1-1)中,L<sup>1</sup>表示单键或不包含酰亚胺环结构的n+1价连结基团,R<sup>1</sup>表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构,n表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合

部位，

[0067] 式(2-1)中， $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团， $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构， $m$ 表示1以上的整数，\*表示与其他结构的键合部位。

[0068] 以下，简单记载为“树脂组合物”时，视为包括本发明的第1方式所涉及的树脂组合物及第2方式所涉及的树脂组合物这两者。

[0069] 而且，将属于第1方式所涉及的上述环化树脂或作为其前驱体的树脂或者第2方式所涉及的上述环化树脂或其前驱体中的至少一者的树脂还称为“特定树脂”。

[0070] 本发明的树脂组合物优选用于形成曝光用及显影用感光膜，更优选用于形成曝光用及使用包含有机溶剂的显影液进行的显影用膜。

[0071] 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，更优选用于形成再配线层用层间绝缘膜。

[0072] 而且，本发明的树脂组合物可以用于形成正型显影用感光膜，还可以用于形成负型显影用感光膜。

[0073] 本发明中，负型显影是指在曝光及显影中通过显影去除非曝光部的显影，正型显影是指通过显影去除曝光部的显影。

[0074] 作为上述曝光方法、上述显影液及上述显影方法，例如，可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。

[0075] 根据本发明的树脂组合物，可获得即使在经过长时间之后金属与固化物之间也不易产生剥离的固化物。

[0076] 获得上述效果的机理尚不明确，但推测为如下。

[0077] 一直以来，以提高与金属的粘附性为目的，固化物中使用四唑、氨基四唑等含氮环状化合物，但从经过长时间之后的金属与固化物的粘附力的观点考虑，尚有改善的空间。

[0078] 本发明人等进行深入研究的结果，发现当环化树脂或作为其前驱体的树脂包含含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构且将上述树脂在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为10%以下时、或者当包含环化树脂或作为其前驱体的树脂且上述树脂包含由式(1-1)或式(1-2)表示的结构时，即使在经过长时间之后金属与固化物之间也不易产生剥离。

[0079] 可获得上述效果的机理尚不明确，但认为通过树脂包含含氮杂环结构且其为不会因加热而脱离的结构，或者包含不易被热分解的结构即由式(1-1)或式(1-2)表示的结构，所获得的固化物也会在树脂中包含含氮杂环结构。

[0080] 推测为，由于该含氮杂环结构与基材(尤其金属基材)的粘附性优异，其结果固化物中的树脂与基材的粘合也变得牢固，从而所获得的固化物与基材的粘附性也优异。

[0081] 进而认为，与作为低分子成分仅使用上述含氮环状化合物的情况相比，在树脂中含有含氮杂环结构的本发明中，能够减少组合物中的低分子成分，因此所获得的固化物的耐药品性也优异。

[0082] 此外推测为，由于如上述能够减少组合物中的低分子成分，因此所获得的固化物的固化物表面的面均匀性(即，表面平滑度)也优异。

[0083] 在此，关于专利文献1中记载的侧链及另一末端中的至少一者具有含氮环状化合

物的树脂,认为将上述树脂在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例会大幅超过10%。

[0084] 认为使用此类树脂时,经过长时间之后金属与固化物之间容易产生剥离。

[0085] 以下,对本发明的树脂组合中包含的成分进行详细说明。

[0086] <特定树脂>

[0087] 本发明的第1方式所涉及的树脂组合包含环化树脂或作为其前驱体的树脂(特定树脂),上述树脂包含含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构,将上述树脂在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量相对于上述树脂中包含的上述含氮杂环结构的总摩尔量的比例为10%以下。

[0088] (含氮杂环结构)

[0089] 特定树脂中的上述含氮杂环结构为含有2个以上的氮原子作为成环原子的杂环。

[0090] 含氮杂环结构可以为单环,还可以为杂环,优选为单环或稠环,更优选为5元环或6元环的单环或5元环彼此的稠环、6元环彼此的稠环或5元环与6元环的稠环,更优选为5元环的单环或5元环与6元环的稠环。

[0091] 其中,含氮杂环结构为杂环时,在构成杂环的至少1个单环中含有2个以上的氮原子作为成环原子。即,例如,苯并咪唑环相当于本发明中所说的含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构,但7-氮杂吡啶环不视为本发明中所说的含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构。

[0092] 而且,如同嘌呤环结构那样,上述含氮杂环结构可以在杂环结构内具有多个含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构。

[0093] 上述含氮杂环结构可以包含氮原子以外的杂原子作为成环原子,但含氮杂环结构不包含氮原子以外的杂原子作为成环原子的方式也为本发明的优选方式之一。作为上述氮原子以外的杂原子,可举出氧原子、硫原子等。

[0094] 上述含氮杂环结构可以为脂肪族环,还可以为芳香族环,但优选芳香族环。

[0095] 从经过长时间之后的粘附力的观点考虑,其中,上述含氮杂环优选包含咪唑骨架、三唑骨架或四唑骨架,更优选为咪唑环、三唑环、四唑环或这些环与其他环的稠环,进一步优选为苯并咪唑环、三唑环、苯并三唑环、四唑环或嘌呤环。

[0096] 作为上述其他环,优选芳香环,更优选5元环或6元环的芳香环,更优选苯环。

[0097] 上述含氮杂环结构优选存在于特定树脂的末端,更优选存在于特定树脂的主链末端。

[0098] 本发明中,主链是指树脂分子中相对最长的键合链。

[0099] 优选特定树脂的主链末端中至少1个具有上述含氮杂环结构。

[0100] 本发明的第1方式所涉及的树脂组合中的特定树脂优选包含由下述式(1-1)或式(2-1)表示的结构。

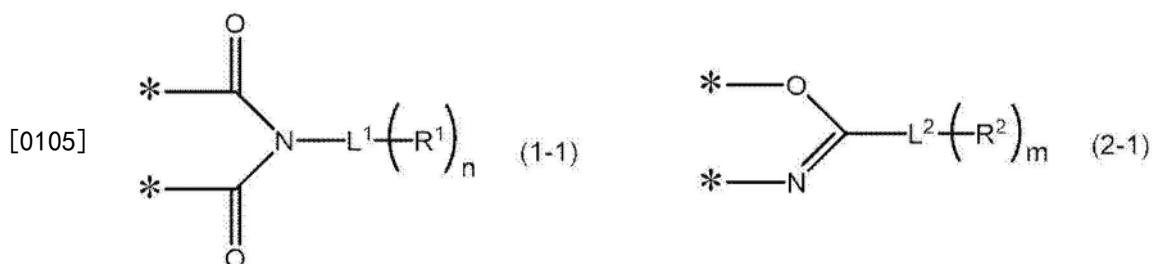
[0101] 本发明的第2方式所涉及的树脂组合中的特定树脂包含由下述式(1-1)或式(2-1)表示的结构。

[0102] 尤其,特定树脂为聚酰亚胺、聚酰亚胺前驱体、聚酰胺酰亚胺或聚酰胺酰亚胺前驱体中的任一个时,优选包含由下述式(1-1)表示的结构。

[0103] 而且,特定树脂为聚苯并噁唑或聚苯并噁唑前驱体时,优选包含由下述式(2-1)表

示的结构。

[0104] [化学式4]



[0106] 式(1-1)中, $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团, $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $n$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位,

[0107] 式(2-1)中, $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团, $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $m$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

[0108] 式(1-1)中, $L^1$ 优选为单键或 $n+1$ 价烃基或在烃基的内部包含1个以上选自 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^N-$ 、 $-S-$ 及 $-S(=O)_2-$ 中的至少1种结构的基团。

[0109] 上述 $R^N$ 表示氢原子或1价取代基,优选为氢原子或烃基,更优选为氢原子、烷基或芳香族烃基。

[0110] 而且, $L^1$ 为单键的方式也为本发明的优选方式之一。

[0111] 式(1-1)中, $R^1$ 的优选方式与上述含氮杂环结构的优选方式相同。

[0112] 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1。

[0113] 在式(1-1)中,\*表示与其他结构的键合部位。在此,2个\*分别与通过共价键连结的碳原子键合而形成式(1-1)所示的包含酰亚胺结构的酰亚胺环结构的方式也为本发明的优选方式之一。作为上述酰亚胺环结构,例如优选5元环结构。

[0114] 式(2-1)中, $L^2$ 优选为单键或 $n+1$ 价烃基或在烃基的内部包含1个以上选自 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 及 $-S(=O)_2-$ 中的至少1种结构的基团。

[0115] 而且, $L^2$ 为单键的方式也为本发明的优选方式之一。

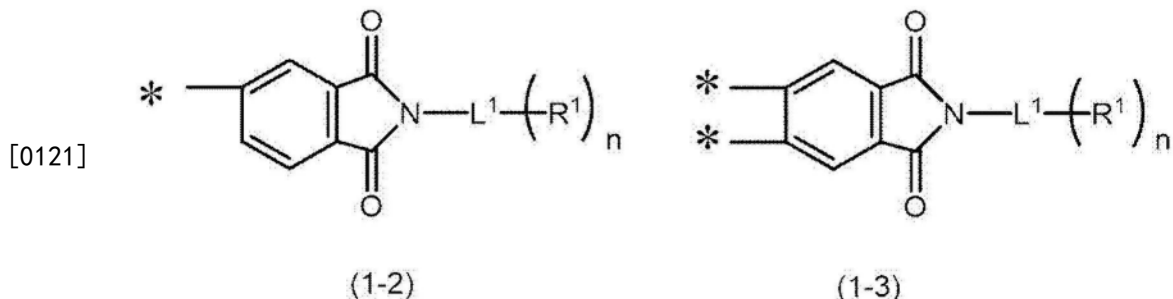
[0116] 式(2-1)中, $R^2$ 的优选方式与上述含氮杂环结构的优选方式相同。

[0117] 式(2-1)中, $m$ 优选为1~4的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0118] 式(2-1)中,\*表示与其他结构的键合部位。在此,2个\*分别与通过共价键连结的碳原子键合而形成式(2-1)所示的包含氮原子及氧原子的环结构的方式也为本发明的优选方式之一。作为上述环结构,例如优选噁唑环结构。

[0119] 特定树脂优选包含由下述式(1-2)~式(1-3)中的任一个表示的结构作为包含由式(1-1)表示的结构的结构。

[0120] [化学式5]

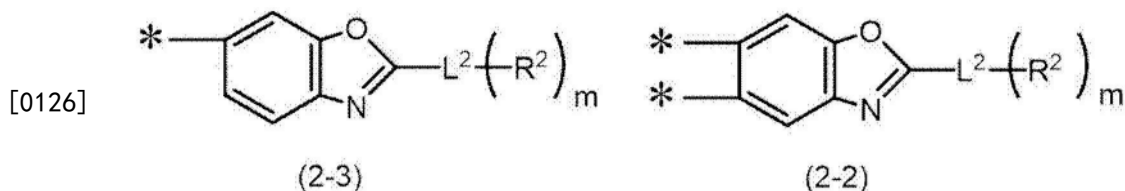


[0122] 式(1-2)或式(1-3)中, $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团, $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $n$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

[0123] 式(1-2)或式(1-3)中, $L^1$ 、 $R^1$ 及 $n$ 分别与式(1-1)中的 $L^1$ 、 $R^1$ 及 $n$ 含义相同,优选方式也相同。

[0124] 而且,特定树脂优选包含由下述式(2-2)~式(2-3)中的任一个表示的结构作为包含由式(2-1)表示的结构的结构。

[0125] [化学式6]

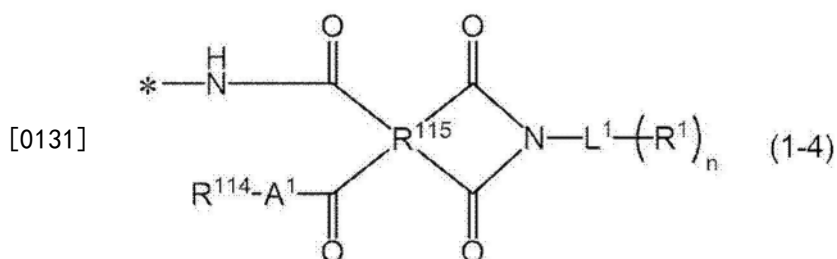


[0127] 式(2-2)或式(2-3)中, $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团, $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $m$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

[0128] 式(2-2)或式(2-3)中, $L^2$ 、 $R^2$ 及 $m$ 分别与式(2-1)中的 $L^2$ 、 $R^2$ 及 $m$ 含义相同,优选方式也相同。

[0129] 特定树脂包含由上述式(1-1)表示的结构时,特定树脂还优选包含由下述式(1-4)表示的结构。

[0130] [化学式7]



[0132] 式(1-4)中, $A^1$ 表示氧原子或 $-NH-$ , $R^{115}$ 表示4价有机基团, $R^{114}$ 表示氢原子或1价有机基团, $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团, $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $n$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

[0133] 式(1-4)中, $A^1$ 、 $R^{114}$ 及 $R^{114}$ 与后述式(2)中的 $A^1$ 、 $R^{115}$ 及 $R^{114}$ 含义相同,优选方式也相同。

[0134] 式(1-4)中, $L^1$ 、 $R^1$ 及 $n$ 与上述式(1-1)中的 $L^1$ 、 $R^1$ 及 $n$ 含义相同,优选方式也相同。

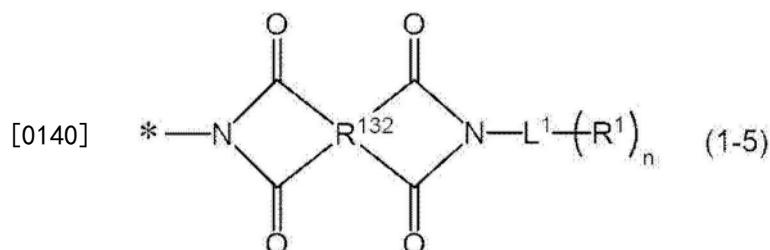
[0135] 而且,特定树脂包含由式(1-4)表示的结构时,特定树脂优选包含由后述式(2)表示的重复单元。

[0136] 特定树脂包含由后述式(2)表示的重复单元时,还优选式(1-4)中的 $A^1$ 、 $R^{115}$ 及 $R^{114}$ 与特定树脂中包含的由式(2)表示的任一个重复单元中的 $A^1$ 、 $R^{115}$ 及 $R^{114}$ 为相同结构。

[0137] 而且,特定树脂包含由后述式(2)表示的重复单元时,还优选式(1-4)中的\*为与式(2)中的 $R^{111}$ 的键合部位。

[0138] 而且,特定树脂包含由上述式(1-1)表示的结构时,特定树脂还优选包含由下述式(1-5)表示的结构。

[0139] [化学式8]



[0141] 式(1-5)中, $R^{132}$ 表示4价有机基团, $L^1$ 表示单键或不包含酰亚胺环结构的 $n+1$ 价连结基团, $R^1$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $n$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

[0142] 式(1-5)中, $R^{132}$ 与上述式(4)中的 $R^{132}$ 含义相同,优选方式也相同。

[0143] 式(1-5)中, $L^1$ 、 $R^1$ 及 $n$ 与上述式(1-1)中的 $L^1$ 、 $R^1$ 及 $n$ 含义相同,优选方式也相同。

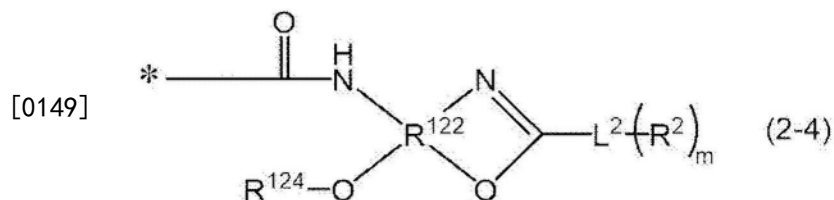
[0144] 而且,特定树脂包含由式(1-5)表示的结构时,特定树脂优选包含由后述式(4)表示的重复单元。

[0145] 特定树脂包含由后述式(4)表示的重复单元时,还优选式(1-5)中的 $R^{132}$ 与特定树脂中包含的由式(4)表示的任一个重复单元中的 $R^{132}$ 为相同结构。

[0146] 而且,特定树脂包含由后述式(4)表示的重复单元时,还优选式(1-5)中的\*为与式(4)中的 $R^{131}$ 的键合部位。

[0147] 特定树脂包含由上述式(2-1)表示的结构时,特定树脂还优选包含由下述式(2-4)表示的结构。

[0148] [化学式9]



[0150] 式(2-4)中, $R^{122}$ 表示4价有机基团, $R^{124}$ 表示氢原子或1价有机基团, $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团, $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $m$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

[0151] 式(2-4)中, $R^{122}$ 及 $R^{124}$ 与后述式(3)中的 $R^{122}$ 及 $R^{124}$ 含义相同,优选方式也相同。

[0152] 式(2-4)中, $L^2$ 、 $R^2$ 及 $m$ 与上述式(2-1)中的 $L^2$ 、 $R^2$ 及 $m$ 含义相同,优选方式也相同。

[0153] 而且,特定树脂包含由式(2-4)表示的结构时,特定树脂优选包含由后述式(3)表

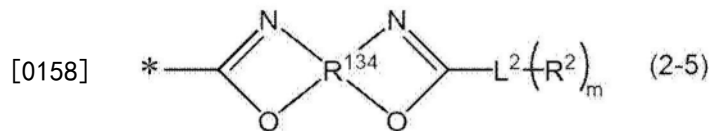
示的重复单元。

[0154] 特定树脂包含由后述式(3)表示的重复单元时,还优选式(2-4)中的 $R^{122}$ 及 $R^{124}$ 与特定树脂中包含的由式(3)表示的任一个重复单元中的 $R^{122}$ 及 $R^{124}$ 为相同结构。

[0155] 而且,特定树脂包含由后述式(3)表示的重复单元时,还优选式(2-4)中的\*为与式(3)中的 $R^{121}$ 的键合部位。

[0156] 特定树脂包含由上述式(2-1)表示的结构时,特定树脂还优选包含由下述式(2-5)表示的结构。

[0157] [化学式10]



[0159] 式(2-5)中, $R^{134}$ 表示4价有机基团, $L^2$ 表示单键或不包含噁唑环结构的 $m+1$ 价连结基团, $R^2$ 表示含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构, $m$ 表示1以上的整数,\*表示与其他结构的键合部位。

[0160] 式(2-5)中, $R^{134}$ 与后述式(X)中的 $R^{134}$ 含义相同,优选方式也相同。

[0161] 式(2-5)中, $L^2$ 、 $R^2$ 及 $m$ 与上述式(1-1)中的 $L^2$ 、 $R^2$ 及 $m$ 含义相同,优选方式也相同。

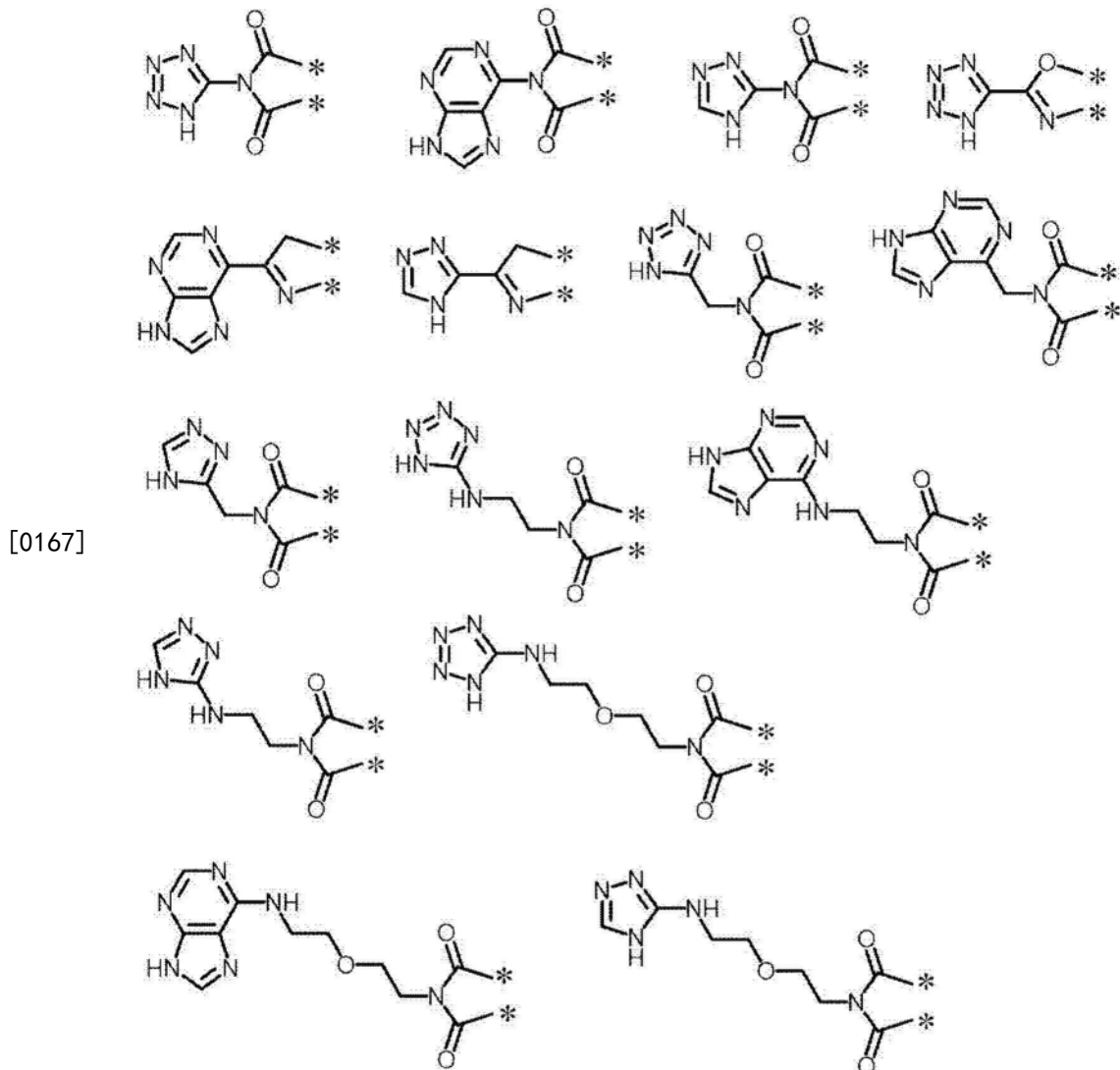
[0162] 而且,特定树脂包含由式(2-5)表示的结构时,特定树脂优选包含由后述式(X)表示的重复单元。

[0163] 特定树脂包含由后述式(X)表示的重复单元时,还优选式(2-5)中的 $R^{134}$ 与特定树脂中包含的由式(X)表示的任一个重复单元中的 $R^{134}$ 为相同结构。

[0164] 而且,特定树脂包含由后述式(X)表示的重复单元时,还优选式(1-5)中的\*为与式(X)中的 $R^{133}$ 的键合部位。

[0165] 以下,示出特定树脂中包含的包含含氮杂环结构(该含氮杂环结构含有2个以上的氮原子作为成环原子)的结构的具体例,但本发明并不限于此。下述结构中,\*表示与其他结构的键合部位。

[0166] [化学式11]



[0168] 含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构的含量(还称为“含量A”)相对于组合物的总固体成分优选为0.001~10质量%,更优选为0.01~8质量%,进一步优选为0.1~5质量%。

[0169] 其中,上述含量A不仅包括特定树脂中包含的上述含氮杂环结构的含量,在除了特定树脂以外还包含具有含氮杂环结构的化合物(例如,后述迁移抑制剂)时,其含量也包括在内。

[0170] 即,组合物仅包含特定树脂作为含有上述含氮杂环结构的化合物时,上述含量A为由下述式表示的值。

[0171] 含量A=(特定树脂的含有质量×特定树脂中包含的上述杂环的分子量/特定树脂的分子量)/(总固体成分)×100

[0172] 而且,组合物包含特定树脂及成分1(例如,后述迁移抑制剂)作为含有上述含氮杂环结构的化合物时,上述含量A为由下述式表示的值。

[0173] 含量A={ (特定树脂的含有质量×特定树脂中包含的上述杂环的分子量/特定树脂的分子量)+(成分1的含有质量×成分1中包含的上述杂环的分子量/成分1的分子量) } / (总固体成分)×100

[0174] 而且,含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构的含量相对于特定树脂1摩尔优选为1~4摩尔,更优选为1~2摩尔。

[0175] (所脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例)

[0176] 在此,如下求出将上述树脂在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例。

[0177] 将1摩尔的树脂单独放入密封容器中,密封容器中在1气压下、350℃下进行2小时的加热之后,对通过HPLC(高速液相色谱法)脱离的包括含氮杂环结构的结构的量进行定量。

[0178] 之后,按照下述式算出上述比例(%)。

[0179] 比例(%) = (所脱离的包括含氮杂环结构的结构的摩尔量) / (树脂中包含的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量)

[0180] 上述比例为10%以下,优选为8%以下,更优选为5%以下。而且,上述比例的下限并没有特别限定,可以为0%。

[0181] 特定树脂的重均分子量优选为1,500~70,000,更优选为10,000~50,000。

[0182] 特定树脂为环化树脂或其前驱体。

[0183] 环化树脂优选为在主链结构中包含酰亚胺环结构或噁唑环结构的树脂。

[0184] 作为环化树脂,可举出聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚酰胺酰亚胺等。

[0185] 环化树脂的前驱体是指,化学结构通过外部刺激发生变化而成为环化树脂的树脂,优选化学结构借由热发生变化而成为环化树脂的树脂,更优选通过借由热产生闭环反应形成环结构而成为环化树脂的树脂。

[0186] 作为环化树脂的前驱体,可举出聚酰亚胺前驱体、聚苯并噁唑前驱体、聚酰胺酰亚胺前驱体等。

[0187] 即,本发明的树脂组合物优选包含选自聚酰亚胺、聚酰亚胺前驱体、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前驱体、聚酰胺酰亚胺及聚酰胺酰亚胺前驱体中的至少1种树脂(特定树脂)作为特定树脂。

[0188] 本发明的树脂组合物优选包含聚酰亚胺或聚酰亚胺前驱体作为特定树脂。

[0189] 而且,特定树脂优选具有聚合性基,更优选包含自由基聚合性基。

[0190] 特定树脂具有自由基聚合性基时,本发明的树脂组合物优选包含后述自由基聚合引发剂,更优选包含后述自由基聚合引发剂且包含后述自由基交联剂。能够根据需要进一步包含后述增感剂。例如,由此类本发明的树脂组合物形成负型感光膜。

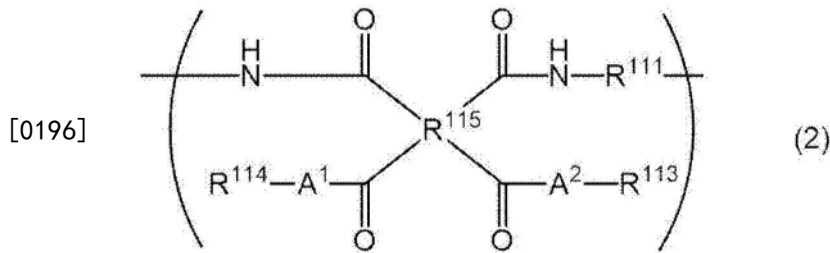
[0191] 而且,特定树脂可以具有酸分解性基等极性转换基。

[0192] 特定树脂具有酸分解性基时,本发明的树脂组合物优选包含后述光酸产生剂。例如,由此类本发明的树脂组合物形成作为化学增幅型的正型感光膜或负型感光膜。

[0193] (聚酰亚胺前驱体)

[0194] 本发明中使用的聚酰亚胺前驱体并不特别限定其种类等,但优选包含由下述式(2)表示的重复单元。

[0195] [化学式12]



[0197] 式(2)中,  $A^1$ 及 $A^2$ 分别独立地表示氧原子或-NH-,  $R^{111}$ 表示2价有机基团,  $R^{115}$ 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。

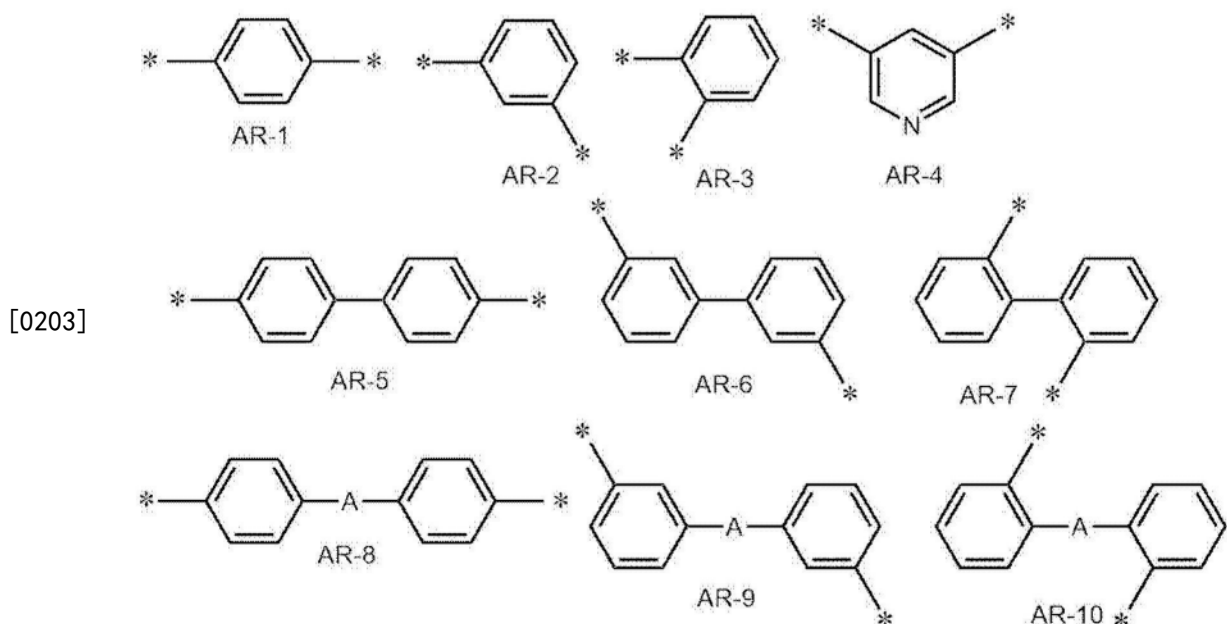
[0198] 式(2)中的 $A^1$ 及 $A^2$ 分别独立地表示氧原子或-NH-, 优选氧原子。

[0199] 式(2)中的 $R^{111}$ 表示2价有机基团。作为2价有机基团, 可例示直链或支链脂肪族基、环状脂肪族基及包含芳香族基的基团, 优选碳原子数2~20的直链或支链脂肪族基、碳原子数3~20的环状脂肪族基、碳原子数3~20的芳香族基或由这些的组合构成的基团, 更优选包含碳原子数6~20的芳香族基的基团。上述直链或支链脂肪族基的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代, 上述环状脂肪族基及芳香族基的成环原子的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为本发明的优选实施方式, 可例示出 $R^{111}$ 为由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示的基团的例子, 尤其优选为由-Ar-L-Ar-表示的基团。其中, Ar分别独立地为芳香族基, L为单键或可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-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。

[0200]  $R^{111}$ 优选衍生自二胺。作为在聚酰亚胺前驱体的制造中使用的二胺, 可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。

[0201] 具体而言, 优选为包含碳原子数2~20的直链或支链脂肪族基、碳原子数3~20的环状脂肪族基、碳原子数3~20的芳香族基或由这些的组合构成的基团的二胺, 更优选为包含碳原子数6~20的芳香族基的二胺。上述直链或支链脂肪族基的链中的烃基可以被包含杂原子的基团取代, 上述环状脂肪族基及芳香族基的成环原子的烃基可以被包含杂原子的基团取代。作为包含芳香族基的基团的例子, 可举出下述基团。

[0202] [化学式13]



[0204] 式中,A表示单键或2价连结基团,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-、-SO<sub>2</sub>-、-NHCO-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-SO<sub>2</sub>-的基团,进一步优选为-CH<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-。

[0205] 式中,\*表示与其他结构的键合部位。

[0206] 作为二胺,具体而言可举出选自以下中的至少1种二胺:1,2-二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷或1,6-二氨基己烷;1,2-或1,3-二氨基环戊烷、1,2-、1,3-或1,4-二氨基环己烷、1,2,1,3-或1,4-双(氨基甲基)环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(3-氨基环己基)甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基环己基甲烷及异佛尔酮二胺;间苯二胺或对苯二胺、二氨基甲苯、4,4'-或3,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-或3,3'-二氨基二苯基砒、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)芴、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2,5-二氨基枯烯、2,5-二甲基-对苯二胺、乙酰胍胺、2,3,5,6-四甲基-对苯二胺、2,4,6-三甲基-间苯二胺、双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷、2,7-二氨基芴、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。

[0207] 而且,还优选国际公开第2017/038598号的0030~0031段中记载的二胺(DA-1)~(DA-18)。

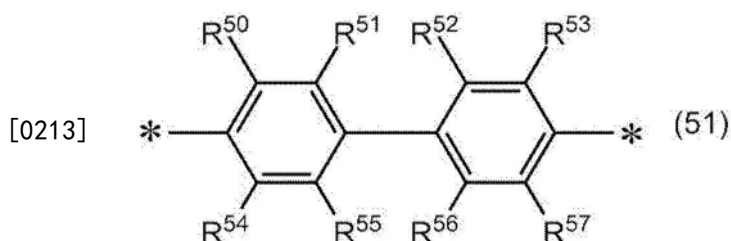
[0208] 而且,还可优选使用国际公开第2017/038598号的0032~0034段中记载的在主链上具有2个以上亚烷基二醇单元的二胺。

[0209] 从所得到的有机膜的柔软性的观点考虑, $R^{111}$ 优选由 $-Ar-L-Ar-$ 表示。其中,Ar分别独立地为芳香族基,L为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NHCO-$ 、或者由上述2个以上的组合构成的基团。Ar优选为亚苯基,L优选为可以被氟原子取代的碳原子数1或2的脂肪族烃基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 。此处的脂肪族烃基优选为亚烷基。

[0210] 而且,从i射线透射率的观点考虑, $R^{111}$ 优选为由下述式(51)或式(61)表示的2价有机基团。尤其,从i射线透射率、易获取性的观点考虑,更优选为由式(61)表示的2价有机基团。

[0211] 式(51)

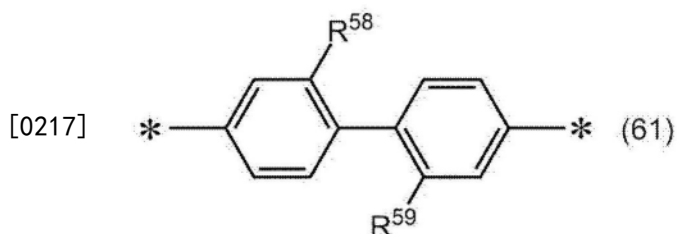
[0212] [化学式14]



[0214] 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,\*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合部位。

[0215] 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)的未经取代的烷基、碳原子数1~10(优选为碳原子数1~6)的氟化烷基等。

[0216] [化学式15]



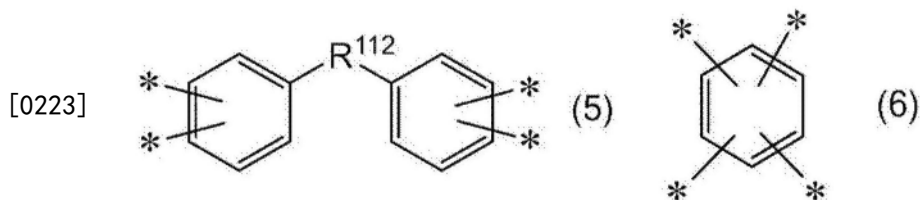
[0218] 式(61)中, $R^{58}$ 及 $R^{59}$ 分别独立地为氟原子、甲基或三氟甲基,\*分别独立地表示与式(2)中的氮原子的键合部位。

[0219] 作为赋予式(51)或(61)的结构二胺,可举出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。

[0220] 式(2)中的 $R^{115}$ 表示4价有机基团。作为4价有机基团,优选包含芳香环的4价有机基团,更优选由下述式(5)或式(6)表示的基团。

[0221] 式(5)或式(6)中,\*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0222] [化学式16]

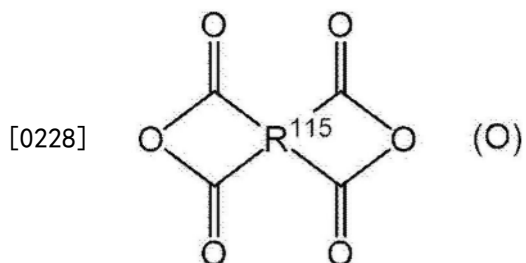


[0224] 式(5)中,  $R^{112}$  为单键或2价连结基团, 优选为单键或选自可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-及-NHCO-、以及这些的组合中的基团, 更优选为单键、选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO<sub>2</sub>-中的基团, 进一步优选为选自-CH<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-、-CO-、-S-及-SO<sub>2</sub>-中的2价基团。

[0225] 具体而言,  $R^{115}$  可举出从四羧酸二酐去除酸酐基之后残留的四羧酸残基等。作为相当于  $R^{115}$  的结构, 聚酰亚胺先驱体可以仅包含1种四羧酸二酐残基, 也可以包含2种以上。

[0226] 四羧酸二酐优选由下述式(0)表示。

[0227] [化学式17]



[0229] 式(0)中,  $R^{115}$  表示4价有机基团。 $R^{115}$  的优选范围与式(2)中的  $R^{115}$  含义相同, 优选范围也相同。

[0230] 作为四羧酸二酐的具体例, 可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'-二苯基砜四羧酸二酐、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'-氧双邻苯二甲酸二酐、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-苯四羧酸二酐以及这些的碳原子数1~6的烷基及碳原子数1~6的烷氧基衍生物。

[0231] 而且, 作为优选例, 还可举出国际公开第2017/038598号的0038段中记载的四羧酸二酐(DAA-1)~(DAA-5)。

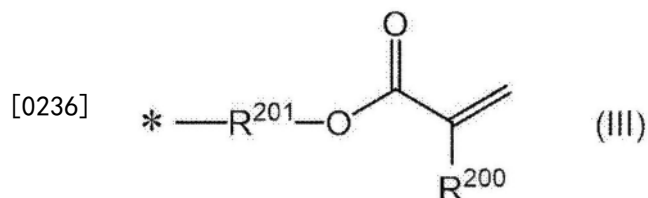
[0232] 式(2)中,  $R^{111}$  及  $R^{115}$  中的至少一者还可以具有OH基。更具体而言, 作为  $R^{111}$ , 可举出双氨基苯酚衍生物的残基。

[0233] 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烷基、环状烷基、芳香族基或聚亚烷基氧基。而且, 优选  $R^{113}$  及  $R^{114}$  中的至少一者包含聚合性基, 更优选两者均包含聚合性基。还优选  $R^{113}$  及  $R^{114}$  中的至少一者包含2个以上聚合性基。作为聚合性基, 是能够通过热、自由基等的作用进行交联反应的基团, 优选

自由基聚合性基。作为聚合性基的具体例,可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。作为聚酰亚胺前驱体所具有的自由基聚合性基,优选具有烯属不饱和键的基团。

[0234] 作为具有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、异烯丙基、2-甲基烯丙基、具有与乙烯基直接键合的芳香环的基团(例如,乙烯基苯基等)、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基、由下述式(III)表示的基团等,优选由下述式(III)表示的基团。

[0235] [化学式18]



[0237] 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。

[0238] 式(III)中,\*表示与其他结构的键合部位。

[0239] 式(III)中, $R^{201}$ 表示碳原子数2~12的亚烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、亚环烷基或聚亚烷基氧基。

[0240]  $R^{201}$ 的优选例可举出乙烯基、丙烯基、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-丁烷二基、1,3-丁烷二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、聚亚烷基氧基,更优选乙烯基、丙烯基等亚烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、环己基、聚亚烷基氧基,进一步优选乙烯基、丙烯基等亚烷基或聚亚烷基氧基。

[0241] 本发明中,聚亚烷基氧基是指2个以上的亚烷基氧基直接键合的基团。聚亚烷基氧基中包含的多个亚烷基氧基中的亚烷基分别可以相同或不同。

[0242] 聚亚烷基氧基包含亚烷基不同的多种亚烷基氧基时,聚亚烷基氧基中的亚烷基氧基的排列可以为随机排列,可以为具有嵌段的排列,还可以为具有交替等图案的排列。

[0243] 上述亚烷基的碳原子数(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,尤其优选为2或3,最优选为2。

[0244] 而且,上述亚烷基可以具有取代基。作为优选的取代基,可举出烷基、芳基、卤素原子等。

[0245] 而且,聚亚烷基氧基中包含的亚烷基氧基的数量(聚亚烷基氧基的重复数量)优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6。

[0246] 作为聚亚烷基氧基,从溶剂溶解性及耐溶剂性的观点考虑,优选聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亚甲基氧基、聚四亚甲基氧基或多个乙烯氧基与多个丙烯氧基键合的基团,更优选聚乙烯氧基或聚丙烯氧基,进一步优选聚乙烯氧基。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随机排列,可以形成嵌段来排列,还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量的优选方式如上所述。

[0247] 式(2)中,在 $R^{113}$ 为氢原子的情况或 $R^{114}$ 为氢原子的情况下,聚酰亚胺前驱体可以与具有烯属不饱和键的叔胺化合物形成共轭盐。作为此类具有烯属不饱和键的叔胺化合物的例子,可举出N,N-二甲氨基丙基甲基丙烯酸酯。

[0248] 式(2)中,  $R^{113}$ 及 $R^{114}$ 中的至少一者可以为酸分解性基等极性转换基。作为酸分解性基, 只要借由酸的作用分解并产生酚性羟基、羧基等碱溶性基, 则并没有特别限定, 优选缩醛基、缩酮基、硅基、硅基醚基、叔烷基酯基等, 从曝光灵敏度的观点考虑, 更优选缩醛基或缩酮基。

[0249] 作为酸分解性基的具体例, 可举出叔丁氧基羰基、异丙氧基羰基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基甲硅烷基、叔丁氧基羰基甲基、三甲基甲硅烷基醚基等。从曝光灵敏度的观点考虑, 优选乙氧基乙基或四氢呋喃基。

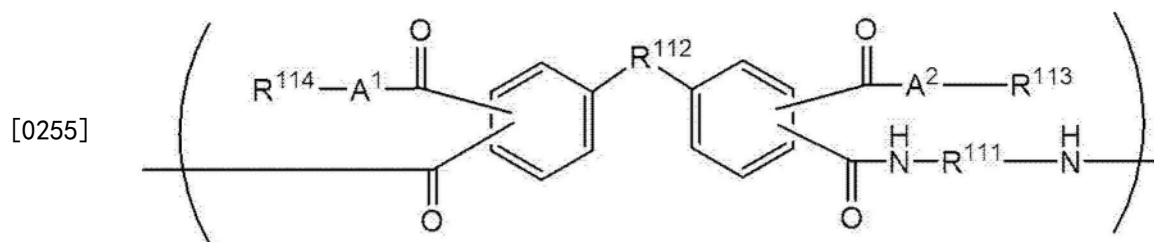
[0250] 而且, 聚酰亚胺前驱体还优选在结构中具有氟原子。聚酰亚胺前驱体中的氟原子含量优选为10质量%以上, 而且, 优选为20质量%以下。

