202419523

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202419523 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：112132313 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl.： *C08G73/10 (2006.01)* *C08G73/12 (2006.01)*
C08L79/08 (2006.01) *C08K5/29 (2006.01)*
C08K5/3437 (2006.01) *C08K5/3445 (2006.01)*
C08K5/3462 (2006.01) *C08K5/3472 (2006.01)*
C08K5/45 (2006.01) *C08K5/47 (2006.01)*
C08K5/5397 (2006.01) *G03F7/004 (2006.01)*
G03F7/038 (2006.01) *G03F7/039 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *G03F7/32 (2006.01)*
B32B15/08 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*
H01L23/532 (2006.01)

(30)優先權：2022/08/30 日本 2022-137028

(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：浅川大輔 ASAKAWA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

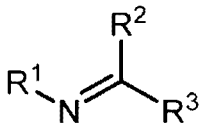
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 149 頁

(54)名稱

樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件

(57)摘要

一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件，該樹脂組成物含有：選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂；及由式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3 ～ 30 的化合物 A，式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。



(A-1)

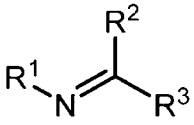
202419525

【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件

【中文】

一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件，該樹脂組成物含有：選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂；及由式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物 A，式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。


(A-1)

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件。

【先前技術】

【0002】 如今，在各種領域中，正在利用由含有樹脂之樹脂組成物來製造之樹脂材料之技術。

例如，聚醯亞胺等環化樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此適用於各種用途。作為上述用途，並無特別限定，若以定裝用半導體元件為例，則可以列舉作為絕緣膜、密封件的材料或保護膜的利用。又，亦可用作可撓性基板的基膜、覆蓋膜等。

【0003】 例如，在上述之用途中，聚醯亞胺等環化樹脂以含有環化樹脂或聚醯亞胺前驅物等環化樹脂的前驅物之樹脂組成物的形態被使用。

例如藉由塗布等將此種樹脂組成物適用於基材上形成感光膜，之後依據需要進行曝光、顯影、加熱等，藉此能夠在基材上形成硬化物。

聚醯亞胺前驅物等上述環化樹脂的前驅物例如藉由加熱被環化而在硬化物中成為聚醯亞胺等環化樹脂。

樹脂組成物能夠藉由公知的塗布方法等來適用，因此，可以說例如所

適用之樹脂組成物的適用時的形狀、大小、適用位置等設計自由度高等製造上的適應性優異。從除了聚醯亞胺等環化樹脂所具有之高性能以外，此種製造上的適應性亦優異的觀點而言，上述樹脂組成物在產業上的應用拓展越發令人期待。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載有一種硬化性樹脂組成物，其含有（A）鹼可溶性樹脂、（B）共聚物樹脂、（C）產生自由基及鹼之光聚合起始劑、（D）環氧樹脂及（E）黑色著色劑，其特徵為，上述（A）鹼可溶性樹脂含有（A1）含羧基之醯亞胺樹脂，相對於上述硬化性樹脂組成物的固體成分總質量，上述（E）黑色著色劑的含量為 1.0 質量%以上。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開平 10-186659 號公報

【0006】 在用於獲得硬化物之樹脂組成物中，要求所獲得之硬化物即使暴露於高溫條件之後與基材的密接性亦優異。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的在於提供一種所獲得之硬化物即使暴露於高溫條件之後與基材的密接性亦優異的樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、上述硬化物的製造方法、上述積層體的製造方法、包括上述硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物之半導體元件。

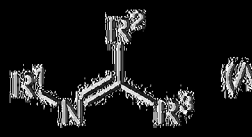
【0008】 以下，示出本發明的代表性實施態樣的例子。

＜1＞一種樹脂組成物，其含有：

選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂；及

以下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物 A。

[化學式 1]



式（A-1）中，R^1表示一價有機基，R^1中的與式（A-1）中氮鍵之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2表示氫原子或一價有機基，R^3表示一價有機基，R^2與 R^3可以鍵結而形成環結構。

<2>如<1>所述之樹脂組成物，其含有以下述式（A-2）表示之化合物作為上述化合物 A。

[化學式 2]

式（A-2）中，Ar^1及 Ar^2分別獨立地為可以具有取代基之芳香族基且為在上述芳香族基的環員及上述取代基中的至少一處具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少 1 種原子之基，R^2表示氫原子或一價有機基。

<3>如<2>所述之樹脂組成物，其中

上述 Ar^1、上述 Ar^2及上述 R^2中的至少 1 個具有酚性羥基。

<4>如<2>或<3>所述之樹脂組成物，其中

上述 Ar^1、上述 Ar^2及上述 R^2中的至少 1 個具有雜環結構。

<5>如<1>至<4>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂為紫醌亞胺或紫醌亞胺前驅物。

＜6＞如＜1＞至＜5＞之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有光聚合起始劑及聚合性化合物。

＜7＞如＜1＞至＜6＞之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

＜8＞一種硬化物，其為使＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

＜9＞一種積層體，其包含2層以上的由＜8＞所述之硬化物構成之層，並且在上述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

＜10＞一種硬化物的製造方法，其包括將＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

＜11＞如＜10＞所述之硬化物的製造方法，其包括：

曝光步驟，選擇性地對上述膜進行曝光；及

顯影步驟，使用顯影液對上述膜進行顯影而形成圖案。

＜12＞如＜10＞或＜11＞所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對上述膜進行加熱之加熱步驟。

＜13＞一種積層體的製造方法，其包括＜10＞至＜12＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜14＞一種半導體元件的製造方法，其包括＜10＞至＜12＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜15＞一種半導體元件，其包含＜8＞所述之硬化物。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，提供一種所獲得之硬化物即使暴露於高溫條件

之後與基材的密接性亦優異的樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、上述硬化物的製造方法、上述積層體的製造方法、包括上述硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物之半導體元件。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的主要實施形態進行說明。然而，本發明並不限定於所明示之實施形態。

在本說明書中，使用“～”符號表示之數值範圍係指，包括記載於“～”的前後之數值分別作為下限值及上限值之範圍。

在本說明書中，“步驟”這一術語係指，不僅包括獨立的步驟，只要能夠達成該步驟的預期作用，則亦包括無法與其他步驟明確區分之步驟。

在本說明書中之基（原子團）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記包括不具有取代基之基（原子團）的同時亦包括具有取代基之基（原子團）。例如，“烷基”不僅包括不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

在本說明書中，只要無特別說明，則“曝光”不僅包括利用光之曝光，亦包括利用電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為用於曝光之光，可以列舉水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X 射線、電子束等活性光線或放射線。

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”這兩者或其中任一者，“（甲基）丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”這兩

者或其中任一者，“（甲基）丙烯醯基”表示“丙烯醯基”及“甲基丙烯醯基”這兩者或其中任一者。

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，總固體成分係指組成物的所有成分中除溶劑之外的成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度為除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，只要無特別說明，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為利用凝膠滲透層析（GPC）法測定之值，定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，例如，利用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製造），將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000（以上為 TOSOH CORPORATION 製造）串聯而用作管柱，藉此能夠求出重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）。只要無特別說明，該等分子量使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液進行測定。其中，溶解性較低的情況等，在 THF 不適合作為洗提液的情況下，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，只要無特別說明，GPC 測定中的檢測使用波長 254nm 的 UV 射線（紫外線）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，只要在所關注之複數層中成為基準之層的上側或下側存在其他層即可。亦即，可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步介入有第 3 層或要素，成為基準之層與上述其他層無需接觸。只要無特別說明，將對基材堆疊層

之方向稱為“上”，或在存在樹脂組成物層時，將從基材朝向樹脂組成物層的方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。再者，這種上下方向的設定係為了便於說明本說明書，在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦有可能與鉛垂向上方向不同。

在本說明書中，只要無特別說明，組成物可以含有對應於該成分之 2 種以上的化合物作為組成物中所含之各成分。又，只要無特別說明，組成物中的各成分的含量係指對應於該成分之所有化合物的合計含量。

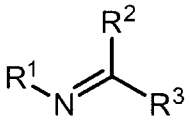
在本說明書中，只要無特別說明，溫度為 23℃，氣壓為 101,325Pa（1 個大氣壓），相對濕度為 50%RH。

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0011】 （樹脂組成物）

本發明的樹脂組成物含有選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂、及由下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物 A。

[化學式 3]



(A-1)

式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。

【0012】 本發明的樹脂組成物用於形成（供於曝光及顯影之）感光膜為較佳，用於形成（供於曝光及使用包含有機溶劑之顯影液之顯影之）膜

為較佳。

本發明的樹脂組成物例如能夠用於形成半導體元件的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等，用於形成再配線層用層間絕緣膜為較佳。

尤其，本發明的樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜亦為本發明的較佳態樣之一。

又，本發明的樹脂組成物可以用於形成供於正型顯影之感光膜，亦可以用於形成供於負型顯影之感光膜。

在本發明中，負型顯影係指在曝光及顯影中藉由顯影去除非曝光部之顯影，正型顯影係指藉由顯影去除曝光部之顯影。

作為上述曝光方法、上述顯影液及上述顯影方法，例如，可以使用在後述硬化物的製造方法的說明中的曝光步驟中說明之曝光方法、在顯影步驟中說明之顯影液及顯影方法。

【0013】 依據本發明的樹脂組成物，可獲得即使暴露於高溫條件之後與基材（尤其金屬基材，進而銅基材）的密接性亦優異的硬化物。

獲得上述效果之機理尚不明確，但推測如下。

【0014】 本發明的樹脂組成物含有具有特定的結構之化合物 A。

一直以來，為了提高由樹脂組成物形成之硬化物與基材的密接性，進行將具有氮原子之化合物摻合到樹脂組成物中之技術。

在此，認為，藉由增加上述化合物中的氮原子數，可以進一步提高上述密接性。

然而，上述化合物有時熱穩定性低，例如當暴露於高溫條件時，有時無法維持密接性。

例如，在先前文獻 1 中記載有 2-吡啶甲醛（2-pyridinecarbaldehyde）=2-吡啶基腙（2-pyridyl hydrazone），但該化合物具有氮原子以單鍵與作為希夫鹼部位之 C=N 鍵中的氮原子直接鍵結之結構。已知，具有此種結構之化合物在高溫條件下容易分解。

在本說明書中，某一結構與某一結構直接鍵結係指結構彼此之間不經由連結基等而鍵結。

本發明之化合物 A 具有由式（A-1）表示之結構。認為，由於由式（A-1）表示之化合物如上所述並非氮原子而是碳原子與作為希夫鹼部位之 C=N 鍵中的氮原子直接鍵結，因此耐熱性優異，並且化合物 A 在高溫條件下亦不易分解。

認為，其結果，由本發明的樹脂組成物獲得之硬化物即使暴露於高溫條件之後與基材（尤其金屬基材，進而銅基材）的密接性優異。

通常，當欲提高與基材的密接性時，有時採用增加化合物中的氮原子數之措施。然而，發現了本發明並非單純地增加氮原子數，而是藉由導入如上所述並非氮原子而是碳原子與作為希夫鹼部位之 C=N 鍵中的氮原子直接鍵結之結構，可獲得即使暴露於高溫條件之後亦能夠提高與基材的密接性之效果。此種效果從先前文獻無法預料。

又，如上所述，本發明之化合物 A 為熱穩定性高的化合物，認為此種化合物在組成物的保管中亦不易分解。認為，其結果，含有此種化合物 A 之組成物的組成物本身的穩定性（組成物穩定性）亦優異。

【0015】 在此，在專利文獻 1 中未記載有含有環化樹脂的前驅物及化合物 A 之組成物。

【0016】 以下，對本發明的樹脂組成物中所含之成分詳細地進行說明。

【0017】 ＜特定樹脂＞

本發明的樹脂組成物含有選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂（特定樹脂）。

環化樹脂為在主鏈結構中含有醯亞胺環結構或噁唑環結構之樹脂為較佳。

在本發明中，“主鏈”表示樹脂分子中相對最長的鍵結鏈，“側鏈”係指除此以外的鍵結鏈。

作為環化樹脂，可以列舉聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物係指因外部刺激產生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂，因熱產生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂為較佳，因熱產生閉環反應而形成環結構從而成為環化樹脂之樹脂為更佳。

作為環化樹脂的前驅物，可以列舉聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物等。

亦即，樹脂組成物含有選自由聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺醯亞胺前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂作為特定樹脂為較佳。

樹脂組成物含有聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂為較佳。

特定樹脂具有聚合性基為較佳，含有自由基聚合性基為更佳。

當特定樹脂具有自由基聚合性基時，本發明的樹脂組成物含有自由基聚合起始劑為較佳，含有自由基聚合起始劑且含有自由基交聯劑為更佳。

依據需要，能夠進一步含有增感劑。由此種樹脂組成物例如形成負型感光膜。

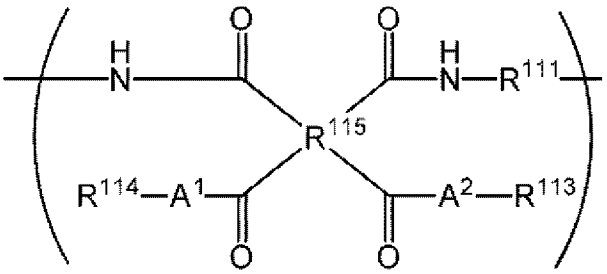
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

當特定樹脂具有酸分解性基時，樹脂組成物含有光酸產生劑為較佳。由此種樹脂組成物例如形成作為化學增幅型的正型感光膜或負型感光膜。

【0018】 〔聚醯亞胺前驅物〕

在本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物的其種類等並無特別限定，含有由下述式（2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 4]



(2)

式（2）中，A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NR^z-，R^{111} 表示二價有機基，R^{115} 表示四價有機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^z 表示氫原子或一價有機基。

【0019】 式（2）中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NR^z-，氧原子為較佳。

R^z 表示氫原子或一價有機基，氫原子為較佳。

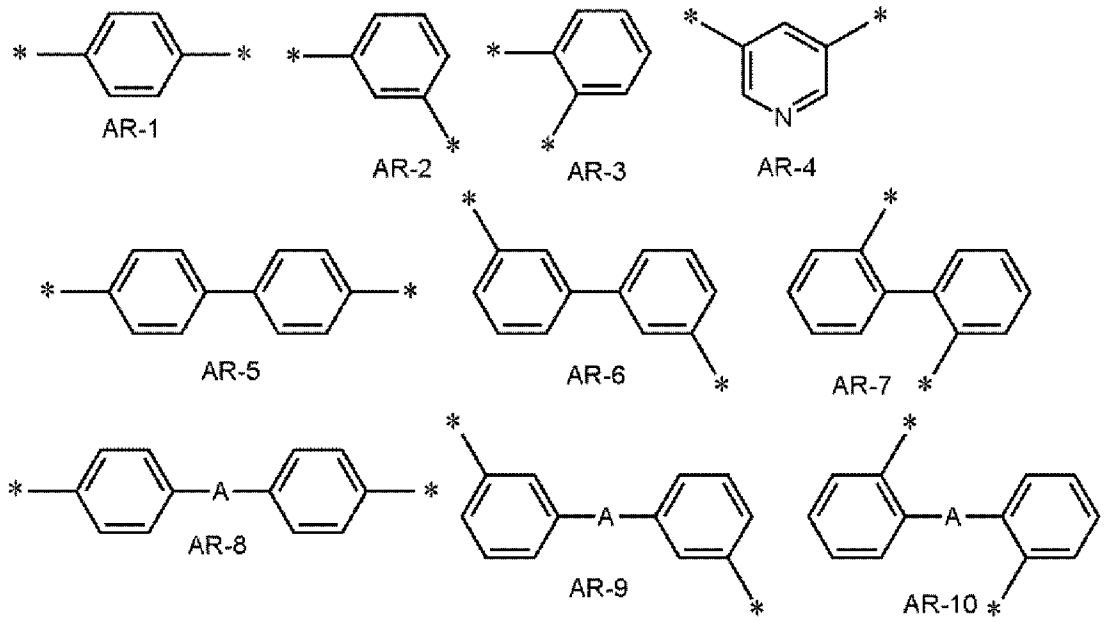
式（2）中的 R^{111} 表示二價有機基。作為二價有機基，可以例示含有直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基，碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等的組合構成之基為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之基為更佳。

上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被含有雜原子之基取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被含有雜原子之基取代。作為式(2)中的 R^{111} 的例子，可以列舉由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示之基，由-Ar-L-Ar-表示之基為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為單鍵或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-或者由上述 2 個以上的組合構成之基。該等的較佳範圍如上所述。

【0020】 R^{111} 衍生自二胺為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中使用之二胺，可以列舉直鏈或支鏈脂肪族、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。

具體而言，R^{111} 為含有碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等的組合構成之基之二胺為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之二胺為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被含有雜原子之基取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被含有雜原子之基取代。作為含有芳香族基之基的例子，可以列舉下述基。

【0021】 [化學式 5]



式中，A 表示單鍵或二價連結基，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-C（=O）-、-S-、-SO_2-、-NHCO-或該等的組合中之基為較佳，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-C（=O）-、-S-或者-SO_2-中之基為更佳，-CH_2-、-O-、-S-、-SO_2-、-C（CF_3）$_2$-或-C（CH_3）$_2$-為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0022】 作為二胺，具體而言，可以列舉 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷或 1,6-二胺基己烷；

1,2-或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-、1,3-或 1,4-二胺基環己烷、1,2-、1,3-或 1,4-雙（胺甲基）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；

間苯二胺或對苯二胺、二胺基甲苯、4,4’-或 3,3’-二胺基聯苯、4,4’-或 3,3-二胺基二苯醚、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯基碸、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯硫醚、4,4’-或 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）碸、雙（4-胺基-3-羥基苯基）碸、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]碸、雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]碸、雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]碸、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’-二胺基二苯基碸、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）芴、4,4’-二甲基-3,3’-二胺基二苯基碸、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、2,4-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、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷、2,7-二胺基芴、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）二苯基碸、4,4’-雙（3-胺基-5-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、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’-六氟聯甲苯胺或 4,4’-二胺基四聯苯中之至少 1 種二胺。

【0023】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030～0031 段中記載之二胺（DA-1）～（DA-18）亦較佳。

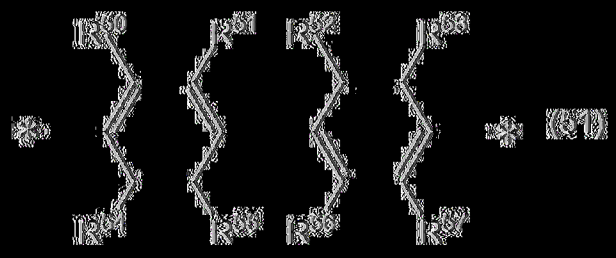
【0024】 又，亦可較佳地使用國際公開第 2017/038598 號的 0032～0034 段中記載之在主鏈上具有 2 個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

【0025】 從所獲得之有機膜的柔軟性的觀點而言，R^{111} 由-Ar-L-Ar-表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為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-或者由上述 2 個以上的組合構成之基。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以被氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-或-SO_2-為較佳。此處的脂肪族烴基為伸烷基為較佳。

【0026】 又，從 i 射線透射率的觀點而言，R^{111} 為由下述式（51）或式（61）表示之二價有機基為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得性的觀點而言，由式（61）表示之二價有機基為更佳。

式（51）

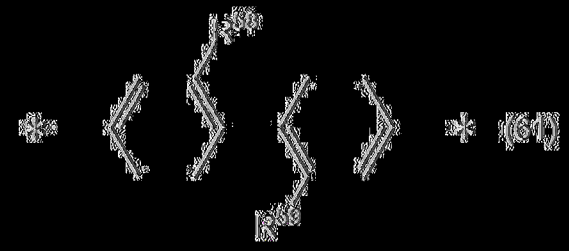
[化學式 6]



式（51）中，R^{50}～R^{57}分別獨立地為氫原子、氟原子或一價有機基，R^{50}～R^{57}中的至少1個為氟原子、甲基或三氟甲基，*分別獨立地表示與式（2）中的氮原子的鍵結部位。

作為R^{50}～R^{57}的一價有機基，可以列舉碳數1～10（較佳為碳數1～6）的未經取代之烷基、碳數1～10（較佳為碳數1～6）的氟化烷基等。

[化學式7]



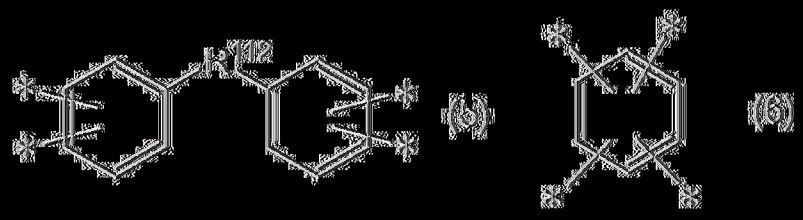
式（61）中，R^{58}及R^{59}分別獨立地為氫原子、甲基或三氟甲基，*分別獨立地表示與式（2）中的氮原子的鍵結部位。

作為賦予式（51）或式（61）的結構之二胺，可以列舉2,2'-二甲基聯苯胺、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。該等可以使用1種或組合使用2種以上。

[0027] 式（2）中的R^{115}表示四價有機基。作為四價有機基，含有芳香環之四價有機基為較佳，由下述式（5）或式（6）表示之基為更佳。

式（5）或式（6）中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式8]

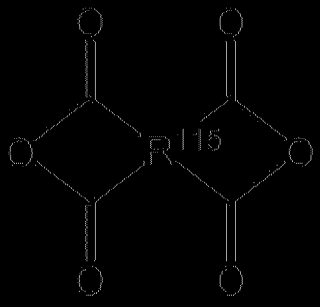


式（5）中，R^{112} 為單鍵或 2 價連結基，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2- 及 -NHCO-、以及該等的組合中之基為較佳，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S- 及 -SO_2- 中之基為更佳，選自由 CH_2、$C(CF_3)_2$、$C(CH_3)_2$、-O-、-CO-、-S- 及 -SO_2- 組成之群組中之 2 價基為進一步較佳。

[0028] 具體而言，R^{115} 可以列舉從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘存之四羧酸殘基等。作為對應於 R^{115} 之結構，紫醌型被前驅物可以僅含有 1 種四羧酸二酐殘基，亦可以含有 2 種以上的四羧酸二酐殘基。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式 9]



（O）

式（O）中，R^{115} 表示四價有機基。R^{115} 的較佳範圍與式（2）中的 R^{115} 的較佳範圍相同。

[0029] 作為四羧酸二酐的具體例，可以列舉焦蜜石酸二酐（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'-二苯基碸四羧酸二酐、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-苝四羧酸二酐、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-苯四羧酸二酐以及該等的碳數 1～6 的烷基及碳數 1～6 的烷氧基衍生物。

【0030】　又，作為較佳例，亦可以列舉國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中記載之四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）。

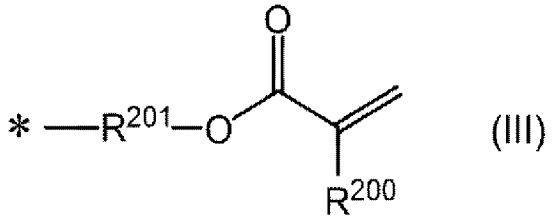
【0031】　式（2）中，亦可以為 R^{111} 及 R^{115} 中的至少一者具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111}，可以列舉雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0032】　式（2）中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。作為一價有機基，含有直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者含有聚合性基為較佳，兩者均含有聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者含有 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基，係能夠藉由熱、自由基等的作用進行交聯反應之基，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以列舉具有乙烯性不飽和鍵之基、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁烷基、苯并噁唑基、封端異氰酸酯基、胺基。作為聚醯亞胺前驅物所具有之自由基聚合性基，具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、異烯丙基、

2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基(例如，乙烯基苯基等)、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（III）表示之基等，由下述式（III）表示之基為較佳。

【0033】 [化學式 10]



(III)

【0034】 式（III）中，R^{200} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

式（III）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

式（III）中，R^{201} 表示碳數 2～12 的伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、伸環烷基或聚伸烷氧基。

R^{201} 的較佳例可以列舉伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基等伸烷基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、聚伸烷氧基，伸乙基、伸丙基等伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、環己基、聚伸烷氧基為更佳，伸乙基、伸丙基等伸烷基或聚伸烷氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷氧基係指 2 個以上的伸烷氧基直接鍵結之基。聚伸烷氧基中所含之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同或不同。

當聚伸烷氧基含有伸烷基不同的複數種伸烷氧基時，聚伸烷氧基中的伸烷氧基的排列可以為無規排列，亦可以為具有嵌段之排列，亦可以為具有交替等圖案之排列。

上述伸烷基的碳數（當伸烷基具有取代基時，包括取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～6 為更佳，2～5 為進一步較佳，2～4 為更進一步較佳，2 或 3 為更進一步較佳，2 為尤佳。

又，上述伸烷基可以具有取代基。作為較佳取代基，可以列舉烷基、芳基、鹵素原子等。

又，聚伸烷氧基中所含之伸烷氧基的數量（聚伸烷氧基的重複數）為 2～20 為較佳，2～10 為更佳，2～6 為進一步較佳。

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點而言，聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結之基為較佳，聚乙烯氧基或聚丙烯氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結而成之基中，乙烯氧基和丙烯氧基可以無規排列，亦可以形成嵌段來排列，亦可以排列成交替等圖案狀。該等基中的乙烯氧基等的重複數的較佳態樣如上所述。

【0035】 式（2）中，當 R^{113} 為氫原子時或 R^{114} 為氫原子時，聚醯亞胺前驅物可以與具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物形成共軛鹼。作為此種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以列舉 N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯酸酯。

【0036】 式（2）中，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要藉由酸的作用分解而產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基，則並無特別限定，縮醛基、縮酮基、矽基、矽基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可以列舉三級丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫哌喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基矽基、三級丁氧基羰基甲基、三甲基矽基醚基等。從曝光靈敏度的觀點而言，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

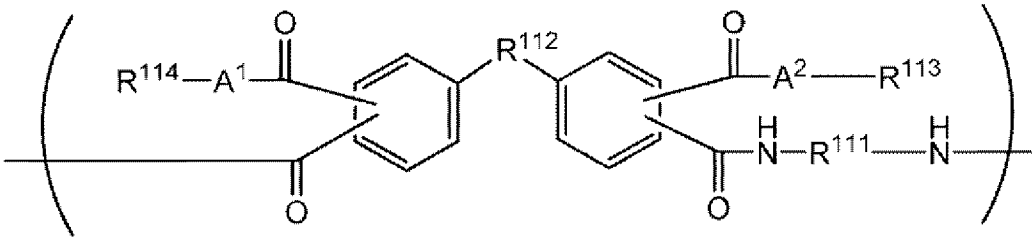
【0037】 聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0038】 又，以提高與基板的密接性為目的，聚醯亞胺前驅物可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺，可以列舉雙（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。

【0039】 由式（2）表示之重複單元為由式（2-A）表示之重複單元為較佳。亦即，在本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物中的至少 1 種為具有由式（2-A）表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由聚醯亞胺前驅物含有由式（2-A）表示之重複單元，能夠進一步增加曝光寬容度的寬度。

式（2-A）

[化學式 11]



式（2-A）中，A^1 及 A^2 表示氧原子，R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示二價有機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者為含有聚合性基之基，兩者均為含有聚合性基之基為較佳。

【0040】 A^1、A^2、R^{111}、R^{113} 及 R^{114} 的含義分別獨立地與式（2）中的

A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及 R^{114}的含義相同，較佳範圍亦相同。R^{112}的含義與式（5）中的 R^{112}的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0041】 聚醯亞胺前驅物可以含有 1 種由式（2）表示之重複單元，亦可以含有 2 種以上的由式（2）表示之重複單元。又，可以含有由式（2）表示之重複單元的結構異構物。聚醯亞胺前驅物除了含有由上述式（2）表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。

【0042】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以列舉由式（2）表示之重複單元的含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為尤佳。上述合計含量的上限並無特別限定，除了末端以外的聚醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（2）表示之重複單元。

【0043】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳，10,000～50,000 為更佳，15,000～40,000 為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的數量平均分子量（Mn）為 2,000～40,000 為較佳，3,000～30,000 為更佳，4,000～20,000 為進一步較佳。

上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，但例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

在本說明書中，分子量的分散度為藉由重量平均分子量/數量平均分子量計算之值。

又，當樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂時，至少 1

種聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺前驅物作為 1 種樹脂而計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0044】 〔聚醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯亞胺，亦可以為可溶於以有機溶劑為主成分之顯影液中之聚醯亞胺。

在本說明書中，鹼可溶性聚醯亞胺係指，在 23℃下，在 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液中溶解 0.1g 以上之聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點而言，溶解 0.5g 以上之聚醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上之聚醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並無受特別限定，但 100g 以下為較佳。

從所獲得之有機膜的膜強度及絕緣性的觀點而言，聚醯亞胺為在主鏈上具有複數個醯亞胺結構之聚醯亞胺為較佳。

【0045】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有氟原子亦較佳。

氟原子例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳，包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中作為氟化烷基為更佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之氟原子的量為 5 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0046】 -矽原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有矽原子亦較佳。

矽原子例如包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的R^{131}中為較佳，包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的R^{131}中作為後述之有機改質(聚)矽氧烷結構為更佳。

上述矽原子或上述有機改質（聚）矽氧烷結構亦可以包含在聚醯亞胺的側鏈中，但包含在聚醯亞胺的主鏈中為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之矽原子的量為 1 質量%以上為較佳，20 質量%以下為更佳。

【0047】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

聚醯亞胺可以在主鏈末端具有乙烯性不飽和鍵，亦可以在側鏈具有乙烯性不飽和鍵，但在側鏈具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

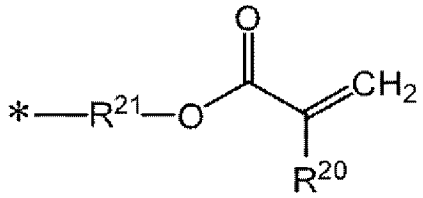
上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或 R^{131} 中為較佳，包含在 R^{132} 或 R^{131} 中作為具有乙烯性不飽和鍵之基為更佳。

在該等中，乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳，包含在 R^{131} 中作為具有乙烯性不飽和鍵之基為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等直接鍵結於芳香環且可以經取代之具有乙烯基之基、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（IV）表示之基等。

【0048】 [化學式 12]



(IV)

【0049】 式（IV）中，R^{20} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

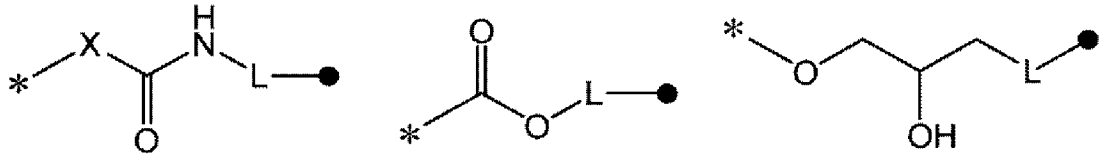
【0050】 式（IV）中，R^{21} 表示碳數 2～12 的伸烷基、-O-CH_2CH（OH）CH_2-、-C（=O）O-、-O（C=O）NH-、碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基（伸烷基的碳數為 2～12 為較佳，2～6 為更佳，2 或 3 為尤佳，伸烷氧基的重複數為 1～12 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為尤佳）或將該等組合 2 個以上而成之基。

作為上述碳數 2～12 的伸烷基，可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀或由該等的組合表示之伸烷基中的任一種。

作為上述碳數 2～12 的伸烷基，碳數 2～8 的伸烷基為較佳，碳數 2～4 的伸烷基為更佳。

【0051】 在該等中，R^{21} 為由下述式（R1）～式（R3）中的任一個表示之基為較佳，由式（R1）表示之基為更佳。

[化學式 13]



(R1)　　(R2)　　(R3)

式（R1）～（R3）中，L 表示單鍵或碳數 2～12 的伸烷基、碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基或者將該等鍵結 2 個以上而成之基，X 表示氧原子或

硫原子，*表示與其他結構的鍵結部位，●表示與式（IV）中的 R^{21} 所鍵結之氧原子的鍵結部位。

式（R1）～（R3）中，作為 L 的碳數 2～12 的伸烷基或碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基的較佳態樣與作為式（IV）的 R^{21} 的碳數 2～12 的伸烷基或碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基的較佳態樣相同。

式（R1）中，X 為氧原子為較佳。

式（R1）～（R3）中，*的含義與式（IV）中的*含義相同，較佳態樣亦相同。

由式（R1）表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有異氰酸酯基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸 2-異氰酸乙酯等）進行反應而獲得。

由式（R2）表示之結構例如藉由使具有羧基之聚醯亞胺與具有羥基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸 2-羥乙酯等）進行反應而獲得。

由式（R3）表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有縮水甘油基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸縮水甘油酯等）進行反應而獲得。

【0052】 式（IV）中，*表示與其他結構的鍵結部位，*為與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0053】 相對於聚醯亞胺的總質量之乙烯性不飽和鍵的量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.0005～0.05mol/g 為更佳。

【0054】 -具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基-

聚醯亞胺可以含有具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基，可以列舉環氧基、氧雜環丁烷基等環狀醚基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羥甲基等。

具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基的量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0055】 -極性轉換基-

聚醯亞胺可以具有酸分解性基等極性轉換基。聚醯亞胺中的酸分解性基與在上述式（2）中的 R^{113} 及 R^{114} 中進行說明之酸分解性基相同，較佳態樣亦相同。

極性轉換基例如包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的 R^{131}、R^{132}、聚醯亞胺的末端等中。

【0056】 -酸值-

當將聚醯亞胺供於鹼顯影時，從提高顯影性之觀點而言，聚醯亞胺的酸值為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。

上述酸值為 500mgKOH/g 以下為較佳，400mgKOH/g 以下為更佳，200mgKOH/g 以下為進一步較佳。

當將聚醯亞胺供於使用了以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影(例如，“溶劑顯影”)時，聚醯亞胺的酸值為 1～35mgKOH/g 為較佳，2～30mgKOH/g 為更佳，5～20mgKOH/g 為進一步較佳。

上述酸值藉由公知的方法進行測定，例如藉由 JIS K 0070：1992 中記載之方法進行測定。

作為聚醯亞胺中所含之酸基，從兼顧保存穩定性及顯影性之觀點而言，pKa 為 0～10 的酸基為較佳，3～8 的酸基為更佳。

pKa 係考慮到從酸釋放氫離子之解離反應而用其負常用對數 pKa 來表示其平衡常數 Ka 者。在本說明書中，只要無特別說明，將 pKa 設為基於 ACD/ChemSketch（註冊商標）之計算值。pKa 亦可以參閱日本化學會編“第五修訂版 化學手冊 基礎版”中刊登之值。

當酸基例如為磷酸等多價酸時，上述 pKa 為第一解離常數。

作為此種酸基，聚醯亞胺含有選自由羧基及酚性羥基組成之群組中之至少 1 種為較佳，含有酚性羥基為更佳。

【0057】 -酚性羥基-

從使利用鹼顯影液之顯影速度成為適當之觀點而言，聚醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

聚醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈具有酚性羥基。

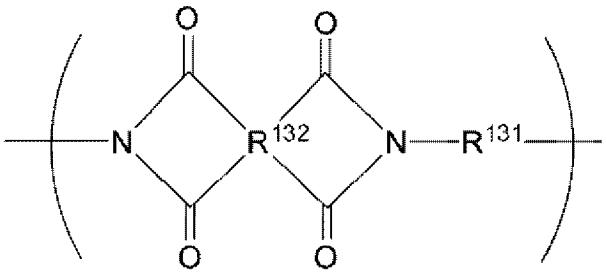
酚性羥基例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或 R^{131} 中為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之酚性羥基的量為 0.1～30mol/g 為較佳，1～20mol/g 為更佳。

【0058】 作為在本發明中所使用之聚醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構之高分子化合物，則並無特別限定，但含有由下述式（4）表示之重複單元

為較佳。

[化學式 14]



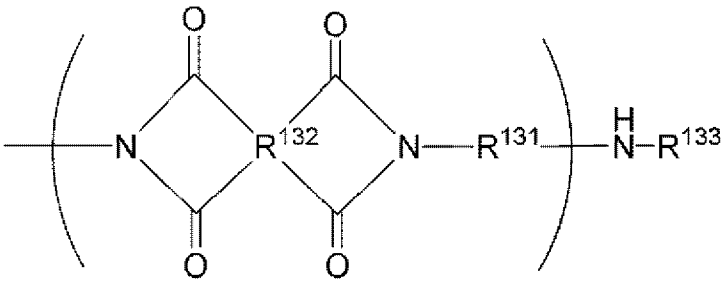
(4)

式（4）中，R^{131} 表示二價有機基，R^{132} 表示四價有機基。

當具有聚合性基時，聚合性基可以位於 R^{131} 及 R^{132} 中的至少一者上，如下述式（4-1）或式（4-2）所示，亦可以位於聚醯亞胺的末端。

式（4-1）

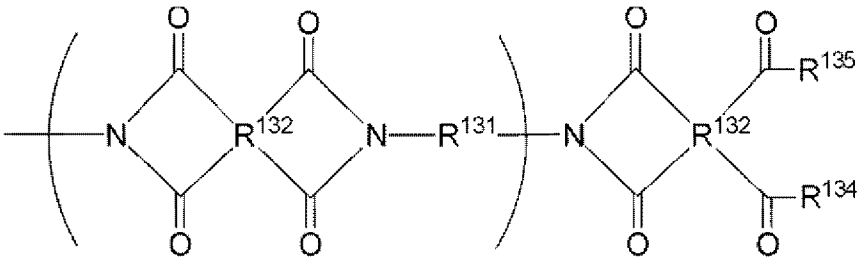
[化學式 15]



式（4-1）中，R^{133} 為聚合性基，其他基的含義與式（4）的含義相同。

式（4-2）

[化學式 16]



R^{134} 及 R^{135} 中的至少一者為聚合性基，當並非為聚合性基時為有機基，其他基的含義與式（4）的含義相同。

【0059】 作為聚合性基，可以列舉含有上述乙烯性不飽和鍵之基或具有上述乙烯性不飽和鍵之基以外的交聯性基。

R^{131} 表示二價有機基。作為二價有機基，可以例示與式（2）中的 R^{111} 相同者，較佳範圍亦相同。

作為 R^{131}，可以列舉去除二胺的胺基之後殘存之二胺殘基。作為二胺，可以列舉脂肪族、環式脂肪族或芳香族二胺等。作為具體例，可以列舉聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{111} 的例子。

【0060】 從更有效地抑制煅燒時產生翹曲之觀點而言，R^{131} 較佳為在主鏈上具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺殘基。更佳為在一分子中合計含有 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺殘基，進一步較佳為上述二胺且不含芳香環之二胺殘基。

【0061】 作為在一分子中合計含有 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺，可以列舉 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為商品名，HUNTSMAN 公司製造）、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。

【0062】 R^{132} 表示四價有機基。作為四價有機基，可以例示與式（2）中的 R^{115} 相同者，較佳範圍亦相同。

例如，作為 R^{115} 而例示之四價有機基的 4 個鍵結子與上述式（4）中的 4 個-C（=O）-部分鍵結而形成縮合環。

【0063】 R^{132} 可以列舉從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘存之四羧酸

殘基等。作為具體例，可以列舉聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{115} 的例子。從有機膜的強度的觀點而言，R^{132} 為具有 1～4 個芳香環之芳香族二胺殘基為較佳。

【0064】 在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者具有 OH 基亦較佳。更具體而言，作為 R^{131}，可以列舉 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、上述（DA-1）～（DA-18）作為較佳例，作為 R^{132}，可以列舉上述（DAA-1）～（DAA-5）作為更佳例。

【0065】 聚醯亞胺在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺中的氟原子的含量為 10 質量%以上為較佳，20 質量%以下為更佳。

【0066】 以提高與基板的密接性為目的，聚醯亞胺可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以列舉雙（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。

【0067】 為了提高樹脂組成物的保存穩定性，聚醯亞胺的主鏈末端用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑進行封端為較佳。在該等中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可以列舉苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺萘、1-羥基-6-胺萘、1-羥基-5-胺萘、1-羥基-4-胺萘、2-羥基-7-胺萘、2-羥基-6-胺萘、2-羥基-5-胺萘、1-羧基-7-胺萘、1-羧基-6-胺萘、1-羧基-5-胺萘、2-羧基-7-胺萘、2-羧基-6-胺萘、2-羧基-5-胺萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、

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。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

【0068】 -醯亞胺化率（閉環率）-

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點而言，聚醯亞胺的醯亞胺化率（亦稱為“閉環率”）為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為更佳。

上述醯亞胺化率的上限並無特別限定，100%以下即可。

例如可藉由下述方法測定上述醯亞胺化率。

測定聚醯亞胺的紅外吸收光譜，求出作為源於醯亞胺結構之吸收峰之 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P1。接著，將該聚醯亞胺在 350℃下熱處理 1 小時之後，再度測定紅外吸收光譜，求出 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P2。利用所獲得之峰強度 P1、P2，並依據下述式能夠求出聚醯亞胺的醯亞胺化率。

醯亞胺化率（%）=（峰強度 P1/峰強度 P2）×100

【0069】 聚醯亞胺可以含有由所有重複單元的 R^{131} 及 R^{132} 的組合相同的上述式（4）表示之重複單元，亦可以含有由包含 2 種以上的 R^{131} 及 R^{132} 的組合不同的上述式（4）表示之重複單元。聚醯亞胺除了含有由上述式（4）表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，例如，可以列舉由上述式（2）表示之重複單元等。

【0070】 聚醯亞胺例如能夠利用如下方法來進行合成：在低溫下使四羧酸二酐與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）進行反應之方法；在低溫下使四羧酸二酐（將一部分取代為酸酐或單醯氯化合物或單活性酯化合物

封端劑）與二胺進行反應之方法；藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯，之後使其與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）在縮合劑的存在下進行反應之方法；利用藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯，之後使其餘的二羧酸進行醯氯化，並使其與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）進行反應之方法等方法獲得聚醯亞胺前驅物，並且使用已知的醯亞胺化反應法使其完全醯亞胺化之方法；或者，在中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法；以及藉由混合完全醯亞胺化之聚合物和該聚醯亞胺前驅物而導入一部分醯亞胺結構之方法。又，亦能夠適用其他公知的聚醯亞胺的合成方法。

【0071】 聚醯亞胺的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳，10,000～50,000 為更佳，15,000～40,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性（例如，斷裂伸長率）優異的有機膜，重量平均分子量為 15,000 以上為尤佳。

聚醯亞胺的數量平均分子量（Mn）為 2,000～40,000 為較佳，3,000～30,000 為更佳，4,000～20,000 為進一步較佳。

上述聚醯亞胺的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，但例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

當樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺作為特定樹脂時，至少 1 種聚醯亞胺的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。將上述複數種聚醯亞胺作為 1 種樹脂計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0072】 〔聚苯并噁唑前驅物〕

作為聚苯并噁唑前驅物，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0073～0095 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0073】 〔聚苯并噁唑〕

作為聚苯并噁唑，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0096～0103 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0074】 〔聚醯胺醯亞胺前驅物〕

作為聚醯胺醯亞胺前驅物，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0104～0119 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0075】 〔聚醯胺醯亞胺〕

作為聚醯胺醯亞胺，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0120～0133 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0076】 〔聚醯亞胺前驅物等的製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等例如能夠利用如下方法獲得：在低溫下使四羧酸二酐與二胺反應之方法、在低溫下使四羧酸二酐與二胺反應來獲得聚醯胺酸並用縮合劑或烷基化劑使其酯化之方法、藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後使其在二胺及縮合劑的存在下反應之方法、藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後用鹵化劑鹵化剩餘的二羧酸並使其與二胺反應之方法等。在上述製造方法中，藉由四羧酸二酐與醇獲得二酯之後用鹵化劑鹵化剩餘的二羧酸並使其與二胺反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可以列舉二環己基碳二亞胺、二異丙基碳二亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三

唑、N,N'-二琥珀醯亞胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

作為上述烷基化劑，可以列舉 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二乙基縮醛、N,N-二烷基甲醯胺二烷基縮醛、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

作為上述鹵化劑，可以列舉亞硫醯氯、草醯氯、磷醯氯等。

在聚醯亞胺前驅物等的製造方法中，在進行反應時，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。

作為有機溶劑，能夠依據原料適當確定，可以例示吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、丙酸乙酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、γ-丁內酯等。

在聚醯亞胺前驅物等的製造方法中，在進行反應時添加鹼性化合物為較佳。鹼性化合物可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。

鹼性化合物能夠依據原料適當確定，可以例示三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二吖雙環[5.4.0]十一-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0077】　-封端劑-

在製造方法聚醯亞胺前驅物等時，為了進一步提高保存穩定性，對殘存於聚醯亞胺前驅物等樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物或胺基進行封端為較佳。對殘存於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物進行封端時，作為封端劑，可以列舉單醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性而言，使用單醇、酚類、單胺為更佳。作為單醇的較佳化合物，可以列舉甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等一級醇、異丙醇、2-丁醇、環己醇、環戊醇、

1-甲氧基-2-丙醇等二級醇、三級丁醇、金剛烷醇等三級醇。作為酚類的較佳化合物，可以列舉苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羥基苯乙烯等酚類等。又，作為單胺的較佳化合物，可以列舉苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺萘、1-羥基-6-胺萘、1-羥基-5-胺萘、1-羥基-4-胺萘、2-羥基-7-胺萘、2-羥基-6-胺萘、2-羥基-5-胺萘、1-羧基-7-胺萘、1-羧基-6-胺萘、1-羧基-5-胺萘、2-羧基-7-胺萘、2-羧基-6-胺萘、2-羧基-5-胺萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、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。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

又，對樹脂末端的胺基進行封端時，能夠用具有可與胺基反應之官能基之化合物進行封端。對胺基較佳的封端劑為羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等為較佳，羧酸酐、羧酸氯化物為更佳。作為羧酸酐的較佳化合物，可以列舉乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降莰烯-2,3-二羧酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳化合物，可以列舉乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、新戊醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂醯氯、苯甲醯氯等。

【0078】 -固體析出-

在製造方法聚醯亞胺前驅物等時，可以包括析出固體之步驟。具體而

言，依據需要濾取反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物之後，在水、脂肪族低級醇或其混合液等不良溶劑中投入所獲得之聚合物成分並析出聚合物成分，藉此使其以固體析出並進行乾燥而能夠獲得聚醯亞胺前驅物等。為了提高純度，可以對聚醯亞胺前驅物等反覆進行再溶解、再沉澱析出、乾燥等操作。亦可以進一步包括使用離子交換樹脂去除離子性雜質之步驟。

【0079】 〔含量〕

相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的特定樹脂的含量為 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%以上為更進一步較佳。又，相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的樹脂的含量為 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%以下為更進一步較佳，95 質量%以下為再進一步較佳。

本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種特定樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂。當含有 2 種以上的特定樹脂時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0080】 本發明的樹脂組成物含有至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以合計含有 2 種以上的特定樹脂和後述之其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂，但含有 2 種以上的特定樹脂為較佳。

當本發明的樹脂組成物含有 2 種以上的特定樹脂時，例如，含有作為聚醯亞胺前驅物的、源於二酐的結構（上述式（2）中的 R^{115}）不同的 2 種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0081】 ＜其他樹脂＞

本發明的樹脂組成物可以含有上述之特定樹脂和與特定樹脂不同的其他樹脂（以下，亦簡稱為“其他樹脂”）。

作為其他樹脂，可以列舉酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、聚矽氧烷、含有矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯醯胺樹脂、胺酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

例如，藉由進一步添加（甲基）丙烯酸樹脂，可獲得塗布性優異的樹脂組成物，又，可獲得耐溶劑性優異的圖案（硬化物）。

例如，藉由在樹脂組成物中添加（甲基）丙烯酸樹脂來代替後述之聚合性化合物或者除了後述之聚合性化合物以外亦添加（甲基）丙烯酸樹脂，能夠提高樹脂組成物的塗布性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等，該（甲基）丙烯酸樹脂的重量平均分子量為 20,000 以下且聚合性基值高（例如，樹脂 1g 中的聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）。

【0082】 當本發明的樹脂組成物含有其他樹脂時，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 0.01 質量%以上為較佳，0.05 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為進一步較佳，5 質量%以上為更進一步較佳，10 質量%以上為再進一步較佳。

相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的其他樹脂的含量為 80 質量%以下為較佳，75 質量%以下為更佳，70 質量%以下為進一步較佳，60 質量%以下為更進一步較佳，50 質量%以下為再進一步較佳。

作為本發明的樹脂組成物的較佳一態樣，亦能夠設定為其他樹脂的含量低的態樣。在上述態樣中，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂

的含量為 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳，5 質量%以下為更進一步較佳，1 質量%以下為再進一步較佳。上述含量的下限並無特別限定，0 質量%以上即可。

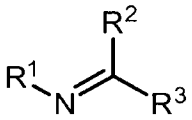
本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的其他樹脂。當含有 2 種以上的特定樹脂時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0083】 ＜化合物 A＞

本發明的樹脂組成物含有化合物 A。

化合物 A 為由下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物。

[化學式 17]



(A-1)

式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。

【0084】 〔總碳數〕

式（A-1）所具有之總碳數為 3～30。

式（A-1）所具有之總碳數係指由式（A-1）表示之化合物中所含之所有碳原子的合計數。

藉由總碳數為 30 以下，所獲得之硬化物的耐藥品性優異。認為，無法吸附於基板之銅腐蝕抑制劑存在於膜的表面或中間程度的深度位置。然而，認為，若總碳數超過 30 的分子如上所述存在於膜的表面等中，則會導致膜

的可塑性增大而膜的溶解性增大，從而耐藥品性下降。

上述碳數的下限為 4 以上為較佳，5 以上為更佳，6 以上為進一步較佳。

上述碳數的上限為 25 以下為較佳，22 以下為更佳，20 以下為進一步較佳。

【0085】 〔R^1〕

式（A-1）中，R^1 可以為脂肪族基或芳香族基中的任一種，但芳香族基為較佳。

作為上述脂肪族基，可以列舉烷基等。

【0086】 作為上述芳香族基，可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基，但從暴露於加熱條件之後的硬化物的密接性的觀點而言，芳香族雜環基為較佳。

【0087】 作為上述芳香族烴基，碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，苯基或萘基為更佳，苯基為進一步較佳。

又，當 R^1 為芳香族烴基時，芳香族烴基可以進一步具有取代基。作為取代基並無特別限定，可以列舉烷基、烷氧基、羥基、二甲基磷醯基等。

在該等中，作為取代基，具有如下取代基為較佳，該取代基具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少 1 種原子。

當 R^1 為具有取代基之芳香族烴基時，對於 R^1 中的與式（A-1）中的氮原子鍵結之環員，取代基與相鄰之環員鍵結為較佳。例如，當 R^1 為具有羥基之苯基時，上述苯基中與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位及上述羥基存在於鄰位為較佳。

【0088】 作為上述芳香族雜環基中的雜原子，可以列舉氮原子、硫原

子、氧原子等，含有氮原子及硫原子中的至少一者為較佳，含有氮原子為進一步較佳，含有 2 個以上的氮原子為尤佳。又，含有氮原子及硫原子之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

芳香族雜環基中的雜原子數並無特別限定，1～8 為較佳，1～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。

【0089】 上述芳香族雜環基為從 5 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基、從 6 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基、從由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構或由 6 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構中去除 1 個氫原子而得之基為較佳。

作為從 5 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的 5 員環結構，可以列舉吡咯環、吡唑環、咪唑環、1,2,3-三唑環、1,2,4-三唑環、四唑環、噻唑環、噻吩環、噁唑環、呋喃環等。

作為從 6 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的 6 員環結構，可以列舉吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、1,2,4-三吡環、1,3,5-三吡環等。

作為從由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構，可以列舉吲哚環、異吲哚環、吲□吩環、吲唑環、苯并咪唑環、7-氮雜吲哚環、7-氮雜吲唑環、吡唑并“1,5-a”嘧啶環、嘌呤環、苯并噻吩環、苯并異噻唑環等。

作為從由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構，可以列舉萘環、喹啉環、異喹啉環、喹噁啉環、呔吡環、喹唑啉環、□𠰁啉環、萘啶環、吡啶并[3,2-d]嘧啶環、吡啶并[4,3-d]嘧啶環、吡啶并[3,4-b]吡吡環、吡

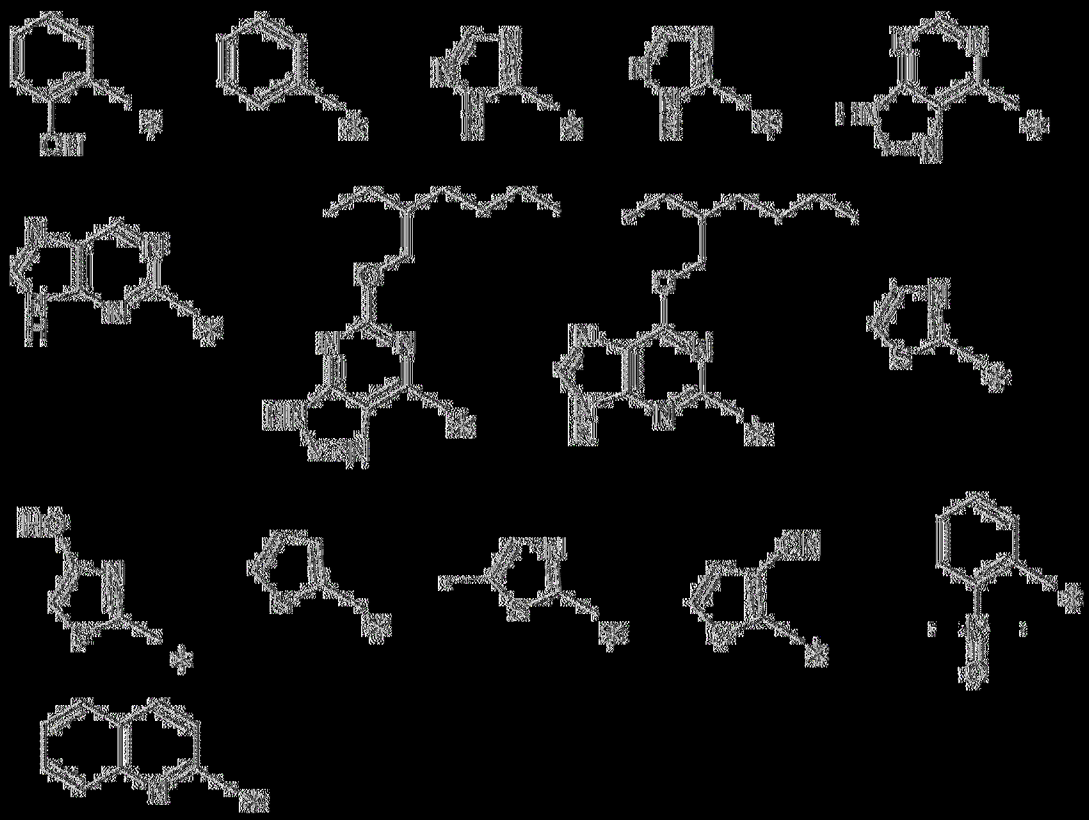
咔并[2,3-b]吡咯環、螺環環等。

[0090] 上述芳香族雜環基可以進一步具有取代基。作為取代基，可以列舉烷基、芳基、烷氧基、鹵基、氰基等。

例如，從增大化合物A在溶劑中的溶解性之觀點而言，可以具有含有烷基（例如，甲基、乙基等直鏈烷基或異丙基、2-乙基己基等支鏈烷基）之取代基。

[0091] 以下記載R^1的較佳具體例。本發明並不限定於以下結構。下述結構中，*表示與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位。

