



(10) 授权公告号 CN 114341731 B

(45) 授权公告日 2025.06.27

(21) 申请号 202080059579.2

(22) 申请日 2020.08.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114341731 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(30) 优先权数据
2019-154278 2019.08.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/032182 2020.08.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/039841 JA 2021.03.04

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 井上和臣 榎本雄一郎 岛田和人

(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 朱丹

(51) Int.Cl.
G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107329366 A, 2017.11.07
WO 2019146778 A1, 2019.08.01
WO 2018123836 A1, 2018.07.05

审查员 项睿

权利要求书1页 说明书90页

(54) 发明名称

固化膜的制造方法、光固化性树脂组合物、
层叠体的制造方法及半导体器件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种固化膜的制造方法、在上述
固化膜的制造方法中使用的光固化性树脂组
合物、包括上述固化膜的制造方法的层叠体的制造
方法及包括上述固化膜的制造方法的电子器件
的制造方法,上述固化膜的制造方法包括:第1曝
光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化
性膜的一部分进行曝光;显影工序,通过显影液
对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获
得图案;及第2曝光工序,通过包含波长与在上述
第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对
上述图案进行曝光,上述光固化性树脂组合物为
特定的组成。

1. 一种固化膜的制造方法,其包括:
 - 第1曝光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光;
 - 显影工序,利用显影液对所述曝光后的所述光固化性膜进行显影而获得图案;及
 - 第2曝光工序,利用包含波长与在所述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光对所述图案进行曝光,所述光固化性树脂组合物包含:
 - 选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂;
 - 对所述第1曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物A;及
 - 感光性化合物B,其对所述第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度且对所述第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度;所述感光性化合物A为在所述第1曝光工序中改变所述光固化性膜在所述显影液中的溶解度的化合物,
 - 所述制造方法满足下述条件1及条件2中的至少一个:
 - 条件1:所述光固化性树脂组合物中的所述树脂包含在所述第2曝光工序中通过所述感光性化合物B的感光而与其他基团的键合反应得到促进的基团;
 - 条件2:所述光固化性树脂组合物进一步包含交联剂,所述交联剂具有在所述第2曝光工序中通过所述感光性化合物B的感光而与其他基团的键合反应得到促进的基团。
2. 根据权利要求1所述的固化膜的制造方法,其中,
 - 所述感光性化合物A为通过所述第1曝光工序产生自由基的化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的固化膜的制造方法,其中,
 - 所述感光性化合物B为通过所述第2曝光工序产生酸的化合物。
4. 根据权利要求1或2所述的固化膜的制造方法,其中,
 - 所述感光性化合物B为通过所述第2曝光工序产生自由基的化合物。
5. 根据权利要求1或2所述的固化膜的制造方法,其中,
 - 所述感光性化合物B为通过所述第2曝光工序产生碱的化合物。
6. 根据权利要求1所述的固化膜的制造方法,其中,
 - 所述感光性化合物A为光自由基聚合引发剂,所述感光性化合物B为光产酸剂。
7. 根据权利要求1所述的固化膜的制造方法,其中,
 - 所述感光性化合物A及所述感光性化合物B均为光自由基聚合引发剂。
8. 根据权利要求1或2所述的固化膜的制造方法,其中,
 - 所述第1曝光工序中的曝光为基于i射线的曝光。
9. 一种层叠体的制造方法,其包括权利要求1至8中任一项所述的固化膜的制造方法。
10. 一种电子器件的制造方法,其包括权利要求1至8中任一项所述的固化膜的制造方法或权利要求9所述的层叠体的制造方法。

固化膜的制造方法、光固化性树脂组合物、层叠体的制造方法 及半导体器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化膜的制造方法、光固化性树脂组合物、层叠体的制造方法及半导体器件的制造方法。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺、聚苯并噁唑等树脂的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,但若以实际安装用半导体器件为例,则可举出将包含这些树脂的固化膜用作绝缘膜或密封材料等材料或保护膜的情况等。并且,包含这些树脂的固化膜也用作挠性基板的基底膜或覆盖膜等。

[0003] 例如在上述用途中,聚酰亚胺、聚苯并噁唑等树脂以包含这些树脂的光固化性树脂组合物的方式使用。

[0004] 例如通过涂布等将这种光固化性树脂组合物适用于基材上,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的树脂。

[0005] 能够通过公知的涂布方法等适用光固化性树脂组合物,因此,可以说例如所适用的光固化性树脂组合物的形状、大小、适用位置等设计的自由度高等制造上的适应性优异。从除了聚酰亚胺、聚苯并噁唑等所具有的高性能以外,这种制造上的适应性优异的观点考虑,越发期待包含这些树脂的光固化性树脂组合物在产业上的应用拓展。

[0006] 例如,在专利文献1中记载有一种感光性树脂组合物,其特征在于含有碱可溶性聚酰亚胺(a)、含不饱和键化合物(b)、热交联性化合物(c)及具有特定结构的光聚合引发剂(d)。

[0007] 以往技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2018/173840号

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 以往,将包含聚酰亚胺或聚苯并噁唑的光固化性树脂组合物适用于基材,进行基于曝光显影的图案的形成,之后加热来获得固化膜。

[0012] 在上述固化膜的制造中,期待提供一种可获得图案形状及膜强度优异的固化膜的固化膜的制造方法。

[0013] 本发明的目的在于提供一种可获得图案形状及膜强度优异的固化膜的制造方法、在上述固化膜的制造方法中使用的光固化性树脂组合物、包括上述固化膜的制造方法的层叠体的制造方法及包括上述固化膜的制造方法的电子器件的制造方法。

[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] <1>一种固化膜的制造方法,其包括:
- [0017] 第1曝光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光;
- [0018] 显影工序,通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案;及
- [0019] 第2曝光工序,通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光,
- [0020] 上述光固化性树脂组合物包含:
- [0021] 选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂;
- [0022] 感光性化合物A,对上述第1曝光工序中的曝光波长具有灵敏度;及
- [0023] 感光性化合物B,对上述第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度且对上述第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度,
- [0024] 上述感光性化合物A为在上述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,
- [0025] 上述制造方法满足下述条件1及条件2中的至少一个;
- [0026] 条件1:上述光固化性树脂组合物中的上述树脂包含在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团;
- [0027] 条件2:上述光固化性树脂组合物进一步包含具有在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团的交联剂。
- [0028] <2>如<1>所述的固化膜的制造方法,其中,
- [0029] 上述感光性化合物A为通过上述第1曝光工序产生自由基的化合物。
- [0030] <3>如<1>或<2>所述的固化膜的制造方法,其中,
- [0031] 上述感光性化合物B为通过上述第2曝光工序产生酸的化合物。
- [0032] <4>如<1>或<2>中任一项所述的固化膜的制造方法,其中,
- [0033] 上述感光性化合物B为通过上述第2曝光工序产生自由基的化合物。
- [0034] <5>如<1>或<2>所述的固化膜的制造方法,其中,
- [0035] 上述感光性化合物B为通过上述第2曝光工序产生碱的化合物。
- [0036] <6>如<1>所述的固化膜的制造方法,其中,
- [0037] 上述感光性化合物A为光自由基聚合引发剂,上述感光性化合物B为光产酸剂。
- [0038] <7>如<1>所述的固化膜的制造方法,其中,
- [0039] 上述感光性化合物A及上述感光性化合物B均为光自由基聚合引发剂。
- [0040] <8>如<1>~<7>中任一项所述的固化膜的制造方法,其中,
- [0041] 上述第1曝光工序中的曝光为基于i射线的曝光。
- [0042] <9>一种光固化性树脂组合物,其用于<1>~<9>中任一项所述的固化膜的制造方法中。
- [0043] <10>一种光固化性树脂组合物,其中,
- [0044] 上述光固化性树脂组合物包含:选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂、以及极大吸收波长之差为80nm以上的感光性化合物A及感光性化合物B,
- [0045] 上述感光性化合物A为在下述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,
- [0046] 上述光固化性树脂组合物在满足下述条件1及条件2中的至少一个且用于包括如

下工序的固化膜的制造方法中：

[0047] 第1曝光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光;

[0048] 显影工序,通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案;及

[0049] 第2曝光工序,通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光。

[0050] 条件1:上述光固化性树脂组合物中的上述树脂包含在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团;

[0051] 条件2:上述光固化性树脂组合物进一步包含具有在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团的交联剂。

[0052] <11>一种层叠体的制造方法,其包括<1> ~ <8>中任一项所述的固化膜的制造方法。

[0053] <12>一种电子器件的制造方法,其包括<1> ~ <8>中任一项所述的固化膜的制造方法或<11>所述的层叠体的制造方法。

[0054] 发明效果

[0055] 根据本发明,提供一种可获得图案形状及膜强度优异的固化膜的固化膜的制造方法、在上述固化膜的制造方法中使用的光固化性树脂组合物、包括上述固化膜的制造方法的层叠体的制造方法及包括上述固化膜的制造方法的电子器件的制造方法。

具体实施方式

[0056] 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。

[0057] 在本说明书中利用“~”记号表示的数值范围表示将记载于“~”的前后的数值分别作为下限值及上限值包括的范围。

[0058] 在本说明书中“工序”这一术语不仅表示独立的工序,只要能够实现该工序的所需作用,则表示包括无法与其他工序明确区分的工序。

[0059] 关于本说明书中的基团(原子团)的标记,未标注经取代及未经取代的标记同时包括不具有取代基的基团(原子团)和具有取代基的基团(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),也包括具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0060] 在本说明书中,“曝光”只要没有特别说明,除了利用光的曝光以外,也包括利用电子束、离子束等粒子束的曝光。并且,作为用于曝光的光,可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、电子束等光化射线或放射线。

[0061] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”这两者或其中任一个,“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”这两者或其中任一个,“(甲基)丙烯酰基”表示“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”这两者或其中任一个。

[0062] 在本说明书中,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。

[0063] 在本说明书中,总固体成分表示从组合物的总成分去除溶剂的成分的总质量。并且,在本说明书中,固体成分浓度为除了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。

[0064] 在本说明书中,只要没有特别说明,则重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)基于凝

胶渗透色谱法(GPC测定),并定义为聚苯乙烯换算值。在本说明书中,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)例如能够利用HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制),并使用保护管柱HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000(TOSOH CORPORATION制)作为管柱来求出。这些分子量只要没有特别说明,将使用THF(四氢呋喃)作为洗脱液进行测定。并且,只要没有特别说明,GPC测定中的检测使用UV线(紫外线)的波长254nm检测器。

[0065] 在本说明书中,关于构成层叠体的各层的位置关系,记载为“上”或“下”时,所关注的多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进一步夹有第3层或第3要件,而成为基准的层与上述其他层无需接触。并且,只要没有特别说明,将对基材堆叠层的方向称为“上”,或在存在光固化性层时,将从基材朝向光固化性层的方向称为“上”,将其相反方向称为“下”。此外,这些上下方向的设定是为了本说明书中的便利,在实际方式中,本说明书中的“上”方向也可以与铅垂上朝向不同。

[0066] 在本说明书中,只要没有特别说明,作为组合物中包含的各成分,组合物可以包含符合该成分的2种以上的化合物。并且,只要没有特别说明,组合物中的各成分的含量表示符合该成分的所有化合物的合计含量。

[0067] 在本说明书中,只要没有特别说明,温度为23℃,气压为101,325Pa(1气压)。

[0068] 在本说明书中,优选方式的组合为更优选方式。

[0069] (固化膜的制造方法)

[0070] 本发明的固化膜的制造方法的第一方式包括:第1曝光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光;显影工序,通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案;及第2曝光工序,通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光,上述光固化性树脂组合物包含选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂(以下,也称为“特定树脂”)、对上述第1曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物A及对上述第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度而对上述第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物B,上述感光性化合物A为在上述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,上述制造方法满足下述条件1及条件2中的至少一个。

[0071] 条件1:上述光固化性树脂组合物中的上述树脂包含在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团。

[0072] 条件2:上述光固化性树脂组合物进一步包含具有在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团的交联剂。

[0073] 本发明的固化膜的制造方法的第二方式包括:第1曝光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光;显影工序,通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案;及第2曝光工序,通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光,上述光固化性树脂组合物包含选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂、以及极大吸收波长之差为80nm以上的感光性化合物A及感光性化合物B,上述感光性化合物A为在上述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,上述制造方法满足上述条件1及条件2中的至少一个。

[0074] 除了感光性化合物A及感光性化合物B不同以外,上述第一方式及第二方式为相同的方式。

[0075] 以下,将上述第一方式简称为“第一方式”,将上述第二方式简称为“第二方式”,将上述第一方式及第二方式统称为“本发明的固化膜的制造方法”。

[0076] 根据本发明的固化膜的制造方法,可获得图案形状及膜强度优异的固化膜。

[0077] 获得上述效果的机制尚不明确,但可推测如下。

[0078] 以往,将包含聚酰亚胺或聚苯并噁唑的光固化性树脂组合物适用于基材,进行基于曝光显影的图案的形成,之后加热来获得固化膜。

[0079] 本发明人等发现,在上述加热及之后的冷却等中,关于曝光显影后的图案因膨胀、收缩等而导致变形的方面存在改善空间。

[0080] 本发明人等深入研究的结果,发现通过对由上述光固化性树脂组合物形成的光固化性膜进行上述第1曝光工序及第2曝光工序这2阶段的曝光,可获得上述变形得到抑制的固化膜,以至完成本发明。

[0081] 根据本发明的固化膜的制造方法,由于无需进行用于固化的加热(例如,180℃以上的加热)而能够得到固化膜,因此认为也能够实现过程的短时间化。

[0082] 并且,认为出于通过上述2阶段的曝光而固化膜中的交联密度增加等理由,容易获得膜强度优异的固化膜。

[0083] 并且,认为同样出于上述交联密度的增加等理由,容易获得耐溶剂性优异的固化膜。

[0084] 在此,在专利文献1中,关于包括第1曝光工序及第2曝光工序的固化膜的制造方法既未记载也未提示。

[0085] 以下,对本发明的固化膜的制造方法进行详细说明。

[0086] <第1曝光工序>

[0087] 本发明的固化膜的制造方法包括对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光的第1曝光工序。

[0088] 在第1曝光工序中,后述的感光性化合物A感光,上述光固化性膜在显影液中的溶解度发生变化。

[0089] 具体而言,例如感光性化合物A为后述的光聚合引发剂时,在光固化性膜中进行聚合,第1曝光工序后的光固化性膜在显影液中的溶解度降低。

[0090] 并且,例如感光性化合物A为后述的光产酸剂,显影液为后述的碱显影液时,在光固化性膜中产生酸,在显影液中的溶解度增加。

[0091] 进而,例如感光性化合物A为后述的光产酸剂,显影液为后述的有机溶剂时,在光固化性膜中产生酸,在显影液中的溶解度降低。

[0092] 如上所述,在第1曝光工序中,可以通过感光性化合物A的感光,促进特定树脂或交联剂中包含的交联性基团与其他基团的键合反应,由此改变光固化性膜在显影液中的溶解度,也可以利用通过化学变化(基于感光性化合物A的感光)产生的生成物,改变光固化性膜在显影液中的溶解度。

[0093] 即,本发明中的光固化性膜可以为正型光固化性膜,也可以为负型光固化性膜。

[0094] 正型光固化性膜是指通过显影液去除在第1曝光工序中被曝光的部分(曝光部)的

光固化性膜,负型光固化性膜是指通过显影液去除在第1曝光工序中未曝光的部分(非曝光部)的光固化性膜。

[0095] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,第1曝光工序中的曝光波长只要适当设定为后述的感光性化合物A具有灵敏度且感光性化合物B不具有灵敏度的波长即可,优选为190~1,000nm,更优选为240~550nm,进一步优选为300~380nm。

[0096] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,第1曝光工序中的曝光波长只要适当设定为如下波长即可:后述的位于感光性化合物A的极大吸收波长附近(例如,位于极大吸收波长 $\pm 10\text{nm}$ 的范围内的波长等)且与感光性化合物B的极大吸收波长的距离充分的波长(例如,位于极大吸收波长 $\pm 20\text{nm}$ 的范围外的波长等),优选为190~1,000nm,更优选为240~550nm,进一步优选为300~380nm。

[0097] 关于曝光波长,若以与光源的关系说明,则可举出(1)半导体激光(波长830nm、532nm、488nm、405nm等)、(2)金属卤素灯、(3)高压汞灯、g射线(波长436nm)、h射线(波长405nm)、i射线(波长365nm)、宽(g、h、i射线3种波长)、(4)准分子激光、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、F₂准分子激光(波长157nm)、(5)极紫外线;EUV(波长13.6nm)、(6)电子束、(7)YAG激光的二次谐波532nm、三次谐波355nm等。关于本发明的光固化性树脂组合物,优选基于i射线的曝光。由此,尤其可获得高曝光灵敏度。

[0098] 并且,从操作性和生产性的观点考虑,也优选高压汞灯的宽(g、h、i射线3种波长)光源或半导体激光405nm。

[0099] 为了抑制感光性化合物B的感光,可以在这些光源中使用去除特定波长的滤光器等。

[0100] 作为在第一曝光工序中对光固化性膜的一部分进行曝光的方法,可举出使用公知的光罩的曝光方法、通过激光曝光等对光固化性膜的一部分进行曝光的曝光方法等。

[0101] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,第1曝光工序中的曝光量以感光性化合物A具有灵敏度的波长下的曝光能量换算计,优选为100~10,000mJ/cm²,更优选为200~8,000mJ/cm²。

[0102] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,第1曝光工序中的曝光量以感光性化合物A的极大吸收波长下的曝光能量换算计,优选为100~10,000mJ/cm²,更优选为200~8,000mJ/cm²。

[0103] <曝光后加热工序>

[0104] 本发明的固化膜的制造方法可以在上述第1曝光工序后、显影工序前包括加热曝光后的光固化性膜的工序(曝光后加热工序)。

[0105] 曝光后加热工序中的加热温度优选为50℃~140℃,更优选为60℃~120℃。

[0106] 曝光后加热工序中的加热时间优选为1分钟~300分钟,更优选为5分钟~120分钟。

[0107] 关于曝光后加热工序中的升温速度,从加热开始时的温度至最高加热温度优选为1~12℃/分钟,更优选为2~10℃/分钟,进一步优选为3~10℃/分钟。

[0108] 并且,升温速度可以在加热期间适当变更。

[0109] 作为曝光后加热工序中的加热机构,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。

[0110] 并且,加热时,也优选通过流通氮、氩、氙等惰性气体、在减压下进行等在低氧浓度的气氛下进行。

[0111] <膜形成工序>

[0112] 本发明的固化膜的制造方法可以包括由光固化性树脂组合物形成光固化性膜的膜形成工序。

[0113] 第一曝光工序中的上述光固化性膜可以为通过膜形成工序形成的光固化性膜,也可以为通过购入等方法获得的光固化性膜。

[0114] 膜形成工序优选在基材上适用光固化性树脂组合物来形成膜(层状)并获得光固化性膜的工序。

[0115] (基材)

[0116] 基材的种类能够根据用途而适当设定,但并没有特别限制,可举出硅、氮化硅、多晶硅、氧化硅、非晶硅等半导体制作基材、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、纸、SOG(Spin On Glass:旋涂式玻璃)、TFT(薄膜晶体管)阵列基材、等离子体显示面板(PDP)的电极板等。在本发明中,尤其,优选为半导体制作基材,更优选为硅基材、Cu基材、铸模基材。

[0117] 并且,可以在这些基材的表面上设置有由六甲基二硅氮烷(HMDS)等形成的密合层或氧化层等层。

[0118] 并且,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。

[0119] 作为基材的尺寸,若为圆形形状,则直径例如为100~450mm,优选为200~450mm。若为矩形形状,例如短边的长度为100~1000mm,优选为200~700mm。并且,作为基材,例如使用板状的基材(基板)。

[0120] 并且,在树脂层的表面或金属层的表面形成光固化性膜时,树脂层或金属层成为基材。

[0121] 作为将光固化性树脂组合物适用于基材的方法,优选为涂布。

[0122] 具体而言,作为适用方法,可例示浸涂法、气刀涂布法、帘式涂布法、线棒涂布法、凹版涂布法、挤压涂布法、喷涂法、旋涂法、狭缝涂布法及喷墨法等。从光固化性膜的厚度均匀性的观点考虑,更优选为旋涂法、狭缝涂布法、喷涂法、喷墨法,从容易获得本发明的效果的观点考虑,优选为狭缝涂布法。通过根据方法调整适当的固体成分浓度或涂布条件,能够得到所需厚度的光固化性膜。并且,能够根据基材的形状适当选择涂布方法,若为晶片等圆形基材,则优选为旋涂法或喷涂法、喷墨法等,若为矩形基材,则优选为狭缝涂布法或喷涂法、喷墨法等。在旋涂法的情况下,例如能够以500~2,000rpm的转速适用10秒~1分钟左右。

[0123] 并且,根据感光性树脂组合物的粘度或所设定的膜厚,也优选以300~3,500rpm的转速适用10~180秒。并且,为了获得均匀的膜厚,也能够组合多种转速来进行涂布。

[0124] 并且,也能够适用在基材上转印通过上述赋予方法预先在伪支撑体上赋予而形成的涂膜的方法。

[0125] 关于转印方法,在本发明中,也能够优选地利用日本特开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。

[0126] 并且,也可以进行在基材的端部去除多余膜的工序。关于这种工序的例子,可举出

边缘珠移除 (EBR)、背面冲洗等。

[0127] 并且,也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。

[0128] <干燥工序>

[0129] 本发明的固化膜的制造方法可以包括在膜形成工序(层形成工序)之后干燥所形成的膜(层)以去除溶剂的工序(干燥工序)。

[0130] 优选的干燥温度为50~150℃,更优选为70℃~130℃,进一步优选为90℃~110℃。作为干燥时间,例示30秒~20分钟,优选为1分钟~10分钟,更优选为3分钟~7分钟。光固化性树脂组合物的溶剂量多时,也能够组合真空干燥和加热干燥。加热干燥中可使用加热板、热风式烘箱等,并没有特别限制。

[0131] <显影工序>

[0132] 本发明的固化膜的制造方法包括通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案的显影工序。

[0133] 通过进行显影,去除曝光部及非曝光部中的一个。只要能够形成所需图案,则显影方法并没有特别限制,例如,能够采用覆液、喷雾、浸渍、超声波等显影方法。

[0134] 显影使用显影液来进行。作为显影液,若为负型显影,则能够没有特别限制地使用去除未曝光部分(非曝光部)的显影液,并且,若为正型显影,则能够没有特别限制地使用去除经曝光部分(曝光部)的显影液。

[0135] 在本发明中,将作为显影液使用碱显影液的情况称为碱显影,将作为显影液使用包含50质量%以上有机溶剂的显影液的情况称为溶剂显影。

[0136] 在碱显影中,作为显影液,有机溶剂的含量相对于显影液的总质量优选为10质量%以下的显影液,更优选为5质量%以下的显影液,进一步优选为1质量%以下的显影液,尤其优选为不含有有机溶剂的显影液。

[0137] 碱显影中的显影液更优选为pH为10~15的水溶液。

[0138] 作为碱显影中的显影液所包含的碱化合物,例如,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠、偏硅酸钾、氨或胺等。作为胺,例如,可举出乙胺、正丙胺、二乙胺、二-正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、烷醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氢氧化季铵、氢氧化四甲基铵(TMAH)或氢氧化四乙基铵等。其中,优选为不含金属的碱化合物,更优选为铵化合物。更优选为TMAH。例如使用TMAH时,显影液中的碱性化合物在显影液总质量中的含量优选为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%。

[0139] 碱化合物可以为仅1种,也可以为2种以上。碱化合物为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0140] 在溶剂显影中,相对于显影液的总质量,显影液更优选包含90质量%以上有机溶剂。本发明中,显影液优选包含ClogP值为-1~5的有机溶剂,更优选包含ClogP值为0~3的有机溶剂。ClogP值能够通过输入结构式而在ChemBioDraw(化学生物图)中输入结构式而作为计算值求出。

[0141] 关于有机溶剂,作为酯类,例如可优选地举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、

γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例: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: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: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,例如可优选地举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、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,例如可优选地举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为环状烃类,例如可优选地举出甲苯、二甲苯、大茴香醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类等,以及作为亚砷类,可优选地举出二甲基亚砷。

[0142] 本发明中,尤其优选为环戊酮、 γ -丁内酯,更优选为环戊酮。并且,显影液包含有机溶剂时,能够使用1种有机溶剂或混合使用2种以上。

[0143] 显影液中包含有机溶剂时,显影液优选为50质量%以上为有机溶剂,更优选为70质量%以上为有机溶剂,进一步优选为80质量%以上为有机溶剂,尤其优选为90质量%以上为有机溶剂。并且,显影液的100质量%可以为有机溶剂。

[0144] 显影液可以进一步包含其他成分。

[0145] 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。

[0146] (显影液的供给方法)

[0147] 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,有将基材浸渍于显影液中的方法、用喷嘴在基材上供给显影液的方法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。

[0148] 从显影液的渗透性、非图像部的去除性、制造上的效率的观点考虑,优选为将显影液用直流喷嘴供给的方法或用喷雾喷嘴连续供给的方法,从显影液对图像部的渗透性的观点考虑,更优选为用喷雾喷嘴供给的方法。

[0149] 并且,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,也可以将该工序重复多次。

[0150] 并且,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、将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。

[0151] 作为显影时间,优选为5秒~10分钟,更优选为10秒~5分钟。显影时的显影液的温度并没有特别限定,通常为10~45℃,优选为能够在20~40℃下进行。

[0152] 在显影工序中,可以在使用显影液的处理之后,进一步进行冲洗。并且,也可以采用在与图案接触的显影液未完全干燥之前供给冲洗液等方法。

[0153] 溶剂显影的情况下,优选与显影液不同的有机溶剂进行冲洗。例如,可举出丙二醇单甲醚乙酸酯。冲洗时间优选为5秒~5分钟。并且,也可以在显影与冲洗之间包括适用显影液和冲洗液的两者的工序。上述工序的时间优选为1秒~5分钟。

[0154] 碱显影的情况下,优选用水进行冲洗。

[0155] 冲洗时间优选为10秒~10分钟,更优选为20秒~5分钟,进一步优选为5秒~1分钟。

[0156] 冲洗时的冲洗液的温度并没有特别限定,优选为10~45℃、更优选为能够在18℃~30℃下进行。

[0157] 作为冲洗液包含有机溶剂时的有机溶剂,作为酯类,例如可优选地举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例: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: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: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,例如可优选地举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及作为酮类,例如可优选地举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,以及作为芳香族烃类,例如可优选地举出甲苯、二甲苯、大茴香醚、柠檬烯等,以及作为亚砷类,可优选地举出二甲基亚砷,以及作为醇类,可优选地举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基异丁基甲醇、三乙二醇等,以及作为酰胺类,可优选地举出N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[0158] 冲洗液包含有机溶剂时,能够使用1种有机溶剂或混合使用2种以上。本发明中,尤其,优选为环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、环己酮、PGMEA、PGME,更优选为环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砷、PGMEA、PGME,进一步优选为环己酮、PGMEA。

[0159] 冲洗液包含有机溶剂时,冲洗液优选为50质量%以上为有机溶剂,更优选为70质量%以上为有机溶剂,进一步优选为90质量%以上为有机溶剂。并且,冲洗液的100质量%可以为有机溶剂。

[0160] 冲洗液可以进一步包含其他成分。

[0161] 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。

[0162] (冲洗液的供给方法)

[0163] 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,有将基材浸渍于冲洗液中的方法、在基材上的覆液显影、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。

[0164] 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,优选为用喷雾喷嘴连续供给的方法,从冲洗液对图像部的渗透性的观点考虑,更优选为用喷雾喷嘴供给的方法。喷嘴的种类并没有特别限制,可举出直流喷嘴、喷淋喷嘴、喷雾喷嘴等。

[0165] 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。

[0166] 并且,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的工序等。

[0167] <第2曝光工序>

[0168] 本发明的固化膜的制造方法包括通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光的第2曝光工序。

[0169] 认为在第2曝光工序中,感光性化合物B感光,固化膜的膜强度及耐溶剂性提高。

[0170] 例如认为感光性化合物B为光自由基聚合引发剂时,交联剂、特定树脂等中包含的自由基聚合性基团进行聚合,固化膜的膜强度及耐溶剂性提高。

[0171] 并且,例如认为感光性化合物B为光产酸剂时,交联剂、特定树脂等中包含的交联性基团进行聚合,固化膜的膜强度及耐溶剂性提高。

[0172] 进而,例如认为感光性化合物B为光产碱剂时,交联剂、特定树脂等中包含的交联性基团进行聚合,固化膜的膜强度及耐溶剂性提高。

[0173] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,第2曝光工序中的曝光光包含感光性化合物B具有灵敏度的波长的光即可,也可以进一步包含感光性化合物A具有灵敏度的波长的光。

[0174] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,第2曝光工序中的曝光光包含波长位于感光性化合物B的极大吸收波长附近(例如,在感光性化合物B的极大吸收波长 $\pm 10\text{nm}$ 的范围内的波长等)的光即可,也可以进一步包含波长位于感光性化合物A的极大吸收波长附近(例如,在感光性化合物A的极大吸收波长 $\pm 10\text{nm}$ 的范围内的波长等)的光。

[0175] 即,在第2曝光工序中,感光性化合物A可以感光,也可以不感光。

[0176] 光固化性膜为负型光固化性膜时,从所获得的固化膜的膜强度及耐溶剂性的观点考虑,第2曝光工序中的曝光光优选进一步包含感光性化合物A感光的波长的光。

[0177] 例如,感光性化合物A为光自由基聚合引发剂,感光性化合物B为产酸剂,在第2曝光工序中,除了感光性化合物B以外感光性化合物A也感光时,不仅是基于酸的交联,自由基聚合也会进一步进行,因此认为所获得的固化膜的膜强度及耐溶剂性进一步提高。

[0178] 如上所述,通过第2曝光工序中的曝光光进一步包含感光性化合物A感光的波长的光,有时可获得膜强度及耐溶剂性优异的固化膜。

[0179] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,第2曝光工序中的曝光光中包含的感光性化合物B具有灵敏度的波长的光可以考虑后述的感光性化合物B的灵敏度而适当设定即可,优选为 $190 \sim 1,000\text{nm}$,更优选为 $200 \sim 550\text{nm}$,进一步优选为 $200 \sim 280\text{nm}$ 。

[0180] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,第2曝光工序中的曝光光可以包含

的感光性化合物A具有灵敏度的波长的光可以考虑后述的感光性化合物A的灵敏度而适当设定即可,优选为190~1,000nm,更优选为240~550nm,进一步优选为300~380nm。

[0181] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,第2曝光工序中的曝光波长适当设定为后述的位于感光性化合物B的极大吸收波长附近(例如,位于感光性化合物B的极大吸收波长 $\pm 10\text{nm}$ 的范围内的波长等)的波长即可,优选为190~1,000nm,更优选为200~550nm,进一步优选为200~280nm。

[0182] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,第2曝光工序中的曝光光可以包含后述的波长位于感光性化合物A的极大吸收波长附近(例如,位于感光性化合物A的极大吸收波长 $\pm 10\text{nm}$ 的范围内的波长等)的光。作为这种光的波长,可以考虑感光性化合物A的极大吸收波长而适当设定即可,优选为190~1,000nm,更优选为240~550nm,进一步优选为300~380nm。

[0183] 关于曝光波长,若以与光源的关系说明,则可举出(1)半导体激光(波长830nm、532nm、488nm、405nm等)、(2)金属卤素灯、(3)高压汞灯、g射线(波长436nm)、h射线(波长405nm)、i射线(波长365nm)、宽(g、h、i射线3种波长)、(4)准分子激光、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)、F₂准分子激光(波长157nm)、(5)极紫外线;EUV(波长13.6nm)、(6)电子束、(7)YAG激光的二次谐波532nm、三次谐波355nm等。在本发明的固化膜的制造方法中,尤其,优选为基于高压汞灯的曝光。

[0184] 为了抑制第2曝光工序中的感光性化合物A的感光,可以在这些光源中使用去除特定波长的滤光器等,但为了促进第2曝光工序中的感光性化合物A的感光,优选尤其不使用滤光器等而使用例如包含波长位于200~600nm的范围内的各种波长的光的光源即上述高压汞灯等。

[0185] 在第2曝光工序中,显影工序中获得的图案的至少一部分被曝光即可,但优选上述图案的全部被曝光。

[0186] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,第2曝光工序中的曝光量以感光性化合物B具有灵敏度的波长下的曝光能量换算计,优选为100~20,000mJ/cm²,更优选为200~15,000mJ/cm²。

