



(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 I845667 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：109114836

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 05 日

(51) Int. Cl. :

*C08G73/10 (2006.01)**C08G73/22 (2006.01)**C07D251/34 (2006.01)**C07D251/38 (2006.01)**C07D285/125(2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/027 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**B32B15/08 (2006.01)**H01L21/312 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2019/05/08 日本

2019-088584

(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：青島俊崇 AOSHIMA, TOSHIHIDE (JP) ; 井上遙菜 INOUE, HARUNA (JP) ; 渋谷明規 SHIBUYA, AKINORI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56) 參考文獻：

TW 201902991A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 122 頁

(54) 名稱

硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體器件

(57) 摘要

本發明提供一種硬化性樹脂組成物、藉由硬化上述硬化性樹脂組成物而成之硬化膜、包含上述硬化膜之積層體、上述硬化膜的製造方法及包含上述硬化膜或上述積層體之半導體器件，上述硬化性樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺前驅物及聚苯并 唑前驅物之群組中之至少 1 種聚合物前驅物及在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環。



I845667

【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體器件

【中文】

本發明提供一種硬化性樹脂組成物、藉由硬化上述硬化性樹脂組成物而成之硬化膜、包含上述硬化膜之積層體、上述硬化膜的製造方法及包含上述硬化膜或上述積層體之半導體器件，上述硬化性樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋啶前驅物之群組中之至少1種聚合物前驅物及在分子內具有2個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體器件

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、硬化膜的製造方法及半導體器件。

【先前技術】

【0002】 對聚醯亞胺樹脂、聚苯并呋啶樹脂等聚合物的前驅物(以下，亦將聚醯亞胺樹脂的前驅物及聚苯并呋啶樹脂的前驅物統稱為“含雜環聚合物前驅物”。)進行環化來硬化之樹脂的耐熱性及絕緣性優異，因此可適用於各種用途。作為上述用途並無特別限定，但若以實際安裝用半導體器件為例，則可舉出作為絕緣膜或密封材料的素材或保護膜的利用。又，亦用作撓性基板的基底膜或覆蓋膜等。

【0003】 例如，在上述用途中，將含雜環聚合物前驅物以含有含雜環聚合物前驅物之硬化性樹脂組成物的形態使用。將該種硬化性樹脂組成物例如藉由塗佈等適用於基材上，之後，藉由加熱等環化上述含雜環聚合物前驅物，能夠在基材上形成已硬化之樹脂。能夠藉由公知的塗佈方法等適用硬化性樹脂組成物，因此，可以說例如所適用的硬化性樹脂組成物的形狀、大小、適用位置等設計的自由度高等製造上的適應性優異。從除了聚醯亞胺樹脂等所具有的高性能以外，製造上的適應性亦優異的觀點考慮，越來越期待含有含雜環聚合物前驅物之硬化性樹脂組成物的產業上的應用拓展。

【0004】 例如，專利文獻 1 中記載有一種包括特定製程之用於劃分形

成於第 1 電極層堆疊及第 2 電極層堆疊間之收容空間之隔壁的製造方法，該收容空間包含互不混溶的極性液體及非極性液體。

專利文獻 2 中記載有一種感光性聚合物組成物，其含有 (a) 聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺、(b) 光聚合起始劑及 (c) 芳香族二胺化合物而成。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2017-015811 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2006-201670 號公報

【0006】 在藉由硬化包含聚醯亞胺前驅物等含雜環聚合物前驅物之硬化性樹脂組成物而成之硬化膜的形成中，例如，在藉由在硬化膜上進一步適用並硬化硬化性樹脂組成物而製作積層體時等，存在首先形成之硬化膜與顯影液或其他組成物接觸的情況。

因此，在硬化性樹脂組成物中，例如，從對硬化膜的顯影液的耐性或抑制由與其他組成物的接觸導致之硬化膜的溶解等觀點考慮，期待提供一種所獲得之硬化膜的耐藥品性優異之硬化性樹脂組成物。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的在於提供一種所獲得之硬化膜的耐藥品性優異之硬化性樹脂組成物、藉由硬化上述硬化性樹脂組成物而成之硬化膜、包含上述硬化膜之積層體、上述硬化膜的製造方法及包含上述硬化膜或上述積層體之半導體器件。

【0008】 以下，示出本發明的代表性實施態樣的例子。

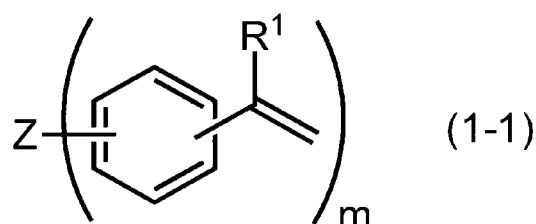
<1>一種硬化性樹脂組成物，其係包含：選自包括聚醯亞胺前驅物及苯并呋啶前驅物之群組中之至少 1 種聚合物前驅物及

在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化

合物。

<2>如<1>所述之硬化性樹脂組成物，其中上述之在分子內具有2個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物係由下述式(1-1)表示之化合物，

[化學式 1]



在式(1-1)中，Z係選自包括2價以上的飽和脂肪族烴基、2價以上的不飽和脂肪族烴基、烴環基、-O-、-S-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C(R^A)=N-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、雜環基及該等鍵結2個以上之基團之群組中之m價連結基，R^A係氫原子、烷基或芳基，R^A存在複數個時，複數個R^A可以相同，亦可以不同，R¹分別獨立地表示氫原子或甲基，m表示2~6的整數。

<3>如<2>所述之硬化性樹脂組成物，其中上述Z包含選自包括吡咯環、吡唑環、咪唑環、三唑環、四唑環、異噁唑環、噁唑環、噁二唑環、異噻唑環、噻唑環、噻二唑環、噻三唑環、吡啶環、吡啶環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環、苯并噻唑環、苯并噻二唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡嗪環、三嗪環、喹啉環、喹啉環、呋喃環及噻吩環之群組中之至少1種雜環作為上述雜環基中的雜環。

<4>如<2>或<3>所述之硬化性樹脂組成物，其中上述之在分子內具有2個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物中的sp³碳

與除 Z 中的氫原子以外的所有原子數的比例為 0.2~0.4。

<5> 如<1>~<4>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中上述之在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物的分子量為 200~2,000。

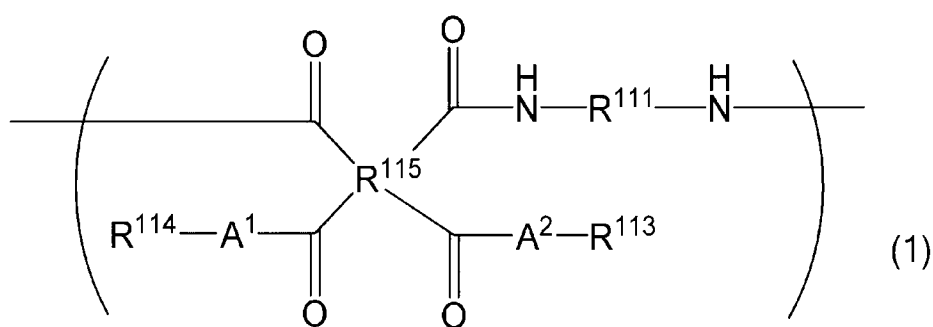
<6> 如<1>~<5>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係進一步包含光自由基聚合起始劑。

<7> 如<1>~<6>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係進一步包含鎊鹽。

<8> 如<1>~<7>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係包含聚醯亞胺前驅物作為上述聚合物前驅物。

<9> 如<8>所述之硬化性樹脂組成物，其中上述聚醯亞胺前驅物具有由下述式(1)表示之重複單元，

[化學式 2]



在式(1)中，A¹及A²分別獨立地表示氧原子或-NH-，R¹¹¹表示2價有機基團，R¹¹⁵表示4價有機基團，R¹¹³及R¹¹⁴分別獨立地表示氫原子或1價有機基團。

<10> 如<9>所述之硬化性樹脂組成物，其中上述式(1)的R¹¹³及R¹¹⁴中的至少一個包含自由基聚合性基團。

<11> 如<1>~<10>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係用於形成再配線層用層間絕緣膜。

<12> 一種硬化膜，其係藉由硬化<1>~<11>之任一項所述之硬化性樹脂組成物而成。

<13> 一種積層體，其係包含 2 層以上<12>所述之硬化膜，在任意上述硬化膜彼此之間包含金屬層。

<14> 一種硬化膜的製造方法，其係包括將<1>~<11>之任一項所述之硬化性樹脂組成物適用於基材而形成膜之膜形成製程。

<15> 如<14>所述之硬化膜的製造方法，其係包括對上述膜進行曝光之曝光製程及對上述膜進行顯影之顯影製程。

<16> 如<14>或<15>所述之硬化膜的製造方法，其係包括在 50~450°C 下加熱上述膜之加熱製程。

<17> 一種半導體器件，其係包含<12>所述之硬化膜或<13>所述之積層體。

[發明效果]

【0009】 根據本發明，提供一種所獲得之硬化膜的耐藥品性優異之硬化性樹脂組成物、藉由硬化上述硬化性樹脂組成物而成之硬化膜、包含上述硬化膜之積層體、上述硬化膜的製造方法及包含上述硬化膜或上述積層體之半導體器件。

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的主要實施形態進行說明。然而，本發明並

不限於所明示之實施形態。

在本說明書中利用“~”記號表示之數值範圍表示將記載於“~”的前後之數值分別作為下限值及上限值包括之範圍。

在本說明書中“製程”這一術語不僅表示獨立的製程，只要能夠實現該製程的所需作用，則亦表示包括無法與其他製程明確區分之製程。

關於本說明書中的基團（原子團）的標記，未標註經取代及未經取代之標記同時包括不具有取代基之基團（原子團）和具有取代基之基團（原子團）。例如，“烷基”不僅包括不具有取代基之烷基（未經取代的烷基），還包括具有取代基之烷基（取代烷基）。

在本說明書中，“曝光”只要無特別限定，除了利用光的曝光以外，還包括利用電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為用於曝光之光，可舉出水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光）、X 射線、電子束等光化射線或放射線。

在本說明書中，“（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 1 個，“（甲基）丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”這兩者或其中任 1 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 1 個。

在本說明書中，結構式中的 Me 表示甲基，Et 表示乙基，Bu 表示丁基，Ph 表示苯基。

在本說明書中，總固體成分表示從組成物的總成分去除溶劑之成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度係除了溶劑以外的其他成分相對於組成物的總質量的質量百分率。

在本說明書中，只要沒有特別說明，則重量平均分子量 (M_w) 及數量平均分子量 (M_n) 基於凝膠滲透層析法 (GPC 測定)，並定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，重量平均分子量 (M_w) 及數量平均分子量 (M_n) 例如能夠利用 HLC-8220GPC (TOSOH CORPORATION 製)，並使用保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000 (TOSOH CORPORATION 製) 作為管柱來求出。該等分子量只要沒有特別說明，將使用 THF (四氫呋喃) 測定者作為洗提液。又，只要沒有特別說明，GPC 測定中的檢測使用 UV 線 (紫外線) 的波長 254nm 檢測器。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，記載為“上”或“下”時，所關注的複數層中成為基準的層的上側或下側存在其他層即可。亦即，在成為基準的層與上述其他層之間可進一步夾有第 3 層或第 3 要件，而成為基準的層與上述其他層無需接觸。又，只要沒有特別說明，將對基材堆疊層之方向稱為“上”，或在存在感光層時，將從基材朝向感光層的方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。此外，該等上下方向的設定是為了本說明書中的便利，在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦可以與鉛垂上朝向不同。

在本說明書中，只要沒有特別說明，作為組成物中包含之各成分，組成物可以包含符合該成分的 2 種以上的化合物。又，只要沒有特別說明，組成物中的各成分的含量表示符合該成分的所有化合物的合計含量。

在本說明書中，只要沒有特別說明，溫度為 23°C，氣壓為 101,325Pa (1 氣壓)。

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0011】 (硬化性樹脂組成物)

本發明的硬化性樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺前驅物及聚苯并喹啉前驅物之群組中之至少 1 種聚合物前驅物及在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物。

又，本發明的硬化性樹脂組成物進一步包含後述之光自由基聚合起始劑為較佳。

【0012】 藉由本發明的硬化性樹脂組成物獲得之硬化膜的耐藥品性優異。

獲得上述效果之機制尚不明確，但可推測如下。

【0013】 以往，在含有含雜環聚合物前驅物之硬化性樹脂組成物中，使用具有自由基聚合性基團之化合物，藉由曝光、加熱等使上述自由基聚合性基團自由基聚合來獲得硬化膜。

其中，本發明的硬化性樹脂組成物包含在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物。

認為使該種硬化性樹脂組成物自由基聚合時，所獲得之硬化膜中包含直接鍵結於芳香環之乙烯基聚合之結構和聚醯亞胺環結構。

上述乙烯基聚合的結構與聚醯亞胺環結構之間存在相互作用，因此認為由本發明的硬化性樹脂組成物形成之硬化膜的有機溶劑的滲透性、對有機溶劑的溶解性等低，耐藥品性優異。

又，已知上述自由基聚合在氧的存在下會受到聚合阻礙，認為在氧的存在下進行上述曝光、加熱等時，具有未反應的自由基聚合性基團之化合物殘留在硬化膜內。

然而，本發明的硬化性樹脂組成物包含在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物。直接鍵結於該芳香環之可以被取代的乙烯基不易受到氧存在下的聚合阻礙，因此認為即使在氧的存在下，曝光時、加熱時等的自由基聚合亦進行迅速。

其結果，在硬化膜中未反應的自由基聚合性基團的量減少，因此根據本發明的硬化性樹脂組成物，認為可獲得有機溶劑的滲透性、對有機溶劑的溶解性等低的硬化膜。

又，如上所述，直接鍵結於芳香環之乙烯基不易受到氧存在下的聚合阻礙，因此認為本發明的硬化性樹脂組成物的曝光靈敏度亦優異。

【0014】 其中，在專利文獻 1 或 2 中，並未對含有含雜環聚合物前驅物及在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物之硬化性樹脂組成物進行記載或提示。

以下，對本發明的硬化性樹脂組成物中包含之成分進行詳細說明。

【0015】 <含雜環聚合物前驅物>

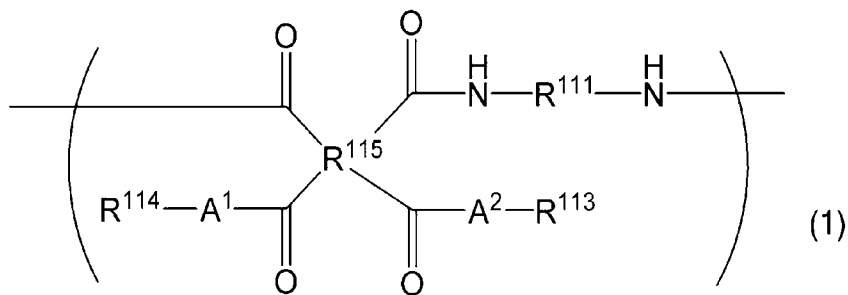
本發明的硬化性樹脂組成物含有含雜環聚合物前驅物。

作為上述含雜環聚合物前驅物，本發明的硬化性樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺前驅物及聚苯并呋啶前驅物之群組中之至少 1 種前驅物，包含聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0016】 [聚醯亞胺前驅物]

從所獲得之硬化膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺前驅物具有由下述式(1)表示之重複單元為較佳。

[化學式 3]



【0017】 在式(1)中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NH-， R^{111} 表示2價有機基團， R^{115} 表示4價有機基團， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或1價有機基團。

【0018】 $-A^1$ 及 A^2-

式(1)中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NH-，氧原子為較佳。

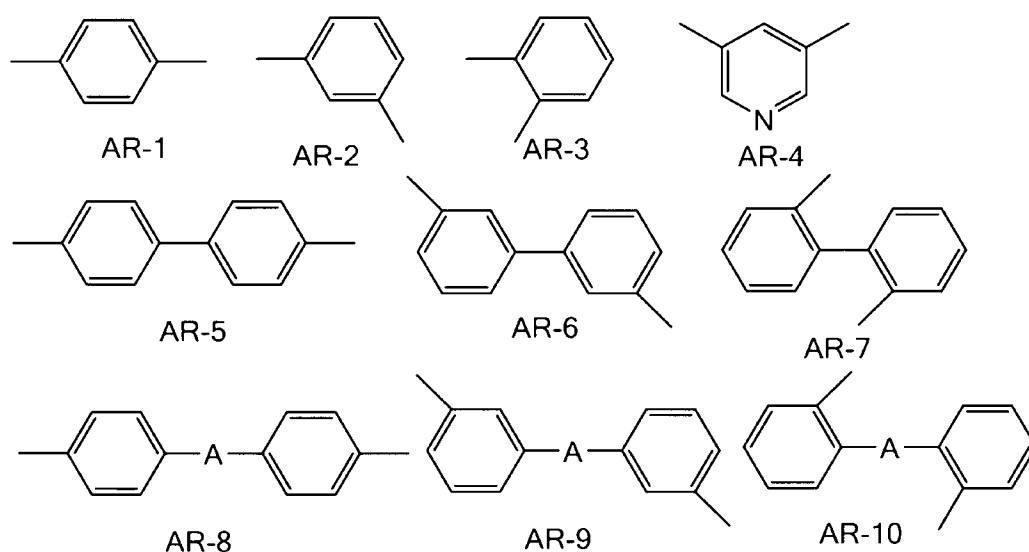
【0019】 $-R^{111}-$

式(1)中的 R^{111} 表示2價有機基團。作為2價有機基團，例示直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基或將該等組合2個以上之基團，碳數2~20的直鏈的脂肪族基、碳數3~20的支鏈的脂肪族基、碳數3~20的環狀的脂肪族基、碳數6~20的芳香族基或將該等組合2個以上之基團為較佳，碳數6~20的芳香族基為更佳。

【0020】 式(1)中的 R^{111} 衍生自二胺為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可舉出直鏈狀或支鏈狀脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用1種亦可以使用2種以上。

【0021】 具體而言，二胺係包含碳數2~20的直鏈脂肪族基、碳數3~20的支鏈狀或環狀脂肪族基、碳數6~20的芳香族基或將該等組合2個以上之基團之二胺為較佳，包含碳數6~20的芳香族基之二胺為更佳。作為芳香族基的例子，可舉出下述芳香族基。

【0022】 [化學式 4]



【0023】 式中，A 係單鍵或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-、-NHC(=O)-或將該等組合 2 個
 以上之基團為較佳，單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數 1~3 的伸烷基、
 -O-、-C(=O)-、-S-及 S(=O)₂-中之基團為更佳，選自包括-CH₂-、-O-、
 -S-、-S(=O)₂-、-C(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-之群組中之 2 價基團為進一步
 較佳。

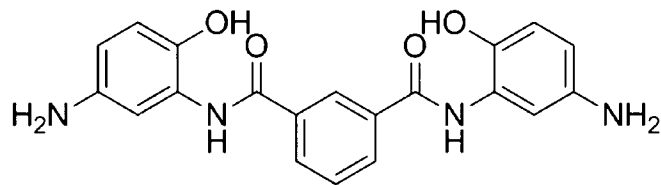
【0024】 作為二胺，具體而言可舉出選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺
 基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環
 戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺
 基環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷或 1,4-雙
 (胺基甲基)環己烷、雙-(4-胺基環己基)甲烷、雙-(3-胺基環己基)甲
 烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷或異佛爾酮二胺；間苯二胺或對苯
 二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯或 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯
 醚、3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷或 3,3'-二胺基二苯基甲烷、

4,4'-二胺基二苯基砒或 3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基硫醚或 3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基甲酮或 3,3'-二胺基二苯基甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯（4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯）、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'-四胺基二苯基醚、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）蒽、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-（3',5'-二胺基苯甲醯氧基）甲基丙烯酸乙酯、2,4-二胺基枯烯或 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、

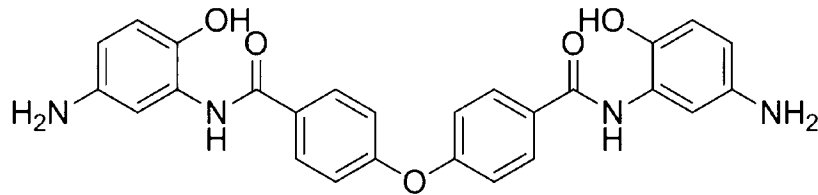
1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-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 1 種二胺。

【0025】 又，以下所示之二胺(DA-1)~(DA-18)亦為較佳。

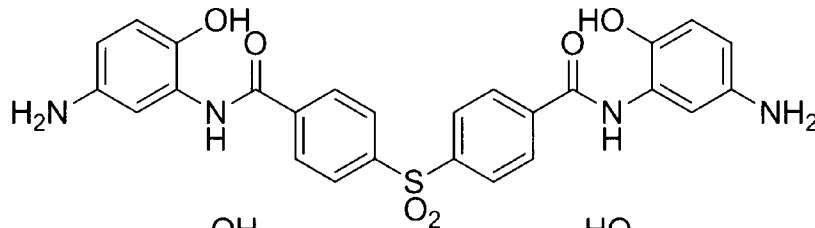
【0026】 [化學式 5]



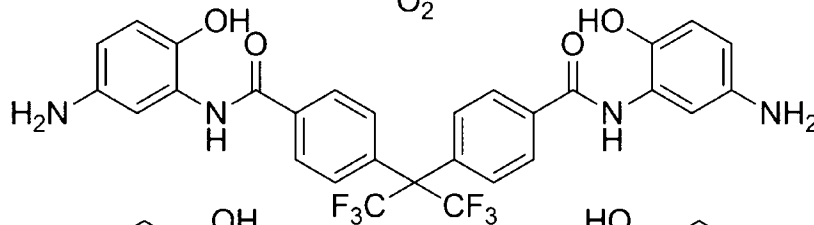
(DA-1)



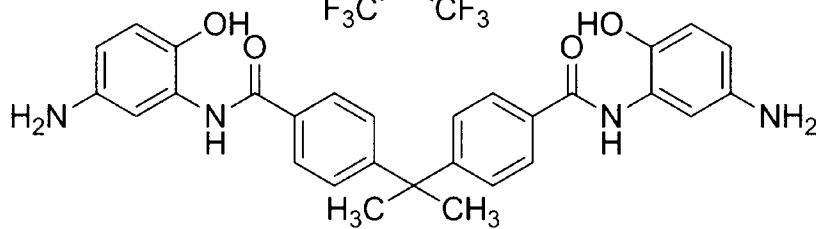
(DA-2)



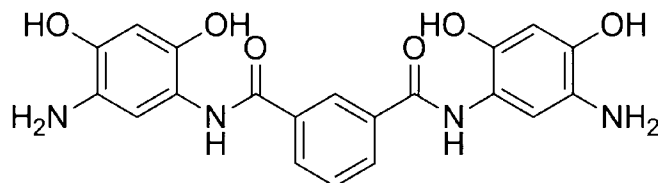
(DA-3)



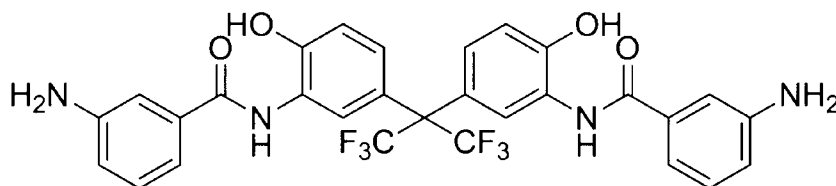
(DA-4)



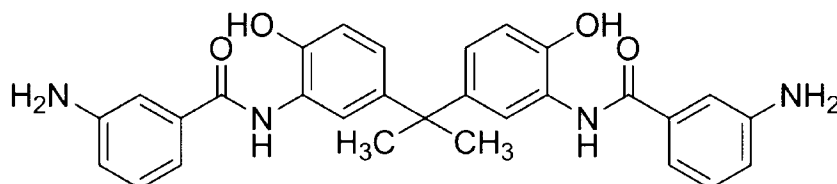
(DA-5)



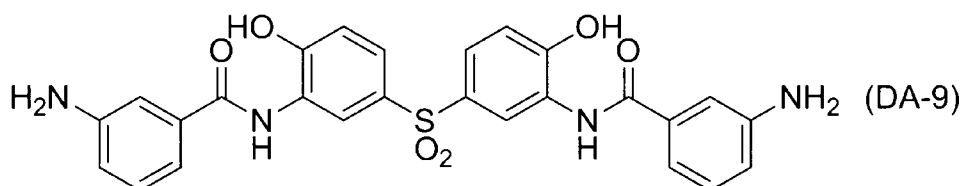
(DA-6)



(DA-7)

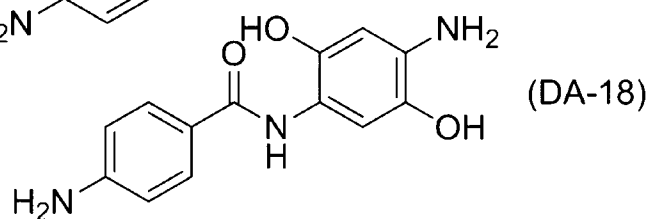
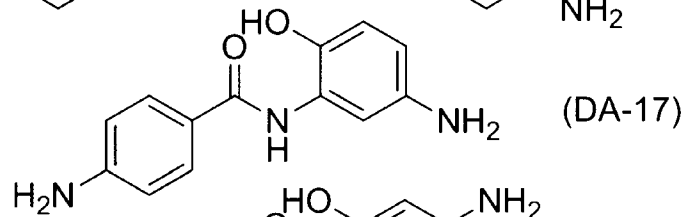
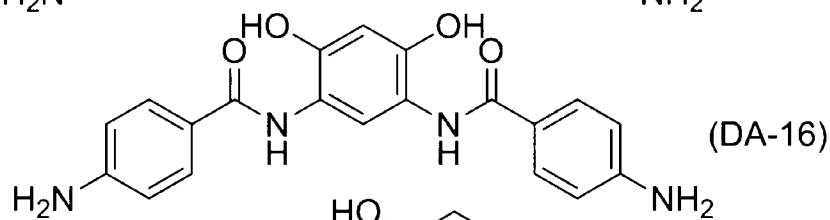
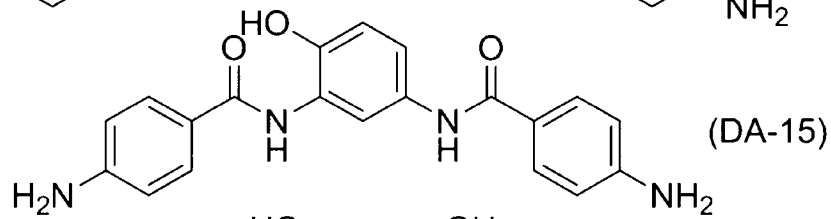
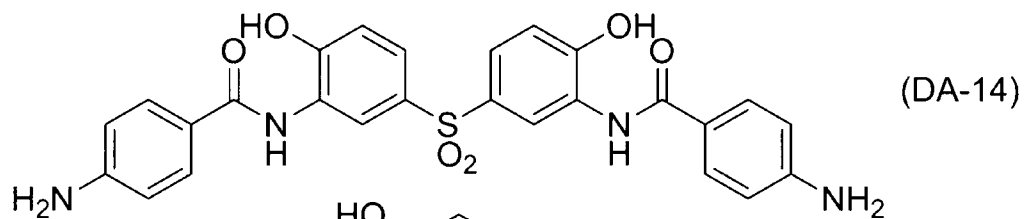
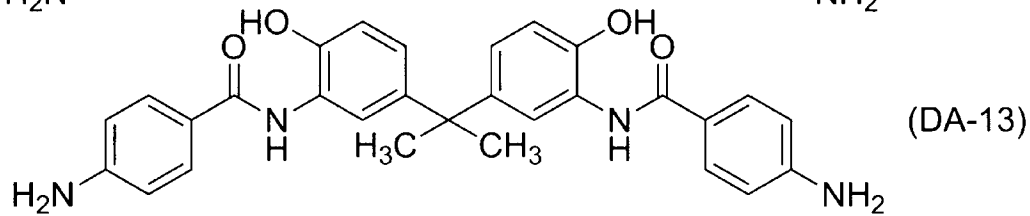
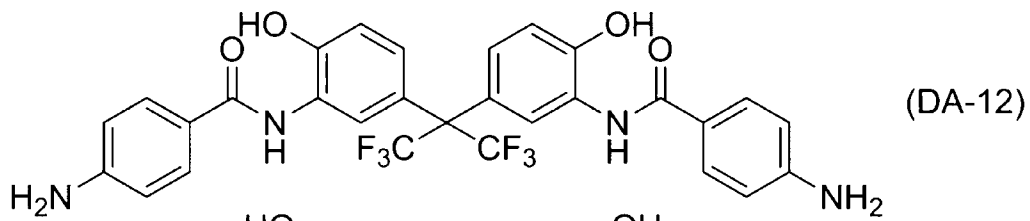
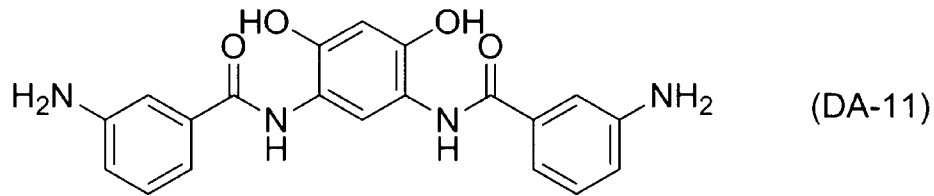
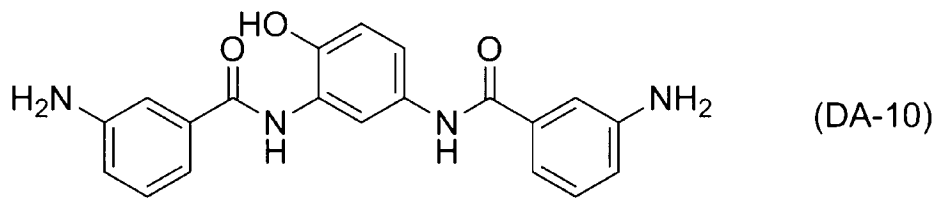


