



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I751341 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107118208

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)**C08G73/06 (2006.01)****G03F7/004 (2006.01)****G03F7/027 (2006.01)****G03F7/031 (2006.01)****H01L21/312 (2006.01)****H01L21/60 (2006.01)****H05K3/46 (2006.01)**

(30)優先權：2017/05/31 日本

2017-108409

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：川端健志 KAWABATA, TAKESHI (JP)；吉田健太 YOSHIDA, KENTA (JP)；岩井悠 IWAI, YU (JP)；渋谷明規 SHIBUYA, AKINORI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201708957A

審查人員：黃詩淳

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：1 共 112 頁

(54)名稱

感光性樹脂組成物、聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置

(57)摘要

本發明提供一種感光性樹脂組成物、以及聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置，所述感光性樹脂組成物於形成為硬化膜時具有高斷裂伸長率，並且保存穩定性優異。一種感光性樹脂組成物，其包含選自聚醯亞胺前驅物及聚苯并 𠄎 前驅物中的聚合物前驅物、光自由基聚合起始劑及溶劑，聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0 ~ 12.0 的範圍之酸基的酸值在 2.5 ~ 34.0 mgKOH/g 的範圍內，聚合物前驅物具有自由基聚合性基，或者包含除了聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。

指定代表圖：



120a . . . 表面電極



I751341

【發明摘要】

【中文發明名稱】感光性樹脂組成物、聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置

【中文】本發明提供一種感光性樹脂組成物、以及聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置，所述感光性樹脂組成物於形成為硬化膜時具有高斷裂伸長率，並且保存穩定性優異。一種感光性樹脂組成物，其包含選自聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋喃前驅物中的聚合物前驅物、光自由基聚合起始劑及溶劑，聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基的酸值在 2.5～34.0 mgKOH/g 的範圍內，聚合物前驅物具有自由基聚合性基，或者包含除了聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100：半導體裝置

101a～101d：半導體元件

101：積層體

102b～102d：貫通電極

103a～103e：金屬凸塊

105：再配線層

110、110a、110b：底部填充層

115：絕緣膜

120：配線基板

120a：表面電極

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】感光性樹脂組成物、聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種感光性樹脂組成物、聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置。

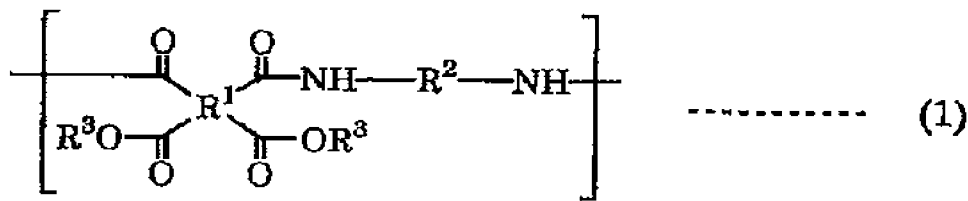
【先前技術】

【0002】 以往，半導體元件的保護膜及層間絕緣膜使用了同時具有優異之耐熱性、電特性、機械特性等之聚醯亞胺樹脂。但是，近年來，隨著半導體元件的高集成化、大型化的發展，要求密封樹脂封裝的薄型化、小型化，且採用使用了 LOC（晶片上引線）或回焊法之表面貼裝等方式。

【0003】 於該等半導體元件的製作中，對聚醯亞胺前驅物本身賦予感光性，或者使用了感光性樹脂組成物，該感光性樹脂組成物中使用了聚醯亞胺前驅物和光自由基聚合性化合物。其原因為，藉由使用感光性樹脂組成物，能夠將圖案形成步驟簡單化。例如，專利文獻 1 中，揭示了一種負型感光性樹脂組成物，其含有如下而成，即

（A）具有複數個由通式（1）表示之結構單元

[化 1]



(式中、 R^1 為四價有機基， R^2 為二價有機基，兩個 R^3 獨立地為氫或一價有機基)，上述複數個結構單元中的 R^3 的一部分為氫，剩餘部分為一價有機基之聚醯胺酸衍生物及 (B) 藉由放射線照射而產生鹼性物質之化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本特開 2014-201695 號公報

【0005】 然而，可知上述感光性樹脂組成物中有時斷裂伸長率並不充分。又，當於製備感光性樹脂組成物之後，直至使用還有時間時，感光性樹脂組成物本身的保存穩定性亦稱為問題。

本發明的目的在於解決上述課題，且以提供一種感光性樹脂組成物、以及聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置為目的，所述感光性樹脂組成物於形成為硬化膜時具有高斷裂伸長率，並且保存穩定性優異。

【發明內容】

【0006】 基於上述課題，本發明人進行研究之結果，發現藉由將感光性樹脂組成物中所使用之聚合物前驅物的酸值設為規定的範圍，能夠提高硬化膜的斷裂伸長率和感光性樹脂組成物的保存穩定性這兩者，並完成了本發明。

具體而言，藉由下述機構＜1＞，較佳為藉由＜2＞～＜26＞解決了上述課題。

＜1＞一種感光性樹脂組成物，其包含選自聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋唑前驅物中之聚合物前驅物、光自由基聚合起始劑及溶劑，聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基的酸值在 2.5～34.0 mgKOH/g 的範圍內，

上述聚合物前驅物具有自由基聚合性基，或者包含除了上述聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。

＜2＞如＜1＞所述之感光性樹脂組成物，上述聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基的酸值在 5.5～17.0 mgKOH/g 的範圍。

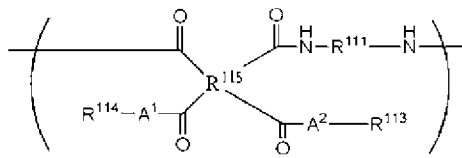
＜3＞如＜1＞或＜2＞所述之感光性樹脂組成物，上述聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基為羧基。

＜3-2＞一種感光性樹脂組成物，其包含選自聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋唑前驅物中之聚合物前驅物、光自由基聚合起始劑及溶劑，聚合物前驅物包含羧基，上述聚合物前驅物具有自由基聚合性基，或者包含除了上述聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。

＜4＞如＜1＞至＜3-2＞中任一項所述之感光性樹脂組成物，上述聚合物前驅物包含由下述式（1）表示之重複單元或由式（2）表示的重複單元；

式（1）

[化 2]

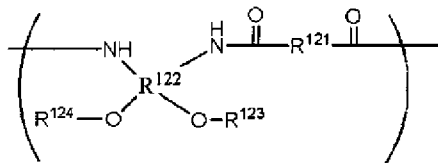


式 (1) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH ，

R^{111} 表示 2 價有機基， R^{115} 表示 4 價有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基；

式 (2)

[化 3]



式 (2) 中， R^{121} 表示 2 價有機基， R^{122} 表示 4 價有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基；

上述由式 (1) 表示之重複單元的至少一種為 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 中的至少一個含有上述中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基之重複單元，

上述由式 (2) 表示之重複單元的至少一種包含 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個含有上述中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基之重複單元。

< 5 > 如 < 4 > 所述之感光性樹脂組成物，上述由式 (1) 表示之重複單元的至少一種為 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元，或者

上述由式 (2) 表示之重複單元的至少一種為 R^{123} 及 R^{124} 中的

至少一個含有自由基聚合性基之重複單元。

< 6 > 如 < 4 > 或 < 5 > 所述之感光性樹脂組成物，上述聚合物前驅物包含由式（1）表示之重複單元。

< 7 > 如 < 1 > 至 < 6 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含除了上述聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。

< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含熱鹼產生劑。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含光鹼產生劑。

< 10 > 如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含聚合抑制劑。

< 11 > 如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物，其用於使用包含有機溶劑之顯影液之顯影中。

< 12 > 如 < 11 > 所述之感光性樹脂組成物，上述顯影液的 50 質量%以上為有機溶劑。

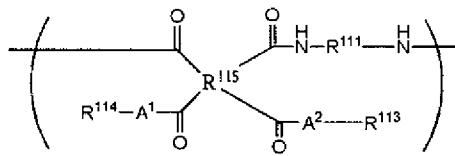
< 13 > 如 < 11 > 或 < 12 > 所述之感光性樹脂組成物，上述顯影液包含 ClogP 為-1~5 的有機溶劑。

< 14 > 如 < 1 > 至 < 13 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物，其使用於再配線層用層間絕緣膜的形成中。

< 15 > 一種聚合物前驅物，其包含由下述式（1）表示之重複單元或由式（2）表示之重複單元；

式（1）

[化 4]

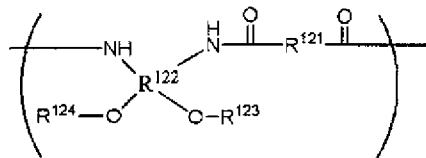


式(1)中, A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH,

R^{111} 表示 2 價有機基， R^{115} 表示 4 價有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基；

式 (2)

[化 5]



式(2)中， R^{121} 表示2價有機基， R^{122} 表示4價有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或1價有機基；

上述由式(1)表示之重複單元的至少一種為 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 中的至少一個含有上述中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基之重複單元，

上述由式(2)表示之重複單元的至少一種為 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個含有中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基之重複單元。

< 16 > 如 < 15 > 所述之聚合物前驅物，上述中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基的酸值在 5.5~17.0 mgKOH/g 的範圍。

< 17 > 如 < 15 > 或 < 16 > 所述之聚合物前驅物，上述由式 (1)

表示之重複單元中的至少一種為 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元，或者上述由式（2）表示之重複單元的至少一種為 R^{123} 及 R^{124} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元。

< 18 > 一種硬化膜，其由 < 1 > 至 < 14 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物形成。

< 19 > 一種積層體，其具有 2 層以上的 < 18 > 所述之硬化膜。

< 20 > 如 < 19 > 所述之積層體，在上述硬化膜之間具有金屬層。

< 21 > 一種硬化膜的製造方法，其包含使用 < 1 > 至 < 14 > 中任一項所述之感光性樹脂組成物之情況。

< 22 > 如 < 21 > 所述之硬化膜的製造方法，其具有：

感光性樹脂組成物層形成步驟，將上述感光性樹脂組成物應用於基板而形成層狀；

曝光步驟，對上述感光性樹脂組成物層進行曝光；及

顯影處理步驟，對上述經曝光之感光性樹脂組成物層進行顯影處理。

< 23 > 如 < 22 > 所述之硬化膜的製造方法，於上述曝光步驟與上述顯影處理步驟之間不包括加熱至 40℃ 以上之步驟。

< 24 > 如 < 22 > 或 < 23 > 所述之硬化膜的製造方法，上述顯影處理使用 50 質量%以上為有機溶劑之顯影液來進行。

< 25 > 如 < 21 > 至 < 24 > 中任一項所述之硬化膜的製造方法，上述顯影處理使用包含 ClogP 為 -1 ~ 5 的有機溶劑之顯影液來進行。

< 26 > 一種半導體裝置，其具有 < 18 > 所述之硬化膜或者 < 19 > 或 < 20 > 所述之積層體。

[發明效果]

【0007】 依本發明，能夠提供一種感光性樹脂組成物、以及聚合物前驅物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體裝置，所述感光性樹脂組成物於形成為硬化膜時具有高斷裂伸長率，並且保存穩定性優異。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 為表示半導體裝置的一實施形態的結構之示意圖。

【實施方式】

【0009】 以下，對本發明的內容進行說明。此外，本說明書中，“~”是指將記載於其前後之數值作為下限值及上限值而包含之範圍的含義而使用。

【0010】 以下所記載之本發明中的構成要件的說明有時基於本發明的代表性實施方式而進行，但本發明並不限定於該等實施方式。

關於本說明書中的基團（原子團）的標記，未記述經取代及未經取代之標記係同時包含不具有取代基者和具有取代基者。例如，“烷基”不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代的烷基），還包含

具有取代基之烷基（取代烷基）。

本說明書中“曝光”只要無特別限定，除了利用光的曝光以外，利用電子束、離子束等粒子束之描繪亦包含於曝光中。又，作為使用於曝光之光，通常可列舉以水銀燈的明線光譜、準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光）、X 射線、電子束等活性光線或放射線。

本說明書中，利用“～”表示之數值範圍是指將記載於“～”前後之數值作為下限值及上限值而包含之範圍。

本說明書中，“（甲基）丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”這兩者或其中任一個，“（甲基）丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”這兩者或其中任一個，“（甲基）丙烯醯基”表示“丙烯醯基”及“甲基丙烯醯基”這兩者或其中任一個。

本說明書中，“步驟”這一術語，不僅是獨立的步驟，而且即使於無法與其他步驟明確區分之情況下，若可實現對該步驟所期待之作用，則亦包含於本術語中。

本說明書中，固體成分係相對於組成物的總質量中除了溶劑以外的成分的質量百分率。又，只要沒有特別記載，則固體成分濃度是指 25℃ 下的濃度。

本說明書中，只要沒有特別記載，則重量平均分子量（ M_w ）及數平均分子量（ M_n ）基於凝膠滲透層析法（GPC 測定），並作為苯乙烯換算值而定義。本說明書中，重量平均分子量（ M_w ）及數平均分子量（ M_n ）例如能夠利用 HLC-8220（TOSOH

CORPORATION 製)，並作為柱而使用保護柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（TOSOH CORPORATION 製）而求出。只要沒有特別記載，則將洗提液設為利用 THF（四氫呋喃）測定者。又，只要沒有特別記載，則將檢測設為使用 UV 線（紫外線）的波長 254nm 檢測器者。

【0011】 <感光性樹脂組成物>

本發明的感光性樹脂組成物（以下，有時簡稱為“本發明的組成物”）的特徵為包含選自聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋唑前驅物中之聚合物前驅物、光自由基聚合起始劑及溶劑，聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基的酸值在 2.5～34.0 mgKOH/g 的範圍內，上述聚合物前驅物具有自由基聚合性基，或者包含除了上述聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。藉由設為該等結構，能夠提供一種硬化膜於形成為硬化膜時具有高斷裂伸長率，並且保存穩定性優異之感光性樹脂組成物。亦即，將聚合物前驅物的酸值設為規定的範圍，對自由基聚合起始劑進行摻合而進行自由基聚合系硬化，藉此能夠提高所得到之硬化膜的斷裂伸長率，並提高感光性樹脂組成物的保存穩定性。尤其，聚合物前驅物中存在少量的酸基，藉此聚合物前驅物的氫鍵結性增加而能夠提高向外力的耐久性。進而適當存在藉由自由基聚合起始劑產生之自由基聚合物，藉此對外力的柔軟性增加，因此推測自由基聚合後的硬化膜的斷裂伸長率變良好。又，藉由將聚合物前驅物所

具有之酸基的量設為一定量以下，能夠形成保存穩定性優異之感光性樹脂組成物。

【0012】 << 聚合物前驅物 >>

本發明的感光性樹脂組成物包含至少一種聚合物前驅物。作為聚合物前驅物，包含聚醯亞胺前驅物或聚苯并呋唑前驅物為較佳，包含聚醯亞胺前驅物為更佳，後述之包含由式（1）表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物為進一步較佳。

本發明中所使用之聚合物前驅物的中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基的酸值在 2.5~34.0 mgKOH/g 的範圍內，5.5 mgKOH/g 以上為較佳，6.0 mgKOH/g 以上為更佳，並且在 17.0 mgKOH/g 以下的範圍為較佳，在 12.0 mgKOH/g 以下的範圍為更佳。

本發明的感光性樹脂組成物中，若組成物中所含有之聚合物前驅物整體的酸值在 2.5~34.0 mgKOH/g 的範圍內，則構成組成物中所含有之聚合物前驅物之各聚合物前驅物的酸值可以在 2.5~34.0 mgKOH/g 的範圍外。具體而言，可以混合兩種以上的 2.5~34.0 mgKOH/g 的範圍外的聚合物前驅物而將組成物中所含有之聚合物前驅物整體的酸值調整為 2.5~34.0 mgKOH/g 的範圍。

本發明的感光性樹脂組成物中，較佳為組成物中所含有之聚合物前驅物的 70 質量%以上，更佳為 80 質量%以上，進一步較佳為 90 質量%以上的酸值在 2.5~34.0 mgKOH/g 的範圍內（較佳為 5.5~17.0 mgKOH/g 的範圍，更佳為 6.0~12.0 mgKOH/g 的範圍）。

本發明的感光性樹脂組成物包含兩種以上的聚合物前驅物之情況下的酸值可依據各聚合物前驅物的質量比率而計算。

【0013】 上述聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基在後述之實施例中所記載之酸值的測定方法中是指 pH 在 7.0~12.0 的範圍者，且例示羧基。

本發明的組成物中所含有之聚合物前驅物可包含除了 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基以外的酸基，亦可以不包含。本發明的組成物中所含有之聚合物前驅物中所含有之酸基中，較佳為 70 莫耳 % 以上，更佳為 80 莫耳 % 以上，進一步較佳為 90 莫耳 % 以上係 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基。

上述 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基可以與聚合物前驅物的側鏈鍵結，亦可以與主鏈鍵結。較佳為至少與聚合物前驅物的側鏈鍵結之態樣。

此外，關於中和點，作為鹼基可使用氫氧化鈉進行測定。又，當很難使用氫氧化鈉來測定中和點時，使用氫氧化鈣進行測定，將換算成氫氧化鈉者視為使用氫氧化鈉進行測定者。

【0014】 上述範圍的酸值能夠藉由適當調整反應條件來實現。

本發明中，經由水分量為 50~700 質量 ppm 的合成反應液來製造聚合物前驅物為較佳。藉由該等結構，更容易得到滿足規定的酸值之聚合物前驅物。

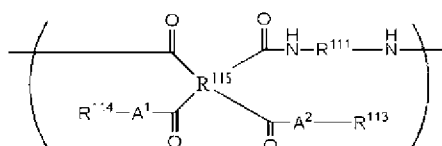
本發明中的聚合物前驅物的合成反應液的水分量可按照後述之實施例中所記載之方法進行測定。

【0015】 <<<聚醯亞胺前驅物>>>

關於本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物，其種類並不特別限定，但包含由下述式（1）表示之重複單元為較佳。

式（1）

[化 6]



式（1）中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH， R^{111} 表示 2 價有機基， R^{115} 表示 4 價有機基； R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。

【0016】 式（1）中的 A^1 及 A^2 係氧原子或 NH 為較佳，氧原子為更佳。

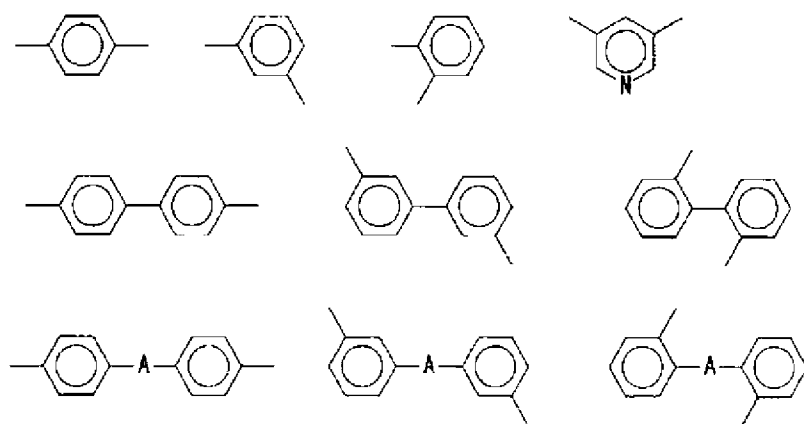
式（1）中的 R^{111} 表示 2 價有機基。作為 2 價有機基，例示包含直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基團，碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或包括該等的組合之基團為較佳，包括碳數 6～20 的芳香族基之基團為更佳。