[0251] 而且, 以提高与基板的粘附性为目的, 聚酰亚胺前驱体可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基共聚。具体而言, 作为二胺, 可举出双(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。

[0252] 由式(2)表示的重复单元优选为由式(2-A)表示的重复单元。即, 优选在本发明中使用的聚酰亚胺前驱体中的至少1种为具有由式(2-A)表示的重复单元的前驱体。通过聚酰亚胺前驱体包含由式(2-A)表示的重复单元, 能够进一步增加曝光宽容度的幅度。

[0253] 式(2-A)

[0254] [化学式19]



[0256] 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 $R^{114}$ 中的至少一者为包含聚合性基的基团, 优选两者均为包含聚合性基的基团。

[0257]  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{113}$ 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。

[0258]  $R^{112}$ 与式(5)中的 $R^{112}$ 含义相同, 优选范围也相同。

[0259] 聚酰亚胺前驱体可以包含1种由式(2)表示的重复单元, 也可以包含2种以上。而且, 可以包含由式(2)表示的重复单元的结构异构体。而且, 除上述式(2)的重复单元以外, 聚酰亚胺前驱体显然还可以包含其他种类的重复单元。

[0260] 作为本发明中的聚酰亚胺前驱体的一实施方式, 可举出由式(2)表示的重复单元的含量为总重复单元的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, 尤其优选超过90摩尔%。上述合计含量的上限并没有特别限定, 除了末端以外的聚酰亚胺前驱体中的所有重复单元可以为由式(2)表示的重复单元。

[0261] 聚酰亚胺前驱体的重均分子量( $M_w$ )优选为1,500~100,000, 更优选为1,500~70,000, 进一步优选为5,000~70,000, 尤其优选为10,000~50,000, 最优选为15,000~40,000。而且, 数均分子量( $M_n$ )优选为1,000~50,000, 更优选为2,000~40,000, 进一步优选为

3,000~30,000,尤其优选为4,000~20,000。

[0262] 上述聚酰亚胺前驱体的分子量的分散度优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.0以上。聚酰亚胺前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,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。

[0263] 本说明书中,分子量的分散度为通过重均分子量/数均分子量而算出的值。

[0264] 而且,树脂组合物包含多种聚酰亚胺前驱体作为特定树脂时,优选至少1种聚酰亚胺前驱体的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围。而且,还优选将上述多种聚酰亚胺前驱体作为1种树脂算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0265] (聚酰亚胺)

[0266] 用于本发明的聚酰亚胺可以为碱溶性聚酰亚胺,还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。

[0267] 本说明书中,碱溶性聚酰亚胺是指在23℃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考虑,优选为溶解0.5g以上的聚酰亚胺,进一步优选为溶解1.0g以上的聚酰亚胺。上述溶解量的上限并没有特别限定,优选为100g以下。

[0268] 而且,从所获得的有机膜的膜强度及绝缘性的观点考虑,聚酰亚胺优选为在主链具有多个酰亚胺结构的聚酰亚胺。

[0269] 本说明书中,“主链”表示在构成树脂的高分子化合物的分子中相对最长的键合链,“侧链”表示除其以外的键合链。

[0270] -氟原子-

[0271] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺还优选具有氟原子。

[0272] 氟原子例如优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{132}$ 或由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ ,更优选作为氟化烷基而包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{132}$ 或由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ 。

[0273] 氟原子的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为5质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0274] -硅原子-

[0275] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺还优选具有硅原子。

[0276] 硅原子例如优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ ,更优选作为后述有机改质(聚)硅氧烷结构而包含于在由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ 。

[0277] 而且,可以在聚酰亚胺的侧链包含上述硅原子或上述有机改质(聚)硅氧烷结构,但优选包含于聚酰亚胺的主链。

[0278] 硅原子的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为1质量%以上,更优选为20质量%以下。

[0279] -烯属不饱和键-

[0280] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺优选具有烯属不饱和键。

[0281] 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。

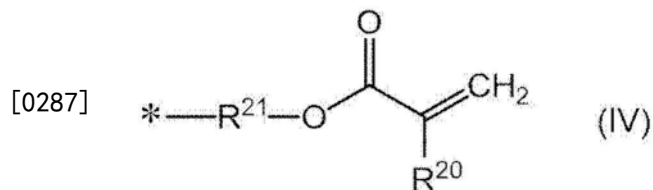
[0282] 上述烯属不饱和键优选具有自由基聚合性。

[0283] 烯属不饱和键优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{132}$ 或由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ ,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{132}$ 或由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ 。

[0284] 其中,烯属不饱和键优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ ,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ 。

[0285] 作为具有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等具有直接键合于芳香环且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、由下述式(IV)表示的基团等。

[0286] [化学式20]



[0288] 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。

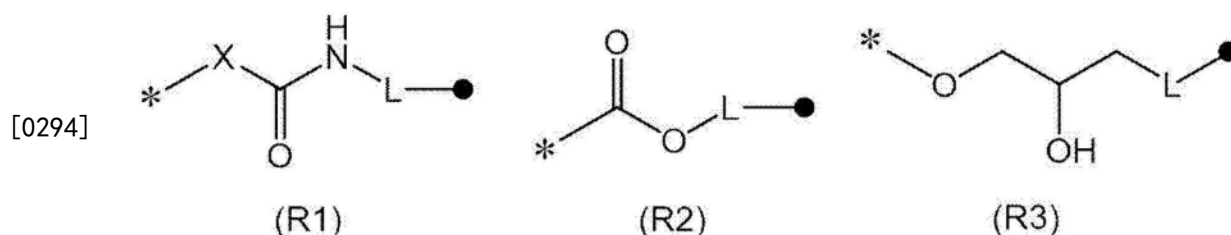
[0289] 式(IV)中, $R^{21}$ 表示碳原子数2~12的亚烷基、 $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)NH-$ 、碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基(亚烷基的碳原子数优选为2~12,更优选2~6,尤其优选为2或3;重复数量优选为1~12,更优选为1~6,尤其优选为1~3)或将这些组合2个以上而成的基团。

[0290] 而且,作为上述碳原子数2~12的亚烷基,可以为直链状、支链状、环状或由这些的组合表示的亚烷基中的任一种。

[0291] 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。

[0292] 其中, $R^{21}$ 优选为由下述式(R1)~式(R3)中的任一个表示的基团,更优选为由式(R1)表示的基团。

[0293] [化学式21]



[0295] 式(R1)~(R3)中,L表示单键或碳原子数2~12的亚烷基、碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基或将这些键合2个以上而成的基团,X表示氧原子或硫原子,\*表示与其他结构的键合部位,●表示与式(IV)中的 $R^{21}$ 所键合的氧原子的键合部位。

[0296] 式(R1)~(R3)中,L中的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基的优选方式与上述 $R^{21}$ 中的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数2~30的(聚)亚烷氧基的优选方式相同。

[0297] 式(R1)中,X优选为氧原子。

[0298] 式(R1)~(R3)中,\*与式(IV)中的\*含义相同,优选方式也相同。

[0299] 由式 (R1) 表示的结构例如可通过使酚性羟基等具有羟基的聚酰亚胺与具有异氰酸基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯等)进行反应来获得。

[0300] 由式 (R2) 表示的结构例如可通过使具有羧基的聚酰亚胺与具有羟基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-羟乙酯等)进行反应来获得。

[0301] 由式 (R3) 表示的结构例如可通过使酚性羟基等具有羟基的聚酰亚胺与具有环氧丙基及烯属不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸环氧丙酯等)进行反应来获得。

[0302] 式 (IV) 中,\*表示与其他结构的键合部位,优选为与聚酰亚胺的主链的键合部位。

[0303] 烯属不饱和键的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.0005~0.05mol/g。

[0304] -具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基-

[0305] 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。

[0306] 作为具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基,可举出环氧基、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。

[0307] 例如,具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基优选包含于后述由式 (4) 表示的重复单元中的 $R^{131}$ 。

[0308] 除了具有烯属不饱和键的基团以外的聚合性基的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。

[0309] -极性转换基-

[0310] 聚酰亚胺可以具有酸分解性基等极性转换基。聚酰亚胺中的酸分解性基与在上述式 (2) 的 $R^{113}$ 及 $R^{114}$ 中说明的酸分解性基相同,优选方式也相同。

[0311] 极性转换基例如包含于由后述式 (4) 表示的重复单元中的 $R^{131}$ 、 $R^{132}$ 、聚酰亚胺的末端等。

[0312] -酸值-

[0313] 将聚酰亚胺用于碱显影时,从提高显影性的观点考虑,聚酰亚胺的酸值优选为30mgKOH/g以上,更优选为50mgKOH/g以上,进一步优选为70mgKOH/g以上。

[0314] 而且,上述酸值优选为500mgKOH/g以下,更优选为400mgKOH/g以下,进一步优选为200mgKOH/g以下。

[0315] 而且,在使用以有机溶剂为主成分的显影液进行的显影(例如,后述“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。

[0316] 上述酸值通过公知的方法测量,例如,通过记载于JIS K 0070:1992中的方法测量。

[0317] 而且,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考虑,优选pKa为0~10的酸基,更优选为3~8的酸基。

[0318] pKa是考虑由酸释放氢离子的解离反应,通过其负常用对数pKa表示其平衡常数Ka的值。本说明书中,只要没有特别说明,则将pKa设为基于ACD/ChemSketch(注册商标)的计算值。或者,可以参考日本化学会编“改订5版化学便览基础篇”中记载的值。

[0319] 而且,酸基例如为磷酸等多元酸的情况下,上述pKa为第一解离常数。

[0320] 作为此类酸基,聚酰亚胺优选包含选自羧基及酚性羟基中的至少1种,更优选包含

酚性羟基。

[0321] -酚性羟基-

[0322] 从使基于碱显影液的显影速度适当的观点考虑,聚酰亚胺优选具有酚性羟基。

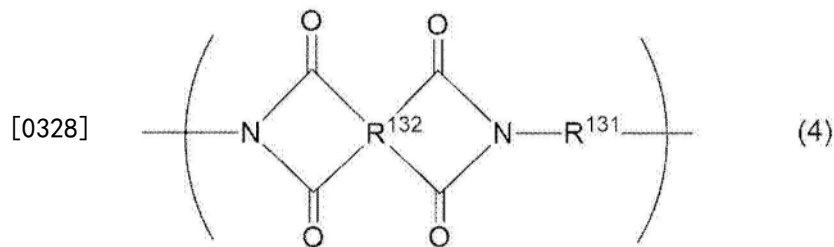
[0323] 聚酰亚胺可以在主链末端具有酚性羟基,也可以在侧链具有酚性羟基。

[0324] 酚性羟基例如优选包含于由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{132}$ 或由后述式(4)表示的重复单元中的 $R^{131}$ 。

[0325] 酚性羟基的量相对于聚酰亚胺的总质量优选为0.1~30mol/g,更优选为1~20mol/g。

[0326] 作为本发明中使用的聚酰亚胺,只要为具有酰亚胺结构的高分子化合物,则并没有特别限定,优选包含由下述式(4)表示的重复单元。

[0327] [化学式22]

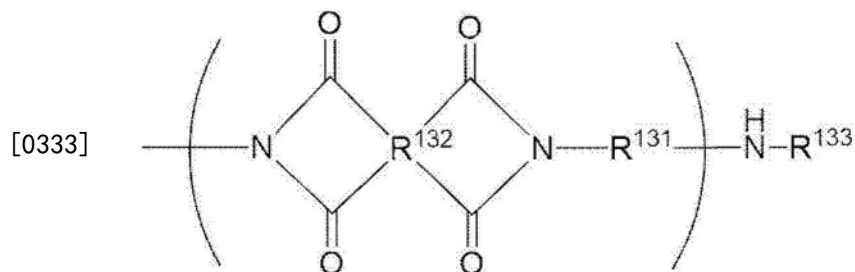


[0329] 式(4)中, $R^{131}$ 表示2价有机基团, $R^{132}$ 表示4价有机基团。

[0330] 具有聚合性基时,聚合性基可以位于 $R^{131}$ 及 $R^{132}$ 中的至少一者中,也可以如下述式(4-1)或式(4-2)所示,位于聚酰亚胺的末端。

[0331] 式(4-1)

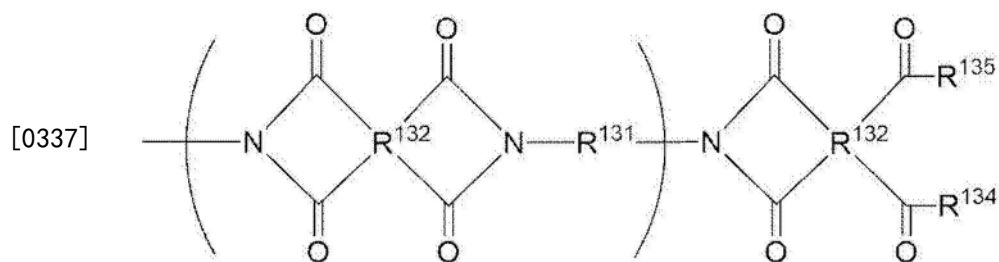
[0332] [化学式23]



[0334] 式(4-1)中, $R^{133}$ 为聚合性基,其他基团与式(4)含义相同。

[0335] 式(4-2)

[0336] [化学式24]



[0338]  $R^{134}$ 及 $R^{135}$ 中的至少一者为聚合性基,不是聚合性基的情况下为有机基团,其他基团与式(4)含义相同。

[0339] 作为聚合性基,可举出上述包含烯属不饱和键的基团或上述包含烯属不饱和键的基团以外的交联性基。

[0340]  $R^{131}$ 表示2价有机基团。作为2价有机基团,可例示与式(2)中的 $R^{111}$ 相同的基团,优选范围也相同。

[0341] 而且,作为 $R^{131}$ ,可举出去除二胺的氨基后残留的二胺残基。作为二胺,可举出脂肪族、环式脂肪族或芳香族二胺等。作为具体例,可举出聚酰亚胺前驱体的式(2)中的 $R^{111}$ 的例子。

[0342] 从更有效地抑制煅烧时产生翘曲的观点考虑, $R^{131}$ 优选为在主链具有至少2个亚烷基二醇单元的二胺残基。更优选为将乙二醇链、丙二醇链中的任一者或两者在一分子中共计包含2个以上的二胺、进一步优选为上述二胺且不包含芳香环的二胺残基。

[0343] 作为将乙二醇链、丙二醇链中的任一者或两者在一分子中共计包含2个以上的二胺,可举出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 Corporation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。

[0344]  $R^{132}$ 表示4价有机基团。作为4价有机基团,可例示与式(2)中的 $R^{115}$ 相同的基团,优选范围也相同。

[0345] 例如,作为 $R^{115}$ 例示的4价有机基团的4个连结键与上述式(4)中的4个-C(=O)-部分键合而形成稠环。

[0346] 而且, $R^{132}$ 可举出从四羧酸二酐去除酸酐基之后残留的四羧酸残基等。作为具体例,可举出聚酰亚胺前驱体的式(2)中的 $R^{115}$ 的例子。从有机膜的强度的观点考虑, $R^{132}$ 优选为具有1~4个芳香环的芳香族二胺残基。

[0347] 还优选 $R^{131}$ 和 $R^{132}$ 中的至少一者具有OH基。更具体而言,作为 $R^{131}$ ,可举出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 $R^{132}$ ,可举出上述(DAA-1)~(DAA-5)作为更优选例。

[0348] 而且,聚酰亚胺还优选在结构中具有氟原子。聚酰亚胺前驱体中的氟原子含量优选为10质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0349] 而且,以提高与基板的粘附性为目的,聚酰亚胺可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基共聚。具体而言,作为二胺成分,可举出双(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。

[0350] 而且,为了提高树脂组合物的保存稳定性,聚酰亚胺的主链末端优选被单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化物、活性单酯化合物等封端剂封端。其中,更优选使用单胺,作为单胺的优选化合物,可举出苯胺、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

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,还可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0351] -酰亚胺化率(闭环率) -

[0352] 从所获得的有机膜的膜强度、绝缘性等观点考虑,聚酰亚胺的酰亚胺化率(还称为“闭环率”)优选为70%以上,更优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0353] 上述酰亚胺化率的上限并没有特别限定,100%以下即可。

[0354] 例如可通过下述方法测量上述酰亚胺化率。

[0355] 测量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 $1377\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度P1。接着,将该聚酰亚胺在 $350^\circ\text{C}$ 下热处理1小时之后,再次测量红外吸收光谱,求出 $1377\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度P2。利用所获得的峰强度P1、P2,根据下述式,能够求出聚酰亚胺的酰亚胺化率。

[0356] 酰亚胺化率(%) = (峰强度P1/峰强度P2) × 100

[0357] 聚酰亚胺可以具有由包含全部为1种 $\text{R}^{131}$ 或 $\text{R}^{132}$ 的上述式(4)表示的重复单元,还可以具有由包含2个以上不同种类的 $\text{R}^{131}$ 或 $\text{R}^{132}$ 的上述式(4)表示的重复单元。而且,聚酰亚胺除了包含由上述式(4)表示的重复单元以外,还可以包含其他种类的重复单元。作为其他种类的重复单元,例如,可举出由上述式(2)表示的重复单元等。

[0358] 例如,聚酰亚胺能够如下合成:利用在低温中使四羧酸二酐与二胺(将一部分取代为单胺即封端剂)反应的方法、在低温中使四羧酸二酐(将一部分取代为酸酐或单酰氯化化合物或活性单酯化合物即封端剂)与二胺反应的方法、通过四羧酸二酐及醇获得二酯之后使其在二胺(将一部分取代为单胺即封端剂)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对剩余的二羧酸进行酰氯化并使其与二胺(将一部分取代为单胺即封端剂)反应的方法等方法获得聚酰亚胺前驱体,并将其利用通过已知的酰亚胺化反应法完全酰亚胺化的方法、或者中途停止酰亚胺化反应而导入一部分酰亚胺结构的方法,通过进一步混合完全酰亚胺化的聚合物及其聚酰亚胺前驱体来导入一部分酰亚胺结构的方法进行合成。而且,还能够适用其他公知的聚酰亚胺的合成方法。

[0359] 聚酰亚胺的重均分子量(Mw)优选为1,500~100,000,更优选为1,500~70,000,进一步优选为5,000~70,000,尤其优选为10,000~50,000,最优选为15,000~40,000。通过将重均分子量设为1,500以上,能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性(例如,断裂伸长率)优异的有机膜,重均分子量尤其优选为15,000以上。

[0360] 而且,聚酰亚胺的数平均分子量(Mn)优选为1,000~40,000,更优选为2,000~40,000,进一步优选为3,000~30,000,尤其优选为4,000~20,000。

[0361] 上述聚酰亚胺的分子量的分散度优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.0以上。聚酰亚胺前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,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。

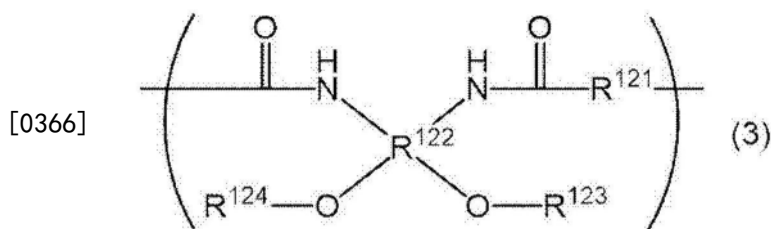
[0362] 而且,树脂组合物包含多种聚酰亚胺作为特定树脂时,优选至少1种聚酰亚胺的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围。而且,还优选将上述多种聚酰亚胺作为1种树脂算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0363] (聚苯并噁唑前驱体)

[0364] 关于本发明中使用的聚苯并噁唑前驱体,对其结构并没有特别限定,优选包含由

下述式(3)表示的重复单元。

[0365] [化学式25]



[0367] 式(3)中,  $R^{121}$ 表示2价有机基团,  $R^{122}$ 表示4价有机基团,  $R^{123}$ 及 $R^{124}$ 分别独立地表示氢原子或1价有机基团。

[0368] 式(3)中,  $R^{123}$ 及 $R^{124}$ 分别与式(2)中的 $R^{113}$ 含义相同, 优选范围也相同。即, 优选至少一者为聚合性基。

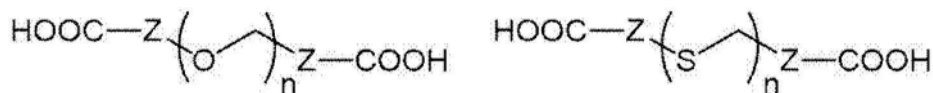
[0369] 式(3)中,  $R^{121}$ 表示2价有机基团。作为2价有机基团, 优选包含脂肪族基及芳香族基中的至少一者的基团。作为脂肪族基, 优选直链脂肪族基。 $R^{121}$ 优选为二羧酸残基。二羧酸残基可以仅使用1种, 也可以使用2种以上。

[0370] 作为二羧酸残基, 优选包含脂肪族基的二羧酸及包含芳香族基的二羧酸残基, 更优选包含芳香族基的二羧酸残基。

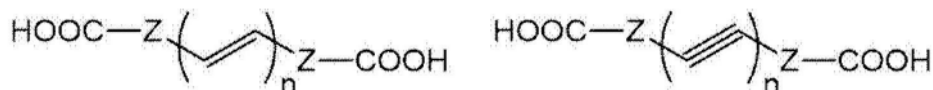
[0371] 作为包含脂肪族基的二羧酸, 优选包含直链或支链(优选为直链)脂肪族基的二羧酸, 更优选由直链或支链(优选为直链)脂肪族基和2个-COOH构成的二羧酸。直链或支链(优选为直链)脂肪族基的碳原子数优选为2~30, 更优选为2~25, 进一步优选为3~20, 更进一步优选为4~15, 尤其优选为5~10。直链脂肪族基优选为亚烷基。

[0372] 作为包含直链脂肪族基的二羧酸, 可举出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、异丙基丙二酸、二-正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、乙二醇酸、以及由下述式表示的二羧酸等。

[0373] [化学式26]



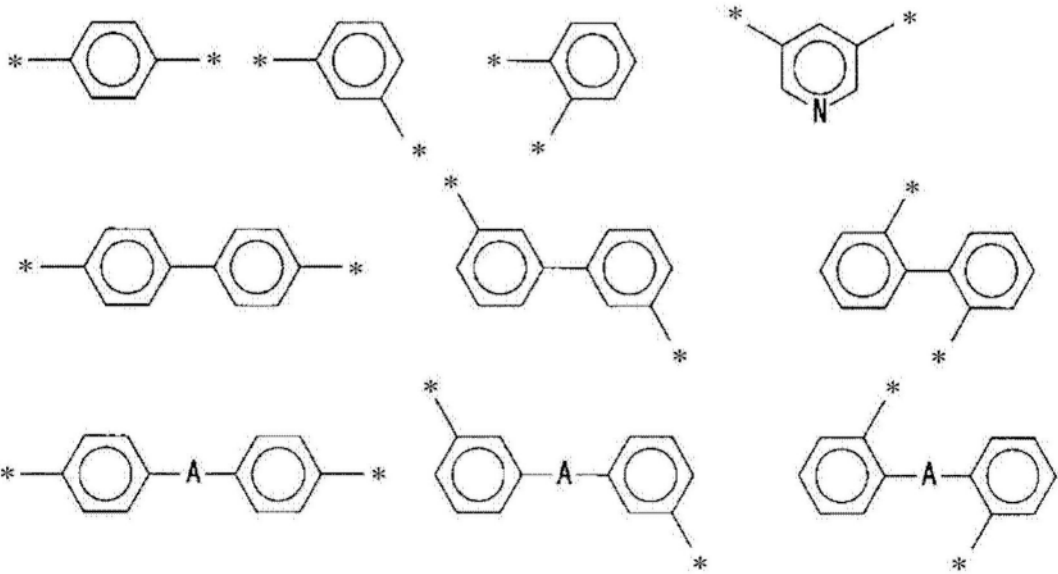
[0374]



[0375] (式中,  $Z$ 为碳原子数1~6的烃基,  $n$ 为1~6的整数。)

[0376] 作为包含芳香族基的二羧酸, 优选具有以下芳香族基的二羧酸, 更优选仅由具有以下芳香族基的基团和2个-COOH构成的二羧酸。

[0377] [化学式27]



[0379] 式中,A表示选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 中的2价基团,\*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

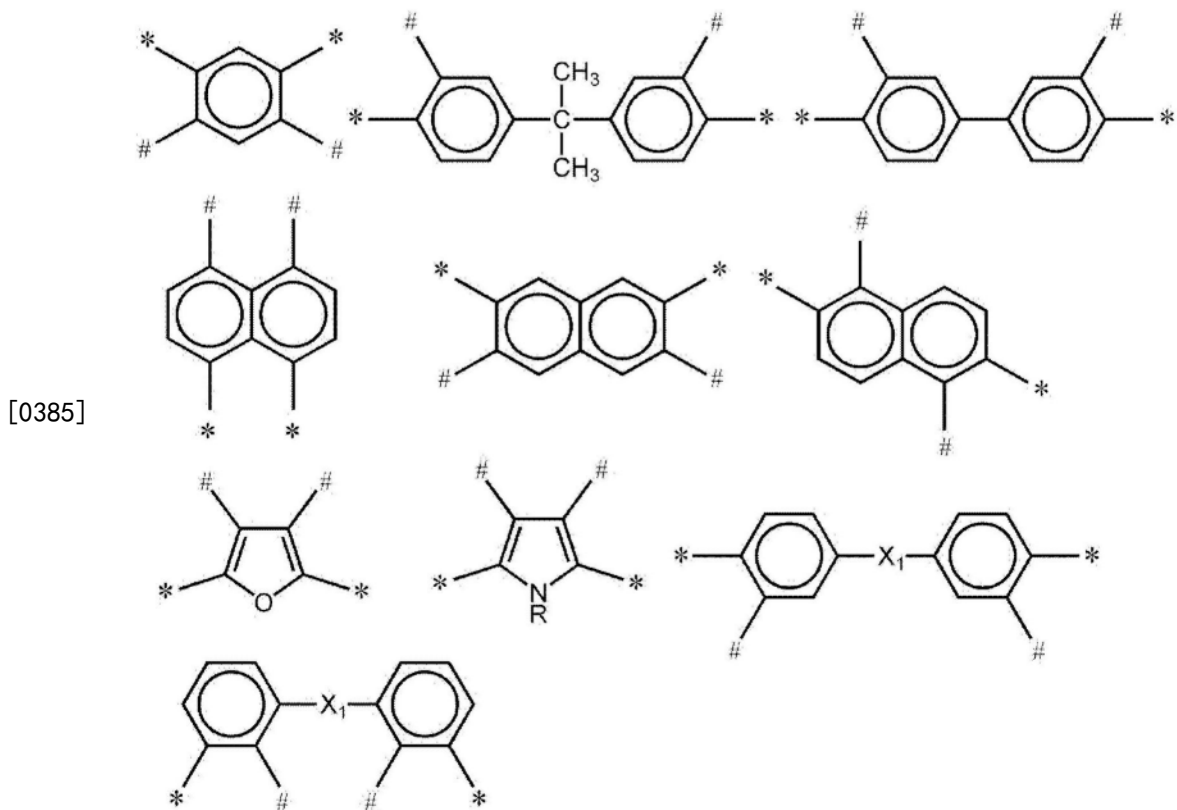
[0380] 作为包含芳香族基的二羧酸的具体例,可举出4,4'-羰基二苯甲酸及4,4'-二羧基二苯醚、对苯二甲酸。

[0381] 式(3)中, $\text{R}^{122}$ 表示4价有机基团。作为4价有机基团,与上述式(2)中的 $\text{R}^{115}$ 含义相同,优选范围也相同。

[0382] 而且, $\text{R}^{122}$ 优选为源自双氨基苯酚衍生物的基团,作为源自双氨基苯酚衍生物的基团,例如,可举出3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苯基、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯基、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯基砜、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯基砜、双-(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷、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、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)六氟丙烷、双-(4-氨基-3-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯甲酮、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基二苯醚、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基二苯醚、1,4-二氨基-2,5-二羟基苯、1,3-二氨基-2,4-二羟基苯、1,3-二氨基-4,6-二羟基苯等。这些双氨基苯酚可以单独使用或混合使用。

[0383] 在双氨基苯酚衍生物中,优选具有下述芳香族基的双氨基苯酚衍生物。

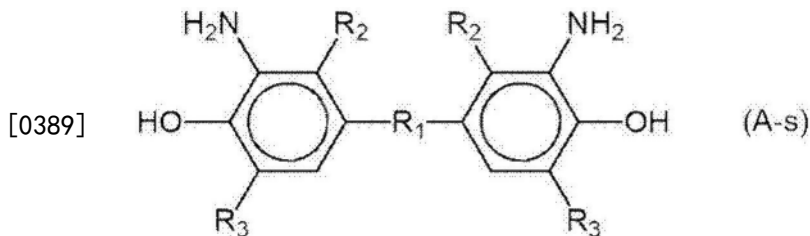
[0384] [化学式28]



[0386] 式中,  $X_1$ 表示  $-o-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ , \*及#分别表示与其他结构的键合部位。R表示氢原子或1价取代基, 优选氢原子或烃基, 更优选氢原子或烷基。而且,  $R^{122}$ 还优选为由上述式表示的结构。 $R^{122}$ 为由上述式表示的结构时, 共计4个\*及#中, 优选任意2个为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氮原子的键合部位且另2个为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氧原子的键合部位, 更优选2个\*为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氧原子的键合部位且2个#为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氮原子的键合部位或2个\*为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氮原子的键合部位且2个#为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氧原子的键合部位, 进一步优选2个\*为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氧原子的键合部位且2个#为与式(3)中的 $R^{122}$ 所键合的氮原子的键合部位。

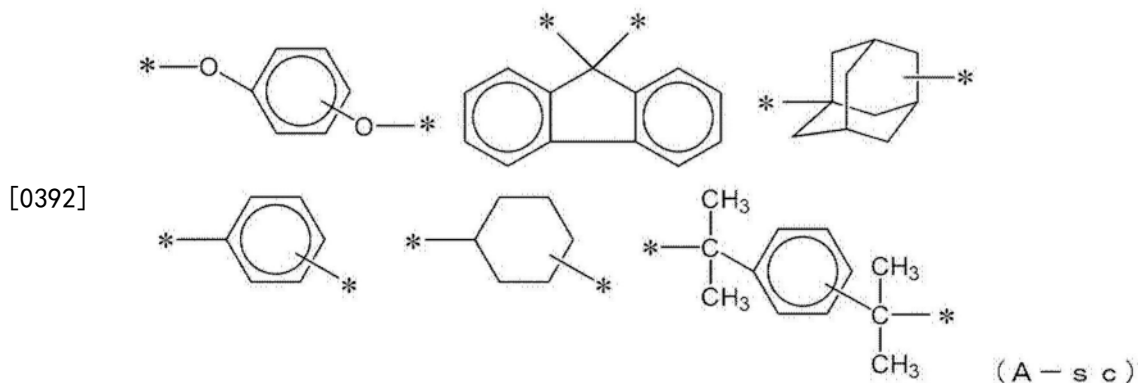
[0387] 双氨基苯酚衍生物还优选为由式(A-s)表示的化合物。

[0388] [化学式29]



[0390] 式(A-s)中,  $R_1$ 为选自氢原子、亚烷基、取代亚烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、单键或下述式(A-sc)中的有机基团。 $R_2$ 为氢原子、烷基、烷氧基、酰氧基、环状烷基中的任一个, 可以相同, 也可以不同。 $R_3$ 为氢原子、直链或支链烷基、烷氧基、酰氧基、环状烷基中的任一个, 可以相同, 也可以不同。

[0391] [化学式30]



[0393] (式(A-sc)中,\*表示与由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的氨基苯酚基的芳香环键合。)

[0394] 上述式(A-s)中,认为在酚性羟基的邻位即在 $R_3$ 也具有取代基会使酰胺键的羰基碳与羟基的距离更接近,从进一步提高低温下固化时环化率变高的效果方面考虑尤其优选。

[0395] 而且,上述式(A-s)中, $R_2$ 为烷基且 $R_3$ 为烷基的情况下,对i射线的高透明性和在低温下固化时环化率高的效果得以维持,因此优选。

[0396] 而且,上述式(A-s)中, $R_1$ 进一步优选为亚烷基或取代亚烷基。作为 $R_1$ 所涉及的亚烷基及取代亚烷基的具体例,可举出碳原子数1~8的直链状或支链状烷基,其中,从对i射线的高透明性和在低温下固化时环化率高的效果得以维持的同时具有对溶剂的充分的溶解性且能够获得均衡优异的聚苯并噁唑前驱体的方面考虑,更优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

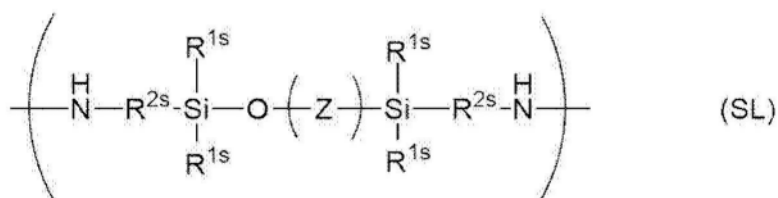
[0397] 作为由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的制造方法,例如,能够参考日本特开2013-256506号公报的0085~0094段及实施例1(0189~0190段),这些内容编入本说明书中。

[0398] 作为由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的结构的具体例,可举出日本特开2013-256506号公报的0070~0080段中记载的内容,这些内容编入本说明书中。当然并不限于这些。

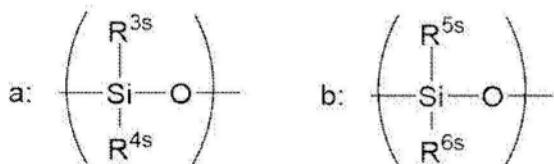
[0399] 除上述式(3)的重复单元以外,聚苯并噁唑前驱体还可以包含其他种类的重复单元。

[0400] 从能够抑制伴随闭环产生的翘曲的方面考虑,聚苯并噁唑前驱体优选包含由下述式(SL)表示的二胺残基作为其他种类的重复单元。

[0401] [化学式31]



[0402]



[0403] 式(SL)中,Z具有a结构和b结构, $\text{R}^{1s}$ 为氢原子或碳原子数1~10的烃基, $\text{R}^{2s}$ 为碳原子数1~10的烃基, $\text{R}^{3s}$ 、 $\text{R}^{4s}$ 、 $\text{R}^{5s}$ 、 $\text{R}^{6s}$ 中的至少1个为芳香族基,剩余部分为氢原子或碳原子数1~30的有机基团且分别可以相同,也可以不同。a结构及b结构的聚合可以为嵌段聚合或无规聚合。关于Z部分的摩尔%,a结构为5~95摩尔%,b结构为95~5摩尔%,a+b为100摩尔%。

[0404] 式(SL)中,作为优选的Z,可举出b结构中的 $\text{R}^{5s}$ 及 $\text{R}^{6s}$ 为苯基。而且,由式(SL)表示的结构的分子量优选为400~4,000,更优选为500~3,000。通过将上述分子量设为上述范围,能够更有效地降低聚苯并噁唑前驱体的脱水闭环后的弹性模量,并能够兼顾能够抑制翘曲的效果和提高溶剂溶解性的效果。

[0405] 包含由式(SL)表示的二胺残基作为其他种类的重复单元时,还优选进一步包含从四羧酸二酐去除酸酐基之后残留的四羧酸残基作为重复单元。作为此类四羧酸残基的例子,可举出式(2)中的 $\text{R}^{115}$ 的例子。

[0406] 例如,聚苯并噁唑前驱体的重均分子量(Mw)优选为1,500~70,000,更优选为18,000~30,000,进一步优选为20,000~29,000,尤其优选为22,000~28,000。而且,数均分子量(Mn)优选为1,000~14,000,更优选为7,200~14,000,进一步优选为8,000~12,000,尤其优选为9,200~11,200。

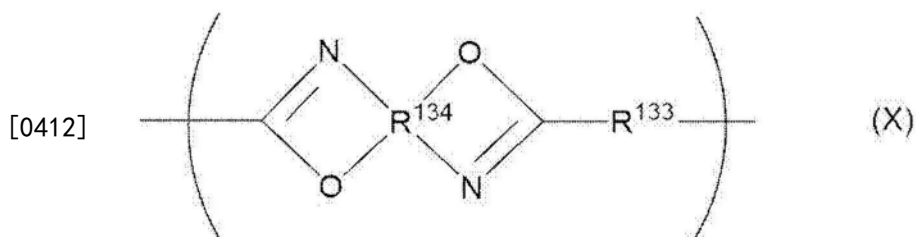
[0407] 上述聚苯并噁唑前驱体的分子量的分散度优选为1.4以上,更优选为1.5以上,进一步优选为1.6以上。聚苯并噁唑前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,例如,优选为2.6以下,更优选为2.5以下,进一步优选为2.4以下,更进一步优选为2.3以下,再进一步优选为2.2以下。

[0408] 而且,树脂组合物包含多种聚苯并噁唑前驱体作为特定树脂时,优选至少1种聚苯并噁唑前驱体的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且,还优选将上述多种聚苯并噁唑前驱体作为1种树脂算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0409] (聚苯并噁唑)

[0410] 作为聚苯并噁唑,只要为具有苯并噁唑环的高分子化合物,则并没有特别限定,优选为由下述式(X)表示的化合物,更优选为由下述式(X)表示且具有聚合性基的化合物。作为上述聚合性基,优选自由基聚合性基。而且,可以由下述式(X)表示且具有酸分解性基等极性转换基的化合物。

[0411] [化学式32]

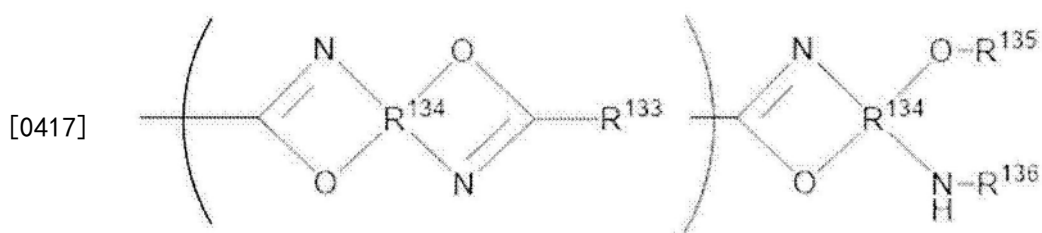


[0413] 式(X)中,  $R^{133}$ 表示2价有机基团,  $R^{134}$ 表示4价有机基团。

[0414] 具有聚合性基或酸分解性基等极性转换基时, 聚合性基或酸分解性基等极性转换基可以位于  $R^{133}$  及  $R^{134}$  中的至少一者, 还可以如下述式(X-1)或式(X-2)所示那样位于聚苯并噁唑的末端。

[0415] 式(X-1)

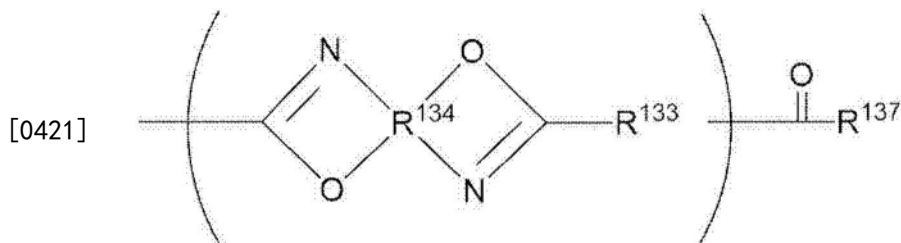
[0416] [化学式33]



[0418] 式(X-1)中,  $R^{135}$ 及 $R^{136}$ 中的至少一者为聚合性基或酸分解性基等极性转换基, 不是聚合性基或酸分解性基等极性转换基的情况下为有机基团, 其他基团与式(X)含义相同。

[0419] 式(X-2)

[0420] [化学式34]



[0422] 式(X-2)中,  $R^{137}$ 为聚合性基或酸分解性基等极性转换基, 其他为取代基, 其他基团与式(X)含义相同。

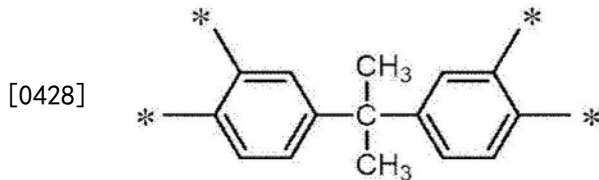
[0423] 聚合性基或酸分解性基等极性转换基与在上述聚酰亚胺前驱体所聚有的聚合性基中说明的聚合性基含义相同。

[0424]  $R^{133}$ 表示2价有机基团。作为2价有机基团, 可举出脂肪族基或芳香族基。作为具体例, 可举出聚苯并噁唑前驱体的式(3)中的  $R^{121}$  的例子。而且, 其优选例与  $R^{121}$  相同。

[0425]  $R^{134}$ 表示4价有机基团。作为4价有机基团, 可举出聚苯并噁唑前驱体的式(3)中的  $R^{122}$  的例子。而且, 其优选例与  $R^{122}$  相同。

[0426] 例如, 作为  $R^{122}$  例示的4价有机基团的4个连结键与上述式(X)中的氮原子、氧原子键合而形成稠环。例如,  $R^{134}$ 为下述有机基团时, 形成下述结构。下述结构中, \*分别表示与式(X)中的氮原子或氧原子的键合部位。

[0427] [化学式35]



[0429] 聚苯并噁唑的噁唑化率优选为85%以上,更优选为90%以上。上限并没有特别限定,可以为100%。通过噁唑化率为85%以上,借由加热而被噁唑化时发生的闭环导致的膜收缩变小,从而能够有效地抑制产生翘曲。

[0430] 例如,上述噁唑化率可通过下述方法测量。

[0431] 测量聚苯并噁唑的红外吸收光谱,求出源自前驱体的酰胺结构的吸收峰即 $1650\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度 $Q_1$ 。接着,利用在 $1490\text{cm}^{-1}$ 附近观察到的芳香环的吸收强度进行归一化。将该聚苯并噁唑前驱体在 $350^\circ\text{C}$ 下热处理1小时之后,再次测量红外吸收光谱,求出 $1650\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度 $Q_2$ ,并利用在 $1490\text{cm}^{-1}$ 附近观察到的芳香环的吸收强度进行归一化。使用所获得的峰强度 $Q_1$ 、 $Q_2$ 的归一化值,根据下述式能够求出聚苯并噁唑的噁唑化率。