(DA-8)



(DA-9)

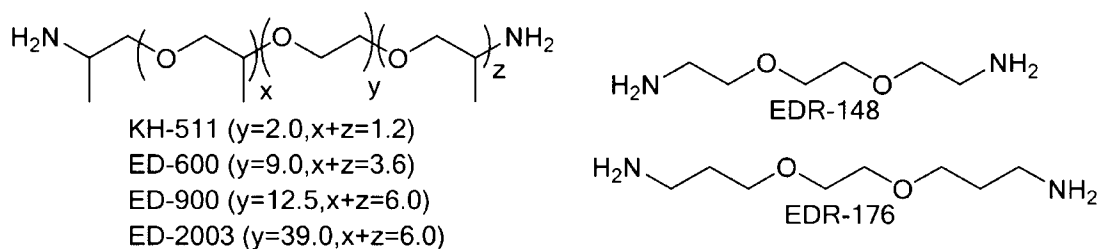
【0027】 [化學式 6]



【0028】 又，作為較佳例，亦可舉出在主鏈具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺。較佳為在一分子中組合包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任 1 個或兩者之二胺，更佳為不包含芳香環之二胺。作為具體例，可舉出 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、D-200、D-400、D-2000、D-4000 (以上商品名，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，但並不限定於該等。

【0029】 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。

【0030】 [化學式 7]



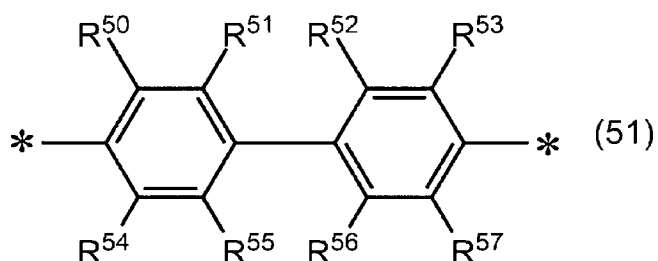
【0031】 上述中， x 、 y 、 z 為算術平均值。

【0032】 從所得之硬化膜的柔軟性的觀點考慮，式(1)中的 R^{111} 由 $-Ar^0-L^0-Ar^0-$ 表示為較佳。 Ar^0 分別獨立地為芳香族烴基(碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為特佳)，伸苯基為較佳。 L^0 表示單鍵或可以經氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)$

$2-$ 、 $-NHCO-$ 或將該等組合 2 個以上之基團。 L^0 的較佳範圍的含義與上述 A 相同。

【0033】 從 i 射線透射率的觀點考慮，式 (1) 中的 R^{11} 係由下述式 (51) 或式 (61) 表示之 2 價有機基團為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得的觀點考慮，由式 (61) 表示之 2 價有機基團為更佳。

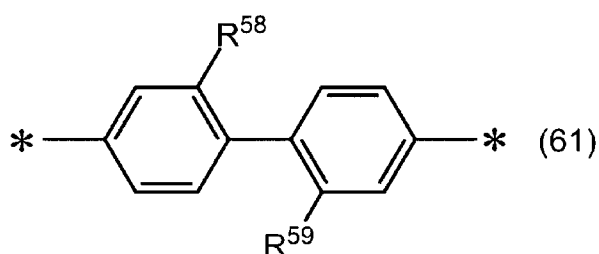
【0034】 [化學式 8]



【0035】 在式 (51) 中， $R^{50} \sim R^{57}$ 分別獨立為氫原子、氟原子或 1 價有機基團， $R^{50} \sim R^{57}$ 中的至少一個為氟原子、甲基、氟甲基、二氟甲基或三氟甲基，* 分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

【0036】 作為 $R^{50} \sim R^{57}$ 的 1 價有機基團，可舉出碳數 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。

【0037】 [化學式 9]



【0038】 在式 (61) 中， R^{58} 及 R^{59} 分別獨立地為氟原子、氟甲基、二氟甲基或三氟甲基。

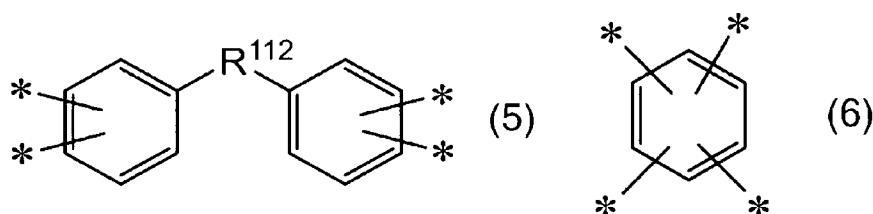
【0039】 作為賦予式 (51) 或 (61) 的結構之二胺化合物，可舉出二

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 1 種亦可以組合使用 2 種以上。

【0040】 -R¹¹⁵-

式(1)中的 R¹¹⁵ 表示 4 價有機基團。作為 4 價有機基團，包含芳香環之 4 價有機基團為較佳，由下述式(5)或式(6)表示之基團為更佳。

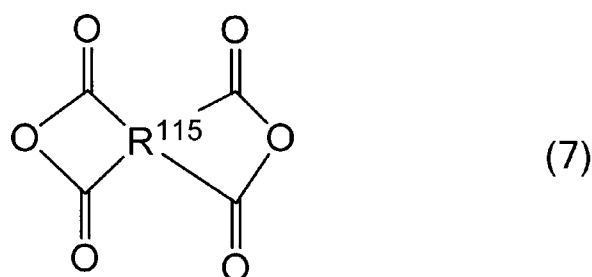
【0041】 [化學式 10]



【0042】 R¹¹² 的含義與 A 相同，較佳範圍亦相同。*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

【0043】 關於由式(1)中的 R¹¹⁵ 表示之 4 價有機基團，具體而言，可舉出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 1 種亦可以使用 2 種以上。四羧酸二酐係由下述式(7)表示之化合物為較佳。

【0044】 [化學式 11]

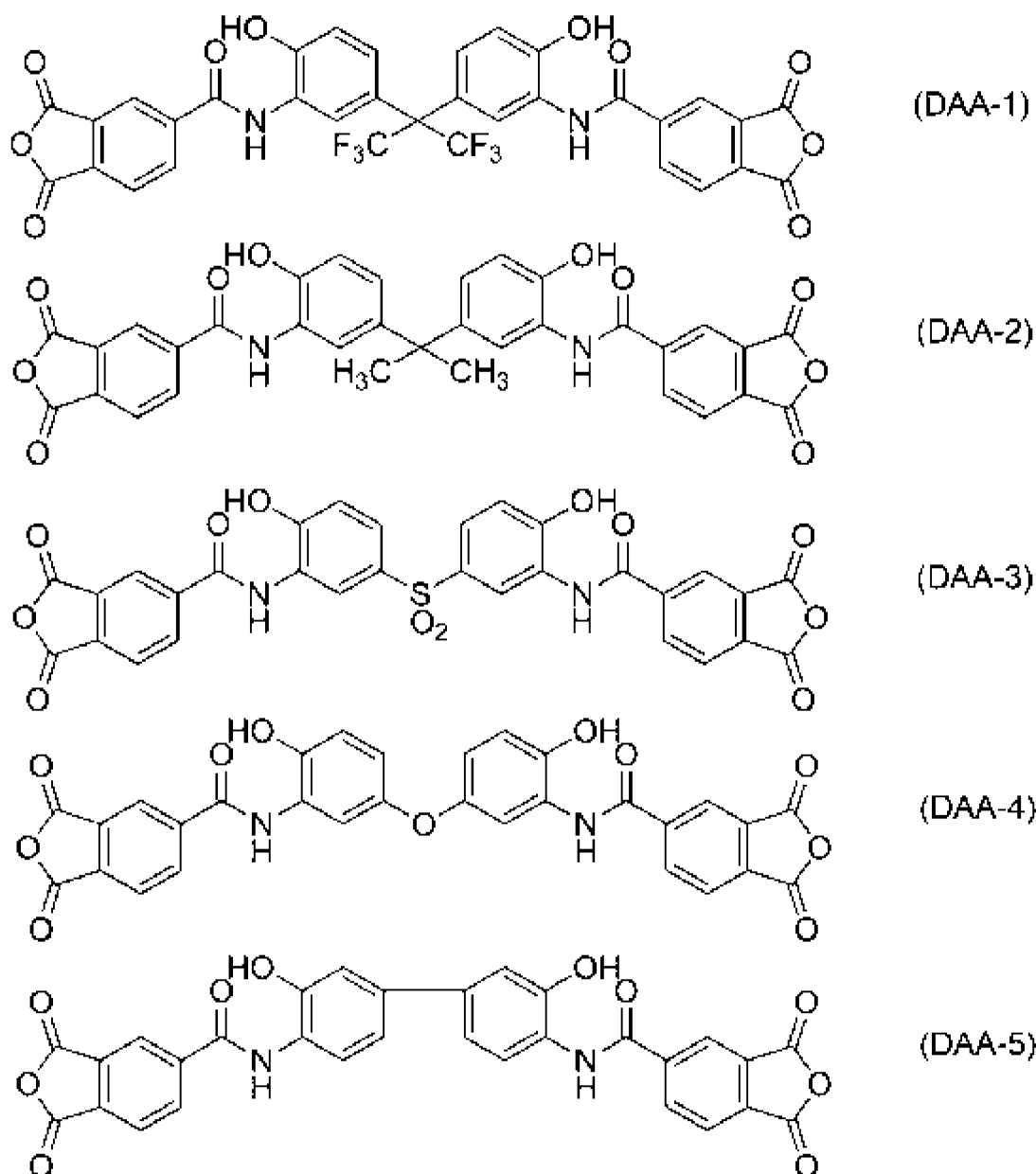


【0045】 R¹¹⁵ 表示 4 價有機基團。R¹¹⁵ 的含義與式(1)的 R¹¹⁵ 相同。

【0046】 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'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-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 的烷基衍生物及碳數 1~6 的烷氧基衍生物中之至少 1 種。

【0047】 又，作為較佳例還可舉出以下所示之四羧酸二酐 (DAA-1) ~ (DAA-5)。

【0048】 [化學式 12]



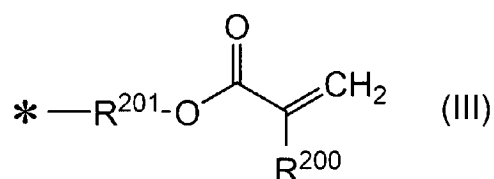
【0049】 $-R^{113}$ 及 R^{114} -

式(1)中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團。 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有自由基聚合性基團為較佳，兩者均含有自由基聚合性基團為更佳。作為自由基聚合性基團，為藉由自由基的作用，能夠進行交聯反應之基團，且作為較佳例，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團。

【0050】 作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等具有直接鍵結於芳香環之可以被取代的乙烯基之基團、(甲基)

丙烯醯基、由下述式 (III) 表示之基團等。

【0051】 [化學式 13]



【0052】 在式 (III) 中， R^{200} 表示氫原子或甲基，甲基為較佳。

【0053】 在式(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) 氧伸烷基 (作為伸烷基，碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為特佳；重複數為 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為特佳)。此外，(聚) 氧伸烷基表示氧伸烷基或聚氧伸烷基。

關於較佳之 R^{201} 的例子，可舉出伸乙基、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} 係伸乙基。

在式 (III) 中，*表示與其他結構的鍵結部位。

作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的較佳之實施形態，作為 R^{113} 或 R^{114} 的 1 價有機基團可舉出具有 1、2 或 3 個酸基，較佳為具有 1 個酸基之脂肪族基、芳香族基及芳烷基等。具體而言，可舉出具有酸基之碳數 6~20 的芳香族基、具有酸基之碳數 7~25 的芳烷基。更具體而言，可舉出具有酸基之苯基及具有酸基之苄基。酸基係羧基為較佳。亦即， R^{113} 或 R^{114} 係具有羧基之基團為較佳。

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

【0054】 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、苄基、2-羥基苄基、3-羥基苄基或 4-羥基苄基為更佳。

【0055】 從對有機溶劑的溶解度的觀點考慮， R^{113} 或 R^{114} 係 1 價有機基團為較佳。作為 1 價有機基團，直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基為較佳，被芳香族基取代之烷基為更佳。

【0056】 烷基的碳數係 1~30 為較佳（當為環狀時為 3 以上）。烷基可以為直鏈、支鏈、環狀中的任 1 個。作為直鏈或支鏈烷基，例如，可舉出甲基、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。環狀烷基可以為單環環狀烷基，亦可以為多環環狀烷基。作為單環環狀的烷基，例如，可舉出環丙基、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，可舉出金剛烷基、降莖基、莖基、莖烯基（camphenyl）、十氫萘基、三環癸烷基、四環癸烷基、莖二醯基、二環己基及莖烯基（pinenyl）。又，作為被芳香族基取代之烷基，被以下所述之芳香族基取代之直鏈烷基為較佳。

【0057】 作為芳香族基，具體而言為經取代或未經取代的芳香族烴基（作為構成基團之環狀結構，可舉出苯環、萘環、聯苯環、萸環、戊搭烯環、茛環、萸環、庚搭烯環、茛烯環、茛環、稠五苯環、萸烯環、菲環、蔥環、稠四苯環、蒽環、三伸苯環等）或經取代或未經取代的芳香族雜環基（作為構成基團之環狀結構，萸環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、

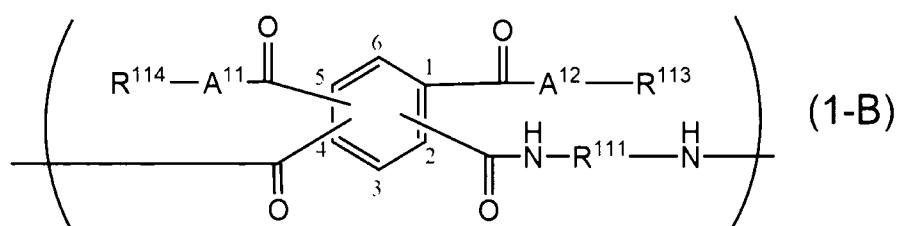
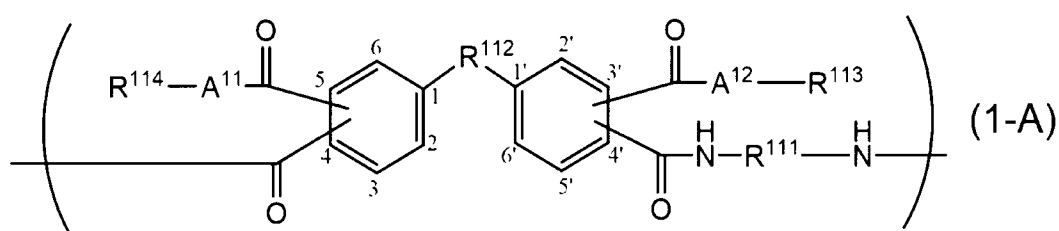
噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、嗒嗪環、吲哚環、吲哚環、苯并呋喃環、
 苯并噻吩環、異苯并呋喃環、喹吖啶環、喹啉環、吡嗪環、萘啶環、喹啉環、
 喹啉環、異喹啉環、呋嗪環、啡啶環、吡啶環、啡啉環、噻噁環、色烯環、
 吡嗪環、啡啉噻環、啡噻吡環或啡吡環)。

【0058】 又，聚醯亞胺前驅物中，在重複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，20 質量%以上為
 更佳。上限並無特別限制，實際上為 50 質量%以下。

【0059】 又，以提高與基材的密接性為目的，可以使具有矽氧烷結構
 之脂肪族基與由式(1)表示之重複單元共聚合。具體而言，作為二胺成分，
 可舉出雙(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。

【0060】 由式(1)表示之重複單元係由式(1-A)或式(1-B)表示
 之重複單元為較佳。

【0061】 [化學式 14]



【0062】 A^{11} 及 A^{12} 表示氧原子或-NH-， R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示

2 價有機基團， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團， R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個為包含自由基聚合性基團之基團為較佳，自由基聚合性基團為更佳。

【0063】 A^{11} 、 A^{12} 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 的較佳範圍的含義分別與式(1)中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 的較佳範圍相同。

【0064】 R^{112} 的較佳範圍的含義與式(5)中 R^{112} 相同，其中氧原子為更佳。

【0065】 式中羰基在苯環的鍵結位置在式(1-A)中為 4、5、3'、4' 為較佳。在式(1-B)中，1、2、4、5 為較佳。

【0066】 在聚醯亞胺前驅物中，由式(1)表示之重複單元可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。又，可以包含由式(1)表示之重複單元的結構異構物。又，除了上述式(1)的重複單元以外，聚醯亞胺前驅物還可以包含其他種類之重複單元。

【0067】 作為本發明的聚醯亞胺前驅物的一實施形態，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%以上為由式(1)表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物。作為上限，實際為 100 莫耳%以下。

【0068】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 2,000~500,000，更佳為 5,000~100,000，進一步較佳為 10,000~50,000。又，數量平均分子量 (M_n) 較佳為 800~250,000，更佳為 2,000~50,000，進一步較佳為 4,000~25,000，尤其較佳為 4,000~24,000。

【0069】 聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5~3.5 為較佳，2~

3 為更佳。

在本說明書中，分子量的分散度表示將重量平均分子量除以數量平均分子量之值（重量平均分子量/數量平均分子量）。

【0070】 聚醯亞胺前驅物可藉由使二羧酸或二羧酸衍生物與二胺進行反應來獲得。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，使其與二胺進行反應來獲得。

【0071】 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。有機溶劑可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。

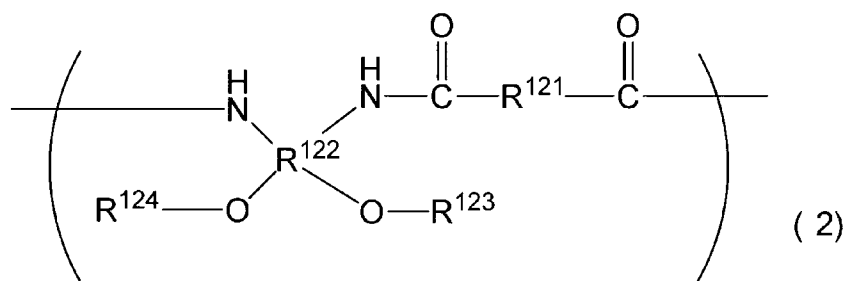
【0072】 作為有機溶劑，能夠依原料適當設定，可例示吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基-2-吡咯啉酮及 N-乙基-2-吡咯啉酮。

【0073】 製造聚醯亞胺前驅物時，包括析出固體之製程為較佳。具體而言，使反應液中的聚醯亞胺前驅物沉澱於水中並使其溶解於可溶解四氫呋喃等聚醯亞胺前驅物之溶劑，藉此能夠進行固體析出。

【0074】 [聚苯并呋唑前驅物]

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。

[化學式 15]



【0075】 在式 (2) 中， R^{121} 表示 2 價有機基團， R^{122} 表示 4 價有機基團， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團。

【0076】 -R¹²¹-

在式(2)中，R¹²¹表示2價有機基團。作為2價有機基團，包含脂肪族基(碳數1~24為較佳，1~12為更佳，1~6為特佳)及芳香族基(碳數6~22為較佳，6~14為更佳，6~12為特佳)中的至少1種之基團為較佳。作為構成R¹²¹之芳香族基，可舉出上述式(1)的R¹¹¹的例子。作為上述脂肪族基，直鏈脂肪族基為較佳。R¹²¹源自4,4'-氧代二苯甲醯氯為較佳。

【0077】 -R¹²²-

在式(2)中，R¹²²表示4價有機基團。作為4價有機基團，含義與上述式(1)中的R¹¹⁵相同，較佳範圍亦相同。R¹²²源自2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷為較佳。

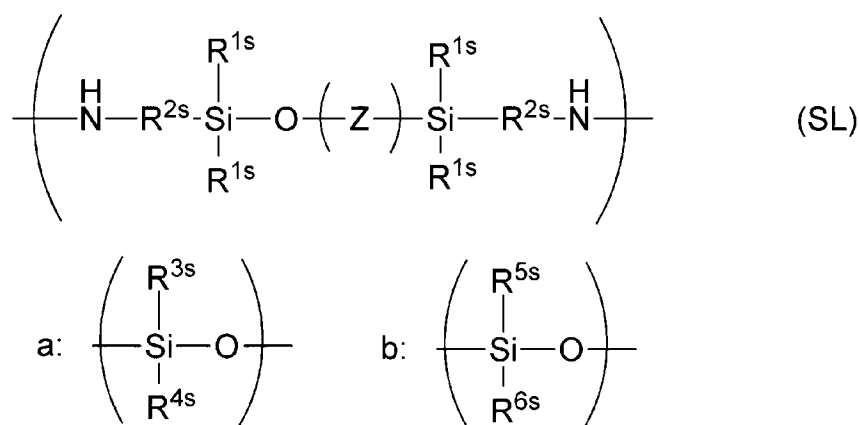
【0078】 -R¹²³及R¹²⁴-

R¹²³及R¹²⁴分別獨立地表示氫原子或1價有機基團，含義與上述式(1)中的R¹¹³及R¹¹⁴相同，較佳範圍亦相同。

【0079】 除了上述式(2)的重複單元以外，聚苯并呋啶前驅物還可以包含其他種類的重複單元。

【0080】 從能夠抑制伴隨閉環產生之硬化膜的翹曲的觀點考慮，聚苯并呋啶前驅物還包含由下述式(SL)表示之二胺殘基來作為其他種類的重複單元為較佳。

【0081】 [化學式 16]



【0082】 Z 具有 a 結構和 b 結構， R^{1s} 為氫原子或碳數 1~10 的烴基（較佳為碳數 1~6，更佳為碳數 1~3）， R^{2s} 為碳數 1~10 的烴基（較佳為碳數 1~6，更佳為碳數 1~3）， R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} 中的至少一個為芳香族基（較佳為碳數 6~22，更佳為碳數 6~18，特佳為碳數 6~10），剩餘部分為氫原子或碳數 1~30（較佳為碳數 1~18，更佳為碳數 1~12，特佳為碳數 1~6）的有機基團，且可以分別相同亦可以不同。a 結構及 b 結構的聚合可以為嵌段聚合或隨機聚合。Z 部分中，較佳為 a 結構為 5~95 莫耳%，b 結構為 95~5 莫耳%，a+b 為 100 莫耳%。

【0083】 在式 (SL) 中，作為較佳之 Z，可舉出 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為 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模數，且抑制翹曲之效果和提高溶解性之效果。

【0084】 聚苯并呋啞前驅物包含由式 (SL) 表示之二胺殘基作為其他類型的重複單元時，從可提高硬化性樹脂組成物的鹼溶性的方面考慮，進而包含從四羧酸二酐去除酸二酐基之後殘存之四羧酸殘基來作為重複單元為較佳。作為該種四羧酸殘基的例子，可舉出式 (1) 中的 R^{115} 的例子。

【0085】 聚苯并呋啞前驅物的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 2,000~500,000，更佳為 5,000~100,000，進一步較佳為 10,000~50,000。又，數量平均分子量 (Mn) 較佳為 800~250,000，更佳為 2,000~50,000，進一步較佳為 4,000~25,000。

【0086】 聚苯并呋啞前驅物的分子量的分散度為 1.5~3.5 為較佳，2~3 為更佳。

【0087】 本發明的硬化性樹脂組成物中的含雜環聚合物前驅物的含量相對於硬化性樹脂組成物的總固體成分為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為進一步較佳，60 質量%以上為更進一步較佳，70 質量%以上為再進一步較佳。又，本發明的硬化性樹脂組成物中的含雜環聚合物前驅物的含量相對於硬化性樹脂組成物的總固體成分為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為又進一步較佳，95 質量%以下為更進一步較佳。

【0088】 本發明的硬化性樹脂組成物可以僅包含 1 種含雜環聚合物前驅物，亦可以包含 2 種以上。當包含 2 種以上時，合計量成為上述範圍為較佳。

【0089】 <在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物>

本發明的硬化性樹脂組成物包含在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物(以下，亦稱為“特定聚合性化合物”)。

【0090】 [由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環]

在本說明書中，由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環表示可以被取代的乙烯基的雙鍵中的一個碳原子直接鍵結於芳香環結構上的結構。上述芳香環可以具有烷基、鹵素基等公知的取代基。

上述芳香環可以為芳香族烴環，亦可以為芳香族雜環，在上述芳香族烴環或芳香族雜環上可以縮合有芳香族烴環或脂肪族烴環、或者芳香族雜環或脂肪族雜環。又，該等芳香族烴環、脂肪族烴環、芳香族雜環或脂肪族雜環可以分別具有烷基、鹵素基等公知的取代基。

上述由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環中的芳香環係芳香族烴環為較佳，苯環為更佳。

亦即，特定聚合性化合物包含乙烯基苯基作為包含上述乙烯基直接鍵結之芳香環之基團為較佳。

特定聚合性化合物中的乙烯基直接鍵結之芳香環的數量為 2~10 為較佳，2~6 為更佳，2~4 為進一步較佳，2 或 3 為特佳。

又，特定聚合性化合物可以具有除了上述乙烯基直接鍵結之芳香環中的乙烯基以外的乙烯性不飽和基，但作為特定聚合性化合物的較佳態樣，可舉出不具有除了上述乙烯基以外的乙烯性不飽和基之態樣。

