202313572

(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 202313572 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111131170 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl.： *C07D211/22 (2006.01)* *C07D211/26 (2006.01)*
C07D241/04 (2006.01) *C09K3/00 (2006.01)*
C08K5/20 (2006.01) *C08K5/3435 (2006.01)*
C08K5/3462 (2006.01) *C08L101/00 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01) *G03F7/038 (2006.01)*
G03F7/039 (2006.01) *G03F7/075 (2006.01)*
B32B15/08 (2006.01) *H01L21/312 (2006.01)*
H01L23/522 (2006.01)

(30)優先權：2021/08/27 日本 2021-138592

(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：22 項 圖式數：0 共 199 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、半導體裝置的製造方法及半導體裝置、以及鹼產生劑

(57)摘要

本發明提供一種可獲得圖案矩形性優異之硬化物之樹脂組成物、硬化上述樹脂組成物而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括積層體的製造方法之半導體裝置的製造方法、及包含硬化物或積層體之半導體裝置。又，提供一種新型鹼產生劑。樹脂組成物包含樹脂、鹼產生劑及感光劑，鹼產生劑具有與特定有機基團鍵結之 2 個以上的醯胺基，鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

【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、半導體裝置的製造方法及半導體裝置、以及鹼產生劑

【中文】

本發明提供一種可獲得圖案矩形性優異之硬化物之樹脂組成物、硬化上述樹脂組成物而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括積層體的製造方法之半導體裝置的製造方法、及包含硬化物或積層體之半導體裝置。又，提供一種新型鹼產生劑。樹脂組成物包含樹脂、鹼產生劑及感光劑，鹼產生劑具有與特定有機基團鍵結之2個以上的醯胺基，鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

【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、半導體裝置的製造方法及半導體裝置、以及鹼產生劑

【技術領域】

【0001】 本發明係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、半導體裝置的製造方法及半導體裝置、以及鹼產生劑。

【先前技術】

【0002】 如今，在各種領域中，使用包含樹脂之樹脂組成物來應用樹脂材料。

例如，聚醯亞胺等環化樹脂由於耐熱性及絕緣性等優異，因此用於各種用途。作為上述用途，並沒有特別限定，若以實際安裝用半導體裝置為例，則可舉出作為絕緣膜、密封材料的素材或保護膜的利用。又，亦可用作可撓性基板的基底膜、覆蓋膜等。

【0003】 例如，在上述用途中，聚醯亞胺等環化樹脂以包含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使用。

例如藉由塗佈等將此類樹脂組成物適用於基材上形成感光膜，之後根據需要進行曝光、顯影、加熱等，由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佈方法等適用，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，此類製造上的適應性亦優異的觀點考慮，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，專利文獻 1 中記載有一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有以由特定化學式表示且藉由電磁波的照射和加熱產生鹼為特徵之鹼產生劑、以及藉由鹼性物質或藉由在鹼性物質存在下的加熱而向最終生成物的反應得到促進之高分子前驅物及上述鹼產生劑。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2011-089102 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圖案的圖案矩形性優異。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的在於提供一種可獲得圖案矩形性優異之硬化物之樹脂組成物、硬化上述樹脂組成物而成之硬化物、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、包括上述積層體的製造方法之半導體裝置的製造方法及包含上述硬化物或上述積層體之半導體裝置。

又，本發明的目的在於提供一種新型鹼產生劑。

【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，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

上述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

上述鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

＜2＞一種樹脂組成物，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

上述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

上述有機基團中的、連結上述羰基與上述羥基或上述羧基中至少一者之連結基為芳香族基、飽和脂肪族烴基或由該等的鍵結表示之基團、或者由芳香族基及飽和脂肪族烴基中的至少一者與-O-、-S-或-NR^N-的組合表示之基團。

＜3＞一種樹脂組成物，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

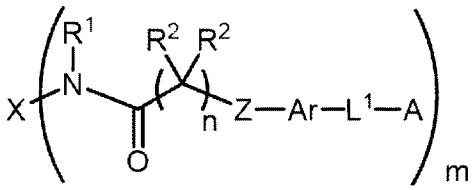
上述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

上述鹼產生劑在波長 365nm 處的莫耳吸光係數為 100mol^{-1}・L・cm^{-1} 以下。

＜4＞如＜1＞至＜3＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑為由下述式（1-1）表示之化合物。

[化學式 1]



(1-1)

式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示 0 以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或-NR^N-，R^N 分別獨立地表示氫原子或烴基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示羥基或羧基，m 表示 2 以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為-O-、-S-或-NR^N-。

＜5＞如＜4＞所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的上述 A 為羥基。

＜6＞如＜4＞或＜5＞所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的上述 R^1 中至少一者為 1 價有機基團。

＜7＞如＜4＞至＜6＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的上述 X 為飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團、或者由飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團與選自包括-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-及-NR^N-之群組中之至少 1 個結構的組合表示之基團。

＜8＞如＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂為環化樹脂或其前驅物。

＜9＞如＜1＞至＜8＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂包含選自包括具有乙烯性不飽和基之基團、環氧化物、氧環丁烷、醛及酮之群組中之至少 1 個基團。

＜10＞如＜1＞至＜9＞之任一項所述之樹脂組成物，其進一步包含光聚合起始劑作為上述感光劑。

＜11＞如＜1＞至＜10＞之任一項所述之樹脂組成物，其進一步包含聚合性化合物。

＜12＞如＜1＞至＜11＞之任一項所述之樹脂組成物，其包含環化樹脂或其前驅物作為上述樹脂且用於形成再配線層用層間絕緣膜。

＜13＞一種硬化物，其藉由硬化＜1＞至＜12＞之任一項所述之樹脂組成物而成。

＜14＞一種積層體，其包含 2 層以上由＜13＞所述之硬化物構成之層，在由上述硬化物構成之任意層彼此之間包含金屬層。

＜15＞一種硬化物的製造方法，其包括在基材上適用＜1＞至＜12＞之任一項所述之樹脂組成物來形成膜之膜形成步驟。

＜16＞如＜15＞所述之硬化物的製造方法，其包括對上述膜進行選擇性曝光之曝光步驟、及使用顯影液對上述膜進行顯影來形成圖案之顯影步驟。

＜17＞如＜15＞或＜16＞所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下加熱上述膜之加熱步驟。

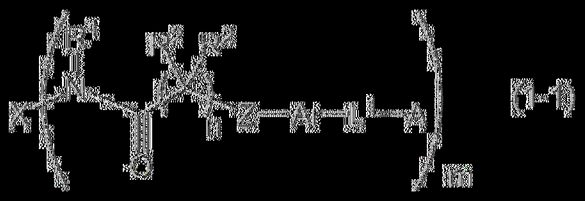
＜18＞一種積層體的製造方法，其包括＜15＞至＜17＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

<19> 一種半導體裝置的製造方法，其包括<15>至<17>之任一項所述之硬化物的製造方法或<18>所述之積層體的製造方法。

<20> 一種半導體裝置，其包含<13>所述之硬化物或<14>所述之積層體。

<21> 一種鹼產生劑，其由下述式（1-1）表示。

[化學式2]



式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或1價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或1價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示0以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或 $-NR^N-$，R^N 分別獨立地表示氫原子或烷基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示羰基或羧基，m 表示2以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成為單鍵，n 為0，且 Z 不會成為 -O-、-S-或 $-NR^N-$。

[發明效果]

[0009] 根據本發明，提供一種可獲得圖案矩形性優異之硬化物之樹脂組成物、硬化上述樹脂組成物而成之硬化物、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、包括上述積層體的製造方法之半導體裝置的製造方法及包含上述硬化物或上述積層體之半導體裝置。

又，根據本發明，提供一種新型鹼產生劑。

【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。

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

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

本說明書中之基團（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團（原子團）的同時亦包括具有取代基之基團（原子團）。例如，“烷基”不僅包括不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

本說明書中，只要沒有特別說明，則“曝光”不僅包括利用光的曝光，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，可舉出汞燈的明線光譜、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。

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。

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。

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，本說明書中，固體成分濃度為相對於組成物的總質量之溶劑以外的其他成分的質量百分率。

本說明書中，只要沒有特別說明，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。本說明書中，例如，利用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製），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）串聯使用作為管柱，藉此能夠求出重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）。只要沒有特別說明，該等分子量使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液進行測定。其中，溶解性低時等，THF 不適合作為洗提液時，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，只要沒有特別說明，GPC 測定中的檢測使用波長 254nm 的 UV 射線（紫外線）檢測器。

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，只要在所關注的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，在成為基準之層與上述其他層之間可進一步夾有第 3 層或第 3 元素，成為基準之層與上述其他層無需接觸。又，只要沒有特別說明，將對基材堆疊層之方向稱為“上”，或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”。此外，該等上下方向的設定是為了本說明書中的便利，在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦可以與鉛垂上朝向不同。

本說明書中，只要沒有特別說明，作為組成物中包含之各成分，組成物可以

包含屬於該成分的 2 種以上的化合物。又，只要沒有特別說明，組成物中的各成分的含量係指屬於該成分的所有化合物的合計含量。

本說明書中，只要沒有特別說明，溫度為 23℃，氣壓為 101,325Pa（1 氣壓），相對濕度為 50%RH。

本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0011】 （樹脂組成物）

本發明的第一態樣之樹脂組成物包含樹脂、鹼產生劑及感光劑，上述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，上述鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

【0012】 本發明的第二態樣之樹脂組成物包含樹脂、鹼產生劑及感光劑，上述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，上述有機基團中的、連結上述羰基與上述羥基或上述羧基中至少一者之連結基為芳香族基、飽和脂肪族烴基或由該等的鍵結表示之基團、或者由芳香族基及飽和脂肪族烴基中的至少一者與-O-、-S-或-NR^N-的組合表示之基團。

【0013】 本發明的第三態樣之樹脂組成物包含樹脂、鹼產生劑及感光劑，上述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，上述鹼產生劑在波長 365nm 處的莫耳吸光係數為 100mol^{-1}・L・cm^{-1} 以下。

【0014】 本發明中，將第一態樣之樹脂組成物、第二態樣之樹脂組成物及第三態樣之樹脂組成物亦簡單統稱為“樹脂組成物”。

又，將屬於本發明的第一態樣之樹脂組成物中包含之上述鹼產生劑及本發明的第二態樣之樹脂組成物中包含之上述鹼產生劑及本發明的第三態樣之樹脂組成物中包含之上述鹼產生劑中的任一種之鹼產生劑亦稱為“特定鹼產生劑”。

【0015】 本發明的樹脂組成物用於形成曝光用及顯影用感光膜為較佳，用於形成曝光用及使用包含有機溶劑之顯影液之顯影用膜為較佳。

本發明的樹脂組成物例如能夠用於形成半導體裝置的絕緣膜、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包含環化樹脂或其前驅物作為樹脂且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正型顯影用感光膜，亦可以用於形成負型顯影用感光膜。

本發明中，在曝光及顯影中，負型顯影係指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。

【0016】 根據本發明的樹脂組成物，可獲得圖案矩形性優異之硬化膜。

獲得上述效果之機理尚不明確，但推測為如下。

【0017】 一直以來，已知作為樹脂組成物中的鹼產生劑，使用具有 2 個以上醯胺基之鹼產生劑。

例如，專利文獻 1 中記載之鹼產生劑具有乙烯性不飽和鍵的一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之結構。

上述結構例如在波長 300～410nm 處的吸光度高。因此，在感光劑的曝光時，會導致曝光光的一部分亦被上述鹼產生劑吸收，曝光、顯影後的圖案有時不易成為矩形形狀（圖案矩形性差）。

本發明的第一態樣之特定鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

因此，認為本發明的第一態樣之特定鹼產生劑在 300～410nm 處的吸光度低，根據本發明的第一態樣之樹脂組成物，可獲得圖案矩形性優異之硬化物。

本發明的第二態樣之特定鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，上述有機基團中的、連結上述羰基與上述羥基或上述羧基中至少一者之連結基為芳香族基、飽和脂肪族烴基或由該等的鍵結表示之基團、或者由芳香族基及飽和脂肪族烴基中的至少一者與-O-、-S-或-NR^N-的組合表示之基團。認為此類有機基團在波長 300～410nm 處的吸光度低。

因此，認為本發明的第二態樣之特定鹼產生劑在 300～410nm 處的吸光度低，根據本發明的第二態樣之樹脂組成物，可獲得圖案矩形性優異之硬化物。

本發明的第三態樣之特定鹼產生劑在波長 365nm 處的莫耳吸光係數為 100mol^{-1}・L・cm^{-1} 以下。

因此，認為本發明的第三態樣之特定鹼產生劑在 300～410nm 處的吸光度低，根據本發明的第三態樣之樹脂組成物，可獲得圖案矩形性優異之硬化物。

又，本發明的第一態樣～第三態樣之特定鹼產生劑產生具有 2 個以上的胺基之鹼為較佳。

在此，認為藉由具有 2 個以上胺基，由鹼引起的反應（例如，前驅物的環化

反應或根據需要包含之聚合性化合物等的硬化反應）在圖案中進行得更均勻，由此推測圖案形狀進一步優異。

【0018】 又，如上所述，藉由使用波長 300～410nm 處的吸光度低之結構的本發明的特定鹼產生劑，感光劑變得容易感光，因此，推測例如膜中的樹脂、根據需要包含之聚合性化合物等的聚合容易進行，耐藥品性提高。

進而，認為由特定鹼產生劑產生具有 2 個以上的上述胺基，上述鹼的胺基與樹脂進行反應而使樹脂交聯，耐藥品性進一步提高。

此外，認為如上所述圖案中的基於鹼的反應容易均勻地進行，其結果硬化物的斷裂伸長率及與金屬的密接性亦優異。

【0019】 在此，專利文獻 1 中未記載包含特定鹼產生劑之樹脂組成物。

【0020】 以下，對本發明的樹脂組成物中包含之成分進行詳細說明。

【0021】 ＜樹脂＞

本發明的樹脂組成物包含樹脂。

作為樹脂，並沒有特別限定，例如可舉出以往的圖案形成用組成物中使用的樹脂，包含選自包括環化樹脂及其前驅物之群組中之至少 1 種樹脂（特定樹脂）為較佳，包含環化樹脂的前驅物為更佳。

又，本發明的樹脂包含選自包括具有乙烯性不飽和基之基團、環氧化物、氧環丁烷、醛及酮之群組中之至少 1 個基團為較佳。

藉由包含上述基團，有時具有 2 個以上的由特定鹼產生劑產生之胺基之鹼與樹脂形成交聯，耐藥品性等提高。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可舉出乙烯基、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團（例如，乙烯基苯基等）、（甲

基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基等，具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基團、（甲基）丙烯醯胺基或（甲基）丙烯醯氧基為較佳，（甲基）丙烯醯氧基為更佳。

【0022】 在此，本發明的樹脂組成物滿足下述條件 1 及條件 2 中的至少一者為較佳。又，滿足下述條件 1 及條件 2 兩者亦為本發明的較佳態樣之一。

條件 1：樹脂具有自由基聚合性基

條件 2：進一步包含具有自由基聚合性基之聚合性化合物

【0023】 環化樹脂係在主鏈結構中包含醯亞胺環結構或噁唑環結構之樹脂為較佳。

本發明中，主鏈係指樹脂分子中相對最長的鍵結鏈。

作為環化樹脂，可舉出聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物係指化學結構藉由外部刺激發生變化而成為環化樹脂之樹脂，化學結構藉由熱發生變化而成為環化樹脂之樹脂為較佳，藉由利用熱產生閉環反應形成環結構來成為環化樹脂之樹脂為更佳。

作為環化樹脂的前驅物，可舉出聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物等。

亦即，本發明的樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺、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之群組中之至少 1 種樹脂（特定樹脂）作為特定樹脂為較佳。

本發明的樹脂組成物包含聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂為較佳。

又，特定樹脂具有聚合性基為較佳，包含自由基聚合性基為更佳。

特定樹脂具有自由基聚合性基時，本發明的樹脂組成物包含後述自由基聚

合起始劑為較佳，包含後述自由基聚合起始劑且包含後述自由基交聯劑為更佳。能夠根據需要進一步包含後述增感劑。例如，由此類本發明的樹脂組成物形成負型感光膜。

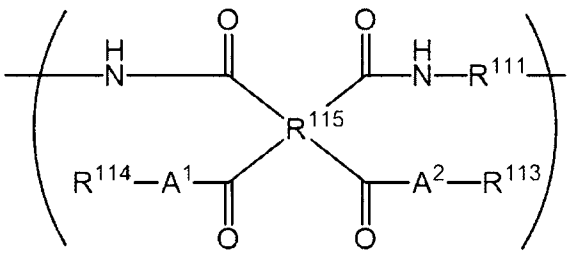
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

特定樹脂具有酸分解性基時，本發明的樹脂組成物包含後述光酸產生劑為較佳。例如，由此類本發明的樹脂組成物形成作為化學增幅型的正型感光膜或負型感光膜。

【0024】 〔聚醯亞胺前驅物〕

本發明中使用之聚醯亞胺前驅物並不特別限定其種類等，但包含由下述式（2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 3]



(2)

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

【0025】 式（2）中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NH-，氧原子為較佳。

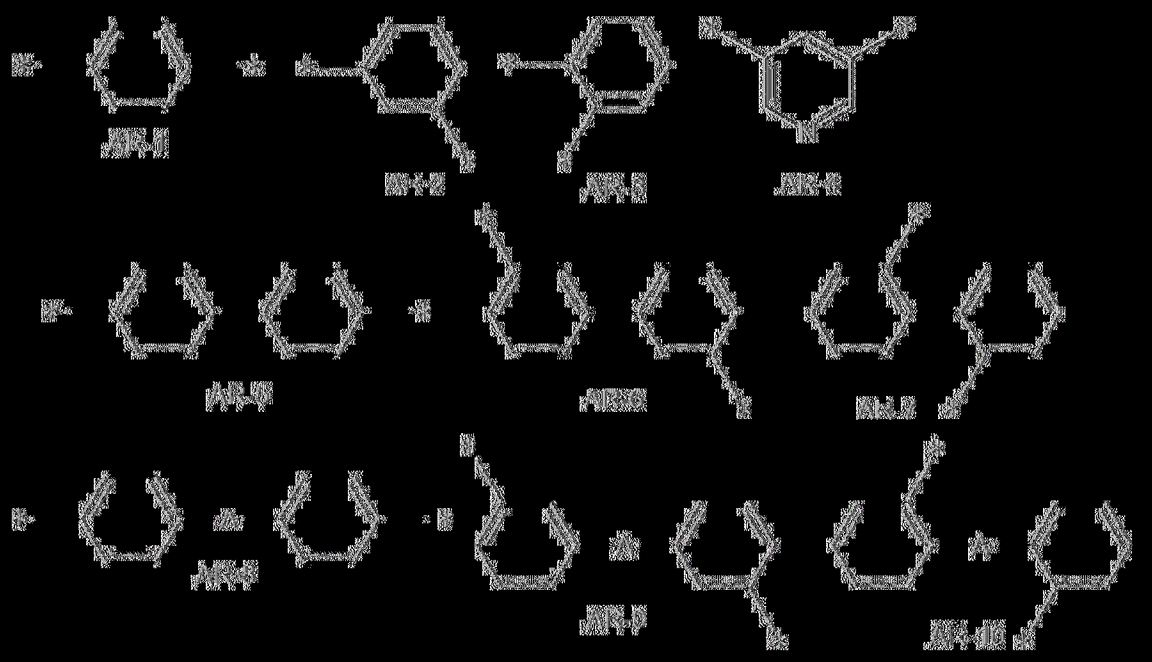
式（2）中的 R^{111} 表示 2 價有機基團。作為 2 價有機基團，可例示直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及包含芳香族基之基團，碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等的組合構成之基團為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基之基團為更佳。上述直

鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被包含雜原子之基團取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被包含雜原子之基團取代。作為本發明的較佳實施形態，可例示由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示之基團，特佳為由-Ar-L-Ar-表示之基團。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團。該等的較佳範圍如上所述。

【0026】 R^{111} 由二胺衍生為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中使用之二胺，可舉出直鏈或支鏈脂肪族、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，包含碳數 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團之二胺為較佳，包含碳數 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包含雜原子之基團取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被包含雜原子之基團取代。作為包含芳香族基之基團的例子，可舉出下述基團。

【0027】 [化學式 4]



式中，A 表示單鍵或 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－、C（＝O）－、S－、SO_2－、NHCO 或該等的組合之基團為較佳，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 SO_2 之基團為更佳，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。

[0028] 作為二胺，具體而言可舉出選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷及 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（胺基甲基）環己烷、雙-（4-胺基環己基）甲烷、雙-（3-胺基環己基）甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺或對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-及 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-及 3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-或 3,3'-二胺基二苯甲烷、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-及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、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、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、1,4-雙（4-胺基苯基）八氟丁烷、1,5-雙（4-胺基苯基）十氟戊烷、1,7-雙（4-胺基苯基）十四氟庚烷、2,2-雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-雙（三氟甲基）苯基]六氟丙烷、對雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲

基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、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’-六氟聯甲苯胺及4,4’-二胺基四聯苯中之至少1種二胺。

[0029] 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。

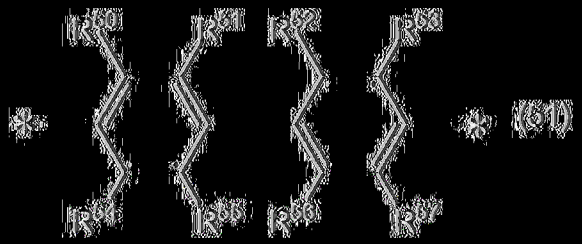
[0030] 又，亦可較佳地使用國際公開第2017/038598號的0032～0034段中記載之在主鏈上具有2個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

[0031] 從所獲得之有機膜的柔軟性的觀點予考慮，R^{111} 由-Ar-L-Ar-表示為較佳。其中，Ar分別獨立地為芳香族基，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團。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。

[0032] 又，從i射線透射率的觀點予考慮，R^{111} 為由下述式(51)或式(61)表示之2價有機基團為較佳。尤其，從i射線透射率、易獲得性的觀點予考慮，由式（61）表示之2價有機基團為更佳。

式（51）

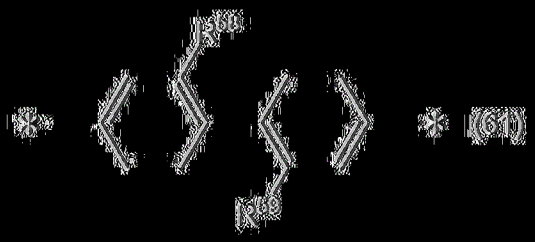
[化學式5]



式（51）中，R^{50}～R^{57}分別獨立地為氫原子、氟原子或1價有機基團，R^{50}～R^{57}中的至少一者為氟原子、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1價有機基團，可舉出碳數1～10（較佳為碳數1～6）的未經取代之烷基、碳數1～10（較佳為碳數1～6）的氟化烷基等。

[化學式6]



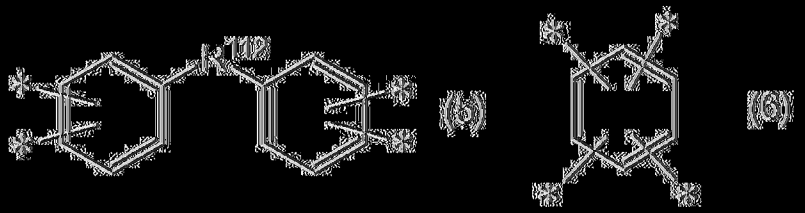
式（61）中，R^{58}及R^{59}分別獨立地為氫原子、甲基或三氟甲基，*分別獨立地表示與式（2）中的氮原子的鍵結部位。

作為賦予式（51）或（61）的結構之二胺，可舉出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。

[0033] 式（2）中的R^{115}表示4價有機基團。作為4價有機基團，包含芳香環之4價有機基團為較佳，由下述式（5）或式（6）表示之基團為更佳。

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7]



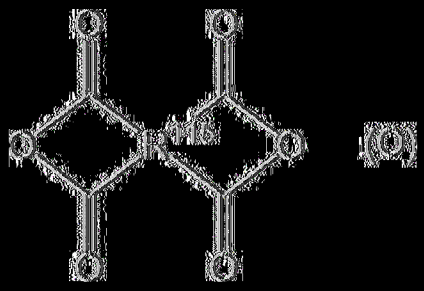
式（5）中，R^{112}為單鍵或2價連結基，單鍵或連結基可以被氟原子取代之碳

數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-及-NHCO-、以及該等的組合之基團為較佳，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-中之基團為更佳，選自包括-CH_2-、-$C(CF_3)_2$-、-$C(CH_3)_2$-、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-之群組中之 2 價基團為進一步較佳。

[0034] 具體而言，R^{115}可舉出從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘留之四羧酸殘基等。作為屬於R^{115}之結構，聚醯亞胺前驅物可以僅包含 1 種四羧酸二酐殘基，亦可以包含 2 種以上。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式 8]



式（O）中，R^{115}表示 4 價有機基團。R^{115}與式（2）中的R^{115}的含義相同，較佳範圍亦相同。

[0035] 作為四羧酸二酐的具體例，可舉出焦蜜石酸二酐（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'-氧雙鄰苯二甲酸二酐、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。

【0036】 又，作為較佳例，亦可舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中記載之四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）。

【0037】 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}，可舉出雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0038】 式(2)中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團。作為 1 價有機基團，包含直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基為較佳，兩者均包含聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含 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團，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧環丁烷基、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團為較佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可舉出乙烯基、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團（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）表示之基團等，由下述式（III）表示之基團為較佳。

【0039】 [化學式 9]



(III)

[0040] 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}的較佳例可舉出乙烯基、丙烯基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基等的伸烷基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、聚伸烷氧基，乙烯基、丙烯基等伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、環己二基、聚伸烷氧基為更佳，乙烯基、丙烯基等伸烷基或聚伸烷氧基為進一步較佳。

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團。聚伸烷氧基中包含之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同或不同。

聚伸烷氧基包含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，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（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為特佳，2為最佳。

又，上述伸烷基可以具有取代基。作為較佳之取代基，可舉出烷基、芳基、

鹵素原子等。

又，聚伸烷氧基中包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考慮，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團為較佳，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之基團中，乙烯氧基和丙烯氧基可以無規排列，可以形成嵌段來排列，亦可以排列成交替等圖案狀。該等基團中的乙烯氧基等的重複數的較佳態樣如上所述。

【0041】 式（2）中，在 R^{113} 為氫原子的情況或 R^{114} 為氫原子的情況下，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鹽。作為此類具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可舉出 N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯酸酯。

【0042】 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並產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基，則並沒有特別限定，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考慮，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可舉出三級丁氧基羰基、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考慮，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

【0043】 又，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

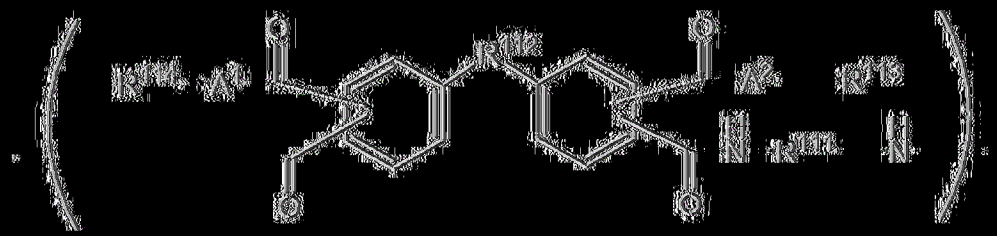
物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

[0044] 又，以提高與基板的密接性為目的，紫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，可舉出雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等。

[0045] 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，在本發明中使用之紫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。藉由紫醯亞胺前驅物包含由式（2-A）表示之重複單元，能夠進一步增加曝光寬容度的幅度。

式（2-A）

[化學式 10]



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 2 價有機基團，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者為包含聚合性基之基團，兩者均為包含聚合性基之基團為較佳。

[0046] A^1、A^2、R^{111}、R^{113} 及 R^{114} 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} 與式（5）中的 R^{112} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

[0047] 紫醯亞胺前驅物可以包含 1 種由式（2）表示之重複單元，亦可以包含 2 種以上。又，可以包含由式（2）表示之重複單元的結構異構物。又，除上述式（2）的重複單元以外，紫醯亞胺前驅物當然亦可以包含其他種類的重

複單元。

【0048】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可舉出由式(2)表示之重複單元的含量為總重複單元的 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%為特佳。上述合計含量的上限並沒有特別限定，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。

【0049】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量(Mw)較佳為 5,000～100,000，更佳為 10,000～50,000，進一步較佳為 15,000～40,000。又，數量平均分子量(Mn)較佳為 2,000～40,000，更佳為 3,000～30,000，進一步較佳為 4,000～20,000。

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沒有特別限定，例如，7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

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，樹脂組成物包含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為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺前驅物作為 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。

【0050】 〔聚醯亞胺〕

用於本發明之聚醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯亞胺，亦可以為在以有機溶劑為主成分之顯影液中可溶解之聚醯亞胺。

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 以上的聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上的聚醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上的聚醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並沒有特別限定，100g 以下為較佳。

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

本說明書中，“主鏈”表示在構成樹脂之高分子化合物的分子中相對最長的鍵結鏈，“側鏈”表示除其以外的鍵結鏈。

【0051】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有氟原子亦較佳。

氟原子例如包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳，作為氟化烷基而包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 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。

【0052】 -矽原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有矽原子亦較佳。

矽原子例如包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳，作為後述有機改質（聚）矽氧烷結構而包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 包含為更佳。

又，上述矽原子或上述有機改質（聚）矽氧烷結構可以在聚醯亞胺的側鏈包含，但在聚醯亞胺的主鏈包含為較佳。

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。

【0053】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，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，在側鏈具有為較佳。

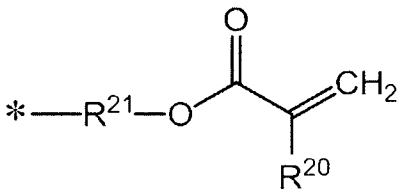
上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之基團而包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 為更佳。

該等中，乙烯性不飽和鍵包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之基團而包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 包含為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等具有直接鍵結於芳香環之可以被取代的乙烯基之基團、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（IV）表示之基團等。

【0054】 [化學式 11]



(IV)

【0055】 式（IV）中，R^{20} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或

中其為較佳。

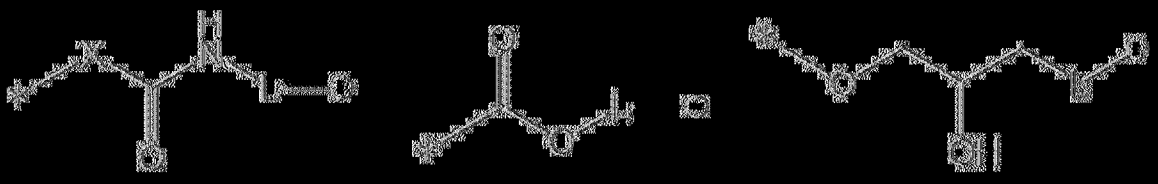
[0056] 式（IV）中，R^{21}表示碳數2～12的伸烷基、-O-CH_2CH（OH）CH_2-、-C（=O）O-、-O（C=O）NH-、碳數2～30的（聚）伸烷氧基（伸烷基的碳數為2～12為較佳，2～6為更佳，2或3為特佳；重複數為1～12為較佳，1～6為更佳，1～3為特佳）或將該等組合2個以上而成之基團。

又，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。

[0057] 該等中，R^{21}為由下述式（R1）～式（R3）中的任一個表示之基團為較佳，由式（R1）表示之基團為更佳。

[化學式12]



式（R1）～（R3）中，L表示單鍵或碳數2～12的伸烷基、碳數2～30的（聚）伸烷氧基或將該等鍵結2個以上而成之基團，X表示氧原子或硫原子，*表示與其他結構的鍵結部位，o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，L中的碳數2～12的伸烷基或碳數2～30的（聚）伸烷氧基的較佳態樣與上述R^{21}中的碳數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，*與式（IV）中的*的含義相同，較佳態樣亦相同。

由式（R1）表示之結構例如可藉由使酚性羥基等具有羥基之聚醯亞胺與具有異氰酸基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯等）進行反應來獲得。

由式（R2）表示之結構例如可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）進行反應來獲得。

由式（R3）表示之結構例如可藉由使酚性羥基等具有羥基之聚醯亞胺與具有環氧丙基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸環氧丙酯等）進行反應來獲得。

【0058】 式（IV）中，*表示與其他結構的鍵結部位，與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0059】 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。

【0060】 -具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基-

聚醯亞胺可以包含除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基，可舉出環氧基、氧環丁烷基等環狀醚基、甲氧基甲基等的烷氧基甲基、羥甲基等。

例如，具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基包含於後述由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之除了具有乙烯性不飽和鍵之基團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。

【0061】 -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）的 R^{113} 及 R^{114} 中說明的酸分解性基相同，較佳態樣亦相同。

極性轉換基例如包含於由後述式（4）表示之重複單元中的 R^{131}、R^{132}、聚醯亞胺的末端等。

【0062】 -酸值-

將聚醯亞胺用於鹼顯影時，從提高顯影性的觀點考慮，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。

又，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。

又，在使用以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影（例如，後述“溶劑顯影”）中使用聚醯亞胺時，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測定，例如，藉由記載於 JIS K 0070:1992 中的方法測定。

又，作為包含在聚醯亞胺中的酸基，從兼顧保存穩定性及顯影性的觀點考慮，pKa 為 0～10 的酸基為較佳，3～8 的酸基為更佳。

pKa 係考慮由酸釋放氫離子之解離反應並藉由其負常用對數 pKa 表示其平衡常數 Ka 者。本說明書中，只要沒有特別說明，則將 pKa 設為基於 ACD/ChemSketch（註冊商標）之計算值。或者，可以參考日本化學會編“改訂 5 版 化學便覽 基礎篇”中記載之值。

又，酸基例如為磷酸等多元酸的情況下，上述 pKa 為第一解離常數。

作為此類酸基，紫醌亞胺包含選自包括羧基及酚性羥基之群組中之至少 1 種為較佳，包含酚性羥基為更佳。

[0063] 酚性羥基

從使其於鹼顯影液之顯影速度適當的觀點考慮，紫醌亞胺具有酚性羥基為較佳。

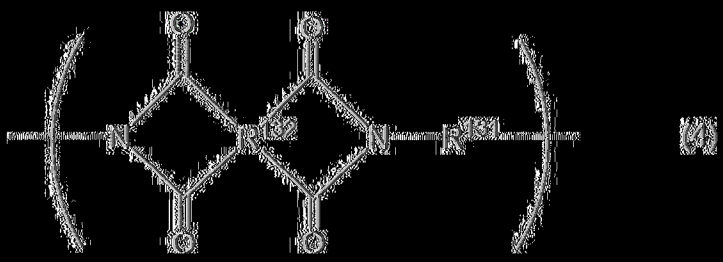
紫醌亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含於由後述式(4)表示之重複單元中的 R^{132} 或由後述式(4)表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳。

相對於紫醌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。

[0064] 作為本發明中使用之紫醌亞胺，只要為具有醌亞胺結構之高分子化合物，則並沒有特別限定，包含由下述式（4）表示之重複單元為較佳。

[化學式 13]

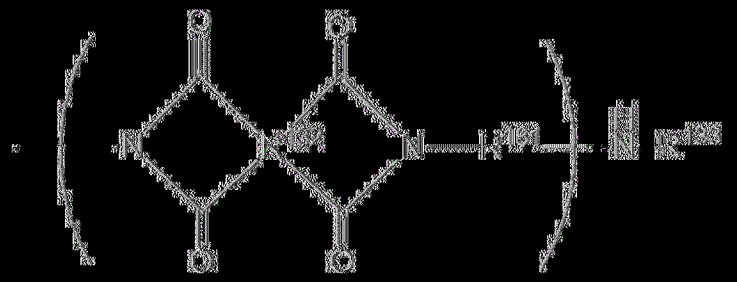


式（4）中，R^{131} 表示 2 價有機基團，R^{132} 表示 4 價有機基團。

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，亦可以如下述式（4-1）或式（4-2）所示，位於紫醌亞胺的末端。