[0187] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,第2曝光工序中的曝光量以感光性化合物B的极大吸收波长下的曝光能量换算计,优选为100~20,000mJ/cm²,更优选为200~15,000mJ/cm²。

[0188] 从所获得的固化膜的图案形状、膜强度及耐溶剂性的观点考虑,第2曝光工序中的光固化性膜的温度优选为20~170℃,更优选为30~150℃,进一步优选为50~130℃。

[0189] 通过第2曝光工序获得的固化膜的膜厚,例如能够设为0.5 μm 以上,也能够设为1 μm 以上。并且,作为上限值,能够设为100 μm 以下,也能够设为40 μm 以下。

[0190] <加热工序>

[0191] 从制造方法的短时间化、省能量化的观点考虑,本发明的固化膜的制造方法优选不包括对通过显影工序获得的图案进行加热的工序(加热工序)。

[0192] 具体而言,从改善图案形状的观点考虑,显影工序之后优选不包括在200℃以上加热图案的工序,更优选不包括在160℃以上加热图案的工序。

[0193] 包括加热工序时,从加热开始时的温度至最高加热温度优选以1~12℃/分钟的升

温速度进行,更优选为2~10°C/分钟,进一步优选为3~10°C/分钟。通过将升温速度设为1°C/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°C/分钟以下,能够缓和图案的残存应力。

[0194] 除此以外,能够快速加热的烘箱的情况下,从加热开始时的温度至最高加热温度,优选以1~8°C/秒的升温速度进行,更优选为2~7°C/秒,进一步优选为3~6°C/秒。

[0195] 包括加热工序时,加热时间(在最高加热温度下的加热时间)优选为30秒~360分钟,更优选为45秒~300分钟,进一步优选为1分~240分钟。

[0196] 关于加热工序,从防止特定树脂分解的方面考虑,优选通过使氮、氦、氩等惰性气体流过等,在低氧浓度的环境下进行。氧浓度优选为50ppm(体积比)以下,更优选为20ppm(体积比)以下。

[0197] 作为加热工序中的加热机构,并没有特别限定,例如可举出加热板、电热式烘箱、热风式烘箱等。

[0198] <金属层形成工序>

[0199] 本发明的固化膜的制造方法优选包括在第2曝光工序后的固化膜的表面形成金属层的金属层形成工序。

[0200] 作为金属层,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、金及钨,更优选为铜及铝,进一步优选为铜。

[0201] 金属层的形成方法没有特别限定,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号公报中记载的方法。例如,可考虑光刻、剥离、电解电镀、无电解电镀、蚀刻、印刷及组合这些的方法等。更具体而言,可举出组合溅射、光刻及蚀刻的图案化方法、组合光刻与电解电镀的图案化方法。

[0202] 作为金属层的厚度,在最厚的部分,优选为0.01~100 μm ,更优选为0.1~50 μm ,进一步优选为1~10 μm 。

[0203] <用途>

[0204] 作为能够适用通过本发明的固化膜的制造方法获得的固化膜的领域,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)或通过对如上述实际安装用途的绝缘膜进行蚀刻而形成图案的情况等。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。

[0205] 并且,通过本发明的固化膜的制造方法获得的固化膜也能够用于胶印版面或网版版面等版面的制造、成型部件在蚀刻中的用途、电子尤其在微电子中的保护漆及介电层的制造等中。

[0206] (层叠体的制造方法)

[0207] 本发明的层叠体的制造方法优选包括本发明的固化膜的制造方法。

[0208] 通过本发明的层叠体的制造方法获得的层叠体为包含2层以上固化膜的层叠体,也可以设为层叠有3~7层的层叠体。

[0209] 上述层叠体中包含的2层以上的上述固化膜中,至少1个为通过本发明的固化膜的制造方法获得的固化膜,从改善固化膜的图案形状的观点考虑,上述层叠体中包含的所有固化膜优选为通过本发明的固化膜的制造方法获得的固化膜。

[0210] 上述层叠体包含2层以上的固化膜,优选为在任意上述固化膜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。

[0211] 作为上述层叠体,例如,可将至少包含依次层叠有第一固化膜、金属层、第二固化膜这3个层的层结构的层叠体作为优选的层叠体举出。

[0212] 上述第一固化膜及上述第二固化膜均优选为通过本发明的固化膜的制造方法获得的固化膜。用于形成上述第一固化膜的本发明的光固化性树脂组合物和用于形成上述第二固化膜的本发明的光固化性树脂组合物可以为组成相同的组合物,也可以为组成不同的组合物。本发明的层叠体中的金属层可优选地用作再配线层等金属配线。

[0213] <层叠工序>

[0214] 本发明的层叠体的制造方法优选包括层叠工序。

[0215] 层叠工序为包括再次在固化膜(树脂层)或金属层的表面依次进行(a)膜形成工序(层形成工序)、(b)第1曝光工序、(c)显影工序、(d)第2曝光工序的一系列工序。其中,可以为仅重复(a)的膜形成工序的方式。并且,可以在(d)第2曝光工序之后包括(e)金属层形成工序。层叠工序中可以适当地进一步包括上述干燥工序和加热工序等是毋庸置疑的。

[0216] 在层叠工序之后进一步进行层叠工序时,可以在上述第1曝光工序之后,在上述第2曝光工序之后或在上述金属层形成工序之后,进一步进行表面活化处理工序。作为表面活化处理,可例示等离子体处理。

[0217] 上述层叠工序优选进行2~20次,更优选进行2~5次,进一步优选进行3~5次。

[0218] 例如,如树脂层/金属层/树脂层/金属层/树脂层/金属层,优选将树脂层设为2层以上且20层以下的结构,更优选设为3层以上且7层以下的结构,进一步优选设为3层以上且5层以下的结构。

[0219] 本发明中,尤其在设置金属层之后,进一步优选以覆盖上述金属层的方式,形成上述光固化性树脂组合物的固化膜(树脂层)的方式。具体而言,可举出以(a)膜形成工序、(b)第1曝光工序、(c)显影工序、(d)第2曝光工序、(e)金属层形成工序的顺序重复的方式。通过交替进行形成固化膜的上述(a)~(d)的工序和金属层形成工序,能够交替层叠固化膜和金属层。

[0220] (表面活化处理工序)

[0221] 本发明的层叠体的制造方法可以包括对上述金属层及感光性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。

[0222] 表面活化处理工序通常在金属层形成工序之后进行,但可以在上述曝光显影工序之后,对感光性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。

[0223] 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感光性树脂组合物层的至少一部分进行,也可以分别对金属层及曝光后的感光性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,优选对金属层中在表面形成感光性树脂组合物层的一部分或全部区域进行表面活化处理。如上所述,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层的密合性。

[0224] 并且,表面活化处理也优选对曝光后的感光性树脂组合物层(树脂层)的一部分或全部进行。如上所述,通过对感光性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或树脂层的密合性。

[0225] 作为表面活化处理,具体而言,可以选自各种原料气体(氧、氢、氩、氮、氮/氢混合气体、氩/氧混合气体等)的等离子体处理、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,优选为等离子体处理,尤其优选为将氧作为原料气体的氧等离子体处理。电晕放电处理的情况下,能量优选为 $500 \sim 200,000 J/m^2$,更优选为 $1000 \sim 100,000 J/m^2$,最优选为 $10,000 \sim 50,000 J/m^2$ 。

[0226] (电子器件的制造方法)

[0227] 本发明也公开包括本发明的固化膜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。作为将本发明的光固化性树脂组合物使用在再配线层用层间绝缘膜的形成中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,并将这些内容编入本说明书中。

[0228] 以下,对在本发明的固化膜的制造方法、本发明的层叠体的制造方法或本发明的半导体器件的制造方法中使用的光固化性树脂组合物的详细内容进行说明。

[0229] (光固化性树脂组合物)

[0230] 本发明的光固化性树脂组合物为在本发明的固化膜的制造方法、本发明的层叠体的制造方法或本发明的半导体器件的制造方法中使用的光固化性树脂组合物。

[0231] 本发明的光固化性树脂组合物的第一方式包含选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂、对上述第1曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物A及对上述第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度而对上述第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物B,上述感光性化合物A为在上述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,上述光固化性树脂组合物满足下述条件1及条件2中的至少一个。

[0232] 本发明的光固化性树脂组合物的第二方式为如下光固化性树脂组合物:包含选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂、以及极大吸收波长之差为80nm以上的感光性化合物A及感光性化合物B,上述感光性化合物A为在下述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,上述光固化性树脂组合物满足下述条件1及条件2中的至少一个,供于包括对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光的第1曝光工序、通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案的显影工序及通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光的第2曝光工序的固化膜的制造方法中。

[0233] 条件1:上述光固化性树脂组合物中的上述树脂包含在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团;

[0234] 条件2:上述光固化性树脂组合物进一步包含具有在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团的交联剂。

[0235] 本发明的光固化性树脂组合物中的感光性化合物A和感光性化合物B的组合优选

为下述方式1~方式7中的任一种。

[0236] 方式1:感光性化合物A为光自由基聚合引发剂,感光性化合物B为光产酸剂。

[0237] 方式2:感光性化合物A及感光性化合物B均为光自由基聚合引发剂。

[0238] 方式3:感光性化合物A为光自由基聚合引发剂,感光性化合物B为光产碱剂。

[0239] 方式4:感光性化合物A为光产酸剂,感光性化合物B为光自由基聚合引发剂。

[0240] 方式5:感光性化合物A为光产碱剂,感光性化合物B为光自由基聚合引发剂。

[0241] 方式6:感光性化合物A及感光性化合物B均为光产酸剂。

[0242] 方式7:感光性化合物A及感光性化合物B均为光产碱剂。

[0243] 这些中,从图案的解析度的观点考虑,优选为方式1~方式4中的任一种。

[0244] 从图案矩形性的观点考虑,优选为方式1。

[0245] 从耐溶剂性的观点考虑,优选为方式6。

[0246] 从所获得的固化膜的膜强度的观点考虑,优选为方式4。

[0247] 从能够进行光固化性膜的正型显影的观点考虑,优选为方式4。

[0248] 从对曝光量的稳固性(宽容度)良好的观点考虑,优选为方式2。

[0249] <方式1>

[0250] 在方式1中,光固化性树脂组合物优选进一步包含后述的自由基交联剂及后述的其他交联剂。

[0251] 并且,在方式1中,光固化性树脂中包含的特定树脂可以具有后述的交联性基团,也可以不具有后述的交联性基团。作为上述交联性基团,可以为后述的自由基聚合性基团,也可以为后述的其他交联性基团。

[0252] 并且,方式1中的感光性化合物B优选为后述的鎓盐化合物或磺酸盐化合物。

[0253] 在本发明的固化膜的制造方法中,使用方式1的光固化性树脂组合物时,在第1曝光工序中的曝光部中促进自由基聚合,在第2曝光工序中的曝光部中则促进基于酸的交联。

[0254] <方式2>

[0255] 在方式2中,光固化性树脂组合物优选进一步包含后述的自由基交联剂。

[0256] 并且,在方式2中,光固化性树脂中包含的特定树脂可以具有后述的交联性基团,也可以不具有后述的交联性基团。作为上述交联性基团,优选为后述的自由基聚合性基团。

[0257] 在本发明的固化膜的制造方法中,使用方式2的光固化性树脂组合物时,在第1曝光工序中的曝光部中促进自由基聚合,在第2曝光工序中的曝光部中也促进自由基聚合。

[0258] <方式3>

[0259] 在方式3中,光固化性树脂组合物优选进一步包含后述的自由基交联剂及后述的其他交联剂。

[0260] 作为上述其他交联剂,优选为环氧化合物。

[0261] 并且,在方式3中,光固化性树脂中包含的特定树脂可以具有后述的交联性基团,也可以不具有后述的交联性基团。作为上述交联性基团,优选为后述的自由基聚合性基团或环氧基。

[0262] 在本发明的固化膜的制造方法中,使用方式3的光固化性树脂组合物时,在第1曝光工序中的曝光部中促进自由基聚合,在第2曝光工序中的曝光部中则促进基于碱的交联。

[0263] <方式4>

[0264] 在方式4中,光固化性树脂组合物优选进一步包含后述的自由基交联剂。

[0265] 并且,在方式4中,光固化性树脂中包含的特定树脂可以具有后述的交联性基团,也可以不具有后述的交联性基团。作为上述交联性基团,优选为后述的自由基聚合性基团。

[0266] 并且,方式4中的感光性化合物A优选为后述的醌二叠氮化合物。

[0267] 在本发明的固化膜的制造方法中,使用方式4的光固化性树脂组合物时,在第1曝光工序中的曝光部中由于产生酸而改变曝光部在显影液中的溶解度,在第2曝光工序中的曝光部中则促进自由基聚合。

[0268] 并且,也能够设计成通过适当选择作为感光性化合物A的光产酸剂及交联剂,在第1曝光工序中的曝光部中促进基于酸的交联,在第2曝光工序中的曝光部中则促进自由基聚合。

[0269] <方式5>

[0270] 在方式5中,光固化性树脂组合物优选进一步包含后述的自由基交联剂及后述的其他交联剂。

[0271] 并且,在方式5中,光固化性树脂中包含的特定树脂可以具有后述的交联性基团,也可以不具有后述的交联性基团。作为上述交联性基团,可以为后述的自由基聚合性基团,也可以为后述的其他交联性基团。

[0272] 在本发明的固化膜的制造方法中,使用方式5的光固化性树脂组合物时,在第1曝光工序中的曝光部中促进基于碱的交联,在第2曝光工序中的曝光部中则促进自由基聚合。

[0273] <方式6、7>

[0274] 在方式6或方式7中,光固化性树脂组合物优选进一步包含后述的其他交联剂。

[0275] 并且,在方式6或方式7中,光固化性树脂中包含的特定树脂可以具有后述的交联性基团,也可以不具有后述的交联性基团。作为上述交联性基团,优选为后述的其他交联性基团。

[0276] 在本发明的固化膜的制造方法中,使用方式6的光固化性树脂组合物时,在第1曝光工序中的曝光部中促进基于酸的交联,在第2曝光工序中的曝光部中也促进基于酸的交联。

[0277] 在本发明的固化膜的制造方法中,使用方式7的光固化性树脂组合物时,在第1曝光工序中的曝光部中促进基于产生碱的交联,在第2曝光工序中的曝光部中也促进基于产生碱的交联。

[0278] 以下,对本发明的光固化性树脂组合物中包含的各成分的详细内容进行说明。

[0279] <特定树脂>

[0280] 本发明的光固化性树脂组合物包含选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂(特定树脂)。

[0281] 本发明的光固化性树脂组合物优选包含聚酰亚胺作为特定树脂。

[0282] (聚酰亚胺)

[0283] 本发明中使用的聚酰亚胺优选为可溶于上述显影液的聚酰亚胺。

[0284] 显影液为碱显影液时,聚酰亚胺优选为碱可溶性聚酰亚胺,显影液为有机溶剂时,聚酰亚胺优选为可溶于有机溶剂的聚酰亚胺。

[0285] 可溶于显影液是指在100g的显影液中,在23℃下溶解0.1g以上的聚酰亚胺,从图

案形成性的观点考虑,优选为溶解0.5g以上的聚酰亚胺,进一步优选为溶解1.0g以上的聚酰亚胺。上述溶解量的上限并没有特别限定,优选为100g以下。

[0286] 并且,聚酰亚胺为碱可溶性聚酰亚胺时,在100g的2.38质量%氢氧化四甲基铵中,优选为在23℃下溶解0.1g以上的聚酰亚胺,从图案形成性的观点考虑,优选为溶解0.5g以上的聚酰亚胺,进一步优选为溶解1.0g以上的聚酰亚胺。上述溶解量的上限并没有特别限定,优选为100g以下。

[0287] 并且,从所获得的固化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。

[0288] 在本说明书中,“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。

[0289] -氟原子-

[0290] 从所获得的固化膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺优选具有氟原子。

[0291] 氟原子例如优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中 R^{131} 中,更优选作为氟化烷基包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0292] 相对于聚酰亚胺的总质量的氟原子的量优选为1~50mol/g,更优选为5~30mol/g。

[0293] -硅原子-

[0294] 从所获得的固化膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺优选具有硅原子。

[0295] 硅原子例如优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} ,更优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 作为后述的有机改性(聚)硅氧烷结构。

[0296] 并且,上述硅原子或上述有机改性(聚)硅氧烷结构可以包含在聚酰亚胺的侧链,但优选包含在聚酰亚胺的主链。

[0297] 相对于聚酰亚胺的总质量的硅原子的量优选为0.01~5mol/g,更优选为0.05~1mol/g。

[0298] -乙烯性不饱和键-

[0299] 从所获得的固化膜的膜强度的观点考虑,聚酰亚胺优选具有乙烯性不饱和键。

[0300] 聚酰亚胺优选具有乙烯性不饱和基作为自由基聚合性基团。

[0301] 具有聚酰亚胺中的上述乙烯性不饱和键的基团可以为上述条件1中的在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团。

[0302] 并且,具有聚酰亚胺中的上述乙烯性不饱和键的基团可以为在上述第1曝光工序中通过上述感光性化合物A的感光而促进与其他基团的键合反应的基团。

[0303] 聚酰亚胺可以在主链末端具有乙烯性不饱和键,也可以在侧链具有乙烯性不饱和键,优选在侧链具有。

[0304] 上述乙烯性不饱和键优选具有自由基聚合性。

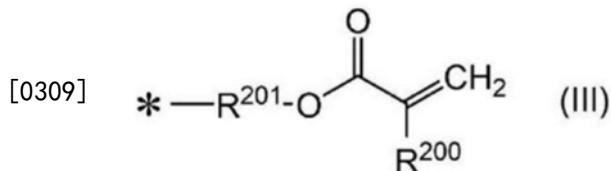
[0305] 乙烯性不饱和键优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} ,更优选作为具有乙烯性不饱和键的基团包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{132} 或后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 。

[0306] 这些之中,乙烯性不饱和键优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} ,

更优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的 R^{131} 作为具有乙烯性不饱和键的基团。

[0307] 作为具有乙烯性不饱和键的基团,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的可以被取代的乙烯基的基团、(甲基)丙烯酰胺基、(甲基)丙烯酰氧基、由下述式(III)表示的基团等。

[0308] [化学式1]



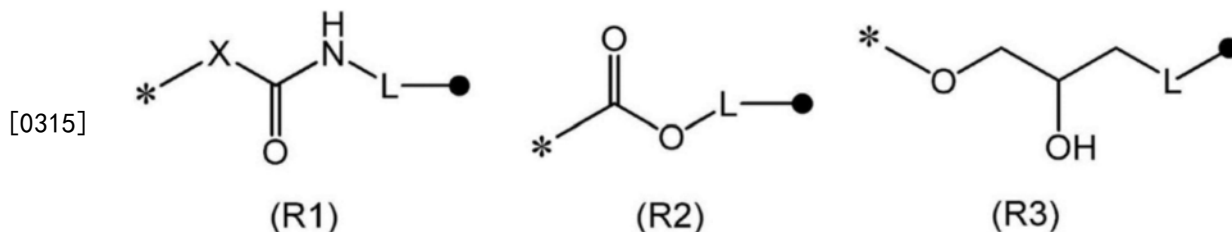
[0310] 在式(III)中, R^{200} 表示氢原子或甲基,优选为甲基。

[0311] 在式(III)中, R^{201} 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)氧亚烷基(亚烷基的碳原子数优选为2~12,更优选为2~6,尤其优选为2或3;重复数优选为1~12,更优选为1~6,尤其优选为1~3)或将这些组合2个以上而成的基团。

[0312] 此外,(聚)氧亚烷基表示氧亚烷基或聚氧亚烷基。

[0313] 这些之中, R^{201} 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。

[0314] [化学式2]



[0316] 在式(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)氧亚烷基或将这些键合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(III)中的 R^{201} 所键合的氧原子的键合部位。

[0317] 在式(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)氧亚烷基的优选方式与上述 R^{201} 中的碳原子数2~12的亚烷基或碳原子数2~30的(聚)氧亚烷基的优选方式相同。

[0318] 在式(R1)中,X优选为氧原子。

[0319] 在式(R1)~(R3)中,*的含义与式(III)中的*相同,优选方式也相同。

[0320] 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乙烯性不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯等)进行反应来获得。

[0321] 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乙烯性不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸2-羟基乙酯等)进行反应来获得。

[0322] 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乙烯性不饱和键的化合物(例如,甲基丙烯酸环氧丙酯等)进行反应来获得。

[0323] 作为聚亚烷基氧基,从溶剂溶解性及耐溶剂性的观点考虑,优选为聚乙烯氧基、聚亚丙氧基、聚三亚甲氧基、聚四亚甲氧基或多个乙烯氧基与多个亚丙氧基键合的基团,更优选

为聚乙烯氧基或聚亚丙氧基,进一步优选为聚乙烯氧基。在上述多个乙烯氧基与多个亚丙氧基键合的基团中,乙烯氧基与亚丙氧基可无规排列,可以形成嵌段来排列,也可以排列成交替等图案状。这些基团中的乙烯氧基等重复数的优选方式如上所述。

[0324] 在式(III)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。

[0325] 相对于聚酰亚胺的总质量的乙烯性不饱和键的量优选为0.05~10mol/g,更优选为0.1~5mol/g。

[0326] 并且,从制造适性的观点考虑,相对于聚酰亚胺的总质量的乙烯性不饱和键的量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.0005~0.05mol/g。

[0327] -除乙烯性不饱和键以外的交联性基团-

[0328] 聚酰亚胺可以具有除乙烯性不饱和键以外的交联性基团(其他交联性基团)。

[0329] 聚酰亚胺中的除上述乙烯性不饱和键以外的交联性基团可以为上述条件1中的在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团。

[0330] 并且,聚酰亚胺中的除上述乙烯性不饱和键以外的交联性基团可以为上述第1曝光工序中通过上述感光性化合物A的感光而促进与其他基团的键合反应的基团。

[0331] 作为除乙烯性不饱和键以外的交联性基团,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。

[0332] 除乙烯性不饱和键以外的交联性基团例如优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的R¹³¹。

[0333] 相对于聚酰亚胺的总质量的除乙烯性不饱和键以外的交联性基团的量优选为0.05~10mol/g,更优选为0.1~5mol/g。

[0334] 并且,从制造适性的观点考虑,相对于聚酰亚胺的总质量的除乙烯性不饱和键以外的交联性基团的量优选为0.0001~0.1mol/g,更优选为0.001~0.05mol/g。

[0335] -极性转换基-

[0336] 聚酰亚胺可以具有酸分解性基等极性转换基。作为酸分解性基,只要通过酸的作用分解并产生酚性羟基、羧基等碱可溶性基,则并没有特别限定,优选为缩醛基、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,更优选为缩醛基。

[0337] 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、三甲基硅基、叔丁氧基羰基甲基、三甲基硅基醚基等。从曝光灵敏度的观点考虑,优选为乙氧基乙基或四氢呋喃基。

[0338] -酸值-

[0339] 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。

[0340] 并且,上述酸值优选为500mgKOH/g以下,更优选为400mgKOH/g以下,进一步优选为200mgKOH/g以下。

[0341] 并且,在使用以有机溶剂为主成分的显影液的显影(例如,后述的“溶剂显影”)中使用聚酰亚胺时,聚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。

[0342] 上述酸值通过公知的方法测定,例如,通过记载于JIS K 0070:1992中的方法测

定。

[0343] 并且,作为包含在聚酰亚胺的酸基,从兼顾保存稳定性及显影性的观点考虑,pKa 优选为0~10的酸基,更优选为3~8的酸基。

[0344] pKa是指考虑由酸释放氢离子的解离反应并通过其负的常用对数pKa表示其平衡常数Ka。在本说明书中,只要没有特别说明,则将pKa设为基于ACD/ChemSketch (注册商标)的计算值。或者,可以参考日本化学会编“改订5版化学便览基础篇”中所记载的值。

[0345] 并且,酸基例如为磷酸等多元酸的情况下,上述pKa为第一解离常数。

[0346] 作为这种酸基,聚酰亚胺优选包含选自包括羧基及酚性羟基的组中的至少1种,更优选包含酚性羟基。

[0347] -酚性羟基-

[0348] 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。

[0349] 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。

[0350] 酚性羟基例如优选包含在后述的由式(4)表示的重复单元中的R¹³²或后述的由式(4)表示的重复单元中的R¹³¹。

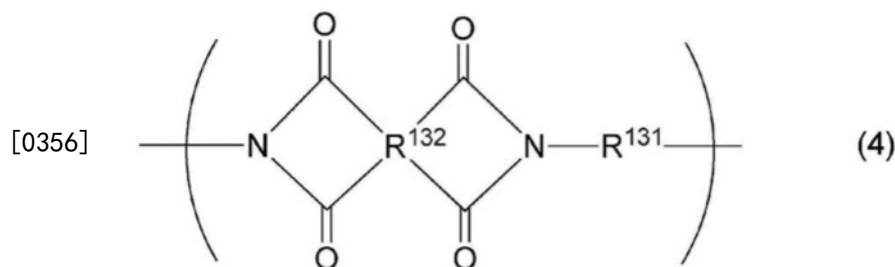
[0351] 相对于聚酰亚胺的总质量的酚性羟基的量优选为0.1~30mol/g,更优选为1~20mol/g。

[0352] -由式(4)表示的重复单元-

[0353] 作为在本发明中使用的聚酰亚胺,只要为具有酰亚胺环的高分子化合物,则并没有特别限定,优选包含由下述式(4)表示的重复单元,更优选包含由式(4)表示的重复单元且具有交联性基团的化合物。

[0354] 作为交联性基团,可举出上述的具有乙烯性不饱和键的基团或除乙烯性不饱和键以外的交联性基团。

[0355] [化学式3]

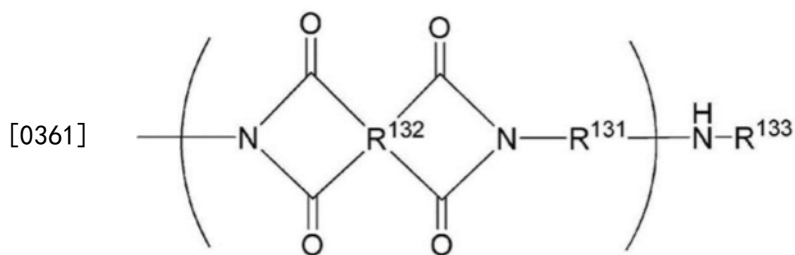


[0357] 在式(4)中,R¹³¹表示2价有机基团,R¹³²表示4价有机基团。

[0358] 聚酰亚胺具有交联性基团时,交联性基团可以位于R¹³¹及R¹³²中的至少一个上,也可以如下述式(4-1)或式(4-2)所示,位于聚酰亚胺的末端。

[0359] 式(4-1)

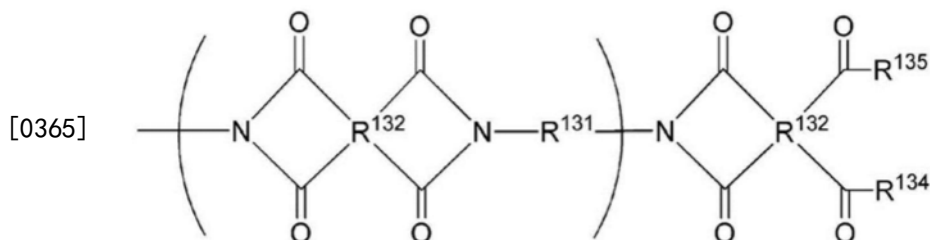
[0360] [化学式4]



[0362] 在式(4-1)中, R^{133} 为具有交联性基团的基团, 其他基团的含义与式(4)相同。

[0363] 式(4-2)

[0364] [化学式5]



[0366] R^{134} 及 R^{135} 中的至少一个为具有交联性基团的基团, 不具有交联性基团的基团时为有机基团, 其他基团的含义与式(4)相同。

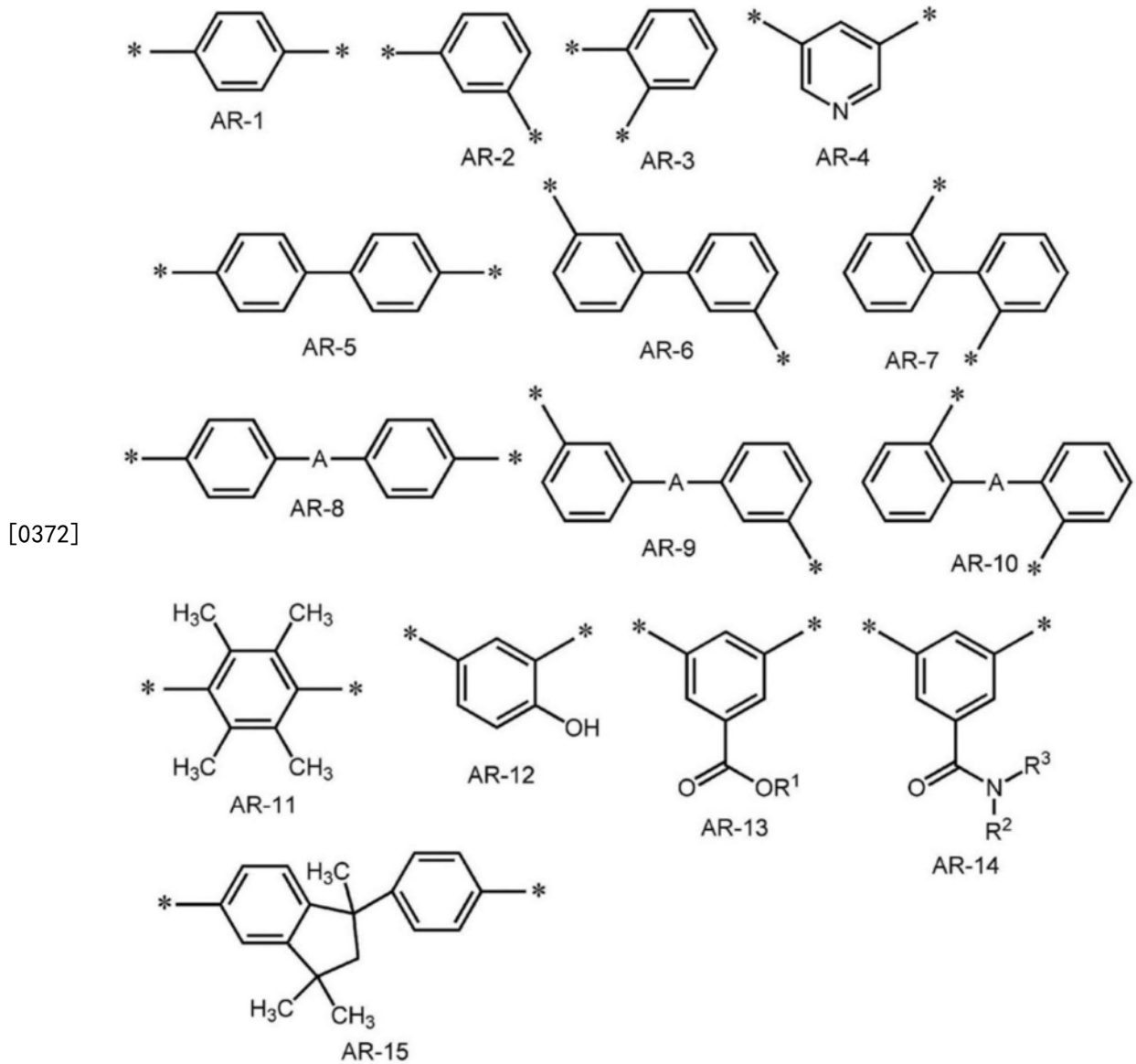
[0367] $\langle\langle R^{131} \rangle\rangle$

[0368] R^{131} 表示2价有机基团。作为2价有机基团, 可例示包含直链或支链的脂肪族基、环状的脂肪族基及芳香族基的基团, 优选为碳原子数2~20的直链或支链的脂肪族基、碳原子数6~20的环状的脂肪族基、碳原子数6~20的芳香族基或由这些组合构成的基团, 更优选为包含碳原子数6~20的芳香族基的基团。作为本发明的尤其优选的实施方式, 可例示由 -Ar-L-Ar- 表示的基团的情况。其中, Ar 分别独立地为芳香族基, L 为可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂- 或 -NHC(=O)- 或者由上述的2个以上的组合构成的基团。Ar 优选为亚苯基, L 优选为可以被氟原子取代的碳原子数1或2的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S- 或 SO₂-。此处的脂肪族烃基优选为亚烷基。