【0017】 R^{111} 由二胺衍生為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可列舉直鏈或支鏈脂肪族二胺、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。

具體而言，包含碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈或環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或由該等組合構成

之基團之二胺為較佳，包含由碳數 6~20 的芳香族基構成之基團之二胺為更佳。作為芳香族基的例，可列舉下述芳香族基。

【0018】 [化 7]



式中，A 係單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-、-NHCO-以及該等的組合中之基團為較佳，單鍵、選自可以經氟原子取代之碳數 1~3 的伸烷基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO₂-中之基團為更佳，選自包括-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-中之 2 價基團為進一步較佳。

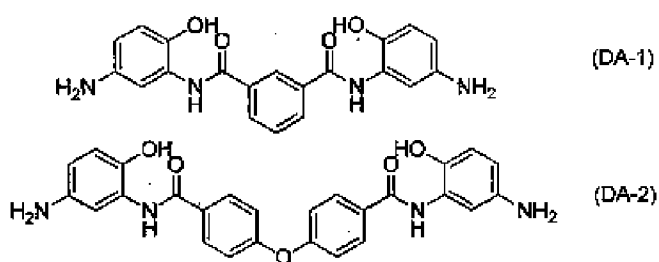
【0019】 作為二胺，具體而言可列舉選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷及 1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺基環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷或 1,4-雙(胺基甲基)環己烷、雙-(4-胺基環己基)甲烷、雙-(3-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺及對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯及 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯

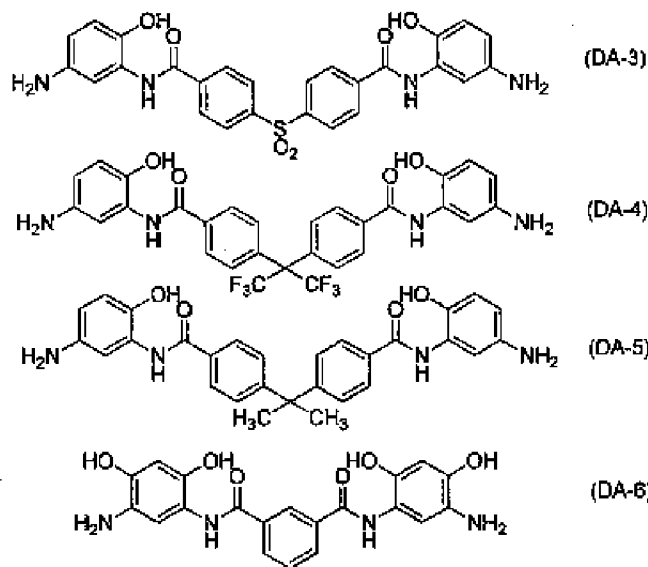
醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒及 3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯硫醚及 3,3'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯甲酮及 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砒、雙(4-胺基-3-羥基苯基)砒、4,4'-二胺基對聯三苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砒、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基砒、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)-10-氫蒽、3,3',4,4'-四胺基聯苯、3,3',4,4'-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙(4-胺基苯基)萸、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基砒、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基枯烯及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、2,7-二胺基萸、2,5-二胺基

吡啶、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及 4,4'-二胺基四聯苯中之至少一種二胺。

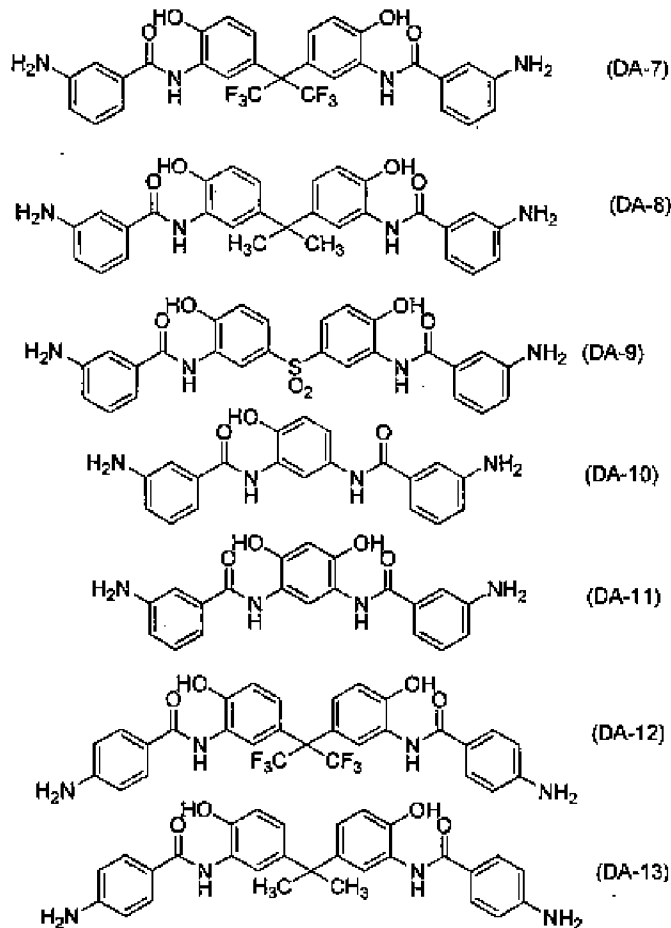
【0020】 又，以下所示之二胺 (DA-1) ~ (DA-18) 亦為較佳。

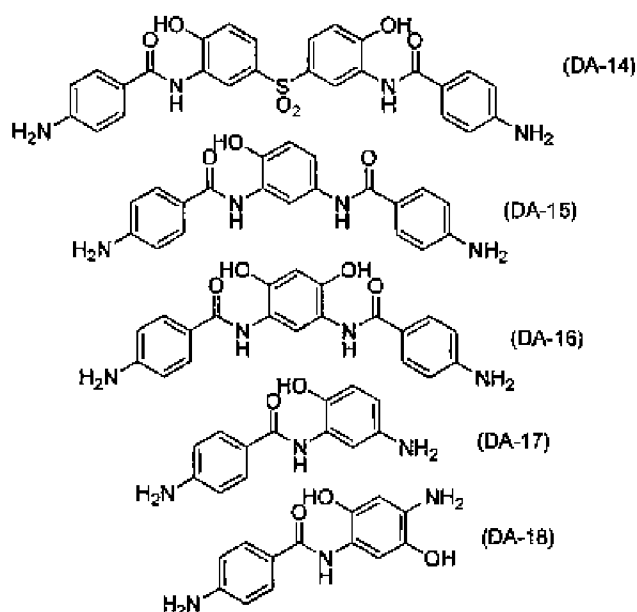
【0021】 [化 8]





【0022】 [化 9]

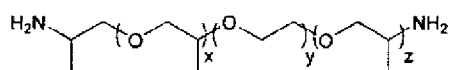




【0023】 又，作為較佳的例，亦可列舉於主鏈具有至少兩個以上的伸烷基二醇單元之二胺。較佳為於一分子中組合包含兩個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一個或兩者之二胺，更佳為不包含芳香環之二胺。作為具體例，可列舉 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、JEFFAMINE（註冊商標）ED-600、JEFFAMINE（註冊商標）ED-900、JEFFAMINE（註冊商標）ED-2003、JEFFAMINE（註冊商標）EDR-148、JEFFAMINE（註冊商標）EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為產品名，HUNTSMAN 公司製）、1-（2-（2-（2-胺基丙氧基）乙氧基）丙氧基）丙烷-2-胺、1-（1-（1-（2-胺基丙氧基）丙烷-2-基）氧基）丙烷-2-胺等，但並不限定於這些。

以下示出 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、JEFFAMINE（註冊商標）ED-600、JEFFAMINE（註冊商標）ED-900、JEFFAMINE（註冊商標）ED-2003、JEFFAMINE（註冊商標）EDR-148、JEFFAMINE（註冊商標）EDR-176 的結構。

【0024】 [化 10]



KH-511 ($y = 2.0, x+z = 1.2$)
 ED-600 ($y = 9.0, x+z = 3.6$)
 ED-900 ($y = 12.5, x+z = 6.0$)
 ED-2003 ($y = 39.0, x+z = 6.0$)



EDR-148



EDR-176

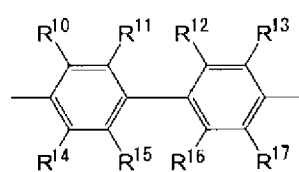
【0025】 上述中， x 、 y 、 z 為平均值。

【0026】 從所得到之硬化膜的柔軟性的觀點考慮， R^{111} 由 $-Ar-L-Ar-$ 表示為較佳。其中， Ar 分別獨立地為芳香族烴基， L 為包含可以被氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NHCO-$ 、以及包含上述中的兩個以上的組合之基團。 Ar 係伸苯基為較佳， L 係可以由氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 為進一步較佳。其中，脂肪族烴基係伸烷基為較佳。

【0027】 從 i 射線透過率的觀點考慮， R^{111} 係由下述式 (51) 或式 (61) 表示之 2 價有機基為較佳。尤其，從 i 射線透過率、易獲得的觀點考慮，由式 (61) 表示之 2 價有機基為更佳。

式 (51)

[化 11]



(51)

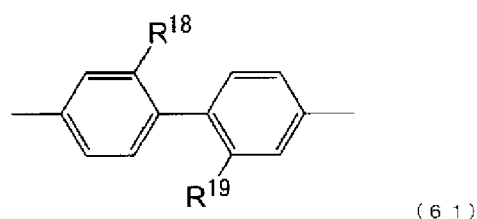
式 (51) 中， $R^{10} \sim R^{17}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或 1 價有

機基， $R^{10} \sim R^{17}$ 中的至少一個為氟原子、甲基、氟甲基、二氟甲基或三氟甲基。

當 $R^{10} \sim R^{17}$ 為 1 價有機基時，可列舉碳數 1~10（較佳為碳數 1~6）的未經取代的烷基、碳數 1~10（較佳為碳數 1~6）的氟化烷基等。

式（61）

[化 12]



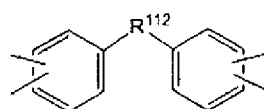
式（61）中， R^{18} 及 R^{19} 分別獨立地為氟原子、氟甲基、二氟甲基或三氟甲基。

作為賦予式（51）或（61）的結構之二胺化合物，可列舉二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙（三氟甲基）-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙（氟）-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基八氟聯苯等。可以使用該等中的一種，亦可以組合使用兩種以上。

【0028】 式（1）中的 R^{115} 表示 4 價有機基。作為 4 價有機基，包含芳香環之 4 價有機基為較佳，由下述式（5）或式（6）表示之基團為更佳。

式（5）

[化 13]



式(5)中， R^{112} 係選自單鍵或可以由氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-NHCO-以及包括該等的組合之基團為較佳，係選自單鍵、可以由氟原子取代之碳數 1~3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-之基團為更佳，選自包括-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-之組中之 2 價基團為進一步較佳。

【0029】 式(6)

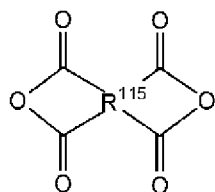
[化 14]



【0030】 關於由式(1)中的 R^{115} 表示之 4 價有機基，具體而言，可列舉從四羧酸二酐去除酸二酐基之後殘存之四羧酸殘基等。四羧酸二酐可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。四羧酸二酐係由下述式(O)表示之化合物為較佳。

式(O)

[化 15]



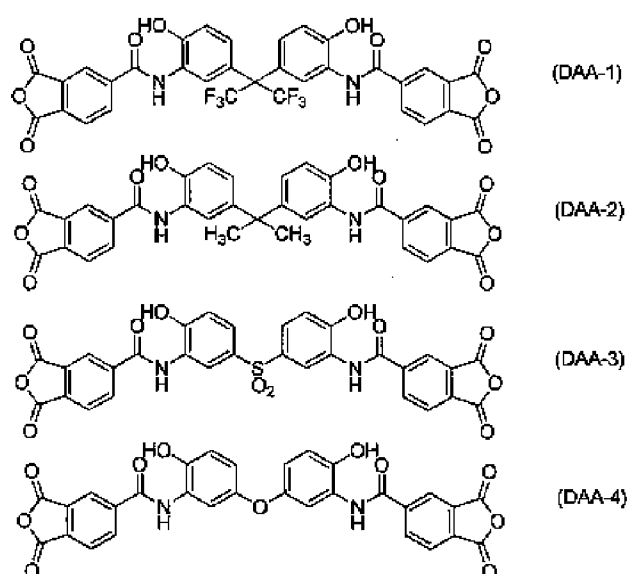
式(O)中， R^{115} 表示 4 價有機基。 R^{115} 的定義與式(1)的 R^{115} 相同。

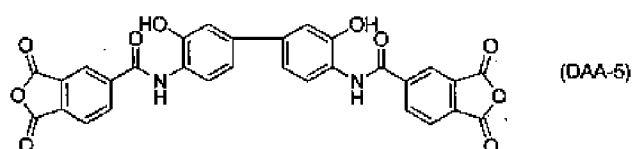
【0031】 作為四羧酸二酐的具體例，可例示選自均苯四甲酸、均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫

醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧代二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐及該等的碳數 1~6 的烷基衍生物和/或碳數 1~6 的烷氧基衍生物中之至少一種。

【0032】 又，作為較佳例還可列舉下述中所示出之四羧酸二酐(DAA-1)~(DAA-5)。

[化 16]





【0033】 式（1）中， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。

本發明中，由式（1）表示之重複單元的至少一種為 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 中的至少一個含有上述中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基之重複單元為較佳。具體而言，例示 R^{113} 及 R^{114} 含有酸基之情況或 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 為 $-COOH$ 之情況等， $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 為 $-COOH$ 之情況為較佳。

又，本發明中，由式（1）表示的重複單元的至少一種中， R^{113} 及 R^{114} 的至少一個係含有自由基聚合性基之重複單元為較佳。作為自由基聚合性基，為藉由自由基的作用，能夠進行交聯反應之基團，且作為較佳的例子，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團。

關於本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物，作為較佳的態樣可例示如下態樣，亦即包含 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 中的至少一個（較佳為兩者）含有上述中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基之重複單元（1A）、 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個（較佳為這兩者）含有自由基聚合性基之重複單元（1B）這兩者之態樣、包含 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 中的一個含有上述中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基， R^{113} 及 R^{114} 中的另一個（不含有酸基者）含有自由基聚合性基之重複單元（1C）之態樣、以及包含重複單元（1A）及重複單元（1B）中的至少一個和重複單元（1C）之態樣。

樣。

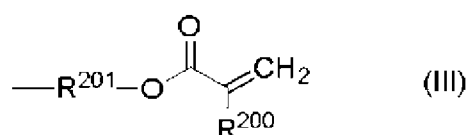
本發明中，上述重複單元（1A）與重複單元（1B）的莫耳比率係 99:1～80:20 為較佳，98:2～90:10 為更佳。

本發明中，上述重複單元（1A）、重複單元（1B）及重複單元（1C）的合計較佳為佔聚醯亞胺前驅物的總重複單元的 80 莫耳%以上，更佳為佔 90 莫耳%以上，進一步較佳為佔 95%以上。

進而，本發明中，聚醯亞胺前驅物中所含有之自由基聚合性基的數量與 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基的數量之比係 80:20～99:1 為較佳，90:10～98:2 為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可舉出乙烯基、（甲基）烯丙基、由下述式（III）表示之基團等，（甲基）丙烯酸基為較佳，（甲基）丙烯醯氧基為更佳。

【0034】 [化 17]



【0035】 式（III）中， R^{200} 表示氫原子或甲基，甲基為更佳。

式（III）中， R^{201} 表示碳數 2～12 的伸烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 或碳數 4～30 的聚氧化伸烷基。

較佳的 R^{201} 的例中，可列舉伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ，伸乙基、伸丙基、三亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 為更佳。

特佳為 R^{200} 係甲基， R^{201} 係仲乙基。

作為由 R^{113} 或 R^{114} 表示之 1 價有機基，可較佳地使用提高顯影液的溶解度之有機基。

【0036】 當 R^{113} 或 R^{114} 為 1 價有機基時，可舉出具有與構成芳基之碳鍵結之 1、2 或 3 個酸基，較佳為具有 1 個酸基之芳香族基及烷基等。具體而言，可列舉具有酸性基團之碳數 6~20 的芳香族基、具有酸性基團之碳數 7~25 的芳烷基。更具體而言，可列舉具有酸性基團之苯基及具有酸性基團之苄基。酸性基係 OH 基為較佳。

從對水性顯影液的溶解性的觀點考慮， R^{113} 或 R^{114} 係氫原子、2-羥基苄基、3-羥基苄基及 4-羥基苄基為更佳。

【0037】 從對有機溶劑的溶解度的觀點考慮， R^{113} 或 R^{114} 係 1 價有機基為較佳。作為 1 價有機基，包含直鏈或支鏈烷基、環狀烷基、芳香族基為較佳，被芳香族基取代之烷基為更佳。

烷基的碳數係 1~30 為較佳。烷基可以係直鏈、支鏈、環狀中的任一個。作為直鏈或支鏈烷基，例如，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十八烷基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、1-乙基戊基及 2-乙基己基。環狀烷基可以係單環環狀烷基，亦可以係多環環狀烷基。作為單環環狀的烷基，例如，可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。作為多環環狀的烷基，例如，可列舉金剛烷基、降莰基、莰基、莰烯基 (camphenyl)、十氫萘基、

三環癸烷基、四環癸烷基、莰二醯基、二環己基及蒎烯基(pinenyl)。
其中，從兼顧與針對曝光的高感度化的觀點考慮，環己基為最佳。
又，作為被芳香族基取代之烷基，被後述之芳香族基取代之直鏈烷基為較佳。

作為芳香族基，可列舉經取代或未經取代之苯環、萘環、戊搭烯環、茛環、萵環、庚搭烯環、茛烯環、茈環、稠五苯環、茈烯環、菲環、蔥環、稠四苯環、蒽環、三仲苯環、萸環、聯苯環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、吲哚環、吲哚環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、異苯并呋喃環、喹啉環、喹啉環、酞嗪環、萘啶環、喹啉環、喹噁啉環、喹噁啉環、異喹啉環、呋喃環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、色烯環、吡嗪環、啡噻環、啡噻吡環或啡吡環。苯環為最佳。

【0038】 式(1)中，當 R^{113} 係氫原子時或 R^{114} 係氫原子時，聚醯亞胺前驅物可以與具有烯屬不飽和鍵之第三胺化合物形成共軛鹼。作為具有該等乙烯性不飽和鍵之第三胺化合物的例子，可舉出 N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸酯。

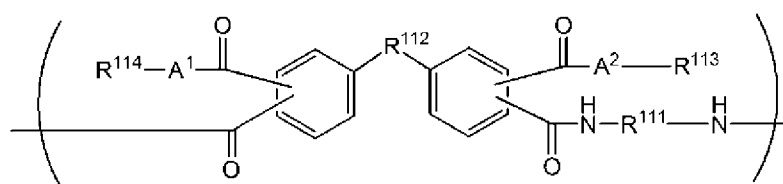
【0039】 又，聚醯亞胺前驅物中，於結構單元中具有氟原子亦為較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0040】 又，以提高與基板的黏合性為目的，可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚合。具體而言，作為二胺成分，可列舉雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷等。

【0041】 由式(1)表示之重複單元係由式(1-A)表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物的至少一種係具有由式(1-A)表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由該等結構，能夠進一步增加曝光寬容度的寬度。

式(1-A)

[化 18]