又，特定聚合性化合物中的乙烯基直接鍵結之芳香環中的乙烯基具有自由基聚合性為較佳。

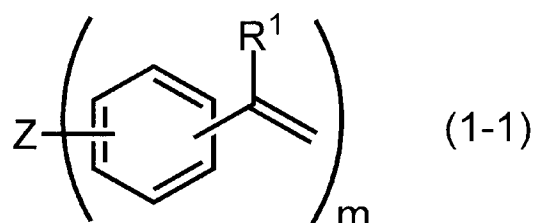
又，作為可以被取代的乙烯基中的取代基，可舉出烷基等，例如可舉出乙烯基中的 α 氫被甲基等取代之態樣。

【0091】 又，特定聚合性化合物 1g 中的上述乙烯基的量（莫耳量）為 2~8mmol/g 為較佳，3~7mmol/g 為更佳。

【0092】〔由式(1-1)表示之化合物〕

特定聚合性化合物係由下述式(1-1)表示之化合物為較佳。

[化學式 17]



在式(1-1)中，Z係選自包括2價以上的飽和脂肪族烴基、2價以上的不飽和脂肪族烴基、烴環基、-O-、-S-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C(R^A)=N-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、雜環基及該等鍵結2個以上之基團之群組中之m價連結基，R^A係氫原子、烷基或芳基，R^A存在複數個時，複數個R^A可以相同，亦可以不同，R¹分別獨立地表示氫原子或甲基，m表示2~6的整數。

式(1-1)中的苯環中的氫原子可以被取代基取代。作為取代基，只要可實現本發明的目的，則並不特別限定，能夠使用公知的取代基。又，不具有該等取代基之態樣，在本發明中亦為較佳態樣。

【0093】 -Z-

作為Z中的2價以上的脂肪族飽和烴基，碳數1~100的脂肪族飽和烴基為較佳，碳數2~30的脂肪族飽和烴基為更佳。

上述2價以上的脂肪族飽和烴基係2~20價脂肪族飽和烴基為較佳，2~10價脂肪族飽和烴基為較佳，2~6價脂肪族飽和烴基為更佳。

又，只要可獲得本發明的效果，則上述2價以上的脂肪族飽和烴基可以具有公知的取代基。

作為 Z 中的 2 價以上的脂肪族不飽和烴基，碳數 2~100 的脂肪族不飽和烴基為較佳，碳數 2~30 的脂肪族不飽和烴基為更佳。

上述 2 價以上的脂肪族不飽和烴基係 2~20 價脂肪族不飽和烴基為較佳，2~10 價脂肪族不飽和烴基為較佳，2~6 價脂肪族不飽和烴基為更佳。

又，只要可獲得本發明的效果，則上述 2 價以上的脂肪族不飽和烴基可以具有公知的取代基。

又，在式 (1-1) 中，Z 係包含選自包括烴環基及雜環基之群組中之至少 1 種之基團為較佳。

【0094】 作為 Z 中的烴環基，從烴環去除 2~4 個氫原子之 2~4 價基團為較佳。

作為 Z 中的烴環基中的烴環的環員數，6~20 為較佳，6~12 為更佳，6 為進一步較佳。

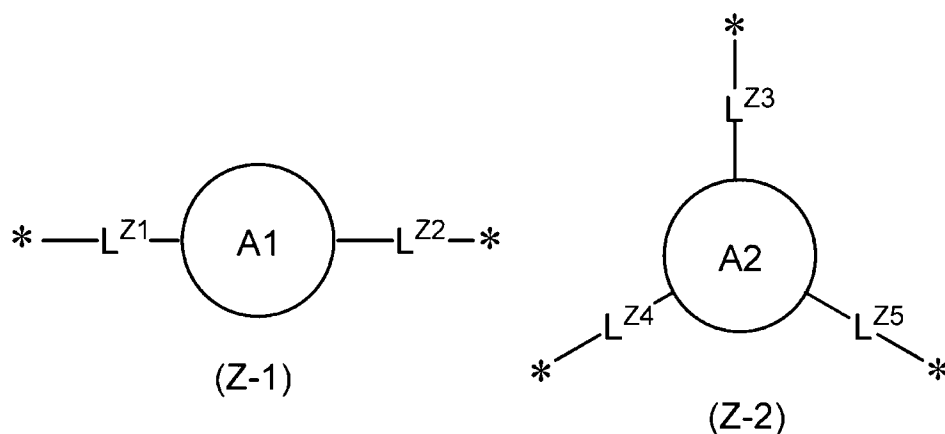
作為 Z 中的烴環基中的烴環，芳香族烴環為較佳，苯環為更佳。

【0095】 作為 Z 中的雜環基，從雜環去除 2~4 個氫原子之 2~4 價基團為較佳。

作為上述雜環中的雜原子 (hetero atom)，係氧原子、氮原子、硫原子或硒原子為較佳。又，作為環員包含在雜環中的雜原子數為 1~4 為較佳。

作為 Z 中的雜環基中的雜環，芳香族雜環為較佳，環員數 5~20 的芳香族雜環為較佳，環員數 5~20 的芳香族雜環為更佳。上述雜環可以為複數個雜環的縮合環，亦可以為雜環與芳香族烴環的縮合環。雜環係縮合環時，作為縮合環中包含之單環的雜環的環員數為 5~6 為較佳。

作為 Z 中的 2 價以上的飽和脂肪族烴基，碳數 1~100 的飽和脂肪族烴



在式 (Z-1) 或式 (Z-2) 中，A1 及 A2 分別獨立地表示烴環基或雜環基， $L^{Z1} \sim L^{Z5}$ 分別獨立地表示選自包括伸烷基、伸烯基、烴環基、-O-、-S-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C(R^A)=N-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、雜環基及該等鍵結 2 個以上之基團之群組中之 2 價連結基， R^A 表示氫原子、烷基或芳基， R^A 存在複數個時，複數個 R^A 可以相同，亦可以不同，* 分別獨立地表示與式 (1-1) 中的苯環的鍵結部位。

【0098】 <<A1 及 A2>>

在式 (Z-1) 或式 (Z-2) 中，A1 及 A2 分別獨立地為芳香族烴環基或芳香族雜環基為較佳。

作為上述芳香族烴環基中的芳香族烴環，苯環為較佳。

作為上述芳香族雜環基中的芳香族雜環，吡咯環、吡唑環、咪唑環、三唑環、四唑環、異噁唑環、噁唑環、噁二唑環、異噻唑環、噻唑環、噻二唑環、噻三唑環、吲哚環、吲唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環、苯并噻唑環、苯并噻二唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡嘧環、三嘧環、喹啉環、喹噁啉環、呋喃環或噻吩環為較佳，吡唑環、咪唑環、三唑環、異噁唑環、噁唑環、噁二唑環、異噻唑環、噻唑環、噻二唑環、噻

三唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、三吡環、喹啉環、喹啉環、
呋喃環或噻吩環為更佳。

【0099】 在式 (Z-1) 或式 (Z-2) 中， $L^{Z1} \sim L^{Z5}$ 分別獨立地表示選自
包括伸烷基、2 價芳香族烴環基、-O-、-S-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C
(R^A)=N-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、2 價芳香族雜環基及該等鍵結 2 個以
上之基團之群組中之 2 價連結基為較佳，2 個以上伸烷基、2 價芳香族烴環
基、-O-、-S-、-N(R^A)- 鍵結之 2 價連結基為更佳。

式 (Z-1) 或式 (Z-2) 中的 R^A 的含義與上述式 (1-1) 中的 R^A 相同，
較佳態樣亦相同。

作為上述 2 價芳香族烴環基，苯基為較佳。

作為上述 2 價芳香族雜環基，從吡咯環、吡唑環、咪唑環、三唑環、四
唑環、異噁唑環、噁唑環、噁二唑環、異噻唑環、噻唑環、噻二唑環、噻三
唑環、吡啶環、吡嗪環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環、苯并噻唑
環、苯并噻二唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、三吡
環、喹啉環、喹啉環、呋喃環或噻吩環去除 2 個氫原子之 2 價芳香族雜
環基為較佳，從吡唑環、咪唑環、三唑環、異噁唑環、噁唑環、噁二唑環、
異噻唑環、噻唑環、噻二唑環、噻三唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡
環、三吡環、喹啉環、喹啉環、呋喃環或噻吩環去除 2 個氫原子之 2 價芳
香族雜環基為更佳。

【0100】 -R^A-

在式 (1-1) 中，R^A 表示氫原子、烷基或芳基，氫原子、碳數 1~4 的烷
基或苯基為較佳，氫原子為更佳。

【0101】 -R¹-

在式(1-1)中，R¹表示氫原子或甲基，氫原子為更佳。

【0102】 -m-

在式(1-1)中，m表示2~6的整數，2~4的整數為較佳，2或3為更佳。

【0103】 在特定聚合性化合物中，sp³碳與Z中的除氫原子以外的所有原子數的比例為0.2~0.4為較佳。

其中，sp³碳與Z中的除氫原子以外的所有原子數的比例係藉由“Z中包含之sp³碳數/Z中的除氫原子以外的所有原子數”算出的值。

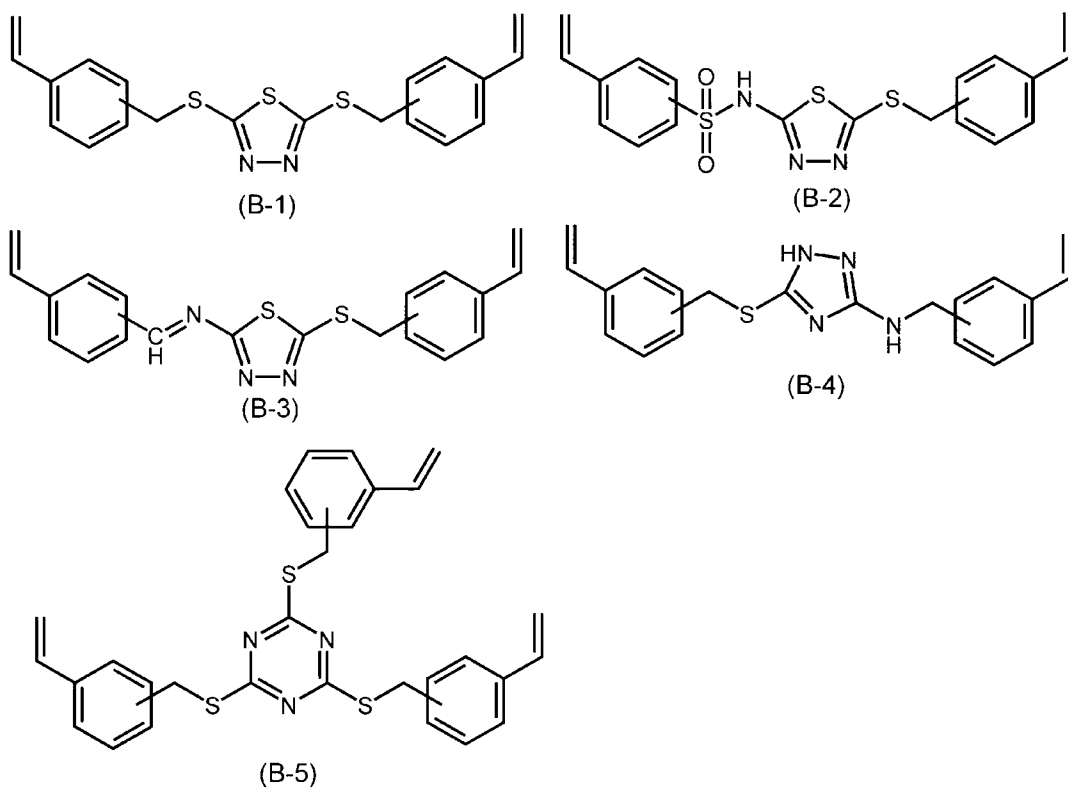
【0104】 [分子量]

由式(1-1)表示之化合物的分子量例如考慮環化溫度、揮發性等來確定即可，200以上為較佳，250以上為更佳，300以上為更佳，400以上為進一步較佳。作為上限，並無特別限定，2,000以下為較佳。

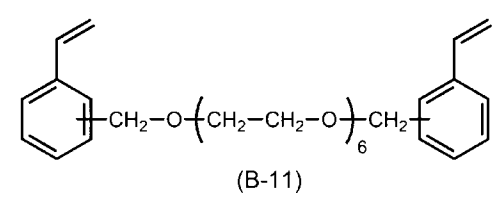
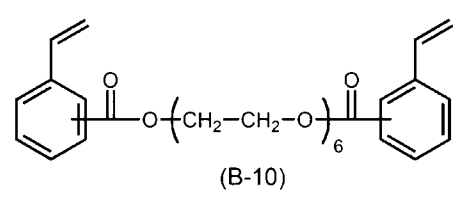
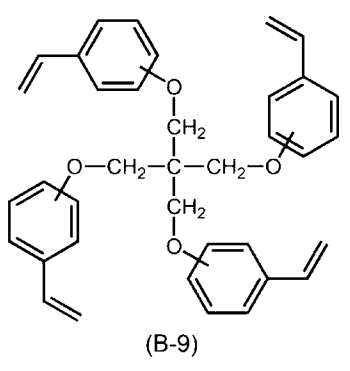
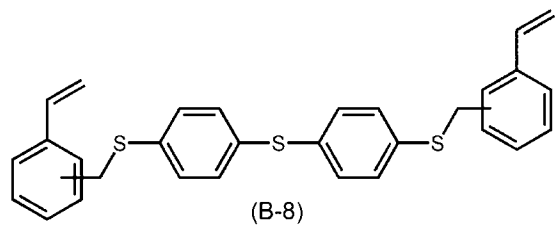
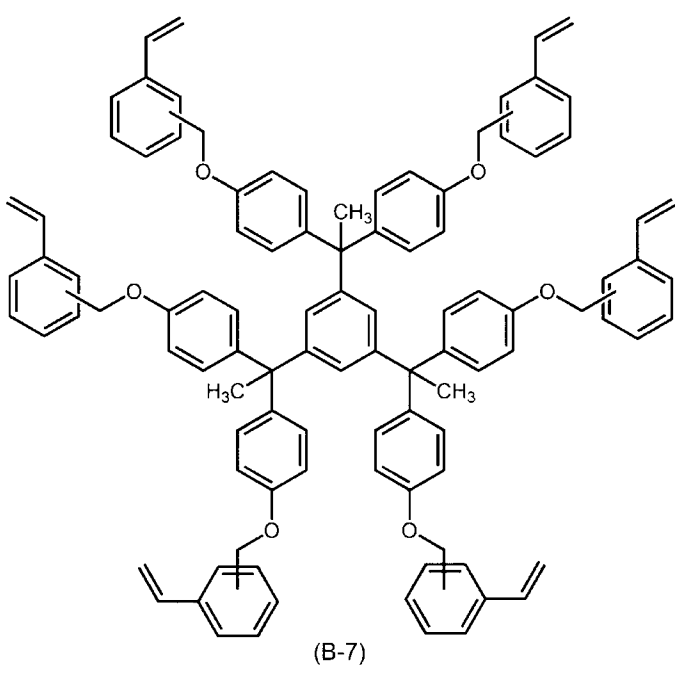
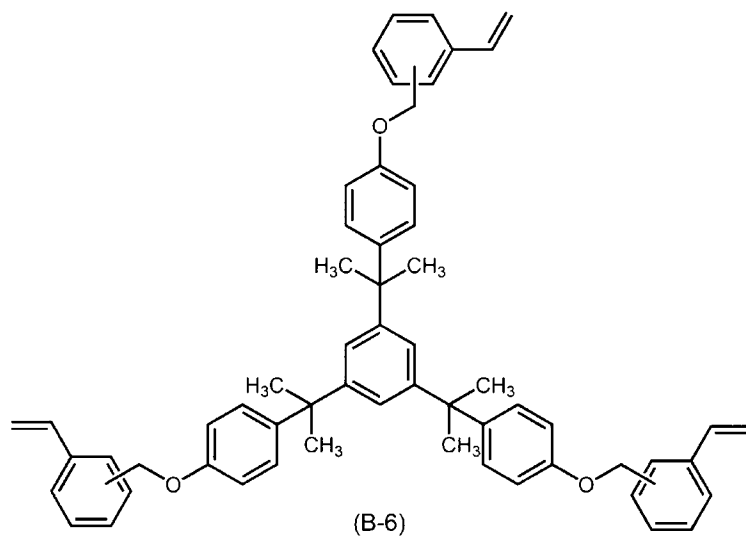
【0105】 [具體例]

作為特定聚合性化合物，可舉出下述化合物，但並不限定於此。

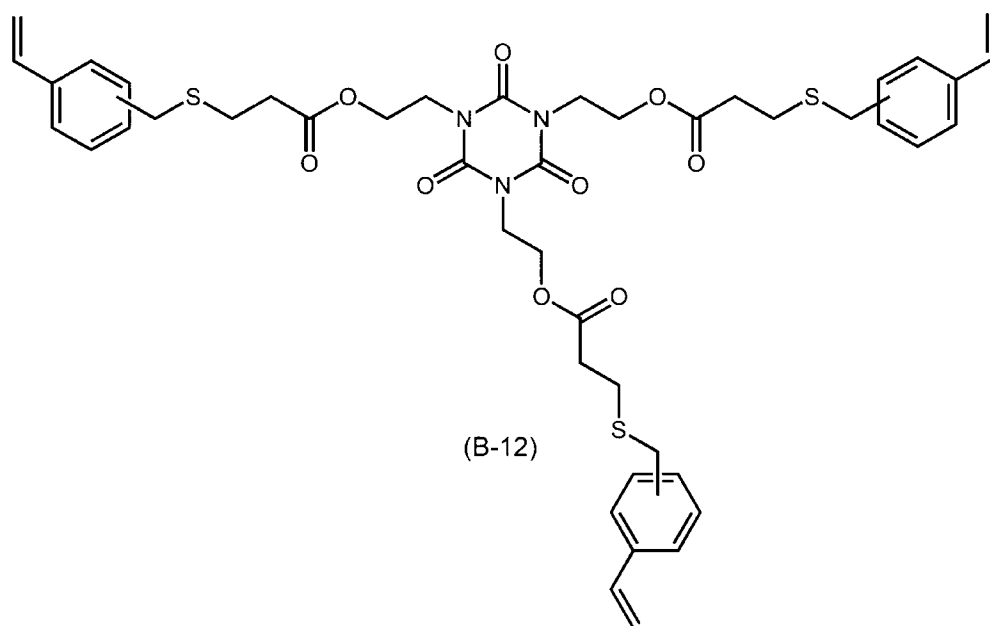
[化學式 19]



[化學式 20]



[化學式 21]



【0106】 [合成方法]

例如藉由下述方法合成特定聚合性化合物。

例如，(B-1) ~ (B-5)、(B-8) 或 (B-12) 等化合物可藉由使多價巰基化合物與鹵代甲基苯乙烯進行反應等公知的硫醚化反應來獲得。

(B-6)、(B-7)、(B-9) 或 (B-11) 等化合物可藉由使多元醇化合物與鹵代甲基苯乙烯或鹵素化苯乙烯進行反應等公知的醚化反應來獲得。

(B-10) 等化合物可藉由使多元醇化合物與乙烯基苯甲酸鹵化物進行反應等公知的酯化反應來獲得。

【0107】 [含量]

從提高硬化性組成物的保存穩定性及所獲得之硬化膜的斷裂伸長率等觀點考慮，特定聚合性化合物的含量相對於硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.005~50 質量%為較佳。下限為 0.05 質量%以上為更佳，0.5 質量%以上為進一步較佳，1 質量%以上為特佳。

從硬化膜的機械特性的觀點考慮，上述含量的上限為 40 質量%以下為

更佳，30 質量%以下為進一步較佳，20 質量%以下為特佳。

本發明的硬化性樹脂組成物可以僅包含 1 種特定聚合性化合物，亦可以包含 2 種以上。當包含 2 種以上時，合計量成為上述範圍為較佳。

【0108】 < 鎊鹽 >

本發明的硬化性樹脂組成物包含鎊鹽為較佳。

鎊鹽的種類等並無特別限定，可較佳地舉出銨鹽、亞胺鹽、銻鹽、鏷鹽或磷鹽。

其中，從熱穩定性高的觀點考慮，銨鹽或亞胺鹽為較佳，從與聚合物的相容性的觀點考慮，銻鹽、鏷鹽或磷鹽為較佳。

【0109】 又，鎊鹽係具有鎊結構之陽離子與陰離子的鹽，上述陽離子與陰離子可以經由共價鍵鍵結，亦可以不經由共價鍵鍵結。

亦即，鎊鹽可以為在同一分子結構內具有陽離子部和陰離子部之分子內鹽，亦可以為分別係不同分子的陽離子分子與陰離子分子進行離子鍵結之分子間鹽，分子間鹽為較佳。又，在本發明的硬化性樹脂組成物中，上述陽離子部或陽離子分子與上述陰離子部或陰離子分子可以藉由離子鍵鍵結，亦可以解離。

作為鎊鹽中的陽離子，銨陽離子、吡啶鎊陽離子、銻陽離子、鏷陽離子或磷陽離子為較佳，選自包括四烷基銨陽離子、銻陽離子及鏷陽離子之群組中之至少 1 種陽離子為更佳。

【0110】 本發明中使用的鎊鹽亦可以為後述之熱鹼產生劑。

熱鹼產生劑表示藉由加熱產生鹼之化合物，例如，可舉出若加熱至 40 °C 以上則產生鹼之化合物等。

【0111】〔銨鹽〕

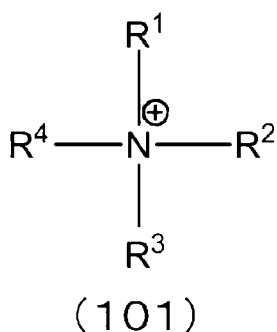
在本發明中，銨鹽表示銨陽離子與陰離子的鹽。

【0112】 -銨陽離子-

作為銨陽離子，第四銨陽離子為較佳。

又，作為銨陽離子，由下述式(101)表示之陽離子為較佳。

[化學式 22]



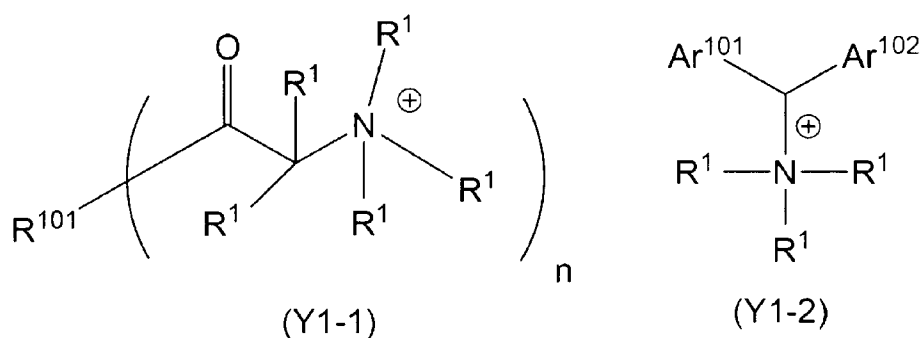
在式(101)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分別獨立地表示氫原子或烴基， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中的至少2個可以分別鍵結而形成環。

【0113】 在式(101)中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分別獨立為烴基為較佳，烷基或芳基為更佳，碳數1~10的烷基或碳數6~12的芳基為進一步較佳。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 可具有取代基，作為取代基，可舉出烴基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基等。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中的至少2個分別鍵結而形成環時，上述環可以包含雜原子。作為上述雜原子，可舉出氮原子。

【0114】 銨陽離子由下述式(Y1-1)及(Y1-2)中的任1個表示為較佳。

[化學式 23]



【0115】 在式 (Y1-1) 及 (Y1-2) 中， R^{101} 表示 n 價有機基團， R^1 的含義與式 (101) 中的 R^1 相同， Ar^{101} 及 Ar^{102} 分別獨立地表示芳基， n 表示 1 以上的整數。

在式 (Y1-1) 中， R^{101} 係脂肪族烴、芳香族烴或從該等所鍵結之結構去除 n 個氫原子之基團為較佳，碳數 2~30 的飽和脂肪族烴、從苯或萘去除 n 個氫原子之基團為更佳。

在式 (Y1-1) 中， n 為 1~4 為較佳，1 或 2 為更佳，1 為進一步較佳。

在式 (Y1-2) 中， Ar^{101} 及 Ar^{102} 分別獨立為苯基或萘基為較佳，苯基為更佳。

【0116】 -陰離子-

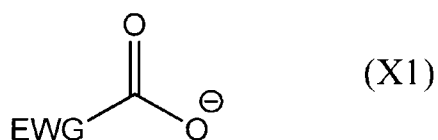
作為銨鹽中的陰離子，選自羧酸根陰離子、苯酚陰離子、磷酸根陰離子及硫酸根陰離子中的 1 種為較佳，從兼顧鹽的穩定性和熱分解性的理由考慮，羧酸根陰離子為更佳。亦即，銨鹽係銨陽離子與羧酸根陰離子的鹽為更佳。

羧酸根陰離子係具有 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。根據該態樣，能夠進一步提高硬化性樹脂組成物的穩定性、硬化性及顯影性。尤其，藉由使用 2 價羧酸的陰離子，能夠

進一步提高硬化性樹脂組成物的穩定性、硬化性及顯影性。

【0117】 羧酸根陰離子由下述式 (X1) 表示為較佳。

[化學式 24]



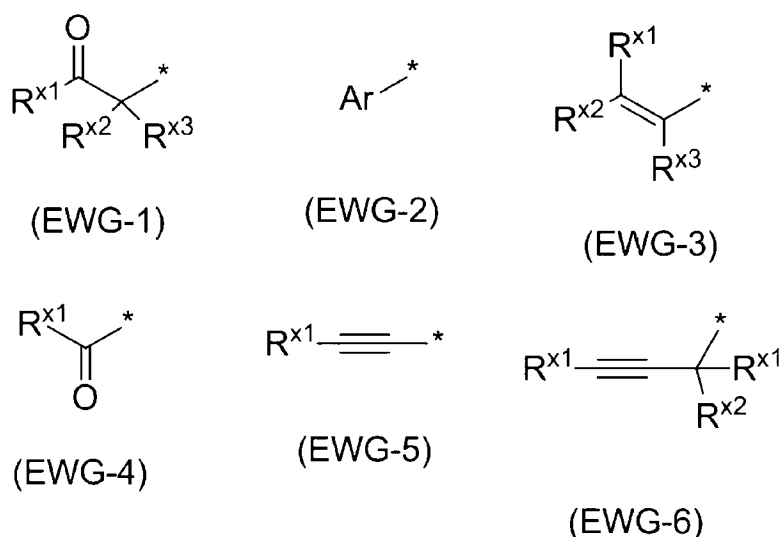
在式 (X1) 中，EWG 表示拉電子基團。

【0118】 本實施形態中拉電子基團係指哈密特取代基常數 σ_m 表示正的值者。其中， σ_m 在都野雄甫總說、*Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan* 第 23 卷第 8 號 (1965) p.631-642 中有詳細說明。此外，本實施形態中的拉電子基團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子，可舉出 CF_3 基 ($\sigma_m=0.43$)、 $\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})$ 基 ($\sigma_m=0.63$)、 $\text{HC}\equiv\text{C}$ 基 ($\sigma_m=0.21$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m=0.06$)、Ac 基 ($\sigma_m=0.38$)、 $\text{MeOC}(=\text{O})$ 基 ($\sigma_m=0.37$)、 $\text{MeC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m=0.21$)、 $\text{PhC}(=\text{O})$ 基 ($\sigma_m=0.34$)、 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})\text{CH}_2$ 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)。

