



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I869552 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：110106531

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : *C08G73/10 (2006.01)* *C08F290/14 (2006.01)*
 C08L79/08 (2006.01) *C08K5/01 (2006.01)*
 C08K5/057 (2006.01) *C08K5/07 (2006.01)*
 C08K5/56 (2006.01) *H01B3/30 (2006.01)*
 B32B15/08 (2006.01) *G03F7/004 (2006.01)*
 G03F7/037 (2006.01) *G03F7/039 (2006.01)*
 G03F7/075 (2006.01) *G03F7/20 (2006.01)*
 H01L23/522 (2006.01)

(30)優先權：2020/02/28 日本 2020-033667

(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：淺川大輔 ASAKAWA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：卓俊傑

(56)參考文獻：

JP 2002-296767A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 173 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物、硬化膜、積層體、硬化膜之製造方法及半導體器件

(57)摘要

本發明提供一種硬化性樹脂組成物、將上述硬化性樹脂組成物硬化而成之硬化膜、包括上述硬化膜之積層體、上述硬化膜之製造方法以及包括上述硬化膜或上述積層體之半導體器件，其中，上述硬化性樹脂組成物包含：選自包括包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物、包含苯并𠄎唑結構之聚苯并𠄎唑前驅物及包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中之至少一種樹脂；以及有機金屬錯合物，上述環狀醯亞胺結構、上述環狀異醯亞胺結構或上述苯并𠄎唑結構的含有莫耳量為特定的含量。



I869552

【發明摘要】

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

【中文】

本發明提供一種硬化性樹脂組成物、將上述硬化性樹脂組成物硬化而成之硬化膜、包括上述硬化膜之積層體、上述硬化膜之製造方法以及包括上述硬化膜或上述積層體之半導體器件，其中，上述硬化性樹脂組成物包含：選自包括包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物、包含苯并呋唑結構之聚苯并呋唑前驅物及包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中之至少一種樹脂；以及有機金屬錯合物，上述環狀醯亞胺結構、上述環狀異醯亞胺結構或上述苯并呋唑結構的含有莫耳量為特定的含量。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

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

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 由於聚醯亞胺、聚苯并呋唑、聚醯胺醯亞胺等樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此適用於各種用途。作為上述用途，沒有特別限定，若舉例封裝用的半導體器件，則可以舉出作為絕緣膜或密封材料、或者保護膜之利用。又，亦用作可撓性基板的基底膜（base film）或覆蓋膜（coverlay film）等。

【0003】 例如，在上述用途中，聚醯亞胺、聚苯并呋唑、聚醯胺醯亞胺等樹脂以包括選自包括聚醯亞胺前驅物、聚苯并呋唑前驅物、及聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中之至少一種的樹脂之硬化性樹脂組成物的形態被使用。

將該種硬化性樹脂組成物例如藉由塗佈等適用於基材來形成感光膜，然後根據需要進行曝光、顯影、加熱等，藉此能夠在基材上形成硬化物。

上述聚醯亞胺前驅物、聚苯并呋唑前驅物、及聚醯胺醯亞胺前驅物例如藉由加熱而被環化，在硬化物中，分別成為聚醯亞胺、聚苯并呋唑、聚

醯胺醯亞胺。

由於能夠藉由公知的塗佈方法等適用硬化性樹脂組成物，因此可以說在製造上的適應性優異，例如所適用之硬化性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。除了聚醯亞胺、聚苯并呋唑、聚醯胺醯亞胺等所具有之高性能以外，從該等製造上的適應性優異的觀點而言，越發期待上述硬化性樹脂組成物在產業上的應用拓展。

【0004】 例如，在專利文獻1中，記載有一種負型感光性樹脂組成物，其含有特定結構的聚醯亞胺前驅物：100 質量份、光聚合起始劑：1~20 質量份、以及具有一個以上選自包括羥基、醚基及酯基之群組中之官能基之碳數 2~30 的單羧酸化合物：0.01~10 質量份。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2011-191749 號公報

【發明內容】

【0006】 要求在形成由硬化性樹脂組成物構成的圖案時，提高解析度。

【0007】 本發明的目的在於提供一種圖案形成時的解析度優異之硬化性樹脂組成物、將上述硬化性樹脂組成物硬化而成之硬化膜、包括上述硬化膜之硬化積層體、上述硬化膜之製造方法及包括上述硬化膜或上述積層體之半導體器件。

【0008】 以下示出本發明的代表性實施態樣的例子。

<1>一種硬化性樹脂組成物，其係包含：選自包括包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物、包含苯并呋唑結

構之聚苯并呋唑前驅物及包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中之至少一種樹脂；以及有機金屬錯合物，

1g 的上述聚醯亞胺前驅物中所包含之上述環狀醯亞胺結構及上述環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.08~1.68mmol/g，

1g 的上述聚苯并呋唑前驅物中所包含之上述苯并呋唑結構的含有莫耳量為 0.22~3.97mmol/g，

1g 的上述聚醯胺醯亞胺前驅物中所包含之上述環狀醯亞胺結構及上述環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.062~1.186mmol/g。

<2>如<1>所述之硬化性樹脂組成物，其係還包含光聚合起始劑。

<3>如<1>或<2>所述之硬化性樹脂組成物，其中，上述光聚合起始劑為脞化合物。

<4>如<1>~<3>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係還包含交聯劑。

<5>如<1>~<4>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，上述有機金屬錯合物為茂金屬化合物。

<6>如<1>~<5>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，上述有機金屬錯合物中所包含之金屬為選自包括鈦、鋯及鉛之群組中之至少一種金屬。

<7>如<1>~<6>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，上述有機金屬錯合物具有光自由基聚合開始能。

<8>如<1>~<7>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係用於形

成供負型顯影之感光膜。

<9>如<1>～<8>之任一項所述之硬化性樹脂組成物，其係用於形成再配線層用層間絕緣膜。

<10>一種硬化膜，其係將<1>～<9>之任一項所述之硬化性樹脂組成物硬化而成。

<11>一種積層體，其係包括 2 層以上的<10>所述之硬化膜，在任意的上述硬化膜彼此之間包含金屬層。

<12>一種硬化膜之製造方法，其係包括：膜形成製程，係將<1>～<9>之任一項所述之硬化性樹脂組成物適用於基板而形成膜。

<13>如<12>所述之硬化膜之製造方法，其係包括：曝光製程，對上述膜進行曝光；以及顯影製程，對上述膜進行顯影。

<14>如<13>所述之硬化膜之製造方法，其中，在上述曝光中所使用的曝光光包含波長為 405nm 的光。

<15>如<13>或<14>所述之硬化膜之製造方法，其中，上述曝光為基於雷射直接成像法之曝光。

<16>如<12>～<15>之任一項所述之硬化膜之製造方法，其係包括：加熱製程，係將上述膜在 50～450℃ 下進行加熱。

<17>一種半導體器件，其係包括<10>所述之硬化膜或<11>所述之積層體。

[發明效果]

【0009】 依本發明，提供一種圖案形成時的解析度優異之硬化性樹脂組成物、將上述硬化性樹脂組成物硬化而成之硬化膜、包括上述硬化膜之

積層體、上述硬化膜之製造方法及包括上述硬化膜或上述積層體之半導體器件。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的主要實施形態進行說明。然而，本發明並不限於指定之實施形態。

在本說明書中，使用“～”這樣的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而包含之範圍。

在本說明書中，“製程”一詞不僅包括獨立之製程，只要能夠達成該製程的預期作用，則亦包括無法與其他製程明確地區分之製程。

在本說明書中之基團（原子團）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記包含不具有取代基之基團（原子團），並且亦包含具有取代基之基團（原子團）。例如，“烷基”不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），還包含具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

在本說明書中，只要沒有特別指定，則“曝光”不僅包括使用光之曝光，還包括使用電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為曝光中所使用之光，可以舉出水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光）、X 射線、電子束等光化射線或放射線。

在本說明書中，“（甲基）丙烯酸酯”係指“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”這兩者或任一者，“（甲基）丙烯酸”係指“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”這兩者或任一者，“（甲基）丙烯醯基”係指“丙烯醯基”及“甲基丙烯醯基”這兩者或任一者。

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

在本說明書中，總固體成分係指從組成物的所有成分中去除溶劑後之成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度係除溶劑以外之其他成分相對於組成物的總質量的質量百分比。

在本說明書中，只要沒有特別敘述，則重量平均分子量 (**Mw**) 及數量平均分子量 (**Mn**) 被定義為按照凝膠滲透層析 (**GPC** 測定) 之聚苯乙烯換算值。在本說明書中，重量平均分子量 (**Mw**) 及數量平均分子量 (**Mn**) 例如能夠藉由使用 **HLC-8220GPC** (**TOSOH CORPORATION** 製造)，並且作為管柱而使用保護管柱 **HZ-L**、**TSKgel Super HZM-M**、**TSKgel Super HZ4000**、**TSKgel Super HZ3000**、**TSKgel Super HZ2000** (**TOSOH CORPORATION** 製造) 來求出。只要沒有特別敘述，則該等分子量設為作為洗提液而使用 **THF** (四氫呋喃) 測定者。又，只要沒有特別敘述，則 **GPC** 測定中之檢測設為使用 **UV** 線 (紫外線) 的波長 **254nm** 檢測器者。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，當記載為“上”或“下”時，在所關注之複數個層中成為基準之層的上側或下側具有其他層即可。亦即，可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步介入有第 3 層或要素，成為基準之層與上述其他層無需接觸。又，只要沒有特別指定，則將對於基材逐漸堆疊層之方向稱為“上”，或者，當具有感光膜的情況下，將從基材朝向感光膜之方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。另外，該種上下方向的設定係為了本說明書中之方便，在實際的態樣中，本說明書中之“上”方向亦有可能與鉛垂向上不同。

在本說明書中，只要沒有特別記載，則在組成物中，作為組成物中所包含之各成分，可以包含對應於該成分之兩種以上的化合物。又，只要沒有特別記載，則組成物中之各成分的含量係指對應於該成分之所有化合物的合計含量。

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

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳的態樣。

【0011】 （硬化性樹脂組成物）

關於本發明的硬化性樹脂組成物，其係包含：選自包括包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物、包含苯并呋唑結構之聚苯并呋唑前驅物及包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中之至少一種樹脂（以下，還稱為“特定樹脂”。）；以及有機金屬錯合物，1g 的上述聚醯亞胺前驅物中所包含之上述環狀醯亞胺結構及上述環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.08～1.68mmol/g，1g 的上述聚苯并呋唑前驅物中所包含之上述苯并呋唑結構的含有莫耳量為 0.22～3.97mmol/g，1g 的上述聚醯胺醯亞胺前驅物中所包含之上述環狀醯亞胺結構及上述環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.062～1.186mmol/g。