式(1-A)中， A^1 及 A^2 表示氧原子， R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示2價有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或1價有機基。

【0042】 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} (包含 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$)的定義分別獨立地與式(1)中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} (包含 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$)相同，較佳範圍亦相同。

R^{112} 的定義與式(5)中的 R^{112} 相同，較佳範圍亦相同。

【0043】 聚醯亞胺前驅物中，由式(1)表示之重複單元可以係一種，亦可以係兩種以上。又，可以包含由式(1)表示之重複單元的結構異構體。又，除了上述的式(1)的重複單元以外，聚醯亞胺前驅物還可以包含其他種類的重複結構單元。

【0044】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一實施方式，可例示總重複單元的50莫耳%以上，進而為70莫耳%以上，尤其90莫

耳%以上係由式（1）表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物。

【0045】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量（ M_w ）較佳為 2000～500000，更佳為 5000～100000，進一步較佳為 10000～50000。又，數平均分子量（ M_n ）較佳為 800～250000，更佳為 2000～50000，進一步較佳為 4000～25000。

聚醯亞胺前驅物的分散度係 1.5～2.5 為較佳。

【0046】 聚醯亞胺前驅物可藉由使二羧酸或二羧酸衍生物與二胺反應而得到。較佳為使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化之後，使其與二胺反應而得到。

聚醯亞胺前驅物的製造方法中，進行反應時，使用有機溶劑為較佳。有機溶劑可以係一種，亦可以係兩種以上。

作為有機溶劑，能夠依原料適當設定，可例示吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯烷酮及 N-乙基吡咯烷酮。

【0047】 本發明中，又如上述，於使二羧酸或二羧酸衍生物與二胺反應之後，於主鏈的末端添加胺基，從而亦能夠調整聚合物前驅物的胺值。作為於主鏈的末端添加胺基之方法，於二羧酸或來自於二羧酸衍生物的重複單元的末端添加具有胺基或羥基之胺化合物之方法為較佳。

作為具有羥基之胺化合物，可舉出 5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、

4-胺基苯硫酚等。可以將該等使用兩種以上，亦可以使具有複數個羥基之胺化合物發生反應。

作為具有胺基之胺化合物，例示 N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、1-(2-胺基乙基)哌啶、2-咪啉基乙胺。可以將該等使用兩種以上，亦可以使具有複數個胺基之胺化合物發生反應。

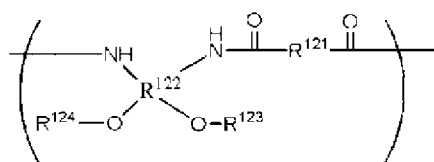
【0048】 製造聚醯亞胺前驅物時，包括析出固體之步驟為較佳。具體而言，使反應液中的聚醯亞胺前驅物沉澱於水中，使四氫呋喃等聚醯亞胺前驅物溶解於可溶性溶劑，藉此能夠進行固體析出。

【0049】 <<<聚苯并呋唑前驅物>>>

本發明中所使用之聚苯并呋唑前驅物包含由下述式(2)表示之重複單元為較佳。

式(2)

[化 19]



式(2)中， R^{121} 表示2價有機基， R^{122} 表示4價有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或1價有機基。

【0050】 式(2)中， R^{121} 表示2價有機基。作為2價有機基，包含脂肪族基及芳香族基中的至少一種之基團為較佳。作為脂肪族基，直鏈脂肪族基為較佳。 R^{121} 來自於4,4'-氧代二苯甲醯氯等為較佳。

式(2)中， R^{122} 表示4價有機基。作為4價有機基，其定義與上述式(1)中的 R^{115} 相同，較佳範圍亦相同。 R^{122} 來自於2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷等為較佳。

式(2)中， R^{123} 及 R^{124} 的定義與式(1)中的 R^{113} 及 R^{114} 相同，較佳範圍亦相同。亦即，式(2)中， R^{123} 及 R^{124} 中的至少一個具有自由基聚合性基為較佳。

本發明中，由式(2)表示之重複單元的至少一種係包含 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個含有上述中和點的pH在7.0~12.0的範圍之酸基之重複單元為較佳。具體而言，例示 R^{123} 及 R^{124} 含有酸基之情況或 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個含有 $-COOH$ 之情況等， $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個含有 $-COOH$ 為較佳。

又，本發明中，由式(2)表示之重複單元的至少一種係 R^{123} 及 R^{124} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元為較佳。作為自由基聚合性基，為藉由自由基的作用而能夠交聯反應之基團，作為較佳的例子，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團。

關於本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物，作為較佳的態樣可例示如下態樣，亦即包含 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個(較佳為兩者)含有上述中和點的pH在7.0~12.0的範圍之酸基之重複單元(2A)和 R^{123} 及 R^{124} 中的至少一個(較佳為兩者)含有自由基聚合性基之重複單元(2B)這兩者之態樣、包含 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的一者含有上述中和點的pH在7.0~12.0的

範圍之酸基， R^{123} 及 R^{124} 中的另一者（不含有酸基者）含有自由基聚合性基之重複單元（2C）之態樣，包含重複單元（2A）及重複單元（2B）中的至少一個和重複單元（2C）之態樣。

本發明中，上述重複單元（2A）與重複單元（2B）的莫耳比率係 99:1～80:20 為較佳，98:2～90:10 為更佳。

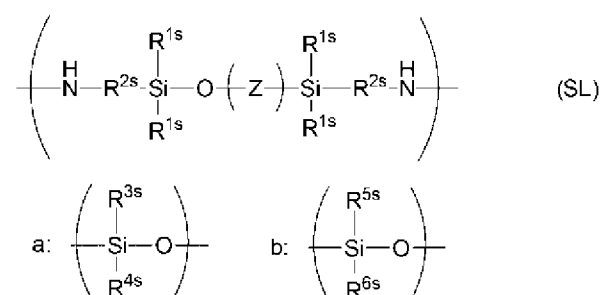
本發明中，上述重複單元（2A）、重複單元（2B）及重複單元（2C）的合計較佳為佔聚苯并呋啞前驅物的總重複單元的 80 莫耳 % 以上，更佳為佔 90 莫耳 % 以上，進一步較佳為佔 95 % 以上。

進而，本發明中，聚苯并呋啞前驅物中所含有之自由基聚合性基的數量與 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基的數量之比係 80:20～99:1 為較佳，90:10～98:2 為更佳。

【0051】除了上述的式（2）的重複單元以外，聚苯并呋啞前驅物還可以包含其他種類的重複結構單元。

從能夠抑制伴隨閉環的硬化膜的翹曲的產生之方面考慮，聚苯并呋啞前驅物包含由下述式（SL）表示之二胺殘基來作為其他種類的重複結構單元為較佳。

【0052】 [化 20]



式（SL）中，Z 具有 a 結構和 b 結構， R^{1s} 為氫原子或碳數 1

～10 的烴基， R^{2s} 為碳數 1～10 的烴基， R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} 中的至少一個為芳香族基，剩餘為氫原子或碳數 1～30 的有機基，且可以分別相同亦可以不同。a 結構及 b 結構的聚合可以係嵌段聚合或隨機聚合。Z 部分中，a 結構為 5～95 莫耳%，b 結構為 95～5 莫耳%，a+b 為 100 莫耳%。

【0053】 式 (SL) 中，作為較佳的 Z，可列舉 b 結構中的 R^{5s} 及 R^{6s} 為苯基者。又，由式 (SL) 表示之結構的分子量係 400～4,000 為較佳，500～3,000 為更佳。分子量能夠藉由通常所使用之凝膠滲透層析法求出。藉由將上述分子量設為上述範圍，能夠兼備降低聚苯并呋啞前驅物的脫水閉環後的彈性率，且抑制硬化膜的翹曲之效果和提高溶解性之效果。

【0054】 當作為其他種類的重複結構單元包含由式 (SL) 表示之二胺殘基時，從可提高鹼溶性的方面考慮，還包含從四羧酸二酐去除酸二酐之後殘存之四羧酸殘基來作為重複結構單元為較佳。作為該等四羧酸殘基的例，可列舉式 (1) 中的 R^{115} 的例。

【0055】 聚苯并呋啞前驅物的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 2000～500000，更佳為 5000～100000，進一步較佳為 10000～50000。又，數平均分子量 (M_n) 較佳為 800～250000，更佳為 2000～50000，進一步較佳為 4000～25000。

聚苯并呋啞前驅物的分散度係 1.5～2.5 為較佳。

【0056】 本發明的感光性樹脂組成物中的聚合物前驅物的含量相對於組成物的總固體成分係 20～100 質量%為較佳，30～99 質量

%為更佳，40～98 質量%為進一步較佳，50～95 質量%為進一步較佳，60～95 質量%為進一步較佳，70～95 質量%為進一步較佳。

聚合物前驅物可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上時，總量成為上述範圍為較佳。

【0057】 <<光自由基聚合起始劑>>

本發明的組成物含有光自由基聚合起始劑。

作為能夠使用於本發明中的光自由基聚合起始劑，並無特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當選擇。例如，對從紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之光自由基聚合起始劑為較佳。又，可以係與光激發之增感劑產生一些作用，並生成活性自由基之活性劑。

光自由基聚合起始劑至少含有一種於約 300～800 nm(較佳為 330～500 nm)的範圍內至少具有約 50 莫耳吸光係數之化合物為較佳。化合物的莫耳吸光係數能夠利用公知的方法來進行測定。例如，藉由紫外可見分光光度計(Varian 公司製 Cary-5 spectrophotometer)，並使用乙酸乙酯溶劑而於 0.01 g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0058】 藉由本發明的組成物包含光自由基聚合起始劑，將本發明的組成物應用於半導體晶圓等基板而形成感光性樹脂組成物層之後，照射光，藉此發生因自由基引起之硬化，並能夠降低光照射部中的溶解性。因此，例如具有如下優點，亦即經由具有僅遮蔽電極部之圖案之光遮罩對感光性樹脂組成物層進行曝光，藉此依電

極的圖案能夠簡單地製作溶解性不同之區域。

【0059】 作為光自由基聚合起始劑，能夠任意使用公知的化合物，例如，可列舉鹵化烴衍生物（例如具有三吡啶骨架之化合物、具有嘔二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、脞衍生物等脞化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎘鹽、酮脞醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。關於該等的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182 段的記載，並將該內容編入本說明書中。

【0060】 作為酮化合物，例如，可例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。市售品中，還可較佳地使用 KAYACURE DETX（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）。

【0061】 作為光自由基聚合起始劑，還能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化合物。更具體而言，例如，還能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中所記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中所記載之醯基氧化膦系起始劑。

作為羥基苯乙酮系起始劑，能夠使用 IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR（DAROCUR 為註冊商標）1173、IRGACURE 500、IRGACURE 2959、IRGACURE 127（產品

名：均為 BASF 公司製)。

作為胺基苯乙酮系起始劑，能夠使用作為市售品之 IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379 (商品名：均為 BASF 公司製)。

作為胺基苯乙酮系起始劑，還能夠使用極大吸收波長與 365 nm 或 405 nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中所記載之化合物。

作為醯基磷系起始劑，可列舉 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化磷等。又，能夠使用作為市售品之 IRGACURE-819 或 IRGACURE-TPO (商品名：均為 BASF 公司製)。

作為茂金屬化合物，例示 IRGACURE-784(BASF 公司製)等。

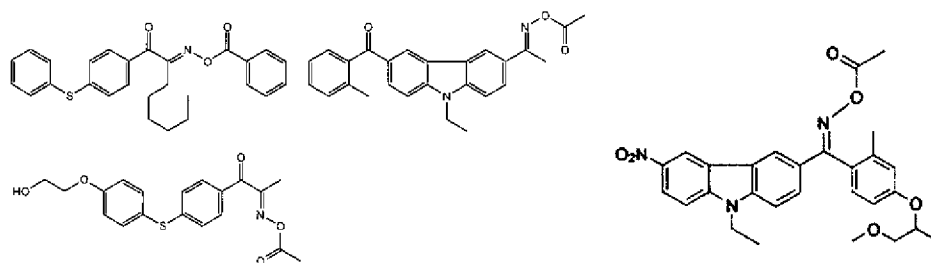
【0062】 作為光自由基聚合起始劑，更佳為列舉𠵼化合物。藉由使用𠵼化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。𠵼化合物中，曝光寬容度(曝光餘量)較廣，且還作為光鹼產生劑而發揮功能，因此為特佳。

作為𠵼化合物的具體例，能夠使用日本特開 2001-233842 號公報中所記載之化合物、日本特開 2000-80068 號公報中所記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載之化合物。

作為較佳的𠵼化合物，例如可列舉下述結構的化合物、3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-

(4-甲磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮以及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。

[化 21]



市售品中，還可較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04 (以上為 BASF 公司製)、ADEKA OPTOMER N-1919(ADEKA CORPORATION 製、日本特開 2012-14052 號公報中所記載之光自由基聚合起始劑 2)。又，能夠使用 TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製)、ADEKAARKLS NCI-831 及 ADEKAARKLS NCI-930 (ADEKA CORPORATION 製)。又，能夠使用 DFI-091 (DAITO CHEMIX Co.,Ltd.製)。

進而，還能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為該等肟化合物的具體例，可列舉日本特開 2010-262028 號公報中所記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中所記載之化合物 24、36~40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中所記載之化合物 (C-3) 等。

作為最佳之肟化合物，可列舉日本特開 2007-269779 號公報中所示出之具有特定取代基之肟化合物、日本特開 2009-191061 號

公報中所示出之具有硫芳基之脞化合物等。

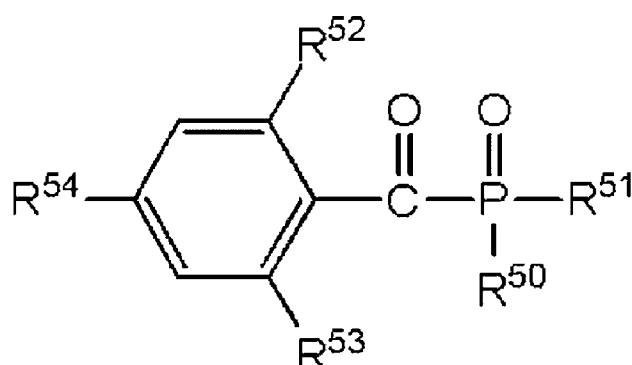
【0063】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑係選自包括三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚體、鎘鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基嘔二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物之組中之化合物。

更佳的光自由基聚合起始劑係三鹵甲基三吡化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚體、鎘鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自包括三鹵甲基三吡化合物、 α -胺基酮化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物之組中之至少一種化合物為進一步較佳，使用茂金屬化合物或脞化合物為更進一步較佳，脞化合物為更進一步較佳。

又，光自由基聚合起始劑還能夠使用二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮（米蚩酮（Michler's ketone））等 N,N'-四烷基-4,4'-二胺基二苯甲酮,2-苄基-2-二甲基胺基-1-（4-咪唑基苯基）-丁酮-1、2-甲基-1-[4-（甲硫基）苯基]-2-咪唑基-丙酮-1 等芳香族酮、烷基蒽醌等與芳香環進行縮環而成的醌類、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、苄基二甲基縮酮等苄基衍生物等。又，還能夠使用由下述式（I）表示之化合

物。

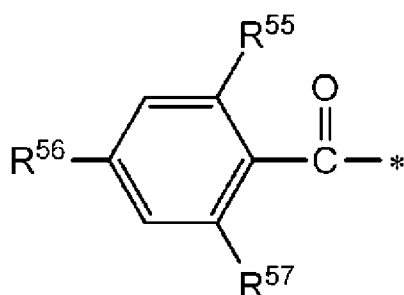
[化 22]



式 (I)

式 (I) 中， R^{50} 係碳數 1~20 的烷基、因 1 個以上的氧原子而中斷之碳數 2~20 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基、苯基、由碳數 1~20 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基、鹵素原子、環戊基、環己基、碳數 2~12 的烯基、因 1 個以上的氧原子而中斷之碳數 2~18 的烷基及碳數 1~4 的烷基中的至少一個取代之苯基或聯苯基， R^{51} 係由式 (II) 表示之基團，或者係與 R^{50} 相同的基團， $R^{52} \sim R^{54}$ 各自獨立地係碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基或鹵素。

[化 23]



式 (II)

式中， $R^{55} \sim R^{57}$ 與上述式 (I) 的 $R^{52} \sim R^{54}$ 相同。

【0064】 又，光自由基聚合起始劑還能夠使用國際公開 WO2015/125469 號的 0048~0055 段中所記載之化合物。

【0065】 光自由基聚合起始劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分係 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 1~15 質量%，更進一步較佳為 1~10 質量%。光自由基聚合起始劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上的光自由基聚合起始劑時，其合計係上述範圍為較佳。

【0066】 <<熱自由基聚合起始劑>>

本發明的組成物於不脫離本發明的宗旨之範圍內可以含有熱自由基聚合起始劑。

熱自由基聚合起始劑係藉由熱的能量而產生自由基，並開始或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，能夠進行聚合物前驅物的環化，並且進行聚合物前驅物的聚合反應，因此能夠實現更高度的耐熱化。

作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可列舉日本特開 2008-63554 號公報的 0074~0118 段中所記載之化合物。

【0067】 當含有熱自由基聚合起始劑時，其含量相對於本發明的組成物的總固體成分係 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 5~15 質量%。熱自由基聚合起始劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上的熱自由基聚合起始劑時，其合計係上述範圍為較佳。

【0068】 <<溶劑>>

本發明的組成物含有溶劑。溶劑能夠任意使用公知者。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，可列舉酯類、醚類、酮類、芳香族

烴類、亞砷類、醯胺類等化合物。

作為酯類，例如作為較佳者，可列舉乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、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-烷氧基丙酸烷基酯類（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-烷氧基丙酸烷基酯類（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、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等。

作為醚類，例如作為較佳者，可列舉二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等。

作為酮類，例如作為較佳者，可列舉甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮等。

作為芳香族烴類，例如作為較佳者，可列舉甲苯、二甲苯、苯甲醚、檸檬烯等。

作為亞砒類，例如作為較佳者，可列舉二甲基亞砒。

作為醯胺類，作為較佳者，可列舉 N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等。

【0069】 關於溶劑，從塗佈面狀的改良等的觀點考慮，混合兩種以上之形態亦為較佳。其中，由選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、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、環己酮、環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砒、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯中之兩種以上構成之混合溶液為較佳。同時使用二甲基亞砒和 γ -丁內酯為特佳。

【0070】 關於溶劑的含量，從塗佈性的觀點考慮，設為本發明的組成物的總固體成分濃度成為 5～80 質量%之量為較佳，設為本發明的組成物的總固體成分濃度成為 5～70 質量%的量為進一步較佳，設為本發明的組成物的總固體成分濃度成為 10～60 質量%為特佳。溶劑的含量依所希望的厚度和塗佈方法來進行調節即可。

溶劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上溶劑時，其合計為上述範圍為較佳。

【0071】 << 自由基聚合性化合物 >>

本發明的組成物包含除了聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物（以下，稱為“聚合性單體”）為較佳。藉由設為該等構成，能夠形成耐熱性優異之硬化膜。

【0072】 聚合性單體能夠使用具有自由基聚合性基之化合物。作為自由基聚合性基，可列舉苯乙烯基、乙烯基、（甲基）丙烯醯基及烯丙基等具有烯屬不飽和鍵之基團。自由基聚合性基係（甲基）丙烯醯基為較佳。

【0073】 聚合性單體所具有之自由基聚合性基的數量可以是一個，亦可以是兩個以上，但聚合性單體具有兩個以上的自由基聚合性基為較佳，具有 3 個以上為更佳。上限係 15 個以下為較佳，10 個以下為更佳，8 個以下為進一步較佳。