[0369] R^{131} 优选由二胺衍生。作为用于制造聚酰亚胺的二胺, 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。

[0370] 具体而言, 优选为包含碳原子数2~20的直链或支链的脂肪族基、碳原子数6~20的环状的脂肪族基、碳原子数6~20的芳香族基或由这些组合构成的基团的二胺, 更优选为包含由碳原子数6~20的芳香族基构成的基团的二胺。作为包含芳香族基的基团的例子, 可举出下述基团。下述式中, * 分别独立地表示与其他结构的键合部位。

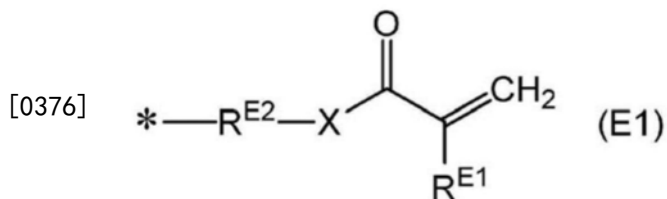
[0371] [化学式6]



[0373] 式中,A优选为单键或可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO₂-及NHCO-、以及选自这些的组合的基团,更优选为选自单键、可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO₂-中的基团,进一步优选为选自包括-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-的组中的2价基团。

[0374] 式中,R¹~R³分别独立地表示氢原子或取代基,优选为具有氢原子、羟基或交联性基团的基团,更优选为氢原子、环氧丙基或由下述式(E1)表示的基团。

[0375] [化学式7]



[0377] 在式(E1)中,R^{E1}表示氢原子或甲基,优选为甲基。

[0378] 在式(E1)中,X表示-O-或-NR^N。R^N表示氢原子或烃基,优选为氢原子、烷基或芳香族烃基,更优选为氢原子或甲基。

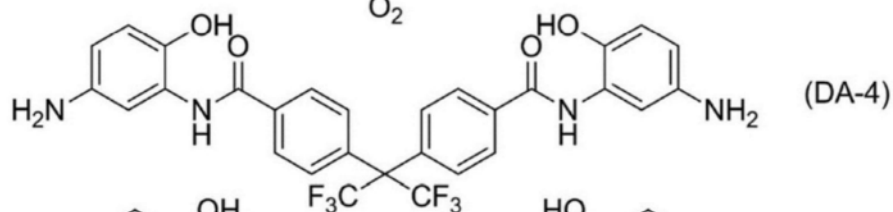
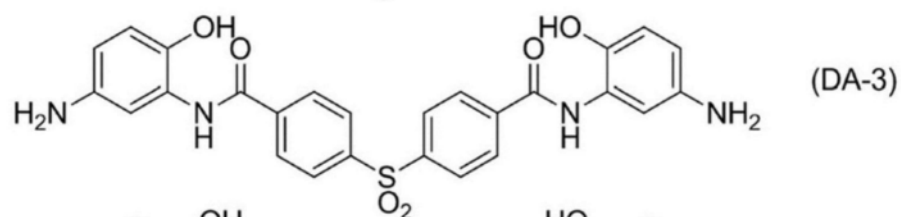
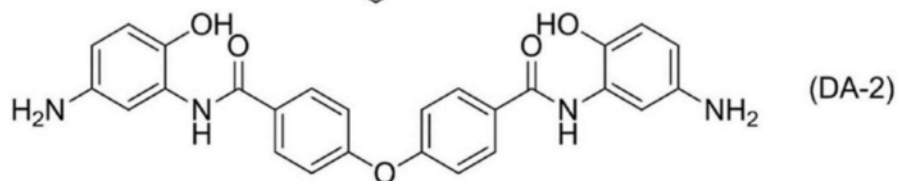
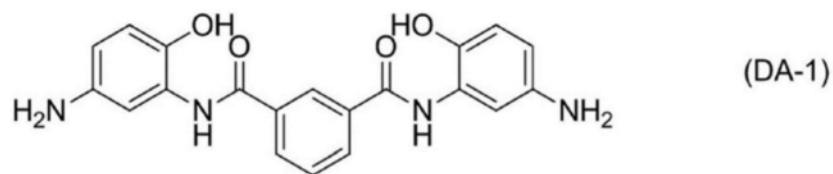
[0379] 在式(E1)中, R^{E2} 表示2价连结基, 优选为碳原子数2~12的亚烷基、-O-CH₂CH(OH)CH₂-、-C(=O)O-、-O(C=O)NH-、碳原子数2~30的(聚)氧亚烷基(亚烷基的碳原子数优选为2~12, 更优选为2~6, 尤其优选为2或3; 重复数优选为1~12, 更优选为1~6, 尤其优选为1~3)或这些组合2个以上而成的基团, 更优选为碳原子数2~12的亚烷基。

[0380] 在式(E1)中,*表示与其他结构的键合部位。

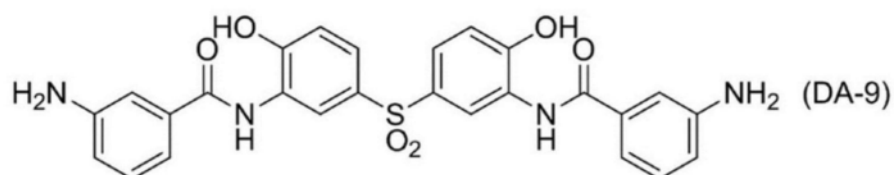
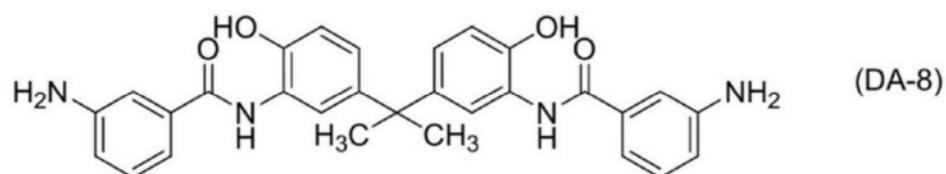
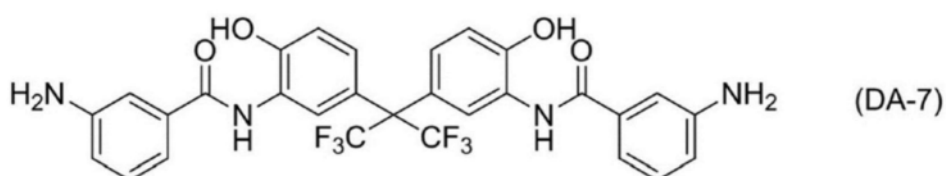
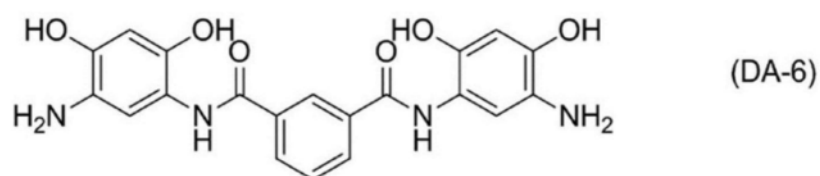
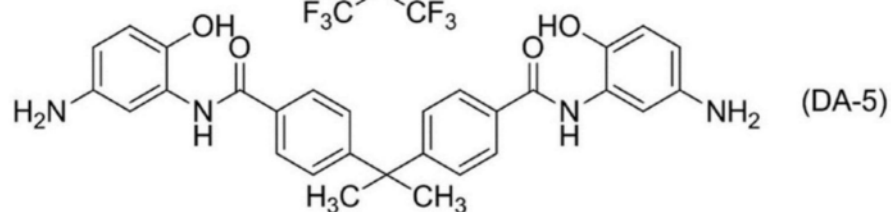
[0381] 作为二胺, 具体而言, 可举出选自1,2-二氨基乙烷、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷及1,6-二氨基己烷; 1,2-二氨基环戊烷或1,3-二氨基环戊烷、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷或1,4-二氨基环己烷、1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷或1,4-双(氨基甲基)环己烷、双-(4-氨基环己基)甲烷、双-(3-氨基环己基)甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基环己基甲烷及异佛尔酮二胺; 间苯二胺或对苯二胺、二氨基甲苯、4,4'-二氨基联苯或3,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷及3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砒及3,3'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯硫醚及3,3'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯甲酮或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、2,4-二氨基枯烯及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、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、二苯甲酸的酯、1,5-二萘、二氨基三氟甲苯、1,3-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)八氟丁烷、1,5-双(4-氨基苯基)十氟戊烷、1,7-双(4-氨基苯基)十四氟庚烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(2-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-双(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、对双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砒、4,4'-双(3-氨基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砒、2,2-双[4-(4-氨基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯、2,2',5,5',6,6'-六氟联甲苯胺及4,4'-二氨基四联苯中的至少1种二胺。

[0382] 并且, 也优选以下所示的二胺(DA-1)~(DA-18)。

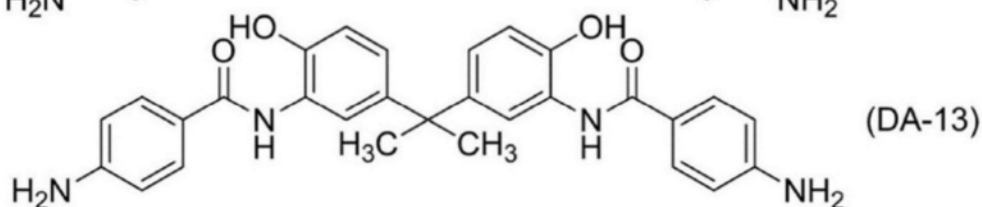
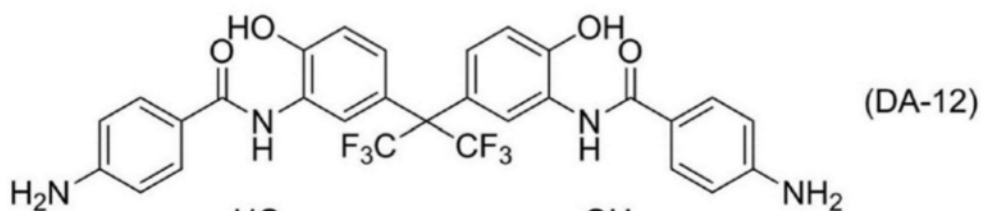
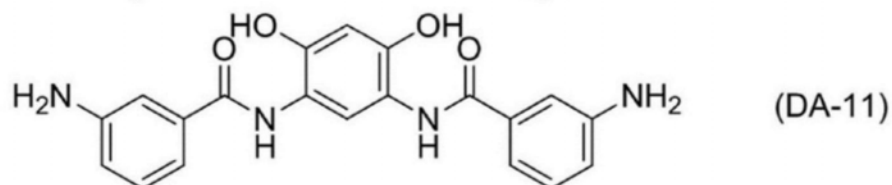
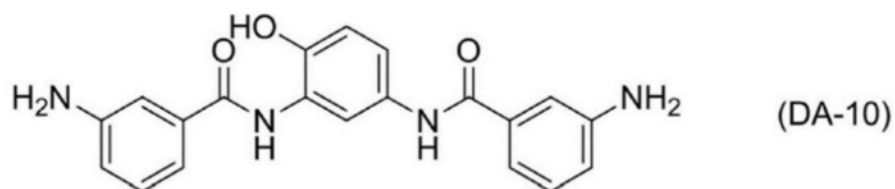
[0383] [化学式8]



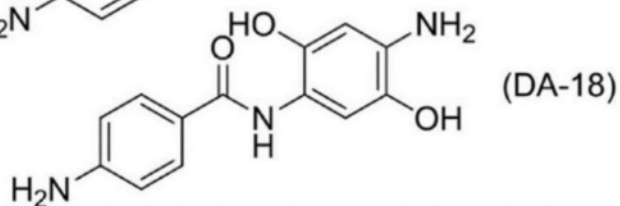
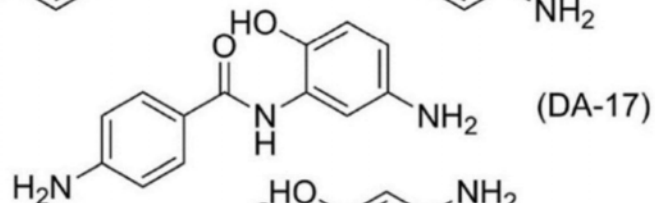
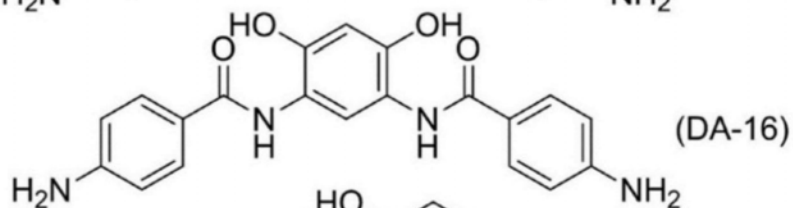
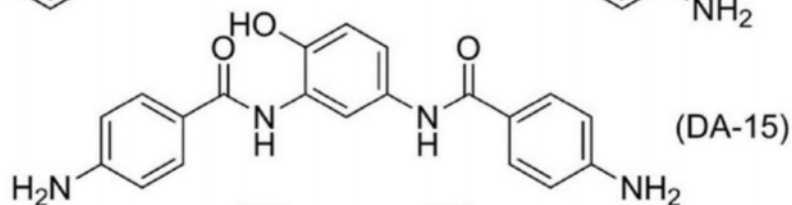
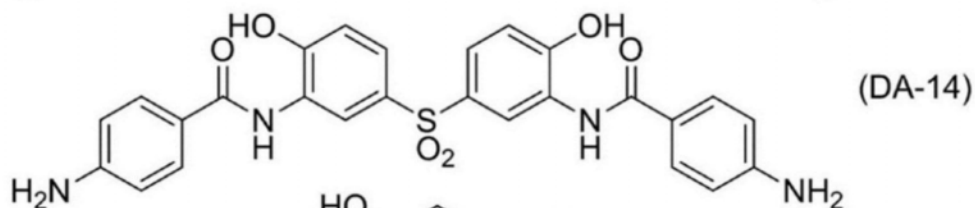
[0384]



[0385] [化学式9]



[0386]

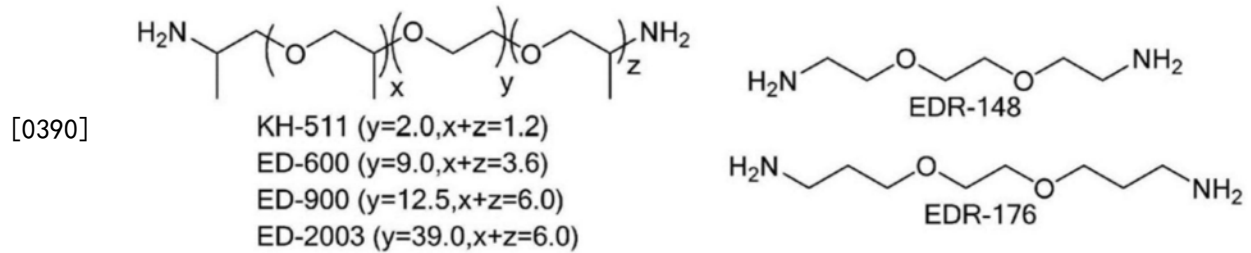


[0387] 并且,作为优选例,也可举出在主链具有至少2个亚烷基二醇单元的二胺。更优选为在一分子中共计包含2个乙二醇链、丙二醇链中的任一个或两者的二胺,进一步优选为上

述二胺(不包含芳香环的二胺)。作为具体例,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,但并不限于这些。

[0388] 以下示出JEFFAMINE(注册商标)KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176的结构。

[0389] [化学式10]



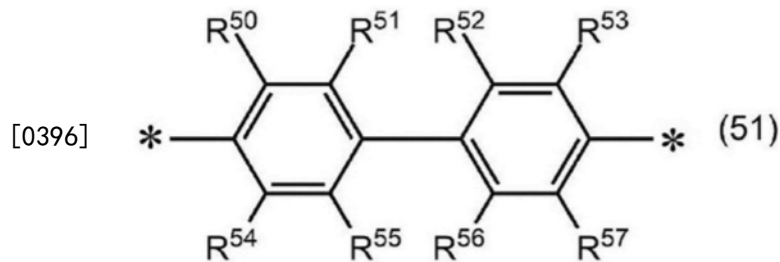
[0391] 上述中,x、y、z为平均值。

[0392] 从所获得的固化膜的柔软性的观点考虑, R^{131} 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-、-SO₂-或NHC(=O)-、或者由上述的2个以上的组合构成的基团。Ar优选为亚苯基,L优选为可以被氟原子取代的碳原子数1或2的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-或SO₂-。此处的脂肪族烃基优选为亚烷基。

[0393] 并且,从i射线透射率的观点考虑, R^{131} 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、易获得的观点考虑,更优选为由式(61)表示的2价有机基团。

[0394] 式(51)

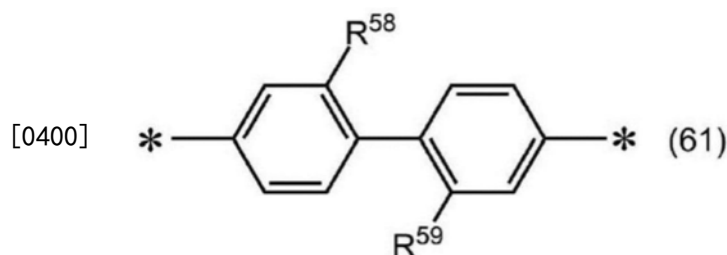
[0395] [化学式11]



[0397] 在式(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, $R^{50} \sim R^{57}$ 中的至少一个为氟原子、甲基或三氟甲基,*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0398] 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。

[0399] [化学式12]

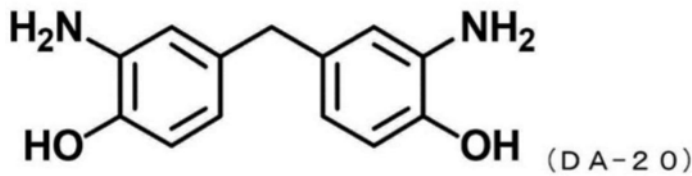
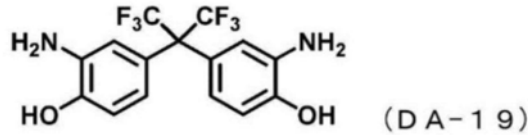


[0401] 在式(61)中, R^{58} 及 R^{59} 分别独立地为氟原子或三氟甲基。*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

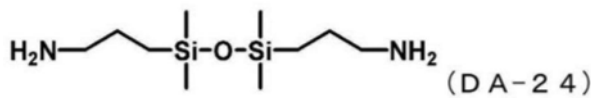
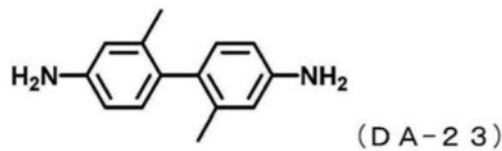
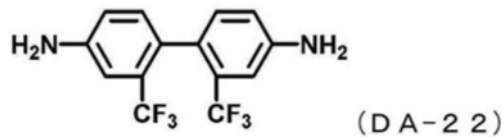
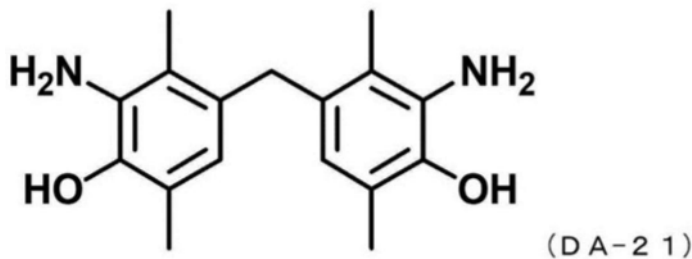
[0402] 作为赋予式(51)或(61)的结构二胺化合物,可举出2,2'-二甲对联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(氟)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基八氟联苯等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0403] 此外,也能够优选地使用以下二胺。

[0404] [化学式13]



[0405]

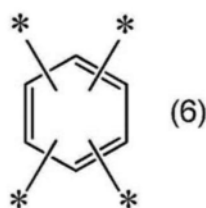
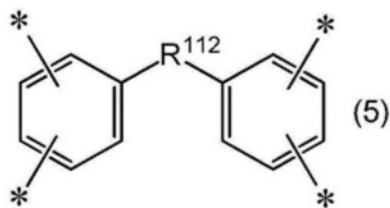


[0406] $\langle\langle R^{132} \rangle\rangle$

[0407] R^{132} 表示4价有机基团。作为4价有机基团,优选为包含芳香环的4价有机基团,更优选为由下述式(5)或式(6)表示的基团。在下述式(5)及(6)中,*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0408] [化学式14]

[0409]

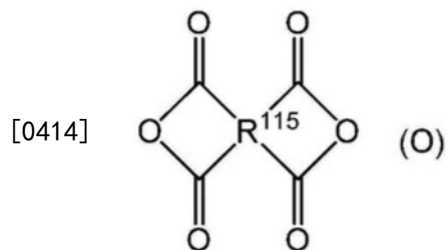


[0410] 在式(5)中, R^{112} 优选为单键或可以被氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-NHC(=O)-或由这些组合表示的基团,更优选为选自单键、包括可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-的组中的基团,进一步优选为选自包括-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及SO₂-的组中的2价基团。

[0411] 具体而言, 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。四羧酸二酐可以仅使用1种也可以使用2种以上。

[0412] 四羧酸二酐优选由下述式(0)表示。

[0413] [化学式15]

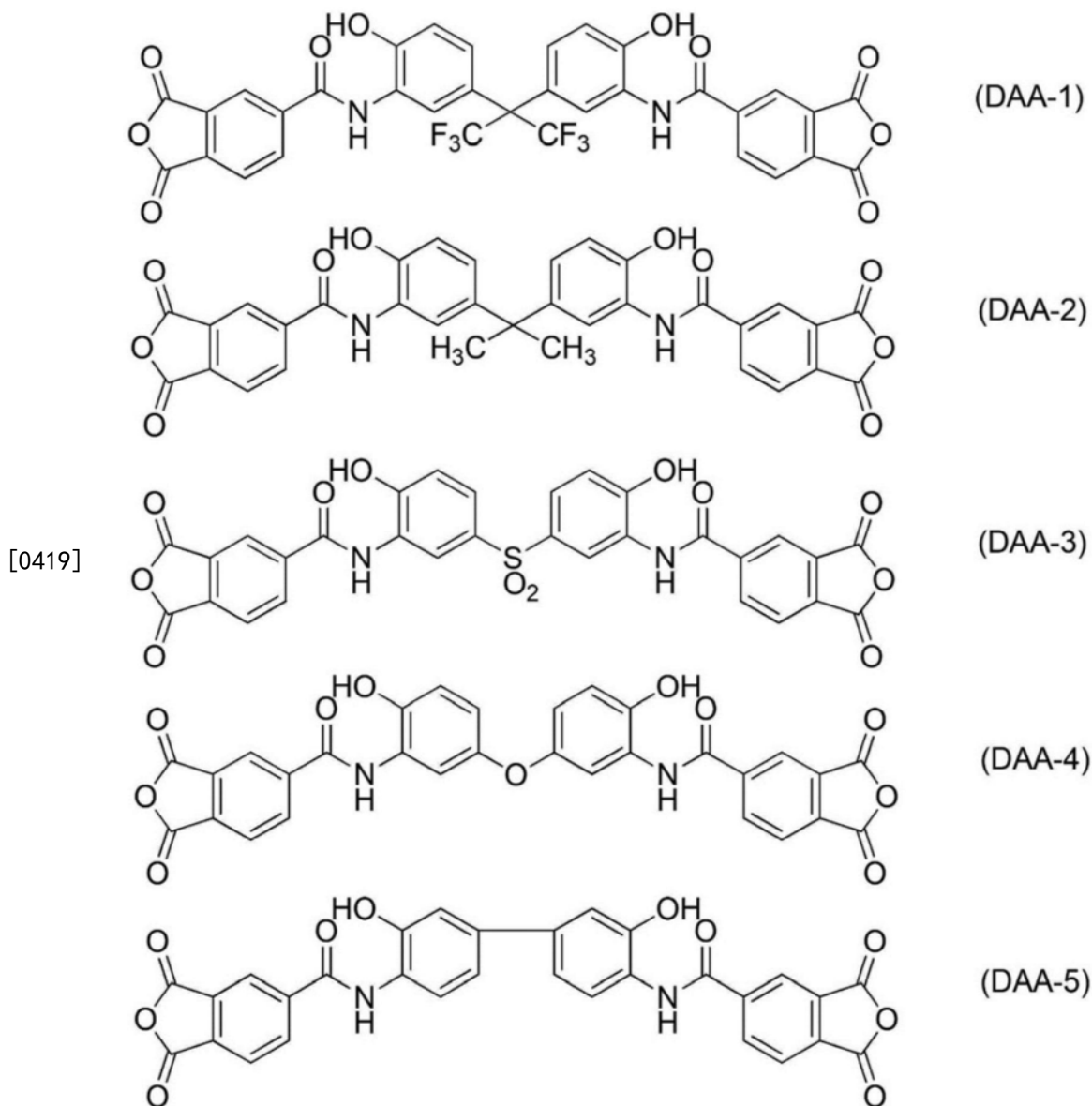


[0415] 在式(0)中, R^{115} 表示4价有机基团。 R^{115} 的优选范围的含义与式(4)中的 R^{132} 相同, 优选范围也相同。

[0416] 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'-二苯基砷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-菲四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐及这些的碳原子数1~6的烷基及碳原子数1~6的烷氧基衍生物。

[0417] 并且, 作为优选例, 也可举出以下所示的四羧酸二酐(DAA-1)~(DAA-5)。

[0418] [化学式16]



[0420] 也优选在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一个上具有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、上述的(DA-1)~(DA-18)作为优选例,作为 R^{132} ,可举出上述的(DAA-1)~(DAA-5)作为更优选例。

[0421] 并且,为了提高组合物的保存稳定性,聚酰亚胺优选将主链末端用单胺、酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物等封端剂密封。这些中,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-羟喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用2种以上,也可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0422] -酰亚胺化率(闭环率) -

[0423] 从所获得的固化膜的膜强度、绝缘性等观点考虑,聚酰亚胺的酰亚胺化率(也称为“闭环率”)优选为70%以上,更优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0424] 上述酰亚胺化率的上限并没有特别限定,100%以下即可。

[0425] 例如可通过下述方法测定上述酰亚胺化率。

[0426] 测定聚酰亚胺的红外吸收光谱,求出源自酰亚胺结构的吸收峰即 1377cm^{-1} 附近的峰强度P1。接着,将该聚酰亚胺在 350°C 下热处理1小时之后,再次测定红外吸收光谱,求出 1377cm^{-1} 附近的峰强度P2。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。

[0427] 酰亚胺化率(%) = (峰强度P1/峰强度P2) × 100

[0428] 聚酰亚胺可以包括均包含1种 R^{131} 或 R^{132} 的上述式(4)的重复单元,也可以包括包含2个以上的不同种类的 R^{131} 或 R^{132} 的上述式(4)的重复单元。并且,除上述式(4)的重复单元以外,聚酰亚胺也可以包含其他种类的重复单元。

[0429] 聚酰亚胺例如能够利用低温中使四羧酸二酐与二胺化合物(将一部分取代为单胺即封端剂)反应的方法、低温中使四羧酸二酐(将一部分取代为酸酐或单酰氯化合物或单活性酯化合物即封端剂)与二胺化合物反应的方法、通过四羧酸二酐和醇获得二酯之后在二胺(将一部分取代为单胺即封端剂)和缩合剂的存在下使其反应的方法、通过四羧酸二酐和醇获得二酯之后使剩余的二羧酸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体,将其用已知的酰亚胺化反应法,并利用完全酰亚胺化的方法或中途停止酰亚胺化反应并导入一部分酰亚胺结构的方法、进而通过混合完全酰亚胺化的聚合物及其聚酰亚胺前体来导入一部分酰亚胺结构的方法来合成。

[0430] 作为聚酰亚胺的市售品,可例示Durimide(注册商标)284(FUJIFILM Corporation制)、Matrimide5218(Huntsman Corporation制)。

[0431] -封端剂-

[0432] 制造聚酰亚胺或聚酰亚胺前体等时,为了进一步提高保存稳定性,优选使用酸酐、单羧酸、单酰氯化合物、单活性酯化合物等封端剂密封聚酰亚胺前体等的末端。作为封端剂,更优选使用单醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、单胺。

[0433] 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、环己基醇、环戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等仲醇、叔丁基醇、金刚烷醇等叔醇等。作为苯酚类的优选化合物,可举出苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、萘-1-醇、萘-2-醇等。

[0434] 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-羟喹啉、1-羟基-7-氨基萘、1-羟基-6-氨基萘、1-羟基-5-氨基萘、1-羟基-4-氨基萘、2-羟基-7-氨基萘、2-羟基-6-氨基萘、2-羟基-5-氨基萘、1-羧基-7-氨基萘、1-羧基-6-氨基萘、1-羧基-5-氨基萘、2-羧基-7-氨基萘、2-羧基-6-氨基萘、2-羧基-5-氨基萘、2-氨基苯甲酸、3-氨基苯甲酸、4-氨基苯甲酸、4-氨基水杨酸、5-氨基水杨酸、6-氨基水杨酸、2-氨基苯磺酸、3-氨基苯磺酸、4-氨基苯磺酸、3-氨基-4,6-二羟基嘧啶、2-氨基苯酚、3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、2-氨基苯硫酚、3-氨基苯硫酚、4-氨基苯硫酚等。这些可以使用2种以上,也可以通过使多种封端剂反应而导入多种不同的末端基。

[0435] 并且,密封树脂末端的氨基时,能够用具有能够与氨基反应的官能团的化合物进行密封。对氨基的优选封端剂优选为羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等,更优选为羧酸酐、羧酸氯化物。作为羧酸酐的优选化合物,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、苯甲酸酐等。并且,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、季戊酰氯、环己烷甲酰氯、2-乙基己酰氯、桂皮酰氯、1-金刚烷甲酰氯、七氟丁酰氯、硬脂酰、苯甲酰氯等。

[0436] -固体析出-

[0437] 制造聚酰亚胺等时,可以包括析出固体的工序。具体而言,使反应液中的聚酰亚胺等沉淀于水中并使其溶解于可溶解四氢呋喃等聚酰亚胺等的溶剂,由此能够进行固体析出。

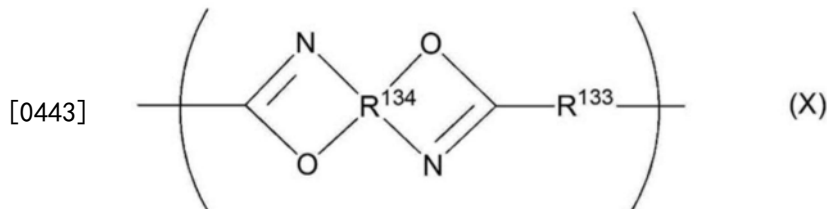
[0438] 之后,通过干燥聚酰亚胺等,能够获得粉末状的聚酰亚胺等。

[0439] 关于聚酰亚胺的重均分子量(Mw),可举出4,000~100,000,优选为5,000~70,000,更优选为8,000~50,000,进一步优选为10,000~30,000。通过将重均分子量设为5,000以上,能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性优异的固化膜,重均分子量尤其优选为20,000以上。并且,含有2种以上聚酰亚胺时,优选至少1种聚酰亚胺的重均分子量在上述范围内。

[0440] (聚苯并噁唑)

[0441] 作为聚苯并噁唑,只要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)表示的化合物且具有交联性基团的化合物。

[0442] [化学式17]

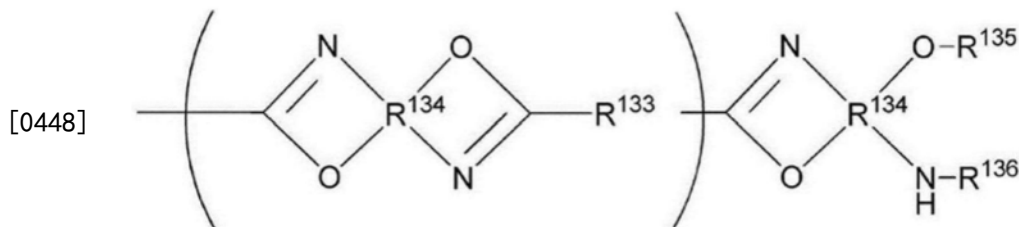


[0444] 在式(X)中, R^{133} 表示2价有机基团, R^{134} 表示4价有机基团。

[0445] 具有交联性基团时,交联性基团可以位于 R^{133} 及 R^{134} 中的至少一个上,也可以如下述式(X-1)或式(X-2)所示,位于聚苯并噁唑的末端。