【0012】 本發明的硬化性樹脂組成物係用於形成供曝光及顯影之感光膜為較佳，用於形成供曝光及使用了包含有機溶劑之顯影液之顯影之膜為較佳。

又，本發明的硬化性樹脂組成物係用於形成供負型顯影之感光膜為較

佳。

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

作為上述曝光的方法、上述顯影液及上述顯影的方法，例如，可以使用在後述硬化膜之製造方法的說明中的曝光製程中進行說明之曝光方法、在顯影製程中進行說明之顯影液及顯影方法。

【0013】 本發明的硬化性樹脂組成物的曝光靈敏度及所得到之圖案的耐藥品性優異。

可得到上述效果之機理雖然不明確，但推測為如下。

【0014】 例如，如專利文獻 1 所記載，為了提高耐藥品性，向硬化性樹脂組成物添加有機鈦化合物等。

然而，當使用包括有機金屬錯合物之組成物進行圖案化的情況下，導致有機金屬錯合物在膜內凝集，而存在解析度降低的情況。

在本發明中，作為樹脂組成物中的樹脂，使用以特定的含量包含環狀醯亞胺結構、環狀異醯亞胺結構或苯并呋唑結構的樹脂。認為藉由該等結構與有機金屬錯合物牢固地相互作用，組成物中所包含之有機金屬錯合物在膜內以接近均勻之狀態進行分散。其結果，推測為本發明的樹脂組成物的解析度優異。

【0015】 以下，對本發明的硬化性樹脂組成物中所包含之成分進行詳細說明。

【0016】 <特定樹脂>

關於本發明的硬化性樹脂組成物，其係包含選自包括包含環狀醯亞胺

結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物、包含苯并呋唑結構之聚苯并呋唑前驅物及包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物之群組中之至少一種樹脂（特定樹脂）。

關於本發明的硬化性樹脂組成物，作為特定樹脂，包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物為較佳。

又，特定樹脂具有自由基聚合性基為較佳。

當特定樹脂具有自由基聚合性基的情況下，硬化性樹脂組成物包含後述之光自由基聚合起始劑作為感光劑為較佳，包含後述之光自由基聚合起始劑作為感光劑且包含後述之自由基交聯劑為更佳，包含後述之光自由基聚合起始劑作為感光劑、包含後述之自由基交聯劑且包含後述之增感劑為進一步較佳。由該種硬化性樹脂組成物例如形成負型感光膜。

又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

當特定樹脂具有酸分解性基的情況下，硬化性樹脂組成物包含後述之光酸產生劑作為感光劑為較佳。由該種硬化性樹脂組成物例如形成化學增幅型的正型感光膜或負型感光膜。

【0017】 樹脂組成物作為特定樹脂包含聚醯亞胺前驅物的情況下，從解析度的觀點而言，1g 的上述聚醯亞胺前驅物中的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.08～1.68mmol/g，0.10～1.00mmol/g 為較佳，0.12～0.80mmol/g 為更佳，0.15～0.60mmol/g 為進一步較佳。

又，聚醯亞胺前驅物至少包含環狀醯亞胺結構為較佳。

聚醯亞胺前驅物可以在側鏈具有環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者，但在主鏈具有為較佳。

在本說明書中，樹脂的主鏈係指，在分子中相對最長之分子鏈。

當樹脂組成物作為特定樹脂包含聚苯并呋唑前驅物的情況下，從解析度的觀點而言，1g 的上述聚苯并呋唑前驅物中的苯并呋唑結構的含有莫耳量為 0.22~3.97mmol/g，0.25~3.00mmol/g 為較佳，0.28~2.50mmol/g 為更佳，0.30~2.00mmol/g 為進一步較佳。

聚苯并呋唑前驅物可以在側鏈具有苯并呋唑結構，但在主鏈具有為較佳。

當樹脂組成物作為特定樹脂包含聚醯胺醯亞胺前驅物的情況下，從解析度的觀點而言，1g 的上述聚醯胺醯亞胺前驅物中的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.062~1.186mmol/g，0.070~1.000mmol/g 為較佳，0.080~0.800mmol/g 為更佳，0.090~0.700mmol/g 為進一步較佳。

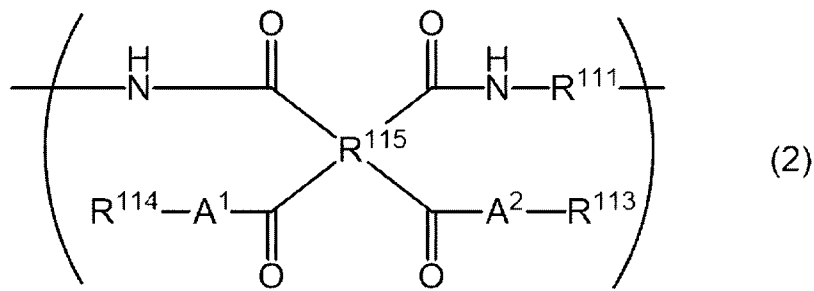
又，聚醯胺醯亞胺前驅物至少包含環狀醯亞胺結構為較佳。

聚醯胺醯亞胺前驅物可以在側鏈具有環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者，但在主鏈具有為較佳。

【0018】〔聚醯亞胺前驅物〕

關於本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物，其種類等並沒有特別規定，但包含下述式（2）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 1]



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價的有機基團， R^{115} 表示4價的有機基團， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或1價的有機基團。

【0019】 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。

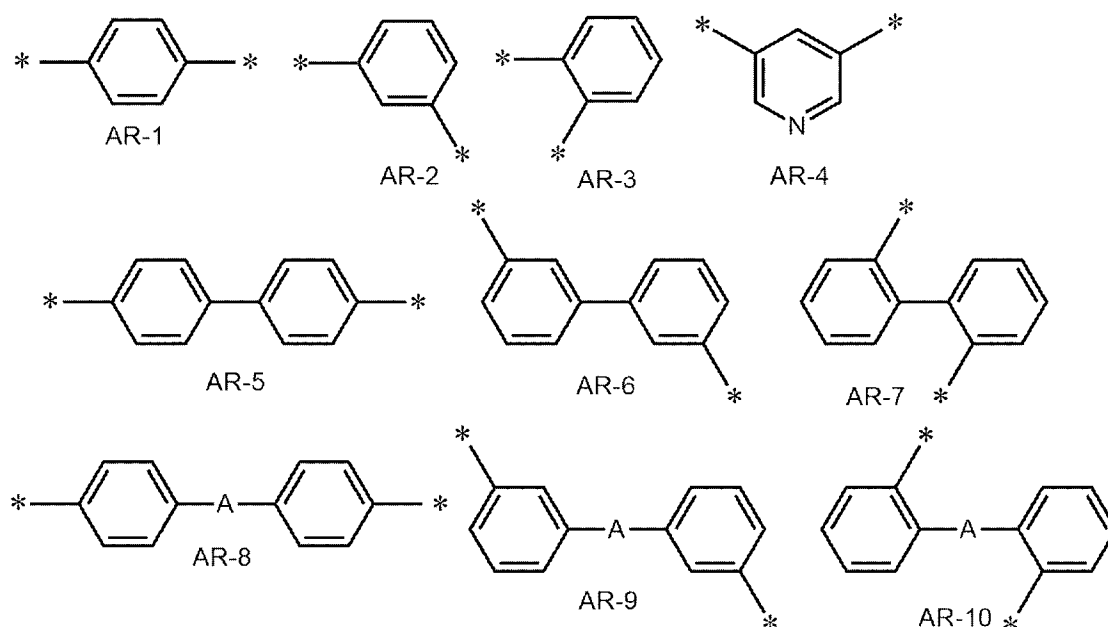
式(2)中的 R^{111} 表示2價的有機基團。作為2價的有機基團，可以例示出包含直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基團，由碳數2~20的直鏈或支鏈脂肪族基、碳數6~20的環狀脂肪族基、碳數6~20的芳香族基或該等的組合構成之基團為較佳，包含碳數6~20的芳香族基之基團為更佳。作為本發明的特佳實施形態，可以例示出-Ar-L-Ar-所表示之基團。其中，Ar分別獨立地為芳香族基，L為由可以經氟原子取代之碳數1~10的脂肪族烷基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或上述中的2個以上的組合構成之基團。該等的較佳範圍如上所述。

【0020】 R^{111} 衍生自二胺為較佳。作為聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可以舉出直鏈或支鏈脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。

具體而言，包含由碳數2~20的直鏈或支鏈脂肪族基、碳數6~20的環狀脂肪族基、碳數6~20的芳香族基或該等的組合構成之基團之二胺為

較佳，包含由碳數 6~20 的芳香族基構成之基團之二胺為更佳。作為芳香族基的例子，可以舉出下述。

【0021】 [化學式 2]



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

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0022】 作為二胺，具體而言，可以舉出選自以下中之至少一種二胺：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氟爾酮二胺；間或

對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-或 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-及 3,3'-二胺基二苯基磺、4,4'-及 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）磺、雙（4-胺基-3-羥基苯基）磺、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]磺、雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]磺、雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]磺、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'-二胺基二苯基磺、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯基）苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、9,9-雙（4-胺基苯基）-10-氫蒽、3,3',4,4'-四胺基聯苯、3,3',4,4'-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙（4-胺基苯基）萸、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基磺、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,4-及 2,5-二胺基異丙苯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙胍吡、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、2,7-二胺基萸、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙（4-胺基苯基）乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙（4-胺基苯基）六氟

丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟三吡及 4,4'-二胺基對聯四苯。

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

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

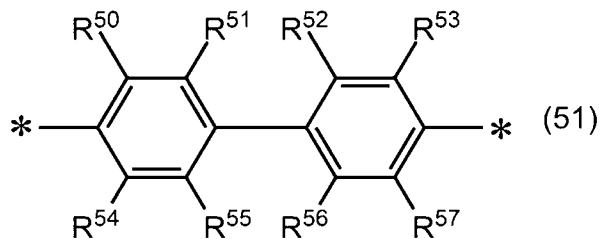
【0025】 從所得到之有機膜的柔軟性的觀點而言， R^{111} 由-Ar-L-Ar-表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為由可以經氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或上述中的 2 個以上的組合構成之基團。Ar 係伸苯基為較佳，L 係可以經氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-或-SO₂-為較佳。此處的脂肪族烴基係伸烷基為較佳。

【0026】 又，從 i 射線透射率的觀點而言， R^{111} 係下述式(51)或式(61)所表示之 2 價的有機基團為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得性