式（4-1）

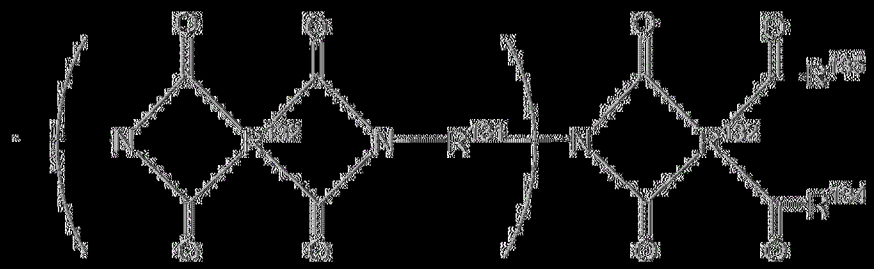
[化學式 14]



式（4-1）中，R^{133}為聚合性基，其他基團與式（4）的含義相同。

式（4-2）

[化學式 15]



R^{134}及R^{135}中的至少一者為聚合性基，不是聚合性基的情況下為有機基團，其他基團與式（4）的含義相同。

[0065] 作為聚合性基，可舉出包含上述乙烯性不飽和鍵之基團或包含上述乙烯性不飽和鍵之基團以外的交聯性基。

R^{131}表示2價有機基團。作為2價有機基團，可例示與式（2）中的R^{111}相同者，較佳範例亦相同。

又，作為R^{131}，可舉出去除二胺的胺基後殘留之二胺殘基。作為二胺，可舉出脂肪族、環式脂肪族或芳香族二胺等。作為具體例，可舉出裝醯出胺前驅物的式（2）中的R^{111}的例子。

[0066] 從更有效地抑制烯戊時產生凝固的觀點考慮，R^{131}為在主鏈具有至少2個伸烷基二醇單元之二胺殘基為較佳。更佳為在一分子中共計包含2個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺、進一步較佳為上述二胺不包含芳香環之二胺殘基。

【0067】 作為在一分子中共計包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺，可舉出 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 Corporation 製）、1-（2-（2-（2-胺基丙氧基）乙氧基）丙氧基）丙烷-2-胺、1-（1-（1-（2-胺基丙氧基）丙烷-2-基）氧基）丙烷-2-胺等，但並不限定於該等。

【0068】 R^{132} 表示 4 價有機基團。作為 4 價有機基團，可例示與式（2）中的 R^{115} 相同者，較佳範圍亦相同。

例如，作為 R^{115} 例示之 4 價有機基團的 4 個鍵結鍵與上述式（4）中的 4 個 -C（=O）-部分鍵結而形成縮合環。

【0069】 又，R^{132} 可舉出從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘留之四羧酸殘基等。作為具體例，可舉出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考慮，R^{132} 為具有 1～4 個芳香環之芳香族二胺殘基為較佳。

【0070】 在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者上具有 OH 基亦較佳。更具體而言，作為 R^{131}，可舉出 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}，可舉出上述（DAA-1）～（DAA-5）作為更佳例。

【0071】 又，聚醯亞胺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。

【0072】 又，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，可舉出雙（3-胺基丙基）四甲

基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等。

【0073】 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，聚醯亞胺的主鏈末端被單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、活性單酯化合物等封端劑封端為較佳。該等中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可舉出苯胺、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。

【0074】 -醯亞胺化率（閉環率）-

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點考慮，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沒有特別限定，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，求出源自醯亞胺結構之吸收峰亦即 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，再次測定紅外吸收光譜，求出 1377cm^{-1}附近的峰強度 P2。利用所獲得之峰強度 P1、P2，根據下述式，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

【0075】 聚醯亞胺可以具有由包含全部為 1 種 R^{131} 或 R^{132} 之上述式（4）表示之重複單元，亦可以具有由包含 2 個以上不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式（4）表示之重複單元。又，聚醯亞胺除了包含由上述式（4）表示之重複單元以外，亦可以包含其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，例如，可舉出由上述式（2）表示之重複單元等。

【0076】 例如，聚醯亞胺能夠利用在低溫中使四羧酸二酐與二胺（將一部分取代為單胺亦即封端劑）反應之方法、在低溫中使四羧酸二酐（將一部分取代為酸酐或單醯氯化合物或活性單酯化合物亦即封端劑）與二胺反應之方法、藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後使其在二胺（將一部分取代為單胺亦即封端劑）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醯氯化剩餘的二羧酸並使其與二胺（將一部分取代為單胺亦即封端劑）反應之方法等方法獲得聚醯亞胺前驅物，並將其利用藉由習知之醯亞胺化反應法完全醯亞胺化之方法或者中途停止醯亞胺化反應並導入一部分醯亞胺結構之方法，藉由進一步混合完全醯亞胺化之聚合物及其聚醯亞胺前驅物來導入一部分醯亞胺結構之方法合成。又，亦能夠適用其他公知的聚醯亞胺的合成方法。

【0077】 聚醯亞胺的重量平均分子量（Mw）較佳為 5,000～100,000，更佳為 10,000～50,000，進一步較佳為 15,000～40,000。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彎性。為了獲得機械特性（例如，斷裂伸長率）優異之有機膜，重量平均分子量為 15,000 以上為特佳。

又，聚醯亞胺的數平均分子量（Mn）較佳為 2,000～40,000，更佳為 3，000～30,000，進一步較佳為 4,000～20,000。

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

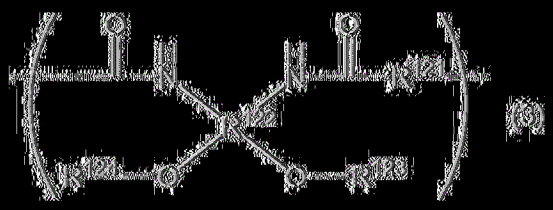
上為進一步較佳。紫醯亞胺的分子量的分散度的上限值並沒有特別限定，例如，7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

又，樹脂組成物包含複數種紫醯亞胺作為特定樹脂時，至少 1 種紫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為較佳。又，將上述複數種紫醯亞胺作為 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。

[0078]　〔紫苯并噁唑前驅物〕

關於本發明中使用之紫苯并噁唑前驅物，對其結構並沒有特別限定，較佳為包含由下述式（3）表示之重複單元。

[化學式 16]



式（3）中，R^{121} 表示 2 價有機基團，R^{122} 表示 4 價有機基團，R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團。

[0079]　式（3）中，R^{123} 及 R^{124} 分別與式（2）中的 R^{113} 的含義相同，較佳範圍亦相同。亦即，至少 1 個為聚合性基為較佳。

式（3）中，R^{121} 表示 2 價有機基團。作為 2 價有機基團，包含脂肪族基及芳香族基中的至少一者之基團為較佳。作為脂肪族基，直鏈脂肪族基為較佳。R^{121} 為二羧酸殘基為較佳。二羧酸殘基可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

[0080]　作為二羧酸殘基，包含脂肪族基之二羧酸及包含芳香族基之二羧酸殘基為較佳，包含芳香族基之二羧酸殘基為更佳。

作為包含脂肪族基之二羧酸，包含直鏈或支鏈（較佳為直鏈）的脂肪族基之二羧酸為較佳，由直鏈或支鏈（較佳為直鏈）的脂肪族基和2個COOH構成之二羧酸為更佳。直鏈或支鏈（較佳為直鏈）的脂肪族基的碳數為2～30為較佳，2～25為更佳，3～20為進一步較佳，4～15為更進一步較佳，5～10為特佳。直鏈脂肪族基為伸烷基為較佳。

作為包含直鏈脂肪族基之二羧酸，可舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二異丙基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸、以及由下述式表示之二羧酸等。

[0081] [化學式17]

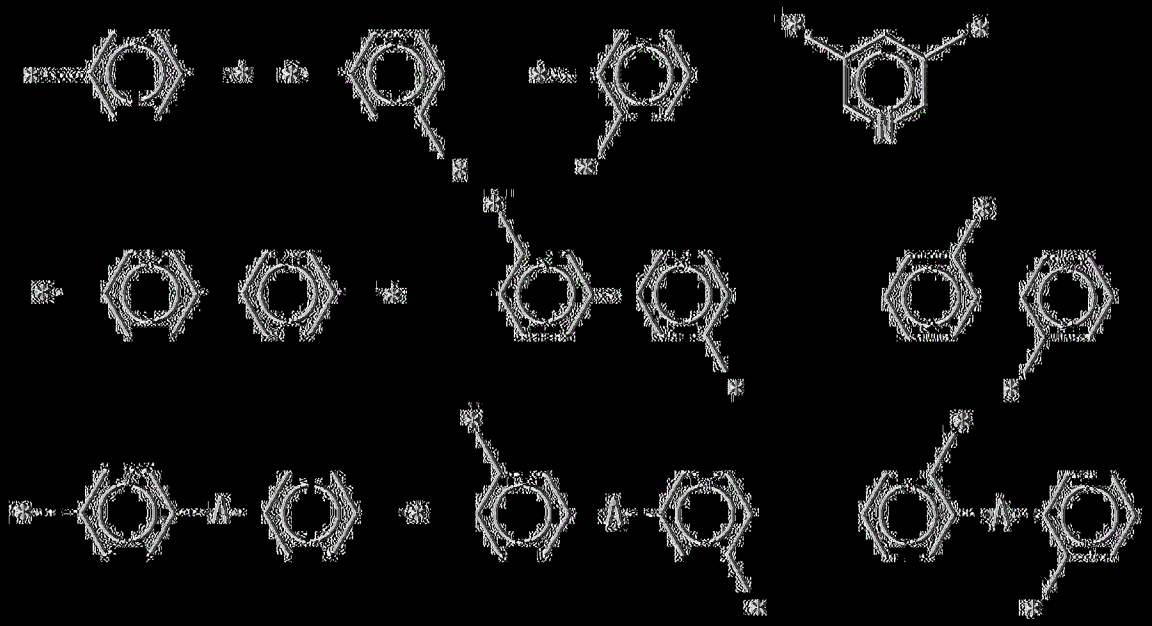


（式中，X為碳數1～6的烷基，n為1～6的整數。）

[0082] 作為包含芳香族基之二羧酸，具有以下芳香族基之二羧酸為較佳，

佳。其中具有以下芳香族基之基團和 2 個 COOH 構成之二羧酸為更佳。

[0083] [化學式 18]



式中，A 表示選自包括 CH_2、O、S、SO_2、CO、NHCO、$C(CF_3)_2$ 及 $C(CH_3)_2$ 之群組中之 2 價基團，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[0084] 作為包含芳香族基之二羧酸的具體例，可舉出 4,4'-二羧基二苯甲酸及 4,4'-二羧基二苯醚、對苯二甲酸。

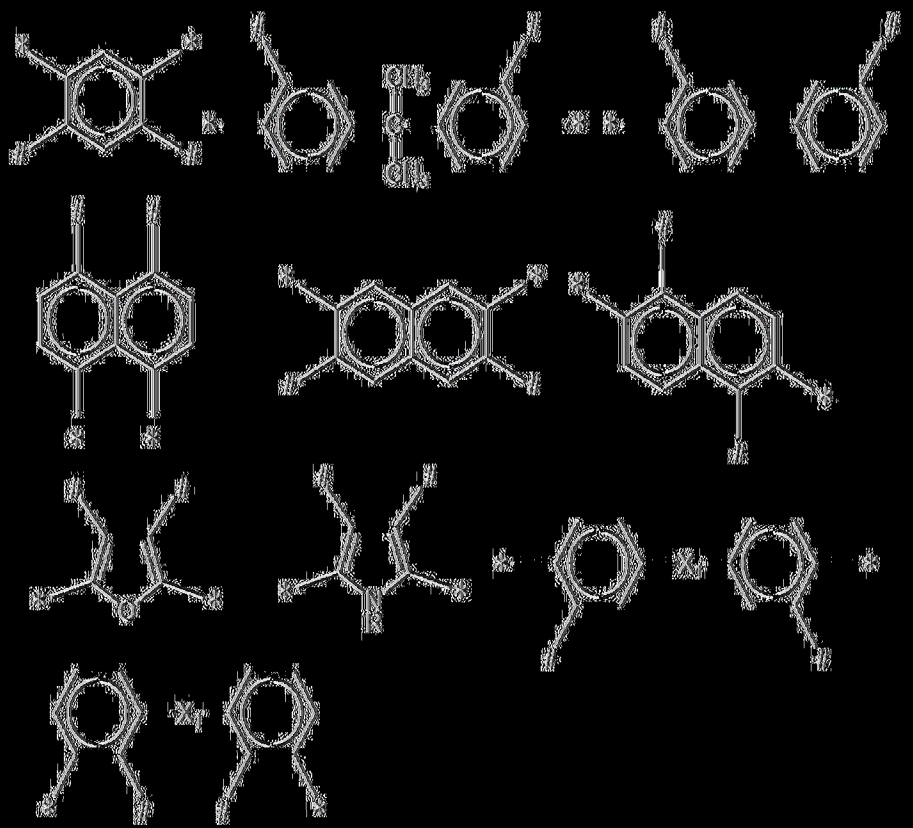
[0085] 式（3）中，R^{122} 表示 4 價有機基團。作為 4 價有機基團，與上述式（2）中的 R^{115} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

又，R^{122} 為源自雙胺基苯酚衍生物之基團為較佳，作為源自雙胺基苯酚衍生物之基團，例如，可舉出 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯基、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯基、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基碸、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基碸、雙（3-胺基-4-羥基苯基）甲烷、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、2,2-雙（4-胺基-3-羥基苯基）六氟丙烷、雙（4-胺基-3-羥基苯基）甲烷、2,2-雙（4-胺基-3-羥基苯基）丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯醚、

3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯醚、1,4-二胺基-2,5-二羥苯、1,3-二胺基-2,4-二羥苯、1,3-二胺基-4,6-二羥苯等。該等雙胺基苯酚可以單獨使用或混合使用。

[0086] 在雙胺基苯酚衍生物中，具有下述芳香族基之雙胺基苯酚衍生物為較佳。

[0087] [化學式 19]

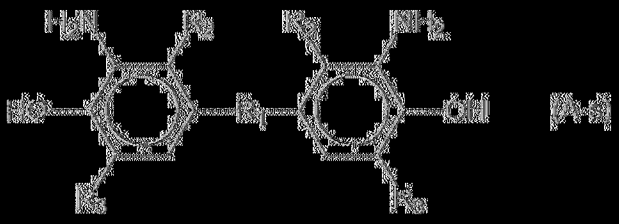


式中，X_1表示 O、S、C（CF_3）$_2$、CH_2、SO_2、NHCO，*及#分別表示與其他結構的鍵結部位。R 表示氫原子或 1 價取代基，氫原子或烷基為較佳，氫原子或烷基為更佳。又，R^{122}為由下述式表示之結構亦較佳。R^{122}為由下述式表示之結構時，共計 4 個*及#中，任意 2 個為與式（3）中的 R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位且另 2 個為與式(3)中的 R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位為較佳，2 個*為與式（3）中的 R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位且 2 個#為與式（3）中的 R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位或 2 個*為與式（3）中的 R^{122}所鍵結之氧原子的

鍵結部位且2個#為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位為更佳，2個*為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位且2個#為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位為進一步較佳。

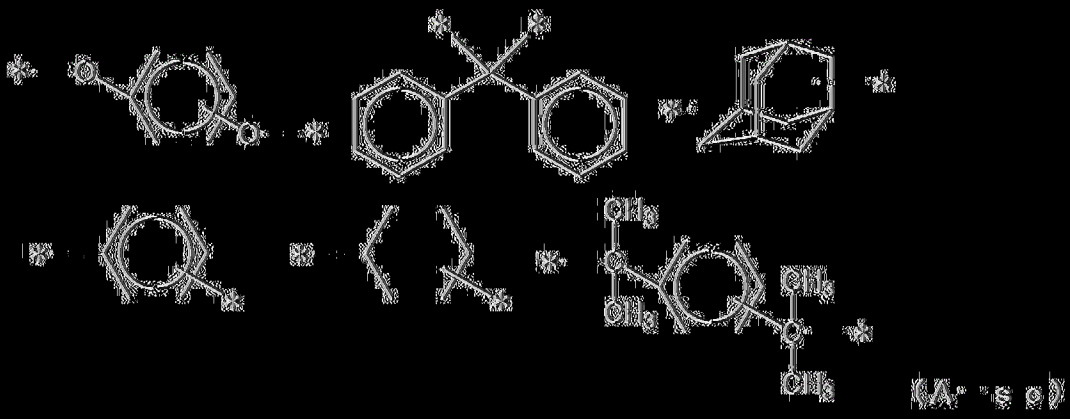
[0088] 雙胺基苯酚衍生物為由式（A-s）表示之化合物亦較佳。

[化學式20]



[0089] 式（A-s）中，R_1為選自包括氫原子、羥基、取代羥基、-O-、-S-、$-SO_2-$、-CO-、-NHCO-、單鍵或下述式（A-sc）之群組中之有機基團。R_2為氫原子、烷基、烯氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，可以相同，亦可以不同。R_3為氫原子、直鏈或支鏈的烷基、烯氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，可以相同，亦可以不同。

[0090] [化學式21]



（式（A-sc）中，*表示與由上述式（A-s）表示之雙胺基苯酚衍生物的胺基苯酚基的芳香環鍵結。）

[0091] 認為在上述式（A-s）中，在酚性羥基的鄰位亦即在R_3亦具有取

代基會使醯胺基的羰基碳與羥基的距離更接近，並且從進一步提高低溫下硬化時環化率變高的效果方面考慮為特佳。

【0092】 又，在上述式（A-s）中，R_2 為烷基且 R_3 為烷基的情況下能夠維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時環化率高的效果，因此較佳。

【0093】 又，在上述式（A-s）中，R_1 為伸烷基或取代伸烷基為進一步較佳。作為與 R_1 相關之伸烷基及取代伸烷基的具體例，可舉出碳數 1～8 的直鏈狀或支鏈狀烷基，其中，從維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時環化率高之效果的同時在溶劑中具有充分的溶解性且能夠獲得均衡優異之聚苯并噁唑前驅物的方面考慮，$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$為更佳。

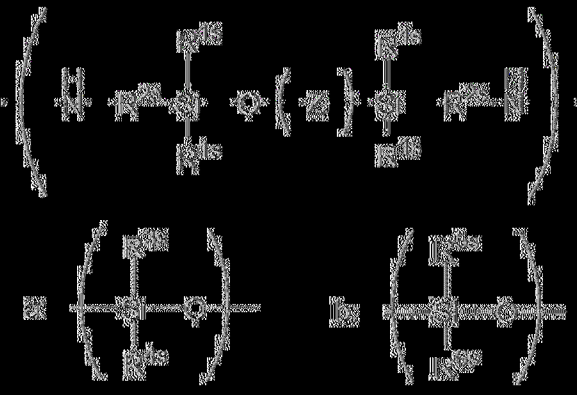
【0094】 作為由上述式（A-s）表示之雙胺基苯酚衍生物的製造方法，例如，能夠參考日本特開 2013-256506 號公報的 0085～0094 段及實施例 1（0189～0190 段），該等內容編入本說明書中。

【0095】 作為由上述式（A-s）表示之雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可舉出日本特開 2013-256506 號公報的 0070～0080 段中記載之內容，該等內容編入本說明書中。當然並不限定於該等。

【0096】 除上述式（3）的重複單元以外，聚苯并噁唑前驅物亦可以包含其他種類的重複單元。

從能夠抑制伴隨閉環產生之翹曲的方面考慮，聚苯并噁唑前驅物包含由下述式（SL）表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元為較佳。

【0097】 [化學式 22]



式（SL）中，Z具有a結構和b結構，R^{1s}為氫原子或碳數1～10的烴基，R^{2s}為碳數1～10的烴基，R^{3s}、R^{4s}、R^{5s}、R^{6s}中的至少一者為芳香族基，剩餘部分為氫原子或碳數1～30的有機基團且分別可以相同，亦可以不同。a結構及b結構的聚合可以為嵌段聚合或無規聚合。關於Z部分的莫耳%，a結構為5～95莫耳%，b結構為95～5莫耳%，a+b為100莫耳%。

[0098] 式（SL）中，作為較佳之Z，可舉出b結構中的R^{5s}及R^{6s}為苯基者。又，由式（SL）表示之結構的分子量為400～4,000為較佳，500～3,000為更佳。藉由將上述分子量設為上述範圍，能夠更有效地降低聚苯并噁唑前驅物的脫水閉環後的彈性模數，並能夠兼顧能夠抑制翹曲之效果和提高溶劑溶解性之效果。

[0099] 包含由式（SL）表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元時，進一步包含從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘留之四羧酸殘基作為重複單元亦較佳。作為此類四羧酸殘基的例子，可舉出式（2）中的R^{115}的例子。

[0100] 例如，聚苯并噁唑前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為18,000～30,000，更佳為20,000～29,000，進一步較佳為22,000～28,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為7,200～14,000，更佳為8,000～12,000，進一步較佳為9,200～11,200。

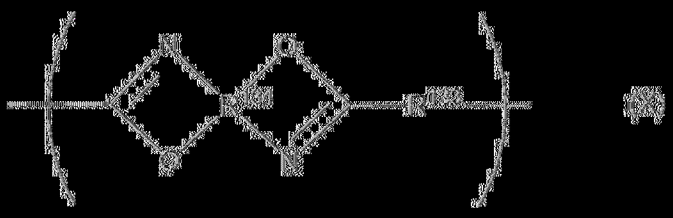
上述聚苯并噁唑前驅物的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。聚苯并噁唑前驅物的分子量的分散度的上限值並沒有特別限定，例如，2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為更進一步較佳，2.2 以下為再進一步較佳。

又，樹脂組成物包含複數種聚苯并噁唑前驅物作為特定樹脂時，至少 1 種聚苯并噁唑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，將上述複數種聚苯并噁唑前驅物作為 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。

[(0101)]　〔聚苯并噁唑〕

作為聚苯并噁唑，只要為具有苯并噁唑環之高分子化合物，則並沒有特別限定，由下述式（X）表示之化合物為較佳，由下述式（X）表示且具有聚合性基之化合物為更佳。作為上述聚合性基，自由基聚合性基為較佳。又，可以為由下述式（X）表示且具有酸分解性基等極性轉換基之化合物。

[化學式 23]

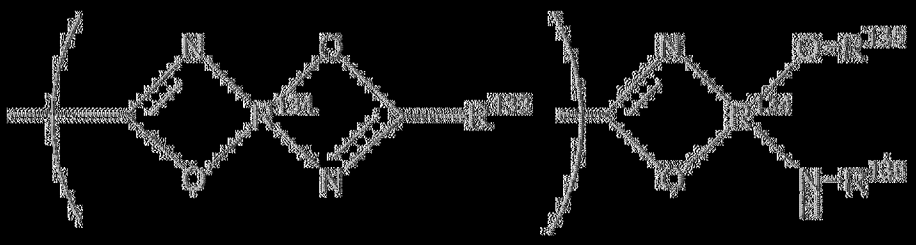


式（X）中，R^{133} 表示 2 價有機基團，R^{134} 表示 4 價有機基團。

具有聚合性基或酸分解性基等極性轉換基時，聚合性基或酸分解性基等極性轉換基可以位於 R^{133} 及 R^{134} 中的至少一者上，亦可以如下述式（X-1）或式（X-2）所示位於聚苯并噁唑的末端。

式（X-1）

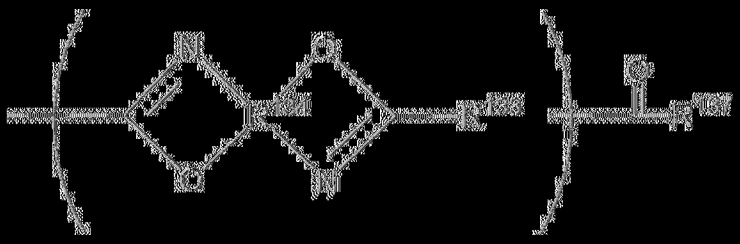
[化學式 24]



式（X-1）中，R^{135} 及 R^{136} 中的至少一者為聚合性基或酸分解性基等極性轉換基，不是聚合性基或酸分解性基等極性轉換基的情況下為有機基團，其他基團與式（X）的含義相同。

式（X-2）

[化學式 25]



式（X-2）中，R^{137} 為聚合性基或酸分解性基等極性轉換基，其餘為取代基，其他基團與式（X）的含義相同。

[0102] 聚合性基或酸分解性基等極性轉換基與在上述紫醌單胺前驅物所紫有之聚合性基中說明的聚合性基的含義相同。

[0103] R^{133} 表示 2 價有機基團。作為 2 價有機基團，可舉出脂肪族基或芳香族基。作為具體例，可舉出紫苯并噁唑前驅物的式（3）中的 R^{121} 的例子。又，其較佳例與 R^{121} 的含義相同。

[0104] R^{134} 表示 4 價有機基團。作為 4 價有機基團，可舉出紫苯并噁唑前驅物的式（3）中的 R^{122} 的例子。又，其較佳例與 R^{122} 的含義相同。

例如，作為 R^{122} 例示之 4 價有機基團的 4 個鍵結鍵與上述式（X）中的氨基

子、氧原子鍵結而形成縮合環。例如，R^{134}為下述有機基團時，形成下述結構。下述結構中，*分別表示與式（X）中的氮原子或氧原子的鍵結部位。

[化學式 26]



[0105] 聚苯并噁唑的噁唑化率為 85%以上為較佳，90%以上為更佳。上限並沒有特別限定，可以為 100%。藉由噁唑化率為 85%以上，藉由加熱而被噁唑化時發生之閉環導致之膜收縮變小，而能夠有效抑制產生翹曲。

例如，上述噁唑化率可藉由下述方法測定。

測定聚苯并噁唑的紅外吸收光譜，求出源自前驅物的醯胺結構之吸收峰亦即 1650cm^{-1}附近的峰強度 Q1。接著，利用在 1490cm^{-1}附近觀察到的芳香環的吸收強度進行歸一化。將該聚苯并噁唑在 350℃下熱處理 1 小時之後，再次測定紅外吸收光譜，求出 1650cm^{-1}附近的峰強度 Q2，利用在 1490cm^{-1}附近觀察到的芳香環的吸收強度進行歸一化。能夠使用所獲得之峰強度 Q1、Q2 的規格值，根據下述式求出聚苯并噁唑的噁唑化率。

噁唑化率（%）=（峰強度 Q1 的規格值/峰強度 Q2 的規格值）×100

[0106] 聚苯并噁唑可以具有包含全部為 1 種 R^{133}或 R^{134}之上述式（X）的重複單元，亦可以具有包含 2 個以上的不同種類的 R^{133}或 R^{134}之上述式（X）的重複單元。又，聚苯并噁唑除了包含上述式（X）的重複單元以外，亦可以包含其他種類的重複單元。

[0107] 例如，使雙胺基苯酚衍生物與包含 R^{133}之二羧酸或選自上述二羧酸的二羧酸二氯化物及二羧酸衍生物等之化合物進行反應來獲得聚苯并噁唑

前驅物，利用習知之噁唑化反應法使其噁唑化，由此可獲得聚苯并噁唑。

此外，在二羧酸的情況下，為了提高反應產率等，亦可以使用預先使 1-羥基-1,2,3-苯并三唑等進行反應之活性酯型二羧酸衍生物。

【0108】 聚苯并噁唑的重量平均分子量（Mw）為 5,000～70,000 為較佳，8,000～50,000 為更佳，10,000～30,000 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彎性。為了獲得機械特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。又，含有 2 種以上的聚苯并噁唑時，至少 1 種聚苯并噁唑的重量平均分子量在上述範圍內為較佳。

又，聚苯并噁唑的數平均分子量（Mn）較佳為 7,200～14,000，更佳為 8,000～12,000，進一步較佳為 9,200～11,200。

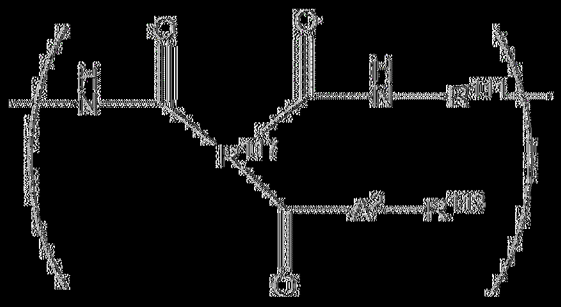
上述聚苯并噁唑的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。聚苯并噁唑的分子量的分散度的上限值並沒有特別限定，例如，2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為更進一步較佳，2.2 以下為再進一步較佳。

又，樹脂組成物包含複數種聚苯并噁唑作為特定樹脂時，至少 1 種聚苯并噁唑的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚苯并噁唑作為 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。

【0109】 〔聚醯胺醯亞胺前驅物〕

聚醯胺醯亞胺前驅物包含由下述式（PAI-2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 27]



式（PAL-2）中，R^{117}表示3價有機基團，R^{111}表示2價有機基團，A^2表示氧原子或NH-，R^{113}表示氫原子或1價有機基團。

[0110] 式（PAL-2）中，R^{117}可例示直鏈狀或支鏈狀脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基或者藉由單鍵或連結基將該等連結2個以上而成之基團，碳數2～20的直鏈脂肪族基、碳數3～20的支鏈脂肪族基、碳數3～20的環狀脂肪族基、碳數6～20的芳香族基或藉由單鍵或連結基將該等組合2個以上而成之基團為較佳，碳數6～20的芳香族基或藉由單鍵或連結基將碳數6～20的芳香族基組合2個以上而成之基團為更佳。

作為上述連結基，-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)$_2$-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等鍵結2個以上而成之連結基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等鍵結2個以上而成之連結基為更佳。

作為上述伸烷基，碳數1～20的伸烷基為較佳，碳數1～10的伸烷基為更佳，碳數1～4的伸烷基為進一步較佳。

作為上述鹵化伸烷基，碳數1～20的鹵化伸烷基為較佳，碳數1～10的鹵化伸烷基為更佳，碳數1～4的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化伸烷基可以具有氫原子，亦可以所有氫原子被鹵素原子取代，但所有氫原子被鹵素原子取代為較佳。作為較佳之鹵化伸烷基的例子，可舉出（二氟甲基）

亞甲基等。

作為上述伸芳基，伸苯基或伸萘基為較佳，伸苯基為更佳，1,3-伸苯基或 1,4-伸苯基為進一步較佳。

【0111】 又，R^{117} 衍生自至少 1 個羧基可以被鹵化的三羧酸化合物為較佳。作為上述鹵化，氯化為較佳。

本發明中，將具有 3 個羧基之化合物稱為三羧酸化合物。

上述三羧酸化合物的 3 個羧基中 2 個羧基可以被酸酐化。

作為用於製造聚醯胺醯亞胺前驅物之可以被鹵化之三羧酸化合物，可舉出支鏈狀脂肪族、環狀脂肪族或芳香族三羧酸化合物等。

該等三羧酸化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

【0112】 具體而言，作為三羧酸化合物，包含碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或連結基將該等組合 2 個以上而成之基團之三羧酸化合物為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或連結基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而成之基團之三羧酸化合物為更佳。

【0113】 又，作為三羧酸化合物的具體例，可舉出 1,2,3-丙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、2,3,6-萘三羧酸、鄰苯二甲酸（或鄰苯二甲酸酐）與苯甲酸藉由單鍵、-O-、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-SO_2-$或伸苯基連結而成之化合物等。

該等化合物可以為 2 個羧基酐化而成之化合物（例如，偏苯三甲酸酐），亦可以為至少 1 個羧基鹵化而成之化合物（例如，氯化偏苯三甲酸酐）。

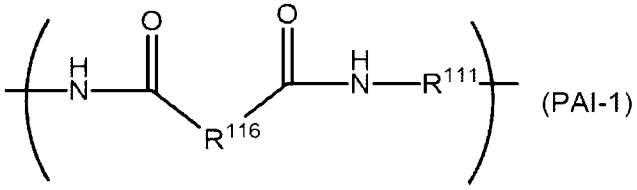
【0114】 式（PAI-2）中，R^{111}、A^2、R^{113} 分別與上述式（2）中的 R^{111}、A^2、

R^{113}的含義相同，較佳態樣亦相同。

【0115】 聚醯胺醯亞胺前驅物可以進一步包含其他重複單元。

作為其他重複單元，可舉出由上述式（2）表示之重複單元、由下述式（PAI-1）表示之重複單元等。

[化學式 28]



(PAI-1)

【0116】 式（PAI-1）中，R^{116}表示 2 價有機基團，R^{111}表示 2 價有機基團。

式（PAI-1）中，R^{116}可例示直鏈狀或支鏈狀脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基或者藉由單鍵或連結基將該等連結 2 個以上而成之基團，碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或連結基將該等組合 2 個以上而成之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或連結基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而成之基團為更佳。

作為上述連結基，-O-、-S-、-C（=O）-、-S（=O）$_2$-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等鍵結 2 個以上而成之連結基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等鍵結 2 個以上而成之連結基為更佳。

作為上述伸烷基，碳數 1～20 的伸烷基為較佳，碳數 1～10 的伸烷基為更佳，碳數 1～4 的伸烷基為進一步較佳。

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1～20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1～10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1～4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中

的鹵素原子，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化伸烷基可以具有氫原子，亦可以所有氫原子被鹵素原子取代，但所有氫原子被鹵素原子取代為較佳。作為較佳之鹵化伸烷基的例子，可舉出（二三氟甲基）亞甲基等。

作為上述伸芳基，伸苯基或伸萘基為較佳，伸苯基為更佳，1,3-伸苯基或 1,4-伸苯基為進一步較佳。

【0117】 又，R^{116} 衍生自二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物為較佳。

本發明中，將具有 2 個羧基之化合物稱為二羧酸化合物，將具有 2 個鹵化羧基之化合物稱為二羧酸二鹵化物化合物。

二羧酸二鹵化物化合物中的羧基可以被鹵化，例如，被氯化為較佳。亦即，二羧酸二鹵化物化合物為二羧酸二氯化物化合物為較佳。

作為用於製造聚醯胺醯亞胺前驅物之可以被鹵化之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物，可舉出直鏈狀或支鏈狀脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物等。

該等二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

【0118】 具體而言，作為二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物，包含碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者藉由單鍵或連結基將該等組合 2 個以上而成之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基或者將 2 個以上的碳數 6～20 的芳香族基藉由單鍵或連結基組合而成之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物為更佳。

【0119】 又，作為二羧酸化合物的具體例，可舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二-正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二甘醇酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4’-二羧基二苯醚、二苯甲酮-4,4’-二羧酸等。

作為二羧酸二鹵化物化合物的具體例，可舉出上述二羧酸化合物的具體例中的將 2 個羧基鹵化之結構的化合物。

【0120】 式（PAI-1）中，R^{111} 與上述式（2）中的 R^{111} 的含義相同，較佳態樣亦相同。

【0121】 又，聚醯胺醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯胺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。

【0122】 又，以提高與基板的密接性為目的，聚醯胺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，作為二胺成分，可舉出使用雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等之態樣。

【0123】 作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的一實施形態，可舉出由式

（PAI-2）表示之重複單元、由式（PAI-1）表示之重複單元及由式（2）表示之重複單元的合計含量為總重複單元的 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%為特佳。上述合計含量的上限並沒有特別限定，除了末端以外的聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（PAI-2）表示之重複單元、由式（PAI-1）表示之重複單元及由式（2）表示之重複單元中的任一種。

又，作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的另一實施形態，可舉出由式（PAI-2）表示之重複單元及由式（PAI-1）表示之重複單元的合計含量為總重複單元的 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%為特佳。上述合計含量的上限並沒有特別限定，除了末端以外的聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（PAI-2）表示之重複單元或由式（PAI-1）表示之重複單元中的任一種。