【0119】 EWG 係由下述式 (EWG-1) ~ (EWG-6) 表示之基團為較佳。

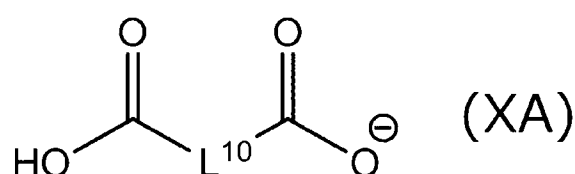
[化學式 25]



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

【0120】 在本發明中, 羧酸根陰離子由下述式 (XA) 表示為較佳。

[化學式 26]



在式 (XA) 中, L^{10} 表示單鍵或選自包括伸烷基、伸烯基、芳香族基、 $-NR^x-$ 及該等的組合中的 2 價連結基, R^x 表示氫原子、烷基、烯基或芳基。

【0121】 作為羧酸根陰離子的具體例, 可舉出順丁烯二酸根陰離子、鄰苯二甲酸根陰離子、N-苯基亞胺基二乙酸根陰離子及草酸根陰離子。

【0122】 從特定前驅物的環化容易在低溫下進行且容易提高硬化性樹脂組成物的保存穩定性的觀點考慮, 本發明中的鎬鹽包含銨陽離子作為陽離子且上述鎬鹽包含共軛酸的 pKa ($pKaH$) 為 2.5 以下的陰離子作為陰離子為較佳, 包含 1.8 以下的陰離子為更佳。

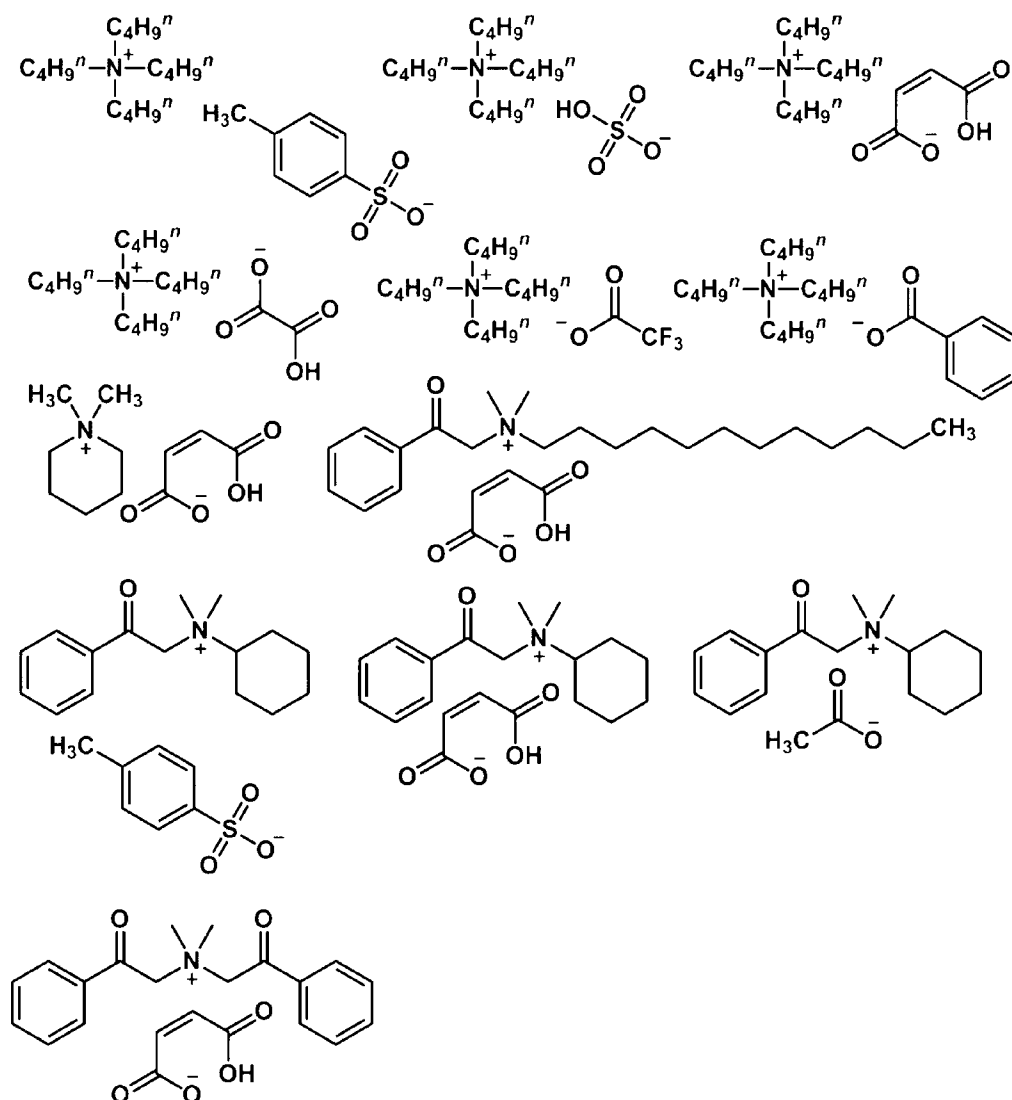
上述 pKa 的下限並無特別限定, 從所產生之鹼不易中和且改善特定前

驅物等的環化效率的觀點考慮，-3 以上為較佳，-2 以上為更佳。

作為上述 pKa，能夠參考 Determination of Organic Structures by Physical Methods（著者：Brown,H.C.,McDaniel,D.H.,Hafliger,O.,Nachod,F.C.；編著：Braude,E.A.,Nachod, F.C.；Academic Press,New York,1955）或 Data for Biochemical Research（著者：Dawson,R.M.C.et al；Oxford,Clarendon Press,1959）中記載之值。關於未記載於該等文獻之化合物，使用利用 ACD/pKa（ACD/Labs 製）的軟體並藉由結構式算出的值。

【0123】 作為銨鹽的具體例，能夠舉出以下的化合物，但本發明並不限定於此。

[化學式 27]



【0124】 〔亞胺鹽〕

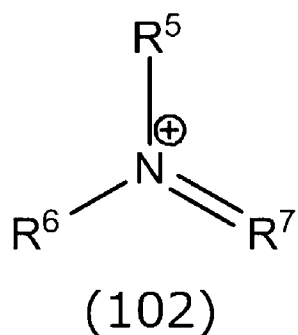
在本發明中，亞胺鹽表示亞胺陽離子與陰離子的鹽。作為陰離子，可例示與上述銨鹽中的陰離子相同者，較佳態樣亦相同。

【0125】 -亞胺陽離子-

作為亞胺陽離子，吡啶鎊陽離子為較佳。

又，作為亞胺陽離子，由下述式（102）表示之陽離子亦較佳。

[化學式 28]



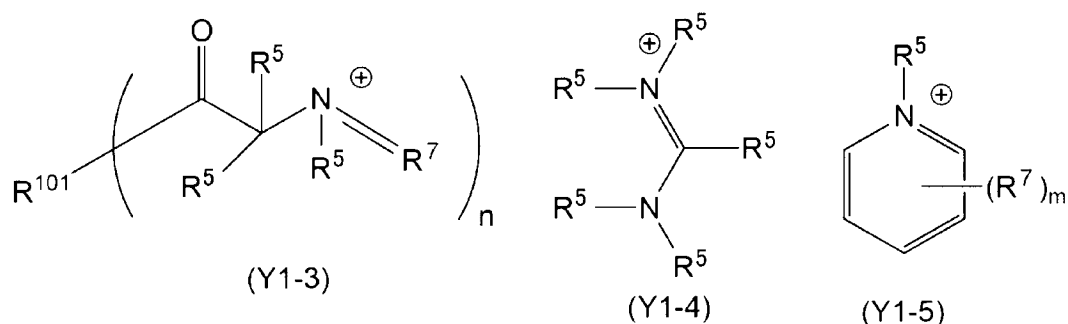
【0126】 在式(102)中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示氫原子或烴基， R^7 表示烴基， $R^5\sim R^7$ 中的至少2個可以分別鍵結而形成環。

在式(102)中， R^5 及 R^6 的含義與上述式(101)中的 $R^1\sim R^4$ 相同，較佳態樣亦相同。

在式(102)中， R^7 與 R^5 及 R^6 中的至少一個鍵結而形成環為較佳。上述環可以包含雜原子。作為上述雜原子，可舉出氮原子。又，作為上述環，吡啶環為較佳。

【0127】 亞胺陽離子係由下述式(Y1-3)~(Y1-5)中的任1個表示者為較佳。

[化學式 29]



在式(Y1-3)~(Y1-5)中， R^{101} 表示 n 價有機基團， R^5 的含義與式(102)中的 R^5 相同， R^7 的含義與式(102)中的 R^7 相同， n 及 m 表示1以上的整數。

在式(Y1-3)中， R^{101} 係脂肪族烴、芳香族烴或從該等所鍵結之結構去

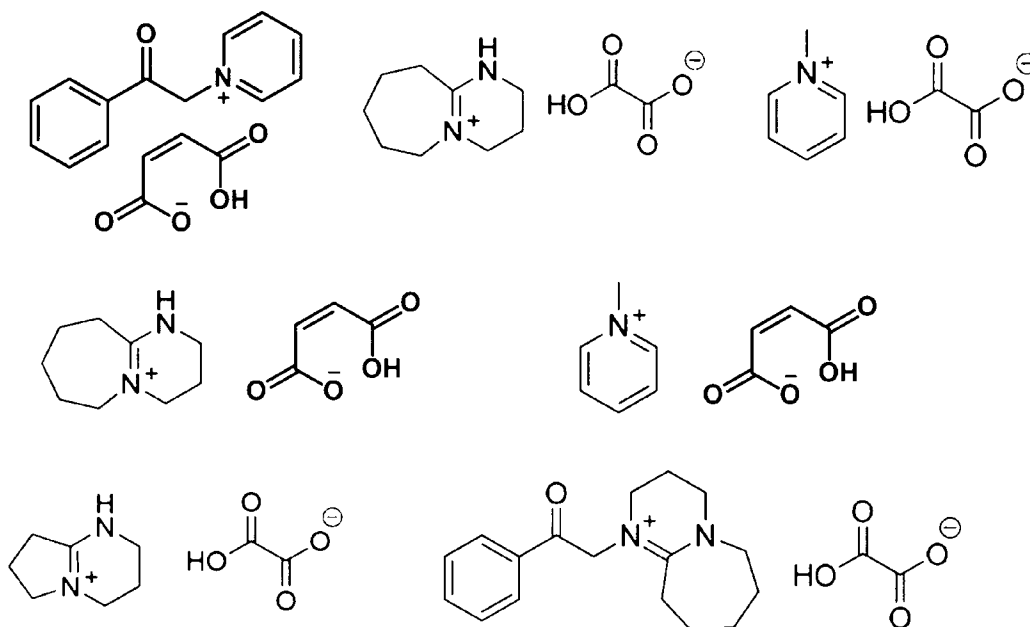
除 n 個氫原子之基團為較佳，碳數 2~30 的飽和脂肪族烴、從苯或萘去除 n 個氫原子之基團為更佳。

在式 (Y1-3) 中， n 為 1~4 為較佳，1 或 2 為更佳，1 為進一步較佳。

在式 (Y1-5) 中， m 為 0~4 為較佳，1 或 2 為更佳，1 為進一步較佳。

【0128】 作為亞胺鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於此。

[化學式 30]



【0129】 [銻鹽]

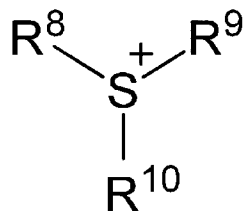
在本發明中，銻鹽表示銻陽離子與陰離子的鹽。作為陰離子，可例示與上述銲鹽中的陰離子相同者，較佳態樣亦相同。

【0130】 -銻陽離子-

作為銻陽離子，第三銻陽離子為較佳，三芳基銻陽離子為更佳。

又，作為銻陽離子，由下述式 (103) 表示之陽離子為較佳。

[化學式 31]



(103)

【0131】 在式(103)中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立地表示烴基。

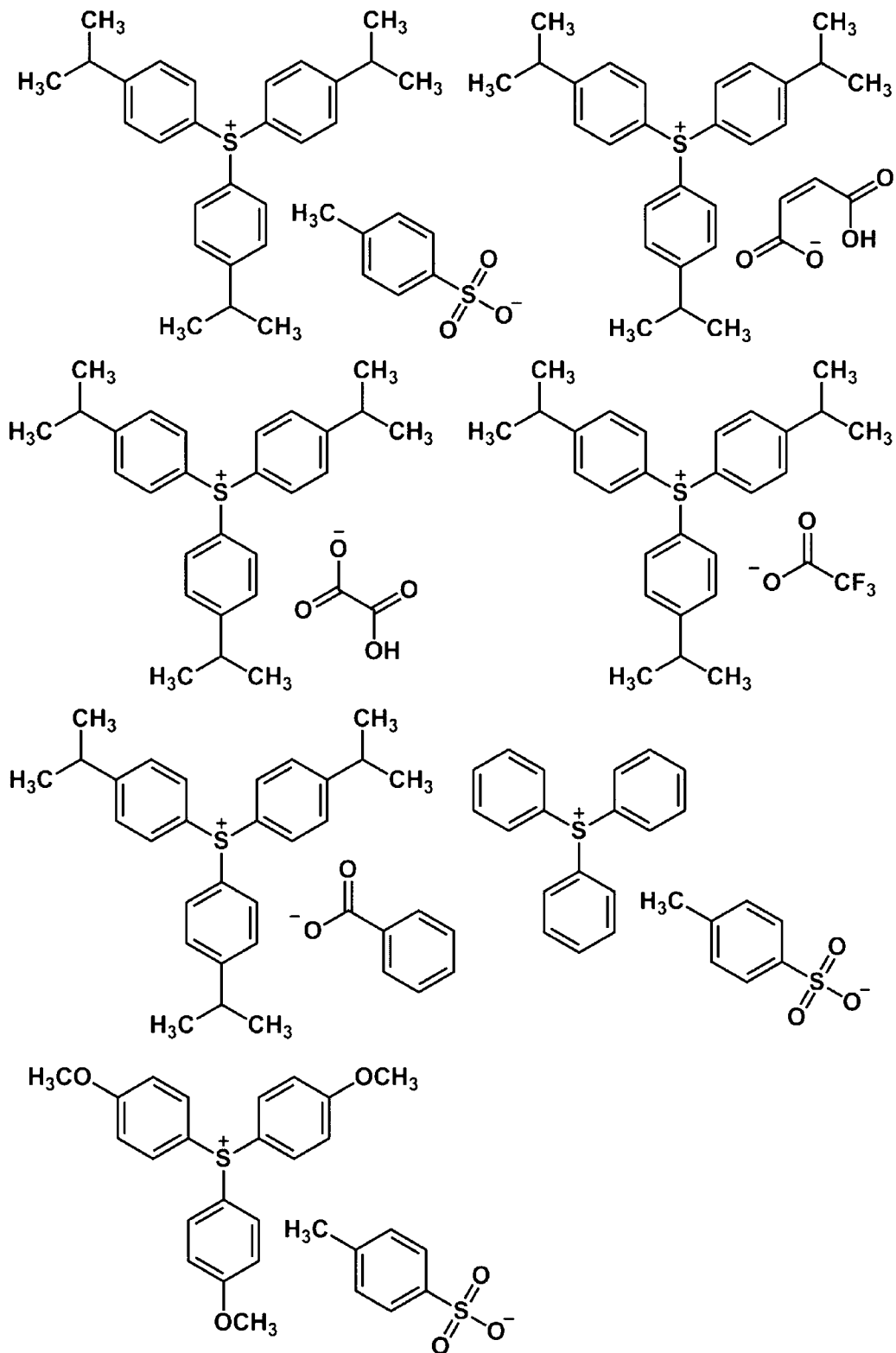
$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立為烷基或芳基為較佳，碳數1~10的烷基或碳數6~12的芳基為更佳，碳數6~12的芳基為進一步較佳，苯基為進一步較佳。

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 可具有取代基，作為取代基的例子，可舉出羥基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基等。其中，作為取代基，具有烷基或烷氧基為較佳，具有支鏈烷基或烷氧基為更佳，具有碳數3~10的支鏈烷基或碳數1~10的烷氧基為進一步較佳。

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 可以為同一基團，亦可以為不同的基團，從合成適性上的觀點考慮，同一基團為較佳。

【0132】 作為銻鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於此。

[化學式 32]



【0133】〔鈹鹽〕

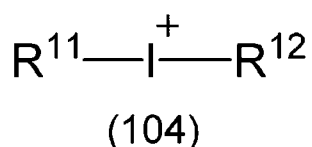
在本發明中，鈹鹽表示鈹陽離子與陰離子的鹽。作為陰離子，可例示與上述銨鹽中的陰離子相同者，較佳態樣亦相同。

【0134】-鈹陽離子-

作為鋇陽離子，二芳基鋇陽離子為較佳。

又，作為鋇陽離子，由下述式（104）表示之陽離子為較佳。

[化學式 33]



【0135】 在式（104）中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示烴基。

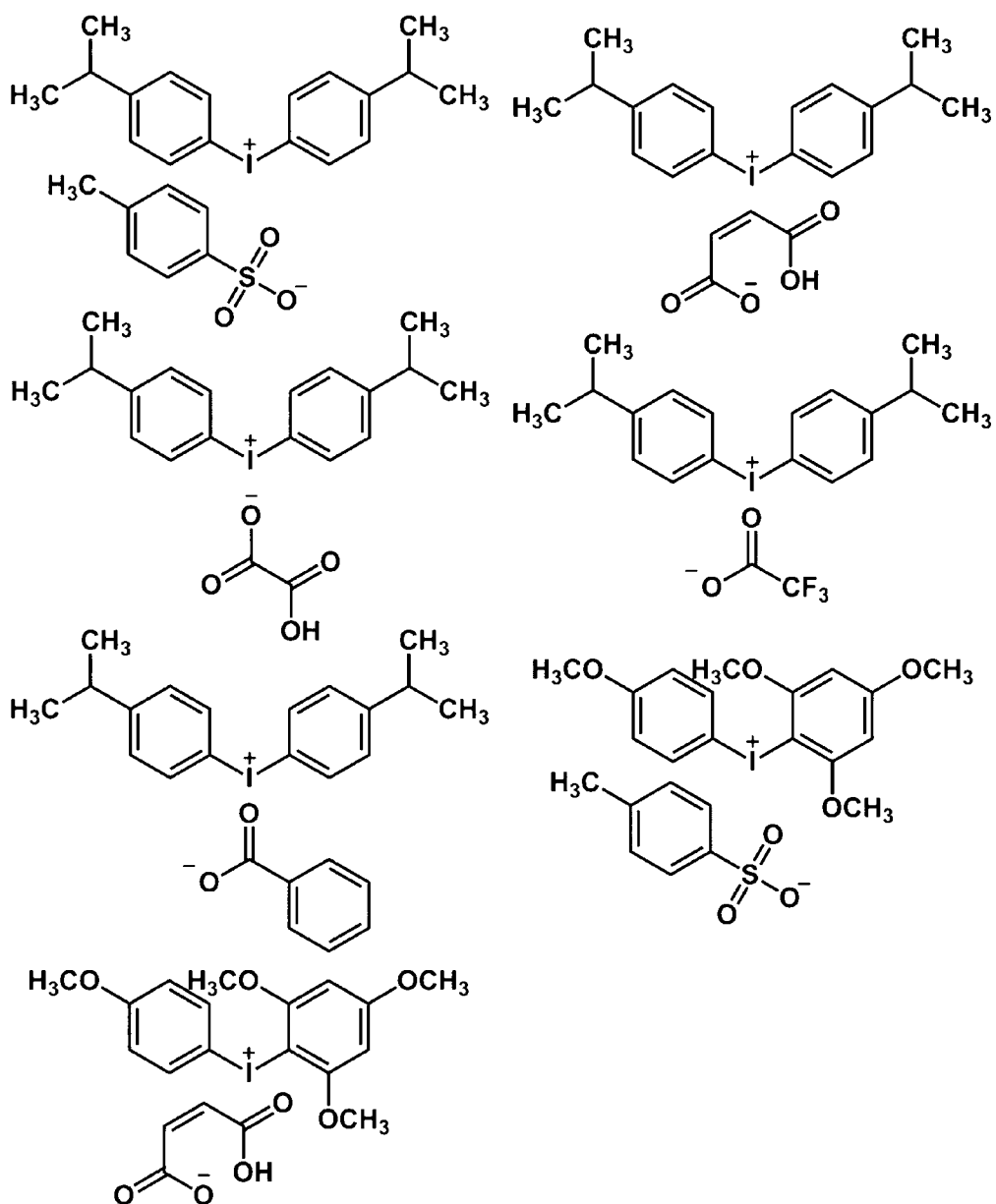
R^{11} 及 R^{12} 分別獨立為烷基或芳基為較佳，碳數 1~10 的烷基或碳數 6~12 的芳基為更佳，碳數 6~12 的芳基為進一步較佳，苯基為進一步較佳。

R^{11} 及 R^{12} 可具有取代基，作為取代基，可舉出烴基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基等。其中，作為取代基，具有烷基或烷氧基為較佳，具有支鏈烷基或烷氧基為更佳，具有碳數 3~10 的支鏈烷基或碳數 1~10 的烷氧基為進一步較佳。

R^{11} 及 R^{12} 可以為同一基團，亦可以為不同的基團，從合成適性上的觀點考慮，同一基團為較佳。

【0136】 作為鋇鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於此。

[化學式 34]



【0137】 [磷鹽]

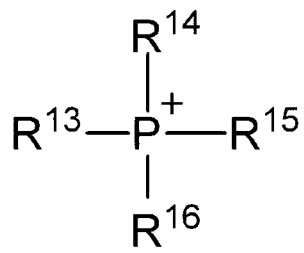
在本發明中，磷鹽表示磷陽離子與陰離子的鹽。作為陰離子，可例示與上述銨鹽中的陰離子相同者，較佳態樣亦相同。

【0138】 -磷陽離子-

作為磷陽離子，第四磷陽離子為較佳，可舉出四烷基磷陽離子、三芳基單烷基磷陽離子等。

又，作為磷陽離子，由下述式（105）表示之陽離子為較佳。

[化學式 35]



(105)

【0139】 在式（105）中， $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 分別獨立地表示氫原子或烴基。

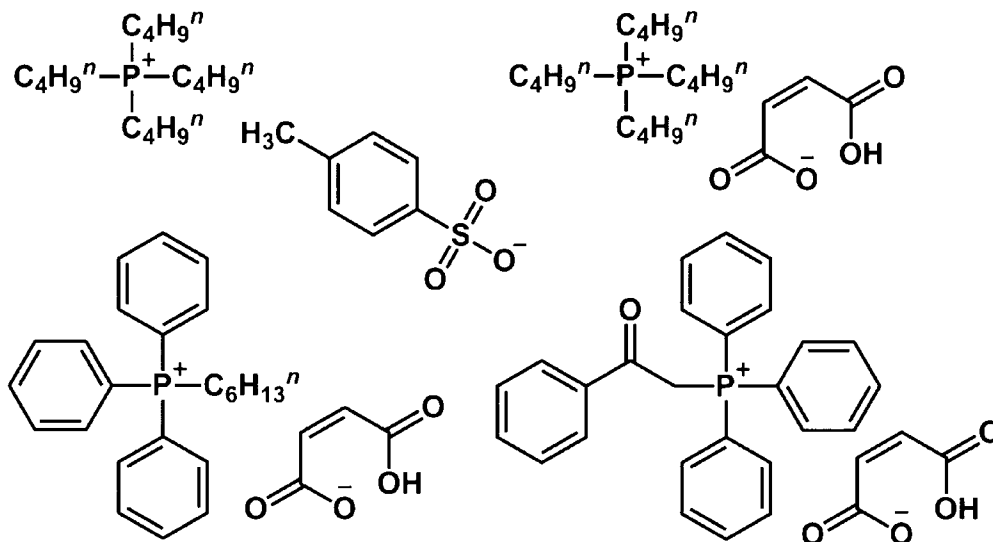
$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 分別獨立為烷基或芳基為較佳，碳數 1~10 的烷基或碳數 6~12 的芳基為更佳，碳數 6~12 的芳基為進一步較佳，苯基為進一步較佳。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 可具有取代基，作為取代基，可舉出羥基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基等。其中，作為取代基，具有烷基或烷氧基為較佳，具有支鏈烷基或烷氧基為更佳，具有碳數 3~10 的支鏈烷基或碳數 1~10 的烷氧基為進一步較佳。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ 可以為同一基團，亦可以為不同的基團，從合成適性上的觀點考慮，同一基團為較佳。

【0140】 作為磷鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於此。

[化學式 36]



【0141】 本發明的硬化性樹脂組成物包含鎘鹽時，鎘鹽的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.1~50 質量%為較佳。下限為 0.5 質量%以上為更佳，0.85 質量%以上為進一步較佳，1 質量%以上為再進一步較佳。上限為 30 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳，10 質量%以下為再進一步較佳，可以為 5 質量%以下，亦可以為 4 質量%以下。

鎘鹽能夠使用 1 種或 2 種以上。使用 2 種以上時，合計量為上述範圍為較佳。

【0142】 <熱鹼產生劑>

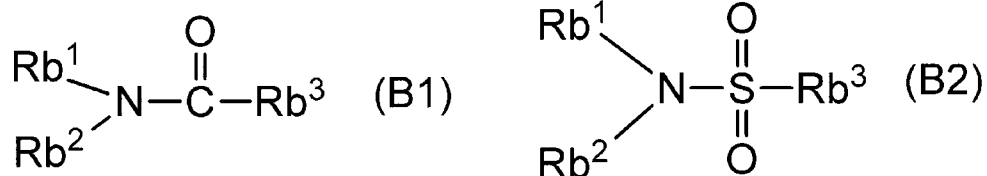
本發明的硬化性樹脂組成物可以包含熱鹼產生劑。

熱鹼產生劑可以為符合上述鎘鹽之化合物，亦可以為除上述鎘鹽以外的其他熱鹼產生劑。

作為其他熱鹼產生劑，可舉出非離子系熱鹼產生劑。

作為非離子系熱鹼產生劑，可舉出由式 (B1) 或式 (B2) 表示之化合物。

[化學式 37]



【0143】 在式 (B1) 及式 (B2) 中， Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 分別獨立為不具有第三胺結構之有機基團、鹵素原子或氫原子。其中， Rb^1 及 Rb^2 不會同時成為氫原子。又， Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 均不具有羧基。此外，在本說明書中，第三胺結構係指 3 價氮原子的 3 個鍵結鍵均與烴系的碳原子進行共價鍵結之結構。因此，在所鍵結之碳原子係形成羰基之碳原子時，亦即在與氮原子一同形成醯胺基時，不限於此。

【0144】 式 (B1)、(B2) 中， Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 中的至少一個包含環狀結構為較佳，至少 2 個包含環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任 1 個，單環或 2 個單環縮合的縮合環為較佳。單環係 5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為較佳。單環係環己烷環及苯環為較佳，環己烷環為更佳。