的觀點而言，式（61）所表示之 2 價的有機基團為更佳。

式（51）

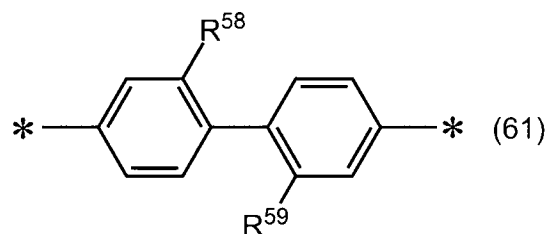
[化學式 3]



式（51）中， $R^{50} \sim R^{57}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或 1 價的有機基團， $R^{50} \sim R^{57}$ 中的至少 1 個為氟原子、甲基或三氟甲基。

作為 $R^{50} \sim R^{57}$ 的 1 價的有機基團，可以舉出碳數 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 4]

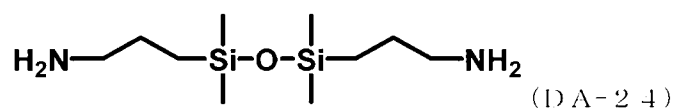
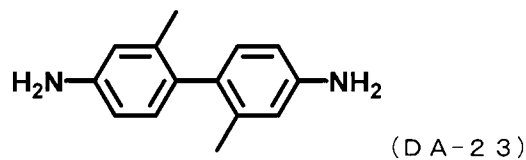
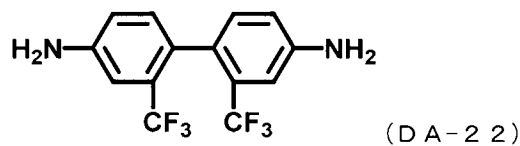
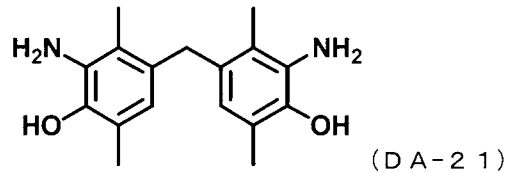
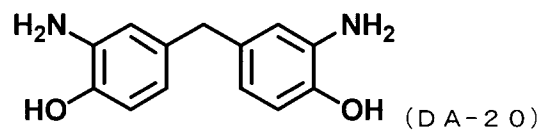
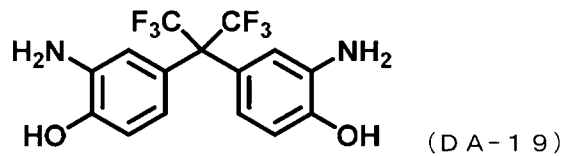


式（61）中， R^{58} 及 R^{59} 分別獨立地為氟原子或三氟甲基。

作為提供式（51）或（61）的結構之二胺化合物，可以舉出 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。該等可以使用一種或者組合使用兩種以上。

【0027】 除此以外，亦能夠較佳地使用以下的二胺。

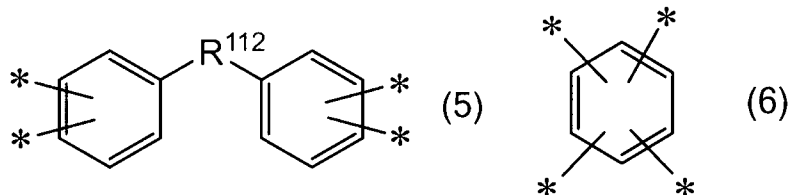
[化學式 5]



【0028】 式(2)中的 R^{115} 表示 4 價的有機基團。作為 4 價的有機基團，包含芳香環之 4 價的有機基團為較佳，下述式(5)或式(6)所表示之基團為更佳。

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 6]



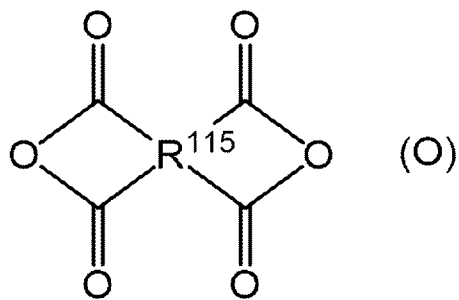
式(5)中， R^{112} 係單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-及-NHCO-以及該等的組合中之基團為較佳，單鍵、選自可以經氟原子取代之碳數 1~3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-

中之基團為更佳，選自包括-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-之群組中之 2 價的基團為進一步較佳。

【0029】 具體而言，R¹¹⁵ 可以舉出從四羧酸二酐中去除酐基之後殘留之四羧酸殘基等。四羧酸二酐可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。

四羧酸二酐由下述式 (O) 表示為較佳。

[化學式 7]



式 (O) 中，R¹¹⁵ 表示 4 價的有機基團。R¹¹⁵ 的較佳範圍與式 (2) 中的 R¹¹⁵ 同義，較佳範圍亦相同。

【0030】 作為四羧酸二酐的具體例，可以舉出均苯四甲酸二酐 (PMDA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、

1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐以及該等的碳數 1~6 的烷基及碳數 1~6 的烷氧基衍生物。

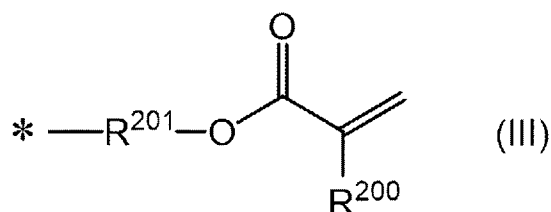
【0031】 又，作為較佳例，亦可以舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中所記載之四羧酸二酐(DAA-1)~(DAA-5)。

【0032】 R^{111} 和 R^{115} 中的至少一者具有 OH 基亦為較佳。更具體而言，作為 R^{111} ，可以舉出雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0033】 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價的有機基團， R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基為較佳，兩者包含聚合性基為更佳。作為聚合性基，係能夠藉由熱、自由基等的作用而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，可以舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團、烷氧基甲基、羥基甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁基、苯并呋喃基、嵌段異氰酸酯基、羥甲基、胺基。作為聚醯亞胺前驅物等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，可以舉出乙烯基、(甲基)烯丙基、下述式(III)所表示之基團等，下述式(III)所表示之基團為較佳。

【0034】 [化學式 8]



【0035】 式(III)中， R^{200} 表示氫原子或甲基，氫原子為較佳。

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、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 或聚

伸烷氧基。

較佳的 R^{201} 的例子可以舉出伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、聚伸烷氧基，伸乙基、伸丙基、三亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、聚伸烷氧基為更佳，聚伸烷氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷氧基係指直接鍵結有 2 個以上的伸烷氧基之基團。聚伸烷氧基中所包含之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同亦可以不同。

當聚伸烷氧基包含不同的伸烷基的複數種伸烷氧基的情況下，聚伸烷氧基中的伸烷氧基的排列可以為無規排列，亦可以為具有嵌段之排列，亦可以為具有交替等圖案之排列。

上述伸烷基的碳數（當伸烷基具有取代基的情況下，包括取代基的碳數）係 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。作為較佳的取代基，可以舉出烷基、芳基、鹵素原子等。

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

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點而言，聚伸乙氧基、聚伸丙氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或由複數個伸乙氧基和複數個伸丙氧基鍵結而成之基團為較佳，聚伸乙氧基或聚伸丙氧基為更佳，聚伸乙氧基為進一步較佳。在由上述複數個伸乙氧基和複數個伸丙氧基鍵結而

成之基團中，伸乙氧基和伸丙氧基可以無規排列，亦可以形成嵌段而排列，亦可以排列成交替等圖案狀。該等基團中的伸乙氧基等的重複數的較佳態樣如上所述。

【0036】 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地為氫原子或 1 價的有機基團。作為 1 價的有機基團，可以舉出在構成芳基之 1 個、2 個或 3 個碳上，較佳在 1 個上鍵結有酸性基之芳香族基及芳烷基等。具體而言，可以舉出具有酸性基之碳數 6~20 的芳香族基、具有酸性基之碳數 7~25 的芳烷基。更具體而言，可以舉出具有酸性基之苯基及具有酸性基之苄基。酸性基係 OH 基為較佳。

R^{113} 或 R^{114} 為氫原子、2-羥基苄基、3-羥基苄基及 4-羥基苄基亦為更佳。

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

烷基的碳數係 1~30 為較佳。烷基可以為直鏈、支鏈、環狀中的任一種。作為直鏈或支鏈烷基，例如可以舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十八烷基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、1-乙基戊基、2-乙基己基 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基、2-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙氧基、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙氧基及 2-(2-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙氧基。環狀烷基可以為單環的環狀烷基，亦可以為多環的環狀烷基。作為單環的環狀烷基，例如可以舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。作為多環的環狀

烷基，例如可以舉出金剛烷基、降苳基、苳基、苳烯基、十氫萘基、三環癸基、四環癸基、苳二醯基、二環己基及蒾烯基。其中，從與高靈敏度化的兼顧的觀點而言，環己基為最佳。又，作為經芳香族基取代之烷基，經後述之芳香族基取代之直鏈烷基為較佳。

作為芳香族基，具體而言，係經取代或未經取代之苯環、萘環、并環戊二烯環、茛環、萵環、庚搭烯環、茛烯環、茼環、稠五苯環、茼烯環、菲環、蔥環、稠合苯環、蒽環、聯三伸苯環、茱環、聯苯環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡啶環、吡咩環、嘍啶環、嗒咩環、吡口巾環、吡咩環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、異苯并呋喃環、喹口巾環、喹咩環、吡咩環、口奈啶環、喹嘔咩環、喹嘔咩咩環、異喹咩環、咩咩環、啡啶環、吡啶環、啡咩環、噻噁環、色烯環、口山口星環、啡嘔噻環、啡噻咩環或啡咩環。苯環為最佳。

【0038】 式(2)中，當 R^{113} 為氫原子的情況下或者當 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鹼。作為該種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以舉出甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基丙酯。

【0039】 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者亦可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要係在酸的作用下分解而產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基者，則沒有特別限定，但縮醛基、縮酮基、甲矽烷基、甲矽烷基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，縮醛基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可以舉出第三丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲

基甲矽烷基、第三丁氧基羰基甲基、三甲基甲矽烷基醚基等。從曝光靈敏度的觀點而言，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

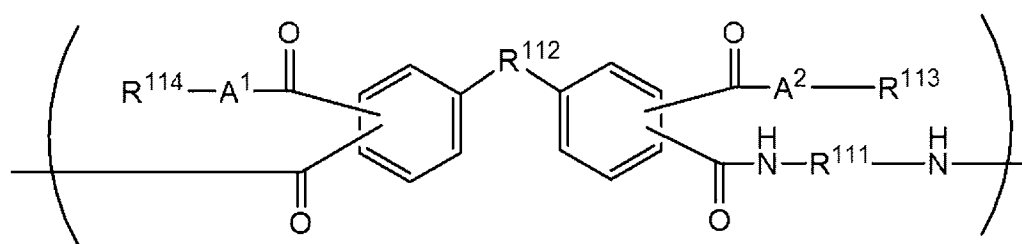
【0040】 又，聚醯亞胺前驅物在結構單元中具有氟原子亦為較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量係 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0041】 又，以提高與基板的密接性為目的，聚醯亞胺前驅物可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以舉出使用雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等態樣。