[化學式18]



[0092] 〔R^2〕

式（A-1）中，R^2表示氫原子或一價有機基，氫原子為較佳。

作為R^2中的一價有機基，並無特別限定，可以列舉烷基、芳基等，碳

數 1～4 的烷基或苯基為較佳。

【0093】 〔R^3〕

式（A-1）中，R^3 表示一價有機基，可以為脂肪族基或芳香族基中的任一種，但芳香族基為較佳。

作為上述脂肪族基，可以列舉烷基等。

【0094】 作為上述芳香族基，可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基，但從暴露於加熱條件之後的硬化物的密接性的觀點而言，芳香族烴基為較佳。

【0095】 作為上述芳香族烴基，碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，苯基或萘基為更佳，苯基為進一步較佳。

又，當 R^3 為芳香族烴基時，芳香族烴基可以進一步具有取代基。作為取代基並無特別限定，可以列舉烷基、烷氧基、羥基等，羥基為較佳。

當 R^3 為具有取代基之芳香族烴基時，對於 R^1 中的與式（A-1）中的氮原子鍵結之環員，取代基與相鄰之環員鍵結為較佳。例如，當 R^1 為具有羥基之苯基時，上述苯基中與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位及上述羥基存在於鄰位為較佳。

【0096】 當 R^3 為芳香族雜環基時的芳香族雜環基的較佳態樣與上述的 R^1 為芳香族雜環基時的較佳態樣相同。

又，R^3 為不具有氮原子之芳香族雜環基之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。作為此種態樣中的芳香族雜環基，可以列舉呋喃基、噻吩基等。

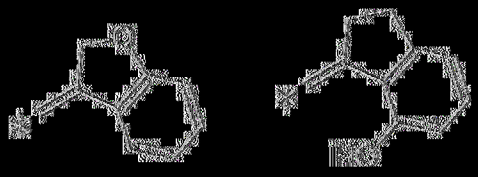
【0097】 以下記載 R^3 的較佳具體例。本發明並不限定於以下結構。下述結構中，*表示與式（A-1）中的碳原子的鍵結部位。

[化學式 19]

[0098] 又，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。所形成之環結構為與上述 R^3 中的芳香族環結構縮合之環結構為較佳，與上述 R^3 中的芳香族環結構縮合之脂肪族環結構為更佳，與上述 R^3 中的芳香族環結構縮合之脂肪族 5 員環結構為進一步較佳。

以下示出 R^2 與 R^3 鍵結而形成環結構時的結構的例子，但本發明並不限定於該等。下述結構中，*表示與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位。與下述結構中的*鄰接雙鍵直接鍵結之碳原子為式（A-1）中的碳原子。

[化學式 20]



[0099] 本發明的樹脂組成物含有由下述式（A-2）表示之化合物作為上述化合物 A 為較佳。

[化學式 21]

式（A-2）中，Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地為可以具有取代基之芳香族基且為在上述芳香族基的環員及上述取代基中的至少一處具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少 1 種原子之基，R^2 表示氫原子或一價有機基。

[0100] 式（A-2）中，Ar^1 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 R^1 為

芳香族基時的較佳態樣相同。

式（A-2）中，R^2 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 R^2 的較佳態樣相同。

式（A-2）中，Ar^2 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 R^3 為芳香族基時的較佳態樣相同。

【0101】 上述 Ar^1、上述 Ar^2 及上述 R^2 中的至少 1 個具有酚性羥基為較佳。

其中，上述 Ar^1 及上述 Ar^2 中的至少 1 個具有酚性羥基為較佳。

具體而言，上述 Ar^1 及上述 Ar^2 中的至少 1 個為 2-羥基苯基為較佳。

【0102】 上述 Ar^1、上述 Ar^2 及上述 R^2 中的至少 1 個具有雜環結構為較佳。

其中，上述 Ar^1 及上述 Ar^2 中的至少 1 個具有雜環結構為較佳。

作為雜環結構，芳香族雜環結構為較佳。上述芳香族雜環結構的較佳態樣與上述 R^1 或 R^3 為芳香族雜環基時的較佳態樣相同。

【0103】 〔分子量〕

化合物 A 的分子量為 150～2,000 為較佳，160～1,000 為更佳，180～500 為進一步較佳。

【0104】 〔合成方法〕

化合物 A 例如能夠藉由後述之實施例中記載的方法來合成。又，亦可以藉由其他公知的合成方法來合成，合成方法並無特別限定。

【0105】 〔具體例〕

作為化合物 A 的具體例，並無特別限定，可以列舉實施例中所使用之 F-1～F-23。

【0106】 〔含量〕

相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分之化合物 A 的含量為 0.01～10 質量%為較佳。下限為 0.02 質量%以上為更佳，0.05 質量%以上為進一步較佳，0.10 質量%以上為尤佳。上限為 8 質量%以下為更佳，5 質量%以下為進一步較佳，3 質量%以下為尤佳。

化合物 A 可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。當併用 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

又，在本發明的樹脂組成物中的相對於特定樹脂 100 質量份之化合物 A 的含量為 0.05～8 質量份為較佳，0.10～5 質量份為更佳。

【0107】 ＜有機金屬錯合物＞

從耐藥品性的觀點而言，本發明的樹脂組成物可以含有有機金屬錯合物。

有機金屬錯合物只要為含有金屬原子之有機錯合物化合物，則並無特別限定，但含有金屬原子及有機基之錯合物化合物為較佳，有機基與金屬原子配位而成之化合物為更佳，茂金屬化合物為進一步較佳。

茂金屬化合物係指具有 2 個可以具有取代基之環戊二烯基陰離子衍生物作為 η5-配位體之有機金屬錯合物。

作為上述有機基，並無特別限定，烴基或由烴基與雜原子的組合構成之基為較佳。作為雜原子，氧原子、硫原子、氮原子為較佳。

上述有機基中的至少 1 個為環狀基為較佳，至少 2 個為環狀基為更佳。

上述環狀基選自 5 員環的環狀基及 6 員環的環狀基為較佳，5 員環的環狀基為更佳。

上述環狀基可以為烴環，亦可以為雜環，但烴環為較佳。

作為 5 員環的環狀基，環戊二烯基為較佳。

有機金屬錯合物較佳為在 1 分子中含有 2～4 個環狀基。

【0108】 作為有機金屬錯合物中所含之金屬，並無特別限定，但屬於第 4 族元素之金屬為較佳，選自由鈦、鋯及鉿組成之群組中之至少 1 種金屬為更佳，選自由鈦及鋯組成之群組中之至少 1 種金屬為進一步較佳，鈦為尤佳。

【0109】 有機金屬錯合物可以含有 2 種以上的金屬原子，亦可以僅含有 1 種金屬原子，但僅含有 1 種金屬原子為較佳。當有機金屬錯合物含有 2 種以上的金屬原子時，可以僅含有 1 種金屬原子，亦可以含有 2 種以上的金屬原子。

【0110】 有機金屬錯合物為二茂鐵化合物、二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為尤佳。

【0111】 有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力之態樣亦較佳。

在本發明中，具有光自由基聚合起始能力係指能夠產生藉由光的照射而能夠引發自由基聚合之自由基。例如，對含有自由基交聯劑和有機金屬錯合物之組成物照射有機金屬錯合物吸收光且自由基交聯劑不吸收光之波長區域的光時，藉由確認自由基交聯劑有無消失來能夠確認有無光自由基聚合起始能力。為了確認有無消失，能夠依據自由基交聯劑的種類選擇適

當的方法，例如能夠藉由 IR 測定（紅外分光測定）或 HPLC 測定（高效液相層析法）來確認。

當有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力時，有機金屬錯合物為茂金屬化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為尤佳。

當有機金屬錯合物不具有光自由基聚合起始能力時，有機金屬錯合物為選自由二茂鈦化合物、四烷氧基鈦化合物、醯化鈦（titanium acylate）化合物、鈦螯合物（titanium chelate）、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為較佳，選自由二茂鈦化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為更佳，選自由二茂鈦化合物及二茂鋯化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為尤佳。

[(0112)]　有機金屬錯合物的分子量為 50～2,000 為較佳，100～1,000 為更佳。

[(0113)]　作為有機金屬錯合物，可較佳地列舉由下述式（P）表示之化合物。

[化學式 22]

式（P）中，M 為金屬原子，R 分別獨立地為取代基。

R 分別獨立地選自芳香族基、烷基、鹵素原子及烷基磺醯氧基為較佳。

【0114】 作為式（P）中的 M 所表示之金屬原子，鐵原子、鈦原子、鋯原子或鉿原子為較佳，鈦原子、鋯原子或鉿原子為更佳，鈦原子或鋯原子為進一步較佳，鈦原子為尤佳。

作為式（P）中的 R 中的芳香族基，可以列舉碳數 6～20 的芳香族基，碳數 6～20 的芳香族烴基為較佳，可以列舉苯基、1-萘基或 2-萘基等。

作為式（P）中的 R 中的烷基，碳數 1～20 的烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基為更佳，可以列舉甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、三級丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

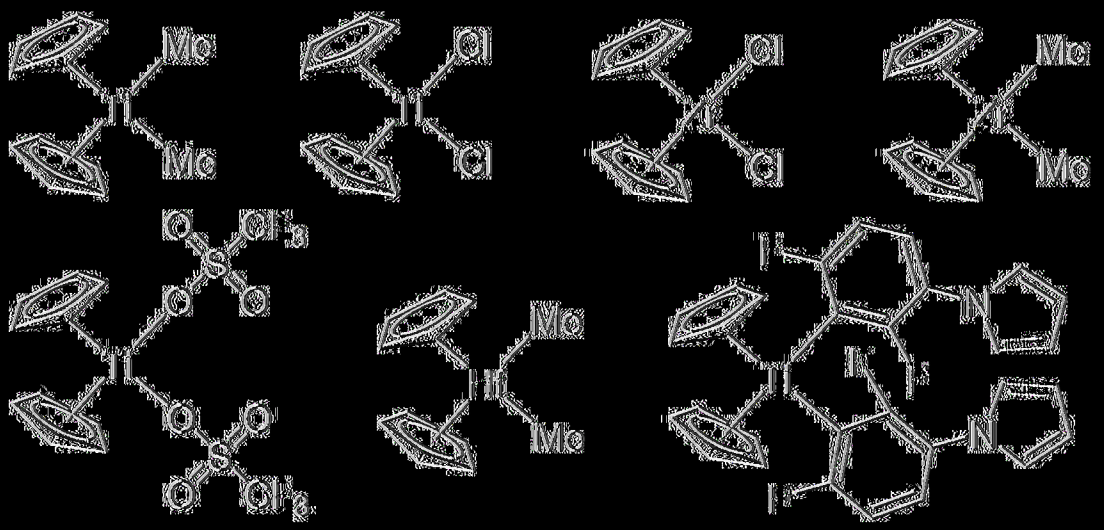
作為上述 R 中的鹵素原子，可以列舉 F、Cl、Br、I。

作為構成上述 R 中的烷基磺醯氧基之烷基，碳數 1～20 的烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基為更佳，可以列舉甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、三級丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

上述 R 可以進一步具有取代基。作為取代基的例子，可以列舉鹵素原子（F、Cl、Br、I）、羥基、羧基、胺基、氰基、芳基、烷氧基、芳氧基、醯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基、單烷基胺基、二烷基胺基、單芳基胺基及二芳基胺基等。

【0115】 作為有機金屬錯合物的具體例，並無特別限定，可以列舉四異丙氧基鈦、四（2-乙基己氧基）鈦、二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、二異丙氧基雙（乙醯丙酮）鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦、五甲基環戊二烯三甲氧基鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦及下述化合物。

[化學式 23]



〔0116〕　又，亦可以列舉國際公開第 2018/025738 號的 0078～0088 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

〔0117〕　相對於樹脂組成物的總固體成分，有機金屬錯合物的含量為 0.1～30 質量%為較佳。下限為 1.0 質量%以上為更佳，1.5 質量%以上為進一步較佳，3.0 質量%以上為尤佳。上限為 25 質量%以下為更佳。

有機金屬錯合物能夠使用 1 種或 2 種以上。當使用 2 種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

〔0118〕　＜聚合性化合物＞

本發明的樹脂組成物含有聚合性化合物為較佳。

在此，本發明的樹脂組成物含有後述之光聚合起始劑及聚合性化合物亦較佳。

作為聚合性化合物，可以列舉自由基交聯劑或其他交聯劑。

〔0119〕　〔自由基交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有自由基交聯劑為較佳。

自由基交聯劑為具有自由基聚合性基之化合物。作為自由基聚合性基，

含有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。作為含有上述乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯基、順丁烯二醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基等。

在該等中，(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基苯基為較佳，從反應性的觀點而言，(甲基)丙烯醯基為更佳。

【0120】 自由基交聯劑為具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳。自由基交聯劑可以具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵。

作為具有 2 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物，具有 2～15 個乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2～10 個乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳，具有 2～6 個乙烯性不飽和鍵之化合物為進一步較佳。

從所獲得之圖案(硬化物)的膜強度的觀點而言，本發明的樹脂組成物含有具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物和具有 3 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

【0121】 自由基交聯劑的分子量為 2,000 以下為較佳，1,500 以下為更佳，900 以下為進一步較佳。自由基交聯劑的分子量的下限為 100 以上為較佳。

【0122】 作為自由基交聯劑的具體例，可以列舉不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、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價胺化合物的醯胺類。又，亦可較佳地使用具有羥基、胺基、氫硫基等親核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較佳。又，作為其他例，亦能夠替代上述不飽和羧酸而使用被不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚取代之化合物群組。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，該內容被編入本說明書中。

【0123】 自由基交聯劑為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。作為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物，可以列舉國際公開第 2021/112189 號公報的 0203 段中記載之化合物等。該內容被編入本說明書中。

【0124】 作為上述以外的較佳自由基交聯劑，可以列舉國際公開第 2021/112189 號公報的 0204～0208 段中記載之自由基聚合性化合物等。該內容被編入本說明書中。

【0125】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-330（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、二新戊四醇四丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-320（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、A-TMMT（SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.）製造）、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-310（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、A-DPH（SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.製造）

及該等(甲基)丙烯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。

【0126】 作為自由基交聯劑的市售品,例如可以列舉具有 4 個乙烯氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯 SR-494、具有 4 個乙烯氧基鏈之 2 官能甲基丙烯酸酯 SR-209、231、239(以上為 Sartomer Company,Inc 製造)、具有 6 個伸戊氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯 DPCA-60、具有 3 個異伸丁氧基鏈之 3 官能丙烯酸酯 TPA-330(以上為 Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造)、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140(以上為 NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.製造)、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200(以上為 SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.製造)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(以上為Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製造)、BLEMMER PME400(NOF CORPORATION.製造)等。

【0127】 作為自由基交聯劑,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 號公報中記載之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 號公報中記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物類亦較佳。作為自由基交聯劑,亦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 號公報中記載之在分子內具有胺基結構、硫醚結構之化合物。

【0128】 自由基交聯劑可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯

劑。具有酸基之自由基交聯劑為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羥基與非芳香族羧酸酐反應而使其具有酸基之自由基交聯劑為更佳。尤佳為如下化合物：使脂肪族多羥基化合物的未反應羥基與非芳香族羧酸酐反應而使其具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物為新戊四醇或二新戊四醇。作為市售品，例如，可以列舉 TOAGOSEI CO.,LTD.製多元酸改質丙烯酸寡聚物 M-510、M-520 等。

【0129】 具有酸基之自由基交聯劑的酸值為 0.1～300mgKOH/g 為較佳，1～100mgKOH/g 為更佳。自由基交聯劑的酸值只要在上述範圍內，則製造上的操作性優異且顯影性優異。又，聚合性良好。上述酸值按照 JIS K 0070:1992 的記載進行測定。

【0130】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點而言，樹脂組成物使用 2 官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。

作為具體化合物，能夠使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG（聚乙二醇）200 二丙烯酸酯、PEG200 二甲基丙烯酸酯、PEG600 二丙烯酸酯、PEG600 二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO（環氧乙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO 加成物二丙烯酸

酯、雙酚 A 的 PO 加成物二甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二甲基丙烯酸酯、其他具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等可以依據需要混合使用 2 種以上。

再者，例如 PEG200 二丙烯酸酯係指聚乙二醇鏈的式量為 200 左右的聚乙二醇二丙烯酸酯。

從抑制圖案（硬化物）的翹曲的觀點而言，本發明的樹脂組成物能夠將單官能自由基交聯劑較佳地用作自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可較佳地使用（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸 2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸丁氧基乙酯、（甲基）丙烯酸卡必醇酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、單（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯、單（甲基）丙烯酸聚丙二醇酯等（甲基）丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等 N-乙烯基化合物類、烯丙基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，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較佳。

此外，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，可以列舉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。

【0131】 當含有自由基交聯劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，自由基交聯劑的含量超過 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。

【0132】 自由基交聯劑可以單獨使用 1 種，亦可以混合使用 2 種以上。

當併用 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0133】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有與上述之自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

其他交聯劑係指上述之自由基交聯劑以外的交聯劑，在分子內具有複數個藉由上述光酸產生劑或光鹼產生劑的感光而促進（在與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之）反應之基之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用促進（在與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之）反應之基之化合物為更佳。

上述酸或鹼為在曝光步驟中從光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，可以列舉國際公開第 2022/145355 號公報的 0179～0207 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0134】 〔聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物含有聚合起始劑為較佳。聚合起始劑可以為熱聚合起始劑亦可以為光聚合起始劑，但含有光聚合起始劑為尤佳。

光聚合起始劑為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，亦可以為與被光激發之增感劑作用並生成活性自由基之活性劑。

【0135】 光自由基聚合起始劑至少含有 1 種在波長約 240～800nm（較佳為 330～500nm）的範圍內至少具有約 50L・mol^{-1}・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測定。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian 公司製 Cary-5 spectrophotometer），使用乙酸乙酯溶劑，在 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0136】 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，可以列舉鹵化烴衍生物（例如具有三哄骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物、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、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、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、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，該內容被編入本說明書中。又，可以列舉日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3,2019 中記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中記載之過氧化物系起始劑，該等內容被編入本說明書中。

【0137】 作為酮化合物，例如，可以例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。在市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）。

【0138】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，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，能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中記載之醯基氧化膦系起始劑，該內容被編入本說明書中。

【0139】 作為 α-羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（以上為 BASF 公司製造）。

【0140】 作為 α-胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（以上為 BASF 公司製造）。

【0141】 作為胺基苯乙酮系起始劑、醯基氧化膦系起始劑、茂金屬化合物，例如，亦能夠較佳地使用國際公開第 2021/112189 號的 0161～0163 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。

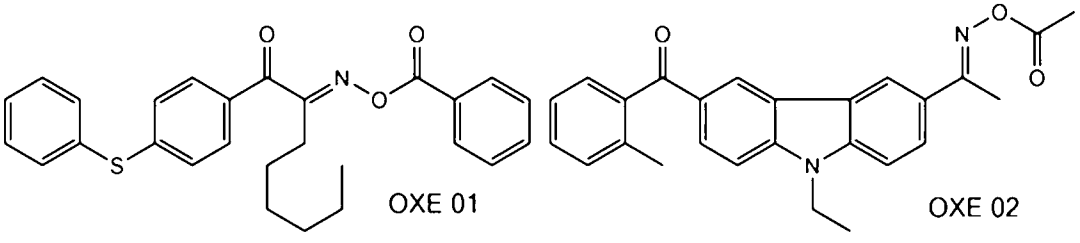
【0142】 作為光自由基聚合起始劑，可更佳地列舉肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。肟化合物的曝光寬容度（曝光餘裕度）較廣且亦起到作為光硬化促進劑的作用，因此尤佳。

【0143】 作為肟化合物的具體例，可以列舉日本特開 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、J.C.S.Perkin II（1979 年，第

1653-1660 頁）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，第 156-162 頁）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年，第 202-232 頁）中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合物、日本特開 2017-198865 號公報中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0038 段中記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中記載之化合物等，該內容被編入本說明書中。

【0144】 作為較佳肟化合物，例如可以列舉下述結構的化合物、3-（苯甲醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、3-（乙醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、3-（丙醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））戊-3-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮、2-（苯甲醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮、3-（（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基）丁-2-酮及 2-（乙氧基羰氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮等。在樹脂組成物中，尤其較佳地使用肟化合物作為光自由基聚合起始劑。作為光自由基聚合起始劑的肟化合物在分子內具有連結基＞C=N-O-C（=O）-。

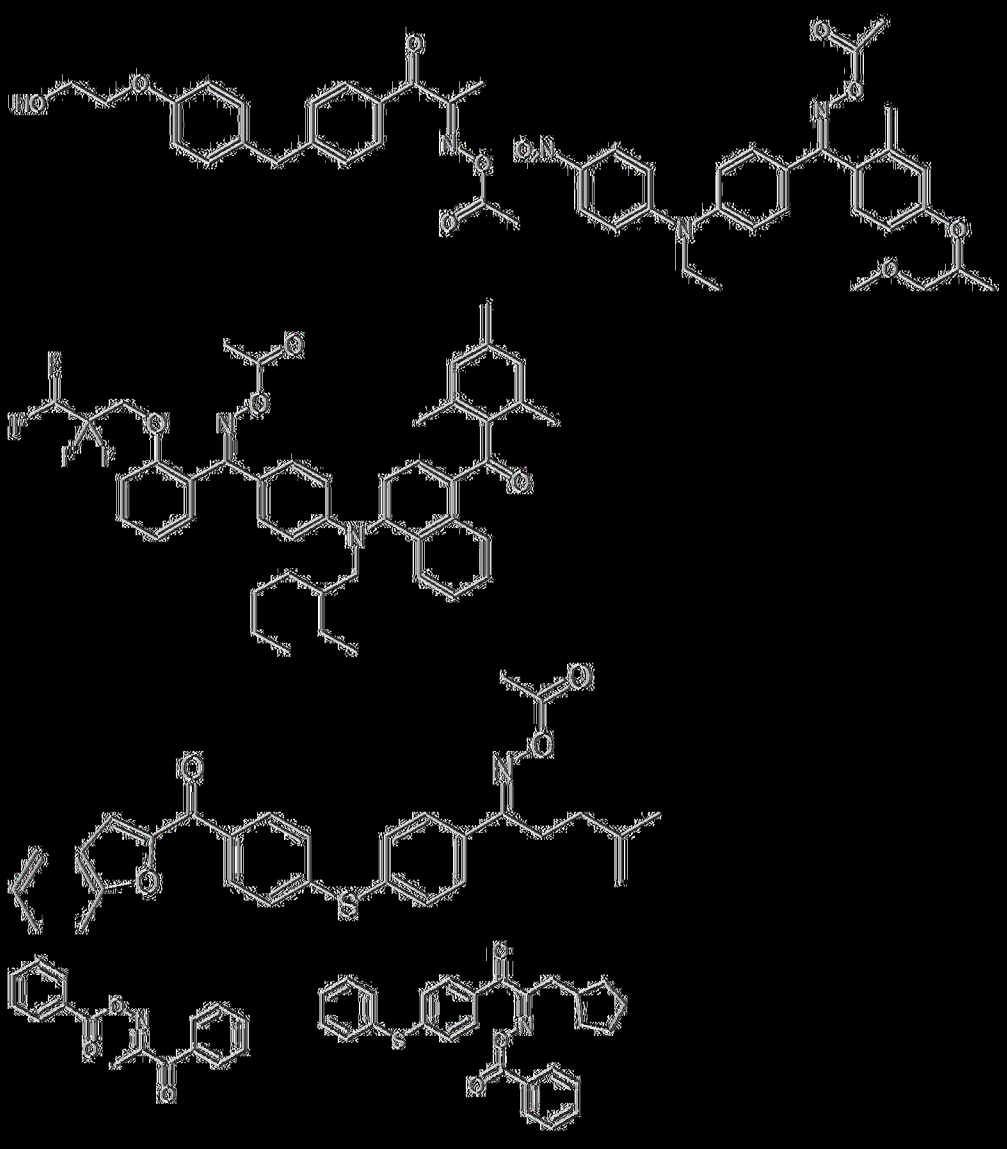
【0145】 [化學式 24]



【0146】 作為肟化合物的市售品，可以列舉 IRGACURE OXE 01、

IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為BASF 公司製造）、Adeka OptomerN-1919（ADEKA CORPORATION 製、日本特開2012-014052號公報中記載之光自由基聚合起始劑2）、TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製造）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）、DFI-091（Daito Chemix Corporation 製造）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA 製造）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式 25]



[0147] 作為光自由基聚合起始劑，例如，亦能夠使用國際公開第

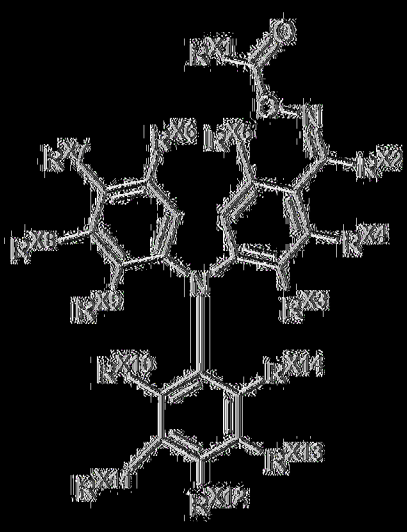
2021/112189 號的 0169～0171 段中記載之具有茚環之肟化合物、具有咔唑環的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物、具有氟原子之肟化合物。

又，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0208～0210 段中記載之具有硝基之肟化合物、具有苯并呋喃骨架之肟化合物、在咔唑骨架中鍵結有具有羥基之取代基之肟化合物。該等內容被編入本說明書中。

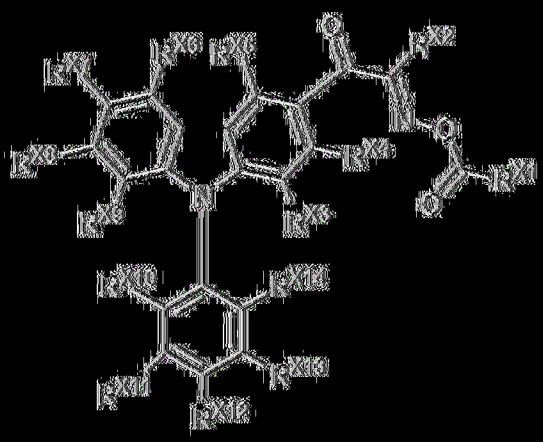
【0148】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有對芳香族環導入了拉電子基團之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物 OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基團，可以列舉醯基、硝基、三氟甲基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異的膜的理由而言，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基氫硫基、芳基氫硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基氫硫基、芳基氫硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基氫硫基或胺基為進一步較佳。

【0149】 肟化合物 OX 為選自由式（OX1）表示之化合物及由式（OX2）表示之化合物中之至少 1 種為較佳，由式（OX2）表示之化合物為更佳。

[化學式 26]



(OX-1)



(OX-2)

式中，R^{X1}表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基氧硫基、芳基氧硫基、烷基巰硫醚基、芳基巰硫醚基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、醯基、醯氧基、胺基、膦醯基、胺甲醯基或胺硫醯基，

R^{X2}表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基氧硫基、芳基氧硫基、烷基巰硫醚基、芳基巰硫醚基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、醯氧基或胺基，

R^{X3}～R^{X14}分別獨立地表示氫原子或取代基。

其中，R^{X10}～R^{X14}中的至少一者為拉電子基團。

[0150] 上述式中，R^{X12}為拉電子基團，R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14}為氫原子為較佳。

[0151] 作為肟化合物OX的具體例，可以列舉日本專利第4600600號公報的0083～0105段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

[0152] 作為尤佳之肟化合物，可以列舉日本特開2007-269779號公報中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肟化合物等，該內容被編入本說明書中。

【0153】 從曝光靈敏度的觀點而言，光自由基聚合起始劑為選自由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、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓鹽化合物、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組成之群組中之化合物為較佳。

【0154】 又，光自由基聚合起始劑為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、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自由三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為更佳，茂金屬化合物或肟化合物為進一步較佳。

【0155】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0175～0179 段中記載之化合物、國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0156】 作為光自由基聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用此種光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可獲得良好的靈敏度。又，在使用了非對稱結構的化合物的情況下，結晶性下降而在溶劑等中的溶解性變高，隨時間的經過變得不易析出，藉此能夠提高樹脂組成物的經時穩定性。作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可以列舉日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開

第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中記載之肟化合物的二聚物、日本特表 2013-522445 號公報中記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中記載之肟酯光起始劑等，該內容被編入本說明書中。

【0157】 當樹脂組成物含有光聚合起始劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，0.5～15 質量%為進一步較佳，1.0～10 質量%為更進一步較佳。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上的光聚合起始劑時，合計量在上述範圍內為較佳。

再者，由於光聚合起始劑有時亦會作為熱聚合起始劑發揮作用，因此有時會藉由烘箱、加熱板等的加熱來進一步促進利用光聚合起始劑之交聯。

【0158】 〔增感劑〕

樹脂組成物可以含有增感劑。增感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增感劑與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，熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑引起化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

作為能夠使用之增感劑，能夠使用二苯甲酮系、米其勒酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、苯亞甲基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吩系、吡咯并吡唑偶氮次甲基系、□山□星系、酞菁系、苯并哌喃系、靛藍系等化合物。

作為增感劑，例如，可以列舉米其勒酮、4,4’-雙（二乙胺基）二苯甲酮、2,5-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環戊烷、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環己酮、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）-4-甲基環己酮、4,4’-雙（二甲胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙胺基）查耳酮、對二甲胺基苯亞烯丙基二氫茚酮、對二甲胺基苯亞甲基二氫茚酮、2-（對二甲胺基苯基聯苯）-苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）異萘基噻唑、1,3-雙（4’-二甲胺基亞苄基）丙酮、1,3-雙（4’-二乙胺基亞苄基）丙酮、3,3’-羰基-雙（7-二乙胺基香豆素）、3-乙醯基-7-二甲胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素（7-（二乙胺基）香豆素-3-羧酸乙酯）、N-苯基-N’-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-□味啉基二苯甲酮、二甲胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噁唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）萘（1,2-d）噻唑、2-（對二甲胺基苯甲醯基）苯乙烯、二苯乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3’,4’-二甲基乙醯苯胺等。

又，亦可以使用其他增感色素。

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，該內容被編入本說明書中。

【0159】 當樹脂組成物含有增感劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，增感劑的含量為 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。增感劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

【0160】 〔鏈轉移劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science，Japan）編，2005 年）683-684 頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如，可以使用在分子內具有-S-S-、-SO_2-S-、-N-O-、SH、PH、SiH 及 GeH 之化合物群、用於 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成碎斷鏈轉移）聚合之具有硫代羰基硫基之二硫苯甲酸酯、三硫碳酸酯、二硫胺甲酸酯、黃原酸酯化合物等。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基，或者可藉由經氧化之後去質子而生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0161】 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，該內容被編入本說明書中。

【0162】 當樹脂組成物具有鏈轉移劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的含量為 0.01～20 質量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當鏈轉移劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0163】 ＜鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物可以含有鹼產生劑。在此，鹼產生劑係指能夠藉由物理作用或化學作用產生鹼之化合物。作為較佳鹼產生劑，可以列舉熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

尤其，當樹脂組成物含有環化樹脂的前驅物時，樹脂組成物含有鹼產生劑為較佳。藉由樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如能夠藉由加熱來促進前驅物的環化反應，從而成為硬化物的機械特性或耐藥品性良好者，例如作為半導體封裝中所含之再配線層用層間絕緣膜的性能變得良好。

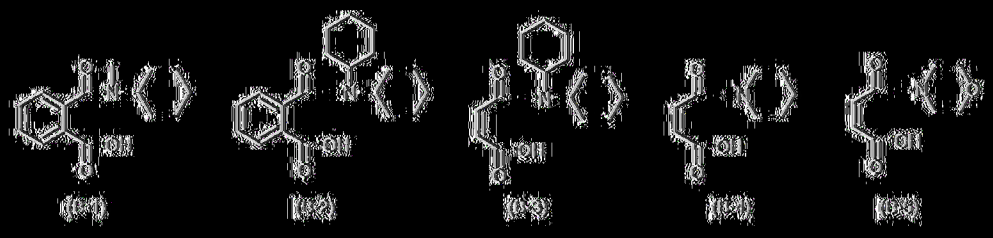
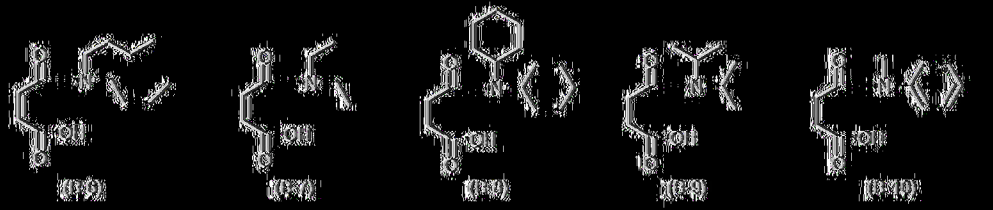
作為鹼產生劑，可以為離子型鹼產生劑，亦可以為非離子型鹼產生劑。作為從鹼產生劑產生之鹼，例如，可以列舉二級胺、三級胺。

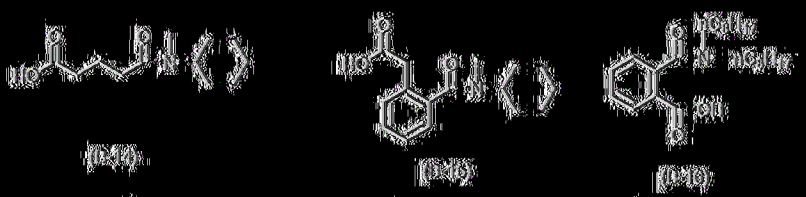
鹼產生劑並無特別限定，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，例如，能夠可以列舉胺甲醯基肟化合物、胺甲醯基羥基胺化合物、胺甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺基甲酸酯化合物、苄基胺基甲酸酯化合物、硝基苄基胺基甲酸酯化合物、磺醯胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、吡啶衍生物化合物、α-胺基苯乙酮衍生物化合物、四級銨鹽衍生物化合物、吡啶鎓鹽、α-內酯環衍生物化合物、胺基醯亞胺化合物、鄰苯二甲醯亞胺衍生物化合物、醯氧基亞胺化合物等。

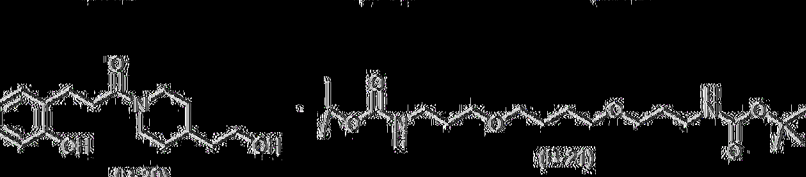
作為非離子型鹼產生劑的具體例，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0249～0275 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0164】　作為鹼產生劑，可以列舉下述化合物，但並不限定於該等。

【0165】　[化學式 27]





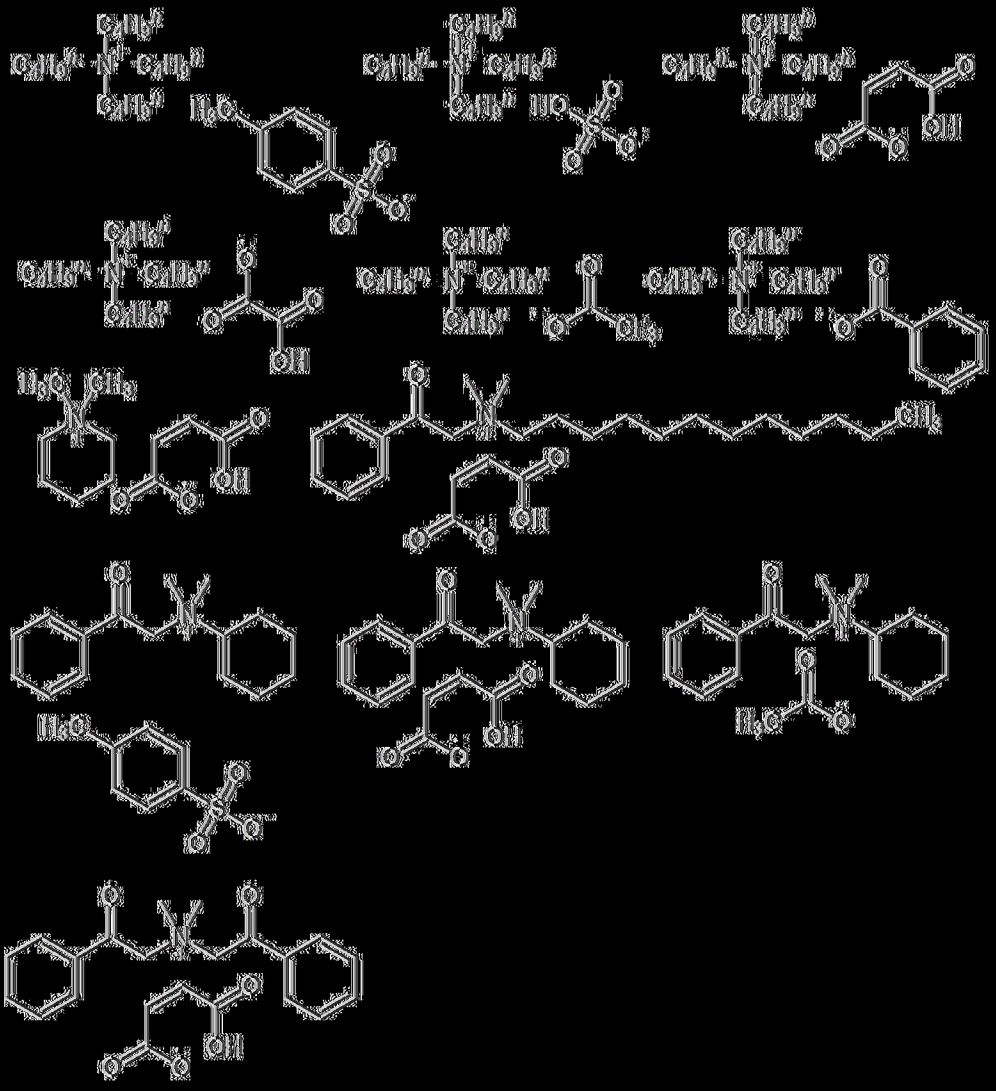
[0166] 非離子型鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。下限為 100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

[0167] 作為離子型鹼產生劑的具體地較佳化合物，例如，可以列舉國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中記載之化合物。

[0168] 作為鹼的具體例，可以列舉下述化合物，但並不限定於該

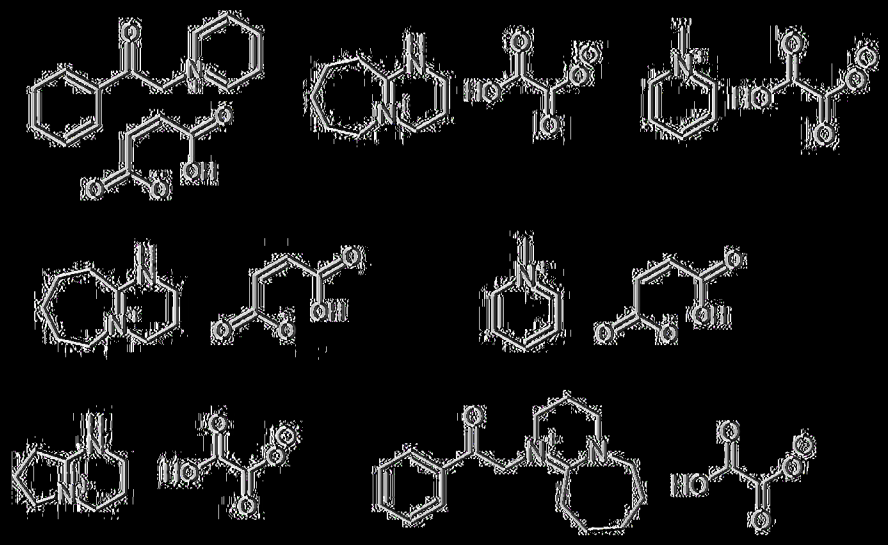
等。

[化學式 28]



[0169] 作為更佳的具體例，可以列舉下述化合物，但並不限定於該等。

[化學式 29]



[0170] 當樹脂組成物含有鹼產生劑時，相對於樹脂組成物中的樹脂100質量份，鹼產生劑的含量為0.1～50質量份為較佳。下限為0.3質量份以上為更佳，0.5質量份以上為進一步較佳。上限為30質量份以下為更佳，20質量份以下為進一步較佳，10質量份以下為進一步較佳，5質量份以下為更進一步較佳，4質量份以下為尤佳。

鹼產生劑能夠使用1種或2種以上。當使用2種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

[0171] ＜溶劑＞

本發明的樹脂組成物含有溶劑為較佳。

溶劑能夠任意地使用公知的溶劑。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，可以列舉酯類、醚類、酮類、環狀烴類、鹵烷類、醯胺類、腈類、醇類等化合物。

[0172] 作為酯類，例如，可以列舉乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸仲丁酯、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、γ-

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、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作為較佳者。

【0173】 作為醚類，例如，可以列舉乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、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、丙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作為較佳者。

【0174】 作為酮類，例如，可以列舉甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡萄糖酮（levoglucosenone）、二氫左旋葡萄糖酮等作為較佳者。

【0175】 作為環狀烴類，例如，可以列舉甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0176】 作為亞碸類，例如，可以列舉二甲基亞碸作為較佳者。

【0177】 作為醯胺類，可以列舉 N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-環己基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲醯基□啉、N-乙醯基□啉等作為較佳者。

【0178】 作為脲類，可以列舉 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮等作為較佳者。

【0179】 作為醇類，可以列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單苄醚、乙二醇單苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

【0180】 從塗布面性狀的改善等觀點而言，溶劑為混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0181】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、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、γ-戊內酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、甲苯、二甲基亞碸、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啶酮、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮及二

氫左旋葡萄糖酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。併用二甲基亞碸與 γ-丁內酯、併用二甲基亞碸與 γ-戊內酯、併用 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺與 γ-丁內酯、併用 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、γ-丁內酯及二甲基亞碸或併用 N-甲基-2-吡咯啶酮與乳酸乙酯為尤佳。又，在該等併用之溶劑中進一步添加相對於溶劑的總質量為 1～10 質量%左右的甲苯之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

尤其，從樹脂組成物的保存穩定性等的觀點而言，含有 γ-戊內酯作為溶劑之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。在此種態樣中，相對於溶劑的總質量之 γ-戊內酯的含量為 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為進一步較佳。又，上述含量的上限並無特別限定，可以為 100 質量%。上述含量考慮樹脂組成物中所含之特定樹脂等成分的溶解度等來決定即可。

又，當併用二甲基亞碸與 γ-戊內酯時，相對於溶劑的總質量，含有 60～90 質量%的 γ-戊內酯和 10～40 質量%的二甲基亞碸為較佳，含有 70～90 質量%的 γ-戊內酯和 10～30 質量%的二甲基亞碸為更佳，含有 75～85 質量%的 γ-戊內酯和 15～25 質量%的二甲基亞碸為進一步較佳。

【0182】 從塗布性的觀點而言，溶劑的含量設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度達到 5～80 質量%之量為較佳，設為總固體成分濃度達到 5～75 質量%之量為更佳，設為總固體成分濃度達到 10～70 質量%之量為進一步較佳，設為總固體成分濃度達到20～70質量%之量為更進一步較佳。溶劑含量依據塗膜所需的厚度和塗布方法調節即可。當含有 2 種以上的溶劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

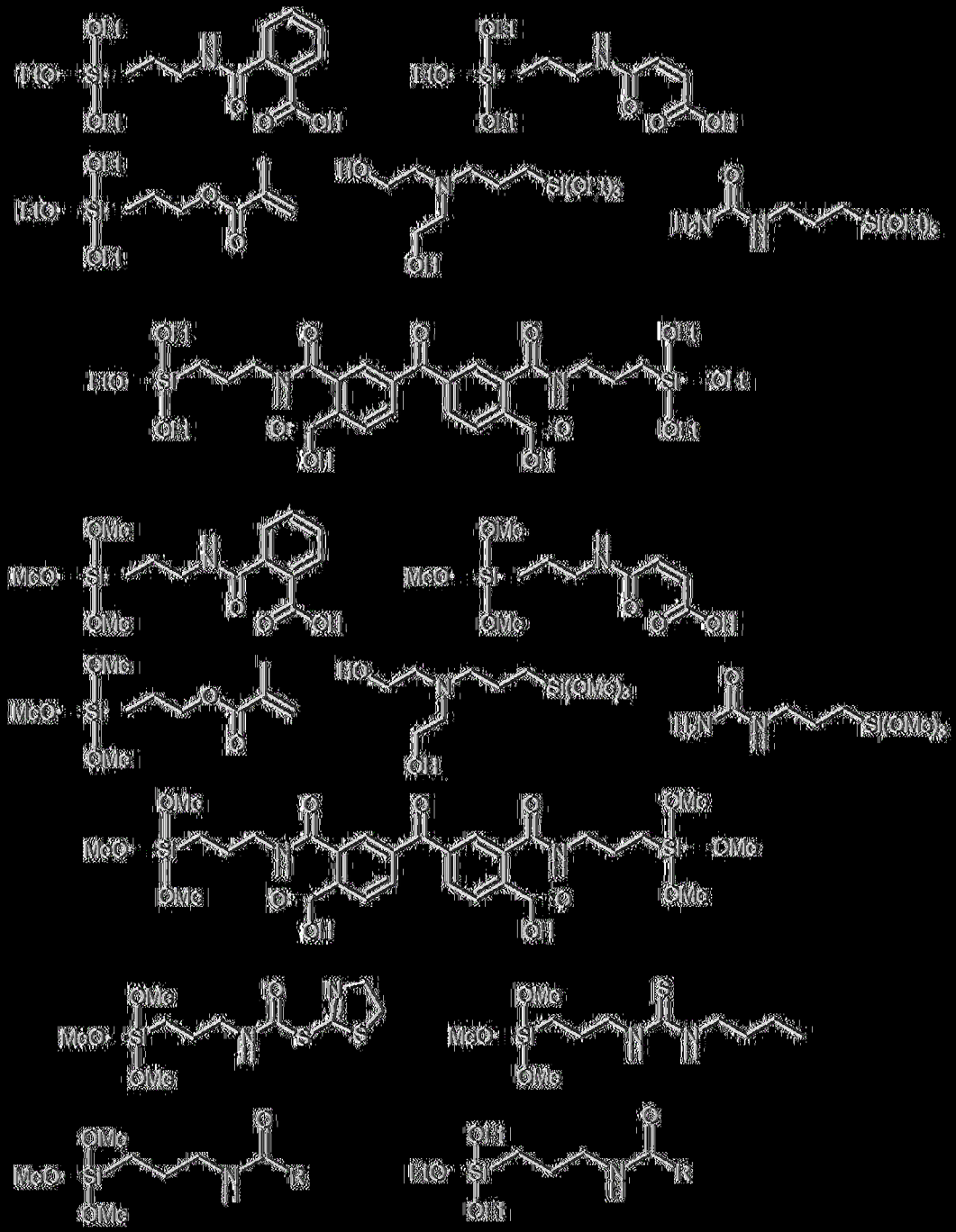
【0183】 ＜金屬接著性改良劑＞

從提高與在電極或配線等中所使用之金屬材料的接著性之觀點而言，本發明的樹脂組成物含有金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可以列舉具有烷氧基矽基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β-酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0184】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如，可以列舉國際公開第 2021/112189 號的 0316 段中記載之化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中記載，使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。矽烷偶合劑使用下述化合物亦較佳。以下式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基。又，下述 R 可以列舉源於封端異氰酸酯基中的封端劑的結構。作為封端劑，依據脫離溫度選擇即可，可以列舉醇化合物、酚化合物、吡唑化合物、三唑化合物、內醯胺化合物、活性亞甲基化合物等。例如，從欲將脫離溫度設為 160～180°C的觀點而言，己內醯胺等為較佳。作為此種化合物的市售品，可以列舉 X-12-1293（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）等。

【0185】 [化學式 30]



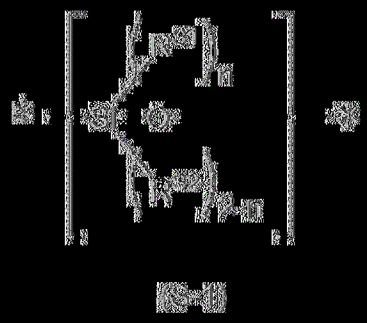
[0186] 作為其他矽烷偶合劑，例如，可以列舉乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯

醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-（1,3-二甲基亞丁基）丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三-（三甲氧基矽基丙基）異氰脲酸酯、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用1種或組合使用2種以上。

又，作為矽烷偶合劑，亦能夠使用具有複數個烷氧基矽基之寡聚物類型的化合物。

作為此種寡聚物類型的化合物，可以列舉含有由下述式（S-1）表示之重複單元之化合物等。

[化學式31]



式（S-1）中，R^{S1}表示一價有機基，R^{S2}表示氫原子、鹵基或烷氧基，n表示0～2的整數。

R^{S1}具有含有聚合性基之結構為較佳。作為聚合性基，可以列舉具有乙烯性不飽和鍵之基、環氧基、氧雜環丁烷基、苯并噁唑基、封端異氰酸酯基、胺基等。作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、

異烯丙基、2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基（例如，乙烯基苯基等）、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基等，乙烯基苯基、（甲基）丙烯醯胺基或（甲基）丙烯醯氧基為較佳，乙烯基苯基或（甲基）丙烯醯氧基為更佳，（甲基）丙烯醯氧基為進一步較佳。

R^{S2} 為烷氧基為較佳，甲氧基或乙氧基為更佳。

n 表示 0～2 的整數，1 為較佳。

在此，寡聚物類型的化合物中所含之複數個由式（S-1）表示之重複單元的結構分別可以相同。

在此，在寡聚物類型的化合物中所含之複數個由式（S-1）表示之重複單元中，在至少 1 個中 n 為 1 或 2 為較佳，在至少 2 個中 n 為 1 或 2 為更佳，在至少 2 個中 n 為 1 為進一步較佳。

作為此種寡聚物類型的化合物，能夠使用市售品，作為市售品，例如，可以列舉 KR-513（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）。

【0187】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如，能夠列舉三（乙醯乙酸乙酯）鋁、三（乙醯丙酮）鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙酯鋁等。

【0188】 作為其他金屬接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 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 段中記載之硫醚系化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0189】 相對於特定樹脂 100 質量份，金屬接著性改良劑的含量為 0.01～30 質量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較

佳。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改良劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當使用 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0190】 ＜遷移抑制劑＞

本發明的樹脂組成物進一步含有遷移抑制劑為較佳。藉由含有遷移抑制劑，例如，在將樹脂組成物適用於金屬層（或金屬配線）而形成膜時，能夠有效地抑制源於金屬層（或金屬配線）之金屬離子向膜內移動。

其中，對應於上述化合物 A 之化合物並不對應於遷移抑制劑。

【0191】 作為遷移抑制劑，並無特別限制，可以列舉具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒咿環、嘧啶環、吡咿環、噠啶環、噠咿環、□啉環、2H-哌喃環及 6H-哌喃環、三咿環）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、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基-1H-四唑等四唑系化合物。

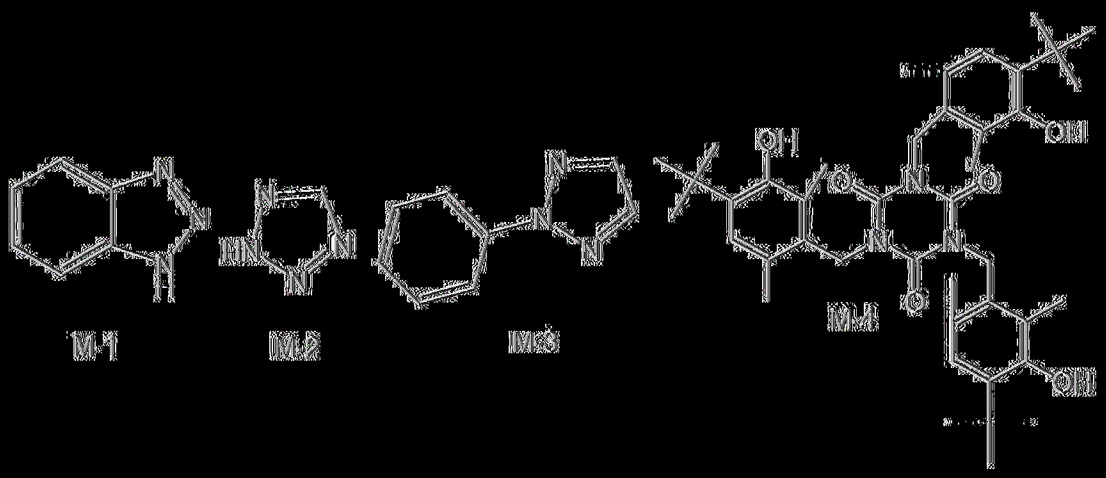
【0192】 作為遷移抑制劑，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0193】 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 段、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，該內容被編入本說明書中。