【0074】 聚合性單體的分子量係 2000 以下為較佳，1500 以下為更佳，900 以下為進一步較佳。聚合性單體的分子量的下限係 100 以上為較佳。

【0075】 從顯影性的觀點考慮，本發明的組成物含有至少一種包含兩個以上的聚合性基之 2 官能以上的聚合性單體為較佳，含有至少一種 3 官能以上的聚合性單體為更佳。又，亦可以係 2 官能聚合性單體與 3 官能以上的聚合性單體的混合物。此外，聚合性單體的官能基數是指，1 分子中的自由基聚合性基的數。

【0076】 作為聚合性化合物的具體例，可列舉不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、馬來酸等）或其酯類、醯胺類，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯及不飽和

羧酸與多元胺化合物的醯胺類。又，還可較佳地使用羥基或胺基、巯基等具有親和性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物、與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。又，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的加成反應物及鹵素基或甲苯磺醯氧基等具有脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦為較佳。又，作為另一例，替代上述不飽和羧酸，能夠使用被不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等取代之化合物組。作為具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0113～0122 段的記載，並將該等內容編入本說明書中。

【0077】 又，聚合性單體於常壓下具有 100℃ 以上的沸點的化合物亦較佳。作為其例，能夠列舉聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己二醇（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（丙烯醯氧基丙基）醚、三（丙烯醯氧基乙基）異三聚氰酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行（甲基）丙烯酸酯化之化合物、日本特公昭 48-41708 號公報、日本特公昭 50-6034 號公報、日本特開昭 51-37193 號公報中所記載之（甲基）丙烯酸胺基甲酸酯類、日本特開昭 48-64183 號公報、日本特公昭 49-43191 號公

報、日本特公昭 52-30490 號公報中所記載之聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、以及該等的混合物。此外，日本特開 2008-292970 號公報的 0254～0257 段中所記載之化合物亦適宜。又，還能夠列舉使多官能羧酸與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和基的化合物進行反應而獲得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

又，作為其他較佳的聚合性單體，還能夠使用日本特開 2010-160418 號公報、日本特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號等中所記載之具有茈環，且具有 2 個以上的含有乙烯性不飽和鍵的基團的化合物或卡多(cardo)樹脂。

進而，作為其他例，還能夠列舉日本特公昭 46-43946 號公報、日本特公平 1-40337 號公報、日本特公平 1-40336 號公報中所記載之特定的不飽和化合物、日本特開平 2-25493 號公報中所記載之乙烯基膦酸系化合物等。又，還能夠使用日本特開昭 61-22048 號公報中所記載之包含全氟烷基的化合物。進而，還能夠使用“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20、No.7、300 頁～308 頁(1984 年)中作為光硬化性單體及寡聚物所介紹者。

【0078】除了上述以外，還能夠較佳地使用日本特開 2015-034964 號公報的 0048～0051 段中所記載之化合物，並將該等內容編入本說明書中。

【0079】又，於日本特開平 10-62986 號公報中作為式(1)及式

(2) 且與其具體例一同記載之如下化合物還能用作聚合性單體，該化合物係於多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

【0080】 進而，還能夠使用日本特開 2015-187211 號公報的 0104～0131 段中所記載之化合物來用作聚合性單體，並將該等內容編入本說明書中。

【0081】 作為聚合性單體，二新戊四醇三丙烯酸酯(作為市售品為 KAYARAD D-330;Nippon Kayaku Co.,Ltd.製)、二新戊四醇四丙烯酸酯(作為市售品為 KAYARAD D-320;Nippon Kayaku Co.,Ltd.製、A-TMMT:Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製)、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(作為市售品為 KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.製)、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(作為市售品為 KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.製、A-DPH;Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製)及該等的(甲基)丙烯酸基經由乙二醇殘基、丙二醇殘基鍵結之結構為較佳。亦能夠使用該等的寡聚物類型。

【0082】 作為聚合性單體的市售品，例如可列舉 Sartomer Company, Inc 製的作為具有 4 個伸乙氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯之 SR-494、作為具有 4 個乙烯氧基鏈之 2 官能丙烯酸甲酯之 Sartomer Company, Inc 製 SR-209、Nippon Kayaku Co.,Ltd.製的作為具有 6 個伸戊氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯之 DPCA-60、作為具有 3 個異伸丁氧基鏈之 3 官能丙烯酸酯之 TPA-330、NK 酯 M-40G、

NK 酯 4G、NK 酯 M-9300、NK 酯 A-9300、UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd 製)、DPHA-40H (Nippon Kayaku Co.,Ltd.製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600 (Kyoisha chemical Co.,Ltd.製)、BLEMME PME400 (NOF CORPORATION. 製) 等。

【0083】 關於聚合性單體，如日本特公昭 48-41708 號公報、日本特開昭 51-37193 號公報、日本特公平 2-32293 號公報、日本特公平 2-16765 號公報中所記載之那樣的胺基甲酸酯丙烯酸酯類、日本特公昭 58-49860 號公報、日本特公昭 56-17654 號公報、日本特公昭 62-39417 號公報、日本特公昭 62-39418 號公報中所記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物類亦為較佳。進而，作為聚合性單體，還能夠使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 1-105238 號公報中所記載之於分子內具有胺基結構或硫化物結構之化合物。

【0084】 聚合性單體可以係具有羧基、磺基、磷酸基等酸基之聚合性單體。具有酸基之聚合性單體中，脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐反應而具有酸基之聚合性單體為更佳。特佳為使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐反應而具有酸基之聚合性單體中，脂肪族多羥基化合物係作為新戊四醇和/或二新戊四醇之化合物。作為市售品，例如，作為 TOAGOSEI CO.,Ltd. 製多元酸改質丙烯酸類寡聚物，可列舉 M-510、M-520 等。

具有酸基之聚合性單體可以單獨使用一種，亦可以混合使用兩種以上。又，依需要，可同時使用不具有酸基之聚合性單體和具有酸基之聚合性單體。

具有酸基之聚合性單體的較佳的酸值係 $0.1 \sim 40 \text{ mgKOH/g}$ ，特佳為 $5 \sim 30 \text{ mgKOH/g}$ 。聚合性單體的酸值只要在上述範圍內，則製造或操作性優異，進而顯影性優異。又，聚合性亦良好。

【0085】從良好的聚合性和耐熱性的觀點考慮，聚合性單體的含量相對於本發明的組成物的總固體成分係 $1 \sim 50 \text{ 質量\%}$ 為較佳。下限係 $5 \text{ 質量\%}$ 以上為更佳。上限係 $30 \text{ 質量\%}$ 以下為更佳。聚合性單體可以單獨使用一種，亦可以混合使用兩種以上。

又，聚合物前驅物與聚合性單體的質量比例（聚合物前驅物/聚合性單體）係 $98/2 \sim 10/90$ 為較佳， $95/5 \sim 30/70$ 為更佳， $90/10 \sim 50/50$ 為進一步較佳。聚合物前驅物與聚合性單體的質量比例只要係上述範圍，則能夠形成聚合性及耐熱性更加優異之硬化膜。

【0086】從抑制因硬化膜的彈性率控制引起之翹曲的觀點考慮，本發明的組成物能夠較佳地使用單官能聚合性單體。作為單官能聚合性單體，可較佳地使用正丁基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、2-羥乙基（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、環己基（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-羥甲基（甲基）丙烯酸醯胺、縮水甘油基（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇單（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙

烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己內醯胺等 N-乙烯基化合物類、烯丙基縮水甘油醚、鄰苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等烯丙基化合物類等。作為單官能聚合性單體，為了抑制曝光前的揮發，於常壓下具有 100℃ 以上的沸點之化合物亦為較佳。

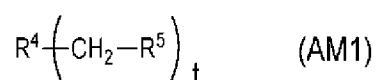
【0087】 <<其他聚合性化合物>>

本發明的組成物還能夠含有上述之聚合物前驅物及自由基聚合性化合物以外的其他聚合性化合物。作為其他聚合性化合物，可列舉具有羥甲基、烷氧甲基或醯氧甲基之化合物；環氧化合物；氧雜環丁烷化合物；苯并噁吡化合物。

【0088】 （具有羥甲基、烷氧甲基或醯氧甲基之化合物）

作為具有羥甲基、烷氧甲基或醯氧甲基之化合物，由下述式（AM1）表示之化合物為較佳。

【0089】 [化 24]

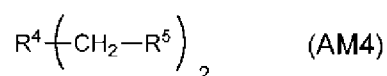


（式中，t 表示 1～20 的整數， R^4 表示碳數 1～200 的 t 價有機基， R^5 表示由 $-OR^6$ 或 $-OCO-R^7$ 表示之基團， R^6 表示氫原子或碳數 1～10 的有機基， R^7 表示碳數 1～10 的有機基。）

【0090】 相對於聚合物前驅物 100 質量份，由式（AM1）表示之化合物的含量係 5～40 質量份為較佳。進一步較佳為 10～35 質量份。又，其他聚合性化合物的總量中含有 10～90 質量%的由下述式（AM4）表示之化合物，含有 10～90 質量%的由下述式（AM5）

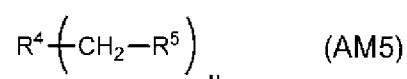
表示之化合物亦為較佳。

【0091】 [化 25]



(式中， R^4 表示碳數 1~200 的 2 價有機基， R^5 表示由 $-OR^6$ 或 $-OCO-R^7$ 表示之基團， R^6 表示氫原子或碳數 1~10 的有機基， R^7 表示碳數 1~10 的有機基。)

【0092】 [化 26]



(式中， u 表示 3~8 的整數， R^4 表示碳數 1~200 的 u 價有機基， R^5 表示由 $-OR^6$ 或 $-OCO-R^7$ 表示之基團， R^6 表示氫原子或碳數 1~10 的有機基， R^7 表示碳數 1~10 的有機基。)

【0093】 藉由使用具有上述羥甲基等之化合物，在凹凸的基板上應用了本發明的組成物時，能夠更加有效地抑制龜裂的產生。又，能夠形成圖案加工性優異，具有質量減少 5% 之溫度成為 350℃ 以上，更佳為成為 380℃ 以上的較高的耐熱性之硬化膜。作為由式 (AM4) 表示之化合物的具體例，可列舉 46DMOC、46DMOEP (以上為商品名，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、dimethylolBisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC (以上為商品名，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製)、NIKALAC MX-290 (以上為商品名，Sanwa

Chemical Co.,Ltd.製)、2,6-dimethoxymethyl-4-t-buthylphenol (2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基苯酚)、2,6-dimethoxymethyl-p-cresol (2,6-二甲氧基甲基-對甲酚)、2,6-diacethoxymethyl-p-cresol (2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚)等。

【0094】 又，作為由式 (AM5) 表示之化合物的具體例，可列舉 TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP (以上為商品名，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製)、TM-BIP-A (商品名，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製)、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MW-100LM (以上為商品名，Sanwa Chemical Co.,Ltd.製)。

【0095】 (環氧化合物 (具有環氧基之化合物))

作為環氧化合物，係於一分子中具有兩個以上的環氧基之化合物為較佳。環氧基於 200℃ 以下進行交聯反應，並且由於不會引起源自交聯之脫水反應而很難引起膜收縮。因此，藉由含有環氧化合物，可有效地抑制組成物的低溫硬化及硬化膜的翹曲。

【0096】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性率進一步降低，並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基是指，環氧乙烷的重複單元數為 2 以上，重複單元數係 2~15 為較佳。

【0097】 作為環氧化合物的例，能夠列舉雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、丙二醇二縮水甘油醚等伸烷基二醇型環氧樹脂、聚丙二醇二縮水甘油醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂、聚甲基(縮水

甘油氧基丙基)矽氧烷等含環氧基矽酮等，但並不限定於該等。具體而言，可列舉 EPICLON (註冊商標) 850-S、EPICLON (註冊商標) HP-4032、EPICLON (註冊商標) HP-7200、EPICLON (註冊商標) HP-820、EPICLON (註冊商標) HP-4700、EPICLON (註冊商標) EXA-4710、EPICLON (註冊商標) HP-4770、EPICLON (註冊商標) EXA-859CRP、EPICLON (註冊商標) EXA-1514、EPICLON (註冊商標) EXA-4880、EPICLON (註冊商標) EXA-4850-150、EPICLON (註冊商標) EXA-4850-1000、EPICLON (註冊商標) EXA-4816、EPICLON (註冊商標) EXA-4822 (以上為商品名，DIC Corporation 製)、RIKARESIN (註冊商標) BEO-60E (商品名，New Japan Chemical Co.,Ltd.製)、EP-4003S、EP-4000S (以上為商品名，ADEKA CORPORATION 製) 等。該等中，從抑制翹曲及耐熱性優異之方面考慮，含有聚環氧乙烷基之環氧樹脂為較佳。例如，EPICLON (註冊商標) EXA-4880、EPICLON (註冊商標) EXA-4822、RIKARESIN (註冊商標) BEO-60E 含有聚環氧乙烷基，因此為較佳。

【0098】 環氧化合物的含量相對於含雜環聚合物前驅物 100 質量份係 5~50 質量份為較佳，10~50 質量份為更佳，10~40 質量份為進一步較佳。環氧化合物的含量只要係 5 質量份以上，則能夠抑制所得到之硬化膜的翹曲，且只要係 50 質量份以下，則能夠進一步抑制因硬化時的回焊引起之圖案埋入。

【0099】 (氧雜環丁烷化合物 (具有氧雜環丁基之化合物))

作為氧雜環丁烷化合物，能夠列舉於一分子中具有兩個以上的氧雜環丁烷環之化合物、3-乙基-3-羥甲氧雜環丁烷、1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧雜環丁烷、1,4-苯二羧酸-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]酯等。作為具體的例，能夠較佳地使用 TOAGOSEI CO.,LTD.製 ARON OXETANE 系列(例如，OXT-121、OXT-221、OXT-191、OXT-223)，該等可以單獨使用，或者可以混合使用兩種以上。

【0100】 氧雜環丁烷化合物的含量相對於聚合物前驅物 100 質量份係 5～50 質量份為較佳，10～50 質量份為更佳，10～40 質量份為進一步較佳。

【0101】 (苯并呔啶化合物 (具有聚苯并呔啶基之化合物))

苯并呔啶化合物因源自開環加成反應之交聯反應而於硬化時不產生脫氣，進而減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此為較佳。

【0102】 作為苯并呔啶化合物的較佳的例，可列舉 B-a 型苯并呔啶、B-m 型苯并呔啶 (以上為商品名，Shikoku Chemicals Corporation 製)、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并呔啶加成物、酚醛清漆型二氫苯并呔啶化合物。該等可以單獨使用，或者可以混合兩種以上。

【0103】 苯并呔啶化合物的含量相對於聚合物前驅物 100 質量份係 5～50 質量份為較佳，10～50 質量份為更佳，10～40 質量份為進一步較佳。

【0104】 << 遷移抑制劑 >>

感光性樹脂組成物還包含遷移抑制劑為較佳。藉由包含遷移抑制劑，能夠有效地抑制源自金屬層（金屬配線）的金屬離子轉移到感光性樹脂組成物層內。

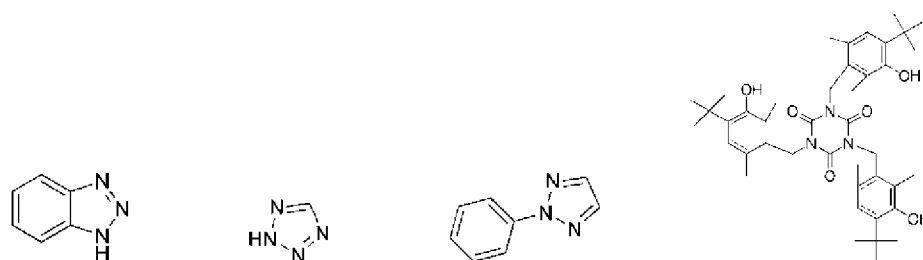
作為遷移抑制劑，並無特別限制，可列舉具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡唑環、異嘔唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、噻吡啶環、嘧啶環、吡吡啶環、哌啶環、咪啉環、2H-吡喃環及 6H-吡喃環、三吡啶環）之化合物、具有硫脲類及巯基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用三唑、苯并三唑等三唑系化合物、四唑、苯并四唑等四唑系化合物。

【0105】 又，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0106】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-15701 號公報的 0094 段中所記載之防鏽劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073～0076 段中所記載之化合物、日本特開 2011-59656 號公報的 0052 段中所記載之化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114、0116 段及 0118 段中所記載之化合物等。

【0107】 作為遷移抑制劑的具體例，可列舉下述化合物。

[化 27]



【0108】 當感光性樹脂組成物含有遷移抑制劑時，遷移抑制劑的含量相對於感光性樹脂組成物的總固體成分係 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

遷移抑制劑可以係僅為一種，亦可以係兩種以上。當遷移抑制劑係兩種以上時，其合計係上述範圍為較佳。

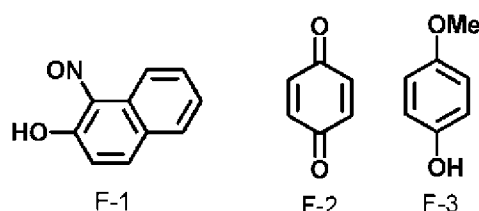
【0109】 << 聚合抑制劑 >>

本發明的組成物包含聚合抑制劑為較佳。

作為聚合抑制劑，例如可較佳地使用對苯二酚、1,4-甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、鄰苯三酚、對-第三丁基鄰苯二酚、1,4-苯醌、二苯基-對苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽、吩噻嗪、N-亞硝基二苯胺、N-苯基萘胺、仲乙基二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺基丙基胺)苯酚、N-亞硝基-N-(1-萘基)羥胺銨鹽、雙(4-羥基-3,5-第三丁基)苯基甲烷等。又，亦能夠使用日本特開 2015-127817 號公報的 0060 段中所記載之聚合抑制劑及國際公開 WO2015/125469 號的 0031～0046 段中所記載之化合物。

又，還能夠使用下述化合物 (Me 為甲基)。

[化 28]



當本發明的組成物具有聚合抑制劑時，聚合抑制劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分係 0.01~5 質量%為較佳。

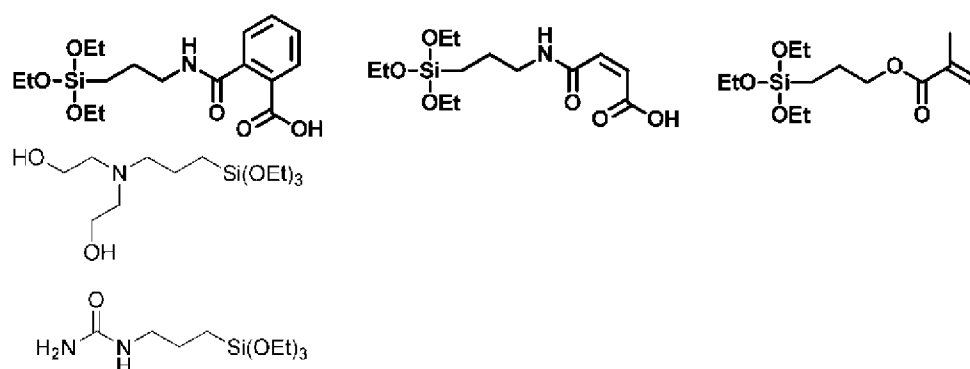
聚合抑制劑可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