【0042】 式（2）所表示之重複單元係式（2-A）所表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物等中的至少一種係具有式（2-A）所表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由設為該種結構，能夠進一步擴大曝光寬容度的寬度。

式（2-A）

[化學式 9]



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

【0043】 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地與式（2）中之 A^1 、

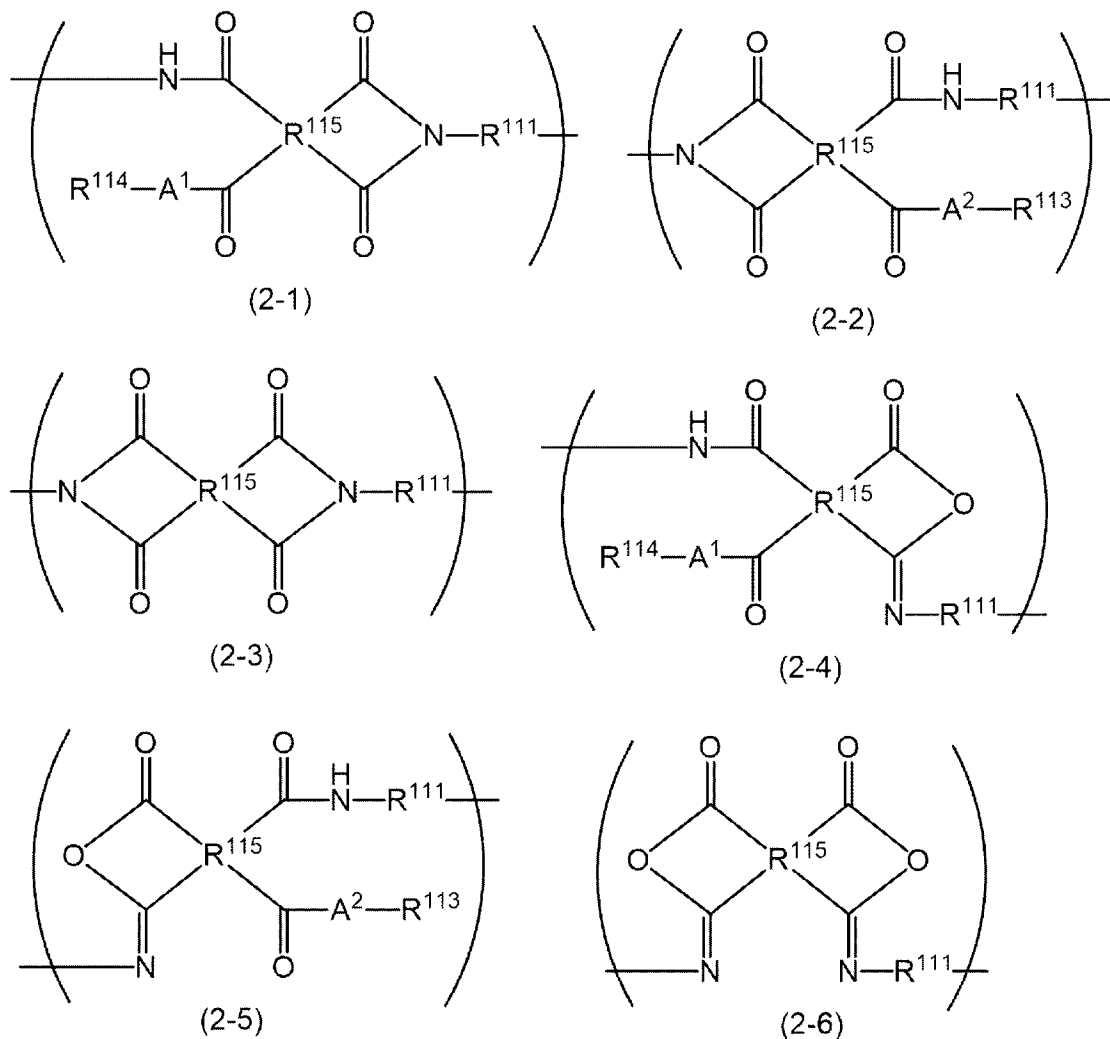
A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 同義，較佳範圍亦相同。

R^{112} 與式 (5) 中之 R^{112} 同義，較佳範圍亦相同。

【0044】 聚醯亞胺前驅物可以包含一種式 (2) 所表示之重複結構單元，亦可以包含兩種以上。又，亦可以包含式 (2) 所表示之重複單元的結構異構物。又，聚醯亞胺前驅物除了上述式 (2) 的重複單元以外，當然還可以包含其他種類之重複結構單元。

【0045】 作為具有環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中之至少一者之重複單元，聚醯亞胺前驅物包含選自包括下述式 (2-1) ~ 式 (2-6) 中之任一個所表示之重複單元之群組中之至少一種之重複單元為較佳，包含選自包括下述式 (2-1) 所表示之重複單元、下述式 (2-2) 所表示之重複單元及下述式 (2-3) 所表示之重複單元之群組中之至少一種之重複單元為更佳。

[化學式 10]



式(2-1)~式(2-6)中、 R^{111} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 A^1 及 A^2 分別與上述的式(2)中的 R^{111} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 A^1 及 A^2 同義，較佳態樣亦相同。

【0046】 式(2-1)~式(2-6)中的任一個所表示之重複單元的合計含量設為聚醯亞胺前驅物中的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含量成為上述的範圍內之量即可。

【0047】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式(2)所表示之重複單元、及式(2-1)~式(2-6)中的任一個所表示之重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上的態樣。上述合計含量係 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。關於上述合計含量的上限，沒有特別限定，除了末端之聚醯亞胺前驅

物中的所有重複單元可以係式(2)所表示之重複單元及式(2-1)～式(2-6)中的任一個所表示之重複單元中的任一個。

【0048】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 18,000～30,000，更佳為 20,000～27,000，進一步較佳為 22,000～25,000。又，數量平均分子量 (M_n) 較佳為 7,200～14,000，更佳為 8,000～12,000，進一步較佳為 9,200～11,200。

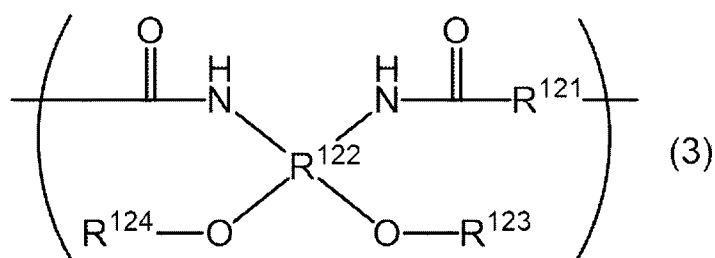
上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度係 2.5 以上為較佳，2.7 以上為更佳，2.8 以上為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值，並沒有特別規定，例如 4.5 以下為較佳，4.0 以下為更佳，3.8 以下為進一步較佳，3.2 以下為進一步較佳，3.1 以下為更進一步較佳，3.0 以下為再進一步較佳，2.95 以下為特佳。

在本說明書中，分子量的分散度係利用重量平均分子量/數量平均分子量計算出之值。

【0049】 [聚苯并呋唑前驅物]

關於本發明中所使用之聚苯并呋唑前驅物，其結構等並沒有特別規定，但較佳為包含下述式(3)所表示之重複單元。

[化學式 11]



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

【0050】 式(3)中， R^{123} 及 R^{124} 分別與式(2)中之 R^{113} 同義，較佳範圍亦相同。亦即，至少一者係聚合性基為較佳。

式(3)中， R^{121} 表示2價的有機基團。作為2價的有機基團，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} 係二羧酸殘基為較佳。二羧酸殘基可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。

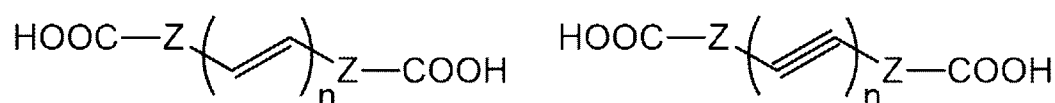
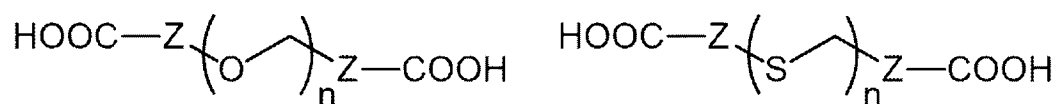
【0051】 作為二羧酸殘基，包含脂肪族基之二羧酸及包含芳香族基之二羧酸殘基為較佳，包含芳香族基之二羧酸殘基為更佳。

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）的脂肪族基的碳數係2~30為較佳，2~25為更佳，3~20為進一步較佳，4~15為進一步較佳，5~10為特佳。直鏈脂肪族基係伸烷基為較佳。

作為包含直鏈脂肪族基之二羧酸，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、丁二酸、四氟丁二酸、甲基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、二甲基甲基丁二酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十

五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸（diglycolic acid）以及下述式所表示之二羧酸等。

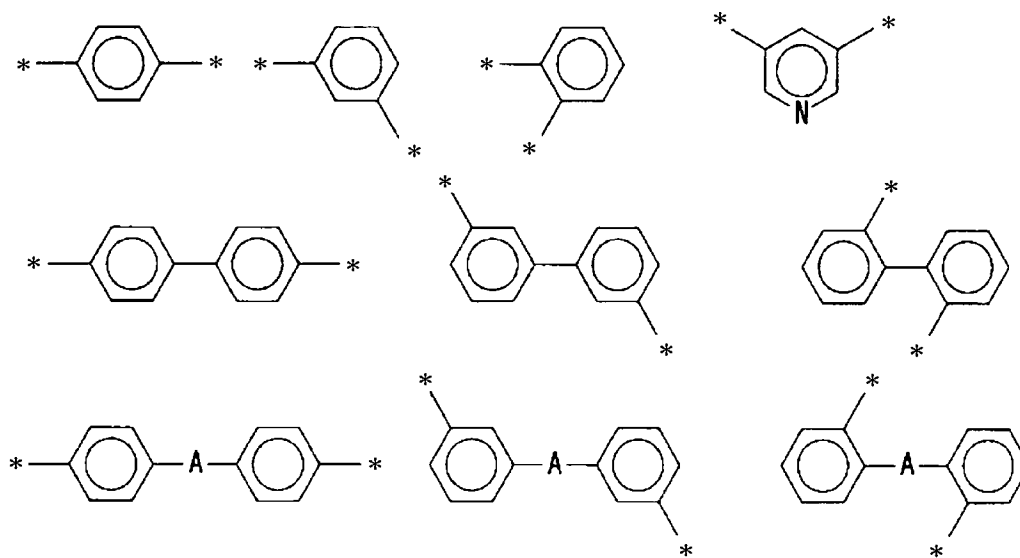
【0052】 [化學式 12]