〔0194〕　作為遷移抑制劑的具體例，可以列舉下述化合物。

〔0195〕　[化學式 32]



〔0196〕　當本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，遷移抑制劑的含量為 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。

〔0197〕　遷移抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當遷移抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

〔0198〕　＜紫外線吸收劑＞

本發明的樹脂組成物含有紫外線吸收劑為較佳。作為紫外線吸收劑，可以列舉酚系化合物、醇系化合物、胺基系化合物、N-氧化自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亞硝基系化合物、雜芳香環系化合物、金屬化合物等。

〔0199〕　作為紫外線吸收劑的具體的化合物，可以列舉國際公開第 2021/112189 的 0310 段中記載之化合物、對氨酚、鄰氨酚、4-羥基-2,2,6,6-

四甲基哌啶 1-氧自由基、啡噁吩、1,4,4-三甲基-2,3-二吖雙環[3.2.2]壬-2-烯-N,N-二氧化物等。該內容被編入本說明書中。

【0200】 當本發明的樹脂組成物具有聚合抑制劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.02～15 質量%為更佳，0.05～10 質量%為進一步較佳。

【0201】 聚合抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當聚合抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0202】 ＜光吸收劑＞

本發明的樹脂組成物含有因曝光而使其曝光波長的吸光度變小的化合物（光吸收劑）亦較佳。

【0203】 樹脂組成物中所含之化合物 a 是否對應於光吸收劑(亦即，是否因曝光而使其曝光波長的吸光度變小）能夠藉由下述方法來判定。

首先，製備與樹脂組成物中所含之濃度相同濃度的化合物 a 的溶液，並測定曝光光的波長處的化合物 a 的莫耳吸光係數（$mol^{-1}・L・cm^{-1}$，亦稱為“莫耳吸光係數 1”。)。為了減少化合物 a 的莫耳吸光係數降低等變化的影響，迅速進行上述測定。關於上述溶液中的溶劑，當樹脂組成物含有溶劑時使用該溶劑，當樹脂組成物不含溶劑時使用 N-甲基-2-吡咯啶酮。

接著，對上述化合物 a 的溶液進行曝光光的照射。相對於 1 莫耳的化合物 a，將曝光量的累積量設為 500mJ。

之後，使用曝光後的上述化合物 a 的溶液，測定曝光光的波長處的化合物 a 的莫耳吸光係數（$mol^{-1}・L・cm^{-1}$，亦稱為“莫耳吸光係數 2”。)。

由上述莫耳吸光係數 1 及莫耳吸光係數 2，並依據下述式算出衰減率

（%），當衰減率（%）為 5%以上時，判斷化合物 a 為因曝光而使其曝光波長的吸光度變小的化合物（亦即，光吸收劑）。

衰減率（%）=1-莫耳吸光係數 2/莫耳吸光係數 1×100

上述衰減率為 10%以上為較佳，20%以上為更佳。又，上述衰減率的下限並無特別限定，0%以上即可。

作為上述曝光光的波長，將樹脂組成物用於形成感光膜時，只要為該感光膜被曝光之波長即可。

又，作為上述曝光光的波長，較佳為樹脂組成物中所含之光聚合起始劑具有靈敏度之波長。光聚合起始劑對某一波長具有靈敏度係指在某一波長處對光聚合起始劑進行曝光時會產生聚合起始種。

作為上述曝光光的波長，若以與光源的關係而言，則可以列舉（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（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 種波長）、（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、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。

關於曝光光的波長，例如，只要選擇光聚合起始劑具有靈敏度之波長即可，但 h 射線（波長 405nm）或 i 射線（波長 365nm）為較佳，i 射線（波長 365nm）為更佳。

【0204】 光吸收劑可以為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，但從解析度及耐藥品性的觀點而言，不會因曝光而產生自由基聚合起始種

之化合物為較佳。

光吸收劑是否為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，可以藉由下述方法來判定。

製備與樹脂組成物中所含之濃度相同濃度的光吸收劑、及含有自由基交聯劑之溶液。當樹脂組成物含有自由基交聯劑時，以相同濃度來使用與樹脂組成物中所含之自由基交聯劑相同的化合物作為上述溶液中的自由基交聯劑。當樹脂組成物不含自由基交聯劑時，以光吸收劑的 5 倍的濃度來使用甲基丙烯酸甲酯。

之後，進行曝光光的照射。將曝光量的累積量設為 500mJ。

曝光後，例如藉由高速液相層析法判斷聚合性化合物的聚合，相對於聚合性化合物的總莫耳量，已聚合之聚合性化合物的莫耳量的比例為 10% 以下時，判定光吸收劑為不會因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物。

上述莫耳量的比例為 5%以下為較佳，3%以下為更佳。又，上述莫耳量的比例的下限並無特別限定，可以為 0%。

作為上述曝光光的波長，將樹脂組成物用於形成感光膜時，只要為該感光膜被曝光之波長即可。

又，作為上述曝光光的波長，較佳為樹脂組成物中所含之光聚合起始劑具有靈敏度之波長。

【0205】 作為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，可以列舉與上述光自由基聚合起始劑相同的化合物。當組成物含有光自由基聚合起始劑作為光吸收劑時，將產生之自由基種的聚合起始能力最低者作為光吸收劑，將除此以外的作為光聚合起始劑。

作為不會因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，除了光酸產生劑、光鹼產生劑以外，可以列舉因曝光而使吸收波長變化之色素等。

該等中，作為光吸收劑，萘醌二疊氮化合物或因曝光而使吸光度變化之色素為較佳，萘醌二疊氮化合物為更佳。

又，作為光吸收劑，例如，亦可以考慮組合使用光酸產生劑或光鹼產生劑與依據 pH 曝光波長的吸光度變小的化合物。

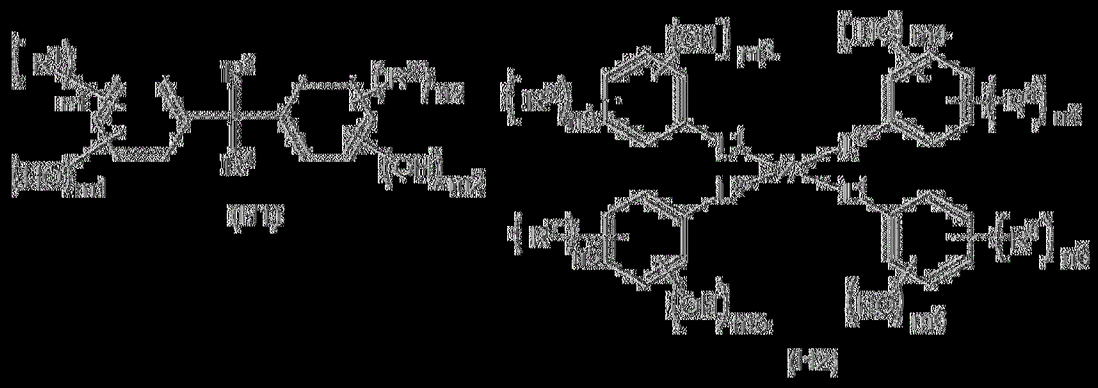
【0206】 〔萘醌二疊氮化合物〕

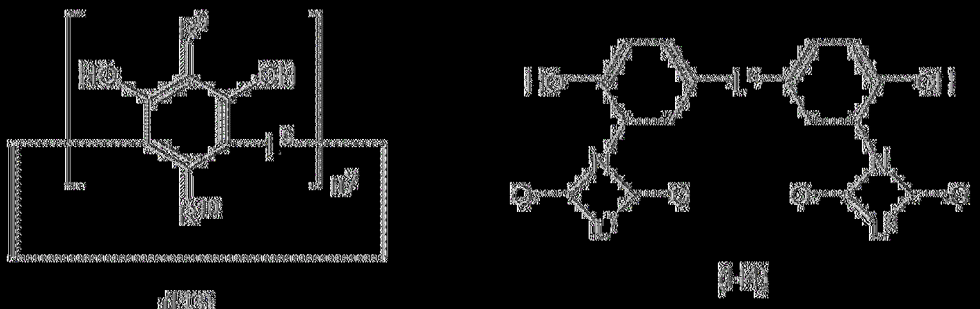
作為萘醌二疊氮化合物，可以列舉因曝光而產生茚羧酸而使其曝光波長的吸光度變小的化合物，具有 1,2-萘醌二疊氮結構之化合物為較佳。

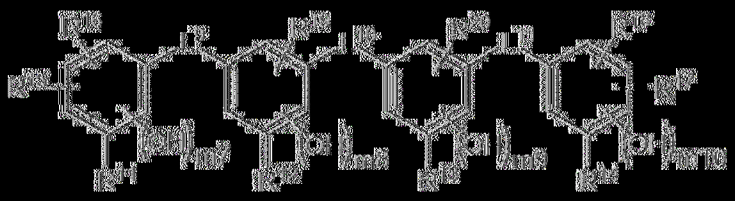
作為萘醌二疊氮化合物，羥基化合物的萘醌二疊氮磺酸酯為較佳。

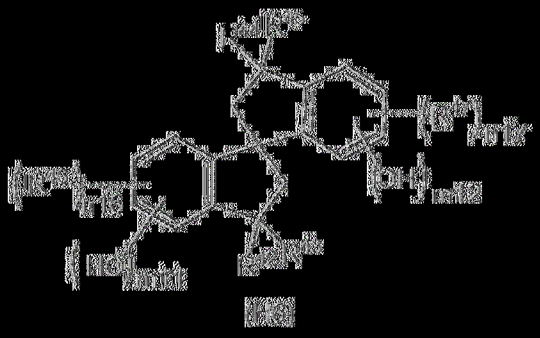
作為上述羥基化合物，由下述式（H1）～（H6）中的任一個表示之化合物為較佳。

[化學式 33]









式（H1）中，R^1及R^2分別獨立地表示一價有機基，R^3及R^4分別獨立地表示氫原子或一價有機基，n1、n2、m1及m2分別獨立地為0～5的整數，m1及m2中的至少1個為1～5的整數。

式（H2）中，Z表示四價有機基，L^1、L^2、L^3及L^4分別獨立地表示單鍵或二價有機基，R^5、R^6、R^7及R^8分別獨立地表示一價有機基，n3、n4、n5及n6分別獨立地為0～3的整數，m3、m4、m5及m6分別獨立地為0

～2 的整數，m3、m4、m5 及 m6 中的至少 1 個為 1 或 2。

式（H3）中，R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，L^5 分別獨立地表示二價有機基，n7 表示 3～8 的整數。

式（H4）中，L^6 表示二價有機基，L^7 及 L^8 分別獨立地表示含有脂肪族的三級或四級碳之二價有機基。

式（H5）中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19} 及 R^{20} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或一價有機基，L^9、L^{10} 及 L^{11} 分別獨立地表示單鍵或二價有機基，m7、m8、m9、m10 分別獨立地表示 0～2 的整數，m7、m8、m9、m10 中的至少 1 個為 1 或 2。

式（H6）中，R^{42}、R^{43}、R^{44} 及 R^{45} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^{46} 及 R^{47} 分別獨立地表示一價有機基，n16 及 n17 分別獨立地表示 0～4 的整數，m11 及 m12 分別獨立地表示 0～4 的整數，m11 及 m12 中的至少 1 個為 1～4 的整數。

【0207】 式（H1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地為碳數 1～60 的一價有機基為較佳，碳數 1～30 的一價有機基為更佳。作為 R^1 及 R^2 中的一價有機基，可以列舉可以具有取代基之烴基，例如，可以列舉羥基等可以具有取代基之芳香族烴基等。

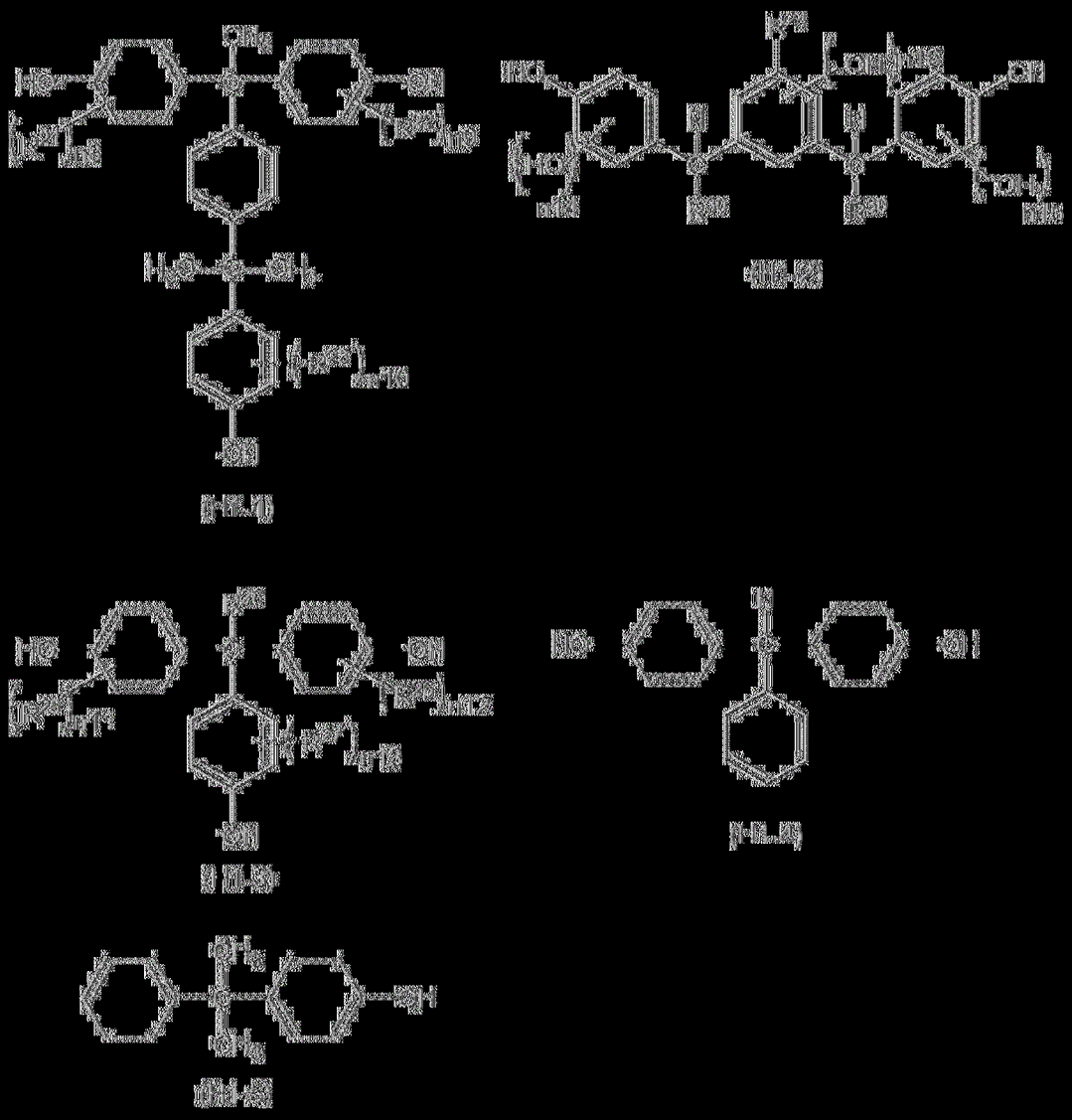
式（H1）中，R^3 及 R^4 分別獨立地為碳數 1～60 的一價有機基為較佳，碳數 1～30 的一價有機基為更佳。作為 R^3 及 R^4 中的一價有機基，可以列舉可以具有取代基之烴基，例如，可以列舉羥基等可以具有取代基之烴基等。

式（H1）中，n1 及 n2 分別獨立地為 0 或 1 為較佳，0 為更佳。

式（H1）中，m1 及 m2 均為 1 為較佳。

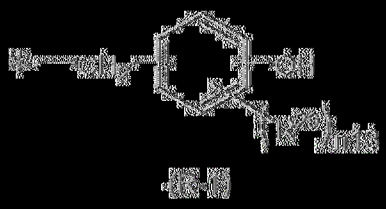
[0208] 由式（III）表示之化合物為由式（III-1）～式（III-5）中的任一個表示之化合物為較佳。

[化學式 34]



式（III-1）中，R^{21}、R^{22}及 R^{23}分別獨立地表示氫原子或一價有機基，氫原子或碳數 1～20 的一價有機基為較佳，氫原子或由下述式（R-1）表示之基為更佳。

[化學式 35]



式（R-1）中，R^{29}表示氫原子、烷基或烯基，n13 表示 0～2 的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

（III-1）中，n8、n9 及 n10 分別獨立地表示 0～2 的整數，0 或 1 為較佳。

[0209] 式（III-2）中，R^{24}表示氫原子或一價有機基，氫原子、碳數 1～20 的烷基或碳數 1～20 的烷氧基為較佳。n14、n15 及 n16 分別獨立地表示 0～2 的整數。R^{30}表示氫原子或烷基。

[0210] 式（III-3）中，R^{25}、R^{26}、R^{27}及 R^{28}分別獨立地表示一價有機基，氫原子、烷基或由下述式（R-1）表示之基為較佳。

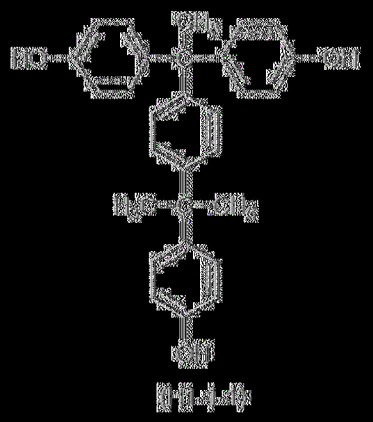
式（III-3）中，n11、n12 及 n13 分別獨立地表示 0～2 的整數，0 或 1 為較佳。

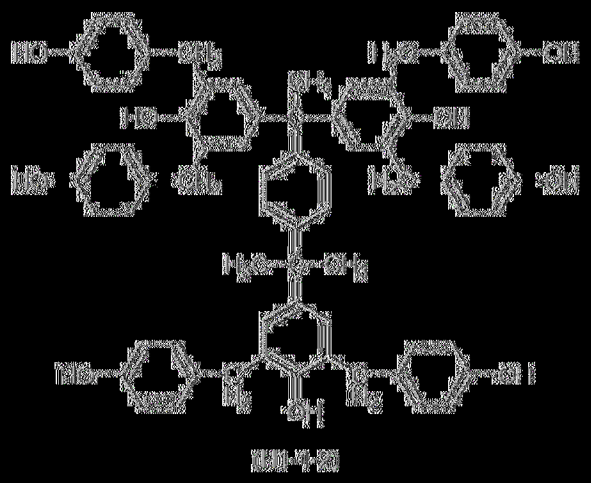
[0211] 作為由式（III-1）表示之化合物，由下述式（III-1-1）～式（III-1-4）中的任一個表示之化合物為較佳。

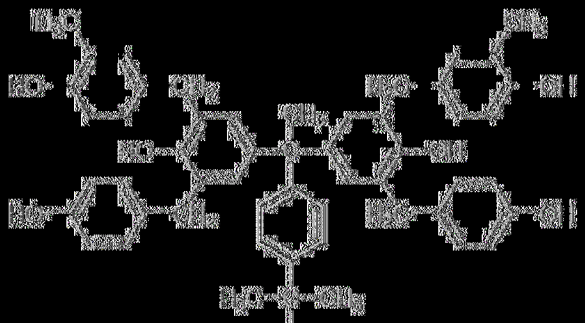
作為由式（III-2）表示之化合物，由下述式（III-2-1）或（III-2-2）表示之化合物為較佳。

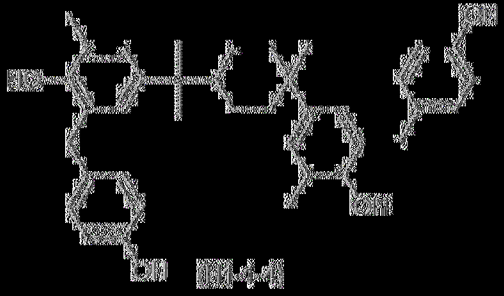
作為由式（III-3）表示之化合物，由下述式（III-3-1）～式（III-3-3）表示之化合物為較佳。

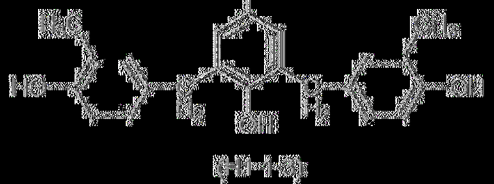
[化學式 36]

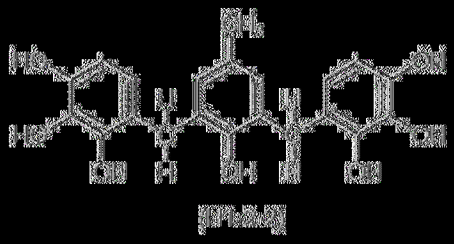


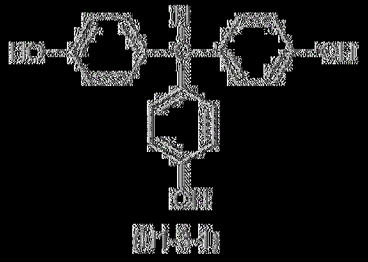


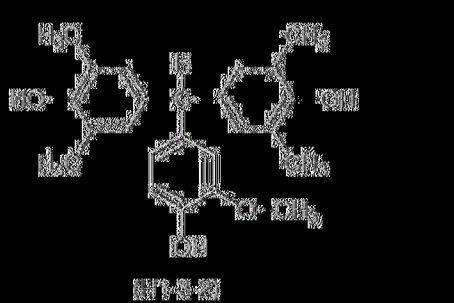








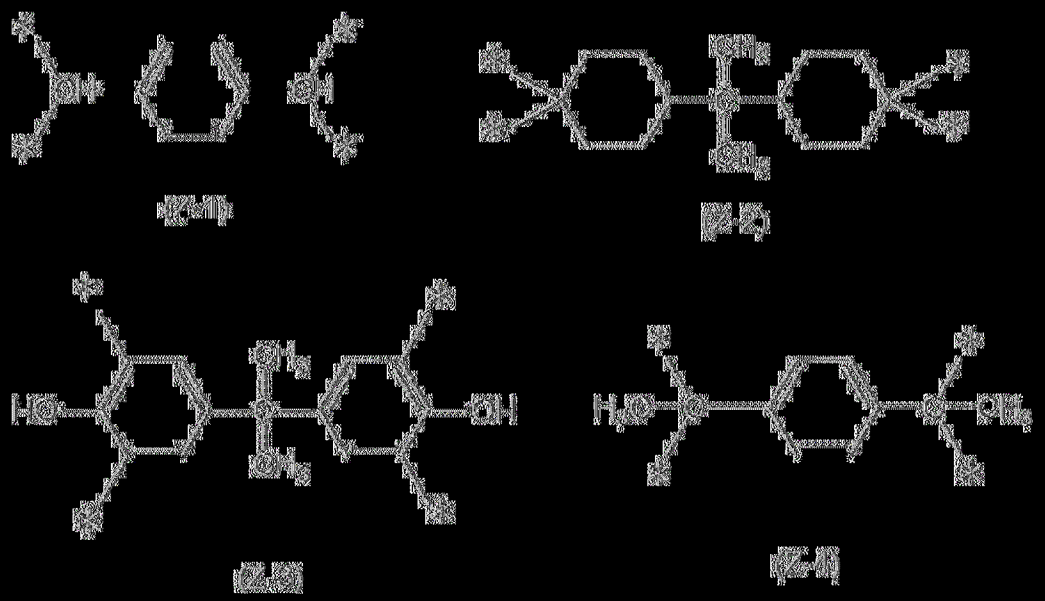




[0212] 式（II2）中，z 為碳數 1～20 的四價基為較佳，下述式（z-1）～（z-4）中的任一個表示之基為更佳。下述式（z-1）～（z-4）中，

*表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 37]



式（II2）中，L^1、L^2、L^3及L^4分別獨立地為單鍵或亞甲基為較佳。

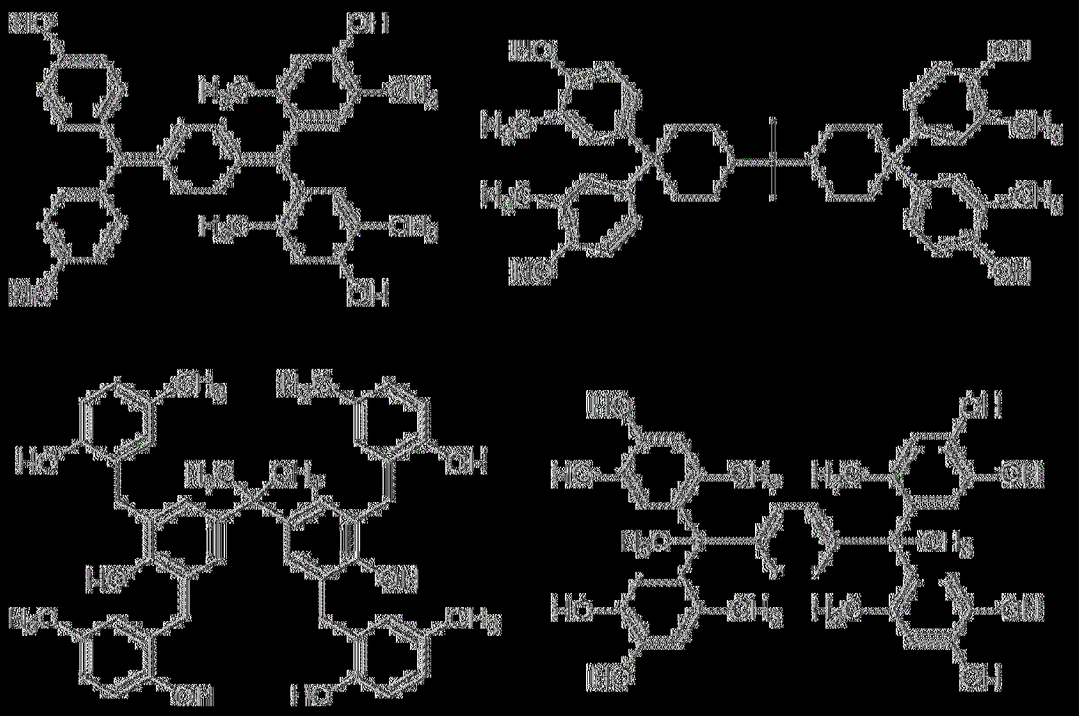
式（II2）中，R^5、R^6、R^7及R^8分別獨立地為碳數 1～30 的有機基為較佳。

式（II2）中，m3、m4、m5 及 m6 分別獨立地為 0～2 的整數為較佳，0 或 1 為更佳。

式（II2）中，m3、m4、m5 及 m6 分別獨立地為 1 或 2 為較佳，1 為更佳。

作為由式（II2）表示之化合物，可以例示下述結構的化合物。

[化學式 38]



[0213] 式（III3）中，R^9及R^{10}分別獨立地表示氫原子或碳數1～20的一價有機基為較佳。

式（III3）中，L^5分別獨立地為由下述式（L-1）表示之基為較佳。

[化學式39]

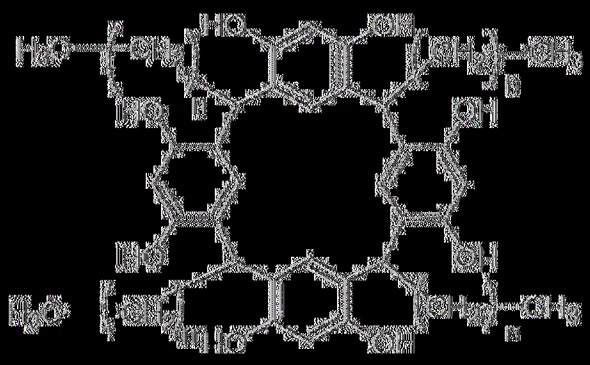
(L-1)

式（L-1）中，R^{30}表示碳數1～20的一價有機基，n14表示1～5的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

式（III3）中，n7為4～6的整數為較佳。

作為由式（III3）表示之化合物，可以列舉下述化合物。下述式中，n分別獨立地表示0～9的整數。

[化學式40]



[0214] 式（II4）中，L^6 為 C（CF_3）$_2$、S（=O）$_2$ 或 C（=O）為較佳。

式（II4）中，L^7 及 L^8 分別獨立地為碳數 2～20 的二價有機基為較佳。

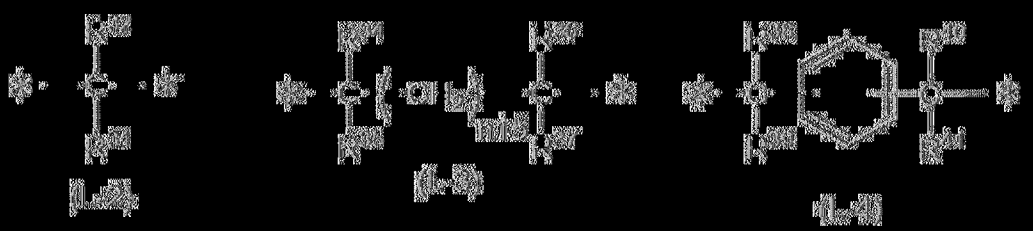
作為由式（II4）表示之化合物，可以列舉下述化合物。

[化學式 41]

[0215] 式（II5）中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19} 及 R^{20} 分別獨立地為氫原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、烯丙基或醯基為較佳。

式（II5）中，L^9、L^{10} 及 L^{11} 分別獨立地為單鍵、O、S、S（=O）$_2$、C（=O）、C（=O）O、脂環式基、脂肪族基、伸苯基或碳數 1～20 的二價有機基為較佳，由下述式（L-2）～式（L-4）中的任一個表示之基為更佳。

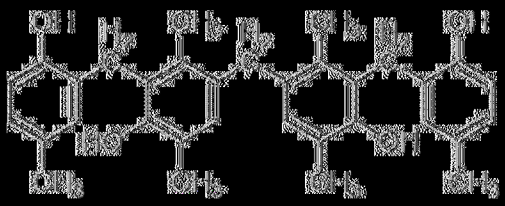
[化學式 42]



式（L-2）～式（L-4）中，R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基或芳基，R^{34}、R^{35}、R^{36} 及 R^{37} 分別獨立地表示氫原子或烷基，n15 為 1～5 的整數，R^{38}、R^{39}、R^{40} 及 R^{41} 分別獨立地表示氫原子或烷基，*表示與其他結構的鍵結部位。

作為由式（II-5）表示之化合物，可以列舉下述化合物。

[化學式 43]



[0216] 式（II-6）中，R^{42}、R^{43}、R^{44} 及 R^{45} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，氫原子或碳數 1～20 的一價有機基為較佳，氫原子或碳數 1～20 的烷基為更佳，碳數 1～4 的烷基為更佳。

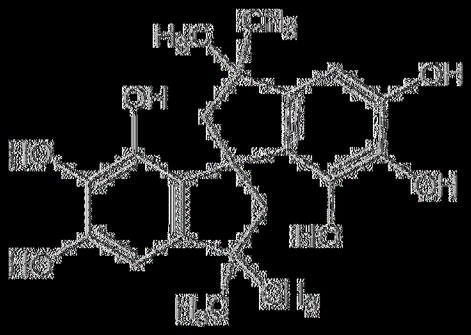
式（II-6）中，R^{46} 及 R^{47} 分別獨立地為烷基、烷氧基或芳基為較佳，烷基為更佳。

式（II-6）中，n16 及 n17 分別獨立地為 0～2 的整數為較佳，0 或 1 為更佳。

式（II-6）中，n16 及 n17 分別獨立地為 1～3 的整數為較佳，2 或 3 為更佳。

作為由式（II-6）表示之化合物，可以列舉下述化合物。

[化學式 44]



[0217] 此外，作為羥基化合物，能夠列舉 2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,3,4-三羥基-2'-甲基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,4,6,3',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',5'-五羥基二苯甲酮、2,4,6,3',4',5'-六羥基二苯甲酮、2,3,4,3',4',5'-六羥基二苯甲酮等多羥基二苯甲酮類、

2,3,4-三羥基苯乙酮、2,3,4-三羥基苯基戊酮、2,3,4-三羥基苯基己酮等多羥基苯基烷基酮類、

雙（2,4-二羥基苯基）甲烷、雙（2,3,4-三羥基苯基）甲烷、雙（2,4-二羥基苯基）丙烷-1、雙（2,3,4-三羥基苯基）丙烷-1、降冰片烷羧酸、1,1-雙（4-羥基苯基）環己烷等雙（（聚）羥基苯基）烷烴類、

3,4,5-三羥基苯甲酸丙酯、2,3,4-三羥基苯甲酸苯酯、3,4,5-三羥基苯甲酸苯酯等多羥基苯甲酸酯類、

雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）甲烷、雙（3-乙醯基-4,5,6-三羥基苯基）甲烷、雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯等的雙（多羥基苯甲醯基）烷烴或雙（多羥基苯甲醯基）芳基類、

乙二醇二（3,5-二羥基苯甲酸酯）、乙二醇二（3,4,5-三羥基苯甲酸酯）等伸烷基二（多羥基苯甲酸酯）類、

2,3,4-聯苯三醇、3,4,5-聯苯三醇、3,5,3′,5′-聯苯四醇、2,4,2′,4′-聯苯四醇、2,4,6,3′,5′-聯苯五醇、2,4,6,2′,4′,6′-聯苯六醇、2,3,4,2′,3′,4′-聯苯六醇等的多羥基聯苯類、

4,4′-硫代雙（1,3-二羥基）苯等雙（多羥基）硫醚類、

2,2′,4,4′-四羥基二苯醚等雙（多羥基苯基）醚類、

2,2′,4,4′-四羥基二苯基亞碸等雙（多羥基苯基）亞碸類、

2,2′,4,4′-二苯基碸等雙（多羥基苯基）碸類、

三（4-羥基苯基）甲烷、4,4′,4″-三羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、4,4′,3″,4″-四羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、4-[雙（3,5-二甲基-4-羥基苯基）甲基]-2-甲氧基-苯酚、4,4′-（3,4-二醇-苯亞甲基）雙[2,6-二甲基苯酚]、4,4′-[（2-羥基-苯基）亞甲基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚、4,4′,2″,3″,4″-五羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、2,3,4,2′,3′,4′-六羥基-5,5′-二乙醯基三苯基甲烷、2,3,4,2′,3′,4′,3″,4″-八羥基-5,5′-二乙醯基三苯基甲烷、2,4,6,2′,4′,6′-六羥基-5,5′-二丙醯基三苯基甲烷等的多羥基三苯基甲烷類、4,4′-（苯基亞甲基）雙苯酚、4,4′-（1-苯基-亞乙基）雙[2-甲基苯酚]、4,4′,4″-亞乙基-三苯酚等的多羥基三苯基乙烷類、

3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-5,6,5′,6′-四醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-5,6,7,5′,6′,7′-六醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-4,5,6,4′,5′,6′-六醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-4,5,6,5′,6′,7′-六醇等多羥基螺雙-茚烷類、2,4,4-三甲基-2′,4′,7′-三羥基黃烷等多羥基黃烷類、

3,3-雙（3,4-二羥基苯基）酞內酯、3,3-雙（2,3,4-三羥基苯基）酞內酯、3′,4′,5′,6′-四羥基雙[酞內酯-3,9′-□山□]等多羥基酞內酯類、桑色素、槲黃酮、

芸香苷等類黃酮色素類、

α,α’,α”-三（4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二甲基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二乙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二正丙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二異丙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二正丁基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3-甲基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3-甲氧基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（2,4-二羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、1,3,5-三（3,5-二甲基-4-羥基苯基）苯、1,3,5-三（5-甲基-2-羥基苯基）苯、2,4,6-三（3,5-二甲基-4-羥基苯硫基甲基）對稱三甲苯、1-[α-甲基-α-（4’-羥基苯基）乙基]-4-[α,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（4’-羥基苯基）乙基]-3-[α,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（3’,5’-二甲基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α,α’-雙（3”,5”-二甲基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（3’-甲基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（3”-甲基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（3’-甲氧基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（3”-甲氧基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（2’,4’-二羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（2’,4’-二羥基苯基）乙基]-3-[α’,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯等日本特開平 4-253058 中記載之多羥基化合物、α,α,α’,α’,α”,α”-六-（4-羥基苯基）-1,3,5-三乙基苯等日本特開平 5-224410 號中記載之多羥基化合物、1,2,2,3-四（對羥基苯基）丙烷、1,3,3,5-四（對羥基苯基）戊烷等日本特開平 5-303200 號、EP-530148 中記載之聚（羥基苯基）烷烴類、

對雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、對雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯、

間雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、間雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯、對雙（2,5-二羥基-3-溴基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-甲基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-甲氧基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-硝基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-氰基苯甲醯基）苯、1,3,5-三（2,5-二羥基苯甲醯基）苯、1,3,5-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,3-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,4-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,4,5-四（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、α,α’-雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）對二甲苯、α,α’,α’-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）對稱三甲苯、

2,6-雙-（2-羥基-3,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2-羥基-5′-甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2,4,6-三羥苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2,3,4-三羥苄基）-對甲酚、2,6-雙（2,3,4-三羥苄基）-3,5-二甲基-苯酚、4,6-雙-（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-五倍子酚、2,6-雙-（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-1,3,4-三羥基-苯酚、4,6-雙-（2,4,6-三羥苄基）-2,4-二甲基-苯酚、4,6-雙-（2,3,4-三羥苄基）-2,5-二甲基-苯酚、2,6-雙-（4-羥苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥苄基）-4-環己基苯酚、2,6-雙（4-羥基-3-甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-2,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-3-甲基苄基）-4-苯基-苯酚、2,2′,6,6′-四[（4-羥基苯基）甲基]-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2′,6,6′-四[（4-羥基-3,5-二甲基苯基）甲基]-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2′,6,6′-四[（4-羥基-3-甲基苯基）甲基]-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2′-雙[（4-羥基-3,5-二甲基苯基）甲基]6,6′-二甲基-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2’,3,3’-四氫-3,3,3’,3’-四甲基-1,1’-螺雙（1H-茚）-5,5’,6,6’,7,7’己醇、雙（4-羥基-3,5-二甲基苯基）-（4-羥基-3-甲氧基苯基）甲烷等。

又，亦能夠使用酚醛清漆樹脂等酚樹脂的低核體。

【0218】 作為萘醌二疊氮磺酸，可以列舉 6-重氮-5,6-二氫-5-氧代-1-萘磺酸、1,2-萘醌-（2）-重氮-5-磺酸等，該等可以混合使用。

【0219】 羥基化合物的萘醌二疊氮磺酸酯的製造方法並無特別限定，例如，藉由用氯磺酸或亞硫醯氯對萘醌二疊氮磺酸進行磺醯氯化，並使所獲得之萘醌二疊氮磺醯氯與羥基化合物進行縮合反應來獲得。

例如，能夠藉由在二噁烷、丙酮或四氫呋喃等溶劑中，在三乙胺等鹼性觸媒的存在下，使羥基化合物與萘醌二疊氮磺醯氯的規定量反應而進行酯化，並水洗、乾燥所獲得之生成物來獲得。

【0220】 萘醌二疊氮磺酸酯中的酯化率並無特別限定，10%以上為較佳，20%以上為更佳。又，上述酯化率的上限並無特別限定，可以為 100%。

上述酯化率能夠藉由 ^{1}H-NMR 等作為羥基化合物所具有之羥基中被酯化的基的比例來確認。

【0221】 此外，作為光吸收劑，亦能夠使用日本特開 2019-206689 號公報的 0088～0108 段中記載之化合物。

【0222】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物可以依據需要在獲得本發明的效果之範圍內含有各種添加物，例如，界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、光酸產生劑、抗凝聚劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。此外，本發明的樹脂組成物亦可以含有脲化合物、碳二亞胺化合物或異脲化合物。藉由適當地含有該等成分，能夠調整膜物理

性質等性質。關於該等成分，例如，能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後(對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104、0107～0109 段等的記載，該等內容被編入本說明書中。當摻合該等添加劑時，將其合計含量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

作為該等的其他添加劑，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0316～00358 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0223】 ＜樹脂組成物的特性＞

本發明的樹脂組成物的黏度能夠依據樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗布膜厚的觀點而言，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。只要在上述範圍內，則容易獲得均勻性高的塗布膜。例如，若為 1,000mm^2/s 以上，則容易以作為再配線用絕緣膜所需的膜厚塗布，若為 12,000mm^2/s 以下，則可獲得塗布面狀優異的塗膜。

【0224】 ＜對樹脂組成物含有物質的限制＞

本發明的樹脂組成物的含水率未達 2.0 質量%為較佳，未達 1.5 質量%為更佳，未達 1.0 質量%為進一步較佳。若未達 2.0%，則樹脂組成物的保存穩定性得到提高。

作為維持含水量之方法，可以列舉調整保管條件下的濕度、降低保管時的收容容器的孔隙率等。

【0225】 從絕緣性的觀點而言，本發明的樹脂組成物的金屬含量未達 5 質量 ppm（parts per million（百萬分率））為較佳，未達 1 質量 ppm 為更

佳，未達 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為金屬，可以列舉鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、銅、鉻、鎳等，但作為有機化合物與金屬的錯合物來包含之金屬除外。當包含複數種金屬時，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0226】 又，作為減少意外地包含在本發明的樹脂組成物中的金屬雜質之方法，能夠列舉如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明的樹脂組成物之原料，對構成本發明的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。

【0227】 關於本發明的樹脂組成物，若考慮作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點而言，鹵素原子的含量未達 500 質量 ppm 為較佳，未達 300 質量 ppm 為更佳，未達 200 質量 ppm 為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者未達 5 質量 ppm 為較佳，未達 1 質量 ppm 為更佳，未達 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為鹵素原子，可以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在上述範圍內為較佳。

作為調整鹵素原子的含量之方法，可較佳地列舉離子交換處理等。

【0228】 作為本發明的樹脂組成物的收容容器，能夠使用以往公知的收容容器。作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或本發明的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、以 6 種樹脂形成 7 層結構之瓶亦較佳。作為此種容器，例如，可以列舉日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0229】 ＜樹脂組成物的硬化物＞

藉由硬化本發明的樹脂組成物，能夠獲得樹脂組成物的硬化物。

本發明的硬化物為使樹脂組成物硬化而成之硬化物。

樹脂組成物的硬化藉由加熱來進行為較佳，加熱溫度為 120℃～400℃為更佳，140℃～380℃為進一步較佳，170℃～350℃為尤佳。樹脂組成物的硬化物的形態並無特別限定，能夠依據用途選擇膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，硬化物為膜狀為較佳。藉由樹脂組成物的圖案加工，亦能夠依據在壁面形成保護膜、形成導通用通孔、調整阻抗、靜電電容或內部應力、賦予散熱功能等用途來選擇硬化物的形狀。硬化物（由硬化物構成之膜）的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm 以下為較佳。

硬化本發明的樹脂組成物時的收縮率為 50%以下為較佳，45%以下為更佳，40%以下為進一步較佳。在此，收縮率係指樹脂組成物的硬化前後的體積變化的百分率，能夠由下述式計算。

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0230】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

本發明的樹脂組成物的硬化物的醯亞胺化反應率為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為進一步較佳。若為 70%以上，則有時會成為機械特性優異的硬化物。

本發明的樹脂組成物的硬化物的斷裂伸長率為 30%以上為較佳，40%以上為更佳，50%以上為進一步較佳。

本發明的樹脂組成物的硬化物的玻璃轉移溫度（Tg）為 180℃以上為較佳，210℃以上為更佳，230℃以上為進一步較佳。

【0231】 ＜樹脂組成物的製備＞

本發明的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。

作為混合方法，可以列舉利用攪拌葉片之混合、利用球磨機之混合、使罐旋轉之混合等。

混合中的溫度為 10～30℃為較佳，15～25℃為更佳。

【0232】 以去除本發明的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。關於過濾器孔徑，例如 5μm 以下為較佳，1μm 以下為更佳，0.5μm 以下為進一步較佳，0.1μm 以下為更進一步較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。當過濾器的材質為聚乙烯時，HDPE（高密度聚乙烯）為更佳。過濾器可以使用用有機溶劑預先洗淨者。在過濾器的過濾步驟中，可以將複數種過濾器串聯或並聯連接而使用。當使用複數種過濾器時，可以組合使用孔徑或材質不同的過濾器。作為連接態樣，例如，可以列舉如下態樣：將孔徑 1μm 的 HDPE 過濾器作為第一段，將孔徑 0.2μm 的 HDPE 過濾器作為第二段，將兩者串聯連接。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，可以進行加壓過濾。當藉由加壓來進行過濾時，所加壓之壓力為 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下為較佳，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為進一步較佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為更進一步較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，亦可以進行使用吸附材料之雜質的去除處理。亦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，可以列舉矽膠、沸石等無機系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

可以在用過濾器進行過濾之後，實施將填充於瓶中的樹脂組成物放置

於減壓下進行脫氣之步驟。

【0233】 （硬化物的製造方法）

本發明的硬化物的製造方法包括將樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟為較佳。

硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、選擇性地對藉由膜形成步驟而形成之膜進行曝光之曝光步驟、及使用顯影液對藉由曝光步驟曝光之膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟為更佳。

硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、上述曝光步驟、上述顯影步驟、以及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行加熱之加熱步驟及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟中的至少一者為尤佳。

又，硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟及加熱上述膜之步驟亦較佳。

以下，對各步驟的詳細內容進行說明。

【0234】 ＜膜形成步驟＞

本發明的樹脂組成物能夠在適用於基材上而形成膜之膜形成步驟中使用。

本發明的硬化物的製造方法包括將樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟為較佳。

【0235】 〔基材〕

基材的種類能夠依據用途適當確定，並無特別限定。作為基材，可以列舉矽、氮化矽、聚矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作用基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、沉積膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金

屬基材（例如，可以為由金屬形成之基材及例如藉由鍍覆、沉積等形成有金屬層之基材中的任一種）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、模製基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。基材尤其為半導體製作用基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模製基材為更佳。

可以在該等基材的表面上設置有由六甲基二矽氮烷（HMDS）等形成之密接層或氧化層等層。

基材的形狀並無特別限定，可以為圓形形狀，亦可以為矩形形狀。

關於基材的尺寸，若為圓形形狀，則例如直徑為 100～450mm 為較佳，200～450mm 為更佳。若為矩形形狀，則例如短邊的長度為 100～1000mm 為較佳，200～700mm 為更佳。

作為基材，例如可以使用板狀，較佳為使用面板狀基材（基板）。

【0236】 當在樹脂層（例如，由硬化物構成之層）的表面或金屬層的表面上適用樹脂組成物而形成膜時，樹脂層或金屬層成為基材。

【0237】 作為將樹脂組成物適用於基材上之方法，塗布為較佳。

作為所適用之方法，具體而言，可以列舉浸塗法、氣刀塗布法、簾塗法、線棒塗布法、凹版塗布法、擠壓塗布法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗布法及噴墨法等。從膜厚度的均勻性的觀點而言，旋塗法、狹縫塗布法、噴塗法或噴墨法為較佳，從膜厚度的均勻性的觀點及生產性的觀點而言，旋塗法及狹縫塗布法為更佳。依據所適用之方法來調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗布條件，藉此能夠獲得所需厚度的膜。又，亦能夠依據基材的形狀適當選擇塗布方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法或噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗布法、噴塗法、噴墨法等為較佳。

在旋塗法的情況下，例如，能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒～3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將預先藉由上述賦予方法賦予並形成於臨時支撐體上之塗膜轉印到基材上之方法。

關於轉印方法，亦能夠較佳地使用日本特開 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。

又，亦可以進行在基材的端部去除多餘膜之步驟。關於此種步驟的例子，可以列舉邊珠沖洗（edge bead rinse：EBR）、背面沖洗等。

亦可以採用如下預濕步驟：在將樹脂組成物塗布於基材之前，在基材上塗布各種溶劑以提高基材的潤濕性之後塗布樹脂組成物。

【0238】　＜乾燥步驟＞

在膜形成步驟（層形成步驟）之後，為了去除溶劑，上述膜可以供於對所形成之膜（層）進行乾燥之步驟（乾燥步驟）。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由膜形成步驟形成之膜進行乾燥之乾燥步驟。

上述乾燥步驟在膜形成步驟之後且曝光步驟之前進行為較佳。

乾燥步驟中的膜的乾燥溫度為 50～150℃為較佳，70℃～130℃為更佳，90℃～110℃為進一步較佳。又，可以藉由減壓來進行乾燥。作為乾燥時間，可以例示 30 秒～20 分鐘，1 分鐘～10 分鐘為較佳，2 分鐘～7 分鐘為更佳。

【0239】　＜曝光步驟＞

上述膜可以供於選擇性地對膜進行曝光之曝光步驟。

硬化物的製造方法可以包括選擇性地對藉由膜形成步驟形成之膜進行曝光之曝光步驟。

選擇性曝光係指對膜的一部分進行曝光。又，藉由選擇性曝光，在膜上形成經曝光之區域（曝光部）及未曝光之區域（非曝光部）。

曝光量只要能夠硬化本發明的樹脂組成物，則並無特別限定，例如，以波長 365nm 處的曝光能量換算計，50～10,000mJ/cm^2 為較佳，200～8,000mJ/cm^2 為更佳。

【0240】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當確定，240～550nm 為較佳。

【0241】 關於曝光波長，若以與光源的關係來說，則可以列舉（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（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）、寬波長（g、h、i 射線 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。關於本發明的樹脂組成物，尤其利用高壓水銀燈之曝光為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，利用 i 射線之曝光為更佳。

曝光的方式並無特別限定，只要為由本發明的樹脂組成物構成之膜的至少一部分被曝光之方式即可，可以列舉使用了光罩之曝光、利用雷射直接成像法之曝光等。

【0242】 ＜曝光後加熱步驟＞

上述膜可以供於在曝光後進行加熱之步驟（曝光後加熱步驟）。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由曝光步驟而曝光之膜進行加熱之曝光後加熱步驟。

曝光後加熱步驟能夠在曝光步驟之後且顯影步驟之前進行。

曝光後加熱步驟中的加熱溫度為 50℃～140℃為較佳，60℃～120℃為更佳。

曝光後加熱步驟中的加熱時間為 30 秒～300 分鐘為較佳，1 分鐘～10 分鐘為更佳。

曝光後加熱步驟中的升溫速度從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為1～12℃/分鐘為較佳，2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。

又，升溫速度可以在加熱過程中適當變更。

作為曝光後加熱步驟中的加熱方法，並無特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，在加熱時，藉由流通氮、氦、氬等惰性氣體，在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0243】　＜顯影步驟＞

曝光後的上述膜可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括使用顯影液對藉由曝光步驟曝光之膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

藉由進行顯影，去除膜的曝光部及非曝光部中的一者而形成圖案。

在此，將藉由顯影步驟去除膜的非曝光部之顯影稱為負型顯影，將藉

由顯影步驟去除膜的曝光部之顯影稱為正型顯影。

【0244】 〔顯影液〕

作為在顯影步驟中使用之顯影液，可以列舉鹼水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0245】 當顯影液為鹼水溶液時，作為鹼水溶液能夠包含之鹼性化合物，可以列舉無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，較佳為 TMAH（氫氧化四甲基銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨、氫氧化二甲基雙（2-羥基乙基）銨、氫氧化三甲基苯基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨、吡咯、哌啶，更佳為 TMAH。在顯影液總質量中，顯影液中的鹼性化合物的含量為 0.01～10 質量%為較佳，0.1～5 質量%為更佳，0.3～3 質量%為進一步較佳。

【0246】 當顯影液含有有機溶劑時，作為有機溶劑，能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0387 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。又，作為醇類，亦可較佳地列舉甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等，作為醯胺類，亦可較佳地列舉 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0247】 又，當顯影液含有有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其含有選自由環戊酮、γ-丁內酯、二甲基

亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮組成之群組中之至少 1 種之顯影液為較佳，含有選自由環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸組成之群組中之至少 1 種之顯影液為更佳，含有環戊酮之顯影液為尤佳。

【0248】 當顯影液含有有機溶劑時，相對於顯影液的總質量之有機溶劑的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為尤佳。又，上述含量亦可以為 100 質量%。

【0249】 當顯影液含有有機溶劑時，顯影液可以進一步含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。藉由顯影液中的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者滲透到圖案中，有時圖案的斷裂伸長率等性能得到提高。

【0250】 作為鹼性化合物，從殘存於硬化後的膜時的可靠性（進一步加熱硬化物時與基材的密接性）的觀點而言，有機鹼為較佳。

作為鹼性化合物，具有胺基之鹼性化合物為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為較佳，為了促進醯亞胺化反應，一級胺、二級胺、三級胺或銨鹽為較佳，二級胺、三級胺或銨鹽為更佳，二級胺或三級胺為進一步較佳，三級胺為尤佳。

作為鹼性化合物，從硬化物的機械特性（斷裂伸長率）的觀點而言，不易殘存於硬化膜（所獲得之硬化物）中者為較佳，從促進環化的觀點而言，殘存量在加熱前不易因氣化等減少者為較佳。

因此，鹼性化合物的沸點在常壓（101,325Pa）下為 30℃～350℃為較佳，80℃～270℃為更佳，100℃～230℃為進一步較佳。

鹼性化合物的沸點比從顯影液中所含之有機溶劑的沸點減去 20℃而得之溫度高為較佳，比顯影液中所含之有機溶劑的沸點高為更佳。

例如，有機溶劑的沸點為 100℃時，所使用之鹼性化合物的沸點為 80℃以上為較佳，沸點為 100℃以上為更佳。

顯影液可以僅含有 1 種鹼性化合物，亦可以含有 2 種以上。

【0251】 作為鹼性化合物的具體例，可以列舉乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲胺、環己基二甲胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁基胺、三丁胺、二環己胺、DBU（二吖雙環十一碳烯）、DABCO（1,4-二吖雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨、乙二胺、丁二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N’,N’-四丁基-1,6-己二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙（2-甲氧基乙基）胺、哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、哌吡、莨菪烷（tropane）、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺乙烷、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基苯酚、己基苯胺、伸苯基二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、N,N,N,N-四甲基乙二胺、N,N,N,N-四甲基-1,3-丙二胺等。

【0252】 鹼產生劑的較佳態樣與上述組成物中所含之鹼產生劑的較佳態樣相同。尤其，鹼產生劑為熱鹼產生劑為較佳。

【0253】 當顯影液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，相對於顯影液的總質量，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如，0.1 質量%以上為較佳。