[0446] 式(X-1)

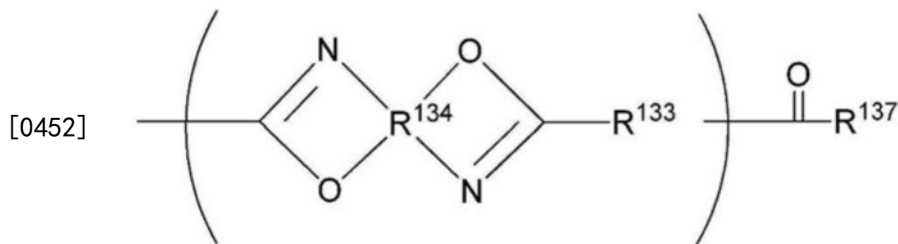
[0447] [化学式18]



[0449] 在式(X-1)中, R^{135} 及 R^{136} 中的至少一个为具有交联性基团的基团,不具有交联性基团的基团时为有机基团,其他基团的含义与式(X)相同。

[0450] 式(X-2)

[0451] [化学式19]



[0453] 在式(X-2)中, R^{137} 为具有交联性基团的基团, 其他为取代基, 其他基团的含义与式(X)相同。

[0454] 聚苯并噁唑中的交联性基团的含义与作为上述聚酰亚胺所具有交联性基团说明的交联性基团相同。

[0455] 聚苯并噁唑中的上述交联性基团可以为上述条件1中的在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团。

[0456] 并且, 聚苯并噁唑中的上述交联性基团可以为在上述第1曝光工序中通过上述感光性化合物A的感光而促进与其他基团的键合反应的基团。

[0457] $\langle\langle R^{133} \rangle\rangle$

[0458] R^{133} 表示2价有机基团。作为2价有机基团, 优选为包含脂肪族基及芳香族基中的至少一个基团。作为脂肪族基, 优选为直链脂肪族基。 R^{133} 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。

[0459] 作为二羧酸残基, 优选为包含脂肪族基的二羧酸及包含芳香族基的二羧酸残基, 更优选为包含芳香族基的二羧酸残基。

[0460] 作为包含脂肪族基的二羧酸, 优选为包含直链或支链(优选为直链)的脂肪族基的二羧酸, 更优选为由直链或支链(优选为直链)的脂肪族基和2个-COOH构成的二羧酸。直链或支链(优选为直链)的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。直链的脂肪族基优选为亚烷基。

[0461] 作为包含直链的脂肪族基的二羧酸, 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、二乙二醇酸、进而由下述式表示的二羧酸等。

[0462] [化学式20]



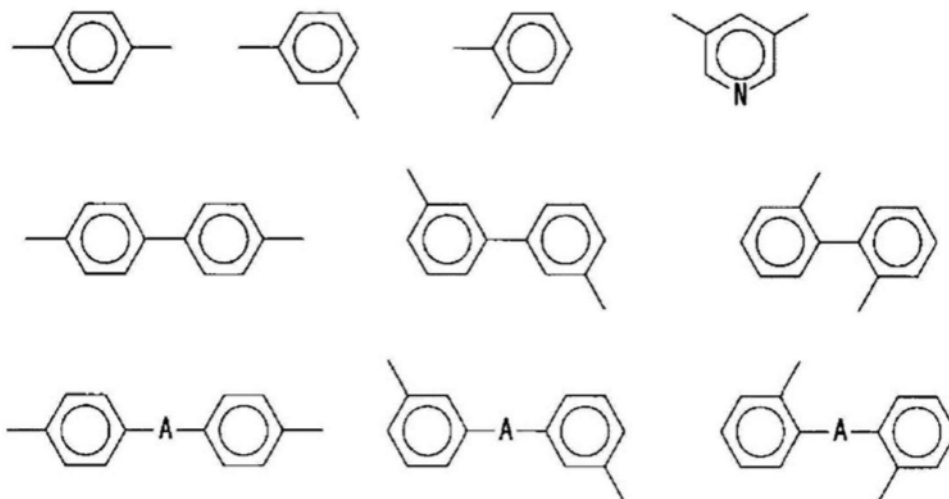
[0463]



[0464] (式中,Z为碳原子数1~6的烃基,n为1~6的整数。)

[0465] 作为包含芳香族基的二羧酸,优选为具有以下芳香族基的二羧酸,更优选为仅由以下芳香族基和2个-COOH构成的二羧酸。

[0466] [化学式21]



[0468] 式中,A表示选自包括-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-NHCO-、-C(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-的组中的2价基团。

[0469] 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。

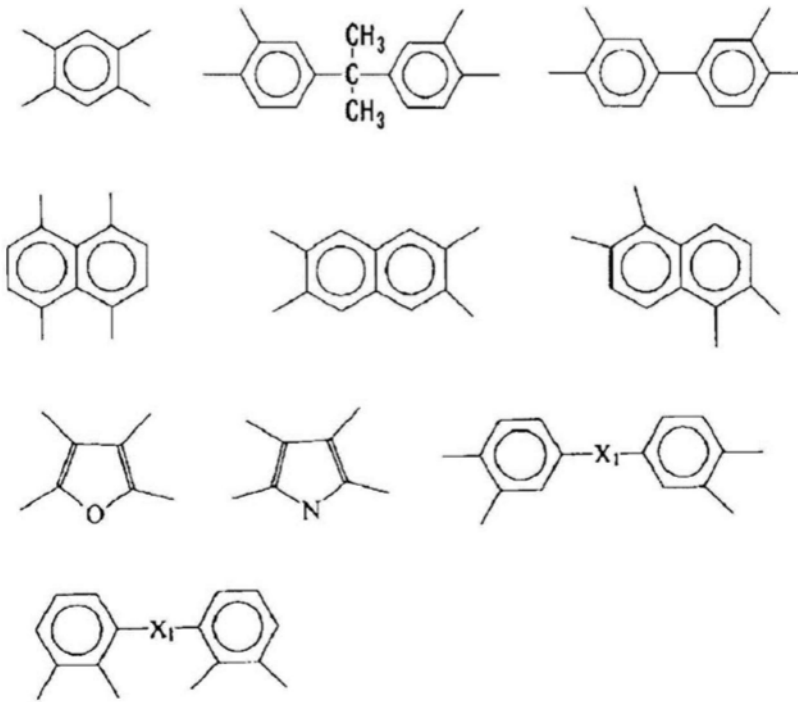
[0470] <<R¹³⁴>>

[0471] 在式(X)中,R¹³⁴表示4价有机基团。作为4价有机基团,含义与上述式(4)中的R¹³²相同,优选范围也相同。

[0472] 并且,R¹³⁴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。

[0473] 在双氨基苯酚衍生物中,优选为具有下述芳香族基的双氨基苯酚衍生物。

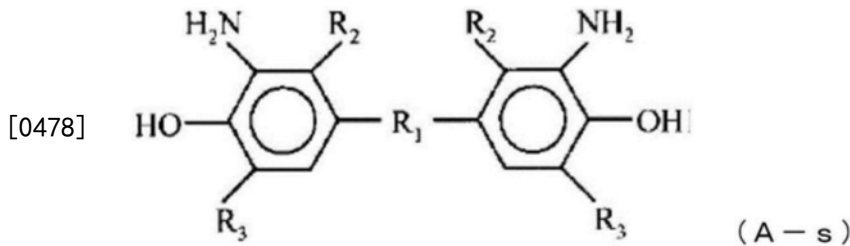
[0474] [化学式22]



[0475]

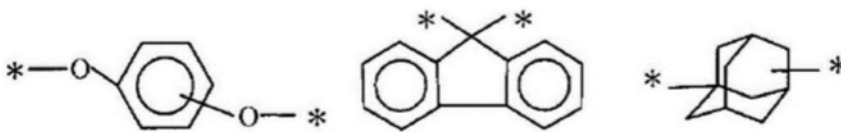
[0476] 式中, X₁表示 -O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、-SO₂- 或 -NHC(=O)-。

[0477] [化学式23]

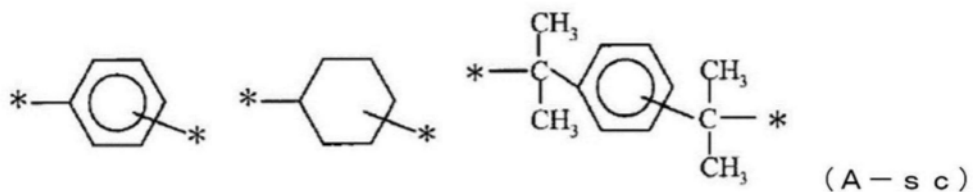


[0479] 在式(A-s)中, R₁为氢原子、亚烷基、取代亚烷基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-NHC(=O)-、单键或选自下述式(A-sc)的组中的有机基团。R₂为氢原子、烷基、烷氧基、酰氧基、环状烷基中的任一个,可以相同,也可以不同。R₃为氢原子、直链或支链的烷基、烷氧基、酰氧基、环状烷基中的任一个,可以相同,也可以不同。

[0480] [化学式24]



[0481]



[0482] (在式(A-sc)中,*表示键合于由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的氨基苯酚基的芳香环。)

[0483] 认为在上述式(A-s)中,在酚性羟基的邻位即在R₃也具有取代基这一情况会使酰

胺键的羰基碳与羟基的距离更接近,并且从低温下固化时环化率变高的效果进一步提高的观点考虑,尤其优选。

[0484] 并且,上述式(A-s)中, R_2 为烷基且 R_3 为烷基的情况下能够维持对i射线的高透明性和在低温下固化时环化变高率的效果,因此优选。

[0485] 并且,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 相关的亚烷基及取代亚烷基的具体例,可举出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等,其中从能够获得维持对i射线的高透明性和低温下固化时环化率变高的效果的同时对溶剂具有充分的溶解性的平衡优异的聚苯并噁唑前体的观点考虑,更优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

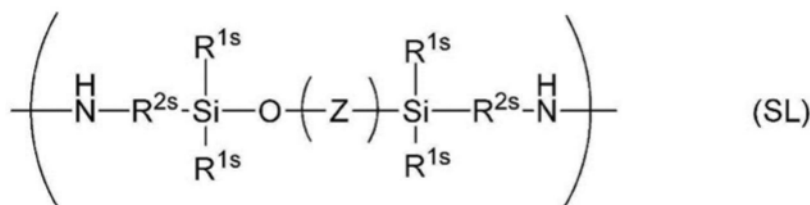
[0486] 作为由上述式(A-s)表示的双氨基苯酚衍生物的制造方法,例如,能够参考日本特开2013-256506号公报的0085~0094段及实施例1(0189~0190段),这些内容编入本说明书中。

[0487] 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。

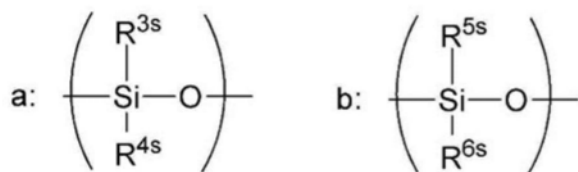
[0488] 除上述式(X)的重复单元以外,聚苯并噁唑也可以包含其他种类的重复单元。

[0489] 从能够抑制伴随闭环产生的翘曲的观点考虑,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。

[0490] [化学式25]



[0491]



[0492] 在式(SL)中,Z具有a结构和b结构, R^{1s} 为氢原子或碳原子数1~10的烃基, R^{2s} 为碳原子数1~10的烃基, R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 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,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随机聚合。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%。

[0493] 在式(SL)中,作为优选的Z,可举出b结构中的 R^{5s} 及 R^{6s} 为苯基的Z。并且,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。

[0494] 包含由式(SL)表示的二胺残基作为其他种类的重复单元时,进而也优选包含从四

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。作为这种四羧酸残基的例子，可举出式(4)中的R¹³²的例子。

[0495] 例如，使双氨基苯酚衍生物与包含R¹³³的二羧酸或选自上述二羧酸的二羧酸二氯化物及二羧酸衍生物等的化合物进行反应来获得聚苯并噁唑前体，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。

[0496] 此外，在二羧酸的情况下，为了提高反应产率等，也可以使用预先使1-羟基-1,2,3-苯并三唑等进行反应的活性酯型的二羧酸衍生物。

[0497] 并且，在聚苯并噁唑或聚苯并噁唑前体的合成中，可以以与上述聚酰亚胺或聚酰亚胺前体的合成相同的方式使用上述末端封端剂，也可以以与上述聚苯并噁唑前体的合成相同的方式进行固体析出。

[0498] 聚苯并噁唑的重均分子量(Mw)优选为5,000~70,000，更优选为8,000~50,000，进一步优选为10,000~30,000。通过将重均分子量设为5,000以上，能够提高固化后的膜的耐折弯性。为了获得机械特性优异的固化膜，重均分子量尤其优选为20,000以上。并且，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。

[0499] (含量)

[0500] 本发明的光固化性树脂组合物中的特定树脂的含量相对于光固化性树脂组合物的总固体成分优选为20质量%以上，更优选为30质量%以上，进一步优选为40质量%以上，更进一步优选为50质量%以上。并且，本发明的光固化性树脂组合物中的特定树脂的含量相对于光固化性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，又进一步优选为97质量%以下，更进一步优选为95质量%以下。

[0501] 本发明的光固化性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，合计量优选成为上述范围内。

[0502] <其他树脂>

[0503] 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，也简称为“其他树脂”)。

[0504] 作为其他树脂，可举出酚醛树脂、聚酰胺、环氧树脂、聚硅氧烷、包含硅氧烷结构的树脂、丙烯酸树脂等。

[0505] 例如，通过进一步添加丙烯酸树脂，可获得涂布性优异的组合物，并且，可获得耐溶剂性优异的图案(固化膜)。

[0506] 例如，通过代替后述的聚合性化合物或除后述的聚合性化合物以外，在组合物中添加重均分子量为20,000以下的聚合性基团价高的丙烯酸系树脂，能够提高组合物的涂布性、图案(固化膜)的耐溶剂性等。

[0507] 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，进一步优选为2质量%以上，更进一步优选为5质量%以上，再进一步优选为10质量%以上。

[0508] 并且，本发明的树脂组合物中的其他树脂的含量相对于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，进一步优选为60质量%以下，更进一步优选为50质量%以下。

[0509] 并且,作为本发明的树脂组合物的优选的一方式,也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,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为1质量%以下。上述含量的下限并没有特别限定,0质量%以上即可。

[0510] 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,合计量优选成为上述范围内。

[0511] <感光性化合物A>

[0512] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,光固化性树脂组合物包含对上述第1曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物A。

[0513] 感光性化合物对第1曝光工序中的曝光波长是否具有灵敏度,可通过下述方法判定。

[0514] 将感光性化合物和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于甲基乙基酮,制备模具膜形成用组合物。将模具膜形成用组合物中的相对于感光性化合物A和PMMA的总质量的感光性化合物的含量设为0.5mmol/g。并且,模具膜形成用组合物中的相对于感光性化合物A和PMMA的总质量的甲基乙基酮的使用量根据后述的模具膜的膜厚适当设定即可。

[0515] 并且,将PMMA的重均分子量设为10,000。

[0516] 之后,将所获得的模具膜形成用组合物涂布于玻璃上,在80℃下热干燥1分钟,由此获得模具膜。使模具膜的膜厚成为10μm。之后,使用与第1曝光工序中的曝光相同的光源,通过与上述曝光相同的波长、照射量,对上述组合物膜进行曝光。

[0517] 上述曝光后,对甲醇/THF=50/50(质量比)溶液施加超声波的同时将上述模具膜及形成有上述模具膜的玻璃在该溶液中浸渍10分钟。通过HPLC(高效液相色谱法)对提取至上述溶液中的提取物进行分析,由此利用下述式算出感光性化合物的残留率。

[0518] 感光性化合物的残留率(%) = 曝光后的模具膜中包含的感光性化合物的量(mol)/曝光前的模具膜中包含的感光性化合物的含量(mol) × 100

[0519] 并且,上述感光性化合物的残留率小于80%时,判定为上述感光性化合物为对第1曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的化合物。上述残留率优选为70%以下,更优选为60%以下,进一步优选为50%以下。上述残留率的下限并没有特别限定,可以为0%。

[0520] 上述感光性化合物的残留率为80%以上时,判定为上述感光性化合物为对第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度的化合物。上述残留率优选为85%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。上述残留率的上限并没有特别限定,可以为100%。

[0521] 感光性化合物A对第2曝光工序中的曝光波长,可以具有灵敏度,也可以不具有灵敏度,从所获得的固化膜的膜强度及耐溶剂性的观点考虑,优选对第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度。

[0522] 关于对第2曝光工序中的曝光波长是否具有灵敏度,在对上述第1曝光工序中的曝光波长是否具有灵敏度的判定方法中,能够通过将“第1曝光工序”的记载替代为“第2曝光工序”的记载的判定方法进行判定。

[0523] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,感光性化合物A的极大吸收波长与感光性化合物B的极大吸收波长之差为80nm以上,优选为90~300nm,进一步优选为100~200nm。

- [0524] 感光性化合物A的极大吸收波长优选为190~450nm,更优选为320~450nm。
- [0525] 并且,感光性化合物A的极大吸收波长优选大于感光性化合物B的极大吸收波长。
- [0526] 将感光性化合物的极大吸收波长定义为在波长190~500nm的波长范围内的极大吸收波长中位于最长波长侧的波长。
- [0527] 感光性化合物A为在上述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物。
- [0528] 具体而言,感光性化合物A优选为具有通过第1曝光工序发生化学变化(产生自由基、产生酸等)且伴随上述结构变化改变光固化性层在显影液中的溶解度的作用的化合物,更优选为通过第1曝光工序产生自由基的化合物。
- [0529] 并且,感光性化合物A优选为光聚合引发剂或光产酸剂。
- [0530] (光聚合引发剂)
- [0531] 作为光聚合引发剂,可举出光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂等,优选为光自由基聚合引发剂。
- [0532] 光自由基聚合引发剂为符合上述通过第1曝光工序产生自由基的化合物的化合物。
- [0533] -光自由基聚合引发剂-
- [0534] 本发明的光固化性树脂组合物优选包含光自由基聚合引发剂作为感光性化合物A。
- [0535] 例如,通过光固化性树脂组合物含有光自由基聚合引发剂、以及包含具有自由基聚合性的乙烯性不饱和键的特定树脂及后述的自由基交联剂中的至少一种,进行自由基聚合,光固化性层的曝光部在显影液中的溶解度下降,因此能够形成负型图案。
- [0536] 作为光自由基聚合引发剂,并没有特别限制,例如能够适当选自公知的化合物中。例如,优选为对紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的光自由基聚合引发剂。并且,可以为与光激发的敏化剂产生一些作用,并生成活性自由基的活性剂。
- [0537] 光自由基产生剂优选至少含有1种对约300~800nm(优选为330~500nm)的范围内波长的光具有至少约 $50\text{L}/\text{mol}^{-1}/\text{cm}^{-1}$ 摩尔吸光系数的化合物。化合物的摩尔吸光系数能够利用公知的方法来进行测定。例如,优选通过紫外-可见分光光度计(Varian公司制Cary-5spectrophotometer),使用乙酸乙酯溶剂,在0.01g/L的浓度下进行测定。
- [0538] 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、氨基苯乙酮化合物、羟基苯乙酮、偶氮系化合物、叠氮化合物、茂金属化合物、有机硼化合物、铁芳烃络合物等。关于这些的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0165~0182段、国际公开第2015/199219号的0138~0151段的记载,这些内容编入本说明书中。
- [0539] 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,也可优选地使用KAYACUREDET(X(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制))。
- [0540] 作为光自由基聚合引发剂,也能够优选地使用羟基苯乙酮化合物、氨基苯乙酮化

合物及酰基膦化合物。更具体而言,例如,也能够使用日本特开平10-291969号公报中记载的氨基苯乙酮系引发剂、日本专利第4225898号中记载的酰基氧化膦系引发剂。

[0541] 作为羟基苯乙酮系引发剂,能够使用IRGACURE 184 (IRGACURE为注册商标)、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE 2959、IRGACURE 127 (商品名:均为BASF公司制)。

[0542] 作为氨基苯乙酮系引发剂,能够使用市售品IRGACURE 907、IRGACURE 369及IRGACURE 379 (商品名:均为BASF公司制)、Omnirad 907、Omnirad 369及Omnirad 379 (均为IGM Resins B.V.制)。

[0543] 作为氨基苯乙酮系引发剂,也能够使用吸收极大波长与365nm或405nm等波长光源匹配的日本特开2009-191179号公报中记载的化合物。

[0544] 作为酰基膦系引发剂,可举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦等。并且,能够使用市售品IRGACURE-819或IRGACURE-TPO (商品名:均为BASF公司制)、Omnirad 819或Omnirad TPO (均为IGM Resins B.V.制)。

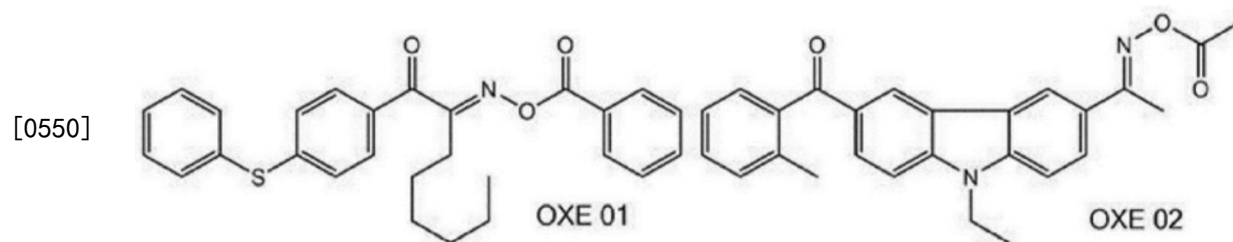
[0545] 作为茂金属化合物,可例示IRGACURE-784 (BASF公司制)等。

[0546] 作为光自由基聚合引发剂,更优选为举出脞化合物。通过使用脞化合物,能够进一步有效地提高曝光宽容度。脞化合物中,曝光宽容度(曝光余量)较广,且也作为光固化促进剂而发挥作用,因此尤其优选。

[0547] 作为脞化合物的具体例,能够使用日本特开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。

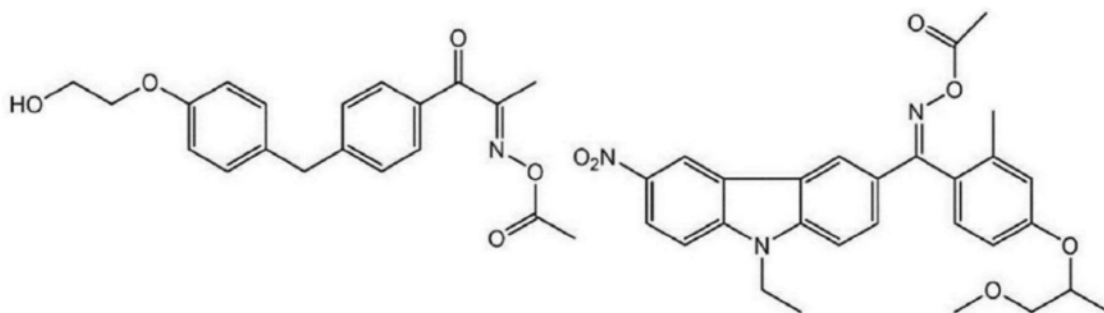
[0548] 作为优选的脞化合物,例如可举出下述结构的化合物、3-苯甲酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-丙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁烷-2-酮以及2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮等。在本发明的光固化性树脂组合物中,尤其优选作为光自由基聚合引发剂而使用脞化合物(脞系光自由基聚合引发剂)。作为光自由基聚合引发剂的脞化合物在分子内具有由 $>C=N-O-C(=O)-$ 表示的连结基。

[0549] [化学式26]

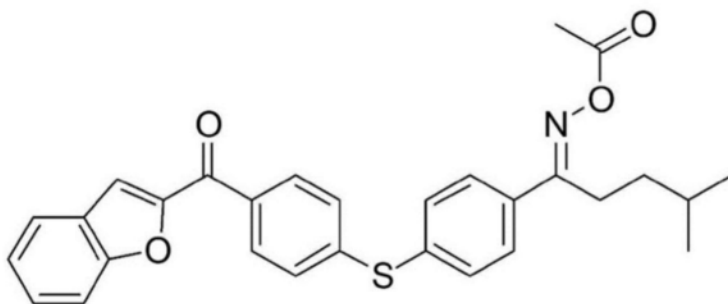
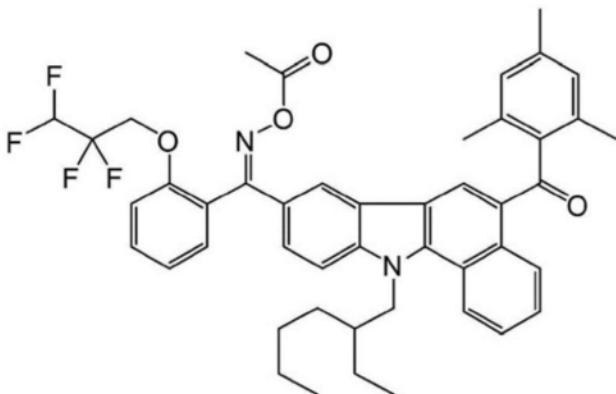


[0551] 市售品中,也可优选地使用IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04 (以上为BASF公司制)、ADEKA OPTOMER N-1919 (ADEKA CORPORATION制、日本特开2012-014052号公报中记载的光自由基聚合引发剂2)。并且,能够使用TR-PBG-304 (Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制)、ADEKA ARKLS NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930 (ADEKA CORPORATION制)。并且,能够使用DFI-091 (DAITO CHEMIX Co.,Ltd.制)。并且,也能够使用下述结构的脞化合物。

[0552] [化学式27]



[0553]



[0554] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有茚环的胍化合物。作为具有茚环的胍化合物的具体例,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。

[0555] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有咪唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的胍化合物。作为这种胍化合物的具体例,可举出国际公开第2013/083505号中记载的化合物。

[0556] 也能够使用具有氟原子的胍化合物。作为这种胍化合物的具体例,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。

[0557] 作为最优选的胍化合物,可举出日本特开2007-269779号公报中示出的具有特定取代基的胍化合物或日本特开2009-191061号公报中示出的具有硫芳基的胍化合物等。

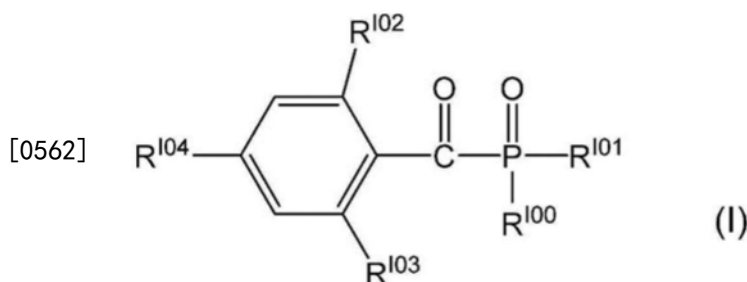
[0558] 从曝光灵敏度的观点考虑,光自由基聚合引发剂优选为选自包括三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、 α -羟基酮化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、胍化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓盐化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、环戊二烯基-苯-铁络合物及其盐、卤甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物的组中的化合物。

[0559] 更优选的光自由基聚合引发剂为三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦

化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓盐化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物,进一步优选为选自包括三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚物、二苯甲酮化合物的组中的至少1种化合物,更进一步优选为使用茂金属化合物或脞化合物,更进一步优选为脞化合物。

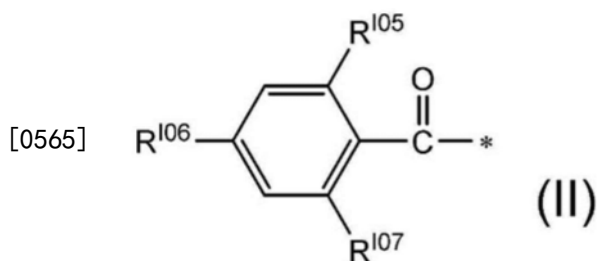
[0560] 并且,光自由基聚合引发剂也能够使用二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米蚩酮)等N,N'-四烷基-4,4'-二氨基二苯甲酮,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙酮-1等芳香族酮、烷基蒽醌等与芳香环进行稠合而成的醌类、安息香烷基醚等安息香醚化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、苄基二甲基缩酮等苄基衍生物等。并且,也能够使用由下述式(I)表示的化合物。

[0561] [化学式28]



[0563] 在式(I)中, R^{100} 为碳原子数1~20的烷基、被1个以上的氧原子中断的碳原子数2~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、苯基或碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、卤素原子、环戊基、环己基、碳原子数2~12的烯基、经被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,或者为与 R^{100} 相同的基团, R^{102} ~ 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。

[0564] [化学式29]



[0566] 式中, R^{105} ~ R^{107} 与上述式(I)的 R^{102} ~ R^{104} 相同。

[0567] 并且,光自由基聚合引发剂也能够使用国际公开第2015/125469号的0048~0055段中记载的化合物。

[0568] 光固化性树脂组合物包含光自由基聚合引发剂时,光自由基聚合引发剂的含量相对于本发明的光固化性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%。光自由基聚合引发剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上的光自由基聚合引发剂时,优选其合计在上述范围内。

[0569] -光产酸剂-

[0570] 本发明的光固化性树脂组合物也优选包含光产酸剂作为感光性化合物A。

[0571] 通过含有光产酸剂,例如,在光固化性层的曝光部产生酸而对上述曝光部的显影液(例如,碱水溶液)的溶解性增加,并能够获得曝光部被显影液去除的正浮雕图案。

[0572] 并且,也能够设为如下方式:通过光固化性树脂组合物含有光产酸剂和后述交联剂,例如,利用产生于曝光部的酸促进交联剂的交联反应,曝光部比非曝光部更不易被显影液去除。根据这种方式,能够获得负浮雕图案。

[0573] 作为光产酸剂,只要通过曝光产生酸,则并没有特别限定,能够举出醌二叠氮化合物、重氮盐、磷盐、铊盐、碘盐等鎗盐化合物、酰亚胺磺酸盐、脲磺酸盐、重氮二砒、二砒、邻硝基苄基磺酸盐等磺酸盐化合物等。

[0574] 作为醌二叠氮化合物,可举出醌二叠氮的磺酸通过酯与聚羟基化合物键合的化合物、醌二叠氮的磺酸与聚氨基化合物进行磺酰胺键合的化合物、醌二叠氮的磺酸通过酯键及磺酰胺键中的至少一个与聚羟基聚氨基化合物键合的化合物等。在本发明中,例如,优选这些聚羟基化合物和聚氨基化合物的官能团整体的50摩尔%以上被醌二叠氮取代。

[0575] 在本发明中,作为醌二叠氮,5-萘醌二叠氮磺酰基、4-萘醌二叠氮磺酰基均可优选地使用。4-萘醌二叠氮磺酰酯化合物在汞灯的i射线区域具有吸收,因此适于i射线曝光。5-萘醌二叠氮磺酰酯化合物的吸收延伸至汞灯的g射线区域,因此适于g射线曝光。在本发明中,根据进行曝光的波长,优选选择4-萘醌二叠氮磺酰酯化合物、5-萘醌二叠氮磺酰酯化合物。并且,可以含有在同一分子中具有4-萘醌二叠氮磺酰基、5-萘醌二叠氮磺酰基的萘醌二叠氮磺酰酯化合物,也可以含有4-萘醌二叠氮磺酰酯化合物和5-萘醌二叠氮磺酰酯化合物。

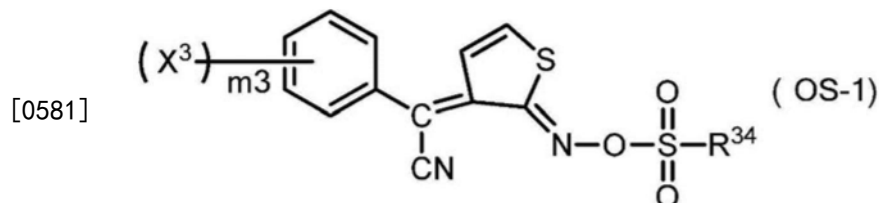
[0576] 上述萘醌二叠氮化合物能够通过具有酚性羟基的化合物与醌二叠氮磺氧化合物的酯化反应来合成,并能够通过公知的方法合成。通过使用这些萘醌二叠氮化合物,解析度、灵敏度、残膜率进一步得到提高。