[0432] 噁唑化率(%) = (峰强度 $Q_1$ 的归一化值/峰强度 $Q_2$ 的归一化值)  $\times$  100

[0433] 聚苯并噁唑可以具有包含全部为1种 $R^{131}$ 或 $R^{132}$ 的上述式(X)的重复单元,还可以具有包含2个以上的不同种类的 $R^{131}$ 或 $R^{132}$ 的上述式(X)的重复单元。而且,聚苯并噁唑除了包含上述式(X)的重复单元以外,还可以包含其他种类的重复单元。

[0434] 例如,使双氨基苯酚衍生物与包含 $R^{133}$ 的二羧酸或从上述二羧酸的二羧酸二氯化物及二羧酸衍生物等中选择的化合物进行反应来获得聚苯并噁唑前驱体,利用已知的噁唑化反应法使其噁唑化,由此可获得聚苯并噁唑。

[0435] 此外,在二羧酸的情况下,为了提高反应产率等,还可以使用预先使1-羟基-1,2,3-苯并三唑等进行反应的活性酯型二羧酸衍生物。

[0436] 聚苯并噁唑的重均分子量( $M_w$ )优选为1,500~70,000,更优选为5,000~70,000,进一步优选为8,000~50,000,尤其优选为10,000~30,000。通过将重均分子量设为1,500以上,能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性优异的有机膜,重均分子量尤其优选为20,000以上。而且,含有2种以上的聚苯并噁唑时,优选至少1种聚苯并噁唑的重均分子量在上述范围内。

[0437] 而且,聚苯并噁唑的数平均分子量( $M_n$ )优选为1,000~14,000,更优选为7,200~14,000,进一步优选为8,000~12,000,尤其优选为9,200~11,200。

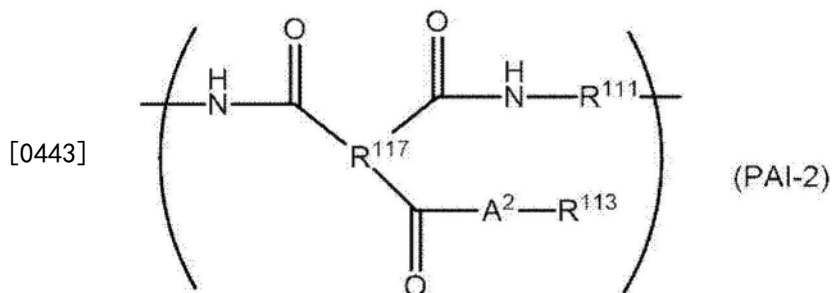
[0438] 上述聚苯并噁唑的分子量的分散度优选为1.4以上,更优选为1.5以上,进一步优选为1.6以上。聚苯并噁唑的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,例如,优选为2.6以下,更优选为2.5以下,进一步优选为2.4以下,更进一步优选为2.3以下,再进一步优选为2.2以下。

[0439] 而且,树脂组合物包含多种聚苯并噁唑作为特定树脂时,优选至少1种聚苯并噁唑的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且,还优选将上述多种聚苯并噁唑作为1种树脂算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0440] (聚酰胺酰亚胺前驱体)

[0441] 聚酰胺酰亚胺前驱体优选包含由下述式(PAI-2)表示的重复单元。

[0442] [化学式36]



[0444] 式 (PAI-2) 中,  $R^{117}$  表示 3 价有机基团,  $R^{111}$  表示 2 价有机基团,  $A^2$  表示氧原子或  $-NH-$ ,  $R^{113}$  表示氢原子或 1 价有机基团。

[0445] 式 (PAI-2) 中,  $R^{117}$  可例示直链状或支链状脂肪族基、环状脂肪族基及芳香族基、杂芳香族基或者通过单键或连结基团将这些连结 2 个以上而成的基团, 优选碳原子数 2~20 的直链脂肪族基、碳原子数 3~20 的支链脂肪族基、碳原子数 3~20 的环状脂肪族基、碳原子数 6~20 的芳香族基或通过单键或连结基团将这些组合 2 个以上而成的基团, 更优选碳原子数 6~20 的芳香族基或通过单键或连结基团将碳原子数 6~20 的芳香族基组合 2 个以上而成的基团。

[0446] 作为上述连结基团, 优选  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合 2 个以上而成的连结基团, 更优选  $-O-$ 、 $-S-$ 、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合 2 个以上而成的连结基团。

[0447] 作为上述亚烷基, 优选碳原子数 1~20 的亚烷基, 更优选碳原子数 1~10 的亚烷基, 进一步优选碳原子数 1~4 的亚烷基。

[0448] 作为上述卤化亚烷基, 优选碳原子数 1~20 的卤化亚烷基, 更优选碳原子数 1~10 的卤化亚烷基, 更优选碳原子数 1~4 的卤化亚烷基。而且, 作为上述卤化亚烷基中的卤素原子, 可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等, 优选氟原子。上述卤化亚烷基可以具有氢原子, 也可以所有氢原子被卤素原子取代, 优选所有氢原子被卤素原子取代。作为优选的卤化亚烷基的例子, 可举出(二三氟甲基)亚甲基等。

[0449] 作为上述亚芳基, 优选亚苯基或亚萘基, 更优选亚苯基, 进一步优选 1,3-亚苯基或 1,4-亚苯基。

[0450] 而且,  $R^{117}$  优选衍生自至少 1 个羧基可以被卤化的三羧酸化合物。作为上述卤化, 优选氯化。

[0451] 在本发明中, 将具有 3 个羧基的化合物称为三羧酸化合物。

[0452] 上述三羧酸化合物的 3 个羧基中 2 个羧基可以被酸酐化。

[0453] 作为用于制造聚酰胺酰亚胺前驱体的可以被卤化的三羧酸化合物, 可举出支链状脂肪族、环状脂肪族或芳香族三羧酸化合物等。

[0454] 这些三羧酸化合物可以仅使用 1 种, 也可以使用 2 种以上。

[0455] 具体而言, 作为三羧酸化合物, 优选包含碳原子数 2~20 的直链脂肪族基、碳原子数 3~20 的支链脂肪族基、碳原子数 3~20 的环状脂肪族基、碳原子数 6~20 的芳香族基或通过单键或连结基团将这些组合 2 个以上而成的基团的三羧酸化合物, 更优选包含碳原子数 6~20 的芳香族基或通过单键或连结基团将碳原子数 6~20 的芳香族基组合 2 个以上而成的基团的三羧酸化合物。

[0456] 而且,作为三羧酸化合物的具体例,可举出1,2,3-丙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸、柠檬酸、偏苯三甲酸、2,3,6-萘三羧酸、邻苯二甲酸(或邻苯二甲酸酐)与苯甲酸通过单键、-O-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或亚苯基连结而成的化合物等。

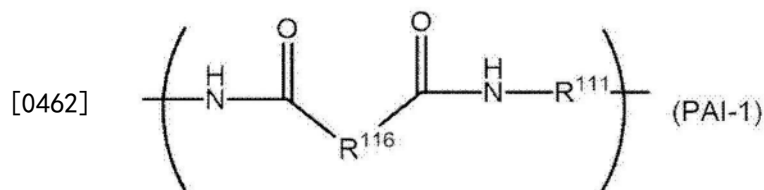
[0457] 这些化合物可以为2个羧基酐化而成的化合物(例如,偏苯三甲酸酐),也可以为至少1个羧基卤化而成的化合物(例如,氯化偏苯三甲酸酐)。

[0458] 式(PAI-2)中,R<sup>111</sup>、A<sup>2</sup>、R<sup>113</sup>分别与上述式(2)中的R<sup>111</sup>、A<sup>2</sup>、R<sup>113</sup>含义相同,优选方式也相同。

[0459] 聚酰胺酰亚胺前驱体可以进一步包含其他重复单元。

[0460] 作为其他重复单元,可举出由上述式(2)表示的重复单元、由下述式(PAI-1)表示的重复单元等。

[0461] [化学式37]



[0463] 式(PAI-1)中,R<sup>116</sup>表示2价有机基团,R<sup>111</sup>表示2价有机基团。

[0464] 式(PAI-1)中,R<sup>116</sup>可例示直链状或支链状脂肪族基、环状脂肪族基及芳香族基、杂芳香族基或者通过单键或连结基团将这些连结2个以上而成的基团,优选碳原子数2~20的直链脂肪族基、碳原子数3~20的支链脂肪族基、碳原子数3~20的环状脂肪族基、碳原子数6~20的芳香族基或通过单键或连结基团将这些组合2个以上而成的基团,更优选碳原子数6~20的芳香族基或通过单键或连结基团将碳原子数6~20的芳香族基组合2个以上而成的基团。

[0465] 作为上述连结基团,优选-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)<sub>2</sub>-、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连结基团,更优选-O-、-S-、亚烷基、卤化亚烷基、亚芳基或将这些键合2个以上而成的连结基团。

[0466] 作为上述亚烷基,优选碳原子数1~20的亚烷基,更优选碳原子数1~10的亚烷基,进一步优选碳原子数1~4的亚烷基。

[0467] 作为上述卤化亚烷基,优选碳原子数1~20的卤化亚烷基,更优选碳原子数1~10的卤化亚烷基,更优选碳原子数1~4的卤化亚烷基。而且,作为上述卤化亚烷基中的卤素原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,优选氟原子。上述卤化亚烷基可以具有氢原子,也可以所有氢原子被卤素原子取代,优选所有氢原子被卤素原子取代。作为优选的卤化亚烷基的例子,可举出(二三氟甲基)亚甲基等。

[0468] 作为上述亚芳基,优选亚苯基或亚萘基,更优选亚苯基,进一步优选1,3-亚苯基或1,4-亚苯基。

[0469] 而且,优选R<sup>116</sup>衍生自二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物。

[0470] 本发明中,将具有2个羧基的化合物称为二羧酸化合物,将具有2个卤化羧基的化合物称为二羧酸二卤化物化合物。

[0471] 二羧酸二卤化物化合物中的羧基可以被卤化,例如优选被氯化。即,二羧酸二卤化

物化合物优选为二羧酸二氯化物化合物。

[0472] 作为用于制造聚酰胺酰亚胺前驱体的可以被卤化的二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物,可举出直链状或支链状脂肪族、环状脂肪族或芳香族二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物等。

[0473] 这些二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0474] 具体而言,作为二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物,优选包含碳原子数2~20的直链脂肪族基、碳原子数3~20的支链脂肪族基、碳原子数3~20的环状脂肪族基、碳原子数6~20的芳香族基或者通过单键或连结基团将这些组合2个以上而成的基团的二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物,更优选包含碳原子数6~20的芳香族基或者通过单键或连结基团将2个以上的碳原子数6~20的芳香族基组合而成的基团的二羧酸化合物或二羧酸二卤化物化合物。

[0475] 而且,作为二羧酸化合物的具体例,可举出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、异丙基丙二酸、二-正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二甘醇酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4'-联苯羧酸、4,4'-联苯羧酸、4,4'-二羧基二苯醚、二苯甲酮-4,4'-二羧酸等。

[0476] 作为二羧酸二卤化物化合物的具体例,可举出将上述二羧酸化合物的具体例中的2个羧基卤化而成的结构的化合物。

[0477] 式(PAI-1)中, $R^{111}$ 与上述式(2)中的 $R^{111}$ 含义相同,优选方式也相同。

[0478] 而且,聚酰胺酰亚胺前驱体还优选在结构中具有氟原子。聚酰胺酰亚胺前驱体中的氟原子含量优选为10质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0479] 而且,以提高与基板的粘附性为目的,聚酰胺酰亚胺前驱体可以与具有硅氧烷结构的脂肪族基共聚。具体而言,可举出使用双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、双(对氨基苯基)八甲基五硅氧烷等作为二胺成分的方式。

[0480] 作为本发明中的聚酰胺酰亚胺前驱体的一实施方式,可举出由式(PAI-2)表示的重复单元、由式(PAI-1)表示的重复单元及由式(2)表示的重复单元的合计含量为总重复单元的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,尤其优选超过90摩尔%。上述合计含量的上限并没有特别限定,除了末端以外的聚酰胺酰亚胺前驱体中的所有重复单元可以为由式(PAI-2)表示的重复单元、由式(PAI-1)表示的重复单元及由式(2)表示的重复单元中的任一种。

[0481] 聚酰胺酰亚胺前驱体可以含有由式(PAI-2)表示的重复单元、由式(PAI-1)表示的重复单元及由式(2)表示的重复单元全部,也可以含有由式(PAI-2)表示的重复单元及由式(PAI-1)表示的重复单元但不含有由式(2)表示的重复单元,还可以含有由式(PAI-2)表示

的重复单元及由式(2)表示的重复单元但不含有由式(PAI-1)表示的重复单元,又可以含有由式(PAI-2)表示的重复单元但不含有由式(PAI-1)表示的重复单元及由式(2)表示的重复单元。

[0482] 而且,作为本发明中的聚酰胺酰亚胺前驱体的另一实施方式,可举出由式(PAI-2)表示的重复单元及由式(PAI-1)表示的重复单元的合计含量为总重复单元的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,尤其优选超过90摩尔%。上述合计含量的上限并没有特别限定,除了末端以外的聚酰胺酰亚胺前驱体中的所有重复单元可以为由式(PAI-2)表示的重复单元或由式(PAI-1)表示的重复单元中的任一种。

[0483] 聚酰胺酰亚胺前驱体的重均分子量( $M_w$ )优选为1,500~500,000,更优选为1,500~100,000,进一步优选为1,500~70,000,尤其优选为5,000~70,000,最优选为10,000~50,000。而且,数均分子量( $M_n$ )优选为800~250,000,更优选为2,000~50,000,进一步优选为4,000~25,000。

[0484] 聚酰胺酰亚胺前驱体的分子量的分散度为优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.0以上。聚酰胺酰亚胺前驱体的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,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。

[0485] 而且,树脂组合物包含多种聚酰胺酰亚胺前驱体作为特定树脂时,优选至少1种聚酰胺酰亚胺前驱体的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且,还优选将上述多种聚酰胺酰亚胺前驱体作为1种树脂算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0486] (聚酰胺酰亚胺)

[0487] 本发明中使用的聚酰胺酰亚胺可以为碱溶性聚酰胺酰亚胺,也可以为可溶于以有机溶剂为主成分的显影液中的聚酰胺酰亚胺。

[0488] 本说明书中,碱溶性聚酰胺酰亚胺是指在23℃下、在100g的2.38质量%四甲基铵水溶液中溶解0.1g以上的聚酰胺酰亚胺,从图案形成性的观点考虑,优选溶解0.5g以上的聚酰胺酰亚胺,进一步优选溶解1.0g以上的聚酰胺酰亚胺。上述溶解量的上限并没有特别限定,优选为100g以下。

[0489] 而且,从所获得的有机膜的膜强度及绝缘性的观点考虑,聚酰胺酰亚胺优选为在主链具有多个酰胺键及多个酰亚胺结构的聚酰胺酰亚胺。

[0490] -氟原子-

[0491] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰胺酰亚胺优选具有氟原子。

[0492] 氟原子例如优选包含于由后述式(PAI-3)表示的重复单元中的 $R^{117}$ 或 $R^{111}$ ,更优选作为氟化烷基而包含于由后述式(PAI-3)表示的重复单元中的 $R^{117}$ 或 $R^{111}$ 。

[0493] 氟原子的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为5质量%以上,而且,优选为20质量%以下。

[0494] -烯属不饱和键-

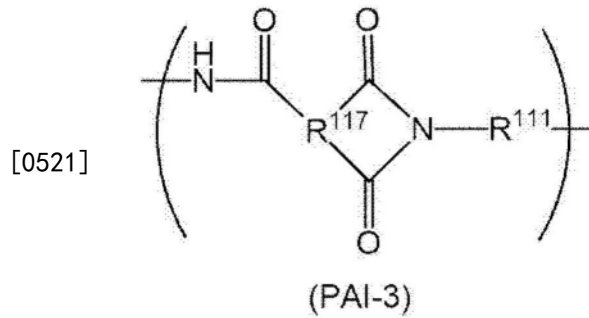
[0495] 从所获得的有机膜的膜强度的观点考虑,聚酰胺酰亚胺可以具有烯属不饱和键。

[0496] 聚酰胺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。

- [0497] 上述烯属不饱和键优选具有自由基聚合性。
- [0498] 烯属不饱和键优选包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 $R^{117}$ 或 $R^{111}$ ,更优选作为具有烯属不饱和键的基团而包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 $R^{117}$ 或 $R^{111}$ 。
- [0499] 具有烯属不饱和键的基团的优选方式与上述聚酰胺酰亚胺中的具有烯属不饱和键的基团的优选方式相同。
- [0500] 烯属不饱和键的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。
- [0501] -烯属不饱和键以外的聚合性基-
- [0502] 聚酰胺酰亚胺可以具有烯属不饱和键以外的聚合性基。
- [0503] 作为聚酰胺酰亚胺中的烯属不饱和键以外的聚合性基,可举出与上述聚酰胺酰亚胺中的烯属不饱和键以外的聚合性基相同的基团。
- [0504] 例如,烯属不饱和键以外的聚合性基优选包含于后述由式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 $R^{111}$ 。
- [0505] 烯属不饱和键以外的聚合性基的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为0.05~10mol/g,更优选为0.1~5mol/g。
- [0506] -极性转换基-
- [0507] 聚酰胺酰亚胺可以具有酸分解性基等极性转换基。聚酰胺酰亚胺中的酸分解性基与在上述式 (2) 的 $R^{113}$ 及 $R^{114}$ 中说明的酸分解性基相同,优选方式也相同。
- [0508] -酸值-
- [0509] 将聚酰胺酰亚胺用于碱显影时,从提高显影性的观点考虑,聚酰胺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。
- [0510] 而且,上述酸值优选为500mgKOH/g以下,更优选为400mgKOH/g以下,进一步优选为200mgKOH/g以下。
- [0511] 而且,在使用以有机溶剂为主成分的显影液进行的显影(例如,后述“溶剂显影”)中使用聚酰胺酰亚胺时,聚酰胺酰亚胺的酸值优选为2~35mgKOH/g,更优选为3~30mgKOH/g,进一步优选为5~20mgKOH/g。
- [0512] 上述酸值通过公知的方法测量,例如,通过记载于JIS K 0070:1992中的方法测量。
- [0513] 而且,作为聚酰胺酰亚胺中包含的酸基,可举出与上述聚酰胺酰亚胺中的酸基相同的基团,优选方式也相同。
- [0514] -酚性羟基-
- [0515] 从使基于碱显影液的显影速度适当的观点考虑,聚酰胺酰亚胺优选具有酚性羟基。
- [0516] 聚酰胺酰亚胺可以在主链末端具有酚性羟基,也可以在侧链具有酚性羟基。
- [0517] 酚性羟基例如优选包含于由后述式 (PAI-3) 表示的重复单元中的 $R^{117}$ 或 $R^{111}$ 。
- [0518] 酚性羟基的量相对于聚酰胺酰亚胺的总质量优选为0.1~30mol/g,更优选为1~20mol/g。
- [0519] 作为本发明中使用的聚酰胺酰亚胺,只要为具有酰亚胺结构及酰胺键的高分子化

合物,并没有特别限定,优选包含由下述式(PAI-3)表示的重复单元。

[0520] [化学式38]



[0522] 式(PAI-3)中, $R^{111}$ 及 $R^{117}$ 分别与式(PAI-2)中的 $R^{111}$ 及 $R^{117}$ 含义相同,优选方式也相同。

[0523] 具有聚合性基时,聚合性基可以位于 $R^{111}$ 及 $R^{117}$ 中的至少一者,还可以位于聚酰胺酰亚胺的末端。

[0524] 而且,为了提高树脂组合物的保存稳定性,优选将聚酰胺酰亚胺的主链末端用单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、活性单酯化合物等封端剂进行封端。封端剂的优选方式与上述聚酰胺酰亚胺中的封端剂的优选方式相同。

[0525] -酰亚胺化率(闭环率) -

[0526] 从所获得的有机膜的膜强度、绝缘性等观点考虑,聚酰胺酰亚胺的酰亚胺化率(还称为“闭环率”)优选为70%以上,更优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0527] 上述酰亚胺化率的上限并没有特别限定,100%以下即可。

[0528] 上述酰亚胺化率可通过与上述聚酰胺酰亚胺的闭环率相同的方法进行测量。

[0529] 聚酰胺酰亚胺可以具有由包含全部为1种 $R^{111}$ 或 $R^{117}$ 的上述式(PAI-3)表示的重复单元,还可以具有由包含2个以上不同种类的 $R^{131}$ 或 $R^{132}$ 的上述式(PAI-3)表示的重复单元。而且,聚酰胺酰亚胺除了包含由上述式(PAI-3)表示的重复单元以外,还可以包含其他种类的重复单元。作为其他种类的重复单元,可举出由上述式(PAI-1)或式(PAI-2)表示的重复单元等。

[0530] 聚酰胺酰亚胺例如能够如下合成:通过公知的方法获得聚酰胺酰亚胺前驱体,将其利用已知的酰亚胺化反应法完全酰亚胺化的方法或在中途停止酰亚胺化反应而导入一部分酰亚胺结构的方法、通过进一步混合完全酰亚胺化的聚合物与该聚酰胺酰亚胺前驱体来导入一部分酰亚胺结构的方法进行合成。

[0531] 聚酰胺酰亚胺的重均分子量( $M_w$ )优选为1,500~70,000,更优选为5,000~70,000,进一步优选为8,000~50,000,尤其优选为10,000~30,000。通过将重均分子量设为1,500以上,能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性优异的有机膜,重均分子量尤其优选为20,000以上。

[0532] 而且,聚酰胺酰亚胺的数平均分子量( $M_n$ )优选为800~250,000,更优选为2,000~50,000,进一步优选为4,000~25,000。

[0533] 聚酰胺酰亚胺前驱体的分子量的分散度优选为1.5以上,更优选为1.8以上,进一步优选为2.0以上。聚酰胺酰亚胺的分子量的分散度的上限值并没有特别限定,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。

[0534] 而且,树脂组合物包含多种聚酰胺酰亚胺作为特定树脂时,优选至少1种聚酰胺酰亚胺的重均分子量、数均分子量及分散度在上述范围内。而且,还优选将上述多种聚酰胺酰亚胺作为1种树脂算出的重均分子量、数均分子量及分散度分别在上述范围内。

[0535] (聚酰胺前驱体等的制造方法)

[0536] 例如,聚酰胺前驱体等能够利用如下方法获得: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来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及醇获得二酯之后用卤化剂卤化剩余的二羧酸并使其与二胺反应的方法。

[0537] 作为上述缩合剂,例如可举出二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氢喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀酰亚胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

[0538] 作为上述烷基化剂,可举出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。

[0539] 作为上述卤化剂,可举出亚硫酸氯、草酰氯、磷酰氯等。

[0540] 聚酰胺前驱体等的制造方法中,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。

[0541] 作为有机溶剂,能够根据原料适当确定,可例示吡啶、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、 $\gamma$ -丁内酯等。

[0542] 聚酰胺前驱体等的制造方法中,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。

[0543] 碱性化合物能够根据原料适当确定,可例示三乙胺、二异丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯、N,N-二甲基-4-氨基吡啶等。

[0544] -封端剂-

[0545] 为了在特定树脂中导入含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构,例如,能够使用封端剂。

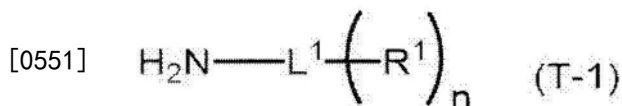
[0546] 例如,通过将具有含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构和羟基、硫醇基或氨基的化合物用作封端剂而对树脂末端的羧酸酐及酸酐衍生物进行封端,能够将由上述式(1-1)或式(2-1)表示的结构导入末端。

[0547] 从减少上述加热时从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的观点考虑,作为此类封端剂,优选使用具有含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构及氨基的化合物。

[0548] 而且,此时,可以同时使用后述其他封端剂,从减少从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的观点考虑,还优选不使用其他封端剂。

[0549] 作为具有含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构及氨基的化合物,例如,可举出由下述式(T-1)表示的化合物。

[0550] [化学式39]



[0552] 式(T-1)中,  $\text{L}^1$ 、 $\text{R}^1$ 及 $n$ 分别与上述式(1-1)中的 $\text{L}^1$ 、 $\text{R}^1$ 及 $n$ 含义相同, 优选方式也相同。

[0553] 而且, 还可以利用具有含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构及能够与氨基进行反应的官能团的化合物对树脂末端的氨基进行封端, 由此在特定树脂的末端导入上述含氮杂环结构。

[0554] -其他封端剂-

[0555] 作为上述封端剂, 例如可举出下述化合物。

[0556] 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。而且, 作为单胺的优选化合物, 可举出苯胺、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, 还可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0557] 而且, 对树脂末端的氨基进行封端时, 能够用具有可与氨基反应的官能团的化合物进行封端。作为对氨基优选的封端剂, 可优选羧酸酐、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。而且, 作为羧酸氯化物的优选化合物, 可举出乙酰氯、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、肉桂酰氯、1-金刚烷甲酰氯、七氟丁酰氯、硬脂酰氯、苯甲酰氯等。

[0558] -固体析出-

[0559] 制造聚酰亚胺前驱体等时, 可以包括固体析出工序。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驱体等。为了提高纯化度, 可以对聚酰亚胺前驱体等反复进行再溶解、再沉淀析出、干燥等操作。还可以进一步包括使用离子交换树脂去除离子性杂质的工序。

[0560] (具体例)

[0561] 作为特定树脂的具体例, 例如, 可举出后述实施例中使用的特定树脂或将这些树

脂的末端结构变更为在包含上述含氮杂环结构(该含氮杂环结构含有2个以上的氮原子作为成环原子)的结构的具体例中举出的结构而得的特定树脂,但并不限于于此。

[0562] (含量)

[0563] 特定树脂在本发明的树脂组合物中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。而且,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。

[0564] 本发明的树脂组合物可以仅包含1种特定树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选在上述范围内。

[0565] 而且,本发明的树脂组合物还优选包含至少2种树脂。

[0566] 具体而言,本发明的树脂组合物可以将特定树脂和后述的其他树脂合计包含2种以上,也可以包含2种以上的特定树脂,优选包含2种以上的特定树脂。

[0567] 本发明的树脂组合物包含2种以上的特定树脂时,例如优选包含源自二酐的结构(上述式(2)中的R<sup>115</sup>)互不相同的2种以上的聚酰亚胺前驱体。

[0568] <其他树脂>

[0569] 本发明的树脂组合物可以包含上述特定树脂及与特定树脂不同的其他树脂(以下,还简称为“其他树脂”)。

[0570] 作为其他树脂,可举出与特定树脂不同的聚酰亚胺前驱体、与特定树脂不同的聚酰亚胺、与特定树脂不同的聚苯并噁唑前驱体、与特定树脂不同的聚苯并噁唑、与特定树脂不同的聚酰胺酰亚胺前驱体、与特定树脂不同的聚酰胺酰亚胺、酚树脂、聚酰胺、环氧树脂、聚硅氧烷、包含硅氧烷结构的树脂、(甲基)丙烯酸树脂、(甲基)丙烯酰胺树脂、氨基甲酸酯树脂、丁醛树脂、苯乙烯树脂、聚醚树脂、聚酯树脂等。

[0571] 例如,通过进一步添加(甲基)丙烯酸树脂,可获得涂布性优异的树脂组合物,而且,可获得耐溶剂性优异的图案(固化物)。

[0572] 例如,通过在树脂组合物中添加(甲基)丙烯酸树脂来代替后述聚合性化合物或者除了后述聚合性化合物以外还添加(甲基)丙烯酸树脂,能够提高树脂组合物的涂布性、图案(固化物)的耐溶剂性等,该(甲基)丙烯酸树脂的重均分子量为20,000以下且聚合性基值高(例如,树脂1g中聚合性基的含有摩尔量为 $1 \times 10^{-3}$ 摩尔/g以上)。

[0573] 本发明的树脂组合物包含其他树脂时,其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为1质量%以上,更进一步优选为2质量%以上,再进一步优选为5质量%以上,还进一步优选为10质量%以上。

[0574] 而且,本发明的树脂组合物中的其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下,更进一步优选为60质量%以下,再进一步优选为50质量%以下。

[0575] 而且,作为本发明的树脂组合物的优选的一方式,还能够设为其他树脂的含量低的方式。在上述方式中,其他树脂的含量相对于树脂组合物的总固体成分,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,更进一步优选为5质量%以下,再进一步优选为1质量%以下。上述含量的下限并没有特别限定,0质量%以上即可。

[0576] 本发明的树脂组合物可以仅包含1种其他树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选在上述范围内。

[0577] <聚合性化合物>

[0578] 本发明的树脂组合物优选包含聚合性化合物。

[0579] 作为聚合性化合物,可举出自由基交联剂或其他交联剂。

[0580] (自由基交联剂)

[0581] 本发明的树脂组合物优选包含自由基交联剂。

[0582] 自由基交联剂是具有自由基聚合性基的化合物。作为自由基聚合性基,优选包含烯属不饱和键的基团。作为上述包含烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰基、马来酰亚氨基、(甲基)丙烯酰胺基等具有烯属不饱和键的基团。

[0583] 其中,作为上述包含烯属不饱和键的基团,优选(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基,从反应性的观点考虑,更优选(甲基)丙烯酰基。

[0584] 自由基交联剂优选为具有1个以上烯属不饱和键的化合物,更优选为具有2个以上烯属不饱和键的化合物。自由基交联剂可以具有3个以上烯属不饱和键。

[0585] 作为上述具有2个以上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。

[0586] 而且,从所获得的图案(固化物)的膜强度的观点考虑,本发明的树脂组合物还优选包含具有2个烯属不饱和键的化合物和上述具有3个以上烯属不饱和键的化合物。

[0587] 自由基交联剂的分子量优选为2,000以下,更优选为1,500以下,进一步优选为900以下。自由基交联剂的分子量的下限优选为100以上。

[0588] 作为自由基聚合性化合物的具体例,可举出不饱和羧酸(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类及不饱和羧酸与多价胺化合物的酰胺类。而且,还可优选使用具有羟基、氨基、硫烷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。而且,还优选具有异氰酸酯基或环氧基等亲电子取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物,进而优选,具有卤代基或甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。而且,作为其他例,还能够替代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、乙烯醚、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,该内容编入本说明书中。

[0589] 而且,自由基交联剂还优选为在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。作为其例,能够举出聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、甘油或三羟甲基乙烷等在多官能醇中加成环氧乙烷或环氧丙烷后进行(甲基)丙烯酸酯化的化合物、日本特公昭48-041708号公报、日本特公昭50-006034号公报、日本特开昭51-037193号各公报中记载的氨

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

[0590] 而且,作为上述以外的优选的自由基交联剂,还能够使用日本特开2010-160418号公报、日本特开2010-129825号公报、日本专利第4364216号公报等中记载的具有苄环且具有2个以上的具有烯属不饱和键的基团的化合物、卡多(cardo)树脂。

[0591] 进而,作为其他例子,还能够举出日本特公昭46-043946号公报、日本特公平01-040337号公报、日本特公平01-040336号公报中记载的特定不饱和化合物、日本特开平02-025493号公报中记载的乙烯基膦酸类化合物等。而且,还能够使用日本特开昭61-022048号公报中记载的包含全氟烷基的化合物。进而,还能够使用“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20, No.7, 300~308页(1984年)中作为光聚合性单体及低聚物而介绍的化合物。

[0592] 除了上述以外,还能够优选使用日本特开2015-034964号公报的0048~0051段中记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0087~0131段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0593] 而且,在日本特开平10-062986号公报中作为式(1)及式(2)而与其具体例一同记载的化合物也能够用作自由基交联剂,该化合物是在多官能醇中加成环氧乙烷或环氧丙烷后进行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

[0594] 进而,日本特开2015-187211号公报的0104~0131段中记载的化合物也能够用作自由基交联剂,这些内容编入本说明书中。

[0595] 作为自由基交联剂,优选二季戊四醇三丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-330, (Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制)、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KAYARADD-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(甲基)丙烯酰基经由乙二醇残基或丙二醇残基键合的结构。还能够使用这些的低聚物类型。

[0596] 作为自由基交联剂的市售品,例如可举出Sartomer Company, Inc制具有4个乙烯氧基链的4官能丙烯酸酯SR-494、具有4个乙烯氧基链的2官能甲基丙烯酸酯Sartomer Company, Inc制SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制具有6个亚戊基氧基链的6官能丙烯酸酯DPCA-60、具有3个异亚丁基氧基链的3官能丙烯酸酯TPA-330、氨基甲酸酯低聚物UAS-10、UAB-140(NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制)、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(以上为Kyoisha chemical Co.,Ltd.制)、BLEMMER PME400(NOF CORPORATION.制)等。

[0597] 作为自由基交联剂,还优选日本特公昭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。进而,作为自由基交联剂,还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。

[0598] 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为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,更优选使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应羟基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:使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应羟基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的化合物。作为市售品,例如可举出TOAGOSEI CO.,LTD.制多元酸改质丙烯酸低聚物M-510、M-520等。

[0599] 具有酸基的自由基交联剂的优选酸值为0.1~300mgKOH/g,尤其优选为1~100mgKOH/g。自由基交联剂的酸值只要在上述范围内,则制造时操作性优异,进而显影性优异。而且,聚合性良好。上述酸值按照JIS K 0070:1992的记载进行测量。

[0600] 从图案分辨率和膜伸缩性的观点考虑,树脂组合物优选使用2官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

[0601] 作为具体化合物,能够使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG(聚乙二醇)200二丙烯酸酯、PEG200二甲基丙烯酸酯、PEG600二丙烯酸酯、PEG600二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二甲基丙烯酸酯、双酚A的EO(环氧乙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A的EO加成物二甲基丙烯酸酯、双酚A的PO加成物二丙烯酸酯、双酚A的PO加成物二甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯、异氰脲酸EO改质二丙烯酸酯、异氰脲酸改质二甲基丙烯酸酯、其他具有氨基甲酸酯键的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。这些可以根据需要混合使用2种以上。

[0602] 此外,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。

[0603] 从抑制伴随图案(固化物)的弹性模量控制而产生的翘曲的观点考虑,本发明的树脂组合物能够将单官能自由基交联剂优选用作自由基交联剂。作为单官能自由基交联剂,可优选使用(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸卡必醇酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸环氧丙酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯等(甲基)丙烯酸衍生物、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺等N-乙基化合物类、烯丙基环氧丙醚等。作为单官能自由基交联剂,为了抑制曝光前的挥发,还优选常压下的沸点为100℃以上的化合物。

[0604] 此外,作为2官能以上的自由基交联剂,可举出邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三

烯丙酯等烯丙基化合物类。

[0605] 含有自由基交联剂时,其含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选超过0质量%且60质量%以下。下限更优选为5质量%以上。上限更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0606] 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。并用2种以上时,其合计量优选在上述范围内。

[0607] (其他交联剂)

[0608] 本发明的树脂组合物还优选包含与上述自由基交联剂不同的其他交联剂。

[0609] 本发明中,其他交联剂是指上述自由基交联剂以外的交联剂,优选为在分子内具有多个通过上述光酸产生剂或光碱产生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。

[0610] 上述酸或碱优选为在曝光工序中从光酸产生剂或光碱产生剂产生的酸或碱。

[0611] 作为其他交联剂,优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基及烷氧基甲基中的至少1种基团的化合物,更优选具有选自酰氧基甲基、羟甲基及烷氧基甲基中的至少1种基团直接键合于氮原子的结构的化合物。

[0612] 作为其他交联剂,例如可举出具有如下结构的化合物:使甲醛或甲醛和醇与三聚氰胺、乙炔脲、脲、亚烷基脲、苯并胍胺等含氨基化合物进行反应而用酰氧基甲基、羟甲基或烷氧基甲基取代上述氨基的氢原子而得的结构。这些化合物的制造方法并没有特别限定,只要为具有与通过上述方法制造的化合物相同结构的化合物即可。而且,可以为这些化合物的羟甲基彼此自缩合而成的低聚物。

[0613] 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。

[0614] 其中,本发明的树脂组合物优选包含选自脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂中的至少1种化合物,更优选包含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。

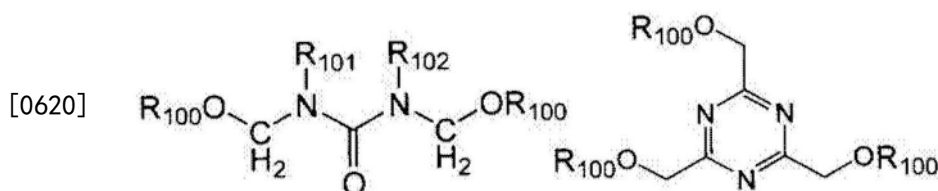
[0615] 作为本发明中的含有烷氧基甲基及酰氧基甲基中的至少1个的化合物,能够举出烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香族基、下述脲结构的氮原子上或三嗪上取代的化合物作为结构例。

[0616] 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为2~5,更优选碳原子数为2或3,进一步优选碳原子数为2。

[0617] 上述化合物所具有的烷氧基甲基及酰氧基甲基的总数优选为1~10,更优选为2~8,尤其优选为3~6。

[0618] 上述化合物的分子量优选为1500以下,优选为180~1200。

[0619] [化学式40]

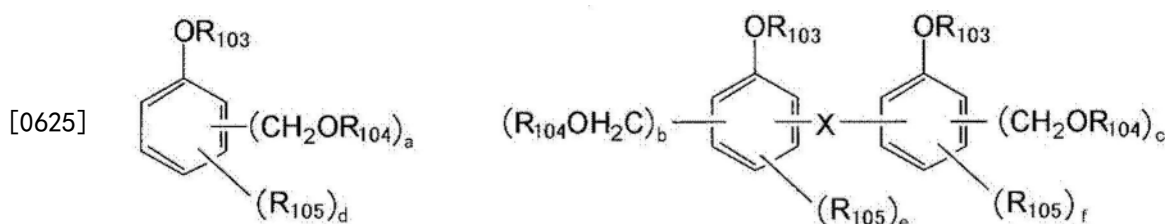


[0621]  $R_{100}$  表示烷基或酰基。

[0622]  $R_{101}$  及  $R_{102}$  分别独立地表示1价有机基团,可以相互键合而形成环。

[0623] 作为烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香族基上取代的化合物,例如能够举出如下述通式的化合物。

[0624] [化学式41]



[0626] 式中, X表示单键或2价有机基团,各 $R_{104}$ 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、芳烷基或借由酸的作用分解并生成碱溶性基的基团(例如,借由酸的作用脱离的基团、由 $-C(R^4)_2COOR^5$ 表示的基团( $R^4$ 分别独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基, $R^5$ 表示借由酸的作用脱离的基团。))。

[0627]  $R_{105}$ 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。

[0628] 关于借由酸的作用分解并生成碱溶性基的基团、借由酸的作用脱离的基团、由 $-C(R^4)_2COOR^5$ 表示的基团中的 $R^5$ ,例如,能够举出 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

[0629] 式中, $R_{36}$ ~ $R_{39}$ 分别独立地表示烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烯基。 $R_{36}$ 与 $R_{37}$ 可以相互键合而形成环。

[0630] 作为上述烷基,优选碳原子数1~10的烷基,更优选碳原子数1~5的烷基。

[0631] 上述烷基可以为直链状、支链状中的任一种。

[0632] 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。

[0633] 上述环烷基可以为单环结构,也可以为稠环等多环结构。

[0634] 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。

[0635] 作为上述芳烷基,优选碳原子数7~20的芳烷基,更优选碳原子数7~16的芳烷基。

[0636] 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。

[0637] 上述烯基优选为碳原子数3~20的烯基,更优选为碳原子数3~16的烯基。

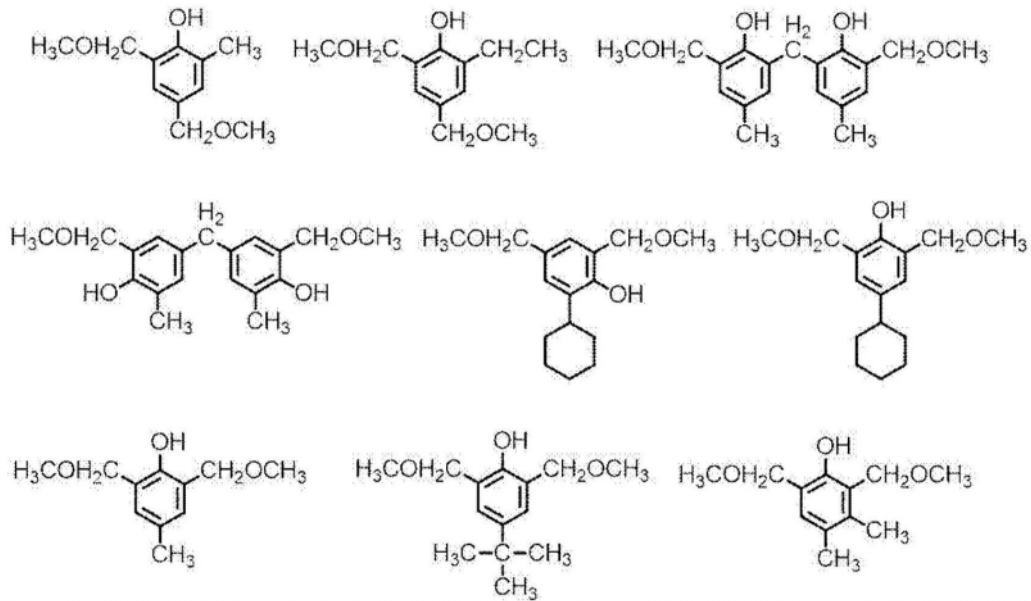
[0638] 而且,这些基团可以在获得本发明的效果的范围内进一步具有公知的取代基。

[0639]  $R_{01}$ 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。

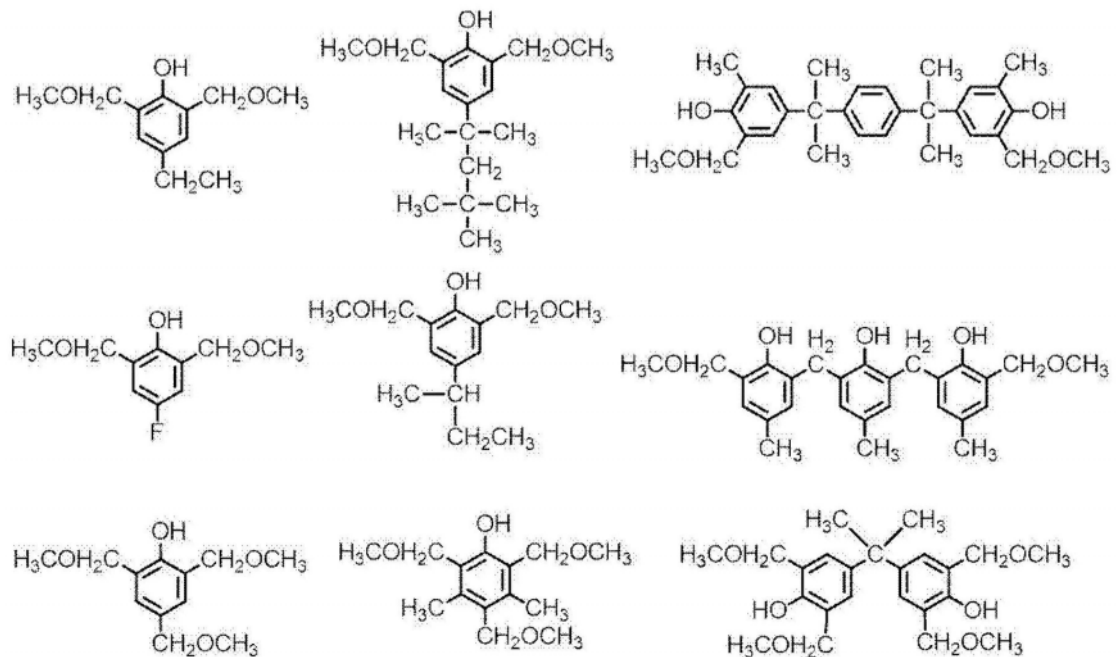
[0640] 作为借由酸的作用分解并生成碱溶性基的基团或借由酸的作用脱离的基团,优选为叔烷基酯基、缩醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。进一步优选为叔烷基酯基、缩醛基。