（式中，Z 為碳數 1~6 的烴基，n 為 1~6 的整數。）

【0053】 作為包含芳香族基之二羧酸，以下的具有芳香族基之二羧酸為較佳，以下的僅由芳香族基和 2 個-COOH 構成之二羧酸為更佳。

【0054】 [化學式 13]



式中，A 表示選自包括-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-NHCO-、-C(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-之群組中之 2 價的基團，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

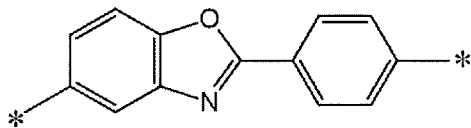
【0055】 作為包含芳香族基之二羧酸的具體例，可以舉出 4,4'-羰基

二苯甲酸及 4,4'-二羧基二苯醚、對苯二甲酸。

【0056】 又， R^{121} 可以係源自包含苯并呋唑結構之二羧酸或二羧酸鹵化物之結構。藉由將 R^{121} 設為上述結構，可以將苯并呋唑結構導入到苯并呋唑前驅物。

作為上述結構，例如，可以舉出下述結構。下述結構中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 14]



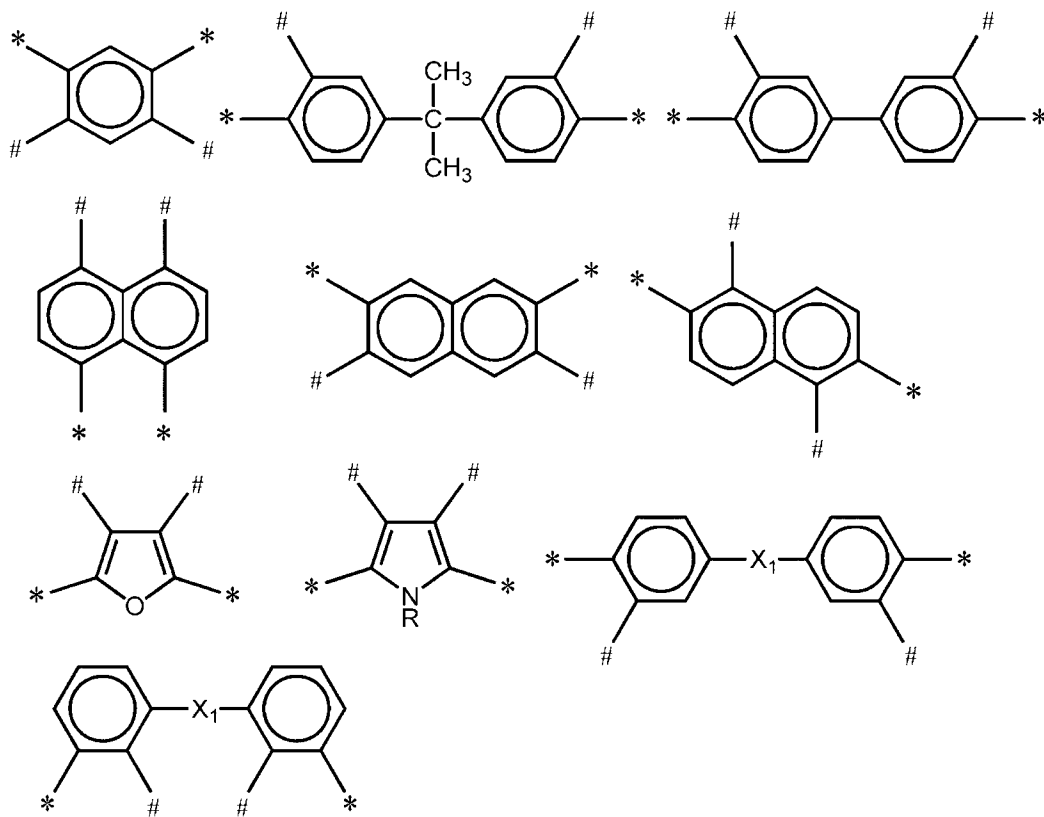
【0057】 式(3)中， R^{122} 表示 4 價的有機基團。作為 4 價的有機基團，與上述式(2)中的 R^{115} 同義，較佳範圍亦相同。

R^{122} 係源自雙胺基苯酚衍生物之基團亦為較佳，作為源自雙胺基苯酚衍生物之基團，例如可以舉出 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯砜、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯砜、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-2,5-二羥基苯、1,3-二胺基-2,4-二羥基苯、1,3-二胺基-4,6-二羥基苯等。該等雙胺基苯酚可以單獨使用或者混合使用。

【0058】 在雙胺基苯酚衍生物之中，下述具有芳香族基之雙胺基苯酚

衍生物為較佳。

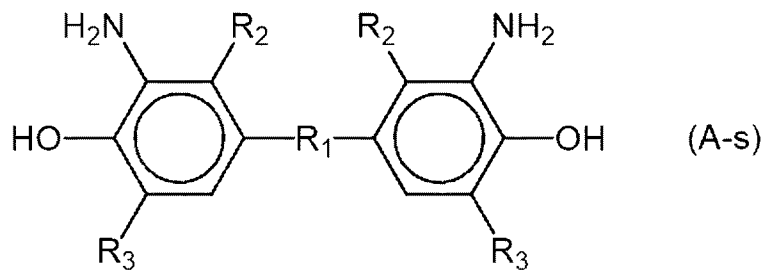
【0059】 [化學式 15]



式中， X_1 表示 -O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-、-NHCO-，*及#分別表示與其他結構的鍵結部位。R 表示氫原子或 1 價的取代基，氫原子或烷基為較佳，氫原子或烷基為更佳。又， R^{122} 係由上述式表示之結構亦為較佳。當 R^{122} 為由上述式表示之結構的情況下，在共計 4 個*及#中，任意 2 個為與式(3)中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位，且其他 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} 所鍵結之氮原子的鍵結部位，或者 2 個*為與式(3)中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位，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)

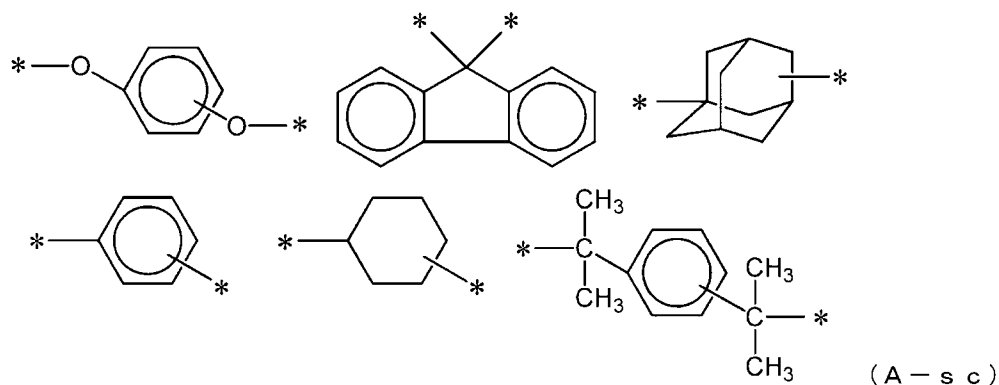
中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位為進一步較佳。

【0060】 [化學式 16]



【0061】 式 (A-s) 中， R_1 為氫原子、伸烷基、經取代之伸烷基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-NHCO-、單鍵或選自下述式 (A-sc) 之群組中之有機基團。 R_2 為氫原子、烷基、烷氧基、醯氧基、環狀的烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。 R_3 為氫原子、直鏈或支鏈的烷基、烷氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。

【0062】 [化學式 17]



(式 (A-sc) 中，*表示鍵結於上述式 (A-s) 所表示之雙胺基苯酚衍生物的胺基苯酚基的芳香環。)

【0063】 上述式 (A-s) 中，認為在酚性羥基的鄰位亦即 R_3 上亦具有取代基會使醯胺鍵的羰基碳與羥基的距離更靠近，在低溫下硬化時成為高環化率之效果進一步得到提高之觀點上為特佳。

【0064】 又，上述式 (A-s) 中， R_2 為烷基且 R_3 為烷基時能夠維持對

i 射線的高透明性和在低溫下硬化時為高環化率這樣的效果，因此為較佳。

【0065】 又，上述式 (A-s) 中， R_1 為伸烷基或經取代之伸烷基為進一步較佳。作為 R_1 之伸烷基及經取代之伸烷基的具體例，可以舉出碳數 1～8 的直鏈狀或支鏈狀烷基等，其中，在維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時為高環化率這樣的效果，並且能夠得到對溶劑具有充分的溶解性之平衡優異之聚苯并呋啞前驅物之觀點上， $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 為更佳。

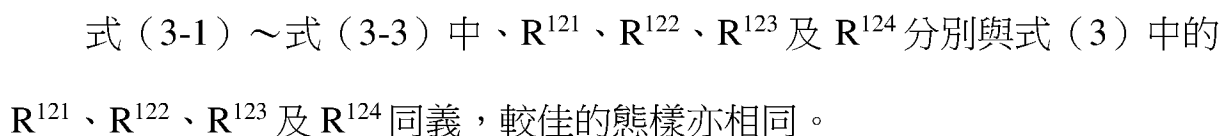
【0066】 作為上述式 (A-s) 所表示之雙胺基苯酚衍生物之製造方法，例如能夠參閱日本特開 2013-256506 號公報的段落號 0085～0094 及實施例 1 (段落號 0189～0190)，該等內容被編入本說明書中。

【0067】 作為上述式 (A-s) 所表示之雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可以舉出日本特開 2013-256506 號公報的段落號 0070～0080 中所記載者，該等內容被編入本說明書中。當然並不限定於該等。

【0068】 聚苯并呋啞前驅物除了上述式 (3) 的重複單元以外，還可以包含其他種類的重複結構單元。

作為具有苯并呋啞結構之重複單元，聚苯并呋啞前驅物包含選自包括下述式 (3-1) 所表示之重複單元、下述式 (3-2) 所表示之重複單元及下述式 (3-3) 所表示之重複單元之群組中之至少一種的重複單元為較佳。