[0577] 作为鎗盐化合物或磺酸盐化合物,可举出日本特开2008-013646号公报的0064~0122段中记载的化合物等。

[0578] 光产酸剂也优选为包含脲磺酸盐基的化合物(以下,也简称为“脲磺酸盐化合物”)。

[0579] 脲磺酸盐化合物只要具有脲磺酸盐基,则并没有特别限制,优选为由下述式(OS-1)、后述的式(OS-103)、式(OS-104)或式(OS-105)表示的脲磺酸盐化合物。

[0580] [化学式30]



[0582] 在式(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,优选为碳原子数1~4的直链状或支链状烷基。作为上述 X^3 中的烷氧基,优选为碳原子数1~4的直链状或支链状烷氧基。作为上述 X^3 中的卤素原子,优选为氯原子或氟原子。

[0583] 在式(OS-1)中, m_3 表示0~3的整数,优选为0或1。 m_3 为2或3时,多个 X^3 可以相同,也

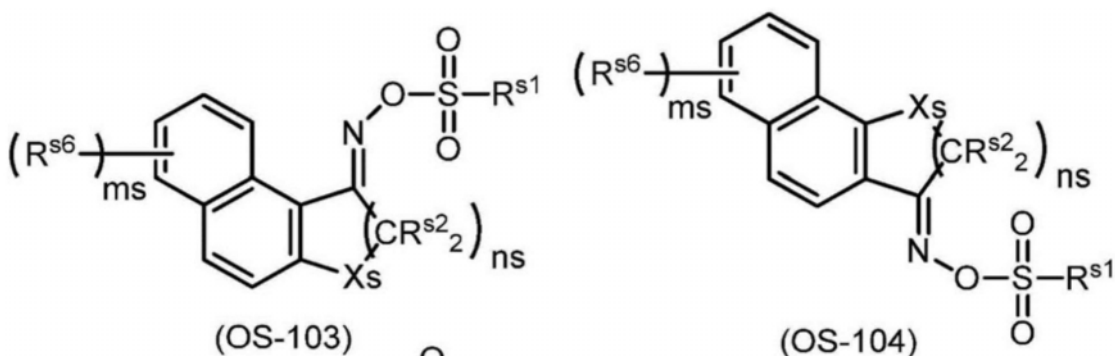
可以不同。

[0584] 在式(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取代的邻胺苯甲酸基。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。

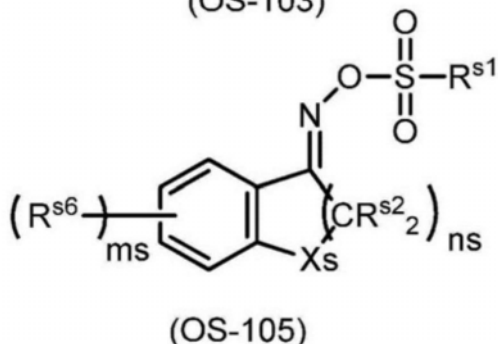
[0585] 在式(OS-1)中, m_3 为3, X^3 为甲基, X^3 的取代位置为邻位, R^{34} 尤其优选为碳原子数1~10的直链状烷基、7,7-二甲基-2-氧代降冰片基甲基或对甲苯基的化合物。

[0586] 作为由式(OS-1)表示的脲磺酸盐化合物的具体例,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。

[0587] [化学式31]



[0588]



[0589] 在式(OS-103)~式(OS-105)中, R^{s1} 表示烷基、芳基或杂芳基,存在多个时的有些 R^{s2} 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或卤素原子,存在多个时的有些 R^{s6} 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, ns 表示1或2, ms 表示0~6的整数。

[0590] 在式(OS-103)~式(OS-105)中,由 R^{s1} 表示的烷基(碳原子数优选为1~30)、芳基(碳原子数优选为6~30)或杂芳基(碳原子数优选为4~30)可以具有取代基T。

[0591] 在式(OS-103)~式(OS-105)中, R^{s2} 优选为氢原子、烷基(碳原子数优选为1~12)或芳基(碳原子数优选为6~30),更优选为氢原子或烷基。在化合物中存在2个以上时的有些 R^{s2} 中,优选为1个或2个为烷基、芳基或卤素原子,更优选为1个为烷基、芳基或卤素原子,尤其优选为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具有取代基T。

[0592] 在式(OS-103)、式(OS-104)或式(OS-105)中, X_s 表示0或S,优选为0。在上述式(OS-103)~(OS-105)中,作为环员包含 X_s 的环为5元环或6元环。

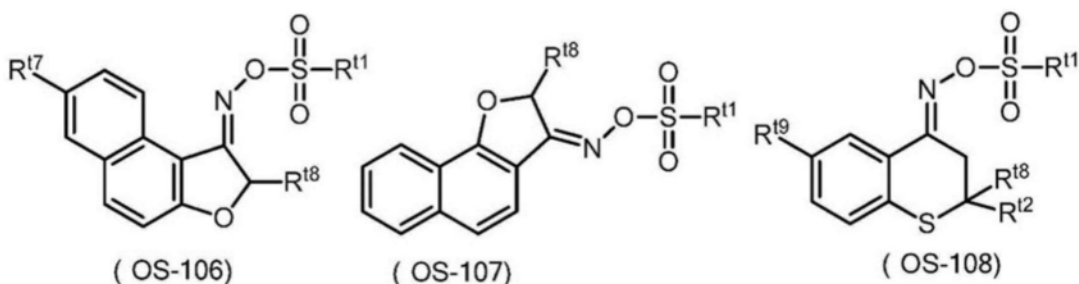
[0593] 在式(OS-103)~式(OS-105)中,ns表示1或2,Xs为0时,ns优选为1,并且,Xs为S时,ns优选为2。

[0594] 在式(OS-103)~式(OS-105)中,由R^{s6}表示的烷基(碳原子数优选为1~30)及烷氧基(碳原子数优选为1~30)可以具有取代基。

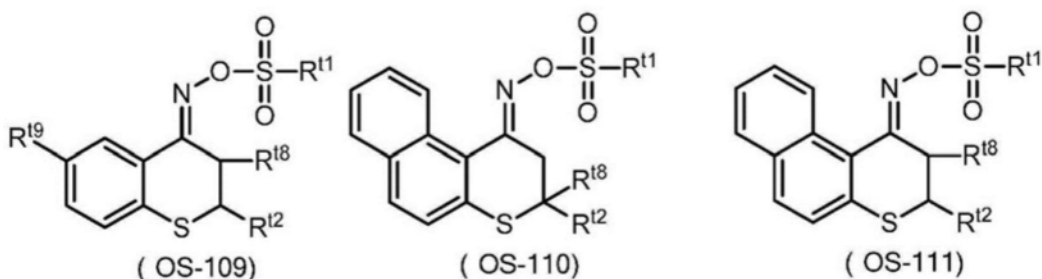
[0595] 在式(OS-103)~式(OS-105)中,ms表示0~6的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,尤其优选为0。

[0596] 并且,由上述式(OS-103)表示的化合物尤其优选为由下述式(OS-106)、式(OS-110)或式(OS-111)表示的化合物,由上述式(OS-104)表示的化合物尤其优选为由下述式(OS-107)表示的化合物,由上述式(OS-105)表示的化合物尤其优选为由下述式(OS-108)或式(OS-109)表示的化合物。

[0597] [化学式32]



[0598]



[0599] 在式(OS-106)~式(OS-111)中,R^{t1}表示烷基、芳基或杂芳基,R^{t7}表示氢原子或溴原子,R^{t8}表示氢原子、碳原子数1~8的烷基、卤素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基,R^{t9}表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基,R^{t2}表示氢原子或甲基。

[0600] 在式(OS-106)~式(OS-111)中,R^{t7}表示氢原子或溴原子,优选为氢原子。

[0601] 在式(OS-106)~式(OS-111)中,R^{t8}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。

[0602] 在式(OS-106)~式(OS-111)中,R^{t9}表示氢原子、卤素原子、甲基或甲氧基,优选为氢原子。

[0603] R^{t2}表示氢原子或甲基,优选为氢原子。

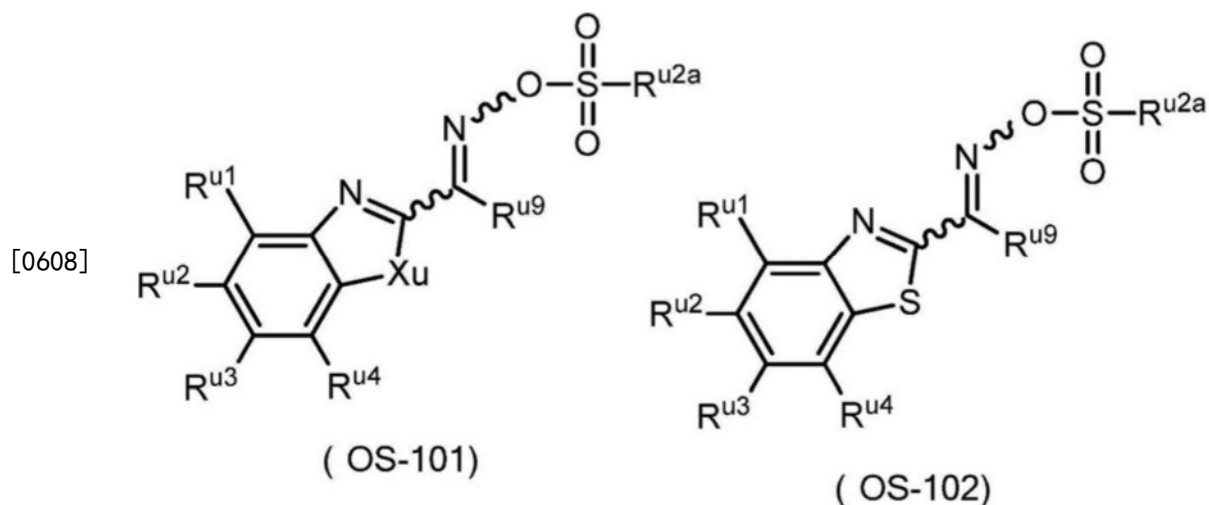
[0604] 并且,关于肟的立体结构(E,Z),可以为上述肟磺酸盐化合物中的任一种,也可以为混合物。

[0605] 作为由上述式(OS-103)~式(OS-105)表示的肟磺酸盐化合物的具体例,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。

[0606] 作为至少包含1个脞磺酸盐基的脞磺酸盐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。

[0607] [化学式33]



[0609] 在式(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。 R^{u9} 更优选为氰基或芳基的方式, R^{u9} 进一步优选为氰基、苯基或萘基的方式。

[0610] 在式(OS-101)或式(OS-102)中, R^{u2a} 表示烷基或芳基。

[0611] 在式(OS-101)或式(OS-102)中, X_u 表示-O-、-S-、-NH-、-NR^{u5}-、-CH₂-、-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。

[0612] 在式(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,环可以稠合而与苯环一同形成稠环。作为 $R^{u1} \sim R^{u4}$,优选为氢原子、卤素原子或烷基,并且,也优选为 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的至少2个相互键合而形成芳基的方式。其中, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 均优选为氢原子的方式。上述取代基均可以进一步具有取代基。

[0613] 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。

[0614] 并且,关于脞或苯并噻唑环的立体结构(E,Z等),分别可以为上述脞磺酸盐化合物中的任一种,也可以为混合物。

[0615] 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。

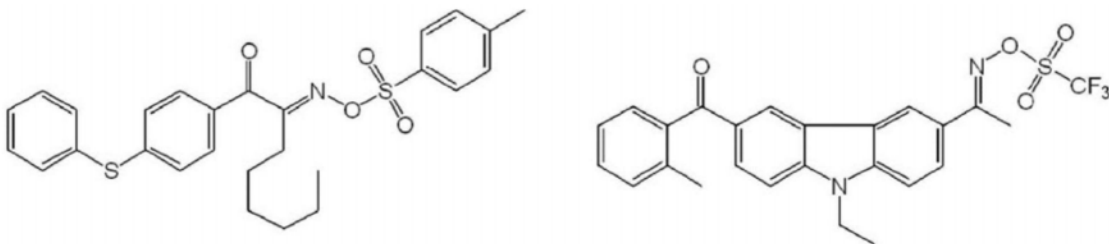
[0616] 在上述化合物中,优选为b-9、b-16、b-31、b-33。

[0617] 此外,作为光产酸剂,可以使用市售品。作为市售品,可举出WPAG-145、WPAG-149、WPAG-170、WPAG-199、WPAG-336、WPAG-367、WPAG-370、WPAG-443、WPAG-469、WPAG-638、WPAG-699(均为FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、Omnicat 250、Omnicat 270(均为IGM Resins B.V.制)、Irgacure 250、Irgacure 270、Irgacure 290(均为BASF公司制)、MBZ-101(Midori Kagaku Co.,Ltd.制)等。

[0618] 并且,由下述结构式表示的化合物也可作为优选例举出。

[0619] [化学式34]

[0620]



[0621] 作为光产酸剂,也能够适用有机卤化化合物。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、日本特开昭55-32070号、日本特开昭60-239736号、日本特开昭61-169835号、日本特开昭61-169837号、日本特开昭62-58241号、日本特开昭62-212401号、日本特开昭63-70243号、日本特开昭63-298339号、M.P.Hutt“Jurnal of Heterocyclic Chemistry”1(No3), (1970)等中记载的化合物,尤其可举出由三卤甲基取代的噻唑化合物:S-三嗪化合物。

[0622] 更优选为至少1个单卤素取代甲基、二卤素取代甲基或三卤素取代甲基与s-三嗪环键合的s-三嗪衍生物,具体而言,例如,可举出2,4,6-三(单氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(二氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-正丁基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(α,α,β -三氯乙基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(3,4-环氧苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(1-(对甲氧基苯基)-2,4-丁二烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯乙烯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对异丙氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-萘氧基萘)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯硫基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苄硫基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(二溴甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三溴甲基)-s-三嗪、2-甲氧基-4,6-双(三溴甲基)-s-三嗪等。

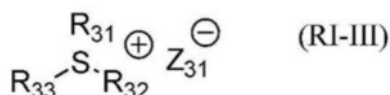
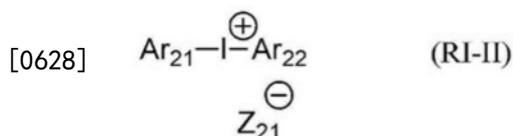
[0623] 作为光产酸剂,也能够适用有机硼酸盐化合物。作为有机硼酸盐化合物,例如,可举出日本特开昭62-143044号、日本特开昭62-150242号、日本特开平9-188685号、日本特开平9-188686号、日本特开平9-188710号、日本特开2000-131837、日本特开2002-107916、日本专利第2764769号、日本特愿2000-310808号等各公报及Kunz, Martin“Rad Tech’98.Proceeding April 19-22,1998,Chicago”等中记载的有机硼酸盐、日本特开平6-157623号公报、日本特开平6-175564号公报、日本特开平6-175561号公报中记载的有机硼络合物或有机硼氧代络合物、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号公报等中的有机硼过渡金属配位络合物等作为具体例。

[0624] 作为光产酸剂,也能够适用二砷化合物。作为二砷化合物,可举出日本特开昭61-166544号、日本特愿2001-132318公报等中记载的化合物及重氮二砷化合物。

[0625] 作为上述鎘盐化合物,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3,604,580号、德国专利3,604,581号的各说明书中记载的铊盐、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,p478Tokyo,Oct(1988)中记载的砷盐、吡啶鎘盐等鎘盐等。

[0626] 作为鎘盐,可举出由下述通式(RI-I)~(RI-III)表示的鎘盐。

[0627] [化学式35]

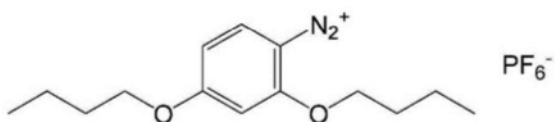
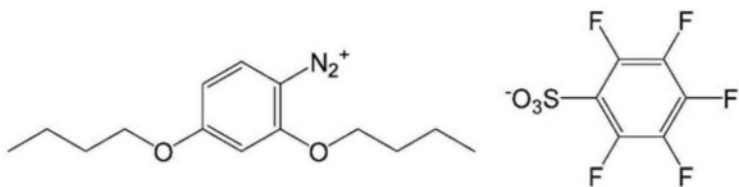
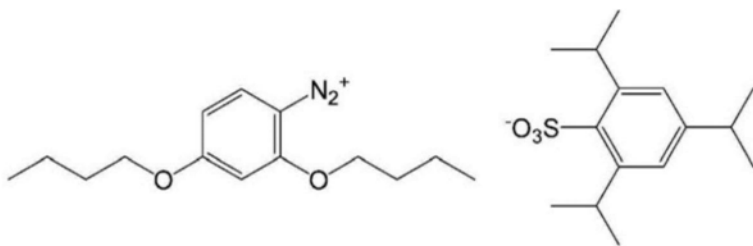


[0629] 在式(RI-I)中,Ar₁₁表示可以具有1~6个取代基的碳原子数20以下的芳基,作为优选取代基,可举出碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烯基、碳原子数1~12的炔基、碳原子数1~12的芳基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的芳氧基、卤素原子、碳原子数1~12的烷基氨基、碳原子数1~12的二烷基氨基、碳原子数1~12的烷基酰胺基或芳基酰胺基、羰基、羧基、氰基、磺酰基、碳原子数1~12的硫基烷基、碳原子数1~12的硫基芳基。Z₁₁⁻表示1价阴离子,为卤素离子、过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、硫磺酸根离子、硫酸根离子,从稳定性方面考虑,优选为过氯酸根离子、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。在式(RI-II)中,Ar₂₁、Ar₂₂表示可以各自独立地具有1~6个取代基的碳原子数20以下的芳基,作为优选取代基,可举出碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烯基、碳原子数1~12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的烷基氨基、碳原子数1~12的二烷基氨基、碳原子数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的硫基烷基、碳原子数1~12的硫基芳基。Z₂₁⁻表示1价阴离子,为卤素离子、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

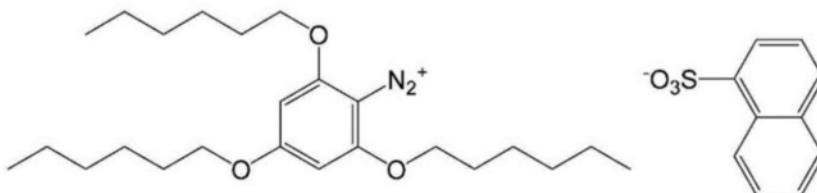
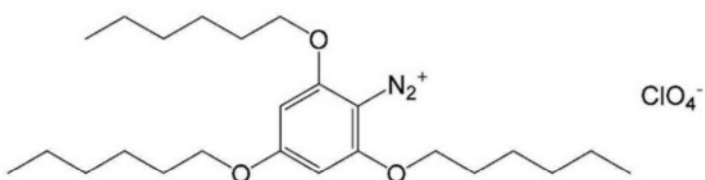
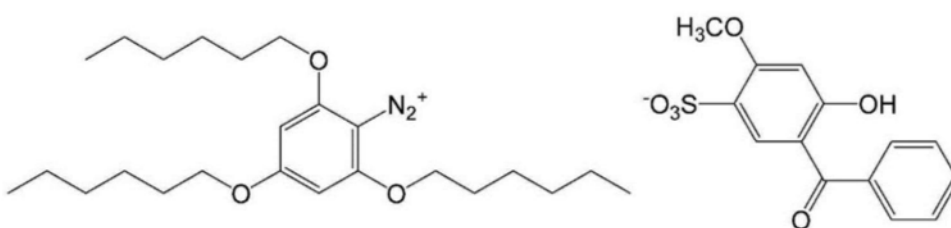
根离子、硫酸根离子、硫酸根离子,从稳定性、反应性方面考虑,优选为过氯酸根离子、六氟磷酸根离子、四氟硼酸根离子、磺酸根离子、亚磺酸根离子、羧酸根离子。在式(RI-III)中, R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 表示可以各自独立地具有1~6个取代基的碳原子数20以下的芳基或烷基、烯基、炔基,从反应性、稳定性方面考虑,优选为芳基。作为优选取代基,可举出碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烯基、碳原子数1~12的炔基、碳原子数1~12的芳基、碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的芳氧基、卤素原子、碳原子数1~12的烷基氨基、碳原子数1~12的二烷基氨基、碳原子数1~12的烷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的硫基烷基、碳原子数1~12的硫基芳基。 Z_{31}^- 表示1价阴离子,为卤素离子、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、硫酸根离子、硫酸根离子,从稳定性、反应性方面考虑,优选为过氯酸根离子、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。

[0630] 作为具体例,可举出以下例子。

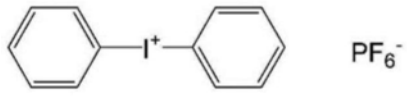
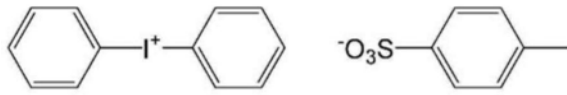
[0631] [化学式36]



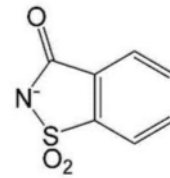
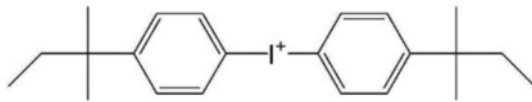
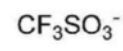
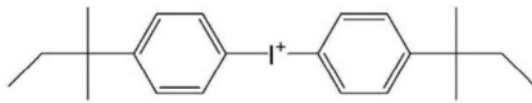
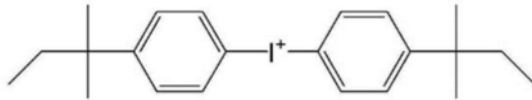
[0632]



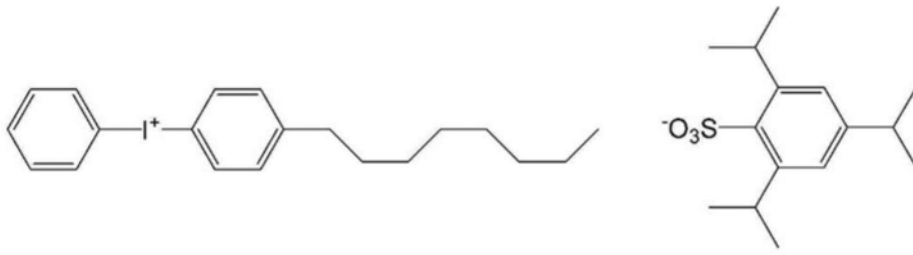
[0633] [化学式37]



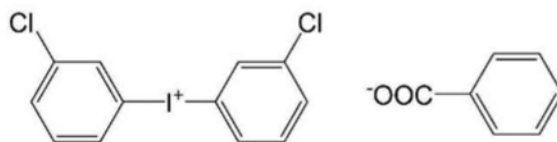
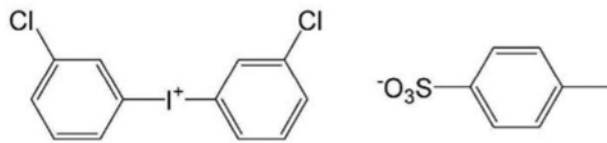
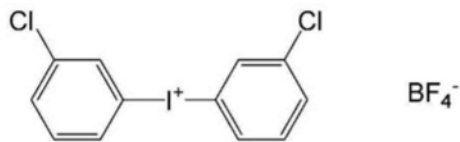
[0634]



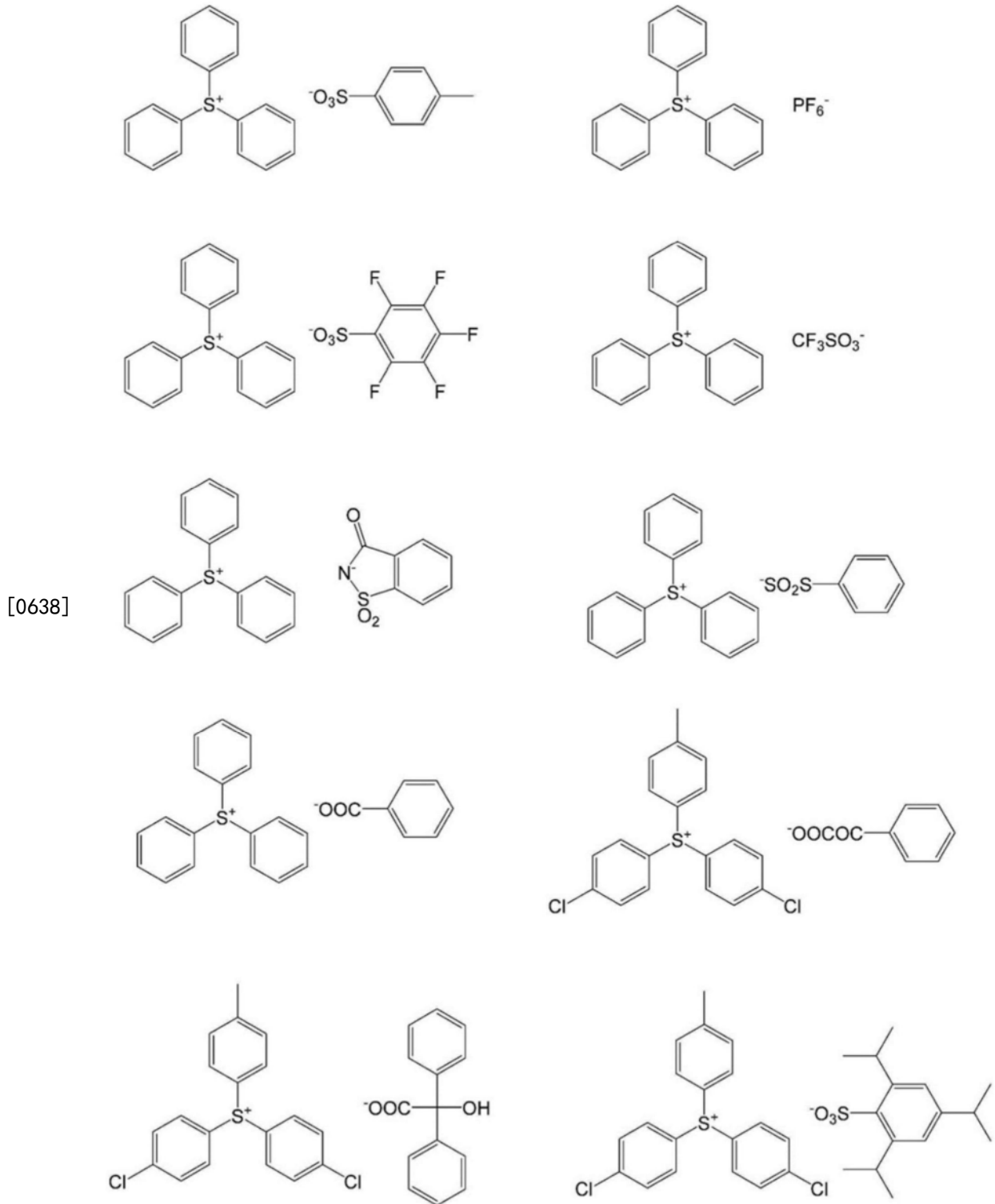
[0635] [化学式38]



[0636]



[0637] [化学式39]



[0639] 包含光产酸剂时,其含量相对于本发明的光固化性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2~15质量%。光产酸剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上光产酸剂时,优选其合计在上述范围内。

[0640] <光产碱剂>

[0641] 本发明的光固化性树脂组合物可以包含光产碱剂作为感光性化合物A。

[0642] 也能够设为如下方式:通过光固化性树脂组合物含有光产碱剂和后述交联剂,例如,利用产生于曝光部的碱促进交联剂的交联反应,曝光部比非曝光部更不易被显影液去

除。根据这种方式,能够获得负浮雕图案。

[0643] 作为光产碱剂,只要通过曝光产生碱,则并没有特别限定,能够使用公知的物质。

[0644] 例如,如M.Shirai和M.Tsunooka,Prog.Polym.Sci.,21,1(1996);角冈正弘,高分子加工,46,2(1997);C.Kutal,Coord.Chem.Rev.,211,353(2001);Y.Kaneko,A.Sarker,and D.Neckers,Chem.Mater.,11,170(1999);H.Tachi,M.Shirai,and M.Tsunooka,J.Photopolym.Sci.Technol.,13,153(2000);M.Winkle,and K.Graziano,J.Photopolym.Sci.Technol.,3,419(1990);M.Tsunooka,H.Tachi,and S.Yoshitaka,J.Photopolym.Sci.Technol.,9,13(1996);K.Suyama,H.Araki,M.Shirai,J.Photopolym.Sci.Technol.,19,81(2006)中记载,能够举出过渡金属化合物络合物、具有铵盐等结构的物质、脘部分通过与羧酸形成盐而被潜在化的物质之类的碱成分通过形成盐而被中和的离子性化合物、氨甲酸酯衍生物、脘酯衍生物、酰基化合物等碱成分通过氨甲酸酯键或脘键等而被潜在化的非离子性化合物。

[0645] 本发明中,作为光产碱剂,可举出氨甲酸酯衍生物、酰胺衍生物、酰亚胺衍生物、 α 钴络合物类、咪唑衍生物、肉桂酰胺衍生物、脘衍生物等作为更优选例。

[0646] 作为从光产碱剂产生的碱性物质,并没有特别限定,可举出具有氨基的化合物,尤其是单胺、二胺等多胺以及脘等。

[0647] 作为光产碱剂,优选为在结构中不含盐的光产碱剂,优选在光产碱剂中产生的碱部分的氮原子上没有电荷。作为光产碱剂,优选所产生的碱利用共价键被潜在化,碱的产生机制优选为所产生的碱部分的氮原子与相邻原子之间的共价键被切断而产生碱的机制。若为在结构中不含盐的光产碱剂,则能够使光产碱剂成为中性,因此溶剂溶解性更良好,使用期限得到延长。从这种理由考虑,从用于本发明中的光产碱剂产生的胺优选为伯胺或仲胺。

[0648] 并且,从上述理由考虑,作为光产碱剂,如上所述,优选所产生的碱利用共价键被潜在化,优选所产生的碱利用酰胺键、氨甲酸酯键、脘键被潜在化。

[0649] 作为本发明的光产碱剂,例如,可举出如日本特开2009-080452号公报及国际公开第2009/123122号中公开的具有肉桂酰胺结构的光产碱剂、如日本特开2006-189591号公报及日本特开2008-247747号公报中公开的具有氨甲酸酯结构的光产碱剂、如日本特开2007-249013号公报及日本特开2008-003581号公报中公开的具有脘结构、氨甲酰基脘结构的光产碱剂等,但并不限于这些,除此以外,能够使用公知的光产碱剂的结构。

[0650] 此外,作为光产碱剂,可举出日本特开2012-093746号公报的0185~0188、0199~0200及0202段中记载的化合物、日本特开2013-194205号公报的0022~0069段中记载的化合物、日本特开2013-204019号公报的0026~0074段中记载的化合物、以及国际公开第2010/064631号的0052段中记载的化合物作为例子。

[0651] 此外,作为光产碱剂,可以使用市售品。作为市售品,可举出WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345、WPBG-140、WPBG-165、WPBG-027、WPBG-018、WPBG-015、WPBG-041、WPBG-172、WPBG-174、WPBG-166、WPBG-158、WPBG-025、WPBG-168、WPBG-167、WPBG-082(均为FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)等。

[0652] 包含光产碱剂时,其含量相对于本发明的光固化性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2~15质量%。光产碱剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上光产碱剂时,优选其合计在上述范围内。

[0653] <感光性化合物B>

[0654] 在本发明的固化膜的制造方法的第一方式中,光固化性树脂组合物包含对上述第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度且对上述第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的化合物即感光性化合物B。

[0655] 感光性化合物B对上述第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度的情况及对上述第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的情况可通过与在上述感光性化合物A的说明中记载的是否具有灵敏度的判定方法相同的方法进行判定。

[0656] 在第一方式中,作为感光性化合物B,可举出如下化合物:与上述感光性化合物A相同的光聚合引发剂、光产酸剂、光产碱剂,且具有灵敏度的曝光波长与作为感光性化合物A选择的化合物不同。