[0641] 作为具有烷氧基甲基的化合物,具体能够举出以下结构。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,能够举出以下化合物,但并不限于这些。

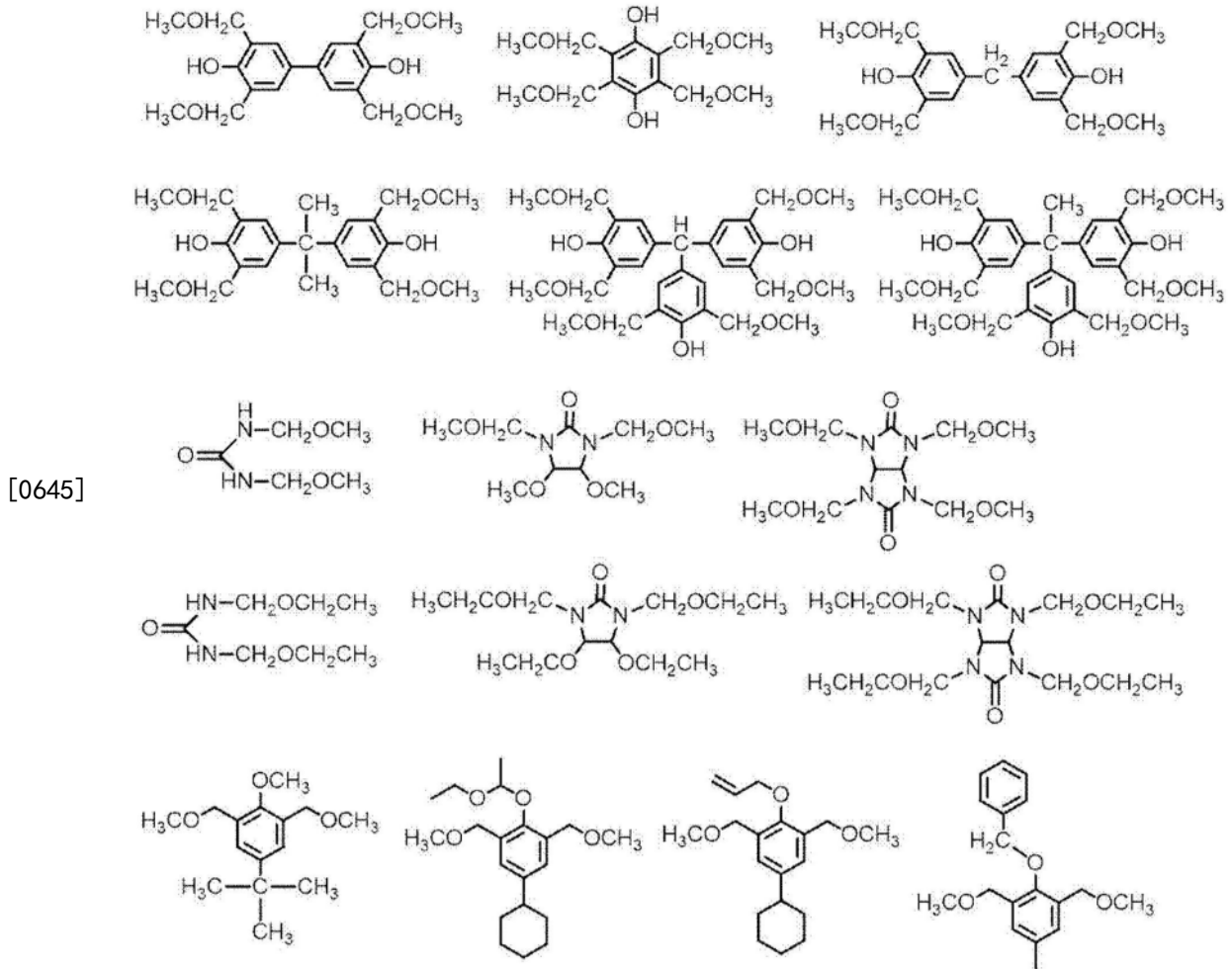
[0642] [化学式42]



[0643]



[0644] [化学式43]



[0646] 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,还可以使用通过公知的方法合成的化合物。

[0647] 从耐热性的观点考虑,优选烷氧基甲基或酰氧基甲基直接在芳香环、三嗪环上取代的化合物。

[0648] 作为三聚氰胺系交联剂的具体例,可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。

[0649] 作为脲系交联剂的具体例,例如,可举出单羟甲基化乙炔脲、二羟甲基化乙炔脲、三羟甲基化乙炔脲、四羟甲基化乙炔脲、单甲氧基甲基化乙炔脲,二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基甲基化乙炔脲、单乙氧基甲基化乙炔脲、二乙氧基甲基化乙炔脲、三乙氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、单丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、单丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲或四丁氧基甲基化乙炔脲等乙炔脲系交联剂;

[0650] 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、

[0651] 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、

[0652] 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、单二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、

[0653] 1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二羟基-2-咪唑啉酮、1,3-二(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮等。

[0654] 作为苯并胍胺系交联剂的具体例,例如,可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。

[0655] 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,还可优选使用选自羟甲基及烷氧基甲基中的至少1种基团直接键合于芳香环(优选为苯环)的化合物。

[0656] 作为此类化合物的具体例,可举出苯二甲醇、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。

[0657] 作为其他交联剂,可以使用市售品,作为优选的市售品,可举出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、N[KALAC MX-750LM(以上为SANWA CHEMICAL CO.,LTD制)等。

[0658] 而且,本发明的树脂组合物还优选包含选自环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及苯并噁嗪化合物中的至少1种化合物作为其他交联剂。

[0659] -环氧化合物(具有环氧基的化合物)-

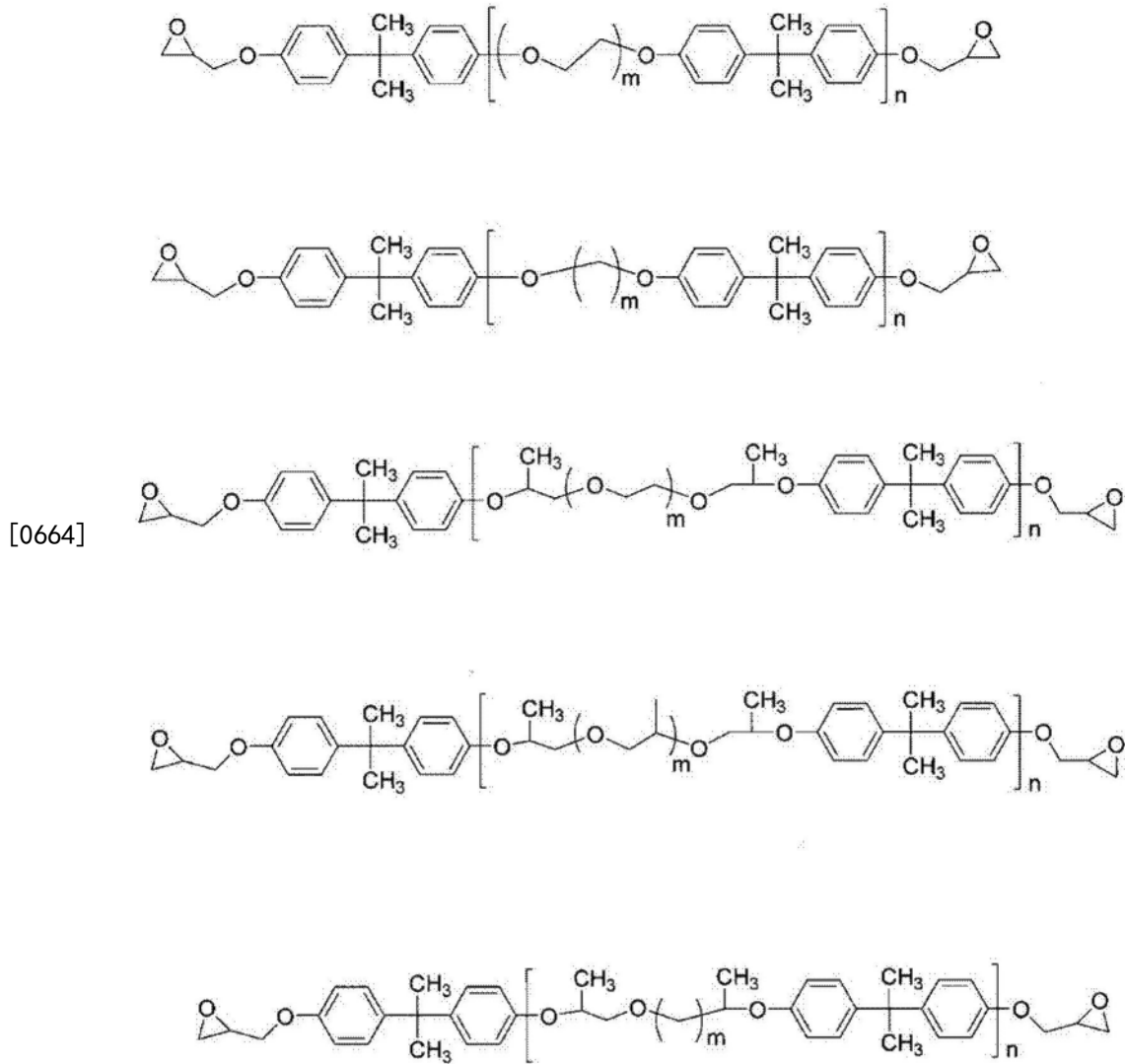
[0660] 作为环氧化合物,优选在一分子中具有2个以上环氧基的化合物。环氧基在200℃以下进行交联反应且不会因交联而引发脱水反应,因此不易引起膜收缩。因此,通过含有环氧化合物,可有效地抑制本发明的树脂组合物的低温固化及翘曲。

[0661] 环氧化合物优选含有聚环氧乙烷。由此,弹性模量进一步降低,并且能够抑制翘曲。聚环氧乙烷是指环氧乙烷的重复单元数为2以上,重复单元数优选为2~15。

[0662] 作为环氧化合物的例子,可举出双酚A型环氧树脂;双酚F型环氧树脂;丙二醇二环

氧丙醚、新戊二醇二环氧丙醚、乙二醇二环氧丙醚、丁二醇二环氧丙醚、己二醇二环氧丙醚、三羟甲基丙烷三环氧丙醚等亚烷基二醇型环氧树脂或多元醇烃型环氧树脂；聚丙二醇二环氧丙醚等聚亚烷基二醇型环氧树脂；聚甲基(环氧丙氧基丙基)硅氧烷等含有环氧基的硅酮等,但并不限于这些。具体而言,可举出EPICLON(注册商标)850-S、EPICLON(注册商标)HP-4032、EPICLON(注册商标)HP-7200、EPICLON(注册商标)HP-820、EPICLON(注册商标)HP-4700、EPICLON(注册商标)HP-4770、EPICLON(注册商标)EXA-830LVP、EPICLON(注册商标)EXA-8183、EPICLON(注册商标)EXA-8169、EPICLON(注册商标)N-660、EPICLON(注册商标)N-665-EXP-S、EPICLON(注册商标)N-740(以上为商品名,DIC Corporation制)、RIKARESIN(注册商标)BEO-20E、RIKARESIN(注册商标)BEO-60E、RIKARESIN(注册商标)HBE-100、RIKARESIN(注册商标)DME-100、RIKARESIN(注册商标)L-200(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)2021P、CELLOXIDE(注册商标)2081、CELLOXIDE(注册商标)2000、EHPE3150、EPOLEAD(注册商标)GT401、EPOLEAD(注册商标)PB4700、EPOLEAD(注册商标)PB3600(以上为商品名,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。而且,还可优选使用以下化合物。

[0663] [化学式44]



[0665] 式中,  $n$  为 1~5 的整数,  $m$  为 1~20 的整数。

[0666] 上述结构中, 从兼顾耐热性及拉伸率的提高的方面考虑, 优选  $n$  为 1~2 且  $m$  为 3~7。

[0667] -氧杂环丁烷化合物(具有氧杂环丁基的化合物) -

[0668] 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。作为具体例, 能够优选使用 TOAGOSEI CO., LTD. 制 ARON OXETANE 系列(例如, OXT-121、OXT-221), 这些可以单独使用, 或者也可以混合 2 种以上。

[0669] -苯并噁嗪化合物(具有苯并噁嗪基的化合物) -

[0670] 苯并噁嗪化合物因由开环加成反应所引起的交联反应而在固化时不发生脱气, 进而减少热收缩而抑制产生翘曲, 因此优选。

[0671] 作为苯并噁嗪化合物的优选例子, 可举出 P-d 型苯并噁嗪、F-a 型苯并噁嗪(以上为商品名, Shikoku Chemicals Corporation 制)、多羟基苯乙烯树脂的苯并噁嗪加成物、苯酚酚醛清漆型二氢苯并噁嗪化合物。这些可以单独使用, 或者可以混合 2 种以上。

[0672] 其他交联剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分, 优选为 0.1~30 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。含有2种以上其他交联剂时,其合计优选在上述范围内。

[0673] (聚合引发剂)

[0674] 本发明的树脂组合物优选包含能够通过光和/或热引发聚合的聚合引发剂。尤其优选包含光聚合引发剂。

[0675] 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。而且,可以为与被光激发的增感剂产生一些作用而生成活性自由基的活性剂。

[0676] 光自由基聚合引发剂优选至少含有1种波长约240~800nm(优选为330~500nm)的范围内的摩尔吸光系数至少为约 $50\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的化合物。化合物的摩尔吸光系数能够利用公知的方法测量。例如,优选通过紫外可见分光光度计(Varian公司制Cary-5 spectrophotometer),使用乙酸乙酯溶剂,在0.01g/L的浓度下进行测量。

[0677] 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、脲衍生物等脲化合物、有机过氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓盐、酮脲醚、氨基苯乙酮等 $\alpha$ -氨基酮化合物、羟基苯乙酮等 $\alpha$ -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,该内容编入本说明书中。而且,可举出日本特开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中记载的过氧化物类光聚合引发剂、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类引发剂,这些内容编入本说明书中。

[0678] 作为酮化合物,例如,可例示日本特开2015-087611号公报的0087段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。市售品中,还可优选使用KAYACURE DETX-S(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)。

[0679] 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类引发剂、日本专利第4225898号中记载的酰基氧化膦类引发剂,该内容编入本说明书中。

[0680] 作为 $\alpha$ -羟基酮类引发剂,能够使用Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为IGMResins B.V.制)、IRGACURE 184(IRGACURE为注册商标)、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE127(商品名:均为BASF公司制)。

[0681] 作为 $\alpha$ -氨基酮类引发剂,能够使用Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad369E、Omnirad 379EG(以上为IGM Resins B.V.制)、IRGACURE 907、IRGACURE 369及IRGACURE 379(商品名:均为BASF公司制)。

[0682] 作为氨基苯乙酮类引发剂,还能够使用将极大吸收波长匹配到365nm或405nm等波长光源的日本特开2009-191179号公报中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0683] 作为酰基氧化膦类引发剂,可举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦等。而且,能够使用Omnirad 819、Omnirad TPO(以上为IGM Resins B.V.制)、IRGACURE-819、IRGACURE-TPO(商品名:均为BASF公司制)。

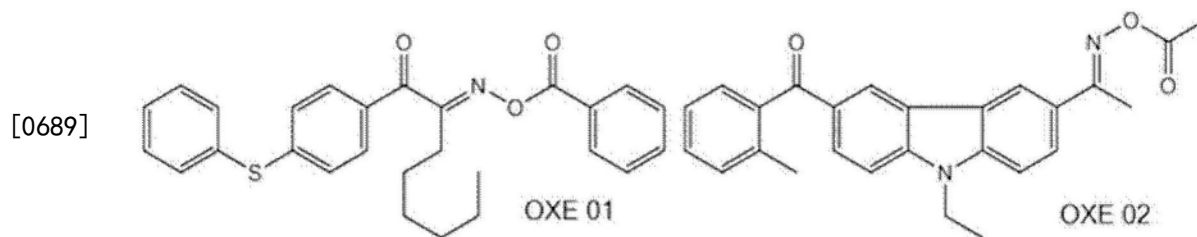
[0684] 作为茂金属化合物,可例示IRGACURE-784、IRGACURE-784EG(均为BASF公司制)、Keycure VIS 813(King Brother Chem Co.,Ltd.制)等。

[0685] 作为光自由基聚合引发剂,可更优选举出脞化合物。通过使用脞化合物,能够进一步有效地提高曝光宽容度。脞化合物的曝光宽容度(曝光余裕)较广且还起到作为光固化促进剂的作用,因此尤其优选。

[0686] 作为脞化合物的具体例,可举出日本特开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,该内容编入本说明书中。

[0687] 作为优选的脞化合物,例如可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-(乙氧基羰氧基(亚氨基))-1-苯基丙-1-酮等。本发明的树脂组合物中,尤其优选使用脞化合物(脞类光自由基聚合引发剂)作为光自由基聚合引发剂。脞类光自由基聚合引发剂在分子内具有连结基团 $>C=N-O-C(=O)-$ 。

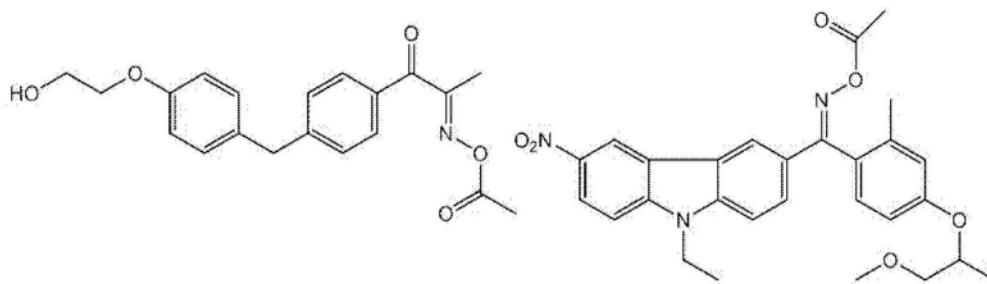
[0688] [化学式45]



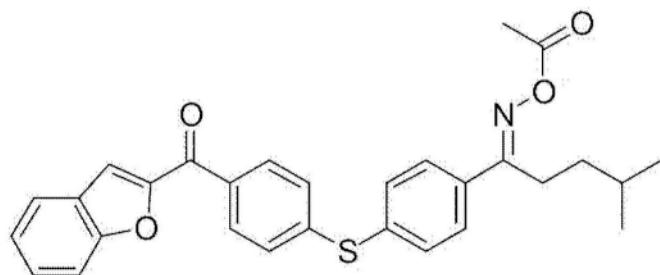
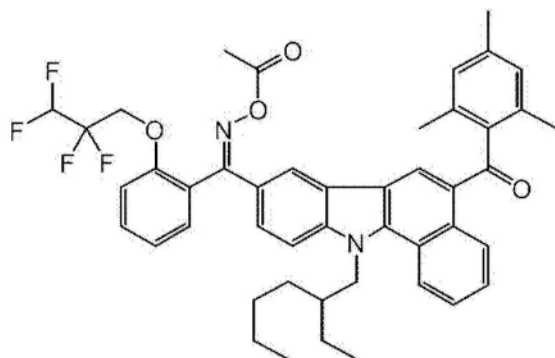
[0690] 市售品中,还可优选使用IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04(以上为BASF公司制)、ADEKA OPTOMER N-1919(ADEKA CORPORATION制,日本特开2012-014052号公报中记载的光自由基聚合引发剂2)。而且,还能够使用TR-PBG-304、TR-PBG-305(Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制)、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930(ADEKA CORPORATION制)。而且,能够使用DFI-091(Daito Chemix Corporation制)、SpeedCure PDO(SARTOMER ARKEMA制)。而且,还

能够使用下述结构的脞化合物。

[0691] [化学式46]



[0692]



[0693] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有茱萸环的脞化合物。作为具有茱萸环的脞化合物的具体例,可举出日本特开2014-137466号公报中记载的化合物、日本专利06636081号中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0694] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有咪唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的脞化合物。作为此类脞化合物的具体例,可举出国际公开第2013/083505号中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0695] 还能够使用具有氟原子的脞化合物。作为此类脞化合物的具体例,可举出日本特开2010-262028号公报中记载的化合物、日本特表2014-500852号公报的0345段中记载的化合物24、36~40、日本特开2013-164471号公报的0101段中记载的化合物(C-3)等,该内容编入本说明书中。

[0696] 作为光聚合引发剂,能够使用具有硝基的脞化合物。具有硝基的脞化合物还优选为二聚物。作为具有硝基的脞化合物的具体例,可举出日本特开2013-114249号公报的0031~0047段、日本特开2014-137466号公报的0008~0012、0070~0079段中记载的化合物、日本专利4223071号公报的0007~0025段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。而且,作为具有硝基的脞化合物,还可举出ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION制)。

[0697] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用具有苯并咪唑骨架的脞化合物。作为具体

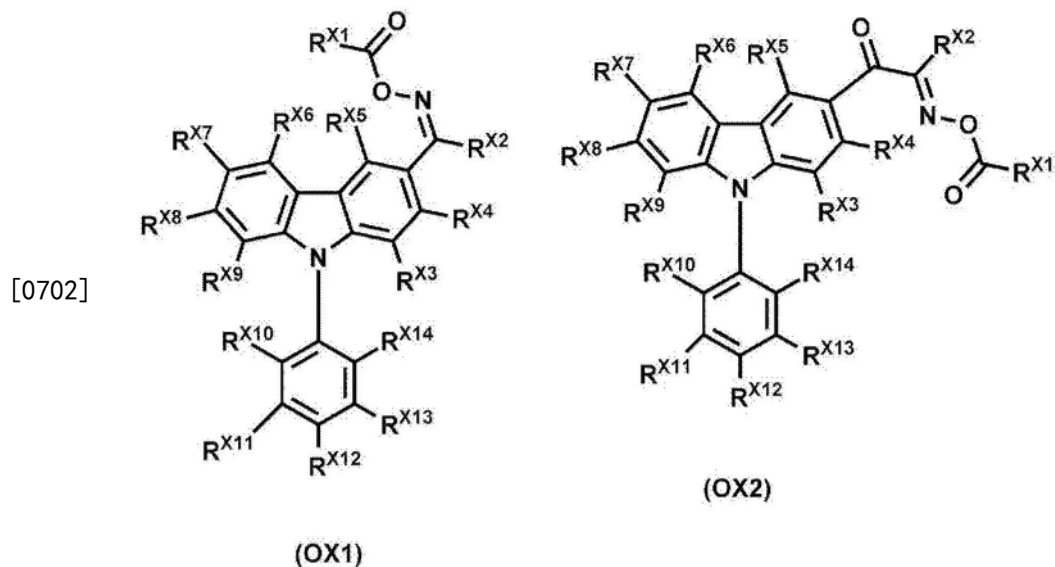
例,可举出国际公开第2015/036910号中记载的OE-01~OE-75。

[0698] 作为光自由基聚合引发剂,还能够使用在咪唑骨架上键合有具有羟基的取代基的脒化合物。作为此类光聚合引发剂,可举出国际公开第2019/088055号中记载的化合物等,该内容编入本说明书中。

[0699] 作为光聚合引发剂,还能够使用具有对芳香族环导入了吸电子基团的芳香族环基 $Ar^{OX1}$ 的脒化合物(以下,还称为脒化合物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考虑,更优选酰基,进一步优选苯甲酰基。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。

[0700] 脒化合物OX优选为选自由式(OX1)表示的化合物及由式(OX2)表示的化合物中的至少1种,更优选为由式(OX2)表示的化合物。

[0701] [化学式47]



[0703] 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、氨甲酰基或氨磺酰基,

[0704]  $R^{X2}$ 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,

[0705]  $R^{X3} \sim R^{X14}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0706] 其中, $R^{X10} \sim R^{X14}$ 中的至少一者为吸电子基团。

[0707] 上述式中,优选 $R^{X12}$ 为吸电子基团且 $R^{X10}$ 、 $R^{X11}$ 、 $R^{X13}$ 、 $R^{X14}$ 为氢原子。

[0708] 作为脒化合物OX的具体例,可举出日本专利第4600600号公报的0083~0105段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0709] 作为最优选的脒化合物,可举出日本特开2007-269779号公报中示出的具有特定取代基的脒化合物、日本特开2009-191061号公报中示出的具有硫芳基的脒化合物等,该内

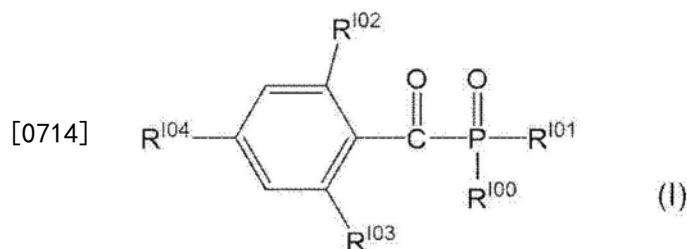
容编入本说明书中。

[0710] 从曝光灵敏度的观点考虑,光自由基聚合引发剂优选为选自三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、肟化合物、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、环戊二烯基-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。

[0711] 更优选的光自由基聚合引发剂为三卤甲基三嗪化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓盐化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物,更进一步优选选自三卤甲基三嗪化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚体、二苯甲酮化合物中的至少1种化合物,再进一步优选使用茂金属化合物或肟化合物。

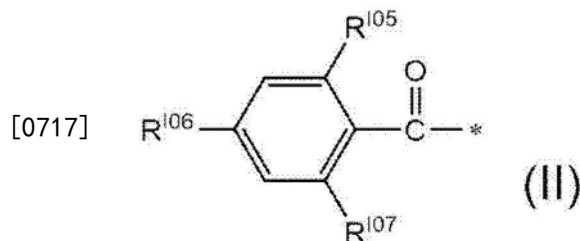
[0712] 而且,光自由基聚合引发剂还能够使用二苯甲酮、 $N,N'$ -四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米氏酮(Michler's ketone))等 $N,N'$ -四烷基-4,4'-二氨基二苯甲酮,2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙酮-1等芳香族酮、烷基蒽醌等与芳香环进行缩环的醌类、苯偶姻烷基醚等苯偶姻醚化合物、苯偶姻、烷基苯偶姻等苯偶姻化合物、苄基二甲基缩酮等苄基衍生物等。而且,还能够使用由下述式(I)表示的化合物。

[0713] [化学式48]



[0715] 式(I)中, $R^{100}$ 为碳原子数1~20的烷基、被1个以上的氧原子中断的碳原子数2~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、苯基、或者碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、卤素原子、环戊基、环己基、碳原子数2~12的烯基、由被1个以上的氧原子中断的碳原子数2~18的烷基及碳原子数1~4的烷基中的至少1个取代的苯基或联苯基, $R^{101}$ 为由式(II)表示的基团或者与 $R^{100}$ 相同的基团, $R^{102}\sim R^{104}$ 各自独立地为碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烷氧基或卤素原子。

[0716] [化学式49]



[0718] 式中, $R^{105}\sim R^{107}$ 与上述式(I)的 $R^{102}\sim R^{104}$ 相同。

[0719] 而且,光自由基聚合引发剂还能够使用国际公开第2015/125469号的0048~0055段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0720] 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。通过使用此类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,因此可获得良好的灵敏度。而且,在使用了非对称结构的化合物时,结晶性下降而在溶剂等中的溶解性变高,随着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3官能以上的光自由基聚合引发剂的具体例,可举出日本特表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物、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,该内容编入本说明书中。

[0721] 包含光聚合引发剂时,其含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,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%,更进一步优选为1.0~10质量%。光聚合引发剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上光聚合引发剂时,合计量优选在上述范围内。

[0722] 此外,有时光聚合引发剂还会作为热聚合引发剂发挥作用,因此有时通过烘箱、加热板等进行加热会进一步促进基于光聚合引发剂的交联。

[0723] (增感剂)

[0724] 树脂组合物可以包含增感剂。增感剂吸收特定的活性放射线而成为电子激发状态。成为电子激发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引起化学变化而分解,并生成自由基、酸或碱。

[0725] 作为可使用的增感剂,能够使用二苯甲酮系、米氏酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺偶氮系、三苯甲烷系、葱醌系、葱系、葱吡啶酮系、苯亚甲基系、氧杂菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、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、靛蓝系等化合物。

[0726] 作为增感剂,例如,可举出米氏酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基亚苄基)环戊烷、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基亚苄基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲氨基)查耳酮、4,4'-双(二乙氨基)查耳酮、对二甲氨基苯亚烯丙基二氢茛苳酮、对二甲氨基苯亚甲基二氢茛苳酮、2-(对二甲氨基苯基联苯)-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)异萘基噻唑、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-苄基-N'-乙基乙醇胺、N-苄基二乙醇胺、N-对甲苯二乙醇胺、N-苄基乙醇胺、4-吗啉基二苯甲酮、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-苄基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯)萘(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。

[0727] 而且,还可以使用其他增感色素。

[0728] 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,该内容编入本说明书中。

[0729] 树脂组合物包含增感剂时,增感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0.1~15质量%,进一步优选为0.5~10质量%。增感剂可以单独使用1种,还可以并用2种以上。

[0730] (链转移剂)

[0731] 本发明的树脂组合物可以含有链转移剂。链转移剂例如在《高分子词典第三版(高分子学会(The Society of Polymer Science, Japan)编,2005年)683-684页》中有定义。作为链转移剂,例如,可以使用在分子内具有-S-S-、-S<sub>2</sub>-S-、-N-O-、SH、PH、RiH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苯甲酸酯、三硫碳酸酯、二硫氨基甲酸酯、黄原酸酯化合物等。这些向低活性自由基供给氢而生成自由基,或者可通过经氧化之后去质子而生成自由基。尤其,能够优选使用硫醇化合物。

[0732] 而且,链转移剂还能够使用国际公开第2015/199219号的0152~0153段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0733] 本发明的树脂组合物具有链转移剂时,链转移剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分100质量份,优选为0.01~20质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.5~5质量份。链转移剂可以为仅1种,也可以为2种以上。链转移剂为2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0734] (光酸产生剂)

[0735] 本发明的树脂组合物优选包含光酸产生剂。

[0736] 光酸产生剂是指通过照射200nm~900nm的光,产生布朗斯台德酸及路易斯酸中的至少一种的化合物。所照射的光优选为波长300nm~450nm的光,更优选为330nm~420nm的光。单独使用光酸产生剂或与增感剂并用时,优选为能够通过感光而产生酸的光酸产生剂。

[0737] 作为所产生的酸的例子,可优选举出卤化氢、羧酸、磺酸、亚磺酸、硫代亚磺酸、磷酸、磷酸单酯、磷酸二酯、硼衍生物、磷衍生物、锑衍生物、过氧化卤素、磺酰胺等。

[0738] 作为用于本发明的树脂组合物的光酸产生剂,例如,可举出醌二叠氮化合物、胍磺酸酯化合物、有机卤化化合物、有机硼酸盐化合物、二砷化合物、镉盐化合物等。

[0739] 从灵敏度、保存稳定性的观点考虑,优选有机卤素化合物、胍磺酸酯化合物、镉盐化合物,从所形成的膜的机械特性等方面考虑,优选胍酯。

[0740] 作为醌二叠氮化合物,可举出醌二叠氮的磺酸通过酯键键合于1元或多元羟基化合物而成的化合物、醌二叠氮的磺酸通过磺酰胺键合于1元或多元氨基化合物而成的化合物、醌二叠氮的磺酸通过酯键和/或磺酰胺键合于多羟基多氨基化合物而成的化合物等。这些多羟基化合物、多氨基化合物、多羟基多氨基化合物无需所有官能团被醌二叠氮取代,优选以平均计官能团总体的40摩尔%以上被醌二叠氮取代。通过含有此类醌二叠氮化合物,能够获得对一般紫外线即汞灯的i射线(波长365nm)、h射线(波长405nm)、g射线(波长436nm)感光的树脂组合物。

[0741] 作为羟基化合物,具体而言,能够举出苯酚、三羟基二苯甲酮、4-甲氧基苯酚、异丙醇、辛醇、叔丁醇、环己醇、萘酚、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、Methylene Tris-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、Dimethylol-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上为商品名,Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(以上为商品名,ASAHI YUKIZAI CORPORATION制)、2,6-二甲氧基甲基-4-叔丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-对甲酚、2,6-二乙酰氧基甲基-对甲酚、萘酚、四羟基二苯甲酮、没食子酸甲酯、双酚A、双酚E、亚甲基双酚、BisP-AP(商品名,Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制)、酚醛清漆树脂等,但并不限于这些。

[0742] 作为氨基化合物,具体而言,能够举出苯胺、甲基苯胺、二乙胺、丁胺、1,4-亚苯基二胺、1,3-亚苯基二胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基硫醚等,但并不限于这些。

[0743] 而且,作为多羟基多氨基化合物,具体而言,能够举出2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、3,3'-二羟基联苯胺等,但并不限于这些。

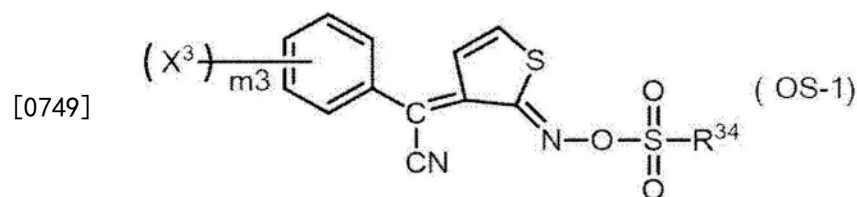
[0744] 其中,作为醌二叠氮化合物,优选包含酚化合物与4-萘醌二叠氮磺酰基的酯。由此,能够获得i射线曝光时的更高的灵敏度和更高的分辨率。

[0745] 本发明的树脂组合物中使用的醌二叠氮化合物的含量相对于树脂100质量份,优选为1~50质量份,更优选为10~40质量份。通过将醌二叠氮化合物的含量设定在该范围,可获得曝光部与未曝光部的对比,由此能够实现高灵敏度化,因此优选。可以根据需要进一步添加增感剂等。

[0746] 光酸产生剂还优选为包含肟磺酸酯基的化合物(以下,还简称为“肟磺酸酯化合物”)。

[0747] 肟磺酸酯化合物只要具有肟磺酸酯基,则并没有特别限制,优选为由下述式(OS-1)、后述式(OS-103)、式(OS-104)或式(OS-105)表示的肟磺酸酯化合物。

[0748] [化学式50]



[0750] 式(OS-1)中, $X^3$ 表示烷基、烷氧基或卤素原子。 $X^3$ 存在多个时,分别可以相同,也可以不同。上述 $X^3$ 中的烷基及烷氧基可以具有取代基。作为上述 $X^3$ 中的烷基,优选碳原子数1~4的直链状或支链状烷基。作为上述 $X^3$ 中的烷氧基,优选碳原子数1~4的直链状或支链状烷氧基。作为上述 $X^3$ 中的卤素原子,优选氯原子或氟原子。

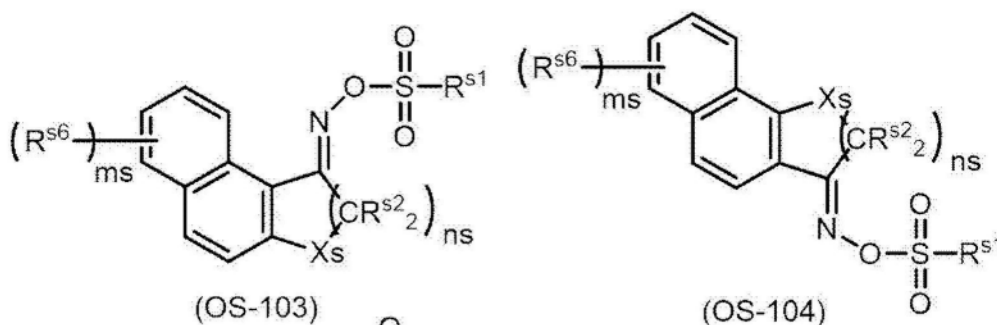
[0751] 式(OS-1)中, $m_3$ 表示0~3的整数,优选0或1。 $m_3$ 为2或3时,多个 $X^3$ 可以相同,也可以不同。

[0752] 式(OS-1)中,  $R^{34}$ 表示烷基或芳基, 优选为碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~5的卤化烷基、碳原子数1~5的卤化烷氧基、可以被W取代的苯基、可以被W取代的萘基或可以被W取代的蒽基。W表示卤素原子、氰基、硝基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~5的卤化烷基或碳原子数1~5的卤化烷氧基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数6~20的卤化芳基。

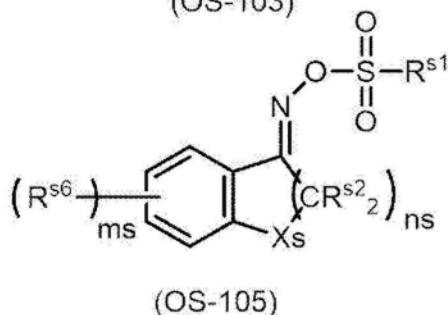
[0753] 式(OS-1)中,  $m_3$ 为3,  $X^3$ 为甲基,  $X^3$ 的取代位置为邻位,  $R^{34}$ 尤其优选为碳原子数1~10的直链状烷基、7,7-二甲基-2-氧代降冰片基甲基或对甲苯基的化合物。

[0754] 作为由式(OS-1)表示的肟磺酸酯化合物的具体例, 可例示在日本特开2011-209692号公报的0064~0068段、日本特开2015-194674号公报的0158~0167段中记载的以下化合物, 这些内容编入本说明书中。

[0755] [化学式51]



[0756]



[0757] 在式(OS-103)~式(OS-105)中,  $R^{s1}$ 表示烷基、芳基或杂芳基,  $R^{s2}$ 存在多个时, 其分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或卤素原子,  $R^{s6}$ 存在多个时, 其分别独立地表示卤素原子、烷基、烷氧基、磺酸基、氨基磺酰基或烷氧基磺酰基,  $X_s$ 表示0或S,  $n_s$ 表示1或2,  $m_s$ 表示0~6的整数。

[0758] 式(OS-103)~式(OS-105)中, 由 $R^{s1}$ 表示的烷基(优选碳原子数1~30)、芳基(优选碳原子数6~30)或杂芳基(优选碳原子数4~30)可以在获得本发明的效果的范围内具有公知的取代基。

[0759] 式(OS-103)~式(OS-105)中,  $R^{s2}$ 优选为氢原子、烷基(优选碳原子数1~12)或芳基(优选碳原子数6~30), 更优选为氢原子或烷基。 $R^{s2}$ 在化合物中存在2个以上时, 优选其中1个或2个为烷基、芳基或卤素原子, 更优选1个为烷基、芳基或卤素原子, 尤其优选1个为烷基且其余为氢原子。由 $R^{s2}$ 表示的烷基或芳基可以在获得本发明的效果的范围内具有公知的取代基。

[0760] 式(OS-103)、式(OS-104)或式(OS-105)中,  $X_s$ 表示0或S, 优选0。上述式(OS-103)~(OS-105)中, 包含 $X_s$ 作为成环原子的环为5元环或6元环。

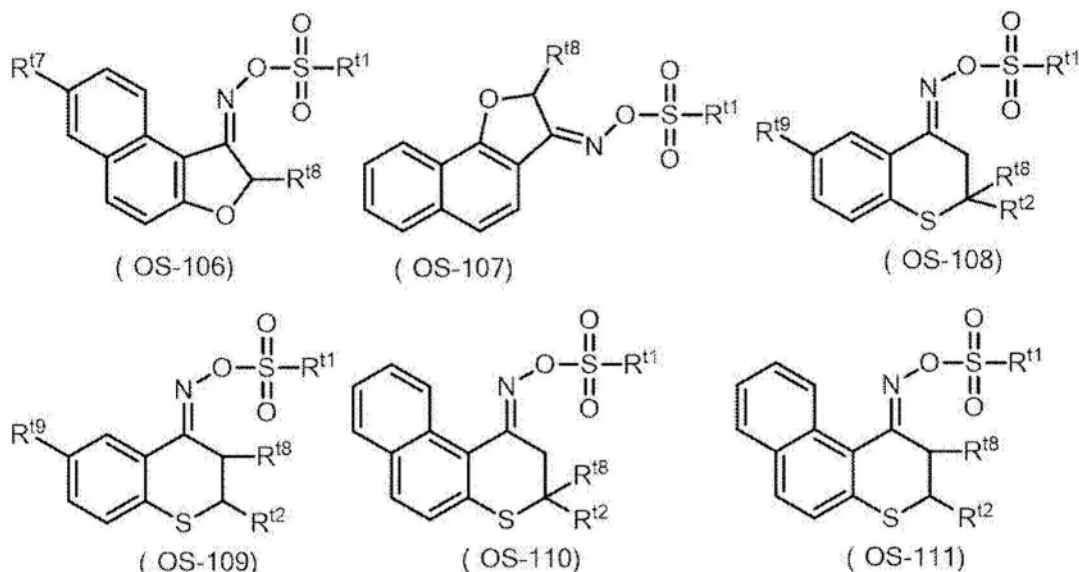
[0761] 式(OS-103)~式(OS-105)中,ns表示1或2,优选Xs为0时ns为1,而且,优选Xs为S时ns为2。

[0762] 式(OS-103)~式(OS-105)中,由R<sup>s6</sup>表示的烷基(优选碳原子数1~30)及烷氧基(优选碳原子数1~30)可以具有取代基。

[0763] 式(OS-103)~式(OS-105)中,ms表示0~6的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,尤其优选为0。

[0764] 而且,由上述式(OS-103)表示的化合物尤其优选为由下述式(OS-106)、式(OS-110)或式(OS-111)表示的化合物,由上述式(OS-104)表示的化合物尤其优选为由下述式(OS-107)表示的化合物,由上述式(OS-105)表示的化合物尤其优选为由下述式(OS-108)或式(OS-109)表示的化合物。

[0765] [化学式52]