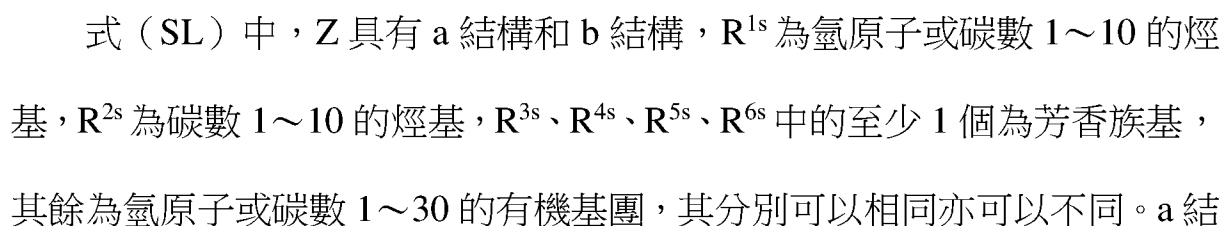
[化學式 18]



【0069】 式(3-1)所表示之重複單元、式(3-2)所表示之重複單元及式(3-3)所表示之重複單元的含量設為聚苯并呋唑前驅物中的苯并呋唑結構的含量成為上述的範圍內之量即可。

【0070】 又，從能夠抑制產生伴隨閉環之翹曲之觀點上，聚苯并噁唑前驅物包含下述式（SL）所表示之二胺殘基作為其他種類的重複結構單元為較佳。

【0071】 [化學式 19]



構及 b 結構的聚合可以為嵌段聚合，亦可以為無規聚合。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%。

【0072】 在式 (SL) 中，作為較佳的 Z，可以舉出 b 結構中的 R^{5s} 及 R^{6s} 為苯基者。又，式 (SL) 所表示之結構的分子量係 400~4,000 為較佳，500~3,000 為更佳。藉由將上述分子量設在上述範圍內，能夠更有效地減小聚苯并呋唑前驅物的脫水閉環後的彈性模數，能夠兼顧能夠抑制翹曲之效果和提高溶劑溶解性之效果。

【0073】 當包含式 (SL) 所表示之二胺殘基作為其他種類的重複結構單元的情況下，進一步包含從四羧酸二酐中去除酐基之後所殘留之四羧酸殘基作為重複結構單元亦為較佳。作為該種四羧酸殘基的例子，可以舉出式 (2) 中的 R¹¹⁵ 的例子。

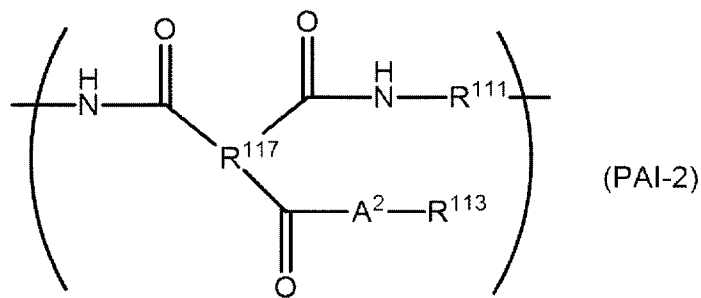
【0074】 例如，當將聚苯并呋唑前驅物用於後述之組成物的情況下，聚苯并呋唑前驅物的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 18,000~30,000，更佳為 20,000~29,000，進一步較佳為 22,000~28,000。又，數量平均分子量 (Mn) 較佳為 7,200~14,000，更佳為 8,000~12,000，進一步較佳為 9,200~11,200。

上述聚苯并呋唑前驅物的分子量的分散度係 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。聚苯并呋唑前驅物的分子量的分散度的上限值並沒有特別規定，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 以下為進一步較佳，2.2 以下為更進一步較佳。

【0075】 [聚醯胺醯亞胺前驅物]

聚醯胺醯亞胺前驅物包含下述式 (PAI-2) 所表示之重複單元為較佳。

[化學式 20]



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

【0076】 式 (PAI-2) 中， R^{117} 可以例示出直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基、或藉由單鍵或連結基將該等中的 2 個以上連結而成之基團，碳數 2~20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基、或藉由單鍵或連結基將該等中的 2 個以上組合而成之基團為較佳，碳數 6~20 的芳香族基、或藉由單鍵或連結基將 2 個以上的碳數 6~20 的芳香族基組合而成之基團為更佳。

作為上述連結基，-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)₂-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等中的 2 個以上鍵結而成之連結基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等中的 2 個以上鍵結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，可以舉出氟原子、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，或者所有氫原子可以經鹵素原子取代，但所有氫原子經鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化伸烷基的例子，可以舉出（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。

【0077】 又， R^{117} 衍生自至少 1 個羧基可以被鹵化之三羧酸化合物為較佳。作為上述鹵化，氯化為較佳。

在本發明中，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。

作為聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中所使用之可以被鹵化之三羧酸化合物，可以舉出支鏈狀的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族的三羧酸化合物等。

該等三羧酸化合物可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。

【0078】 具體而言，作為三羧酸化合物，包含碳數 2~20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基、或藉由單鍵或連結基將該等中的 2 個以上組合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 2 個以上的碳數 6~20 的芳香族基組合而成之基團之三羧酸化合物為更佳。

【0079】 又，作為三羧酸化合物的具體例，可以舉出 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）和苯甲酸由單鍵、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-或伸苯基連結之化合物等。

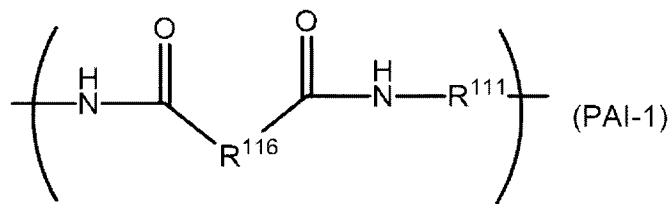
該等化合物可以為 2 個羧基酞化之化合物（例如，偏苯三甲酸酐），亦可以為至少 1 個羧基鹵化之化合物（例如，偏苯三甲酸酐鹵氯）。

【0080】 式（PAI-2）中， R^{111} 、 A^2 、 R^{113} 的含義分別與上述式（2）中的 R^{111} 、 A^2 、 R^{113} 同義，較佳態樣亦相同。

【0081】 聚醯胺醯亞胺前驅物還可以包含其他重複單元。

作為其他重複單元，可以舉出上述的式（2）所表示之重複單元、式（2-1）～式（2-6）中的任一個所表示之重複單元、下述式（PAI-1）所表示之重複單元等。

[化學式 21]



【0082】 式（PAI-1）中， R^{116} 表示 2 價的有機基團， R^{111} 表示 2 價的有機基團。

式（PAI-1）中， R^{116} 可以例示出直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基、或藉由單鍵或連結基將該等中的 2 個以上連結而成之基團，碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基、或藉由單鍵或連結基將該等中的 2 個以上組合而成之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基、或藉由單鍵或連結基將 2 個以上的碳數 6～20 的芳香族基組合而成之基團為更佳。

作為上述連結基， $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、伸烷基、鹵化

伸烷基、伸芳基或將該等中的 2 個以上鍵結而成之連結基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等中的 2 個以上鍵結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，可以舉出氟原子、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，或者所有氫原子可以經鹵素原子取代，但所有氫原子經鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化伸烷基的例子，可以舉出（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。

【0083】 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。

在本發明中，將具有 2 個羧基之化合物稱為二羧酸化合物，將具有 2 個鹵化之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只要被鹵化即可，但例如被氯化為較佳。亦即，二羧酸二鹵化物化合物係二羧酸二氯化物化合物為較佳。

作為聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中所使用之可以被鹵化之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物，可以舉出直鏈狀或支鏈狀的脂肪族、環狀的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一種，亦可以使用兩種以上。

【0084】 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 的直鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基、或藉由單鍵或連結基將該等中的 2 個以上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較佳，包含碳數 6~20 的芳香族基、或藉由單鍵或連結基將 2 個以上的碳數 6~20 的芳香族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。

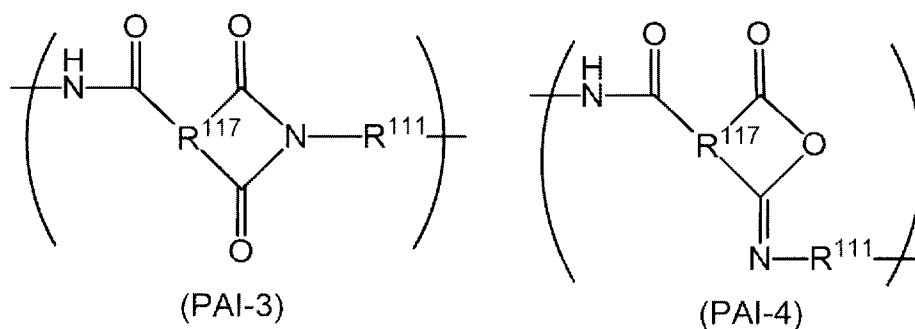
【0085】 又，作為二羧酸化合物的具體例，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、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、二乙醇酸（diglycolic acid）、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-聯苯羧酸、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，可以舉出上述二羧酸化合物的具體例中之 2 個羧基鹵化之結構的化合物。

【0086】 式 (PAI-1) 中， R^{111} 的含義與上述式 (2) 中之 R^{111} 同義，較佳態樣亦相同。

【0087】 作為具有環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之重複單元，聚醯胺醯亞胺前驅物包含下述式 (PAI-3) 及 (PAI-4) 中的任一個所表示之重複單元為較佳，包含下述式 (PAI-3) 所表示之重複單元為更佳。

[化學式 22]



式 (PAI-3) 或式 (PAI-4) 中， R^{111} 及 R^{117} 分別與式 (PAI-2) 中的 R^{111} 及 R^{117} 同義，較佳的態樣亦相同。

【0088】 式 (PAI-3) 及 (PAI-4) 中的任一個所表示之重複單元的含量設為聚醯胺醯亞胺前驅物中的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含量成為上述的範圍內之量即可。

【0089】 又，聚醯胺醯亞胺在結構單元中具有氟原子亦為較佳。聚醯胺醯亞胺前驅物中的氟原子含量係 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0090】 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，可以舉出使用雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等態樣。

【0091】 作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式(PAI-2)所表示之重複單元、式(PAI-1)所表示之重複單元、式(PAI-3)所表示之重複單元、式(PAI-4)所表示之重複單元、式(2)所表示之重複單元、式(2-1)～式(2-6)中的任一個所表示之重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上的態樣。上述合計含量係 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。關於上述合計含量的上限，沒有特別限定，除了末端之聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為式(PAI-2)所表示之重複單元、式(PAI-1)所表示之重複單元、式(PAI-3)及(PAI-4)中的任一個所表示之重複單元、式(2)所表示之重複單元、式(2-1)～式(2-6)中的任一個所表示之重複單元中的任一個。