【0124】 聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為 2,000～500,000，更佳為 5,000～100,000，進一步較佳為 10,000～50,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為 800～250,000，更佳為 2,000～50,000，進一步較佳為 4,000～25,000。

聚醯胺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。聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並沒有特別限定，例如，7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

又，樹脂組成物包含複數種聚醯胺醯亞胺前驅物作為特定樹脂時，至少 1 種聚醯胺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，將上述複數種聚醯胺醯亞胺前驅物作為 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。

【0125】 〔聚醯胺醯亞胺〕

本發明中使用之聚醯胺醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯胺醯亞胺，亦可以為可溶於以有機溶劑為主成分的顯影液中的聚醯胺醯亞胺。

本說明書中，鹼可溶性聚醯胺醯亞胺係指在 23℃下、在 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液中溶解 0.1g 以上的聚醯胺醯亞胺，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上的聚醯胺醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上的聚醯胺醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並沒有特別限定，100g 以下為較佳。

又，從所獲得之有機膜的膜強度及絕緣性的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺為在主鏈具有複數個醯胺基及複數個醯亞胺結構之聚醯胺醯亞胺為較佳。

【0126】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺具有氟原子為較佳。

氟原子例如包含於由後述式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 為較佳，作為氟化烷基而包含於由後述式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 為更佳。

相對於聚醯胺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。

【0127】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺可以具有乙烯性不飽和鍵。

聚醯胺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，在側鏈具有為較佳。

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於由後述式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之基團而包含於由後述式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 為更佳。

具有乙烯性不飽和鍵之基團的較佳態樣與上述聚醯亞胺中的具有乙烯性不飽和鍵之基團的較佳態樣相同。

【0128】 相對於聚醯胺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，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0129】 -乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基-

聚醯胺醯亞胺可以具有乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基。

作為聚醯胺醯亞胺中的除乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基，可舉出與上述聚醯亞胺中的除乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基相同的基團。

例如，乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基包含於後述由式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{111} 為較佳。

相對於聚醯胺醯亞胺的總質量之乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基的量為 0.05～10mol/g 為較佳，0.1～5mol/g 為更佳。

【0130】 -極性轉換基-

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

【0131】 -酸值-

將聚醯胺醯亞胺用於鹼顯影時，從提高顯影性的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺的

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。

又，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。

又，在使用以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影（例如，後述“溶劑顯影”）中使用聚醯胺醯亞胺時，聚醯胺醯亞胺的酸值為 2～35mgKOH/g 為較佳，3～30mgKOH/g 為更佳，5～20mgKOH/g 為進一步較佳。

上述酸值藉由公知的方法測定，例如，藉由記載於 JIS K 0070:1992 中的方法測定。

又，作為聚醯胺醯亞胺中包含之酸基，可舉出與上述聚醯亞胺中的酸基相同的基團，較佳態樣亦相同。

【0132】 -酚性羥基-

從使基於鹼顯影液之顯影速度適當的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

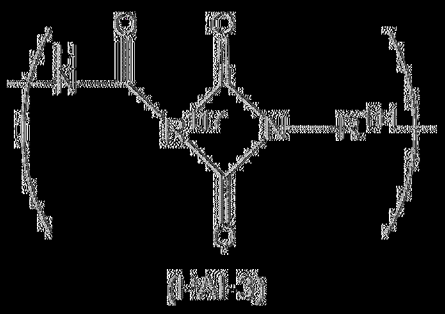
聚醯胺醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含於由後述式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 為較佳。

相對於聚醯胺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。

【0133】 作為本發明中使用之聚醯胺醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構及醯胺基之高分子化合物，則並沒有特別限定，包含由下述式（PAI-3）表示之重複單元為較佳。

[化學式 29]



式（PAI-3）中，R^{111} 及 R^{117} 分別與式（PAI-2）中的 R^{111} 及 R^{117} 的含義相同，較佳態樣亦相同。

具有聚合性基時，聚合性基可以位於 R^{111} 及 R^{117} 中的至少一者上，亦可以位於聚醯胺醯亞胺的末端。

[0134] 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，將聚醯胺醯亞胺的主鏈末端用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、活性單酯化合物等封端劑封閉為較佳。封端劑的較佳態樣與上述聚醯亞胺中的封端劑的較佳態樣相同。

[0135] <醯亞胺化率（閉環率）>

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點考慮，聚醯胺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沒有特別限定，100%以下即可。

上述醯亞胺化率可藉由與上述聚醯亞胺的閉環率相同的方法進行測定。

[0136] 聚醯胺醯亞胺可以具有由包含全部為 1 種 R^{111} 或 R^{117} 之上述式（PAI-3）表示之重複單元，亦可以具有由包含 2 個以上不同種類的 R^{111} 或 R^{117} 之上述式（PAI-3）表示之重複單元。又，聚醯胺醯亞胺除了包含由上述式（PAI-3）表示之重複單元以外，亦可以包含其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，可舉出由上述式（PAI-1）或由式（PAI-2）表示之重複單元等。

【0137】 聚醯胺醯亞胺例如能夠利用以下方法合成：藉由公知的方法獲得聚醯胺醯亞胺前驅物，將其利用習知之醯亞胺化反應法完全醯亞胺化之方法或在中途停止醯亞胺化反應並導入一部分醯亞胺結構之方法、藉由進一步混合完全醯亞胺化的聚合物與該聚醯胺醯亞胺前驅物來導入一部分醯亞胺結構之方法。

【0138】 聚醯胺醯亞胺的重量平均分子量（Mw）為 5,000～70,000 為較佳，8,000～50,000 為更佳，10,000～30,000 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彎性。為了獲得機械特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。

又，聚醯胺醯亞胺的數平均分子量（Mn）較佳為 800～250,000，更佳為、2,000～50,000，進一步較佳為、4,000～25,000。

聚醯胺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。聚醯胺醯亞胺的分子量的分散度的上限值並沒有特別限定，例如，7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

又，樹脂組成物包含複數種聚醯胺醯亞胺作為特定樹脂時，至少 1 種聚醯胺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。又，將上述複數種聚醯胺醯亞胺作為 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。

【0139】 〔聚醯亞胺前驅物等的製造方法〕

例如，聚醯亞胺前驅物等能夠利用如下方法獲得：在低溫中使四羧酸二酐與二胺反應之方法、在低溫中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。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，例如可舉出二環已碳二亞胺、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，可舉出 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，可舉出亞硫醯氯、草醯氯、磷醯氯等。

聚醯亞胺前驅物等的製造方法中，進行反應時，使用有機溶劑為較佳。有機溶劑可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。

作為有機溶劑，能夠根據原料適當確定，可例示吡啶、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，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。

鹼性化合物能夠根據原料適當確定，可例示三乙胺、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-胺吡啶等。

【0140】 -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，封閉殘留在聚醯亞胺前驅物等樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物或胺基為較佳。封閉殘留於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物時，作為封端劑，可舉出單醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、

單胺等，從反應性、膜的穩定性考慮，使用單醇、酚類、單胺為更佳。作為單醇的較佳化合物，可舉出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等一級醇、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，可舉出苯酚、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，可舉出苯胺、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，封閉樹脂末端的胺基時，能夠用具有可與胺基反應的官能基之化合物進行封閉。對胺基較佳之封端劑為羧酸酐、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，可舉出乙酸酐、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，可舉出乙醯氯、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。

【0141】 -固體析出-

製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括固體析出步驟。具體而言，根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，由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。為了提高純化度，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。

【0142】 〔含量〕

特定樹脂在本發明的樹脂組成物中的含量相對於樹脂組成物的總固體成分，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，本發明的樹脂組成物中的樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分，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包含 1 種特定樹脂，亦可以包含 2 種以上。包含 2 種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0143】 又，本發明的樹脂組成物包含至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以將特定樹脂和後述其他樹脂合計包含 2 種以上，亦可以包含 2 種以上的特定樹脂，包含 2 種以上特定樹脂為較佳。

本發明的樹脂組成物包含 2 種以上的特定樹脂時，例如包含源自二酐的結構（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。

【0144】 ＜其他樹脂＞

本發明的樹脂組成物亦可以除了上述特定樹脂以外或代替上述特定樹脂，包含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，可舉出酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、聚矽氧烷、包含矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯醯胺樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

尤其，藉由使用具有酸分解性基之（甲基）丙烯酸樹脂，能夠將樹脂組成物用作圖案形成用組成物。作為具有此類酸分解性基之（甲基）丙烯酸樹脂，例如，可舉出日本特開 2019-174549 號公報的 0069～0170 段中記載之樹脂（B）等。

又，藉由進一步添加（甲基）丙烯酸樹脂，可獲得塗佈性優異之樹脂組成物，又，可獲得耐溶劑性優異之圖案（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聚合性化合物或者除了後述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佈性、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 中聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）。

【0145】 本發明的樹脂組成物包含其他樹脂時，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分，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。

又，本發明的樹脂組成物中的其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分，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。

又，作為本發明的樹脂組成物的較佳一態樣，亦能夠設為其他樹脂的含量低的態樣。在上述態樣中，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分，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。上述含量的下限並沒有特別限定，0 質量%以上即可。

本發明的樹脂組成物可以僅包含 1 種其他樹脂，亦可以包含 2 種以上。包含 2 種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

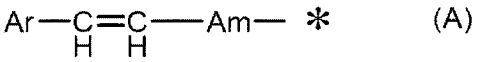
【0146】 ＜特定鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物包含特定鹼產生劑。

【0147】 本發明的第一態樣之特定鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，上述鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵係指由下述式（A）表示之結構。

[化學式 30]



式（A）中，Am 表示醯胺基，Ar 表示芳香族基，*表示與其他結構的鍵結部位。

Am 中，與式（A）中記載之乙烯性不飽和鍵的鍵結位置為醯胺基中的羰基。關於醯胺基的詳細內容，在後面進行說明。

在 Ar 中的芳香環在與式（A）中記載之乙烯性不飽和鍵的鍵結位置以外的

位置，可以進一步具有取代基。

又，除了式（A）中記載之結構以外，進一步除去式（A）中記載之乙烯性不飽和鍵中的氫原子被取代基取代之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

【0148】 本發明中，特定鹼產生劑中的醯胺基係指由*-C（=O）NR^N-#表示之 2 價基團，R^N 表示氫原子或 1 價有機基團，R^N 與鍵結於#之結構可以鍵結而形成環結構，*及#分別表示與其他結構的鍵結部位。

R^N 為 1 價有機基團為較佳。

作為上述 1 價有機基團，烴基為較佳。作為烴基，烷基或芳香族烴基為較佳，碳數 1～10 的烷基或苯基為更佳，碳數 1～10 的烷基為進一步較佳，碳數 1～4 的烷基為特佳。

又，特定鹼產生劑中包含之 2 個以上的醯胺基中，至少 1 個醯胺基中的 R^N 為 1 價有機基團之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。又，至少 2 個醯胺基中的 R^N 為 1 價有機基團之態樣亦較佳。

作為 R^N 與鍵結於#之結構鍵結而形成之環結構，5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為更佳。

又，作為 R^N 與鍵結於#之結構鍵結而形成之環結構，可以為脂肪族環結構，亦可以為芳香族環結構，脂肪族環結構為較佳。

尤其，作為 R^N 與鍵結於#之結構鍵結而形成之環結構，包含醯胺基中的氮原子作為環員之哌啶環結構或哌咔環結構為較佳。

本發明的特定鹼產生劑中，醯胺基中的羰基係指*-C（=O）NR^N-#中記載之-C（=O）-，醯胺基中的氮原子係指*-C（=O）NR^N-#中記載之氮原子。

【0149】 特定鹼產生劑藉由上述醯胺基開裂而產生鹼為較佳，上述醯胺基

開裂 2 個以上而產生具有 2 個以上胺基之鹼為更佳。

【0150】 本發明的第一態樣之樹脂組成物中的具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團的較佳態樣與本發明的第二態樣之樹脂組成物中的後述特定有機基團的較佳態樣相同。

【0151】 本發明的第二態樣之特定鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團（以下，亦稱為“特定有機基團”。）鍵結，上述有機基團中的、連結上述羰基與上述羥基或上述羧基中至少 1 個之連結基為芳香族基、飽和脂肪族烴基或由該等的鍵結表示之基團、或者由芳香族基及飽和脂肪族烴基中的至少一者與-O-、-S-或-NR^N-的組合表示之基團。

【0152】 作為特定有機基團中的芳香族基，可以為芳香族烴基，亦可以為雜芳香環基，芳香族烴基為較佳。

作為上述芳香族烴基，從苯環去除複數個氫原子之基團為較佳。

作為上述雜芳香環基中包含之雜原子，可舉出氧原子、硫原子、氮原子等。

作為特定有機基團中的飽和脂肪族烴基，碳數 1～10 的飽和脂肪族烴基為較佳，碳數 1～4 的飽和脂肪族烴基為更佳。

【0153】 從鹼產生效率的觀點考慮，特定有機基團至少包含芳香族基為較佳。

又，特定有機基團中包含之羥基及羧基中至少 1 個與芳香族基直接鍵結為較佳。

【0154】 特定有機基團包含羥基時，特定有機基團中的、醯胺基中的羰基與羥基之間的連結鏈的最短路徑上的原子數（連結鏈長）為 3～6 為較佳，3 或

4 為更佳。

特定有機基團包含羧基時，特定有機基團中的、醯胺基中的羰基與羧基之間的連結鏈的最短路徑上的原子數（連結鏈長）為 2～5 為較佳，2 或 3 為更佳。

在上述任意情況下，特定有機基團包含芳香環結構（較佳為可以具有取代基之縮合環之伸苯基，更佳為可以具有取代基之縮合環之 1,2-伸苯基）為較佳，在上述最短路徑上包含芳香環結構為更佳。

又，特定有機基團在上述最短路徑上包含氧原子或硫原子亦較佳。

[0155] 本說明書中，“連結鏈”係指在連接連結對象的 2 個原子或原子群之間的路徑上的原子鏈中，以最短（最小原子數）的鍵離連接該等連結對象者。例如，由下述式表示之化合物中，分別連結 2 個醯胺基與 2 個羧基之 2 個特定有機基團均由伸苯乙烯基構成，作為飽和烴基具有乙烯基，連結鏈由 4 個碳原子構成，連結鏈的路徑上的原子數（亦即，構成連結鏈之原子數，亦稱為“連結鏈長”。）均為 4。

[化學式 31]



[0156] 從耐藥品性的觀點考慮，特定有機基團具有聚合性基為較佳，具有自由基聚合性基為更佳。

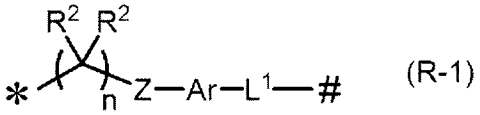
作為自由基聚合性基，可舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、（甲基）丙烯醯氧基、順丁烯二醯亞胺基、（甲基）丙烯醯胺基等，（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基或乙烯基苯基為較佳，從反應性的觀點考慮，（甲基）丙烯醯氧基為更佳。

又，特定有機基團具有自由基聚合性基時，滿足樹脂具有自由基聚合性基或樹脂組成物包含後述自由基交聯劑中的至少一者為較佳。

根據此類態樣，認為由於在藉由聚合形成之聚合物中加入鹼產生劑，因此例如組成物內的鹼產生劑的分布處於接近均勻的狀態，圖案矩形性進一步提高。

【0157】 又，特定有機基團為由下述式（R-1）表示之基團亦較佳。

[化學式 32]



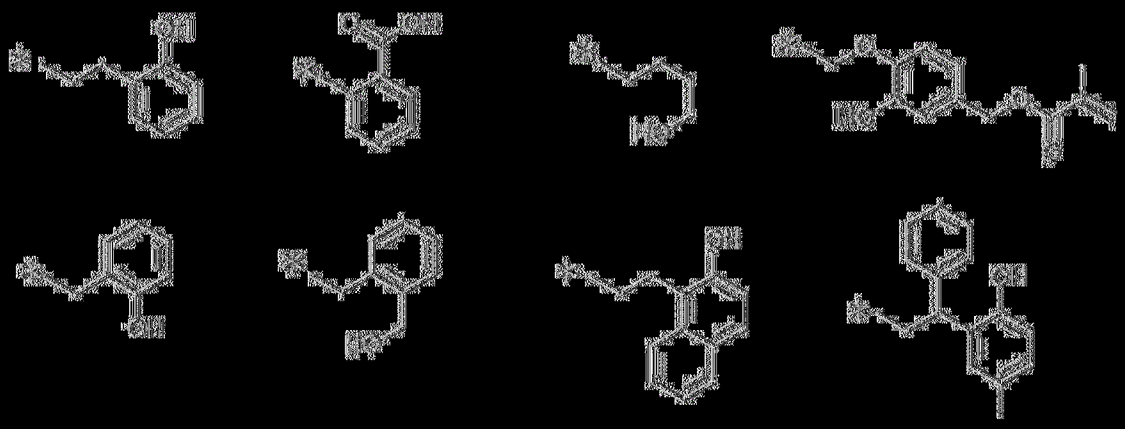
(R-1)

式（R-1）中，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 表示 0 以上的整數，Z 表示單鍵、-O-、-S-或-NR^N-，R^N 表示氫原子或烴基，Ar 表示單鍵或芳香族基，L^1 表示單鍵或可以被取代之伸烷基，*表示與醯胺基中的羰基的鍵結部位，#表示與羥基或羧基的鍵結部位，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為-O-、-S-或-NR^N-。

式（R-1）中的 R^2、n、Ar 及 L^1 的較佳態樣與後述式（1-1）中的 R^2、n、Ar 及 L^1 的較佳態樣相同。

【0158】 作為特定有機基團的具體例，可舉出下述基團，但本發明並不限定於此。下述具體例中，*表示與醯胺基中的羰基的鍵結部位，在下述具體例中亦記載有鍵結於特定有機基團之羥基或羧基。

[化學式 33]



[0159] 本發明的第二態樣之特定鹼產生劑具有2個以上的醯胺基，上述醯胺基中至少2個醯胺基中的氮基分別與具有芳基及羧基中的至少一者之1價有機基團鍵結，特定鹼產生劑在波長365nm處的莫耳吸光係數為100mol^{-1}・L・cm^{-1}以下。

[0160] 本發明的第二態樣之特定鹼產生劑在波長365nm處的莫耳吸光係數為100mol^{-1}・L・cm^{-1}以下，95mol^{-1}・L・cm^{-1}以下為較佳，90mol^{-1}・L・cm^{-1}以下為更佳。上述莫耳吸光係數的下限並沒有特別限定，只要0mol^{-1}・L・cm^{-1}以上即可。

本發明中，莫耳吸光係數能夠計算為如下值：作為測定裝置使用UV-2600（SHIMADZU CORPORATION製），針對3個樣品進行測定並對其結果進行算術平均而得的值。

其他細節能夠遵照JISK0115:2004（日本工業標準）中記載之內容進行。

本發明的第一態樣之特定鹼產生劑或本發明的第二態樣之特定鹼產生劑在波長365nm處的莫耳吸光係數為100mol^{-1}・L・cm^{-1}以下為較佳，95mol^{-1}・L・cm^{-1}以下為更佳，90mol^{-1}・L・cm^{-1}以下為進一步較佳。上述莫耳吸光係數的下限並沒有特別限定，只要0mol^{-1}・L・cm^{-1}以上即可。

[0161] 又，本發明的特定鹼產生劑在波長300～410nm處的莫耳吸光係

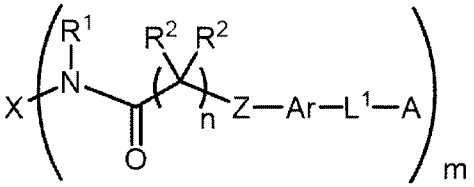
數的最大值為 100mol^{-1}・L・cm^{-1} 以下為較佳，95mol^{-1}・L・cm^{-1} 以下為更佳，90mol^{-1}・L・cm^{-1} 以下為進一步較佳。上述莫耳吸光係數的下限並沒有特別限定，只要 0mol^{-1}・L・cm^{-1} 以上即可。

【0162】 本發明的第三態樣之特定鹼產生劑中的上述有機基團的較佳態樣與本發明的第二態樣之特定鹼產生劑中的特定有機基團的較佳態樣相同。

【0163】 ＜由式（1-1）表示之特定鹼產生劑＞

特定鹼產生劑為由下述式（1-1）表示之化合物為較佳。

[化學式 34]



(1-1)

式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示 0 以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或-NR^N-，R^N 分別獨立地表示氫原子或烴基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示羥基或羧基，m 表示 2 以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為-O-、-S-或-NR^N-。

【0164】 式（1-1）中，R^1 中至少 1 個為 1 價有機基團為較佳。

作為 R^1 中的 1 價有機基團，烴基為較佳。作為烴基，烷基或芳香族烴基為較佳，碳數 1～10 的烷基或苯基為更佳，碳數 1～10 的烷基為進一步較佳，碳

數 1～4 的烷基為特佳。

作為 R^1 彼此連結而形成之環結構，5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為更佳。

又，作為 R^1 彼此連結而形成之環結構，可以為脂肪族環結構，亦可以為芳香族環結構，脂肪族環結構為較佳。

尤其，作為 R^1 彼此連結而形成之環結構，哌啉環結構為較佳。

作為 R^1 中至少 1 個與 X 連結而形成之環結構，5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為更佳。

又，作為 R^1 中至少 1 個與 X 連結而形成之環結構，可以為脂肪族環結構，亦可以為芳香族環結構，脂肪族環結構為較佳。

尤其，作為 R^1 中至少 1 個與 X 連結而形成之環結構，哌啶環結構為較佳。

【0165】 式（1-1）中，R^2 為氫原子為較佳。

R^2 為 1 價有機基團時，烴基為較佳。作為烴基，烷基或芳香族烴基為較佳，碳數 1～10 的烷基或苯基為更佳，碳數 1～10 的烷基為進一步較佳，碳數 1～4 的烷基為特佳。

作為 R^2 彼此連結而形成之環結構，5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為更佳。

又，作為 R^2 彼此連結而形成之環結構，可以為脂肪族環結構，亦可以為芳香族環結構，脂肪族環結構為較佳。

【0166】 式（1-1）中，A 為羥基時，n 為 1～6 為較佳，1～4 為更佳。

A 為羥基，Ar 為芳香族基，且 Z 為單鍵時，n 為 1 或 2 為較佳。

A 為羥基，Ar 為芳香族基，且 Z 為-O-、-S-或-NR^N-時，n 為 0 或 1 為較佳。

A 為羥基，Ar 為單鍵，且 Z 為單鍵時，n 為 3 或 4 為較佳。

A 為羥基，Ar 為單鍵，且 Z 為-O-、-S-或-NR^N-時，n 為 2 或 3 為較佳。

式（1-1）中，A 為羧基時，n 為 0～5 為較佳，0～3 為更佳。

A 為羧基，Ar 為芳香族基，且 Z 為單鍵時，n 為 0 或 1 為較佳。

A 為羧基，Ar 為芳香族基，且 Z 為-O-、-S-或-NR^N-時，n 為 0 為較佳。

A 為羧基，Ar 為單鍵，且 Z 為單鍵時，n 為 2 或 3 為較佳。

A 為羧基，Ar 為單鍵，且 Z 為-O-、-S-或-NR^N-時，n 為 1 或 2 為較佳。

【0167】 式（1-1）中，Z 表示單鍵、-O-、-S-或-NR^N-，單鍵為較佳。

【0168】 式（1-1）中，Ar 為芳香族基為較佳，碳數 6～20 的芳香族基為更佳，伸苯基或伸萘基為進一步較佳，伸苯基為特佳。

又，Ar 為芳香族基時，Ar 中的式（1-1）中的 Z 及 L^1 的鍵結部位為 Ar 中的鄰位為較佳。

本說明書中，鄰位係指芳香族基中某一取代基所鍵結之環員與另一取代基所鍵結之環員為芳香族基中的相鄰之環員，芳香族基為伸苯基時，係指苯環上的鄰位。

又，Ar 為芳香族基時，芳香族基可以具有取代基，作為取代基，可舉出具有上述聚合性基之基團。

【0169】 式（1-1）中，L^1 為單鍵為較佳。作為 L^1 中的可以被取代之伸烷基，碳數 1～4 的伸烷基為較佳，亞甲基或乙烯基為更佳，亞甲基為進一步較佳。

作為上述伸烷基中的取代基，可舉出鹵素原子、烷氧基、芳氧基、羥基、羧基等。

【0170】 式（1-1）中，A 為羥基為較佳。

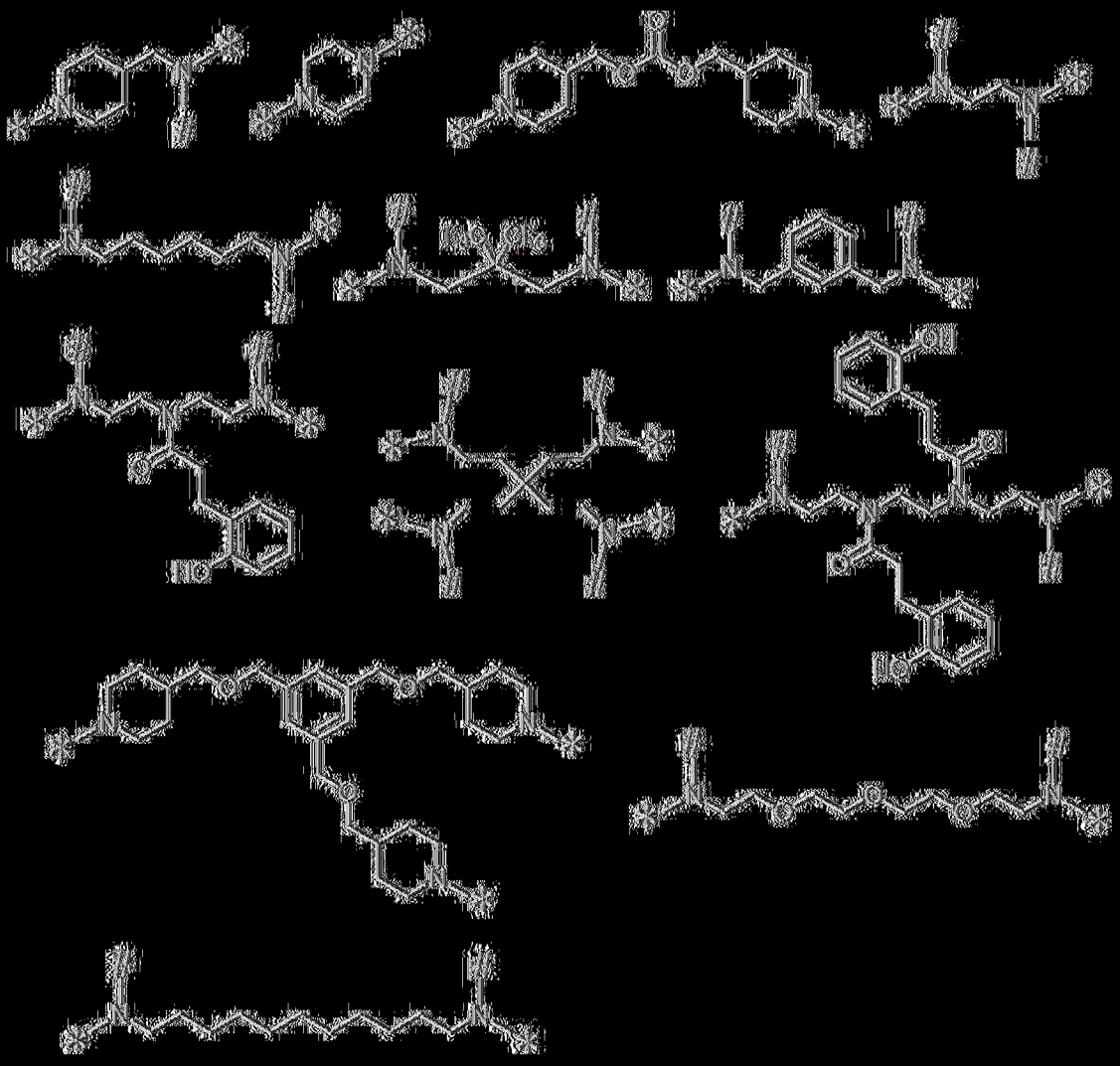
【0171】 式（1-1）中，X 為飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團、或者由飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團與

選自包括 O、C（=O）、S、S（=O）2 及 NR^N 之群組中之至少 1 個結構的組合表示之基團為較佳，飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團、或者由飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團與 O 的組合表示之基團為更佳。

[0172] 以下示出上述 X 的較佳具體例，但本發明並不限定於此。

下述式中，氮原子為式（1-1）中氫鍵之醯胺基中的氮原子，*表示與式（1-1）中氫鍵之羰基（亦即，醯胺基中的羰基）的鍵結部位，#表示與式（1-1）中的 R^1 的鍵結部位。其中，R^1 與 X 鍵結而形成環結構時，R^1 亦氫鍵於下述具體例中。

[化學式 35]



【0173】 式（1-1）中，m 為 2～10 的整數為較佳，2～6 的整數為更佳，2～4 的整數為更佳。又，m 為 2 或 3 之態樣、進而 m 為 2 之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

【0174】 本發明的特定鹼產生劑藉由 250℃的加熱產生鹼為較佳，藉由 220℃的加熱產生鹼為更佳，藉由 200℃的加熱產生鹼為進一步較佳，藉由 190℃的加熱產生鹼為特佳，藉由 180℃的加熱產生鹼為最佳。產生鹼之溫度的下限並沒有特別限定，從組成物的保存穩定性等觀點考慮，例如，100℃以上為較佳。

某一化合物 A 是否顯示出在某一溫度 X℃下產生鹼之性質藉由下述方法判斷。

將 1 莫耳的化合物 A 在密閉容器中 1 氣壓下、以上述 X℃加熱 3 小時後，藉由 HPLC（高效液相層析法）等方法定量分解量，在產生 0.01 莫耳以上的鹼時，判定為化合物 A 藉由 X℃的加熱而產生鹼。所產生的化合物是否為鹼，例如，藉由使用 ^{1}H-NMR 來確認。

上述鹼的產生量為 0.1 莫耳以上為較佳，0.5 莫耳以上為更佳。上述鹼的產生量的上限並沒有特別限定，例如能夠設定為 1000 莫耳以下。

【0175】 由特定鹼產生劑產生之鹼為具有 2 個以上胺基之化合物為較佳。

胺基的數量為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～4 為進一步較佳。

上述胺基可以為一級胺基、二級胺基或三級胺基中的任一種，二級胺基或三級胺基為較佳，二級胺基為更佳。

又，胺可以為脂肪族胺，亦可以為芳香族胺，脂肪族胺為較佳。認為由於脂肪族胺的鹼性高於芳香族胺，因此硬化促進效果大。

【0176】 由特定鹼產生劑產生之鹼的分子量為 70～1,000 為較佳，80～800

為更佳，85～500 為進一步較佳。

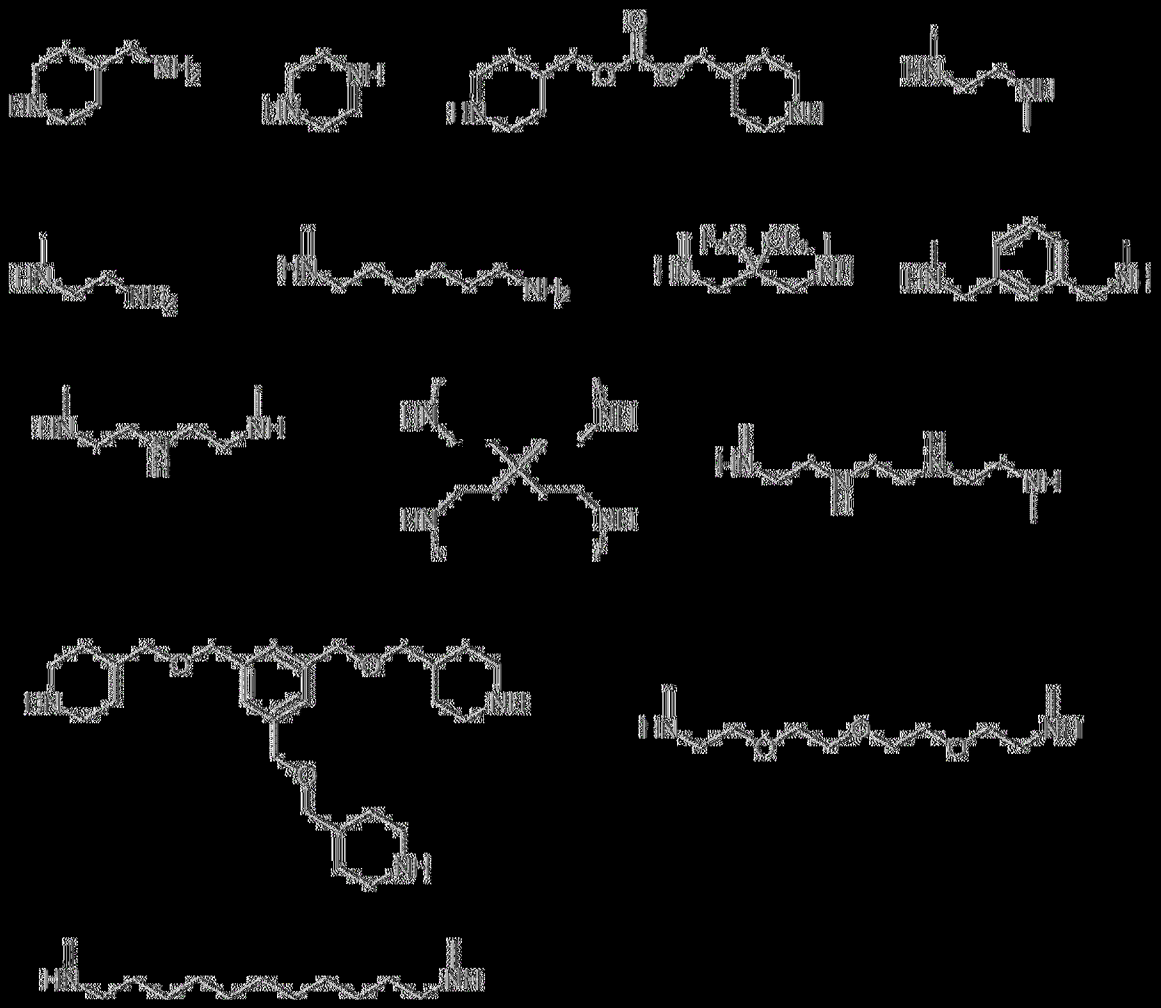
由特定鹼產生劑產生之鹼為共軛酸的 pKa 為 0 以上的鹼為較佳，3 以上的鹼為更佳，6 以上的鹼為更佳。上述共軛酸的 pKa 的上限並沒有特別限定，30 以下為較佳。

pKa 係考慮由酸釋放氫離子之解離反應並藉由其負常用對數 pKa 表示其平衡常數 Ka 者。本說明書中，只要沒有特別說明，則將 pKa 設為基於 ACD/ChemSketch（註冊商標）之計算值。

上述共軛酸的 pKa 存在複數個時，至少 1 個在上述範圍內為較佳。

【0177】 作為所產生之鹼的具體例，並沒有特別限定，例如，可舉出下述結構的鹼等。

[化學式 36]



[0178] 〔分子量〕

特定鹼產生劑的分子量為 150～1,500 為較佳，180～1,200 為更佳，200～1,000 為進一步較佳。

[0179] 〔合成方法〕

特定鹼產生劑例如藉由使二胺化合物與內酯或羧酸酐進行反應來合成。又，亦可以藉由其他公知的合成方法合成，合成方法並沒有特別限制。

[0180] 作為特定鹼產生劑的具體例，並沒有特別限定，可舉出在實施例中使用之 A-1～A-24。

[0181] 本發明的相對於樹脂組成物的總固體成分之特定鹼產生劑的含量為 0.5～20 質量%為較佳。下限為 1 質量%以上為更佳。上限為 15 質量%以下

為更佳，10 質量%以下為進一步較佳。

特定鹼產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。同時使用 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