[0767] 式(OS-106)~式(OS-111)中,R<sup>t1</sup>表示烷基、芳基或杂芳基,R<sup>t7</sup>表示氢原子或溴原子,R<sup>t8</sup>表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、卤素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基,R<sup>t9</sup>表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基,R<sup>t2</sup>表示氢原子或甲基。

[0768] 式(OS-106)~式(OS-111)中,R<sup>t7</sup>表示氢原子或溴原子,优选氢原子。

[0769] 式(OS-106)~式(OS-111)中,R<sup>t8</sup>表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、卤素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基,优选为碳原子数1~8的烷基、卤素原子或苯基,更优选为碳原子数1~8的烷基,进一步优选为碳原子数1~6的烷基,尤其优选为甲基。

[0770] 式(OS-106)~式(OS-111)中,R<sup>t9</sup>表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基,优选为氢原子。

[0771] R<sup>t2</sup>表示氢原子或甲基,优选为氢原子。

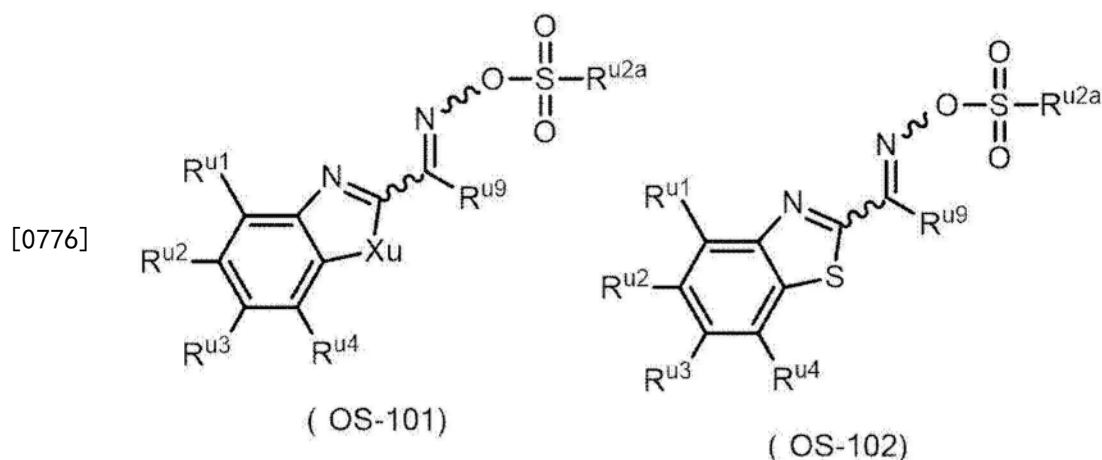
[0772] 而且,上述肟磺酸酯化合物中,肟的立体结构(E,Z)可以为任一种,也可以为混合物。

[0773] 作为由上述式(OS-103)~式(OS-105)表示的肟磺酸酯化合物的具体例,可例示日本特开2011-209692号公报的0088~0095段、日本特开2015-194674号公报的0168~0194段

中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0774] 作为至少包含1个脞磺酸酯基的脞磺酸酯化合物的优选的其他方式,可举出由下述式(OS-101)、式(OS-102)表示的化合物。

[0775] [化学式53]



[0777] 式(OS-101)或式(OS-102)中, $R^{u9}$ 表示氢原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基、氨甲酰基、氨磺酰基、磺基、氰基、芳基或杂芳基。更优选 $R^{u9}$ 为氰基或芳基的方式,进一步优选 $R^{u9}$ 为氰基、苯基或萘基的方式。

[0778] 式(OS-101)或式(OS-102)中, $R^{u2a}$ 表示烷基或芳基。

[0779] 式(OS-101)或式(OS-102)中, $Xu$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{u5}-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR^{u6}H-$ 或 $CR^{u6}R^{u7}-$ , $R^{u5} \sim R^{u7}$ 分别独立地表示烷基或芳基。

[0780] 式(OS-101)或式(OS-102)中, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 分别独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烯基、烷氧基、氨基、烷氧基羰基、烷基羰基、芳基羰基、酰胺基、磺基、氰基或芳基。 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的2个可以分别相互键合而形成环。此时,环可以缩合而与苯环一同形成稠环。作为 $R^{u1} \sim R^{u4}$ ,优选氢原子、卤素原子或烷基,而且,还优选 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的至少2个相互键合而形成芳基的方式。其中,优选 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 均为氢原子的方式。上述取代基均可以进一步具有取代基。

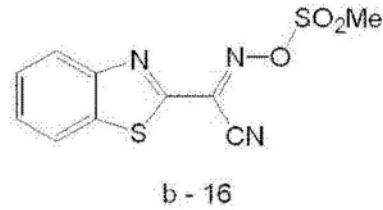
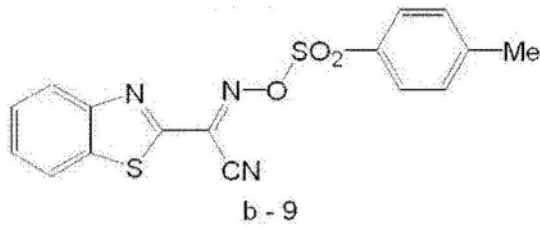
[0781] 由上述式(OS-101)表示的化合物更优选为由式(OS-102)表示的化合物。

[0782] 而且,上述脞磺酸酯化合物中,脞或苯并噻唑环的立体结构(E,Z等)分别可以为任一种,也可以为混合物。

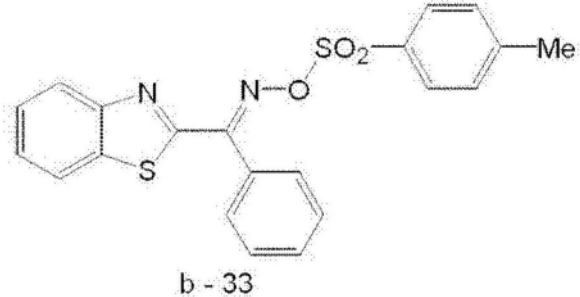
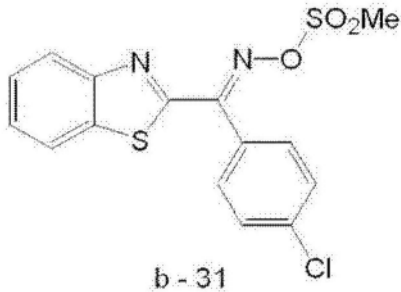
[0783] 作为由式(OS-101)表示的化合物的具体例,可例示日本特开2011-209692号公报的0102~0106段、日本特开2015-194674号公报的0195~0207段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0784] 上述化合物中,优选下述b-9、b-16、b-31、b-33。

[0785] [化学式54]



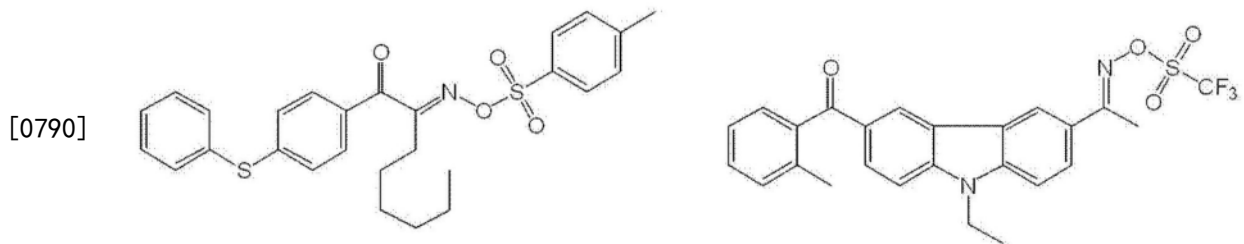
[0786]



[0787] 作为市售品,能够举出WPAG-336(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、WPAG-443(FUJIFILM Wako Pute Chemical Corporation制)、MBZ-101(Midori Kagaku Co.,Ltd.制)等。

[0788] 而且,作为优选例还可举出由下述结构式表示的化合物。

[0789] [化学式55]



[0791] 作为有机卤化化合物,具体而言,可举出若林等“Bull Chem.Soc Japan”42,2924(1969),美国专利第3,905,815号说明书、日本特公昭46-4605号、日本特开昭48-36281号公报、日本特开昭55-32070号公报、日本特开昭60-239736号公报、日本特开昭61-169835号公报、日本特开昭61-169837号公报、日本特开昭62-58241号公报、日本特开昭62-212401号公报、日本特开昭63-70243号公报、日本特开昭63-298339号公报、M.P.Hutt“Jurnal of Heterocyclic Chemistry”1(No3), (1970)等中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。尤其,作为优选例,可举出由三卤甲基取代的噁唑化合物:均三嗪化合物。

[0792] 更优选至少一个单、二或三卤素取代甲基键合于均三嗪环的均三嗪衍生物,具体而言,例如,可举出2,4,6-三(单氯甲基)-均三嗪、2,4,6-三(二氯甲基)-均三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-均三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-正丁基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-( $\alpha,\alpha,\beta$ -三氯乙基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(3,4-环氧苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(1-(对甲氧基苯基)-2,4-丁二烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-苯乙烯基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对异丙氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-萘氧基萘)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-苯硫基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-苄硫基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2,4,6-

三(二溴甲基)-均三嗪、2,4,6-三(三溴甲基)-均三嗪、2-甲基-4,6-双(三溴甲基)-均三嗪、2-甲氧基-4,6-双(三溴甲基)-均三嗪等。

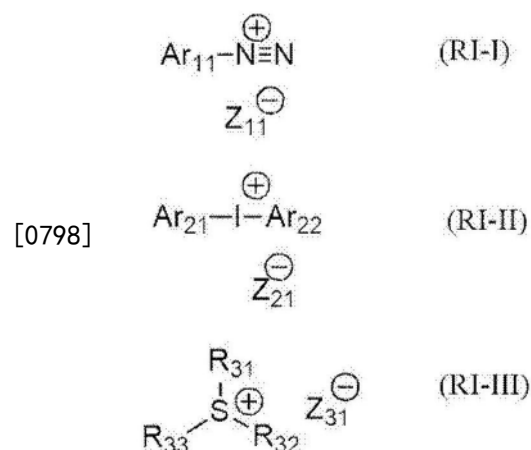
[0793] 作为有机硼酸盐化合物,例如,作为具体例,可举出日本特开昭62-143044号公报、日本特开昭62-150242号公报、日本特开平9-188685号公报、日本特开平9-188686号公报、日本特开平9-188710号公报、日本特开2000-131837号公报、日本特开2002-107916号公报、日本专利第2764769号公报、日本特开2002-116539号公报等、及Kunz, Martin“Rad Tech” 98.Proceeding April 19-22,1998,Chicago”等中记载的有机硼酸盐、日本特开平6-157623号公报、日本特开平6-175564号公报、日本特开平6-175561号公报中记载的有机硼铈络合物或有机硼氧代铈络合物、日本特开平6-175554号公报、日本特开平6-175553号公报中记载的有机硼碘络合物、日本特开平9-188710号公报中记载的有机硼磷络合物、日本特开平6-348011号公报、日本特开平7-128785号公报、日本特开平7-140589号公报、日本特开平7-306527号公报、日本特开平7-292014号公报等的有机硼过渡金属配位络合物等,这些内容编入本说明书中。

[0794] 作为二砷化合物,可举出日本特开昭61-166544号公报、日本特愿2001-132318公报等中记载的化合物及重氮二砷化合物。

[0795] 作为上述镉盐化合物,例如,可举出S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)中记载的重氮盐、美国专利第4,069,055号说明书、日本特开平4-365049号公报等中记载的铵盐、美国专利第4,069,055号、美国专利第4,069,056号的各说明书中记载的磷盐、欧洲专利第104,143号、美国专利第339,049号、美国专利第410,201号的各说明书、日本特开平2-150848号、日本特开平2-296514号公报中记载的碘盐、欧洲专利第370,693号、欧洲专利第390,214号、欧洲专利第233,567号、欧洲专利第297,443号、欧洲专利第297,442号、美国专利第4,933,377号、美国专利第161,811号、美国专利第410,201号、美国专利第339,049号、美国专利第4,760,013号、美国专利第4,734,444号、美国专利第2,833,827号、德国专利第2,904,626号、德国专利第3,604,580号、德国专利第3,604,581号的各说明书中记载的铈盐、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)中记载的硒盐、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)中记载的砷盐、吡啶镉盐等镉盐等,这些内容编入本说明书中。

[0796] 作为镉盐,可举出由下述通式(RI-I)~(RI-III)表示的镉盐。

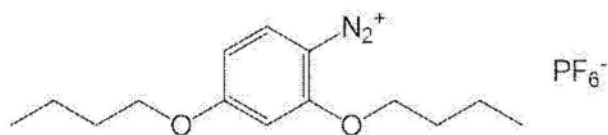
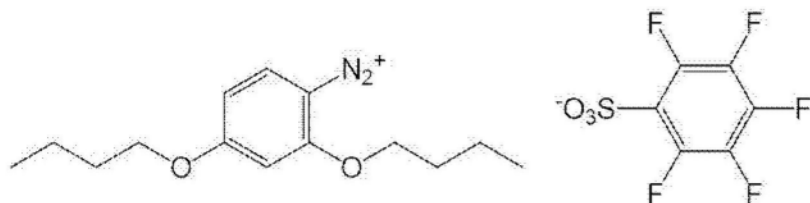
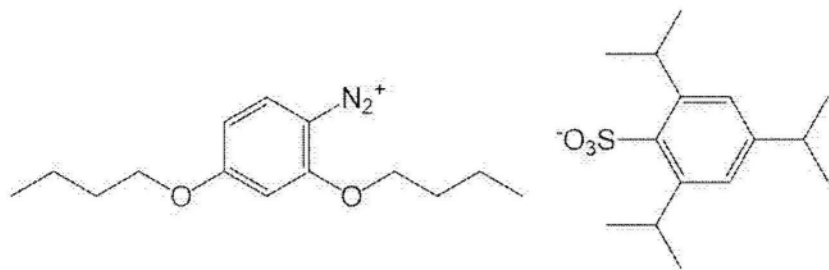
[0797] [化学式56]



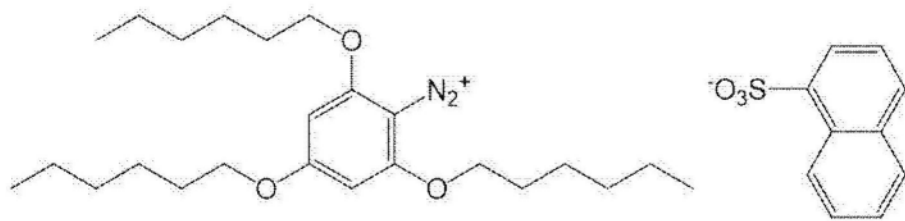
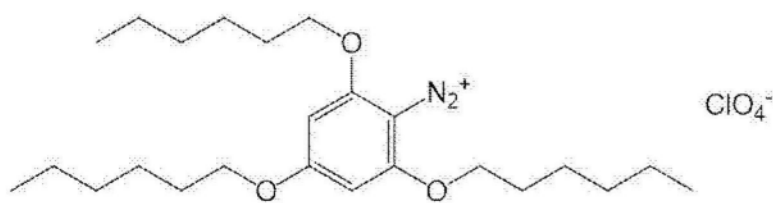
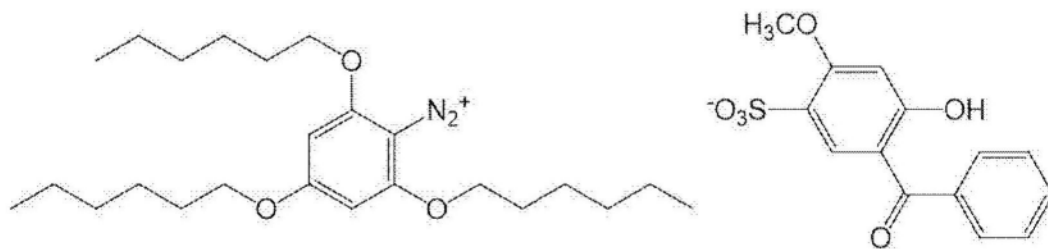
[0799] 式 (RI-I) 中,  $\text{Ar}_{11}$  表示可以具有 1~6 个取代基的碳原子数 20 以下的芳基, 作为优选的取代基, 可举出碳原子数 1~12 的烷基、碳原子数 2~12 的烯基、碳原子数 2~12 的炔基、碳原子数 6~12 的芳基、碳原子数 1~12 的烷氧基、碳原子数 1~12 的芳氧基、卤素原子、碳原子数 1~12 的烷基氨基、碳原子数 2~12 的二烷基氨基、烷基的碳原子数为 1~12 的烷基酰胺基或芳基的碳原子数为 6~20 的芳基酰胺基、羰基、羧基、氰基、磺酰基、碳原子数 1~12 的硫烷基、碳原子数 1~12 的硫芳基。 $\text{Z}_{11}$  表示 1 价阴离子, 卤素离子、过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、硫磺酸根离子、硫酸根离子, 从稳定性方面考虑, 优选过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子。式 (RI-II) 中,  $\text{Ar}_{21}$ 、 $\text{Ar}_{22}$  各自独立地表示可以具有 1~6 个取代基的碳原子数 1~20 的芳基, 作为优选的取代基, 可举出碳原子数 1~12 的烷基、碳原子数 2~12 的烯基、碳原子数 2~12 的炔基、碳原子数 1~12 的芳基、碳原子数 1~12 的烷氧基、碳原子数 1~12 的芳氧基、卤素原子、碳原子数 1~12 的单烷基氨基、烷基的碳原子数分别独立地为 1~12 的二烷基氨基、烷基的碳原子数为 1~12 的烷基酰胺基或芳基酰胺基、羰基、羧基、氰基、磺酰基、碳原子数 1~12 的硫烷基、碳原子数 1~12 的硫芳基。 $\text{Z}_{21}$  表示 1 价阴离子, 卤素离子、过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、硫磺酸根离子、硫酸根离子, 从稳定性、反应性方面考虑, 优选过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、羧酸根离子。式 (RI-III) 中,  $\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$ 、 $\text{R}_{33}$  各自独立地表示可以具有 1~6 个取代基的碳原子数 6~20 的芳基或烷基、烯基、炔基, 从反应性、稳定性方面考虑, 优选芳基。作为优选的取代基, 可举出碳原子数 1~12 的烷基、碳原子数 2~12 的烯基、碳原子数 2~12 的炔基、碳原子数 1~12 的芳基、碳原子数 1~12 的烷氧基、碳原子数 1~12 的芳氧基、卤素原子、碳原子数 1~12 的单烷基氨基、烷基的碳原子数分别独立地为 1~12 的二烷基氨基、烷基的碳原子数为 1~12 的烷基酰胺基或芳基酰胺基、羰基、羧基、氰基、磺酰基、碳原子数 1~12 的硫烷基、碳原子数 1~12 的硫芳基。 $\text{Z}_{31}$  表示 1 价阴离子, 卤素离子、过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、硫磺酸根离子、硫酸根离子, 从稳定性、反应性方面考虑, 优选过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、羧酸根离子。

[0800] 作为优选的光酸产生剂具体例, 可举出以下。

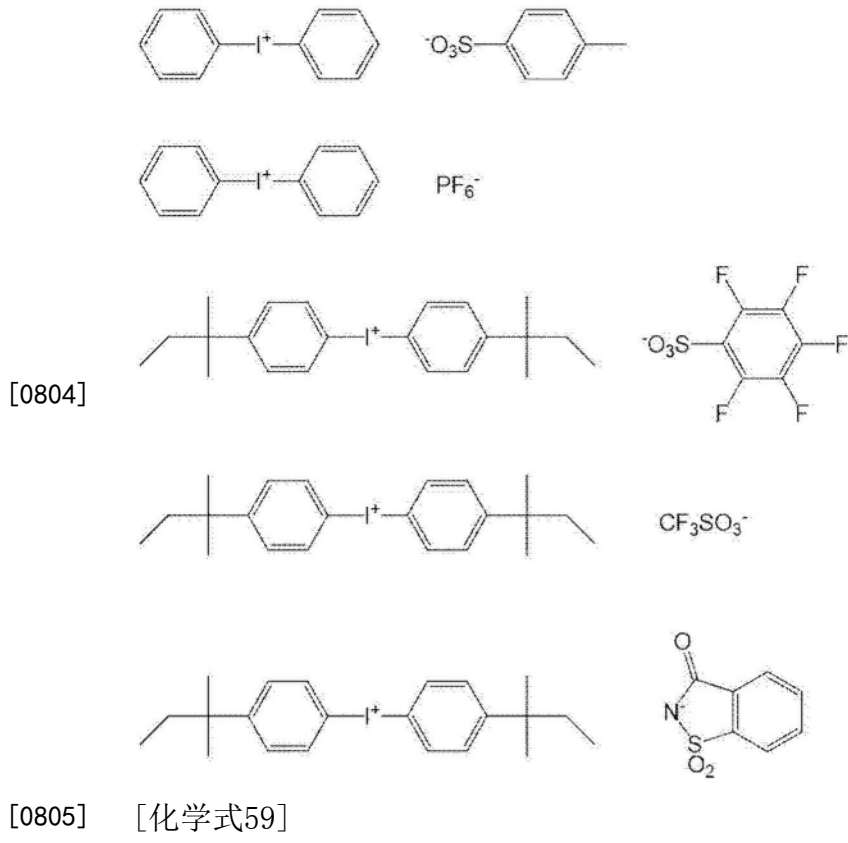
[0801] [化学式 57]

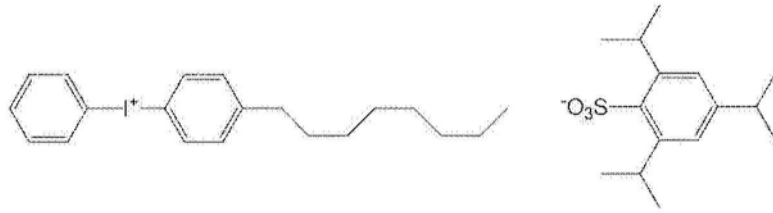


[0802]

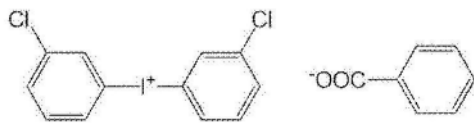
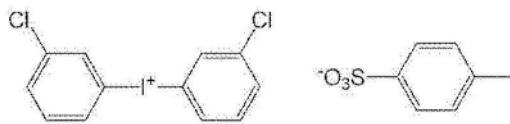
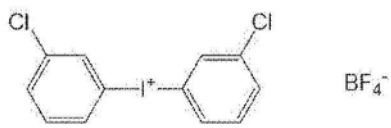


[0803] [化学式58]

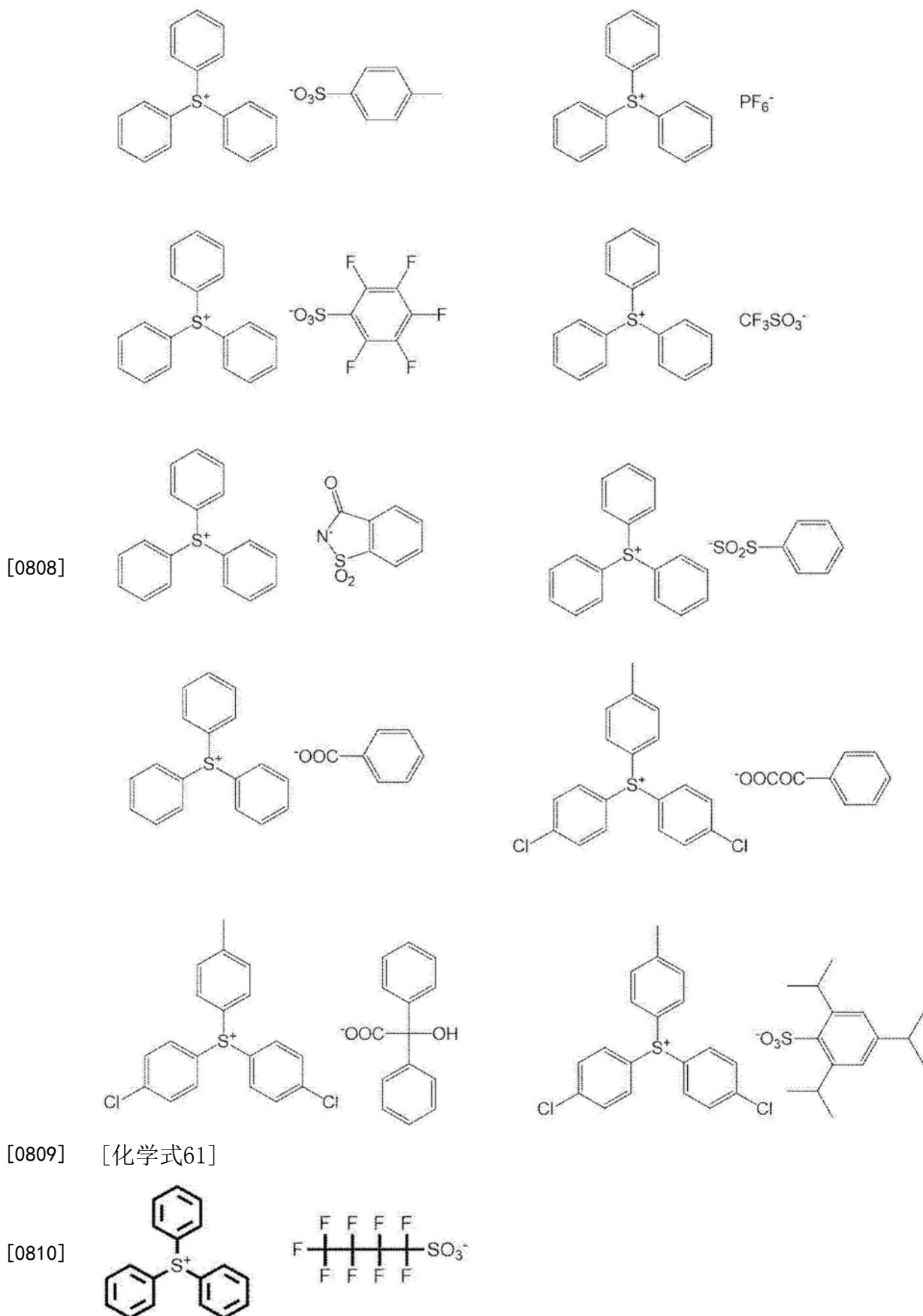




[0806]



[0807] [化学式60]



[0811] 相对于树脂组合物的总固体成分,光酸产生剂优选使用0.1~20质量%,更优选使

用0.5~18质量%，进一步优选使用0.5~10质量%，更进一步优选使用0.5~3质量%，再进一步优选使用0.5~1.2质量%。

[0812] 光酸产生剂可以单独使用1种，也可以组合使用多种。组合多种时，这些的合计量优选在上述范围内。

[0813] 而且，为了赋予对所需光源的感光性，还优选与增感剂并用。

[0814] <碱产生剂>

[0815] 本发明的树脂组合物可以包含碱产生剂。在此，碱产生剂是指能够通过物理作用或化学作用产生碱的化合物。作为对本发明的树脂组合物来说优选的碱产生剂，可举出热碱产生剂及光碱产生剂。

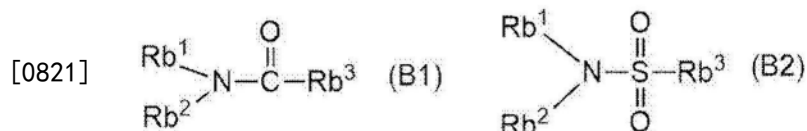
[0816] 尤其，树脂组合物包含环化树脂的前驱体时，树脂组合物优选包含碱产生剂。通过树脂组合物含有热碱产生剂，例如能够通过加热来促进前驱体的环化反应，从而固化物的机械特性、耐药品性变良好，例如作为半导体封装中包含的再配线层用层间绝缘膜的性能变良好。

[0817] 作为碱产生剂，可以为离子型碱产生剂，也可以为非离子型碱产生剂。作为从碱产生剂产生的碱，例如，可举出仲胺、叔胺。

[0818] 本发明所涉及的碱产生剂并没有特别限制，能够使用公知的碱产生剂。作为公知的碱产生剂，例如，能够使用氨甲酰基脲化合物、氨甲酰基羟基胺化合物、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、 $\alpha$ -氨基苯乙酮衍生物化合物、季铵盐衍生物化合物、吡啶鎓盐、 $\alpha$ -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、酰氧基氨基化合物等。

[0819] 作为非离子型碱产生剂的具体化合物，可举出由式(B1)、式(B2)、或式(B3)表示的化合物。

[0820] [化学式62]



[0822] 式(B1)及式(B2)中， $Rb^1$ 、 $Rb^2$ 及 $Rb^3$ 分别独立地为不具有叔胺结构的有机基团、卤素原子或氢原子。其中， $Rb^1$ 及 $Rb^2$ 不会同时成为氢原子。而且， $Rb^1$ 、 $Rb^2$ 及 $Rb^3$ 均不具有羧基。此外，在本说明书中，叔胺结构是指3价氮原子的3个连结键均与烃系碳原子进行共价键合的结构。因此，在所键合的碳原子为形成羰基的碳原子时，即与氮原子一同形成酰胺基时，不限于此。

[0823] 式(B1)、(B2)中，优选 $Rb^1$ 、 $Rb^2$ 及 $Rb^3$ 中的至少1个包含环状结构，更优选至少2个包含环状结构。作为环状结构，可以为单环及稠环中的任一种，优选单环或2个单环缩合而成的稠环。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。

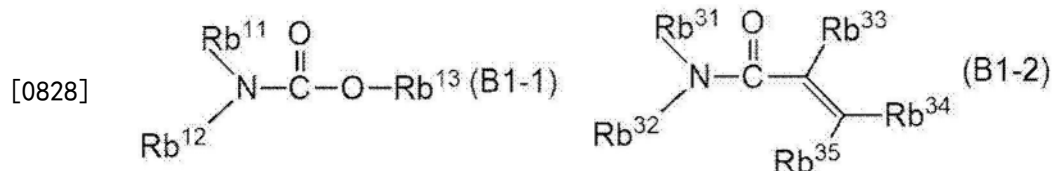
[0824] 更具体而言， $Rb^1$ 及 $Rb^2$ 优选为氢原子、烷基(优选碳原子数1~24，更优选2~18，进一步优选3~12)、烯基(优选碳原子数2~24，更优选2~18，进一步优选3~12)、芳基(优选碳原子数6~22，更优选6~18，进一步优选6~10)或芳烷基(优选碳原子数7~25，更优选7

~19,进一步优选7~12)。这些基团可以在发挥本发明的效果的范围内具有取代基。 $Rb^1$ 与 $Rb^2$ 可以相互键合而形成环。作为所形成的环,优选4~7元的含氮杂环。尤其, $Rb^1$ 及 $Rb^2$ 优选为可具有取代基的直链、支链或环状烷基(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),进一步优选为可具有取代基的环己基。

[0825] 作为 $Rb^3$ ,可举出烷基(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)、芳烯基、芳烷氧基。 $Rb^3$ 可以在发挥本发明的效果的范围内进一步具有取代基。

[0826] 由式(B1)表示的化合物优选为由下述式(B1-1)或下述式(B1-2)表示的化合物。

[0827] [化学式63]



[0829] 式中, $Rb^{11}$ 及 $Rb^{12}$ 和 $Rb^{31}$ 及 $Rb^{32}$ 分别与式(B1)中的 $Rb^1$ 及 $Rb^2$ 含义相同。

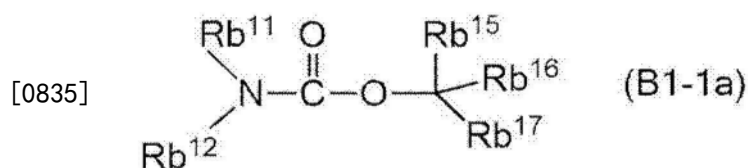
[0830]  $Rb^{13}$ 为烷基(优选碳原子数1~24,更优选2~18,进一步优选3~12)、烯基(优选碳原子数2~24,更优选2~18,进一步优选3~12)、芳基(优选碳原子数6~22,更优选6~18,进一步优选6~12)、芳烷基(优选碳原子数7~23,更优选7~19,进一步优选7~12),可以在发挥本发明的效果的范围内具有取代基。其中, $Rb^{13}$ 优选为芳烷基。

[0831]  $Rb^{33}$ 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。

[0832]  $Rb^{35}$ 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。

[0833] 由式(B1-1)表示的化合物还优选为由式(B1-1a)表示的化合物。

[0834] [化学式64]



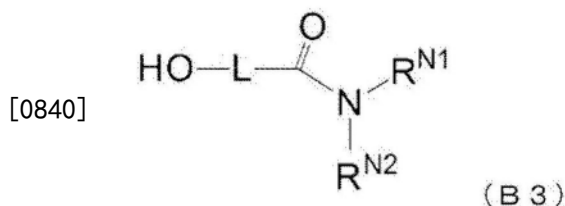
[0836]  $Rb^{11}$ 及 $Rb^{12}$ 与式(B1-1)中的 $Rb^{11}$ 及 $Rb^{12}$ 含义相同。

[0837]  $Rb^{15}$ 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。

[0838] Rb<sup>17</sup>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。

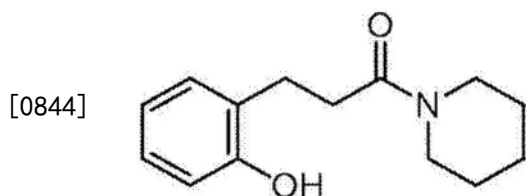
[0839] [化学式65]



[0841] 式(B3)中,L为在将相邻的氧原子与碳原子进行连结的连结链的路径上具有饱和烃基的2价烃基,表示连结链的路径上的原子数为3以上的烃基。而且,R<sup>N1</sup>及R<sup>N2</sup>分别独立地表示1价有机基团。

[0842] 本说明书中,“连结链”是指在将连结对象的2个原子或原子群之间进行连结的路径上的原子链中,将这些连结对象以最短(最小原子数)距离连结的链。例如,在由下述式表示的化合物中,L由亚苯乙烯构成,具有乙烯基作为饱和烃基,连结链由4个碳原子构成,连结链的路径上的原子数(即,构成连结链的原子的数量,以下,还称为“连结链长”或“连结链的长度”)为4。

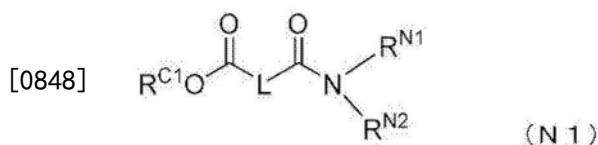
[0843] [化学式66]



[0845] 式(B3)的L中的碳原子数(还包括除了连结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。从使上述分子内的环化反应快速进行的观点考虑,L的连结链长的上限优选为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的连结链长优选为4或5,最优选为4。作为碱产生剂的优选化合物具体例,例如,还可举出国际公开第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。

[0846] 而且,碱产生剂还优选包含由下述式(N1)表示的化合物。

[0847] [化学式67]



[0849] 式(N1)中,R<sup>N1</sup>及R<sup>N2</sup>分别独立地表示1价有机基团,R<sup>C1</sup>表示氢原子或保护基,L表示2

价连结基团。

[0850] L为2价连结基团,优选为2价有机基团。连结基团的连结链长优选为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。连结链长是指在式中的2个羰基之间成为最短路径的原子排列中存在的原子数。

[0851] 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,能够举出脂肪族烃基(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。作为 $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ ,若使用脂肪族烃基,则所产生的碱的碱性高,因此优选。此外,脂肪族烃基及芳香族烃基可以具有取代基,而且,脂肪族烃基及芳香族烃基还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,可例示脂肪族烃基在烃链中具有氧原子的方式。

[0852] 作为构成 $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 的脂肪族烃基,可举出直链或支链的链状烷基、环状烷基、链状烷基与环状烷基的组合所涉及的基团、链中具有氧原子的烷基。直链或支链的链状烷基优选碳原子数为1~24,更优选为2~18,进一步优选为3~12。例如,直链或支链的链状烷基可举出甲基、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。

[0853] 环状烷基优选碳原子数为3~12,更优选为3~6。环状烷基例如可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。

[0854] 链状烷基与环状烷基的组合所涉及的基团优选碳原子数为4~24,更优选为4~18,进一步优选为4~12。链状烷基与环状烷基的组合所涉及的基团,例如可举出环己基甲基、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。

[0855] 链中具有氧原子的烷基优选碳原子数为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4。链中具有氧原子的烷基可以为链状或环状,也可以为直链或支链。

[0856] 其中,从提高后述分解生成碱的沸点的观点考虑, $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 优选为碳原子数5~12的烷基。其中,在重视与金属(例如铜)层层叠时的粘附性的配方中,优选具有环状烷基的基团、碳原子数1~8的烷基。

[0857]  $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 可以彼此连结而形成环状结构。形成环状结构时,可以在链中具有氧原子等。而且, $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 所形成的环状结构可以为单环,也可以为稠环,优选单环。作为所形成的环状结构,优选含有式(N1)中的氮原子的5元环或6元环,例如可举出吡咯环、咪唑环、吡啶环、吡咯啉环、吡咯烷环、咪唑啉环、吡啶啉环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环等,可优选举出吡咯啉环、吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环。

[0858]  $R^{C1}$ 表示氢原子或保护基,优选氢原子。

[0859] 作为保护基,优选通过酸或碱的作用而分解的保护基,可优选举出通过酸而分解的保护基。

[0860] 作为保护基的具体例,可举出链状或环状烷基或链中具有氧原子的链状或环状烷基。作为链状或环状烷基,可举出甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环己基等。作为链中具有氧原子的链状烷基,具体而言,可举出烷氧基烷基,更具体而言,可举出甲氧基甲基(MOM)、乙氧基乙基(EE)等。作为链中具有氧原子的环状烷基,可举出环氧基、环氧丙基、氧杂环丁基、四氢呋喃基、四氢吡喃(THP)基等。

[0861] 作为构成L的2价连结基团,并没有特别限定,优选烃基,更优选脂肪族烃基。烃基可以具有取代基,而且,还可以在烃链中具有碳原子以外的种类的原子。更具体而言,优选为可以在链中具有氧原子的2价烃连结基团,更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所涉及的基团,进一步优选可以在链中具有氧原子的2价脂肪族烃基。这些基团优选不具有氧原子。

[0862] 2价烃连结基团优选碳原子数为1~24,更优选为2~12,进一步优选为2~6。2价脂肪族烃基优选碳原子数为1~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4。2价芳香族烃基优选碳原子数为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10。2价脂肪族烃基与2价芳香族烃基的组合所涉及的基团(例如,亚芳基烷基)优选碳原子数为7~22,更优选为7~18,进一步优选为7~10。

[0863] 作为连结基团L,具体而言,优选直链或支链的链状亚烷基、环状亚烷基、链状亚烷基与环状亚烷基的组合所涉及的基团、链中具有氧原子的亚烷基、直链或支链的链状亚烯基、环状亚烯基、亚芳基、亚芳基亚烷基。

[0864] 直链或支链的链状亚烷基优选碳原子数为1~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4。

[0865] 环状亚烷基优选碳原子数为3~12,更优选为3~6。

[0866] 链状亚烷基与环状亚烷基的组合所涉及的基团优选碳原子数为4~24,更优选为4~12,进一步优选为4~6。

[0867] 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。链中具有氧原子的亚烷基优选碳原子数为1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0868] 直链或支链的链状亚烯基优选碳原子数为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~3。直链或支链的链状亚烯基优选C=C键的数量为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~3。

[0869] 环状亚烯基优选碳原子数为3~12,更优选为3~6。环状亚烯基优选C=C键的数量为1~6,更优选为1~4,进一步优选为1~2。

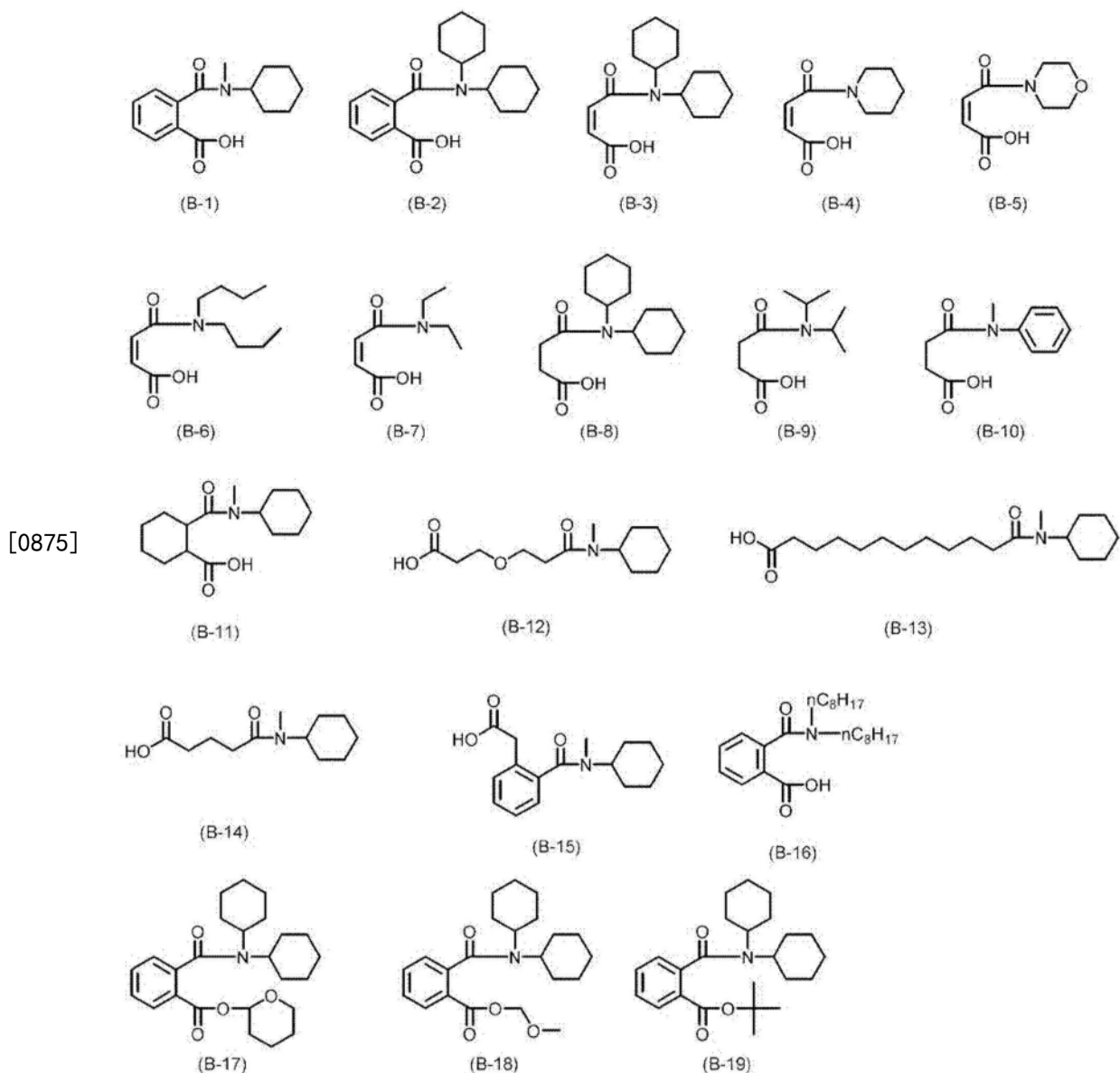
[0870] 亚芳基优选碳原子数为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10。