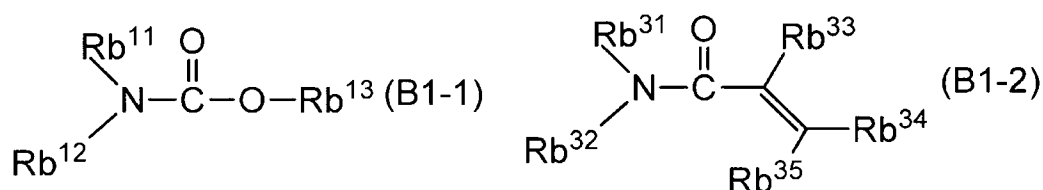
【0145】 更具體而言， Rb^1 及 Rb^2 係氫原子、烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）或芳烷基（碳數 7~25 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳）為較佳。該等基團可以在發揮本發明的效果之範圍內具有取代基。 Rb^1 與 Rb^2 可以相互鍵結而形成環。作為所形成之環，4~7 員的含氮雜環為較佳。尤其， Rb^1 及 Rb^2 係可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀的烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）為較佳，

可具有取代基之環烷基（碳數 3~24 為較佳，3~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）為更佳，可具有取代基之環己基為進一步較佳。

【0146】 作為 Rb^3 ，可舉出烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~12 為更佳，2~6 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳）、芳烯基（碳數 8~24 為較佳，8~20 為更佳，8~16 為進一步較佳）、烷氧基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳氧基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳）或芳烷氧基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳）。其中，環烷基（碳數 3~24 為較佳，3~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳烯基、芳烷氧基為較佳。在發揮本發明的效果之範圍內 Rb^3 可進一步具有取代基。

【0147】 由式 (B1) 表示之化合物係由下述式 (B1-1) 或下述式 (B1-2) 表示之化合物為較佳。

[化學式 38]



【0148】 式中， Rb^{11} 及 Rb^{12} 和 Rb^{31} 及 Rb^{32} 的含義分別與式 (B1) 中的 Rb^1 及 Rb^2 相同。

Rb^{13} 係烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳

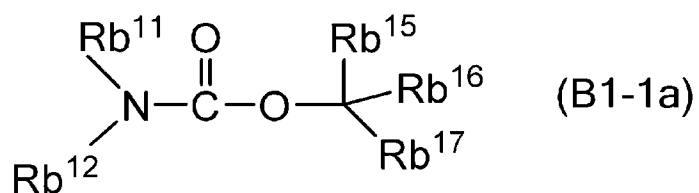
數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳)、芳烷基(碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳)，可在發揮本發明的效果之範圍內具有取代基。其中，Rb¹³ 係芳烷基為較佳。

【0149】 Rb³³ 及 Rb³⁴ 分別獨立為氫原子、烷基(碳數 1~12 為較佳，1~8 為更佳，1~3 為進一步較佳)、烯基(碳數 2~12 為較佳，2~8 為更佳，2~3 為進一步較佳)、芳基(碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳)、芳烷基(碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳)，氫原子為較佳。

【0150】 Rb³⁵ 係烷基(碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，3~8 為進一步較佳)、烯基(碳數 2~12 為較佳，2~10 為更佳，3~8 為進一步較佳)、芳基(碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳)、芳烷基(碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳)，芳基為較佳。

【0151】 由式(B1-1)表示之化合物係由式(B1-1a)表示之化合物亦較佳。

[化學式 39]



【0152】 Rb¹¹ 及 Rb¹² 的含義與式(B1-1)中 Rb¹¹ 及 Rb¹² 相同。

Rb¹⁵ 及 Rb¹⁶ 係氫原子、烷基(碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳)、烯基(碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳)、芳基(碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳)、芳

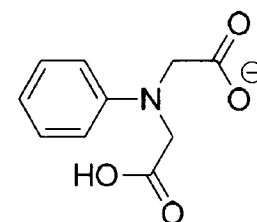
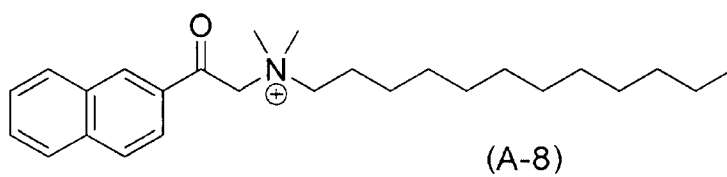
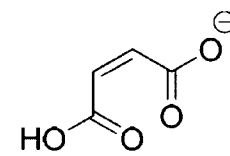
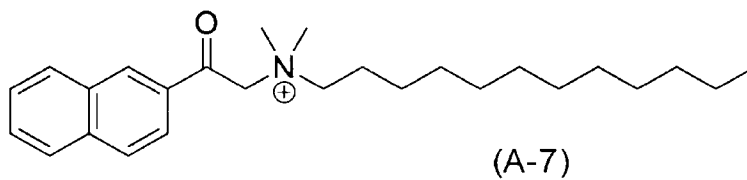
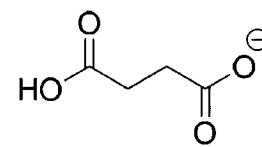
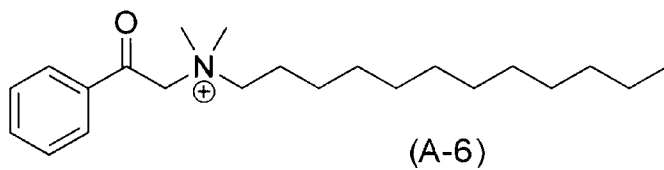
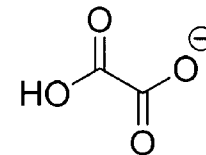
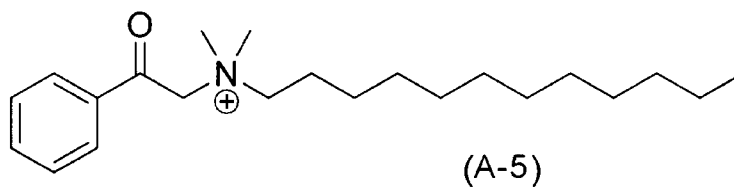
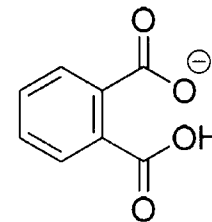
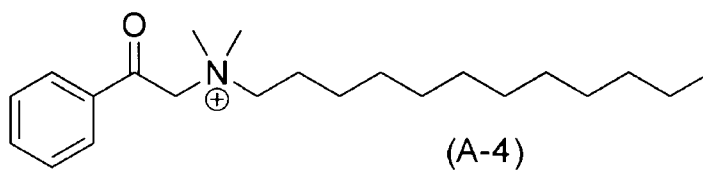
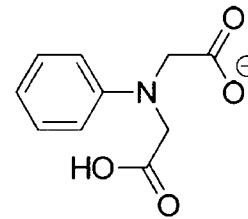
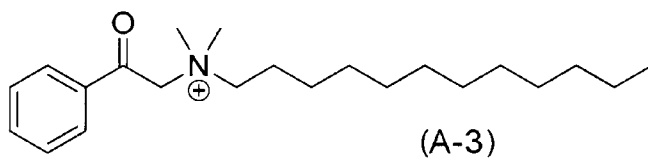
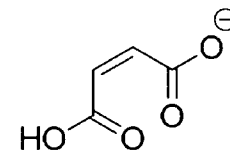
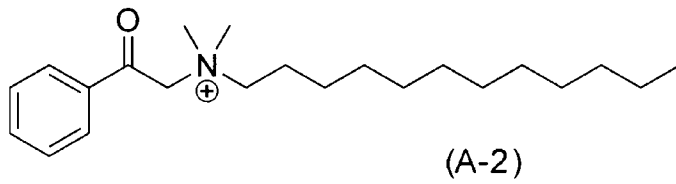
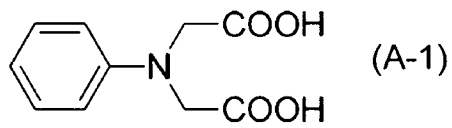
烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳），氫原子或甲基為較佳。

Rb¹⁷ 係烷基（碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，3~8 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，2~10 為更佳，3~8 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳），其中芳基為較佳。

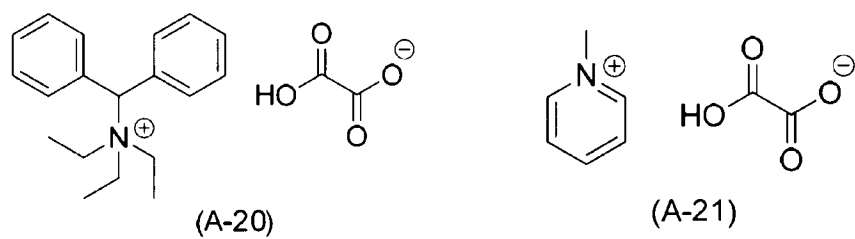
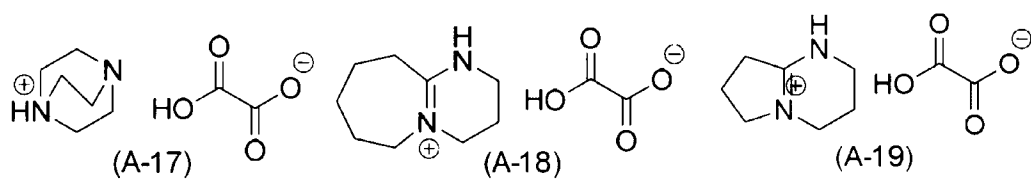
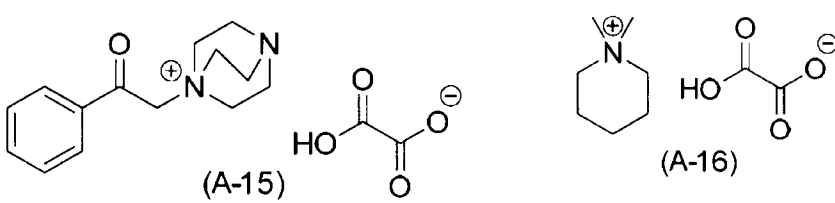
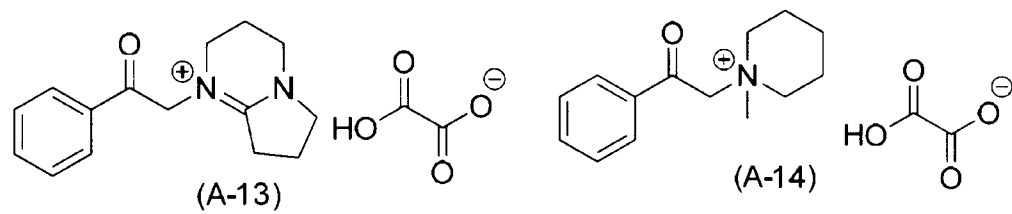
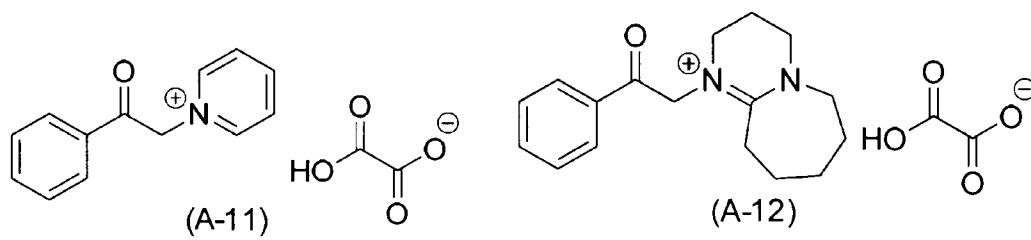
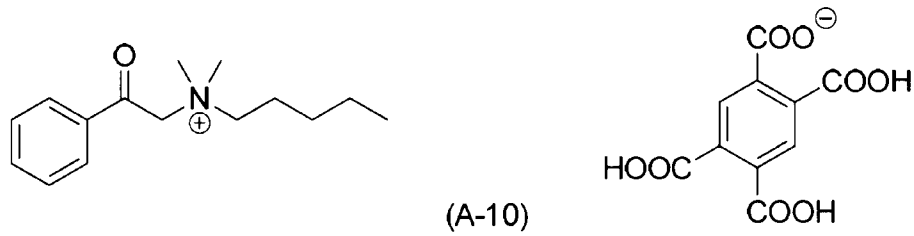
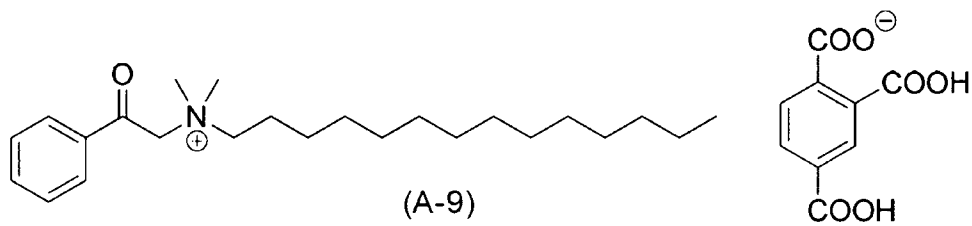
【0153】 非離子系熱鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

【0154】 關於作為熱鹼產生劑的化合物的具體例或其他熱鹼產生劑的具體例，能夠舉出以下化合物。

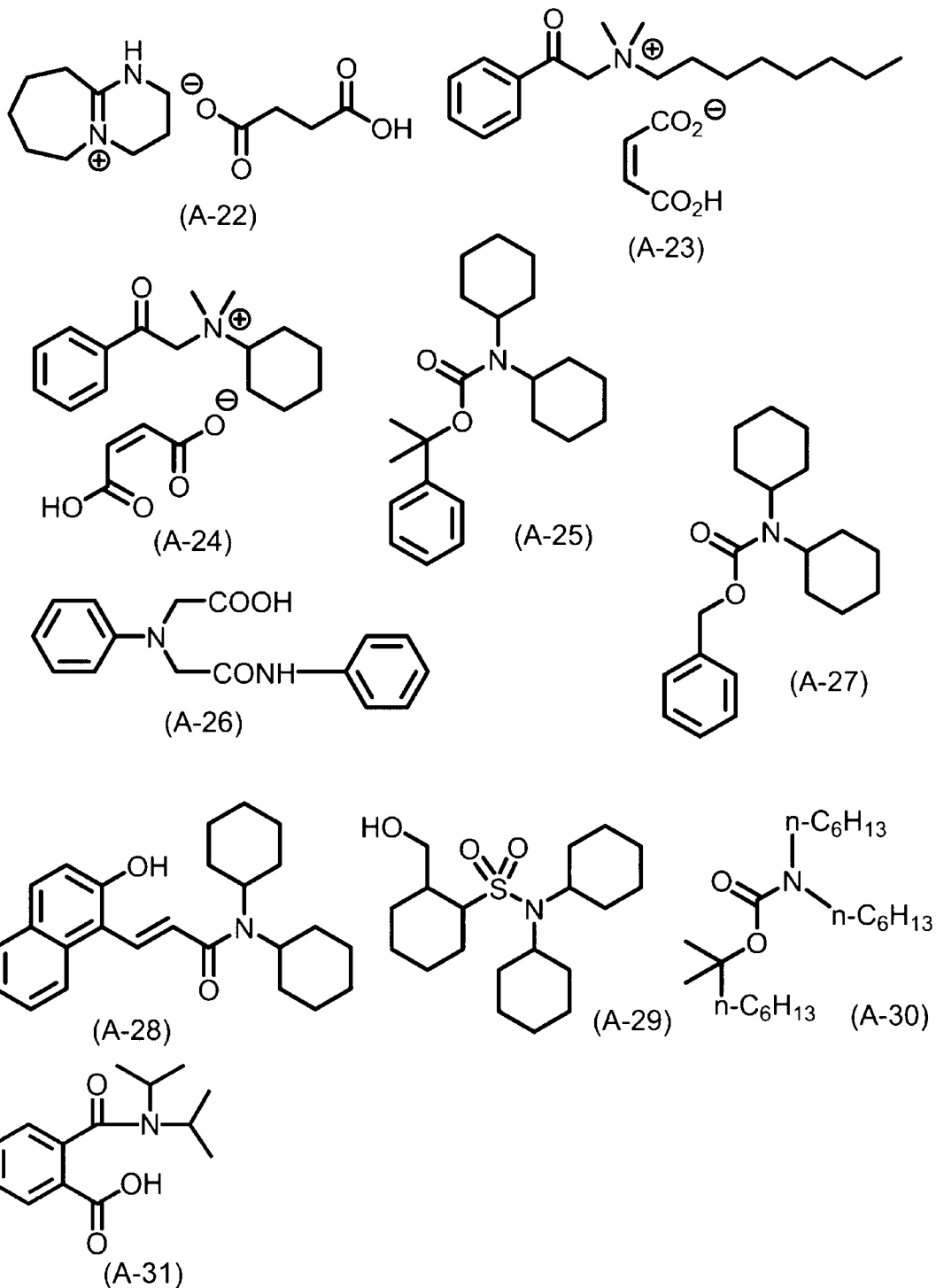
【0155】 [化學式 40]



【0156】 [化學式 41]



【0157】 [化學式 42]



【0158】 熱鹼產生劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.1~50 質量%為較佳。下限為 0.5 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳。上限為 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 1 種或 2 種以上。使用 2 種以上時，合計量為上述範圍為較佳。

【0159】 <光聚合起始劑>

本發明的硬化性樹脂組成物包含光聚合起始劑為較佳。

光聚合起始劑係光自由基聚合起始劑為較佳。作為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，可以為與光激發之敏化劑產生一些作用，並生成活性自由基之活性劑。

【0160】 光自由基聚合起始劑至少含有 1 種在約 300~800nm（較佳為 330~500nm）的範圍內至少具有約 $50\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 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 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0161】 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，可舉出鹵化烴衍生物（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）、醯基氧化磷等醯基磷化合物、六芳基雙咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎂鹽、酮脲醚、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，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0165~0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138~0151 段的記載，該內容編入本說明書中。

【0162】 作為酮化合物，例如，可例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，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）。

【0163】 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磷化合物。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磷系起始劑。

【0164】 作為羥基苯乙酮系起始劑，能夠使用 IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：均為 BASF 公司製）。

【0165】 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）。

【0166】 作為胺基苯乙酮系起始劑，還能夠使用吸收極大波長與 365nm 或 405nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中記載之化合物。

【0167】 作為醯基磷系起始劑，可舉出 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）。

【0168】 作為茂金屬化合物，例示 IRGACURE-784（BASF 公司製）等。

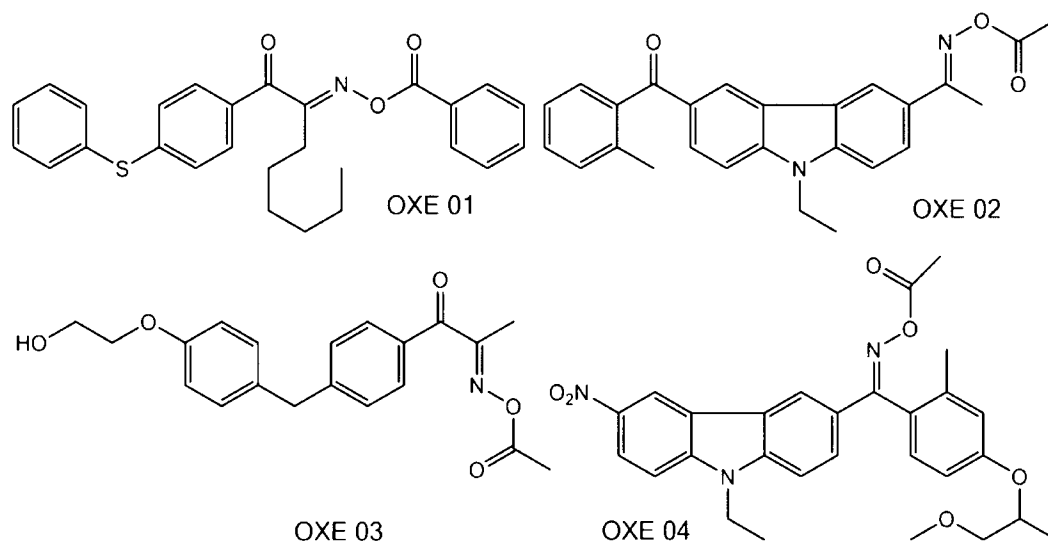
【0169】 作為光自由基聚合起始劑，更佳為舉出肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。肟化合物中，曝光寬容度（曝光餘量）較廣，且還作為光硬化促進劑而發揮功能，因此特佳。

【0170】 作為肟化合物的具體例，能夠使用日本特開 2001-233842 號

公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物。

【0171】 作為較佳之脞化合物，例如可舉出下述結構的化合物、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-甲苯磺醯氧基)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。在本發明的硬化性樹脂組成物中，尤其作為光自由基聚合起始劑而使用脞化合物(脞系光聚合起始劑)為較佳。脞系光聚合起始劑在分子內具有由 $>C=N-O-C(=O)-$ 表示之連結基。

【0172】 [化學式 43]



【0173】 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 2012-014052 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 (Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD. 製)、ADEKA ARKLS NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930 (ADEKA CORPORATION 製)。又,能夠使用 DFI-091(DAITO CHEMIX Co.,Ltd.製)。

【0174】 還能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例,可舉出日本特開 2010-262028 號公報中記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中記載之化合物 24、36~40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中記載之化合物 (C-3) 等。

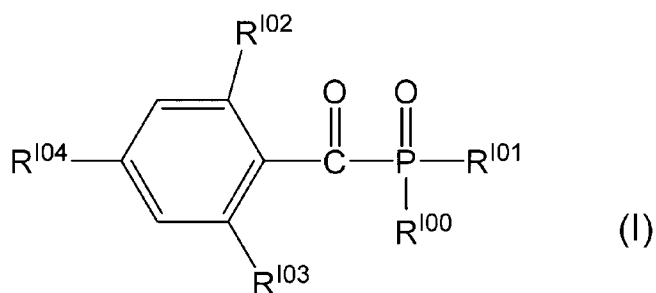
【0175】 作為最佳之肟化合物,可舉出日本特開 2007-269779 號公報中所示出之具有特定取代基之肟化合物或日本特開 2009-191061 號公報中所示出之具有硫芳基之肟化合物等。

【0176】 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啶化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、肟化合物、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、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物之群組中之化合物為較佳。

【0177】 更佳的光自由基聚合起始劑係三鹵甲基三吡啶化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、肟化合物、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啶化合物、 α -胺基酮化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物之群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳,使用茂金屬化合物或肟化合物為更進一步較佳,肟化合物為更進一步較佳。

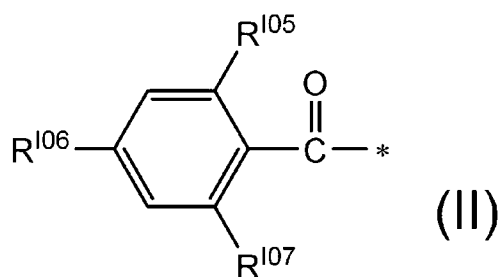
【0178】 又，光自由基聚合起始劑還能夠使用二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(米其勒酮(Michler's ketone))等 N,N'-四烷基-4,4'-二胺基二苯甲酮，2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基-丙酮-1 等芳香族酮、烷基蒽醌等與芳香環進行縮環而成之醌類、安息香烷基醚等安息香醚化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、苄基二甲基縮酮等苄基衍生物等。又，還能夠使用由下述式 (I) 表示之化合物。

【0179】 [化學式 44]



【0180】 在式 (I) 中， R^{100} 係碳數 1~20 的烷基、藉由 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、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、被藉由因 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^{101} 係由式 (II) 表示之基團，或者係與 R^{100} 相同的基團， $R^{102} \sim R^{104}$ 各自獨立地為碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基或鹵素。

【0181】 [化學式 45]



【0182】 式中， $R^{I05} \sim R^{I07}$ 與上述式 (I) 的 $R^{I02} \sim R^{I04}$ 相同。

【0183】 又，光自由基聚合起始劑還能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048~0055 段中記載之化合物。

【0184】 包含光聚合起始劑時，其含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%，更進一步較佳為 1.0~10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上的光聚合起始劑時，其合計為上述範圍為較佳。

【0185】 <熱聚合起始劑>

作為聚合起始劑，本發明的硬化性樹脂組成物可包含熱聚合起始劑，尤其可包含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，並起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，能夠進行含雜環聚合物前驅物的環化，並且進行含雜環聚合物前驅物的聚合反應，因此能夠實現更高層次的耐熱化。

【0186】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074~0118 段中記載之化合物。

【0187】 含有熱自由基聚合起始劑時，其含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分為 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 1 種亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上的熱自由基聚合起始劑時，其合計為上述範圍為較佳。

【0188】 <聚合性化合物>

〔自由基聚合性化合物〕

本發明的硬化性樹脂組成物進一步包含聚合性化合物為較佳。

本發明中的“聚合性化合物”被定義為除符合上述特定聚合性化合物之化合物以外的聚合性化合物。

作為聚合性化合物，能夠使用自由基聚合性化合物。自由基聚合性化合物係具有自由基聚合性基團之化合物。作為自由基聚合性基團，可舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯基等具有乙烯性不飽和鍵之基團。自由基聚合性基團係(甲基)丙烯醯基為較佳，從反應性的觀點考慮，(甲基)丙烯醯氧基為更佳。

【0189】 自由基聚合性化合物所具有之自由基聚合性基團的數量可以為 1 個，亦可以為 2 個以上，自由基聚合性化合物具有 2 個以上的自由基聚合性基團為較佳，具有 3 個以上為更佳。上限為 15 個以下為較佳，10 個以下為更佳，8 個以下為進一步較佳。

【0190】 自由基聚合性化合物的分子量為 2,000 以下為較佳，1,500 以下為更佳，900 以下為進一步較佳。自由基聚合性化合物的分子量的下限為 100 以上為較佳。

【0191】 從顯影性的觀點考慮，本發明的硬化性樹脂組成物包含至少 1 種含有 2 個以上的自由基聚合性基團之 2 官能以上的自由基聚合性化

物為較佳，包含至少 1 種 3 官能以上的自由基聚合性化合物為更佳。又，可以為 2 官能自由基聚合性化合物與 3 官能以上的自由基聚合性化合物的混合物。例如 2 官能以上的聚合性單體的官能基數表示 1 分子中的自由基聚合性基團數為 2 個以上。

【0192】 作為自由基聚合性化合物的具體例，可舉出不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等）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，還可較佳地使用具有羥基、胺基、氫硫基等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，進而具有鹵素基或甲苯磺醯氧基等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，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0113~0122 段的記載，該等內容編入本說明書中。

【0193】 又，關於自由基聚合性化合物，在常壓下具有 100°C 以上的沸點的化合物亦較佳。作為其例，可舉出聚乙二醇二（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

經甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三(丙烯醯氧基乙基)異三聚氰酸酯、甘油或三經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 48-041708 號公報、日本特公昭 50-006034 號公報、日本特開昭 51-037193 號各公報中所記載之(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類、日本特開昭 48-064183 號、日本特公昭 49-043191 號、日本特公昭 52-030490 號各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。又,日本特開 2008-292970 號公報的 0254~0257 段中記載之化合物亦較佳。又,還能夠舉出使多官能羧酸與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和鍵之化合物進行反應而獲得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

【0194】 又,作為除了上述以外的較佳之自由基聚合性化合物,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 號公報等中所記載之具有萸環,且具有 2 個以上的包含乙烯性不飽和鍵的基團的化合物或卡多(cardo)樹脂。

【0195】 進而,作為其他例子,還能夠舉出日本特公昭 46-043946 號公報、日本特公平 01-040337 號公報、日本特公平 01-040336 號公報中所記載之特定的不飽和化合物、日本特開平 02-025493 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 61-022048 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、300~308 頁(1984 年)中作為光硬化性單體及寡聚物所介紹者。

【0196】 除了上述以外，亦能夠較佳地使用日本特開 2015-034964 號公報的 0048~0051 段中記載之化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0087~0131 段中記載之化合物，該等內容編入本說明書中。