又，本發明的樹脂組成物包含特定鹼產生劑及後述鹼產生劑（與特定鹼產生劑不同的鹼產生劑）時，特定鹼產生劑與鹼產生劑（與特定鹼產生劑不同的鹼產生劑）的合計含量為 0.5～20 質量%為較佳。下限為 1 質量%以上為更佳。上限為 15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳。

又，本發明的樹脂組成物中的相對於特定樹脂 100 質量份之特定鹼產生劑的含量為 1～30 質量份為較佳，2～20 質量份為更佳。

【0182】 ＜有機金屬錯合物＞

從耐藥品性的觀點考慮，本發明的樹脂組成物可以包含有機金屬錯合物。

有機金屬錯合物只要為包含金屬原子之有機錯合物化合物即可，包含金屬原子及有機基團之錯合物化合物為較佳，有機基團與金屬原子配位之化合物為更佳，茂金屬化合物為進一步較佳。

本發明中，茂金屬化合物係指包含 2 個可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。

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

本發明中，有機基團中的至少一者為環狀基為較佳，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，烴環為較佳。

作為 5 員環的環狀基，環戊二烯基為較佳。

又，本發明中使用之有機金屬錯合物在 1 分子中包含 2～4 個環狀基為較佳。

【0183】 作為有機金屬錯合物中包含之金屬，並沒有特別限定，屬於第 4 族元素之金屬為較佳，選自包括鈦、鋯及鉿之群組中之至少 1 種金屬為更佳，選自包括鈦及鋯之群組中之至少 1 種金屬為進一步較佳，鈦為特佳。

【0184】 有機金屬錯合物可以包含 2 個以上金屬原子，亦可以僅包含 1 個金屬原子，但僅包含 1 個金屬原子為較佳。有機金屬錯合物包含 2 個以上金屬原子時，可以僅包含 1 種金屬原子，亦可以包含 2 種以上的金屬原子。

【0185】 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，二茂鈦化合物為特佳。

【0186】 有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

本發明中，具有光自由基聚合起始能力係指能夠藉由光的照射而產生能夠引發自由基聚合之自由基。例如，對包含自由基交聯劑及有機金屬錯合物之組成物照射了有機金屬錯合物吸收光之波長區域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是否消失，能夠確認有無光自由基聚合起始能力。確認是否消失時，能夠根據自由基交聯劑的種類而選擇適當的方法，例如藉由 IR 測定（紅外分光測定）或 HPLC 測定（高效液相層析法）確認即可。

有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力時，有機金屬錯合物係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，二茂鈦化合物為特佳。

有機金屬錯合物不具有光自由基聚合起始能力時，有機金屬錯合物係選自包括二茂鈦化合物、四烷氧基鈦化合物、醯化鈦化合物、螯合鈦化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物之群組中之至少 1 種化合物為較佳，選自包括二茂鈦化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物之群組中之至少 1 種化合物為更佳，選自包括二茂鈦化合物及二茂鋯化合物之群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

[0187] 有機金屬錯合物的分子量為 50～2,000 為較佳，100～1,000 為更佳。

[0188] 作為有機金屬錯合物，可較佳地舉出下述式（P）表示之化合物。

[化學式 37]



式（P）中，M 為金屬原子，R 分別獨立地為取代基。

上述 R 分別獨立地選自芳香族基、炔基、鹵素原子及烷基或烯氧基為較佳。

[0189] 式（P）中，作為 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，鈦原子為特佳。

作為式（P）中的 R 中的芳香族基，可舉出碳數 6～20 的芳香族基，碳數 6～20 的芳香族烴基為較佳，可舉出苯基、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，可舉出甲基、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。

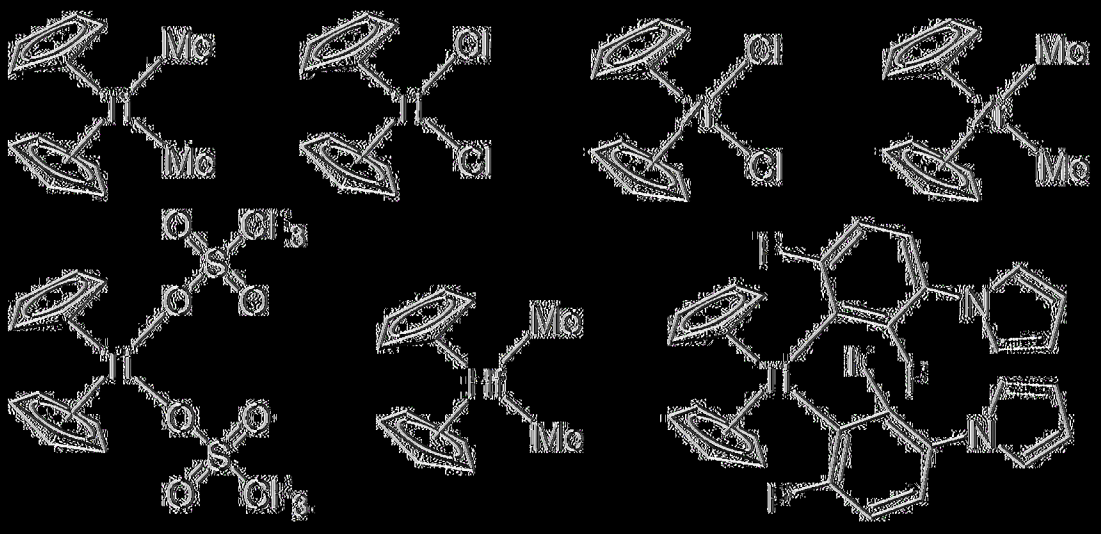
作為上述 R 中的鹵素原子，可舉出 F、Cl、Br、I。

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，可舉出甲基、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，可舉出鹵素原子（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、單芳胺基及二芳胺基等。

【0190】 作為有機金屬錯合物的具體例，並沒有特別限定，可例示四異丙氧基鈦、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 38]



〔0191〕　此外，亦能夠使用國際公開第 2018/025738 號的 0078～0088 段中記載之化合物，但並不限定於此。

〔0192〕　有機金屬錯合物的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，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%以上為特佳。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。使用 2 種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

〔0193〕　＜聚合性化合物＞

本發明的樹脂組成物包含聚合性化合物為較佳。

作為聚合性化合物，可舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

〔0194〕　〔自由基交聯劑〕

本發明的樹脂組成物包含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，包含乙烯性不飽和鍵之基團為較佳。作為包含上述乙烯性不飽和鍵之基團，可舉出乙烯基、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

烯醯胺基等具有乙烯性不飽和鍵之基團。

該等中，作為包含上述乙烯性不飽和鍵之基團，（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基為較佳，從反應性的觀點考慮，（甲基）丙烯醯基為更佳。

【0195】 自由基交聯劑為具有 1 個以上乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2 個以上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。

又，從所獲得之圖案（硬化物）的膜強度的觀點考慮，本發明的樹脂組成物包含具有 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。

【0196】 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。

【0197】 作為自由基交聯劑的具體例，可舉出不飽和羧酸（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為較佳。又，作為其他例，亦能夠替代上述不飽和羧酸而使用取代為不飽和膦酸、苯乙烯等經乙烯基苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚之化合物群組。作為具體例，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0113～0122 段的記載，該內容編入本說明書中。

【0198】 又，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。作為其例，能夠舉出聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（丙烯醯氧基丙基）醚、三（丙烯醯氧基乙基）異氰脲酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行（甲基）丙烯酸酯化之化合物、日本特公昭 48-041708 號公報、日本特公昭 50-006034 號公報、日本特開昭 51-037193 號各公報中記載之胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯類、日本特開昭 48-064183 號、日本特公昭 49-043191 號、日本特公昭 52-030490 號各公報中記載之聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與（甲基）丙烯酸的反應生成物的環氧丙烯酸酯類等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；以及該等的混合物。又，日本特開 2008-292970 號公報的 0254～0257 段中記載之化合物亦較佳。又，亦能夠舉出使多官能羧酸與（甲基）丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和鍵之化合物進行反應而獲得的多官能（甲基）丙烯酸酯等。

【0199】 又，作為上述以外的較佳之自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開 2010-160418 號公報、日本特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號公

報等中記載之具有茀環且具有2個以上的具有乙烯性不飽和鍵之基團的化合物、卡多（cardo）樹脂。

【0200】 進而，作為其他例子，亦能夠舉出日本特公昭46-043946號公報、日本特公平01-040337號公報、日本特公平01-040336號公報中記載之特定不飽和化合物、日本特開平02-025493號公報中記載之乙烯基膦酸系化合物等。又，亦能夠使用日本特開昭 61-022048 號公報中記載之包含全氟烷基之化合物。進而，亦能夠使用“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20,No.7,300～308頁（1984年）中作為光聚合性單體及寡聚物而介紹者。

【0201】 除了上述以外，亦能夠較佳地使用日本特開2015-034964號公報的0048～0051段中記載之化合物、國際公開第2015/199219號的0087～0131段中記載之化合物，該等內容編入本說明書中。

【0202】 又，在日本特開平10-062986號公報中作為式（1）及式（2）與其具體例一同記載之化合物亦能夠用作自由基交聯劑，該化合物係在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行（甲基）丙烯酸酯化而成之化合物。

【0203】 進而，日本特開2015-187211號公報的0104～0131段中記載之化合物亦能夠用作自由基交聯劑，該等內容編入本說明書中。

【0204】 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）、二新戊四醇四丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-320；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製、A-TMMT；Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製）、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（市售品為KAYARAD D-310；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（市售品為KAYARAD DPHA；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製、A-DPH；Shin-Nakamura Chemical

Co.,Ltd.製）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。

【0205】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可舉出 Sartomer Company,Inc 製具有 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 Sartomer Company,Inc 製 SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.製具有 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、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.製）、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製）、DPHA-40H（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製）、BLEMMER PME400（NOF CORPORATION.製）等。

【0206】 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。進而，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。

【0207】 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。特佳為如下化合物：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，可舉出 TOAGOSEI CO.,LTD.製多元酸改質丙烯酸寡聚物 M-510、M-520 等。

【0208】 具有酸基之自由基交聯劑的較佳酸值為 0.1～300mgKOH/g，特佳為 1～100mgKOH/g。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，進而顯影性優異。又，聚合性良好。上述酸值按照 JIS K 0070:1992 的記載進行測定。

【0209】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點考慮，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、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、異氰脲酸 EO 改質二丙烯酸酯、異氰脲酸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。該等可以根據需要混

合使用 2 種以上。

此外，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。

從抑制伴隨圖案（硬化物）的彈性模數控制而產生之翹曲的觀點考慮，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。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，可舉出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。

【0210】 含有自由基交聯劑時，其含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，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。

【0211】 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。同時使用 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0212】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物包含與上述自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

本發明中，其他交聯劑係指上述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）反應之基團之化合物為較佳，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）反應之基團之化合物為更佳。

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，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少 1 種基團之化合物為較佳，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少 1 種基團直接鍵結於氮原子之結構之化合物為更佳。

作為其他交聯劑，例如可舉出具有如下結構之化合物：使三聚氰胺、乙炔脲、脲、伸烷基脲、苯并胍胺等含胺基化合物與甲醛進行反應或使甲醛與醇進行反應並用醯氧基甲基、羥甲基或烷氧基甲基取代上述胺基的氫原子之結構。該等化合物的製造方法並沒有特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造之化合物相同結構之化合物即可。又，可以為該等化合物的羥甲基彼此自縮合而成之寡聚物。

作為上述含胺基化合物，將使用三聚氰胺之交聯劑稱為三聚氰胺系交聯劑，將使用乙炔脲、脲或伸烷基脲之交聯劑稱為脲系交聯劑，將使用伸烷基脲之交聯劑稱為伸烷基脲系交聯劑，將使用苯并胍胺之交聯劑稱為苯并胍胺系交聯劑。

該等中，本發明的樹脂組成物包含選自包括脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中之至少 1 種化合物為較佳，包含選自包括後述乙炔脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中之至少 1 種化合物為更佳。

【0213】 作為本發明中的含有烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少一者之

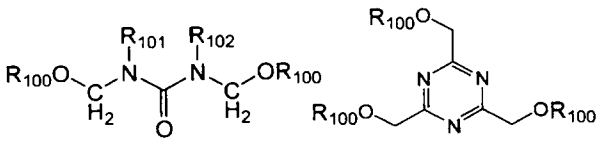
化合物，能夠舉出烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基、下述脲結構的氮原子上或三吡上取代之化合物作為結構例。

關於上述化合物所具有之烷氧基甲基或醯氧基甲基，碳數 2～5 為較佳，碳數 2 或 3 為更佳，碳數 2 為進一步較佳。

上述化合物所具有之烷氧基甲基及醯氧基甲基的總數為 1～10 為較佳，更佳為 2～8，特佳為 3～6。

上述化合物的分子量較佳為 1500 以下，180～1200 為較佳。

【0214】 [化學式 39]

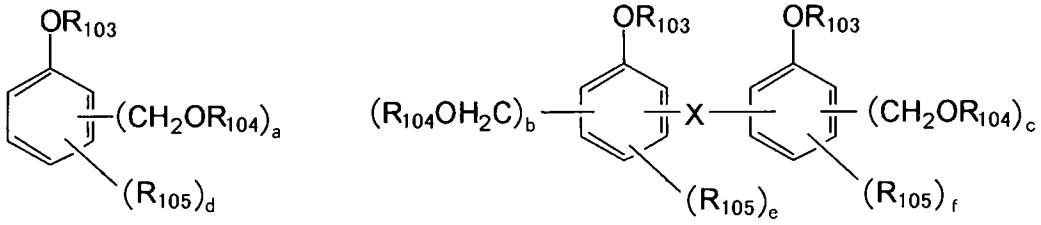


【0215】 R_{100} 表示烷基或醯基。

R_{101} 及 R_{102} 分別獨立地表示 1 價有機基團，可以相互鍵結而形成環。

【0216】 作為烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基上取代之化合物，例如能夠舉出下述通式之類的化合物。

【0217】 [化學式 40]



【0218】 式中，X 表示單鍵或 2 價有機基團，各 R_{104} 分別獨立地表示烷基或醯基，R_{103} 表示氫原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基或藉由酸的作用分解並生成鹼可溶性基之基團（例如，藉由酸的作用脫離之基團、由-C（R^4）$_2$COOR^5 表示之基團（R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～4 的烷基，R^5 表示藉由酸的作用

脫離之基團。))。

R_{105}各自獨立地表示烷基或烯基，a、b及c各自獨立地為1～3，d為0～4，e為0～3，f為0～3，a+d為5以下，b+e為4以下，c+f為4以下。

關於藉由酸的作用分解並生成鹼可溶性基之基團、藉由酸的作用脫離之基團、由-C(R^4)$_2$COOR^5表示之基團中的R^5，例如，能夠舉出-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})、-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})、-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})等。

式中，R_{36}～R_{39}分別獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。R_{36}與R_{37}可以相互鍵結而形成環。

作為上述烷基，碳數1～10的烷基為較佳，碳數1～5的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一種。

作為上述環烷基，碳數3～12的環烷基為較佳，碳數3～8的環烷基為更佳。

上述環烷基可以為單環結構，亦可以為縮合環等多環結構。

上述芳基為碳數6～30的芳香族烴基為較佳，苯基為更佳。

作為上述芳烷基，碳數7～20的芳烷基為較佳，碳數7～16的烷基為更佳。

上述芳烷基係指被烷基取代之芳基，該等烷基及芳基的較佳態樣與上述烷基及芳基的較佳態樣相同。

上述烯基為碳數3～20的烯基為較佳，碳數3～16的烯基為更佳。

又，該等基團可以在獲得本發明的效果之範圍內進一步具有公知的取代基。

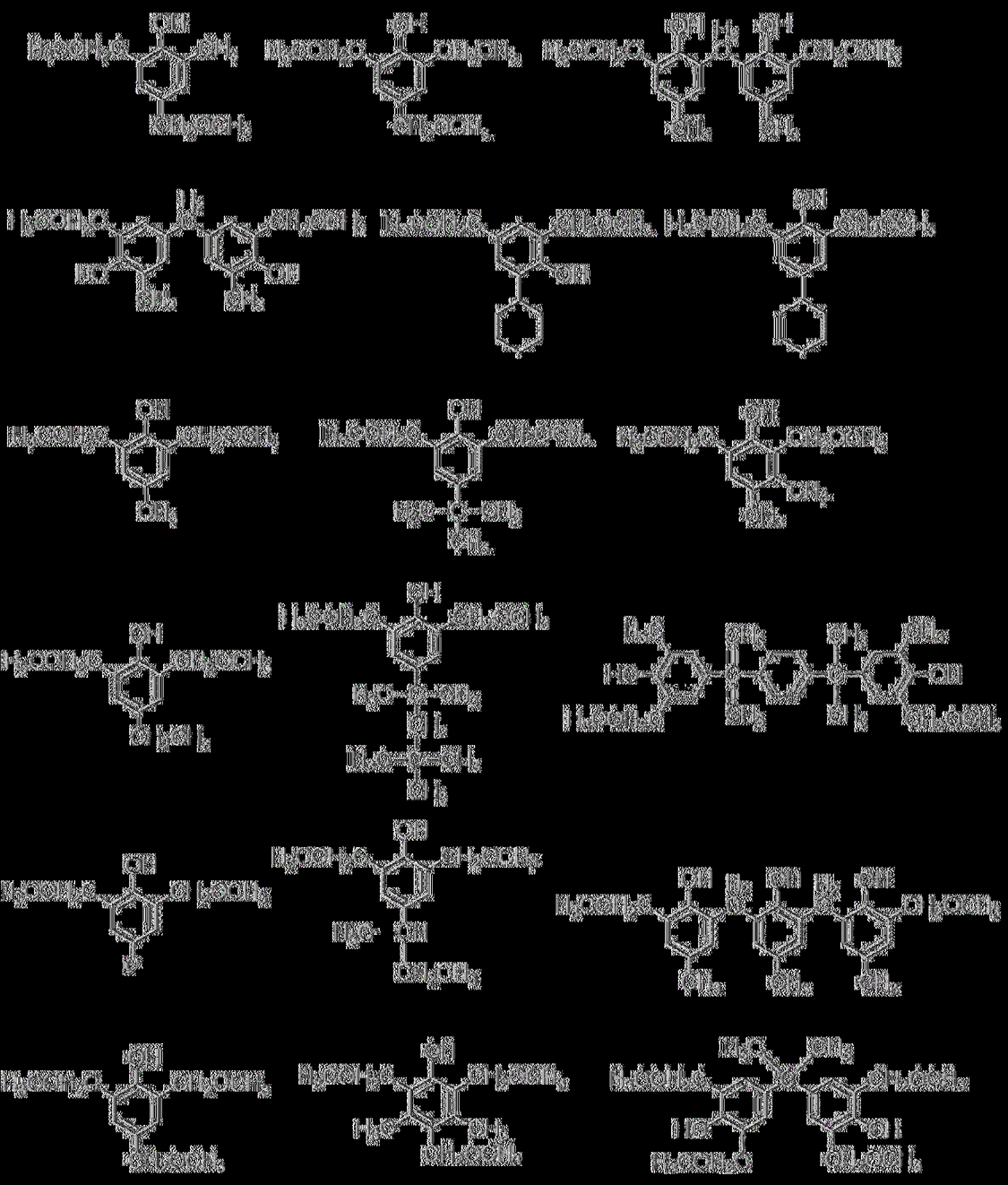
【0219】 R_{01}及R_{02}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0220】 作為藉由酸的作用分解並生成鹼可溶性基之基團或藉由酸的作用脫離之基團，較佳為三級烷基酯基、縮醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。進一步

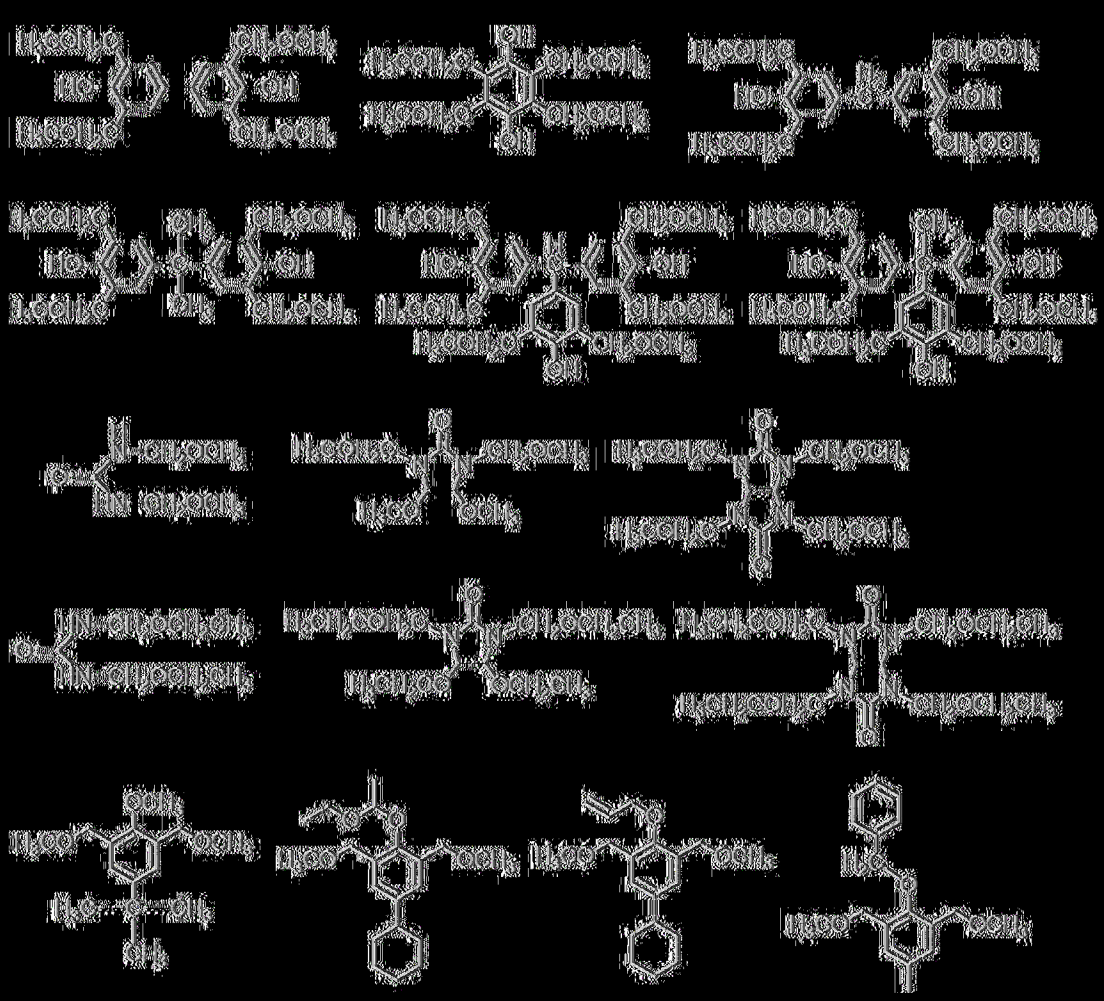
較佳為二級烷基胺基、縮醛基。

[0221] 作為具有烷氧基甲基之化合物，具體能夠舉出以下結構。具有醯氧基甲基之化合物能夠舉出將下述化合物的烷氧基甲基變更為醯氧基甲基之化合物。作為在分子內具有烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物，能夠舉出以下化合物，但並不限定於該等。

[0222] [化學式 41]



[0223] [化學式 42]



[0224] 含有烷氧基、羥氧基、羧基的至少一者之化合物可以使用市售品，亦可以使用藉由公知的方法合成者。

從耐熱性的觀點考慮，烷氧基、羥氧基直接在芳香環、雜環上取代之化合物為較佳。

[0225] 作為二聚氧胺系交聯劑的具體例，可舉出六甲氧基甲基二聚氧胺、六乙氧基甲基二聚氧胺、六丙氧基甲基二聚氧胺、六丁氧基甲基二聚氧胺等。

[0226] 作為脲系交聯劑的具體例，例如，可舉出單羥甲基化乙炔脲、二羥甲基化乙炔脲、三羥甲基化乙炔脲、四羥甲基化乙炔脲、單甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基甲基化乙炔脲、單乙氧基甲基化乙炔脲、二乙氧基甲基化乙炔脲、三乙氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、單丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基

甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、單丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲或四丁氧基甲基化乙炔脲等乙炔脲系交聯劑；

雙甲氧基甲基脲、雙乙氧基甲基脲、雙丙氧基甲基脲、雙丁氧基甲基脲等脲系交聯劑、

單羥甲基化乙烯脲或二羥甲基化乙烯脲、單甲氧基甲基化乙烯脲、二甲氧基甲基化乙烯脲、單乙氧基甲基化乙烯脲、二乙氧基甲基化乙烯脲、單丙氧基甲基化乙烯脲、二丙氧基甲基化乙烯脲、單丁氧基甲基化乙烯脲或二丁氧基甲基化乙烯脲等乙烯脲系交聯劑、

單羥甲基化丙烯脲、二羥甲基化丙烯脲、單甲氧基甲基化丙烯脲、二甲氧基甲基化丙烯脲、單乙氧基甲基化丙烯脲、二乙氧基甲基化丙烯脲、單丙氧基甲基化丙烯脲、二丙氧基甲基化丙烯脲、單丁氧基甲基化丙烯脲或二丁氧基甲基化丙烯脲等丙烯脲系交聯劑、

1,3-二（甲氧基甲基）4,5-二羥基-2-咪唑啶酮、1,3-二（甲氧基甲基）-4,5-二甲氧基-2-咪唑啶酮等。

【0227】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如，可舉出單羥甲基化苯并胍胺、二羥甲基化苯并胍胺、三羥甲基化苯并胍胺、四羥甲基化苯并胍胺、單甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、單乙氧基甲基化苯并胍胺、二乙氧基甲基化苯并胍胺、三乙氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、單丙氧基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲基化苯并胍胺、四丙氧基甲基化苯并胍胺、單丁氧基甲基化苯并胍胺、二丁氧基甲基化苯并胍胺、三丁氧基甲基化苯并胍胺、四丁氧基甲基化苯并胍胺等。

【0228】 此外，作為具有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少 1 種基團之化合物，亦可較佳地使用選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少 1 種基團直接鍵結於芳香環（較佳為苯環）之化合物。

作為此類化合物的具體例，可舉出苯二甲醇、雙（羥甲基）甲酚、雙（羥甲基）二甲氧基苯、雙（羥甲基）二苯醚、雙（羥甲基）二苯甲酮、羥甲基苯甲酸羥甲基苯、雙（羥甲基）聯苯、二甲基雙（羥甲基）聯苯、雙（甲氧基甲基）苯、雙（甲氧基甲基）甲酚、雙（甲氧基甲基）二甲氧基苯、雙（甲氧基甲基）二苯醚、雙（甲氧基甲基）二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯、雙（甲氧基甲基）聯苯、二甲基雙（甲氧基甲基）聯苯、4,4’,4’’-亞乙基三[2,6-雙（甲氧基甲基）苯酚]、5,5’-[2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）亞乙基]雙[2-羥基-1,3-苯二甲醇]、3,3’,5,5’-四（甲氧基甲基）-1,1’-聯苯-4,4’-二醇等。

【0229】 作為其他交聯劑，可以使用市售品，作為較佳之市售品，可舉出 46DMOC、46DMOEP（以上為 ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上為 Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、NIKALAC（註冊商標，以下相同）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC

MX-750LM（以上為 SANWA CHEMICAL CO.,LTD 製）等。

【0230】 又，本發明的樹脂組成物包含選自包括環氧化合物、氧環丁烷化合物及苯并噁呯化合物之群組中之至少 1 種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0231】 -環氧化合物（具有環氧基之化合物）-

作為環氧化合物，在一分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物為較佳。環氧基在 200℃以下進行交聯反應且不會因交聯而引發脫水反應，因此不易引起膜收縮。因此，藉由含有環氧化合物，可有效地抑制本發明的樹脂組成物的低溫硬化及翹曲。

【0232】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。由此，彈性模數進一步降低，並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基表示環氧乙烷的重複單元數為 2 以上者，重複單元數為 2～15 為較佳。

【0233】 作為環氧化合物的例子，可舉出雙酚 A 型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；丙二醇二環氧丙醚、新戊二醇二環氧丙醚、乙二醇二環氧丙醚、丁二醇二環氧丙醚、己二醇二環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇烴型環氧樹脂；聚丙二醇二環氧丙醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂；聚甲基（環氧丙氧基丙基）矽氧烷等含有環氧基之聚矽氧等，但並不限定於該等。具體而言，可舉出 EPICLON（註冊商標）850-S、EPICLON（註冊商標）HP-4032、EPICLON（註冊商標）HP-7200、EPICLON（註冊商標）HP-820、EPICLON（註冊商標）HP-4700、EPICLON（註冊商標）HP-4770、EPICLON（註冊商標）EXA-830LVP、EPICLON（註冊商標）EXA-8183、EPICLON（註冊商標）EXA-8169、EPICLON（註冊商標）N-660、EPICLON（註冊商標）N-665-EXP-S、EPICLON（註冊商標）N-740（以上為商品名，DIC Corporation 製）、

RIKARESIN（註冊商標）BEO-20E、RIKARESIN（註冊商標）BEO-60E、RIKARESIN（註冊商標）HBE-100、RIKARESIN（註冊商標）DME-100、RIKARESIN（註冊商標）L-200（商品名，New Japan Chemical Co.,Ltd.製）、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S（以上為商品名，ADEKA CORPORATION製）、CELLOXIDE（註冊商標）2021P、CELLOXIDE（註冊商標）2081、CELLOXIDE（註冊商標）2000、EHPE3150、EPOLEAD（註冊商標）GT401、EPOLEAD（註冊商標）PB4700、EPOLEAD（註冊商標）PB3600（以上為商品名，Daicel Corporation 製）、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S（以上為商品名，Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）等。又，亦可較佳地使用以下化合物。

【0234】 [化學式 43]











[0235] 式中，n為1～5的整數，m為1～20的整數。

[0236] 上述結構中，從兼顧耐熱性及提高拉伸率的方面考慮，n為1～2，m為3～7為較佳。

[0237] 「氧環」烷化合物（具有「氧環」烷基之化合物）

作為「氧環」烷化合物，能夠舉出在一分子中具有2個以上的「氧環」烷環之化合物、3-乙基-3-羥甲基「氧環」烷、1,4-雙[（3-乙基-3-「氧環」烷基）甲氧基甲基]苯、3-乙基-3-（2-乙基己氧甲基）「氧環」烷、1,4-苯二羧酸雙[（3-乙基-3-「氧環」烷基）甲基]酯等。作為具體例，能夠較佳地使用TOAGOSEI CO.,LTD.製ARON OXETANE系列（例如，OXT-121、OXT-221），該等可以單獨使用，或者

亦可以混合 2 種以上。

【0238】 -苯并噁呯化合物（具有苯并噁唑基之化合物）-

苯并噁呯化合物因由開環加成反應所引起之交聯反應而在硬化時不產生釋氣，進而減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此較佳。

【0239】 作為苯并噁呯化合物的較佳例子，可舉出 P-d 型苯并噁呯、F-a 型苯并噁呯（以上為商品名，Shikoku Chemicals Corporation 製）、多羥基苯乙烯樹脂的苯并噁呯加成物、苯酚酚醛清漆型二氫苯并噁呯化合物。該等可以單獨使用，或者可以混合 2 種以上。

【0240】 其他交聯劑的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，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%為特佳。其他交聯劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上其他熱交聯劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0241】 〔感光劑〕

本發明的樹脂組成物包含感光劑。

作為感光劑，可舉出光聚合起始劑、光酸產生劑等，光聚合起始劑為較佳。

【0242】 〔光聚合起始劑〕

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，並沒有特別限制，能夠適當選自公知的光自由基聚合起始劑。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之光自由基聚合起始劑為較佳。又，可以為與被光激發之增感劑產生一些作用並生成活性自由基之活性劑。

【0243】 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。

【0244】 作為光自由基聚合起始劑，能夠任意使用公知的化合物。例如，可舉出鹵化烴衍生物（例如具有三𠯿骨架之化合物、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，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，該內容編入本說明書中。又，可舉出日本特開 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，該等內容編入本說明書中。

【0245】 作為酮化合物，例如，可例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）。

【0246】 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，該內容編入本說明書中。

【0247】 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.製）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：均為 BASF 公司製）。

【0248】 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.製）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（商品名：均為 BASF 公司製）。

【0249】 作為胺基苯乙酮系起始劑，亦能夠使用極大吸收波長與 365nm 或 405nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0250】 作為醯基氧化膦系起始劑，可舉出 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等。又，能夠使用 Omnirad 819、Omnirad TPO（以上為 IGM Resins B.V.製）、IRGACURE-819、IRGACURE-TPO（商品名：均為 BASF 公司製）。

【0251】 作為茂金屬化合物，可例示 IRGACURE-784、IRGACURE-784EG（均為 BASF 公司製）、Keycure VIS 813（King Brother Chem Co.,Ltd.製）等。

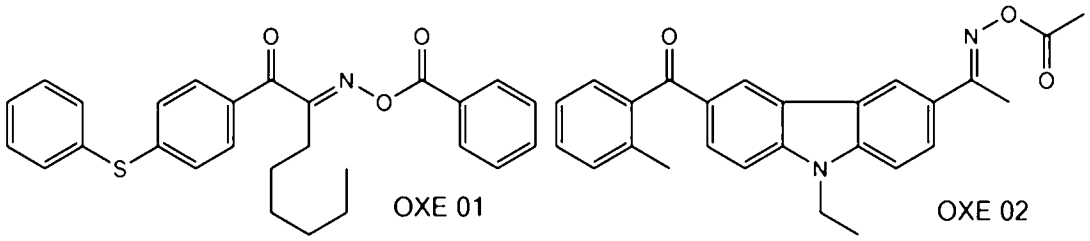
【0252】 作為光自由基聚合起始劑，可更佳地舉出肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。肟化合物的曝光寬容度（曝光餘裕）較廣且亦起到作為光硬化促進劑的作用，因此特佳。

【0253】 作為肟化合物的具體例，可舉出日本特開 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，該內容編入本說明書中。

【0254】 作為較佳之肟化合物，例如可舉出下述結構的化合物、3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基丁烷-2-酮以及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。本發明的樹脂組成物中，尤其使用肟化合物（肟系光自由基聚合起始劑）來作為光自由基聚合起始劑為較佳。肟系光自由基聚合起始劑在分子內具有連結基＞C=N-O-C（=O）-。

【0255】 [化學式 44]

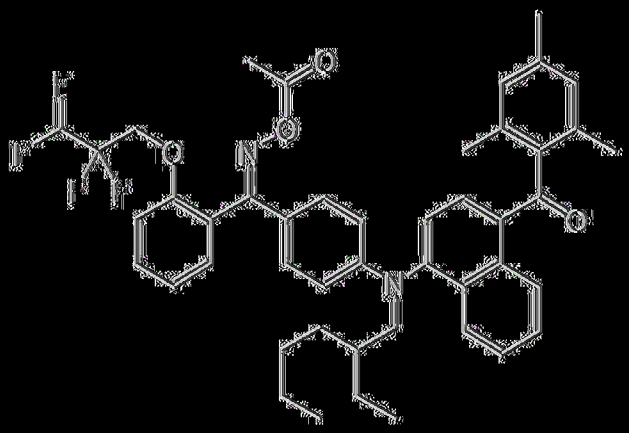


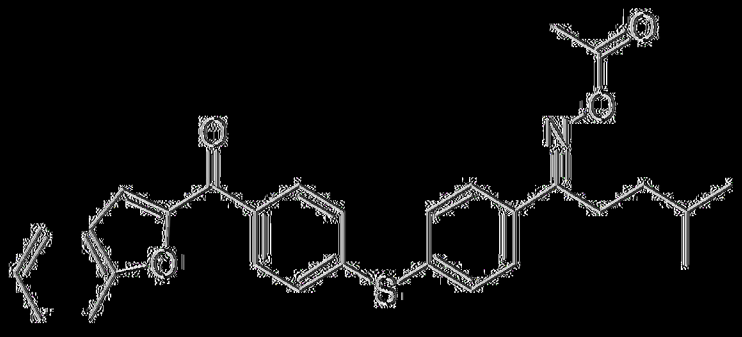
【0256】 市售品中，亦可較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE

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

[化學式 45]







[0257] 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作

為具有茀環之肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2014-137466 號公報中記載之化合物、日本專利 06636081 號中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0258】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有咔唑環的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物。作為此類肟化合物的具體例，可舉出國際公開第 2013/083505 號中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0259】 亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為此類肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2010-262028 號公報中記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中記載之化合物 24、36～40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中記載之化合物（C-3）等，該內容編入本說明書中。

【0260】 作為光聚合起始劑，能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物設為二聚物亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2013-114249 號公報的 0031～0047 段、日本特開 2014-137466 號公報的 0008～0012、0070～0079 段中記載之化合物、日本專利 4223071 號公報的 0007～0025 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。又，作為具有硝基之肟化合物，亦可舉出 ADEKA ARKLS NCI-831（ADEKA CORPORATION 製）。

【0261】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有苯并呋喃骨架之肟化合物。作為具體例，可舉出國際公開第 2015/036910 號中記載之 OE-01～OE-75。

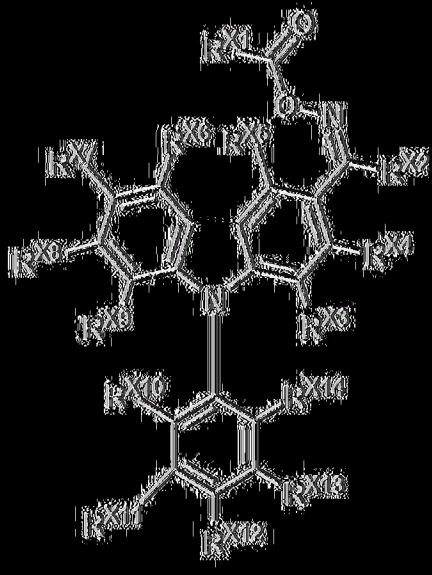
【0262】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用在咔唑骨架上鍵結有具有羥基之取代基之肟化合物。作為此類光聚合起始劑，可舉出國際公開第 2019/088055 號中記載之化合物等，該內容編入本說明書中。

【0263】 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

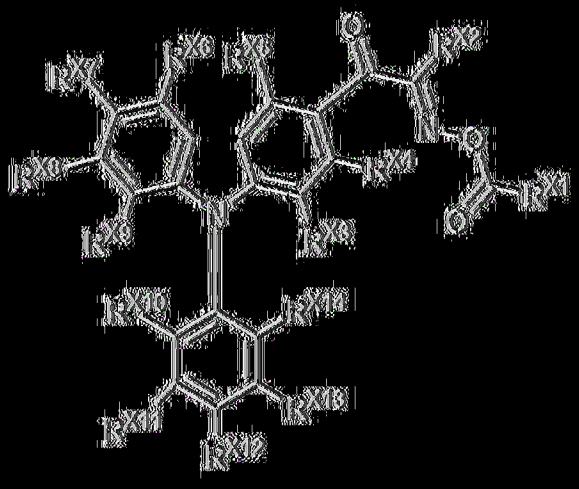
族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基團，可舉出醯基、硝基、三氟甲基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異之膜的理由考慮，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基氧硫基、芳基氧硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基氧硫基、芳基氧硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基氧硫基或胺基為進一步較佳。

[0264] 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 46]



(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、烷基氧硫基、芳基氧硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、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、烷基氧

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。

【0265】 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。

【0266】 作為肟化合物OX的具體例，可舉出日本專利第4600600號公報的0083～0105段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0267】 作為最佳之肟化合物，可舉出日本特開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號公報中示出之具有硫芳基之肟化合物等，該內容編入本說明書中。

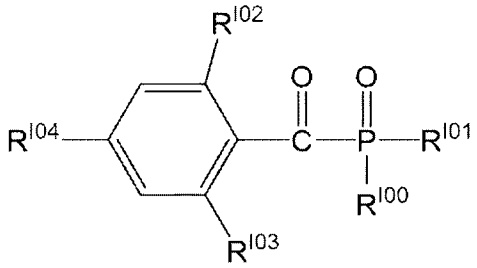
【0268】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑為選自包括三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物之群組中之化合物為較佳。

【0269】 更佳之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，選自包括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、二苯甲酮化合物之群組中之至少 1 種化合物為更進一步較佳，使用茂金屬化合物或肟

化合物為再進一步較佳。

【0270】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮（米其勒酮（Michler's ketone））等 N,N'-四烷基-4,4'-二胺基二苯甲酮，2-苄基-2-二甲胺基-1-（4-味啉基苯基）-丁酮-1,2-甲基-1-[4-（甲硫基）苯基]-2-味啉基-丙酮-1 等芳香族酮、烷基蒽醌等與芳香環進行縮環而成之醌類、安息香烷基醚等安息香醚化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、苄基二甲基縮酮等苄基衍生物等。又，亦能夠使用由下述式（I）表示之化合物。

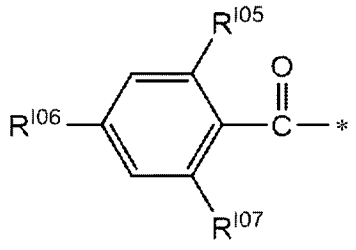
【0271】 [化學式 47]



(I)

【0272】 式（I）中，R^{I00} 為碳數 1～20 的烷基、被 1 個以上的氧原子中斷之碳數 2～20 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、苯基或者碳數 1～20 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、鹵素原子、環戊基、環己基、碳數 2～12 的烯基、由被 1 個以上的氧原子中斷之碳數 2～18 的烷基及碳數 1～4 的烷基中的至少一者取代之苯基或聯苯基，R^{I01} 為由式（II）表示之基團或者與 R^{I00} 相同的基團，R^{I02}～R^{I04} 各自獨立地為碳數 1～12 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基或鹵素原子。

【0273】 [化學式 48]



(II)

【0274】 式中，R^{I05}～R^{I07} 與上述式（I）的 R^{I02}～R^{I04} 相同。

【0275】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0276】 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。藉由使用此類光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的一分子產生 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時，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，由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，可舉出日本特表 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，該內容編入本說明書中。

【0277】 包含光聚合起始劑時，其含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，0.1～30 質量%為較佳，更佳為 0.1～20 質量%，進一步較佳為 0.5～15 質量%，更進一步較佳為 1.0～10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上光聚合起始劑時，合計量在上述範圍內為較佳。

此外，有時光聚合起始劑亦會作為熱聚合起始劑起到作用，因此有時藉由烘箱、加熱板等的加熱會進一步促進基於光聚合起始劑之交聯。

【0278】 〔增感劑〕

樹脂組成物可以包含增感劑。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。由此，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。

作為可使用的增感劑，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、吖□系、酞菁系、苯并哌喃系、靛藍系等化合物。

作為增感劑，例如，可舉出米其勒酮、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，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0161～0163 段的記載，該內容編入本說明書中。

【0279】 樹脂組成物包含增感劑時，增感劑的含量相對於樹脂組成物的總固體成分，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，亦可以同時使用 2 種以上。

【0280】 〔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。

【0281】 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，該內容編入本說明書中。

【0282】 本發明的樹脂組成物具有鏈轉移劑時，鏈轉移劑的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，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。鏈轉移劑可以為僅 1 種，亦可以為

2 種以上。鏈轉移劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0283】 ＜鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物可以包含鹼產生劑。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。作為對本發明的樹脂組成物較佳之鹼產生劑，可舉出熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

其中，屬於上述特定鹼產生劑的鹼產生劑並不屬於此處所說的鹼產生劑。

尤其，樹脂組成物包含環化樹脂的前驅物時，樹脂組成物包含鹼產生劑為較佳。藉由樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如能夠藉由加熱促進前驅物的環化反應，硬化物的機械特性、耐藥品性變良好，例如作為半導體封裝中包含之再配線層用層間絕緣膜的性能變良好。

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，可舉出二級胺、三級胺。

本發明之鹼產生劑並沒有特別限制，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，例如，能夠使用胺甲醯基肟化合物、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化合物，可舉出由式(B1)、式(B2)或式(B3)表示之化合物。

[化學式 49]



[0284] 式（B1）及式（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 分別獨立地為不具有三級胺結構之有機基團、鹵素原子或氫原子。其中，Rb^1 及 Rb^2 不會同時成為氫原子。又，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 均不具有羧基。此外，在本說明書中，三級胺結構係指 3 個氮原子的 3 個鍵結鍵均與烴系碳原子進行共價鍵結之結構。因此，在所鍵結之碳原子為形成羰基之碳原子時，亦即在與氮原子一同形成醯胺基時，不限於此。

[0285] 式（B1）、（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 中的至少一者包含環狀結構為較佳，至少 2 個包含環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任一種，單環或 2 個單環縮合而成之縮合環為較佳。單環為 5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為更佳。

單環為環己烷環及苯環為較佳，環己烷環為更佳。

[0286] 更具體而言，Rb^1 及 Rb^2 為氫原子、烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）或芳烷基（碳數 7～25 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）為較佳。該等基團可以在發揮本發明的效果之範圍內具有取代基。Rb^1 與 Rb^2 可以相互鍵結而形成環。作為所形成之環，4～7 員的含氮雜環為較佳。尤其，Rb^1 及 Rb^2 為可具有取代基之直鏈、支鏈或環狀烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）為較佳，可具有取代基之環烷基（碳數 3～24 為較佳，3～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）為更佳，可具有取代基之環己基為進

一步較佳。

[0287] 作為 Rb^3，可舉出烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～12 為更佳，2～6 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）、芳烯基（碳數 8～24 為較佳，8～20 為更佳，8～16 為進一步較佳）、烷氧基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳氧基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）或芳烷氧基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）。其中，環烷基（碳數 3～24 為較佳，3～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳烯基、芳烷氧基為較佳。Rb^3 可以在發明本發明的效果之範圍內進一步具有取代基。

[0288] 由式（B1）表示之化合物為由下述式（B1-1）或下述式（B1-2）表示之化合物為較佳。

[化學式 50]



[0289] 式中，Rb^{11} 及 Rb^{12} 和 Rb^{31} 及 Rb^{32} 分別與式（B1）中的 Rb^1 及 Rb^2 的含義相同。

Rb^{13} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），可以在發明本發明的效果之範圍內具有

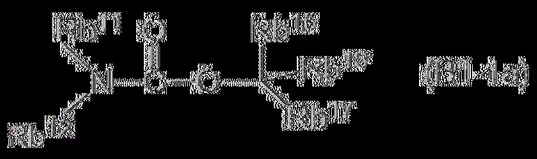
取代其。其中，Rb^{13}為芳烷基為較佳。

[0290] Rb^{33}及Rb^{34}分別獨立地為氫原子、烷基（碳數1～12為較佳，1～8為更佳，1～3為進一步較佳）、烯基（碳數2～12為較佳，2～8為更佳，2～3為進一步較佳）、芳基（碳數6～22為較佳，6～18為更佳，6～10為進一步較佳）、芳烷基（碳數7～23為較佳，7～19為更佳，7～11為進一步較佳），氫原子為較佳。

[0291] Rb^{35}為烷基（碳數1～24為較佳，1～12為更佳，3～8為進一步較佳）、烯基（碳數2～12為較佳，2～10為更佳，3～8為進一步較佳）、芳基（碳數6～22為較佳，6～18為更佳，6～12為進一步較佳）、芳烷基（碳數7～23為較佳，7～19為更佳，7～12為進一步較佳），芳基為較佳。

[0292] 由式（B1-1）表示之化合物為由式（B1-1a）表示之化合物亦較佳。

[化學式51]



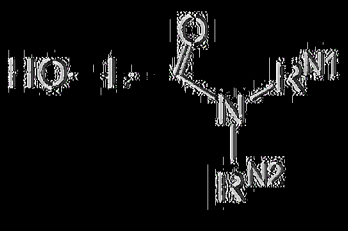
[0293] Rb^{11}及Rb^{12}與式（B1-1）中Rb^{11}及Rb^{12}的含義相同。

Rb^{15}及Rb^{16}為氫原子、烷基（碳數1～12為較佳，1～6為更佳，1～3為進一步較佳）、烯基（碳數2～12為較佳，2～6為更佳，2～3為進一步較佳）、芳基（碳數6～22為較佳，6～18為更佳，6～10為進一步較佳）、芳烷基（碳數7～23為較佳，7～19為更佳，7～11為進一步較佳），氫原子或甲基為較佳。

Rb^{17}為烷基（碳數1～24為較佳，1～12為更佳，3～8為進一步較佳）、烯基（碳數2～12為較佳，2～10為更佳，3～8為進一步較佳）、芳基（碳數6～

22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），其中芳基為較佳。

[0294] [化學式 52]



(B3)

[0295] 式（B3）中，L 為在連結相鄰之氧原子與碳原子之連結鏈的路徑上具有飽和烴基之 2 價烴基，表示連結鏈的路徑上的原子數為 3 以上的烴基。又，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價有機基團。

[0296] 本說明書中，“連結鏈”係指在連接連結對象的 2 個原子或原子群之間的路徑上的原子鏈中，以最短（最小原子數）的組態連接該等連結對象者。例如，在由下述式表示之化合物中，L 由伸苯乙烯基構成，作為飽和烴基具有乙烯基，連結鏈由 4 個碳原子構成，連結鏈的路徑上的原子數（亦即，構成連結鏈之原子的數量，以下，亦稱為“連結鏈長”或“連結鏈的長度”。）為 4。

[化學式 53]

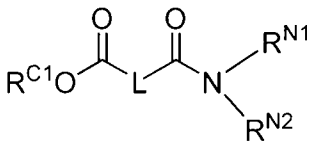


[0297] 式（B3）的 L 中的碳數（亦包括除了連結鏈中的碳原子以外的碳原子）為 3～24 為較佳。上限為 12 以下為更佳，10 以下為進一步較佳，8 以下為特佳。下限為 4 以上為更佳。從使上述分子內環化反應快速進行的觀點考慮，L 的連結鏈長的上限為 12 以下為較佳，8 以下為更佳，6 以下為進一步較佳，5 以下為特佳。尤其，L 的連結鏈長為 4 或 5 為較佳，4 為最佳。作為較產

生劑的較佳化合物的具體例，例如，亦可舉出國際公開第 2020/066416 號的 0102～0168 段中記載之化合物、國際公開第 2018/038002 號的 0143～0177 段中記載之化合物。

【0298】 又，鹼產生劑包含由下述式（N1）表示之化合物亦較佳。

[化學式 54]



（N1）

【0299】 式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價有機基團，R^{C1} 表示氫原子或保護基，L 表示 2 價連結基。

【0300】 L 為 2 價連結基，2 價有機基團為較佳。連結基的連結鏈長為 1 以上為較佳，2 以上為更佳。作為上限，12 以下為較佳，8 以下為更佳，5 以下為進一步較佳。連結鏈長係指式中的 2 個羰基之間成為最短路徑之原子排列中存在之原子數。

【0301】 式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地為 1 價有機基團（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳），烴基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，1～10 為進一步較佳）為較佳，具體而言，能夠舉出脂肪族烴基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，1～10 為進一步較佳）或芳香族烴基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳），脂肪族烴基為較佳。作為 R^{N1} 及 R^{N2}，若使用脂肪族烴基，則所產生之鹼的鹼性高而較佳。此外，脂肪族烴基及芳香族烴基可以具有取代基，又，脂肪族烴基及芳香族烴基亦可以在脂肪族烴鏈中，芳香環中，取代基中具有氧原子。尤其，可例示脂肪族烴基在烴鏈

中具有氧原子之態樣。

【0302】 作為構成 R^{N1} 及 R^{N2} 之脂肪族烴基，可舉出直鏈或支鏈的鏈狀烷基、環狀烷基、有關鏈狀烷基與環狀烷基的組合之基團、鏈中具有氧原子之烷基。直鏈或支鏈的鏈狀烷基的碳數為 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳。例如，直鏈或支鏈的鏈狀烷基可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、異戊基、新戊基、三級戊基、異己基等。

環狀烷基的碳數為 3～12 為較佳，3～6 為更佳。環狀烷基例如可舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環辛基等。

有關鏈狀烷基與環狀烷基的組合之基團的碳數為 4～24 為較佳，4～18 為更佳，4～12 為進一步較佳。有關鏈狀烷基與環狀烷基的組合之基團，例如可舉出環己基甲基、環己基乙基、環己基丙基、甲基環己基甲基、乙基環己基乙基等。

鏈中具有氧原子之烷基的碳數為 2～12 為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。鏈中具有氧原子之烷基可以為鏈狀或環狀，亦可以為直鏈或支鏈。

其中，從提高後述分解生成鹼的沸點的觀點考慮，R^{N1} 及 R^{N2} 為碳數 5～12 的烷基為較佳。其中，在重視與金屬（例如銅）層積層時的密接性的配方中，具有環狀烷基之基團、碳數 1～8 的烷基為較佳。

【0303】 R^{N1} 及 R^{N2} 可以彼此連結而形成環狀結構。形成環狀結構時，可以在鏈中具有氧原子等。又，R^{N1} 及 R^{N2} 所形成之環狀結構可以為單環，亦可以為縮合環，單環為較佳。作為所形成之環狀結構，含有式（N1）中的氮原子之 5 員環或 6 員環為較佳，例如可舉出吡咯環、咪唑環、吡唑環、吡咯啉環、吡咯啶環、咪唑啶環、吡唑啶環、哌啶環、哌咔環、味啉環等，可較佳地舉出吡咯啉環、

吡咯啶環、哌啶環、哌咁環、味啉環。

【0304】 R^{C1} 表示氫原子或保護基，氫原子為較佳。

【0305】 作為保護基，藉由酸或鹼的作用而分解之保護基為較佳，可較佳地舉出藉由酸而分解之保護基。

【0306】 作為保護基的具體例，可舉出鏈狀或環狀烷基或鏈中具有氧原子之鏈狀或環狀烷基。作為鏈狀或環狀烷基，可舉出甲基、乙基、異丙基、三級丁基、環已基等。作為鏈中具有氧原子之鏈狀烷基，具體而言，可舉出烷氧基烷基，更具體而言，可舉出甲氧基甲基（MOM）、乙氧基乙基（EE）等。作為鏈中具有氧原子之環狀烷基，可舉出環氧基、環氧丙基、氧環丁烷基、四氫呋喃基、四氫哌喃（THP）基等。

【0307】 作為構成 L 之 2 價連結基，並沒有特別限定，烴基為較佳，脂肪族烴基為更佳。烴基可以具有取代基，又，亦可以在烴鏈中具有碳原子以外的種類的原子。更具體而言，可以在鏈中具有氧原子之 2 價烴連結基為較佳，可以在鏈中具有氧原子之 2 價脂肪族烴基、2 價芳香族烴基或有關可以在鏈中具有氧原子之 2 價脂肪族烴基與 2 價芳香族烴基的組合之基團為更佳，可以在鏈中具有氧原子之 2 價脂肪族烴基為進一步較佳。該等基團不具有氧原子為較佳。

2 價烴連結基的碳數為 1～24 為較佳，2～12 為更佳，2～6 為進一步較佳。2 價脂肪族烴基的碳數為 1～12 為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。2 價芳香族烴基的碳數為 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。有關 2 價脂肪族烴基與 2 價芳香族烴基的組合之基團（例如，伸芳基烷基）的碳數為 7～22 為較佳，7～18 為更佳，7～10 為進一步較佳。

【0308】 作為連結基 L，具體而言，直鏈或支鏈的鏈狀伸烷基、環狀伸烷

基、與鏈狀伸烷基與環狀伸烷基的組合相關之基團、鏈中具有氧原子之伸烷基、直鏈或支鏈的鏈狀伸烯基、環狀伸烯基、伸芳基、伸芳基伸烷基為較佳。

直鏈或支鏈的鏈狀伸烷基的碳數為 1～12 為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。

環狀伸烷基的碳數為 3～12 為較佳，3～6 為更佳。

有關鏈狀伸烷基與環狀伸烷基的組合之基團的碳數為 4～24 為較佳，4～12 為更佳，4～6 為進一步較佳。

鏈中具有氧原子之伸烷基可以為鏈狀或環狀，亦可以為直鏈或支鏈。鏈中具有氧原子之伸烷基的碳數為 1～12 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

【0309】 直鏈或支鏈的鏈狀伸烯基的碳數為 2～12 為較佳，2～6 為更佳，2～3 為進一步較佳。直鏈或支鏈的鏈狀伸烯基的 C=C 鍵數為 1～10 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

環狀伸烯基的碳數為 3～12 為較佳，3～6 為更佳。環狀伸烯基的 C=C 鍵數為 1～6 為較佳，1～4 為更佳，1～2 為進一步較佳。

伸芳基的碳數為 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。

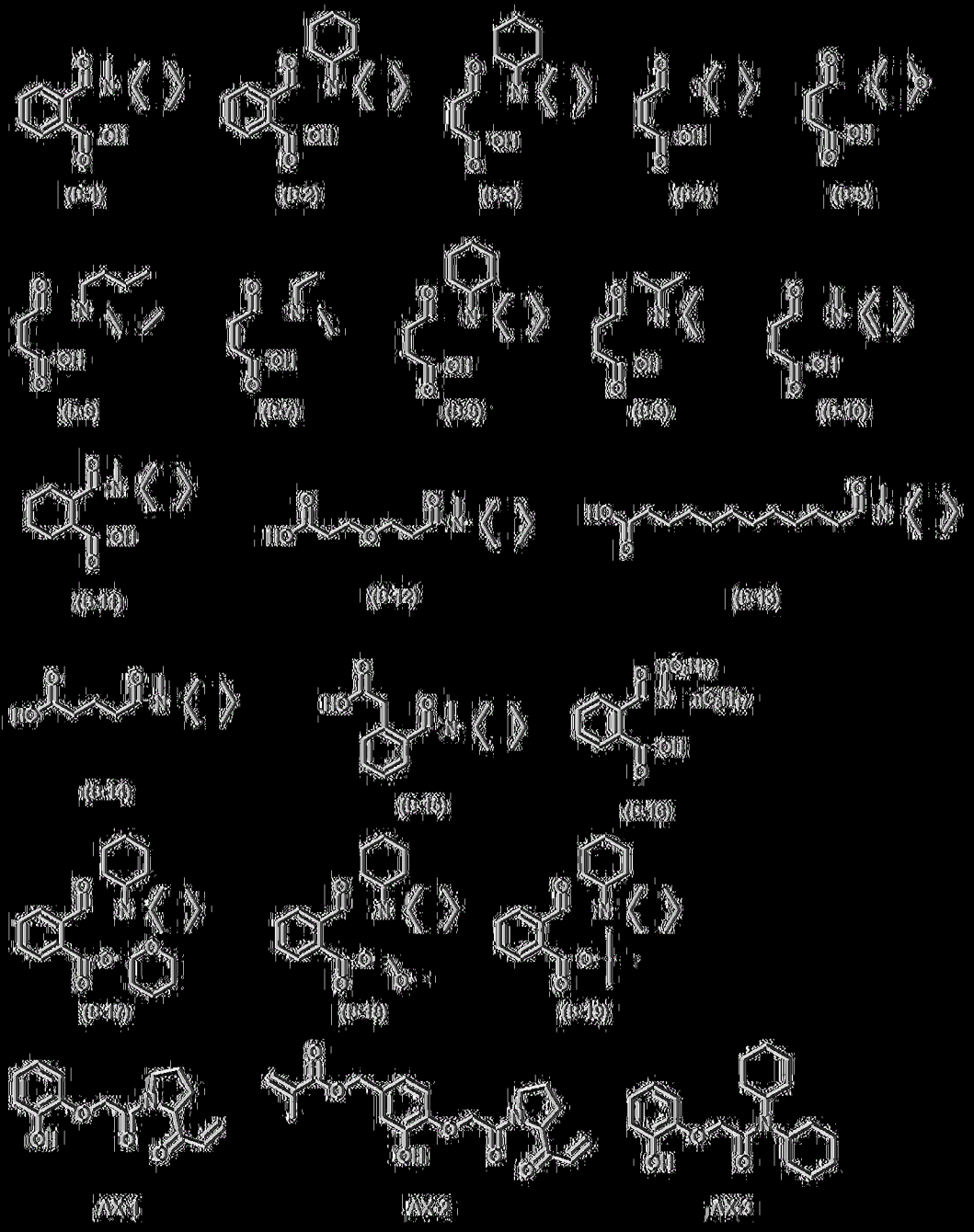
伸芳基伸烷基的碳數為 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～11 為進一步較佳。

其中，鏈狀伸烷基、環狀伸烷基、鏈中具有氧原子之伸烷基、鏈狀伸烯基、伸芳基、伸芳基伸烷基為較佳，1,2-乙烯基、丙烷二基（尤其 1,3-丙烷二基）、環己烷二基（尤其 1,2-環己烷二基）、伸乙烯基（尤其順式伸乙烯基）、伸苯基（1,2-伸苯基）、伸苯基亞甲基（尤其 1,2-伸苯基亞甲基）、乙烯氧基乙烯基（尤其 1,2-乙烯氧基-1,2-乙烯基）為更佳。

【0310】 作為鹼產生劑，可舉出下述例子，但本發明不應被此作限定性解

釋。

[0311] [化學式 55]



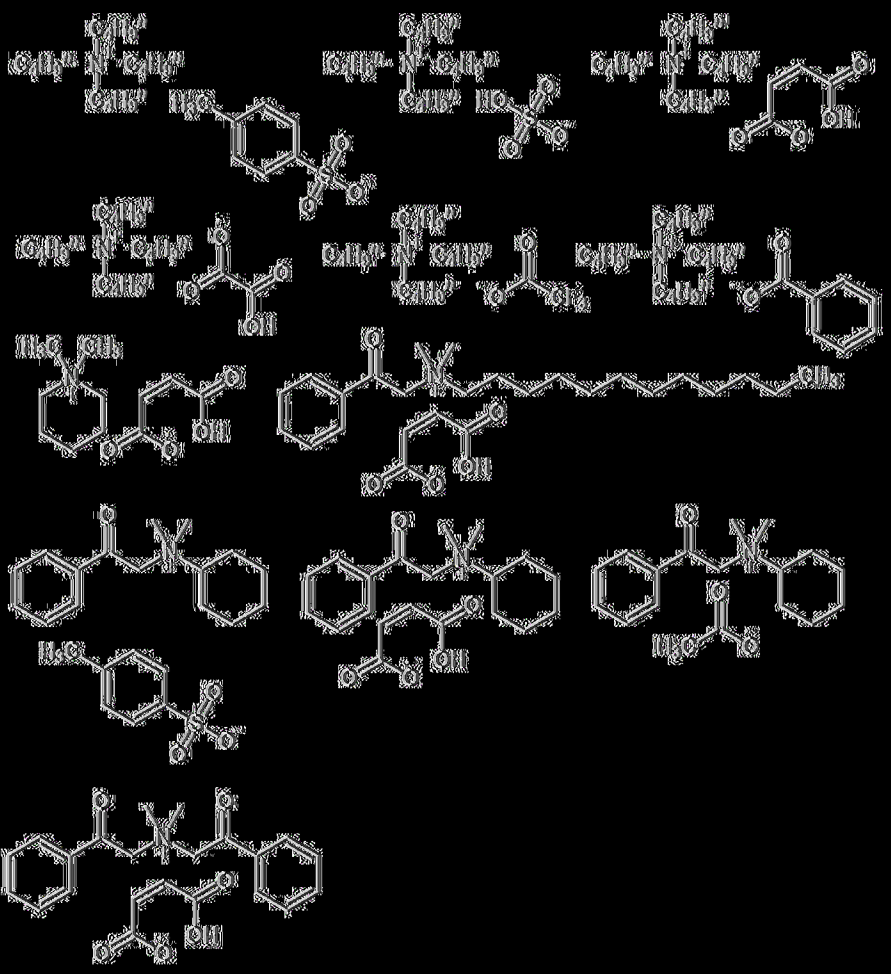
[0312] 非離子型驗產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

[0313] 作為離子型驗產生劑的較佳化合物的具體例，例如，亦可舉出國

際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中記載之化合物。

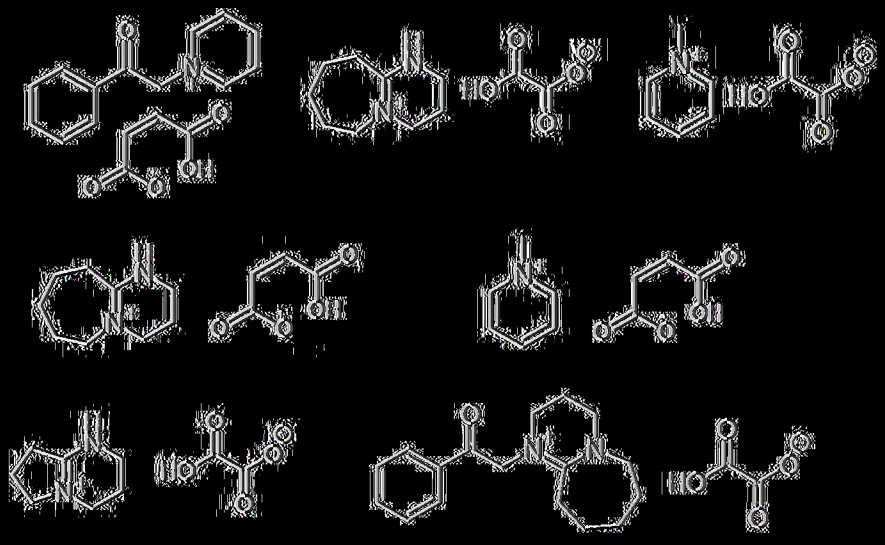
[0314] 作為銨鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於該等。

[化學式 56]



[0315] 作為鏻鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於該等。

[化學式 57]



[0316] 本發明的樹脂組成物包含鹼產生劑時，鹼產生劑的含量相對於本發明的樹脂組成物中的樹脂100質量份，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質量份以下為更進一步較佳，可以為5質量份以下，亦可以為4質量份以下。

鹼產生劑能夠使用1種或2種以上。使用2種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

又，本發明的樹脂組成物亦能夠設為實質上不包含特定鹼產生劑以外的鹼產生劑之態樣。

具體而言，特定鹼產生劑以外的鹼產生劑的含量相對於樹脂組成物的總質量，1質量%以下為較佳，0.5質量%以下為更佳，0.1質量%以下為進一步較佳。下限值沒有特別限定，可以為0質量%。

[0317] ＜溶劑＞

本發明的樹脂組成物包含溶劑為較佳。

溶劑能夠任意使用公知者。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，可舉出酯

類、醚類、酮類、環狀烴類、亞碸類、醯胺類、脲類、醇類等化合物。

【0318】 作為酯類，例如可舉出乙酸乙酯、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、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-側氧丁酸甲酯、2-側氧丁酸乙酯、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。

【0319】 作為醚類，例如，可舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、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。

【0320】 作為酮類，例如，可舉出甲基乙基酮、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。

【0321】 作為環狀烴類，例如，可舉出甲苯、二甲苯、大茴香醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0322】 作為亞碸類，例如可舉出二甲基亞碸作為較佳者。

【0323】 作為醯胺類，可舉出 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-甲醯基味啉、N-乙醯基味啉等作為較佳者。

【0324】 作為脲類，可舉出 N,N,N’,N’-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮等作為較佳者。

【0325】 作為醇類，可舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲醚、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。

【0326】 關於溶劑，從塗佈面性狀的改良等觀點考慮，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0327】 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、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。同時使用二甲基亞碸和 γ-丁內酯或同時使用 N-甲基-2-吡咯啶酮和乳酸乙酯為特佳。

【0328】 關於溶劑的含量，從塗佈性的觀點考慮，設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5～80 質量%之量為較佳，設為總固體成分濃度成為 5～75 質量%之量為更佳，設為總固體成分濃度成為 10～70 質量%之量為進一步較佳，設為總固體成分濃度成為 20～70 質量%為更進一步較佳。溶劑含量根據塗膜所需的厚度和塗佈方法調整即可。

【0329】 本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種溶劑，亦可以含有 2 種以上。包含 2 種以上溶劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0330】 ＜金屬接著性改良劑＞

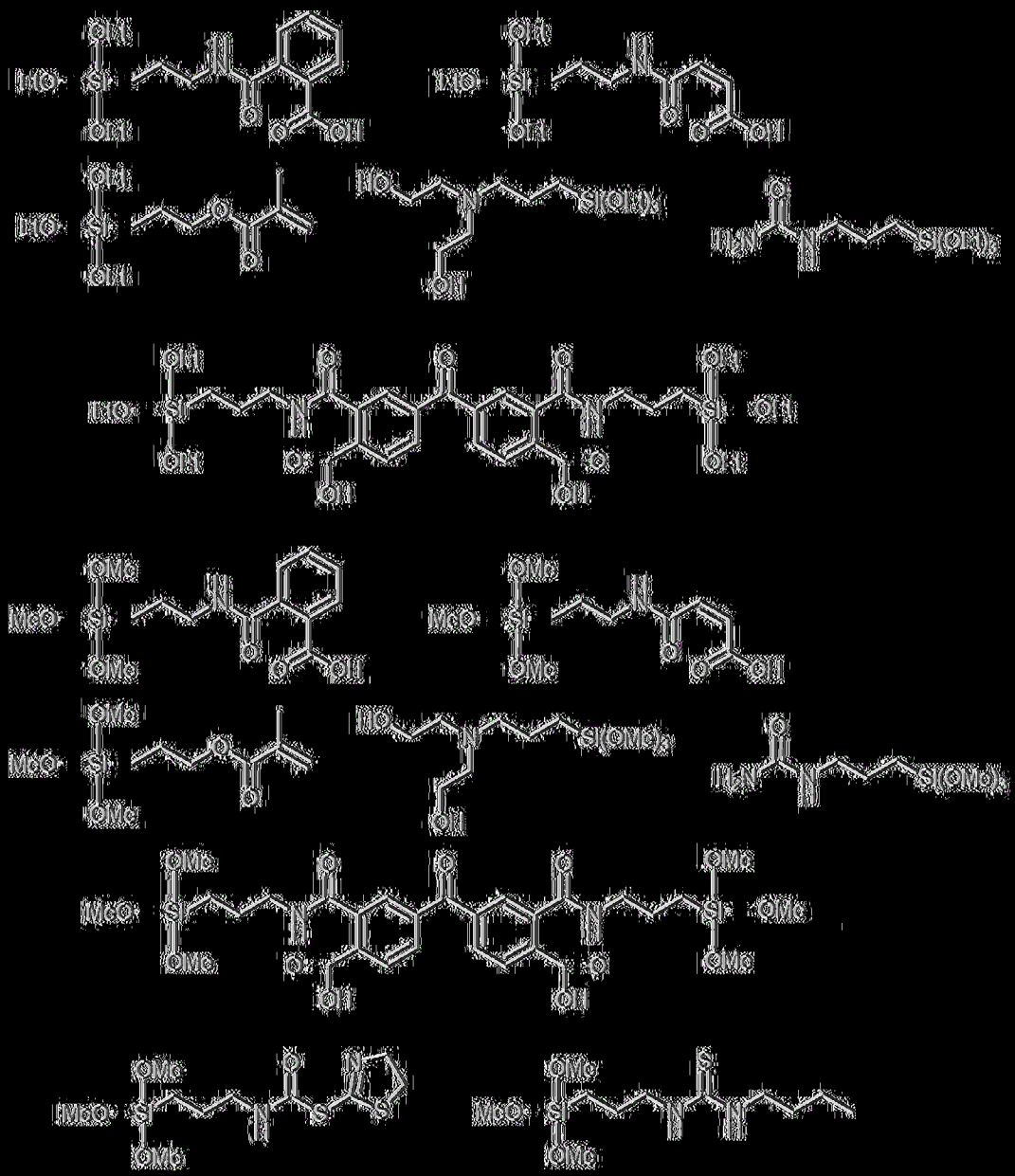
本發明的樹脂組成物包含用於提高與在電極或配線等中使用之金屬材料的接著性之金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可舉出具有烷氧基矽基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β 酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0331】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如，可舉出國際公開第 2015/199219 號 0167 段中記載之化合物、日本特開 2014-191002 號公報 0062～0073 段中記載之化合物、國際公開第 2011/080992 號 0063～0071 段中記載之化合物、日本特開 2014-191252 號公報 0060～0061 段中記載之化合物、日本特開 2014-041264 號公報 0045～0052 段中記載之化合物、國際公開第 2014/097594 號 0055 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，該等內容編入本說明