又，作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的另一實施形態，可以舉出式(PAI-2)所表示之重複單元、式(PAI-1)所表示之重複單元、及式(PAI-3)及(PAI-4)中的任一個所表示之重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上的態樣。上述合計含量係 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。關於上述合計含量的上限，沒有特別限定，除了末端之聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為式(PAI-2)所表示之重複單元、式(PAI-1)所表示之重複單元、或式(PAI-3)及(PAI-4)中的任一個所表示之重複單元中的任一個。

【0092】 聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量(M_w)較佳為 2,000

～500,000，更佳為 5,000～100,000，進一步較佳為 10,000～50,000。又，數量平均分子量（ M_n ）較佳為 800～250,000，更佳為 2,000～50,000，進一步較佳為 4,000～25,000。

【0093】 聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5～3.5 為較佳，2～3 為更佳。

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

【0094】 [聚醯亞胺前驅物等之製造方法]

聚醯亞胺前驅物等係藉由使二羧酸或二羧酸衍生物與二胺進行反應而得到。較佳為藉由使用鹵化劑使二羧酸或二羧酸衍生物鹵化之後，與二胺進行反應而得到。

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，在進行反應時，使用有機溶劑為較佳。有機溶劑可以為一種，亦可以為兩種以上。

作為有機溶劑，能夠根據原料適當地規定，可以例示出吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯啉酮及 N-乙基吡咯啉酮。

【0095】 又，不使用上述鹵化劑而使用非鹵素系觸媒進行合成亦為較佳。作為上述非鹵素系觸媒，能夠無特別限制地使用不含鹵素原子之公知的醯胺化觸媒，例如可以舉出硼氧烴三聚物（boroxine）化合物、N-羥基化合物、三級胺、磷酸酯、胺鹽、脲化合物等、碳二亞胺化合物。作為上述碳二亞胺化合物，可以舉出 N,N'-二異丙基碳二亞胺、N,N'-二環己基碳二亞胺等。

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，在進行反應時，使用有機溶劑為

較佳。有機溶劑可以為一種，亦可以為兩種以上。

作為有機溶劑，能夠根據原料適當地規定，可以例示出吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯啉酮及 N-乙基吡咯啉酮。

【0096】 在聚醯亞胺等的合成中，例如，藉由適當設定使二羧酸或二羧酸衍生物（可以藉由鹵化劑鹵化，亦可以不進行鹵化而使用非鹵化系觸媒）與二胺進行反應時的反應時間、反應溫度、反應時的 pH，能夠調整上述的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量、或上述苯并喹唑結構的含有莫耳量。

【0097】 -封端劑-

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，為了進一步提高保存穩定性，用酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑密封聚醯亞胺前驅物等的末端為較佳。作為封端劑，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、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。該等可以使用兩種以上，藉由使複數種封端劑進行反應，可以導入複數個不同之末端基。

【0098】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括使固體析出之製程。具體而言，使反應液中的聚醯亞胺前驅物等在水中沉澱，並將其溶解於四氫呋喃等聚醯亞胺前驅物等可溶之溶劑中，藉此能夠使固體析出。

然後，乾燥聚醯亞胺前驅物等，能夠得到粉末狀的聚醯亞胺前驅物等。

【0099】 [含量]

本發明的組成物中之特定樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，係 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為進一步較佳。又，本發明的組成物中之樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，係 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%以下為進一步較佳，95 質量%以下為更進一步較佳。

本發明的組成物可以僅包含一種特定樹脂，亦可以包含兩種以上。當包含兩種以上的情況下，合計量成為上述範圍為較佳。

【0100】 又，本發明的硬化性樹脂組成物包含至少兩種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的硬化性樹脂組成物可以合計包含兩種以上特定樹脂和後述的其他樹脂，亦可以包含兩種以上特定樹脂，但包含兩種以上特定樹脂為較佳。

當本發明的硬化性樹脂組成物包含兩種以上特定樹脂的情況下，例如，包含聚醯亞胺前驅物且源自二酐的結構（上述的式（2）所說之 R^{115} ）不同的兩種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

當本發明的硬化性樹脂組成物包含兩種以上聚醯亞胺前驅物的情況下，

至少一種的聚醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量在上述的範圍內即可，相對於將所有的聚醯亞胺前驅物的合計量設為 1g 的情況，所有的聚醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量在上述的範圍為較佳，硬化性樹脂組成物中所包含之聚醯亞胺前驅物分別在上述的範圍包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構為更佳。

當本發明的硬化性樹脂組成物包含兩種以上聚苯并呋唑前驅物的情況下，至少一種的聚苯并呋唑前驅物中所包含之苯并呋唑結構的含有莫耳量在上述的範圍內即可，相對於將所有的聚苯并呋唑前驅物的合計量設為 1g 的情況，所有的聚苯并呋唑前驅物中所包含之苯并呋唑結構的合計含有莫耳量在上述的範圍為較佳，硬化性樹脂組成物中所包含之聚醯亞胺前驅物分別在上述的範圍包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者為更佳。

當本發明的硬化性樹脂組成物包含兩種以上聚醯胺醯亞胺前驅物的情況下，至少一種的聚醯胺醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量在上述的範圍內即可，相對於將所有的聚醯胺醯亞胺前驅物的合計量設為 1g 的情況，所有的聚醯胺醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量在上述的範圍為較佳，硬化性樹脂組成物中所包含之聚醯胺醯亞胺前驅物分別在上述的範圍包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中至少一者為更佳。

【0101】 <有機金屬錯合物>

本發明的硬化性樹脂組成物含有有機金屬錯合物。

有機金屬錯合物只要係包含金屬原子之有機錯合物化合物即可，但包含金屬原子及有機基團之錯合物化合物為較佳，有機基團相對於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。

在本發明中，茂金屬化合物係指，具有 2 個可以具有取代基之環戊二烯基衍生物作為 η^5 -配位子之有機金屬錯合物。

作為上述有機基團，沒有特別限定，由烴基、或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。

在本發明中，有機基團中的至少 1 個係環狀基為較佳，至少 2 個係環狀基為更佳。

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。

上述環狀基可以係烴環，亦可以是雜環，但烴環為較佳。

作為 5 員環的環狀基，環戊二烯基為較佳。

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

【0102】 作為有機金屬錯合物中所包含之金屬，沒有特別限定，係對應於第 4 族元素之金屬為較佳，選自包括鈦、鋯及鈦之群組中之至少一種金屬為更佳，選自包括鈦及鋯之群組中之至少一種金屬為進一步較佳，鈦為特佳。

【0103】 有機金屬錯合物可以包含 2 個以上金屬原子，亦可以包含 1 個金屬原子，但包含 1 個金屬原子為較佳。當有機金屬錯合物包含 2 個以上金屬原子的情況下，可以僅包含一種金屬原子，亦可以包含兩種以上金

屬原子。

【0104】 有機金屬錯合物係二茂鐵化合物、二茂鈦化合物、二茂鋇化合物或二茂鈐（**hafnocene**）化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋇化合物或二茂鈐化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋇化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

【0105】 有機金屬錯合物具有光自由基聚合開始能之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

依本發明，認為藉由使用特定樹脂，有機金屬錯合物在膜中以接近均勻之狀態進行分散。

因此，認為當有機金屬錯合物具有光自由基聚合開始能的情況下，可以抑制由有機金屬錯合物進行凝集而引起之局部自由基聚合起始劑的凝集。

認為藉由抑制自由基聚合起始劑的凝集，特定樹脂或交聯劑的聚合度在膜內亦容易成為接近均勻之狀態。因此，認為不易發生顯影殘渣的產生、圖案的斷線等，解析度容易提高。

在本發明中，具有光自由基聚合開始能係指，藉由光的照射能夠產生能夠引發自由基聚合之自由基。例如，相對於包含自由基交聯劑和有機金屬錯合物之組成物，照射有機金屬錯合物吸收光且自由基交聯劑不吸收光之波長區域的光時，藉由確認有無自由基交聯劑的消失，能夠確認有無光自由基聚合開始能。在確認有無消失時，能夠根據自由基交聯劑的種類選擇適當的方法，例如藉由 IR 測定（紅外分光測定）或 HPLC 測定（高效液相層析）來確認即可。

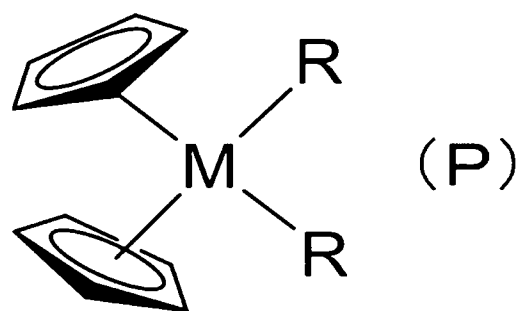
當有機金屬錯合物具有光自由基聚合開始能的情況下，有機金屬錯合物係茂金屬化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鈐化合物為更佳，二茂鈦化合物、或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

當有機金屬錯合物不具有光自由基聚合開始能的情況下，有機金屬錯合物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鈐化合物之群組中之至少一種化合物為較佳，選自包括二茂鈦化合物、二茂鋯化合物及二茂鈐化合物之群組中之至少一種化合物為更佳，選自包括二茂鈦化合物及二茂鋯化合物之群組中之至少一種化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

【0106】 有機金屬錯合物的分子量係 50~2,000 為較佳，100~1,000 為更佳。

【0107】 作為有機金屬錯合物，可以舉出下述式 (P) 所表示之化合物。

[化學式 23]



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、烷基、鹵素原子及烷基磺醯氧基為較佳。

【0108】 式(P)中，作為M所表示之金屬原子，鐵原子、鈦原子、鋯原子或鈮原子為較佳，鈦原子、鋯原子或鈮原子為更佳，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，可以舉出碳數6~20的芳香族基，碳數6~20的芳香族烴基為較佳，苯基、1-萘基或2-萘基等。

作為式(P)中的R中的烷基，碳數1~20的烷基為較佳，碳數1~10的烷基為更佳，可以舉出甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、第三丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