【0110】 <<金屬黏著性改良劑>>

本發明的組成物包含用於提高與使用於電極或配線等之金屬材料的黏附性之金屬黏附性改良劑為較佳。作為金屬黏附性改良劑，可列舉矽烷偶聯劑等。

【0111】 作為矽烷偶聯劑的例，可列舉日本特開 2014-191002 號公報的 0062 ~ 0073 段中所記載之化合物、國際公開 WO2011/080992A1 號的 0063~0071 段中所記載之化合物、日本特開 2014-191252 號公報的 0060~0061 段中所記載之化合物、日本特開 2014-41264 號公報的 0045~0052 段中所記載之化合物、國際公開 WO2014/097594 號的 0055 段中所記載之化合物。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050~0058 段中所記載那樣使用不同的兩種以上的矽烷偶聯劑亦為較佳。又，矽烷偶聯劑使用下述化合物亦為較佳。以下式中，Et 表示乙基。

[化 29]



【0112】 又，金屬黏附性改良劑還能夠使用日本特開 2014-186186 號公報的 0046～0049 段中所記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中所記載之硫化物。

【0113】 金屬黏附性改良劑的含量相對於聚合物前驅物 100 質量份較佳為 0.1～30 質量份，更佳為 0.5～15 質量份的範圍。藉由設為 0.1 質量份以上，硬化步驟後的硬化膜與金屬層的黏附性變良好，藉由設為 30 質量份以下，硬化步驟後的硬化膜的耐熱性、機械特性變良好。金屬黏附性改良劑可以係僅為一種，亦可以係兩種以上。當使用兩種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

【0114】 <<鹼產生劑>>

本發明中所使用之組成物可以含有鹼產生劑。鹼產生劑可以係熱鹼產生劑，亦可以係光鹼產生劑。

【0115】 <<<熱鹼產生劑>>>

作為熱鹼產生劑，其種類並無特別限定，含有包含選自加熱至 40℃ 以上時產生鹼之酸性化合物及具有 pK_{a1} 為 0～4 的陰離子與銨陽離子之銨鹽中之至少一種之熱鹼產生劑為較佳。其中， pK_{a1} 表示多元酸的第一質子的解離常數 (K_a) 的對數標記 ($-\log_{10}K_a$)。

藉由對該等化合物進行摻合，能夠於低溫下進行聚合物前驅物的環化反應，並且能夠設為穩定性更優異之組成物。又，熱鹼產生劑只要不進行加熱則不會產生鹼，因此即使與聚合物前驅物共存，亦能夠抑制保存中的聚合物前驅物的環化，且保存穩定性優異。

【0116】 本發明中的熱鹼產生劑包含選自加熱至 40℃ 以上時產生鹼之酸性化合物 (A1) 及具有 pK_{a1} 為 0~4 的陰離子和銨陽離子之銨鹽 (A2) 中之至少一種。

關於上述酸性化合物 (A1) 及上述銨鹽 (A2)，若加熱則生成鹼，因此藉由由該等化合物生成之鹼，能夠促進聚合物前驅物的環化反應，並能夠於低溫下進行聚合物前驅物的環化。又，該等化合物即使與藉由鹼而環化並硬化之聚合物前驅物共存，只要不加熱則幾乎不會進行聚合物前驅物的環化，因此能夠製備穩定性優異之感光性樹脂組成物。

此外，本說明書中，酸性化合物是指，將 1g 化合物採集到容器中，並添加 50mL 的離子交換水與四氫呋喃的混合液 (質量比為水/四氫呋喃=1/4)。於室溫下攪拌 1 小時。用 pH 計，於 20℃ 下對該溶液進行測定之值小於 7 的化合物。

【0117】 本發明中，酸性化合物 (A1) 及銨鹽 (A2) 的鹼產生溫度係 40℃ 以上為較佳，120~200℃ 為更佳。鹼產生溫度的上限係 190℃ 以下為較佳，180℃ 以下為更佳，165℃ 以下為進一步較佳。鹼產生溫度的下限係 130℃ 以上為較佳，135℃ 以上為更佳。

酸性化合物 (A1) 及銨鹽 (A2) 的鹼產生溫度只要是 120°C 以上，則於保存中不易產生鹼，因此能夠製備穩定性優異之感光性樹脂組成物。酸性化合物 (A1) 及銨鹽 (A2) 的鹼產生溫度只要是 200°C 以下，則能夠降低聚合物前驅物等的環化溫度。關於鹼產生溫度，例如，能夠利用差示掃描量熱測定，將化合物於耐壓膠囊中以 5°C/分鐘加熱至 250°C，讀取溫度最低的發熱峰值的峰值溫度，並將峰值溫度作為鹼產生溫度來進行測定。

【0118】 本發明中，藉由熱鹼產生劑而產生之鹼係第二胺或第三胺為較佳，第三胺為更佳。第三胺由於鹼性高，因此能夠降低聚合物前驅物的環化溫度。又，藉由熱鹼產生劑產生之鹼的沸點係 80°C 以上為較佳，100°C 以上為更佳，140°C 以上為進一步較佳。又，產生鹼之分子量係 80~2000 為較佳。下限係 100 以上為更佳。上限係 500 以下為更佳。此外，分子量的值係由結構式求出之理論值。

【0119】 本發明中，上述酸性化合物 (A1) 包含選自銨鹽及後述之由式 (101) 或 (102) 表示之化合物中之一種以上為較佳。

【0120】 本發明中，上述銨鹽 (A2) 係酸性化合物為較佳。此外，上述銨鹽 (A2) 可以係包含加熱至 40°C 以上 (較佳為 120~200°C) 時產生鹼之酸性化合物之化合物，亦可以係除了加熱至 40°C 以上 (較佳為 120~200°C) 時產生鹼之酸性化合物以外的化合物。

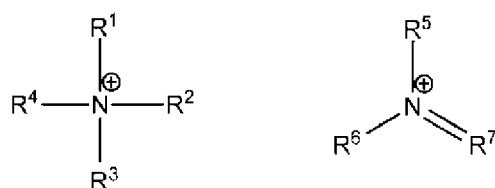
【0121】 <<<<銨鹽>>>>

本發明中，銨鹽是指，由下述式 (101) 或式 (102) 表示之銨陽離子與陰離子的鹽。陰離子可以藉由共價鍵與銨陽離子的任意

一部分鍵結，亦可以於銨陽離子的分子外具有，但於銨陽離子的分子外具有為較佳。此外，陰離子於銨陽離子的分子外具有是指銨陽離子與陰離子並不藉由共價鍵而鍵結之情況。以下，還將陽離子部的分子外的陰離子稱為陰離子。

式 (101) 式 (102)

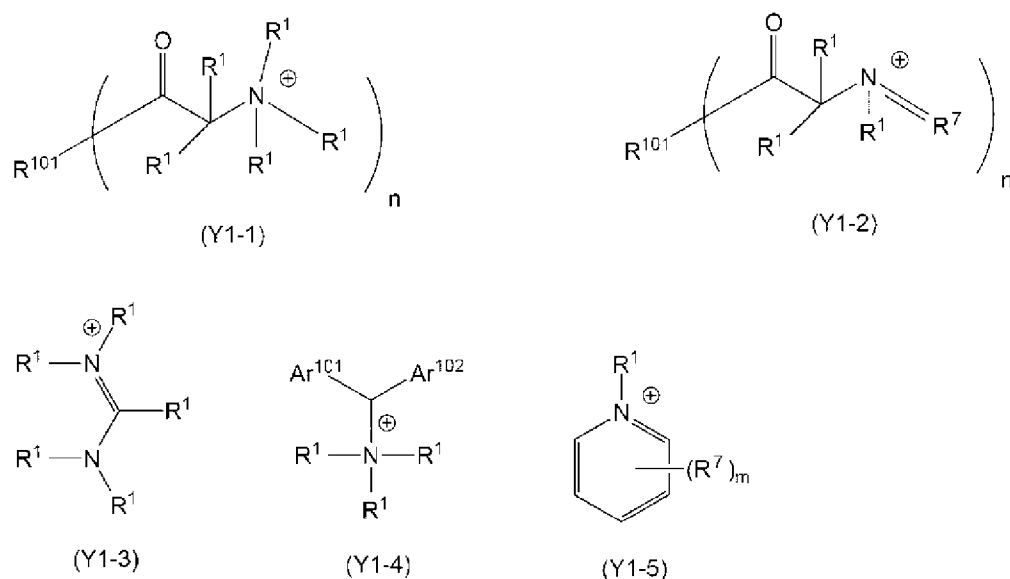
[化 30]



式中 $R^1 \sim R^6$ 分別獨立地表示氫原子或烴基， R^7 表示烴基。 R^1 與 R^2 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^5 與 R^7 可以分別鍵結而形成環。

【0122】 銨陽離子由下述式 (Y1-1) ~ (Y1-5) 中的任一個表示為較佳。

[化 31]



【0123】 式 (Y1-1) ~ (Y1-5) 中， R^{101} 表示 n 價有機基， R^1 及

R^7 的定義與式 (101) 或式 (102) 中的 R^1 及 R^7 相同。 n 表示 1 以上的整數， m 表示 0~5 的整數。

式 (Y1-4) 中， Ar^{101} 及 Ar^{102} 分別獨立地表示芳基。

【0124】本實施方式中，銨鹽具有 $pKa1$ 為 0~4 的陰離子和銨陽離子為較佳。陰離子的 $pKa1$ 的上限係 3.5 以下為更佳，3.2 以下為進一步較佳。下限係 0.5 以上為更佳，1.0 以上為進一步較佳。陰離子的 $pKa1$ 只要是上述範圍，則能夠於更低的低溫下對聚合物前驅物等進行環化，進而，能夠提高組成物的穩定性。 $pKa1$ 只要是 4 以下，則熱鹼產生劑的穩定性良好，且於不進行加熱之情況下抑制鹼的產生，且組成物的穩定性良好。 $pKa1$ 只要是 0 以上，則所產生之鹼不易被中和，聚合物前驅物等的環化效率良好。

陰離子的種類係選自羧酸陰離子、苯酚陰離子、磷酸陰離子及硫酸陰離子中之一種為較佳，從可兼顧鹽的穩定性和熱分解性的原因考慮，羧酸陰離子為更佳。亦即，銨鹽係銨陽離子與羧酸陰離子的鹽為更佳。

羧酸陰離子係具有 2 個以上的羧基之 2 價以上的羧酸的陰離子為較佳，2 價羧酸的陰離子為更佳。依該態樣，能夠設為能夠進一步提高組成物的穩定性、硬化性及顯影性之熱鹼產生劑。尤其，藉由使用 2 價羧酸的陰離子，能夠進一步提高組成物的穩定性、硬化性及顯影性。

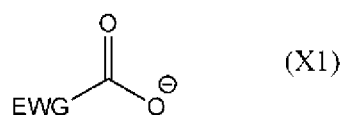
本實施方式中，羧酸陰離子係 $pKa1$ 為 4 以下的羧酸的陰離子為較佳。 $pKa1$ 係 3.5 以下為更佳，3.2 以下為進一步較佳。依該態

樣，能夠進一步提高組成物的穩定性。

於此， pK_{a1} 表示酸的第一質子的解離常數的倒數的對數，並能夠參閱 *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (作者: Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.; 編纂: Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955)、*Data for Biochemical Research* (作者: Dawson, R.M.C. et al; Oxford, Clarendon Press, 1959) 中所記載之值。關於未記載於該等文獻中之化合物，使用利用 ACD/pKa (ACD/Labs 製) 的軟件並藉由結構式計算出之值。

【0125】 羧酸陰離子由下述式 (X1) 表示為較佳。

[化 32]



式 (X1) 中，EWG 表示吸電子基。

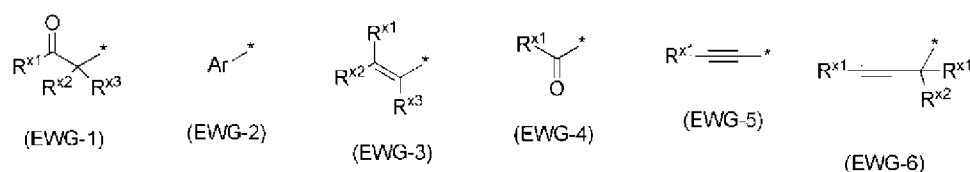
【0126】 本實施方式中，吸電子基是指哈密特取代基常數 σ_m 表示正的值者。其中， σ_m 於都野雄總說、*Journal of Synthetic Organic Chemistry*, Japan 第 23 卷第 8 號 (1965) p.631-642 中進行詳細說明。此外，本實施方式中的吸電子基並不限定於上述文獻中所記載之取代基。

作為 σ_m 表示正的值之取代基的例，例如可列舉 CF_3 基 ($\sigma_m=0.43$)、 CF_3CO 基 ($\sigma_m=0.63$)、 $HC\equiv C$ 基 ($\sigma_m=0.21$)、 $CH_2=CH$ 基 ($\sigma_m=0.06$)、Ac 基 ($\sigma_m=0.38$)、 $MeOCO$ 基 ($\sigma_m=0.37$)、

MeCOCH=CH 基 ($\sigma_m=0.21$)、PhCO 基 ($\sigma_m=0.34$)、H₂NCOCH₂ 基 ($\sigma_m=0.06$) 等。此外，Me 表示甲基，Ac 表示乙醯基，Ph 表示苯基 (以下，相同)。

【0127】 EWG 係由下述式 (EWG-1) ~ (EWG-6) 表示之基團為較佳。

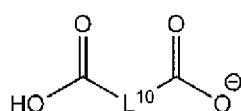
[化 33]



式 (EWG-1) ~ (EWG-6) 中，R^{x1} ~ R^{x3} 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基、芳基、羥基或羧基，Ar 表示芳香族基。

【0128】 本實施方式中，羧酸陰離子由下述式 (XA) 表示為較佳。
式 (XA)

[化 34]



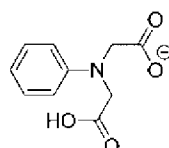
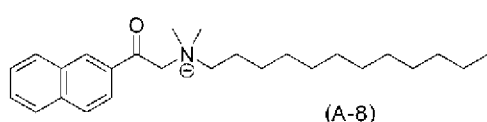
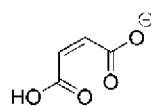
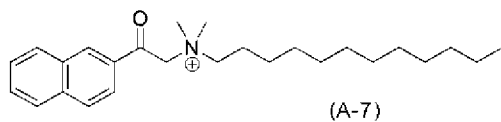
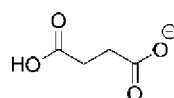
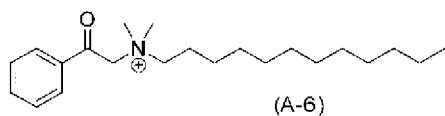
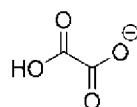
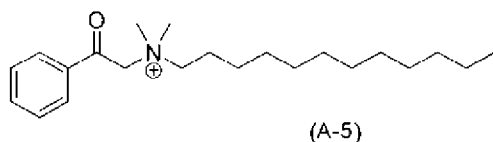
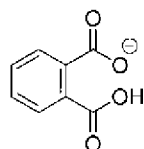
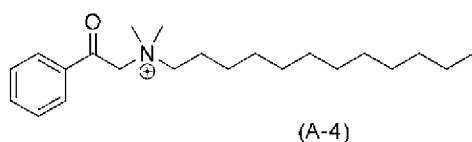
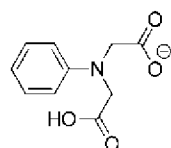
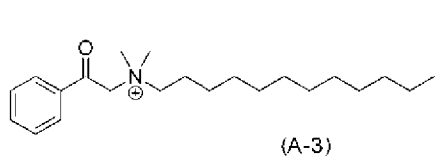
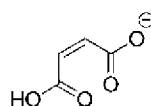
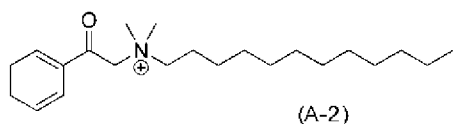
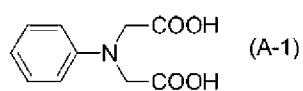
式 (XA) 中，L¹⁰ 表示單鍵或選自伸烷基、伸烯基、芳香族基團、-NR^x-及該等的組合中之 2 價連接基，R^x 表示氫原子、烷基、烯基或芳基。

【0129】 作為羧酸陰離子的具體例，可列舉馬來酸陰離子、鄰苯二甲酸陰離子、N-苯基亞胺基二乙酸陰離子及草酸陰離子。

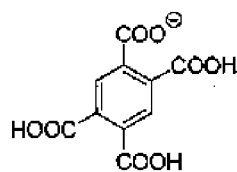
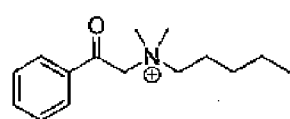
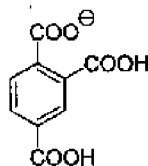
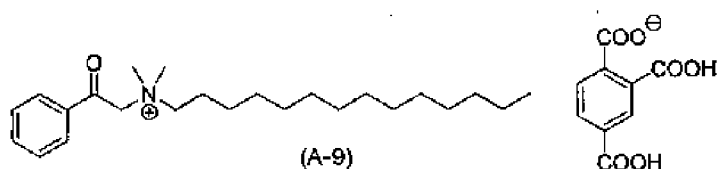
熱鹼產生劑的詳細內容能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0021 ~ 0077 段的記載，並將該等內容編入本說明書中。

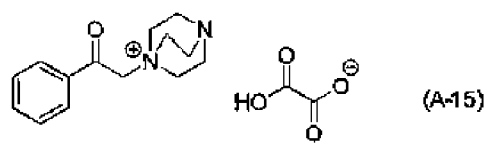
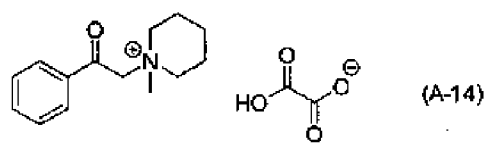
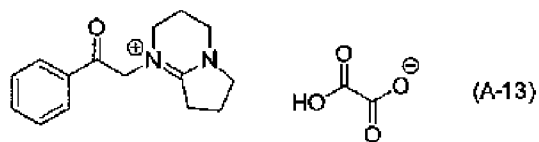
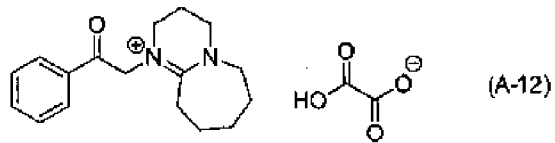
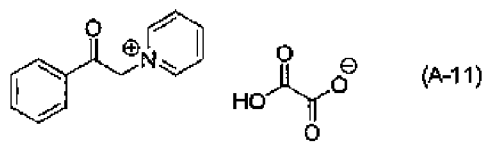
作為熱鹼產生劑，例示以下化合物。

[化 35]

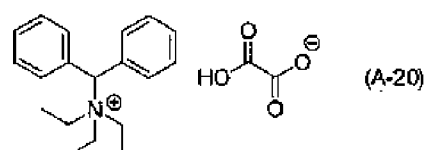
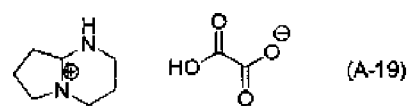
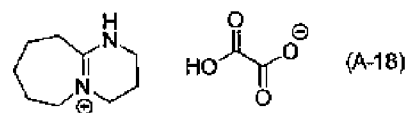
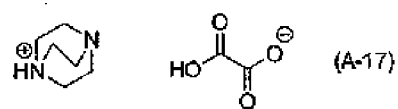
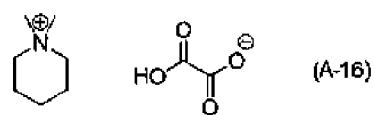