[0871] 亚芳基亚烷基优选碳原子数为7~23,更优选为7~19,进一步优选为7~11。

[0872] 其中,优选链状亚烷基、环状亚烷基、链中具有氧原子的亚烷基、链状亚烯基、亚芳基、亚芳基亚烷基,更优选1,2-乙烯基、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)、乙烯氧基乙烯基(尤其1,2-乙烯氧基-1,2-乙烯基)。

[0873] 作为碱产生剂,可举出下述例子,但本发明不应被此作限定性解释。

[0874] [化学式68]

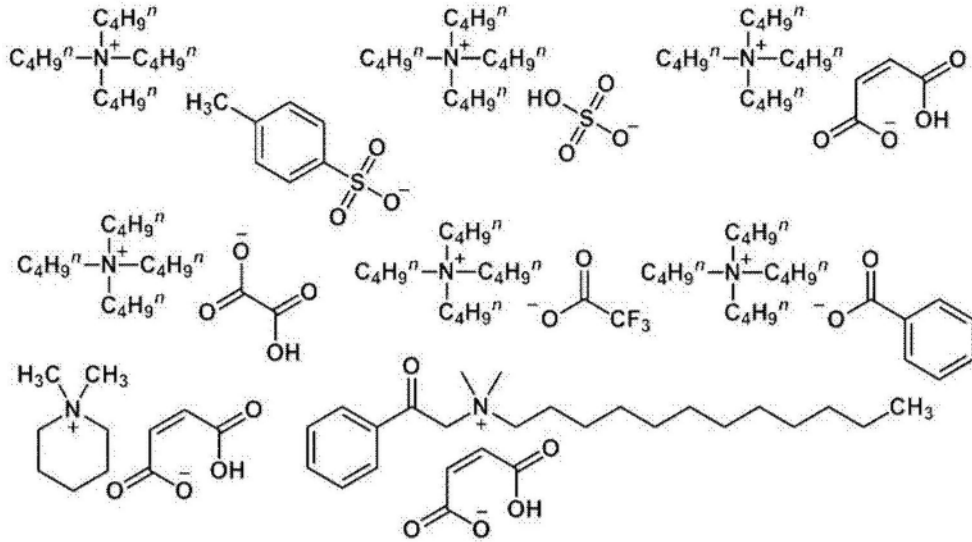


[0876] 非离子型碱产生剂的分子量优选为800以下,更优选为600以下,进一步优选为500以下。作为下限,优选为100以上,更优选为200以上,进一步优选为300以上。

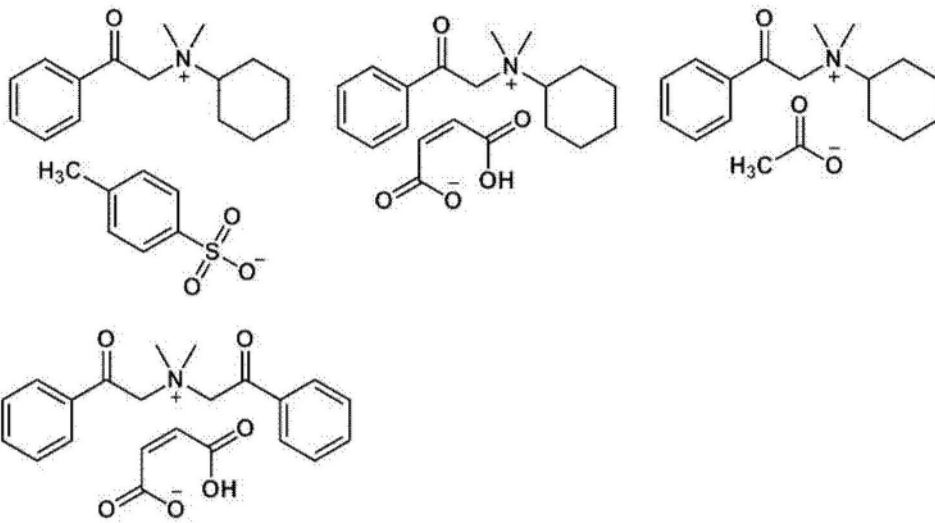
[0877] 作为离子型碱产生剂的优选化合物具体例,例如,还可举出国际公开第2018/038002号的0148~0163段中记载的化合物。

[0878] 作为铵盐的具体例,能够举出以下化合物,但本发明并不限于这些。

[0879] [化学式69]

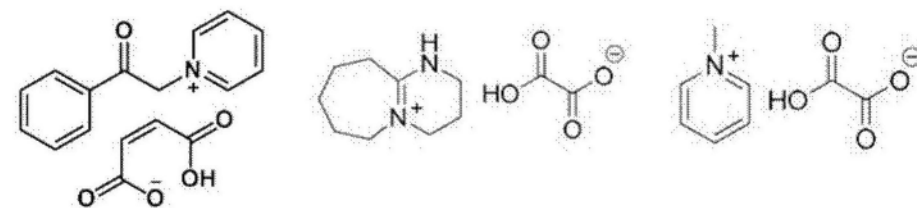


[0880]

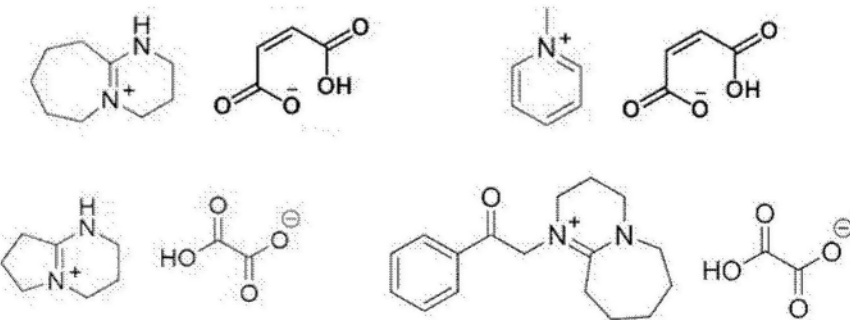


[0881] 作为亚胺盐的具体例,能够举出以下化合物,但本发明并不限于这些。

[0882] [化学式70]



[0883]



[0884] 本发明的树脂组合物包含碱产生剂时,碱产生剂的含量相对于本发明的树脂组合物中的树脂100质量份,优选为0.1~50质量份。下限更优选为0.3质量份以上,进一步优选

为0.5质量份以上。上限更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为10质量份以下,也可以为5质量份以下,还可以为4质量份以下。

[0885] 碱产生剂能够使用1种或2种以上。使用2种以上时,合计量优选在上述范围内。

[0886] <溶剂>

[0887] 本发明的树脂组合物优选包含溶剂。

[0888] 溶剂能够任意使用公知的溶剂。溶剂优选为有机溶剂。作为有机溶剂,可举出酯类、醚类、酮类、环状烃类、亚砷类、酰胺类、脲类、醇类等化合物。

[0889] 作为酯类,例如可优选举出乙酸乙酯、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、 $\gamma$ -丁内酯、 $\epsilon$ -己内酯、6-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。

[0890] 作为醚类,例如,可优选举出乙二醇二甲醚、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。

[0891] 作为酮类,例如,可优选举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基环己酮、左旋葡萄糖酮(levoglucosenone)、二氢左旋葡萄糖酮等。

[0892] 作为环状烃类,例如,可优选举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类。

[0893] 作为亚砷类,例如可优选举出二甲基亚砷。

[0894] 作为酰胺类,可优选举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、N-乙酰基吗啉、N-乙酰基吗啉等。

[0895] 作为脲类,可优选举出N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

[0896] 作为醇类,可举出甲醇、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、乙二醇单苯醚、乙二醇单苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

[0897] 从改良涂布面性状等观点考虑,溶剂还优选混合2种以上的形态。

[0898] 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、 $\gamma$ -丁内酯、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。尤其优选并用二甲基亚砷和 $\gamma$ -丁内酯、或并用N-甲基-2-吡咯烷酮和乳酸乙酯。

[0899] 关于溶剂的含量,从涂布性的观点考虑,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,更优选设为总固体成分浓度成为5~75质量%的量,进一步优选设为总固体成分浓度成为10~70质量%的量,更进一步优选设为总固体成分浓度成为20~70质量%。溶剂含量根据涂膜所需的厚度和涂布方法进行调整即可。

[0900] 本发明的树脂组合物可以仅含有1种溶剂,也可以含有2种以上。包含2种以上溶剂时,其合计优选在上述范围内。

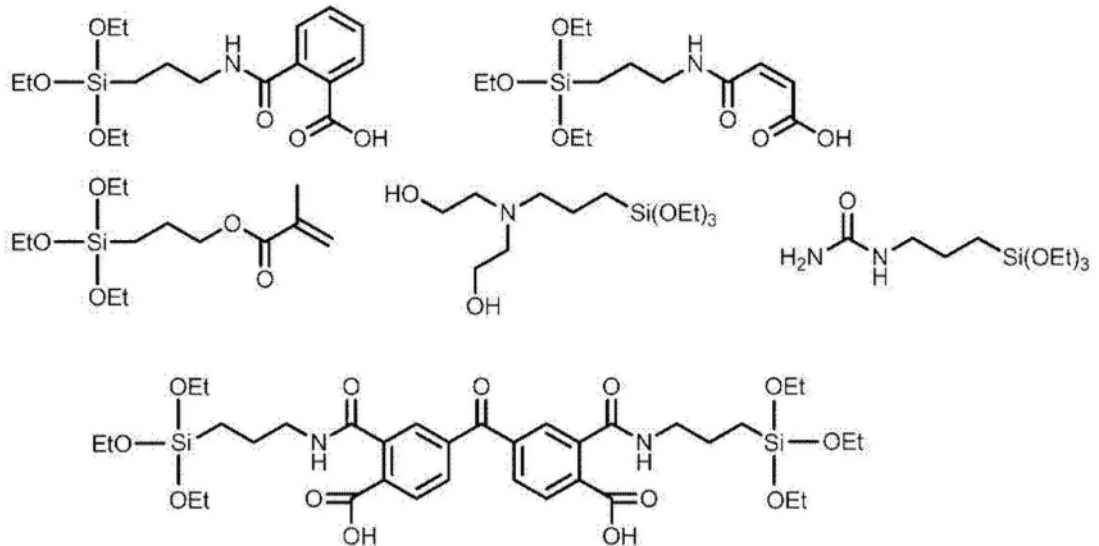
[0901] <金属粘接性改良剂>

[0902] 本发明的树脂组合物优选包含用于提高与在电极或配线等中使用的金属材料的粘接性的金属粘接性改良剂。作为金属粘接性改良剂,可举出具有烷氧基硅基的硅烷偶联剂、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、 $\beta$ -酮酸酯化合物、氨基化合物等。

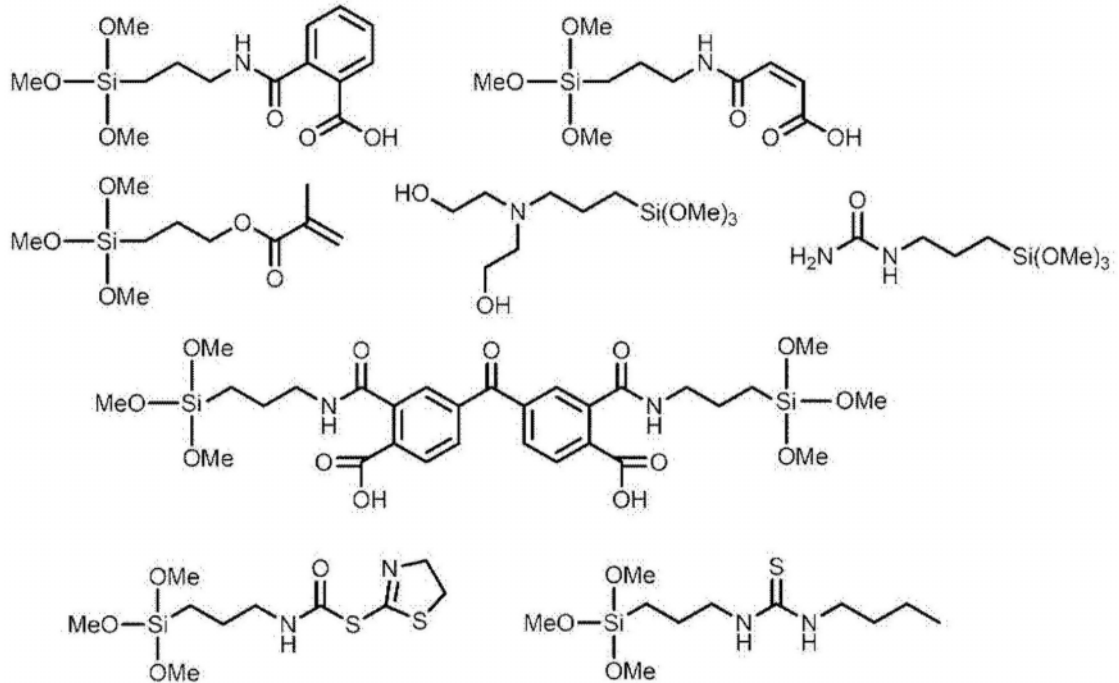
[0903] (硅烷偶联剂)

[0904] 作为硅烷偶联剂,例如,可举出国际公开第2015/199219号0167段中记载的化合物、日本特开2014-191002号公报0062~0073段中记载的化合物、国际公开第2011/080992号0063~0071段中记载的化合物、日本特开2014-191252号公报0060~0061段中记载的化合物、日本特开2014-041264号公报0045~0052段中记载的化合物、国际公开第2014/097594号0055段中记载的化合物、日本特开2018-173573的0067~0078段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。而且,如日本特开2011-128358号公报的0050~0058段中记载,还优选使用不同的2种以上的硅烷偶联剂。而且,硅烷偶联剂还优选使用下述化合物。以下式中,Me表示甲基,Et表示乙基。

[0905] [化学式71]



[0906]



[0907] 作为其他硅烷偶联剂,例如,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅基-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-(三甲氧基硅基丙基)异氰尿酸酯、3-脲丙基三烷氧基硅烷、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。

[0908] (铝系粘接助剂)

[0909] 作为铝系粘接助剂,例如,能够举出三(乙酰乙酸乙酯)铝、三(乙酰丙酮)铝、乙酰乙酸乙酯二异丙酯铝等。

[0910] 而且,作为其他金属粘接性改良剂,还能够使用日本特开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段中记载的硫醚类化合物,这些内容编入本说明书中。

[0911] 金属粘接性改良剂的含量相对于特定树脂100质量份,优选为0.01~30质量份,更优选为0.1~10质量份的范围,进一步优选为0.5~5质量份的范围。通过设为上述下限值以上,图案与金属层的粘接性变良好,通过设为上述上限值以下,图案的耐热性、机械特性变良好。金属粘接性改良剂可以为仅1种,也可以为2种以上。使用2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0912] <迁移抑制剂>

[0913] 本发明的树脂组合物可以进一步包含迁移抑制剂。

[0914] 属于上述特定树脂的化合物不视为迁移抑制剂。

[0915] 通过包含迁移抑制剂,能够有效地抑制源自金属层(金属配线)的金属离子转移到膜内。

[0916] 作为迁移抑制剂,并没有特别限制,可举出具有杂环(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、受阻酚类化合物、水杨酸衍生物类化合物、酰肼衍生物类化合物。尤其是能够优选使用1,2,4-三唑、苯并三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑等三唑类化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-氨基-1H-四唑等四唑类化合物。

[0917] 或者,还能够使用捕捉卤素离子等阴离子的离子捕捉剂。

[0918] 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段及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,这些内容编入本说明书中。

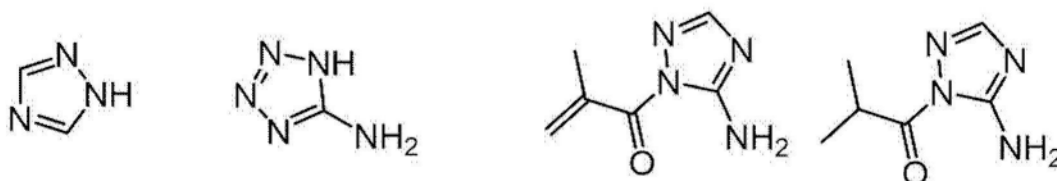
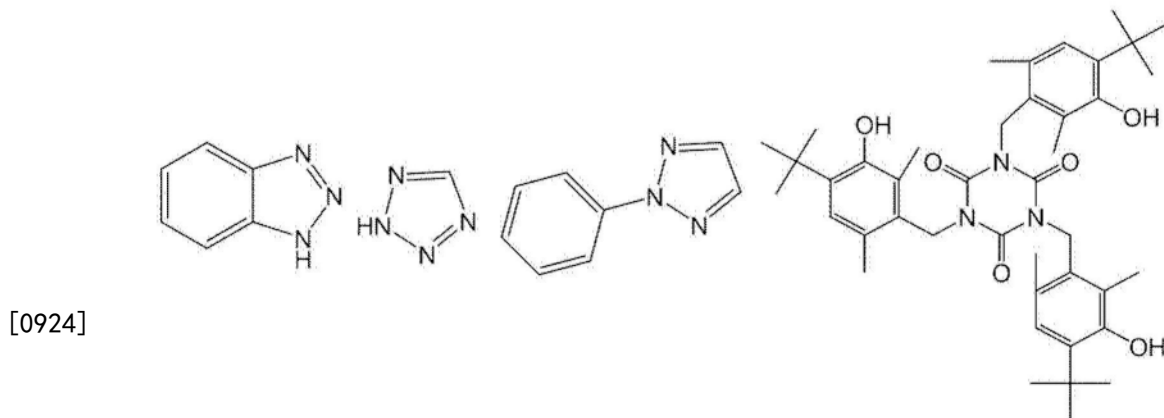
[0919] 而且,作为迁移抑制剂,可以包含如下含氮化合物:在同一化合物内含有含氮杂环及氨基,上述氨基的氢原子中1个可以被取代,作为上述含氮杂环的成环原子的氮原子中至少一者直接键合于羰基、磺酰基或硫羰基。

[0920] 上述含氮化合物中,优选作为成环原子的氮原子中至少1个直接键合于羰基。

[0921] 通过包含此类化合物,有时能够进一步提高经过长时间之后的金属与固化膜的粘附性。

[0922] 作为迁移抑制剂的具体例,可举出下述化合物。

[0923] [化学式72]



[0925] 本发明的树脂组合物具有迁移抑制剂时,迁移抑制剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.01~5.0质量%,更优选为0.05~2.0质量%,进一步优选为0.1~1.0质量%。

[0926] 迁移抑制剂可以为仅1种,也可以为2种以上。迁移抑制剂为2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0927] <聚合抑制剂>

[0928] 本发明的树脂组合物优选包含聚合抑制剂。作为聚合抑制剂,可举出酚类化合物、醌类化合物、氨基类化合物、N-氧自由基化合物类化合物、硝基类化合物、亚硝基类化合物、杂芳香环类化合物、金属化合物等。

[0929] 作为聚合抑制剂的具体化合物,可优选使用对氢醌、邻氢醌、邻甲氧基苯酚、对甲氧基苯酚、二-叔丁基-对甲酚、邻苯三酚(pyrogallol)、对叔丁基邻苯二酚、1,4-苯醌、二苯基-对苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟胺铈盐、N-亚硝基-N-苯基羟胺铝盐、N-亚硝基二苯胺、N-苯基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-环己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、5-亚硝基-8-羟基喹啉、1-亚硝基-2-萘酚、2-亚硝基-1-萘酚、2-亚硝基-5-(N-乙基-N-磺丙氨基)苯酚、N-亚硝基-N-(1-萘)羟胺铵盐、双(4-羟基-3,5-叔丁基)苯基甲烷、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、吩噻嗪、吩嗪、1,1-二苯基-2-苦基肼、二丁基二硫代氨基甲酸铜(II)、硝基苯、N-亚硝基-N-苯基羟胺铝盐、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐等。而且,还能够使用日本特开2015-127817号公报的0060段中记载的聚合抑制剂及国际公开第2015/125469号0031~0046段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0930] 本发明的树脂组合物具有聚合抑制剂时,聚合抑制剂的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.01~20质量%,更优选为0.02~15质量%,进一步优选为0.05~10质量%。

[0931] 聚合抑制剂可以为仅1种,也可以为2种以上。聚合抑制剂为2种以上时,其合计优

选在上述范围内。

[0932] <酸捕捉剂>

[0933] 为了减少曝光起至加热为止的经时性能变化,本发明的树脂组合物优选含有酸捕捉剂。在此,酸捕捉剂是指通过在体系中存在而能够捕捉所产生的酸的化合物,优选酸度低且pKa高的化合物。作为酸捕捉剂,优选具有氨基的化合物,优选伯胺、仲胺、叔胺、铵盐、叔酰胺等,优选伯胺、仲胺、叔胺、铵盐,更优选仲胺、叔胺、铵盐。

[0934] 作为酸捕捉剂,能够优选举出具有咪唑结构、二氮杂双环结构、鎓结构、三烷基胺结构、苯胺结构或吡啶结构的化合物、具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物、具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物等。具有鎓结构时,酸捕捉剂优选为具有选自铵、重氮、碘、铊、磷、吡啶鎓等中的阳离子和酸度比由酸产生剂产生的酸低的酸的阴离子的盐。

[0935] 作为具有咪唑结构的酸捕捉剂,可举出咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。作为具有二氮杂双环结构的酸捕捉剂,可举出1,4-二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯等。作为具有鎓结构的酸捕捉剂,可举出四丁基氢氧化铵、三芳基氢氧化铊、苯甲酰甲基氢氧化铊、具有2-氧代烷基的氢氧化铊,具体而言为三苯基氢氧化铊、三(叔丁基苯基)氢氧化铊、双(叔丁基苯基)氢氧化碘、苯甲酰甲基噻吩鎓氢氧化物、2-氧代丙基噻吩鎓氢氧化物等。作为具有三烷基胺结构的酸捕捉剂,能够举出三(正丁基)胺、三(正辛基)胺等。作为具有苯胺结构的酸捕捉剂,能够举出2,6-二异丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。作为具有吡啶结构的酸捕捉剂,能够举出吡啶、4-甲基吡啶等。作为具有羟基和/或醚键的烷基胺衍生物,能够举出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺等。作为具有羟基和/或醚键的苯胺衍生物,能够举出N,N-双(羟基乙基)苯胺等。

[0936] 作为优选酸捕捉剂具体例,可举出乙醇胺、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、三丁基胺、二环己胺、DBU(二氮杂双环十一碳烯)、DABCO(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、N,N-二异丙基乙胺、四甲基氢氧化铵、乙二胺、1,5-二氨基戊烷、N-甲基己胺、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、精三胺、二氨基环己基、双(2-甲氧基乙基)胺、哌啶、甲基哌啶、哌嗪、莨菪烷(tropine)、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺乙烷、2-氨基乙醇、甲苯胺、氨基苯酚、己基苯胺、亚苯基二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、胍、氨基吡咯烷、吡唑、吡唑啉、氨基吗啉、氨基烷基吗啉等。

[0937] 这些酸捕捉剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0938] 本发明所涉及的组合物可以含有酸捕捉剂,也可以不含有,但在含有时,酸捕捉剂的含量以组合物的总固体成分为基准,通常为0.001~10质量%,优选为0.01~5质量%。

[0939] 酸产生剂与酸捕捉剂的使用比例优选为酸产生剂/酸捕捉剂(摩尔比)=2.5~300。即,从灵敏度、分辨率方面考虑,摩尔比优选为2.5以上,从抑制在至曝光后加热处理的期间浮雕图案会随着时间的经过变粗而导致分辨率下降的问题的方面考虑,优选为300以下。酸产生剂/酸捕捉剂(摩尔比)更优选为5.0~200,进一步优选为7.0~150。

[0940] <其他添加剂>

[0941] 本发明的树脂组合物能够根据需要在获得本发明的效果的范围内掺和各种添加

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、抗凝聚剂、酚类化合物、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,能够调整膜物性等性质。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,这些内容编入本说明书中。掺和这些添加剂时,其合计掺和量优选设为本发明的树脂组合物的固体成分的3质量%以下。

[0942] (表面活性剂)

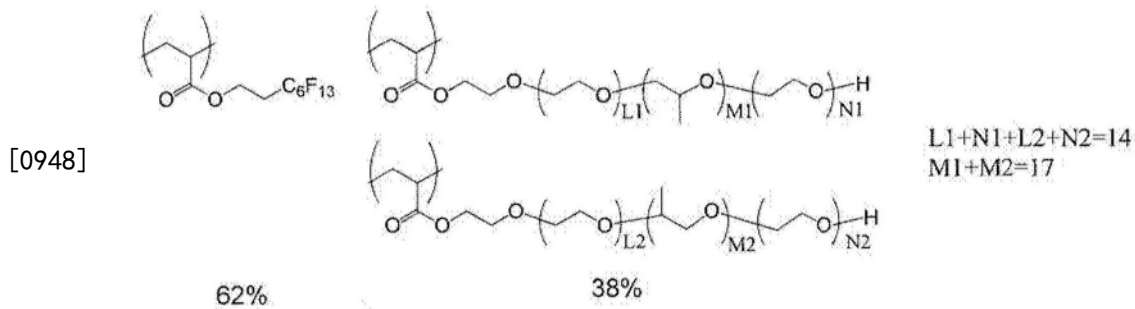
[0943] 作为表面活性剂,能够使用氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂、烃系表面活性剂等各种表面活性剂。表面活性剂可以为非离子型表面活性剂,也可以为阳离子型表面活性剂,还可以为阴离子型表面活性剂。

[0944] 通过在本发明的树脂组合物中含有表面活性剂,能够进一步提高制成涂布液时的液体特性(尤其流动性),进一步改善涂布厚度的均匀性、省液性。即,利用适用了含有表面活性剂的组合物的涂布液来形成膜时,被涂布面与涂布液之间的界面张力下降,改善对被涂布面的润湿性,提高对被涂布面的涂布性。因此,能够进一步较佳地形成厚度不均小的厚度均匀的膜。

[0945] 作为氟系表面活性剂,例如,可举出MEGAFACEF171、MEGAFACEF172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K(以上为DIC Corporation制)、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171、Novee FC4430、Novec FC4432(以上为3M Japan Limited制)、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40(以上为ASAHI GLASS CO.,LTD.制)、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(OMNOVA Solutions Inc.制)等。氟系表面活性剂还能够使用日本特开2015-117327号公报的0015~0158段中记载的化合物、日本特开2011-132503号公报0117~0132段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。作为氟系表面活性剂,还能够使用嵌段聚合物,作为具体例,例如可举出日本特开2011-89090号公报中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0946] 氟系表面活性剂还能够优选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和源自具有2个以上(优选为5个以上)亚烷氧基(优选为乙烯氧基、丙烯氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元,作为能够在本发明中使用的氟系表面活性剂还可以例示下述化合物。

[0947] [化学式73]



[0949] 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。

[0950] 关于氟系表面活性剂,还能够将在侧链具有烯属不饱和基的含氟聚合物用作氟系表面活性剂。作为具体例,可举出日本特开2010-164965号公报的0050~0090段及0289~0295段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。而且,作为市售品,例如可举出DIC Corporation制MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K等。

[0951] 氟系表面活性剂中的含氟率优选为3~40质量%,更优选为5~30质量%,尤其优选为7~25质量%。含氟率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性、省液性方面有效,组合物中的溶解性也良好。

[0952] 作为硅酮系表面活性剂,例如可举出ToraySilicone DC3PA、ToraySilicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上为Momentive Performance Materials Inc.制)、KP341、KF6001、KF6002(以上为Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)、BYK307、BYK323、BYK330(以上为BYK Chemie GmbH制)等。

[0953] 作为烃系表面活性剂,例如,可举出PIONIN A-76、NEWKALGEN FS-3PG、PIONIN B-709、PIONIN B-811-N、PIONIN D-1004、PIONIN D-3104、PIONIN D-3605、PIONIN D-6112、PIONIN D-2104-D、PIONIN D-212、PIONIN D-931、PIONIN D-941、PIONIN D-951、PIONIN E-5310、PIONIN P-1050-B、PIONIN P-1028-P、PIONIN P-4050-T(以上为TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD制)等。

[0954] 作为非离子型表面活性剂,可例示甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷以及这些的乙氧基化物及丙氧基化物(例如,甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等。作为市售品,可举出PLURONI C(注册商标)L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(BASF公司制)、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1(BASF公司制)、Solsperse 20000(Lubrizol Japan Ltd.制)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315(TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD制)、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440(Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.制)等。

[0955] 作为阳离子型表面活性剂,具体而言,可举出有机硅氧烷聚合物KP341(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合物POLYFLOWNo.75、No.77、No.90、No.95(Kyoeisha chemical Co.,Ltd.制)、W001(Yusho Co.,Ltd.制)等。

[0956] 作为阴离子型表面活性剂,具体而言,可举出W004、W005、W017(YushoCo.,Ltd.)、

SANDET BL(SANYO KASEI Co.Ltd.制)等。

[0957] 表面活性剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0958] 表面活性剂的含量相对于组合物的总固体成分,优选为0.001~2.0质量%,更优选为0.005~1.0质量%。

[0959] (高级脂肪酸衍生物)

[0960] 为了防止氧导致的聚合阻碍,本发明的树脂组合物中可以添加二十二酸或二十二酸酰胺之类的高级脂肪酸衍生物而使其在涂布后的干燥过程中偏在于本发明的树脂组合物的表面。

[0961] 而且,高级脂肪酸衍生物还能够使用国际公开第2015/199219号的0155段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0962] 本发明的树脂组合物含有高级脂肪酸衍生物时,高级脂肪酸衍生物的含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,优选为0.1~10质量%。高级脂肪酸衍生物可以为仅1种,也可以为2种以上。高级脂肪酸衍生物为2种以上时,其合计优选在上述范围内。

[0963] (热聚合引发剂)

[0964] 本发明的树脂组合物可以包含热聚合引发剂,尤其可以包含热自由基聚合引发剂。热自由基聚合引发剂是通过热能量产生自由基,并引起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,还能够推进树脂及聚合性化合物的聚合反应,因此能够进一步提高耐溶剂性。而且,有时上述光聚合引发剂还具有通过热来引发聚合的作用,从而有时能够作为热聚合引发剂添加。

[0965] 作为热自由基聚合引发剂,具体而言,可举出日本特开2008-063554号公报的0074~0118段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。

[0966] 包含热聚合引发剂时,其含量相对于本发明的树脂组合物的总固体成分,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。含有2种以上热聚合引发剂时,合计量优选在上述范围内。

[0967] (无机粒子)

[0968] 本发明的树脂组合物可以包含无机粒子。作为无机粒子,具体而言,能够包含碳酸钙、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。

[0969] 作为上述无机粒子的平均粒径,优选为0.01~2.0 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.02~1.5 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为0.03~1.0 $\mu\text{m}$ ,尤其优选为0.04~0.5 $\mu\text{m}$ 。

[0970] 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。体积平均粒径能够通过Nanotracc WAVE II EX-150(NIKKISO CO.,LTD.制)的动态光散射法测量。

[0971] 若难以进行上述测量时,还能够通过离心沉降透光法、X射线透射法、激光衍射/散射法测量。

[0972] (紫外线吸收剂)

[0973] 本发明的组合物可以包含紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,能够使用水杨酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系、三嗪系等紫外线吸收剂。

[0974] 作为水杨酸酯系紫外线吸收剂的例子,可举出水杨酸苯酯、水杨酸对辛基苯酯、水

杨酸对叔丁基苯酯等,作为二苯甲酮系紫外线吸收剂的例子,可举出2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮等。而且,作为苯并三唑系紫外线吸收剂的例子,可举出2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔戊基-5'-异丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-异丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-异丁基-5'-丙基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基)苯基]苯并三唑等。

[0975] 作为取代丙烯腈系紫外线吸收剂的例子,可举出2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯等。进而,作为三嗪系紫外线吸收剂的例子,可举出2-[4-[(2-羟基-3-十二氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-[(2-羟基-3-三癸氧基丙基)氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等单(羟基苯基)三嗪化合物;2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-3-甲基-4-丙氧基苯基)-6-(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-3-甲基-4-己氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等双(羟基苯基)三嗪化合物;2,4-双(2-羟基-4-丁氧基苯基)-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪等三(羟基苯基)三嗪化合物等。

[0976] 本发明中,上述各种紫外线吸收剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0977] 本发明的组合物可以包含也可以不包含紫外线吸收剂,但在包含时,紫外线吸收剂的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.001质量%以上且1质量%以下,更优选为0.01质量%以上且0.1质量%以下。

[0978] (有机钛化合物)

[0979] 本实施方式的树脂组合物可以含有有机钛化合物。通过树脂组合物含有有机钛化合物,即使在低温下固化的情况下也能够形成耐药品性优异的树脂层。

[0980] 作为可使用的有机钛化合物,可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。

[0981] 在以下I)~VII)中示出有机钛化合物的具体例。

[0982] I) 螯合钛化合物:其中,从树脂组合物的保存稳定性优异且可获得良好的固化图案的方面考虑,更优选具有2个以上烷氧基的螯合钛化合物。具体例为双(三乙醇胺)二异丙氧基钛、二(正丁氧基)双(2,4-戊二酸酯)钛、二异丙氧基双(2,4-戊二酸酯)钛、二异丙氧基双(四甲基庚二酸酯)钛、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等。

[0983] II) 四烷氧基钛化合物:例如为四(正丁氧基)钛、四乙氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、四异丁氧基钛、四异丙氧基钛、四甲氧基钛、四甲氧基丙氧基钛、四甲基苯氧基钛、四(正壬氧基)钛、四(正丙氧基)钛、四硬脂氧基钛、四[双{2,2-(烯丙氧基甲基)丙氧基}]钛等。

[0984] III) 二茂钛化合物:例如为五甲基环戊二烯三甲氧基钛、双( $\eta^5$ -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟苯基)钛、双( $\eta^5$ -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯

基)钛等。

[0985] IV) 单烷氧基钛化合物:例如为三(磷酸二辛酯)异丙氧基钛、三(苯磺酸十二酯)异丙氧基钛等。

[0986] V) 氧化钛化合物:例如为双(戊二酸酯)氧化钛、双(四甲基庚二酸酯)氧化钛、酞菁氧化钛等。

[0987] VI) 四乙酰丙酮钛化合物:例如为四乙酰丙酮钛等。

[0988] VII) 钛酸酯偶联剂:例如为异丙基三十二基苯磺酰基钛酸酯等。

[0989] 其中,作为有机钛化合物,从发挥更良好的耐药品性的观点考虑,优选选自上述I)螯合钛化合物、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。尤其是优选二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛、四(正丁氧基)钛及双( $n$ 5-2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛。

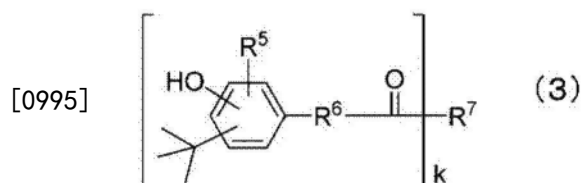
[0990] 掺和有机钛化合物时,其掺和量相对于特定树脂100质量份,优选为0.05~10质量份,更优选为0.1~2质量份。掺和量为0.05质量份以上时,所获得的固化图案更有效地显示出良好的耐热性及耐药品性,另一方面,10质量份以下时,组合物的保存稳定性更优异。

[0991] (抗氧化剂)

[0992] 本发明的组合物可以包含抗氧化剂。通过含有抗氧化剂作为添加剂,能够提高固化后的膜的拉伸特性、与金属材料的粘附性。作为抗氧化剂,可举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为酚化合物,能够使用作为酚类抗氧化剂已知的任意酚化合物。作为优选酚化合物,可举出受阻酚化合物。优选在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为上述取代基,优选碳原子数1~22的经取代或未经取代的烷基。而且,抗氧化剂还优选在同一分子内具有苯酚基和亚磷酸酯基的化合物。而且,抗氧化剂还能够优选使用磷系抗氧化剂。作为磷系抗氧化剂,可举出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧磷杂七-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷杂庚英-2-基)氧基]乙基]胺、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)亚磷酸乙酯等。作为抗氧化剂的市售品,例如,可举出ADEKA STAB AO-20、ADEKA STAB AO-30、ADEKA STAB AO-40、ADEKA STABAO-50、ADEKA STAB AO-50F、ADEKA STAB AO-60、ADEKA STAB AO-60G、ADEKA STAB AO-80、ADEKA STAB AO-330(以上为ADEKA CORPORATION制)等。而且,抗氧化剂还能够使用日本专利第6268967号公报的0023~0048段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。而且,本发明的组合物可根据需要含有潜在抗氧化剂。作为潜在抗氧化剂,可举出如下化合物:作为抗氧化剂发挥作用的部位被保护基保护,并且通过在100~250℃下加热或在酸/碱催化剂的存在下以80~200℃加热而保护基脱离,从而作为抗氧化剂发挥作用。作为潜在抗氧化剂,可举出国际公开第2014/021023号、国际公开第2017/030005号、日本特开2017-008219号公报中记载的化合物,该内容编入本说明书中。作为潜在抗氧化剂的市售品,可举出ADEKA ARKLS GPA-5001(ADEKA CORPORATION制)等。

[0993] 作为优选抗氧化剂的例子,可举出2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-叔丁基苯酚及由式(3)表示的化合物。

[0994] [化学式74]



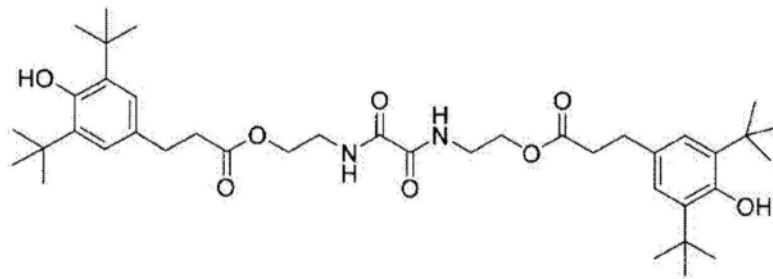
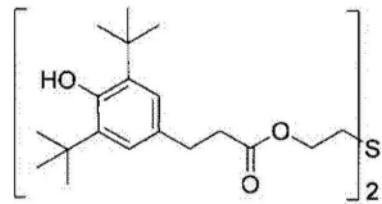
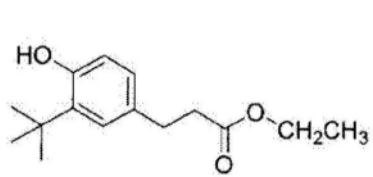
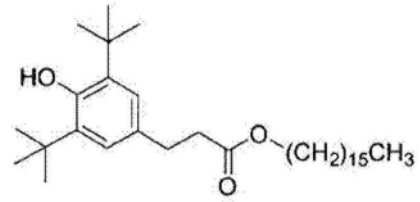
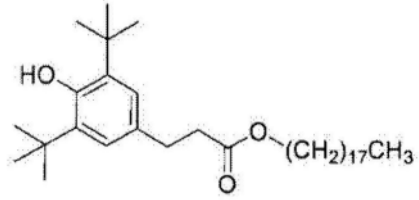
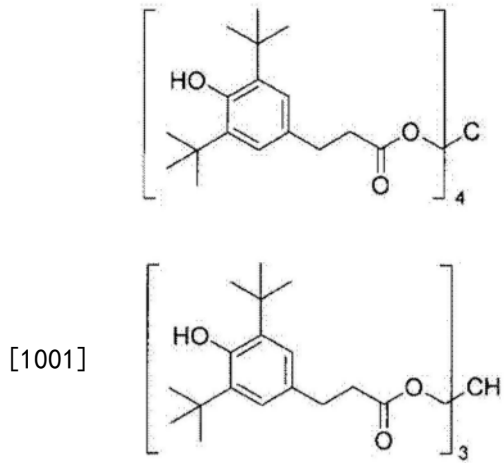
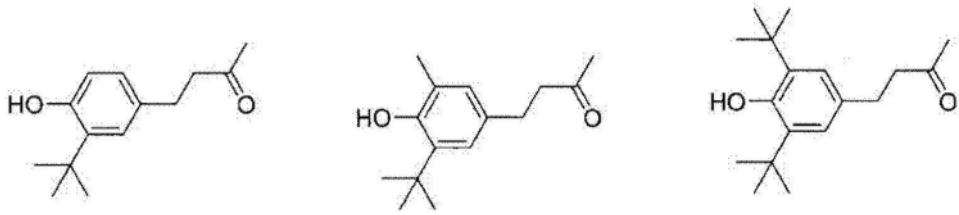
[0996] 通式(3)中,  $R^5$ 表示氢原子或碳原子数2以上(优选碳原子数2~10)的烷基,  $R^6$ 表示碳原子数2以上(优选碳原子数2~10)的亚烷基。 $R^7$ 表示包含碳原子数2以上(优选碳原子数2~10)的亚烷基、氧原子及氮原子中的至少任一个的1~4价有机基团。 $k$ 表示1~4的整数。

[0997] 由式(3)表示的化合物抑制树脂所具有的脂肪族基、酚性羟基的氧化劣化。而且, 通过对金属材料的防锈作用, 能够抑制金属氧化。

[0998] 为了能够对树脂和金属材料同时起作用,  $k$ 更优选为2~4的整数。作为 $R^7$ , 可举出烷基、环烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基硅基、烷氧基硅基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、杂环基、-O-、-NH-、-NHNH-、将这些组合而成的化合物等, 可以进一步具有取代基。其中, 从显影液中的溶解性、金属粘附性的观点考虑, 优选具有烷基醚基、-NH-, 从与树脂的相互作用和金属络合物的形成带来的金属粘附性的观点考虑, 更优选-NH-。