[0657] 作为一例,将在365nm附近具有灵敏度的光自由基聚合引发剂用作感光性化合物A时,能够将在216nm附近具有灵敏度的光产酸剂用作感光性化合物B。

[0658] 并且,作为另一例,将在365nm附近具有灵敏度的光自由基聚合引发剂用作感光性化合物A时,也能够将在270nm附近具有灵敏度的光自由基聚合引发剂用作感光性化合物B。

[0659] 在本发明的固化膜的制造方法的第二方式中,感光性化合物A的极大吸收波长与感光性化合物B的极大吸收波长之差如上所述。

[0660] 感光性化合物B的极大吸收波长优选为190~450nm,更优选为190~315nm。

[0661] 感光性化合物B的极大吸收波长可通过上述方法测定。

[0662] 在第二方式中,作为感光性化合物B,可举出与上述感光性化合物A相同的光聚合引发剂、光产酸剂、光产碱剂且极大吸收波长与作为感光性化合物A选择的化合物距离80nm以上的化合物。

[0663] 作为一例,将在365nm附近具有极大吸收波长的光自由基聚合引发剂用作感光性化合物A时,能够将在216nm附近具有极大吸收波长的光产酸剂用作感光性化合物B。

[0664] 并且,作为另一例,将在365nm附近具有极大吸收波长的光自由基聚合引发剂用作感光性化合物A时,也能够将在270nm附近具有极大吸收波的光自由基聚合引发剂用作感光性化合物B。

[0665] 使用光聚合引发剂、光产酸剂或光产碱剂作为感光性化合物B时,这些化合物的优选含量与用作感光性化合物A时的这些化合物的优选含量相同。

[0666] 此外,关于感光性化合物A及感光性化合物B的优选组合,如上述方式1~方式7所述。

[0667] 感光性化合物B优选为通过上述第2曝光工序产生酸的化合物。作为通过上述第2曝光工序产生酸的化合物,可举出上述光产酸剂。

[0668] 感光性化合物B为通过上述第2曝光工序产生酸的化合物时,本发明的光固化性树脂组合物优选包含后述其他交联剂。

[0669] 上述感光性化合物B优选为通过上述第2曝光工序产生自由基的化合物。作为通过上述第2曝光工序产生自由基的化合物,可举出上述光自由基聚合引发剂。

[0670] 感光性化合物B为通过上述第2曝光工序产生自由基的化合物时,本发明的光固化性树脂组合物优选包含后述自由基交联剂。

[0671] 上述感光性化合物B优选为通过上述第2曝光工序产生碱的化合物。作为通过上述

第2曝光工序产生碱的化合物,可举出上述光产碱剂。

[0672] 感光性化合物B为通过上述第2曝光工序产生碱的化合物时,本发明的光固化性树脂组合物优选包含后述其他交联剂,更优选包含后述环氧化合物。

[0673] <溶剂>

[0674] 本发明的光固化性树脂组合物优选包含溶剂。

[0675] 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、醇类等化合物。

[0676] 作为酯类,例如可举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷氧基乙酸烷基酯(例如,烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如,甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如,3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如,2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如,2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如,2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作为优选的酯类。

[0677] 作为醚类,例如,可举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙基醚、甲基纤溶剂乙酸酯、乙基纤溶剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇单丙基醚乙酸酯等作为优选的醚类。

[0678] 作为酮类,例如,可举出甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基环己酮、左旋葡聚糖酮、二氢左旋葡聚糖酮等作为优选的酮类。

[0679] 作为环状烃类,例如,可举出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烃类、柠檬烯等环式萜烯类作为优选的环状烃类。

[0680] 作为亚砷类,例如作为优选的亚砷类,可举出二甲基亚砷。

[0681] 作为酰胺类,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-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-乙酰基吗啉等作为优选的酰胺类。

[0682] 作为脲类,可举出N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等作为优选的脲类。

[0683] 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、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单己醚、三乙二醇单甲醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲醚、聚乙二醇单甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇单丁基醚、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。

[0684] 关于溶剂,从改善涂布面性状等观点考虑,也优选为混合2种以上的方式。

[0685] 本发明中,优选为选自3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸

酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、 γ -丁内酯、二甲基亚砜、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯中的1种溶剂或由2种以上构成的混合溶剂。尤其优选同时使用二甲基亚砜和 γ -丁内酯。并且,也优选N-甲基-2-吡咯烷酮与乳酸乙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮与乳酸乙酯、二丙酮醇与乳酸乙酯、环戊酮与 γ -丁内酯的组合。

[0686] 从涂布性的观点考虑,将溶剂的含量优选设为本发明的光固化性树脂组合物的总固体成分浓度成为5~80质量%的量,更优选设为成为5~75质量%的量,进一步优选设为成为10~70质量%的量,进一步优选设为成为20~70质量%的量,更进一步优选设为成为40~70质量%。溶剂含量根据涂膜的所需厚度和涂布方法调整即可。

[0687] 溶剂可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上溶剂时,优选其合计在上述范围内。

[0688] <交联剂>

[0689] 本发明的光固化性树脂组合物优选包含交联剂。

[0690] 交联剂优选为具有上述条件2中的在上述第2曝光工序中通过上述感光性化合物B的感光而促进与其他基团的键合反应的基团的交联剂。

[0691] 作为交联剂,可举出自由基交联剂或其他交联剂。

[0692] <自由基交联剂>

[0693] 本发明的光固化性树脂组合物优选进一步包含自由基交联剂。

[0694] 自由基交联剂为具有自由基聚合性基团的化合物。作为自由基聚合性基团,优选为包含乙烯性不饱和键的基团。作为包含上述乙烯性不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酰基等具有乙烯性不饱和键的基团。

[0695] 这些之中,作为包含上述乙烯性不饱和键的基团,优选为(甲基)丙烯酰基,从反应性的观点考虑,更优选为(甲基)丙烯酰氧基。

[0696] 自由基交联剂为具有1个以上乙烯性不饱和键的化合物即可,更优选为具有2个以上乙烯性不饱和键的化合物。

[0697] 具有2个乙烯性不饱和键的化合物优选为具有2个包含上述乙烯性不饱和键的基团的化合物。

[0698] 并且,从所获得的固化膜的膜强度的观点考虑,本发明的光固化性树脂组合物优选包含3个以上具有乙烯性不饱和键的化合物作为自由基交联剂。作为具有3个以上的上述乙烯性不饱和键的化合物,优选为具有3~15个乙烯性不饱和键的化合物,更优选为具有3~10个乙烯性不饱和键的化合物,进一步优选为具有3~6个乙烯性不饱和键的化合物。

[0699] 并且,具有3个以上的上述乙烯性不饱和键的化合物优选为具有3个以上包含上述乙烯性不饱和键的基团的化合物,更优选为具有3~15个的化合物,进一步优选为具有3~10个的化合物,尤其优选为具有3~6个的化合物。

[0700] 并且,从所获得的固化膜的膜强度的观点考虑,本发明的光固化性树脂组合物优选包含具有2个乙烯性不饱和键的化合物和具有3个以上的上述乙烯性不饱和键的化合物。

[0701] 另一方面,从显影性的观点考虑,自由基交联剂尤其优选为具有2个上述乙烯性不饱和键的化合物。

[0702] 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。

[0703] 作为自由基交联剂的具体例,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及不饱和羧酸与多元胺化合物的酰胺类。并且,也可优选地使用具有羟基、氨基、氢硫基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物、与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应物等。并且,也优选具有异氰酸酯基或环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、进而具有卤素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。并且,作为另一例,替代上述不饱和羧酸,能够使用被不饱和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等取代的化合物组。作为具体例,能够参考日本特开2016-027357号公报的0113~0122段的记载,这些内容编入本说明书中。

[0704] 并且,自由基交联剂也优选为在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。作为其例,能够举出对聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊二醇二(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(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多官能醇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、如日本特公昭48-041708号公报、日本特公昭50-006034号公报、日本特开昭51-037193号各公报中记载的(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯类、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)丙烯酸的反应产物的环氧丙烯酸酯类等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;以及这些的混合物。并且,也优选为日本特开2008-292970号公报的0254~0257段中记载的化合物。并且,也能够举出使多官能羧酸与(甲基)丙烯酸环氧丙酯等具有环状醚基及乙烯性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。

[0705] 并且,作为除上述以外的优选的自由基交联剂,也能够使用日本特开2010-160418号公报、日本特开2010-129825号公报、日本专利第4364216号公报等中记载的具有苄环,且具有2个以上的具有乙烯性不饱和键的基团的化合物或卡多(cardo)树脂。

[0706] 进而,作为其他例子,也能够举出日本特公昭46-043946号公报、日本特公平01-040337号公报、日本特公平01-040336号公报中记载的特定不饱和化合物、日本特开平02-025493号公报中记载的乙烯基膦酸系化合物等。并且,也能够使用日本特开昭61-022048号公报中记载的包含全氟烷基的化合物。进而,也能够使用“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20、No.7、300~308页(1984年)中作为光固化性单体及低聚物介绍的化合物。

[0707] 除了上述以外,也能够优选地使用日本特开2015-034964号公报的0048~0051段中记载的化合物、国际公开第2015/199219号的0087~0131段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0708] 并且,在日本特开平10-062986号公报中作为式(1)及式(2)与其具体例一同记载的如下化合物(对多官能醇加成环氧乙烷或环氧丙烷后进行(甲基)丙烯酸酯化而成)也能

够用作自由基交联剂。

[0709] 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。

[0710] 作为自由基交联剂,优选为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KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、A-DPH;Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)及这些的(甲基)丙烯酰基经由乙二醇残基或丙二醇残基键合的结构。也能够使用这些的低聚物类型。

[0711] 作为自由基交联剂的市售品,例如可举出Sartomer Company,Inc制的具有4个亚乙氧基链的4官能丙烯酸酯SR-494、具有4个乙烯氧基链的2官能丙烯酸甲酯Sartomer Company,Inc制SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制的具有6个亚戊氧基链的6官能丙烯酸酯DPCA-60、具有3个异亚丁氧基链的3官能丙烯酸酯TPA-330、氨基甲酸酯低聚物UAS-10、UAB-140(NIPPONPAPER 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(Kyoeisha chemical Co.,Ltd.制)、BLEMMER PME400(NOF CORPORATION.制)等。

[0712] 作为自由基交联剂,也优选为如日本特公昭48-041708号公报、日本特开昭51-037193号公报、日本特公平02-032293号公报、日本特公平02-016765号公报中记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-049860号公报、日本特公昭56-017654号公报、日本特公昭62-039417号公报、日本特公昭62-039418号公报中记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类。进而,作为自由基交联剂,也能够使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平01-105238号公报中记载的在分子内具有氨基结构或硫化物结构的化合物。

[0713] 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中,优选为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,更优选为使脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基与非芳香族羧酸酐进行反应而使其具有酸基的自由基交联剂。在使脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基与非芳香族羧酸酐进行反应而使其具有酸基的自由基交联剂中,尤其优选为脂肪族多羟基化合物为季戊四醇或二季戊四醇的化合物。作为市售品,例如,作为TOAGOSEI CO.,Ltd.制的多元酸改性丙烯酸类低聚物,可举出M-510、M-520等。

[0714] 具有酸基的自由基交联剂的优选酸值为0.1~40mgKOH/g,尤其优选为5~30mgKOH/g。自由基交联剂的酸值只要在上述范围内,则制造上的操作性优异,进而显影性优异。并且,聚合性良好。另一方面,从进行碱显影时的显影速度的观点考虑,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。上述酸值遵照JIS K 0070:1992的记载进行测定。

[0715] 从图案的解析度和膜的伸缩性的观点考虑,本发明的光固化性树脂组合物优选使用2官能的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

[0716] 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、PEG200二丙烯酸酯(聚乙二醇二丙烯酸酯且聚乙二醇链的式量为200左右)、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、季戊二醇二丙烯酸酯、季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E0(环氧乙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A的E0加成物二甲基丙烯酸酯、双酚A的PO(环氧丙烷)加成物二丙烯酸酯、双酚A的E0加成物二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、异氰脲酸E0改性二丙烯酸酯、异氰脲酸改性二甲基丙烯酸酯、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。这些可根据需要混合使用2种以上。

[0717] 从抑制伴随固化膜的弹性模量控制发生的翘曲的观点考虑,能够优选地使用单官能自由基交联剂作为自由基交联剂。作为单官能自由基交联剂,可优选地使用正丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、卡必醇(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、环氧丙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等N-乙烯基化合物类、烯丙基环氧丙醚等。作为单官能自由基交联剂,为了抑制曝光前的挥发,也优选为在常压下具有100℃以上的沸点的化合物。

[0718] 并且,作为2官能以上的自由基交联剂,也能够使用邻苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三聚物等烯丙基化合物类等。

[0719] 含有自由基交联剂时,其含量相对于本发明的光固化性树脂组合物的总固体成分,优选大于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。

[0720] 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。同时使用2种以上时,优选其合计量成为上述范围内。

[0721] <其他交联剂>

[0722] 本发明的光固化性树脂组合物优选包含与上述自由基交联剂不同的其他交联剂。

[0723] 本发明中,其他交联剂表示除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感光性化合物A或感光性化合物B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,优选为在分子内具有多个通过酸或碱的作用促进(在与组合物中的其他化合物或其反应生成物之间形成共价键的)反应的基团的化合物。

[0724] 上述酸或碱为在第1曝光工序或第2曝光工序中从感光性化合物A或感光性化合物B即光产酸剂或光产碱剂产生的酸或碱。

[0725] 作为其他交联剂,优选为具有选自包括羟甲基及烷氧基甲基的组中的至少1种基团的化合物,更优选为具有选自包括羟甲基及烷氧基甲基的组中的至少1种基团直接键合于氮原子的结构的化合物。

[0726] 作为其他交联剂,可举出如下化合物:例如具有使三聚氰胺、乙炔脲、脲、亚烷基

脲、苯并胍胺等含氨基化合物与甲醛进行反应或使甲醛与醇进行反应并用羟甲基或烷氧基甲基取代上述氨基的氢原子的结构。这些化合物的制造方法并没有特别限定,只要为具有与通过上述方法制造的化合物相同结构的化合物即可。并且,也可以为这些化合物的羟甲基彼此自缩合而成的低聚物。

[0727] 作为上述的含氨基化合物,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。

[0728] 这些之中,本发明的光固化性树脂组合物优选包含选自包括脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂的组中的至少1种化合物,更优选包含选自包括后述的乙炔脲系交联剂及三聚氰胺系交联剂的组中的至少1种化合物。

[0729] 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。

[0730] 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的乙炔脲系交联剂;

[0731] 双甲氧基甲基脲、双乙氧基甲基脲、双丙氧基甲基脲、双丁氧基甲基脲等的脲系交联剂、

[0732] 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、

[0733] 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的丙烯脲系交联剂、

[0734] 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。

[0735] 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。

[0736] 此外,作为具有选自包括羟甲基及烷氧基甲基的组中的至少1种基团的化合物,也能够优选地使用将选自包括羟甲基及烷氧基甲基的组中的至少1种基团直接键合于芳香环

(优选为苯环)的化合物。

[0737] 作为这种化合物的具体例,可举出对苯二甲醇、双(羟甲基)甲酚、双(羟甲基)二甲氧基苯、双(羟甲基)二苯醚、双(羟甲基)二苯甲酮、羟甲基苯甲酸羟甲基苯、双(羟甲基)联苯、二甲基双(羟甲基)联苯、双(甲氧基甲基)苯、双(甲氧基甲基)甲酚、双(甲氧基甲基)二甲氧基苯、双(甲氧基甲基)二苯醚、双(甲氧基甲基)二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯、双(甲氧基甲基)联苯、二甲基双(甲氧基甲基)联苯、4,4',4''-亚乙基三[2,6-双(甲氧基甲基)苯酚]、5,5'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]双[2-羟基-1,3-对苯二甲醇]、3,3',5,5'-四(甲氧基甲基)-1,1'-联苯-4,4'-二醇等。

[0738] 作为其他交联剂,可以使用市售品,作为优选市售品,可举出46DMOC、46DMOEP(以上,ASAHI YUKIZAI CORPORATION制)、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上为Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.制)、NIKALAC(注册商标,以下相同)MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM(以上为SANWA CHEMICAL CO.,LTD制)等。

[0739] 并且,本发明的光固化性树脂组合物也优选包含选自包括环氧化合物、氧杂环丁烷化合物及苯并噁嗪化合物的组中的至少1种化合物作为其他交联剂。

[0740] (环氧化合物(具有环氧基的化合物))

[0741] 作为环氧化合物,优选为在一分子中具有2个以上的环氧基的化合物。环氧基在200℃以下进行交联反应,并且由于不发生源自交联的脱水反应,因此不易引起膜收缩。因此,含有环氧化合物可有效地抑制光固化性树脂组合物的低温固化及翘曲。

[0742] 环氧化合物优选含有聚环氧乙烷基。由此,弹性模量进一步降低,并且能够抑制翘曲。聚环氧乙烷基表示环氧乙烷的重复单元数为2以上,重复单元数优选为2~15。

[0743] 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;丙二醇二环氧丙基醚、季戊二醇二环氧丙基醚、乙二醇二环氧丙基醚、丁二醇二环氧丙基醚、己二醇二环氧丙基醚、三羟甲基丙烷三环氧丙基醚等亚烷基二醇型环氧树脂或多元醇羟型环氧树脂;聚丙二醇二环氧丙基醚等聚亚烷基二醇型环氧树脂;聚甲基(环氧丙氧基丙基)硅氧烷等含环氧基硅酮等,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)EXA-4710、EPICLON(注册商标)HP-4770、EPICLON(注册商标)EXA-859CRP、EPICLON(注册商标)EXA-1514、EPICLON(注册商标)EXA-4880、EPICLON(注册商标)EXA-4850-150、EPICLON EXA-4850-1000、EPICLON(注册商标)EXA-4816、EPICLON(注册商标)EXA-4822、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、RIKARESIN(注册商标)BEO-20E(以上为商品名,DIC Corporation制)、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.)、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S (以上为商品名,ADEKA CORPORATION制)、CELLOXIDE 2021P、2081、2000、3000、EHPE3150、EPOLEAD (注册商标)GT400、EPOLEAD (注册商标)GT401、EPOLEAD (注册商标)PB4700、EPOLEAD (注册商标)PB3600、Serviners (注册商标)B0134、B0177 (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。

[0744] (氧杂环丁烷化合物(具有氧杂环丁基的化合物))

[0745] 作为氧杂环丁烷化合物,能够举出在一分子中具有2个以上的氧杂环丁烷环的化合物、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、1,4-双{(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基}甲基苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧杂环丁烷、1,4-苯二羧酸-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲基]酯等。作为具体例子,能够优选地使用TOAGOSEI CO.,LTD.制ARON OXETANE系列(例如,OXT-121、OXT-221、OXT-191、OXT-223),这些可以单独使用,或者可以混合使用2种以上。

[0746] (苯并噁嗪化合物(具有苯并噁嗪基的化合物))

[0747] 苯并噁嗪化合物因源自开环加成反应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。

[0748] 作为苯并噁嗪化合物的优选例,可举出B-a型苯并噁嗪、B-m型苯并噁嗪、P-d型苯并噁嗪、F-a型苯并噁嗪(以上为商品名,Shikoku Chemicals Corporation制)、聚羟基苯乙烯树脂的苯并噁嗪加成物、酚醛清漆型二氢苯并噁嗪化合物。这些可以单独使用,或者可以混合使用2种以上。

[0749] 其他交联剂的含量相对于本发明的光固化性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,优选其合计在上述范围内。

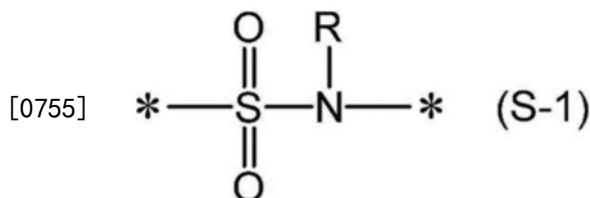
[0750] <具有磺酰胺结构的化合物、具有硫脲结构的化合物>

[0751] 从提高所获得的固化膜对基材的密合性的观点考虑,本发明的光固化性树脂组合物优选进一步包含选自包括具有磺酰胺结构的化合物及具有硫脲结构的化合物的组中的至少1种化合物。

[0752] (具有磺酰胺结构的化合物)

[0753] 磺酰胺结构为由下述式(S-1)表示的结构。

[0754] [化学式40]



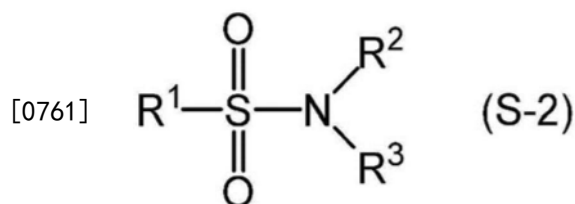
[0756] 在式(S-1)中,R表示氢原子或有机基团,R可以与其他结构键合而形成环结构,*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0757] 上述R优选为与下述式(S-2)中的R²相同的基团。

[0758] 具有磺酰胺结构的化合物可以为具有2个以上磺酰胺结构的化合物,优选为具有1个磺酰胺结构的化合物。

[0759] 具有磺酰胺结构的化合物优选为由下述式(S-2)表示的化合物。

[0760] [化学式41]



[0762] 在式(S-2)中,R¹、R²及R³分别独立地表示氢原子或1价有机基团,R¹、R²及R³中的2个以上可以相互键合而形成环结构。

[0763] R¹、R²及R³分别独立地优选为1价有机基团。

[0764] 作为R¹、R²及R³的例子,可举出氢原子或烷基、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、杂环基或者将这些组合2个以上而成的基团等。

[0765] 作为上述烷基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基。作为上述烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基、2-乙基己基等。

[0766] 作为上述环烷基,优选为碳原子数5~10的环烷基,更优选为碳原子数6~10的环烷基。作为上述环烷基,例如,可举出环丙基、环丁基、环戊基及环己基等。

[0767] 作为上述烷氧基,优选为碳原子数1~10的烷氧基,更优选为碳原子数1~5的烷氧基。作为上述烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及戊氧基等。

[0768] 作为上述烷氧基硅基,优选为碳原子数1~10的烷氧基硅基,更优选为碳原子数1~4的烷氧基硅基。作为上述烷氧基硅基,可举出甲氧基硅基、乙氧基硅基、丙氧基硅基及丁氧基硅基等。

[0769] 作为上述芳基,优选为碳原子数6~20的芳基,更优选为碳原子数6~12的芳基。上述芳基可具有烷基等取代基。作为上述芳基,可举出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等。

[0770] 作为上述杂环基,可举出从三唑环、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、哌啶、哌嗪环、吗啉环、二氢吡喃环、四氢吡喃基、三嗪环等杂环结构去除1个氢原子的基团等。

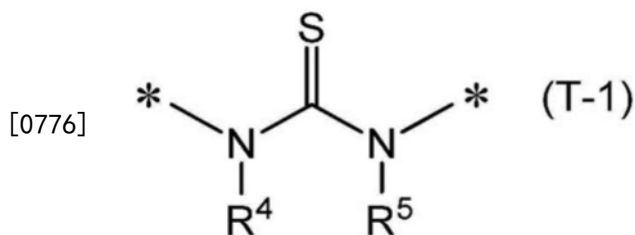
[0771] 这些之中,优选为R¹为芳基且R²及R³分别独立地为氢原子或烷基的化合物。

[0772] 作为具有磺酰胺结构的化合物的例子,可举出苯磺酰胺、二甲基苯磺酰胺、N-丁基苯磺酰胺、磺胺、邻甲苯磺酰胺、对甲苯磺酰胺、羟基萘基磺酰胺、萘基-1-磺酰胺、萘基-2-磺酰胺、间硝基苯磺酰胺、对氯苯磺酰胺、甲磺酰胺、N,N-二甲基甲磺酰胺、N,N-二甲基乙磺酰胺、N,N-二乙基甲磺酰胺、N-甲氧基甲磺酰胺、N-十二烷基甲磺酰胺、N-环己基-1-丁磺酰胺、2-氨基乙磺酰胺等。

[0773] (具有硫脲结构的化合物)

[0774] 硫脲结构为由下述式(T-1)表示的结构。

[0775] [化学式42]



[0777] 在式(T-1)中, R^4 及 R^5 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, R^4 及 R^5 可以键合而形成环, R^4 可以与*所键合的其他结构键合而形成环结构, R^5 可以与*所键合的其他结构键合而形成环结构,*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0778] R^4 及 R^5 分别独立地优选为氢原子。

[0779] 作为 R^4 及 R^5 的例子,可举出氢原子或烷基、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、杂环基或将这些组合2个以上而成的基团等。

[0780] 作为上述烷基,优选为碳原子数1~10的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基。作为上述烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基、2-乙基己基等。

[0781] 作为上述环烷基,优选为碳原子数5~10的环烷基,更优选为碳原子数6~10的环烷基。作为上述环烷基,例如,可举出环丙基、环丁基、环戊基及环己基等。

[0782] 作为上述烷氧基,优选为碳原子数1~10的烷氧基,更优选为碳原子数1~5的烷氧基。作为上述烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及戊氧基等。

[0783] 作为上述烷氧基硅基,优选为碳原子数1~10的烷氧基硅基,更优选为碳原子数1~4的烷氧基硅基。作为上述烷氧基硅基,可举出甲氧基硅基、乙氧基硅基、丙氧基硅基及丁氧基硅基等。

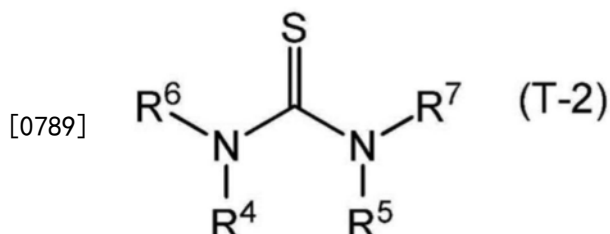
[0784] 作为上述芳基,优选为碳原子数6~20的芳基,更优选为碳原子数6~12的芳基。上述芳基可具有烷基等取代基。作为上述芳基,可举出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等。

[0785] 作为上述杂环基,可举出从三唑环、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、哌啶、哌嗪环、吗啉环、二氢吡喃环、四氢吡喃基、三嗪环等杂环结构去除1个氢原子的基团等。

[0786] 具有硫脲结构的化合物可以为具有2个以上硫脲结构的化合物,但优选为具有1个硫脲结构的化合物。

[0787] 具有硫脲结构的化合物优选为由下述式(T-2)表示的化合物。

[0788] [化学式43]



[0790] 在式(T-2)中, R^4 ~ R^7 分别独立地表示氢原子或1价有机基团, R^4 ~ R^7 中的至少2个可以相互键合而形成环结构。

[0791] 在式(T-2)中, R^4 及 R^5 的含义与式(T-1)中的 R^4 及 R^5 相同,优选方式也相同。

[0792] 在式(T-2)中, R^6 及 R^7 分别独立地优选为1价有机基团。

[0793] 在式(T-2)中, R^6 及 R^7 中的1价有机基团的优选方式与式(T-1)中的 R^4 及 R^5 中的1价有机基团的优选方式相同。

[0794] 作为具有硫脲结构的化合物的例子,可举出N-乙酰基硫脲、N-烯丙基硫脲、N-烯丙基-N'-(2-羟基乙基)硫脲、1-金刚烷基硫脲、N-苯甲酰基硫脲、N,N'-二苯硫脲、1-苄基-苯硫脲、1,3-二丁基硫脲、1,3-二异丙基硫脲、1,3-二环己基硫脲、1-(3-(三甲氧基硅基)丙基)-3-甲基硫脲、三甲基硫脲、四甲基硫脲、N,N'-二苯硫脲、乙烯硫脲(2-咪唑啉硫脲)、卡比马唑(Carbimazole)、1,3-二甲基-2-硫代乙内酰脲等。

[0795] (含量)

[0796] 相对于本发明的光固化性树脂组合物的总质量的具有磺酰胺结构的化合物及具有硫脲结构的化合物的合计含量优选为0.05~10质量%,更优选为0.1~5质量%,进一步优选为0.2~3质量%。

[0797] 本发明的光固化性树脂组合物可以仅包含1种选自包括具有磺酰胺结构的化合物及具有硫脲结构的化合物的组中的化合物,也可以包含2种以上。仅包含1种时,优选该化合物的含量在上述范围内,包含2种以上时,优选其合计量在上述范围内。

[0798] <迁移抑制剂>

[0799] 本发明的光固化性树脂组合物优选进一步包含迁移抑制剂。通过包含迁移抑制剂,能够有效地抑制源自金属层(金属配线)的金属离子转移到光固化性层内。

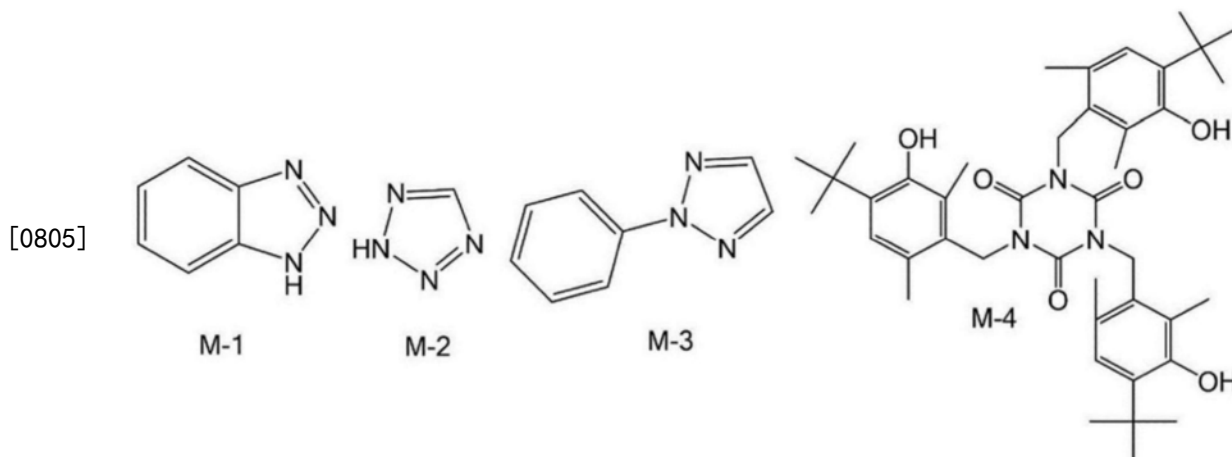
[0800] 作为迁移抑制剂,并没有特别限制,可举出具有杂环(吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡唑环、异噁唑环、异噻唑环、四唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环、2H-吡喃环及6H-吡喃环、三嗪环)的化合物、具有硫脲类及氢硫基的化合物、受阻酚系化合物、水杨酸衍生物系化合物、酰肼衍生物系化合物。尤其,能够优选地使用1,2,4-三唑、苯并三唑、5-甲基苯并三唑、4-甲基苯并三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑等四唑系化合物。

[0801] 或者,也能够使用捕捉卤素离子等阴离子的离子捕捉剂。

[0802] 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。

[0803] 作为迁移抑制剂的具体例,可举出下述化合物。

[0804] [化学式44]



[0806] 光固化性树脂组合物具有迁移抑制剂时,迁移抑制剂的含量相对于光固化性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%。

[0807] 迁移抑制剂可以为仅1种,也可以为2种以上。迁移抑制剂为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

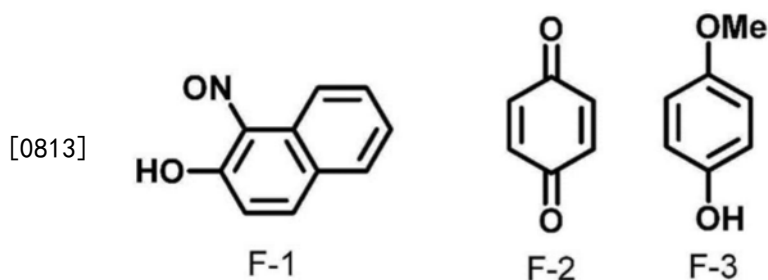
[0808] <阻聚剂>

[0809] 本发明的光固化性树脂组合物优选包含阻聚剂。

[0810] 作为阻聚剂,例如,可优选地使用氢醌、邻甲氧基苯酚、对甲氧基苯酚、二-叔丁基-对甲酚、五倍子酚、对叔丁基邻苯二酚、1,4-苯醌、二苯基-对苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基-N-苯基羟基胺铝盐、吩噻嗪、N-亚硝基二苯胺、N-苯基萘基胺、乙二胺四乙酸、1,2-环己烷二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、5-亚硝基-8-羟喹啉、1-亚硝基-2-萘酚、2-亚硝基-1-萘酚、2-亚硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基氨基)苯酚、N-亚硝基苯基羟基胺第一铈盐、N-亚硝基-N-(1-萘基)羟基胺铵盐、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、吩噻嗪、1,1-二苯基-2-苦肼基、二丁基二硫代氨基甲酸铜(II)、硝基苯、N-亚硝基-N-苯基羟基胺铝盐、N-亚硝基-N-苯基羟基胺铵盐等。并且,也能够使用日本特开2015-127817号公报的0060段中记载的阻聚剂及国际公开第2015/125469号的0031~0046段中记载的化合物。