【0197】 又，在日本特開平 10-062986 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自由基聚合性化合物，該化合物係在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

【0198】 進而，還能夠使用日本特開 2015-187211 號公報的 0104~0131 段中記載之化合物來用作自由基聚合性化合物，並將該等內容編入本說明書中。

【0199】 作為自由基聚合性化合物，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)丙烯酸醯基經由乙二醇殘基或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。

【0200】 作為自由基聚合性化合物的市售品，例如可舉出 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 個乙氧基鏈之 2 官能丙烯酸甲酯之 Sartomer Company, Inc 製

SR-209、231、239、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、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.製)、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)、BLEMMER PME400 (NOF CORPORATION.製) 等。

【0201】 作為自由基聚合性化合物，如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 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 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 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，作為自由基聚合性化合物，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 01-105238 號公報中所記載之在分子內具有胺基結構或硫化物結構之化合物。

【0202】 自由基聚合性化合物可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基聚合性化合物。具有酸基之自由基聚合性化合物中，脂肪族多羟基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使脂肪族多羟基化合物的未反應的羟基與非芳香族羧酸酐反應而具有酸基之自由基聚合性化合物為更佳。特佳為使脂肪族多羟基化合物的未反應的羟基與非芳香族羧酸酐反應而具有酸基之自由

基聚合性化合物中，脂肪族多羥基化合物係新戊四醇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，可舉出 M-510、M-520 等。

【0203】 具有酸基之自由基聚合性化合物的較佳之酸值為 0.1～40mgKOH/g，特佳為 5～30mgKOH/g。自由基聚合性化合物的酸值只要在上述範圍內，則製造上的操作性優異，進而顯影性優異。又，聚合性良好。上述酸值遵照 JIS K 0070：1992 的記載進行測定。

【0204】 從抑制伴隨硬化膜的彈性模數控制之翹曲的觀點考慮，本發明的硬化性樹脂組成物能夠較佳地使用單官能自由基聚合性化合物來作為自由基聚合性化合物。作為單官能自由基聚合性化合物，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-乙烯基吡咯啉酮、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。作為單官能自由基聚合性化合物，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100℃ 以上的沸點之化合物亦為較佳。

【0205】 〔除了上述之自由基聚合性化合物以外的聚合性化合物〕

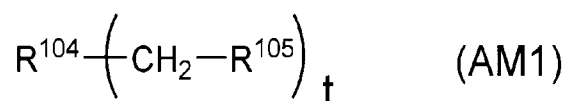
本發明的樹脂組成物還能夠含有除了上述之自由基聚合性化合物以外的聚合性化合物。作為除了上述之自由基聚合性化合物以外的聚合性化

物，可舉出具有羥甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物；環氧化合物；
氧雜環丁烷化合物；苯并嘔啉化合物。

【0206】 -具有羥甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物-

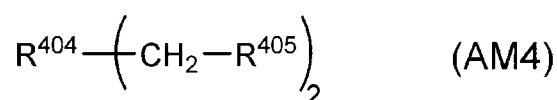
作為具有羥甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物，由下述式(AM1)、
(AM4) 或 (AM5) 表示之化合物為較佳。

【0207】 [化學式 46]



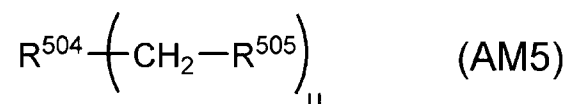
(式中，t 表示 1~20 的整數， R^{104} 表示碳數 1~200 的 t 價有機基團，
 R^{105} 表示由 $-OR^{106}$ 或 $-OCO-R^{107}$ 表示之基團， R^{106} 表示氫原子或碳數 1~10
的有機基團， R^{107} 表示碳數 1~10 的有機基團。)

[化學式 47]



(式中， R^{404} 表示碳數 1~200 的 2 價有機基團， R^{405} 表示由 $-OR^{406}$ 或
 $-OCO-R^{407}$ 表示之基團， R^{406} 表示氫原子或碳數 1~10 的有機基團， R^{407} 表示
碳數 1~10 的有機基團。)

[化學式 48]



(式中，u 表示 3~8 的整數， R^{504} 表示碳數 1~200 的 u 價有機基團，
 R^{505} 表示由 $-OR^{506}$ 或 $-OCO-R^{507}$ 表示之基團， R^{506} 表示氫原子或碳數 1~10
的有機基團， R^{507} 表示碳數 1~10 的有機基團。)

【0208】 作為由式(AM4)表示之化合物的具體例，可舉出 46DMOC、46DMOEP（以上商品名，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（以上商品名，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、NIKALAC MX-290（商品名，Sanwa Chemical Co.,Ltd.製）、2,6-dimethoxymethyl-4-三級 butylphenol（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-diacetoxymethyl-p-cresol（2,6-二乙酰氧基甲基-對甲酚）等。

【0209】 又，作為由式(AM5)表示之化合物的具體例，可舉出 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（以上商品名，Sanwa Chemical Co.,Ltd.製）。

【0210】 -環氧化合物（具有環氧基之化合物）-

作為環氧化合物，係在一分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物為較佳。環氧基在 200°C 以下進行交聯反應，並且由於不發生源自交聯之脫水反應而不易引起膜收縮。因此，藉由含有環氧化合物，可有效地抑制硬化性樹脂組成物的低溫硬化及翹曲。

【0211】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步降低，並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基表示環氧乙烷的重複單元數為 2

以上者，重複單元數為 2~15 為較佳。

【0212】 作為環氧化合物的例子，能夠舉出雙酚 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，可舉出 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（以上商品名，ADEKA CORPORATION 製）等。其中，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，因此較佳。

【0213】 -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，能夠舉出在一分子中具有 2 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。作為具體的例子，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 2 種以上。

【0214】 -苯并噁吡啶化合物(具有聚苯并噁唑基之化合物) -

苯并噁吡啶化合物因源自開環加成反應之交聯反應而在硬化時不產生脫氣，進而減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此較佳。

【0215】 作為苯并噁吡啶化合物的較佳例子，可舉出 B-a 型苯并噁吡啶、B-m 型苯并噁吡啶(以上商品名，Shikoku Chemicals Corporation 製)、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并噁吡啶加成物、酚醛清漆型二氫苯并噁吡啶化合物。該等可以單獨使用，或者可以混合 2 種以上。

【0216】 含有聚合性化合物時，其含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分為大於 0 質量%且 60 質量%以下為較佳。下限為 5 質量%以上為更佳。上限為 50 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。

又，本發明的硬化性樹脂組成物亦能夠設為實質上不包含聚合性化合物之態樣。在該種態樣中，例如，聚合性化合物的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0~5 質量%為較佳，0~1 質量%為更佳，0~0.1 質量%為進一步較佳。又，上述含量亦可以為 0 質量%。

【0217】 聚合性化合物可以單獨使用 1 種亦可以混合使用 2 種以上。當同時使用 2 種以上時，其合計量成為上述範圍為較佳。

【0218】 <溶劑>

本發明的硬化性樹脂組成物含有溶劑為較佳。溶劑能夠任意使用公知的溶劑。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，可舉出酯類、醚類、酮類、

芳香族烴類、亞砒類、醯胺類等化合物。

【0219】 作為酯類，例如作為較佳者，可舉出乙酸乙酯、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。

【0220】 作為醚類，例如作為較佳者，可舉出二乙二醇二甲醚、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。

【0221】 作為酮類，例如作為較佳者，可舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮等。

【0222】 作為芳香族烴類，例如作為較佳者，可舉出甲苯、二甲苯、

苯甲醚、檸檬烯等。

【0223】 作為亞砜類，例如作為較佳者，可舉出二甲基亞砜。

【0224】 作為醯胺類，作為較佳者，可舉出 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等。

【0225】 關於溶劑，從塗佈面性狀的改良等的觀點考慮，混合 2 種以上之形態亦為較佳。

【0226】 本發明中，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、二甲基亞砜、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。同時使用二甲基亞砜和 γ -丁內酯為特佳。

【0227】 關於溶劑的含量，從塗佈性的觀點考慮，設為本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5~80 質量%之量為較佳，設為成為 5~75 質量%之量為更佳，設為成為 10~70 質量%之量為進一步較佳，設為成為 40~70 質量%為更進一步較佳。溶劑的含量依所希望的厚度和塗佈方法來進行調節即可。

【0228】 溶劑可以僅含有 1 種亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上溶劑時，其合計為上述範圍為較佳。

【0229】 <遷移抑制劑>

本發明的硬化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）的金屬離子轉移到硬化性

樹脂組成物層內。

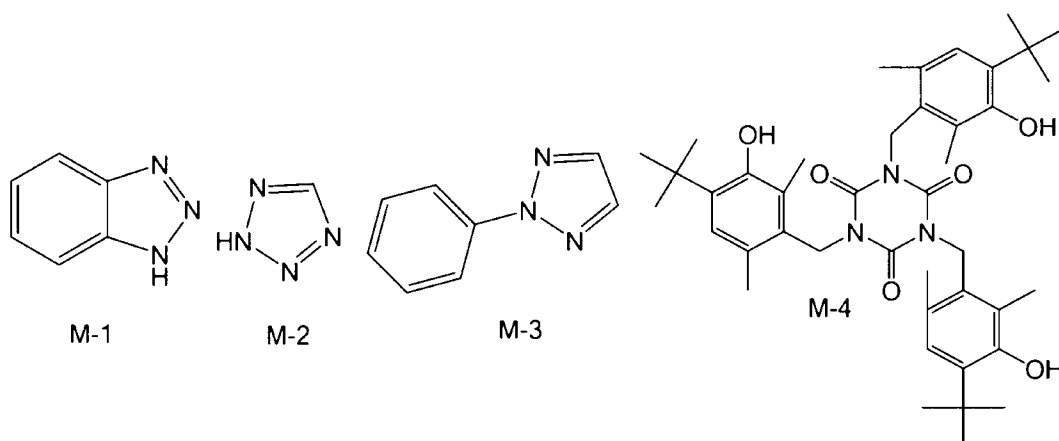
【0230】 作為遷移抑制劑，並無特別限制，可舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噁吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡唑環、異嘔唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡嗪環、哌啶環、哌嗪環、咪啉環、2H-吡喃環及 6H-吡喃環、三吡環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑等四唑系化合物。

【0231】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0232】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中記載之防鏽劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073~0076 段中記載之化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中記載之化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114、0116 段及 0118 段中記載之化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中記載之化合物等。

【0233】 作為遷移抑制劑的具體例，可舉出下述化合物。

【0234】 [化學式 49]



【0235】 硬化性樹脂組成物具有遷移抑制劑時，遷移抑制劑的含量相對於硬化性樹脂組成物的總固體成分為 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。

【0236】 遷移抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。當遷移抑制劑為 2 種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

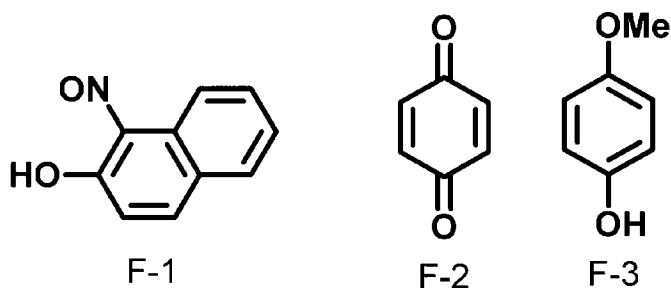
【0237】 <聚合抑制劑>

本發明的硬化性樹脂組成物包含聚合抑制劑為較佳。

【0238】 作為聚合抑制劑，例如可較佳地使用對苯二酚、對甲氧基苯酚、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-苯基脛基胺鋁鹽、啡噻吡、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)脛基胺鹽、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 段中記載之聚合抑制劑及國際公開第 2015/125469 號的 0031~0046 段中記載之化合物。

【0239】 又，能夠使用下述化合物 (Me 為甲基)。

【0240】 [化學式 50]



【0241】 本發明的硬化性樹脂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硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.01~5 質量%為較佳，0.02~3 質量%為更佳，0.05~2.5 質量%為進一步較佳。

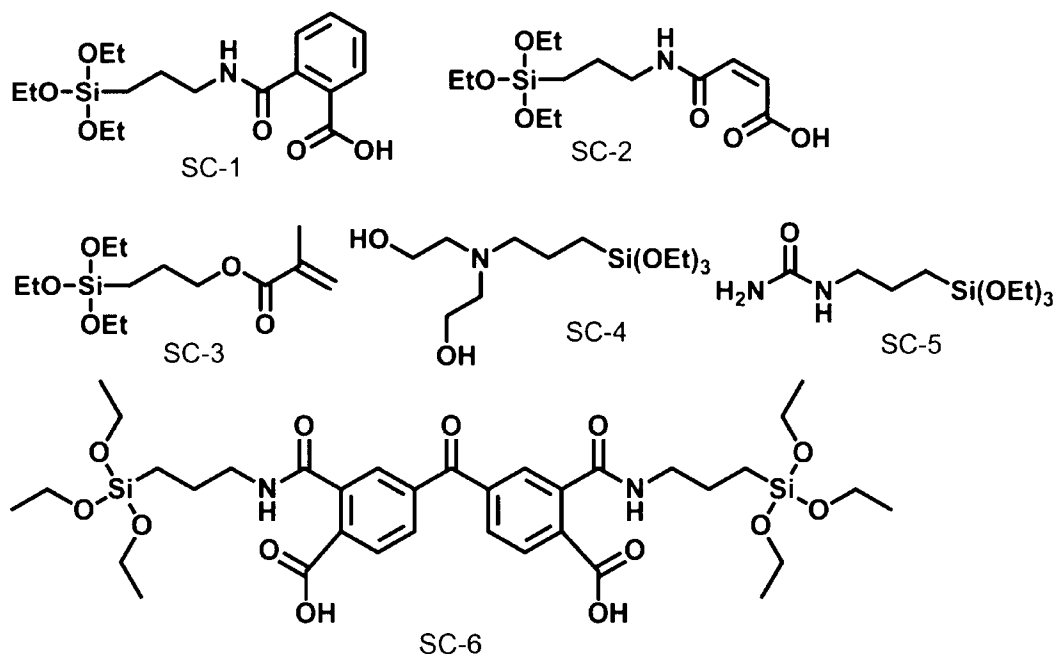
【0242】 聚合抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。當聚合抑制劑為 2 種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

【0243】 <金屬接著性改良劑>

本發明的硬化性樹脂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接著性之金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可舉出矽烷偶合劑等。

【0244】 作為矽烷偶合劑的例子，可舉出國際公開第 2015/199219 號的 0167 段中記載之化合物、日本特開 2014-191002 號公報的 0062~0073 段中記載之化合物、國際公開第 2011/080992 號的 0063~0071 段中記載之化合物、日本特開 2014-191252 號公報的 0060~0061 段中記載之化合物、日本特開 2014-041264 號公報的 0045~0052 段中記載之化合物、國際公開第 2014/097594 號的 0055 段中記載之化合物。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 2 種以上的矽烷偶合劑亦為較佳。又，矽烷偶合劑使用下述化合物亦為較佳。以下式中，Et 表示乙基。

【0245】 [化學式 51]



【0246】 又，作為金屬接著性改良劑，還能夠使用日本特開 2014-186186 號公報的 0046~0049 段中記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032~0043 段中記載之硫化物系化合物。

【0247】 金屬接著性改良劑的含量相對於含雜環聚合物前驅物 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，進一步較佳為 0.5~5 質量份的範圍。藉由設為上述下限值以上，硬化製程後的硬化膜與金屬層的接著性變良好，藉由設為上述上限值以下，硬化製程後的硬化膜的耐熱性、機械特性變良好。金屬接著性改良劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。使用 2 種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

【0248】 <其他添加劑>

本發明的硬化性樹脂組成物在不損害本發明的效果之範圍內，能夠根據需要配合各種添加物，例如，熱酸產生劑、N-苯基二乙醇胺等敏化劑、鏈轉移劑、界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、無機粒子、硬化劑、硬化觸媒、填充劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、凝聚抑制劑等。配合該等添加劑時，將

其合計配合量設為硬化性樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0249】〔敏化劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物可包含敏化劑。敏化劑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敏化劑與熱硬化促進劑、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，熱硬化促進劑、熱自由基聚合起始劑、光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。

作為敏化劑，可舉出 N-苯基二乙醇胺等敏化劑。

又，作為敏化劑，亦可以使用敏化色素。

關於敏化色素的詳細內容，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0161~0163 段的記載，並將該內容編入本說明書中。

【0250】 本發明的硬化性樹脂組成物包含敏化劑時，敏化劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分為 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。敏化劑可以單獨使用 1 種亦可以併用 2 種以上。

【0251】〔鏈轉移劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物可含有鏈轉移劑。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，例如使用在分子內具有 SH、PH、SiH 及 GeH 之化合物群組。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。

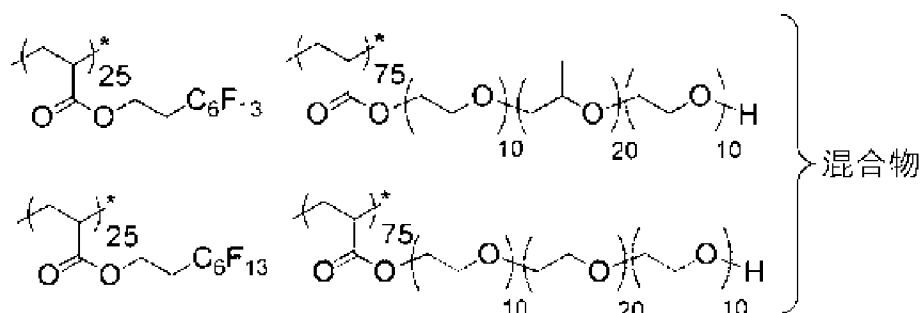
【0252】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中記載之化合物。

【0253】 本發明的硬化性樹脂組成物具有鏈轉移劑時，鏈轉移劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分 100 質量份為 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。鏈轉移劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。當鏈轉移劑為 2 種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

【0254】 〔界面活性劑〕

從進一步提高塗佈性的觀點考慮，本發明的硬化性樹脂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。在下述式中，表示主鏈的重複單元之括號表示各重複單元的含量（莫耳%），表示側鏈的重複單元之括號表示各重複單元的重複數。

[化學式 52]



又，界面活性劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0159～0165 段中記載之化合物。

【0255】 本發明的硬化性樹脂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硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.001~2.0 質量%為較佳，更佳為 0.005~1.0 質量%。界面活性劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。當界面活性劑為 2 種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

【0256】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止因氧導致的聚合阻礙，本發明的硬化性樹脂組成物中可以添加二十二酸或二十二酸醯胺之類的高級脂肪酸衍生物而在塗佈後的乾燥過程中偏在於硬化性樹脂組成物的表面。

【0257】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中記載之化合物。

【0258】 本發明的硬化性樹脂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硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.1~10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。當高級脂肪酸衍生物為 2 種以上時，其合計為上述範圍為較佳。

【0259】 <關於其他含有物質的限制>

從塗佈面性狀的觀點考慮，本發明的硬化性樹脂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%為進一步較佳。

【0260】 從絕緣性的觀點考慮，本發明的硬化性樹脂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 為進一步較佳。作為金屬，可舉出鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、鉻、鎳等。包含複數種金屬時，該等金屬的合計為上述範圍為較佳。

【0261】 又，作為減少意外包含在本發明的硬化性樹脂組成物中的金

屬雜質之方法，能夠舉出如下方法：作為構成本發明的硬化性樹脂組成物之原料而選擇金屬含量較少的原料，對構成本發明的硬化性樹脂組成物之原料進行過濾器過濾，用聚四氟乙烯等對裝置內進行內襯而在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾等方法。

【0262】 若考慮作為半導體材料的用途，且從配線腐蝕性的觀點考慮，本發明的硬化性樹脂組成物中，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 為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者小於 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，可舉出氯原子及溴原子。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。

【0263】 作為本發明的硬化性樹脂組成物的收容容器，能夠使用以往公知的收容容器。又，作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或硬化性樹脂組成物中為目的，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。作為該種容器，例如可舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0264】 <硬化性樹脂組成物的製備>

本發明的硬化性樹脂組成物能夠藉由混合上述各成分來製備。混合方法並無特別限定，能夠藉由以往公知的方法來進行。

【0265】 又，以去除硬化性樹脂組成物中的灰塵或微粒等異物為目的，進行使用過濾器之過濾為較佳。過濾器孔徑為 1 μ m 以下為較佳，0.5 μ m 以下為更佳，0.1 μ m 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。過濾器可以使用藉由有機溶劑預先清洗者。過濾器的過濾製

程中，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，可以組合使用孔徑或材質不同之過濾器。又，可以將各種材料過濾複數次。過濾複數次時，可以為循環過濾。又，可以在加壓之後進行過濾。在加壓之後進行過濾時，進行加壓之壓力為 0.05MPa 以上且 0.3MPa 以下為較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，還可以進行使用吸附材料之雜質去除處理。還可以組合過濾器過濾和使用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，可舉出矽膠、沸石等無機系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

【0266】 <硬化性樹脂組成物的用途>

本發明的硬化性樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜為較佳。又，還能夠用於半導體器件的絕緣膜的形成或應力緩衝膜的形成等。

【0267】 (硬化膜、積層體、半導體器件及該等的製造方法)

接著，對硬化膜、積層體、半導體裝置及該等的製造方法進行說明。

【0268】 本發明的硬化膜藉由硬化本發明的硬化性樹脂組成物而成。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。

【0269】 可以將本發明的硬化膜積層 2 層以上，進而積層 3~7 層來作為積層體。本發明的積層體包含 2 層以上的硬化膜，在任意上述硬化膜彼此之間包含金屬層之態樣為較佳。例如，可將至少包含依次積層有第一硬化膜、金屬層、第二硬化膜這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者舉出。上述第一硬化膜及上述第二硬化膜均為本發明的硬化膜，例如，可將上述第一硬化膜及上述第二硬化膜均為藉由硬化本發明的硬化性樹脂組成物而成之

膜之態樣作為較佳者舉出。用於形成上述第一硬化膜之本發明的硬化性樹脂組成物和用於形成上述第二硬化膜之本發明的硬化性樹脂組成物可以為組成相同的組成物，亦可以為組成不同之組成物。本發明的積層體中的金屬層可較佳地用作再配線層等的金屬配線。

【0270】 作為能夠適用本發明的硬化膜的領域，可舉出半導體器件的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可舉出密封膜、基板材料（柔性印刷電路板的基底膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由對如上述實際安裝用途的絕緣膜進行蝕刻而形成圖案之情況等。關於該等用途，例如，能夠參考 Science & Technology Co.,Ltd.“聚醯亞胺的高功能化和應用技術”2008 年 4 月、柿本雅明/監修、CMC 技術圖書館“聚醯亞胺材料的基礎和開發”2011 年 11 月發行、日本聚醯亞胺·芳香族系高分子研究會/編“最新聚醯亞胺 基礎和應用”NTS，2010 年 8 月等。

【0271】 又，本發明中的硬化膜還能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、蝕刻成型部件的用途、電子尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等中。

【0272】 本發明的硬化膜的製造方法（以下，亦簡稱為“本發明的製造方法”。）包括將本發明的硬化性樹脂組成物適用於基材而形成膜之膜形成製程為較佳。

本發明的硬化膜的製造方法包括上述膜形成製程以及對上述膜進行曝光之曝光製程及對上述膜進行顯影之顯影製程為較佳。

又，本發明的硬化膜的製造方法包括上述膜形成製程及根據需要之上述顯影製程，且包括在 50~450°C 下加熱上述膜之加熱製程為更佳。

具體而言，包括以下的 (a) ~ (d) 的製程亦較佳。

(a) 將硬化性樹脂組成物適用於基材而形成膜 (硬化性樹脂組成物層) 之膜形成製程

(b) 膜形成製程之後，對膜進行曝光之曝光製程

(c) 對經曝光之上述膜進行顯影之顯影製程

(d) 將經顯影之上述膜在 50~450°C 下加熱之加熱製程

藉由在上述加熱製程中進行加熱，能夠進一步硬化利用曝光硬化之樹脂層。在該加熱製程中，例如上述熱鹼產生劑分解，可獲得充分的硬化性。

【0273】 本發明的較佳實施形態之積層體的製造方法包括本發明的硬化膜的製造方法。本實施形態的積層體的製造方法按照上述之硬化膜的製造方法，形成硬化膜之後，進而再次進行 (a) 的製程或 (a) ~ (c) 的製程、或者 (a) ~ (d) 的製程。尤其，依次將上述各製程進行複數次，例如 2~5 次 (亦即，合計 3~6 次) 為較佳。藉由如此對硬化膜進行積層，能夠形成積層體。在本發明中，尤其在設置有硬化膜之部分之上或硬化膜之間或該兩者中設置金屬層為較佳。此外，在積層體的製造中，無需重複 (a) ~ (d) 的製程全部，如上述，能夠藉由進行複數次至少 (a)、較佳為 (a) ~ (c) 或 (a) ~ (d) 的製程而獲得硬化膜的積層體。

<膜形成製程 (層形成製程)>

本發明的較佳實施形態之製造方法包括將硬化性樹脂組成物適用於基材而形成膜 (層狀) 之膜形成製程 (層形成製程)。

【0274】 基材的種類能夠依用途而適當設定，但並無特別限制，可舉出矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作基材、石英、玻璃、

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

又，作為基材，例如使用板狀的基材 (基板)。

【0275】 又，在樹脂層的表面或金屬層的表面形成硬化性樹脂組成物層時，樹脂層或金屬層成為基材。

【0276】 作為將硬化性樹脂組成物適用於基材之方法，塗佈為較佳。

【0277】 具體而言，作為適用方法，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。從硬化性樹脂組成物層的厚度均勻性的觀點考慮，更佳為旋塗法、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，能夠依基材的形狀適當選擇塗佈方法，只要為晶圓等圓形基材，則旋塗法或噴塗法、噴墨法等為較佳，且只要為矩形基材，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法的情況下，例如能夠以 500~2,000rpm 的轉速適用 10 秒~1 分鐘左右。

又，亦能夠適用將藉由上述賦予方法預先在偽支撐體上賦予而形成之塗膜轉印在基材上之方法。

關於轉印方法，在本發明中，亦能夠較佳地利用日本特開 2006-023696 號公報的 0023、0036~0051 段或日本特開 2006-047592 號公報的 0096~0108 段中記載之製作方法。

【0278】 <乾燥製程>

本發明的製造方法還可以包括在形成上述膜(硬化性樹脂組成物層)之後,膜形成製程(層形成製程)之後,為了去除溶劑而進行乾燥之製程。較佳之乾燥溫度為 50~150°C,70°C~130°C 為更佳,90°C~110°C 為進一步較佳。作為乾燥時間,例示 30 秒~20 分鐘,1 分鐘~10 分鐘為較佳,3 分鐘~7 分鐘為更佳。

【0279】 <曝光製程>

本發明的製造方法可以包括對上述膜(硬化性樹脂組成物層)進行曝光之曝光製程。曝光量只要能夠使硬化性樹脂組成物硬化,則無特別限定,例如,以波長 365nm 下的曝光能量換算計照射 100~10,000mJ/cm² 為較佳,照射 200~8,000mJ/cm² 為更佳。