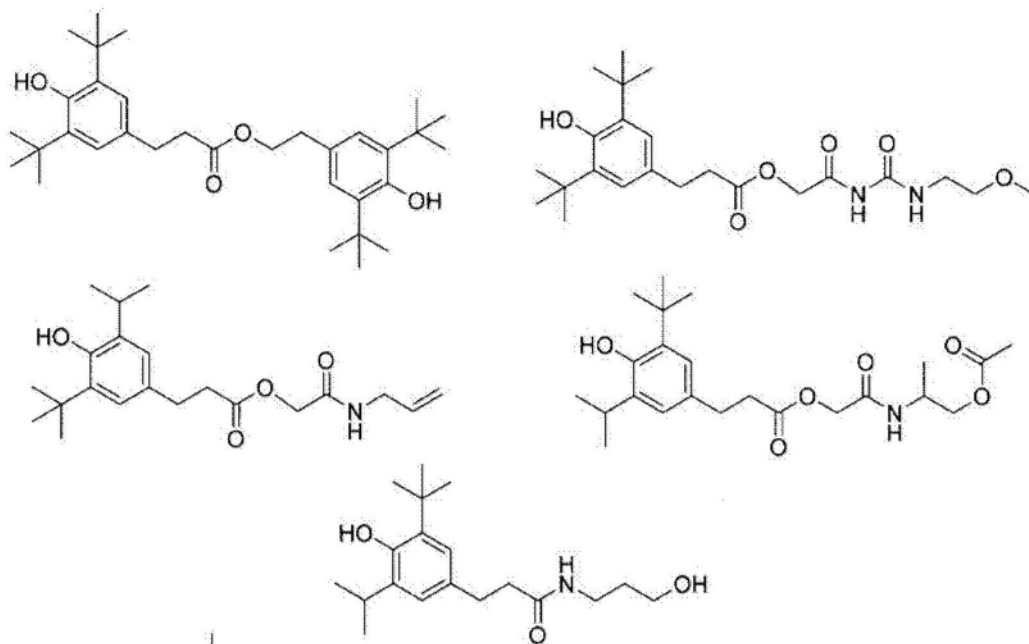
[0999] 由通式(3)表示的化合物的例子可举出以下化合物, 但并不限于下述结构。

[1000] [化学式75]

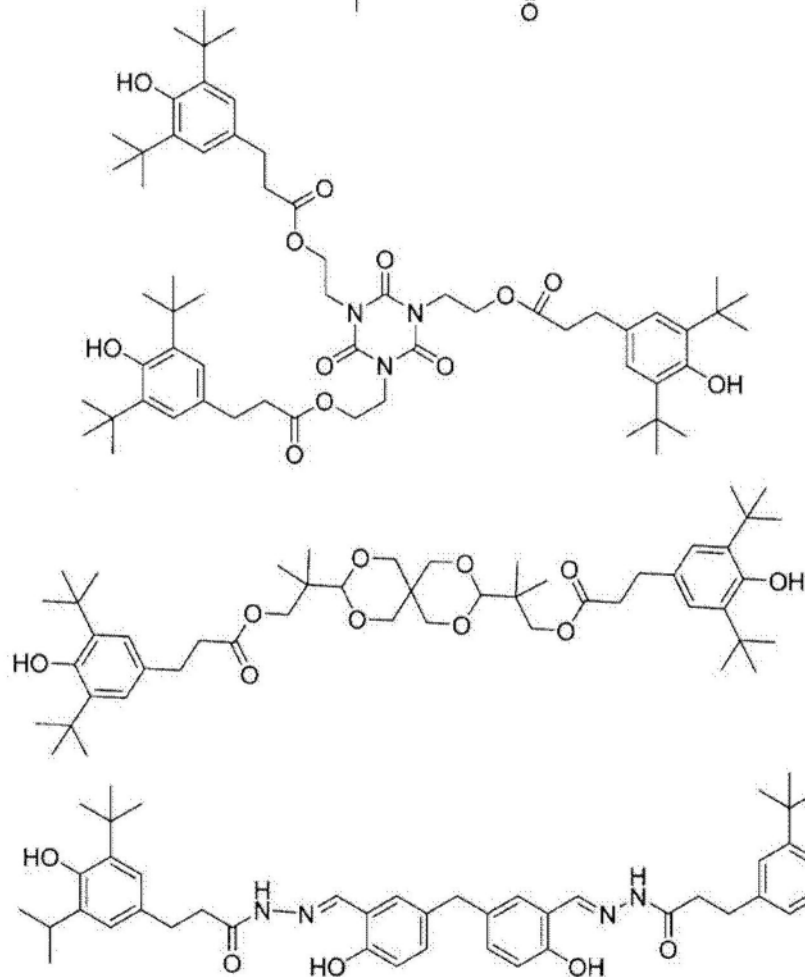


[1002] [化学式76]

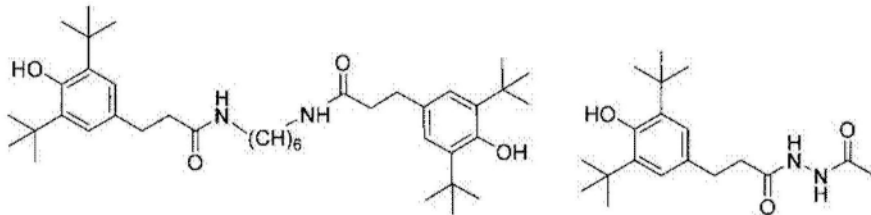
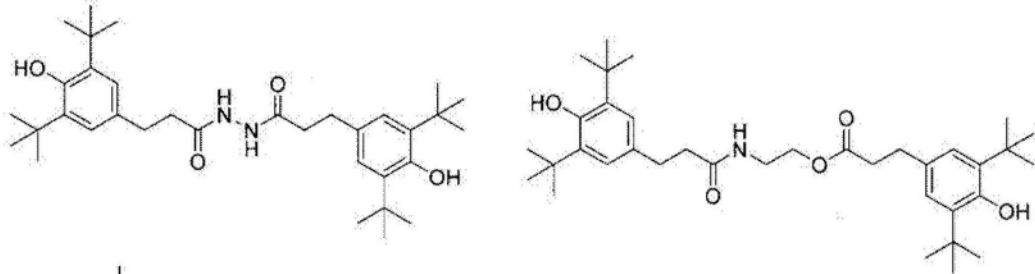
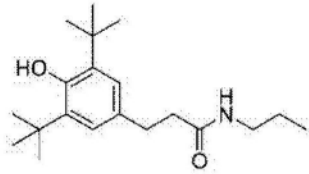




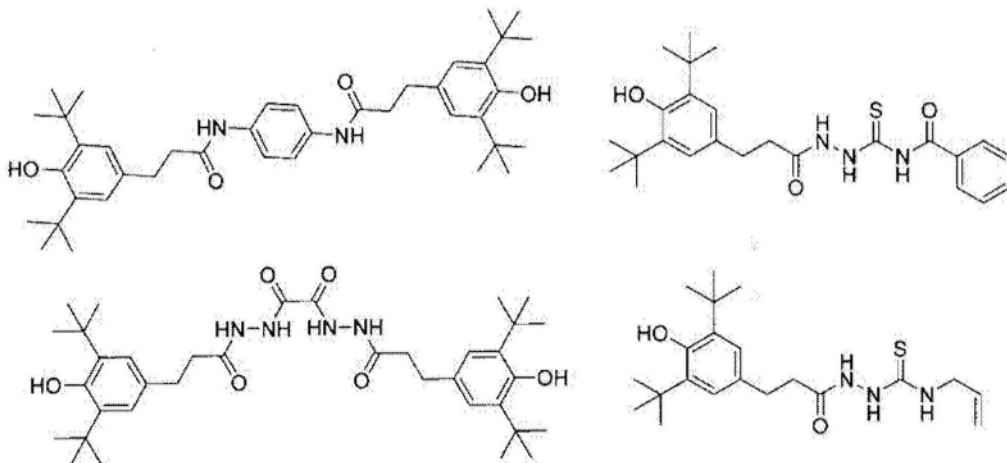
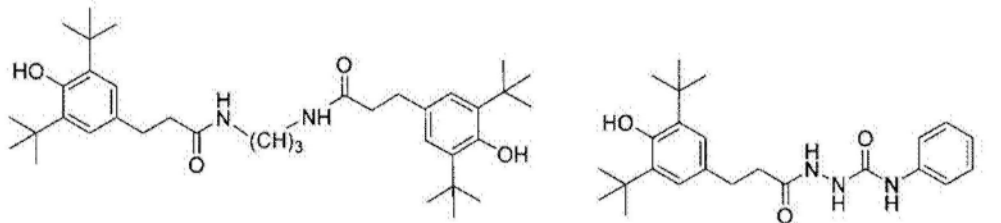
[1005]



[1006] [化学式78]



[1007]



[1008] 抗氧化剂的添加量相对于特定树脂100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。通过将添加量设为0.1质量份以上,即使在高温高湿环境下,也容易获得拉伸特性、对金属材料的粘附性提高的效果,而且,通过设为10质量份以下,例如通过与感光剂的相互作用,树脂组合物的灵敏度提高。抗氧化剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。使用2种以上时,这些的合计量优选在上述范围内。

[1009] (抗凝聚剂)

[1010] 本实施方式的树脂组合物可根据需要含有抗凝聚剂。作为抗凝聚剂,可举出聚丙

烯酸钠等。

[1011] 本发明中,可以单独使用1种抗凝剂,也可以组合使用2种以上。

[1012] 本发明的组合物可以包含也可以不包含抗凝剂,但在包含时,抗凝剂的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且10质量%以下,更优选为0.02质量%以上且5质量%以下。

[1013] (酚类化合物)

[1014] 本实施方式的树脂组合物可以根据需要含有酚类化合物。作为酚类化合物,可举出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、Methylene Tris-FR-CR、BisRS-26X(以上为商品名,Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制)、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F(以上为商品名,ASAHI YUKIZAI CORPORAT[ON制])等。

[1015] 本发明中,酚类化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[1016] 本发明的组合物可以包含也可以不包含酚类化合物,但在包含时,酚类化合物的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[1017] (其他高分子化合物)

[1018] 作为其他高分子化合物,可举出硅氧烷树脂、与(甲基)丙烯酸共聚而成的(甲基)丙烯酸聚合物、酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂、多羟基苯乙烯树脂及这些的共聚物等。其他高分子化合物可以为导入有羟甲基、烷氧基甲基、环氧基等交联基的改质体。

[1019] 本发明中,其他高分子化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[1020] 本发明的组合物可以包含也可以不包含其他高分子化合物,但在包含时,其他高分子化合物的含量相对于本发明的组合物的总固体成分质量,优选为0.01质量%以上且30质量%以下,更优选为0.02质量%以上且20质量%以下。

[1021] <树脂组合物的特性>

[1022] 本发明的树脂组合物的粘度能够通过树脂组合物的固体成分浓度来调整。从涂布膜厚的观点考虑,优选为 $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$ ,更优选为 $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$ ,进一步优选为 $2,500\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 。在上述范围时,容易获得均匀性高的涂布膜。例如, $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上时,容易涂布成作为再配线用绝缘膜所需的膜厚, $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下时,可获得涂布面状优异的涂膜。

[1023] <对树脂组合物含有物质的限制>

[1024] 本发明的树脂组合物的含水率优选小于2.0质量%,更优选小于1.5质量%,进一步优选小于1.0质量%。小于2.0%时,树脂组合物的保存稳定性提高。

[1025] 作为维持含水量的方法,可举出调整保管条件中的湿度、降低保管时的收容容器的孔隙率等。

[1026] 从绝缘性的观点考虑,本发明的树脂组合物的金属含量优选小于5质量ppm(parts per million(百万分率)),更优选小于1质量ppm,进一步优选小于0.5质量ppm。作为金属,可举出钠、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。包含多种金属时,这些金属的合计优选在上述范围内。

[1027] 而且,作为减少本发明的树脂组合物中意外包含的金属杂质的方法,能够举出如

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。

[1028] 考虑本发明的树脂组合物作为半导体材料的用途时,从配线腐蚀性的观点考虑,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量优选小于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分别优选在上述范围内。

[1029] 作为调整卤素原子的含量的方法,可优选出离子交换处理等。

[1030] 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。而且,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,还优选使用由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。作为此类容器,例如可举出日本特开2015-123351号公报中记载的容器。

[1031] <树脂组合物的固化物>

[1032] 通过固化本发明的树脂组合物,能够获得该树脂组合物的固化物,

[1033] 本发明的固化物为固化本发明的树脂组合物而成的固化物。

[1034] 树脂组合物的固化优选通过加热来进行,更优选加热温度在120℃~400℃的范围内,进一步优选在140℃~380℃的范围内,尤其优选在170℃~350℃的范围内。树脂组合物的固化物的形态并没有特别限定,能够根据用途选择膜状、棒状、球状、颗粒状等。本发明中,该固化物优选为膜状。而且,通过树脂组合物的图案加工,还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选择该固化物的形状。该固化物(由固化物构成的膜)的膜厚优选为0.5μm以上且150μm以下。

[1035] 本发明的树脂组合物固化时的收缩率优选为50%以下,更优选为45%以下,进一步优选为40%以下。在此,收缩率是指树脂组合物的固化前后的体积变化的百分率,能够根据下述式算出。

[1036]  $\text{收缩率}[\%]=100-(\text{固化后的体积}\div\text{固化前的体积})\times 100$

[1037] <树脂组合物的固化物的特性>

[1038] 本发明的树脂组合物的固化物的酰亚胺化反应率优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。70%以上时,有时会成为机械特性优异的固化物。

[1039] 本发明的树脂组合物的固化物的断裂伸长率优选为30%以上,更优选为40%以上,进一步优选为50%以上。

[1040] 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。

[1041] <树脂组合物的制备>

[1042] 本发明的树脂组合物能够通过混合上述各成分来制备。混合方法并没有特别限定,能够通过以往公知的方法来进行。

[1043] 混合能够采用由搅拌叶片进行的混合、由球磨机进行的混合、使罐本身旋转来进行的混合等。

[1044] 混合中的温度优选为10~30℃,更优选为15~25℃。

[1045] 而且,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,优选使用过滤器进行过滤。关于过滤器孔径,例如可举出5 $\mu\text{m}$ 以下的方式,优选为1 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以下。过滤器的材质为聚四氟乙烯、优选聚乙烯或尼龙。过滤器的材质为聚乙烯时,更优选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。过滤器过滤工序中,可以将多种过滤器串联或并联连接来使用。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,可举出如下方式:将孔径1 $\mu\text{m}$ 的HDPE过滤器作为第一段,将孔径0.2 $\mu\text{m}$ 的HDPE过滤器作为第二段,将两者串联连接。而且,可以将各种材料过滤多次。过滤多次时,可以为循环过滤。而且,可以进行加压过滤。进行加压过滤时,例如可举出所施加的压力为0.01MPa以上且1.0MPa以下的方式,优选为0.03MPa以上且0.9MPa以下,更优选为0.05MPa以上且0.7MPa以下,进一步优选为0.05MPa以上且0.5MPa以下。

[1046] 除了使用过滤器进行过滤以外,还可以使用吸附材料进行杂质去除处理。还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,可举出硅胶、沸石等无机系吸附材料、活性炭等有机系吸附材料。

[1047] 可以在用过滤器进行过滤之后,进一步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。

[1048] (固化物的制造方法)

[1049] 本发明的固化物的制造方法优选包括在基材上适用树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

[1050] 而且,本发明的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被曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。

[1051] 本发明的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获得的图案进行加热的加热工序及对通过显影工序获得的图案进行曝光的显影后曝光工序中的至少一者。

[1052] 而且,本发明的制造方法还优选包括上述膜形成工序及对上述膜进行加热的工序。

[1053] 以下,对各工序的详细内容进行说明。

[1054] <膜形成工序>

[1055] 本发明的树脂组合物能够在适用于基材上来形成膜的膜形成工序中使用。

[1056] 本发明的固化物的制造方法优选包括在基材上适用树脂组合物来形成膜的膜形成工序。

[1057] (基材)

[1058] 基材的种类能够根据用途适当确定,可举出硅、氮化硅、聚硅、氧化硅、非晶硅等半导体制作用基材、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(例如可以为,由金属形成的基材及例如通过镀覆、蒸镀等形成有金属层的基材中的任一种)、纸、SOG(Spin On Glass:旋转涂布玻璃)、TFT(薄膜晶体管)阵列基材、铸模基材、电浆显示面板(PDP)的电极板等,并没有特别限制。本发明中,尤其是优选半导体制作用基材,更优选硅基材、Cu基材、铸模基材。

[1059] 而且,可以在这些基材的表面设置有由六甲基二硅氮烷(HMDS)等形成的粘附层、氧化层等层。

[1060] 而且,基材的形状并没有特别限定,可以为圆形形状,也可以为矩形形状。

[1061] 作为基材的尺寸,圆形形状时,例如直径为100~450mm,优选为200~450mm。矩形形状时,例如短边的长度为100~1000mm,优选为200~700mm。

[1062] 而且,作为基材,例如可以使用板状,优选使用面板状基材(基板)。

[1063] 而且,在树脂层(例如,由固化物构成的层)的表面或金属层的表面适用树脂组合物来形成膜时,树脂层或金属层成为基材。

[1064] 作为将本发明的树脂组合物适用于基材上的方法,优选涂布。

[1065] 作为适用方法,具体而言,可例示浸涂法、气刀涂布法、帘涂法、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。从膜的厚度均匀性的观点考虑,更优选旋涂法、狭缝涂布法、喷涂法或喷墨法,从膜的厚度均匀性的观点及生产性的观点考虑,优选旋涂法及狭缝涂布法。通过根据方法调整树脂组合物的固体成分浓度、涂布条件,能够获得所需厚度的膜。而且,能够根据基材的形状适当选择涂布方法,晶圆等圆形基材时,优选旋涂法或喷涂法、喷墨法等,矩形基材时,优选狭缝涂布法或喷涂法、喷墨法等。在旋涂法的情况下,例如能够以500~3,500rpm的转速适用10秒~3分钟左右。

[1066] 而且,还能够适用将通过上述赋予方法预先赋予到临时支承体上而形成的涂膜转印在基材上的方法。

[1067] 关于转印方法,本发明中还能够优选使用日本特开2006-023696号公报的0023、0036~0051段或日本特开2006-047592号公报的0096~0108段中记载的制作方法。

[1068] 而且,还可以进行去除基材端部中的多余膜的工序。关于此类工序的例子,可举出边珠冲洗(edge bead rinse:EBR)、背面冲洗等。

[1069] 而且,还可以采用如下预湿工序:将树脂组合物涂布于基材之前,对基材涂布各种溶剂以提高基材的润湿性之后,涂布树脂组合物。

[1070] <干燥工序>

[1071] 上述膜可以在膜形成工序(层形成工序)之后,进行对所形成的膜(层)进行干燥的工序(干燥工序)以去除溶剂。

[1072] 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。

[1073] 而且,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。

[1074] 干燥工序中的膜的干燥温度优选为50~150℃,更优选为70℃~130℃,进一步优选为90℃~110℃。而且,可以通过减压进行干燥。作为干燥时间,可例示30秒~20分钟,优选1分钟~10分钟,更优选2分钟~7分钟。

[1075] <曝光工序>

[1076] 上述膜可以进行对膜进行选择性曝光的曝光工序。

[1077] 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选择性曝光的曝光工序。

[1078] 选择性曝光是指对膜的一部分进行曝光。而且,通过选择性曝光,膜上形成曝光区域(曝光部)及未曝光区域(非曝光部)。

[1079] 关于曝光量,只要能够固化本发明的树脂组合物,则并没有特别限定,例如,以波长365nm的曝光能量换算计,优选 $50\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,更优选 $200\sim 8,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[1080] 曝光波长能够在 $190\sim 1,000\text{nm}$ 的范围内适当确定,优选 $240\sim 550\text{nm}$ 。

[1081] 关于曝光波长,若以与光源的关系来说,则可举出(1)半导体激光(波长 $830\text{nm}$ 、 $532\text{nm}$ 、 $488\text{nm}$ 、 $405\text{nm}$ 、 $375\text{nm}$ 、 $355\text{nm}$ 等)、(2)金属卤化物灯、(3)高压汞灯、g射线(波长 $436\text{nm}$ )、h射线(波长 $405\text{nm}$ )、i射线(波长 $365\text{nm}$ )、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 $248\text{nm}$ )、ArF准分子激光(波长 $193\text{nm}$ )、 $\text{F}_2$ 准分子激光(波长 $157\text{nm}$ )、(5)极紫外线;EUV(波长 $13.6\text{nm}$ )、(6)电子束、(7)YAG激光的二次谐波 $532\text{nm}$ 、三次谐波 $355\text{nm}$ 等。关于本发明的树脂组合物,尤其是优选高压汞灯曝光,其中,优选i射线曝光。由此,可得到尤其高的曝光灵敏度。

[1082] 而且,曝光的方式并没有特别限定,只要是由本发明的树脂组合物构成的膜的至少一部分被曝光的方式即可,可举出使用光罩进行的曝光、基于激光直接成像法的曝光等。

[1083] <曝光后加热工序>

[1084] 上述膜可以进行曝光后进行加热的工序(曝光后加热工序)。

[1085] 即,本发明的固化物的制造方法可以包括对通过曝光工序被曝光的膜进行加热的曝光后加热工序。

[1086] 曝光后加热工序能够在曝光工序后且显影工序前进行。

[1087] 曝光后加热工序中的加热温度优选为 $50^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ ,更优选为 $60^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 。

[1088] 曝光后加热工序中的加热时间优选为30秒 $\sim$ 300分钟,更优选为1分钟 $\sim$ 10分钟。

[1089] 关于曝光后加热工序中的升温速度,从加热开始时的温度起至最高加热温度,优选为 $1\sim 12^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ,更优选为 $2\sim 10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ,进一步优选为 $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

[1090] 而且,升温速度可以在加热过程中适当变更。

[1091] 作为曝光后加热工序中的加热方法,并没有特别限定,能够使用公知的加热板、烘箱、红外线加热器等。

[1092] 而且,加热时,还优选通过流通氮、氩、氙等惰性气体,在低氧浓度气氛下进行。

[1093] <显影工序>

[1094] 曝光后的上述膜可以在用显影液进行显影而形成图案的显影工序中使用。

[1095] 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被曝光的膜进行显影而形成图案的显影工序。通过进行显影,膜的曝光部及非曝光部中的一个被去除,形成图案。

[1096] 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。

[1097] (显影液)

[1098] 作为在显影工序中使用的显影液,可举出碱水溶液或包含有机溶剂的显影液。

[1099] 显影液为碱水溶液时,作为碱水溶液能够包含的碱性化合物,可举出无机碱类、伯胺类、仲胺类、叔胺类、季铵盐,优选TMAH(四甲基氢氧化铵)、氢氧化钾、碳酸钠、氢氧化钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四戊基氢氧化铵、四己基氢氧化铵、四辛基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、丁基三甲基氢氧化铵、甲基三戊基氢

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

[1100] 显影液包含有机溶剂时,关于有机溶剂,作为酯类,例如可优选举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\epsilon$ -己内酯、 $\delta$ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如:烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等,以及作为醚类,例如可优选举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及作为酮类,例如可优选举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为环状烃类,例如可优选举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类,以及作为亚砷类,可优选举出二甲基亚砷,以及作为醇类,可优选举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,以及作为酰胺类,可优选举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[1101] 而且,显影液包含有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。本发明中,尤其是优选包含选自环戊酮、 $\gamma$ -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,更优选包含选自环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯及二甲基亚砷中的至少1种的显影液,最优选包括环戊酮的显影液。

[1102] 显影液包含有机溶剂时,有机溶剂的含量相对于显影液的总质量优选为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。而且,上述含量也可以为100质量%。

[1103] 显影液可以进一步包含其他成分。

[1104] 作为其他成分,例如,可举出公知的表面活性剂和公知的消泡剂等。

[1105] (显影液的供给方法)

[1106] 只要能够形成所需图案,则显影液的供给方法并没有特别限制,有如下方法:将形成有膜的基材浸渍于显影液中的方法、用喷嘴对形成于基材上的膜供给显影液的旋覆浸没显影、或连续供给显影液的方法。喷嘴的种类并没有特别限制,可举出直流喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[1107] 从显影液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点考虑,优选使用直流喷

嘴供给显影液的方法、或用喷雾喷嘴连续供给的方法,从显影液对图像部的渗透性的观点考虑,更优选使用喷雾喷嘴供给的方法。

[1108] 而且,可以采用如下工序:用直流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流喷嘴连续供给之后,旋转基材以从基材上去除显影液,可以将该工序重复多次。

[1109] 而且,作为显影工序中的显影液的供给方法,能够采用在基材上连续供给显影液的工序、显影液以大致静止状态保持在基材上的工序、利用超声波等使显影液在基材上振动的工序及将这些组合的工序等。

[1110] 作为显影时间,优选10秒~10分钟,更优选20秒~5分钟。显影时的显影液的温度并没有特别限定,能够优选在10~45℃下进行,能够更优选在18℃~30℃下进行。

[1111] 在显影工序中,可以在使用显影液进行处理之后进一步使用冲洗液进行图案清洗(冲洗)。而且,还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的方法。

[1112] (冲洗液)

[1113] 显影液为碱水溶液时,作为冲洗液,例如能够使用水。显影液为包含有机溶剂的显影液时,作为冲洗液,例如,能够使用与显影液中包含的溶剂不同的溶剂(例如,水、与显影液中包含的有机溶剂不同的有机溶剂)。

[1114] 冲洗液包含有机溶剂时,作为有机溶剂,例如作为酯类可优选举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\epsilon$ -己内酯、 $\delta$ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如:烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如:2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等,以及作为醚类,例如可优选举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及作为酮类,例如可优选举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为环状烃类,例如可优选举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类,以及作为亚砷类,可优选举出二甲基亚砷,以及作为醇类,可优选举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,以及作为酰胺类,可优选举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[1115] 冲洗液包含有机溶剂时,有机溶剂能够使用1种或混合使用2种以上。本发明中,尤其是优选环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、环己酮、PGMEA、PGME,更优选环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯、二甲基亚砷、PGMEA、PGME,进一步优选环己酮、PGMEA。

[1116] 冲洗液包含有机溶剂时,优选冲洗液中50质量%以上为有机溶剂,更优选70质量%以上为有机溶剂,进一步优选90质量%以上为有机溶剂。而且,冲洗液可以是100质量%为有机溶剂。

[1117] 冲洗液可以进一步包含其他成分。

[1118] 作为其他成分,例如,可举出公知的表面活性剂和公知的消泡剂等。

[1119] (冲洗液的供给方法)

[1120] 只要能够形成所需图案,则冲洗液的供给方法并没有特别限制,有如下方法:将基材浸渍于冲洗液中的方法、基材上的旋覆浸没显影、用喷淋头在基材上供给冲洗液的方法、通过直流喷嘴等方法在基材上连续供给显影液的方法。

[1121] 从冲洗液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点考虑,有用喷淋喷嘴、直流喷嘴、喷雾喷嘴等供给冲洗液的方法,优选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考虑,更优选喷雾喷嘴供给的方法。喷嘴的种类并没有特别限制,可举出直流喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[1122] 即,冲洗工序优选为利用直流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。

[1123] 而且,作为冲洗工序中的冲洗液的供给方法,能够采用在基材上连续供给冲洗液的工序、冲洗液以大致静止状态保持在基材上的工序、利用超声波等使冲洗液在基材上振动的工序、及将这些组合而成的工序等。

[1124] 作为冲洗时间,优选10秒~10分钟,更优选20秒~5分钟。冲洗时的冲洗液的温度并没有特别限定,能够优选为在10~45℃下进行,能够更优选为在18℃~30℃下进行。

[1125] <加热工序>

[1126] 通过显影工序获得的图案(进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)可以进行对通过上述显影获得的图案进行加热的加热工序。

[1127] 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。

[1128] 而且,本发明的固化物的制造方法还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。

[1129] 加热工序中,聚酰亚胺前驱体等树脂环化而成为聚酰亚胺等树脂。

[1130] 而且,还进行特定树脂或除特定树脂以外的交联剂中的未反应的交联性基的交联等。

[1131] 作为加热工序中的加热温度(最高加热温度),优选为50~450℃,更优选为150~350℃,进一步优选为150~250℃,更进一步优选为160~250℃,尤其优选为160~230℃。

[1132] 加热工序优选为如下工序:通过借由加热从上述碱产生剂产生的碱等的作用,在上述图案内促进上述聚酰亚胺前驱体的环化反应。

[1133] 关于加热工序中的加热,从加热开始时的温度起至最高加热温度,优选以1~12℃/分钟的升温速度进行。上述升温速度更优选为2~10℃/分钟,进一步优选为3~10℃/分钟。通过将升温速度设为1℃/分钟以上,能够确保生产性的同时防止酸或溶剂的过度挥发,通过将升温速度设为12℃/分钟以下,能够缓和固化物的残留应力。

[1134] 此外,能够进行快速加热的烘箱的情况下,从加热开始时的温度起至最高加热温

度,优选以1~8℃/秒的升温速度进行,更优选2~7℃/秒,进一步优选3~6℃/秒。

[1135] 加热开始时的温度优选为20~150℃,更优选为20~130℃,进一步优选为25~120℃。加热开始时的温度是指加热至最高加热温度的工序开始时的温度。例如,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,优选从比本发明的树脂组合物中包含的溶剂的沸点低30~200℃的温度开始升温。

[1136] 加热时间(在最高加热温度下的加热时间)优选为5~360分钟,更优选为10~300分钟,进一步优选为15~240分钟。

[1137] 尤其在形成多层层叠体时,从层间粘附性的观点考虑,加热温度优选为30℃以上,更优选为80℃以上,进一步优选为100℃以上,尤其优选为120℃以上。

[1138] 上述温度的上限优选为350℃以下,更优选为250℃以下,进一步优选为240℃以下。

[1139] 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。而且,如美国专利第9159547号说明书中记载,还优选一边照射紫外线一边进行处理。通过此类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。

[1140] 进而,可以在加热之后进行冷却,作为此时的冷却速度,优选1~5℃/分钟。

[1141] 关于加热工序,从防止特定树脂分解的方面考虑,优选通过在流通氮、氦、氩等惰性气体的减压下进行等在低氧浓度气氛下进行。氧浓度优选为50ppm(体积比)以下,更优选为20ppm(体积比)以下。

[1142] 作为加热工序中的加热方法,并没有特别限定,例如可举出加热板、红外炉、电热式烘箱、热风式烘箱、红外线烘箱等。

[1143] <显影后曝光工序>

[1144] 通过显影工序获得的图案(进行冲洗工序的情况下为冲洗后的图案)代替上述加热工序或者除了上述加热工序以外,还可以进行对显影工序后的图案进行曝光的显影后曝光工序。

[1145] 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个。

[1146] 显影后曝光工序中,例如通过光碱产生剂的感光而推进聚酰亚胺前驱体等的环化的反应、通过光酸产生剂的感光而推进酸分解性基的脱离的反应等能够得到促进。

[1147] 在显影后曝光工序中,在显影工序中获得的图案的至少一部分被曝光即可,优选上述图案的全部被曝光。

[1148] 以感光性化合物具有灵敏度的波长的曝光能量换算计,显影后曝光工序中的曝光量优选为50~20,000mJ/cm<sup>2</sup>,更优选为100~15,000mJ/cm<sup>2</sup>。

[1149] 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。

[1150] <金属层形成工序>

[1151] 通过显影工序获得的图案(优选进行加热工序及显影后曝光工序中的至少一者)可以进行在图案上形成金属层的金属层形成工序。

[1152] 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(优选进行加热工序及显影后曝光工序中的至少一者)上形成金属层的金属层形成工序。

[1153] 作为金属层,并没有特别限定,能够使用现有的金属种类,可例示铜、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。

[1154] 金属层的形成方法并没有特别限定,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中记载的方法。例如,可考虑光微影、PVD(物理沉积法)、CVD(化学气相沉积法)、剥离(lift off)、电镀、无电解电镀、蚀刻、印刷及将这些组合的方法等。更具体而言,可举出将溅射、光微影及蚀刻组合的图案化方法、将光微影与电镀组合的图案化方法。作为镀覆的优选方式,可举出使用硫酸铜电镀液、氰化铜电镀液进行的电镀。

[1155] 作为金属层的厚度,以最厚的部分计,优选为0.01~50 $\mu\text{m}$ ,更优选为1~10 $\mu\text{m}$ 。

[1156] <用途>

[1157] 作为能够适用本发明的固化物的制造方法或本发明的固化物的领域,可举出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。除此以外,可举出密封膜、基板材料(柔性印刷电路板的基底膜或覆盖膜、层间绝缘膜)或通过蚀刻在上述之类的实际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用”NTS,2010年8月等。

[1158] 而且,本发明的固化物的制造方法或本发明的固化物还能够用于胶印版面或网版版面等版面的制造、成形部件在蚀刻中的使用、电子尤其微电子中的保护漆、及介电层的制造等。

[1159] (层叠体及层叠体的制造方法)

[1160] 本发明的层叠体是指具有多个由本发明的固化物构成的层的结构体。

[1161] 本发明的层叠体是包含2层以上由固化物构成的层的层叠体,还可以为层叠3层以上而成的层叠体。

[1162] 上述层叠体中包含的2层以上的上述由固化物构成的层中,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产生的固化物的变形等观点考虑,还优选上述层叠体中包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。

[1163] 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层叠体的制造方法的工序。

[1164] 本发明的层叠体包含2层以上由固化物构成的层,优选上述由固化物构成的任意层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。

[1165] 即,本发明的层叠体的制造方法优选在多次进行的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述。

[1166] 作为上述层叠体,例如,可优选举出至少包含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个层按该顺序层叠而成的层结构的层叠体。

[1167] 优选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均为由本发明的固化物构成的层。用于形成上述由第一固化物构成的层的本发明的树脂组合物和用于形成上述由第二固化物构成的层的本发明的树脂组合物可以为相同组成的组合物,也可以为不同组成的组合物。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。

[1168] <层叠工序>

[1169] 本发明的层叠体的制造方法优选包括层叠工序。

[1170] 层叠工序为包括在图案(树脂层)或金属层的表面,再次依序进行(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者的一系列工序。其中,可以为重复(a)的膜形成工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者的方式。而且,可以在(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者之后包括(e)金属层形成工序。层叠工序中显然可以适当地进一步包括上述干燥工序等。

[1171] 在层叠工序之后进一步进行层叠工序时,可以在上述曝光工序后,上述加热工序后或上述金属层形成工序后进一步进行表面活化处理工序。作为表面活化处理,例示电浆处理。关于表面活化处理的详细内容,在后面进行说明。

[1172] 上述层叠工序优选进行2~20次,更优选进行2~9次。

[1173] 例如优选如树脂层/金属层/树脂层/金属层/树脂层/金属层这样将树脂层设为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。

[1174] 上述各层的组成、形状、膜厚等可以相同,也可以不同。

[1175] 本发明中尤其是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者、(e)金属层形成工序的顺序重复的方式或以(a)膜形成工序、(d)加热工序及显影后曝光工序中的至少一者、(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物层(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物层(树脂层)与金属层。

[1176] (表面活化处理工序)

[1177] 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层的至少一部分进行表面活化处理的表面活化处理工序。

[1178] 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(优选为加热工序及显影后曝光工序中的至少一者之后)、对树脂组合物层进行表面活化处理工序之后进行金属层形成工序。

[1179] 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层的至少一部分进行,还可以对金属层及曝光后的树脂组合物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,更优选对金属层中表面形成树脂组合物层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物层(膜)的粘附性。

[1180] 而且优选,还对曝光后的树脂组合物层(树脂层)的一部分或全部进行表面活化处理。如此,通过对树脂组合物层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、树脂层的粘附性。尤其是在进行负型显影的情况等,树脂组合物层被固化的情况下,不易受到表面处理引起的损伤,容易提高粘附性。

[1181] 作为表面活化处理,具体而言,可以从以下选择:各种原料气体(氧、氢、氩、氮、氮/氢混合气体、氩/氧混合气体等)的电浆处理、电晕放电处理、基于 $CF_4/O_2$ 、 $NF_3/O_2$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ 、 $NF_3/O_2$ 的蚀刻处理、基于紫外线(UV)臭氧法的表面处理、浸渍于盐酸水溶液来去除氧化覆膜之后浸渍于包含具有氨基和硫醇基中的至少1种的化合物的有机表面处理剂中的处理、使用刷子的机械性粗面化处理,优选电浆处理,尤其是优选将氧作为原料气体的氧电浆处理。电晕放电处理的情况下,能量优选为 $500\sim 200,000J/m^2$ ,更优选为 $1000\sim 100,000J/m^2$ ,最优选为 $10,000\sim 50,000J/m^2$ 。

[1182] (半导体器件及其制造方法)

[1183] 本发明还公开一种包含本发明的固化物或本发明的层叠体的半导体器件。

[1184] 而且,本发明还公开一种包括本发明的固化物的制造方法或本发明的层叠体的制造方法的半导体器件的制造方法。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,这些内容编入本说明书中。

[1185] 实施例

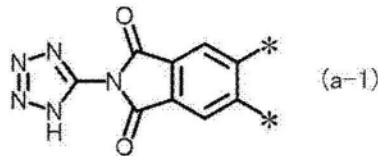
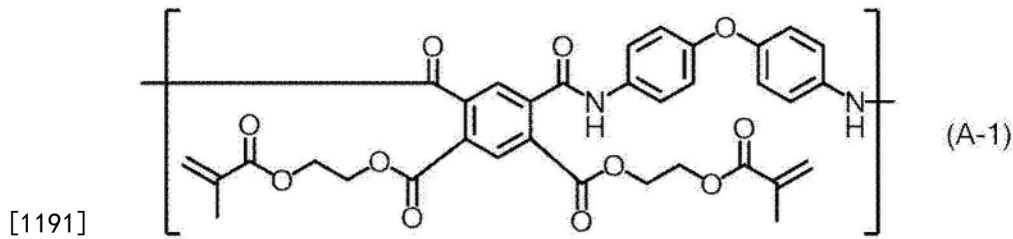
[1186] 以下,举出实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等,只要不脱离本发明的主旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。只要没有特别说明,则“份”、“%”为质量基准。

[1187] <合成例1>

[1188] (由均苯四甲酸二酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端四唑))

[1189] 混合14.06g (64.5毫摩尔)的均苯四甲酸二酐(在 $140^\circ C$ 下干燥了12小时)、16.8g (129毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯、0.05g的氢醌、20.4g的吡啶(258毫摩尔)及100g的二乙二醇二甲醚(基-glyme),并且在 $60^\circ C$ 的温度下搅拌了10小时。进而添加0.84g (6.45毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯,搅拌2小时而制造了均苯四甲酸与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,将反应混合物冷却至 $-10^\circ C$ ,将温度保持在 $-10\pm 4^\circ C$ 的同时经10分钟添加了16.12g (135.5毫摩尔)的 $SOCl_2$ 。在添加 $SOCl_2$ 期间,粘度增加。用50mL的N-甲基吡咯烷酮稀释之后,在室温下将反应混合物搅拌了2小时。接着,在 $-5\sim 0^\circ C$ 下经20分钟向反应混合物滴加了将11.08g (58.7毫摩尔)的4,4'-二氨基二苯醚溶解于100mL的N-甲基吡咯烷酮而得的溶液。接着,使反应混合物在 $0^\circ C$ 下反应1小时之后,添加5-氨基四唑10.97g (129.0毫摩尔),并在室温下搅拌了1晚。接着,使聚酰亚胺前驱体沉淀于5升水中,将水-聚酰亚胺前驱体混合物以5,000rpm(revolutions per minute:每分钟转速)的速度搅拌了15分钟。滤取聚酰亚胺前驱体,在4升水中再次搅拌30分钟,并再次进行了过滤。接着,将所获得的聚酰亚胺前驱体在减压下,以 $45^\circ C$ 干燥3天,由此获得了聚酰亚胺前驱体A-1。该聚酰亚胺前驱体A-1的重均分子量为18,000。所获得的聚酰亚胺前驱体A-1包含由下述式(A-1)表示的重复单元及由式(a-1)表示的末端。在1气压、 $350^\circ C$ 下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为2.3%。

[1190] [化学式79]



[1192] <合成例1'>

[1193] (由均苯四甲酸二酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(无末端四唑))

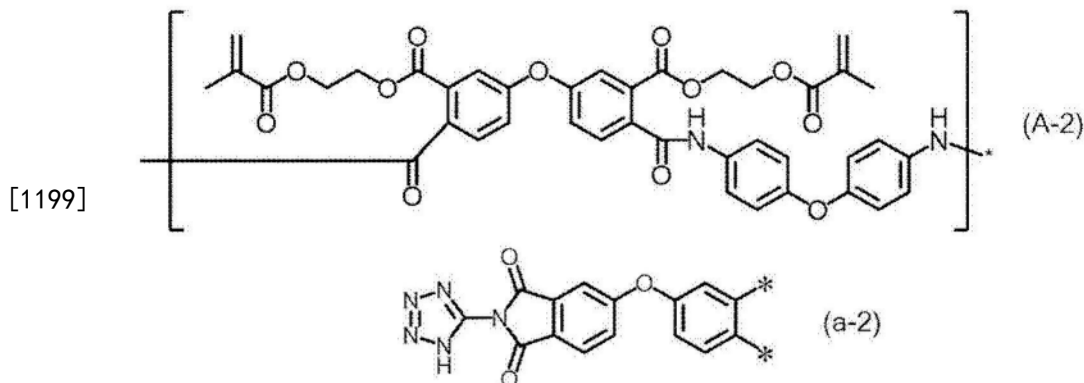
[1194] 除了在合成例1中将5-氨基四唑变更为乙醇以外,以与合成例1相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体CA-1。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为19,000。

[1195] <合成例2>

[1196] (由4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端四唑,A-2))

[1197] 混合20.0g (64.5毫摩尔)的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(在140℃下干燥了12小时)、16.8g (129毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯、0.05g的氢醌、20.4g的吡啶(258毫摩尔)及100g的二乙二醇二甲醚,并且在60℃的温度下搅拌了10小时。进而添加0.84g (6.45毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯,搅拌2小时而制造了4,4'-氧双邻苯二甲酸与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,借由SOCl<sub>2</sub>氯化所获得的二酯之后,以与合成例1相同的方法,用4,4'-二氨基二苯醚转换为聚酰亚胺前驱体,用5-氨基四唑10.97g (129.0毫摩尔)进行骤冷,以与合成例1相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为18,000。所获得的聚酰亚胺前驱体A-2包含由下述式(A-2)表示的重复单元及由式(a-2)表示的末端。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为3.5%。

[1198] [化学式80]



[1200] <合成例2'>

[1201] (由4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚

酰亚胺前驱体(无末端四唑,CA-2)

[1202] 除了在合成例2中将5-氨基四唑变更为乙醇以外,以与合成例2相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体CA-2。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为18,000。

[1203] <合成例3>

[1204] (由4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端四唑,分子量1500、A-3))

[1205] 除了在合成例2中将4,4'-二氨基二苯醚的量从58.7毫摩尔(11.75g)变更为32.2毫摩尔(6.45g)以外,以与合成例2相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体A-3。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为1,500。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为8.5%。

[1206] <合成例4>

[1207] (由4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端腺嘌呤,A-4))

[1208] 除了在合成例2中将5-氨基四唑变更为腺嘌呤以外,以与合成例2相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体A-4。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为18,000。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为4.0%。

[1209] <合成例5>

[1210] (由4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端三唑,A-5))