當鹼性化合物或鹼產生劑在使用顯影液之環境下為固體時，相對於顯

影液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

顯影液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0254】 顯影液可以進一步含有其他成分。

作為其他成分，例如，可以列舉公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0255】 〔顯影液的供給方法〕

只要能夠形成所需圖案，則顯影液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將形成有膜之基材浸漬於顯影液中之方法、使用噴嘴對形成於基材上之膜供給顯影液之旋覆浸沒顯影或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類並無特別限制，可以列舉直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

從顯影液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，將顯影液用直噴嘴供給之方法或用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從顯影液對圖像部的滲透性的觀點而言，用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。

又，可以採用如下步驟：用直噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，旋轉乾燥後再度用直噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，亦可以將該步驟重複複數次。

作為顯影步驟中的顯影液的供給方法，可以列舉：向基材連續供給顯影液之步驟、在基材上使顯影液以大致靜止狀態保持之步驟、利用超音波等使顯影液在基材上振動之步驟及將該等組合之步驟等。

【0256】 作為顯影時間，10 秒～10 分鐘為較佳，20 秒～5 分鐘為更

佳。顯影時的顯影液的溫度並無特別限定，10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0257】 在顯影步驟中，可以在使用顯影液進行處理之後進一步進行利用沖洗液之圖案的洗淨（沖洗）。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液未完全乾燥之前供給沖洗液等方法。

【0258】 〔沖洗液〕

當顯影液為鹼水溶液時，作為沖洗液，例如能夠使用水。當顯影液為含有有機溶劑之顯影液時，作為沖洗液，例如，能夠使用與顯影液中所含之溶劑不同的溶劑（例如，水、與顯影液中所含之有機溶劑不同的有機溶劑）。

【0259】 作為在沖洗液含有有機溶劑時的有機溶劑，可以列舉與在上述顯影液含有有機溶劑時所例示之有機溶劑相同的有機溶劑。

沖洗液中所含之有機溶劑為與顯影液中所含之有機溶劑不同的有機溶劑為較佳，與顯影液中所含之有機溶劑相比，圖案的溶解度小的有機溶劑為更佳。

【0260】 當沖洗液含有有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。有機溶劑為環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基吡咯啶酮、環己酮、PGMEA、PGME 為較佳，環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、PGMEA、PGME 為更佳，環己酮、PGMEA 為進一步較佳。

【0261】 當沖洗液含有有機溶劑時，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，90 質量%以上為進一步較佳。又，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑可以為 100 質量%。

【0262】 沖洗液可以含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。

雖然並無特別限定，但當顯影液含有有機溶劑時，沖洗液含有有機溶劑、鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

作為沖洗液中所含之鹼性化合物及鹼產生劑，可以列舉當上述顯影液含有有機溶劑時可以含有之鹼性化合物及作為鹼產生劑所例示之化合物，較佳態樣亦相同。

關於沖洗液中所含之鹼性化合物及鹼產生劑，考慮在沖洗液中的溶劑中的溶解度等來選擇即可。

【0263】 當沖洗液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，相對於沖洗液的總質量，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為10質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如，0.1 質量%以上為較佳。

當鹼性化合物或鹼產生劑在使用沖洗液之環境下為固體時，相對於沖洗液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

當沖洗液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，沖洗液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0264】 沖洗液可以進一步含有其他成分。

作為其他成分，例如，可以列舉公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0265】 〔沖洗液的供給方法〕

只要能夠形成所需圖案，則沖洗液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由液堆向基材供給沖洗液之方法、藉由噴淋向基材供給沖洗液之方法、藉由直噴嘴等手段向基材上連續供給沖洗液之方法。

從沖洗液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，有利用噴淋噴嘴、直噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，利用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液對圖像部的滲透性的觀點而言，利用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類並無特別限制，可以列舉直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為利用直噴嘴對上述曝光後的膜供給或連續供給沖洗液之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

作為沖洗步驟中的沖洗液的供給方法，能夠採用向基材連續供給沖洗液之步驟、在基材上以大致靜止狀態保持沖洗液之步驟、在基材上用超音波等使沖洗液振動之步驟及將它們組合之步驟等。

【0266】 作為沖洗時間，10 秒～10 分鐘為較佳，20 秒～5 分鐘為更佳。沖洗時的沖洗液的溫度並無特別限定，10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0267】 在顯影步驟中，使用顯影液進行處理之後或使用沖洗液洗淨圖案之後，可以包括使處理液與圖案接觸之步驟。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液或沖洗液未完全乾燥之前供給處理液等方法。

【0268】 作為上述處理液，可以列舉含有水及有機溶劑中的至少一者

和鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之處理液。

上述有機溶劑、以及鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者的較佳態樣與上述沖洗液中使用之有機溶劑、以及鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者的較佳態樣相同。

處理液向圖案的供給方法能夠使用與上述沖洗液的供給方法相同的方法，較佳態樣亦相同。

【0269】 相對於處理液的總質量，處理液中的鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如 0.1 質量%以上為較佳。

又，當鹼性化合物或鹼產生劑在使用處理液之環境下為固體時，相對於處理液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

當處理液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，處理液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0270】 ＜加熱步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（在進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）可以供於對藉由上述顯影獲得之圖案進行加熱之加熱步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由顯影步驟獲得之圖案進行加熱之加熱步驟。

又，本發明的硬化物的製造方法亦可以包括對未進行顯影步驟而藉由

其他方法來獲得之圖案或藉由膜形成步驟獲得之膜進行加熱之加熱步驟。

在加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂或除了特定樹脂以外的交聯劑中的未反應的交聯性基的交聯等。

作為加熱步驟中的加熱溫度（最高加熱溫度），50～450℃為較佳，150～350℃為更佳，150～250℃為進一步較佳，160～250℃為更進一步較佳，160～230℃為尤佳。

【0271】 加熱步驟為藉由加熱並利用由上述鹼產生劑產生之鹼等的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0272】 加熱步驟中的加熱以 1～12℃/分鐘的升溫速度從加熱開始時的溫度進行至最高加熱溫度為較佳。上述升溫速度為 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，能夠確保生產性，並且防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

此外，在能夠急速加熱的烘箱的情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度，以 1～8℃/秒的升溫速度進行為較佳，2～7℃/秒為更佳，3～6℃/秒為進一步較佳。

【0273】 加熱開始時的溫度為 20℃～150℃為較佳，20℃～130℃為更佳，25℃～120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指開始進行加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，將本發明的樹脂組成物適用於基材上之後使其乾燥的情況下為該乾燥後的膜（層）的溫度，例如，使其從比樹脂組成物中所含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0274】 加熱時間（最高加熱溫度下的加熱時間）為 5～360 分鐘為較佳，10～300 分鐘為更佳，15～240 分鐘為進一步較佳。

【0275】 尤其，在形成多層積層體之情況下，從層間密接性的觀點而言，加熱溫度為 30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步較佳，120℃以上為尤佳。

上述加熱溫度的上限為 350℃以下為較佳，250℃以下為更佳，240℃以下為進一步較佳。

【0276】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行如下步驟：以 3℃/分鐘從 25℃升溫至 120℃且在 120℃下保持 60 分鐘，以 2℃/分鐘從 120℃升溫至 180℃且在 180℃下保持 120 分鐘。又，如美國專利第 9159547 號說明書中記載，一邊照射紫外線一邊進行處理亦較佳。藉由此種預處理步驟能夠提高膜的特性。預處理步驟在 10 秒～2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒～30 分鐘為更佳。預處理步驟可以設為 2 階段以上的步驟，例如，可以為在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，之後在 150～200℃的範圍內進行第 2 階段的預處理步驟。

進而，可以在加熱之後進行冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5℃/分鐘為較佳。

【0277】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂的分解的觀點而言，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過、在減壓下進行等，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。

作為加熱步驟中的加熱手段，並無特別限定，例如，可以列舉加熱板、

紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0278】 ＜顯影後曝光步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（在進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）亦可以代替上述加熱步驟或除了上述加熱步驟以外，亦供於對顯影步驟之後的圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由顯影步驟獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。本發明的硬化物的製造方法可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟，亦可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟中的任一者。

在顯影後曝光步驟中，例如，能夠促進藉由光鹼產生劑的感光進行聚醯亞胺前驅物等的環化之反應、藉由光酸產生劑的感光進行酸分解性基的脫離之反應等。

在顯影後曝光步驟中，只要顯影步驟中獲得之圖案的至少一部分被曝光即可，但上述圖案全部被曝光為較佳。

以感光性化合物具有靈敏度之波長處的曝光能量換算計，顯影後曝光步驟中的曝光量為 50～20,000mJ/cm^2 為較佳，100～15,000mJ/cm^2 為更佳。

關於顯影後曝光步驟，例如能夠使用上述曝光步驟中的光源進行，使用寬頻光為較佳。

【0279】 ＜金屬層形成步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（供於加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之圖案為較佳）亦可以供於在圖案上形成金屬層之金屬層形成步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法包括在藉由顯影步驟獲得之圖案（供

於加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之圖案為較佳）上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

【0280】 作為金屬層，並無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示銅、鋁、鎳、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及包含該等金屬之合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0281】 金屬層的形成方法並無特別限定，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、美國專利第 7888181B2、美國專利第 9177926B2 中記載之方法。例如，可考慮光微影、PVD（物理沉積法）、CVD（化學氣相沈積法）、剝離（lift off）、電鍍、無電鍍、蝕刻、印刷及組合該等之方法等。更具體而言，可以列舉組合濺鍍、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合光微影與電鍍之圖案化方法。作為鍍覆的較佳態樣，可以列舉使用了硫酸銅鍍液或氰化銅鍍液之電鍍。

【0282】 作為金屬層的厚度，以最厚的部分計，0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0283】 ＜用途＞

作為能夠適用本發明的硬化物的製造方法或硬化物之領域，可以列舉電子裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可以列舉密封膜、基板材料（撓性印刷電路板的基膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由蝕刻在上述之類的安裝用途的絕緣膜上形成圖案之情況等。關於該等用途，例如，能夠參閱 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。

【0284】 本發明的硬化物的製造方法或本發明的硬化物亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、對成形部件的蝕刻的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等。

【0285】 （積層體及積層體的製造方法）

本發明的積層體係指具有複數層由本發明的硬化物構成之層之結構體。

積層體為包含 2 層以上的由硬化物構成之層之積層體，亦可以為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所含之 2 層以上的由上述硬化物構成之層中，至少 1 層為由本發明的硬化物構成之層，從抑制硬化物的收縮或伴隨上述收縮之硬化物的變形等之觀點而言，上述積層體中所含之由硬化物構成之層全部為由本發明的硬化物構成之層亦較佳。

【0286】 亦即，本發明的積層體的製造方法包括本發明的硬化物的製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的硬化物的製造方法之步驟為更佳。

【0287】 本發明的積層體包含 2 層以上的由硬化物構成之層，並且在上述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成步驟形成為較佳。

亦即，本發明的積層體的製造方法在進行複數次硬化物的製造方法之間進一步包括在由硬化物構成之層上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

金屬層形成步驟的較佳態樣如上所述。

作為上述積層體，例如，可以列舉至少包含依序積層有由第一硬化物構成之層、金屬層、由第二硬化物構成之層這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者。

上述由第一硬化物構成之層及上述由第二硬化物構成之層均為由本發明的硬化物構成之層為較佳。用於形成由上述第一硬化物構成之層之本發明的樹脂組成物和用於形成由上述第二硬化物構成之層之本發明的樹脂組成物可以為組成相同的組成物，亦可以為組成不同的組成物。本發明的積層體中的金屬層可較佳地用作再配線層等金屬配線。

【0288】 ＜積層步驟＞

本發明的積層體的製造方法包括積層步驟為較佳。

積層步驟為包括在圖案（樹脂層）或金屬層的表面，再度依序進行（a）膜形成步驟（層形成步驟）、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之一系列的步驟。其中，可以為重複（a）膜形成步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之態樣。又，可以在（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之後包括（e）金屬層形成步驟。積層步驟中當然可以適當地進一步包括上述乾燥步驟等。

【0289】 當在積層步驟之後進一步進行積層步驟時，可以在上述曝光步驟之後，且在上述加熱步驟之後或上述金屬層形成步驟之後進一步進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，可以例示電漿處理。關於表面活化處理的詳細內容，留待後述。

【0290】 上述積層步驟進行 2～20 次為較佳，進行 2～9 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，將樹脂層設為2層以上且20層以下的結構為較佳，設為2層以上且9層以下的結構為進一步較佳。

上述各層的組成、形狀、膜厚等可以相同，亦可以不同。

【0291】 在本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步形成上述本發明的樹脂組成物的硬化物（樹脂層）以覆蓋上述金屬層之態樣為較佳。具體而言，可以列舉以（a）膜形成步驟、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟的順序重複之態樣、或者以（a）膜形成步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟的順序重複之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）之積層步驟與金屬層形成步驟，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）與金屬層。

【0292】 （表面活化處理步驟）

本發明的積層體的製造方法包括對上述金屬層及樹脂組成物層的至少一部分進行表面活化處理之表面活化處理步驟為較佳。

表面活化處理步驟通常在金屬層形成步驟之後進行，但亦可以在上述顯影步驟之後（較佳為加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之後）、對樹脂組成物層進行表面活化處理步驟之後進行金屬層形成步驟。

表面活化處理可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對曝光後的樹脂組成物層的至少一部分進行，亦可以分別對金屬層及曝光後的樹脂組成物層這兩者的至少一部分進行。表面活化處理對金屬層的至少一部分進行為較佳，對金屬層中表面形成樹脂組成物層之區域的一部分或全部進

行表面活化處理為較佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於其表面之樹脂組成物層（膜）的密接性。

表面活化處理亦對曝光後的樹脂組成物層（樹脂層）的一部分或全部進行為較佳。如此，藉由對樹脂組成物層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於經表面活化處理之表面之金屬層、樹脂層的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等樹脂組成物層被硬化之情況下，不易因表面處理而受損，從而容易提高密接性。

表面活化處理例如能夠藉由國際公開第 2021/112189 號的 0415 段中記載之方法實施。該內容被編入本說明書中。

【0293】 （半導體元件及其製造方法）

本發明亦揭示了包含本發明的硬化物或積層體之半導體元件。

又，本發明亦揭示了包括本發明的硬化物的製造方法或積層體的製造方法之半導體元件的製造方法。

作為將本發明的樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜之半導體元件的具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，該等內容被編入本說明書中。

[實施例]

【0294】 以下，列舉實施例對本發明進一步具體地進行說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當地變更。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。

【0295】 ＜環化樹脂的前驅物的製造方法＞

〔合成例 1：環化樹脂的前驅物（樹脂 1）的合成〕

將 4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐（ODPA）23.48g 和雙鄰苯二甲酸二酐（BPDA）22.27g 加入分離式燒瓶中，並加入甲基丙烯酸 2-羥乙酯（HEMA）39.69g 和四氫呋喃 136.83g，在室溫（25℃）下攪拌，一邊攪拌一邊加入吡啶 24.66g 而獲得了反應混合物。由反應產生之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，並放置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，一邊對將二環己基碳二亞胺（DCC）62.46g 溶解於四氫呋喃 61.57g 中而得之溶液進行攪拌，一邊耗時 40 分鐘將其加入到反應混合物中，接著，一邊對將 4,4’-二胺基二苯醚（DADPE）27.42g 懸浮於四氫呋喃 119.73g 中而得者進行攪拌一邊耗時 60 分鐘將其加入到反應混合物中。進而在室溫下攪拌 2 小時之後，加入 7.17g 的乙醇攪拌 1 小時，接著，加入了 136.83g 的四氫呋喃。藉由過濾去除反應混合物中所生成之沉澱物，藉此獲得了反應液。

將所獲得之反應液加入到 716.21g 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並將其溶解於四氫呋喃 403.49g 中，從而獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 水中，使聚合物沉澱，濾取所獲得之沉澱物之後，進行真空乾燥而獲得了 80.3g 的粉末狀樹脂 1。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定了樹脂 1 的分子量之結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。藉由 ^{1}H-NMR 確認到樹脂 1 的結構為由下述式（P-1）表示之結構。

【0296】 〔合成例 2：環化樹脂的前驅物（樹脂 2）的合成〕

將 21.2g 的 4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐、18.0g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9g

的吡啶及 250mL 的二甘二甲醚（diglyme，二乙二醇二甲醚）進行混合，在 60℃的溫度下攪拌 4 小時而合成了 4,4’-氧二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。接著，將反應混合物冷卻至-10℃，一邊將溫度保持在-10±5℃，一邊耗時 60 分鐘添加了 17.0g 的亞硫醯氯。用 50mL 的 N-甲基吡咯啶酮稀釋之後，在-10±5℃下，耗時 60 分鐘向反應混合物中滴加了將 12.6g 的 4,4’-二胺基二苯醚溶解於 100mL 的 N-甲基吡咯啶酮中而得之溶液，並將混合物在室溫下攪拌了 2 小時。之後，添加乙醇 10.0g，並在室溫下攪拌了 1 小時。

接著，加入 6000g 的水使聚醯亞胺前驅物沉澱，並將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。濾取攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），使其溶解於四氫呋喃 500g 中。在所獲得之溶液中加入 6000g 的水（不良溶劑），使聚醯亞胺前驅物沉澱，並將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。再度過濾了攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），並在減壓下且在 45℃下乾燥了 3 天。

將乾燥後的粉體 46.6g 溶解於四氫呋喃 419.6g 中之後，添加 2.3g 的三乙胺並在室溫下攪拌了 35 分鐘。之後，添加乙醇 3000g，濾取了沉澱物。將所獲得之沉澱物溶解於四氫呋喃 281.8g 中。對其添加水 17.1g 及離子交換樹脂 UP6040（Ambertech Limited 製造）46.6g，並攪拌了 4 小時。之後，藉由過濾去除離子交換樹脂，向 5,600g 的水中加入所獲得之聚合物溶液而獲得了沉澱物。濾取沉澱物，在減壓下，在 45℃乾燥 24 小時，藉此獲得了 45.1g 樹脂 2。

藉由 ^{1}H-NMR 確認到樹脂 2 的結構為由下述式（P-2）表示之結構。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定了樹脂 2 的分子量之結果，

重量平均分子量（Mw）為 20,000。又，藉由適當調整 4,4'-二胺基二苯醚的當量，分別合成了 Mw 為 5,000 之樹脂 2、Mw 為 10,000 之樹脂 2、Mw 為 30,000 之樹脂 2。

【0297】〔合成例 3～9：環化樹脂的前驅物（樹脂 3～樹脂 9）的合成〕

除了適當變更所使用之化合物以外，藉由與合成例 2 相同的方法合成了由下述式（P-3）～式（P-9）中的任一個表示之結構的樹脂 3～樹脂 9。

樹脂 3 的 Mw 為 20,000，樹脂 4 的 Mw 為 20,000，樹脂 5 的 Mw 為 20,000，樹脂 6 的 Mw 為 20,000，樹脂 7 的 Mw 為 20,000，樹脂 8 的 Mw 為 20,000，樹脂 9 的 Mw 為 20,000。

【0298】〔合成例 10：環化樹脂的前驅物（樹脂 10）的合成〕

在安裝有冷凝器及攪拌機之燒瓶中，一邊去除水分，一邊將 4,4'-（六氟亞異丙基）二鄰苯二甲酸酐（Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製造）18.0g（40.5 毫莫耳）溶解於 N-甲基吡咯啶酮（NMP）80.0g 中。接著，添加 4,4'-二胺基二苯醚（Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製造）7.95g（39.7 毫莫耳），並在 25℃下攪拌 3 小時，進而在 45℃下攪拌了 3 小時。接著，添加吡啶 12.8g（160 毫莫耳）、乙酸酐 10.3g（101 毫莫耳）、N-甲基吡咯啶酮（NMP）40.0g，並在 80℃下攪拌 3 小時，並且加入 N-甲基吡咯啶酮（NMP）50g 進行了稀釋。

使該反應液在 1 升的甲醇中沉澱，並以 3000rpm 的速度攪拌了 15 分鐘。藉由過濾而獲得樹脂，並在 1 升甲醇中再度攪拌 30 分鐘再度進行了過濾。將所獲得之樹脂在減壓下並在 40℃下乾燥 1 天而獲得了樹脂 10。藉由凝膠

滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定了樹脂 10 的分子量之結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。藉由 ^{1}H-NMR 確認到樹脂 10 的結構為由下述式（P-10）表示之結構。

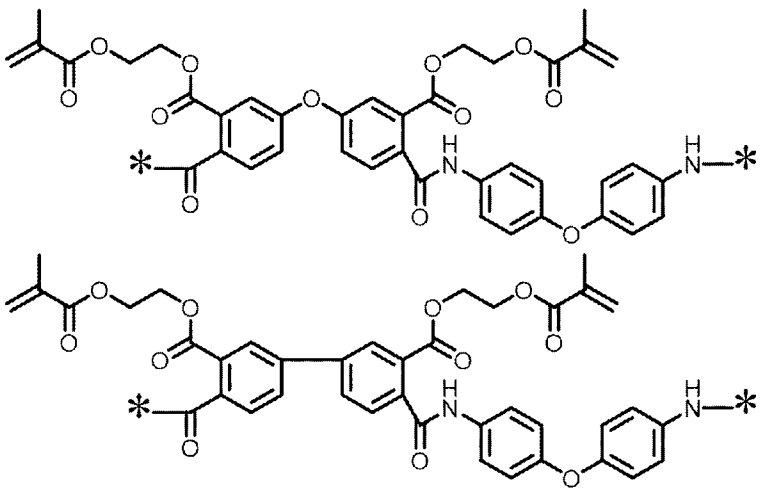
【0299】 〔合成例 11：環化樹脂的前驅物（樹脂 11）的合成〕

除了適當變更所使用之化合物以外，藉由與合成例 10 相同的方法合成了由下述式（P-11）表示之結構的樹脂 11。

樹脂 11 的 Mw 為 20,000。

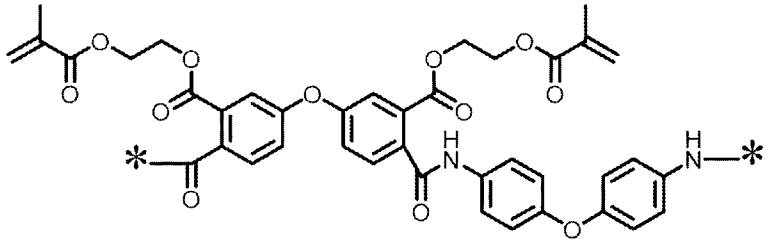
【0300】 [化學式 45]

P-1

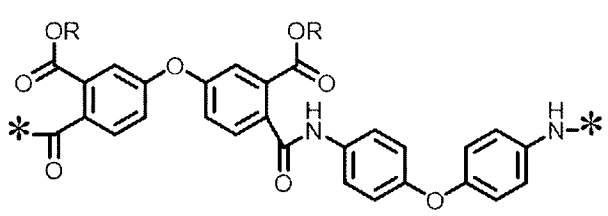


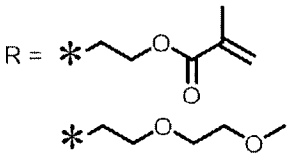
※源於2種類的酸酐之骨架為莫耳比50:50的混合物

P-2



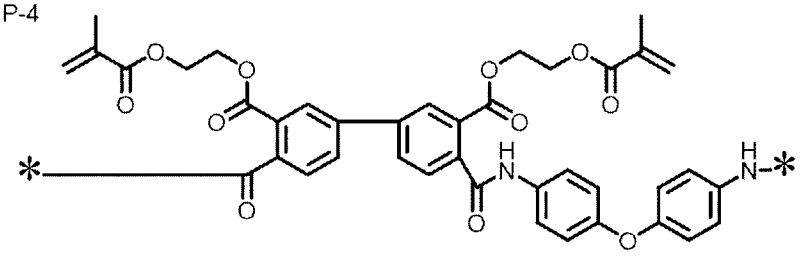
P-3



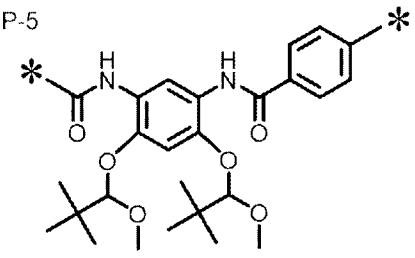
R = 

莫耳比50:50的混合物

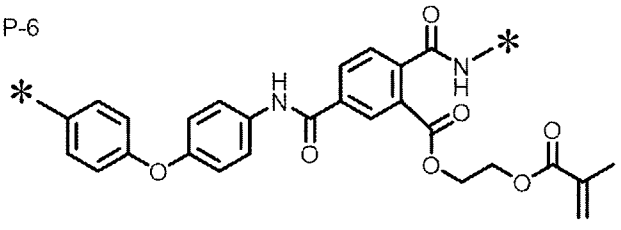
P-4



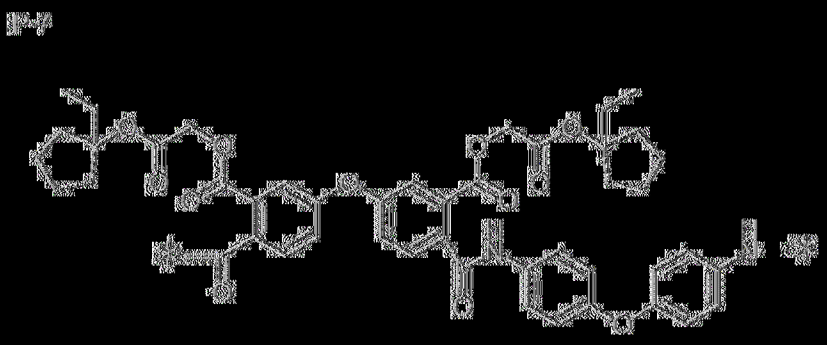
P-5

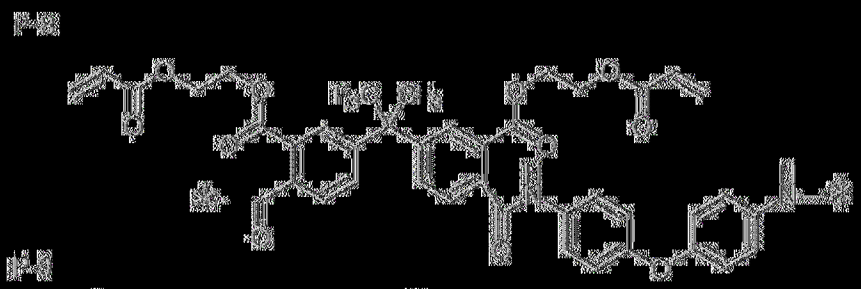


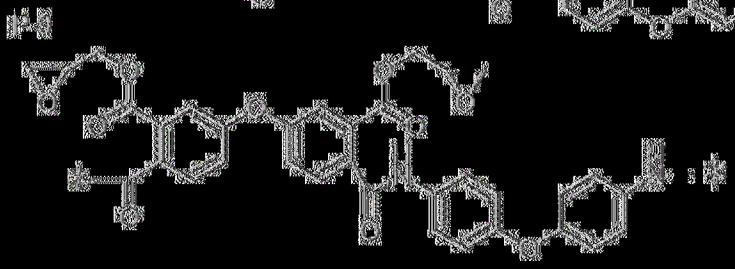
P-6

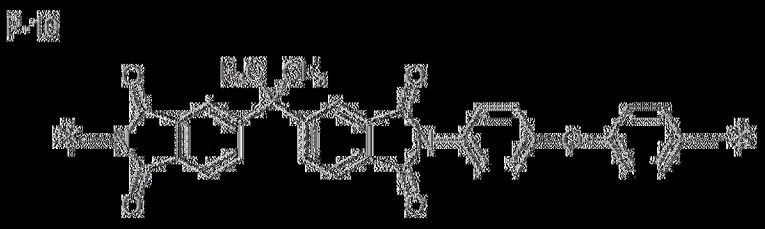


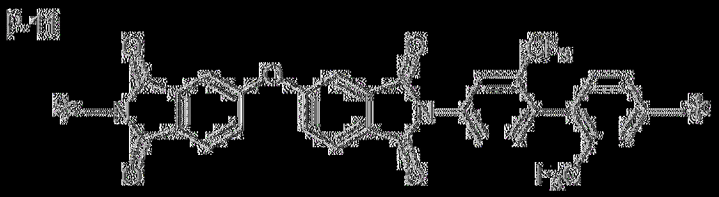
[化學式 46]











[0301] ＜實施例及比較例＞

在各實施例中，分別混合下述表中記載之成分而獲得了各樹脂組成物。又，在比較例中，混合下述表中記載之成分而獲得了比較用組成物。

具體而言，將表中記載之溶劑以外的各成分的含量（摻合量）設為表的各欄的“質量份”欄中記載之量（質量份）。

將溶劑的含量（摻合量）設為組成物的固體成分濃度成為表中的“固體成分濃度”的值（質量%），將各溶劑的含量相對於溶劑的總質量的比率（質

量比）設為表中的“比率”欄中記載之比率。

利用細孔寬度為 0.8μm 的聚四氟乙烯製過濾器，對所獲得之樹脂組成物及比較用組成物進行了加壓過濾。

又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0302】 [表 1]

			實施例 1	比較例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
組成	樹脂	種類	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-2	I-2	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	E-1	E-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	2.4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	E-2	E-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	0.9	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	FR-1	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	NMP	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	45	45	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	EL	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	D	B	C	C	B	B	A	A	B	B	B	B	C	C	B
	組成物穩定性		A	E	A	A	A	D	B	C	C	C	C	C	A	A	A	A

【0303】 [表 2]

			實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-15	F-16	F-17	F-18	F-19	F-20	F-21	F-22	F-23	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	1.5	0.1	0.03	0.15	0.15	0.15
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-7	F-16	FR-1
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.15	0.15
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	A	B	C	B	B	C	C	C	A	B	B	C	A	A	C
	組成物穩定性		A	A	A	B	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	B

【0304】 [表 3]

			實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36	實施例 37	實施例 38	實施例 39	實施例 40	實施例 41	實施例 42	實施例 43	實施例 44	實施例 45	實施例 46	實施例 47
組成	樹脂	種類	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7	樹脂 8	樹脂 9	樹脂 10	樹脂 11	樹脂 11	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2/樹脂 3
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	30000	10000	5000	20000	20000	20000/20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	25	45	17/17
	單體	種類	M-1	M-1	M-2	M-1	M-2	M-1	M-2	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	6	3	3	3	3	3	3	3	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-3	I-1	I-4	I-1	I-4	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	3	1.1	3	1.1	3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	-	B-1	-	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F1	F-1	F4	F-1	F-7	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	TMAH 水溶液	環戊酮	TMAH 水溶液	環戊酮	TMAH 水溶液	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	正	負	正	負	正	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	B	C	B	C	B	C	B	B	A	A	B	B	B	B	B
	組成物穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A

【0305】 [表 4]

			實施例 48	實施例 49	實施例 50	實施例 51	實施例 52	實施例 53	實施例 54	實施例 55	實施例 56	實施例 57	實施例 58	實施例 59	實施例 60	實施例 61	實施例 62	實施例 63
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	DPHA	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-5	I-1/I-2	I-6	I-7	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.5	3	2	2	0.6/0.6	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.5	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	03	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	405	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	D	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		C	B	C	C	C	C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	組成物穩定性		B	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0306】 [表 5]

			實施例 64	實施例 65	實施例 66	實施例 67	實施例 68	實施例 69	實施例 70	實施例 71	實施例 72	實施例 73	實施例 74	實施例 75	實施例 76	實施例 77	實施例 78	實施例 79
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-4	B-I/B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.05/0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1/C-2	C-4	C-5	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	0.5	3	1	1	0.5/0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	D-1	D-2	D-3	D-4	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-3	E-4	E-5
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F4	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	組成物穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0307】 [表 6]

			實施例 80	實施例 81	實施例 82	實施例 83	實施例 84	實施例 85	實施例 86	實施例 87	實施例 88	實施例 89	實施例 90	實施例 91	實施例 92	實施例 93	實施例 94	實施例 95	實施例 96	實施例 97
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 1
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	29	50
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	DPHA	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	4.5	5
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8	1.5
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-1	A-1	-
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1	0.6	-
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-7	E-8
		質量份	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	5
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-9
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	NMP	GBL	GVL	MDMPA	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	NMP
		比率	40	30	10	20	30	40	45	38	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	EL
		比率	10	20	40	35	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	NMP	-	-	甲苯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	10	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	37	55
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	30	10	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	200	180	160	IR	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	120	120	120	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B
	組成物穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0308] 表中記載之各成分的詳細內容如下。

[0309] 〔樹脂〕

・樹脂1～樹脂11：藉由上述合成例獲得之樹脂1～樹脂11

[0310] 〔單體（聚合性化合物）〕

M-1～M-2：下述結構的化合物。括號的下標表示重複數。

[化學式47]

・DPHA：KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）

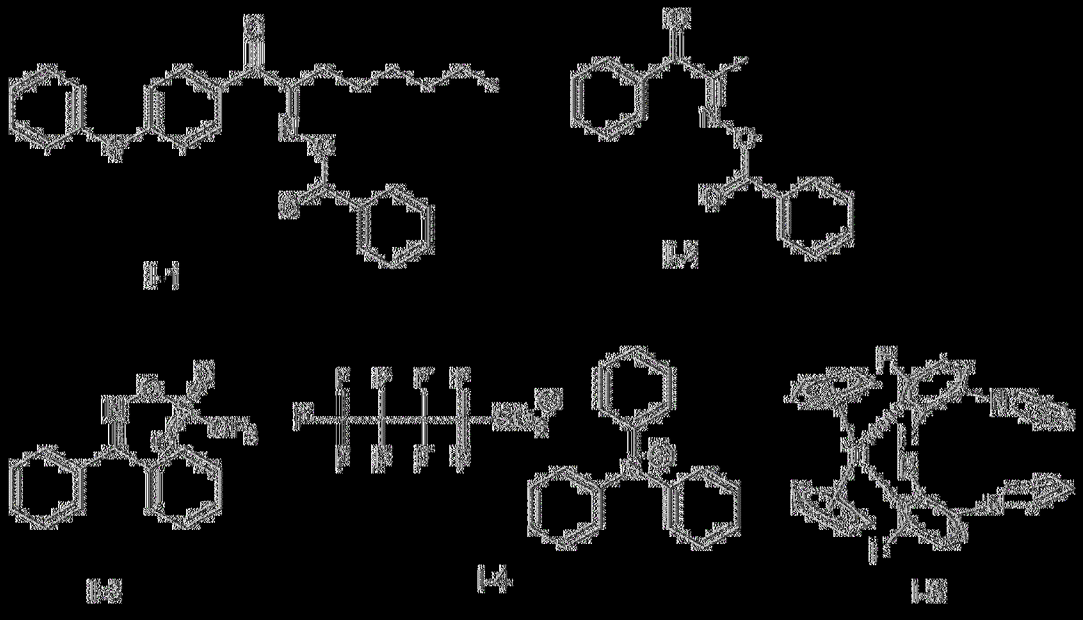
[0311] 〔聚合起始劑或光酸產生劑〕

・I-1～I-5：下述結構的化合物

・I-6：Omnirad 1312（IGM Resins B.V.公司製造）

・I-7：Omnirad TPO H（IGM Resins B.V.公司製造）

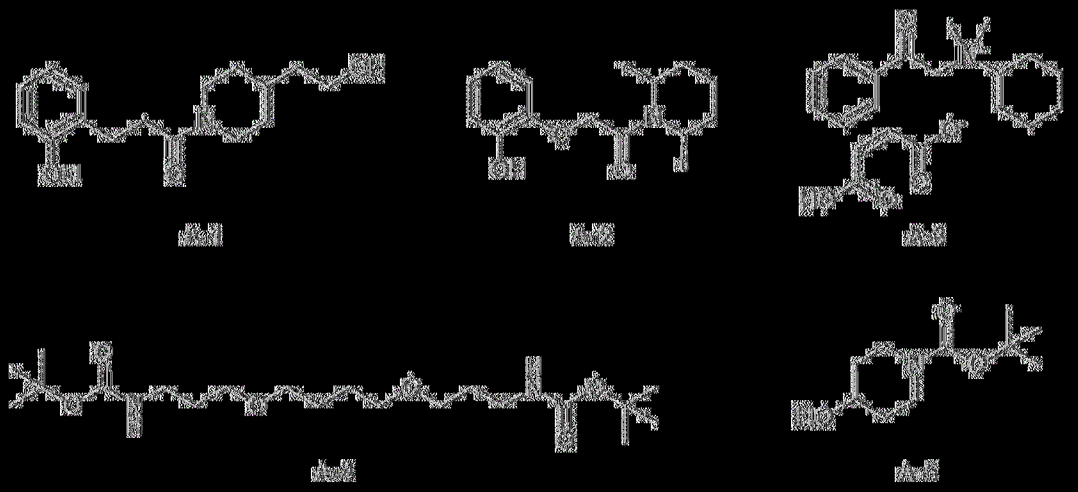
[化學式48]



[(0312)]　〔鹼產生劑〕

A-1～A-5：下述結構的化合物

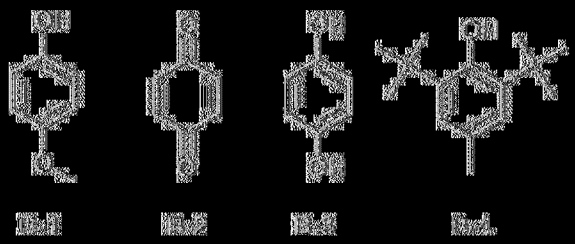
[化學式 49]



[(0313)]　〔紫外抑制劑〕

・B-1～B-4：下述結構的化合物

[化學式 50]



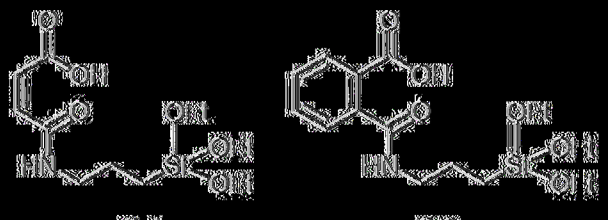
[(0314)]　〔矽烷偶合劑（金屬接著性改良劑）〕

・C-1～C-3：下述結構的化合物。下述式中，Et表示乙基。

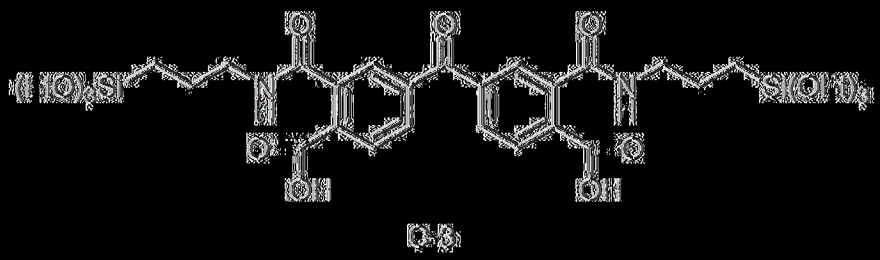
・C-4：X-12-1293（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造，保護異氰酸酯基之矽烷偶合劑）

・C-5：KR-513（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造，作為含內烯酸基之寡聚物之矽烷偶合劑）

[化學式 51]



D-1 D-2

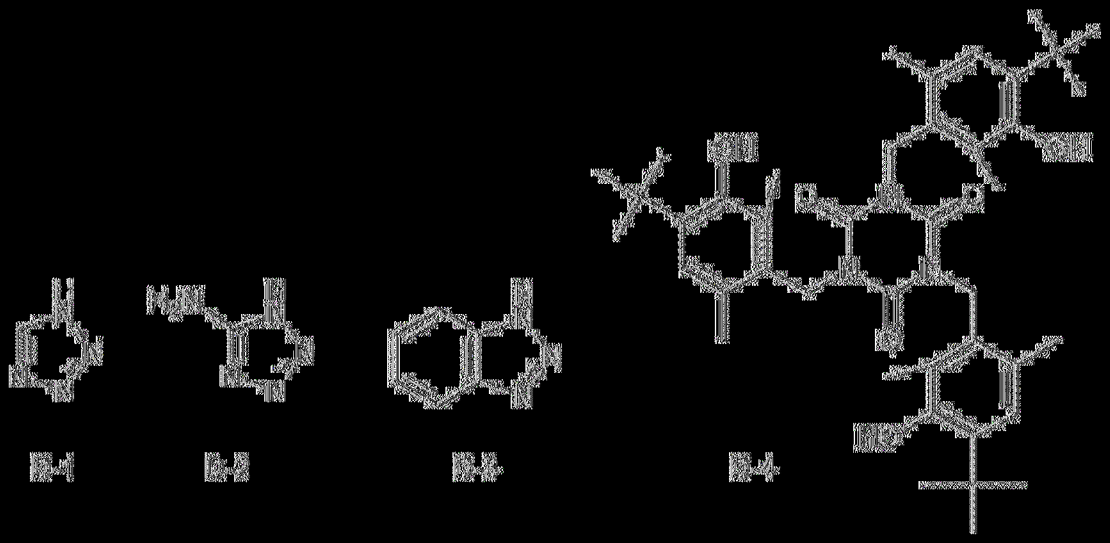


D-3

[0315] 〔遷移抑制劑〕

・D-1～D-4：下述結構的化合物

[化學式 52]



E-1 E-2 E-8 E-4

[0316] 〔添加劑〕

E-1～E-7、E-9：下述結構的化合物

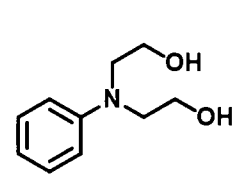
E-8 藉由日本特開 2019-206689 號公報的 0184 段中記載之方法來進行了合成。

具體而言，在附有攪拌機、滴液漏斗及溫度計之分離式燒瓶內，將 4,4'-(1-(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯基)雙(乙基)雙酚(Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造 商品名 Tris-PA) 30g (0.0707 莫耳) 及相當於該 OH 基的 83.3

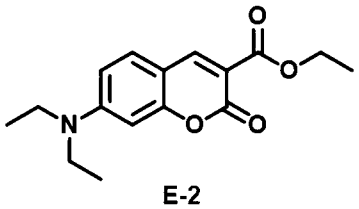
莫耳%之量的 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯氯 47.49g（0.177 莫耳）攪拌溶解於丙酮 300g 中之後，在恆溫槽中將燒瓶調至 30℃。

接著，將三乙胺 17.9g 溶解於丙酮 18g 中，並裝入滴液漏斗中之後，耗時 30 分鐘將其滴加到燒瓶中。滴加結束後，進而持續攪拌 30 分鐘，之後滴加鹽酸，並進而進行 30 分鐘攪拌使反應結束。之後，過濾反應物以去除了三乙胺鹽酸鹽。在燒杯中混合攪拌純水 1640g 和鹽酸 30g，並一邊攪拌一邊將濾液滴加到混合物中以獲得了析出物。水洗並過濾該析出物之後，在 40℃並在減壓下乾燥 48 小時以獲得了 E-8。

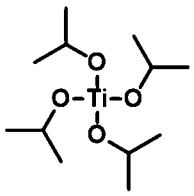
[化學式 53]



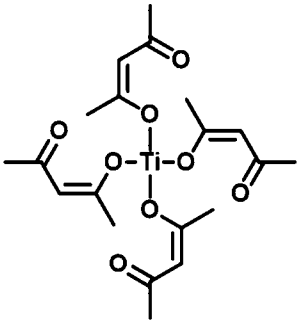
E-1



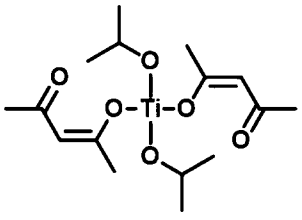
E-2



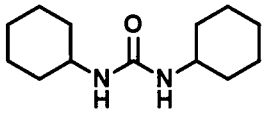
E-3



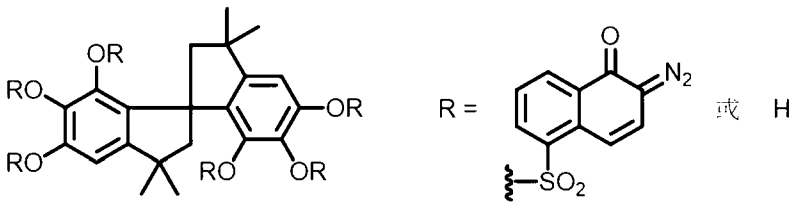
E-4



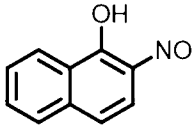
E-5



E-6



E-7



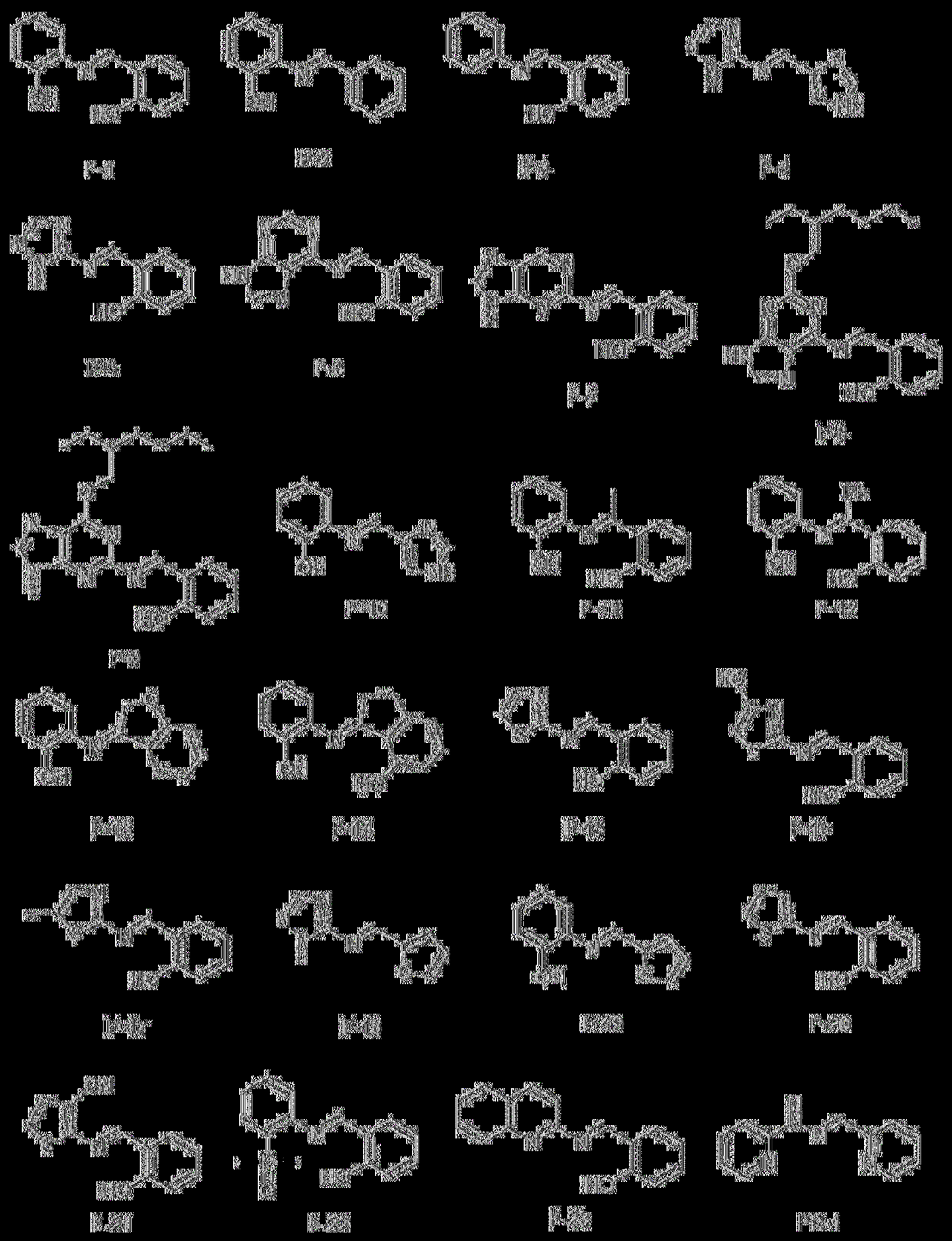
E-9

[(0317)]　〔化合物 A〕

・E-1～E-23：下述結構的化合物。E-1～E-23 為對應於上述化合物 A 之化合物。

ER-1：下述結構的化合物。ER-1 為並不對應於上述化合物 A 之化合物。

[化學式 54]



【0318】 -F-1 的合成-

在燒瓶中攪拌 2-胺基苯酚 10.00g 和乙醇 170mL，並添加了 2-羥基苯甲醛 11.18g。添加甲酸 0.08g 之後升溫至 90℃，並攪拌了 2 小時。藉由空冷至室溫而析出了固體，因此藉由減壓過濾回收固體，並用乙醇 85mL 懸掛洗滌來進行了洗淨。藉由真空乾燥固體而獲得了 18.53g 的 F-1（產率 95%）。

1H NMR（400 MHz, DMSO-d6）: δ 13.82（br s, 1H）, 9.75（br s, 1H）, 8.97（s, 1H）, 7.62（dd, 1H）, 7.40-7.35（m, 2H）, 7.14（dt, 1H）, 6.99（d, 1H）, 6.96-6.94（m, 2H）, 6.89（dt, 1H）.