[0811] 并且,能够使用下述化合物(Me为甲基)。

[0812] [化学式45]



[0814] 本发明的光固化性树脂组合物具有阻聚剂时,例如可举出阻聚剂的含量相对于本发明的光固化性树脂组合物的总固体成分为0.01~20.0质量%的方式,优选为0.01~5质

量%，更优选为0.02~3质量%，进一步优选为0.05~2.5质量%。并且，要求光固化性树脂组合物的保存稳定性时，也可优选地举出0.02~15.0质量%的方式，此时更优选为0.05~10.0质量%。

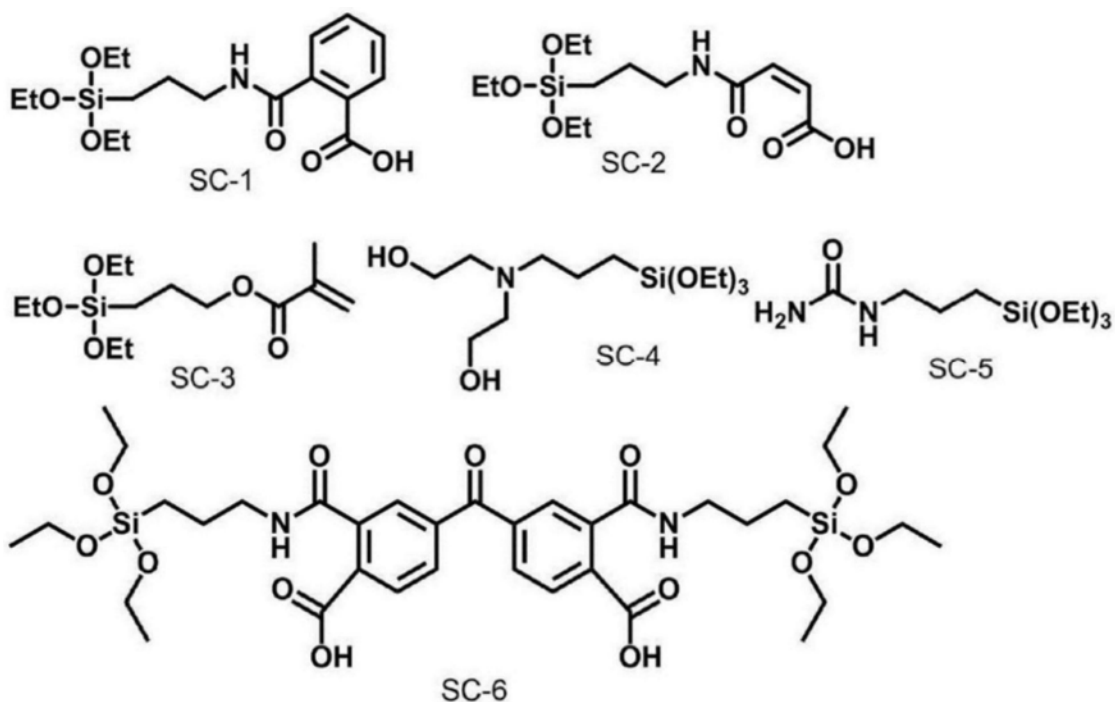
[0815] 阻聚剂可以为仅1种，也可以为2种以上。阻聚剂为2种以上时，优选其合计在上述范围内。

[0816] <金属粘接性改良剂>

[0817] 本发明的光固化性树脂组合物优选包含用于提高与使用于电极或配线等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，可举出硅烷偶联剂、铝系粘接助剂、钛系粘接助剂、具有磺酰胺结构的化合物及具有硫脲结构的化合物、磷酸衍生物化合物、 β -酮酸酯化合物、氨基化合物等。

[0818] 作为硅烷偶联剂的例子，可举出国际公开第2015/199219号的0167段中记载的化合物、日本特开2014-191002号公报的0062~0073段中记载的化合物、国际公开第2011/080992号的0063~0071段中记载的化合物、日本特开2014-191252号公报的0060~0061段中记载的化合物、日本特开2014-041264号公报的0045~0052段中记载的化合物、国际公开第2014/097594号的0055段中记载的化合物。并且，如日本特开2011-128358号公报的0050~0058段中所记载，也优选使用不同的2种以上的硅烷偶联剂。并且，硅烷偶联剂也优选使用下述化合物。以下式中，Et表示乙基。

[0819] [化学式46]



[0820]

[0821] 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-环氧基环己基)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)异氰脲酸酯、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。

[0822] (铝系粘接助剂)

[0823] 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基铝等。

[0824] 并且,作为金属粘接性改良剂,也能够使用日本特开2014-186186号公报的0046~0049段中记载的化合物、日本特开2013-072935号公报的0032~0043段中记载的硫化物系化合物。

[0825] 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0.1~30质量份,更优选为0.5~15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,固化工序后的固化膜与金属层之间的粘接性变良好,通过设为上述上限值以下,固化工序后的固化膜的耐热性、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,优选其合计在上述范围内。

[0826] <其他添加剂>

[0827] 本发明的光固化性树脂组合物在可获得本发明的效果的范围内,能够根据需要配合各种添加物,例如,N-苯基二乙醇胺等敏化剂、表面活性剂、链转移剂、高级脂肪酸衍生物、无机粒子、固化剂、固化催化剂、填充剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗凝聚剂等。配合这些添加剂时,将其合计配合量优选设为光固化性树脂组合物的固体成分的3质量%以下。

[0828] (表面活性剂)

[0829] 作为表面活性剂,能够使用氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂、烃系表面活性剂等各种表面活性剂。表面活性剂可以为非离子型表面活性剂,可以为阳离子型表面活性剂,也可以为阴离子型表面活性剂。

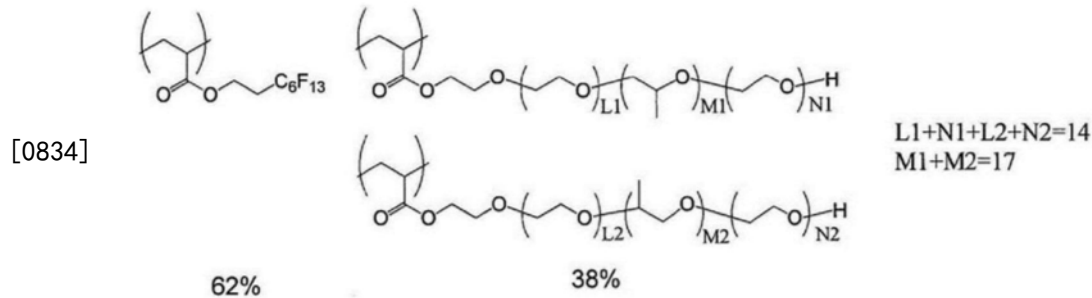
[0830] 通过在本发明的感光性树脂组合物中含有表面活性剂,能够进一步提高作为涂布液制备时的液体特性(尤其流动性),由此能够进一步改善涂布厚度的均匀性或省液性。即,利用适用了含有表面活性剂的组合物来形成膜时,被涂布面与涂布液之间的界面张力下降,由此改善对被涂布面的润湿性,并提高被涂布面的涂布性。因此,能够进一步优选地形成厚度不均少的厚度均匀的膜。

[0831] 作为氟系表面活性剂,例如,可举出MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K(以上为DIC Corporation制)、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171、Novec 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号公报的0117~0132段中记载的化合物。作为氟系表面活性剂,也能够使用嵌段聚合物,作为具体例,例如可举出日本特开2011-89090号公报中记载的化合物。

[0832] 氟系表面活性剂也能够优选地使用含氟高分子化合物(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)的亚烷氧基(优选为亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元),也可以例示下述化合物作为在本发明中使用的氟系表面活性剂。

[0833] [化学式47]



[0835] 上述化合物的重均分子量优选为3,000~50,000,例如为14,000。

[0836] 关于氟系表面活性剂,也能够将在侧链具有乙烯性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,例如DIC Corporation制的MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K等。

[0837] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选为3~40质量%,更优选为5~30质量%,尤其优选为7~25质量%。氟含有率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度的均匀性和省液性方面有效,在组合物中的溶解性也良好。

[0838] 作为硅酮系表面活性剂,例如可举出Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)、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。

[0839] 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等(以上为TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD制)等。

[0840] 作为非离子型表面活性剂,可举出丙三醇、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,丙三醇丙氧基化物、丙三醇乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬酯醚、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、Pluronic L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(BASF公司制)、TETRONIC 304、701、704、901、904、150R1(BASF公司制)、SOLSPERSE 20000(Boyd&Moore Executive Search.制)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002

(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 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。

[0841] 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 (Kyoisha chemical Co., Ltd. 制)、W001 (Yusho Co., Ltd. 制) 等。

[0842] 作为阴离子型表面活性剂,具体而言,可举出W004、W005、W017 (Yusho Co., Ltd. 制)、SANDET BL (SANYO KASEI Co. Ltd. 制) 等。

[0843] 表面活性剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0844] 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%。

[0845] (敏化剂)

[0846] 本发明的光固化性树脂组合物可以包含敏化剂。敏化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敏化剂与热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂等接触而产生电子转移、能量转移、发热等作用。由此,热自由基聚合引发剂、光自由基聚合引发剂引发化学变化而分解,并生成自由基、酸或碱。

[0847] 作为敏化剂,可举出N-苯基二乙醇胺等敏化剂。此外,也能够使用二苯甲酮系、米蚩酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、亚苜萘系、氧杂萘系、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。

[0848] 例如,可举出米蚩酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基亚苜萘基)环戊烷、2,6-双(4'-二乙氨基亚苜萘基)环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基亚苜萘基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲基氨基)查耳酮、4,4'-双(二乙氨基)查耳酮、对二甲基氨基苯亚烯丙基二氢茛苳酮、对二甲基氨基亚苜萘基二氢茛苳酮、2-(对二甲基氨基苯基联苯)-苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯基亚乙烯基)异萘基噻唑、1,3-双(4'-二甲基氨基亚苜萘基)丙酮、1,3-双(4'-二乙氨基亚苜萘基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲基氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基氨基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲基氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙氨基香豆素(7-(二乙氨基)香豆素-3-羧酸乙酯)、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-吗啉基二苯甲酮、二甲基氨基苯甲酸异戊酯、二乙氨基苯甲酸异戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙炔)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙炔)苯并噻唑、2-(对二甲基氨基苯乙炔)萘(1,2-d)噻唑、2-(对二甲基氨基苯甲酰基)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。

[0849] 并且,作为敏化剂,也可以使用敏化色素。

[0850] 关于敏化色素的详细内容,能够参考日本特开2016-027357号公报的0161~0163段的记载,该内容编入本说明书中。

[0851] 本发明的光固化性树脂组合物包含敏化剂时,敏化剂的含量相对于本发明的光固化性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%。敏化剂可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0852] (链转移剂)

[0853] 本发明的光固化性树脂组合物可以含有链转移剂。链转移剂例如在《高分子辞典第三版》(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-、-SO₂-S-、-N-O-、SH、PH、SiH及GeH的化合物组、用于RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer:可逆加成碎断链转移)聚合的具有硫代羰基硫基的二硫代苯甲酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯化合物等。这些通过向低活性自由基供给氢而生成自由基,或者可以经氧化之后,通过去质子而生成自由基。尤其,能够优选地使用硫醇化合物。

[0854] 并且,链转移剂也能够使用国际公开第2015/199219号的0152~0153段中记载的化合物。

[0855] 本发明的光固化性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光固化性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1~10质量份,进一步优选为1~5质量份。链转移剂可以为仅1种,也可以为2种以上。链转移剂为2种以上时,优选其合计在上述范围内。

[0856] (高级脂肪酸衍生物)

[0857] 为了防止由氧导致的聚合阻碍,本发明的光固化性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在涂布后的干燥过程中使其偏在于光固化性树脂组合物的表面。

[0858] 并且,高级脂肪酸衍生物也能够使用国际公开第2015/199219号的0155段中记载的化合物。

[0859] 本发明的光固化性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光固化性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,优选其合计在上述范围内。

[0860] (热聚合引发剂)

[0861] 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为通过热的能量而产生自由基且开始或促进具有聚合性的化合物的聚合反应的化合物。通过添加热自由基聚合引发剂,也能够使树脂及聚合性化合物进行聚合反应,因此能够进一步提高耐溶剂性。

[0862] 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。

[0863] 含有热聚合引发剂时,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,优选合计量在上述范围内。

[0864] (无机粒子)

[0865] 本发明的树脂组合物可以包含无机微粒子。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。

[0866] 作为上述无机粒子的平均粒径,优选为 $0.01 \sim 2.0\mu\text{m}$,更优选为 $0.02 \sim 1.5\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.03 \sim 1.0\mu\text{m}$,尤其优选为 $0.04 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0867] 通过含有大量上述无机粒子的平均粒径,有时上述固化膜的机械特性会劣化。并且,若上述无机粒子的平均粒径大于 $2.0\mu\text{m}$,则有时解析度会因曝光光的散射而下降。

[0868] (紫外线吸收剂)

[0869] 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。

[0870] 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。并且,作为苯并三唑系紫外线吸收剂的例子,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。

[0871] 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-3-十二烷基氧基丙基)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。

[0872] 在本发明中,上述各种紫外线吸收剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0873] 本发明的组合物可以包含紫外线吸收剂,也可以不包含,但包含时,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。

[0874] (有机钛化合物)

[0875] 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,也能够形成耐药品性优异的树脂层。

[0876] 作为能够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有机钛化合物。

[0877] 在以下I)~VII)中示出有机钛化合物的具体例:

[0878] I) 钛螯合化合物:其中,从负型感光性树脂组合物的保存稳定性优异且可获得良

好的固化图案考虑,更优选为具有2个以上烷氧基的钛螯合化合物。具体例为双(三乙醇胺)二异丙氧基钛、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。

[0879] 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。

[0880] III) 二茂钛化合物:例如为五甲基环戊二烯三甲氧基钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟苯基)钛、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛等。

[0881] IV) 单烷氧基钛化合物:例如为三(磷酸二辛酯)异丙氧基钛、三(苯磺酸十二烷基酯)异丙氧基钛等。

[0882] 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。

[0883] VI) 四乙酰丙酮钛化合物:例如为四乙酰丙酮钛等。

[0884] VII) 钛酸酯偶联剂:例如为异丙基三十二烷基苯磺酰基钛酸酯等。

[0885] 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,优选为选自包括上述I) 钛螯合化合物、II) 四烷氧基钛化合物及III) 二茂钛化合物的组中的至少1种化合物。尤其,优选为二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛、四(正丁氧基)钛及双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛。

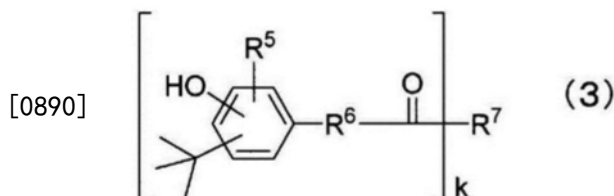
[0886] 配合有机钛化合物时,其配合量相对于环化树脂的前体100质量份,优选为0.05~10质量份,更优选为0.1~2质量份。配合量为0.05质量份以上时,所获得的固化图案显示出良好的耐热性及耐药品性,另一方面,10质量份以下时,组合物的保存稳定性优异。

[0887] (抗氧化剂)

[0888] 本发明的组合物可以包含抗氧化剂。通过作为添加剂含有抗氧化剂,能够提高固化后的膜的延展特性、与金属材料的密合性。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,能够使用已知为酚系抗氧化剂的任意酚化合物。作为优选的酚化合物,可举出受阻酚化合物。优选为在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为前述取代基,优选为碳原子数1~22的经取代或未经取代的烷基。并且,关于抗氧化剂,也优选为在同一分子内具有苯酚基和亚磷酸酯基的化合物。并且,抗氧化剂也能够优选地使用磷系抗氧化剂。作为磷系抗氧化剂,可举出三[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]二氧磷杂七-2-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 A0-20、ADEKA STAB A0-30、ADEKA STAB A0-40、ADEKA STAB A0-50、ADEKA STAB A0-50F、ADEKA STAB A0-60、ADEKA STAB A0-60G、ADEKA STAB A0-80、ADEKA STAB A0-330(以上为ADEKA CORPORATION制)等。并且,抗氧化剂也能够使用日本专利第6268967号公报的0023~0048段中记载的化合物。并且,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,可举出作为抗氧化剂发挥作用的部位被保护基保护的化合物,该化合物中,保护基通过在100~250℃下加热或酸/碱催化剂的存在下以80~200℃加热而脱离,由此作为抗氧化剂发挥作用。作为潜在

抗氧化剂,可举出在国际公开第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。作为潜在抗氧化剂的市售品,可举出ADEKA ARKLS GPA-5001(ADEKA CORPORATION制)等。作为优选的抗氧化剂的例子,可举出2,2-硫双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-叔丁基苯酚及由通式(3)表示的化合物。

[0889] [化学式48]



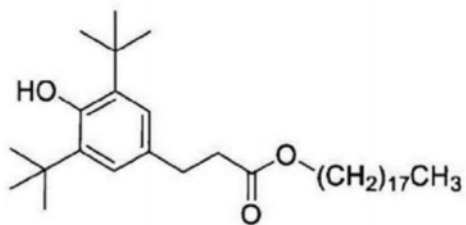
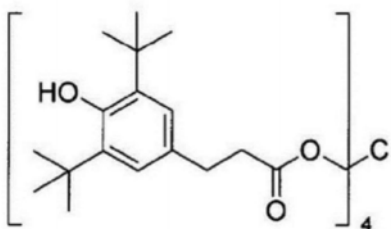
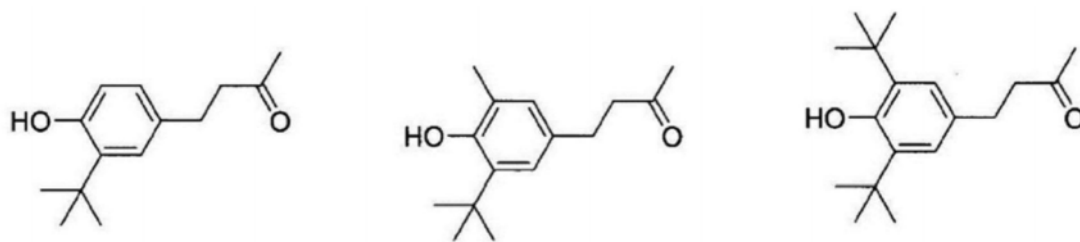
[0891] 在通式(3)中, R^5 表示氢原子或碳原子数2以上的烷基, R^6 表示碳原子数2以上的亚烷基。 R^7 表示碳原子数2以上的亚烷基、包含选自包括O原子及N原子中的至少1个的1~4价有机基团。 k 表示1~4的整数。

[0892] 由通式(3)表示的化合物抑制树脂的脂肪族基或酚性羟基的氧化劣化。并且,通过对金属材料的防锈作用,能够抑制金属氧化。

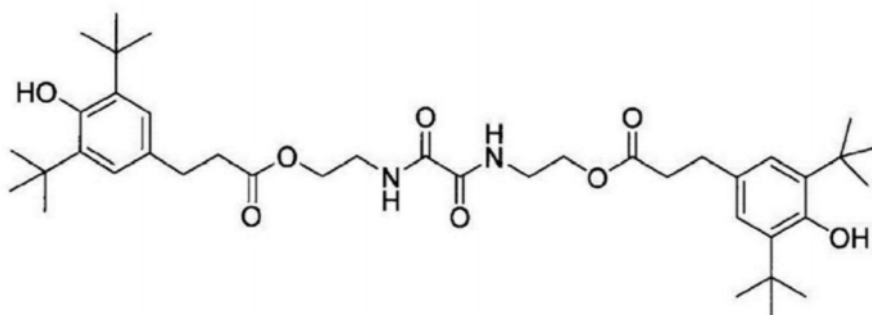
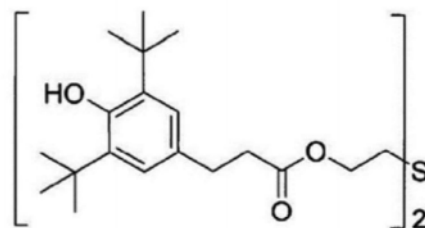
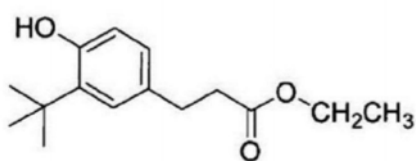
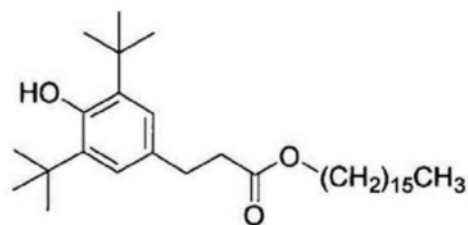
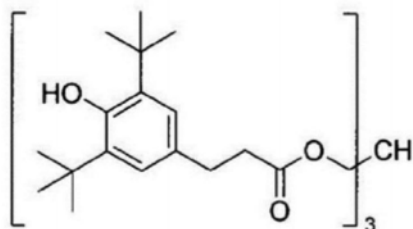
[0893] 为了能够对树脂和金属材料同时起作用, k 更优选为2~4的整数。作为 R^7 ,可举出烷基、环烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基硅基、烷氧基硅基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、杂环基、-O-、-NH-、-NHNH-、将这些组合的等,可以进一步具有取代基。其中,从在显影液中的溶解性和金属密合性的观点考虑,优选具有烷基醚、-NH-,从与树脂的相互作用和基于金属络合物形成的金属密合性的观点考虑,更优选为-NH-。

[0894] 由下述通式(3)表示的化合物可举出以下化合物作为例子,但并不限于下述结构。

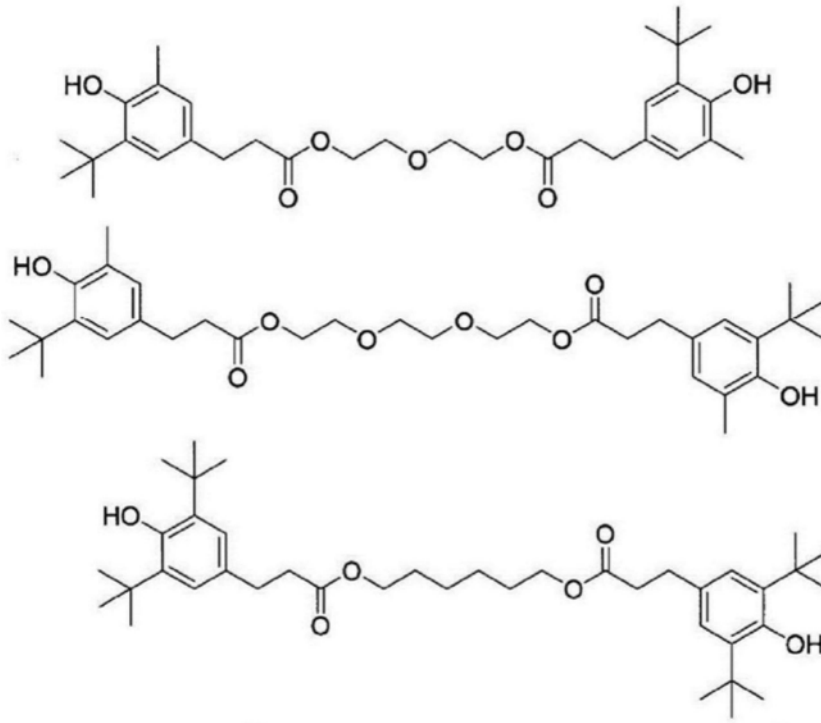
[0895] [化学式49]



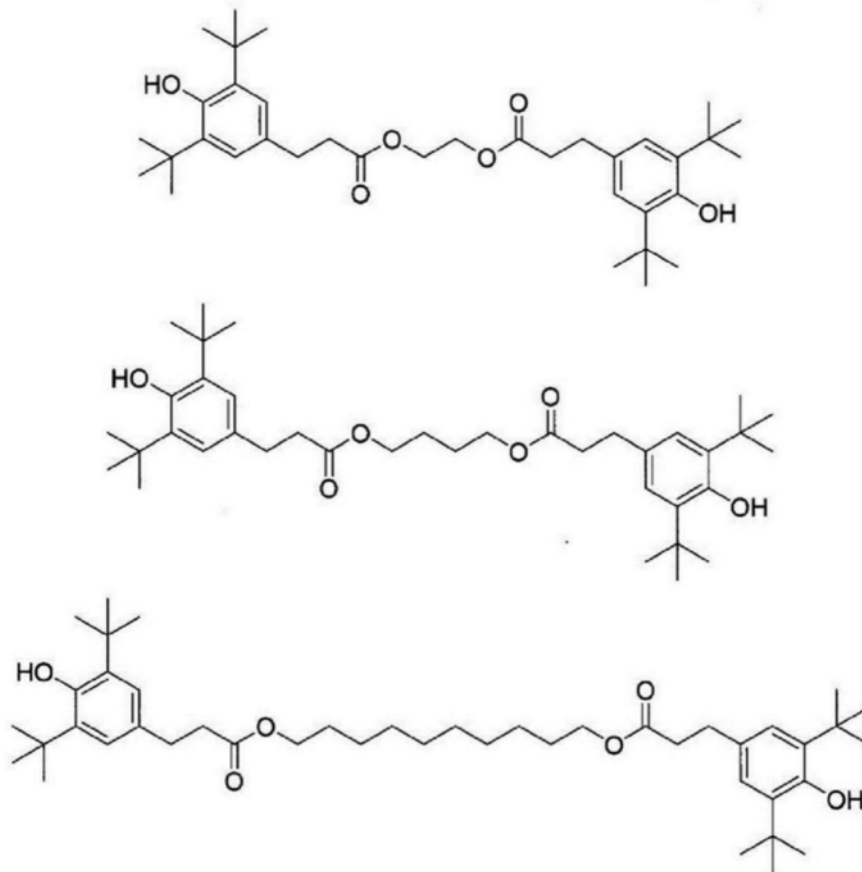
[0896]



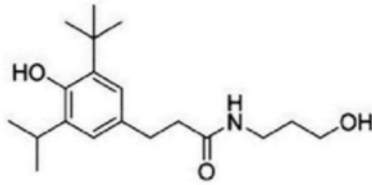
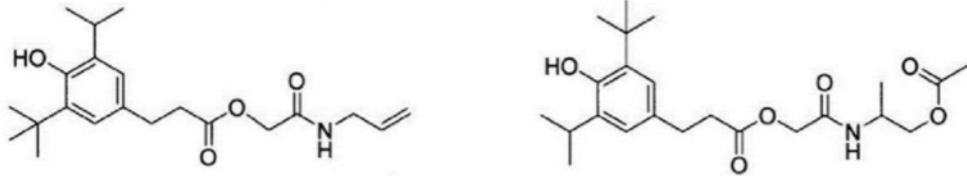
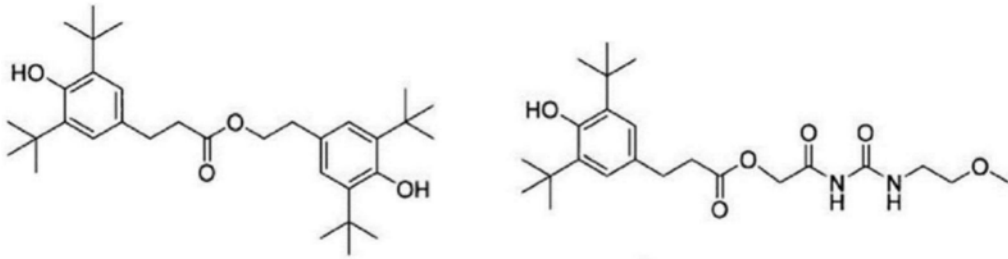
[0897] [化学式50]



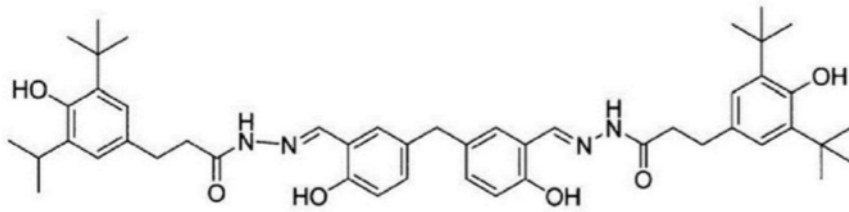
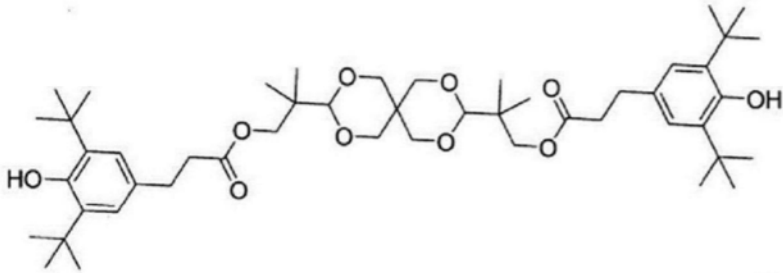
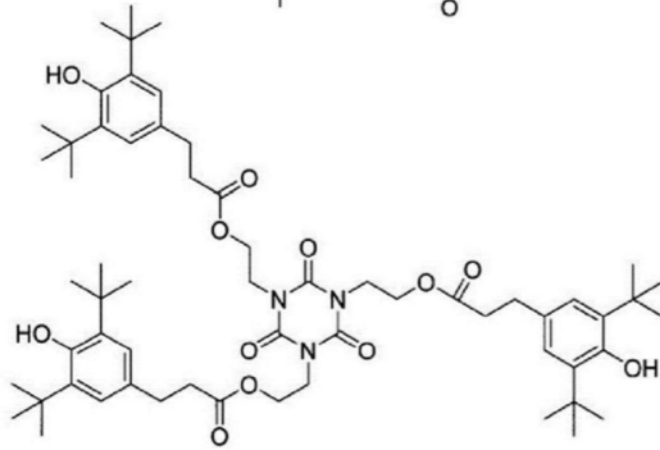
[0898]



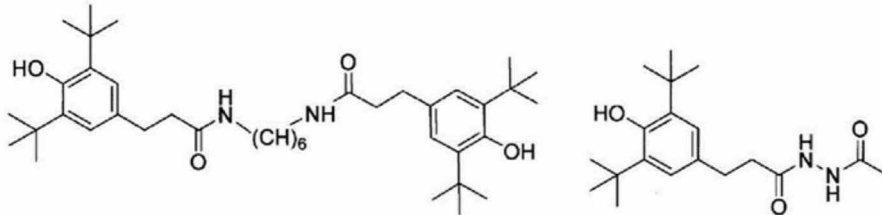
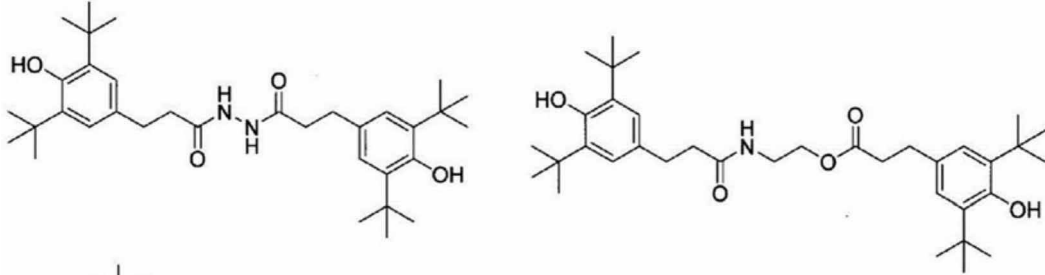
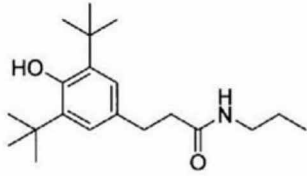
[0899] [化学式51]