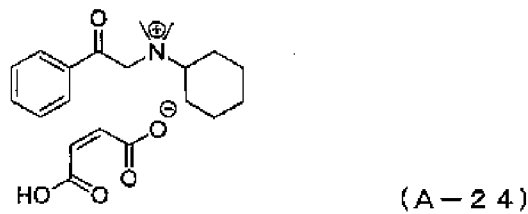
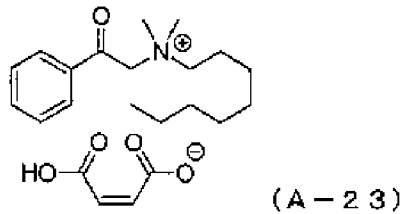
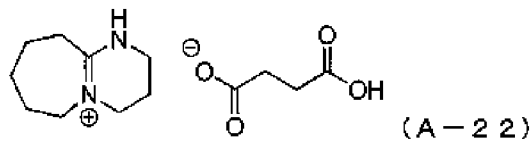
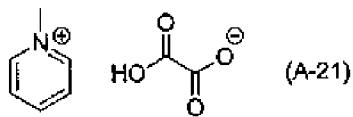
[化 36]



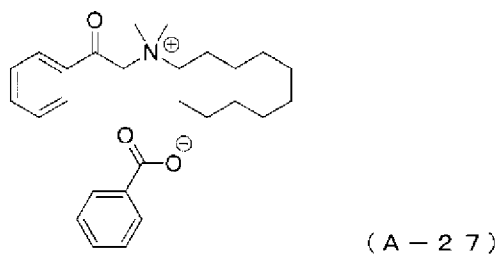
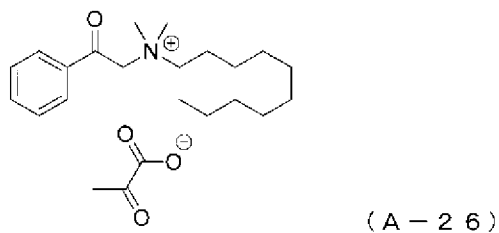
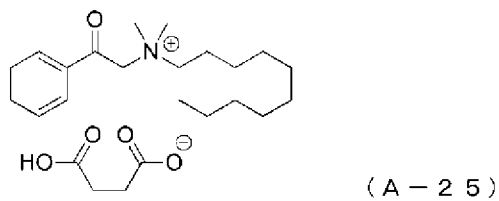


【0130】 [化 37]





[化 38]



【0131】 當使用熱鹼產生劑時，組成物中的熱鹼產生劑的含量相對於組成物的總固體成分係 0.1~50 質量%為較佳。下限係 0.5 質

量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳。上限係 30 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳。

熱鹼產生劑能夠使用一種或兩種以上。當使用兩種以上時，總量係上述範圍為較佳。

【0132】 <<<光鹼產生劑>>>

本發明中所使用之感光性樹脂組成物可以包含光鹼產生劑。光鹼產生劑為藉由曝光產生鹼者，於常溫常壓的條件下不顯示活性，但作為外部刺激而進行電磁波的照射和加熱，則只要是產生鹼（鹼性物質）者就並無特別限定。藉由曝光而產生之鹼作為藉由對聚合物前驅物進行加熱而硬化時的觸媒而發揮作用，因此能夠於負型中較佳地使用。

【0133】 本發明中，能夠使用作為光鹼產生劑而公知者。例如，如 M.Shirai, and M.Tsunooka, Prog.Polym.Sci.,21,1 (1996); 角岡正弘, 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) 中所記載，能夠列舉遷移金屬化合物錯合物、具有銨鹽等的結構者、如脒基部分藉由形成羧酸和鹽而被潛在化者那樣，鹼成

分藉由形成鹽而被中和之離子性化合物、胺甲酸酯衍生物、脞酯衍生物、醯基化合物等胺基甲酸酯鍵或脞鍵等而鹼成分被潛在化之非離子性化合物。

【0134】 作為由光鹼產生劑產生之鹼性物質，並無特別限定，可列舉具有胺基之化合物、尤其單胺、二胺等多胺或脞等。

所產生之鹼性物質係具有鹼度更高的胺基之化合物為較佳。其原因為，聚合物前驅物對醯亞胺化中的脫水縮合反應等的觸媒作用強，能夠以更少的添加量，顯現更低的溫度下的脫水縮合反應等中的觸媒效果。亦即，由於所產生之鹼性物質的觸媒效果大，因此作為負型感光性樹脂組成物的表觀的感度得以提高。

從上述觸媒效果的觀點考慮，脞、脂肪族胺為較佳。

作為本發明中所使用之光鹼產生劑，包含芳香環，且所產生之鹼性物質具有胺基之化合物為較佳。

【0135】 作為本發明所涉及之光鹼產生劑，例如可列舉如日本特開 2009-80452 號公報及國際公開第 2009/123122 號小冊子中揭示那樣具有肉桂酸醯胺結構之光鹼產生劑、如日本特開 2006-189591 號公報及日本特開 2008-247747 號公報中揭示那樣具有胺基甲酸酯結構之光鹼產生劑、如日本特開 2007-249013 號公報及日本特開 2008-003581 號公報中揭示那樣具有脞結構、胺基甲醯脞結構之光鹼產生劑等，但並不限定於該等，除此以外還能夠使用公知的結構的光鹼產生劑。

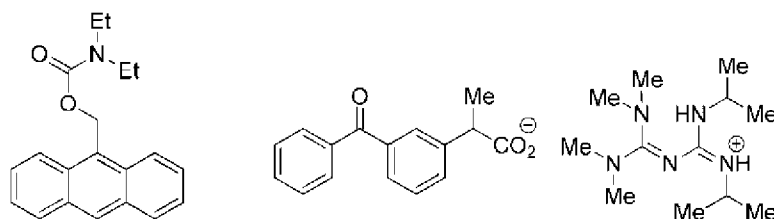
【0136】 此外，作為光鹼產生劑，作為例可列舉日本特開 2012-

93746 號公報的 0185~0188、0199~0200 及 0202 段中所記載之化合物、日本特開 2013-194205 號公報的 0022~0069 段中所記載之化合物、日本特開 2013-204019 號公報的 0026~0074 段中所記載之化合物、以及國際公開 WO2010/064631 號公報的 0052 段中所記載之化合物。

【0137】 作為光鹼產生劑的市售品，還能夠使用 WPBG-266、WPBG-300、WPGB-345、WPGB-140、WPBG-165、WPBG-027、PBG-018、WPGB-015、WPBG-041、WPGB-172、WPGB-174、WPBG-166、WPGB-158、WPGB-025、WPGB-168、WPGB-167 及 WPBG-082（Wako Pure Chemical Industries，Ltd.製）。

又，作為光鹼產生劑，例示下述化合物。

[化 39]



【0138】 當使用光鹼產生劑時，本發明的樹脂組成物中的光鹼產生劑的含量相對於組成物的總固體成分係 0.1~50 質量%為較佳。下限係 0.5 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳。上限係 30 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳。

光鹼產生劑能夠使用一種或兩種以上。當使用兩種以上時，總量係上述範圍為較佳。

【0139】 <<其他添加劑>>

本發明的組成物在不損害本發明的效果之範圍內，能夠依需要對各種添加物，例如，熱酸產生劑、增感色素、鏈轉移劑、界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、無機粒子、硬化劑、硬化催化劑、填充劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、凝聚抑制劑等進行配合。對該等添加劑進行配合時，將其合計配合量設為組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0140】 <<<熱酸產生劑>>>

本發明的組成物可以含有熱酸產生劑。熱酸產生劑藉由加熱而產生酸，且促進聚合物前驅物的環化而進一步提高硬化膜的機械特性。關於熱酸產生劑，可列舉日本特開 2013-167742 號公報的 0059 段中所記載之化合物等。

【0141】 熱酸產生劑的含量相對於聚合物前驅物 100 質量份係 0.01 質量份以上為較佳，0.1 質量份以上為更佳。含有 0.01 質量份以上的熱酸產生劑，藉此促進交聯反應及聚合物前驅物的環化，因此能夠進一步提高硬化膜的機械特性及耐藥品性。又，從硬化膜的電絕緣性的觀點考慮，熱酸產生劑的含量係 20 質量份以下為較佳，15 質量份以下為更佳，10 質量份以下為特佳。

熱酸產生劑可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上時，總量成為上述範圍為較佳。

【0142】 <<<增感色素>>>

本發明的組成物可以含有增感色素。增感色素吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態之增感色素與

熱鹼產生劑、熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸，而產生電子轉移、能量轉移、發熱等作用。藉此，熱鹼產生劑、熱自由基聚合起始劑、自由基聚合起始劑發生化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。關於增感色素的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0161～0163 段的記載，並將該內容編入本說明書中。

【0143】 當本發明的組成物含有增感色素時，增感色素的含量相對於本發明的組成物的總固體成分係 0.01～20 質量%為較佳，0.1～15 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳。增感色素可以單獨使用一種，亦可以同時使用兩種以上。

【0144】 <<<鏈轉移劑>>>

本發明的組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如於高分子詞典第三版(高分子學會(The Society of Polymer Science, Japan)編, 2005 年) 683-684 頁中被定義。作為鏈轉移劑, 例如使用於分子內具有 SH、PH、SiH、GeH 之化合物組。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基, 或者經氧化之後, 藉由去質子而可生成自由基。尤其, 能夠較佳地使用硫醇化合物(例如, 2-巰基苯并咪唑類、2-巰基苯并噻唑類、2-巰基聚苯并噁唑類、3-巰基三唑類、5-巰基四唑類等)。

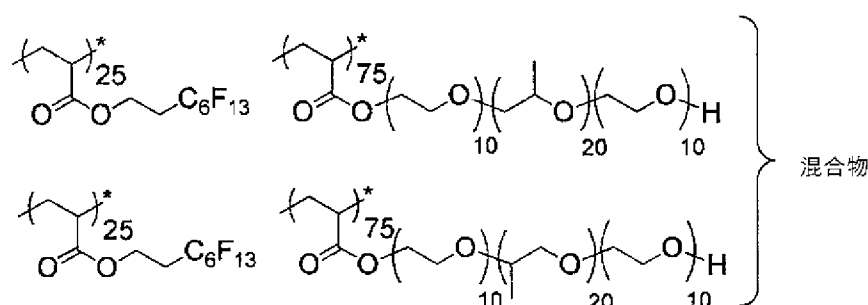
【0145】 當本發明的組成物含有鏈轉移劑時, 鏈轉移劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分 100 質量份係 0.01～20 質量份為較佳, 1～10 質量份為更佳, 1～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移

劑可以僅為一種，亦可以係兩種以上。當鏈轉移劑為兩種以上時，其合計範圍係上述範圍為較佳。

【0146】 <<<界面活性劑>>>

從進一步提高塗佈性的觀點考慮，本發明的組成物中可以添加各種界面活性劑。作為界面活性劑，能夠使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。又，下述界面活性劑亦較佳。

[化 40]



【0147】 當本發明的組成物具有界面活性劑時，界面活性劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分係 0.001~2.0 質量%為較佳，更佳為 0.005~1.0 質量%。界面活性劑可以僅為一種，亦可以係兩種以上。當界面活性劑為兩種以上時，其合計範圍係上述範圍為較佳。

【0148】 <<<高級脂肪酸衍生物>>>

為了防止因氧引起之聚合抑制，本發明的組成物中可以添加如二十二酸或二十二酸醯胺那樣的高級脂肪酸衍生物而於塗佈後的乾燥過程中局部存在於組成物的表面。

當本發明的組成物含有高級脂肪酸衍生物時，高級脂肪酸衍生物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分係 0.1~10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以僅為一種，亦可以係兩種以上。當高級脂肪酸衍生物為兩種以上時，其合計範圍係上述範圍為較佳。

【0149】 <<關於其他含有物質的限制>>

從塗佈面狀的觀點考慮，本發明的組成物的水分含量小於 5 質量%為較佳，小於 1 質量%為更佳，小於 0.6 質量%為特佳。

【0150】 從絕緣性的觀點考慮，本發明的組成物的金屬含量小於 5 質量 ppm (parts per million (百萬分率)) 為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm 為特佳。作為金屬，可列舉鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、鉻、鎳等。當包含複數種金屬時，該等金屬的合計為上述範圍為較佳。

又，作為減少意外包含於本發明的組成物之金屬雜質之方法，能夠列舉作為構成本發明的組成物之原料而選擇金屬含量較少的原料，對構成本發明的組成物之原料進行濾波器過濾，用聚四氟乙烯對裝置內進行內襯而於盡可能抑制了污染之條件下進行蒸餾等方法。

【0151】 從配線腐蝕性的觀點考慮，本發明的組成物中，鹵素原子的含量小於 500 質量 ppm 為較佳，小於 300 質量 ppm 為更佳，小於 200 質量 ppm 為特佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者係小於 5 質量 ppm 為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm

為進一步較佳。作為鹵素原子，可列舉氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯離子及溴離子的合計分別為上述範圍為較佳。

【0152】 作為本發明的組成物的收納容器能夠使用以往公知的收納容器。又，作為收納容器，以抑制雜質混入原材料或組成物中為目的，使用由 6 種 6 層樹脂構成容器內壁之多層瓶、將 6 種樹脂形成為 7 層結構之瓶亦為較佳。作為該等容器，例如可列舉日本特開 2015-123351 號公報中所記載之容器。

【0153】 <<組成物的製備>>

本發明的組成物能夠藉由將上述各成分進行混合而製備。混合方法並無特別限定，能夠藉由以往公知的方法來進行。

又，以去除組成物中的垃圾或微粒等異物為目的，在將各成分進行摻合之後，進行使用過濾器之過濾為較佳。過濾器孔徑係 1 μm 以下為較佳，0.5 μm 以下為更佳，0.1 μm 以下為進一步較佳。過濾器的材質係聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。過濾器可以使用有機溶劑預先清洗者。過濾器的過濾步驟中，可以並聯或串聯複數種過濾器而使用。當使用複數種過濾器時，可以組合使用孔徑和/或材質不同之過濾器。又，可以將各種材料過濾多次。當過濾多次時，可以係循環過濾。又，可以於加壓之後進行過濾。當於加壓之後進行過濾時，進行加壓之壓力係 0.05 MPa 以上且 0.3 MPa 以下為較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，還可以進行使用了吸附材料之雜質去除處理。還可以組合過濾器過濾和使用了吸附材料之雜質

去除處理。作為吸附材料，能夠使用公知的吸附材料。例如，可列舉矽膠、沸石等無機系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

【0154】 <硬化膜、積層體、半導體裝置、硬化膜的製造方法及積層體的製造方法>

接著，對本發明的硬化膜、積層體、半導體裝置、硬化膜的製造方法及積層體的製造方法 進行說明。

本發明的硬化膜由本發明的組成物形成。本發明的硬化膜的膜厚例如能夠設為 0.5 μm 以上，且能夠設為 1 μm 以上。又，作為上限值，能夠設為 100 μm 以下，且還能夠設為 30 μm 以下。

【0155】 可以設為具有 2 層以上的本發明的硬化膜的積層體。具有 2 層以上的本發明的硬化膜之種積層體係於硬化膜之間具有金屬層之態樣為較佳。該等金屬層可較佳地用作再配線層等金屬配線。

【0156】 作為能夠應用本發明的硬化膜的領域，可列舉半導體裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜等。尤其，由於解析度為良好，因此還能夠較佳地使用於三維安裝裝置中的再配線層用層間絕緣膜等。

又，本發明中的硬化膜還能夠使用於電子用光阻劑、電鍍（電解）抗蝕劑（galvanic resist）、蝕刻抗蝕刻、頂焊抗蝕劑（solder top resist）等。

又，本發明中的硬化膜還能夠使用於膠印版面或網版版面等版面的製造、對成型部件的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電

層的製造等中。

【0157】 本發明的硬化膜的製造方法包括使用本發明的組成物。較佳為可列舉如下硬化膜的製造方法，其具有：感光性樹脂組成物層形成步驟，將本發明的感光性樹脂組成物應用於基板而使其成為層狀；曝光步驟，對上述感光性樹脂組成物層進行曝光；及顯影處理步驟，對上述經曝光之感光性樹脂組成物層（樹脂層）進行顯影處理。本發明的感光性樹脂組成物可較佳地使用於進行顯影，尤其進行使用了有機溶劑之負型顯影之情況。

【0158】 本發明的積層體的製造方法包括本發明的硬化膜的製造方法。本發明的積層體的製造方法中，依照本發明的硬化膜的製造方法，於形成硬化膜之後，進而再次依次進行感光性樹脂組成物層形成步驟、曝光步驟及顯影處理步驟為較佳。尤其，進而依次將感光性樹脂組成物層形成步驟、曝光步驟及顯影處理步驟進行 2～5 次（亦即，合計 3～6 次）為較佳。藉由如此積層硬化膜，能夠設為積層體。本發明中，尤其於設置硬化膜來顯影之後，於已用顯影液去除之部分設置金屬層為較佳。

以下對該等的詳細內容進行說明。

【0159】 <<感光性樹脂組成物層形成步驟>>

本發明的積層體的製造方法包括感光性樹脂組成物層形成步驟，將感光性樹脂組成物應用於基板而使其成為層狀。

基板的種類能夠依用途而適當設定，但並無特別限制，可列舉矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作基板、石英、

玻璃、光學膜、陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金屬基板、紙、SOG (Spin On Glass)、TFT (薄膜晶體管) 陣列基板、等離子顯示面板 (PDP) 的電極板等。本發明中，尤其半導體製作基板為較佳，矽基板為更佳。

又，當於樹脂層的表面或金屬層的表面形成感光性樹脂組成物層時，樹脂層或金屬層成為基板。

作為將感光性樹脂組成物應用於基板之方法，塗佈為較佳。

具體而言，作為應用方法，可例示浸塗法、氣刀塗佈法、簾式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法及噴墨法等。從感光性樹脂組成物層的厚度的均勻性的觀點考慮，更佳為旋轉塗佈法、狹縫塗佈法、噴塗法、噴墨法。依方法調整適當的固體成分濃度或塗佈條件，藉此能夠得到所希望的厚度的樹脂層。又，能夠依基板的形狀適當選擇塗佈方法，只要為晶圓等圓形基板，則旋塗法或噴塗法、噴墨法等為較佳，且只要為矩形基板，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。當為旋轉塗佈法時，例如能夠以 500～2000 rpm 的轉速應用 10 秒鐘～1 分鐘左右。

【0160】 << 乾燥步驟 >>

本發明的積層體的製造方法還可以包括於形成感光性樹脂組成物層之後，為了去除溶劑而進行乾燥之步驟。較佳的乾燥溫度係 50～150℃，70～130℃ 為更佳，90～110℃ 為進一步較佳。作為乾燥時間，例示 30 秒鐘～20 分鐘，1 分鐘～10 分鐘為較佳，3 分鐘

～7 分鐘為更佳。

【0161】 <<曝光步驟>>

本發明的積層體的製造方法包括曝光步驟，對上述感光性樹脂組成物層進行曝光。曝光量於能夠使感光性樹脂組成物硬化之範圍內無特別限定，例如，以波長 365 nm 下的曝光能量換算照射 100～10000 mJ/cm² 為較佳，照射 200～8000 mJ/cm² 為更佳。