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。又，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。

[0332] [化學式 58]



[0333] 作為其他矽烷偶合劑，例如，可舉出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-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。

【0334】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如，能夠舉出三（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。

【0335】 又，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，該等內容編入本說明書中。

【0336】 金屬接著性改良劑的含量相對於特定樹脂 100 質量份，較佳為 0.01～30 質量份，更佳為 0.1～10 質量份的範圍，進一步較佳為 0.5～5 質量份的範圍。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變良好。金屬接著性改良劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。使用 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0337】 ＜遷移抑制劑＞

本發明的樹脂組成物進一步包含遷移抑制劑為較佳。藉由包含遷移抑制劑，

能夠有效地抑制源自金屬片（金屬配線）之金屬離子轉移到膜內。

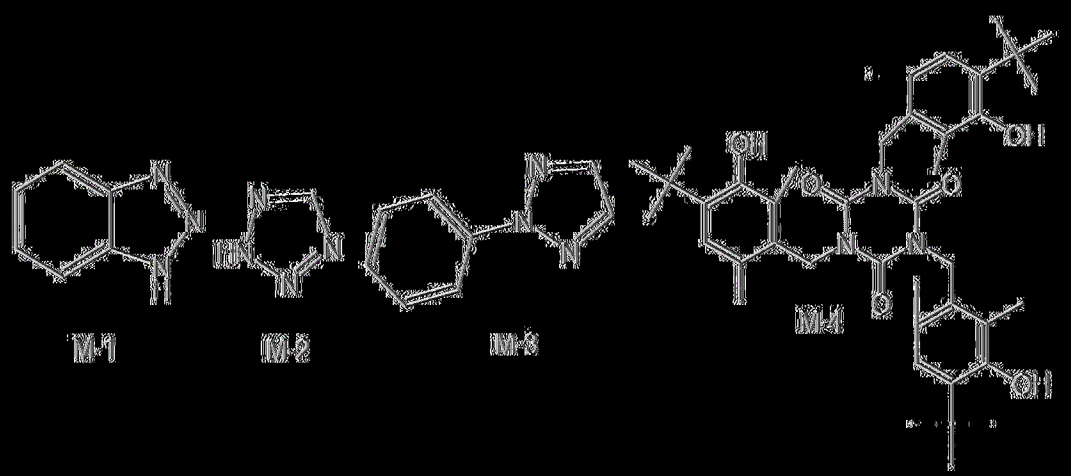
[0338] 作為遷移抑制劑，並沒有特別限制，可舉出具有雜環（吡咯環、咪唑環、噻吩環、哌啶環、哌嗪環、嗎啉環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、吡嗪環、吡唑環、嘧啶環、嘧唑環、吡啡環、噠唑環、噠啡環、味啉環、2H-哌喃環及6H-哌喃環、硫啡環）之化合物、具有硫脲類及氧硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基-1H-四唑等四唑系化合物。

[0339] 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

[0340] 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開2013-015701號公報的0094段中記載之防鏽劑、日本特開2009-283711號公報的0073～0076段中記載之化合物、日本特開2011-059656號公報的0052段中記載之化合物、日本特開2012-194520號公報的0114、0116段及0118段中記載之化合物、國際公開第2015/199219號的0166段中記載之化合物等，該等內容編入本說明書中。

[0341] 作為遷移抑制劑的具體例，可舉出下述化合物。

[0342] [化學式59]



【0343】 本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑時，遷移抑制劑的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，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。

【0344】 遷移抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。遷移抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0345】 ＜聚合抑制劑＞

本發明的樹脂組成物包含聚合抑制劑為較佳。作為聚合抑制劑，可舉出酚系化合物、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。

【0346】 作為聚合抑制劑的具體化合物，可較佳地使用對氫醌、鄰氫醌、鄰甲氧基苯酚、對甲氧基苯酚、二-三級丁基-對甲酚、五倍子酚、對三級丁基兒茶酚、1,4-苯醌、二苯基-對苯醌、4,4’-硫代雙（3-甲基-6-三級丁基苯酚）、2,2’-亞甲基雙（4-甲基-6-三級丁基苯酚）、N-亞硝基苯基羥基胺基第一鈰鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺基鋁鹽、N-亞硝基二苯胺、N-苯基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-（N-乙基-N-磺丙胺基）苯酚、N-亞硝基-N-（1-萘）羥基胺基銨鹽、雙（4-羥基-3,5-三級丁基）苯基甲烷、1,3,5-三（4-三級丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基）-1,3,5-三吖-2,4,6-（1H,3H,5H）-三酮、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、啡噻吖、啡噁吖、1,1-二苯基-2-苦肼基、二丁基二硫碳酸酯銅（II）、硝基苯、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽等。又，亦能夠使用日本特開 2015-127817 號公報的 0060 段中記載之聚合抑制劑及國際公開第

2015/125469 號 0031～0046 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0347】 本發明的樹脂組成物具有聚合抑制劑時，聚合抑制劑的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，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。

【0348】 聚合抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。聚合抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0349】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物能夠根據需要在獲得本發明的效果之範圍內配合各種添加物，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。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，能夠參考日本特開 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，該等內容編入本說明書中。配合該等添加劑時，將其合計配合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。

【0350】 〔界面活性劑〕

作為界面活性劑，能夠使用氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑、烴系界面活性劑等各種界面活性劑。界面活性劑可以為非離子型界面活性劑，可以為陽離子型界面活性劑，亦可以為陰離子型界面活性劑。

【0351】 藉由在本發明的感光性樹脂組成物中含有界面活性劑，能夠進一

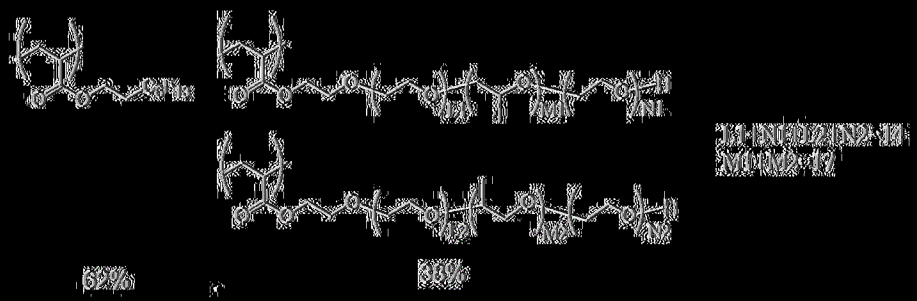
步提高製成塗佈液時的液體特性(尤其流動性),進一步改善塗佈厚度的均勻性、省液性。亦即,利用適用了含有界面活性劑之組成物之塗佈液形成膜時,被塗佈面與塗佈液之間的界面張力下降,由此改善對被塗佈面的潤濕性,並提高對被塗佈面的塗佈性。因此,能夠進一步較佳地形成厚度不均少的均勻厚度的膜。

【0352】 作為氟系界面活性劑,例如,可舉出 MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K(以上為 DIC Corporation 製)、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171、Novec FC4430、Novec FC4432(以上為 3M Japan Limited 製)、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S-393、Surflon KH-40(以上為 ASAHI GLASS CO.,LTD.製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(OMNOVA Solutions Inc.製)等。氟系界面活性劑亦能夠使用日本特開 2015-117327 號公報的 0015～0158 段中記載之化合物、日本特開 2011-132503 號公報 0117～0132 段中記載之化合物,該等內容編入本說明書中。作為氟系界面活性劑,亦能夠使用嵌段聚合物,作為具體例,例如可舉出日本特開 2011-89090 號公報中記載之化合物,該等內容編入本說明書中。

氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用含氟高分子化合物(包含源自具有氟原子之(甲基)丙烯酸酯化合物之重複單元和源自具有 2 個以上(較佳為 5 個以上)的伸烷氧基(較佳為乙烯氧基、丙烯氧基)之(甲基)丙烯酸酯化合物之重

複單元），亦可以例示下述化合物作為在本發明中使用之氟系界面活性劑。

[化學式 60]



[0353] 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，5,000～30,000 為更佳。

關於氟系界面活性劑，亦能夠將在側鏈具有乙烯性不飽和基之含氟聚合物用作氟系界面活性劑。作為具體例，可舉出日本特開 2010-164965 號公報的 0050～0090 段及 0289～0295 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。又，作為市售品，例如可舉出 DIC Corporation 製 MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K 等。

[0354] 氟系界面活性劑中的含氟率為 3～40 質量%為較佳，更佳為 5～30 質量%，特佳為 7～25 質量%。含氟率在該範圍內之氟系界面活性劑在塗佈膜的厚度均勻性、省液性方面有效，在組成物中的溶解性亦良好。

[0355] 作為聚矽氧系界面活性劑，例如可舉出 Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400（以上為 Dow Corning Toray Co.,Ltd.製）、TSF 4440、TSF 4300、TSF 4445、TSF 4460、TSF 4452（以上為 Momentive Performance Materials Inc.製）、KP 341、KF6001、KF6002（以上為 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製）、BYK307、BYK323、

BYK330（以上為 BYK Chemie GmbH 製）等。

【0356】 作為烴系界面活性劑，例如，可舉出 PIONIN A-76、NEWKALGEN FS-3PG、PIONIN B-709、PIONIN B-811-N、PIONIN D-1004、PIONIN D-3104、PIONIN D-3605、PIONIN D-6112、PIONIN D-2104-D、PIONIN D-212、PIONIN D-931、PIONIN D-941、PIONIN D-951、PIONIN E-5310、PIONIN P-1050-B、PIONIN P-1028-P、PIONIN P-4050-T 等（以上為 TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製）等。

【0357】 作為非離子型界面活性劑，可例示甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該等的乙氧基化物及丙氧基化物（例如，甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等。作為市售品，可舉出 PLURONIC（註冊商標）L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF 公司製）、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1（BASF 公司製）、Solsperse 20000（Lubrizol Japan Ltd.製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315（TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製）、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440（Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.製）等。

【0358】 作為陽離子型界面活性劑，具體而言，可舉出有機矽氧烷聚合物 KP341（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製）、（甲基）丙烯酸系（共）聚合物 POLYFLOW No.75、No.77、No.90、No.95（Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製）、W001（Yusho Co.,Ltd.製）等。

【0359】 作為陰離子型界面活性劑，具體而言，可舉出 W004、W005、

W017（Yusho Co.,Ltd.）、SANDET BL（SANYO KASEI Co.Ltd.製）等。

【0360】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合使用 2 種類以上。

界面活性劑的含量相對於組成物的總固體成分，0.001～2.0 質量%為較佳，0.005～1.0 質量%為更佳。

【0361】 〔高級脂肪酸衍生物〕

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

【0362】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0363】 本發明的樹脂組成物含有高級脂肪酸衍生物時，高級脂肪酸衍生物的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，0.1～10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。高級脂肪酸衍生物為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0364】 〔熱聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物可以包含熱聚合起始劑，尤其可以包含熱自由基聚合起始劑。熱自由基聚合起始劑係藉由熱能量產生自由基，並使具有聚合性之化合物的聚合反應開始或得到促進之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，亦能夠使樹脂及聚合性化合物的聚合反應進行，因此能夠進一步提高耐溶劑性。又，有時上述光聚合起始劑亦具有藉由熱開始聚合之作用，有時能夠作為熱聚合起始劑添加。

【0365】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可舉出日本特開 2008-

063554 號公報的 0074～0118 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。

【0366】 包含熱聚合起始劑時，其含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，0.1～30 質量%為較佳，更佳為 0.1～20 質量%，進一步較佳為 0.5～15 質量%。熱聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上熱聚合起始劑時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0367】 〔無機粒子〕

本發明的樹脂組成物可以包含無機粒子。作為無機粒子，具體而言，能夠包含碳酸鈣、磷酸鈣、二氧化矽、高嶺土、滑石、二氧化鈦、氧化鋁、硫酸鋇、氟化鈣、氟化鋰、沸石、硫化鉬、玻璃等。

【0368】 作為上述無機粒子的平均粒徑，0.01～2.0μm 為較佳，0.02～1.5μm 為更佳，0.03～1.0μm 為進一步較佳，0.04～0.5μm 為特佳。

無機粒子的上述平均粒徑為一次粒徑，並且為體積平均粒徑。體積平均粒徑能夠藉由基於 Nanotrac WAVE II EX-150（NIKKISO CO.,LTD.製）之動態光散射法測定。

若難以進行上述測定時，亦能夠藉由離心沉降透光法、X 射線透射法、雷射衍射/散射法測定。

【0369】 〔紫外線吸收劑〕

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑。作為紫外線吸收劑，能夠使用水楊酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系、三𠯿系等紫外線吸收劑。

作為水楊酸酯系紫外線吸收劑的例子，可舉出水楊酸苯酯、水楊酸對辛基苯酯、水楊酸對三級丁基苯酯等，作為二苯甲酮系紫外線吸收劑的例子，可舉出2,2’-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2’-二羥基-4,4’-二甲氧基二苯甲酮、2,2’,4,4’-四

羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮等。又，作為苯并三唑系紫外線吸收劑的例子，可舉出 2-（2’-羥基-3’,5’-二-三級丁基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-三級丁基-5’-甲基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-三級戊基-5’-異丁基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-異丁基-5’-甲基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-異丁基-5’-丙基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’,5’-二-三級丁基苯基）苯并三唑、2-（2’-羥基-5’-甲基苯基）苯并三唑、2-[2’-羥基-5’-（1,1,3,3-四甲基）苯基]苯并三唑等。

【0370】 作為取代丙烯腈系紫外線吸收劑的例子，可舉出 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯等。進而，作為三吩系紫外線吸收劑的例子，可舉出 2-[4-[（2-羥基-3-十二氧基丙基）氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩、2-[4-[（2-羥基-3-三癸氧基丙基）氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩、2-（2,4-二羥基苯基）-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩等單（羥基苯基）三吩化合物；2,4-雙（2-羥基-4-丙氧基苯基）-6-（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩、2,4-雙（2-羥基-3-甲基-4-丙氧基苯基）-6-（4-甲基苯基）-1,3,5-三吩、2,4-雙（2-羥基-3-甲基-4-己氧基苯基）-6-（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩等雙（羥基苯基）三吩化合物；2,4-雙（2-羥基-4-丁氧基苯基）-6-（2,4-二丁氧基苯基）-1,3,5-三吩、2,4,6-三（2-羥基-4-辛氧基苯基）-1,3,5-三吩、2,4,6-三[2-羥基-4-（3-丁氧基-2-羥基丙氧基）苯基]-1,3,5-三吩等三（羥基苯基）三吩化合物等。

【0371】 本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑，亦可以不包含紫外線吸收劑，但在

包含時，紫外線吸收劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量，0.001質量%以上且1質量%以下為較佳，0.01質量%以上且0.1質量%以下為更佳。

【0372】 〔有機鈦化合物〕

本實施形態的樹脂組成物可以含有有機鈦化合物。藉由樹脂組成物含有有機鈦化合物，即使在低溫下硬化，亦能夠形成耐藥品性優異之樹脂層。

【0373】 作為可使用的有機鈦化合物，可舉出有機基團經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結者。

在以下I）～VII）中示出有機鈦化合物的具體例。

I）螯合鈦化合物：其中，從樹脂組成物的保存穩定性優異且可獲得良好的硬化圖案的方面考慮，具有 2 個以上烷氧基之螯合鈦化合物為更佳。具體例為雙（三乙醇胺）二異丙氧基鈦、二（正丁氧基）雙（2,4-戊二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（2,4-戊二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（四甲基庚二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦等。

II）四烷氧基鈦化合物：例如為四（正丁氧基）鈦、四乙氧基鈦、四（2-乙基己氧基）鈦、四異丁氧基鈦、四異丙氧基鈦、四甲氧基鈦、四甲氧基丙氧基鈦、四甲基苯氧基鈦、四（正壬氧基）鈦、四（正丙氧基）鈦、四硬脂氧基鈦、四[雙{2,2-（烯丙氧基甲基）丙氧基}]鈦等。

III）二茂鈦化合物：例如為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、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦等。

IV）單烷氧基鈦化合物：例如為三（磷酸二辛酯）異丙氧基鈦、三（苯磺酸十二酯）異丙氧基鈦等。

V）氧化鈦化合物：例如為雙（戊二酸酯）氧化鈦、雙（四甲基庚二酸酯）氧化鈦、酞菁氧化鈦等。

VI）四乙醯丙酮鈦化合物：例如為四乙醯丙酮鈦等。

VII）鈦酸酯偶合劑：例如為異丙基三十二基苯磺醯基鈦酸酯等。

【0374】 其中，作為有機鈦化合物，從發揮更良好的耐藥品性的觀點考慮，選自包括上述 I）螯合鈦化合物、II）四烷氧基鈦化合物及 III）二茂鈦化合物之群組中之至少 1 種化合物為較佳。尤其，二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、四（正丁氧基）鈦及雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦為較佳。

【0375】 配合有機鈦化合物時，其配合量相對於 100 質量份的特定樹脂，0.05～10 質量份為較佳，更佳為 0.1～2 質量份。配合量為 0.05 質量份以上時，所獲得之硬化圖案更有效地顯示出良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，10 質量份以下時，組成物的保存穩定性更優異。

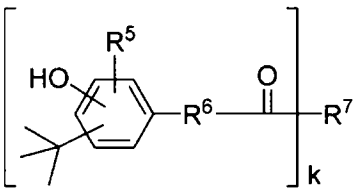
【0376】 〔抗氧化劑〕

本發明的組成物可以包含抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑作為添加劑，能夠提高硬化後的膜的拉伸特性、與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作為酚化合物，能夠使用習知為酚系抗氧化劑之任意酚化合物。作為較佳之酚化合物，可舉出受阻酚化合物。在與酚性羥基相鄰之部位（鄰位）具有取代基之化合物為較佳。作為上述取代基，碳數 1～22 的經取代或未經取代之烷基為較佳。又，關於抗氧化劑，在同一分子內具有苯酚基和亞磷酸酯基之化合物亦較佳。又，抗氧化劑亦能夠較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化劑，可舉出三[2-[[2,4,8,10-四（1,1-二甲基乙基）二苯并

[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚二烯-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[（4,6,9,11-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚二烯-2-基）氧基]乙基]胺、亞磷酸雙（2,4-二-三級丁基-6-甲基苯基）乙酯等。作為抗氧化劑的市售品，例如，可舉出 ADEKA STAB AO-20、ADEKA STAB AO-30、ADEKA STAB AO-40、ADEKA STAB AO-50、ADEKA STAB AO-50F、ADEKA STAB AO-60、ADEKA STAB AO-60G、ADEKA STAB AO-80、ADEKA STAB AO-330（以上為 ADEKA CORPORATION 製）等。又，抗氧化劑亦能夠使用日本專利第 6268967 號公報的 0023～0048 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。又，本發明的組成物可根據需要含有潛在抗氧化劑。作為潛在抗氧化劑，可舉出作為抗氧化劑發揮作用之部位被保護基保護之化合物，在該化合物中，保護基藉由在 100～250℃下加熱或在酸/鹼觸媒的存在下以 80～200℃加熱而脫離，由此作為抗氧化劑發揮作用。作為潛在抗氧化劑，可舉出國際公開第 2014/021023 號、國際公開第 2017/030005 號、日本特開 2017-008219 號公報中記載之化合物，該內容編入本說明書中。作為潛在抗氧化劑的市售品，可舉出 ADEKA ARKLS GPA-5001（ADEKA CORPORATION 製）等。

作為較佳之抗氧化劑的例子，可舉出 2,2-硫代雙（4-甲基-6-三級丁基苯酚）、2,6-二-三級丁基苯酚及由式（3）表示之化合物。

【0377】 [化學式 61]



（3）

【0378】 在通式（3）中，R^5 表示氫原子或碳數 2 以上（較佳為碳數 2～

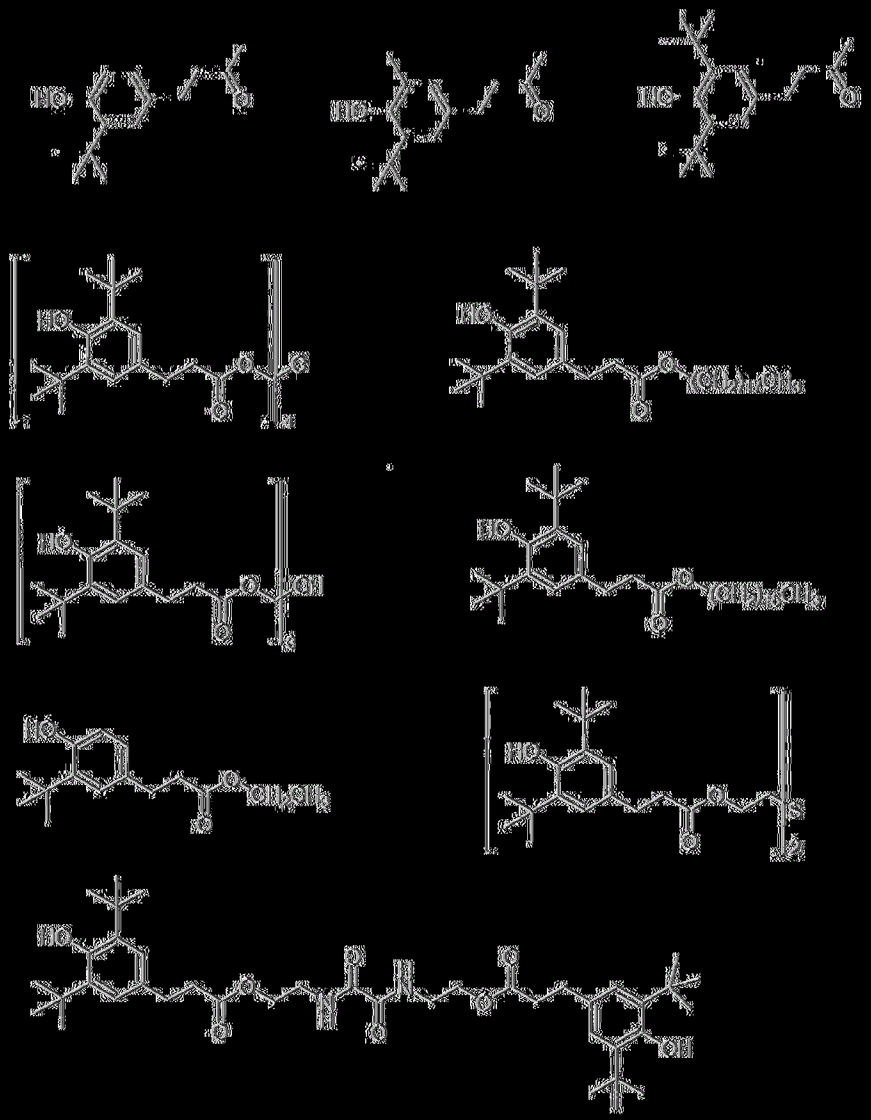
10）的烷基，R^6表示碳數 2 以上（較佳為碳數 2～10）的伸烷基。R^7表示包含碳數 2 以上（較佳為碳數 2～10）的伸烷基、氧原子及氮原子中的至少任一個之 1～4 價有機基團。k 表示 1～4 的整數。

【0379】 由式（3）表示之化合物抑制樹脂所具有之脂肪族基、酚性羥基的氧化劣化。又，藉由對金屬材料的防鏽作用，能夠抑制金屬氧化。

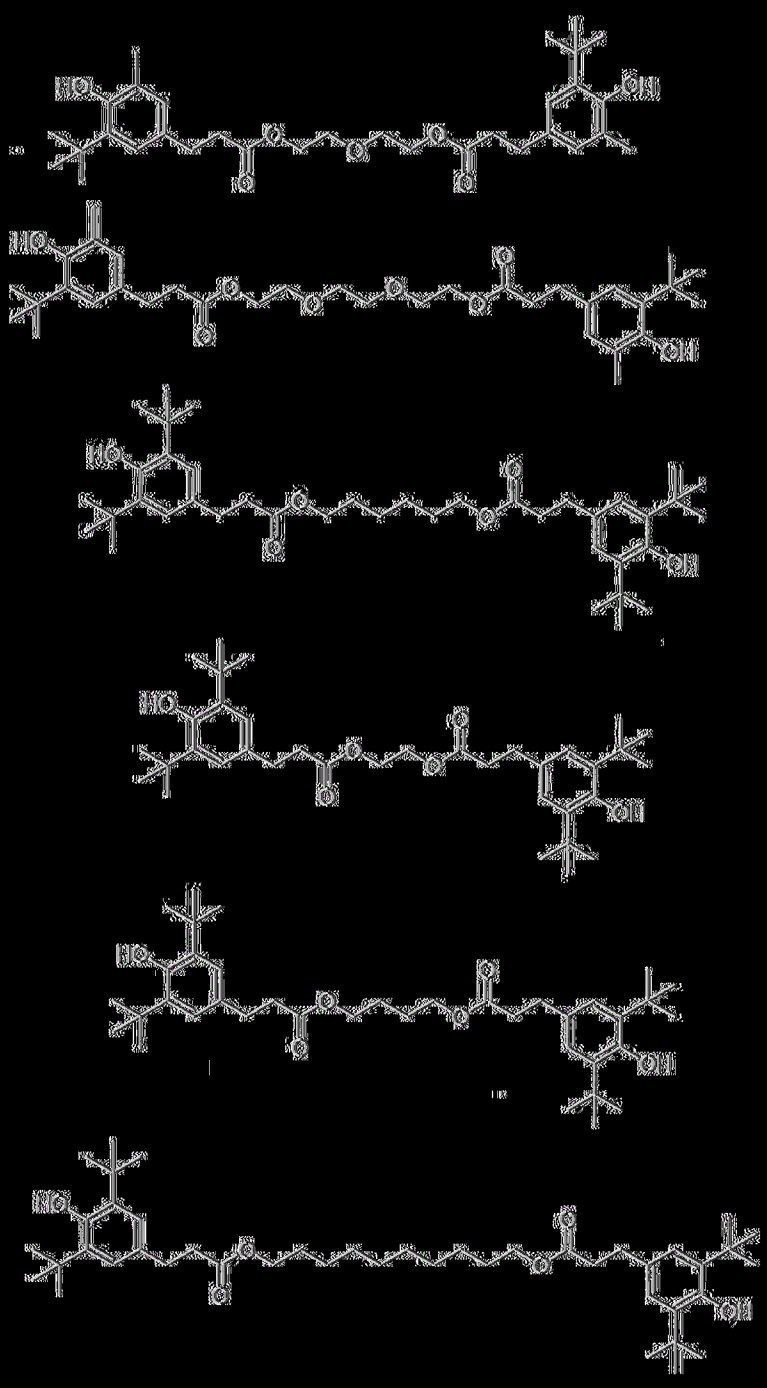
【0380】 為了能夠對樹脂和金屬材料同時起作用，k 為 2～4 的整數為更佳。作為 R^7，可舉出烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基矽基、烷氧基矽基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基、-O-、-NH-、-NHNH-、組合該等而成者等，可以進一步具有取代基。其中，從在顯影液中的溶解性、金屬密接性的觀點考慮，具有烷基醚、-NH-為較佳，從與樹脂的相互作用和基於金屬錯合物形成之金屬密接性的觀點考慮，-NH-為更佳。

【0381】 由通式（3）表示之化合物可舉出以下化合物作為例子，但並不限於下述結構。

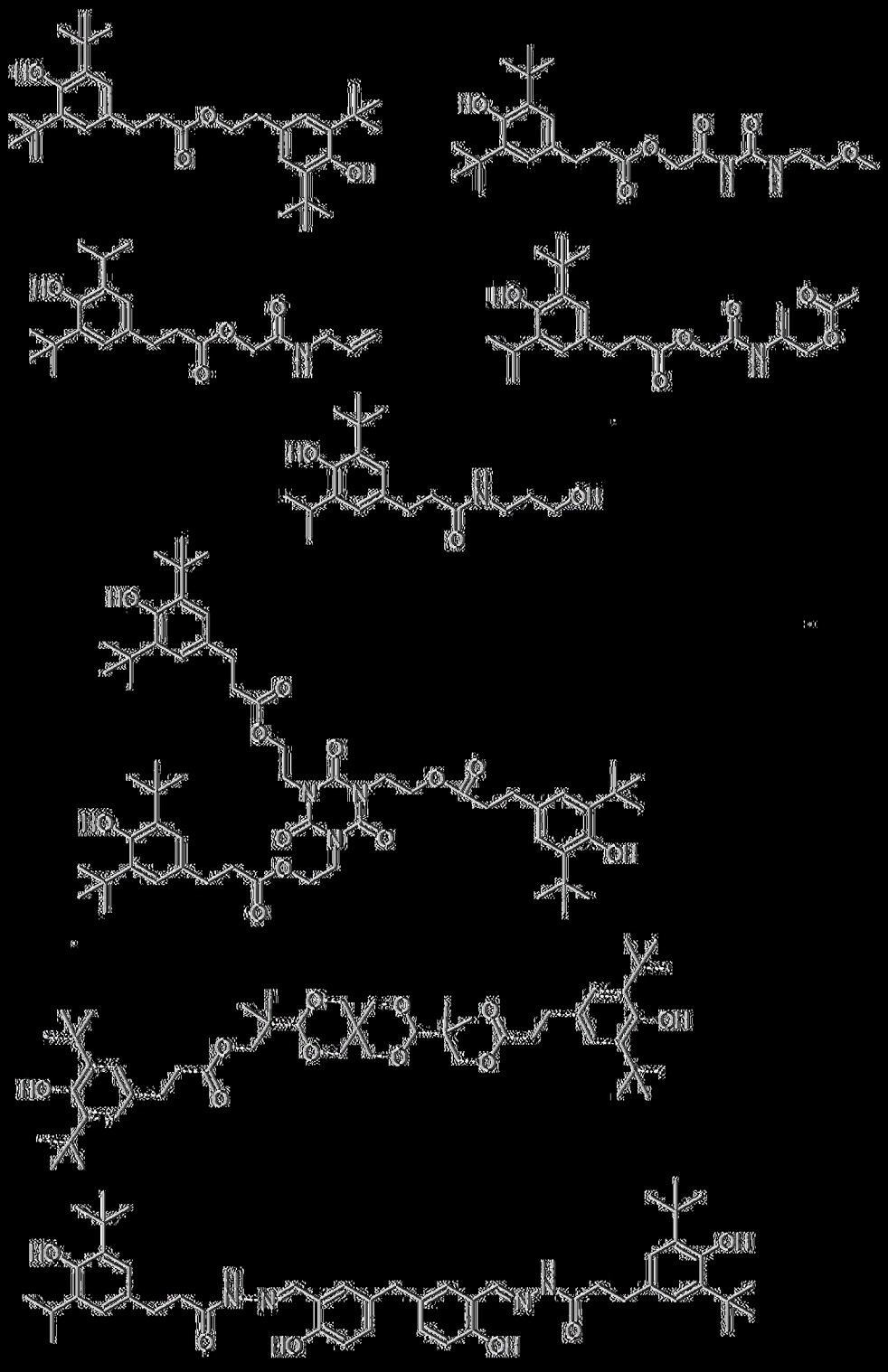
【0382】 [化學式 62]



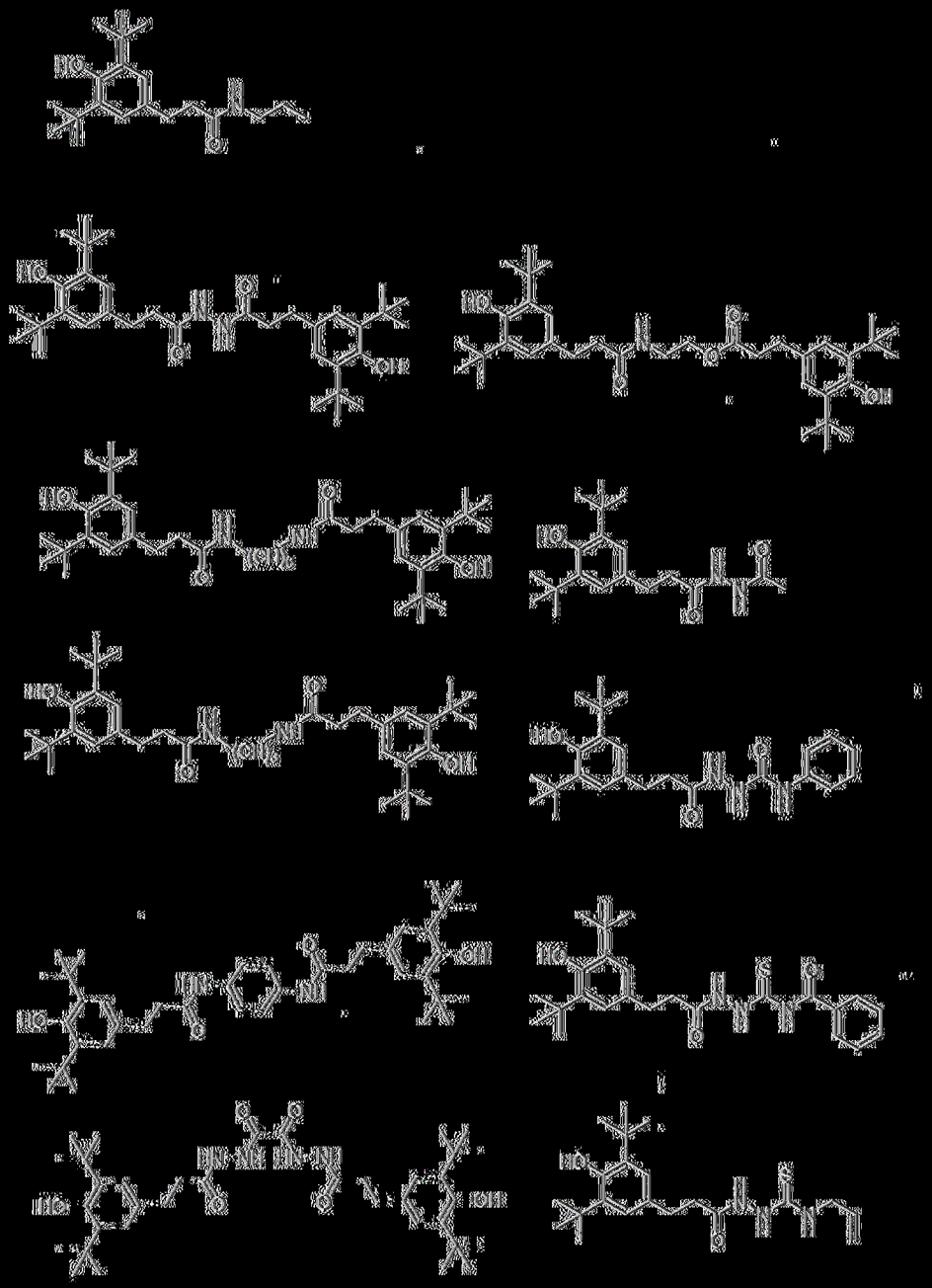
[0383] 其中式 63]