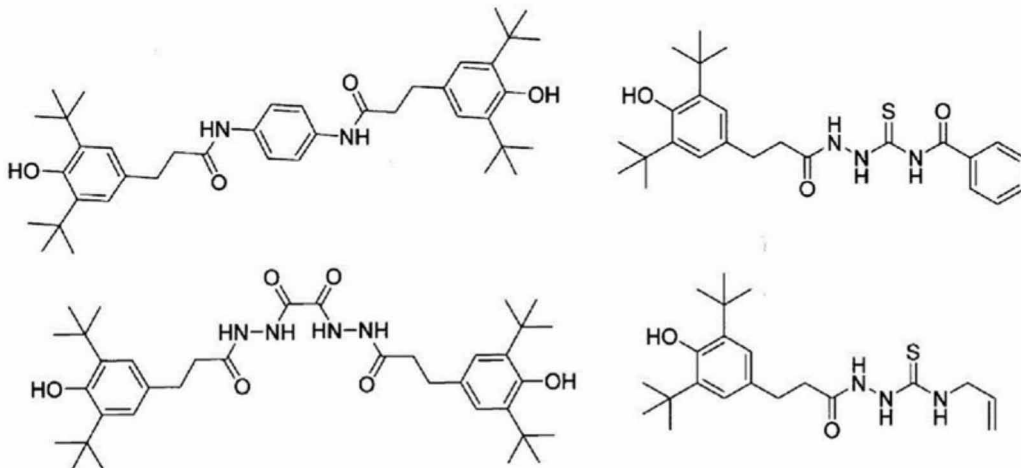
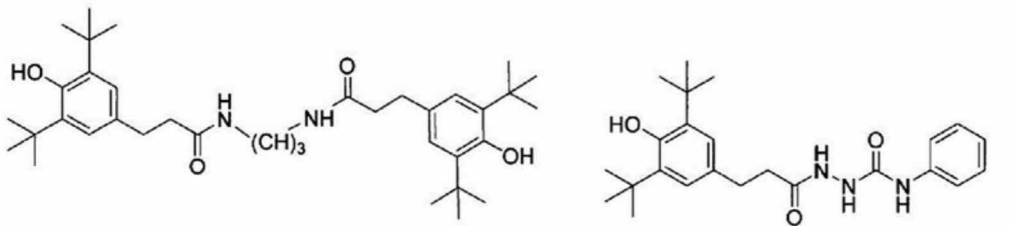
[0900]



[0901] [化学式52]



[0902]



[0903] 抗氧化剂的添加量相对于树脂,优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。添加量少于0.1质量份时,不易获得可靠性后的延展特性和提高对金属材料的密合性的效果,并且,多于10质量份时,由于与感光剂的相互作用,有可能导致树脂组合物的灵敏度下降。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,优选这些的合计量成为上述范围内。

[0904] <关于其他含有物质的限制>

[0905] 从涂布面性状的观点考虑,本发明的光固化性树脂组合物的水分含量优选小于5

质量%，更优选小于1质量%，进一步优选小于0.6质量%。

[0906] 从绝缘性的观点考虑，本发明的光固化性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、铬、镍等。包含多种金属时，优选这些金属的合计在上述范围内。

[0907] 并且，作为减少意外包含在本发明的光固化性树脂组合物中的金属杂质的方法，能够举出如下方法：作为构成本发明的光固化性树脂组合物的原料而选择金属含量较少的原料，对构成本发明的光固化性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加衬而在尽可能抑制污染的条件下进行蒸馏等方法。

[0908] 若考虑作为半导体材料的用途，且从配线腐蚀性的观点考虑，本发明的光固化性树脂组合物中，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情况下，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。优选氯原子及溴原子或氯离子及溴离子的合计分别在上述范围内。

[0909] 作为本发明的光固化性树脂组合物的收容容器，能够使用以往公知的收容容器。并且，作为收容容器，以抑制杂质混入原材料或光固化性树脂组合物中为目的，也优选使用由6种6层树脂构成容器内壁的多层瓶、将6种树脂形成为7层结构的瓶。作为这种容器，例如可举出日本特开2015-123351号公报中记载的容器。

[0910] <光固化性树脂组合物的用途>

[0911] 本发明的光固化性树脂组合物优选用于形成再配线层用层间绝缘膜。

[0912] 并且，也能够用于半导体器件的绝缘膜的形成或应力缓冲膜的形成等。

[0913] <光固化性树脂组合物的制备>

[0914] 本发明的光固化性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。

[0915] 并且，以去除光固化性树脂组合物中的灰尘或微粒等异物为目的，优选进行使用过滤器的过滤。过滤器孔径优选为1 μm 以下，更优选为0.5 μm 以下，进一步优选为0.1 μm 以下。另一方面，从生产性的观点考虑，优选为5 μm 以下，更优选为3 μm 以下，进一步优选为1 μm 以下。过滤器的材质优选为聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。过滤器可以使用通过有机溶剂预先清洗的过滤器。过滤器过滤工序中，可以并联或串联多种过滤器而使用。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。并且，可以将各种材料过滤多次。过滤多次时，可以为循环过滤。并且，可以在加压之后进行过滤。在加压之后进行过滤时，加压压力优选为0.05MPa以上且0.3MPa以下。另一方面，从生产性的观点考虑，优选为0.01MPa以上且1.0MPa以下，更优选为0.03MPa以上且0.9MPa以下，进一步优选为0.05MPa以上且0.7MPa以下。

[0916] 除了使用过滤器的过滤以外，也可以进行使用吸附材料的杂质去除处理。也可以组合过滤器过滤和使用吸附材料的杂质去除处理。作为吸附材料，能够使用公知的吸附材料。例如，可举出硅胶、沸石等无机系吸附材料、活性炭等有机系吸附材料。

[0917] 实施例

[0918] 以下，举出实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例中示出的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的宗旨，则能够适当进行变更。因此，

本发明的范围并不限于以下所示的具体例。只要没有特别说明,则“份”、“%”为质量基准。

[0919] <合成例1>

[0920] (聚酰亚胺PI-1的合成)

[0921] 在干燥氮气流下,将2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(32.78g(0.0895摩尔))和1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(1.24g(0.005摩尔))溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,100g)中作为溶液。

[0922] 将双(3,4-二羧基苯基)醚二酐(31.02g(0.10摩尔))与NMP(30g)一同添加至上述溶液中,在20℃下搅拌1小时,接着在50℃下搅拌了4小时。向该搅拌后的溶液添加3-氨基苯酚(1.09g(0.01摩尔)),在50℃下搅拌2小时之后,在180℃下搅拌5小时,由此获得了树脂溶液。接着,将该树脂溶液倒入水(3L)中,以生成白色沉淀。通过过滤收集该白色沉淀物,用水清洗3次后,用80℃的真空干燥机干燥了5小时。其结果,获得了碱可溶性聚酰亚胺(聚酰亚胺PI-1)的粉末。

[0923] <合成例2>

[0924] (聚酰亚胺PI-2的合成)

[0925] 将4,4'-(六氟异亚丙基)双(邻苯二甲酸酐)(2.370kg、5.33摩尔)倒入25℃的1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛满-5-胺(也已知为4,4'-[1,4-亚苯基-双(1-甲基亚乙基)]双苯胺(DAPI))(1.465kg、5.51摩尔)的NMP(9.86kg)溶液中。将反应混合物的温度上升至40℃,使其反应6小时。接着,添加乙酸酐(1.125kg)及吡啶(0.219kg),将反应混合物的温度上升至100℃,使其反应12小时。

[0926] 将上述反应混合物冷却至室温,并转移至具备机械式搅拌器的更大型的容器中。用乙酸乙酯稀释反应溶液,用水清洗了1小时(第1次)。停止搅拌后,静置混合物。发生相分离之后,去除了水相。用乙酸乙酯及丙酮的组合稀释有机相,用水清洗了2次(第2次、第3次)。将在上述第1次~第3次清洗中使用的有机溶剂(乙酸乙酯及丙酮)及水的量分别示于表1。

[0927] [表1]

[0928]

	第1次	第2次	第3次
乙酸乙酯(kg)	20.5	4.1	4.1
丙酮(kg)	-	2.3	2.3
水(kg)	22.0	26.0	26.0

[0929] 对清洗的有机相添加GBL(γ -丁内酯、10kg),通过减压蒸馏,对溶液进行浓缩,由此获得了聚合物溶液。用真空干燥机干燥上述聚合物溶液,获得了聚酰亚胺(聚酰亚胺PI-2)。

[0930] <合成例3>

[0931] (聚酰亚胺PI-3的合成)

[0932] 向三口烧瓶中添加N-甲基吡咯烷酮123ml、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制,产品编号:H1438)54.97g(0.124mol),在40℃下使其溶解并在氮气流下搅拌的过程中,将体系内保持在40℃的同时,经30分钟滴加了2,3,5,6-四甲基亚苯基二胺(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制,产品编号:T1457)8.13g

(0.049mol)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺19.85g(0.062mol)、3,5-二氨基苯甲酸(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制,产品编号:D0294)1.971g(0.013mol)的N-甲基吡咯烷酮84.0ml溶液。将反应液在40℃下搅拌2.5小时后,分别添加吡啶2.94g(0.037mol)、乙酸酐31.58g(0.31mol),进而在80℃下搅拌了3小时。之后,向反应液添加丙酮676.6mL进行了稀释。向不锈钢容器中添加甲醇1.15L、丙酮230mL并搅拌的过程中,滴加了反应液的丙酮稀释液。对获得的聚合物结晶进行抽气过滤,在60℃下进行送风干燥,由此获得了70.9g的聚合物。

[0933] 向三口烧瓶中添加上述聚合物10g、四氢呋喃200ml,在室温下一边搅拌,一边添加N-(2-氨基乙基)丙烯酸酰胺(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.21g(0.002mol),并进一步搅拌了2小时。向不锈钢容器中添加乙酸乙酯1.5L并搅拌的过程中,滴加了反应液的四氢呋喃溶液。对所获得的聚合物结晶进行抽气过滤,在60℃下进行送风干燥,由此获得了9.2g的聚合物(聚酰亚胺PI-3)。

[0934] <合成例4>

[0935] (聚酰亚胺PI-4及PI-5的合成)

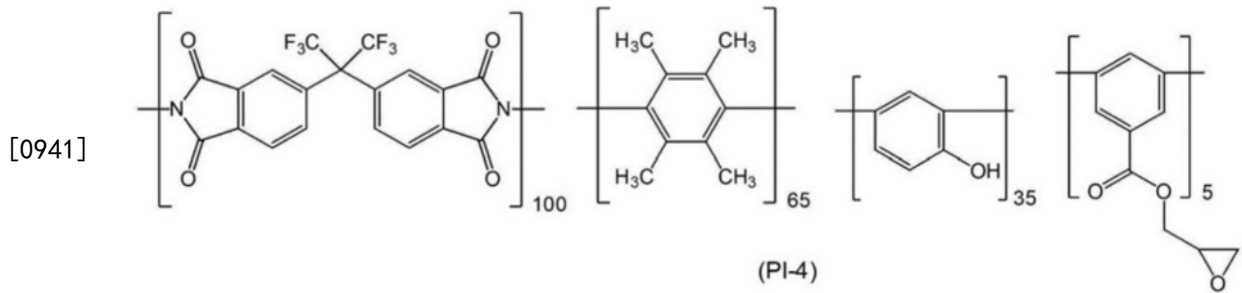
[0936] -聚酰亚胺PI-5的合成-

[0937] 向三口烧瓶中添加N-甲基吡咯烷酮123ml、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA、Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制、产品编号:H1438)54.97g(0.124mol),使其在40℃溶解,一边在氮气流下搅拌,一边将体系内保持在40℃的同时经30分钟滴加了2,3,5,6-四甲基亚苯基二胺(TeMPD,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制,产品编号:T1457)8.13g(0.049mol)、间苯二胺(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,产品编号:164-01515)6.69g(0.062mol)及3,5-二氨基苯甲酸(DABA,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制,产品编号:D0294)1.971g(0.012mol)的N-甲基吡咯烷酮84.0ml溶液。将反应液在40℃下搅拌2.5小时之后,分别添加吡啶(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制,产品编号:166-22575)2.94g(0.037mol)、乙酸酐(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、产品编号:018-00286)31.58g(0.31mol),进一步在80℃下搅拌了3小时。之后,向反应液添加丙酮676.6mL进行了稀释。向5L不锈钢容器中添加甲醇1.15L、丙酮230mL并搅拌的过程中,滴加了反应液的丙酮稀释液。对获得的聚合物结晶进行抽气过滤,在60℃下进行送风干燥,由此获得了60.1g的聚合物(PI-5)。

[0938] 向三口烧瓶中添加了上述聚合物10g、四氢呋喃200ml、四甲基氯化铵0.00185g(0.017mmol)、表氯醇0.2g(0.002mol)。以10ml/分钟向烧瓶内导入空气,并且一边搅拌反应液,一边用油浴将反应液加热至90℃。反应液的温度达到90℃之后进一步搅拌3小时,并冷却至室温。向不锈钢容器中添加乙酸乙酯1.5L并搅拌的过程中,滴加了上述反应液的四氢呋喃溶液。对所获得的聚合物结晶进行抽气过滤,在60℃下进行送风干燥,由此获得了9.2g的聚合物(聚酰亚胺PI-4)。

[0939] 聚合物(PI-4)的结构如下所述。在下述式中,括号的下标表示各重复单元的含有比(摩尔比)。

[0940] [化学式53]



[0942] (聚苯并噁唑 (PBO) 的合成)

[0943] 向300g的PPA (聚磷酸) 中添加2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6F-BAPh) 50.0g (0.137摩尔) 和2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷(BIS-B-AF) 53.5g (0.137摩尔), 在氮气流下、在100℃下加热之后, 以约10℃/分钟的升温速度加热至200℃, 并在200℃维持150分钟, 由此获得了聚苯并噁唑PBO。

[0944] <实施例及比较例>

[0945] 在各实施例中, 分别混合下述表2或表3中记载的成分, 由此获得了各光固化性树脂组合物。并且, 在各比较例中, 分别混合下述表3中记载的成分, 由此获得了各比较用组合物。

[0946] 具体而言, 将表2或表3中记载的成分的含量设为表2或表3的“质量份”中记载的量。并且, 在各组合物中, 将溶剂的含量设为组合物的固体成分浓度成为表2或表3中记载的值。

[0947] 使所获得的光固化性树脂组合物及比较用组合物通过过滤器孔径为0.8μm的聚四氟乙烯制过滤器来进行了加压过滤。

[0948] 并且, 在表2或表3中, “-”的记载表示组合物不含有该成分。

[0949] [表2]

			实施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
[0950]	树脂	种类	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PBO	PI-1	PI-1	PI-2	PI-5
		质量份	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	48.0	50.0	55.0
	自由基交联剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		质量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		种类	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3
		质量份	20	20	10	20	20	35	28	20	25
	感光性化合物 A	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2
		质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	10
	其他交联剂	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	-	D-2	D-1	-
		质量份	15	15	25	15	15	-	9	15	-
	感光性化合物 B	种类	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-1	E-3	E-2
		质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硅烷偶联剂	种类	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	阻聚剂	种类	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		质量份	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	添加剂	种类	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	溶剂	种类	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-1	I-2
		溶剂中比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40
种类		I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	
溶剂中比率		60	60	60	60	60	60	60	60	60	
固体成分浓度			42	42	42	42	42	42	42	42	
过程	膜厚 (μm)		20	20	20	20	20	20	20	20	
	图案尺寸 (μm)		10	10	10	10	10	10	10	10	
	显影液		1	2	2	2	2	1	3	2	
	固化方法		1	1	1	1	1	1	1	1	
评价结果	图案形状评价		A	A	A	A	A	B	A	A	
	断裂伸长率评价		A	A	B	B	B	A	B	A	
	耐溶剂性评价		A	A	A	A	B	A	A	B	

[0951] [表3]

			实施例								比较例		
			10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	
[0952]	树脂	种类	PI-1	PI-2	PI-2	PI-2	PI-2	PI-1	PI-1	PI-1	PI-1	PI-2	
		质量份	50.0	50.0	50.0	53.0	50.0	50.0	50.0	53.0	53.0	47.0	
	自由基交联剂	种类	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	
		质量份	3	3	3	10	3	3	3	3	3	3	
		种类	B-3	B-3	B-4	B-5	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	
		质量份	20	20	20	10	20	20	20	28	28	28	
	感光性化合物 A	种类	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-3	C-4	C-1	C-1	C-1	
		质量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	其他交联剂	种类	D-1	D-1	D-1	D-1	D-3	D-1	D-1	D-2	D-2	D-1	
		质量份	15	15	15	15	15	15	15	9	9	15	
	感光性化合物 B	种类	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-4	-	-	-	
		质量份	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	
	硅烷偶联剂	种类	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	
		质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	阻聚剂	种类	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	
		质量份	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	添加剂	种类	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	
		质量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	溶剂	种类	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-1	
		溶剂中比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
种类		I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3		
溶剂中比率		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
固体成分浓度			42	42	42	42	42	42	42	42	42		
过程	膜厚 (μm)		40	40	20	20	20	20	20	20	20		
	图案尺寸 (μm)		20	20	10	10	10	10	10	10	10		
	显影液		1	2	2	2	2	1	1	1	2		
	固化方法		1	1	1	1	1	3	4	2	-	2	
评价结果	图案形状评价		A	A	A	A	A	A	A	C	B	C	
	断裂伸长率评价		A	A	A	B	A	A	B	C	C	C	
	耐溶剂性评价		A	A	B	A	A	B	A	B	C	B	

[0953] 表2或表3中记载的各成分的详细内容如下。

[0954] (树脂)

[0955] • PI-1~PI-5:上述中合成的PI-1~PI-5

[0956] • PBO:上述中合成的PBO

[0957] (自由基交联剂)

[0958] • B-1:二季戊四醇六丙烯酸酯

[0959] • B-2:LIGHT ESTER TMP(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd制)

[0960] • B-3:LIGHT ESTER BP-6EM(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd制)

[0961] • B-4:LIGHT ESTER 9EG(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd制)

[0962] • B-5:LIGHT ACRYLATE DCP-A(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd制)

- [0963] (感光性化合物A)
- [0964] • C-1:ADEKA NCI-930(ADEKA CORPORATION制)
- [0965] • C-2:重氮萘醌
- [0966] • C-3:ADEKA NCI-831(ADEKA CORPORATION制)
- [0967] • C-4:Irgacure 784(BASF公司制)
- [0968] (其他交联剂)
- [0969] • D-1:DAICEL CELLOXIDE CEL2081(DAICEL CORPORATION制)
- [0970] • D-2:NIKALAC MX-270(SANWA CHEMICAL CO.,LTD制)
- [0971] • D-3:EPPN-502H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)
- [0972] (感光性化合物B)
- [0973] • E-1:WPAG-145(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)
- [0974] • E-2:Irgacure 2959(BASF公司制)
- [0975] • E-3:WPBG-027(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)
- [0976] • E-4:Irgacure 290(BASF公司制)
- [0977] (硅烷偶联剂)
- [0978] • F-1:IM-1000(JX Nippon Mining&Metals Corporation制)
- [0979] (阻聚剂)
- [0980] • G-1:4-甲氧基-1-萘酚
- [0981] (添加剂)
- [0982] • H-1:1,3-二丁基硫脲
- [0983] (溶剂)
- [0984] • I-1:N-甲基-2-吡咯烷酮
- [0985] • I-2:二丙酮醇
- [0986] • I-3:乳酸乙酯
- [0987] 在表2或表3中,“溶剂中比率”一栏的记载表示相对于溶剂的总质量各溶剂的含量(质量%)。
- [0988] <评价>
- [0989] (图案形状的评价)
- [0990] 在各实施例及比较例中,通过旋涂法,分别将各光固化性树脂组合物或比较用组合物以层状适用(涂布)于硅晶片上,由此形成了树脂组合物膜。
- [0991] 在各实施例及比较例中,将适用了所获得的树脂组合物膜的硅晶片在加热板上,以80℃干燥3分钟,由此在硅晶片上形成了表2或表3中记载的厚度的光固化性膜。
- [0992] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“1”或“2”的例子中,利用步进机(Nikon NSR 2005i9C),以500mJ/cm²的曝光能量,通过i射线,对硅晶片上的光固化性膜进行了曝光(第1曝光工序)。隔着掩模(图案为1:1线与空间,线宽为表2或表3中的“图案尺寸(μm)”一栏中记载的线宽的二元掩模)进行了曝光。
- [0993] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“3”的例子中,利用高压汞灯,经由带通滤波器MZ405(Asahi Spectra Co.,Ltd.制),以500mJ/cm²的曝光能量,通过h射线(405nm),对硅晶片上的光固化性膜进行了曝光(第1曝光工序)。隔着掩模(图案为1:1线与空间,线宽为

表2或表3中的“图案尺寸(μm)”一栏中记载的线宽的(二元掩模)进行了曝光。

[0994] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“4”的例子中,利用高压汞灯,经由带通滤波器MZ436(Asahi Spectra Co.,Ltd.制),以500mJ/cm²的曝光能量,通过g射线(436nm),对硅晶片上的光固化性膜进行了曝光(第1曝光工序)。隔着掩模(图案为1:1线与空间,线宽为表2或表3中的“图案尺寸(μm)”一栏中记载的线宽的(二元掩模)进行了曝光。

[0995] 并且,将在各实施例中使用的感光性化合物A和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA,重均分子量:10,000)溶解于甲基乙基酮中,由此制备了模具膜形成用组合物。将模具膜形成用组合物中的相对于感光性化合物A和PMMA的总质量的感光性化合物的含量设为0.5mmol/g。并且,根据后述的模具膜的膜厚适当设定了模具膜形成用组合物中的相对于感光性化合物A和PMMA的总质量的甲基乙基酮的使用量。

[0996] 之后,通过旋涂法,将上述模具膜形成用组合物涂布于玻璃上,在80℃下干燥1分钟,由此获得了模具膜。将模具膜的膜厚设为10μm。

[0997] 之后,利用上述步进机,以与上述曝光相同的曝光波长、曝光量对上述模具膜进行曝光,通过上述方法分别测定了感光性化合物A的残留率。

[0998] 并且,在上述模具膜的制作中,将感光性化合物A替换为感光性化合物B,除此以外,以与感光性化合物A的残留率相同的方法分别测定了感光性化合物B的残留率。

[0999] 在各实施例中,感光性化合物A的残留率均少于80%。

[1000] 并且,在各实施例中,感光性化合物B的残留率均为80%以上。

[1001] 上述曝光后,在表2或表3的“显影液”一栏中记载为“1”的例子中,用2.5质量%氢氧化四甲基铵水溶液进行60秒显影,用纯水冲洗20秒,由此获得了曝光后的光固化性膜的线与空间图案。

[1002] 在表2或表3的“显影液”一栏中记载为“2”的例子中,用环戊酮进行60秒显影,用丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)冲洗20秒,由此获得了光固化性膜的线与空间图案。

[1003] 在表2或表3的“显影液”一栏中记载为“3”的例子中,用7.5质量%氢氧化四甲基铵水溶液进行60秒显影,用纯水冲洗20秒,由此获得了曝光后的光固化性膜的线与空间图案。

[1004] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“1”或“3”的例子中,利用高压汞灯,在60℃的条件下,以10J/cm²的曝光量,对上述显影后的图案进行曝光(第2曝光工序)及固化,由此获得了形成有固化膜的硅晶片。

[1005] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“4”的例子中,利用步进机(Nikon NSR 2005i9C),在60℃的条件下,以10J/cm²的曝光能量,通过i射线对上述显影后的图案进行曝光(第2曝光工序)及固化,由此获得了形成有固化膜的硅晶片。

[1006] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“2”的例子中,将上述显影后的图案及形成有上述图案的硅晶片在氮气氛围下、以10℃/分钟的升温速度升温,达到180℃之后,在180℃下维持2小时并固化,由此获得了形成有固化膜的硅晶片。

[1007] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“-”的例子中,均未进行基于上述高压汞灯的曝光及上述180℃的加热而获得了形成有固化膜的硅晶片并将其作为形成有上述显影后的图案的硅晶片。

[1008] 并且,在各实施例中,利用上述高压汞灯,进行基于与上述曝光相同的曝光波长、曝光量的曝光,除此以外,以与上述感光性化合物B的残留率的测定相同的方法,分别测定

了感光性化合物B的残留率。

[1009] 在各实施例中,感光性化合物B的残留率均少于80%。

[1010] 在形成有所获得的固化膜的硅晶片上,以与固化膜的线与空间图案垂直的方式切割硅晶片,使图案截面露出。利用光学显微镜,以200倍的倍率观察上述线与空间图案的图案截面,进行了图案的截面形状的评价。

[1011] 具体而言,在各实施例及比较例中,分别测定硅晶片的表面(基板表面)与固化膜的侧面所成的锥角,按照下述评价基准进行了评价。可以说锥角未超过90°且图案的截面形状不是中间变细的形状,锥角越接近90°,图案形状越优异。

[1012] -评价基准-

[1013] A:锥角为85°以上且90°以下。

[1014] B:锥角为80°以上且小于85°。

[1015] C:锥角小于80°、图案的截面形状为形成大于90°的锥角的倒锥形状或图案的截面形状为中间变细的形状。

[1016] (断裂伸长率评价)

[1017] 在各实施例及比较例中,通过旋涂法,分别将各光固化性树脂组合物或比较用组合物以层状适用(涂布)于硅晶片上,由此形成了树脂组合物膜。

[1018] 在各实施例及比较例中,将适用了所获得的树脂组合物膜的硅晶片在加热板上,以80°C干燥3分钟,由此在硅晶片上形成了表2或表3中记载的厚度的光固化性膜。

[1019] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“1”或“2”的例子中,利用步进机(Nikon NSR 2005i9C),以500mJ/cm²的曝光能量,对硅晶片上的光固化性膜进行了全面曝光(第1曝光工序)。

[1020] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“3”的例子中,利用高压汞灯,经由带通滤波器MZ405(Asahi Spectra Co.,Ltd.制),以500mJ/cm²的曝光能量,通过h射线(405nm),对硅晶片上的光固化性膜进行了全面曝光(第1曝光工序)。

[1021] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“4”的例子中,利用高压汞灯,经由带通滤波器MZ436(Asahi Spectra Co.,Ltd.制),以500mJ/cm²的曝光能量,通过g射线(436nm),对硅晶片上的光固化性膜进行了全面曝光(第1曝光工序)。

[1022] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“1”或“3”的例子中,利用高压汞灯,在60°C的条件下,以10J/cm²的曝光量,对上述曝光后的光固化性膜进行全面曝光(第2曝光工序)及固化,由此获得了形成有固化膜的硅晶片。

[1023] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“4”的例子中,利用步进机(Nikon NSR 2005i9C),在60°C的条件下,以10J/cm²的曝光能量,通过i射线对上述显影后的图案进行全面曝光(第2曝光工序)及固化,由此获得了形成有固化膜的硅晶片。

[1024] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“2”的例子中,将上述曝光后的光固化性膜在氮气氛下,以10°C/分钟的升温速度升温,达到180°C之后,在180°C维持2小时并固化,由此获得了形成有固化膜的硅晶片。

[1025] 在表2或表3的“固化方法”一栏中记载为“-”的例子中,均未进行基于上述高压汞灯的曝光及上述180°C的加热而获得了上述使用步进机形成有曝光后的光固化性膜的硅晶片并将其作为形成有固化膜的硅晶片。

[1026] 各操作后,将固化膜浸渍于4.9质量%氢氟酸水溶液中,从硅晶片剥离了固化膜。以下,将所剥离的上述固化膜也称为固化膜1。

[1027] 关于上述固化膜1的断裂伸长率,使用拉伸试验机(TENSILON),将十字头速度设为300mm/分钟、试样宽度设为10mm、试样长度设为50mm,并针对薄膜的长边方向,在25℃、65%相对湿度(RH)的环境下遵照JIS-K6251:2017测定了断裂伸长率。断裂伸长率通过 $E_b(\%) = (L_b - L_0) / L_0 \times 100$ (E_b :切断时的伸长率, L_0 :试验前的固化膜的长度, L_b :固化膜被切断时的固化膜的长度)计算。测定了5次长边方向的断裂伸长率,并将其算术平均值用作指标值。按照下述评价基准进行了评价。将评价结果记载于表2或表3的“断裂伸长率评价”一栏。可以说上述指标值越大,所获得的固化膜的断裂伸长率越优异,膜强度优异。

[1028] -评价基准-

[1029] A:上述指标值超过60%。

[1030] B:上述指标值超过40%且60%以下。

[1031] C:上述指标值为40%以下。

[1032] (耐溶剂性评价)

[1033] 与上述断裂伸长率评价中记载的方法相同的方法,获得了形成有固化膜的硅晶片。

[1034] 将形成有上述固化膜的硅晶片在N-甲基-2-吡咯烷酮中浸渍3小时,用异丙醇清洗之后,使其风干。测定浸渍前后的固化膜的膜厚,按照下述评价基准评价了耐溶剂性。

[1035] 将评价结果记载于表2或表3的“耐溶剂性”一栏中。可以说膜厚变化越小,耐溶剂性越优异。

[1036] -评价基准-

[1037] A:膜厚变化(浸渍后的膜厚/浸渍前的膜厚 $\times 100(\%)$)小于95%。

[1038] B:膜厚变化为95%以上且小于80%。

[1039] C:膜厚变化为80%以上。

[1040] <实施例17>

[1041] 用实施例1的组成将固体成分浓度调整为30质量%,将涂布方法从旋涂变更为狭缝涂布,将涂布GAP设为100 μm ,将狭缝模具的扫描速度设为5mm/秒而进行了涂布。以与实施例1相同的方法进行了其他评价,评价结果也与实施例1相同。

[1042] <实施例18>

[1043] 用实施例2的组成将固体成分浓度调整为30质量%,将涂布方法从旋涂变更为狭缝涂布,将涂布GAP设为100 μm ,将狭缝模具的扫描速度设为5mm/秒而进行了涂布。以与实施例2相同的方法进行了其他评价,评价结果也与实施例2相同。

[1044] 从以上结果可知,根据本发明的固化膜的制造方法,相较于比较例1~3,可获得图案形状及膜强度优异的固化膜,上述固化膜的制造方法包括:第1曝光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光;显影工序,通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案;及第2曝光工序,通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光,上述光固化性树脂组合物包含:选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂;对上述第1曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物A;及对上述第1曝光工序中的曝光波长不具有灵敏度而对上述

第2曝光工序中的曝光波长具有灵敏度的感光性化合物B,上述感光性化合物A为在上述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,上述制造方法满足上述条件1及条件2中的至少一个。

[1045] 并且,可知,根据本发明的固化膜的制造方法,相较于比较例1~3,可获得图案形状及膜强度优异的固化膜,上述固化膜的制造方法包括:第1曝光工序,对由光固化性树脂组合物形成的光固化性膜的一部分进行曝光;显影工序,通过显影液对上述曝光后的上述光固化性膜进行显影而获得图案;及第2曝光工序,通过包含波长与在上述第1曝光工序中使用的光的波长不同的光的光对上述图案进行曝光,上述光固化性树脂组合物包含:选自包括聚酰亚胺及聚苯并噁唑的组中的至少1种树脂;以及极大吸收波长之差为80nm以上的感光性化合物A;及感光性化合物B,上述感光性化合物A为在上述第1曝光工序中改变上述光固化性膜在上述显影液中的溶解度的化合物,上述制造方法满足上述条件1及条件2中的至少一个。

[1046] 比较例1或比较例3的固化膜的制造方法中进行基于加热的固化来替代第2曝光工序。在这些例子中,可知图案形状差。

[1047] 比较例2的固化膜的制造方法中并不进行相当于第2曝光工序的固化。在这些例子中,可知固化膜的断裂伸长率(膜强度)差。

[1048] <实施例101>

[1049] 通过旋涂法,将实施例1中使用的光固化性树脂组合物以层状适用于在表面形成有铜薄层的树脂基材的铜薄层的表面,在80℃下干燥5分钟,形成膜厚30μm的光固化性层之后,利用步进机(Nikon Corporation制,NSR1505 i6)进行了曝光。隔着掩模(图案为1:1线与空间,线宽为10μm的二元掩模),在波长365nm下进行了曝光。曝光之后,用2.5质量%氢氧化四甲基铵进行60秒显影,用纯水冲洗20秒,由此获得了层的图案。

[1050] 接着,利用高压汞灯,以10J/cm²的曝光量进行全面曝光并固化,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。

[1051] 并且,使用这些再配线层用层间绝缘膜制造了半导体器件的结果,确认到正常工作。