曝光波長能夠於 190～1000 nm 的範圍內適當設定，240～550 nm 為較佳。

本發明中，於上述曝光步驟與上述顯影步驟之間部包括加熱至 40℃ 以上之步驟為較佳。

【0162】 <<顯影處理步驟>>

本發明的積層體的製造方法包括顯影處理步驟，對經曝光之感光性樹脂組成物層進行顯影處理。藉由進行顯影，未曝光之部分（非曝光部）被去除。關於顯影方法，只要能夠形成所希望的圖案，則無特別限定，例如，能夠採用旋覆浸沒、噴霧、浸漬、超聲波等顯影方法。

顯影使用顯影液來進行。關於顯影液，只要可去除未曝光之部分（非曝光部），則能夠使用而無特別限制。顯影液包含有機溶劑為較佳。本發明中，顯影液包含 ClogP 為 -1～5 的有機溶劑為較佳，包含 ClogP 為 0～3 的有機溶劑為更佳。ClogP 能夠通過 ChemBioDraw（化學生物圖）輸入結構式而作為計算值來求出。

關於有機溶劑，作為酯類，例如可適宜地列舉乙酸乙酯、乙酸

正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、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-烷氧基丙酸烷基酯類（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-烷氧基丙酸烷基酯類（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）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可適宜地列舉二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可適宜地列舉甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等，以及作為芳香族烴類，例如可適宜地列舉甲苯、二甲苯、大茴香醚、檸檬烯等，以及作為亞砷類，可適宜地列舉二甲基亞砷。

本發明中，尤其環戊酮、 γ -丁內酯為較佳，環戊酮為更佳。

【0163】 顯影液的 50 質量%以上係有機溶劑為較佳，70 質量%以上係有機溶劑為更佳，90 質量%以上係有機溶劑為進一步較佳。又，顯影液的 100 質量%可以係有機溶劑。

作為顯影時間，10 秒鐘～5 分鐘為較佳。顯影時的溫度並無特別限定，通常能夠於 20～40℃ 下進行。

於使用了顯影液之處理之後，進而可以進行沖洗。沖洗以與顯影液不同之溶劑進行為較佳。例如，能夠使用感光性樹脂組成物中所含有之溶劑進行沖洗。沖洗時間係 5 秒鐘～1 分鐘為較佳。

【0164】 <<加熱步驟>>

本發明的積層體的製造方法包括顯影後進行加熱之步驟為較佳。加熱步驟中，進行聚合物前驅物的環化反應。又，當本發明的組成物含有除了聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物時，亦進行除了聚合物前驅物以外的未反應的自由基聚合性化合物的硬化等。作為加熱溫度（最高加熱溫度），50～450℃ 為較佳，140～400℃ 為更佳，160～350℃ 為進一步較佳。

關於加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～12℃/分鐘的升溫速度進行為較佳，2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產率的同時防止胺的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化膜的殘存應力。

加熱開始時的溫度係 20～150℃ 為較佳，20～130℃ 為更佳，

25~120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度是指，開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，將感光性樹脂組成物應用於基板上之後，使其乾燥時，為該乾燥後的溫度，例如，從感光性樹脂組成物中所含有之溶劑的沸點-(30~200℃)逐漸升溫為較佳。

加熱時間(最高加熱溫度下的加熱時間)係10~360分鐘為較佳，20~300分鐘為進一步較佳，30~240分鐘為特佳。

尤其形成多層積層體時，從硬化膜的層間的黏附性的觀點考慮，於180~320℃的加熱溫度下進行加熱為較佳，於180~260℃下進行加熱為更佳。其理由雖不確定，但認為其原因如下，亦即藉由設為該溫度，層間的聚合物前驅物的乙炔基彼此進行交聯反應。

【0165】加熱可以分階段進行。作為例子，可以以3℃/分鐘升溫至25~180℃，且於180℃下放置60分鐘，以2℃/分鐘升溫至180~200℃，且於200℃下放置120分鐘之前處理步驟。作為前處理步驟之加熱溫度係100~200℃為較佳，110~190℃為更佳，120~185℃為進一步較佳。該前處理步驟中，如美國US9159547號公報中所記載那樣照射紫外線的同時進行處理亦為較佳。藉由該等前處理步驟能夠提高膜的特性。前處理步驟於10秒鐘~2小時左右的短時間內進行即可，15秒鐘~30分鐘為更佳。前處理可以是兩階段以上的步驟，例如可以於100~150℃的範圍下進行前處理步驟1，然後於150~200℃的範圍下進行前處理步驟2。

進而，可以於加熱之後進行冷卻，作為該情況下的冷卻速度，1~5℃/分鐘為較佳。

【0166】 關於加熱步驟，從防止聚合物前驅物的分解的方面考慮，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過等，於低溫濃度的環境下進行為較佳。氧濃度係 50 ppm（體積比）以下為較佳，20 ppm（體積比）以下為更佳。

【0167】 <<金屬層形成步驟>>

本發明的積層體的製造方法包括於顯影處理後的感光性樹脂組成物層的表面形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

作為金屬層，無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，例示銅、鋁、鎳、鈇、鈦、鉻、鈷、金及鎢，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

金屬層的形成方法無特別限定，能夠應用現有的方法。例如，能夠使用日本特開 2007-157879 號公報、日本特表 2001-521288 號公報、日本特開 2004-214501 號公報、日本特開 2004-101850 號公報中所記載之方法。例如，可考慮光微影、剝離、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及組合該等而成之方法等。更具體而言，可列舉組合濺射、光微影及蝕刻而成之圖案化方法、組合光微影與電解電鍍而成之圖案化方法。

作為金屬層的厚度，於最厚的壁厚部係 0.1～50 μm 為較佳，1～10 μm 為更佳。

【0168】 <<積層步驟>>

本發明的製造方法還包括積層步驟為較佳。

積層步驟係包括再次依次進行上述感光性樹脂組成物層形成

步驟、上述曝光步驟及上述顯影處理步驟之情況之一系列的步驟。

當然，積層步驟還可以包括上述乾燥步驟或加熱步驟等。

當於積層步驟之後還進行積層步驟時，可以於上述曝光步驟之後或上述金屬層形成步驟之後，進而進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，例示電漿處理。

上述積層步驟進行 2~5 次為較佳，進行 3~5 次為更佳。

例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層那樣的樹脂層為 3 層以上且 7 層以下的結構為較佳，3 層以上且 5 層以下為進一步較佳。

亦即，本發明中，尤其於設置金屬層之後，進而依次進行上述感光性樹脂組成物層形成步驟、上述曝光步驟及上述顯影處理步驟，以使覆蓋上述金屬層為較佳。藉由交替進行積層感光性樹脂組成物層（樹脂）之積層步驟與金屬層形成步驟，能夠交替積層感光性樹脂組成物層（樹脂層）與金屬層。

【0169】 本發明中亦揭示包含本發明的硬化膜或積層體之半導體裝置。對將本發明的組成物使用在再配線層用層間絕緣膜的形成功中之半導體裝置的一實施形態進行說明。

【0170】 圖 1 所示之半導體裝置 100 為所謂的三維安裝裝置，在配線基板 120 上配置有積層有複數個半導體元件（半導體晶片）101a~101d 之積層體 101。此外，該實施形態中，對半導體元件（半導體晶片）的積層數量為 4 層之情況進行了說明，但半導體元件（半導體晶片）的積層數量並無特別限定，例如可以為 2 層、

8 層、16 層、32 層等。又，可以為 1 層。

【0171】 複數個半導體元件 101a~101d 均由矽基板等半導體晶圓構成。最上段的半導體元件 101a 不具有貫通電極，且於其一個表面形成有電極墊（未圖示）。半導體元件 101b~101d 具有貫通電極 102b~102d，在各半導體元件的兩表面上設置有與貫通電極一體設置之連接墊（未圖示）。

【0172】 積層體 101 具有倒裝晶片連接有不具有貫通電極之半導體元件 101a 和具有貫通電極 102b~102d 之半導體元件 101b~101d 之結構。亦即，不具有貫通電極之半導體元件 101a 的電極墊和與其相鄰之具有貫通電極 102b 之半導體元件 101b 的半導體元件 101a 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103a 而連接，具有貫通電極 102b 之半導體元件 101b 的另一側的連接墊和具有與其相連之貫通電極 102c 之半導體元件 101c 的半導體元件 101b 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103b 而連接。同樣地，具有貫通電極 102c 之半導體元件 101c 的另一側的連接墊和與其相鄰之具有貫通電極 102d 之半導體元件 101d 的半導體元件 101c 側的連接墊藉由焊料凸塊等的金屬凸塊 103c 而連接。

【0173】 於各半導體元件 101a~101d 的間隙形成有底部填充層 110，各半導體元件 101a~101d 經由底部填充層 110 而積層。

【0174】 積層體 101 積層在配線基板 120 上。作為配線基板 120，例如可使用作為基材而使用之樹脂基板、陶瓷基板、玻璃基板等絕緣基板之多層配線基板。作為適用了樹脂基板之配線基板 120，可

舉出多層覆銅積層板（多層印刷電路板）等。

【0175】 在配線基板 120 的一個表面設置有表面電極 120a。

於配線基板 120 與積層體 101 之間配置有形成再配線層 105 之絕緣膜 115，配線基板 120 與積層體 101 經由再配線層 105 而電連接。絕緣膜 115 為使用本發明的組成物而形成者。

亦即，再配線層 105 的一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103d 而與形成在半導體元件 101d 的再配線層 105 側的表面之電極墊連接。又，再配線層 105 的另一端與配線基板的表面電極 120a 經由焊料凸塊等金屬凸塊 103e 而連接。

而且，於絕緣膜 115 與積層體 101 之間形成有底部填充層 110a。又，於絕緣膜 115 與配線基板 120 之間形成有底部填充層 110b。

[實施例]

【0176】 以下，列舉實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下的實施例中所示出之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等於不脫離本發明的宗旨的範圍內，能夠適當進行變更。從而，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。“份”、“%”只要無特別限制，則係質量基準。

【0177】 <合成例 1>

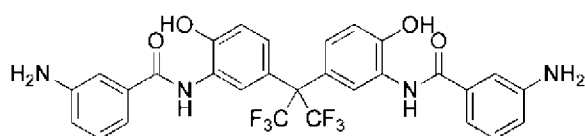
[源自 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及下述中所示之二胺（a）的聚醯亞胺前驅物 A-1 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶、1 mg 的水及 250 mL 的二甘醇二甲醚

(二甘醇二甲醚) 進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。對該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 120 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10℃，將溫度保持在 -10℃ 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl_2 。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 38.0 g 的下述中所示之羥基含有二胺 (a) 溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10℃ 下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45℃ 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 29400，數平均分子量為 10800，酸值為 5.6 mgKOH/g。

二胺 (a)

[化 41]



【0178】 < 合成例 2 >

[源自均苯四甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅物 A-2 的合成]

將 14.9 g 的均苯四甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶、2 mg 的水及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60°C 的溫度下攪拌 4 小時而製造了均苯四甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 232 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10°C，將溫度保持在 -10°C 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl₂。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10°C 下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45°C 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 26100、數平均分子量為 9900，酸值為 10.2 mgKOH/g。

【0179】 <合成例 3>

[源自 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅物 A-3 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶、0.5 mg 的水及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60°C 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧聯二鄰

苯二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 88 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至-10℃，將溫度保持在-10℃的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl_2 。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於-10℃下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45℃ 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 24500，數平均分子量為 9500，酸值為 3.6 mgKOH/g。

【0180】 <合成例 4>

[源自 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基二苯醚的聚醯亞胺前驅物 A-4 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶、1 mg 的水及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 133 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至-10℃，將溫度保持在-10℃的同時經 60 分鐘添加了

17.0 g 的 SOCl_2 。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 25.1g 的 4,4'-二胺基二苯醚溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10°C 下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45°C 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 23300，數平均分子量為 9600，酸值為 5.7 mgKOH/g。

【0181】 <合成例 5>

[源自 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷及 4,4'-氧二苯甲醯氯的聚苯并呋唑前驅物 A-5 的合成]

將 28.0 g 的 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷於 200 mL 的 N-甲基吡咯烷酮攪拌並溶解，且添加了 3 mg 的水。將所得到之液的水分量進行測定之結果，含有 332 質量 ppm。接著，將溫度保持在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 的同時經 30 分鐘滴加 25.0g 的 4,4'-氧二苯甲醯氯之後，持續攪拌了 60 分鐘。向所得到之反應液中投入 6L 水而使聚苯并呋唑前驅物沉澱，對固體進行過濾並於減壓下，以 45°C 乾燥 2 天，從而得到了固態粉末的聚苯并呋唑前驅物。該聚苯并呋唑前驅物的重量平均分子量為 25500，數平均分子量為 9200，酸值為 13.2 mgKOH/g。

【0182】 <合成例 6>

[源自 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅物 A-6 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶、7 mg 的水及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 652 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10℃，將溫度保持在 -10℃ 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl₂。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10℃ 下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45℃ 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 22500，數平均分子量為 9100，酸值為 22.2 mgKOH/g。

【0183】 <合成例 7>

[源自 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅物 A-7 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶、2 mg 的水及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 242 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10℃，將溫度保持在 -10℃ 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl_2 。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10℃ 下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45℃ 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 25100，數平均分子量為 9800，酸值為 7.8 mgKOH/g。

【0184】 <合成例 8>

[源自 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅物 A-8 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9g 的吡啶、5 mg 的水及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧聯二鄰苯

二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 552 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10°C ，將溫度保持在 -10°C 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl_2 。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10°C 下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45°C 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 24500，數平均分子量為 9500，酸值為 16.5 mgKOH/g。

【0185】 <合成例 9>

[源自 2,2'-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷及 4,4'-氧二苯甲醯氯的聚苯并呋唑前驅物 A-9 的合成]

將 28.0 g 的 2,2'-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷於 200 mL 的 N-甲基吡咯烷酮攪拌並溶解。將所得到之液的水分量進行測定之結果，含有 45 質量 ppm。接著，將溫度保持在 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 的同時經 30 分鐘滴加 25.0 g 的 4,4'-氧二苯甲醯氯之後，持續攪拌了 60 分鐘。向所得到之反應液中投入 6 L 水而使聚苯并呋唑前驅物沉澱，對固體進行過濾並於減壓下，以 45°C 乾燥 2 天，從而得到了固態

粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 25500，數平均分子量為 9200，酸值為 1.8 mgKOH/g。

【0186】 <合成例 10>

[源自均苯四甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯的聚醯亞胺前驅物 A-10 的合成]

將 14.9 g 的均苯四甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧聯二鄰苯二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 42 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10℃，將溫度保持在 -10℃ 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl₂。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10℃ 下經 60 分鐘滴加到反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物於 6 升水中沉澱，將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45℃ 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 26100，數平均分子量為 9900，酸值為 2.0 mgKOH/g。

【0187】 <合成例 11>

[源自 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸 2-羥乙酯及 4,4'-二胺基 2,2'-雙（三氟甲基）聯苯的聚醯亞胺前驅物 A-11 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9 g 的吡啶及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 702 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10℃，將溫度保持於 -10℃ 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl_2 。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10℃ 下經 60 分鐘滴加於反應混合物，將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物沉澱於 6 升水中，並將水-聚醯亞胺前驅物的混合物攪拌了 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中，使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45℃ 乾燥 3 天，從而得到了固態聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 25100，數平均分子量為 9800，酸值為 34.2 mgKOH/g。

【0188】 <合成例 12>

[源自 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、乙醇及 4,4'-二胺基二苯醚的聚醯亞胺前驅物 A-12 的合成]

將 21.2 g 的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、6.5 g 的乙醇、23.9 g

的吡啶及 250 mL 的二甘醇二甲醚進行混合，於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時而製造了 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐與乙醇的二酯。將該所得到之反應液的水分量進行測定之結果，含有 250 質量 ppm。接著，將反應混合物冷卻至 -10℃，將溫度保持於 -10℃ 的同時經 60 分鐘添加了 17.0 g 的 SOCl_2 。用 50 mL 的 N-甲基吡咯烷酮進行稀釋之後，將 25.1 g 的 4,4'-二胺基二苯醚溶解於 100 mL 的 N-甲基吡咯烷酮而成之溶液於 -10℃ 下經 60 分鐘滴加於反應混合物，並將混合物攪拌 2 小時之後，添加了 20 mL 的乙醇。接著，使聚醯亞胺前驅物沉澱於 6 升水中，並對水-聚醯亞胺前驅物的混合物進行了 15 分鐘的攪拌。對聚醯亞胺前驅物的固體進行過濾而將其溶解於四氫呋喃 380 g。將所得到之溶液投入到 6 升水中而使聚醯亞胺前驅物沉澱並對其進行過濾，於減壓下以 45℃ 乾燥 3 天，從而得到了固態粉末的聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 20300，數平均分子量為 8500，酸值為胺值為 8.9 mgKOH/g。

【0189】 <水分量的測定>

關於對聚合物前驅物進行合成之過程中的反應液中的水分量，按照以下方法進行了測定。

關於反應液 1.0g，使用卡爾費休水分分析儀、MKC-510N（KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD.製）進行測定，從而測定了反應液中的水分量。

【0190】 <重量平均分子量及數平均分子量的測定>

聚合物前驅物的重量平均分子量 (M_w) 及數平均分子量 (M_n) 為藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 測定之聚苯乙烯換算值，且藉由以下方法進行了測定。

作為測定裝置而使用 HLC-8220 (TOSOH CORPORATION 製)，作為管柱而使用了保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000 (TOSOH CORPORATION 製)。又，洗提液使用 THF (四氫呋喃)，於 40℃ 下以 0.35 mL/分鐘的流速進行了測定。檢測中使用了紫外線 (UV) 254 nm 檢測器。又，測定樣品使用了用 THF 將聚合物前驅物稀釋調整至 0.1 質量%之樣品。

【0191】 <酸值的測定方法>

關於聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基的酸值，按照以下方法進行了測定。

將上述合成例中所得之固態粉末的聚合物前驅物 0.3 g 溶解在 N-甲基吡咯烷酮 80 mL 與水 1 mL 的混合液中，使用電位差自動滴定裝置 AT-510 (KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD. 製) 以 0.01 N 的氫氧化鈉水溶液進行滴定，並從 pH 在 7.0~12.0 的範圍的峰計算出酸值。

此外，當使用兩種以上的聚合物前驅物時，將各聚合物前驅物的酸值作為按質量比率計算之值而進行了計算。

【0192】 <感光性樹脂組成物的製備>

將下述表 1 中所記載之各成分混合成均勻的溶液，以壓力 0.3

MPa 通過細孔的寬度為 $0.8\ \mu\text{m}$ 的過濾器，並進行加壓過濾而得到了感光性樹脂組成物。

【0193】 < 保存穩定性 >

將上述感光性樹脂組成物 10 g 放入容器（容器的材質：遮光玻璃、容量：100 mL）並密封，於 25°C 、相對濕度 65% 的環境下靜置了一週。關於經時前後的每一組成物，使用 RE-85L（Toki Sangyo Co.,Ltd 製）進行 25°C 下的黏度測定，並計算出黏度的變化率的絕對值。變化率越少，則感光性樹脂組成物的穩定性越高，而成為較佳的結果。