又，除了適當變更原料以外，藉由與 F-1 的合成相同的方法來合成了 F-2～F-23。

【0319】 〔溶劑〕

・NMP：N-甲基-2-吡咯啶酮

・EL：乳酸乙酯

・DMSO：二甲基亞碸

・GBL：γ-丁內酯

・GVL：γ-戊內酯

・MDMPA：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

・toluen：甲苯

【0320】 ＜評價＞

〔耐熱試驗後的密接性的評價〕

藉由旋塗法將在各實施例及比較例中所製備之樹脂組成物或比較用組成物以層狀適用於未進行預處理之 8 英吋的附 Cu 配線圖案之 Si 晶圓（L/S

10μm（厚度 5μm）的（梳齒型）附 Cu 配線圖案之 Si 晶圓）上，以形成了樹脂組成物層或比較用組成物層。將形成有所獲得之樹脂組成物層或比較用組成物層之銅基板在加熱板上以 100℃乾燥 5 分鐘，在銅基板上形成了表的“膜厚（μm）”欄中記載之膜厚且厚度均勻的樹脂組成物層或比較用組成物層。在表的“顯影條件”欄中記載為“負”之例子中使用形成有 100μm 見方的正方形的非遮罩部之光罩，在表的“顯影條件”欄中記載為“正”之例子中使用形成有 100μm 見方的正方形的遮罩部之光罩，分別藉由表的“曝光波長（nm）”欄中記載之曝光波長（nm）的光，以 500mJ/cm^2 的曝光能量，對銅基板上的樹脂組成物層或比較用組成物層進行了曝光。

在曝光條件欄中記載有“M”之例子中，使用步進機作為光源進行了曝光。

在曝光條件欄中記載為“D”之例子中，使用直接曝光裝置（ADTEC DE-6UH III）作為光源，不使用光罩，在 100μm 見方的範圍內進行了雷射直接成像曝光。

之後，用表中記載之顯影液顯影 60 秒鐘，以獲得了 100μm 見方的正方形的樹脂層。表的“TMAH 水溶液”的記載係指氫氧化四甲基銨的 2.38 質量%水溶液。

在“硬化溫度”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度使上述曝光後的樹脂組成物層升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”欄中記載之溫度之後，使上述溫度維持在上述表的“硬化時間（分鐘）”的時間內，以獲得了硬化物。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置

（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度使各實施例中所獲得之樹脂膜升溫，在達到 230℃之後，使上述溫度維持在表的“硬化時間（分鐘）”的時間內，以獲得了硬化物。

使附所獲得之硬化物之銅基板在溫度 175℃、大氣下的槽內，經過了 192 小時。

實施剖面 SEM（掃描型顯微鏡）測定，並評價了 Cu 配線圖案與硬化物之間的空隙面積率。藉由下述式算出了空隙面積率。

空隙面積率（%）=（藉由 SEM 測定觀察到的空隙部的面積）/（硬化物的總面積）×100

依據所獲得之空隙面積率的值，按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表的“耐熱試驗後的密接性”欄中。可以說，空隙面積率愈小，硬化膜的耐熱試驗後的密接性愈優異，並且可以說，即使經過長時間後，在金屬層與硬化物之間亦不易產生空隙。

-評價基準-

A：空隙面積率為 0.5%以下。

B：空隙面積率超過 0.5%且為 1%以下。

C：空隙面積率超過 1%且為 2%以下。

D：空隙面積率超過了 2%。

【0321】 〔組成物穩定性〕

在遮光條件下並且在 38℃下，將在各實施例或比較例中所製備之樹脂組成物或比較用組成物靜置了 3 天。結束上述靜置後，使用黏度計（Toki Sangyo Co.,Ltd RE-85L）測定黏度，與初始狀態（實施上述靜置前）進行比

較，並按照下述式算出結束上述靜置後的黏度變化率，並且按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表的“組成物穩定性”欄中。可以說，黏度變化率愈小組成物的組成物穩定性愈優異。

黏度變化率（%）=|（結束上述靜置後的黏度-實施上述靜置前的黏度）|/（實施上述靜置前的黏度）×100

-評價基準-

A：上述黏度變化率的絕對值為 3%以下。

B：上述黏度變化率的絕對值超過 3%且為 5%以下。

C：上述黏度變化率的絕對值超過 5%且為 8%以下。

D：上述黏度變化率的絕對值超過 8%且為 10%以下。

E：上述黏度變化率的絕對值超過了 10%。

【0322】 由以上結果可知，由本發明的樹脂組成物形成之硬化物即使耐熱試驗後密接性亦優異。

比較例 1 之比較用組成物不含化合物 A。可知，關於此種比較用組成物而言，耐熱試驗後的硬化物的密接性差。

【0323】 ＜實施例 101＞

藉由旋塗法將在實施例 1 中所使用之樹脂組成物以層狀適用於表面形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層表面上，在 100°C下乾燥 5 分鐘而形成膜厚 20μm 的感光膜之後，使用步進機（Nikon Corporation 製造，NSR1505 i6）進行了曝光。隔著遮罩（圖案為 1:1 線與空間，線寬為 10μm 的二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。上述曝光後，用環戊酮顯影 2 分鐘，並且用 PGMEA 沖洗 30 秒鐘而獲得了層的圖案。

接著，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，達到 230℃後，在 230℃維持 180 分鐘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，使用該再配線層用層間絕緣膜製造半導體元件之結果，確認到正常工作。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種樹脂組成物，其含有：

選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少1種樹脂；及

由下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為3～30的化合物A，

【化學式1】

式（A-1）中，R^1表示一價有機基，R^1中的與式（A-1）中氮鍵之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2表示氫原子或一價有機基，R^3表示一價有機基，R^2與R^3可以鍵結而形成環結構。

【請求項2】

如請求項1所述之樹脂組成物，其含有由下述式（A-2）表示之化合物作為前述化合物A，

【化學式2】

式（A-2）中，Ar^1及Ar^2分別獨立地為可以具有取代基之芳香族基且為在前述芳香族基的環員及前述取代基中的至少一處具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少1種原子之基，R^2表示氫原子或一價有機基。

【請求項3】

如請求項2所述之樹脂組成物，其中

前述 Ar^1、前述 Ar^2 及前述 R^2 中的至少 1 個具有酚性羥基。

【請求項 4】

如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中

前述 Ar^1、前述 Ar^2 及前述 R^2 中的至少 1 個具有雜環結構。

【請求項 5】

如請求項 1 至請求項 4 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂為聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物。

【請求項 6】

如請求項 1 至請求項 4 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有光聚合起始劑及聚合性化合物。

【請求項 7】

如請求項 1 至請求項 4 之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 8】

一種硬化物，其為使請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

【請求項 9】

一種積層體，其包含 2 層以上的由請求項 8 所述之硬化物構成之層，並且在前述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

【請求項 10】

一種硬化物的製造方法，其包括將請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

【請求項 11】

如請求項 10 所述之硬化物的製造方法，其包括：

曝光步驟，選擇性地對前述膜進行曝光；及

顯影步驟，使用顯影液對前述膜進行顯影而形成圖案。

【請求項 12】

如請求項 10 所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對前述膜進行加熱之加熱步驟。

【請求項 13】

一種積層體的製造方法，其包括請求項 10 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 14】

一種半導體元件的製造方法，其包括請求項 10 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 15】

一種半導體元件，其包含請求項 8 所述之硬化物。

【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件。

【先前技術】

【0002】 如今，在各種領域中，正在利用由含有樹脂之樹脂組成物來製造之樹脂材料之技術。

例如，聚醯亞胺等環化樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此適用於各種用途。作為上述用途，並無特別限定，若以定裝用半導體元件為例，則可以列舉作為絕緣膜、密封件的材料或保護膜的利用。又，亦可用作可撓性基板的基膜、覆蓋膜等。

【0003】 例如，在上述之用途中，聚醯亞胺等環化樹脂以含有環化樹脂或聚醯亞胺前驅物等環化樹脂的前驅物之樹脂組成物的形態被使用。

例如藉由塗布等將此種樹脂組成物適用於基材上形成感光膜，之後依據需要進行曝光、顯影、加熱等，藉此能夠在基材上形成硬化物。

聚醯亞胺前驅物等上述環化樹脂的前驅物例如藉由加熱被環化而在硬化物中成為聚醯亞胺等環化樹脂。

樹脂組成物能夠藉由公知的塗布方法等來適用，因此，可以說例如所

適用之樹脂組成物的適用時的形狀、大小、適用位置等設計自由度高等製造上的適應性優異。從除了聚醯亞胺等環化樹脂所具有之高性能以外，此種製造上的適應性亦優異的觀點而言，上述樹脂組成物在產業上的應用拓展越發令人期待。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載有一種硬化性樹脂組成物，其含有（A）鹼可溶性樹脂、（B）共聚物樹脂、（C）產生自由基及鹼之光聚合起始劑、（D）環氧樹脂及（E）黑色著色劑，其特徵為，上述（A）鹼可溶性樹脂含有（A1）含羧基之醯亞胺樹脂，相對於上述硬化性樹脂組成物的固體成分總質量，上述（E）黑色著色劑的含量為 1.0 質量%以上。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開平 10-186659 號公報

【0006】 在用於獲得硬化物之樹脂組成物中，要求所獲得之硬化物即使暴露於高溫條件之後與基材的密接性亦優異。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的在於提供一種所獲得之硬化物即使暴露於高溫條件之後與基材的密接性亦優異的樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、上述硬化物的製造方法、上述積層體的製造方法、包括上述硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物之半導體元件。

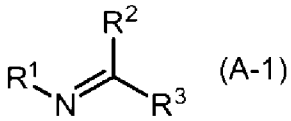
【0008】 以下，示出本發明的代表性實施態樣的例子。

＜1＞一種樹脂組成物，其含有：

選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂；及

由下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物 A。

[化學式 1]

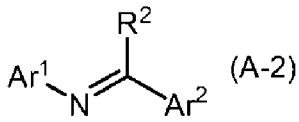


(A-1)

式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。

＜2＞如＜1＞所述之樹脂組成物，其含有由下述式（A-2）表示之化合物作為上述化合物 A。

[化學式 2]



(A-2)

式（A-2）中，Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地為可以具有取代基之芳香族基且為在上述芳香族基的環員及上述取代基中的至少一處具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少 1 種原子之基，R^2 表示氫原子或一價有機基。

＜3＞如＜2＞所述之樹脂組成物，其中

上述 Ar^1、上述 Ar^2 及上述 R^2 中的至少 1 個具有酚性羥基。

＜4＞如＜2＞或＜3＞所述之樹脂組成物，其中

上述 Ar^1、上述 Ar^2 及上述 R^2 中的至少 1 個具有雜環結構。

＜5＞如＜1＞至＜4＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂為聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物。

＜6＞如＜1＞至＜5＞之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有光聚合起始劑及聚合性化合物。

＜7＞如＜1＞至＜6＞之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

＜8＞一種硬化物，其為使＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

＜9＞一種積層體，其包含 2 層以上的由＜8＞所述之硬化物構成之層，並且在上述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

＜10＞一種硬化物的製造方法，其包括將＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

＜11＞如＜10＞所述之硬化物的製造方法，其包括：

曝光步驟，選擇性地對上述膜進行曝光；及

顯影步驟，使用顯影液對上述膜進行顯影而形成圖案。

＜12＞如＜10＞或＜11＞所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對上述膜進行加熱之加熱步驟。

＜13＞一種積層體的製造方法，其包括＜10＞至＜12＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜14＞一種半導體元件的製造方法，其包括＜10＞至＜12＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜15＞一種半導體元件，其包含＜8＞所述之硬化物。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，提供一種所獲得之硬化物即使暴露於高溫條件

之後與基材的密接性亦優異的樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、上述硬化物的製造方法、上述積層體的製造方法、包括上述硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物之半導體元件。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的主要實施形態進行說明。然而，本發明並不限定於所明示之實施形態。

在本說明書中，使用“～”符號表示之數值範圍係指，包括記載於“～”的前後之數值分別作為下限值及上限值之範圍。

在本說明書中，“步驟”這一術語係指，不僅包括獨立的步驟，只要能夠達成該步驟的預期作用，則亦包括無法與其他步驟明確區分之步驟。

在本說明書中之基（原子團）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記包括不具有取代基之基（原子團）的同時亦包括具有取代基之基（原子團）。例如，“烷基”不僅包括不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

在本說明書中，只要無特別說明，則“曝光”不僅包括利用光之曝光，亦包括利用電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為用於曝光之光，可以列舉水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X 射線、電子束等活性光線或放射線。

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”這兩者或其中任一者，“（甲基）丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”這兩

者或其中任一者，“（甲基）丙烯醯基”表示“丙烯醯基”及“甲基丙烯醯基”這兩者或其中任一者。

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，總固體成分係指組成物的所有成分中除溶劑之外的成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度為除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，只要無特別說明，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為利用凝膠滲透層析（GPC）法測定之值，定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，例如，利用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製造），將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000（以上為 TOSOH CORPORATION 製造）串聯而用作管柱，藉此能夠求出重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）。只要無特別說明，該等分子量使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液進行測定。其中，溶解性較低的情況等，在 THF 不適合作為洗提液的情況下，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，只要無特別說明，GPC 測定中的檢測使用波長 254nm 的 UV 射線（紫外線）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，只要在所關注之複數層中成為基準之層的上側或下側存在其他層即可。亦即，可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步介入有第 3 層或要素，成為基準之層與上述其他層無需接觸。只要無特別說明，將對基材堆疊層

之方向稱為“上”，或在存在樹脂組成物層時，將從基材朝向樹脂組成物層的方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。再者，這種上下方向的設定係為了便於說明本說明書，在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦有可能與鉛垂向上方向不同。

在本說明書中，只要無特別說明，組成物可以含有對應於該成分之 2 種以上的化合物作為組成物中所含之各成分。又，只要無特別說明，組成物中的各成分的含量係指對應於該成分之所有化合物的合計含量。

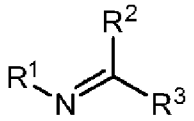
在本說明書中，只要無特別說明，溫度為 23℃，氣壓為 101,325Pa（1 個大氣壓），相對濕度為 50%RH。

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0011】 （樹脂組成物）

本發明的樹脂組成物含有選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂、及由下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物 A。

[化學式 3]



(A-1)

式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。

【0012】 本發明的樹脂組成物用於形成（供於曝光及顯影之）感光膜為較佳，用於形成（供於曝光及使用包含有機溶劑之顯影液之顯影之）膜

為較佳。

本發明的樹脂組成物例如能夠用於形成半導體元件的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等，用於形成再配線層用層間絕緣膜為較佳。

尤其，本發明的樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜亦為本發明的較佳態樣之一。

又，本發明的樹脂組成物可以用於形成供於正型顯影之感光膜，亦可以用於形成供於負型顯影之感光膜。

在本發明中，負型顯影係指在曝光及顯影中藉由顯影去除非曝光部之顯影，正型顯影係指藉由顯影去除曝光部之顯影。

作為上述曝光方法、上述顯影液及上述顯影方法，例如，可以使用在後述硬化物的製造方法的說明中的曝光步驟中說明之曝光方法、在顯影步驟中說明之顯影液及顯影方法。

【0013】 依據本發明的樹脂組成物，可獲得即使暴露於高溫條件之後與基材（尤其金屬基材，進而銅基材）的密接性亦優異的硬化物。

獲得上述效果之機理尚不明確，但推測如下。

【0014】 本發明的樹脂組成物含有具有特定的結構之化合物 A。

一直以來，為了提高由樹脂組成物形成之硬化物與基材的密接性，進行將具有氮原子之化合物摻合到樹脂組成物中之技術。

在此，認為，藉由增加上述化合物中的氮原子數，可以進一步提高上述密接性。

然而，上述化合物有時熱穩定性低，例如當暴露於高溫條件時，有時無法維持密接性。

例如，在先前文獻 1 中記載有 2-吡啶甲醛（2-pyridinecarbaldehyde）=2-吡啶基腙（2-pyridyl hydrazone），但該化合物具有氮原子以單鍵與作為希夫鹼部位之 C=N 鍵中的氮原子直接鍵結之結構。已知，具有此種結構之化合物在高溫條件下容易分解。

在本說明書中，某一結構與某一結構直接鍵結係指結構彼此之間不經由連結基等而鍵結。

本發明之化合物 A 具有由式（A-1）表示之結構。認為，由於由式（A-1）表示之化合物如上所述並非氮原子而是碳原子與作為希夫鹼部位之 C=N 鍵中的氮原子直接鍵結，因此耐熱性優異，並且化合物 A 在高溫條件下亦不易分解。

認為，其結果，由本發明的樹脂組成物獲得之硬化物即使暴露於高溫條件之後與基材（尤其金屬基材，進而銅基材）的密接性優異。

通常，當欲提高與基材的密接性時，有時採用增加化合物中的氮原子數之措施。然而，發現了本發明並非單純地增加氮原子數，而是藉由導入如上所述並非氮原子而是碳原子與作為希夫鹼部位之 C=N 鍵中的氮原子直接鍵結之結構，可獲得即使暴露於高溫條件之後亦能夠提高與基材的密接性之效果。此種效果從先前文獻無法預料。

又，如上所述，本發明之化合物 A 為熱穩定性高的化合物，認為此種化合物在組成物的保管中亦不易分解。認為，其結果，含有此種化合物 A 之組成物的組成物本身的穩定性（組成物穩定性）亦優異。

【0015】 在此，在專利文獻 1 中未記載有含有環化樹脂的前驅物及化合物 A 之組成物。

【0016】 以下，對本發明的樹脂組成物中所含之成分詳細地進行說明。

【0017】 ＜特定樹脂＞

本發明的樹脂組成物含有選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂（特定樹脂）。

環化樹脂為在主鏈結構中含有醯亞胺環結構或噁唑環結構之樹脂為較佳。

在本發明中，“主鏈”表示樹脂分子中相對最長的鍵結鏈，“側鏈”係指除此以外的鍵結鏈。

作為環化樹脂，可以列舉聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物係指因外部刺激產生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂，因熱產生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂為較佳，因熱產生閉環反應而形成環結構從而成為環化樹脂之樹脂為更佳。

作為環化樹脂的前驅物，可以列舉聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物等。

亦即，樹脂組成物含有選自由聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺醯亞胺前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂作為特定樹脂為較佳。

樹脂組成物含有聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂為較佳。

特定樹脂具有聚合性基為較佳，含有自由基聚合性基為更佳。

當特定樹脂具有自由基聚合性基時，本發明的樹脂組成物含有自由基聚合起始劑為較佳，含有自由基聚合起始劑且含有自由基交聯劑為更佳。

依據需要，能夠進一步含有增感劑。由此種樹脂組成物例如形成負型感光膜。

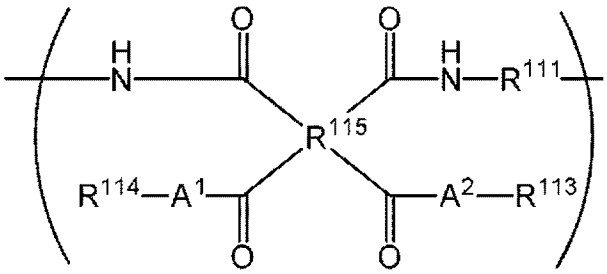
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

當特定樹脂具有酸分解性基時，樹脂組成物含有光酸產生劑為較佳。由此種樹脂組成物例如形成作為化學增幅型的正型感光膜或負型感光膜。

【0018】 〔聚醯亞胺前驅物〕

在本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物的其種類等並無特別限定，含有由下述式（2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 4]



(2)

式（2）中，A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NR^z-，R^{111} 表示二價有機基，R^{115} 表示四價有機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^z 表示氫原子或一價有機基。

【0019】 式（2）中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NR^z-，氧原子為較佳。

R^z 表示氫原子或一價有機基，氫原子為較佳。

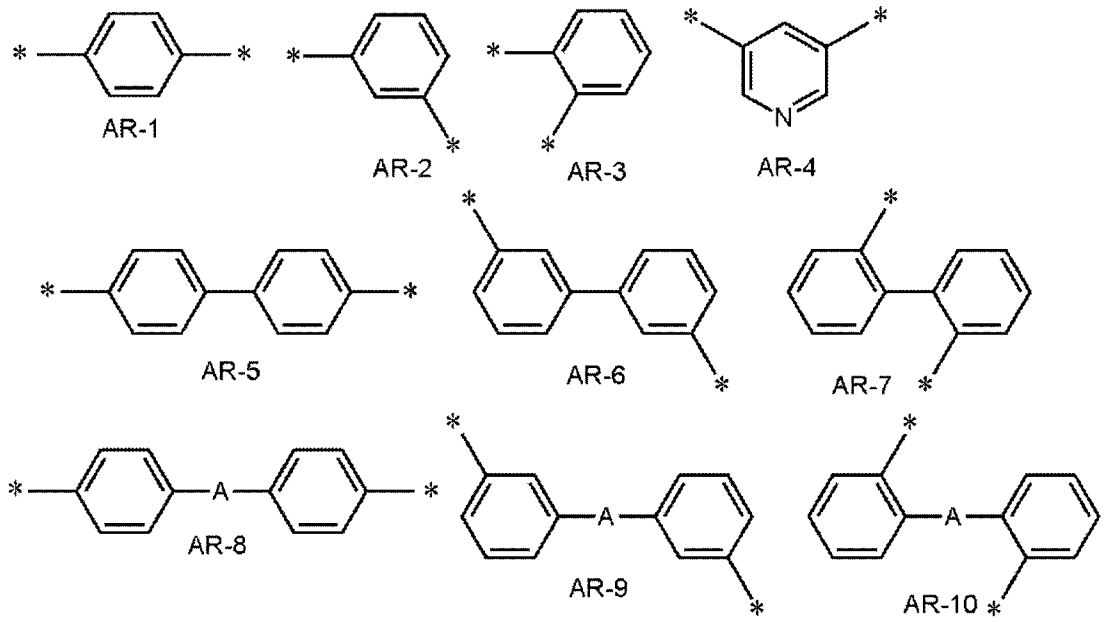
式（2）中的 R^{111} 表示二價有機基。作為二價有機基，可以例示含有直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基，碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等的組合構成之基為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之基為更佳。

上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被含有雜原子之基取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被含有雜原子之基取代。作為式(2)中的R^{111}的例子，可以列舉由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示之基，由-Ar-L-Ar-表示之基為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為單鍵或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-或者由上述 2 個以上的組合構成之基。該等的較佳範圍如上所述。

【0020】 R^{111}衍生自二胺為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中使用之二胺，可以列舉直鏈或支鏈脂肪族、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。

具體而言，R^{111}為含有碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等的組合構成之基之二胺為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之二胺為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被含有雜原子之基取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被含有雜原子之基取代。作為含有芳香族基之基的例子，可以列舉下述基。

【0021】 [化學式 5]



式中，A 表示單鍵或二價連結基，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-C（=O）-、-S-、-SO_2-、-NHCO-或該等的組合中之基為較佳，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-C（=O）-、-S-或者-SO_2-中之基為更佳，-CH_2-、-O-、-S-、-SO_2-、-C（CF_3）$_2$-或-C（CH_3）$_2$-為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0022】 作為二胺，具體而言，可以列舉 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷或 1,6-二胺基己烷；

1,2-或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-、1,3-或 1,4-二胺基環己烷、1,2-、1,3-或 1,4-雙（胺甲基）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；

間苯二胺或對苯二胺、二胺基甲苯、4,4’-或 3,3’-二胺基聯苯、4,4’-或 3,3-二胺基二苯醚、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯基碸、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯硫醚、4,4’-或 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）碸、雙（4-胺基-3-羥基苯基）碸、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]碸、雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]碸、雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]碸、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’-二胺基二苯基碸、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）芴、4,4’-二甲基-3,3’-二胺基二苯基碸、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、2,4-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、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷、2,7-二胺基芴、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）二苯基碸、4,4’-雙（3-胺基-5-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、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’-六氟聯甲苯胺或 4,4’-二胺基四聯苯中之至少 1 種二胺。

【0023】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030～0031 段中記載之二胺（DA-1）～（DA-18）亦較佳。

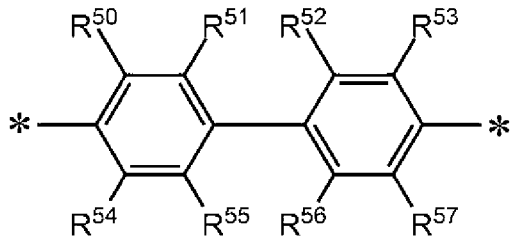
【0024】 又，亦可較佳地使用國際公開第 2017/038598 號的 0032～0034 段中記載之在主鏈上具有 2 個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

【0025】 從所獲得之有機膜的柔軟性的觀點而言，R^{111} 由-Ar-L-Ar-表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為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-或者由上述 2 個以上的組合構成之基。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以被氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-或-SO_2-為較佳。此處的脂肪族烴基為伸烷基為較佳。

【0026】 又，從 i 射線透射率的觀點而言，R^{111} 為由下述式（51）或式（61）表示之二價有機基為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得性的觀點而言，由式（61）表示之二價有機基為更佳。

式（51）

[化學式 6]

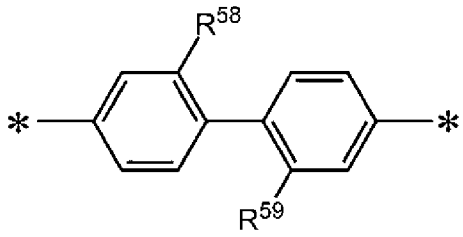


(51)

式（51）中，R^{50}～R^{57} 分別獨立地為氫原子、氟原子或一價有機基，R^{50}～R^{57} 中的至少 1 個為氟原子、甲基或三氟甲基，*分別獨立地表示與式（2）中的氮原子的鍵結部位。

作為 R^{50}～R^{57} 的一價有機基，可以列舉碳數 1～10（較佳為碳數 1～6）的未經取代之烷基、碳數 1～10（較佳為碳數 1～6）的氟化烷基等。

[化學式 7]



(61)

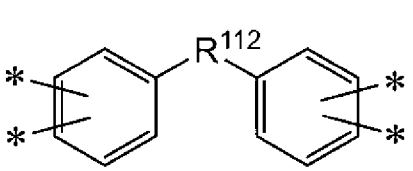
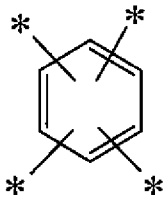
式（61）中，R^{58} 及 R^{59} 分別獨立地為氟原子、甲基或三氟甲基，*分別獨立地表示與式（2）中的氮原子的鍵結部位。

作為賦予式（51）或式（61）的結構之二胺，可以列舉 2,2'-二甲基聯苯胺、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。該等可以使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0027】 式（2）中的 R^{115} 表示四價有機基。作為四價有機基，含有芳香環之四價有機基為較佳，由下述式（5）或式（6）表示之基為更佳。

式（5）或式（6）中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 8]

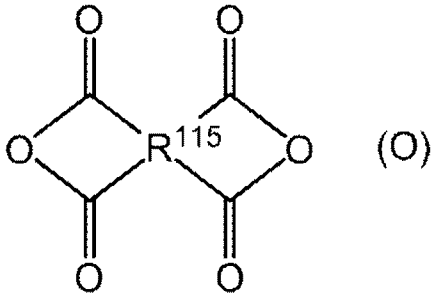

(5)

(6)

式（5）中，R^{112} 為單鍵或二價連結基，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-及-NHCO-、以及該等的組合中之基為較佳，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-中之基為更佳，選自由-CH_2-、-C（CF_3）$_2$-、-C（CH_3）$_2$-、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-組成之群組中之二價基為進一步較佳。

【0028】 具體而言，R^{115} 可以列舉從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘存之四羧酸殘基等。作為對應於 R^{115} 之結構，聚醯亞胺前驅物可以僅含有 1 種四羧酸二酐殘基，亦可以含有 2 種以上的四羧酸二酐殘基。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式 9]


(O)

式（O）中，R^{115} 表示四價有機基。R^{115} 的較佳範圍與式（2）中的 R^{115} 的較佳範圍相同。

【0029】 作為四羧酸二酐的具體例，可以列舉焦蜜石酸二酐（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’-二苯基碸四羧酸二酐、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-苝四羧酸二酐、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-苯四羧酸二酐以及該等的碳數 1～6 的烷基及碳數 1～6 的烷氧基衍生物。

【0030】 又，作為較佳例，亦可以列舉國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中記載之四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）。

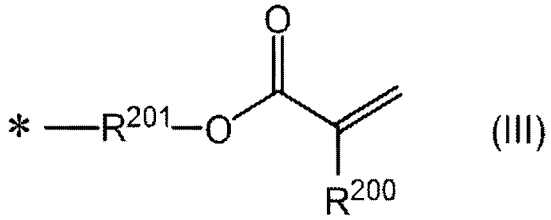
【0031】 式（2）中，亦可以為 R^{111} 及 R^{115} 中的至少一者具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111}，可以列舉雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0032】 式（2）中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。作為一價有機基，含有直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者含有聚合性基為較佳，兩者均含有聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者含有 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基，係能夠藉由熱、自由基等的作用進行交聯反應之基，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以列舉具有乙烯性不飽和鍵之基、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁烷基、苯并噁唑基、封端異氰酸酯基、胺基。作為聚醯亞胺前驅物所具有之自由基聚合性基，具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、異烯丙基、

2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基(例如，乙烯基苯基等)、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（III）表示之基等，由下述式（III）表示之基為較佳。

【0033】 [化學式 10]



(III)

【0034】 式（III）中，R^{200} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

式（III）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

式（III）中，R^{201} 表示碳數 2～12 的伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、伸環烷基或聚伸烷氧基。

R^{201} 的較佳例可以列舉伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基等伸烷基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、聚伸烷氧基，伸乙基、伸丙基等伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、環己基、聚伸烷氧基為更佳，伸乙基、伸丙基等伸烷基或聚伸烷氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷氧基係指 2 個以上的伸烷氧基直接鍵結之基。聚伸烷氧基中所含之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同或不同。

當聚伸烷氧基含有伸烷基不同的複數種伸烷氧基時，聚伸烷氧基中的伸烷氧基的排列可以為無規排列，亦可以為具有嵌段之排列，亦可以為具有交替等圖案之排列。

上述伸烷基的碳數（當伸烷基具有取代基時，包括取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～6 為更佳，2～5 為進一步較佳，2～4 為更進一步較佳，2 或 3 為更進一步較佳，2 為尤佳。

又，上述伸烷基可以具有取代基。作為較佳取代基，可以列舉烷基、芳基、鹵素原子等。

又，聚伸烷氧基中所含之伸烷氧基的數量（聚伸烷氧基的重複數）為 2～20 為較佳，2～10 為更佳，2～6 為進一步較佳。

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點而言，聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結之基為較佳，聚乙烯氧基或聚丙烯氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結而成之基中，乙烯氧基和丙烯氧基可以無規排列，亦可以形成嵌段來排列，亦可以排列成交替等圖案狀。該等基中的乙烯氧基等的重複數的較佳態樣如上所述。

【0035】 式（2）中，當 R^{113} 為氫原子時或 R^{114} 為氫原子時，聚醯亞胺前驅物可以與具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物形成共軛鹼。作為此種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以列舉 N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯酸酯。

【0036】 式（2）中，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要藉由酸的作用分解而產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基，則並無特別限定，縮醛基、縮酮基、矽基、矽基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可以列舉三級丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫哌喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基矽基、三級丁氧基羰基甲基、三甲基矽基醚基等。從曝光靈敏度的觀點而言，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

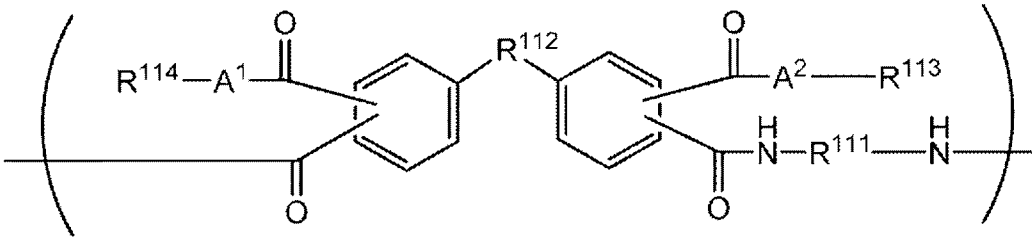
【0037】 聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0038】 又，以提高與基板的密接性為目的，聚醯亞胺前驅物可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺，可以列舉雙（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。

【0039】 由式（2）表示之重複單元為由式（2-A）表示之重複單元為較佳。亦即，在本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物中的至少 1 種為具有由式（2-A）表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由聚醯亞胺前驅物含有由式（2-A）表示之重複單元，能夠進一步增加曝光寬容度的寬度。

式（2-A）

[化學式 11]



式（2-A）中，A^1 及 A^2 表示氧原子，R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示二價有機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者為含有聚合性基之基，兩者均為含有聚合性基之基為較佳。

【0040】 A^1、A^2、R^{111}、R^{113} 及 R^{114} 的含義分別獨立地與式（2）中的

A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及 R^{114}的含義相同，較佳範圍亦相同。R^{112}的含義與式（5）中的 R^{112}的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0041】 聚醯亞胺前驅物可以含有 1 種由式（2）表示之重複單元，亦可以含有 2 種以上的由式（2）表示之重複單元。又，可以含有由式（2）表示之重複單元的結構異構物。聚醯亞胺前驅物除了含有由上述式（2）表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。

【0042】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以列舉由式（2）表示之重複單元的含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為尤佳。上述合計含量的上限並無特別限定，除了末端以外的聚醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（2）表示之重複單元。

【0043】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳，10,000～50,000 為更佳，15,000～40,000 為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的數量平均分子量（Mn）為 2,000～40,000 為較佳，3,000～30,000 為更佳，4,000～20,000 為進一步較佳。

上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，但例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

在本說明書中，分子量的分散度為藉由重量平均分子量/數量平均分子量計算之值。

又，當樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂時，至少 1

種聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺前驅物作為 1 種樹脂而計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0044】 〔聚醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯亞胺，亦可以為可溶於以有機溶劑為主成分之顯影液中之聚醯亞胺。

在本說明書中，鹼可溶性聚醯亞胺係指，在 23℃下，在 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液中溶解 0.1g 以上之聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點而言，溶解 0.5g 以上之聚醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上之聚醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並無受特別限定，但 100g 以下為較佳。

從所獲得之有機膜的膜強度及絕緣性的觀點而言，聚醯亞胺為在主鏈上具有複數個醯亞胺結構之聚醯亞胺為較佳。

【0045】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有氟原子亦較佳。

氟原子例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳，包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中作為氟化烷基為更佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之氟原子的量為 5 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0046】 -矽原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有矽原子亦較佳。

矽原子例如包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的R^{131}中為較佳，包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的R^{131}中作為後述之有機改質(聚)矽氧烷結構為更佳。

上述矽原子或上述有機改質（聚）矽氧烷結構亦可以包含在聚醯亞胺的側鏈中，但包含在聚醯亞胺的主鏈中為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之矽原子的量為 1 質量%以上為較佳，20 質量%以下為更佳。

【0047】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

聚醯亞胺可以在主鏈末端具有乙烯性不飽和鍵，亦可以在側鏈具有乙烯性不飽和鍵，但在側鏈具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

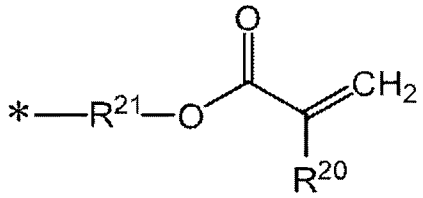
上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或 R^{131} 中為較佳，包含在 R^{132} 或 R^{131} 中作為具有乙烯性不飽和鍵之基為更佳。

在該等中，乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳，包含在 R^{131} 中作為具有乙烯性不飽和鍵之基為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等直接鍵結於芳香環且可以經取代之具有乙烯基之基、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（IV）表示之基等。

【0048】 [化學式 12]



(IV)

【0049】 式（IV）中，R^{20} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

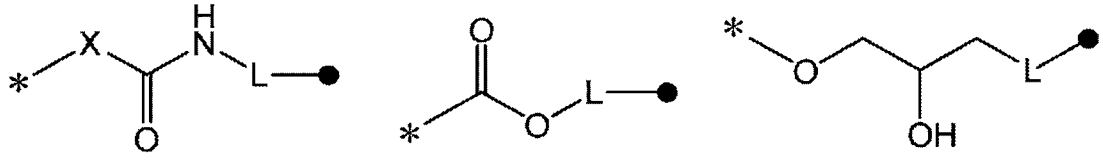
【0050】 式（IV）中，R^{21} 表示碳數 2～12 的伸烷基、-O-CH_2CH（OH）CH_2-、-C（=O）O-、-O（C=O）NH-、碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基（伸烷基的碳數為 2～12 為較佳，2～6 為更佳，2 或 3 為尤佳，伸烷氧基的重複數為 1～12 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為尤佳）或將該等組合 2 個以上而成之基。

作為上述碳數 2～12 的伸烷基，可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀或由該等的組合表示之伸烷基中的任一種。

作為上述碳數 2～12 的伸烷基，碳數 2～8 的伸烷基為較佳，碳數 2～4 的伸烷基為更佳。

【0051】 在該等中，R^{21} 為由下述式（R1）～式（R3）中的任一個表示之基為較佳，由式（R1）表示之基為更佳。

[化學式 13]



(R1) (R2) (R3)

式（R1）～（R3）中，L 表示單鍵或碳數 2～12 的伸烷基、碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基或者將該等鍵結 2 個以上而成之基，X 表示氧原子或

硫原子，*表示與其他結構的鍵結部位，●表示與式（IV）中的 R^{21} 所鍵結之氧原子的鍵結部位。

式（R1）～（R3）中，作為 L 的碳數 2～12 的伸烷基或碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基的較佳態樣與作為式（IV）的 R^{21} 的碳數 2～12 的伸烷基或碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基的較佳態樣相同。

式（R1）中，X 為氧原子為較佳。

式（R1）～（R3）中，*的含義與式（IV）中的*含義相同，較佳態樣亦相同。

由式（R1）表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有異氰酸酯基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸 2-異氰酸乙酯等）進行反應而獲得。

由式（R2）表示之結構例如藉由使具有羧基之聚醯亞胺與具有羥基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸 2-羥乙酯等）進行反應而獲得。

由式（R3）表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有縮水甘油基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸縮水甘油酯等）進行反應而獲得。

【0052】 式（IV）中，*表示與其他結構的鍵結部位，*為與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0053】 相對於聚醯亞胺的總質量之乙烯性不飽和鍵的量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.0005～0.05mol/g 為更佳。

【0054】 -具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基-

聚醯亞胺可以含有具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基，可以列舉環氧基、氧雜環丁烷基等環狀醚基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羥甲基等。

具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之具有乙烯性不飽和鍵之基以外的聚合性基的量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0055】 -極性轉換基-

聚醯亞胺可以具有酸分解性基等極性轉換基。聚醯亞胺中的酸分解性基與在上述式（2）中的 R^{113} 及 R^{114} 中進行說明之酸分解性基相同，較佳態樣亦相同。

極性轉換基例如包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的 R^{131}、R^{132}、聚醯亞胺的末端等中。

【0056】 -酸值-

當將聚醯亞胺供於鹼顯影時，從提高顯影性之觀點而言，聚醯亞胺的酸值為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。

上述酸值為 500mgKOH/g 以下為較佳，400mgKOH/g 以下為更佳，200mgKOH/g 以下為進一步較佳。

當將聚醯亞胺供於使用了以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影(例如，“溶劑顯影”)時，聚醯亞胺的酸值為 1～35mgKOH/g 為較佳，2～30mgKOH/g 為更佳，5～20mgKOH/g 為進一步較佳。

上述酸值藉由公知的方法進行測定，例如藉由 JIS K 0070：1992 中記載之方法進行測定。

作為聚醯亞胺中所含之酸基，從兼顧保存穩定性及顯影性之觀點而言，pKa 為 0～10 的酸基為較佳，3～8 的酸基為更佳。

pKa 係考慮到從酸釋放氫離子之解離反應而用其負常用對數 pKa 來表示其平衡常數 Ka 者。在本說明書中，只要無特別說明，將 pKa 設為基於 ACD/ChemSketch（註冊商標）之計算值。pKa 亦可以參閱日本化學會編“第五修訂版 化學手冊 基礎版”中刊登之值。

當酸基例如為磷酸等多價酸時，上述 pKa 為第一解離常數。

作為此種酸基，聚醯亞胺含有選自由羧基及酚性羥基組成之群組中之至少 1 種為較佳，含有酚性羥基為更佳。

【0057】 -酚性羥基-

從使利用鹼顯影液之顯影速度成為適當之觀點而言，聚醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

聚醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈具有酚性羥基。

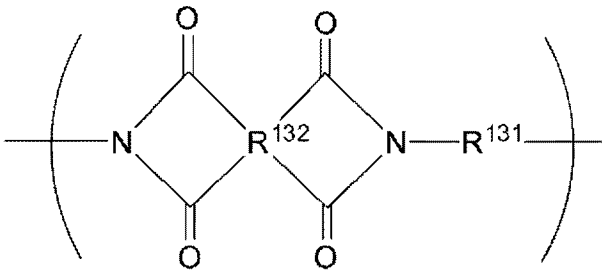
酚性羥基例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或 R^{131} 中為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之酚性羥基的量為 0.1～30mol/g 為較佳，1～20mol/g 為更佳。

【0058】 作為在本發明中所使用之聚醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構之高分子化合物，則並無特別限定，但含有由下述式（4）表示之重複單元

為較佳。

[化學式 14]



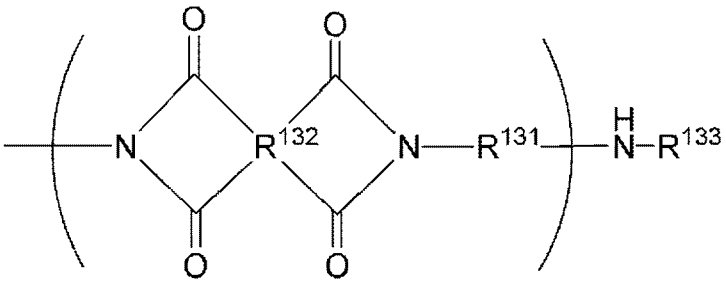
(4)

式（4）中，R^{131} 表示二價有機基，R^{132} 表示四價有機基。

當具有聚合性基時，聚合性基可以位於 R^{131} 及 R^{132} 中的至少一者上，如下述式（4-1）或式（4-2）所示，亦可以位於聚醯亞胺的末端。

式（4-1）

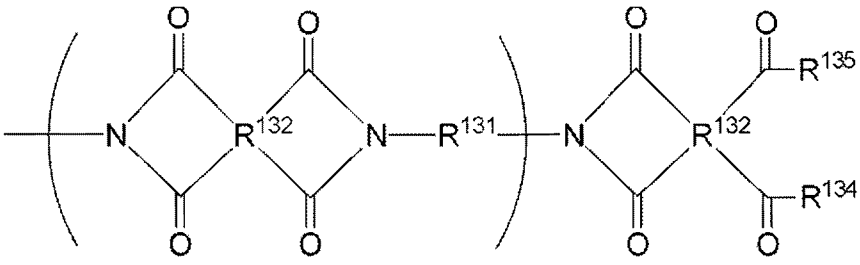
[化學式 15]



式（4-1）中，R^{133} 為聚合性基，其他基的含義與式（4）的含義相同。

式（4-2）

[化學式 16]



R^{134} 及 R^{135} 中的至少一者為聚合性基，當並非為聚合性基時為有機基，其他基的含義與式（4）的含義相同。

【0059】 作為聚合性基，可以列舉含有上述乙烯性不飽和鍵之基或具有上述乙烯性不飽和鍵之基以外的交聯性基。

R^{131} 表示二價有機基。作為二價有機基，可以例示與式（2）中的 R^{111} 相同者，較佳範圍亦相同。

作為 R^{131}，可以列舉去除二胺的胺基之後殘存之二胺殘基。作為二胺，可以列舉脂肪族、環式脂肪族或芳香族二胺等。作為具體例，可以列舉聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{111} 的例子。

【0060】 從更有效地抑制煅燒時產生翹曲之觀點而言，R^{131} 較佳為在主鏈上具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺殘基。更佳為在一分子中合計含有 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺殘基，進一步較佳為上述二胺且不含芳香環之二胺殘基。

【0061】 作為在一分子中合計含有 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺，可以列舉 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為商品名，HUNTSMAN 公司製造）、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。

【0062】 R^{132} 表示四價有機基。作為四價有機基，可以例示與式（2）中的 R^{115} 相同者，較佳範圍亦相同。

例如，作為 R^{115} 而例示之四價有機基的 4 個鍵結子與上述式（4）中的 4 個-C（=O）-部分鍵結而形成縮合環。

【0063】 R^{132} 可以列舉從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘存之四羧酸

殘基等。作為具體例，可以列舉聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{115} 的例子。從有機膜的強度的觀點而言，R^{132} 為具有 1～4 個芳香環之芳香族二胺殘基為較佳。

【0064】 在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者具有 OH 基亦較佳。更具體而言，作為 R^{131}，可以列舉 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、上述（DA-1）～（DA-18）作為較佳例，作為 R^{132}，可以列舉上述（DAA-1）～（DAA-5）作為更佳例。

【0065】 聚醯亞胺在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺中的氟原子的含量為 10 質量%以上為較佳，20 質量%以下為更佳。

【0066】 以提高與基板的密接性為目的，聚醯亞胺可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以列舉雙（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。

【0067】 為了提高樹脂組成物的保存穩定性，聚醯亞胺的主鏈末端用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑進行封端為較佳。在該等中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可以列舉苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺萘、1-羥基-6-胺萘、1-羥基-5-胺萘、1-羥基-4-胺萘、2-羥基-7-胺萘、2-羥基-6-胺萘、2-羥基-5-胺萘、1-羧基-7-胺萘、1-羧基-6-胺萘、1-羧基-5-胺萘、2-羧基-7-胺萘、2-羧基-6-胺萘、2-羧基-5-胺萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、

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。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

【0068】 -醯亞胺化率（閉環率）-

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點而言，聚醯亞胺的醯亞胺化率（亦稱為“閉環率”）為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為更佳。

上述醯亞胺化率的上限並無特別限定，100%以下即可。

例如可藉由下述方法測定上述醯亞胺化率。

測定聚醯亞胺的紅外吸收光譜，求出作為源於醯亞胺結構之吸收峰之 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P1。接著，將該聚醯亞胺在 350℃下熱處理 1 小時之後，再度測定紅外吸收光譜，求出 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P2。利用所獲得之峰強度 P1、P2，並依據下述式能夠求出聚醯亞胺的醯亞胺化率。

醯亞胺化率（%）=（峰強度 P1/峰強度 P2）×100

【0069】 聚醯亞胺可以含有由所有重複單元的 R^{131} 及 R^{132} 的組合相同的上述式（4）表示之重複單元，亦可以含有由包含 2 種以上的 R^{131} 及 R^{132} 的組合不同的上述式（4）表示之重複單元。聚醯亞胺除了含有由上述式（4）表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，例如，可以列舉由上述式（2）表示之重複單元等。

【0070】 聚醯亞胺例如能夠利用如下方法來進行合成：在低溫下使四羧酸二酐與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）進行反應之方法；在低溫下使四羧酸二酐（將一部分取代為酸酐或單醯氯化合物或單活性酯化合物

封端劑）與二胺進行反應之方法；藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯，之後使其與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）在縮合劑的存在下進行反應之方法；利用藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯，之後使其餘的二羧酸進行醯氯化，並使其與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）進行反應之方法等方法獲得聚醯亞胺前驅物，並且使用已知的醯亞胺化反應法使其完全醯亞胺化之方法；或者，在中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法；以及藉由混合完全醯亞胺化之聚合物和該聚醯亞胺前驅物而導入一部分醯亞胺結構之方法。又，亦能夠適用其他公知的聚醯亞胺的合成方法。

【0071】 聚醯亞胺的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳，10,000～50,000 為更佳，15,000～40,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性（例如，斷裂伸長率）優異的有機膜，重量平均分子量為 15,000 以上為尤佳。

聚醯亞胺的數量平均分子量（Mn）為 2,000～40,000 為較佳，3,000～30,000 為更佳，4,000～20,000 為進一步較佳。

上述聚醯亞胺的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，但例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

當樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺作為特定樹脂時，至少 1 種聚醯亞胺的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。將上述複數種聚醯亞胺作為 1 種樹脂計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0072】 〔聚苯并噁唑前驅物〕

作為聚苯并噁唑前驅物，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0073～0095 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0073】 〔聚苯并噁唑〕

作為聚苯并噁唑，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0096～0103 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0074】 〔聚醯胺醯亞胺前驅物〕

作為聚醯胺醯亞胺前驅物，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0104～0119 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0075】 〔聚醯胺醯亞胺〕

作為聚醯胺醯亞胺，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0120～0133 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0076】 〔聚醯亞胺前驅物等的製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等例如能夠利用如下方法獲得：在低溫下使四羧酸二酐與二胺反應之方法、在低溫下使四羧酸二酐與二胺反應來獲得聚醯胺酸並用縮合劑或烷基化劑使其酯化之方法、藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後使其在二胺及縮合劑的存在下反應之方法、藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後用鹵化劑鹵化剩餘的二羧酸並使其與二胺反應之方法等。在上述製造方法中，藉由四羧酸二酐與醇獲得二酯之後用鹵化劑鹵化剩餘的二羧酸並使其與二胺反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可以列舉二環己基碳二亞胺、二異丙基碳二亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三

唑、N,N'-二琥珀醯亞胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

作為上述烷基化劑，可以列舉 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二乙基縮醛、N,N-二烷基甲醯胺二烷基縮醛、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

作為上述鹵化劑，可以列舉亞硫醯氯、草醯氯、磷醯氯等。

在聚醯亞胺前驅物等的製造方法中，在進行反應時，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。

作為有機溶劑，能夠依據原料適當確定，可以例示吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、丙酸乙酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、γ-丁內酯等。

在聚醯亞胺前驅物等的製造方法中，在進行反應時添加鹼性化合物為較佳。鹼性化合物可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。

鹼性化合物能夠依據原料適當確定，可以例示三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二吖雙環[5.4.0]十一-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0077】　-封端劑-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，為了進一步提高保存穩定性，對殘存於聚醯亞胺前驅物等樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物或胺基進行封端為較佳。對殘存於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物進行封端時，作為封端劑，可以列舉單醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性而言，使用單醇、酚類、單胺為更佳。作為單醇的較佳化合物，可以列舉甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等一級醇、異丙醇、2-丁醇、環己醇、環戊醇、1-甲

氧基-2-丙醇等二級醇、三級丁醇、金剛烷醇等三級醇。作為酚類的較佳化合物，可以列舉苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羥基苯乙烯等酚類等。又，作為單胺的較佳化合物，可以列舉苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺萘、1-羥基-6-胺萘、1-羥基-5-胺萘、1-羥基-4-胺萘、2-羥基-7-胺萘、2-羥基-6-胺萘、2-羥基-5-胺萘、1-羧基-7-胺萘、1-羧基-6-胺萘、1-羧基-5-胺萘、2-羧基-7-胺萘、2-羧基-6-胺萘、2-羧基-5-胺萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、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。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

又，對樹脂末端的胺基進行封端時，能夠用具有可與胺基反應之官能基之化合物進行封端。對胺基較佳的封端劑為羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等為較佳，羧酸酐、羧酸氯化物為更佳。作為羧酸酐的較佳化合物，可以列舉乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降莰烯-2,3-二羧酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳化合物，可以列舉乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、新戊醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂醯氯、苯甲醯氯等。

【0078】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括析出固體之步驟。具體而言，

依據需要濾取反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物之後，在水、脂肪族低級醇或其混合液等不良溶劑中投入所獲得之聚合物成分並析出聚合物成分，藉此使其以固體析出並進行乾燥而能夠獲得聚醯亞胺前驅物等。為了提高純度，可以對聚醯亞胺前驅物等反覆進行再溶解、再沉澱析出、乾燥等操作。亦可以進一步包括使用離子交換樹脂去除離子性雜質之步驟。

【0079】 〔含量〕

相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的特定樹脂的含量為 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%以上為更進一步較佳。又，相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的樹脂的含量為 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%以下為更進一步較佳，95 質量%以下為再進一步較佳。

本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種特定樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂。當含有 2 種以上的特定樹脂時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0080】 本發明的樹脂組成物含有至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以合計含有 2 種以上的特定樹脂和後述之其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂，但含有 2 種以上的特定樹脂為較佳。

當本發明的樹脂組成物含有 2 種以上的特定樹脂時，例如，含有作為聚醯亞胺前驅物的、源於二酐的結構（上述式（2）中的 R^{115}）不同的 2 種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0081】 ＜其他樹脂＞

本發明的樹脂組成物可以含有上述之特定樹脂和與特定樹脂不同的其他樹脂（以下，亦簡稱為“其他樹脂”）。

作為其他樹脂，可以列舉酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、聚矽氧烷、含有矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯醯胺樹脂、胺酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

例如，藉由進一步添加（甲基）丙烯酸樹脂，可獲得塗布性優異的樹脂組成物，又，可獲得耐溶劑性優異的圖案（硬化物）。

例如，藉由在樹脂組成物中添加（甲基）丙烯酸樹脂來代替後述之聚合性化合物或者除了後述之聚合性化合物以外亦添加（甲基）丙烯酸樹脂，能夠提高樹脂組成物的塗布性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等，該（甲基）丙烯酸樹脂的重量平均分子量為 20,000 以下且聚合性基值高（例如，樹脂 1g 中的聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）。

【0082】 當本發明的樹脂組成物含有其他樹脂時，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 0.01 質量%以上為較佳，0.05 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為進一步較佳，5 質量%以上為更進一步較佳，10 質量%以上為再進一步較佳。

相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的其他樹脂的含量為 80 質量%以下為較佳，75 質量%以下為更佳，70 質量%以下為進一步較佳，60 質量%以下為更進一步較佳，50 質量%以下為再進一步較佳。

作為本發明的樹脂組成物的較佳一態樣，亦能夠設定為其他樹脂的含量低的態樣。在上述態樣中，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進

一步較佳，5 質量%以下為更進一步較佳，1 質量%以下為再進一步較佳。上述含量的下限並無特別限定，0 質量%以上即可。

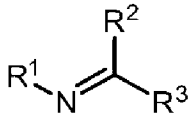
本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的其他樹脂。當含有 2 種以上的特定樹脂時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0083】 ＜化合物 A＞

本發明的樹脂組成物含有化合物 A。

化合物 A 為由下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物。

[化學式 17]



(A-1)

式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。

【0084】 〔總碳數〕

式（A-1）所具有之總碳數為 3～30。

式（A-1）所具有之總碳數係指由式（A-1）表示之化合物中所含之所有碳原子的合計數。

藉由總碳數為 30 以下，所獲得之硬化物的耐藥品性優異。認為，無法吸附於基板之銅腐蝕抑制劑存在於膜的表面或中間程度的深度位置。然而，認為，若總碳數超過 30 的分子如上所述存在於膜的表面等中，則會導致膜的可塑性增大而膜的溶解性增大，從而耐藥品性下降。

上述碳數的下限為 4 以上為較佳，5 以上為更佳，6 以上為進一步較佳。

上述碳數的上限為 25 以下為較佳，22 以下為更佳，20 以下為進一步較佳。

【0085】 〔R^1〕

式（A-1）中，R^1 可以為脂肪族基或芳香族基中的任一種，但芳香族基為較佳。

作為上述脂肪族基，可以列舉烷基等。

【0086】 作為上述芳香族基，可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基，但從暴露於加熱條件之後的硬化物的密接性的觀點而言，芳香族雜環基為較佳。

【0087】 作為上述芳香族烴基，碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，苯基或萘基為更佳，苯基為進一步較佳。

又，當 R^1 為芳香族烴基時，芳香族烴基可以進一步具有取代基。作為取代基並無特別限定，可以列舉烷基、烷氧基、羥基、二甲基磷醯基等。

在該等中，作為取代基，具有如下取代基為較佳，該取代基具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少 1 種原子。

當 R^1 為具有取代基之芳香族烴基時，對於 R^1 中的與式（A-1）中的氮原子鍵結之環員，取代基與相鄰之環員鍵結為較佳。例如，當 R^1 為具有羥基之苯基時，上述苯基中與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位及上述羥基存在於鄰位為較佳。

【0088】 作為上述芳香族雜環基中的雜原子，可以列舉氮原子、硫原子、氧原子等，含有氮原子及硫原子中的至少一者為較佳，含有氮原子為

進一步較佳，含有 2 個以上的氮原子為尤佳。又，含有氮原子及硫原子之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

芳香族雜環基中的雜原子數並無特別限定，1～8 為較佳，1～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。

【0089】 上述芳香族雜環基為從 5 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基、從 6 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基、從由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構或由 6 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構中去除 1 個氫原子而得之基為較佳。

作為從 5 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的 5 員環結構，可以列舉吡咯環、吡唑環、咪唑環、1,2,3-三唑環、1,2,4-三唑環、四唑環、噻唑環、噻吩環、噁唑環、呋喃環等。

作為從 6 員環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的 6 員環結構，可以列舉吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、1,2,4-三吡環、1,3,5-三吡環等。

作為從由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的由 5 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構，可以列舉吲哚環、異吲哚環、吲□吲環、吲唑環、苯并咪唑環、7-氮雜吲哚環、7-氮雜吲唑環、吡唑并“1,5-a”嘧啶環、嘌呤環、苯并噻吩環、苯并異噻唑環等。

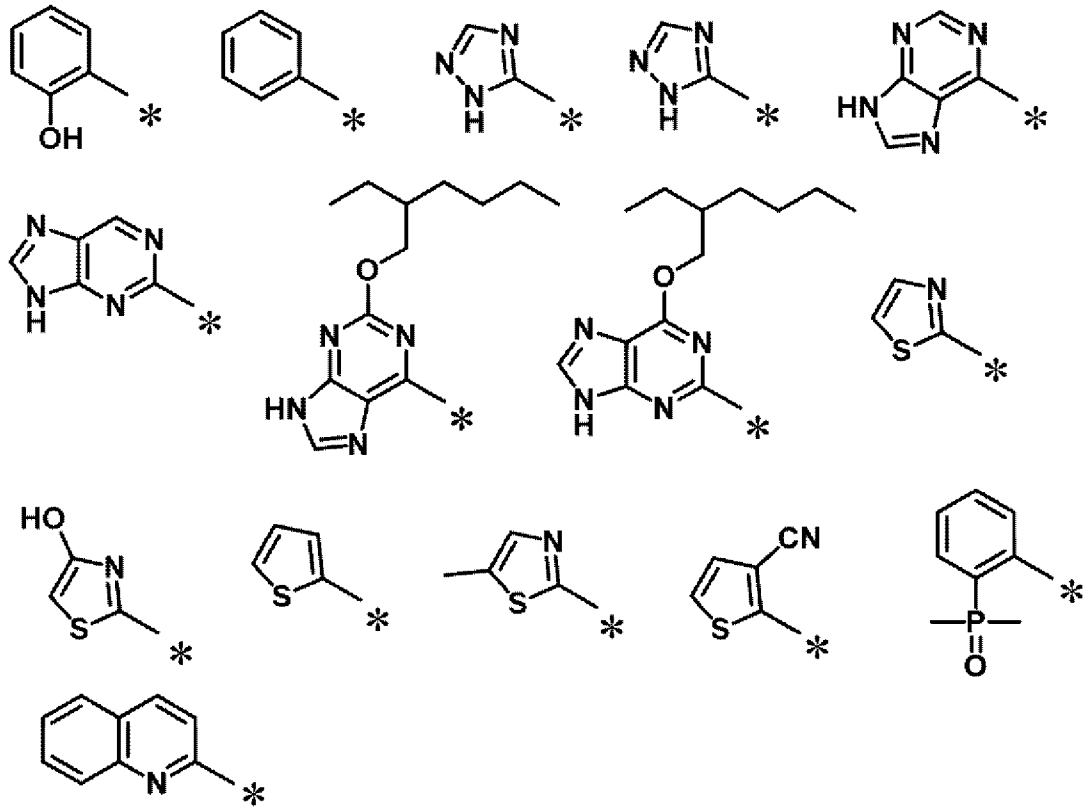
作為從由 6 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構中去除 1 個氫原子而得之基中的由 6 員環結構與 6 員環結構縮合而成之環結構，可以列舉萘環、喹啉環、異喹啉環、喹噁啉環、呔吡環、喹唑啉環、□啉環、萘啶環、吡啶并[3,2-d]嘧啶環、吡啶并[4,3-d]嘧啶環、吡啶并[3,4-b]吡吡環、吡啶并[2,3-b]吡吡環、蝶啶環等。