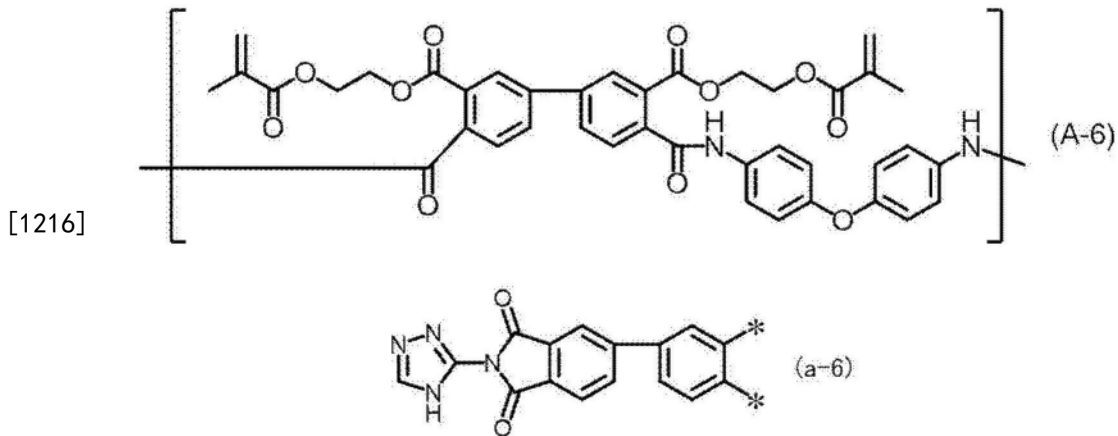
[1211] 除了在合成例2中将5-氨基四唑变更为3-氨基-1,2,4-三唑以外,以与合成例2相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体A-5。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为18,000。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为1.5%。

[1212] <合成例6>

[1213] (由3,3',4,4'-联苯四羧酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端三唑,A-6))

[1214] 将20.0g(64.5毫摩尔)的3,3',4,4'-联苯四羧酸酐(在140℃下干燥了12小时)、16.8g(129毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯、0.05g的氢醌、20.4g(258毫摩尔)的吡啶与及100g的二乙二醇二甲醚混合(含水率88ppm),在60℃的温度下搅拌了10小时。进而添加0.84g(6.45毫摩尔)的甲基丙烯酸2-羟乙酯,搅拌2小时而制造了3,3',4,4'-联苯四羧酸与甲基丙烯酸2-羟乙酯的二酯。接着,借由SOCl<sub>2</sub>氯化所获得的二酯之后,以与合成例1相同的方法,用4,4'-二氨基二苯醚转换为聚酰亚胺前驱体,添加3-氨基-1,2,4-三唑10.84g(129.0毫摩尔),在室温下搅拌了1晚。之后,以与合成例1相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体A-6。该聚酰亚胺前驱体A-6的重均分子量为20,000。所获得的聚酰亚胺前驱体A-6包含由下述式(A-6)表示的重复单元及由式(a-6)表示的末端。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为2.0%。

[1215] [化学式81]



[1217] <合成例7>

[1218] (由3,3',4,4'-联苯四羧酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端四唑,A-7))

[1219] 除了在合成例6中将3-氨基-1,2,4-三唑变更为5-氨基四唑以外,以与合成例6相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体A-7。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为18,000。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为3.3%。

[1220] <合成例3'>

[1221] (由4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、4,4'-二氨基二苯醚及甲基丙烯酸2-羟乙酯合成聚酰亚胺前驱体(末端吡啶,CA-3))

[1222] 除了在合成例2中将5-氨基四唑变更为2-氨基吡啶以外,以与合成例2相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体CA-3。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为18,000。

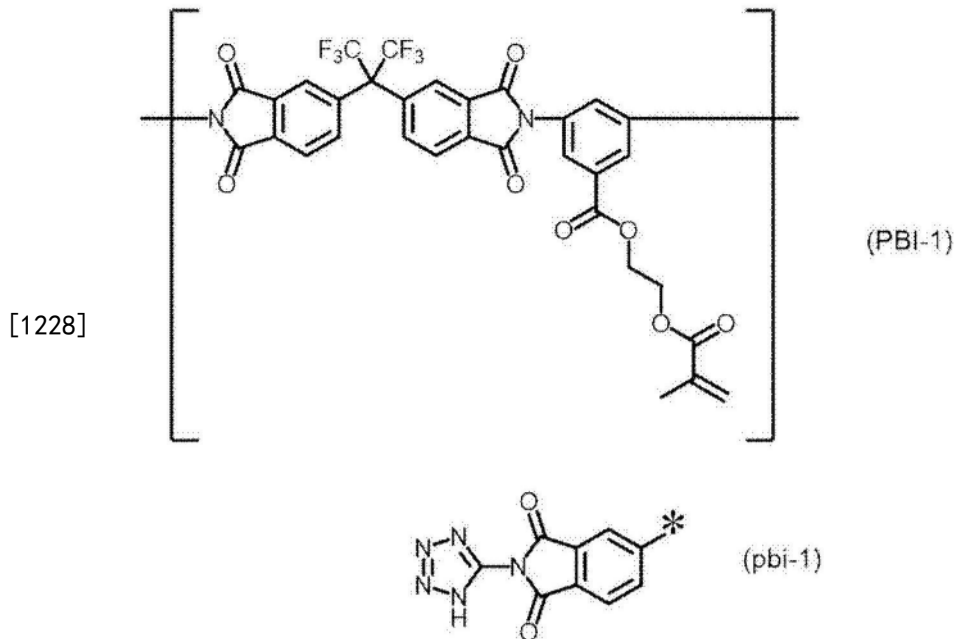
[1223] <合成例8>

[1224] 在配备有冷凝器及搅拌机的烧瓶中,除去水分的同时将4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸酐(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)22.2g(50毫摩尔)、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)0.02g溶解于N-甲基吡咯烷酮(NMP)100.0g中。接着,添加后述二胺(AA-1)11.9g(45毫摩尔),在25℃下搅拌3小时之后,添加5-氨基四唑8.51g(100毫摩尔),在45℃下进一步搅拌了3小时。接着,添加吡啶15.8g(200毫摩尔)、乙酸酐12.8g(125毫摩尔)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)50g,在80℃下搅拌3小时,添加N-甲基吡咯烷酮(NMP)50g进行了稀释。

[1225] 使该反应液在1升的甲醇中沉淀,以3000rpm的速度搅拌了15分钟。过滤去除树脂,在1升甲醇中再次搅拌30分钟并再次进行了过滤。将所获得的树脂在减压下、以40℃干燥1天,获得了聚酰亚胺PBI-1。PBI-1的分子量 $M_w=19,000$ 。

[1226] 聚酰亚胺PBI-1的结构包含由下述式(PBI-1)表示的重复单元及由式(pbi-1)表示的末端。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为1.1%。

[1227] [化学式82]



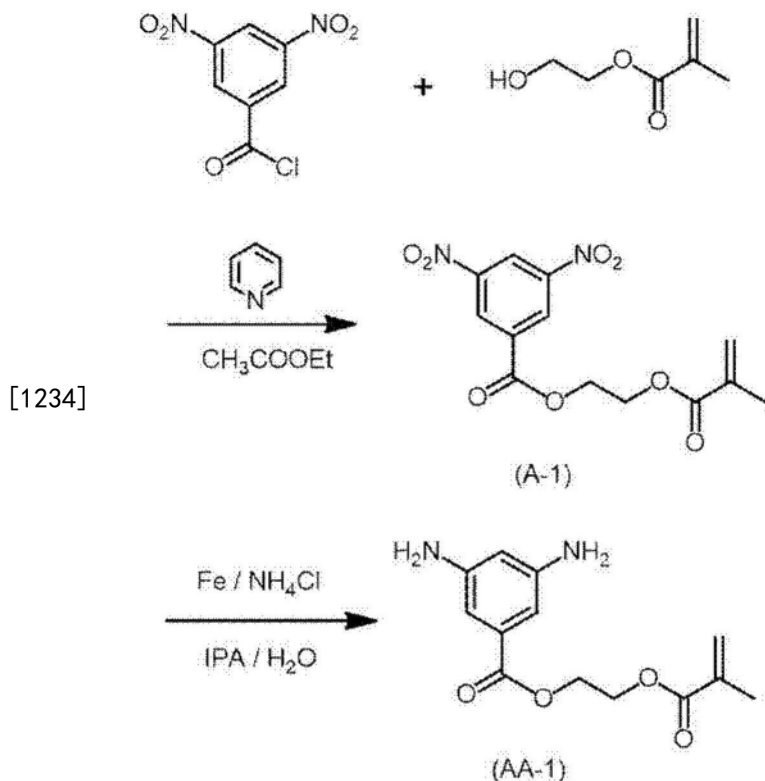
[1229] <合成例AA-1:二胺AA-1的合成>

[1230] 在配备有冷凝器及搅拌机的烧瓶中,将甲基丙烯酸2-羟乙酯(FUJIFILM Wako Pute Chemical Corporation制)26.0g(0.2摩尔)、脱水吡啶(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)17.4g(0.22摩尔)溶解于78g的乙酸乙酯中,冷却至5℃以下。接着,将3,5-二硝基苯甲酰氯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)48.4g(0.21摩尔)溶解于145g的乙酸乙酯中,并将该溶液使用滴加漏斗经1小时滴加至烧瓶中。滴加结束后,在10℃以下搅拌30分钟,升温至25℃,搅拌了3小时。接着,将反应液用乙酸乙酯(CH<sub>3</sub>COOEt)600mL稀释,移至分液漏斗中,依序用水300mL、饱和碳酸氢钠水300mL、稀盐酸300mL、饱和食盐水300mL进行了清洗。分液清洗后,用硫酸镁30g进行干燥后,使用蒸发器进行浓缩并真空干燥,获得了二硝基体(A-1)61.0g。

[1231] 在配备有冷凝器及搅拌机的烧瓶中,称取还原铁(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)27.9g(500毫摩尔)、氯化铵(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)5.9g(110毫摩尔)、乙酸(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)3.0g(50毫摩尔)、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)0.03g,添加异丙醇(IPA)200mL、纯水30mL并进行了搅拌。

[1232] 接着,经1小时一点一点添加上述二硝基体(A-1)16.2g,并搅拌了30分钟。接着,将外温升温至85℃并搅拌2小时,冷却至25℃以下之后,使用Celite(注册商标)进行了过滤。用旋转蒸发器对滤液进行浓缩,溶解于乙酸乙酯800mL中。将其移至分液漏斗中,用饱和碳酸氢钠水300mL清洗2次,并依序用水300mL、饱和食盐水300mL进行了清洗。分液清洗后,用硫酸镁30g进行干燥,然后使用蒸发器进行浓缩并真空干燥,获得了二胺(AA-1)11.0g。

[1233] [化学式83]



[1235] <合成例9>

[1236] 除了在合成例8中将5-氨基四唑变更为腺嘌呤以外,以与合成例8相同的方法获得了聚酰亚胺PBI-2。该PBI-2的分子量 $M_w=20,000$ 。在1气压、 $350^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为4.8%。

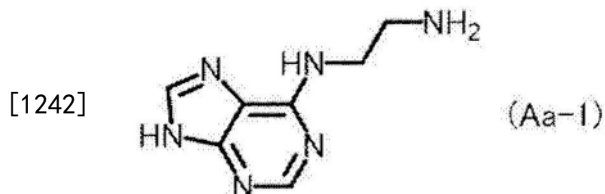
[1237] <合成例10>

[1238] 除了在合成例8中将5-氨基四唑变更为3-氨基-1,2,4-三唑以外,以与合成例8相同的方法获得了聚酰亚胺PBI-3。该PBI-3的分子量 $M_w=20,000$ 。在1气压、 $350^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为2.5%。

[1239] <合成例11>

[1240] 除了在合成例2中将5-氨基四唑变更为由下述式(Aa-1)表示的胺以外,以与合成例2相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体A-11。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为18,500。在1气压、 $350^{\circ}\text{C}$ 下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为4.2%。

[1241] [化学式84]



[1243] <合成例Aa-1:由式(Aa-1)表示的胺的合成>

[1244] 在三口烧瓶内,混合了6-氯嘌呤7.5g (49mmol)、1-丁醇150mL、水25mL。吹送氮气的同时在室温搅拌下向烧瓶中用滴加漏斗经1小时滴加了乙二胺32.5mL。滴加结束后,在 $80^{\circ}\text{C}$

下持续进行了3小时反应。反应结束后,用旋转蒸发器进行了浓缩。用二异丙醚/甲醇=150mL/50mL混合溶剂清洗所获得的固体,获得了白色粉体8.7g。

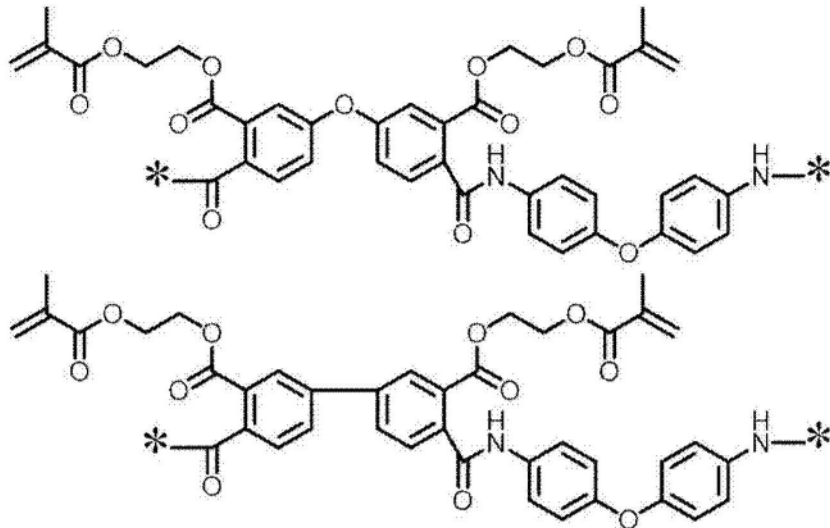
[1245] <合成例12>

[1246] 将4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐(ODPA)23.48g及双邻苯二甲酸二酐(BPDA)22.27g放入分离型烧瓶,添加甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)39.69g及四氢呋喃136.83g并在室温(25℃)下搅拌,搅拌的同时添加吡啶24.66g,由此获得了反应混合物。反应导致的发热结束后自然冷却至室温,并放置了16小时。

[1247] 接着,在冰冷下,搅拌将二环己基碳二亚胺(DCC)62.46g溶解于四氢呋喃61.57g中而得的溶液的同时将其经40分钟添加至反应混合物中,接着搅拌将4,4'-二氨基二苯醚(DADPE)27.42g悬浮在四氢呋喃119.73g中而得的悬浮液的同时经60分钟进行添加。在室温下进一步搅拌2小时之后,添加3-氨基-1,2,4-三唑32.72g并搅拌1小时,接着,添加了四氢呋喃136.83g。通过过滤来去除反应混合物中生成的沉淀物,由此获得了反应液。

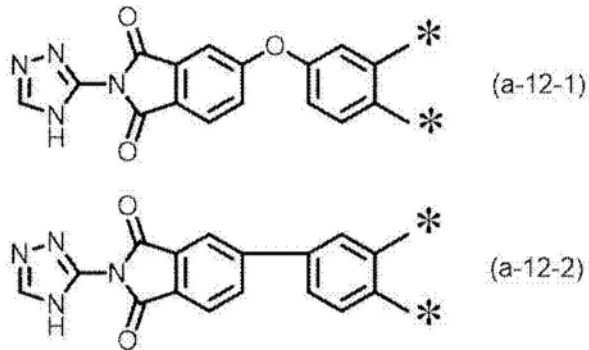
[1248] 将所获得的反应液添加至716.21g的乙醇中,生成了由粗聚合物构成的沉淀物。滤取所生成的粗聚合物,溶解于四氢呋喃403.49g中获得了粗聚合物溶液。将所获得的粗聚合物溶液滴加至8470.26g的水中使聚合物沉淀,滤取所获得的沉淀物之后,进行真空干燥而获得了70.2g的粉末状的树脂A-12。利用凝胶渗透色谱法(标准聚苯乙烯换算)测量树脂1的分子量的结果,重均分子量(Mw)为19,500。树脂A-12的结构包含由下述式(A-12)表示的重复单元、以及由式(a-12-1)及由式(a-12-2)表示的结构中的任一个。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为2.8%。

[1249] [化学式85]



[1250]

※ 2种源自酸酐的骨架为摩尔比50:50的混合物



[1251] &lt;合成例13&gt;

[1252] 使用2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇,按照J.Org.Chem.,Vol.36,No.20,1971的方法进行反应,由此获得了2-(氨基甲基)-2-甲基丙烷-1,3-二胺。

[1253] 由所获得的2-(氨基甲基)-2-甲基丙烷-1,3-二胺及3-氯-1,2,4-三唑合成了由下述式(Aa-2)表示的化合物。

[1254] 除了在合成例2中将5-氨基四唑变更为由下述式(Aa-2)表示的化合物以外,以与合成例2相同的方法获得了聚酰亚胺前驱体A-13。该聚酰亚胺前驱体的重均分子量为20,500。在1气压、350℃下加热2小时的情况下从树脂脱离的包含上述含氮杂环结构的结构的摩尔量的比例为5.7%。

[1255] [化学式86]



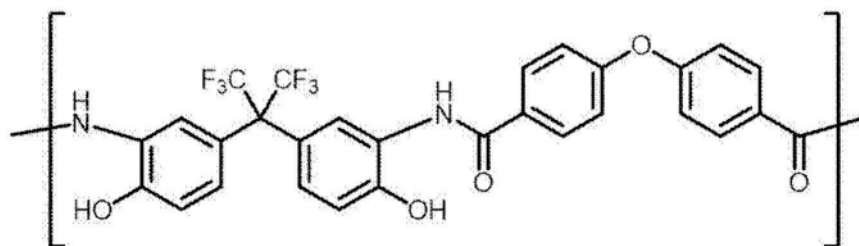
[1256]

[1257] &lt;合成例14&gt;

[1258] 将2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷28.0g (76.4毫摩尔)搅拌溶解于N-甲基吡咯烷酮200g中。接着,添加吡啶12.1g (153毫摩尔),在将温度保持在-10~0℃的同时经1小时滴加了将4,4'-氧代二苯甲酰氯23.7g (80.2毫摩尔)溶解于N-甲基吡咯烷酮75g而得的溶液。搅拌30分钟之后,添加5-氨基四唑1.08g (12.7毫摩尔),进一步搅拌了60分钟。接着,使聚苯并噁唑前驱体树脂在6升水中沉淀,并将水-聚苯并噁唑前驱体树脂混合物以500rpm的速度搅拌了15分钟。滤取聚苯并噁唑前驱体树脂,在6升水中再次搅拌30分钟,并再次进行了过滤。接着,将所获得的聚苯并噁唑前驱体树脂在减压下、以45℃干燥3天,获得了聚苯并噁唑前驱体PBO-1。该聚苯并噁唑前驱体PBO-1的重均分子量 $M_w=22500$ 。

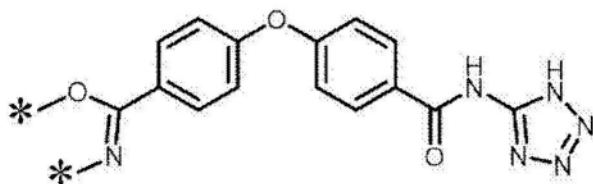
[1259] 聚苯并噁唑前驱体PBO-1的结构包含由下述式(PBO-1)表示的重复单元及由式(pbo-1)表示的结构。

[1260] [化学式87]



[1261]

(PBO-1)



(pbo-1)

[1262] <实施例及比较例>

[1263] 在各实施例中,分别混合下述表中记载的成分,由此获得了各树脂组合物。而且,在各比较例中,分别混合下述表中记载的成分,由此获得了各比较用组合物。

[1264] 具体而言,将表中记载的溶剂以外的各成分的含量设为表中各栏的“质量份”一栏中记载的量(质量份)。

[1265] 将溶剂的含量设为组合物的固体成分浓度成为表中的“固体成分浓度(质量%)”的值,将溶剂相对于总质量即各溶剂含量的比率(质量比)设为表中的“比率”一栏中记载的比率。

[1266] 利用细孔宽度为0.8 $\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯制过滤器,对所获得的树脂组合物及比较用组合物进行了加压过滤。

[1267] 而且,表中“-”的记载表示组合物不含有相应成分。

[1268] 表中,“固体成分中杂环质量份”一栏的记载表示“含有2个以上的氮原子作为成环原子的含氮杂环结构相对于组合物的总固体成分的含量(质量%)”。

[1269] [表1]

[1270]

		实施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
组成	树脂	种类	A-1	A-2/ CA-2	A-3	A-4	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-5	A-2	A-4	A-6	A-7
		质量份	80	40/40	80	80	80	80	80	80	80	80	79	80	80	80	80
	单体	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-1
		质量份	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	聚合引发剂	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2
		质量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	热碱产生剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制剂	种类	E-2	E-1	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2
		质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硅烷偶联剂	种类	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		质量份	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	迁移抑制剂	种类	-	-	-	-	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	-	-	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-
	添加剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I-2	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	
	比率	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	
	比率	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
固体成分浓度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	38	38	38	42	42	
固体成分中杂环质量份		0.2	0.0001	1.0	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15	15	15	20	20	
PB温度(°C)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
固化温度(°C)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	200	230	180	180	
固化时间(分钟)		120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
评价	HTS后粘附力	A	C	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	HTS后孔隙量	A	C	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	耐药品性	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

[1271] [表2]

[1272]

		实施例																
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
组成	树脂	种类	A-1	A-5	A-2	A-2	A-1	A-4	A-1	A-2	A-5	A-4	A-2	A-2	PBI-1	PBI-2	PBI-3	A-11
		质量份	80	80	80	80	80	80	79	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	单体	种类	D-3	D-1	D-1	D-1	D-1/D-3	D-2	D-3	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		质量份	10	10	10	10	5/5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	聚合引发剂	种类	C-1	C-1	C-3	C-4	C-1	C-1/C-2	C-1	C-1	C-3	C-4	C-4	C-4	C-1	C-1	C-1	C-1
		质量份	3	3	3	3	3	1.5/1.5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	热碱产生剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-5	B-5	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制剂	种类	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-3	E-3	E-2	E-2	E-2	E-2
		质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硅烷偶联剂	种类	G-2	G-1	G-1	G-1	G-3	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-4	G-1	G-1	G-1	G-1
		质量份	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	迁移抑制剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加剂	种类	-	-	-	-	-	-	I-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		质量份	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	NMP	NMP	NMP	GBL	
	比率	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	EL	EL	EL	DMSO	
	比率	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
固体成分浓度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	38	
固体成分中杂环质量份		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	
工序	膜厚(μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15	
	PB温度(°C)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	固化温度(°C)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	
	固化时间(分钟)		120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
评价	HTS后粘附力		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	HTS后孔隙量		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	耐药品性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

[1273]

[表3]

[1274]

		实施例												比较例	
		33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	1	2		
组成	树脂	种类	A-12	A-13	A-1	A-1	A-2	A-1	A-1	A-4	A-4	PBO-1	CA-1	CA-3	
		质量份	80	80	85	66	80	81	81	81	75	80	79	80	
	单体	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	
		质量份	10	10	5	25	10	10	9	11.7	9	10	10	10	
	聚合引发剂	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	
		质量份	3	3	3	2	3	3	2	0.3	9	3	3	3	
	热碱产生剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	
		质量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	聚合抑制剂	种类	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-2	E-1	E-1	
		质量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	硅烷偶联剂	种类	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	
		质量份	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	迁移抑制剂	种类	-	-	-	-	-	F-6	-	-	-	-	F-1	-	
		质量份	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	0.2	-	
	添加剂	种类	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I-2	I-2	
		质量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	
溶剂	种类	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	NMP	NMP	GBL	
	比率	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	种类	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	EL	EL	DMSO	
	比率	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
固体成分浓度		38	38	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42		
固体成分中杂环质量份		0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2		
工序	膜厚(μm)		15	15	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
	PB温度(°C)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	固化温度(°C)		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180		
	固化时间(分钟)		120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120		
评价	HTS后粘附力		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	
	HTS后孔隙量		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D
	耐药品性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C

[1275] 表中记载的各成分的详细内容如下。

[1276] (树脂)

[1277] • A-1~A-7、A-11~A-13:在上述合成例中合成的A-1~A-7。A-1~A-7、A-11~A-13均为属于特定树脂的树脂。

[1278] • PBI-1~PBI-3:在上述合成例中合成的PBI-1~PBI-3。PBI-1~PBI-3均为属于特定树脂的树脂。

[1279] • PBO-1:在上述合成例中合成的PBO-1。PBO-1为属于特定树脂的树脂。

[1280] • CA-1~CA-3:在上述合成例中合成的CA-1~CA-3。CA-1~CA-3均为不属于特定树脂的树脂。

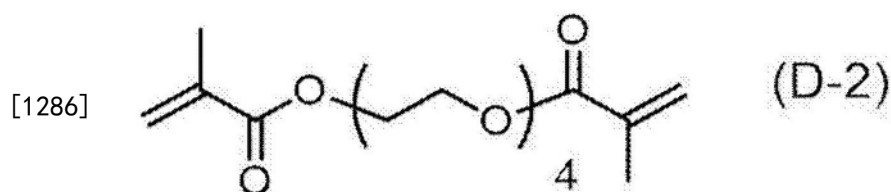
[1281] (单体(自由基聚合性化合物))

[1282] • D-1:A-DPH(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)

[1283] • D-2:SR-209(Sartomer Company,Inc制,下述结构的化合物)

[1284] • D-3:A-TMMT(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)

[1285] [化学式88]



[1287] (聚合引发剂(自由基聚合引发剂))

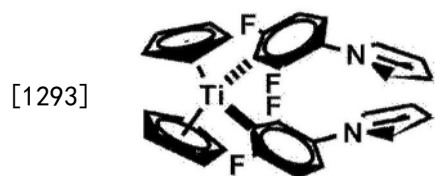
[1288] • C-1:IRGACURE OXE 01(BASF公司制)

[1289] • C-2:IRGACURE OXE 02(BASF公司制)

[1290] • C-3:IRGACURE 369(BASF公司制)

[1291] • C-4:下述结构的化合物

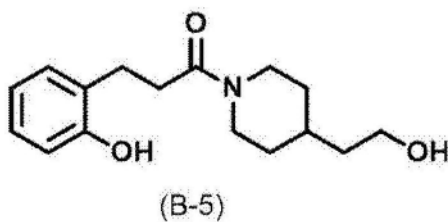
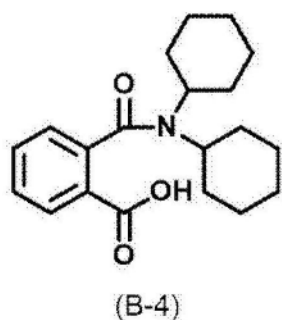
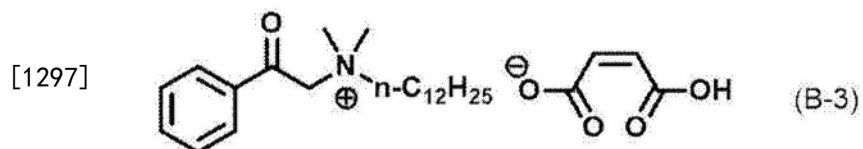
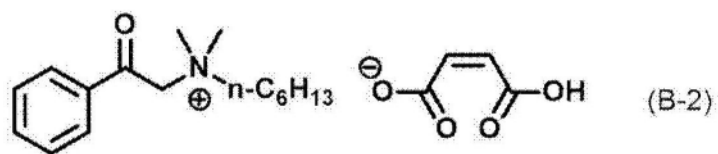
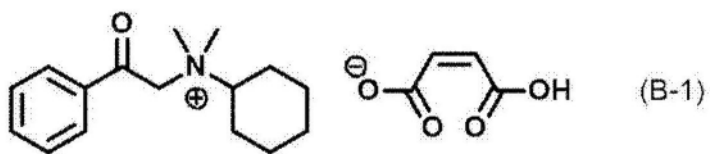
[1292] [化学式89]



[1294] (热碱产生剂)

[1295] • B-1~B-5:由下述式(B-1)~式(B-5)表示的化合物

[1296] [化学式90]



[1298] (聚合抑制剂)

[1299] • E-1:2-亚硝基-1-萘酚(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

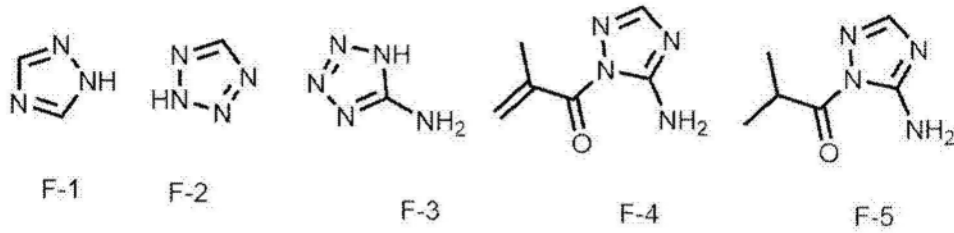
[1300] • E-2:对苯醌(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

[1301] • E-3:对甲氧基苯酚(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

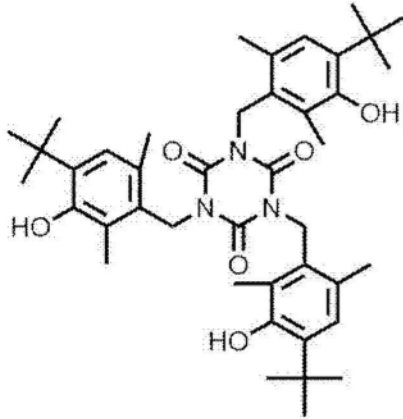
[1302] (迁移抑制剂)

[1303] • F-1~F-5:下述结构的化合物

[1304] [化学式91]



[1305]



F-6

[1306] -合成例F-4:F-4的合成-

[1307] 在三口烧瓶内混合了3-氨基-1,2,4-三唑15g (0.18mol)、三乙胺36.06g (0.36mol)、二氯甲烷225mL。在0℃搅拌下,在烧瓶中用滴加漏斗经1小时滴加了氯化甲基丙烯酰基20.51g (0.20mol)。滴加结束后,在室温下持续反应了4小时。反应结束后,与水200mL混合,进行分液操作,提取了有机层。相同操作重复了3次。用硫酸钠进行干燥之后,用旋转蒸发器进行了浓缩。浓缩后,通过再结晶操作获得了白色粉体27.5g。

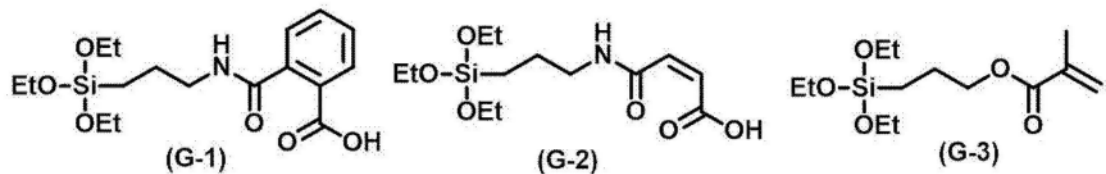
[1308] -合成例F-5:化合物F-5的合成-

[1309] 除了将合成例F-4中使用的氯化甲基丙烯酰基变更为异丁酰氯以外,以与合成例F-4相同的操作获得了白色粉体。

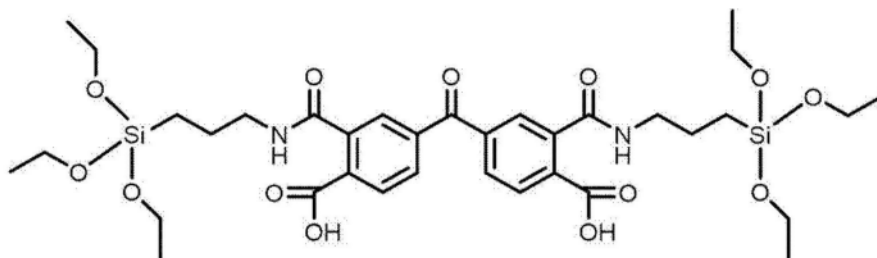
[1310] (硅烷偶联剂(金属粘接性改良剂))

[1311] • G-1~G-4: 下述结构的化合物。在以下结构式中,Et表示乙基。

[1312] [化学式92]



[1313]



(G-4)

[1314] (溶剂)

[1315] • NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[1316] • EL:乳酸乙酯

[1317] • GBL:  $\gamma$ -丁内酯

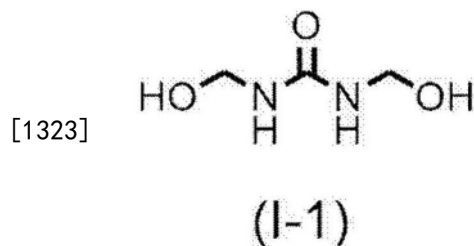
[1318] • DMSO:二甲基亚砷

[1319] (其他添加剂)

[1320] • I-1:由下述式(I-1)表示的化合物

[1321] • I-2:N-苯基二乙醇胺

[1322] [化学式93]



[1324] <评价>

[1325] (金属粘附性的评价)

[1326] 通过旋涂法,将在各实施例及比较例中制备的树脂组合物或比较用组合物分别以层状适用于铜基板上而形成了树脂组合物层或比较用组合物层。将所获得的形成有树脂组合物层或比较用组合物层的铜基板在加热板上以100℃干燥5分钟,由此在铜基板上制成表中“膜厚( $\mu\text{m}$ )”一栏中记载的厚度且厚度均匀的固化性树脂组合物层或比较用组合物层。利用步进机(Nikon NSR 2005i9C),使用形成有100 $\mu\text{m}$ 见方的正方形形状的非遮罩部的光罩,通过i射线,以500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量对铜基板上的树脂组合物层或比较用组合物层进行曝光,之后用环戊酮进行60秒显影,并且用PGMEA冲洗30秒,由此获得了100 $\mu\text{m}$ 见方的正方形形状的树脂层。进而,在氮气气氛下,在表中“固化温度( $^{\circ}\text{C}$ )”一栏中记载的温度下,通过加热板加热表中“固化时间(min)”一栏中记载的时间,由此形成了树脂层(图案)。

[1327] 在25 $^{\circ}\text{C}$ 、65%相对湿度(RH)的环境下,利用粘合测试仪(XYZTEC公司制,CondorSigma),对铜基板上的100 $\mu\text{m}$ 见方的正方形形状的树脂层测量了剪切力。可以说剪切力越大,固化物的金属粘附性(铜粘附性)越优异。在所有实施例、比较例中,剪切力均超过了30gf。

[1328] (HTS(High Temperature Storage-test:高温保存试验)后粘附力的评价)

[1329] 将上述树脂层及铜基板在表中“固化温度( $^{\circ}\text{C}$ )”一栏中记载的温度下,加热表中“固化时间(min)”一栏中记载的时间之后,使其在175 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽内经过了1000小时,除此以外,按照与上述金属粘附性的评价中的评价方法相同的评价方法来测量剪切力,进行了加热后的金属粘附性的评价。按照下述评价基准进行了评价。将评价结果记载于表中“HTS后粘附力”一栏。可以说剪切力越大,固化物的金属粘附性(铜粘附性)越优异。而且,由于HTS后粘附力的结果优异,因此可以说即使在经过长时间之后固化物与金属之间也不易产生剥离。

[1330] -评价基准-

- [1331] A:剪切力超过了30gf。
- [1332] B:剪切力超过25gf且30gf以下。
- [1333] C:剪切力超过20gf且25gf以下。
- [1334] D:剪切力为20gf以下。
- [1335] 而且,1gf为0.00980665N。
- [1336] (HTS后孔隙量的评价)
- [1337] 通过与上述金属粘附性的评价中的评价方法相同的方法,在铜基板上形成了100 $\mu$ m见方的正方形形状的树脂层。
- [1338] 将上述树脂层及铜基板在表中“固化温度(°C)”一栏中记载的温度下,加热表中“固化时间(min)”一栏中记载的时间之后,使其在175°C的恒温槽内经过了1000小时,然后实施截面SEM(扫描式电子显微镜)测量,评价了铜基板与树脂层之间的孔隙面积率。通过下述式算出了孔隙面积率。
- [1339] 孔隙面积率(%) = (通过SEM测量观察到的孔隙部的面积) / (树脂层的总截面积)  $\times$  100
- [1340] 根据所获得的孔隙面积率的值,按照下述评价基准进行了评价。将评价结果记载于表中“HTS后孔隙量”一栏。
- [1341] 可以说孔隙面积率越小,固化物在HTS后的可靠性越优异,还可以说,即使在经过长时间之后金属层与固化物之间也不易产生孔隙。
- [1342] -评价基准-
- [1343] A:孔隙面积率为0.5%以下。
- [1344] B:孔隙面积率超过0.5%且1.5%以下。
- [1345] C:孔隙面积率超过1.5%且3%以下。
- [1346] D:孔隙面积率超过3%。
- [1347] (耐药品性的评价)
- [1348] 在各实施例及比较例中,通过与上述粘附性评价相同的方法,在铜基板上形成了20 $\mu$ m厚度的均匀的树脂组合物层或比较用组合物层。
- [1349] 利用步进机(Nikon NSR 2005 i9C),通过i射线,以500mJ/cm<sup>2</sup>的曝光能量对铜基板上的树脂组合物层或比较用组合物层进行整面曝光之后,在氮气气氛下,以5°C/分钟的升温速度升温,在表中“固化温度(°C)”一栏中记载的温度下,通过加热板加热表中“固化时间(min)”的时间,由此获得了固化物。
- [1350] 在耐药品性的评价中,为了简化而省略了显影。
- [1351] 将所获得的固化物在下述条件下浸渍于下述药液中,计算了溶解速度。
- [1352] 药液:二甲基亚砷(DMSO)与25质量%的氢氧化四甲基铵(TMAH)水溶液的90:10(质量比)的混合物
- [1353] 评价条件:将固化物在药液中以75°C浸渍15分钟,比较浸渍前后的膜厚,计算了溶解速度(nm/分钟)。关于膜厚测量,利用椭偏仪(Foothill公司制KT-22),在涂布面10处实施膜厚测量而求出了其算术平均值。
- [1354] 按照下述评价基准进行了评价。将评价结果记载于表中“耐药品性”一栏。可以说溶解速度的值越小,固化物的耐药品性越优异。

[1355] -评价基准-

[1356] A:溶解速度小于250nm/分钟。

[1357] B:溶解速度为250nm/分钟以上且小于500nm/分钟。

[1358] C:溶解速度为500nm/分钟以上。

[1359] <实施例101>

[1360] 在实施例1中,除了热碱产生剂B-1、聚合引发剂C-1、聚合抑制剂E-2及硅烷偶联剂G-1以外,将树脂A-1的掺和量从80质量份变更为86.7质量份,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了树脂组合物。

[1361] 使用上述树脂组合物,通过与实施例1相同的方法进行了HTS后粘附力的评价、HTS后孔隙量的评价,其结果,在所有评价项目中均获得了与实施例1相同的结果。

[1362] <实施例102>

[1363] 实施例10中,将树脂变更为包含由下述式P-1表示的重复单元及由式(p-1)表示的结构的树脂,将热碱产生剂B-1变更为下述光碱产生剂B-7,由此制备了固化性树脂组合物。使用所获得的固化性树脂组合物,进行了HTS后粘附性的评价、HTS后孔隙量的评价及耐药品性的评价。

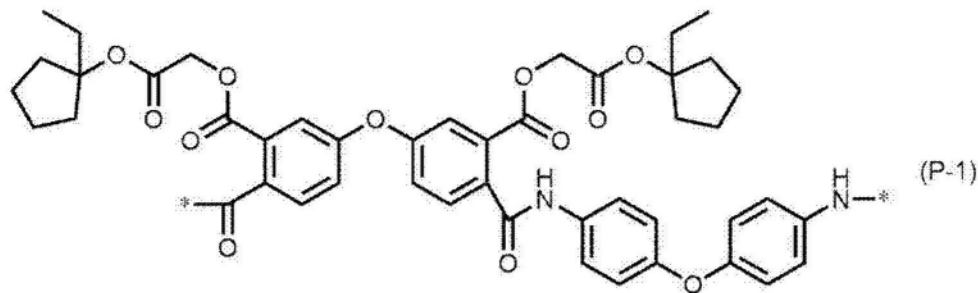
[1364] 将光罩变更为形成有100 $\mu$ m见方的正方形形状的遮罩部的光罩,使用2.38质量%氢氧化四甲基铵水溶液进行30秒显影,用纯水冲洗了图案,除此以外,通过与实施例10相同的方法进行了HTS后粘附性的评价、HTS后孔隙量的评价。

[1365] 除了未进行整面曝光以外,通过与实施例10相同的方法进行了耐药品性的评价。

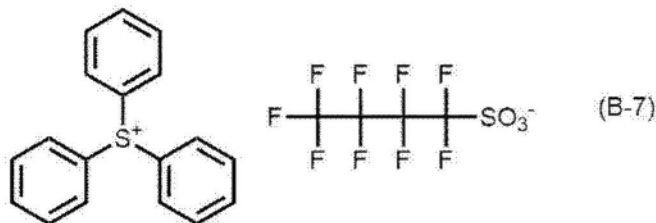
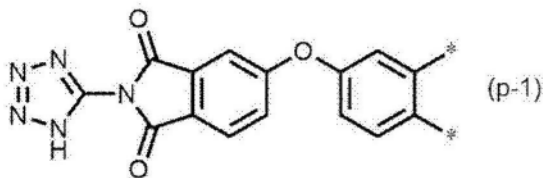
[1366] 在正型中,HTS后粘附性、HTS后孔隙量及耐药品性的结果也与实施例10相同。

[1367] HTS后粘附性、HTS后孔隙量及耐药品性的评价中的评价结果均为与实施例10中的各评价相同的结果。

[1368] [化学式94]



[1369]



[1370] <实施例103>

[1371] 在表中“固化温度(°C)”一栏中记载的温度下、将表中“固化时间(min)”的时间中的加热所涉及的加热机构从加热板变更为了红外线灯加热装置(ADVANCE RIKO, Inc.制, RTP-6),除此以外,在与实施例1相同的条件下进行了HTS后粘附力的评价、HTS后孔隙量的评价、耐药品性的评价。

[1372] HTS后粘附力的评价、HTS后孔隙量的评价、耐药品性均获得了与实施例1相同的结果。

[1373] 从以上结果可知,由本发明的树脂组合物构成的固化物的HTS后粘附性优异。

[1374] 比较例1~2中的比较用组合物不包含特定树脂。可知在此类方式中,所获得的固化物的HTS后粘附性差。

[1375] <实施例201>

[1376] 通过旋涂法,将实施例1中使用的树脂组合物以层状适用于表面形成有铜薄层的树脂基材的铜薄层表面,在100°C下干燥5分钟,由此形成了膜厚20 $\mu$ m的感光膜,之后用步进机(Nikon Corporation制,NSR1505 i6)进行了曝光。隔着掩膜(图案为1:1线与间距(Line and space),线宽为10 $\mu$ m的二元掩膜),以波长365nm进行了曝光。上述加热之后,用环己酮显影2分钟,用PGMEA冲洗30秒,由此获得了层的图案。

[1377] 接着,在氮气气氛下,以10°C/分钟的升温速度进行升温,达到180°C之后,在180°C下维持120分钟,由此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。

[1378] 而且,使用这些再配线层用层间绝缘膜制造半导体器件的结果,确认到正常工作。