【0280】 曝光波長能夠在 190~1,000nm 的範圍內適當設定,240~550nm 為較佳。

【0281】 關於曝光波長,若以與光源的關係描述,則可舉出(1)半導體雷射(波長 830nm、532nm、488nm、405nm etc.)、(2)金屬鹵化物燈、(3)高壓水銀燈、g 射線(波長 436nm)、h 射線(波長 405nm)、i 射線(波長 365nm)、寬(g、h、i 射線的 3 波長)、(4)準分子雷射、KrF 準分子雷射(波長 248nm)、ArF 準分子雷射(波長 193nm)、F2 準分子雷射(波長 157nm)、(5)極紫外線; EUV(波長 13.6nm)、(6)電子束等。關於本發明中的硬化性樹脂組成物,尤其基於高壓水銀燈之曝光為較佳,其中,基於 i 射線之曝光為較佳。藉此,尤其可得到高的曝光靈敏度。

【0282】 <顯影製程>

本發明的製造方法可以包括對經曝光之膜(硬化性樹脂組成物層)進行顯影(對上述膜進行顯影)之顯影製程。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,則無特別限制,例如,能夠採用旋覆浸沒、噴霧、浸漬、超音波等顯影方法。

【0283】 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),則能夠無特別限制地使用。顯影液包含有機溶劑為較佳,顯影液包含 90%以上的有機溶劑為更佳。本發明中,顯影液包含 ClogP 值為-1~5 的有機溶劑為較佳,包含 ClogP 值為 0~3 的有機溶劑為更佳。ClogP 值能夠藉由 ChemBioDraw(化學生物圖)輸入結構式而作為計算值來求出。

【0284】 關於有機溶劑,作為酯類,例如可較佳地舉出乙酸乙酯、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，以及作為醚類，例如可較佳地舉出二乙二醇二甲醚、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，例如可較佳地舉出甲基乙基酮、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，例如可較佳地舉出甲苯、二甲苯、大茴香醚、檸檬烯等，以及作為亞砜類，可較佳地舉出二甲基亞砜。

【0285】 本發明中，尤其環戊酮、 γ -丁內酯為較佳，環戊酮為更佳。

【0286】 顯影液的 50 質量%以上為有機溶劑為較佳，70 質量%以上為有機溶劑為更佳，90 質量%以上為有機溶劑為進一步較佳。又，顯影液的 100 質量%可以為有機溶劑。

【0287】 作為顯影時間，10 秒~5 分鐘為較佳。顯影時的顯影液的溫度並無特別限定，通常能夠在 20~40°C 下進行。

【0288】 在使用顯影液之處理之後，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，能夠使用硬化性樹脂組成物中包含的溶劑進行沖洗。沖洗時間為 5 秒~1 分鐘為較佳。

【0289】 <加熱製程>

本發明的製造方法包括將經顯影之上述膜在 50~450°C 下加熱之製程（加熱製程）為較佳。

在膜形成製程（層形成製程）、乾燥製程及顯影製程之後包括加熱製程為較佳。在加熱製程中，例如藉由上述熱鹼產生劑分解而產生鹼，並進行含

雜環聚合物前驅物的環化反應。又，本發明的硬化性樹脂組成物雖可以包含除了含雜環聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物，但除了未反應的含雜環聚合物前驅物以外的自由基聚合性化合物的硬化等亦能夠在該製程中進行。作為加熱製程中層的加熱溫度（最高加熱溫度），50°C 以上為較佳，80°C 以上為更佳，140°C 以上為進一步較佳，150°C 以上為更進一步較佳，160°C 以上為又進一步較佳，170°C 以上為再進一步較佳。作為上限，500°C 以下為較佳，450°C 以下為更佳，350°C 以下為進一步較佳，250°C 以下為更進一步較佳，220°C 以下為又進一步較佳。

【0290】 關於加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1~12°C/分鐘的升溫速度進行為較佳，2~10°C/分鐘為更佳，3~10°C/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1°C/分鐘以上，能夠確保生產性的同時防止胺的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12°C/分鐘以下，能夠緩和硬化膜的殘存應力。

【0291】 加熱開始時的溫度為 20°C~150°C 為較佳，20°C~130°C 為更佳，25°C~120°C 為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指，開始加熱至最高加熱溫度之製程時的溫度。例如，將硬化性樹脂組成物適用於基材上之後進行乾燥時，為該乾燥後的膜（層）的溫度，例如從比硬化性樹脂組成物中所含有之溶劑的沸點低 30~200°C 的溫度開始逐漸升溫為較佳。

【0292】 加熱時間（最高加熱溫度下的加熱時間）為 10~360 分鐘為較佳，20~300 分鐘為更佳，30~240 分鐘為進一步較佳。

【0293】 尤其形成多層積層體時，從硬化膜的層間的密接性的觀點考慮，於 180°C~320°C 的加熱溫度下進行加熱為較佳，於 180°C~260°C 下進

行加熱為更佳。其原因尚不確定，但認為是因為藉由設為該溫度，層間的含雜環聚合物前驅物的乙炔基彼此進行交聯反應。

【0294】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行以 3°C/分鐘從 25°C 升溫至 180°C，且在 180°C 下保持 60 分鐘，以 2°C/分鐘從 180°C 升溫至 200°C，且在 200°C 下保持 120 分鐘之前處理製程。作為前處理製程之加熱溫度為 100~200°C 為較佳，110~190°C 為更佳，120~185°C 為進一步較佳。在該前處理製程中，如美國專利 9159547 號說明書中所記載，照射紫外線的同時進行處理亦為較佳。藉由該等前處理製程能夠提高膜的特性。前處理製程在 10 秒~2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒~30 分鐘為更佳。前處理可以為兩階段以上的製程，例如可以在 100~150°C 的範圍內進行前處理製程 1，然後於 150~200°C 的範圍內進行前處理製程 2。

【0295】 進而，可以在加熱之後進行冷卻，作為該情況下的冷卻速度，1~5°C/分鐘為較佳。

【0296】 關於加熱製程，從防止含雜環聚合物前驅物分解的方面考慮，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過等，在低氧濃度的環境下進行為較佳。氧濃度為 50ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

【0297】 <金屬層形成製程>

本發明的製造方法包括在顯影後的膜（硬化性樹脂組成物層）的表面形成金屬層之金屬層形成製程為較佳。

【0298】 作為金屬層，無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，例示出銅、鋁、鎳、鈇、鈦、鉻、鈷、金及鎢，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0299】 金屬層的形成方法無特別限定，能夠適用現有的方法。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、印刷及組合該等之方法等。更具體而言，可舉出組合濺射、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合光微影與電解電鍍之圖案化方法。

【0300】 作為金屬層的厚度，在最厚的壁厚部， $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 為較佳， $1\sim 10\mu\text{m}$ 為更佳。

【0301】 <積層製程>

本發明的製造方法還包括積層製程為較佳。

【0302】 積層製程係包括在硬化膜（樹脂層）或金屬層的表面，再次依次進行（a）膜形成製程（層形成製程）、（b）曝光製程、（c）顯影製程、（d）加熱製程之一系列製程。其中，可以為僅重複（a）的膜形成製程之態樣。又，亦可以設為（d）加熱製程在積層的最後或中間統括進行之態樣。亦即，亦可以設為如下態樣：重複進行規定次數的（a）～（c）的製程，之後進行（d）的加熱，藉此將被積層之硬化性樹脂組成物層統括硬化。又，（c）顯影製程之後可以包括（e）金屬層形成製程，此時可以每次進行（d）的加熱，亦可以在積層規定次數之後統括進行（d）的加熱。積層製程中還可以適當包括上述乾燥製程和加熱製程等是毋庸置疑的。

【0303】 在積層製程之後進而進行積層製程時，可以在上述加熱製程之後，在上述曝光製程之後或在上述金屬層形成製程之後，進而進行表面活化處理製程。作為表面活化處理，例示出電漿處理。

【0304】 上述積層製程進行 2～5 次為較佳，進行 3～5 次為更佳。

【0305】 例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層等樹脂層為 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。

【0306】 本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步以覆蓋上述金屬層的方式，形成上述硬化性樹脂組成物的硬化膜（樹脂層）之態樣為較佳。具體而言，可舉出依次重複（a）膜形成製程、（b）曝光製程、（c）顯影製程、（e）金屬層形成製程、（d）加熱製程之態樣或依次重複（a）膜形成製程、（b）曝光製程、（c）顯影製程、（e）金屬層形成製程，並在最後或中間統括設置（d）加熱製程之態樣。藉由交替進行積層硬化性樹脂組成物層（樹脂層）之積層製程和金屬層形成製程，能夠交替積層硬化性樹脂組成物層（樹脂層）和金屬層。

【0307】 本發明亦揭示包含本發明的硬化膜或積層體之半導體器件。作為將本發明的硬化性樹脂組成物使用在再配線層用層間絕緣膜的形成中之半導體器件的具體例，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，並將該等內容編入本說明書中。

[實施例]

【0308】 以下，舉出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、處理步驟等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當進行變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。只要無特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

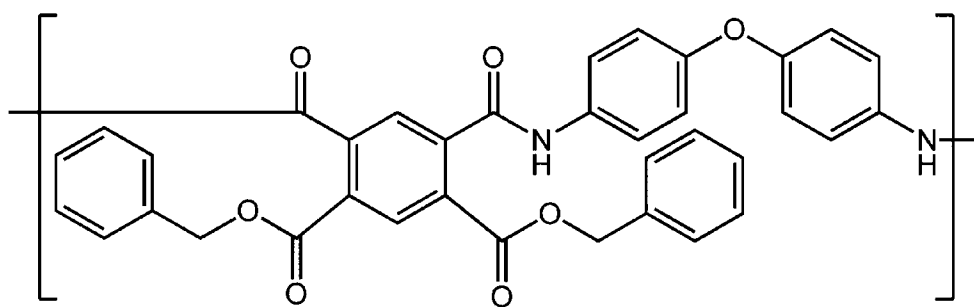
【0309】 <合成例 1>

[源自均苯四甲酸二酐、4,4'-二胺基二苯醚及苄醇的聚醯亞胺前驅物

(A-1：不具有自由基聚合性基團之聚醯亞胺前驅物)的合成]

使 14.06g (64.5 毫莫耳)的均苯四甲酸二酐(在 140°C 下乾燥 12 小時)和 14.22g (131.58 毫莫耳)的苄醇懸浮於 50mL 的 N-甲基吡咯啉酮，並用分子篩進行了乾燥。將懸浮液在 100°C 下加熱了 3 小時。將反應混合物冷卻至室溫，並添加了 21.43g (270.9 毫莫耳)的吡啶及 90mL 的 N-甲基吡咯啉酮。接著，將反應混合物冷卻至-10°C，將溫度保持在-10±4°C的同時經 10 分鐘添加了 16.12g (135.5 毫莫耳)的 SOCl₂。添加 SOCl₂ 期間，黏度增加。用 50mL 的 N-甲基吡咯啉酮稀釋之後，在室溫下將反應混合物攪拌了 2 小時。接著，將 11.08g (58.7 毫莫耳)的 4,4'-二胺基二苯醚溶解於 100mL 的 N-甲基吡咯啉酮而成之溶液在保持為-5~0°C 的溫度下經 20 分鐘滴加至反應混合物中。接著，在 0°C 下使反應混合物反應 1 小時之後，添加 70g 的乙醇，並在室溫下攪拌了一晚。接著，使聚醯亞胺前驅物在 5 升水中沉澱，以 5,000rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅物混合物攪拌了 15 分鐘。藉由過濾去除聚醯亞胺前驅物，在 4 升水中再次攪拌 30 分鐘，並再次進行了過濾。接著，在減壓下，在 45°C 下將所獲得之聚醯亞胺前驅物乾燥了 3 天。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 18,000。

[化學式 53]



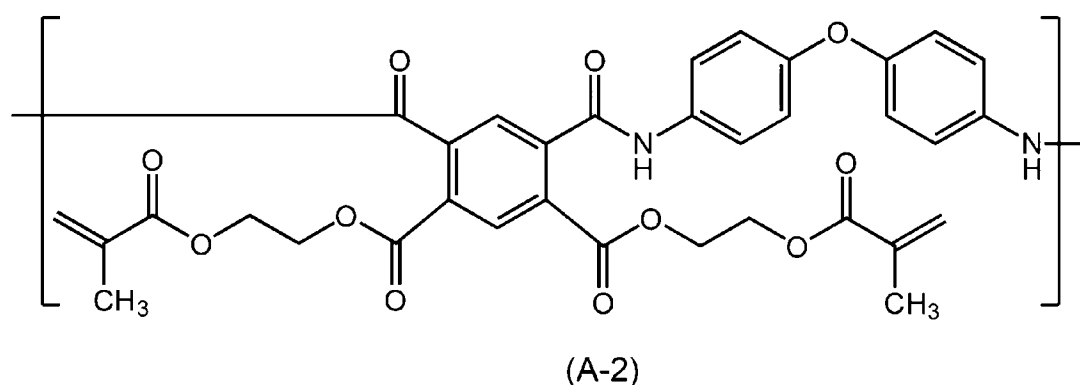
(A-1)

【0310】 <合成例 2>

〔源自均苯四甲酸二酐、4,4'-二胺基二苯醚及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物 (A-2：具有自由基聚合性基團之聚醯亞胺前驅物) 的合成〕

將 14.06g (64.5 毫莫耳) 的均苯四甲酸二酐 (在 140°C 下乾燥了 12 小時)、16.8g (129 毫莫耳) 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、0.05g 的對苯二酚、20.4g (258 毫莫耳) 的吡啶及 100g 的二甘醇二甲醚 (二乙二醇二甲醚) 進行混合，在 60°C 的溫度下攪拌 18 小時，藉此製造了均苯四甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。接著，藉由 SOCl_2 將所獲得之二酯氯化之後，以與合成例 1 相同的方法用 4,4'-二胺基二苯醚轉換為聚醯亞胺前驅物，並以與合成例 1 相同的方法獲得了聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 19,000。

[化學式 54]

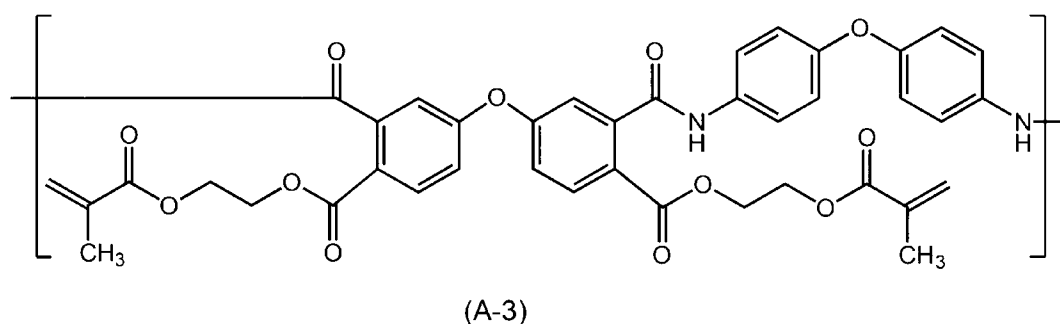


【0311】 <合成例 3>

〔源自 4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐、4,4'-二胺基二苯醚及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物 (A-3：具有自由基聚合性基團之聚醯亞胺前驅物) 的合成〕

將 20.0g (64.5 毫莫耳) 的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐 (在 140°C 下乾燥了 12 小時)、16.8g (129 毫莫耳) 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、0.05g 的對苯二酚、20.4g (258 毫莫耳) 的吡啶及 100g 的二甘醇二甲醚進行混合，在 60°C 的溫度下攪拌 18 小時而製造了 4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。接著，藉由 SOCl_2 將所獲得之二酯氯化之後，以與合成例 1 相同的方法用 4,4'-二胺基二苯醚轉換為聚醯亞胺前驅物，並以與合成例 1 相同的方法獲得了聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 18,000。

[化學式 55]



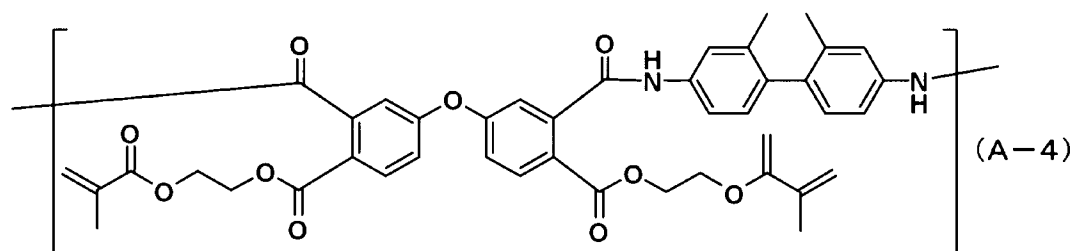
【0312】 <合成例 4>

[源自 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯 (鄰聯甲苯胺) 及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物 (A-4: 具有自由基聚合性基團之聚醯亞胺前驅物) 的合成]

將 20.0g (64.5 毫莫耳) 的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐 (在 140°C 下乾燥了 12 小時)、16.8g (129 毫莫耳) 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、0.05g 的對苯二酚、20.4g (258 毫莫耳) 的吡啶及 100g 的二甘醇二甲醚進行混合，在 60°C 的溫度下攪拌 18 小時而製造了 4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。接著，藉由 SOCl_2 將所獲得之二酯氯化之後，以與合成例

1 相同的方法用 4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯轉換為聚醯亞胺前驅物，並以與合成例 1 相同的方法獲得了聚醯亞胺前驅物。該聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量為 19,000。

[化學式 56]

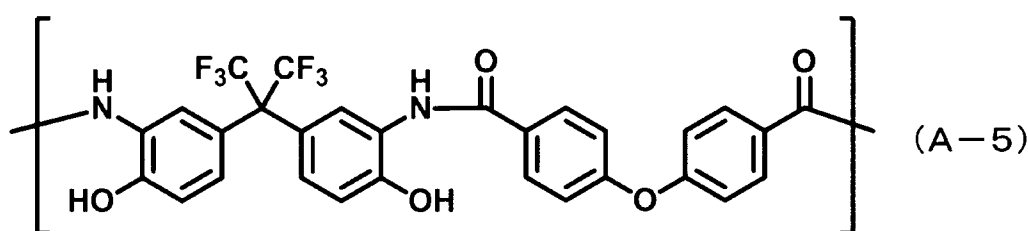


【0313】 <合成例 5>

[源自 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、4,4'-氧代二苯甲醯氯的聚苯并喹啉前驅物 (A-5) 的合成]

向 N-甲基-2-吡咯啉酮 100mL 添加 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷 13.92g 並進行了攪拌溶解。接著，將溫度保持在 0~5°C 的同時經 10 分鐘滴加 11.21g 的 4,4'-氧代二苯甲醯氯之後，持續攪拌了 60 分鐘。接著，使聚苯并喹啉前驅物在 6 升水中沉澱，以 5000rpm 的速度將水-聚苯并喹啉前驅物混合物攪拌了 15 分鐘。過濾去除聚苯并喹啉前驅物，在 6 升水中再次攪拌 30 分鐘，並再次進行了過濾。接著，在減壓下，以 45°C 將所獲得之聚苯并喹啉前驅物乾燥了 3 天。該聚苯并喹啉前驅物的重量平均分子量為 15,000。

[化學式 57]



【0314】 <合成例 6>

[源自 4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐、4,4'-二胺基二苯醚及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物(A-6:具有自由基聚合性基團之聚醯亞胺前驅物)的合成]

將 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐 (ODPA) 155.1g 放入分離式燒瓶中，並添加了甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (HEMA) 134.0g 及 γ -丁內酯 400ml。一邊在室溫下攪拌，一邊添加吡啶 79.1g，藉此獲得了反應混合物。基於反應之發熱結束後，冷卻至室溫，進而靜置了 16 小時。

【0315】 接著，在冰冷下，將二環己碳二亞胺 (DCC) 206.3g 溶解於 γ -丁內酯 180ml 之溶液一邊攪拌一邊經 40 分鐘添加到了反應混合物。接著，一邊攪拌一邊經 60 分鐘添加了將 4,4'-二胺基二苯醚 93.0g 懸浮於 γ -丁內酯 350ml 之懸浮液。進而在室溫下攪拌 2 小時之後，添加乙醇 30ml 並攪拌了 1 小時。之後，添加了 γ -丁內酯 400ml。藉由過濾去除反應混合物生成之沉澱物，藉此獲得了反應液。

【0316】 將所獲得之反應液添加到 3 升的乙醇中，生成了由粗聚合物構成之沉澱物。濾取所生成之粗聚合物，溶解於四氫呋喃 1.5 升，藉此獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加於 28 升水中，使聚合物沉澱，濾取所獲得之沉澱物之後進行真空乾燥，藉此獲得了粉末狀的聚合物 A-6。測定該聚合物 A-6 的重量平均分子量 (Mw) 之結果，為 20,000。

【0317】 <合成例 7>

[源自 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-二胺基二苯醚及甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的聚醯亞胺前驅物(A-7:具有自由基聚合性基團之聚醯亞胺前驅

物)的合成]

在合成例 6 中，使用 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 147.1g 來代替 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐 155.1g，除此以外，以與合成例 6 中記載之方法相同的方法進行反應，藉此獲得了聚合物 A-7。測定該聚合物 A-7 的重量平均分子量 (Mw) 之結果，為 22,000。

【0318】 <合成例 8>

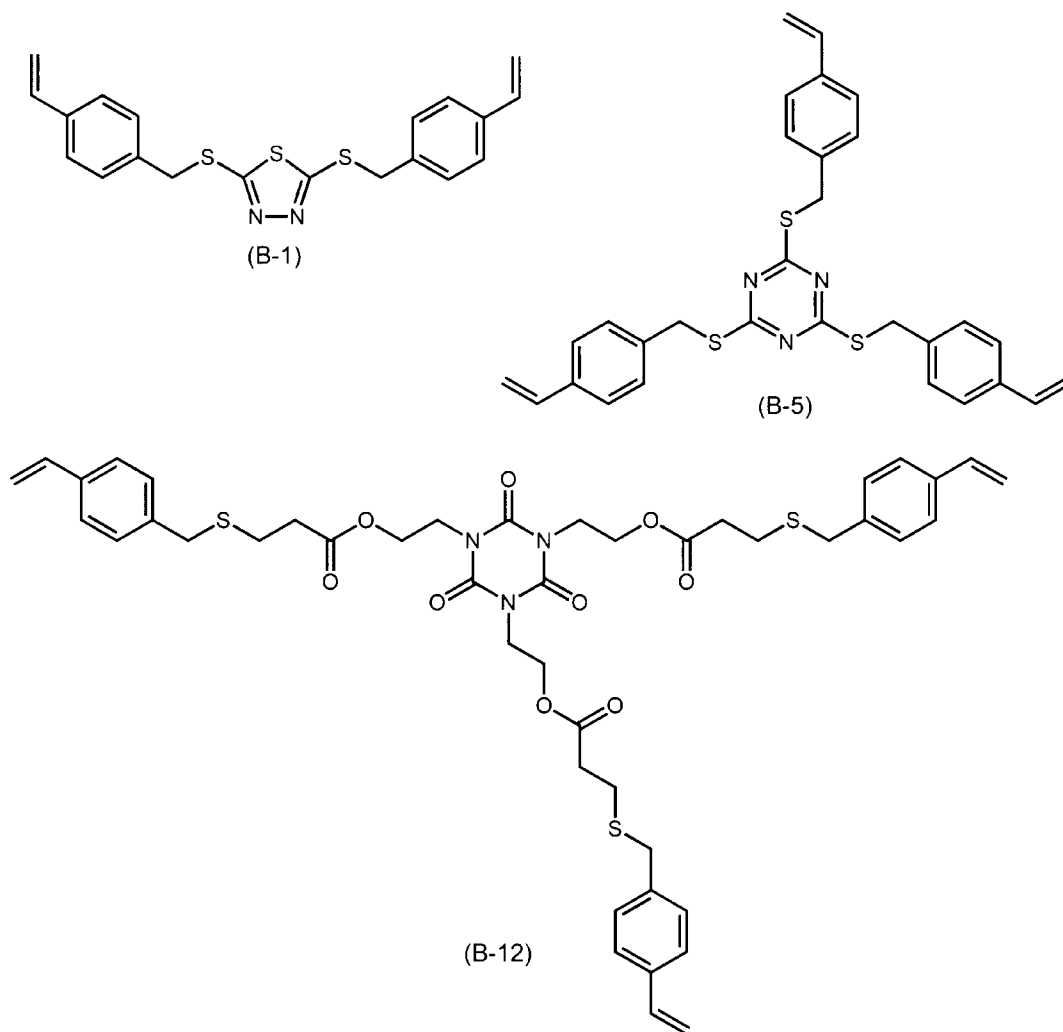
[化合物 B-1 的合成]

向三口燒瓶添加甲醇 450g、試鉍硫醇 (TCI 製) 15g、三乙胺 25.3g，並使其完全溶解。之後，一邊進行冰冷，一邊經 20 分鐘滴加了溶解於甲醇 50g 之對氯甲基苯乙烯 (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.製) 30.5g。滴加結束後，一邊進行冰冷，一般攪拌了 4 小時 (在反應液中析出晶體)。將反應液添加到純水 1,000g 中，並在室溫下攪拌 30 分鐘後，濾出了晶體。將所獲得之粗晶體在甲醇 300g、乙酸乙酯 100g 中再次漿化，並在真空下進行乾燥，藉此獲得了 11.5g 的 B-1 (產率 30%)。

【0319】 [化合物 B-5 及化合物 B-12 的合成]

將合成原料適當變更，除此以外，以與上述化合物 B-1 的合成相同的方法合成了化合物 B-5 及 B-12。化合物 B-5 及 B-12 的結構分別如下述式 (B-5) 或式 (B-12) 所示。

【0320】 [化學式 58]



【0321】 <實施例及比較例>

在各實施例中，分別混合下述表 1 或表 2 中記載之成分，藉此獲得了各硬化性樹脂組成物。又，在各比較例中，分別混合下述表 1 或表 2 中記載之成分，藉此獲得了各比較用組成物。

具體而言，表 1 或表 2 中除“溶劑”以外的欄中記載之成分的含量設為表 1 的“質量份”中記載之量，表 1 或表 2 的“溶劑”一欄中記載之成分的含量設為組成物的固體成分濃度成為表 1 或表 2 中記載之值的量。

又，例如，表 1 或表 2 的“溶劑”的“I-1/I-2”“80/20”的記載表示 I-1 與 I-2 的含量比以質量比計為 I-1:I-2=80:20。

使所獲得之硬化性樹脂組成物及比較用組成物通過細孔寬度為 0.8 μ m

的聚四氟乙烯製過濾器來進行了加壓過濾。

又，在表 1 或表 2 中，“-”的記載表示組成物不含有該成分。

【0322】 [表 1]

		實施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
固體成分濃度 (質量%)		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
聚合物前驅物	種類	A-3	A-3	A-3	A-1	A-2	A-4	A-5	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3
	質量份	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74	80.74
由式 (1-1) 表示 之化合物	種類	B-1	B-5	B-12	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	質量份	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	12.12	6.06
聚合性化合物	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C-1
	質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.06
添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
光聚合起始劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	質量份	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83	2.83
銻鹽或 熱鹼產生劑	種類	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-1	E-1	E-1	E-1
	質量份	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26
聚合抑制劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-2	F-1	F-1	F-1
	質量份	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
遷移抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-2	G-1	G-1
	質量份	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
金屬接著性 改良劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-2	H-1
	質量份	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61	1.61
溶劑	種類	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-1 /I-2
	質量比	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
評價結果	耐藥品性	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

【0323】 [表 2]