[0384] [化學式 64]



[0385] [化學式 65]



[0386] 抗氧化劑的添加量相對於樹脂，0.1～10 質量份為較佳，0.5～5 質量份為更佳。藉由將添加量設為 0.1 質量份以上，即使在高溫高濕環境下，亦容易獲得拉伸特性、提高對金屬材料的密接性的效果，又，藉由設為 10 質量份以下，例如利用與感光劑的相互作用，樹脂組成物的感度提高。抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。使用 2 種以上時，該等的合計量在上述範圍內為較佳。

【0387】 〔抗凝聚劑〕

本實施形態的樹脂組成物可根據需要含有抗凝聚劑。作為抗凝聚劑，可舉出聚丙烯酸鈉等。

【0388】 本發明中，可以單獨使用 1 種抗凝聚劑，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含抗凝聚劑，亦可以不包含抗凝聚劑，但在包含時，抗凝聚劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量，0.01 質量%以上且 10 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 5 質量%以下為更佳。

【0389】 〔酚系化合物〕

本實施形態的樹脂組成物可以根據需要含有酚系化合物。作為酚系化合物，可舉出 Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、Methylene Tris-FR-CR、BisRS-26X（以上為商品名，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上為商品名，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）等。

【0390】 本發明中，酚系化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含酚系化合物，亦可以不包含酚系化合物，但在包含時，酚系化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量，0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0391】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可舉出矽氧烷樹脂、與（甲基）丙烯酸共聚的（甲

基）丙烯酸聚合物、酚醛清漆樹脂、甲階酚醛樹脂、多羥基苯乙烯樹脂及該等的共聚物等。其他高分子化合物可以為導入了羥甲基、烷氧基甲基、環氧基等交聯基之改質體。

【0392】 本發明中，其他高分子化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含其他高分子化合物，亦可以不包含其他高分子化合物，但在包含時，其他高分子化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量，0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0393】 ＜樹脂組成物的特性＞

本發明的樹脂組成物的黏度能夠根據樹脂組成物的固體成分濃度調整。從塗佈膜厚的觀點考慮，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佈膜。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佈，若為 12,000mm^2/s 以下，則可獲得塗佈面狀優異之塗膜。

【0394】 ＜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提高。

作為維持含水量的方法，可舉出保管條件下的濕度調整、保管時的收容容器的孔隙率降低等。

【0395】 從絕緣性的觀點考慮，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，可舉出鈉、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。包含複數種金屬時，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0396】 又，作為減少意外包含在本發明的樹脂組成物中的金屬雜質之方法，能夠舉出如下方法：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。

【0397】 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考慮，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，可舉出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯離子及溴離子的合計分別在上述範圍內為較佳。

作為調整鹵素原子的含量的方法，可較佳地舉出離子交換處理等。

【0398】 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。又，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。作為此類容器，例如，可舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0399】 ＜樹脂組成物的硬化物＞

藉由硬化本發明的樹脂組成物，能夠獲得該樹脂組成物的硬化物，

本發明的第一態樣之硬化物為硬化本發明的樹脂組成物而成之硬化物。

樹脂組成物的硬化藉由加熱進行為較佳，加熱溫度在 120℃～400℃的範圍內為更佳，在 140℃～380℃的範圍內為進一步較佳，在 170℃～350℃的範圍內為特佳。

【0400】 本發明的第二態樣之硬化物包含環化樹脂和碳酸酯化合物。

上述環化樹脂為上述樹脂組成物中包含之環化樹脂或環化樹脂的前驅物藉由加熱而改質者（例如，環化樹脂的前驅物環化而成者、樹脂中包含之聚合性基與其他樹脂或聚合性化合物等聚合而成者）為較佳。

上述碳酸酯化合物的較佳態樣與上述本發明的第一態樣之樹脂組成物中說明之碳酸酯化合物的較佳態樣相同。

根據此類態樣，硬化物的耐藥品性優異。

如上所述，認為由於碳酸酯化合物的極性高，因此不易溶解於有機溶劑中，包含此類碳酸酯化合物之硬化物的耐藥品性優異。

本發明中，將第一態樣之硬化物和第二態樣之硬化物亦簡單統稱為“硬化物”。

又，本發明的第一態樣之硬化物可以包含碳酸酯化合物。

【0401】 從與金屬的密接性的觀點考慮，相對於本發明的硬化物的總質量之碳酸酯化合物的含量為 0.001～0.100 質量%為較佳，0.003～0.080 質量%為更佳，0.005～0.050 質量%為進一步較佳。

【0402】 本發明的硬化物的形態並沒有特別限定，能夠根據用途選擇膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。本發明中，該硬化物為膜狀為較佳。又，藉由樹脂組成物的圖案加工，亦能夠根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選擇該硬化物的形狀。該硬化物（由硬化物構成之膜）的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm 以下為較佳。

本發明的樹脂組成物硬化時的收縮率為 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，能夠根據下述式計算。

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0403】 ＜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之硬化物。

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。

【0404】 ＜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。混合方法並沒有特別限定，能夠藉由以往公知的方法來進行。

混合能夠採用基於攪拌葉片之混合、基於球磨機之混合、使罐本身旋轉的混合等。

混合中的溫度為 10～30℃為較佳，15～25℃為更佳。

【0405】 又，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，例如可舉出 5μm 以下之態樣，

1μm 以下為較佳，0.5μm 以下為更佳，0.1μm 以下為進一步較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。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清洗者。過濾器的過濾步驟中，複數種過濾器可以串聯或並聯連接使用。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，可舉出如下態樣：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多次。過濾多次時，可以為循環過濾。又，可以進行加壓過濾。進行加壓過濾時，例如可舉出所施加的壓力為 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下之態樣，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為較佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為進一步較佳。

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，可舉出矽膠、沸石等無機系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

可以在用過濾器進行過濾之後，進一步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。

【0406】　（硬化物的製造方法）

本發明的硬化物的製造方法包括在基材上適用樹脂組成物來形成膜之膜形成步驟為較佳。

又，本發明的硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、對藉由膜形成步驟形成之膜進行選擇性曝光之曝光步驟及使用顯影液對藉由曝光步驟被曝光的膜進行顯影來形成圖案之顯影步驟為更佳。

本發明的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獲得之圖案進行加熱之加熱步驟及對藉由顯影步驟獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟中的至少一者為特佳。

又，本發明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。

【0407】 ＜膜形成步驟＞

本發明的樹脂組成物能夠在適用於基材上來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在基材上適用樹脂組成物來形成膜之膜形成步驟為較佳。

【0408】 〔基材〕

基材的種類能夠根據用途適當確定，可舉出矽、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，由金屬形成之基材及金屬層例如可以為藉由鍍覆、沉積等形成之基材中的任一種）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、鑄模基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等，並沒有特別限制。本發明中，尤其，半導體製作用基材為較佳，矽基材、Cu 基材、鑄模基材為更佳。

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

又，基材的形狀並沒有特別限定，可以為圓形形狀，亦可以為矩形形狀。

作為基材的尺寸，若為圓形形狀，則例如直徑為 100～450mm，較佳為 200～450mm。若為矩形形狀，則例如短邊的長度為 100～1000mm，較佳為 200～

700mm。

又，作為基材，例如可以使用板狀，較佳為使用面板狀基材（基板）。

【0409】 又，在樹脂層（例如，由硬化物構成之層）的表面、金屬層的表面適用樹脂組成物來形成膜時，樹脂層、金屬層成為基材。

【0410】 作為將本發明的樹脂組成物適用於基材上之方法，塗佈為較佳。

【0411】 作為適用方法，具體而言，可例示浸塗法、氣刀塗佈法、簾塗法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法及噴墨法等。從膜的厚度均勻性的觀點考慮，更佳為旋塗法、狹縫塗佈法、噴塗法或噴墨法，從膜的厚度均勻性的觀點及生產性的觀點考慮，旋塗法及狹縫塗佈法為較佳。根據方法調整樹脂組成物的固體成分濃度、塗佈條件，由此能夠獲得所需厚度的膜。又，能夠根據基材的形狀適當選擇塗佈方法，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，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法的情況下，例如能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒～3 分鐘左右。

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

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

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

又，亦可以採用如下預濕步驟：將樹脂組成物塗佈於基材之前，對基材塗佈

各種溶劑以提高基材的潤濕性之後，塗佈樹脂組成物。

【0412】 ＜乾燥步驟＞

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

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。

又，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，可以藉由減壓進行乾燥。作為乾燥時間，可例示 30 秒～20 分鐘，1 分鐘～10 分鐘為較佳，2 分鐘～7 分鐘為更佳。

【0413】 ＜曝光步驟＞

上述膜可以用於對膜進行選擇性曝光之曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由膜形成步驟形成之膜進行選擇性曝光之曝光步驟。

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，則並沒有特別限定，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。

【0414】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當確定，240～550nm 為較佳。

【0415】 關於曝光波長，若以與光源的關係來說，則可舉出（1）半導體

雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓汞燈、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）、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，尤其基於高壓汞燈之曝光為較佳，其中，基於 i 射線之曝光為較佳。由此，尤其可獲得高曝光靈敏度。

又，曝光的方式並沒有特別限定，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，可舉出使用了光罩之曝光、基於雷射直接成像法之曝光等。

【0416】　＜曝光後加熱步驟＞

上述膜可以在曝光後用於加熱步驟（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被曝光的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後，顯影步驟前進行。

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。

關於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止為 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，並沒有特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，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。

【0417】 ＜顯影步驟＞

曝光後的上述膜可以在用顯影液進行顯影來形成圖案之顯影步驟中使用。

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被曝光的膜進行顯影來形成圖案之顯影步驟。

藉由進行顯影，膜的曝光部及非曝光部中的一個被去除，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，將藉由顯步驟影去除膜的曝光部之顯影稱為正型顯影。

【0418】 〔顯影液〕

作為在顯影步驟中使用之顯影液，可舉出鹼水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0419】 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，可舉出無機鹼類、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、氫氧化四丙基胺、氫氧化四丁基胺、氫氧化四戊基胺、氫氧化四己基胺、氫氧化四辛基胺、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。例如使用 TMAH 時，顯影液中鹼性化合物的含量在顯影液總量中為 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。

【0420】 顯影液包含有機溶劑時，關於有機溶劑，作為酯類，例如可較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如：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-側氧丁酸甲酯、2-側氧丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、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（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等，以及作為環狀烴類，例如可較佳地舉出甲苯、二甲苯、大茴香醚等芳

香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類，以及作為亞碸類，可較佳地舉出二甲基亞碸，以及作為醇類，可較佳地舉出甲醇、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，以及作為醯胺類，可較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0421】 又，顯影液包含有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。本發明中，尤其包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮之群組中之至少 1 種之顯影液為較佳，包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸之群組中之至少 1 種之顯影液為更佳，包括環戊酮之顯影液為最佳。

【0422】 顯影液包含有機溶劑時，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%以上為特佳。又，上述含量亦可以為 100 質量%。

【0423】 顯影液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如，可舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0424】 〔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沒有特別限制，有如下方法：將形成有膜之基材浸漬於顯影液中之方法、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。噴嘴的種類並沒有特別限制，可舉出直流噴嘴、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考慮，將顯影液用直流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考慮，用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。

又，可以採用如下步驟：用直流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，旋轉乾燥後再次用直流噴嘴連續供給之後，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。

又，作為顯影步驟中的顯影液的供給方法，能夠採用在基材上連續供給顯影液之步驟、顯影液以大致靜止狀態保持在基材上之步驟、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。

【0425】 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沒有特別限定，較佳為能夠在 10～45℃下進行，更佳為能夠在 18℃～30℃下進行。

【0426】 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基於沖洗液之圖案的清洗（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之方法。

【0427】 〔沖洗液〕

顯影液為鹼水溶液時，作為沖洗液，例如能夠使用水。顯影液為包含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包含之溶劑不同的溶劑（例如，水、與顯影液中包含之有機溶劑不同的有機溶劑）。

【0428】 作為沖洗液包含有機溶劑時的有機溶劑，作為酯類，例如可較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如：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-側氧丁酸甲酯、2-側氧丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、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（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等，以及作為環狀烴類，例如可較佳地舉出甲苯、二甲苯、大茴香醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類，以及作為亞碸類，可較佳地舉出二甲基亞碸，以及作為醇類，可較佳地舉出甲醇、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，以及作為醯胺類，可較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0429】 沖洗液包含有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。本發明中，尤其，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。

【0430】 沖洗液包含有機溶劑時，沖洗液中 50 質量%以上為有機溶劑為

較佳，70 質量%以上為有機溶劑為更佳，90 質量%以上為有機溶劑為進一步較佳。又，沖洗液可以為 100 質量%為有機溶劑。

【0431】 沖洗液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如，可舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0432】 〔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沒有特別限制，有如下方法：將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由旋覆浸沒在基材上供給沖洗液之方法、用噴淋頭在基材上供給沖洗液之方法、藉由直流噴嘴等方法在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考慮，有用噴淋噴嘴、直流噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，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考慮，用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類並沒有特別限制，可舉出直流噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為利用直流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。

又，作為沖洗步驟中的沖洗液的供給方法，能夠採用在基材上連續供給沖洗液之步驟、沖洗液以大致靜止狀態保持在基材上之步驟、利用超音波等使沖洗液在基材上振動之步驟及將該等組合而成之步驟等。

【0433】 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沒有特別限定，較佳為能夠在 10～45℃下進行，更佳為能夠在 18℃～30℃下進行。

【0434】 ＜加熱步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）可以用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。

加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物等樹脂環化成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂或除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℃為特佳。

【0435】 加熱步驟為如下步驟為較佳：利用藉由加熱從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。

【0436】 關於加熱步驟中的加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為止以 1～12℃/分鐘的升溫速度進行為較佳。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，能夠確保生產性的同時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留應力。

此外，能夠進行快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為止以 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。

【0437】 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加熱至最高加熱溫度之步驟開始時的溫度。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，從比本發明的樹脂組成物中包含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0438】 加熱時間（在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。

【0439】 尤其，在形成多層積層體時，從層間密接性的觀點考慮，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℃以上為特佳。

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

【0440】 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，照射紫外線的同時進行處理亦較佳。藉由此類前處理步驟能夠提高膜的特性。前處理步驟在 10 秒～2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒～30 分鐘為更佳。前處理可以設為 2 階段以上的步驟，例如可以在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的前處理步驟，然後在 150～200℃的範圍內進行第 2 階段的前處理步驟。

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。

【0441】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂分解的方面考慮，藉由流通氮、

氦、氬等惰性氣體之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方法，並沒有特別限定，例如可舉出加熱板、紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0442】　＜顯影後曝光步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）代替上述加熱步驟或者除了上述加熱步驟以外，亦可以用於對顯影步驟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個。

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

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。

【0443】　＜金屬層形成步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（在加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少 1 種步驟中使用者為較佳）可以用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（在加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少 1 種步驟中使用者為較佳）上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

【0444】 作為金屬層，並沒有特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可例示銅、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。

【0445】 金屬層的形成方法並沒有特別限定，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）、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及組合該等之方法等。更具體而言，可舉出組合濺射、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合光微影與電解電鍍之圖案化方法。作為電鍍的較佳態樣，可舉出使用了硫酸銅電鍍液、氰化銅電鍍液之電解電鍍。

【0446】 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。

【0447】 ＜用途＞

作為能夠適用本發明的硬化物的製造方法或本發明的硬化物的領域，可舉出電子裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可舉出密封膜、基板材料（柔性印刷電路板的基底膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由蝕刻在上述之類的實際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，能夠參考 Science & Technology Co.,Ltd.“聚醯亞胺的高功能化和應用技

術”2008 年 4 月、柿本雅明/監修、CMC 技術圖書館“聚醯亞胺材料的基礎和開發”2011 年 11 月發行，日本聚醯亞胺·芳香族系高分子研究會/編“最新聚醯亞胺基礎和應用”NTS，2010 年 8 月等。

【0448】 又，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、成形部件在蝕刻中的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等。

【0449】 （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。

本發明的積層體係包含 2 層以上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。

上述積層體中包含之 2 層以上的上述由硬化物構成之層中，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產生之硬化物的變形等觀點考慮，上述積層體中包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。

【0450】 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。

【0451】 本發明的積層體包含 2 層以上由硬化物構成之層，由上述硬化物構成之任意層彼此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為如上所述。

作為上述積層體，例如，可舉出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。

【0452】 ＜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，再次依序進行（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。積層步驟中顯然可以適當地進一步包括上述乾燥步驟等。

【0453】 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後，上述加熱步驟後或上述金屬層形成步驟後進一步進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，例示電漿處理。關於表面活化處理的詳細內容，在後面進行說明。

【0454】 上述積層步驟進行 2～20 次為較佳，進行 2～9 次為更佳。

例如，可舉出樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層之類的將樹脂層設為 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。

【0455】 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，可舉出以（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。

【0456】 （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性化處理之表面活性化處理步驟為較佳。

表面活性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性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性化處理，能夠提高與設置於其表面之樹脂組成物層（膜）的密接性。

又，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，在進行負型顯影的情況等，樹脂組成物層被硬化的情況下，不易因表面處理而受損，容易提高密接性。

作為表面活化處理，具體而言，可以選自各種原料氣體（氧、氫、氬、氮、氮/氫混合氣體、氬/氧混合氣體等）的電漿處理、電暈放電處理、基於 CF_4/O_2、NF_3/O_2、SF_6、NF_3、NF_3/O_2 之蝕刻處理、基於紫外線（UV）臭氧法之表面處理、浸漬於鹽酸水溶液來去除氧化覆膜之後浸漬於包含具有胺基和硫醇基中的至少 1 種之化合物之有機表面處理劑中的處理、使用刷子之機械性粗面化處理，電漿處理為較佳，尤其將氧作為原料氣體之氧電漿處理為較佳。電暈放電處理的情況下，能量為 500～200,000J/m^2 為較佳，1000～100,000J/m^2 為更佳，10,000～50,000J/m^2 為最佳。

【0457】 （半導體裝置及其製造方法）

又，本發明亦公開一種包含本發明的硬化物或本發明的積層體之半導體裝置。

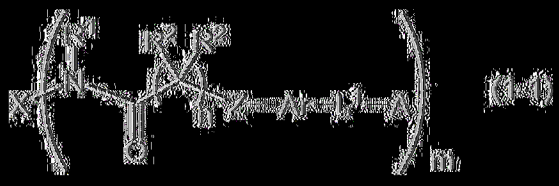
又，本發明亦公開包括本發明的硬化物的製造方法或本發明的積層體的製造方法之半導體裝置的製造方法。

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裝置的具體例，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，該等內容編入本說明書中。

【0458】 （鹼產生劑）

本發明的鹼產生劑由下述式（1-1）表示。

[化學式 66]



式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示 0 以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或 NR^N-，R^N 分別獨立地表示氫原子或烷基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示羥基或羧基，m 表示 2 以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為 -O-、-S-或 NR^N-。

[0459] 本發明的鹼產生劑的較佳態樣與由上述式（1-1）表示之特定鹼產生劑的較佳態樣相同。

[實施例]

[0460] 以下，舉出實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等，只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。只要沒有特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

[0461] ＜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’-氧雙鄰苯二甲酸二酐（ODPA）23.48g 及雙鄰苯二甲酸二酐（BPDA）22.27g 放入分離型燒瓶，添加甲基丙烯酸 2-羥乙酯（HEMA）39.69g 及四氫呋喃 136.83g，並在室溫（25℃）下攪拌，攪拌的同時添加吡啶 24.66g，由此獲得了反

應混合物。基於反應之發熱結束後自然冷卻至室溫，並放置了 16 小時。

接著，在冰冷下，攪拌將二環已碳二亞胺（DCC）62.46g 溶解於四氫呋喃 61.57g 中的溶液的同時經 40 分鐘添加至反應混合物中，接著攪拌將 4,4’-二胺基二苯醚（DADPE）27.42g 懸浮在四氫呋喃 119.73g 中者的同時經 60 分鐘添加。進一步在室溫下攪拌 2 小時之後，添加乙醇 7.17g 並攪拌 1 小時，接著，添加了四氫呋喃 136.83g。藉由過濾去除反應混合物中生成之沉澱物，由此獲得了反應液。

將所獲得之反應液添加至 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，溶解於四氫呋喃 403.49g 中獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加至 8470.26g 的水中使聚合物沉澱，濾取所獲得之沉澱物之後，進行真空乾燥，由此獲得了 80.3g 的粉末狀的樹脂 1。利用凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定樹脂 1 的分子量之結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。推測樹脂 1 的結構為由下述式（P-1）表示之結構。

【0462】 〔合成例 2：環化樹脂的前驅物（樹脂 2）的合成〕

混合 21.2g 的 4,4’-氧雙鄰苯二甲酸酐、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），在 60℃的溫度下攪拌 4 小時，合成了 4,4’-氧雙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℃，將溫度保持在-10±5℃的同時經 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，將 100mL 的 N-甲基吡咯啶酮中溶解有 12.6g 的 4,4’-二胺基二苯醚之溶液在-10±5℃下經 60 分鐘滴加至反應混合物中，並將混合物在室溫下攪拌了 2 小時。之後，添加乙醇 10.0g，在室溫下攪拌了 1 小時。

接著，添加 6000g 的水使聚醯亞胺前驅物沉澱，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。在所獲得之溶液中添加 6000g 的水（不良溶劑），使聚醯亞胺前驅物沉澱，將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。再次過濾攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），並在減壓下、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）46.6g，並攪拌了 4 小時。之後，藉由過濾去除離子交換樹脂，將所獲得之聚合物溶液倒入 5,600g 水中獲得了沉澱物。濾取沉澱物，在減壓下以 45℃使其乾燥 24 小時，由此獲得了 45.1g 的樹脂 2。

推測樹脂 2 的結構為由下述式（P-2）表示之結構。利用凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定樹脂 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，亦分別合成了 Mw 為 5,000 的樹脂 2、Mw 為 10,000 的樹脂 2、Mw 為 30,000 的樹脂 2。

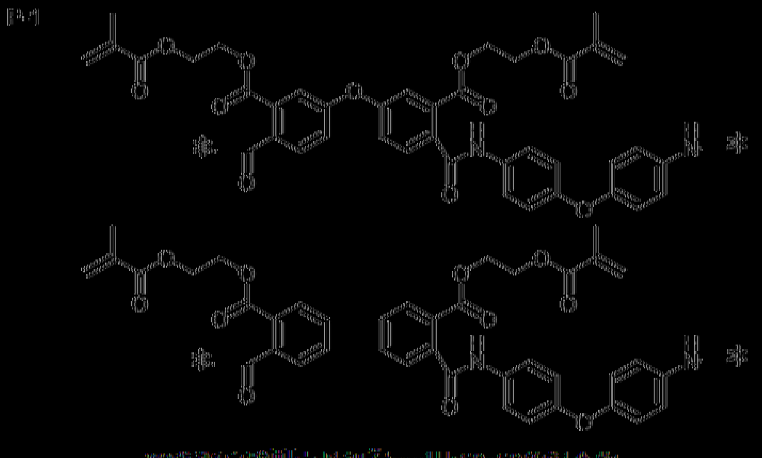
【0463】〔合成例 3～8、11、12：環化樹脂的前驅物（樹脂 3～樹脂 8、樹脂 11～樹脂 12）的合成〕

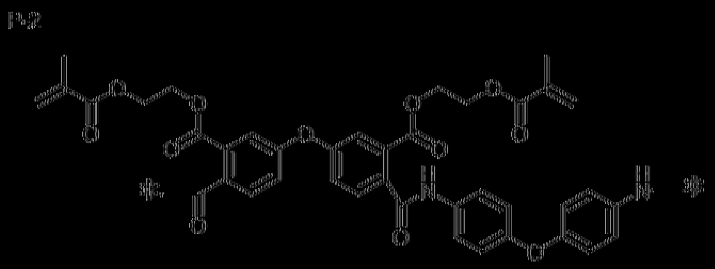
適當變更了所使用之化合物，除此以外，藉由與合成例 2 相同的方法合成了由下述式（P-3）～式（P-8）、（P-11）及（P-12）中的任一個表示之結構的樹脂 3～樹脂 8。

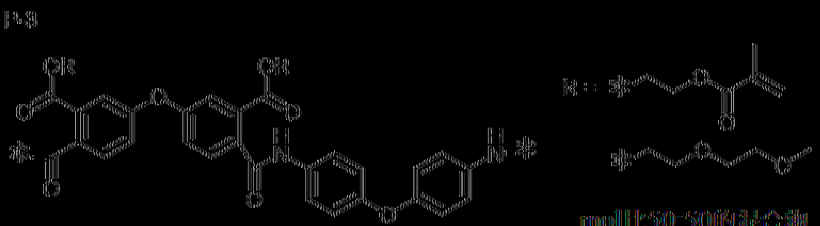
樹脂 3 的 Mw 為 20,000，樹脂 4 的 Mw 為 20,000，樹脂 5 的 Mw 為 20,000，

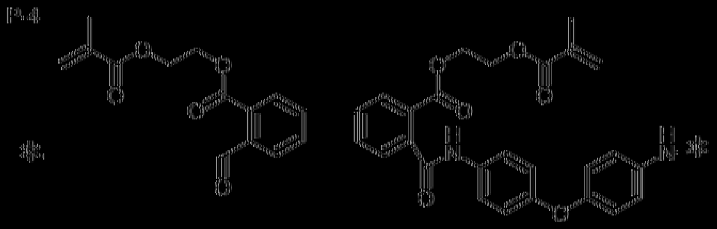
樹脂 6 的 Mw 為 20,000，樹脂 7 的 Mw 為 20,000，樹脂 8 的 Mw 為 20,000，樹脂 11 的 Mw 為 20,000，樹脂 12 的 Mw 為 20,000。

[0464] [化學式 67]

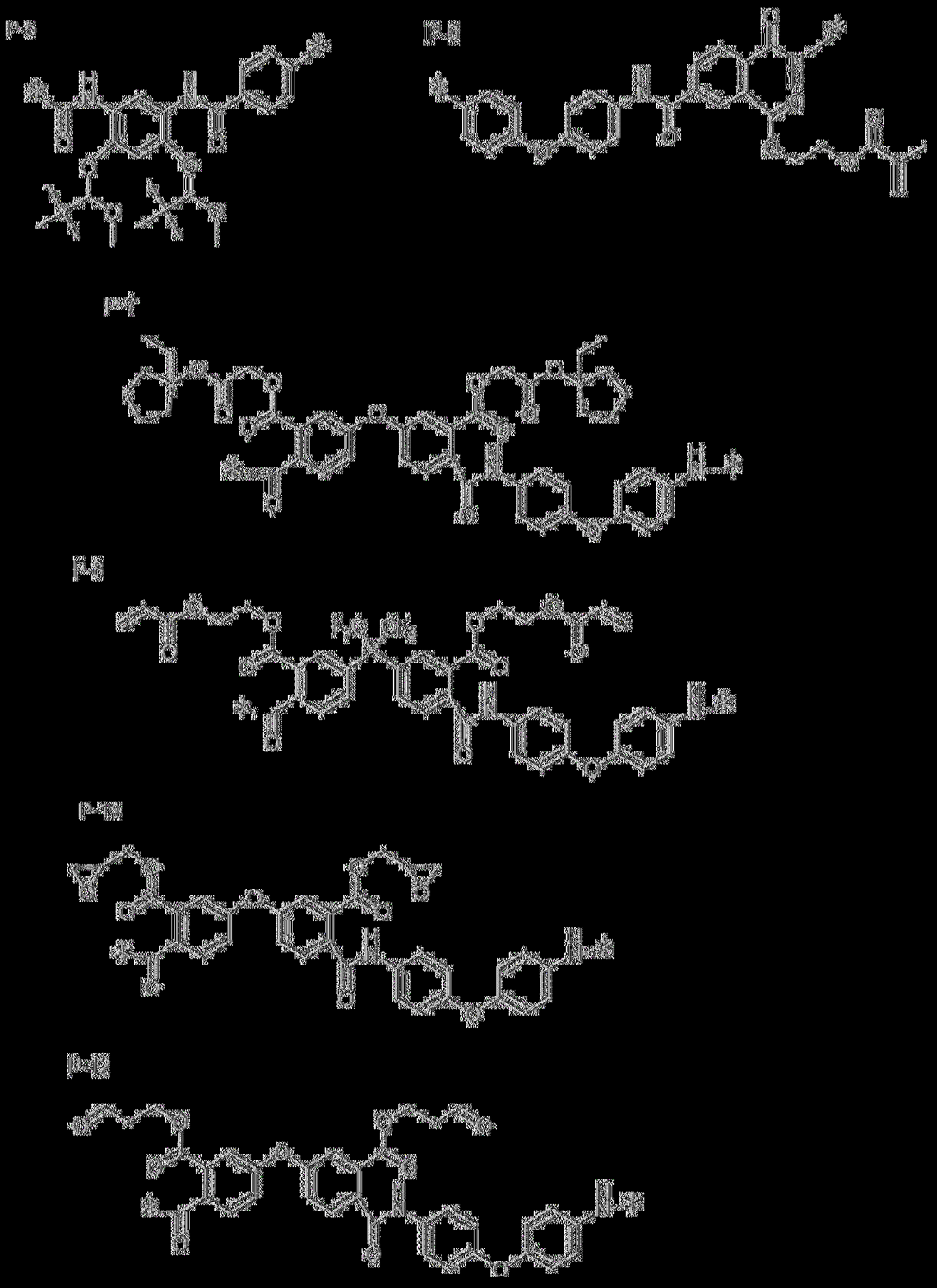








[化學式 68]



[(0465)]　〔合成例 9：樹脂 9 的合成〕

將環己酮 30.78 質量份在氮氣氣流下加熱至 80℃，攪拌該液體的同時經 6 小時對其滴加了 2-側氧四氫呋喃-3-基甲基內烯酸酯 10.21 質量份、1-異內基環戊基甲基內烯酸酯 11.78 質量份、環己酮 57.17 質量份及 2,2'-偶氮(雙異丁酸)二甲酯

〔V-601，FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製〕0.44 質量份的混合溶液。滴加結束後，在 80℃下進一步攪拌了 2 小時。自然冷卻反應液之後，用大量的甲醇/水（質量比 9:1）進行再沉澱、過濾並真空乾燥所獲得之固體，由此獲得了 18.69 質量份的酸分解性樹脂即樹脂 9。

推測樹脂 9 的結構為由下述式（P-9）表示之結構。利用凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定樹脂 9 的分子量之結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。

【0466】 〔合成例 10：樹脂 10 的合成〕

將環己酮 40.24 質量份在氮氣氣流下加熱至 80℃。攪拌該液體的同時經 6 小時對其滴加了 2-側氧六氫-2H-3,5-甲烷環戊烷[b]呋喃-6-基甲基丙烯酸酯 11.56 質量份、1-（1-甲氧基-2,2-二甲基丙氧基）-4-乙烯基苯 17.18 質量份、環己酮 74.73 質量份及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯〔V-601，FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製〕0.42 質量份的混合溶液。滴加結束後，在 80℃下進一步攪拌了 2 小時。自然冷卻反應液之後，用大量的甲醇/水（質量比 9:1）進行再沉澱、過濾並真空乾燥所獲得之固體，由此獲得了 26.15 質量份的酸分解性樹脂即樹脂 10。推測樹脂 10 的結構為由下述式（P-10）表示之結構。利用凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測定樹脂 10 的分子量之結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。

在下述式中，括號的角標表示各重複單元的含有比（莫耳比）。

[化學式 69]



[0467] ＜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，由此獲得了各樹脂組成物。又，在比較例中，分別混合下述表中記載之成分，由此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（配合量）設為表中各欄的“質量份”一欄中記載之量（質量份）。

將溶劑的含量（配合量）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%），將各溶劑的含量與溶劑的總質量的比率（質量比）設為表中的“比率”一欄中記載之比率。

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相應成分。

【0468】 [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
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
		Mw	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
	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
		質量份	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
		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
	鹼產生劑	種類	A-1	AR-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	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
		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
	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
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	NMP	NMP	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
		種類	EL	EL	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
	固體成分濃度		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
	曝光波長（nm）		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
	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
	顯影條件		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
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	圖案矩形性評價		B	D	B	B	B	B	C	B	B	C	C	C	A	B
	耐藥品性評價		B	D	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	A	B
	斷裂伸長率評價		C	D	C	B	B	C	C	B	B	C	C	C	A	B
	與銅基板的密接性評價		B	D	B	A	A	A	B	C	C	B	A	B	B	A

【0469】 [表 2]

			實施例 14	實施例 15	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
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
		Mw	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
	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
		質量份	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
		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
	鹼產生劑	種類	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-1	A-1
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	1
		種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	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
		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
	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
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	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
		種類	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
	固體成分濃度		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
	曝光波長（nm）		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
	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
	顯影條件		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
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	圖案矩形性評價		A	A	A	B	A	A	A	B	A	B	C	A	B	C
	耐藥品性評價		A	A	A	B	A	A	A	B	A	B	C	A	B	C
	斷裂伸長率評價		A	B	B	C	A	A	B	B	B	C	C	B	B	C
	與銅基板的密接性評價		A	A	A	C	A	A	A	B	B	A	A	B	B	B

【0470】 [表 3]

			實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	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
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 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7	樹脂 8
		Mw	20000	20000	20000	30000	10000	5000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	25	45	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
		質量份	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-3	I-1	I-4	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	2	1.1	2	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-21	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	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	3	2	3	2
		種類	A-3	A-24	AX-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	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
		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
	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
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0,2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-3	-	E-3	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	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
		種類	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
	固體成分濃度		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
	曝光波長（nm）		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
	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	TMAH 水溶液	環戊酮	TMAH 水溶液	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	正	負	正	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	圖案矩形性評價		B	A	B	A	B	C	B	B	B	B	C	B	C	B
	耐藥品性評價		B	A	B	A	B	C	B	B	B	B	C	B	C	B
	斷裂伸長率評價		B	B	C	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	與銅基板的密接性評價		A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	C	B

【0471】 [表 4]

			實施例 42	實施例 43	實施例 44	實施例 45	實施例 46	實施例 47	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
組成	樹脂	種類	樹脂 9	樹脂 10	樹脂 11	樹脂 12	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
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000/20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	17/17	35	35	35	35	35	35	35	35
	單體	種類	—	—	—	—	M-1	DPHA	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
	聚合起始劑或光酸產生劑	種類	I-3	I-4	I-4	I-4	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-5	I-1/I-2	I-1	I-1
		質量份	2	2	2	2	1.1	1.1	0.5	3	2	2	0.6/0.6	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-3	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
		質量份	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	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	0.05	0.5
	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
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	E-3	E-3	E-3	E-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	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
		種類	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
	固體成分濃度		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
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	405	365	365	365
	曝光條件														
	顯影液		TMAH 水溶液	TMAH 水溶液	TMAH 水溶液	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		正	正	正	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
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	圖案矩形性評價		C	C	C	C	B	A	B	B	B	A	B	A	B
	耐藥品性評價		C	C	C	C	B	A	C	A	B	A	B	A	B
	斷裂伸長率評價		—	—	C	C	C	C	B	C	C	B	C	C	C
	與銅基板的密接性評價		C	C	C	C	B	A	B	B	B	B	B	B	B

【0472】 [表 5]

			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	實施例 64	實施例 65	實施例 66	實施例 67
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
		Mw	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
	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
		質量份	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
		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
	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
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-2	B-3	B-4	B-1/B-2	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	0.05/0.05	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-2	C-3	C-1/C-2	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	0.5	3	1	1	0.5/0.5	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-4	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	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	30
		種類	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	20
	固體成分濃度		種類	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
	曝光波長（nm）		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
	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
	顯影條件		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
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	圖案矩形性評價		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	耐藥品性評價		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	斷裂伸長率評價		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	與銅基板的密接性評價		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

【0473】 [表 6]