【0090】 上述芳香族雜環基可以進一步具有取代基。作為取代基，可以列舉烷基、芳基、烷氧基、羥基、氰基等。

例如，從增大化合物 A 在溶劑中的溶解性之觀點而言，可以具有含有烷基（例如，甲基、乙基等直鏈烷基或異丙基、2-乙基己基等支鏈烷基）之取代基。

【0091】 以下記載 R^1 的較佳具體例。本發明並不限定於以下結構。下述結構中，*表示與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位。

[化學式 18]



【0092】 〔R^2〕

式（A-1）中，R^2 表示氫原子或一價有機基，氫原子為較佳。

作為 R^2 中的一價有機基，並無特別限定，可以列舉烷基、芳基等，碳數 1～4 的烷基或苯基為較佳。

【0093】 〔R^3〕

式（A-1）中，R^3 表示一價有機基，可以為脂肪族基或芳香族基中的任一種，但芳香族基為較佳。

作為上述脂肪族基，可以列舉烷基等。

【0094】 作為上述芳香族基，可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基，但從暴露於加熱條件之後的硬化物的密接性的觀點而言，芳香族烴基為較佳。

【0095】 作為上述芳香族烴基，碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，苯基或萘基為更佳，苯基為進一步較佳。

又，當 R^3 為芳香族烴基時，芳香族烴基可以進一步具有取代基。作為取代基並無特別限定，可以列舉烷基、烷氧基、羥基等，羥基為較佳。

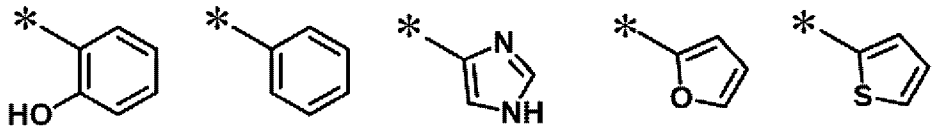
當 R^3 為具有取代基之芳香族烴基時，對於 R^1 中的與式（A-1）中的氮原子鍵結之環員，取代基與相鄰之環員鍵結為較佳。例如，當 R^1 為具有羥基之苯基時，上述苯基中與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位及上述羥基存在於鄰位為較佳。

【0096】 當 R^3 為芳香族雜環基時的較佳態樣與上述的 R^1 為芳香族雜環基時的較佳態樣相同。

又，R^3 為不具有氮原子之芳香族雜環基之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。作為此種態樣中的芳香族雜環基，可以列舉呋喃基、噻吩基等。

【0097】 以下記載 R^3 的較佳具體例。本發明並不限定於以下結構。下述結構中，*表示與式（A-1）中的碳原子的鍵結部位。

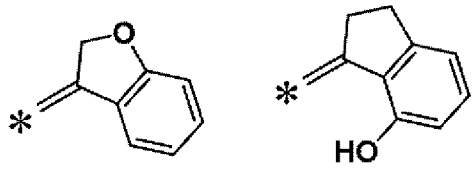
[化學式 19]



【0098】 又，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。所形成之環結構為與上述 R^3 中的芳香族環結構縮合之環結構為較佳，與上述 R^3 中的芳香族環結構縮合之脂肪族環結構為更佳，與上述 R^3 中的芳香族環結構縮合之脂肪族 5 員環結構為進一步較佳。

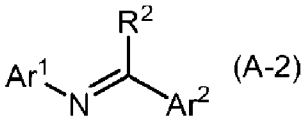
以下示出 R^2 與 R^3 鍵結而形成環結構時的結構的例子，但本發明並不限定於該等。下述結構中，*表示與式（A-1）中的氮原子的鍵結部位。與下述結構中的*藉由雙鍵直接鍵結之碳原子為式（A-1）中的碳原子。

[化學式 20]



【0099】 本發明的樹脂組成物含有由下述式（A-2）表示之化合物作為上述化合物 A 為較佳。

[化學式 21]



(A-2)

式（A-2）中，Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地為可以具有取代基之芳香族基且為在上述芳香族基的環員及上述取代基中的至少一處具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少 1 種原子之基，R^2 表示氫原子或一價有機基。

【0100】 式（A-2）中，Ar^1 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 R^1 為芳香族基時的較佳態樣相同。

式（A-2）中，R^2 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 R^2 的較佳態樣相同。

式（A-2）中，Ar^2 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 R^3 為芳香族基時的較佳態樣相同。

【0101】 上述 Ar^1、上述 Ar^2 及上述 R^2 中的至少 1 個具有酚性羥基為較佳。

其中，上述 Ar^1 及上述 Ar^2 中的至少 1 個具有酚性羥基為較佳。

具體而言，上述 Ar^1 及上述 Ar^2 中的至少 1 個為 2-羥基苯基為較佳。

【0102】 上述 Ar^1、上述 Ar^2 及上述 R^2 中的至少 1 個具有雜環結構為較佳。

其中，上述 Ar^1 及上述 Ar^2 中的至少 1 個具有雜環結構為較佳。

作為雜環結構，芳香族雜環結構為較佳。上述芳香族雜環結構的較佳態樣與上述 R^1 或 R^3 為芳香族雜環基時的較佳態樣相同。

【0103】 〔分子量〕

化合物 A 的分子量為 150～2,000 為較佳，160～1,000 為更佳，180～500 為進一步較佳。

【0104】 〔合成方法〕

化合物 A 例如能夠藉由後述之實施例中記載的方法來合成。又，亦可以藉由其他公知的合成方法來合成，合成方法並無特別限定。

【0105】 〔具體例〕

作為化合物 A 的具體例，並無特別限定，可以列舉實施例中所使用之 F-1～F-23。

【0106】 〔含量〕

相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分之化合物 A 的含量為 0.01～10 質量%為較佳。下限為 0.02 質量%以上為更佳，0.05 質量%以上為進一步較佳，0.10 質量%以上為尤佳。上限為 8 質量%以下為更佳，5 質量%以下為進一步較佳，3 質量%以下為尤佳。

化合物 A 可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。當併用 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

又，在本發明的樹脂組成物中的相對於特定樹脂 100 質量份之化合物 A 的含量為 0.05～8 質量份為較佳，0.10～5 質量份為更佳。

【0107】 ＜有機金屬錯合物＞

從耐藥品性的觀點而言，本發明的樹脂組成物可以含有有機金屬錯合物。

有機金屬錯合物只要為含有金屬原子之有機錯合物化合物，則並無特別限定，但含有金屬原子及有機基之錯合物化合物為較佳，有機基與金屬原子配位而成之化合物為更佳，茂金屬化合物為進一步較佳。

茂金屬化合物係指具有 2 個可以具有取代基之環戊二烯基陰離子衍生物作為 η5-配位體之有機金屬錯合物。

作為上述有機基，並無特別限定，烴基或由烴基與雜原子的組合構成之基為較佳。作為雜原子，氧原子、硫原子、氮原子為較佳。

上述有機基中的至少 1 個為環狀基為較佳，至少 2 個為環狀基為更佳。

上述環狀基選自 5 員環的環狀基及 6 員環的環狀基為較佳，5 員環的環狀基為更佳。

上述環狀基可以為烴環，亦可以為雜環，但烴環為較佳。

作為 5 員環的環狀基，環戊二烯基為較佳。

有機金屬錯合物較佳為在 1 分子中含有 2～4 個環狀基。

【0108】 作為有機金屬錯合物中所含之金屬，並無特別限定，但屬於第 4 族元素之金屬為較佳，選自由鈦、鋯及鉿組成之群組中之至少 1 種金屬為更佳，選自由鈦及鋯組成之群組中之至少 1 種金屬為進一步較佳，鈦為尤佳。

【0109】 有機金屬錯合物可以含有 2 種以上的金屬原子，亦可以僅含有 1 種金屬原子，但僅含有 1 種金屬原子為較佳。當有機金屬錯合物含有 2 種以上的金屬原子時，可以僅含有 1 種金屬原子，亦可以含有 2 種以上的金屬原子。

【0110】 有機金屬錯合物為二茂鐵化合物、二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為尤佳。

【0111】 有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力之態樣亦較佳。

在本發明中，具有光自由基聚合起始能力係指能夠產生藉由光的照射而能夠引發自由基聚合之自由基。例如，對含有自由基交聯劑和有機金屬錯合物之組成物照射有機金屬錯合物吸收光且自由基交聯劑不吸收光之波長區域的光時，藉由確認自由基交聯劑有無消失來能夠確認有無光自由基聚合起始能力。為了確認有無消失，能夠依據自由基交聯劑的種類選擇適當的方法，例如能夠藉由 IR 測定（紅外分光測定）或 HPLC 測定（高效液

相層析法）來確認。

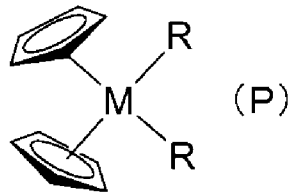
當有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力時，有機金屬錯合物為茂金屬化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為尤佳。

當有機金屬錯合物不具有光自由基聚合起始能力時，有機金屬錯合物為選自由二茂鈦化合物、四烷氧基鈦化合物、醯化鈦（titanium acylate）化合物、鈦螯合物（titanium chelate）、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為較佳，選自由二茂鈦化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為更佳，選自由二茂鈦化合物及二茂鋯化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為尤佳。

【0112】 有機金屬錯合物的分子量為 50～2,000 為較佳，100～1,000 為更佳。

【0113】 作為有機金屬錯合物，可較佳地列舉由下述式（P）表示之化合物。

[化學式 22]



（P）

式（P）中，M 為金屬原子，R 分別獨立地為取代基。

R 分別獨立地選自芳香族基、烷基、鹵素原子及烷基磺醯氧基為較佳。

【0114】 作為式（P）中的 M 所表示之金屬原子，鐵原子、鈦原子、

鋯原子或鉿原子為較佳，鈦原子、鋯原子或鉿原子為更佳，鈦原子或鋯原子為進一步較佳，鈦原子為尤佳。

作為式（P）中的 R 中的芳香族基，可以列舉碳數 6～20 的芳香族基，碳數 6～20 的芳香族烴基為較佳，可以列舉苯基、1-萘基或 2-萘基等。

作為式（P）中的 R 中的烷基，碳數 1～20 的烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基為更佳，可以列舉甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、三級丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

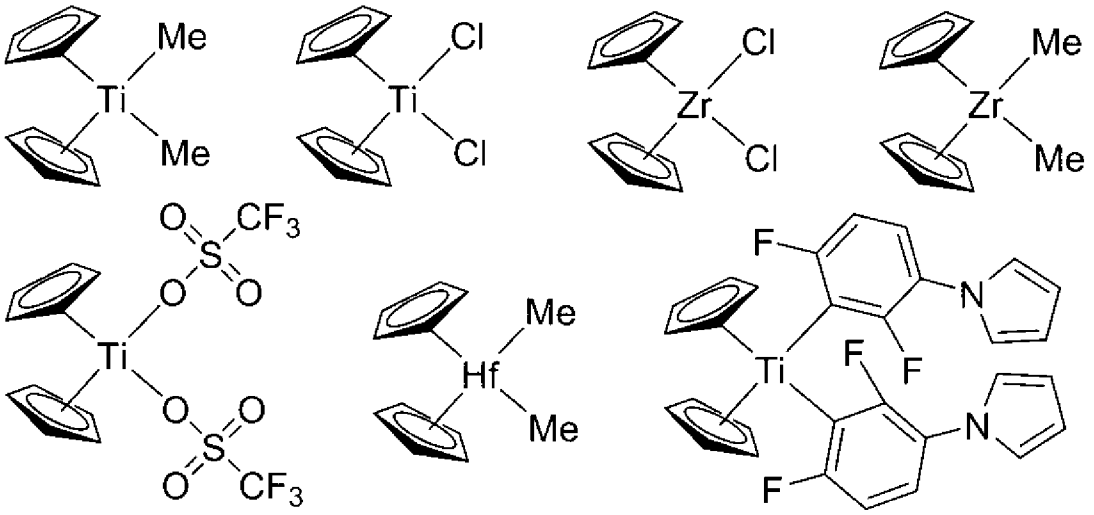
作為上述 R 中的鹵素原子，可以列舉 F、Cl、Br、I。

作為構成上述 R 中的烷基磺醯氧基之烷基，碳數 1～20 的烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基為更佳，可以列舉甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、三級丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

上述 R 可以進一步具有取代基。作為取代基的例子，可以列舉鹵素原子（F、Cl、Br、I）、羥基、羧基、胺基、氰基、芳基、烷氧基、芳氧基、醯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基、單烷基胺基、二烷基胺基、單芳基胺基及二芳基胺基等。

【0115】 作為有機金屬錯合物的具體例，並無特別限定，可以列舉四異丙氧基鈦、四（2-乙基己氧基）鈦、二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、二異丙氧基雙（乙醯丙酮）鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦、五甲基環戊二烯三甲氧基鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦及下述化合物。

[化學式 23]



【0116】　又，亦可以列舉國際公開第 2018/025738 號的 0078～0088 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0117】　相對於樹脂組成物的總固體成分，有機金屬錯合物的含量為 0.1～30 質量%為較佳。下限為 1.0 質量%以上為更佳，1.5 質量%以上為進一步較佳，3.0 質量%以上為尤佳。上限為 25 質量%以下為更佳。

有機金屬錯合物能夠使用 1 種或 2 種以上。當使用 2 種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0118】　＜聚合性化合物＞

本發明的樹脂組成物含有聚合性化合物為較佳。

在此，本發明的樹脂組成物含有後述之光聚合起始劑及聚合性化合物亦較佳。

作為聚合性化合物，可以列舉自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0119】　〔自由基交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有自由基交聯劑為較佳。

自由基交聯劑為具有自由基聚合性基之化合物。作為自由基聚合性基，

含有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。作為含有上述乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯基、順丁烯二醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基等。

在該等中，(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基苯基為較佳，從反應性的觀點而言，(甲基)丙烯醯基為更佳。

【0120】 自由基交聯劑為具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳。自由基交聯劑可以具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵。

作為具有 2 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物，具有 2～15 個乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2～10 個乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳，具有 2～6 個乙烯性不飽和鍵之化合物為進一步較佳。

從所獲得之圖案(硬化物)的膜強度的觀點而言，本發明的樹脂組成物含有具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物和具有 3 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

【0121】 自由基交聯劑的分子量為 2,000 以下為較佳，1,500 以下為更佳，900 以下為進一步較佳。自由基交聯劑的分子量的下限為 100 以上為較佳。

【0122】 作為自由基交聯劑的具體例，可以列舉不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、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類及不飽和羧酸與多價胺化合物的醯胺類。又，亦可較佳地使用具有羥基、胺基、氫硫基等親核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較佳。又，作為其他例，亦能夠替代上述不飽和羧酸而使用被不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚取代之化合物群組。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，該內容被編入本說明書中。

【0123】 自由基交聯劑為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。作為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物，可以列舉國際公開第 2021/112189 號公報的 0203 段中記載之化合物等。該內容被編入本說明書中。

【0124】 作為上述以外的較佳自由基交聯劑，可以列舉國際公開第 2021/112189 號公報的 0204～0208 段中記載之自由基聚合性化合物等。該內容被編入本說明書中。

【0125】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-330（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、二新戊四醇四丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-320（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、A-TMMT（SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.）製造）、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-310（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co.,Ltd.）製造）、A-DPH（SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.製造）

及該等(甲基)丙烯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。

【0126】 作為自由基交聯劑的市售品,例如可以列舉具有 4 個乙烯氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯 SR-494、具有 4 個乙烯氧基鏈之 2 官能甲基丙烯酸酯 SR-209、231、239(以上為 Sartomer Company,Inc 製造)、具有 6 個伸戊氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯 DPCA-60、具有 3 個異伸丁氧基鏈之 3 官能丙烯酸酯 TPA-330(以上為 Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造)、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140(以上為 NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.製造)、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200(以上為 SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.製造)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(以上為 Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製造)、BLEMMER PME400(NOF CORPORATION.製造)等。

【0127】 作為自由基交聯劑,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 號公報中記載之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 號公報中記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物類亦較佳。作為自由基交聯劑,亦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 號公報中記載之在分子內具有胺基結構、硫醚結構之化合物。

【0128】 自由基交聯劑可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯

劑。具有酸基之自由基交聯劑為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羥基與非芳香族羧酸酐反應而使其具有酸基之自由基交聯劑為更佳。尤佳為如下化合物：使脂肪族多羥基化合物的未反應羥基與非芳香族羧酸酐反應而使其具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物為新戊四醇或二新戊四醇。作為市售品，例如，可以列舉 TOAGOSEI CO.,LTD.製多元酸改質丙烯酸寡聚物 M-510、M-520 等。

【0129】 具有酸基之自由基交聯劑的酸值為 0.1～300mgKOH/g 為較佳，1～100mgKOH/g 為更佳。自由基交聯劑的酸值只要在上述範圍內，則製造上的操作性優異且顯影性優異。又，聚合性良好。上述酸值按照 JIS K 0070:1992 的記載進行測定。

【0130】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點而言，樹脂組成物使用 2 官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。

作為具體化合物，能夠使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG（聚乙二醇）200 二丙烯酸酯、PEG200 二甲基丙烯酸酯、PEG600 二丙烯酸酯、PEG600 二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO（環氧乙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO 加成物二丙烯酸

酯、雙酚 A 的 PO 加成物二甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二甲基丙烯酸酯、其他具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等可以依據需要混合使用 2 種以上。

再者，例如 PEG200 二丙烯酸酯係指聚乙二醇鏈的式量為 200 左右的聚乙二醇二丙烯酸酯。

從抑制圖案（硬化物）的翹曲的觀點而言，本發明的樹脂組成物能夠將單官能自由基交聯劑較佳地用作自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可較佳地使用（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸 2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸丁氧基乙酯、（甲基）丙烯酸卡必醇酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、單（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯、單（甲基）丙烯酸聚丙二醇酯等（甲基）丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等 N-乙烯基化合物類、烯丙基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，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較佳。

此外，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，可以列舉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。

【0131】 當含有自由基交聯劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，自由基交聯劑的含量超過 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。

【0132】 自由基交聯劑可以單獨使用 1 種，亦可以混合使用 2 種以上。

當併用 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0133】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有與上述之自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

其他交聯劑係指上述之自由基交聯劑以外的交聯劑，在分子內具有複數個藉由上述光酸產生劑或光鹼產生劑的感光而促進（在與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之）反應之基之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用促進（在與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之）反應之基之化合物為更佳。

上述酸或鹼為在曝光步驟中從光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，可以列舉國際公開第 2022/145355 號公報的 0179～0207 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0134】 〔聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物含有聚合起始劑為較佳。聚合起始劑可以為熱聚合起始劑亦可以為光聚合起始劑，但含有光聚合起始劑為尤佳。

光聚合起始劑為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，亦可以為與被光激發之增感劑作用並生成活性自由基之活性劑。

【0135】 光自由基聚合起始劑至少含有 1 種在波長約 240～800nm（較佳為 330～500nm）的範圍內至少具有約 50L・mol^{-1}・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測定。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian 公司製 Cary-5 spectrophotometer），使用乙酸乙酯溶劑，在 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0136】 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，可以列舉鹵化烴衍生物（例如具有三哄骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物、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、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、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、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，該內容被編入本說明書中。又，可以列舉日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3,2019 中記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中記載之過氧化物系起始劑，該等內容被編入本說明書中。

【0137】 作為酮化合物，例如，可以例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。在市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）。

【0138】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，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，能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中記載之醯基氧化膦系起始劑，該內容被編入本說明書中。

【0139】 作為 α-羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（以上為 BASF 公司製造）。

【0140】 作為 α-胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（以上為 BASF 公司製造）。

【0141】 作為胺基苯乙酮系起始劑、醯基氧化膦系起始劑、茂金屬化合物，例如，亦能夠較佳地使用國際公開第 2021/112189 號的 0161～0163 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。

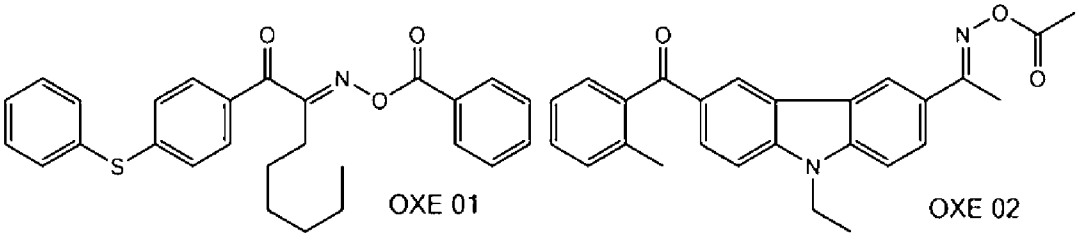
【0142】 作為光自由基聚合起始劑，可更佳地列舉肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。肟化合物的曝光寬容度（曝光餘裕度）較廣且亦起到作為光硬化促進劑的作用，因此尤佳。

【0143】 作為肟化合物的具體例，可以列舉日本特開 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、J.C.S.Perkin II（1979 年，第

1653-1660 頁）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，第 156-162 頁）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年，第 202-232 頁）中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合物、日本特開 2017-198865 號公報中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0038 段中記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中記載之化合物等，該內容被編入本說明書中。

【0144】 作為較佳肟化合物，例如可以列舉下述結構的化合物、3-（苯甲醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、3-（乙醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、3-（丙醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））戊-3-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮、2-（苯甲醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮、3-（（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基）丁-2-酮及 2-（乙氧基羰氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮等。在樹脂組成物中，尤其較佳地使用肟化合物作為光自由基聚合起始劑。作為光自由基聚合起始劑的肟化合物在分子內具有連結基＞C=N-O-C（=O）-。

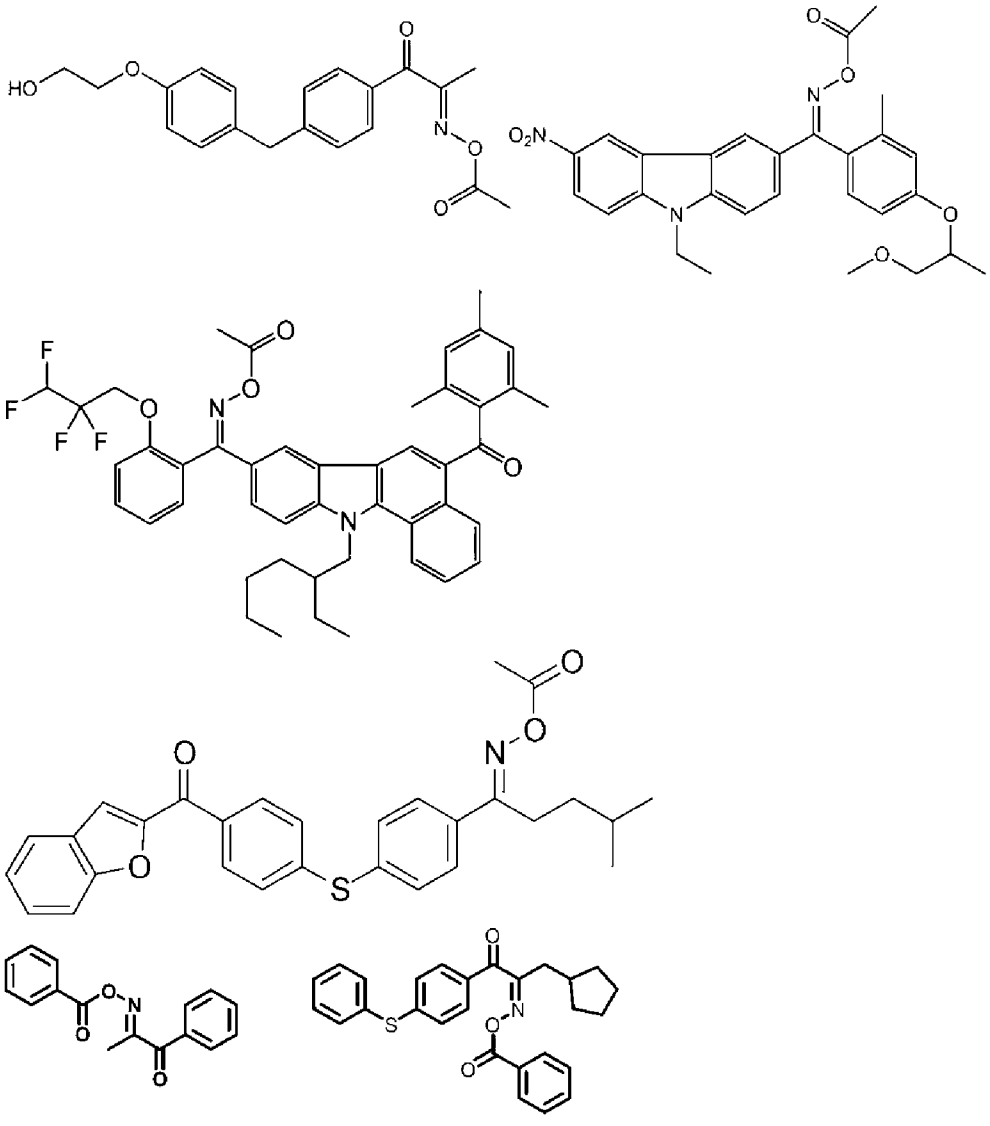
【0145】 [化學式 24]



【0146】 作為肟化合物的市售品，可以列舉 IRGACURE OXE 01、

IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為BASF 公司製造）、Adeka OptomerN-1919（ADEKA CORPORATION 製、日本特開2012-014052號公報中記載之光自由基聚合起始劑2）、TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製造）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）、DFI-091（Daito Chemix Corporation 製造）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA 製造）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式 25]



【0147】 作為光自由基聚合起始劑，例如，亦能夠使用國際公開第

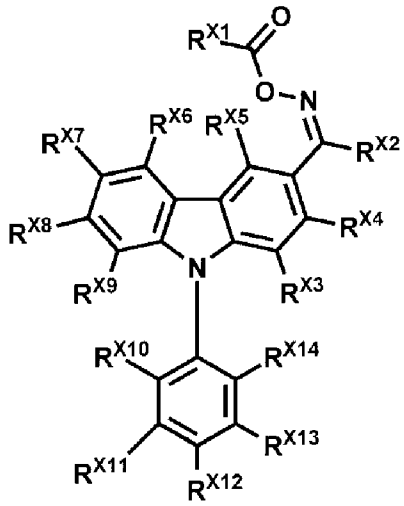
2021/112189 號的 0169～0171 段中記載之具有茀環之肟化合物、具有咔唑環的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物、具有氟原子之肟化合物。

又，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0208～0210 段中記載之具有硝基之肟化合物、具有苯并呋喃骨架之肟化合物、在咔唑骨架中鍵結有具有羥基之取代基之肟化合物。該等內容被編入本說明書中。

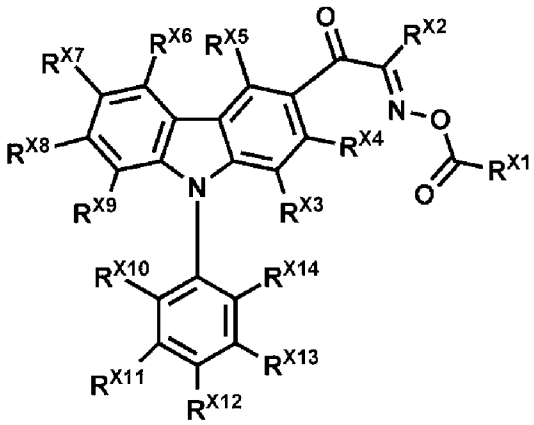
【0148】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有對芳香族環導入了拉電子基團之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物 OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基團，可以列舉醯基、硝基、三氟甲基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異的膜的理由而言，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基氫硫基、芳基氫硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基氫硫基、芳基氫硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基氫硫基或胺基為進一步較佳。

【0149】 肟化合物 OX 為選自由式（OX1）表示之化合物及由式（OX2）表示之化合物中之至少 1 種為較佳，由式（OX2）表示之化合物為更佳。

[化學式 26]



(OX1)



(OX2)

式中，R^{X1} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基氫硫基、芳基氫硫基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、醯氧基、胺基、膦醯基、胺甲醯基或胺磺醯基，

R^{X2} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基氫硫基、芳基氫硫基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯氧基或胺基，

R^{X3}～R^{X14} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

其中，R^{X10}～R^{X14} 中的至少一者為拉電子基團。

【0150】 上述式中，R^{X12} 為拉電子基團，R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14} 為氫原子為較佳。

【0151】 作為肟化合物 OX 的具體例，可以列舉日本專利第 4600600 號公報的 0083～0105 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0152】 作為尤佳之肟化合物，可以列舉日本特開 2007-269779 號公報中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肟化合物等，該內容被編入本說明書中。

【0153】 從曝光靈敏度的觀點而言，光自由基聚合起始劑為選自由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、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓鹽化合物、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組成之群組中之化合物為較佳。

【0154】 又，光自由基聚合起始劑為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、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自由三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為更佳，茂金屬化合物或肟化合物為進一步較佳。

【0155】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0175～0179 段中記載之化合物、國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0156】 作為光自由基聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用此種光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可獲得良好的靈敏度。又，在使用了非對稱結構的化合物的情況下，結晶性下降而在溶劑等中的溶解性變高，隨時間的經過變得不易析出，藉此能夠提高樹脂組成物的經時穩定性。作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可以列舉日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開

第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中記載之肟化合物的二聚物、日本特表 2013-522445 號公報中記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中記載之肟酯光起始劑等，該內容被編入本說明書中。

【0157】 當樹脂組成物含有光聚合起始劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，0.5～15 質量%為進一步較佳，1.0～10 質量%為更進一步較佳。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上的光聚合起始劑時，合計量在上述範圍內為較佳。

再者，由於光聚合起始劑有時亦會作為熱聚合起始劑發揮作用，因此有時會藉由烘箱、加熱板等的加熱來進一步促進利用光聚合起始劑之交聯。

【0158】 〔增感劑〕

樹脂組成物可以含有增感劑。增感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增感劑與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，熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑引起化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

作為能夠使用之增感劑，能夠使用二苯甲酮系、米其勒酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、苯亞甲基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吨系、吡咯并吡唑偶氮次甲基系、□山□星系、酞菁系、苯并哌喃系、靛藍系等化合物。

作為增感劑，例如，可以列舉米其勒酮、4,4’-雙（二乙胺基）二苯甲酮、2,5-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環戊烷、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環己酮、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）-4-甲基環己酮、4,4’-雙（二甲胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙胺基）查耳酮、對二甲胺基苯亞烯丙基二氫茚酮、對二甲胺基苯亞甲基二氫茚酮、2-（對二甲胺基苯基聯苯）-苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）異萘基噻唑、1,3-雙（4’-二甲胺基亞苄基）丙酮、1,3-雙（4’-二乙胺基亞苄基）丙酮、3,3’-羰基-雙（7-二乙胺基香豆素）、3-乙醯基-7-二甲胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素（7-（二乙胺基）香豆素-3-羧酸乙酯）、N-苯基-N’-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-□味啉基二苯甲酮、二甲胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噁唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）萘（1,2-d）噻唑、2-（對二甲胺基苯甲醯基）苯乙烯、二苯乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3’,4’-二甲基乙醯苯胺等。

又，亦可以使用其他增感色素。

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，該內容被編入本說明書中。

【0159】 當樹脂組成物含有增感劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，增感劑的含量為 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。增感劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

【0160】 〔鏈轉移劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science，Japan）編，2005 年）683-684 頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如，可以使用在分子內具有-S-S-、-SO_2-S-、-N-O-、SH、PH、SiH 及 GeH 之化合物群、用於 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成碎斷鏈轉移）聚合之具有硫代羰基硫基之二硫苯甲酸酯、三硫碳酸酯、二硫胺甲酸酯、黃原酸酯化合物等。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基，或者可藉由經氧化之後去質子而生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0161】 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，該內容被編入本說明書中。

【0162】 當樹脂組成物具有鏈轉移劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的含量為 0.01～20 質量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當鏈轉移劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0163】 ＜鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物可以含有鹼產生劑。在此，鹼產生劑係指能夠藉由物理作用或化學作用產生鹼之化合物。作為較佳鹼產生劑，可以列舉熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

尤其，當樹脂組成物含有環化樹脂的前驅物時，樹脂組成物含有鹼產生劑為較佳。藉由樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如能夠藉由加熱來促進前驅物的環化反應，從而成為硬化物的機械特性或耐藥品性良好者，例如作為半導體封裝中所含之再配線層用層間絕緣膜的性能變得良好。

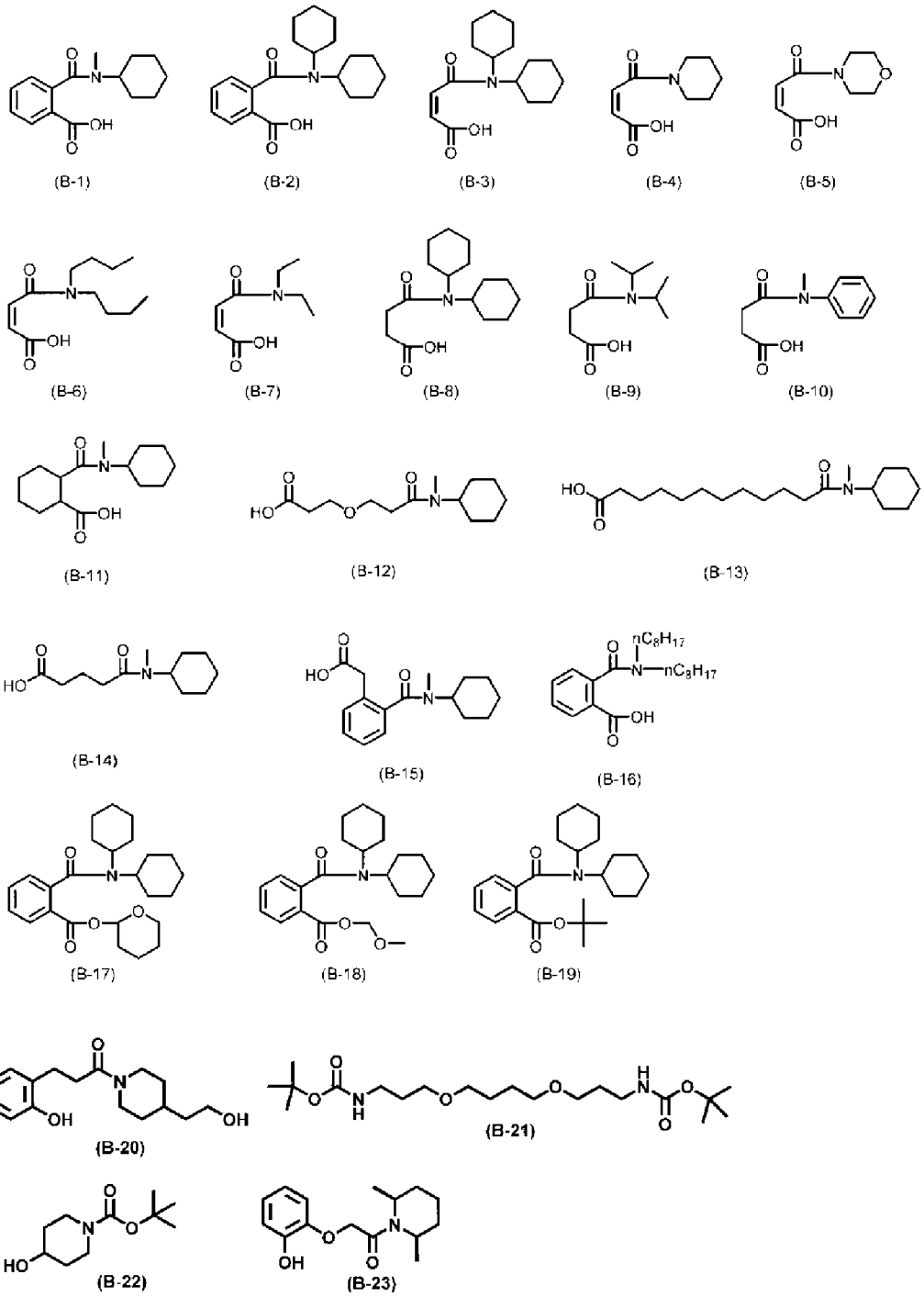
作為鹼產生劑，可以為離子型鹼產生劑，亦可以為非離子型鹼產生劑。作為從鹼產生劑產生之鹼，例如，可以列舉二級胺、三級胺。

鹼產生劑並無特別限定，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，例如，能夠可以列舉胺甲醯基肟化合物、胺甲醯基羥基胺化合物、胺甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺基甲酸酯化合物、苄基胺基甲酸酯化合物、硝基苄基胺基甲酸酯化合物、磺醯胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、吡啶衍生物化合物、α-胺基苯乙酮衍生物化合物、四級銨鹽衍生物化合物、吡啶鎓鹽、α-內酯環衍生物化合物、胺基醯亞胺化合物、鄰苯二甲醯亞胺衍生物化合物、醯氧基亞胺化合物等。

作為非離子型鹼產生劑的具體例，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0249～0275 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0164】 作為鹼產生劑，可以列舉下述化合物，但並不限定於該等。

【0165】 [化學式 27]



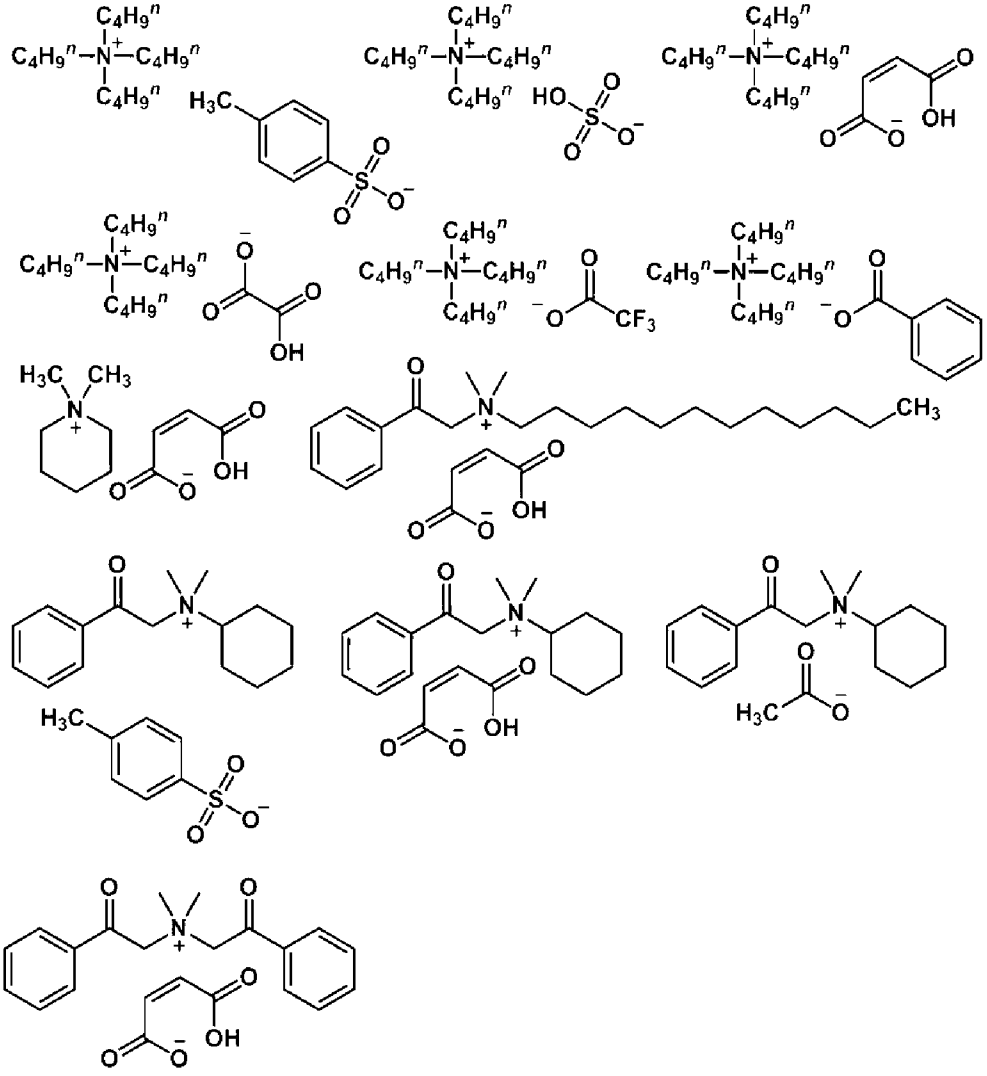
【0166】 非離子型鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。下限為 100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

【0167】 作為離子型鹼產生劑的具體地較佳化合物，例如，可以列舉國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中記載之化合物。

【0168】 作為銨鹽的具體例，可以列舉下述化合物，但並不限定於該

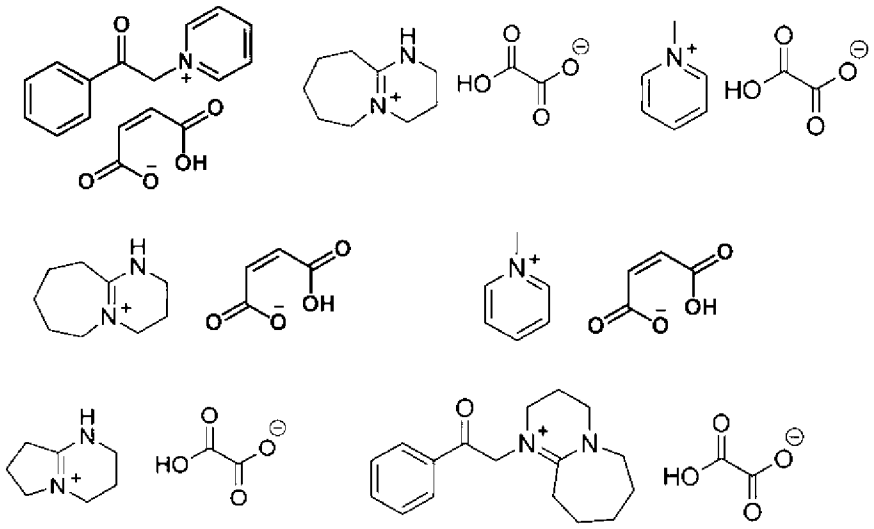
等。

[化學式 28]



【0169】 作為亞胺鹽的具體例，可以列舉下述化合物，但並不限定於該等。

[化學式 29]



【0170】 當樹脂組成物含有鹼產生劑時，相對於樹脂組成物中的樹脂100質量份，鹼產生劑的含量為0.1～50質量份為較佳。下限為0.3質量份以上為更佳，0.5質量份以上為進一步較佳。上限為30質量份以下為更佳，20質量份以下為進一步較佳，10質量份以下為進一步較佳，5質量份以下為更進一步較佳，4質量份以下為尤佳。

鹼產生劑能夠使用1種或2種以上。當使用2種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0171】 ＜溶劑＞

本發明的樹脂組成物含有溶劑為較佳。

溶劑能夠任意地使用公知的溶劑。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，可以列舉酯類、醚類、酮類、環狀烴類、亞碸類、醯胺類、脲類、醇類等化合物。

【0172】 作為酯類，例如，可以列舉乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸己酯、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、γ-

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、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作為較佳者。

【0173】 作為醚類，例如，可以列舉乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、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、丙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作為較佳者。

【0174】 作為酮類，例如，可以列舉甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡萄糖酮（levoglucosenone）、二氫左旋葡萄糖酮等作為較佳者。

【0175】 作為環狀烴類，例如，可以列舉甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0176】 作為亞碸類，例如，可以列舉二甲基亞碸作為較佳者。

【0177】 作為醯胺類，可以列舉 N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-環己基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲醯基□啉、N-乙醯基□啉等作為較佳者。

【0178】 作為脲類，可以列舉 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮等作為較佳者。

【0179】 作為醇類，可以列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單苄醚、乙二醇單苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

【0180】 從塗布面性狀的改善等觀點而言，溶劑為混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0181】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、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、γ-戊內酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、甲苯、二甲基亞碸、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啶酮、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮及二

氫左旋葡萄糖酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。併用二甲基亞碸與 γ-丁內酯、併用二甲基亞碸與 γ-戊內酯、併用 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺與 γ-丁內酯、併用 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、γ-丁內酯及二甲基亞碸或併用 N-甲基-2-吡咯啶酮與乳酸乙酯為尤佳。又，在該等併用之溶劑中進一步添加相對於溶劑的總質量為 1～10 質量%左右的甲苯之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

尤其，從樹脂組成物的保存穩定性等的觀點而言，含有 γ-戊內酯作為溶劑之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。在此種態樣中，相對於溶劑的總質量之 γ-戊內酯的含量為 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為進一步較佳。又，上述含量的上限並無特別限定，可以為 100 質量%。上述含量考慮樹脂組成物中所含之特定樹脂等成分的溶解度等來決定即可。

又，當併用二甲基亞碸與 γ-戊內酯時，相對於溶劑的總質量，含有 60～90 質量%的 γ-戊內酯和 10～40 質量%的二甲基亞碸為較佳，含有 70～90 質量%的 γ-戊內酯和 10～30 質量%的二甲基亞碸為更佳，含有 75～85 質量%的 γ-戊內酯和 15～25 質量%的二甲基亞碸為進一步較佳。

【0182】 從塗布性的觀點而言，溶劑的含量設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度達到 5～80 質量%之量為較佳，設為總固體成分濃度達到 5～75 質量%之量為更佳，設為總固體成分濃度達到 10～70 質量%之量為進一步較佳，設為總固體成分濃度達到20～70質量%之量為更進一步較佳。溶劑含量依據塗膜所需的厚度和塗布方法調節即可。當含有 2 種以上的溶劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

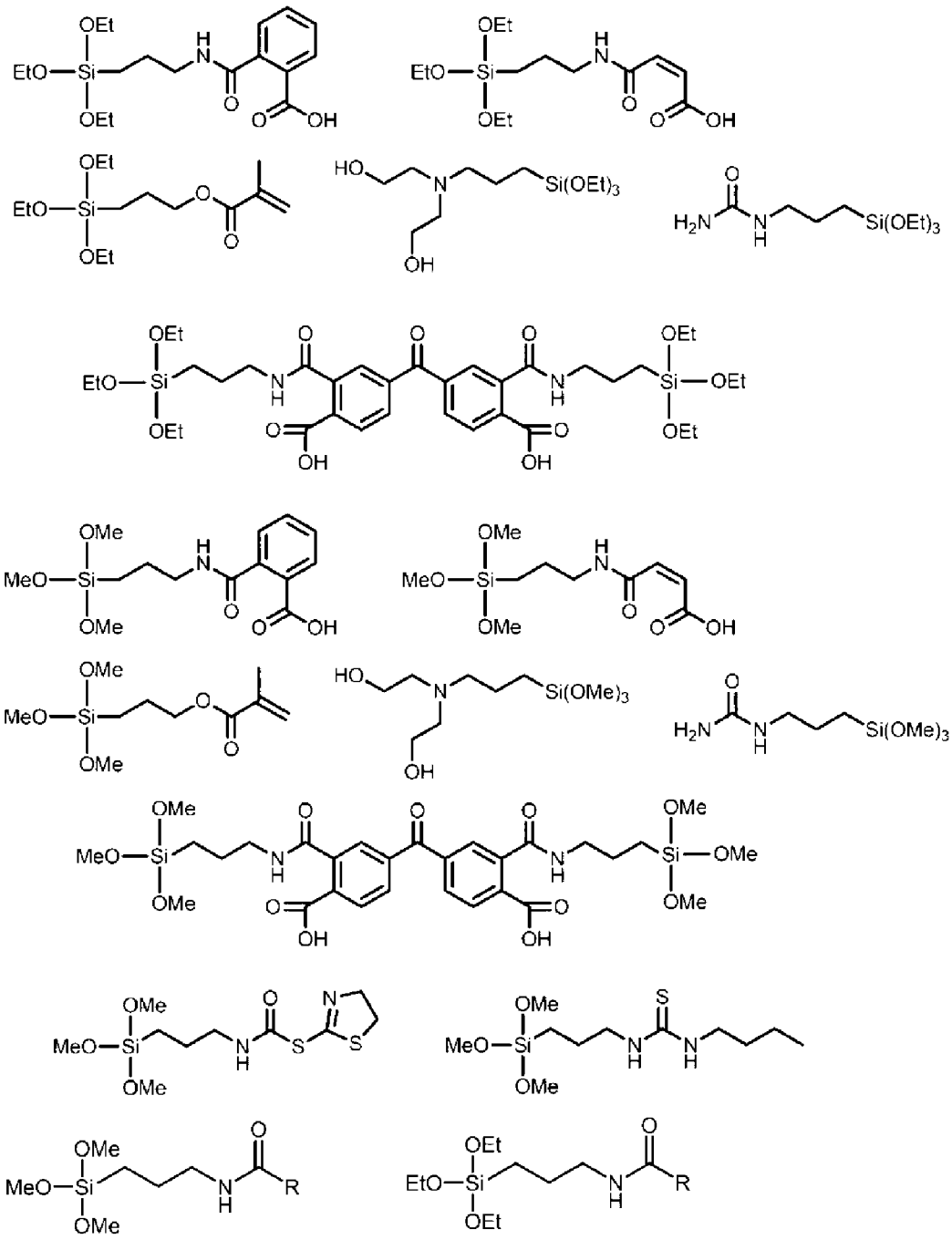
【0183】 ＜金屬接著性改良劑＞

從提高與在電極或配線等中所使用之金屬材料的接著性之觀點而言，本發明的樹脂組成物含有金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可以列舉具有烷氧基矽基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β-酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0184】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如，可以列舉國際公開第 2021/112189 號的 0316 段中記載之化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中記載，使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。矽烷偶合劑使用下述化合物亦較佳。以下式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基。又，下述 R 可以列舉源於封端異氰酸酯基中的封端劑的結構。作為封端劑，依據脫離溫度選擇即可，可以列舉醇化合物、酚化合物、吡唑化合物、三唑化合物、內醯胺化合物、活性亞甲基化合物等。例如，從欲將脫離溫度設為 160～180℃的觀點而言，己內醯胺等為較佳。作為此種化合物的市售品，可以列舉 X-12-1293（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）等。

【0185】 [化學式 30]



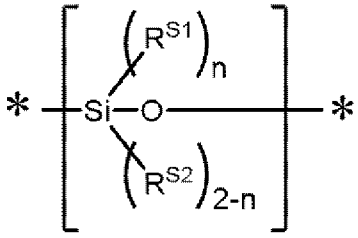
【0186】 作為其他矽烷偶合劑，例如，可以列舉乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-（3,4-環氧環已基）乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯

醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-（1,3-二甲基-亞丁基）丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三-（三甲氧基矽基丙基）異氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

又，作為矽烷偶合劑，亦能夠使用具有複數個烷氧基矽基之寡聚物類型的化合物。

作為此種寡聚物類型的化合物，可以列舉含有由下述式（S-1）表示之重複單元之化合物等。

[化學式 31]



(S-1)

式（S-1）中，R^{S1} 表示一價有機基，R^{S2} 表示氫原子、羥基或烷氧基，n 表示 0～2 的整數。

R^{S1} 具有含有聚合性基之結構為較佳。作為聚合性基，可以列舉具有乙烯性不飽和鍵之基、環氧基、氧雜環丁烷基、苯并噁唑基、封端異氰酸酯基、胺基等。作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以列舉乙烯基、烯丙基、

異烯丙基、2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基（例如，乙烯基苯基等）、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基等，乙烯基苯基、（甲基）丙烯醯胺基或（甲基）丙烯醯氧基為較佳，乙烯基苯基或（甲基）丙烯醯氧基為更佳，（甲基）丙烯醯氧基為進一步較佳。

R^{S2} 為烷氧基為較佳，甲氧基或乙氧基為更佳。

n 表示 0～2 的整數，1 為較佳。

在此，寡聚物類型的化合物中所含之複數個由式（S-1）表示之重複單元的結構分別可以相同。

在此，在寡聚物類型的化合物中所含之複數個由式（S-1）表示之重複單元中，在至少 1 個中 n 為 1 或 2 為較佳，在至少 2 個中 n 為 1 或 2 為更佳，在至少 2 個中 n 為 1 為進一步較佳。

作為此種寡聚物類型的化合物，能夠使用市售品，作為市售品，例如，可以列舉 KR-513（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）。

【0187】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如，能夠列舉三（乙醯乙酸乙酯）鋁、三（乙醯丙酮）鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙酯鋁等。

【0188】 作為其他金屬接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 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 段中記載之硫醚系化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0189】 相對於特定樹脂 100 質量份，金屬接著性改良劑的含量為 0.01～30 質量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較

佳。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改良劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當使用 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0190】 ＜遷移抑制劑＞

本發明的樹脂組成物進一步含有遷移抑制劑為較佳。藉由含有遷移抑制劑，例如，在將樹脂組成物適用於金屬層（或金屬配線）而形成膜時，能夠有效地抑制源於金屬層（或金屬配線）之金屬離子向膜內移動。

其中，對應於上述化合物 A 之化合物並不對應於遷移抑制劑。

【0191】 作為遷移抑制劑，並無特別限制，可以列舉具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒咿環、嘧啶環、吡咿環、哌啶環、哌咿環、□啉環、2H-哌喃環及 6H-哌喃環、三咿環）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、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基-1H-四唑等四唑系化合物。