		實施例			比較例
		14	15	16	1
固體成分濃度 (質量%)		42	42	40	42
聚合物前驅物	種類	A-3	A-3	A-6 /A-7	A-6 /A-7
	質量份	80.74	80.74	43 /43	43 /43
由式 (1-1) 表示之 化合物	種類	B-1	B-1	B-1	-
	質量份	6.06	6.06	3.75	-
聚合性化合物	種類	C-2	C-3	C-1	C-1
	質量份	6.06	6.06	3	6.75
添加劑	種類	-	-	J-1	J-1
	質量份	-	-	3.5	3.5
光聚合起始劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1
	質量份	2.83	2.83	1.75	1.75
鎊鹽或 熱鹼產生劑	種類	E-1	E-1	-	-
	質量份	2.26	2.26	-	-
聚合抑制劑	種類	F-1	F-1	F-3	F-3
	質量份	0.16	0.16	0.05	0.05
遷移抑制劑	種類	G-1	G-1	-	-
	質量份	0.28	0.28	-	-
金屬接著性 改良劑	種類	H-1	H-1	H-2 /H-3	H-2 /H-3
	質量份	1.61	1.61	0.5 /0.5	0.5 /0.5
溶劑	種類	I-1 /I-2	I-1 /I-2	I-3 /I-4	I-3 /I-4
	質量比	80/20	80/20	80/20	80/20
評價結果	耐藥 品性	B	B	A	C

【0324】 表 1 或表 2 中記載之各成分的詳細內容如下。

【0325】 [聚合物前驅物]

- A-1~A-7：以上合成之 A-1~A-7

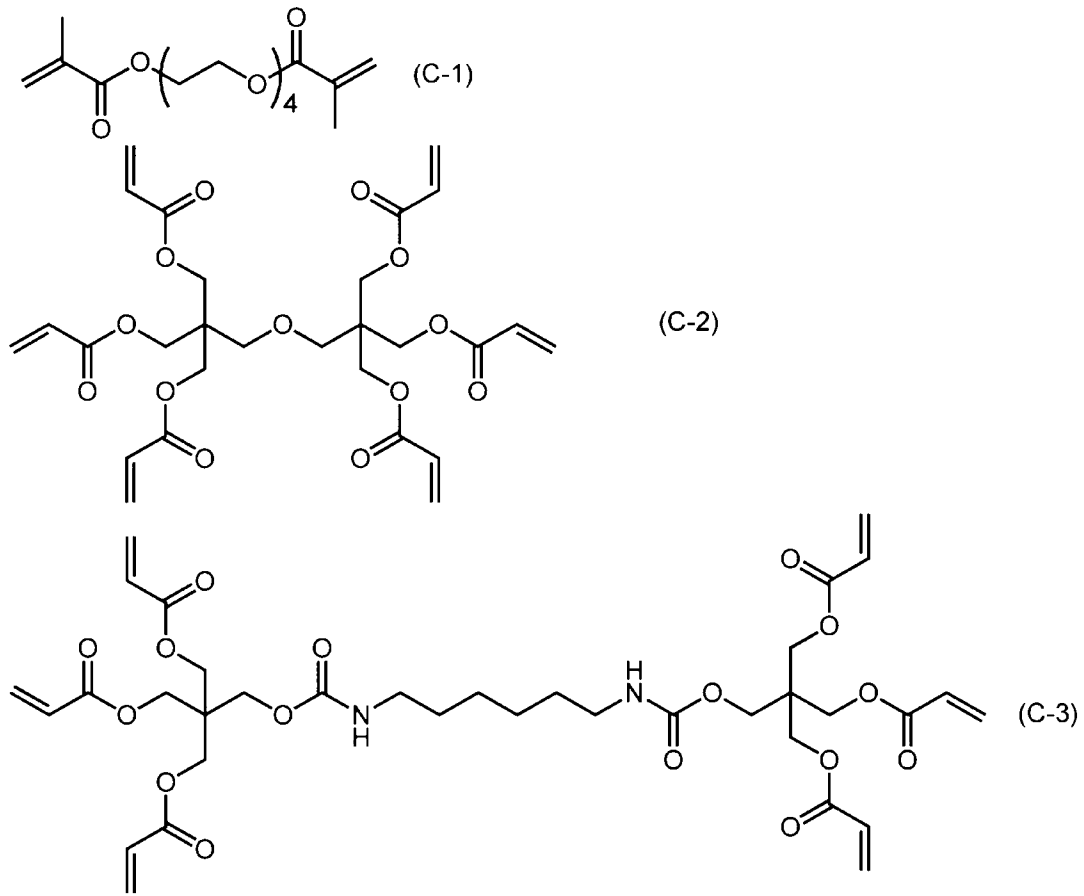
【0326】 [特定聚合性化合物]

- B-1、B-5 及 B-12：以上合成之 B-1、B-5 及 B-12

【0327】 [聚合性化合物]

- C-1~C-3：下述結構的化合物

[化學式 59]



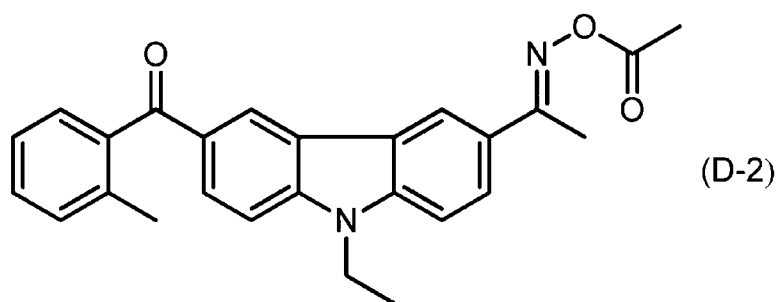
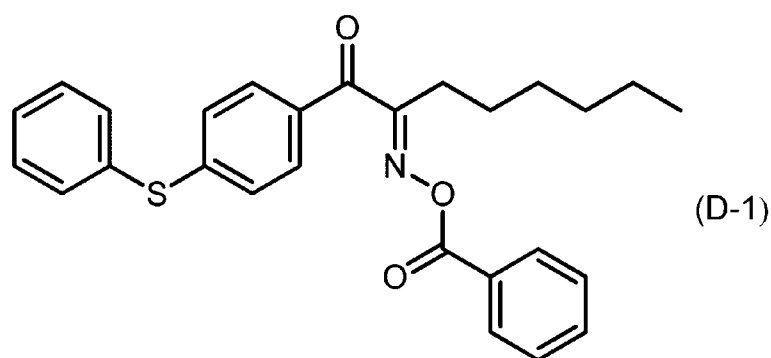
【0328】〔添加劑〕

- J-1：N-苯基二乙醇胺（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）

【0329】〔光聚合起始劑〕

- D-1 及 D-2：下述結構的化合物

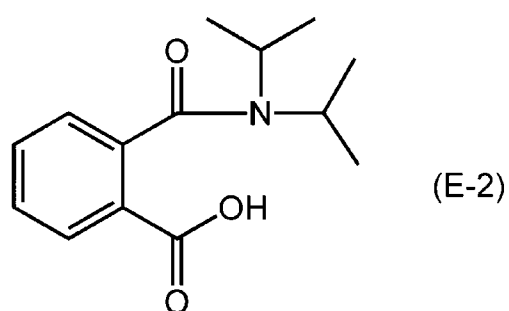
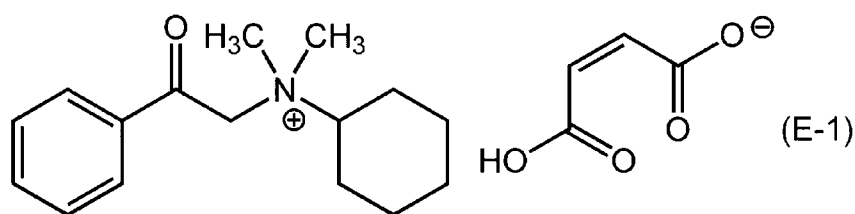
[化學式 60]



【0330】〔熱鹼產生劑〕

・ E-1～E-2：下述結構的化合物

[化學式 61]

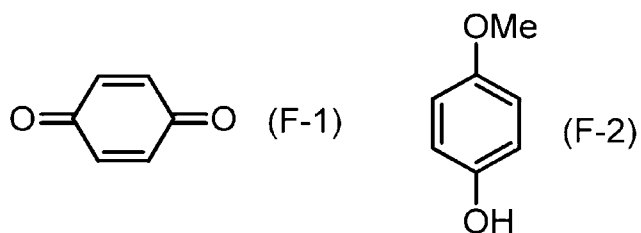


【0331】〔聚合抑制劑〕

・ F-1～F-2：下述結構的化合物

・ F-3：2-亞硝基-1-萘酚（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）

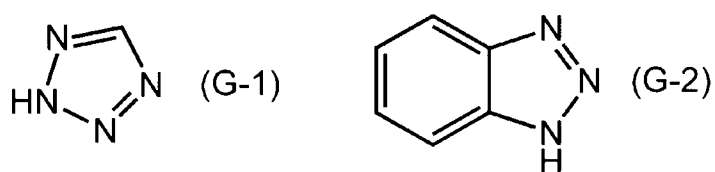
[化學式 62]



【0332】〔遷移抑制劑〕

- G-1～G-2：下述結構的化合物

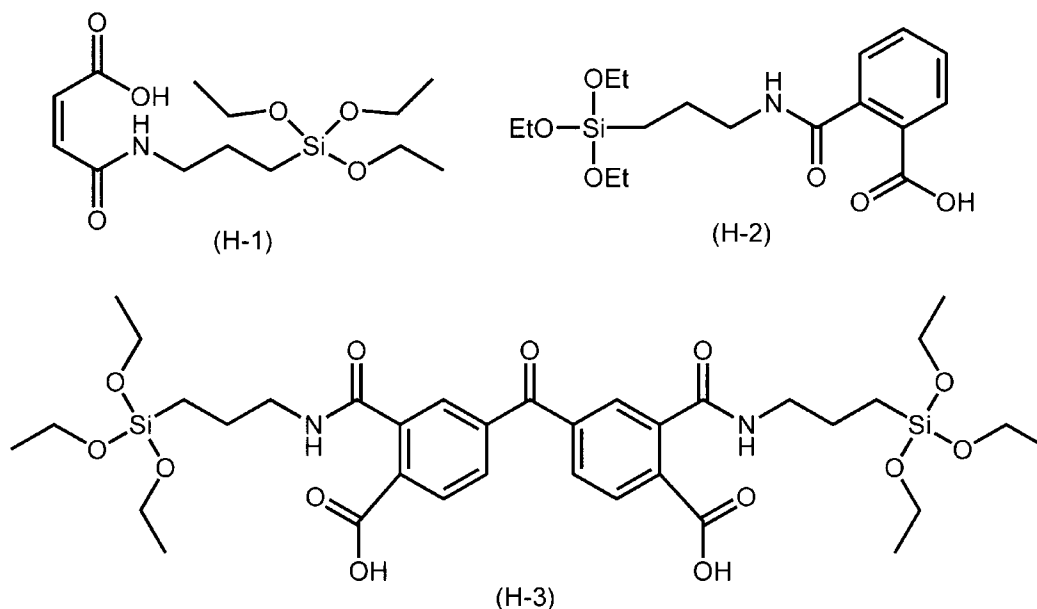
[化學式 63]



〔金屬接著性改良劑〕

- H-1～H-3：下述結構的化合物

[化學式 64]



【0333】〔溶劑〕

- I-1： γ -丁內酯（SANWAYUKA INDUSTRY CORPORATION 製）
- I-2：二甲基亞砜（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）

- I-3：N-甲基-2-吡咯啉酮（Ashland 公司製）
- I-4：乳酸乙酯（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）

【0334】 <硬化膜的製造>

在各實施例及比較例中，藉由旋塗法，分別將硬化性樹脂組成物或比較用組成物適用於矽晶圓上來形成了樹脂層。將形成有上述樹脂層之矽晶圓在加熱板上，以 100℃ 乾燥 4 分鐘，在矽晶圓上形成了 20 μm 的均勻厚度的樹脂組成物層。

利用寬帶曝光機（USHIO INC.製：UX-1000SN-EH01），以 400mJ/cm² 的曝光能對矽晶圓上的樹脂組成物層進行曝光，將經曝光的樹脂組成物層在氮氣氛氣下，以 5℃/分鐘的升溫速度升溫，達到 180℃ 之後，在該溫度加熱了 2 小時。將上述加熱後的樹脂組成物層及矽晶圓浸漬於 3 質量%氟氫酸水溶液，並從矽晶圓剝離了加熱後的樹脂組成物層。將上述剝離之加熱後的樹脂組成物層作為硬化膜。

【0335】 <評價>

在各實施例及比較例中，分別用所獲得之上述硬化膜，進行了耐藥品性、斷裂伸長率及解析度的評價。

以下，記載各評價中的評價方法的詳細內容。

【0336】 [耐藥品性]

將所獲得之硬化膜在下述條件下浸漬於下述藥液中，計算了溶解速度。

藥品：二甲基亞砷（DMSO）與 25 質量%的氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液的 90:10（質量比）的混合物

評價條件：將硬化膜在藥液中，以 75℃ 浸漬 15 分鐘，比較浸漬前後的

膜厚，計算了溶解速度 (nm/分鐘)。利用橢偏儀 (Foothill 公司製 KT-22) 在塗佈面 10 處實施膜厚測定，作為其算術平均值求出了膜厚測定。

按照下述評價基準進行評價，將評價結果記載於表 1 或表 2。可以說溶解速度值越小，硬化膜的耐藥品性越優異。

【0337】 -評價基準-

A：溶解速度低於 250nm/分鐘。

B：溶解速度為 250nm/分鐘以上且低於 500nm/分鐘。

C：溶解速度為 500nm/分鐘以上。

【0338】 從以上結果可知，藉由本發明之含有含雜環聚合物前驅物及由式 (1-1) 表示之化合物之硬化性樹脂組成物的獲得之硬化膜的耐藥品性優異。

比較例 1 之硬化性樹脂組成物不含有由式 (1-1) 表示之化合物。可知藉由該比較例 1 之硬化性樹脂組成物獲得之硬化膜的耐藥品性差。

【0339】 <實施例 101>

藉由旋塗法將實施例 1 中使用的硬化性樹脂組成物層狀適用於形成有銅薄層之樹脂基材的表面，在 100°C 下乾燥 5 分鐘，藉此形成膜厚 20 μ m 的硬化性樹脂組成物層之後，用步進機 (Nikon Corporation 製，NSR1505 i6) 進行了曝光。經由遮罩 (圖案為 1:1 線與空間，線寬為 10 μ m 的二元遮罩)，在波長 365nm 下進行了曝光。曝光之後，用環戊酮顯影 30 秒，用 PGMEA 沖洗 20 秒而得到了層的圖案。

接著，在 230°C 下加熱 3 小時而形成了再配線層用層間絕緣膜。該再配線層用層間絕緣膜的絕緣性優異。

又，使用該等再配線層用層間絕緣膜製造了半導體器件之結果，確認到正常工作。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

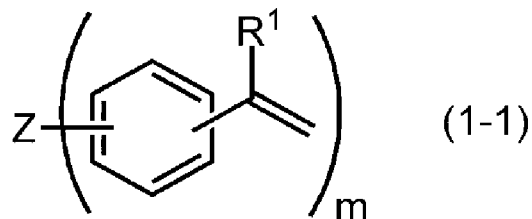
【請求項 1】一種硬化性樹脂組成物，其係包含：

選自包括聚醯亞胺前驅物及苯并呋啶前驅物之群組中之至少 1 種聚合物前驅物；

在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物；及

光自由基聚合起始劑，

其中前述在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物係由下述式 (1-1) 表示之化合物，

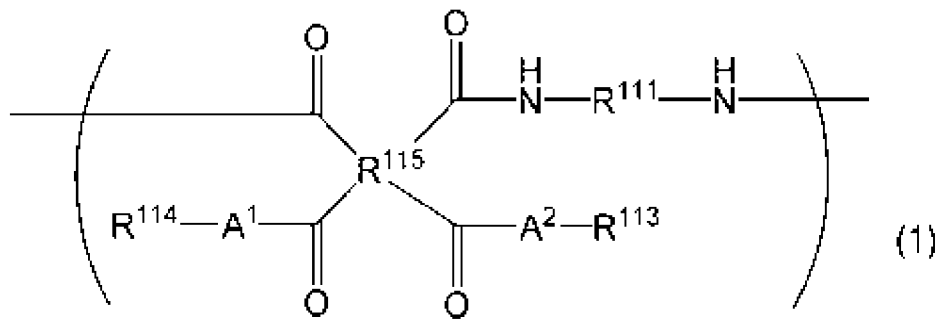


在式 (1-1) 中，Z 係選自包括 2 價以上的飽和脂肪族烴基、2 價以上的不飽和脂肪族烴基、烴環基、-O-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C(R^A)=N-、-C(=O)-、雜環基及該等鍵結 2 個以上之基團之群組中之 m 價連結基，R^A 係氫原子、烷基或芳基，R^A 存在複數個時，複數個 R^A 可以相同，亦可以不同，R¹ 分別獨立地表示氫原子，m 表示 2~6 的整數。

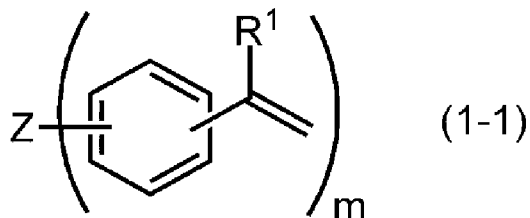
【請求項 2】一種硬化性樹脂組成物，其係包含：

聚醯亞胺前驅物，具有由下述式 (1) 表示之重複單元；及

在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物係由下述式 (1-1) 表示之化合物，



在式(1)中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 $-NH-$ ， R^{111} 表示2價有機基團， R^{115} 表示4價有機基團， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或1價有機基團， R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個包含自由基聚合性基團，



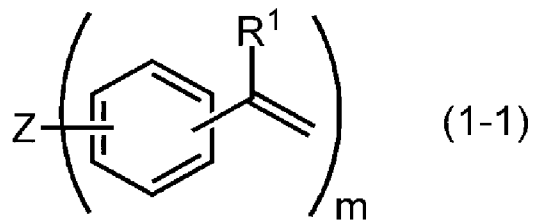
在式(1-1)中， Z 係選自包括2價以上的飽和脂肪族烴基、2價以上的不飽和脂肪族烴基、烴環基、 $-O-$ 、 $-N(R^A)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(R^A)=N-$ 、 $-C(=O)-$ 、雜環基及該等鍵結2個以上之基團之群組中之 m 價連結基， R^A 係氫原子、烷基或芳基， R^A 存在複數個時，複數個 R^A 可以相同，亦可以不同， R^1 分別獨立地表示氫原子， m 表示2~6的整數。

【請求項3】一種硬化性樹脂組成物，係用於形成再配線層用層間絕緣膜，前述硬化性樹脂組成物係包含：

選自包括聚醯亞胺前驅物及苯并呋啶前驅物之群組中之至少1種聚合物前驅物；及

在分子內具有2個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物，

前述在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物係由下述式 (1-1) 表示之化合物，



在式 (1-1) 中，Z 係選自包括 2 價以上的飽和脂肪族烴基、2 價以上的不飽和脂肪族烴基、烴環基、-O-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C(R^A)=N-、-C(=O)-、雜環基及該等鍵結 2 個以上之基團之群組中之 m 價連結基，R^A 係氫原子、烷基或芳基，R^A 存在複數個時，複數個 R^A 可以相同，亦可以不同，R¹ 分別獨立地表示氫原子，m 表示 2~6 的整數。

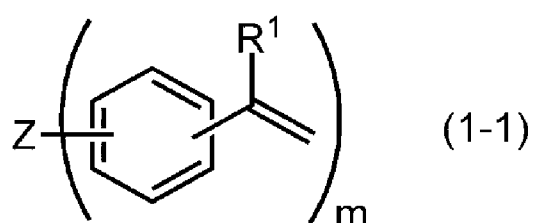
【請求項 4】一種硬化性樹脂組成物，其係包含：

選自包括聚醯亞胺前驅物及苯并呋唑前驅物之群組中之至少 1 種聚合物前驅物；及

在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物，

前述在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物係由下述式 (1-1) 表示之化合物，

前述在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物中的 sp³ 碳與除 Z 中的氫原子以外的所有原子數的比例為 0.2~0.4，



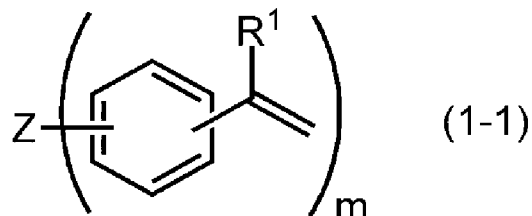
在式(1-1)中，Z係選自包括2價以上的飽和脂肪族烴基、2價以上的不飽和脂肪族烴基、烴環基、-O-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C(R^A)=N-、-C(=O)-、雜環基及該等鍵結2個以上之基團之群組中之m價連結基，R^A係氫原子、烷基或芳基，R^A存在複數個時，複數個R^A可以相同，亦可以不同，R¹分別獨立地表示氫原子，m表示2~6的整數。

【請求項5】一種硬化性樹脂組成物，其係包含：

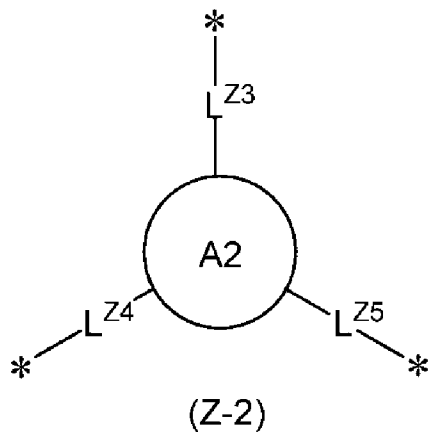
選自包括聚醯亞胺前驅物及苯并呋啶前驅物之群組中之至少1種聚合物前驅物；及

在分子內具有2個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物，

前述在分子內具有2個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物係由下述式(1-1)表示之化合物，



在式(1-1)中，Z係由下述式(Z-2)表示之基團，R¹表示氫原子，m為3，



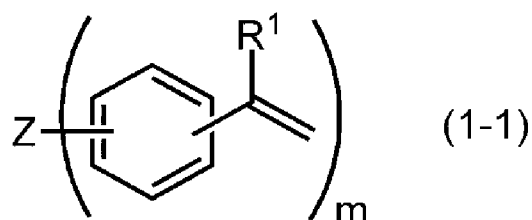
在式 (Z-2) 中，A2 表示烴環基或雜環基， $L^{Z3} \sim L^{Z5}$ 分別獨立地表示選自包括伸烷基、伸烯基、烴環基、-O-、-S-、-N (R^A) -、-C (=O) -O-、-C (R^A) =N-、-C (=O) -、-S (=O)₂-、雜環基及該等鍵結 2 個以上之基團之群組中之 2 價連結基， R^A 表示氫原子、烷基或芳基， R^A 存在複數個時，複數個 R^A 可以相同，亦可以不同，* 分別獨立地表示與式 (1-1) 中的苯環的鍵結部位。

【請求項 6】一種硬化性樹脂組成物，其係包含：

選自包括聚醯亞胺前驅物及苯并呋啶前驅物之群組中之至少 1 種聚合物前驅物；及

在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物，

前述在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環之化合物係由下述式 (1-1) 表示之化合物，



在式(1-1)中，Z係選自包括2價以上的飽和脂肪族烴基、2價以上的不飽和脂肪族烴基、烴環基、-O-、-S-、-N(R^A)-、-C(=O)-O-、-C(R^A)=N-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、雜環基及該等鍵結2個以上之基團之群組中之m價連結基，R^A係氫原子、烷基或芳基，R^A存在複數個時，複數個R^A可以相同，亦可以不同，R^I分別獨立地表示氫原子，m表示2~6的整數，

前述Z包含選自包括吡咯環、吡啶環、咪唑環、三唑環、四唑環、異噁唑環、噁唑環、噁二唑環、異噻唑環、噻唑環、噻二唑環、噻三唑環、吡啶環、吡啶環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環、苯并噻唑環、苯并噻二唑環、吡啶環、嗒吡啶環、噻吡啶環、吡吡啶環、三吡啶環、喹啉環、喹啉環、喹啉環及噻吩環之群組中之至少1種雜環作為上述雜環基中的雜環。

【請求項7】如請求項1至請求項5之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中

前述Z包含選自包括吡咯環、吡啶環、咪唑環、三唑環、四唑環、異噁唑環、噁唑環、噁二唑環、異噻唑環、噻唑環、噻二唑環、噻三唑環、吡啶環、吡啶環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環、苯并噻唑環、苯并噻二唑環、吡啶環、嗒吡啶環、噻吡啶環、吡吡啶環、三吡啶環、喹啉環、喹啉環、喹啉環及噻吩環之群組中之至少1種雜環作為上述雜環基中的雜環。

【請求項8】如請求項1至請求項3、請求項5與請求項6之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中

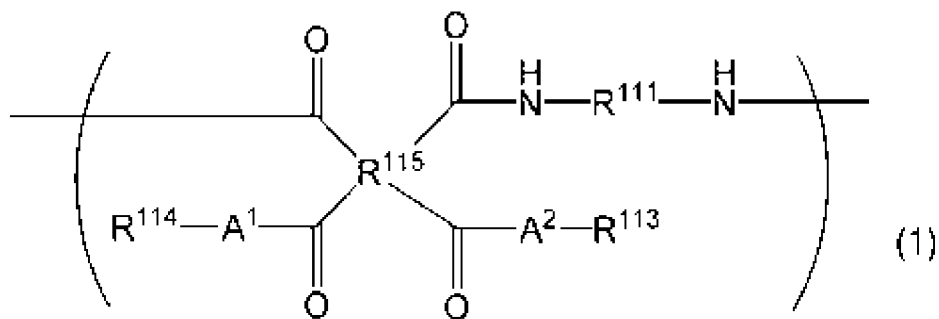
前述在分子內具有2個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環

之化合物中的 sp^3 碳與除 Z 中的氫原子以外的所有原子數的比例為 0.2~0.4。

【請求項 9】如請求項 2 至請求項 6 之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係進一步包含光自由基聚合起始劑。

【請求項 10】如請求項 1、請求項 3 至請求項 6 之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係包含聚醯亞胺前驅物作為前述聚合物前驅物。

【請求項 11】如請求項 10 所述之硬化性樹脂組成物，其中
前述聚醯亞胺前驅物具有由下述式 (1) 表示之重複單元，



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

【請求項 12】如請求項 11 所述之硬化性樹脂組成物，其中

前述式 (1) 的 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個包含自由基聚合性基團。

【請求項 13】如請求項 1、請求項 2、請求項 4 至請求項 6 之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 14】如請求項 1 至請求項 6 之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中

前述在分子內具有 2 個以上由可以被取代的乙烯基直接鍵結之芳香環

之化合物的分子量為 200~2,000。

【請求項 15】如請求項 1 至請求項 6 之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係進一步包含鎊鹽。

【請求項 16】一種硬化膜，其係藉由硬化請求項 1 至請求項 15 之任一項所述之硬化性樹脂組成物而成。

【請求項 17】一種積層體，其係包含 2 層以上的請求項 16 所述之硬化膜，在任意前述硬化膜彼此之間包含金屬層。

【請求項 18】一種硬化膜的製造方法，其係包括將請求項 1 至請求項 15 之任一項所述之硬化性樹脂組成物適用於基材而形成膜之膜形成製程。

【請求項 19】如請求項 18 所述之硬化膜的製造方法，其係包括對前述膜進行曝光之曝光製程及對前述膜進行顯影之顯影製程。

【請求項 20】如請求項 18 或請求項 19 所述之硬化膜的製造方法，其係包括在 50°C~450°C 下加熱前述膜之加熱製程。

【請求項 21】一種半導體器件，其係包含請求項 16 所述之硬化膜或請求項 17 所述之積層體。