			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	實施例 80	實施例 81
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
		Mw	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
	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
		質量份	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
		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
	鹼產生劑	種類	A-1	A-1	A-1	A-6	A-11	A-1	A-6	A-11	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
		種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	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
		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
	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
		質量份	1	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	-	-	-	-	-	-	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	10	20	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	40	35	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		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	30	10	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		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
	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
	顯影條件		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	200	180	160	IR
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	120	120	120	180
評價	圖案矩形性評價		B	B	B	B	A	B	B	A	B	B	B	C	C	B
	耐藥品性評價		B	B	B	C	A	B	C	A	B	B	B	C	C	B
	斷裂伸長率評價		C	C	C	B	A	C	B	A	C	C	C	C	C	C
	與銅基板的密接性評價		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B

[0474]　表中記載之各成分的細節如下。

[0475]　〔樹脂〕

・樹脂1～樹脂10：藉由上述合成例獲得之樹脂1～樹脂10

[0476]　〔單體（聚合性化合物）〕

・M-1：下述結構的化合物，括號的角標表示重複數。

・DPHA：二新戊四醇六丙烯酸酯

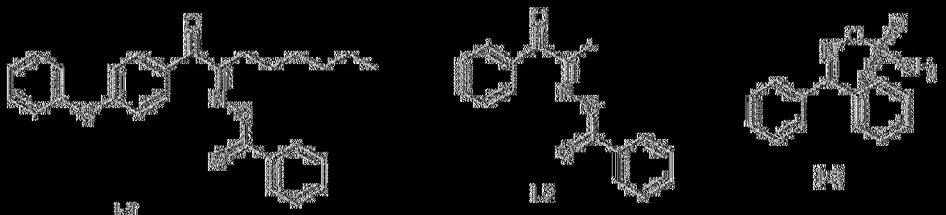
[化學式70]



[0477]　〔聚合起始劑或光酸產生劑〕

・I-1～I-5：下述結構的化合物

[化學式71]



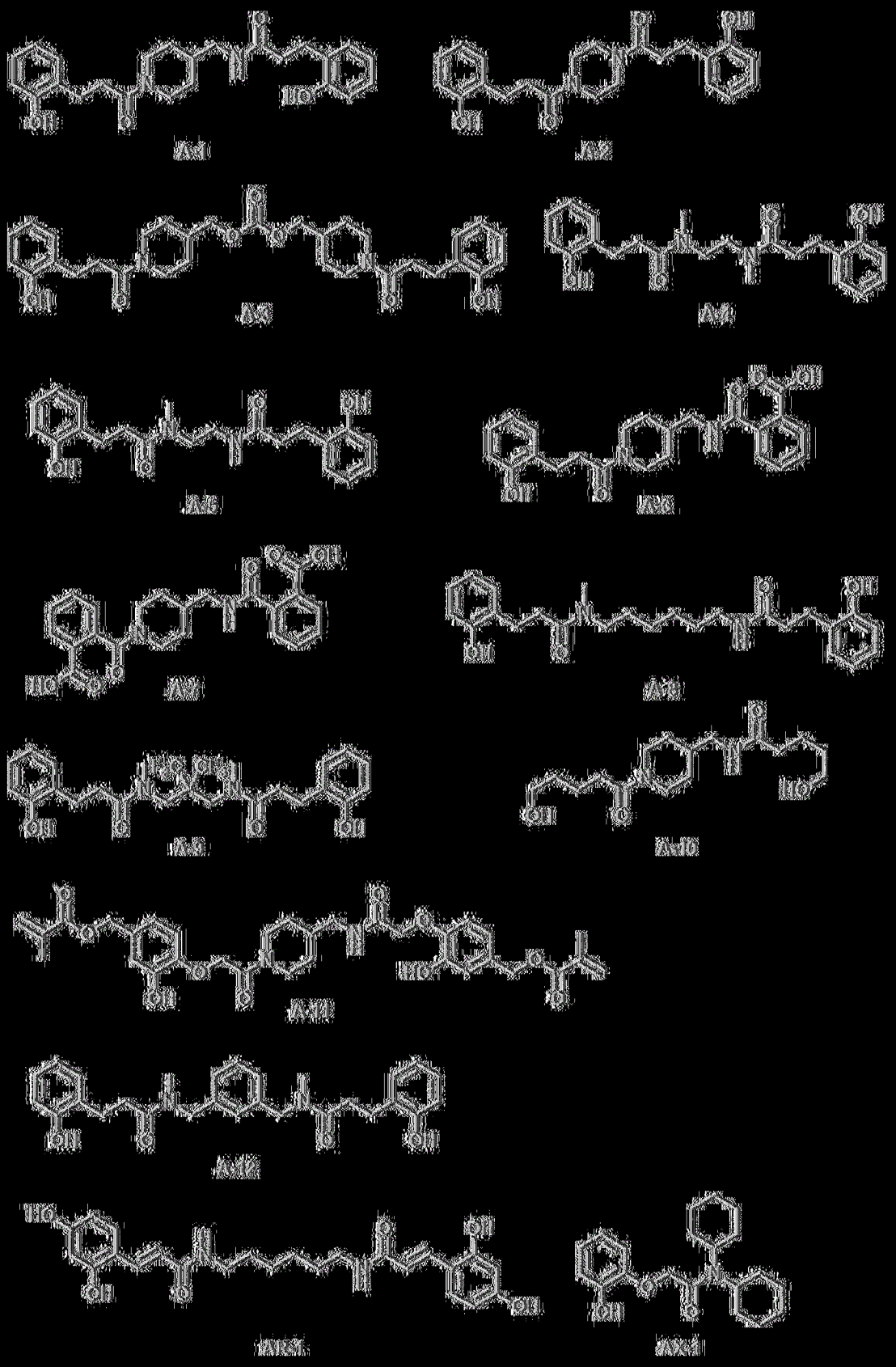
[0478]　〔鹼產生劑〕

・A-1～A-24：下述結構的化合物。A-1～A-24均為屬於上述特定鹼產生劑的化合物。

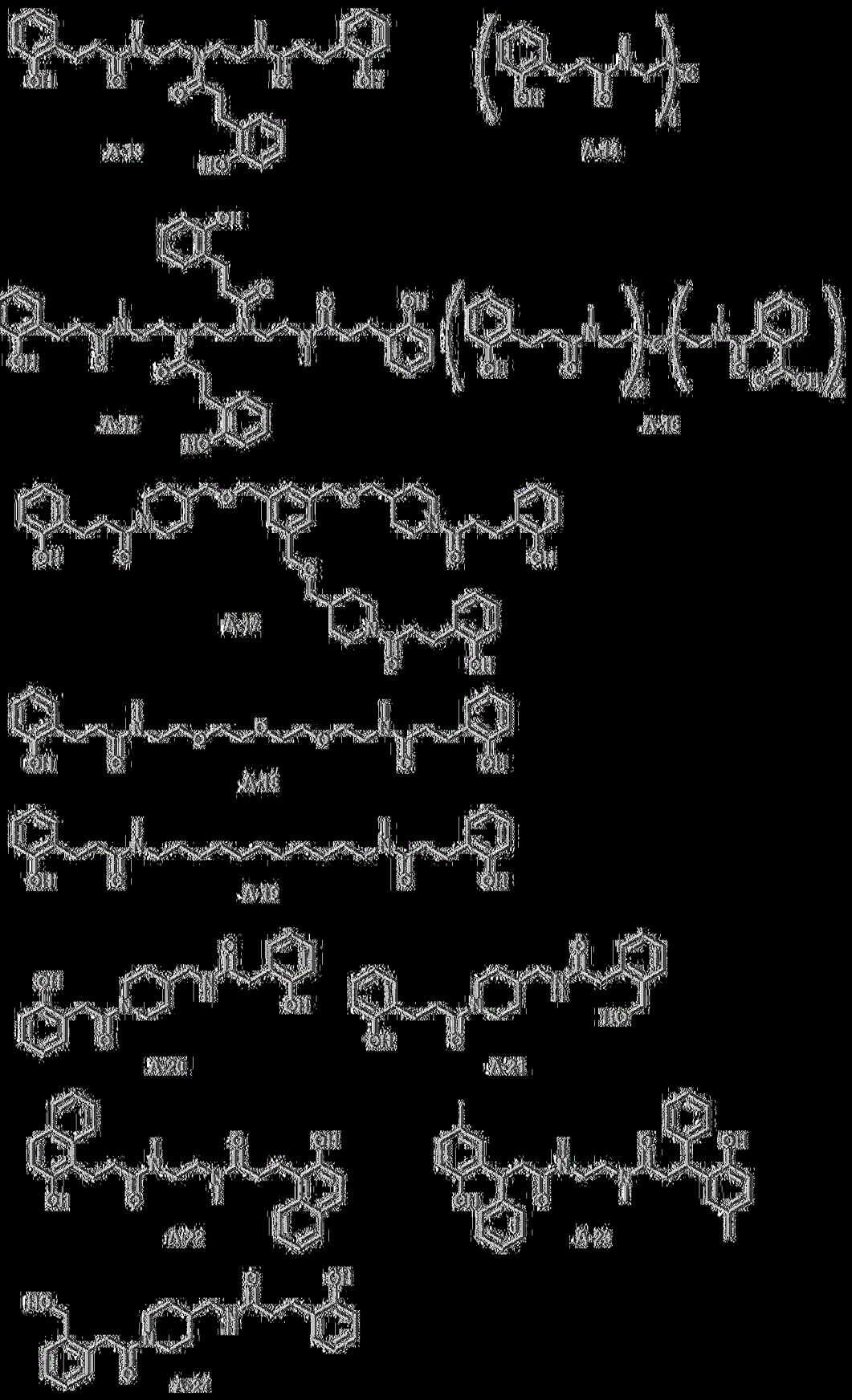
・AX-1：下述結構的化合物。AX-1 為不屬於上述特定鹼產生劑的化合物。

・AR-1：下述結構的化合物 AR-1 為不屬於上述特定鹼產生劑的化合物。

[化學式 72]



[化學式 73]



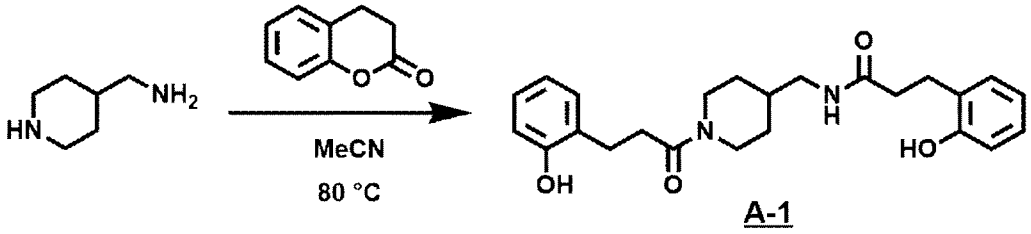
[0479] ＜A-1的合成方法＞

在燒瓶中攪拌4-（胺基甲基）哌啶5.0g和乙腈171.0g，將溶液在冰浴

下冷卻至0℃～5℃。滴加3,4-二氫香豆素12.3g之後，將反應液升溫至80℃，進一步攪拌了2小時。之後，冷卻至室溫之後，藉由進行加熱減壓濃縮而蒸餾去除了乙腈。將二氯甲烷200.0g添加並溶解於濃縮物中。用1N（1mol/L）鹽酸水溶液120mL進行分液清洗之後，用水100mL進行了2次分液清洗。用硫酸鈉乾燥有機層，在加熱減壓下濃縮濾液，由此獲得了粗生成物19.2g。藉由將其在丙酮38.4g中攪拌而析出了固體。濾取固體，用己烷潤洗而獲得了14.0g的目標物A-1（產率為78%）。以下示出^{1}H-NMR數據。

^{1}H-NMR,400MHz,δ（（DMSO-d6）ppm：0.80-0.94（2H,m）,1.49-1.63（3H,m）,2.33（2H,t,J=7.8）,2.42-2.54（3H,m）,2.68-2.76（4H,m）,2.85-2.93（3H,m）,3.82（1H,d,J=12.9）,4.34（1H,d,J=12.9）,6.65-6.78（4H,m）,6.95-7.08（4H,m）,7.81（1H,t,J=5.7）,9.28（1H,s）,9.38（1H,s）。

[化學式74]

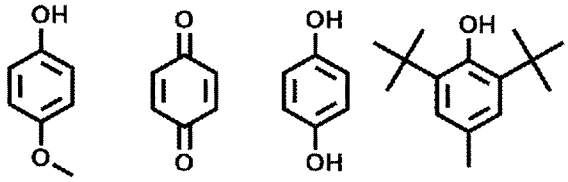


A-1

【0480】〔聚合抑制劑〕

・B-1～B-4：下述結構的化合物

[化學式75]

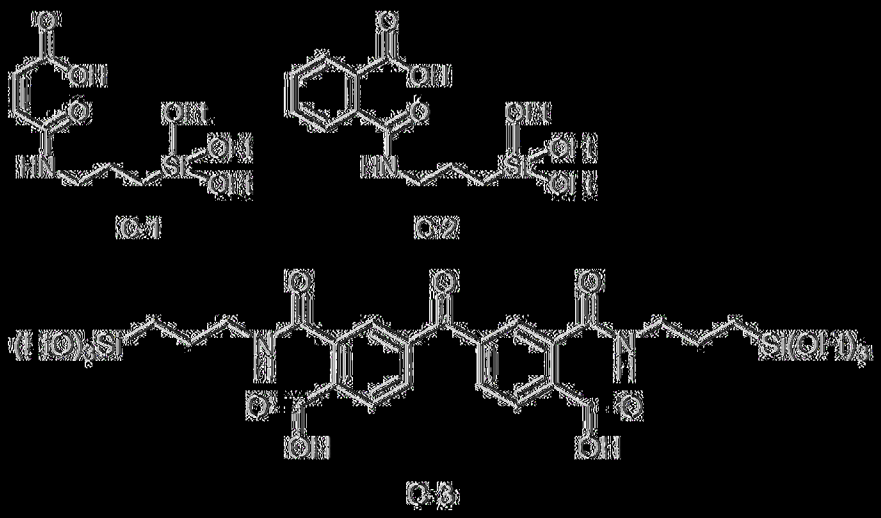


B-1　B-2　B-3　B-4

【0481】〔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。

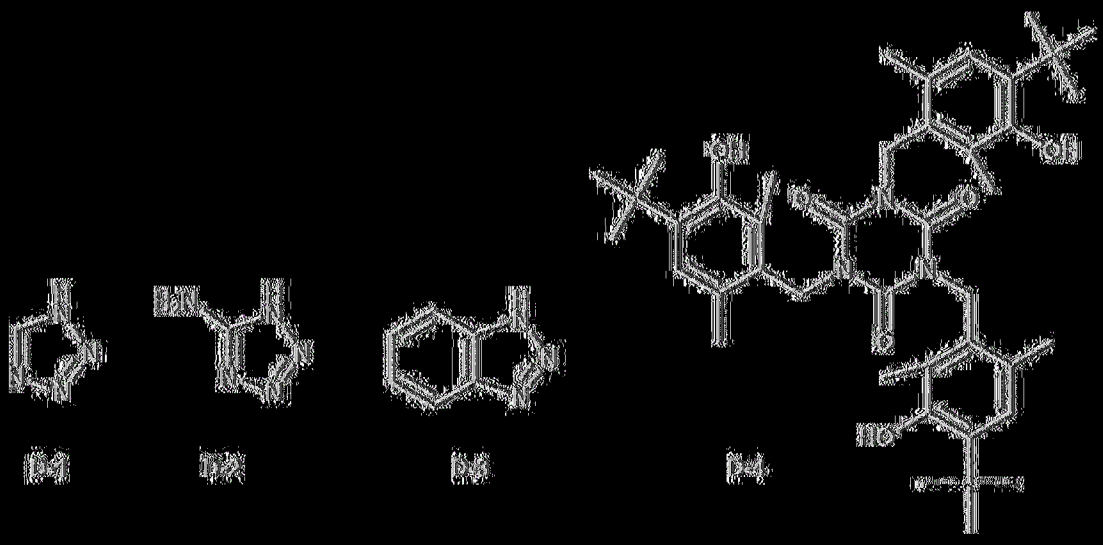
[化學式76]



[0482]　〔遷移抑制劑〕

・D-1～D-4：下述結構的化合物

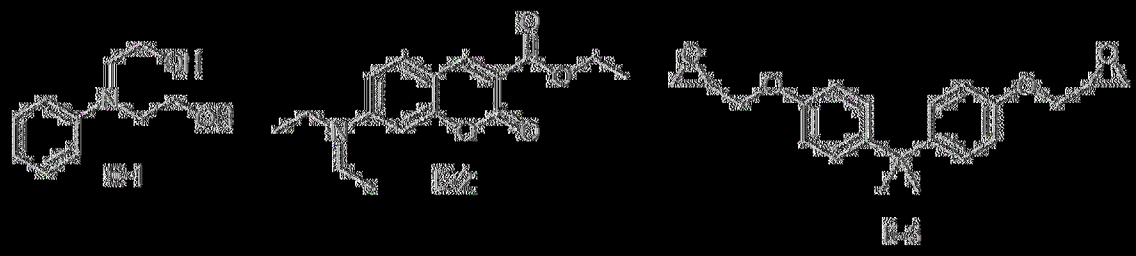
[化學式77]



[0483]　〔添加劑〕

・E-1～E-3：下述結構的化合物

[化學式78]



[0484] 〔溶劑〕

・NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

・EL：乳酸乙酯

・DMSO：二甲基亞碸

・GBL：γ-丁內酯

[0485] ＜評價＞

〔圖案矩形性評價〕

在各實施例及比較例中，藉由旋塗法，分別將各樹脂組成物或比較用組成物以膜狀適用（塗佈）於矽晶圓上，由此形成了樹脂組成物膜。

在各實施例及比較例中，將適用了所獲得之樹脂組成物膜之矽晶圓在加熱板上以100℃乾燥5分鐘，在矽晶圓上形成了表中“膜厚（μm）”一欄中記載之厚度且均勻厚度的樹脂膜。

在曝光條件中記載為“M”的例子中，使用表中“曝光波長（nm）”一欄中記載之曝光波長，以500mJ/cm^{2}的曝光能量對矽晶圓上的樹脂膜進行了曝光。隔著遮罩（圖案為1:1線與空間，線寬為10μm的二元遮罩），進行了曝光。

在曝光條件一欄中記載為“D”的例子中，使用直接曝光裝置（ADTEC DE-6UH III）進行了曝光。關於曝光，在波長405nm處，進行了雷射直接成像曝光，以使曝光部成為寬度10μm的1:1線與空間圖案中的線部。將曝

光量設為 500mJ/cm^2。

上述曝光後，在正顯影的例子（在“顯影條件”一欄中記載為“正”的例子）中，使用表中“顯影液”一欄中記載之顯影液進行 60 秒顯影，用純水沖洗 20 秒，由此獲得了曝光後的樹脂膜的線與空間圖案。表中的“TMAH 水溶液”的記載係指 2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液。在負顯影的例子（在“顯影條件”一欄中記載為“負”的例子）中，使用表中“顯影液”一欄中記載之顯影液進行 60 秒顯影，用丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）沖洗 20 秒，由此獲得了樹脂膜的線與空間圖案。

在“硬化溫度（℃）”一欄記載有數值之例子中，使用加熱板，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對上述曝光後的樹脂組成物層進行升溫，達到表中“硬化溫度（℃）”一欄中記載之溫度之後，在表中“硬化時間（min）”內維持了上述溫度。

在“硬化溫度（℃）”一欄中記載為“IR”的例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO,Inc.製 RTP-6），在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對各實施例中獲得之線與空間圖案進行升溫，達到 230℃之後，在表中“硬化時間（min）”內維持了上述溫度。

針對所獲得之形成有線與空間圖案之矽晶圓，以垂直於線與空間圖案的方式切割矽晶圓，使圖案截面露出。利用光學顯微鏡，以 200 倍的倍率觀察上述線與空間圖案的圖案截面，進行了圖案的截面形狀的評價。

具體而言，在各實施例及比較例中，分別測定矽晶圓的表面（基板表面）與硬化膜的側面所成的錐角，按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表中的“圖案矩形性評價”一欄。可以說錐角超過 90°且圖案的截面形狀

不是沙漏形狀，錐角越接近 90°，圖案形狀越優異。

-評價基準-

A：錐角為 85°以上且 90°以下。

B：錐角為 80°以上且未達 85°。

C：錐角為 75°以上且未達 80°。

D：錐角未達 75°、圖案的截面形狀為形成大於 90°的錐角之倒錐形狀或圖案的截面形狀為沙漏形狀。

〔耐藥品性的評價〕

藉由旋塗法，將在各實施例或比較例中製備之樹脂組成物或比較用組成物塗佈於矽晶圓上。上述矽晶圓在加熱板上以 100℃乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上形成了表中“膜厚（μm）”一欄中記載之均勻厚度的樹脂組成物層。

在顯影條件中記載為“負”且在曝光條件中記載為“M”的例子中，用步進機對矽晶圓上的樹脂組成物層進行了曝光。使用表中的“曝光波長（nm）”中記載之波長的光，未使用光罩而對感光膜的整面進行了曝光。將曝光量設為 500mJ/cm^2。

在顯影條件中記載為“負”且在曝光條件中記載為“D”的例子中，使用直接曝光裝置（ADTEC DE-6UH III）進行了曝光。使用表中的“曝光波長（nm）”中記載之波長的光，對感光膜的整面進行了曝光。將曝光量設為 500mJ/cm^2。

在顯影條件中記載為“正”的例子中，未進行曝光。

在“硬化溫度（℃）”一欄記載有數值之例子中，使用加熱板，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對各實施例或比較例中獲得之樹脂膜（樹脂組成物層）進行升溫，達到表中“硬化溫度（℃）”中記載之溫度之後，在“硬

化時間（min）”中記載之時間內維持該溫度，由此形成了硬化膜。

在“硬化溫度（℃）”一欄中記載為“IR”的例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO,Inc.製 RTP-6），在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對各實施例中獲得之樹脂膜進行升溫，達到 230℃之後，在“硬化時間（min）”中記載之時間內維持該溫度，由此形成了硬化膜。

將所獲得之硬化膜在下述條件下浸漬於下述藥品中，計算了溶解速度。

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

評價條件：將上述硬化膜在上述藥品中，以 75℃浸漬 15 分鐘，比較浸漬前後的硬化膜的膜厚而計算了溶解速度（nm/分鐘）。

關於所獲得之溶解速度的值，按照下述評價基準進行評價，並將評價結果記載於“耐藥品性評價”一欄。可以說溶解速度越慢，耐藥品性越優異。

-評價基準-

A：溶解速度未達 250nm/分鐘。

B：溶解速度為 250nm/分鐘以上且未達 500nm/分鐘。

C：溶解速度為 500nm/分鐘以上且未達 750nm/分鐘。

D：溶解速度為 750nm/分鐘以上。

【0486】 〔斷裂伸長率的評價〕

藉由旋塗法，將在各實施例及比較例中製備之樹脂組成物或比較用組成物分別適用於矽晶圓上，形成了樹脂層。

將所獲得之形成有樹脂層之矽晶圓在加熱板上以 100℃乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上獲得了表中“膜厚（μm）”一欄中記載之厚度且厚度均勻的樹脂組

成物層。

在表中的顯影條件一欄中記載為“負”的例子中，以 500mJ/cm^2 的曝光能量對矽晶圓上的樹脂組成物層的整面進行了曝光。曝光波長記載於表中的“曝光波長（nm）”。在表中的顯影條件一欄中記載為“正”的例子中，未進行曝光。

在曝光條件一欄中記載為“M”的例子中，作為光源，使用步進機進行了曝光。

曝光條件一欄中記載為“D”的例子中，作為光源，使用直接曝光裝置（ADTEC DE-6UH III）進行了曝光。

在“硬化溫度（℃）”一欄記載有數值之例子中，使用加熱板，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對上述曝光後的樹脂組成物層進行升溫，達到表中“硬化溫度（℃）”一欄中記載之溫度之後，在表中“硬化時間（min）”內維持了上述溫度。

在“硬化溫度（℃）”一欄中記載為“IR”的例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO,Inc.製 RTP-6），在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對各實施例中獲得之樹脂膜進行升溫，達到 230℃之後，在表中“硬化時間（min）”內維持了上述溫度。

將硬化後的樹脂組成物層（硬化物）浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，從矽晶圓剝離了硬化物。用沖裁機沖裁所剝離的硬化物來製作了試樣寬度 3mm、試樣長度 30mm 的試驗片 。利用拉伸試驗機（TENSILON），在十字頭速度 300mm/分鐘、25℃、65%RH（相對濕度）的環境下，遵照 JIS-K6251，測定了所獲得之試驗片的長度方向的伸長率。測定各實施 5 次，並將 5 次

測定中的試驗片斷裂時的伸長率（斷裂伸長率）的算術平均值用作指標值。

按照下述評價基準進行評價，將評價結果記載於表中“斷裂伸長率評價”一欄。可以說指標值越大，硬化物的膜強度越優異。

-評價基準-

A：上述指標值為 65%以上。

B：上述指標值為 60%以上且未達 65%。

C：上述指標值為 55%以上且未達 60%。

D：上述指標值未達 55%。

【0487】 〔與銅基板的密接性評價〕

藉由旋塗法，將在各實施例及比較例中製備之樹脂組成物或比較用組成物分別以層狀適用於銅基板上來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，由此在銅基板上製成表中“膜厚（μm）”一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。在表中“顯影條件”一欄中記載為“負”的例子中使用形成有 100μm 見方的正方形形狀的非遮罩部之光罩，在表中“顯影條件”一欄中記載為“正”的例子中使用形成有 100μm 見方的正方形形狀的遮罩部之光罩，藉由表中“曝光波長（nm）”一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。

在曝光條件一欄中記載為“M”的例子中，作為光源，使用步進機進行了曝光。

在“曝光”一欄中記載為“D”的例子中，作為光源，使用直接曝光裝置

（ADTEC DE-6UH III），未使用光罩，在 100μm 見方的範圍內進行了雷射直接成像法曝光。

之後，用表中記載之顯影液進行 60 秒顯影，獲得了 100μm 見方的正方形形狀的樹脂層。表中“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”一欄記載有數值之例子中，使用加熱板，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對上述曝光後的樹脂組成物層進行升溫，達到表中“硬化溫度（℃）”一欄中記載之溫度之後，在表中“硬化時間（min）”的時間內維持了上述溫度。

在“硬化溫度（℃）”一欄中記載為“IR”的例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO,Inc.製 RTP-6），在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度對各實施例中獲得之樹脂膜進行升溫，達到 230℃之後，在表中“硬化時間（min）”這一時間內維持了上述溫度。

在 25℃、65%相對濕度（RH）的環境下，利用黏合測試儀（XYZTEC 公司製，CondorSigma），對銅基板上的 100μm 見方的正方形形狀的樹脂層測定了剪切力，並按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表中“銅基板密接性評價”一欄。可以說剪切力越大，硬化膜的金屬密接性（銅密接性）越優異。

-評價基準-

A：剪切力超過了 30gf。

B：剪切力超過 25gf 且 30gf 以下。

C：剪切力超過 20gf 且 25gf 以下。

D：剪切力為 20gf 以下。

又，1gf 為 0.00980665N。

【0488】 ＜實施例 101＞

藉由旋塗法，將實施例 1 中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，在 100℃下乾燥 5 分鐘，由此形成了膜厚 20μm 的感光膜之後，用步進機（Nikon Corporation 製，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 處進行了曝光。上述曝光後，用環己酮顯影 2 分鐘，用 PGMEA 沖洗 30 秒，由此獲得了層的圖案。

接著，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度進行升溫，達到 230℃之後，在 230℃維持 180 分鐘，由此形成了再配線層用層間絕緣膜。該再配線層用層間絕緣膜的絕緣性優異。

又，使用該等再配線層用層間絕緣膜製造半導體裝置之結果，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，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

前述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，前述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

前述鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

【請求項 2】

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

前述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，前述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

前述有機基團中的、連結前述羰基與前述羥基或前述羧基中至少 1 個之連結基為芳香族基、飽和脂肪族烴基或由該等的鍵結表示之基團、或者由芳香族基及飽和脂肪族烴基中的至少一者與-O-、-S-或-NR^N-的組合表示之基團。

【請求項 3】

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

前述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，前述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

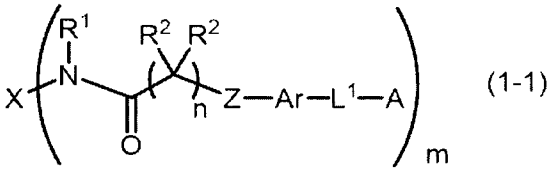
前述鹼產生劑在波長 365nm 處的莫耳吸光係數為 $100mol^{-1}・L・cm^{-1}$ 以下。

【請求項 4】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑為由下述式（1-1）表示之化合物，

[化學式 1]



(1-1)

式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示 0 以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或-NR^N-，R^N 分別獨立地表示氫原子或烴基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示羥基或羧基，m 表示 2 以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為-O-、-S-或-NR^N-。

【請求項 5】

如請求項 4 所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的前述 A 為羥基。

【請求項 6】

如請求項 4 所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的前述 R^1 中至少 1 個為 1 價有機基團。

【請求項 7】

如請求項 4 所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的前述 X 為飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團、或者由飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團與選自包括-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-及-NR^N-之群組中之至少 1 個結構的組合表示之基團。

【請求項 8】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂為環化樹脂或其前驅物。

【請求項 9】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂包含選自包括具有乙烯性不飽和基之基團、環氧化物、氧環丁烷、醛及酮之群組中之至少 1 個基團。

【請求項 10】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步包含光聚合起始劑作為前述感光劑。

【請求項 11】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步包含聚合性化合物。

【請求項 12】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其包含環化樹脂或其前驅物作為前述樹脂且用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 13】

一種硬化物，其藉由硬化請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物而成。

【請求項 14】

一種積層體，其包含 2 層以上由請求項 13 所述之硬化物構成之層，在由前述硬化物構成之任意層彼此之間包含金屬層。

【請求項 15】

一種硬化物的製造方法，其包括在基材上適用請求項 1 至請求項 12 之任一項所述之樹脂組成物來形成膜之膜形成步驟。

【請求項 16】

如請求項 15 所述之硬化物的製造方法，其包括對前述膜進行選擇性曝光之曝光步驟、及使用顯影液對前述膜進行顯影來形成圖案之顯影步驟。

【請求項 17】

如請求項 15 所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下加熱前述膜之加熱步驟。

【請求項 18】

一種積層體的製造方法，其包括請求項 15 至請求項 17 之任一項所述之硬化物的製造方法。

[請求項 19]

一種半導體裝置的製造方法，其包括請求項 15 至請求項 17 之任一項所述之硬化物的製造方法。

[請求項 20]

一種半導體裝置，其包含請求項 13 所述之積層體。

[請求項 21]

一種半導體裝置的製造方法，其包含請求項 18 所述之積層體的製造方法。

[請求項 22]

一種鹼產生劑，其由下述式（1-1）表示，

[化學式 2]



式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示 0 以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或 $-NR^N-$，R^N 分別獨立地表示氫原子或烷基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示烷基或羧基，m 表示 2 以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成

為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為-O-、-S-或-NR^N-。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

前述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，前述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

前述鹼產生劑不包含一末端與芳香環直接鍵結且另一末端與醯胺基中的羰基直接鍵結之乙烯性不飽和鍵。

【請求項 2】

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

前述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，前述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

前述有機基團中的、連結前述羰基與前述羥基或前述羧基中至少 1 個之連結基為芳香族基、飽和脂肪族烴基或由該等的鍵結表示之基團、或者由芳香族基及飽和脂肪族烴基中的至少一者與-O-、-S-或-NR^N-的組合表示之基團。

【請求項 3】

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂；

鹼產生劑；及

感光劑，

前述鹼產生劑具有 2 個以上的醯胺基，前述醯胺基中至少 2 個醯胺基中的羰基分別與具有羥基及羧基中的至少一者之 1 價有機基團鍵結，

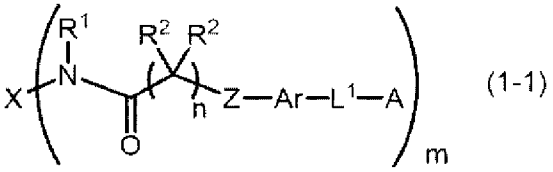
前述鹼產生劑在波長 365nm 處的莫耳吸光係數為 $100mol^{-1}・L・cm^{-1}$ 以下。

【請求項 4】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑為由下述式（1-1）表示之化合物，

[化學式 1]



(1-1)

式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示 0 以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或-NR^N-，R^N 分別獨立地表示氫原子或烴基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示羥基或羧基，m 表示 2 以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為-O-、-S-或-NR^N-。

【請求項 5】

如請求項 4 所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的前述 A 為羥基。

【請求項 6】

如請求項 4 所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的前述 R^1 中至少 1 個為 1 價有機基團。

【請求項 7】

如請求項 4 所述之樹脂組成物，其中

式（1-1）中的前述 X 為飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團、或者由飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的組合表示之基團與選自包括-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-及-NR^N-之群組中之至少 1 個結構的組合表示之基團。

【請求項 8】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂為環化樹脂或其前驅物。

【請求項 9】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂包含選自包括具有乙烯性不飽和基之基團、環氧化物、氧環丁烷、醛及酮之群組中之至少 1 個基團。

【請求項 10】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步包含光聚合起始劑作為前述感光劑。

【請求項 11】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步包含聚合性化合物。

【請求項 12】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其包含環化樹脂或其前驅物作為前述樹脂且用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 13】

一種硬化物，其藉由硬化請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物而成。

【請求項 14】

一種積層體，其包含 2 層以上由請求項 13 所述之硬化物構成之層，在由前述硬化物構成之任意層彼此之間包含金屬層。

【請求項 15】

一種硬化物的製造方法，其包括在基材上適用請求項 1 至請求項 12 之任一項所述之樹脂組成物來形成膜之膜形成步驟。

【請求項 16】

如請求項 15 所述之硬化物的製造方法，其包括對前述膜進行選擇性曝光之曝光步驟、及使用顯影液對前述膜進行顯影來形成圖案之顯影步驟。

【請求項 17】

如請求項 15 所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下加熱前述膜之加熱步驟。

【請求項 18】

一種積層體的製造方法，其包括請求項 15 至請求項 17 之任一項所述之硬化物的製造方法。

【請求項 19】

一種半導體裝置的製造方法，其包括請求項 15 至請求項 17 之任一項所述之硬化物的製造方法。

【請求項 20】

一種半導體裝置，其包含請求項 13 所述之硬化物。

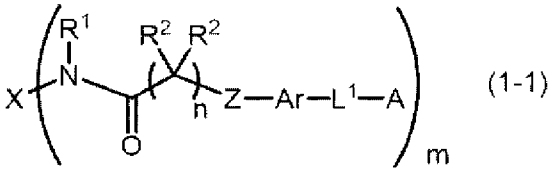
【請求項 21】

一種半導體裝置的製造方法，其包含請求項 18 所述之積層體的製造方法。

【請求項 22】

一種鹼產生劑，其由下述式（1-1）表示，

[化學式 2]



(1-1)

式（1-1）中，R^1 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^1 彼此可以連結而形成環結構，R^2 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，R^2 彼此可以連結而形成環結構，n 分別獨立地表示 0 以上的整數，Z 分別獨立地表示單鍵、-O-、-S-或-NR^N-，R^N 分別獨立地表示氫原子或烴基，Ar 分別獨立地表示單鍵或芳香族基，L^1 分別獨立地表示單鍵或可以被取代之伸烷基，A 分別獨立地表示羥基或羧基，m 表示 2 以上的整數，X 表示 m 價連結基，R^1 中至少一者與 X 可以連結而形成環結構，n 為 0，Ar 為單鍵，且 L^1 不會成

為單鍵，n 為 0，且 Z 不會成為-O-、-S-或-NR^N-。