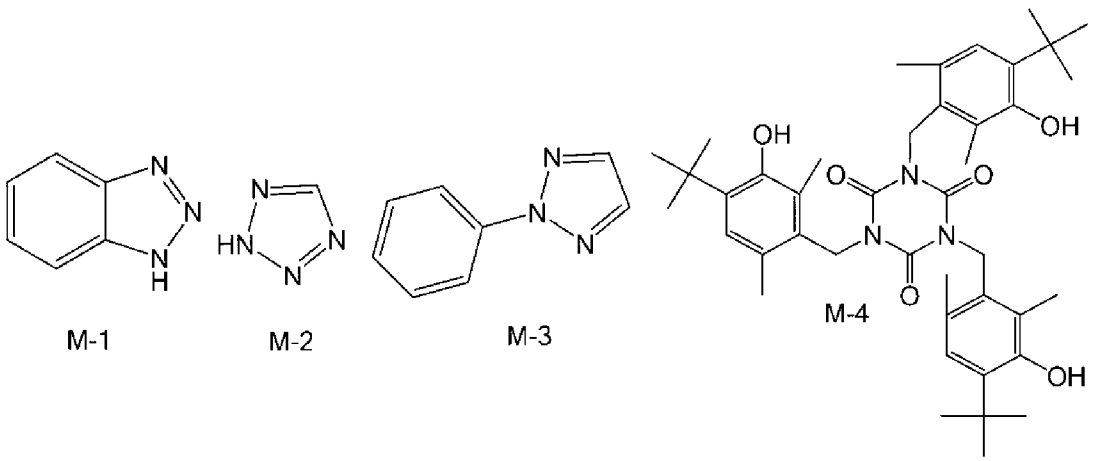
【0192】 作為遷移抑制劑，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0193】 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 段、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，該內容被編入本說明書中。

【0194】 作為遷移抑制劑的具體例，可以列舉下述化合物。

【0195】 [化學式 32]



【0196】 當本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，遷移抑制劑的含量為 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。

【0197】 遷移抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當遷移抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0198】 ＜聚合抑制劑＞

本發明的樹脂組成物含有聚合抑制劑為較佳。作為聚合抑制劑，可以列舉酚系化合物、醌系化合物、胺基系化合物、N-氧自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亞硝基系化合物、雜芳香環系化合物、金屬化合物等。

【0199】 作為聚合抑制劑的具體的化合物，可以列舉國際公開第 2021/112189 的 0310 段中記載之化合物、對氫醌、鄰氫醌、4-羥基-2,2,6,6-

四甲基哌啶 1-氧自由基、啡噁吩、1,4,4-三甲基-2,3-二吖雙環[3.2.2]壬-2-烯-N,N-二氧化物等。該內容被編入本說明書中。

【0200】 當本發明的樹脂組成物具有聚合抑制劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.02～15 質量%為更佳，0.05～10 質量%為進一步較佳。

【0201】 聚合抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當聚合抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0202】 ＜光吸收劑＞

本發明的樹脂組成物含有因曝光而使其曝光波長的吸光度變小的化合物（光吸收劑）亦較佳。

【0203】 樹脂組成物中所含之化合物 a 是否對應於光吸收劑(亦即，是否因曝光而使其曝光波長的吸光度變小）能夠藉由下述方法來判定。

首先，製備與樹脂組成物中所含之濃度相同濃度的化合物 a 的溶液，並測定曝光光的波長處的化合物 a 的莫耳吸光係數（$mol^{-1}・L・cm^{-1}$，亦稱為“莫耳吸光係數 1”。)。為了減少化合物 a 的莫耳吸光係數降低等變化的影響，迅速進行上述測定。關於上述溶液中的溶劑，當樹脂組成物含有溶劑時使用該溶劑，當樹脂組成物不含溶劑時使用 N-甲基-2-吡咯啶酮。

接著，對上述化合物 a 的溶液進行曝光光的照射。相對於 1 莫耳的化合物 a，將曝光量的累積量設為 500mJ。

之後，使用曝光後的上述化合物 a 的溶液，測定曝光光的波長處的化合物 a 的莫耳吸光係數（$mol^{-1}・L・cm^{-1}$，亦稱為“莫耳吸光係數 2”。)。

由上述莫耳吸光係數 1 及莫耳吸光係數 2，並依據下述式算出衰減率

（%），當衰減率（%）為 5%以上時，判斷化合物 a 為因曝光而使其曝光波長的吸光度變小的化合物（亦即，光吸收劑）。

衰減率（%）=1-莫耳吸光係數 2/莫耳吸光係數 1×100

上述衰減率為 10%以上為較佳，20%以上為更佳。又，上述衰減率的下限並無特別限定，0%以上即可。

作為上述曝光光的波長，將樹脂組成物用於形成感光膜時，只要為該感光膜被曝光之波長即可。

又，作為上述曝光光的波長，較佳為樹脂組成物中所含之光聚合起始劑具有靈敏度之波長。光聚合起始劑對某一波長具有靈敏度係指在某一波長處對光聚合起始劑進行曝光時會產生聚合起始種。

作為上述曝光光的波長，若以與光源的關係而言，則可以列舉（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（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 種波長）、（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、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。

關於曝光光的波長，例如，只要選擇光聚合起始劑具有靈敏度之波長即可，但 h 射線（波長 405nm）或 i 射線（波長 365nm）為較佳，i 射線（波長 365nm）為更佳。

【0204】 光吸收劑可以為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，但從解析度及耐藥品性的觀點而言，不會因曝光而產生自由基聚合起始種

之化合物為較佳。

光吸收劑是否為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，可以藉由下述方法來判定。

製備與樹脂組成物中所含之濃度相同濃度的光吸收劑、及含有自由基交聯劑之溶液。當樹脂組成物含有自由基交聯劑時，以相同濃度來使用與樹脂組成物中所含之自由基交聯劑相同的化合物作為上述溶液中的自由基交聯劑。當樹脂組成物不含自由基交聯劑時，以光吸收劑的 5 倍的濃度來使用甲基丙烯酸甲酯。

之後，進行曝光光的照射。將曝光量的累積量設為 500mJ。

曝光後，例如藉由高速液相層析法判斷聚合性化合物的聚合，相對於聚合性化合物的總莫耳量，已聚合之聚合性化合物的莫耳量的比例為 10% 以下時，判定光吸收劑為不會因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物。

上述莫耳量的比例為 5%以下為較佳，3%以下為更佳。又，上述莫耳量的比例的下限並無特別限定，可以為 0%。

作為上述曝光光的波長，將樹脂組成物用於形成感光膜時，只要為該感光膜被曝光之波長即可。

又，作為上述曝光光的波長，較佳為樹脂組成物中所含之光聚合起始劑具有靈敏度之波長。

【0205】 作為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，可以列舉與上述光自由基聚合起始劑相同的化合物。當組成物含有光自由基聚合起始劑作為光吸收劑時，將產生之自由基種的聚合起始能力最低者作為光吸收劑，將除此以外的作為光聚合起始劑。

作為不會因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，除了光酸產生劑、光鹼產生劑以外，可以列舉因曝光而使吸收波長變化之色素等。

該等中，作為光吸收劑，萘醌二疊氮化合物或因曝光而使吸光度變化之色素為較佳，萘醌二疊氮化合物為更佳。

又，作為光吸收劑，例如，亦可以考慮組合使用光酸產生劑或光鹼產生劑與依據 pH 曝光波長的吸光度變小的化合物。

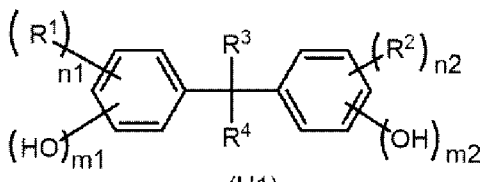
【0206】 〔萘醌二疊氮化合物〕

作為萘醌二疊氮化合物，可以列舉因曝光而產生茚羧酸而使其曝光波長的吸光度變小的化合物，具有 1,2-萘醌二疊氮結構之化合物為較佳。

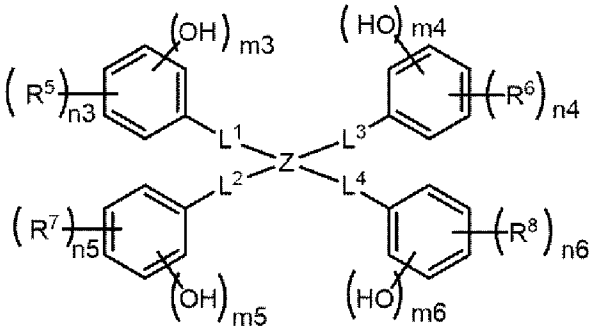
作為萘醌二疊氮化合物，羥基化合物的萘醌二疊氮磺酸酯為較佳。

作為上述羥基化合物，由下述式（H1）～（H6）中的任一個表示之化合物為較佳。

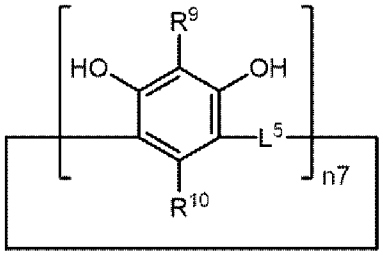
[化學式 33]



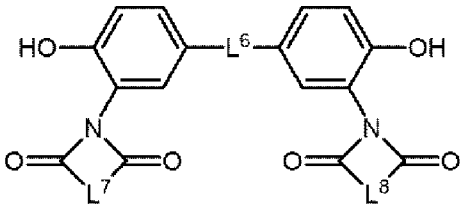
(H1)



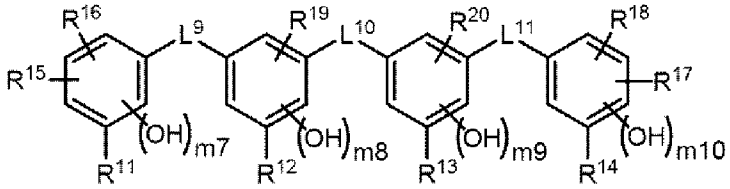
(H2)



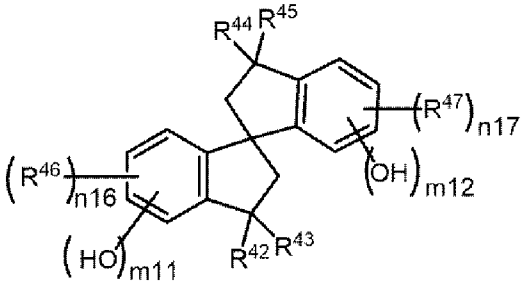
(H3)



(H4)



(H5)



(H6)

式（H1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示一價有機基，R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，n1、n2、m1 及 m2 分別獨立地為 0～5 的整數，m1 及 m2 中的至少 1 個為 1～5 的整數。

式（H2）中，Z 表示四價有機基，L^1、L^2、L^3 及 L^4 分別獨立地表示單鍵或二價有機基，R^5、R^6、R^7 及 R^8 分別獨立地表示一價有機基，n3、n4、n5 及 n6 分別獨立地為 0～3 的整數，m3、m4、m5 及 m6 分別獨立地為 0

～2 的整數，m3、m4、m5 及 m6 中的至少 1 個為 1 或 2。

式（H3）中，R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，L^5 分別獨立地表示二價有機基，n7 表示 3～8 的整數。

式（H4）中，L^6 表示二價有機基，L^7 及 L^8 分別獨立地表示含有脂肪族的三級或四級碳之二價有機基。

式（H5）中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19} 及 R^{20} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或一價有機基，L^9、L^{10} 及 L^{11} 分別獨立地表示單鍵或二價有機基，m7、m8、m9、m10 分別獨立地表示 0～2 的整數，m7、m8、m9、m10 中的至少 1 個為 1 或 2。

式（H6）中，R^{42}、R^{43}、R^{44} 及 R^{45} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^{46} 及 R^{47} 分別獨立地表示一價有機基，n16 及 n17 分別獨立地表示 0～4 的整數，m11 及 m12 分別獨立地表示 0～4 的整數，m11 及 m12 中的至少 1 個為 1～4 的整數。

【0207】 式（H1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地為碳數 1～60 的一價有機基為較佳，碳數 1～30 的一價有機基為更佳。作為 R^1 及 R^2 中的一價有機基，可以列舉可以具有取代基之烴基，例如，可以列舉羥基等可以具有取代基之芳香族烴基等。

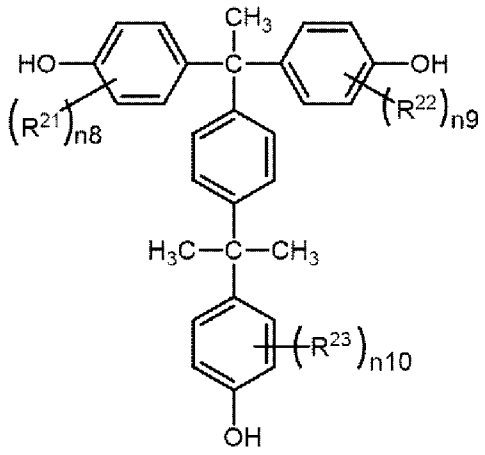
式（H1）中，R^3 及 R^4 分別獨立地為碳數 1～60 的一價有機基為較佳，碳數 1～30 的一價有機基為更佳。作為 R^3 及 R^4 中的一價有機基，可以列舉可以具有取代基之烴基，例如，可以列舉羥基等可以具有取代基之烴基等。

式（H1）中，n1 及 n2 分別獨立地為 0 或 1 為較佳，0 為更佳。

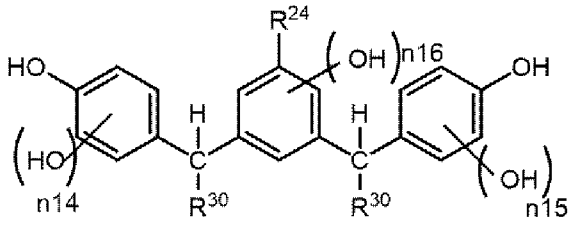
式（H1）中，m1 及 m2 均為 1 為較佳。

【0208】 由式（H1）表示之化合物為由式（H1-1）～式（H1-5）中的任一個表示之化合物為較佳。

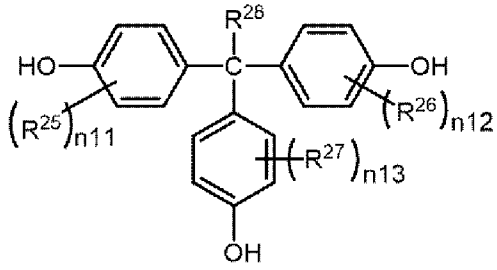
[化學式 34]



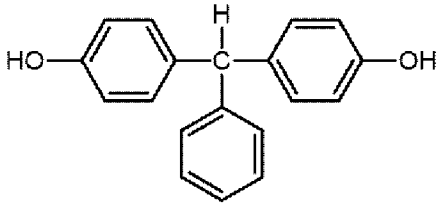
(H1-1)



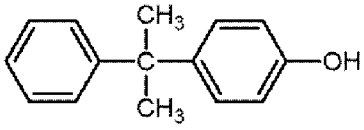
(H1-2)



(H1-3)



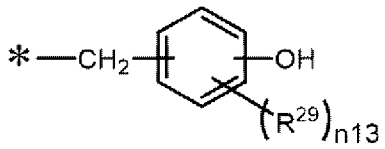
(H1-4)



(H1-5)

式（H1-1）中，R^{21}、R^{22} 及 R^{23} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，氫原子或碳數 1～20 的一價有機基為較佳，氫原子或由下述式（R-1）表示之基為更佳。

[化學式 35]



(R-1)

式（R-1）中，R^{29}表示氫原子、烷基或烷氧基，n13 表示 0～2 的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

（H1-1）中，n8、n9 及 n10 分別獨立地表示 0～2 的整數，0 或 1 為較佳。

【0209】 式（H1-2）中，R^{24}表示氫原子或一價有機基，氫原子、碳數 1～20 的烷基或碳數 1～20 的烷氧基為較佳。n14、n15 及 n16 分別獨立地表示 0～2 的整數。R^{30}表示氫原子或烷基。

【0210】 式（H1-3）中，R^{25}、R^{26}、R^{27}及 R^{28}分別獨立地表示一價有機基，氫原子、烷基或由上述式（R-1）表示之基為較佳。

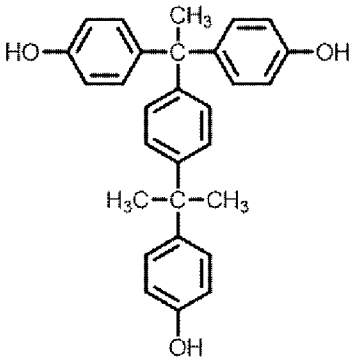
式（H1-3）中，n11、n12 及 n13 分別獨立地表示 0～2 的整數，0 或 1 為較佳。

【0211】 作為由式（H1-1）表示之化合物，由下述式（H1-1-1）～式（H1-1-4）中的任一個表示之化合物為較佳。

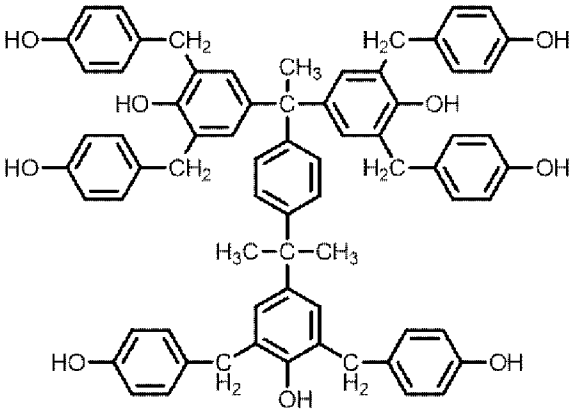
作為由式（H1-2）表示之化合物，由下述式（H1-2-1）或（H1-2-2）表示之化合物為較佳。

作為由式（H1-3）表示之化合物，由下述式（H1-3-1）～式（H1-3-3）表示之化合物為較佳。

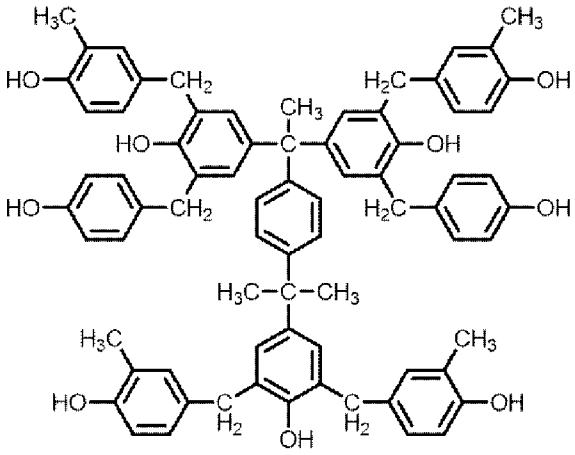
[化學式 36]



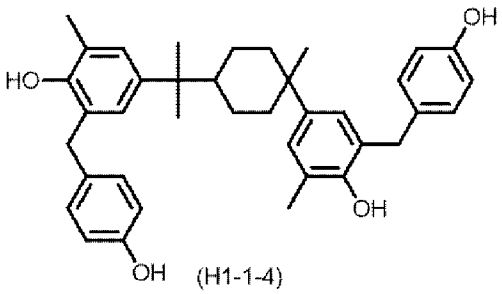
(H1-1-1)



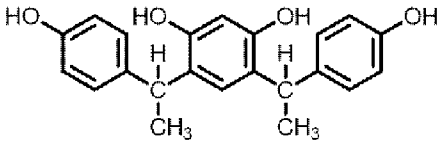
(H1-1-2)



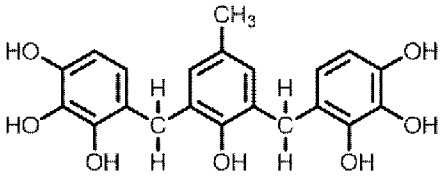
(H1-1-3)



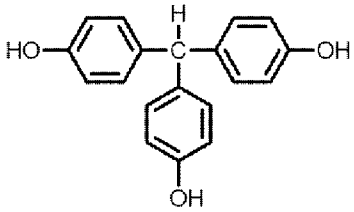
(H1-1-4)



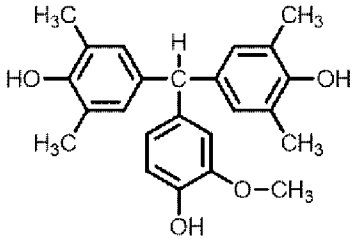
(H1-2-1)



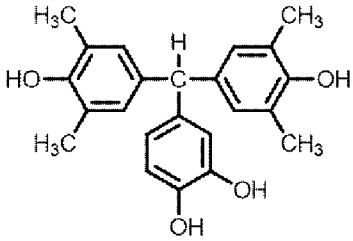
(H1-2-2)



(H1-3-1)



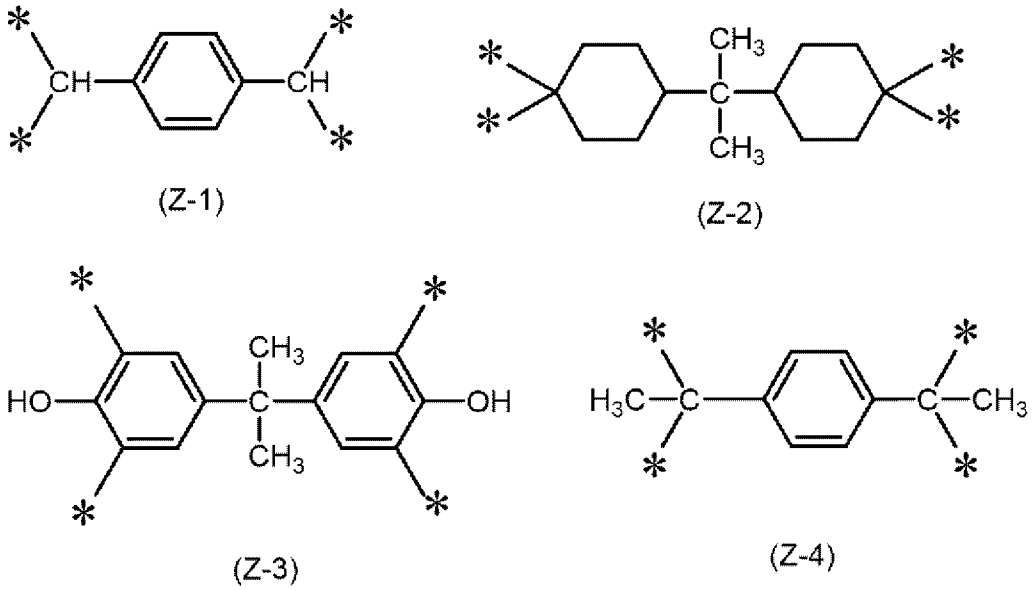
(H1-3-2)



(H1-3-3)

【0212】 式（H2）中，Z 為碳數 1～20 的四價基為較佳，由下述式（Z-1）～（Z-4）中的任一個表示之基為更佳。下述式（Z-1）～（Z-4）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 37]



式（H2）中，L^1、L^2、L^3 及 L^4 分別獨立地為單鍵或亞甲基為較佳。

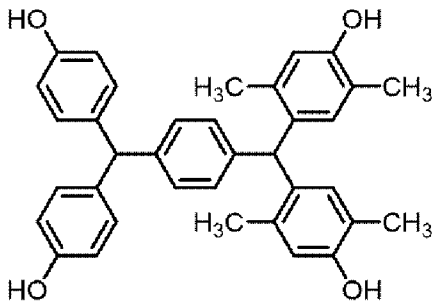
式（H2）中，R^5、R^6、R^7 及 R^8 分別獨立地為碳數 1～30 的有機基為較佳。

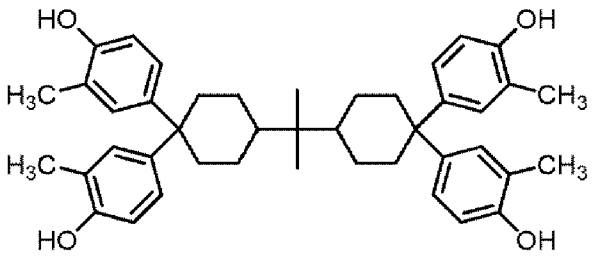
式（H2）中，n3、n4、n5 及 n6 分別獨立地為 0～2 的整數為較佳，0 或 1 為更佳。

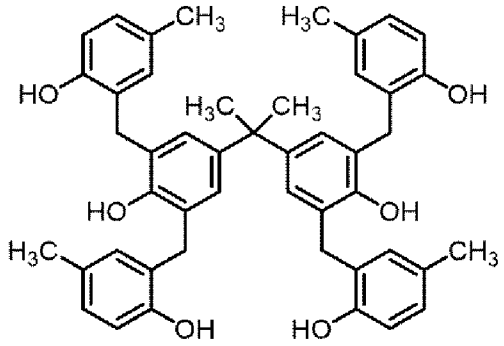
式（H2）中，m3、m4、m5 及 m6 分別獨立地為 1 或 2 為較佳，1 為更佳。

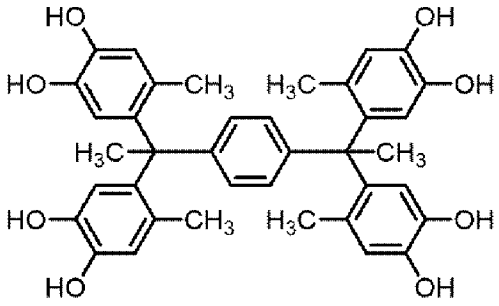
作為由式（H2）表示之化合物，可以例示下述結構的化合物。

[化學式 38]





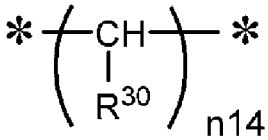




【0213】 式（H3）中，R^9及R^{10}分別獨立地表示氫原子或碳數1～20的一價有機基為較佳。

式（H3）中，L^5分別獨立地為由下述式（L-1）表示之基為較佳。

[化學式39]



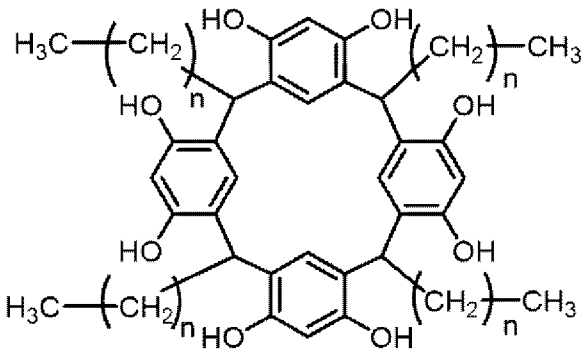
(L-1)

式（L-1）中，R^{30}表示碳數1～20的一價有機基，n14表示1～5的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

式（H3）中，n7為4～6的整數為較佳。

作為由式（H3）表示之化合物，可以列舉下述化合物。下述式中，n分別獨立地表示0～9的整數。

[化學式40]

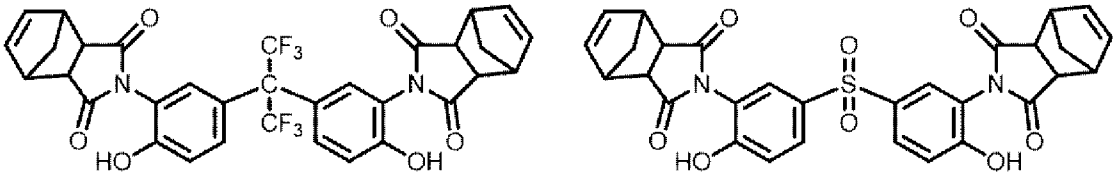


【0214】 式（H4）中，L^6 為-C（CF_3）$_2$-、-S（=O）$_2$-或-C（=O）-為較佳。

式（H4）中，L^7 及 L^8 分別獨立地為碳數 2～20 的二價有機基為較佳。

作為由式（H4）表示之化合物，可以列舉下述化合物。

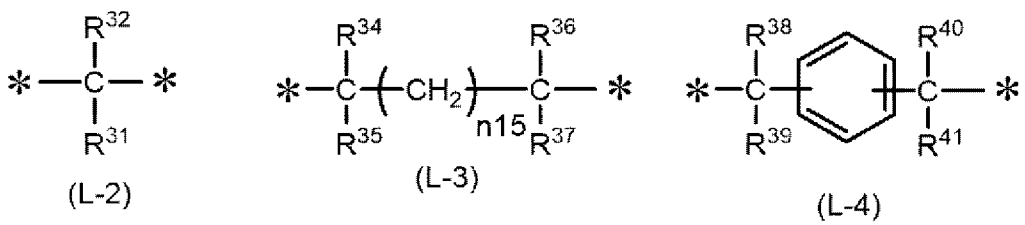
[化學式 41]



【0215】 式（H5）中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19} 及 R^{20} 分別獨立地為氫原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、烯丙基或醯基為較佳。

式（H5）中，L^9、L^{10} 及 L^{11} 分別獨立地為單鍵、-O-、-S-、-S（=O）$_2$-、-C（=O）-、-C（=O）O-、亞環戊基、亞環己基、伸苯基或碳數 1～20 的二價有機基為較佳，由下述式（L-2）～式（L-4）中的任一個表示之基為更佳。

[化學式 42]

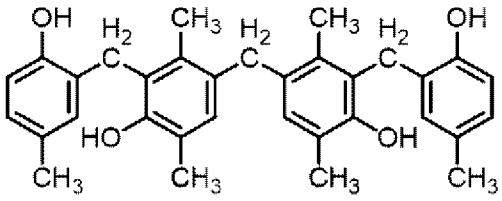


(L-2)　(L-3)　(L-4)

式（L-2）～式（L-4）中，R^{31} 及 R^{32} 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基或芳基，R^{34}、R^{35}、R^{36} 及 R^{37} 分別獨立地表示氫原子或烷基，n15 為 1～5 的整數，R^{38}、R^{39}、R^{40} 及 R^{41} 分別獨立地表示氫原子或烷基，*表示與其他結構的鍵結部位。

作為由式（H5）表示之化合物，可以列舉下述化合物。

[化學式 43]



【0216】 式（H6）中，R^{42}、R^{43}、R^{44} 及 R^{45} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，氫原子或碳數 1～20 的一價有機基為較佳，氫原子或碳數 1～20 的烷基為更佳，碳數 1～4 的烷基為更佳。

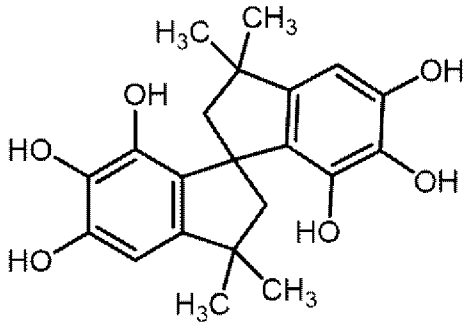
式（H6）中，R^{46} 及 R^{47} 分別獨立地為烷基、烷氧基或芳基為較佳，烷基為更佳。

式（H6）中，n16 及 n17 分別獨立地為 0～2 的整數為較佳，0 或 1 為更佳。

式（H6）中，n16 及 n17 分別獨立地為 1～3 的整數為較佳，2 或 3 為更佳。

作為由式（H6）表示之化合物，可以列舉下述化合物。

[化學式 44]



【0217】 此外，作為羥基化合物，能夠列舉 2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,4′-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,3,4-三羥基-2′-甲基二苯甲酮、2,3,4,4′-四羥基二苯甲酮、2,2′,4,4′-四羥基二苯甲酮、2,4,6,3′,4′-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2′,4′-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2′,5′-五羥基二苯甲酮、2,4,6,3′,4′,5′-六羥基二苯甲酮、2,3,4,3′,4′,5′-六羥基二苯甲酮等多羥基二苯甲酮類、

2,3,4-三羥基苯乙酮、2,3,4-三羥基苯基戊酮、2,3,4-三羥基苯基己酮等多羥基苯基烷基酮類、

雙（2,4-二羥基苯基）甲烷、雙（2,3,4-三羥基苯基）甲烷、雙（2,4-二羥基苯基）丙烷-1、雙（2,3,4-三羥基苯基）丙烷-1、降二氫癒創木酸、1,1-雙（4-羥基苯基）環己烷等雙（（聚）羥基苯基）烷烴類、

3,4,5-三羥基苯甲酸丙酯、2,3,4-三羥基苯甲酸苯酯、3,4,5-三羥基苯甲酸苯酯等多羥基苯甲酸酯類、

雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）甲烷、雙（3-乙醯基-4,5,6-三羥基苯基）-甲烷、雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯等的雙（多羥基苯甲醯基）烷烴或雙（多羥基苯甲醯基）芳基類、

乙二醇-二（3,5-二羥基苯甲酸酯）、乙二醇-二（3,4,5-三羥基苯甲酸酯）等伸烷基-二（多羥基苯甲酸酯）類、

2,3,4-聯苯三醇、3,4,5-聯苯三醇、3,5,3′,5′-聯苯四醇、2,4,2′,4′-聯苯四醇、2,4,6,3′,5′-聯苯五醇、2,4,6,2′,4′,6′-聯苯六醇、2,3,4,2′,3′,4′-聯苯六醇等的多羥基聯苯類、

4,4′-硫代雙（1,3-二羥基）苯等雙（多羥基）硫醚類、

2,2′,4,4′-四羥基二苯醚等雙（多羥基苯基）醚類、

2,2′,4,4′-四羥基二苯基亞碸等雙（多羥基苯基）亞碸類、

2,2′,4,4′-二苯基碸等雙（多羥基苯基）碸類、

三（4-羥基苯基）甲烷、4,4′,4″-三羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、4,4′,3″,4″-四羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、4-[雙（3,5-二甲基-4-羥基苯基）甲基]-2-甲氧基-苯酚、4,4′-（3,4-二醇-苯亞甲基）雙[2,6-二甲基苯酚]、4,4′-[（2-羥基-苯基）亞甲基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚、4,4′,2″,3″,4″-五羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、2,3,4,2′,3′,4′-六羥基-5,5′-二乙醯基三苯基甲烷、2,3,4,2′,3′,4′,3″,4″-八羥基-5,5′-二乙醯基三苯基甲烷、2,4,6,2′,4′,6′-六羥基-5,5′-二丙醯基三苯基甲烷等的多羥基三苯基甲烷類、4,4′-（苯基亞甲基）雙苯酚、4,4′-（1-苯基-亞乙基）雙[2-甲基苯酚]、4,4′,4″-亞乙基-三苯酚等的多羥基三苯基乙烷類、

3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-5,6,5′,6′-四醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-5,6,7,5′,6′,7′-六醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-4,5,6,4′,5′,6′-六醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-4,5,6,5′,6′,7′-六醇等多羥基螺雙-茚烷類、2,4,4-三甲基-2′,4′,7′-三羥基黃烷等多羥基黃烷類、

3,3-雙（3,4-二羥基苯基）酞內酯、3,3-雙（2,3,4-三羥基苯基）酞內酯、3′,4′,5′,6′-四羥基雙[酞內酯-3,9′-□山□星]等多羥基酞內酯類、桑色素、槲黃酮、

芸香苷等類黃酮色素類、

α,α’,α”-三（4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二甲基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二乙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二正丙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二異丙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二正丁基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3-甲基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3-甲氧基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（2,4-二羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、1,3,5-三（3,5-二甲基-4-羥基苯基）苯、1,3,5-三（5-甲基-2-羥基苯基）苯、2,4,6-三（3,5-二甲基-4-羥基苯硫基甲基）對稱三甲苯、1-[α-甲基-α-（4’-羥基苯基）乙基]-4-[α,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（4’-羥基苯基）乙基]-3-[α,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（3’,5’-二甲基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α,α’-雙（3”,5”-二甲基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（3’-甲基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（3”-甲基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（3’-甲氧基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（3”-甲氧基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（2’,4’-二羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（2’,4’-二羥基苯基）乙基]-3-[α’,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯等日本特開平 4-253058 中記載之多羥基化合物、α,α,α’,α’,α”,α”-六-（4-羥基苯基）-1,3,5-三乙基苯等日本特開平 5-224410 號中記載之多羥基化合物、1,2,2,3-四（對羥基苯基）丙烷、1,3,3,5-四（對羥基苯基）戊烷等日本特開平 5-303200 號、EP-530148 中記載之聚（羥基苯基）烷烴類、

對雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、對雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯、

間雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、間雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯、對雙（2,5-二羥基-3-溴基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-甲基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-甲氧基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-硝基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-氰基苯甲醯基）苯、1,3,5-三（2,5-二羥基苯甲醯基）苯、1,3,5-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,3-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,4-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,4,5-四（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、α,α’-雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）對二甲苯、α,α’,α’-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）對稱三甲苯、

2,6-雙-（2-羥基-3,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2-羥基-5′-甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2,4,6-三羥苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2,3,4-三羥苄基）-對甲酚、2,6-雙（2,3,4-三羥苄基）-3,5-二甲基-苯酚、4,6-雙-（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-五倍子酚、2,6-雙-（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-1,3,4-三羥基-苯酚、4,6-雙-（2,4,6-三羥苄基）-2,4-二甲基-苯酚、4,6-雙-（2,3,4-三羥苄基）-2,5-二甲基-苯酚、2,6-雙-（4-羥苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥苄基）-4-環己基苯酚、2,6-雙（4-羥基-3-甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-2,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-3-甲基苄基）-4-苯基-苯酚、2,2′,6,6′-四[（4-羥基苯基）甲基]-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2′,6,6′-四[（4-羥基-3,5-二甲基苯基）甲基]-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2′,6,6′-四[（4-羥基-3-甲基苯基）甲基]-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2′-雙[（4-羥基-3,5-二甲基苯基）甲基]6,6′-二甲基-4,4′-亞甲基二苯酚、2,2’,3,3’-四氫-3,3,3’,3’-四甲基-1,1’-螺雙（1H-茚）-5,5’,6,6’,7,7’己醇、雙（4-羥基-3,5-二甲基苯基）-（4-羥基-3-甲氧基苯基）甲烷等。

又，亦能夠使用酚醛清漆樹脂等酚樹脂的低核體。

【0218】 作為萘醌二疊氮磺酸，可以列舉 6-重氮-5,6-二氫-5-氧代-1-萘磺酸、1,2-萘醌-（2）-重氮-5-磺酸等，該等可以混合使用。

【0219】 羥基化合物的萘醌二疊氮磺酸酯的製造方法並無特別限定，例如，藉由用氯磺酸或亞硫醯氯對萘醌二疊氮磺酸進行磺醯氯化，並使所獲得之萘醌二疊氮磺醯氯與羥基化合物進行縮合反應來獲得。

例如，能夠藉由在二噁烷、丙酮或四氫呋喃等溶劑中，在三乙胺等鹼性觸媒的存在下，使羥基化合物與萘醌二疊氮磺醯氯的規定量反應而進行酯化，並水洗、乾燥所獲得之生成物來獲得。

【0220】 萘醌二疊氮磺酸酯中的酯化率並無特別限定，10%以上為較佳，20%以上為更佳。又，上述酯化率的上限並無特別限定，可以為 100%。

上述酯化率能夠藉由 ^{1}H-NMR 等作為羥基化合物所具有之羥基中被酯化的基的比例來確認。

【0221】 此外，作為光吸收劑，亦能夠使用日本特開 2019-206689 號公報的 0088～0108 段中記載之化合物。

【0222】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物可以依據需要在獲得本發明的效果之範圍內含有各種添加物，例如，界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、光酸產生劑、抗凝聚劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。此外，本發明的樹脂組成物亦可以含有脲化合物、碳二亞胺化合物或異脲化合物。藉由適當地含有該等成分，能夠調整膜物理

性質等性質。關於該等成分，例如，能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後(對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104、0107～0109 段等的記載，該等內容被編入本說明書中。當摻合該等添加劑時，將其合計含量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

作為該等的其他添加劑，可以列舉國際公開第 2022/145355 號的 0316～00358 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0223】 ＜樹脂組成物的特性＞

本發明的樹脂組成物的黏度能夠依據樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗布膜厚的觀點而言，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。只要在上述範圍內，則容易獲得均勻性高的塗布膜。例如，若為 1,000mm^2/s 以上，則容易以作為再配線用絕緣膜所需的膜厚塗布，若為 12,000mm^2/s 以下，則可獲得塗布面狀優異的塗膜。

【0224】 ＜對樹脂組成物含有物質的限制＞

本發明的樹脂組成物的含水率未達 2.0 質量%為較佳，未達 1.5 質量%為更佳，未達 1.0 質量%為進一步較佳。若未達 2.0%，則樹脂組成物的保存穩定性得到提高。

作為維持含水量之方法，可以列舉調整保管條件下的濕度、降低保管時的收容容器的孔隙率等。

【0225】 從絕緣性的觀點而言，本發明的樹脂組成物的金屬含量未達 5 質量 ppm（parts per million（百萬分率））為較佳，未達 1 質量 ppm 為更

佳，未達 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為金屬，可以列舉鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、銅、鉻、鎳等，但作為有機化合物與金屬的錯合物來包含之金屬除外。當包含複數種金屬時，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0226】 又，作為減少意外地包含在本發明的樹脂組成物中的金屬雜質之方法，能夠列舉如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明的樹脂組成物之原料，對構成本發明的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。

【0227】 關於本發明的樹脂組成物，若考慮作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點而言，鹵素原子的含量未達 500 質量 ppm 為較佳，未達 300 質量 ppm 為更佳，未達 200 質量 ppm 為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者未達 5 質量 ppm 為較佳，未達 1 質量 ppm 為更佳，未達 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為鹵素原子，可以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在上述範圍內為較佳。

作為調整鹵素原子的含量之方法，可較佳地列舉離子交換處理等。

【0228】 作為本發明的樹脂組成物的收容容器，能夠使用以往公知的收容容器。作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或本發明的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、以 6 種樹脂形成 7 層結構之瓶亦較佳。作為此種容器，例如，可以列舉日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0229】 ＜樹脂組成物的硬化物＞

藉由硬化本發明的樹脂組成物，能夠獲得樹脂組成物的硬化物。

本發明的硬化物為使樹脂組成物硬化而成之硬化物。

樹脂組成物的硬化藉由加熱來進行為較佳，加熱溫度為 120℃～400℃為更佳，140℃～380℃為進一步較佳，170℃～350℃為尤佳。樹脂組成物的硬化物的形態並無特別限定，能夠依據用途選擇膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，硬化物為膜狀為較佳。藉由樹脂組成物的圖案加工，亦能夠依據在壁面形成保護膜、形成導通用通孔、調整阻抗、靜電電容或內部應力、賦予散熱功能等用途來選擇硬化物的形狀。硬化物（由硬化物構成之膜）的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm 以下為較佳。

硬化本發明的樹脂組成物時的收縮率為 50%以下為較佳，45%以下為更佳，40%以下為進一步較佳。在此，收縮率係指樹脂組成物的硬化前後的體積變化的百分率，能夠由下述式計算。

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0230】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

本發明的樹脂組成物的硬化物的醯亞胺化反應率為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為進一步較佳。若為 70%以上，則有時會成為機械特性優異的硬化物。

本發明的樹脂組成物的硬化物的斷裂伸長率為 30%以上為較佳，40%以上為更佳，50%以上為進一步較佳。

本發明的樹脂組成物的硬化物的玻璃轉移溫度（Tg）為 180℃以上為較佳，210℃以上為更佳，230℃以上為進一步較佳。

【0231】 ＜樹脂組成物的製備＞

本發明的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。

作為混合方法，可以列舉利用攪拌葉片之混合、利用球磨機之混合、使罐旋轉之混合等。

混合中的溫度為 10～30℃為較佳，15～25℃為更佳。

【0232】 以去除本發明的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。關於過濾器孔徑，例如 5μm 以下為較佳，1μm 以下為更佳，0.5μm 以下為進一步較佳，0.1μm 以下為更進一步較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。當過濾器的材質為聚乙烯時，HDPE（高密度聚乙烯）為更佳。過濾器可以使用用有機溶劑預先洗淨者。在過濾器的過濾步驟中，可以將複數種過濾器串聯或並聯連接而使用。當使用複數種過濾器時，可以組合使用孔徑或材質不同的過濾器。作為連接態樣，例如，可以列舉如下態樣：將孔徑 1μm 的 HDPE 過濾器作為第一段，將孔徑 0.2μm 的 HDPE 過濾器作為第二段，將兩者串聯連接。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，可以進行加壓過濾。當藉由加壓來進行過濾時，所加壓之壓力為 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下為較佳，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為進一步較佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為更進一步較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，亦可以進行使用吸附材料之雜質的去除處理。亦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，可以列舉矽膠、沸石等無機系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

可以在用過濾器進行過濾之後，實施將填充於瓶中的樹脂組成物放置

於減壓下進行脫氣之步驟。

【0233】 （硬化物的製造方法）

本發明的硬化物的製造方法包括將樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟為較佳。

硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、選擇性地對藉由膜形成步驟而形成之膜進行曝光之曝光步驟、及使用顯影液對藉由曝光步驟曝光之膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟為更佳。

硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、上述曝光步驟、上述顯影步驟、以及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行加熱之加熱步驟及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟中的至少一者為尤佳。

又，硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟及加熱上述膜之步驟亦較佳。

以下，對各步驟的詳細內容進行說明。

【0234】 ＜膜形成步驟＞

本發明的樹脂組成物能夠在適用於基材上而形成膜之膜形成步驟中使用。

本發明的硬化物的製造方法包括將樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟為較佳。

【0235】 〔基材〕

基材的種類能夠依據用途適當確定，並無特別限定。作為基材，可以列舉矽、氮化矽、聚矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作用基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、沉積膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金

屬基材（例如，可以為由金屬形成之基材及例如藉由鍍覆、沉積等形成有金屬層之基材中的任一種）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、模製基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。基材尤其為半導體製作用基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模製基材為更佳。

可以在該等基材的表面上設置有由六甲基二矽氮烷（HMDS）等形成之密接層或氧化層等層。

基材的形狀並無特別限定，可以為圓形形狀，亦可以為矩形形狀。

關於基材的尺寸，若為圓形形狀，則例如直徑為 100～450mm 為較佳，200～450mm 為更佳。若為矩形形狀，則例如短邊的長度為 100～1000mm 為較佳，200～700mm 為更佳。

作為基材，例如可以使用板狀，較佳為使用面板狀基材（基板）。

【0236】 當在樹脂層（例如，由硬化物構成之層）的表面或金屬層的表面上適用樹脂組成物而形成膜時，樹脂層或金屬層成為基材。

【0237】 作為將樹脂組成物適用於基材上之方法，塗布為較佳。

作為所適用之方法，具體而言，可以列舉浸塗法、氣刀塗布法、簾塗法、線棒塗布法、凹版塗布法、擠壓塗布法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗布法及噴墨法等。從膜厚度的均勻性的觀點而言，旋塗法、狹縫塗布法、噴塗法或噴墨法為較佳，從膜厚度的均勻性的觀點及生產性的觀點而言，旋塗法及狹縫塗布法為更佳。依據所適用之方法來調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗布條件，藉此能夠獲得所需厚度的膜。又，亦能夠依據基材的形狀適當選擇塗布方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法或噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗布法、噴塗法、噴墨法等為較佳。

在旋塗法的情況下，例如，能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒～3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將預先藉由上述賦予方法賦予並形成於臨時支撐體上之塗膜轉印到基材上之方法。

關於轉印方法，亦能夠較佳地使用日本特開 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。

又，亦可以進行在基材的端部去除多餘膜之步驟。關於此種步驟的例子，可以列舉邊珠沖洗（edge bead rinse：EBR）、背面沖洗等。

亦可以採用如下預濕步驟：在將樹脂組成物塗布於基材之前，在基材上塗布各種溶劑以提高基材的潤濕性之後塗布樹脂組成物。

【0238】 ＜乾燥步驟＞

在膜形成步驟（層形成步驟）之後，為了去除溶劑，上述膜可以供於對所形成之膜（層）進行乾燥之步驟（乾燥步驟）。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由膜形成步驟形成之膜進行乾燥之乾燥步驟。

上述乾燥步驟在膜形成步驟之後且曝光步驟之前進行為較佳。

乾燥步驟中的膜的乾燥溫度為 50～150℃為較佳，70℃～130℃為更佳，90℃～110℃為進一步較佳。又，可以藉由減壓來進行乾燥。作為乾燥時間，可以例示 30 秒～20 分鐘，1 分鐘～10 分鐘為較佳，2 分鐘～7 分鐘為更佳。

【0239】 ＜曝光步驟＞

上述膜可以供於選擇性地對膜進行曝光之曝光步驟。

硬化物的製造方法可以包括選擇性地對藉由膜形成步驟形成之膜進行曝光之曝光步驟。

選擇性曝光係指對膜的一部分進行曝光。又，藉由選擇性曝光，在膜上形成經曝光之區域（曝光部）及未曝光之區域（非曝光部）。

曝光量只要能夠硬化本發明的樹脂組成物，則並無特別限定，例如，以波長 365nm 處的曝光能量換算計，50～10,000mJ/cm^2 為較佳，200～8,000mJ/cm^2 為更佳。

【0240】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當確定，240～550nm 為較佳。

【0241】 關於曝光波長，若以與光源的關係來說，則可以列舉（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（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）、寬波長（g、h、i 射線 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。關於本發明的樹脂組成物，尤其利用高壓水銀燈之曝光為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，利用 i 射線之曝光為更佳。

曝光的方式並無特別限定，只要為由本發明的樹脂組成物構成之膜的至少一部分被曝光之方式即可，可以列舉使用了光罩之曝光、利用雷射直接成像法之曝光等。

【0242】 ＜曝光後加熱步驟＞

上述膜可以供於在曝光後進行加熱之步驟（曝光後加熱步驟）。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由曝光步驟而曝光之膜進行加熱之曝光後加熱步驟。

曝光後加熱步驟能夠在曝光步驟之後且顯影步驟之前進行。

曝光後加熱步驟中的加熱溫度為 50℃～140℃為較佳，60℃～120℃為更佳。

曝光後加熱步驟中的加熱時間為 30 秒～300 分鐘為較佳，1 分鐘～10 分鐘為更佳。

曝光後加熱步驟中的升溫速度從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為1～12℃/分鐘為較佳，2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。

又，升溫速度可以在加熱過程中適當變更。

作為曝光後加熱步驟中的加熱方法，並無特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，在加熱時，藉由流通氮、氦、氬等惰性氣體，在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0243】　＜顯影步驟＞

曝光後的上述膜可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括使用顯影液對藉由曝光步驟曝光之膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

藉由進行顯影，去除膜的曝光部及非曝光部中的一者而形成圖案。

在此，將藉由顯影步驟去除膜的非曝光部之顯影稱為負型顯影，將藉

由顯影步驟去除膜的曝光部之顯影稱為正型顯影。

【0244】 〔顯影液〕

作為在顯影步驟中使用之顯影液，可以列舉鹼水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0245】 當顯影液為鹼水溶液時，作為鹼水溶液能夠包含之鹼性化合物，可以列舉無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，較佳為 TMAH（氫氧化四甲基銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨、氫氧化二甲基雙（2-羥基乙基）銨、氫氧化三甲基苯基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨、吡咯、哌啶，更佳為 TMAH。在顯影液總質量中，顯影液中的鹼性化合物的含量為 0.01～10 質量%為較佳，0.1～5 質量%為更佳，0.3～3 質量%為進一步較佳。

【0246】 當顯影液含有有機溶劑時，作為有機溶劑，能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0387 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。又，作為醇類，亦可較佳地列舉甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等，作為醯胺類，亦可較佳地列舉 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0247】 又，當顯影液含有有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其含有選自由環戊酮、γ-丁內酯、二甲基

亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮組成之群組中之至少 1 種之顯影液為較佳，含有選自由環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸組成之群組中之至少 1 種之顯影液為更佳，含有環戊酮之顯影液為尤佳。

【0248】 當顯影液含有有機溶劑時，相對於顯影液的總質量之有機溶劑的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為尤佳。又，上述含量亦可以為 100 質量%。

【0249】 當顯影液含有有機溶劑時，顯影液可以進一步含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。藉由顯影液中的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者滲透到圖案中，有時圖案的斷裂伸長率等性能得到提高。

【0250】 作為鹼性化合物，從殘存於硬化後的膜時的可靠性（進一步加熱硬化物時與基材的密接性）的觀點而言，有機鹼為較佳。

作為鹼性化合物，具有胺基之鹼性化合物為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為較佳，為了促進醯亞胺化反應，一級胺、二級胺、三級胺或銨鹽為較佳，二級胺、三級胺或銨鹽為更佳，二級胺或三級胺為進一步較佳，三級胺為尤佳。

作為鹼性化合物，從硬化物的機械特性（斷裂伸長率）的觀點而言，不易殘存於硬化膜（所獲得之硬化物）中者為較佳，從促進環化的觀點而言，殘存量在加熱前不易因氣化等減少者為較佳。

因此，鹼性化合物的沸點在常壓（101,325Pa）下為 30℃～350℃為較佳，80℃～270℃為更佳，100℃～230℃為進一步較佳。

鹼性化合物的沸點比從顯影液中所含之有機溶劑的沸點減去 20℃而得之溫度高為較佳，比顯影液中所含之有機溶劑的沸點高為更佳。

例如，有機溶劑的沸點為 100℃時，所使用之鹼性化合物的沸點為 80℃以上為較佳，沸點為 100℃以上為更佳。

顯影液可以僅含有 1 種鹼性化合物，亦可以含有 2 種以上。

【0251】 作為鹼性化合物的具體例，可以列舉乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲胺、環己基二甲胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁基胺、三丁胺、二環己胺、DBU（二吖雙環十一碳烯）、DABCO（1,4-二吖雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨、乙二胺、丁二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N’,N’-四丁基-1,6-己二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙（2-甲氧基乙基）胺、哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、哌吡、莨菪烷（tropane）、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺乙烷、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基苯酚、己基苯胺、伸苯基二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、N,N,N,N-四甲基乙二胺、N,N,N,N-四甲基-1,3-丙二胺等。

【0252】 鹼產生劑的較佳態樣與上述組成物中所含之鹼產生劑的較佳態樣相同。尤其，鹼產生劑為熱鹼產生劑為較佳。

【0253】 當顯影液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，相對於顯影液的總質量，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如，0.1 質量%以上為較佳。