A：0% 以上且小於 5%

B：5% 以上且小於 8%

C：8% 以上且小於 10%

D：10% 以上

【0194】 < 斷裂伸長率 >

藉由旋壓將上述感光性樹脂組成物塗佈在矽晶圓上。於加熱板上以 100°C 將塗佈有感光性樹脂組成物之矽晶圓乾燥 5 分鐘，從而於矽晶圓上形成了厚度 $10\ \mu\text{m}$ 的均勻的膜。接著，使用步進機（Nikon NSR 2005 i9C），以 $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量對形成在矽晶圓上之膜進行了曝光。於氮環境下，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度對經曝光之樹脂組成物層（樹脂層）進行升溫，達到 250°C 之後，加熱了 3 小時。將硬化後的樹脂層浸漬於 4.9 質量% 氫氟酸溶液中，並從矽晶圓剝離樹脂層而得到了樹脂膜。

關於樹脂膜的斷裂伸長率，使用拉伸試驗機（Tensilon），以十字頭速度 300 mm/分鐘，試料的寬度 10 mm、試料的長度 50 mm，針對薄膜的長邊方向，於 25℃、65%相對濕度（RH）的環境下，依照 JIS-K6251 進行了測定。關於評價，將長邊方向的斷裂伸長率各測定 5 次而使用了長邊方向的斷裂伸長率的平均值。

A：65%以上

B：60%以上且小於 65%

C：55%以上且小於 60%

D：50%以上且小於 55%

E：小於 50%

【0195】 （A）聚合物前驅物

A-1～A-12：於合成例 1～12 中製造之聚合物前驅物

【0196】 （B）自由基聚合性化合物

B-1：NK 酯 M-40G（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製）

B-2：SR-209（Sartomer Company，Inc.製）

B-3：NK 酯 A-9300（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製）

B-4：A-TMMT（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製）

【0197】 （C）光自由基聚合起始劑

C-1：IRGACURE OXE 01（BASF 公司製）

C-2：IRGACURE OXE 02（BASF 公司製）

C-3：IRGACURE OXE 04（BASF 公司製）

C-4：IRGACURE-784（BASF 社製）

C-5：NCI-831（ADEKA CORPORATION 製）

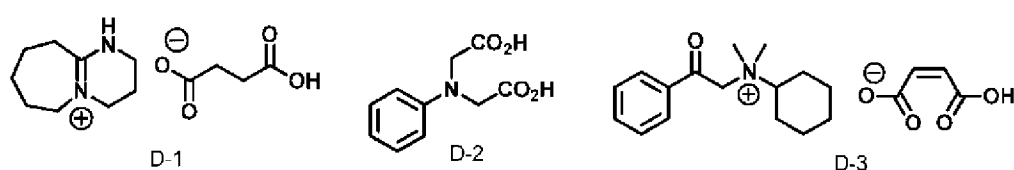
【0198】（D）熱鹼產生劑

D-1：下述化合物

D-2：下述化合物

D-3：下述化合物

[化 42]



【0199】（E）聚合抑制劑

E-1：1,4-對苯醌

E-2：1,4-甲氧基苯酚

【0200】（F）遷移抑制劑

F-1：1,2,4-三唑

F-2：1H-四唑

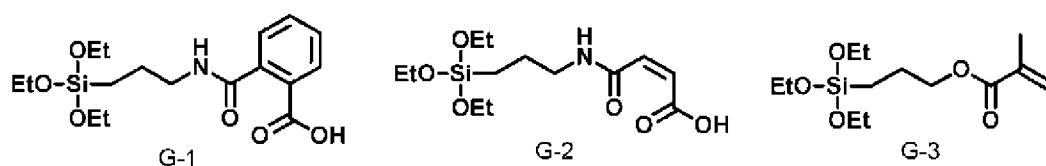
【0201】（G）矽烷偶合劑

G-1：下述化合物

G-2：下述化合物

G-3：下述化合物

[化 43]



【0202】 (H) 溶劑

H-1： γ -丁內酯

H-2：二甲基亞碲

H-3：N-甲基-2-吡咯烷酮

H-4：乳酸乙酯

此外，關於表 1 中的溶劑，例如種類的欄成為“H-1/H-2”，質量份的欄成為“48+12”時，是指含有 48 質量份的 H-1，12 質量份的 H-2。關於其他成分，亦相同。

【0203】 [表 1]

	(A) 聚合物前驅物		(B) 自由基聚合性化合物		(C) 光自由基聚合起始劑		(D) 熱鹼產生劑		(E) 聚合抑制劑		(F) 遷移抑制劑		(G) 矽烷偶合劑		(H) 溶劑		保存穩定性	破斷伸長率
	種類	質量份	種類	質量	種類	質量	種類	質量	種類	質量	種類	質量	種類	質量	種類	質量		
實施例 1	A-1	32.9	B-1	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-1	0.12	G-1	0.7	H-1/H-2	48+12	A	D
實施例 2	A-1	33.0	B-2	5.0	C-1	1.2					F-2	0.12	G-2	0.7	H-3	60	A	D
實施例 3	A-2	32.4	B-4	5.0	C-5	1.2	D-1	0.5	E-1	0.08	F-1	0.12	G-1	0.7	H-1/H-2	48+12	A	A
實施例 4	A-2	31.6	B-1	7.0	C-1	1.2			E-2	0.08	F-2	0.12			H-1/H-2	42+18	A	B
實施例 5	A-3	32.5	B-2	5.0	C-4	1.2	D-3	0.5	E-1	0.08			G-3	0.7	H-1/H-2	36+24	A	D
實施例 6	A-3	33.0	B-3	5.0	C-1	1.2					F-2	0.12	G-2	0.7	H-1/H-4	48+12	A	D
實施例 7	A-4	32.4	B-1	5.0	C-3	1.2	D-3	0.5	E-1	0.08	F-2	0.12	G-1	0.7	H-1/H-2	42+18	A	C
實施例 8	A-4	32.9	B-2	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-1	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	A	D
實施例 9	A-5	18.2	B-4	20.0	C-1	1.2	D-1	0.5			F-2	0.12			H-3/H-4	48+12	B	B
實施例 10	A-5	17.9	B-1	20.0	C-2	1.2			E-1	0.08	F-1	0.12	G-1	0.7	H-3	60	B	C
實施例 11	A-6	33.2	B-2	5.0	C-1	1.2	D-2	0.5	E-2	0.08					H-1/H-2	42+18	C	A
實施例 12	A-6	32.9	B-3	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-2	0.12	G-1	0.7	H-1/H-2	48+12	C	B
實施例 13	A-7	32.9	B-2	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-2	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	A	B
實施例 14	A-7	32.4	B-2	5.0	C-1	1.2	D-3	0.5	E-1	0.08	F-2	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	A	A
實施例 15	A-8	33.6	B-3	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-1	0.12			H-3/H-2	48+12	A	B
實施例 16	A-8	32.4	B-2	5.0	C-1	1.2	D-1	0.5	E-1	0.08	F-2	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	A	A
實施例 17	A-12	22.9	B-3	15.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-1	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	B	D
實施例 18	A-3/A-8	16.0+16.9	B-2	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-2	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	A	B
實施例 19	A-10/A-11	20.0+12.9	B-2	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-2	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	C	C
比較例 1	A-9	17.9	B-1	20.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-2	0.12	G-1	0.7	H-3	60	B	E
比較例 2	A-10	32.9	B-1	5.0	C-1	1.2			E-1	0.08	F-1	0.12	G-2	0.7	H-1/H-2	48+12	B	E
比較例 3	A-11	32.4	B-2	5.0	C-1	1.2	D-1	0.5	E-1	0.08	F-1	0.12	G-1	0.7	H-1/H-2	48+12	D	C

【0204】 上述表 1 中，實施例 18 中的聚合物前驅物的酸值為 $[3.6$ (A-3 的酸值) $\times 16.0 / (16.0 + 16.9)$ (A-3 成分的質量比率)] $+[16.5$ (A-8 的酸值) $\times 16.0 / (16.0 + 16.9)$ (A-8 成分的質量比率)]=10.2 mgKOH/g。以相同的方式進行計算，實施例 19 中，成為 13.5 mgKOH/g。

從上述結果明確可知，本發明的組成物為保存穩定性及斷裂伸長率優異之組成物（實施例 1～19）。尤其，可知藉由將酸值設為 5.5 mgKOH/g 以上，可得到斷裂伸長率進一步優異之組成物（實施例 1、2、5～8 與實施例 3、4、9、10、13～16、18 的比較）。又，可知藉由將酸值設為 17.0 mgKOH/g 以下，可得到保存穩定性進一步優異之組成物（實施例 11、12 與實施例 3、4、9、10、13～16、18 的比較）。

又，含雜環聚合物具有聚合性基，藉此得到了斷裂伸長率更優異之組成物（實施例 17 與實施例 3、4、9、10、13～16、18 的比較）。

相對於此，當酸值為本發明的範圍外時（比較例 1～3），保存穩定性或斷裂伸長率差。

【0205】 <實施例 100>

使用實施例 1 的感光性樹脂組成物藉由旋轉塗佈法將感光性樹脂組成物塗佈到矽晶圓上。將塗佈有感光性樹脂組成物層之矽晶圓於加熱板上，於 100℃ 下乾燥 5 分鐘而於矽晶圓上形成了厚度 15 μm 的均勻的感光性樹脂組成物層。使用步進機（Nikon NSR

2005 i9C)，以 500 mJ/cm^2 的曝光能量對矽晶圓上的感光性樹脂組成物層進行曝光，用環戊酮（ClogP 為 0.31）對經曝光之感光性樹脂組成物層（樹脂層）進行 60 秒鐘的顯影而形成了直徑 $10 \mu\text{m}$ 的孔。接著，於氮環境下，以 10°C /分鐘的升溫速度升溫而達到 250°C 之後，加熱了 3 小時。冷卻至室溫之後，以覆蓋上述孔部分之方式，於感光性樹脂組成物層的表面，藉由蒸鍍法形成了厚度 $2 \mu\text{m}$ 的銅薄層（金屬層）。進而，於金屬層及感光性樹脂組成物層的表面，再次使用種類相同的感光性樹脂組成物，與上述相同而再次實施感光性樹脂組成物的濾過至經圖案化之膜的 3 小時加熱的步驟而製作了由樹脂層/金屬層/樹脂層構成之積層體。

該再配線層用層間絕緣膜的絕緣性優異。

又，使用該再配線層用層間絕緣膜製造半導體裝置製造之結果，確認到動作正常。

【符號說明】

【0206】

100：半導體裝置

101a～101d：半導體元件

101：積層體

102b～102d：貫通電極

103a～103e：金屬凸塊

105：再配線層

110、110a、110b：底部填充層

115：絕緣膜

120：配線基板

120a：表面電極

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種感光性樹脂組成物，其包含：

選自聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋唑前驅物中之聚合物前驅物；

光自由基聚合起始劑；及

溶劑，

聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之
酸基的酸值在 5.5～34.0 mgKOH/g 的範圍內，

該聚合物前驅物具有自由基聚合性基，或者包含除了該聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之感光性樹脂組成物，其中

該聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍
之酸基的酸值在 5.5～17.0 mgKOH/g 的範圍。

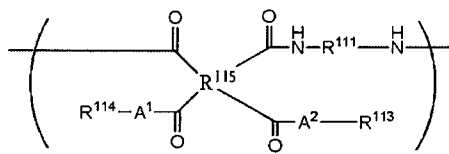
【第3項】 一種感光性樹脂組成物，其包含選自聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋唑前驅物中之聚合物前驅物、光自由基聚合起始劑及溶劑，聚合物前驅物包含羧基，該聚合物前驅物具有自由基聚合性基，或者包含除了該聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物，

聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之
酸基的酸值在 5.5～34.0 mgKOH/g 的範圍內。

【第4項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之感光性樹脂組成物，其中

該聚合物前驅物包含由下述式(1)表示之重複單元或由式(2)表示之重複單元；

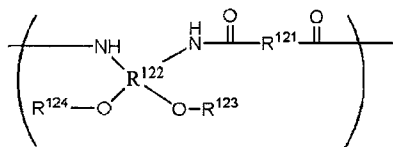
式 (1)



式 (1) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH ，

R^{111} 表示 2 價有機基， R^{115} 表示 4 價有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基；

式 (2)



式 (2) 中， R^{121} 表示 2 價有機基， R^{122} 表示 4 價有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基；

該由式 (1) 表示之重複單元的至少一種為 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 中的至少一個含有該中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基之重複單元，

該由式 (2) 表示之重複單元的至少一種包含 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個含有該中和點的 pH 在 7.0~12.0 的範圍之酸基之重複單元。

【第5項】如申請專利範圍第4項所述之感光性樹脂組成物，其中

該由式 (1) 表示之重複單元的至少一種為 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元，或者

該由式 (2) 表示之重複單元的至少一種為 R^{123} 及 R^{124} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元。

【第6項】 如申請專利範圍第4項所述之感光性樹脂組成物，其中該聚合物前驅物包含由式（1）表示之重複單元。

【第7項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含除了該聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物。

【第8項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含熱鹼產生劑。

【第9項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含光鹼產生劑。

【第10項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之感光性樹脂組成物，其還包含聚合抑制劑。

【第11項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之感光性樹脂組成物，其用於使用了包含有機溶劑之顯影液之顯影中。

【第12項】 如申請專利範圍第11項所述之感光性樹脂組成物，其中

該顯影液的50質量%以上為有機溶劑。

【第13項】 如申請專利範圍第11項所述之感光性樹脂組成物，其中

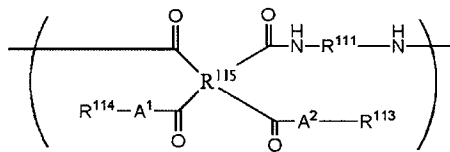
該顯影液包含ClogP為-1～5的有機溶劑。

【第14項】 如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之感光性樹脂組成物，其使用於再配線層用層間絕緣膜的形成中。

【第15項】一種聚合物前驅物，其包含由下述式（1）表示之重複單元或由式（2）表示之重複單元，

且聚合物前驅物中所含有之中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基的酸值在 5.5～34.0 mgKOH/g 的範圍內；

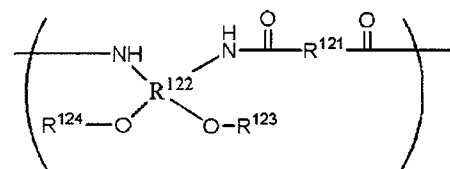
式（1）



式（1）中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH，

R^{111} 表示 2 價有機基， R^{115} 表示 4 價有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基；

式（2）



式（2）中， R^{121} 表示 2 價有機基， R^{122} 表示 4 價有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基；

該由式（1）表示之重複單元的至少一種為 $-C(=O)A^2-R^{113}$ 及 $-C(=O)A^1-R^{114}$ 中的至少一個含有該中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基之重複單元，

該由式（2）表示之重複單元的至少一種為 $-R^{122}-O-R^{123}$ 及 $-R^{122}-O-R^{124}$ 中的至少一個含有該中和點的 pH 在 7.0～12.0 的範圍之酸基之重複單元。

【第16項】 如申請專利範圍第15項所述之聚合物前驅物，其中該中和點的pH在7.0～12.0的範圍之酸基的酸值在5.5～17.0 mgKOH/g的範圍。

【第17項】 如申請專利範圍第15項或第16項所述之聚合物前驅物，其中

該由式(1)表示之重複單元中的至少一種為 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元，或者

該由式(2)表示之重複單元的至少一種為 R^{123} 及 R^{124} 中的至少一個含有自由基聚合性基之重複單元。

【第18項】 一種硬化膜，其由申請專利範圍第1項至第14項中任一項所述之感光性樹脂組成物形成。

【第19項】 一種積層體，其具有2層以上的申請專利範圍第18項所述之硬化膜。

【第20項】 如申請專利範圍第19項所述之積層體，在該些硬化膜之間具有金屬層。

【第21項】 一種硬化膜的製造方法，其包括使用申請專利範圍第1項至第14項中任一項所述之感光性樹脂組成物之情況。

【第22項】 如申請專利範圍第21項所述之硬化膜的製造方法，其具有：

感光性樹脂組成物層形成步驟，將該感光性樹脂組成物應用於基板而形成為層狀；

曝光步驟，對該感光性樹脂組成物層進行曝光；及

顯影處理步驟，對經曝光之該感光性樹脂組成物層進行顯影處理。

【第23項】 如申請專利範圍第22項所述之硬化膜的製造方法，其中

於該曝光步驟與該顯影處理步驟之間不包括加熱至40℃以上之步驟。

【第24項】 如申請專利範圍第22項或第23項所述之硬化膜的製造方法，其中

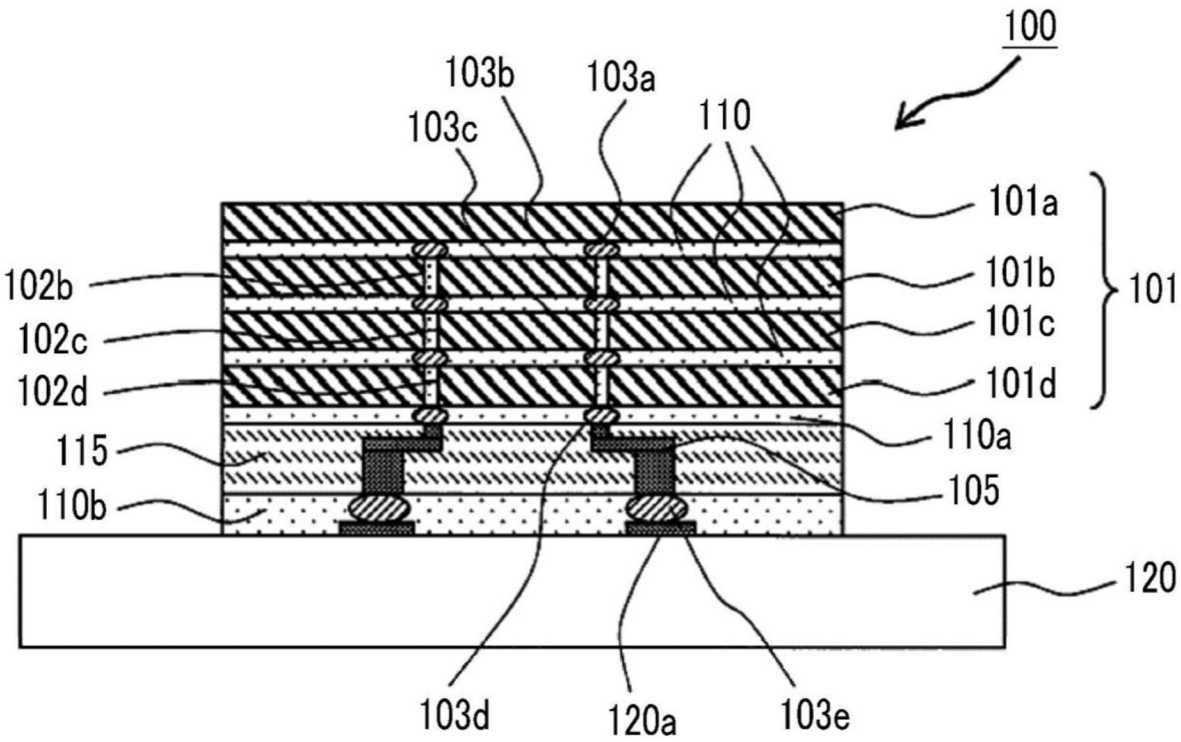
該顯影處理使用50質量%以上為有機溶劑之顯影液來進行。

【第25項】 如申請專利範圍第21項至第23項中任一項所述之硬化膜的製造方法，其中

該顯影處理使用包含ClogP為-1～5的有機溶劑之顯影液來進行。

【第26項】 一種半導體裝置，其具有申請專利範圍第18項所述之硬化膜。

【發明圖式】



【圖1】