當鹼性化合物或鹼產生劑在使用顯影液之環境下為固體時，相對於顯

影液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

顯影液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0254】 顯影液可以進一步含有其他成分。

作為其他成分，例如，可以列舉公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0255】 〔顯影液的供給方法〕

只要能夠形成所需圖案，則顯影液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將形成有膜之基材浸漬於顯影液中之方法、使用噴嘴對形成於基材上之膜供給顯影液之旋覆浸沒顯影或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類並無特別限制，可以列舉直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

從顯影液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，將顯影液用直噴嘴供給之方法或用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從顯影液對圖像部的滲透性的觀點而言，用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。

又，可以採用如下步驟：用直噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，旋轉乾燥後再度用直噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，亦可以將該步驟重複複數次。

作為顯影步驟中的顯影液的供給方法，可以列舉：向基材連續供給顯影液之步驟、在基材上使顯影液以大致靜止狀態保持之步驟、利用超音波等使顯影液在基材上振動之步驟及將該等組合之步驟等。

【0256】 作為顯影時間，10 秒～10 分鐘為較佳，20 秒～5 分鐘為更

佳。顯影時的顯影液的溫度並無特別限定，10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0257】 在顯影步驟中，可以在使用顯影液進行處理之後進一步進行利用沖洗液之圖案的洗淨（沖洗）。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液未完全乾燥之前供給沖洗液等方法。

【0258】 〔沖洗液〕

當顯影液為鹼水溶液時，作為沖洗液，例如能夠使用水。當顯影液為含有有機溶劑之顯影液時，作為沖洗液，例如，能夠使用與顯影液中所含之溶劑不同的溶劑（例如，水、與顯影液中所含之有機溶劑不同的有機溶劑）。

【0259】 作為在沖洗液含有有機溶劑時的有機溶劑，可以列舉與在上述顯影液含有有機溶劑時所例示之有機溶劑相同的有機溶劑。

沖洗液中所含之有機溶劑為與顯影液中所含之有機溶劑不同的有機溶劑為較佳，與顯影液中所含之有機溶劑相比，圖案的溶解度小的有機溶劑為更佳。

【0260】 當沖洗液含有有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。有機溶劑為環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基吡咯啶酮、環己酮、PGMEA、PGME 為較佳，環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、PGMEA、PGME 為更佳，環己酮、PGMEA 為進一步較佳。

【0261】 當沖洗液含有有機溶劑時，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，90 質量%以上為進一步較佳。又，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑可以為 100 質量%。

【0262】 沖洗液可以含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。

雖然並無特別限定，但當顯影液含有有機溶劑時，沖洗液含有有機溶劑、鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

作為沖洗液中所含之鹼性化合物及鹼產生劑，可以列舉當上述顯影液含有有機溶劑時可以含有之鹼性化合物及作為鹼產生劑所例示之化合物，較佳態樣亦相同。

關於沖洗液中所含之鹼性化合物及鹼產生劑，考慮在沖洗液中的溶劑中的溶解度等來選擇即可。

【0263】 當沖洗液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，相對於沖洗液的總質量，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為10質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如，0.1 質量%以上為較佳。

當鹼性化合物或鹼產生劑在使用沖洗液之環境下為固體時，相對於沖洗液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

當沖洗液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，沖洗液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0264】 沖洗液可以進一步含有其他成分。

作為其他成分，例如，可以列舉公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0265】 〔沖洗液的供給方法〕

只要能夠形成所需圖案，則沖洗液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由液堆向基材供給沖洗液之方法、藉由噴淋向基材供給沖洗液之方法、藉由直噴嘴等手段向基材上連續供給沖洗液之方法。

從沖洗液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，有利用噴淋噴嘴、直噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，利用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液對圖像部的滲透性的觀點而言，利用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類並無特別限制，可以列舉直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為利用直噴嘴對上述曝光後的膜供給或連續供給沖洗液之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

作為沖洗步驟中的沖洗液的供給方法，能夠採用向基材連續供給沖洗液之步驟、在基材上以大致靜止狀態保持沖洗液之步驟、在基材上用超音波等使沖洗液振動之步驟及將它們組合之步驟等。

【0266】 作為沖洗時間，10 秒～10 分鐘為較佳，20 秒～5 分鐘為更佳。沖洗時的沖洗液的溫度並無特別限定，10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0267】 在顯影步驟中，使用顯影液進行處理之後或使用沖洗液洗淨圖案之後，可以包括使處理液與圖案接觸之步驟。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液或沖洗液未完全乾燥之前供給處理液等方法。

【0268】 作為上述處理液，可以列舉含有水及有機溶劑中的至少一者

和鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之處理液。

上述有機溶劑、以及鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者的較佳態樣與上述沖洗液中使用之有機溶劑、以及鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者的較佳態樣相同。

處理液向圖案的供給方法能夠使用與上述沖洗液的供給方法相同的方法，較佳態樣亦相同。

【0269】 相對於處理液的總質量，處理液中的鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如 0.1 質量%以上為較佳。

又，當鹼性化合物或鹼產生劑在使用處理液之環境下為固體時，相對於處理液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

當處理液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，處理液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0270】 ＜加熱步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（在進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）可以供於對藉由上述顯影獲得之圖案進行加熱之加熱步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由顯影步驟獲得之圖案進行加熱之加熱步驟。

又，本發明的硬化物的製造方法亦可以包括對未進行顯影步驟而藉由

其他方法來獲得之圖案或藉由膜形成步驟獲得之膜進行加熱之加熱步驟。

在加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂或除了特定樹脂以外的交聯劑中的未反應的交聯性基的交聯等。

作為加熱步驟中的加熱溫度（最高加熱溫度），50～450℃為較佳，150～350℃為更佳，150～250℃為進一步較佳，160～250℃為更進一步較佳，160～230℃為尤佳。

【0271】 加熱步驟為藉由加熱並利用由上述鹼產生劑產生之鹼等的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0272】 加熱步驟中的加熱以 1～12℃/分鐘的升溫速度從加熱開始時的溫度進行至最高加熱溫度為較佳。上述升溫速度為 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，能夠確保生產性，並且防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

此外，在能夠急速加熱的烘箱的情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度，以 1～8℃/秒的升溫速度進行為較佳，2～7℃/秒為更佳，3～6℃/秒為進一步較佳。

【0273】 加熱開始時的溫度為 20℃～150℃為較佳，20℃～130℃為更佳，25℃～120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指開始進行加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，將本發明的樹脂組成物適用於基材上之後使其乾燥的情況下為該乾燥後的膜（層）的溫度，例如，使其從比樹脂組成物中所含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0274】 加熱時間（最高加熱溫度下的加熱時間）為 5～360 分鐘為較佳，10～300 分鐘為更佳，15～240 分鐘為進一步較佳。

【0275】 尤其，在形成多層積層體之情況下，從層間密接性的觀點而言，加熱溫度為 30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步較佳，120℃以上為尤佳。

上述加熱溫度的上限為 350℃以下為較佳，250℃以下為更佳，240℃以下為進一步較佳。

【0276】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行如下步驟：以 3℃/分鐘從 25℃升溫至 120℃且在 120℃下保持 60 分鐘，以 2℃/分鐘從 120℃升溫至 180℃且在 180℃下保持 120 分鐘。又，如美國專利第 9159547 號說明書中記載，一邊照射紫外線一邊進行處理亦較佳。藉由此種預處理步驟能夠提高膜的特性。預處理步驟在 10 秒～2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒～30 分鐘為更佳。預處理步驟可以設為 2 階段以上的步驟，例如，可以為在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，之後在 150～200℃的範圍內進行第 2 階段的預處理步驟。

進而，可以在加熱之後進行冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5℃/分鐘為較佳。

【0277】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂的分解的觀點而言，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過、在減壓下進行等，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。

作為加熱步驟中的加熱手段，並無特別限定，例如，可以列舉加熱板、

紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0278】 ＜顯影後曝光步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（在進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）亦可以代替上述加熱步驟或除了上述加熱步驟以外，亦供於對顯影步驟之後的圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由顯影步驟獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。本發明的硬化物的製造方法可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟，亦可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟中的任一者。

在顯影後曝光步驟中，例如，能夠促進藉由光鹼產生劑的感光進行聚醯亞胺前驅物等的環化之反應、藉由光酸產生劑的感光進行酸分解性基的脫離之反應等。

在顯影後曝光步驟中，只要顯影步驟中獲得之圖案的至少一部分被曝光即可，但上述圖案全部被曝光為較佳。

以感光性化合物具有靈敏度之波長處的曝光能量換算計，顯影後曝光步驟中的曝光量為 50～20,000mJ/cm^2 為較佳，100～15,000mJ/cm^2 為更佳。

關於顯影後曝光步驟，例如能夠使用上述曝光步驟中的光源進行，使用寬頻光為較佳。

【0279】 ＜金屬層形成步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（供於加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之圖案為較佳）亦可以供於在圖案上形成金屬層之金屬層形成步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法包括在藉由顯影步驟獲得之圖案（供

於加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之圖案為較佳）上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

【0280】 作為金屬層，並無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示銅、鋁、鎳、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及包含該等金屬之合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0281】 金屬層的形成方法並無特別限定，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、美國專利第 7888181B2、美國專利第 9177926B2 中記載之方法。例如，可考慮光微影、PVD（物理沉積法）、CVD（化學氣相沈積法）、剝離（lift off）、電鍍、無電鍍、蝕刻、印刷及組合該等之方法等。更具體而言，可以列舉組合濺鍍、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合光微影與電鍍之圖案化方法。作為鍍覆的較佳態樣，可以列舉使用了硫酸銅鍍液或氰化銅鍍液之電鍍。

【0282】 作為金屬層的厚度，以最厚的部分計，0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0283】 ＜用途＞

作為能夠適用本發明的硬化物的製造方法或硬化物之領域，可以列舉電子裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可以列舉密封膜、基板材料（撓性印刷電路板的基膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由蝕刻在上述之類的安裝用途的絕緣膜上形成圖案之情況等。關於該等用途，例如，能夠參閱 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。

【0284】 本發明的硬化物的製造方法或本發明的硬化物亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、對成形部件的蝕刻的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等。

【0285】 （積層體及積層體的製造方法）

本發明的積層體係指具有複數層由本發明的硬化物構成之層之結構體。

積層體為包含 2 層以上的由硬化物構成之層之積層體，亦可以為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所含之 2 層以上的由上述硬化物構成之層中，至少 1 層為由本發明的硬化物構成之層，從抑制硬化物的收縮或伴隨上述收縮之硬化物的變形等之觀點而言，上述積層體中所含之由硬化物構成之層全部為由本發明的硬化物構成之層亦較佳。

【0286】 亦即，本發明的積層體的製造方法包括本發明的硬化物的製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的硬化物的製造方法之步驟為更佳。

【0287】 本發明的積層體包含 2 層以上的由硬化物構成之層，並且在上述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成步驟形成為較佳。

亦即，本發明的積層體的製造方法在進行複數次硬化物的製造方法之間進一步包括在由硬化物構成之層上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

金屬層形成步驟的較佳態樣如上所述。

作為上述積層體，例如，可以列舉至少包含依序積層有由第一硬化物構成之層、金屬層、由第二硬化物構成之層這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者。

上述由第一硬化物構成之層及上述由第二硬化物構成之層均為由本發明的硬化物構成之層為較佳。用於形成由上述第一硬化物構成之層之本發明的樹脂組成物和用於形成由上述第二硬化物構成之層之本發明的樹脂組成物可以為組成相同的組成物，亦可以為組成不同的組成物。本發明的積層體中的金屬層可較佳地用作再配線層等金屬配線。

【0288】 ＜積層步驟＞

本發明的積層體的製造方法包括積層步驟為較佳。

積層步驟為包括在圖案（樹脂層）或金屬層的表面，再度依序進行（a）膜形成步驟（層形成步驟）、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之一系列的步驟。其中，可以為重複（a）膜形成步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之態樣。又，可以在（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之後包括（e）金屬層形成步驟。積層步驟中當然可以適當地進一步包括上述乾燥步驟等。

【0289】 當在積層步驟之後進一步進行積層步驟時，可以在上述曝光步驟之後，且在上述加熱步驟之後或上述金屬層形成步驟之後進一步進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，可以例示電漿處理。關於表面活化處理的詳細內容，留待後述。

【0290】 上述積層步驟進行 2～20 次為較佳，進行 2～9 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，將樹脂層設為2層以上且20層以下的結構為較佳，設為2層以上且9層以下的結構為進一步較佳。

上述各層的組成、形狀、膜厚等可以相同，亦可以不同。

【0291】 在本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步形成上述本發明的樹脂組成物的硬化物（樹脂層）以覆蓋上述金屬層之態樣為較佳。具體而言，可以列舉以（a）膜形成步驟、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟的順序重複之態樣、或者以（a）膜形成步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟的順序重複之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）之積層步驟與金屬層形成步驟，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）與金屬層。

【0292】 （表面活化處理步驟）

本發明的積層體的製造方法包括對上述金屬層及樹脂組成物層的至少一部分進行表面活化處理之表面活化處理步驟為較佳。

表面活化處理步驟通常在金屬層形成步驟之後進行，但亦可以在上述顯影步驟之後（較佳為加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之後）、對樹脂組成物層進行表面活化處理步驟之後進行金屬層形成步驟。

表面活化處理可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對曝光後的樹脂組成物層的至少一部分進行，亦可以分別對金屬層及曝光後的樹脂組成物層這兩者的至少一部分進行。表面活化處理對金屬層的至少一部分進行為較佳，對金屬層中表面形成樹脂組成物層之區域的一部分或全部進

行表面活化處理為較佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於其表面之樹脂組成物層（膜）的密接性。

表面活化處理亦對曝光後的樹脂組成物層（樹脂層）的一部分或全部進行為較佳。如此，藉由對樹脂組成物層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於經表面活化處理之表面之金屬層、樹脂層的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等樹脂組成物層被硬化之情況下，不易因表面處理而受損，從而容易提高密接性。

表面活化處理例如能夠藉由國際公開第 2021/112189 號的 0415 段中記載之方法實施。該內容被編入本說明書中。

【0293】 （半導體元件及其製造方法）

本發明亦揭示了包含本發明的硬化物或積層體之半導體元件。

又，本發明亦揭示了包括本發明的硬化物的製造方法或積層體的製造方法之半導體元件的製造方法。

作為將本發明的樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜之半導體元件的具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，該等內容被編入本說明書中。

[實施例]

【0294】 以下，列舉實施例對本發明進一步具體地進行說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等，只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當地變更。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。

【0295】 ＜環化樹脂的前驅物的製造方法＞

〔合成例 1：環化樹脂的前驅物（樹脂 1）的合成〕

將 4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐（ODPA）23.48g 和雙鄰苯二甲酸二酐（BPDA）22.27g 加入分離式燒瓶中，並加入甲基丙烯酸 2-羥乙酯（HEMA）39.69g 和四氫呋喃 136.83g，在室溫（25℃）下攪拌，一邊攪拌一邊加入吡啶 24.66g 而獲得了反應混合物。由反應產生之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，並放置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，一邊對將二環己基碳二亞胺（DCC）62.46g 溶解於四氫呋喃 61.57g 中而得之溶液進行攪拌，一邊耗時 40 分鐘將其加入到反應混合物中，接著，一邊對將 4,4’-二胺基二苯醚（DADPE）27.42g 懸浮於四氫呋喃 119.73g 中而得者進行攪拌一邊耗時 60 分鐘將其加入到反應混合物中。進而在室溫下攪拌 2 小時之後，加入 7.17g 的乙醇攪拌 1 小時，接著，加入了 136.83g 的四氫呋喃。藉由過濾去除反應混合物中所生成之沉澱物，藉此獲得了反應液。

將所獲得之反應液加入到 716.21g 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並將其溶解於四氫呋喃 403.49g 中，從而獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 水中，使聚合物沉澱，濾取所獲得之沉澱物之後，進行真空乾燥而獲得了 80.3g 的粉末狀樹脂 1。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定了樹脂 1 的分子量之結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。藉由 ^{1}H-NMR 確認到樹脂 1 的結構為由下述式（P-1）表示之結構。

【0296】 〔合成例 2：環化樹脂的前驅物（樹脂 2）的合成〕

將 21.2g 的 4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐、18.0g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9g

的吡啶及 250mL 的二甘二甲醚（diglyme，二乙二醇二甲醚）進行混合，在 60°C的溫度下攪拌 4 小時而合成了 4,4'-氧二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。接著，將反應混合物冷卻至-10°C，一邊將溫度保持在-10±5°C，一邊耗時 60 分鐘添加了 17.0g 的亞硫醯氯。用 50mL 的 N-甲基吡咯啶酮稀釋之後，在-10±5°C下，耗時 60 分鐘向反應混合物中滴加了將 12.6g 的 4,4'-二胺基二苯醚溶解於 100mL 的 N-甲基吡咯啶酮中而得之溶液，並將混合物在室溫下攪拌了 2 小時。之後，添加乙醇 10.0g，並在室溫下攪拌了 1 小時。

接著，加入 6000g 的水使聚醯亞胺前驅物沉澱，並將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。濾取攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），使其溶解於四氫呋喃 500g 中。在所獲得之溶液中加入 6000g 的水（不良溶劑），使聚醯亞胺前驅物沉澱，並將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。再度過濾了攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），並在減壓下且在 45°C下乾燥了 3 天。

將乾燥後的粉體 46.6g 溶解於四氫呋喃 419.6g 中之後，添加 2.3g 的三乙胺並在室溫下攪拌了 35 分鐘。之後，添加乙醇 3000g，濾取了沉澱物。將所獲得之沉澱物溶解於四氫呋喃 281.8g 中。對其添加水 17.1g 及離子交換樹脂 UP6040（Ambertech Limited 製造）46.6g，並攪拌了 4 小時。之後，藉由過濾去除離子交換樹脂，向 5,600g 的水中加入所獲得之聚合物溶液而獲得了沉澱物。濾取沉澱物，在減壓下，在 45°C乾燥 24 小時，藉此獲得了 45.1g 樹脂 2。

藉由 ^{1}H-NMR 確認到樹脂 2 的結構為由下述式（P-2）表示之結構。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定了樹脂 2 的分子量之結果，

重量平均分子量（Mw）為 20,000。又，藉由適當調整 4,4'-二胺基二苯醚的當量，分別合成了 Mw 為 5,000 之樹脂 2、Mw 為 10,000 之樹脂 2、Mw 為 30,000 之樹脂 2。

【0297】〔合成例 3～9：環化樹脂的前驅物（樹脂 3～樹脂 9）的合成〕

除了適當變更所使用之化合物以外，藉由與合成例 2 相同的方法合成了由下述式（P-3）～式（P-9）中的任一個表示之結構的樹脂 3～樹脂 9。

樹脂3的Mw為20,000，樹脂4的Mw為20,000，樹脂5的Mw為20,000，樹脂 6 的 Mw 為 20,000，樹脂 7 的 Mw 為 20,000，樹脂 8 的 Mw 為 20,000，樹脂 9 的 Mw 為 20,000。

【0298】〔合成例 10：環化樹脂的前驅物（樹脂 10）的合成〕

在安裝有冷凝器及攪拌機之燒瓶中，一邊去除水分，一邊將 4,4'-（六氟亞異丙基）二鄰苯二甲酸酐（Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製造）18.0g（40.5 毫莫耳）溶解於 N-甲基吡咯啶酮（NMP）80.0g 中。接著，添加 4,4'-二胺基二苯醚（Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製造）7.95g（39.7 毫莫耳），並在 25℃下攪拌 3 小時，進而在 45℃下攪拌了 3 小時。接著，添加吡啶 12.8g（160 毫莫耳）、乙酸酐 10.3g（101 毫莫耳）、N-甲基吡咯啶酮（NMP）40.0g，並在 80℃下攪拌 3 小時，並且加入 N-甲基吡咯啶酮（NMP）50g 進行了稀釋。

使該反應液在1升的甲醇中沉澱，並以3000rpm的速度攪拌了15分鐘。藉由過濾而獲得樹脂，並在 1 升甲醇中再度攪拌 30 分鐘再度進行了過濾。將所獲得之樹脂在減壓下並在 40℃下乾燥 1 天而獲得了樹脂 10。藉由凝膠

滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定了樹脂 10 的分子量之結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。藉由 ^{1}H-NMR 確認到樹脂 10 的結構為由下述式（P-10）表示之結構。

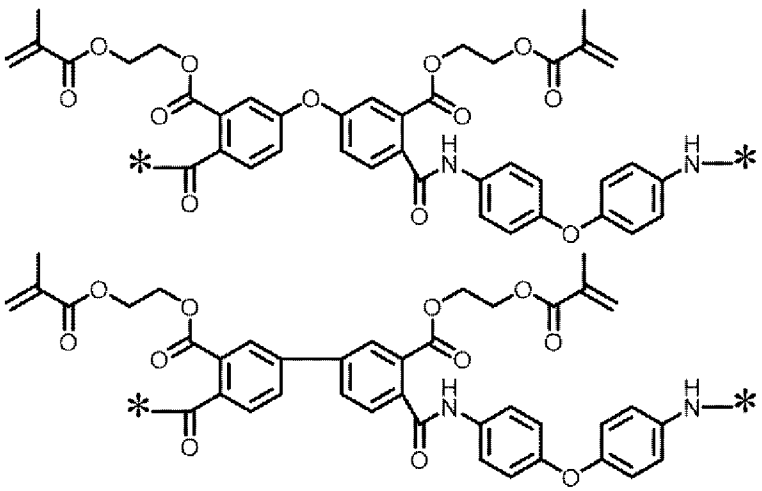
【0299】 〔合成例 11：環化樹脂的前驅物（樹脂 11）的合成〕

除了適當變更所使用之化合物以外，藉由與合成例 10 相同的方法合成了由下述式（P-11）表示之結構的樹脂 11。

樹脂 11 的 Mw 為 20,000。

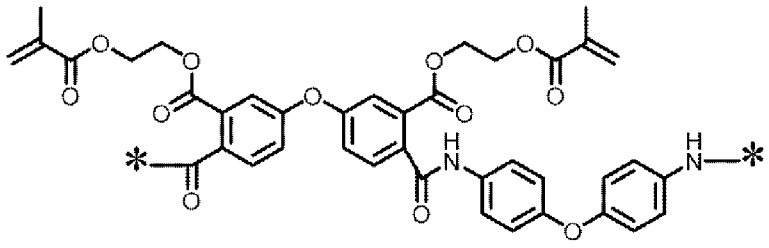
【0300】 [化學式 45]

P-1

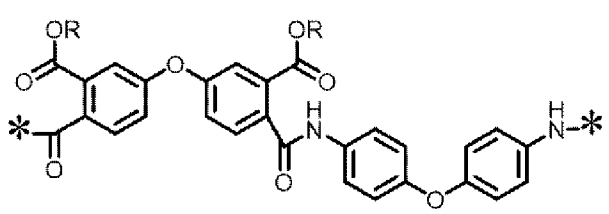


※源於2種類的酸酐之骨架為莫耳比50:50的混合物

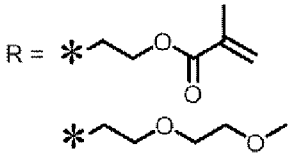
P-2



P-3

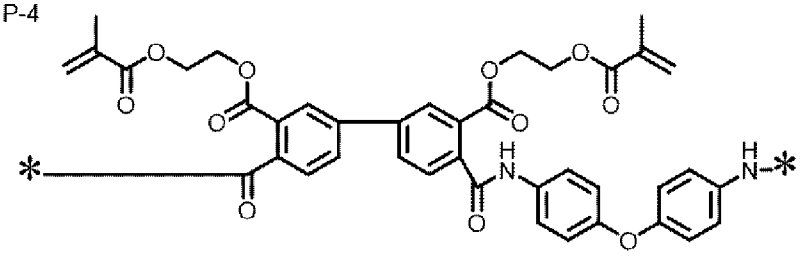


R =

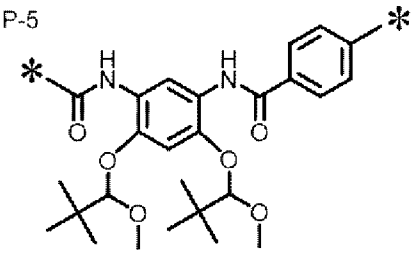


莫耳比50:50的混合物

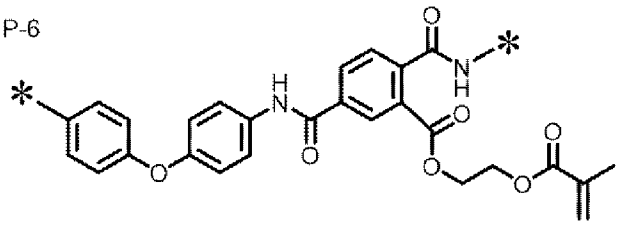
P-4



P-5

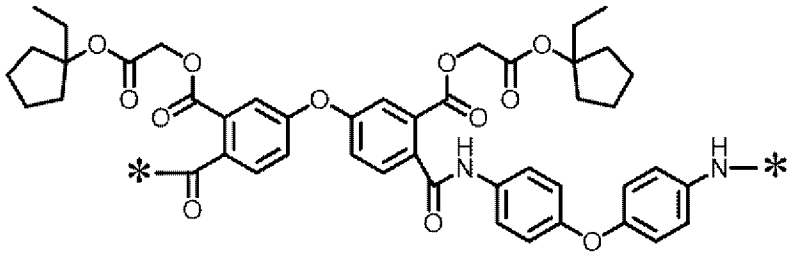


P-6

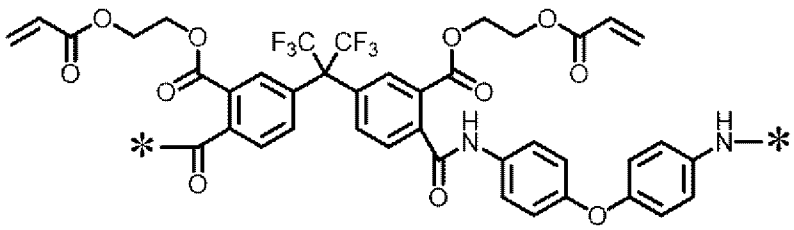


[化學式 46]

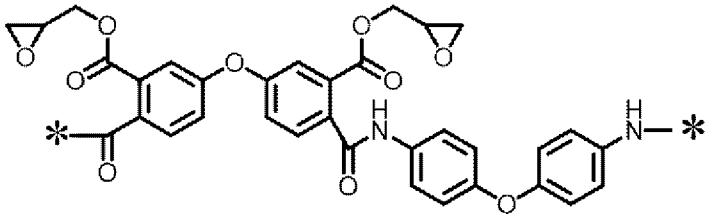
P-7



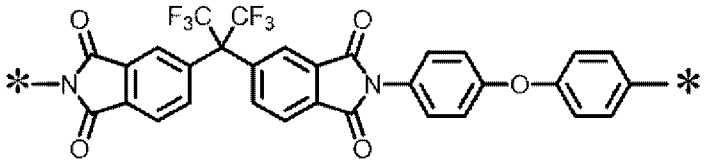
P-8



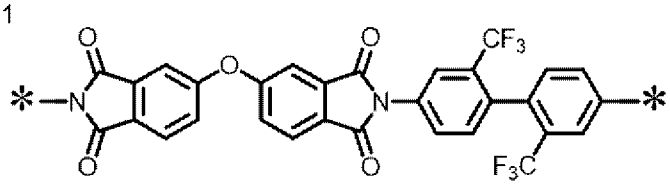
P-9



P-10



P-11



【0301】　＜實施例及比較例＞

在各實施例中，分別混合下述表中記載之成分而獲得了各樹脂組成物。又，在比較例中，混合下述表中記載之成分而獲得了比較用組成物。

具體而言，將表中記載之溶劑以外的各成分的含量（摻合量）設為表的各欄的“質量份”欄中記載之量（質量份）。

將溶劑的含量（摻合量）設為組成物的固體成分濃度成為表中的“固體成分濃度”的值（質量%），將各溶劑的含量相對於溶劑的總質量的比率（質

量比）設為表中的“比率”欄中記載之比率。

利用細孔寬度為 0.8μm 的聚四氟乙烯製過濾器，對所獲得之樹脂組成物及比較用組成物進行了加壓過濾。

又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0302】 [表 1]

			實施例 1	比較例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
組成	樹脂	種類	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-2	I-2	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	E-1	E-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	2.4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	E-2	E-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	0.9	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	FR-1	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	NMP	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	45	45	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	EL	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	D	B	C	C	B	B	A	A	B	B	B	B	C	C	B
	組成物穩定性		A	E	A	A	A	D	B	C	C	C	C	C	A	A	A	A

【0303】 [表 2]

			實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-15	F-16	F-17	F-18	F-19	F-20	F-21	F-22	F-23	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	1.5	0.1	0.03	0.15	0.15	0.15
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F-7	F-16	FR-1
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.15	0.15
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	A	B	C	B	B	C	C	C	A	B	B	C	A	A	C
	組成物穩定性		A	A	A	B	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	B

【0304】 [表 3]

			實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36	實施例 37	實施例 38	實施例 39	實施例 40	實施例 41	實施例 42	實施例 43	實施例 44	實施例 45	實施例 46	實施例 47
組成	樹脂	種類	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7	樹脂 8	樹脂 9	樹脂 10	樹脂 11	樹脂 11	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2/樹脂 3
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	30000	10000	5000	20000	20000	20000/20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	25	45	17/17
	單體	種類	M-1	M-1	M-2	M-1	M-2	M-1	M-2	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	6	3	3	3	3	3	3	3	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-3	I-1	I-4	I-1	I-4	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	3	1.1	3	1.1	3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	-	B-1	-	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F1	F-1	F4	F-1	F-7	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	TMAH 水溶液	環戊酮	TMAH 水溶液	環戊酮	TMAH 水溶液	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	正	負	正	負	正	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	B	C	B	C	B	C	B	B	A	A	B	B	B	B	B
	組成物穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A

【0305】 [表 4]

			實施例 48	實施例 49	實施例 50	實施例 51	實施例 52	實施例 53	實施例 54	實施例 55	實施例 56	實施例 57	實施例 58	實施例 59	實施例 60	實施例 61	實施例 62	實施例 63
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	DPHA	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-5	I-1/I-2	I-6	I-7	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.5	3	2	2	0.6/0.6	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.5	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	03	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	405	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	D	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		C	B	C	C	C	C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	組成物穩定性		B	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0306】 [表 5]

			實施例 64	實施例 65	實施例 66	實施例 67	實施例 68	實施例 69	實施例 70	實施例 71	實施例 72	實施例 73	實施例 74	實施例 75	實施例 76	實施例 77	實施例 78	實施例 79
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	聚合抑制劑	種類	B-4	B-l/B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.05/0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1/C-2	C-4	C-5	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	0.5	3	1	1	0.5/0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	D-1	D-2	D-3	D-4	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-3	E-4	E-5
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F4	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	組成物穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0307】 [表 6]

			實施例 80	實施例 81	實施例 82	實施例 83	實施例 84	實施例 85	實施例 86	實施例 87	實施例 88	實施例 89	實施例 90	實施例 91	實施例 92	實施例 93	實施例 94	實施例 95	實施例 96	實施例 97
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 1
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	29	50
	單體	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	DPHA	M-1
		質量份	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	4.5	5
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8	1.5
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-1	A-1	-
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1	0.6	-
	遷移抑制劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	添加劑	種類	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-7	E-8
		質量份	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	5
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-9
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
	化合物 A	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	NMP	GBL	GVL	MDMPA	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	NMP
		比率	40	30	10	20	30	40	45	38	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	EL
		比率	10	20	40	35	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		種類	-	-	-	-	NMP	-	-	甲苯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		比率	-	-	-	-	10	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	37	55
製程	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	30	10	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	200	180	160	IR	230	230
	硬化時間（分鐘）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	120	120	120	180	180	180
評價	耐熱試驗後的密接性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B
	組成物穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0308】 表中記載之各成分的詳細內容如下。

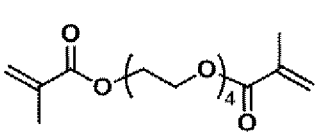
【0309】 〔樹脂〕

・樹脂 1～樹脂 11：藉由上述合成例獲得之樹脂 1～樹脂 11

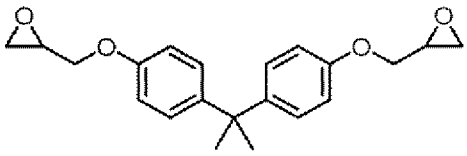
【0310】 〔單體（聚合性化合物）〕

M-1～M-2：下述結構的化合物。括號的下標表示重複數。

[化學式 47]



M-1



M-2

·DPHA：KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）

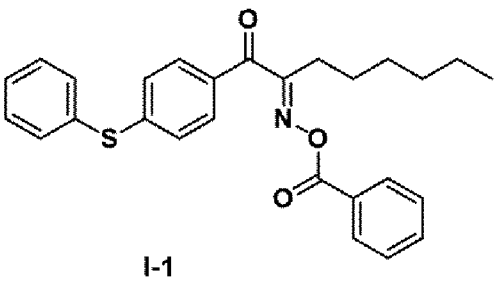
【0311】 〔聚合起始劑或光酸產生劑〕

・I-1～I-5：下述結構的化合物

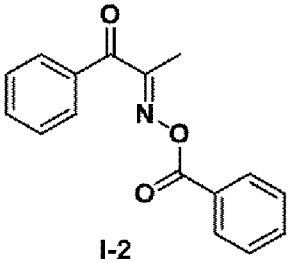
・I-6：Omnirad 1312（IGM Resins B.V.公司製造）

・I-7：Omnirad TPO H（IGM Resins B.V.公司製造）

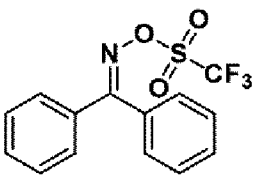
[化學式 48]



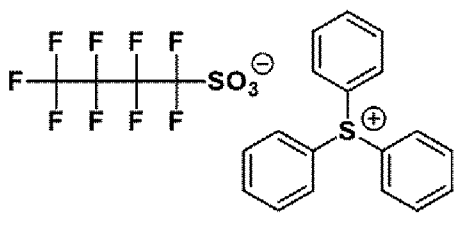
I-1



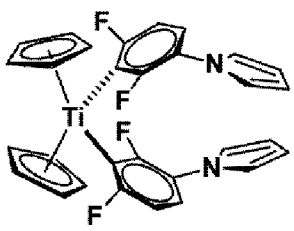
I-2



I-3



I-4

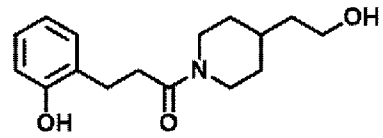


I-5

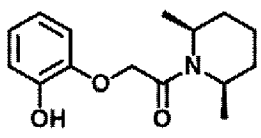
【0312】 〔鹼產生劑〕

A-1～A-5：下述結構的化合物

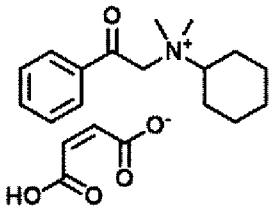
[化學式 49]



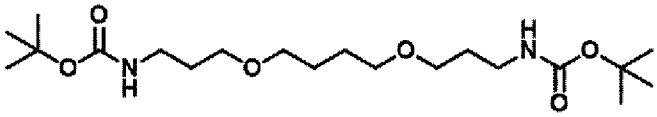
A-1



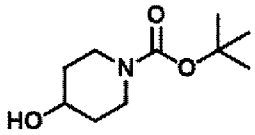
A-2



A-3



A-4

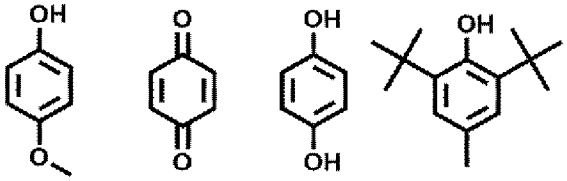


A-5

【0313】 〔聚合抑制劑〕

・B-1～B-4：下述結構的化合物

[化學式 50]



B-1 B-2 B-3 B-4

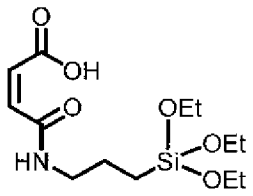
【0314】 〔矽烷偶合劑（金屬接著性改良劑）〕

・C-1～C-3：下述結構的化合物。下述式中，Et 表示乙基。

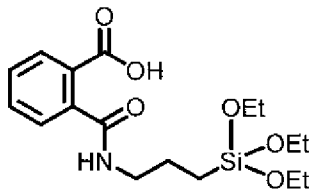
・C-4：X-12-1293（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造，保護異氰酸酯基之矽烷偶合劑）

・C-5：KR-513（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造，作為含丙烯酸基之寡聚物之矽烷偶合劑）

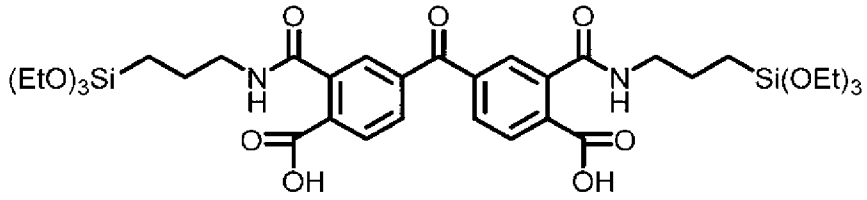
[化學式 51]



C-1



C-2

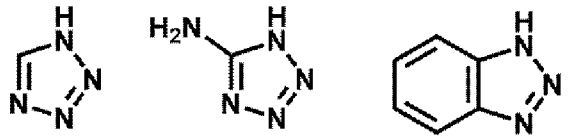


C-3

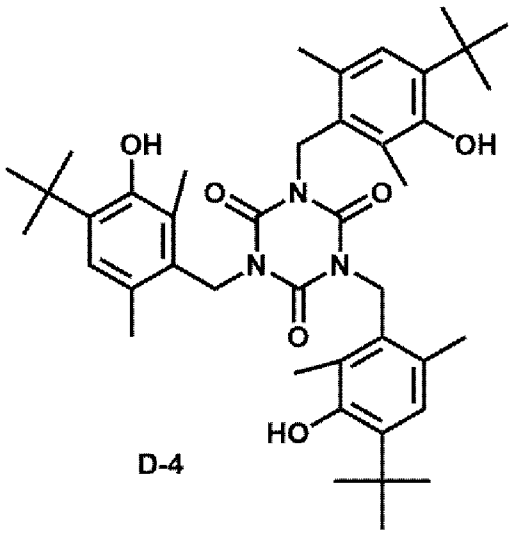
【0315】 〔遷移抑制劑〕

・D-1～D-4：下述結構的化合物

[化學式 52]



D-1 D-2 D-3



D-4

【0316】 〔添加劑〕

E-1～E-7、E-9：下述結構的化合物

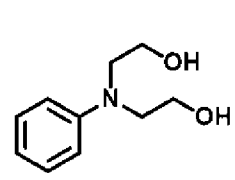
E-8 藉由日本特開 2019-206689 號公報的 0184 段中記載之方法來進行了合成。

具體而言，在附有攪拌機、滴液漏斗及溫度計之分離式燒瓶內，將 4,4'-(1-(2-(4-羥基苯基)-2-丙基)苯基)亞乙基)雙酚(Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造 商品名 Tris-PA) 30g (0.0707 莫耳) 及相當於該 OH 基的 83.3

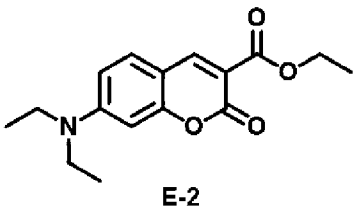
莫耳%之量的 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯氯 47.49g（0.177 莫耳）攪拌溶解於丙酮 300g 中之後，在恆溫槽中將燒瓶調至 30℃。

接著，將三乙胺 17.9g 溶解於丙酮 18g 中，並裝入滴液漏斗中之後，耗時 30 分鐘將其滴加到燒瓶中。滴加結束後，進而持續攪拌 30 分鐘，之後滴加鹽酸，並進而進行 30 分鐘攪拌使反應結束。之後，過濾反應物以去除了三乙胺鹽酸鹽。在燒杯中混合攪拌純水 1640g 和鹽酸 30g，並一邊攪拌一邊將濾液滴加到混合物中以獲得了析出物。水洗並過濾該析出物之後，在 40℃並在減壓下乾燥 48 小時以獲得了 E-8。

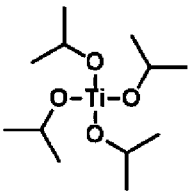
[化學式 53]



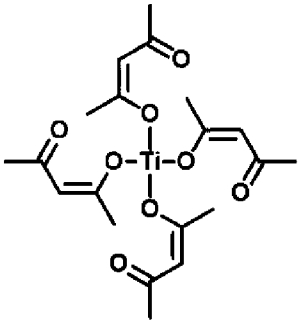
E-1



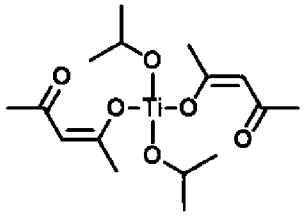
E-2



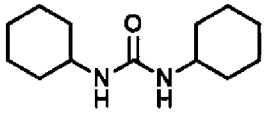
E-3



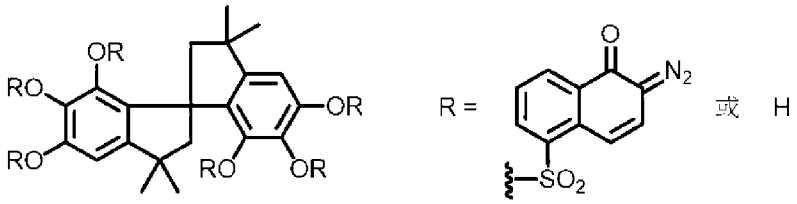
E-4



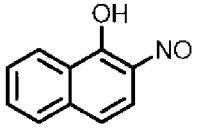
E-5



E-6



E-7



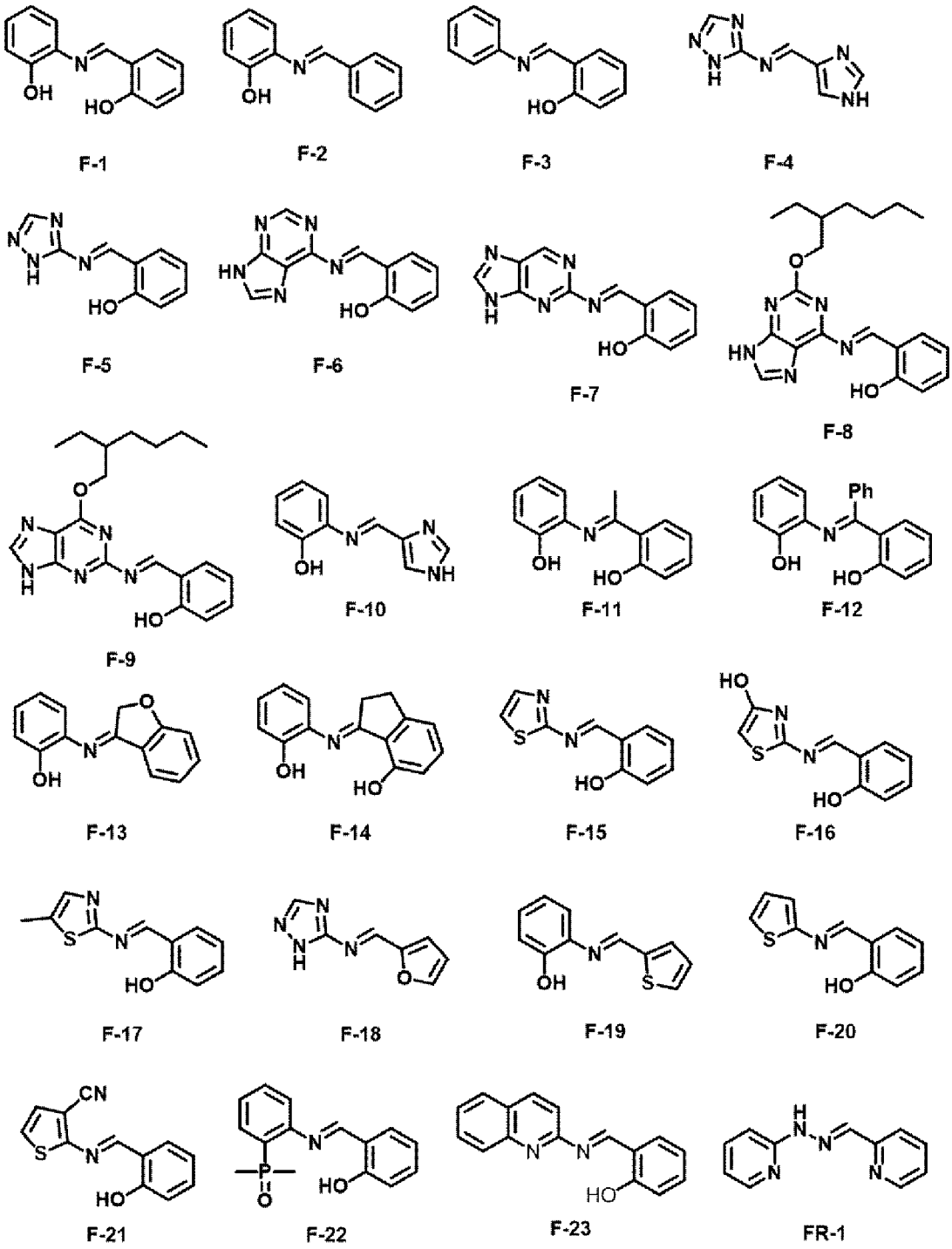
E-9

【0317】 〔化合物 A〕

・F-1～F-23：下述結構的化合物。F-1～F-23 為對應於上述化合物 A 之化合物。

FR-1：下述結構的化合物。FR-1 為並不對應於上述化合物 A 之化合物。

[化學式 54]



【0318】 -F-1 的合成-

在燒瓶中攪拌 2-胺基苯酚 10.00g 和乙醇 170mL，並添加了 2-羥基苯甲醛 11.18g。添加甲酸 0.08g 之後升溫至 90℃，並攪拌了 2 小時。藉由空冷至室溫而析出了固體，因此藉由減壓過濾回收固體，並用乙醇 85mL 懸掛洗滌來進行了洗淨。藉由真空乾燥固體而獲得了 18.53g 的 F-1（產率 95%）。

1H NMR（400 MHz, DMSO-d6）: δ 13.82（br s, 1H）, 9.75（br s, 1H）, 8.97（s, 1H）, 7.62（dd, 1H）, 7.40-7.35（m, 2H）, 7.14（dt, 1H）, 6.99（d, 1H）, 6.96-6.94（m, 2H）, 6.89（dt, 1H）.

又，除了適當變更原料以外，藉由與 F-1 的合成相同的方法來合成了 F-2～F-23。

【0319】 〔溶劑〕

・NMP：N-甲基-2-吡咯啶酮

・EL：乳酸乙酯

・DMSO：二甲基亞碸

・GBL：γ-丁內酯

・GVL：γ-戊內酯

・MDMPA：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

・toluen：甲苯

【0320】 ＜評價＞

〔耐熱試驗後的密接性的評價〕

藉由旋塗法將在各實施例及比較例中所製備之樹脂組成物或比較用組成物以層狀適用於未進行預處理之 8 英吋的附 Cu 配線圖案之 Si 晶圓（L/S

10μm（厚度 5μm）的（梳齒型）附 Cu 配線圖案之 Si 晶圓）上，以形成了樹脂組成物層或比較用組成物層。將形成有所獲得之樹脂組成物層或比較用組成物層之銅基板在加熱板上以 100℃乾燥 5 分鐘，在銅基板上形成了表的“膜厚（μm）”欄中記載之膜厚且厚度均勻的樹脂組成物層或比較用組成物層。在表的“顯影條件”欄中記載為“負”之例子中使用形成有 100μm 見方的正方形的非遮罩部之光罩，在表的“顯影條件”欄中記載為“正”之例子中使用形成有 100μm 見方的正方形的遮罩部之光罩，分別藉由表的“曝光波長（nm）”欄中記載之曝光波長（nm）的光，以 500mJ/cm^2 的曝光能量，對銅基板上的樹脂組成物層或比較用組成物層進行了曝光。

在曝光條件欄中記載有“M”之例子中，使用步進機作為光源進行了曝光。

在曝光條件欄中記載為“D”之例子中，使用直接曝光裝置（ADTEC DE-6UH III）作為光源，不使用光罩，在 100μm 見方的範圍內進行了雷射直接成像曝光。

之後，用表中記載之顯影液顯影 60 秒鐘，以獲得了 100μm 見方的正方形的樹脂層。表的“TMAH 水溶液”的記載係指氫氧化四甲基銨的 2.38 質量%水溶液。

在“硬化溫度”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度使上述曝光後的樹脂組成物層升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”欄中記載之溫度之後，使上述溫度維持在上述表的“硬化時間（分鐘）”的時間內，以獲得了硬化物。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置

（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度使各實施例中所獲得之樹脂膜升溫，在達到 230℃之後，使上述溫度維持在表的“硬化時間（分鐘）”的時間內，以獲得了硬化物。

使附所獲得之硬化物之銅基板在溫度 175℃、大氣下的槽內，經過了 192 小時。

實施剖面 SEM（掃描型顯微鏡）測定，並評價了 Cu 配線圖案與硬化物之間的空隙面積率。藉由下述式算出了空隙面積率。

空隙面積率（%）=（藉由 SEM 測定觀察到的空隙部的面積）/（硬化物的總面積）×100

依據所獲得之空隙面積率的值，按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表的“耐熱試驗後的密接性”欄中。可以說，空隙面積率愈小，硬化膜的耐熱試驗後的密接性愈優異，並且可以說，即使經過長時間後，在金屬層與硬化物之間亦不易產生空隙。

-評價基準-

A：空隙面積率為 0.5%以下。

B：空隙面積率超過 0.5%且為 1%以下。

C：空隙面積率超過 1%且為 2%以下。

D：空隙面積率超過了 2%。

【0321】 〔組成物穩定性〕

在遮光條件下並且在 38℃下，將在各實施例或比較例中所製備之樹脂組成物或比較用組成物靜置了 3 天。結束上述靜置後，使用黏度計（Toki Sangyo Co.,Ltd RE-85L）測定黏度，與初始狀態（實施上述靜置前）進行比

較，並按照下述式算出結束上述靜置後的黏度變化率，並且按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表的“組成物穩定性”欄中。可以說，黏度變化率愈小組成物的組成物穩定性愈優異。

黏度變化率（%）=|（結束上述靜置後的黏度-實施上述靜置前的黏度）|/（實施上述靜置前的黏度）×100

-評價基準-

A：上述黏度變化率的絕對值為 3%以下。

B：上述黏度變化率的絕對值超過 3%且為 5%以下。

C：上述黏度變化率的絕對值超過 5%且為 8%以下。

D：上述黏度變化率的絕對值超過 8%且為 10%以下。

E：上述黏度變化率的絕對值超過了 10%。

【0322】 由以上結果可知，由本發明的樹脂組成物形成之硬化物即使耐熱試驗後密接性亦優異。

比較例 1 之比較用組成物不含化合物 A。可知，關於此種比較用組成物而言，耐熱試驗後的硬化物的密接性差。

【0323】 ＜實施例 101＞

藉由旋塗法將在實施例 1 中所使用之樹脂組成物以層狀適用於表面形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層表面上，在 100°C下乾燥 5 分鐘而形成膜厚 20μm 的感光膜之後，使用步進機（Nikon Corporation 製造，NSR1505 i6）進行了曝光。隔著遮罩（圖案為 1:1 線與空間，線寬為 10μm 的二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。上述曝光後，用環戊酮顯影 2 分鐘，並且用 PGMEA 沖洗 30 秒鐘而獲得了層的圖案。

接著，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，達到 230℃後，在 230℃維持 180 分鐘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。

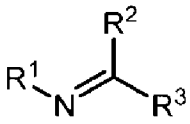
又，使用該再配線層用層間絕緣膜製造半導體元件之結果，確認到正常工作。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種樹脂組成物，其含有：

選自由環化樹脂及其前驅物組成之群組中之至少 1 種樹脂；及

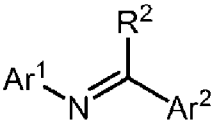
由下述式（A-1）表示且式（A-1）所具有之總碳數為 3～30 的化合物 A，


(A-1)

式（A-1）中，R^1 表示一價有機基，R^1 中的與式（A-1）中記載之氮原子的鍵結部位為碳原子，R^2 表示氫原子或一價有機基，R^3 表示一價有機基，R^2 與 R^3 可以鍵結而形成環結構。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之樹脂組成物，其含有由下述式（A-2）表示之化合物作為前述化合物 A，


(A-2)

式（A-2）中，Ar^1 及 Ar^2 分別獨立地為可以具有取代基之芳香族基且為在前述芳香族基的環員及前述取代基中的至少一處具有選自由氧原子、氮原子、硫原子及磷原子組成之群組中之至少 1 種原子之基，R^2 表示氫原子或一價有機基。

【請求項 3】

如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中

前述 Ar^1、前述 Ar^2 及前述 R^2 中的至少 1 個具有酚性羥基。

【請求項 4】

如請求項 2 所述之樹脂組成物，其中

前述 Ar^1、前述 Ar^2 及前述 R^2 中的至少 1 個具有雜環結構。

【請求項 5】

如請求項 1 至請求項 4 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂為聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物。

【請求項 6】

如請求項 1 至請求項 4 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有光聚合起始劑及聚合性化合物。

【請求項 7】

如請求項 1 至請求項 4 之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 8】

一種硬化物，其為使請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

【請求項 9】

一種積層體，其包含 2 層以上的由請求項 8 所述之硬化物構成之層，並且在前述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

【請求項 10】

一種硬化物的製造方法，其包括將請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

【請求項 11】

如請求項 10 所述之硬化物的製造方法，其包括：

曝光步驟，選擇性地對前述膜進行曝光；及

顯影步驟，使用顯影液對前述膜進行顯影而形成圖案。

【請求項 12】

如請求項 10 所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對前述膜進行加熱之加熱步驟。

【請求項 13】

一種積層體的製造方法，其包括請求項 10 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 14】

一種半導體元件的製造方法，其包括請求項 10 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 15】

一種半導體元件，其包含請求項 8 所述之硬化物。