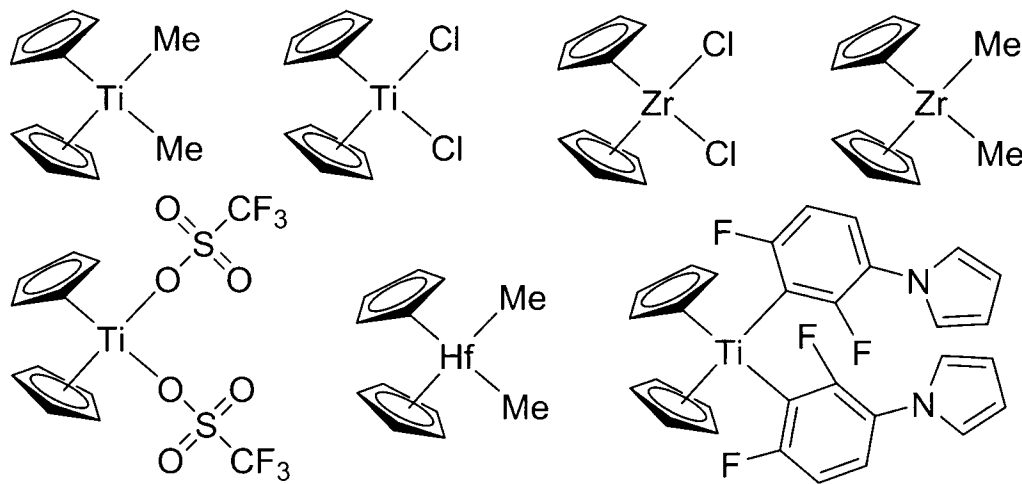
作為上述R中的鹵素原子，可以舉出F、Cl、Br、I。

作為上述R中的構成烷基磺醯氧基之烷基，碳數1~20的烷基為較佳，碳數1~10的烷基為更佳，可以舉出甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、第三丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

上述R還可以具有取代基。作為取代基的例子，可以舉出鹵素原子(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。

【0109】 作為有機金屬錯合物的具體例，沒有特別限定，可以例示出四異丙氧基鈦、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(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦、五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙(η^5 -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 24]



【0110】 另外，亦能夠使用國際公開第 2018/025738 號的 0078～0088 段中記載的化合物，但並不限定於此。

【0111】 有機金屬錯合物的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.1～30 質量%為較佳。下限係 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%以上為進一步較佳。上限係 25 質量%以下為更佳。

有機金屬錯合物能夠使用一種或兩種以上。當使用兩種以上的情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0112】 <其他樹脂>

本發明的組成物可以包含上述特定樹脂和與特定樹脂不同之其他樹脂（以下，亦簡稱為“其他樹脂”）。

作為其他樹脂，可以舉出聚醯胺醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、酚醛樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、聚矽氧烷、包含矽氧烷結構之樹脂、丙烯酸樹脂等。

例如，藉由進一步加入丙烯酸樹脂，可得到塗佈性優異之組成物，又，可得到耐溶劑性優異之有機膜。

例如，藉由代替後述之交聯劑或者除了後述之交聯劑以外，還將重量平均分子量為 20,000 以下的聚合性基價高的丙烯酸系樹脂添加到組成物中，能夠提高組成物的塗佈性、有機膜的耐溶劑性等。

【0113】 當本發明的組成物包含其他樹脂的情況下，其他樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，係 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，本發明的組成物中之其他樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，係 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%以下為進一步較佳，50 質量%以下為更進一步較佳。

又，作為本發明的組成物的較佳的一態樣，亦能夠設為其他樹脂的含量為低含量的態樣。在上述態樣中，其他樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，係 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%以下為進一步較佳，1 質量%以下為更進一步較佳。上述含量的下限，沒有特別限定，只要係 0 質量%以上即可。

本發明的組成物可以僅包含一種其他樹脂，亦可以包含兩種以上。當包含兩種以上的情況下，合計量成為上述範圍為較佳。

【0114】 <溶劑>

本發明的硬化性樹脂組成物含有溶劑為較佳。溶劑能夠任意使用公知的溶劑。溶劑係有機溶劑為較佳。作為有機溶劑，可以舉出酯類、醚類、酮類、環式烴類、亞砒類、醯胺類、脲類、醇類等化合物。

【0115】 作為酯類，作為較佳者，例如可以舉出乙酸乙酯、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-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等。

【0116】 作為醚類，作為較佳者，例如可以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、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等。

【0117】 作為酮類，作為較佳者，例如可以舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡萄糖聚糖、二氫左旋葡萄糖聚糖等。

【0118】 作為環狀烴類，作為較佳者，例如可以舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類。

【0119】 作為亞砷類，作為較佳者，例如可以舉出二甲基亞砷。

【0120】 作為醯胺類，作為較佳者，可以舉出 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、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-甲醯基嗎啉、N-乙醯基嗎啉等。

【0121】 作為脲類，作為較佳者，可以舉出 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。

【0122】 作為醇類，可以舉出甲醇、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、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁基醚、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。

【0123】 從塗佈面性狀的改良等觀點而言，溶劑為混合兩種以上之形態亦為較佳。

【0124】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、丙二醇甲基醚及丙二醇甲醚乙酸酯中之一種溶劑或由兩種以上構成之混合溶劑為較佳。併用二甲基亞

𑁞和 γ -丁內酯為特佳。又，N-甲基-2-吡咯啉酮與乳酸乙酯、N-甲基-2-吡咯啉酮與乳酸乙酯、二丙酮醇與乳酸乙酯、環戊酮與 γ -丁內酯的組合亦為較佳。

【0125】 從塗佈性的觀點而言，溶劑的含量設為本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5~80 質量%之量為較佳，設為本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5~75 質量%之量為更佳，設為本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度成為 10~70 質量%之量為進一步較佳，設為本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度成為 40~70 質量%為進一步較佳。溶劑含量根據塗膜的所需厚度和塗佈方法調整即可。

【0126】 溶劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上的溶劑的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0127】 <感光劑>

本發明的組成物包含感光劑為較佳。

設為感光劑中不包含上述的有機金屬錯合物且具有光自由基聚合開始能之化合物。

本發明的組成物包含光聚合起始劑為較佳。

【0128】 [光聚合起始劑]

在本發明的組成物中，作為感光劑，包含光聚合起始劑為較佳。

光聚合起始劑係光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑並沒有特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當地選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之光自由基聚合起始劑為較佳。又，亦可以為與被光激發之增感劑產生某種作用而生成活性自由基

之活性劑。

【0129】 在本發明中，對應於有機金屬錯合物之化合物不對應於感光劑及光自由基聚合開始劑。

【0130】 當有機金屬錯合物具有光自由基聚合開始能的情況下，本發明的組成物實際上不包含上述有機金屬錯合物以外的自由基聚合起始劑亦較佳。實質上不包含上述有機金屬錯合物以外的自由基聚合起始劑係指，在本發明的組成物中，上述有機金屬錯合物以外的其他自由基聚合起始劑的含量相對於上述有機金屬錯合物的總質量為 5 質量%以下，3 質量%以下為較佳，1 質量%以下為更佳，0.1 質量%為進一步較佳。

又，當本發明的組成物包含具有自由基聚合開始能之有機金屬錯合物的情況下，本發明的組成物包含上述有機金屬錯合物和光自由基聚合開始劑亦較佳。依該種態樣，能夠抑制如上述那樣的顯影殘渣的產生、圖案的斷線等，且曝光靈敏度亦提高。

當本發明的組成物包含不具有光自由基聚合開始能之有機金屬錯合物的情況下，本發明的組成物包含光自由基聚合開始劑為較佳。認為由於本發明的組成物包含特定樹脂，因此可以抑制有機金屬錯合物的凝集。認為藉由抑制不具有光自由基聚合開始能之有機金屬錯合物的凝集，可以抑制由凝集而引起之局部膜的可塑性的增大，亦可以抑制凝集部位中的局部聚合度的增大。其結果，認為可以抑制由膜的部位引起之靈敏度偏差的產生，解析度提高。

當本發明的組成物包含有機金屬錯合物和光自由基聚合開始劑的情況下，有機金屬錯合物的含量相對於有機金屬錯合物和光自由基聚合開始劑

的合計含量係 20~80 質量%為較佳，30~70 質量%為更佳。

又，作為上述光自由基聚合起始劑，後述之肟化合物為較佳。

【0131】 光自由基聚合起始劑含有至少一種在約 300~800nm（較佳為 330~500nm）的範圍內具有至少約 $50\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的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使用公知的方法進行測定。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian 公司製造之 Cary-5 分光光度計（spectrophotometer）），使用乙酸乙酯溶劑以 0.01g/L 的濃度進行測定為較佳。

【0132】 作為光自由基聚合起始劑，能夠任意地使用公知的化合物。例如，可以舉出鹵化烴衍生物（例如，具有三吡啶骨架之化合物、具有嘔二唑結構之化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基聯咪唑、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化物、酮化合物、芳香族鎘鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮、偶氮系化合物、疊氮化合物、有機硼化合物等。關於該等的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165~0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138~0151 段的記載，該內容被編入本說明書中。

【0133】 作為酮化合物，例如可以例示出日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中所記載之化合物，該內容被編入本說明書中。在市售品中，亦可以較佳地使用 KAYACURE DETX（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）。

【0134】 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 號公報中所記載之胺基苯乙酮

系起始劑、日本專利第 4225898 號中所記載之醯基氧化膦系起始劑。

【0135】 作為羥基苯乙酮系起始劑，能夠使用 IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：均為 BASF 公司製造）。

【0136】 作為胺基苯乙酮系起始劑，能夠使用作為市售品之 IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（商品名：均為 BASF 公司製造）。

【0137】 作為胺基苯乙酮系起始劑，亦能夠使用吸收極大波長與 365nm 或 405nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中所記載之化合物。

【0138】 作為醯基膦系起始劑，可以舉出 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等。又，能夠使用作為市售品之 IRGACURE-819 或 IRGACURE-TPO（商品名：均為 BASF 公司製造）。

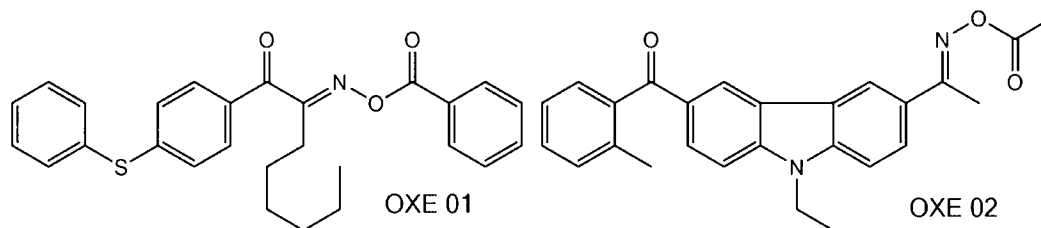
【0139】 作為光自由基聚合起始劑，可以更佳地舉出𠵿化合物。藉由使用𠵿化合物，能夠更有效地提高曝光寬容度。𠵿化合物由於曝光寬容度（曝光餘裕度）寬且還作為光硬化促進劑發揮作用，因此為特佳。

【0140】 作為𠵿化合物的具體例，能夠使用日本特開 2001-233842 號公報中所記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載之化合物。

【0141】 作為較佳的𠵿化合物，例如可以舉出下述結構的化合物或 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

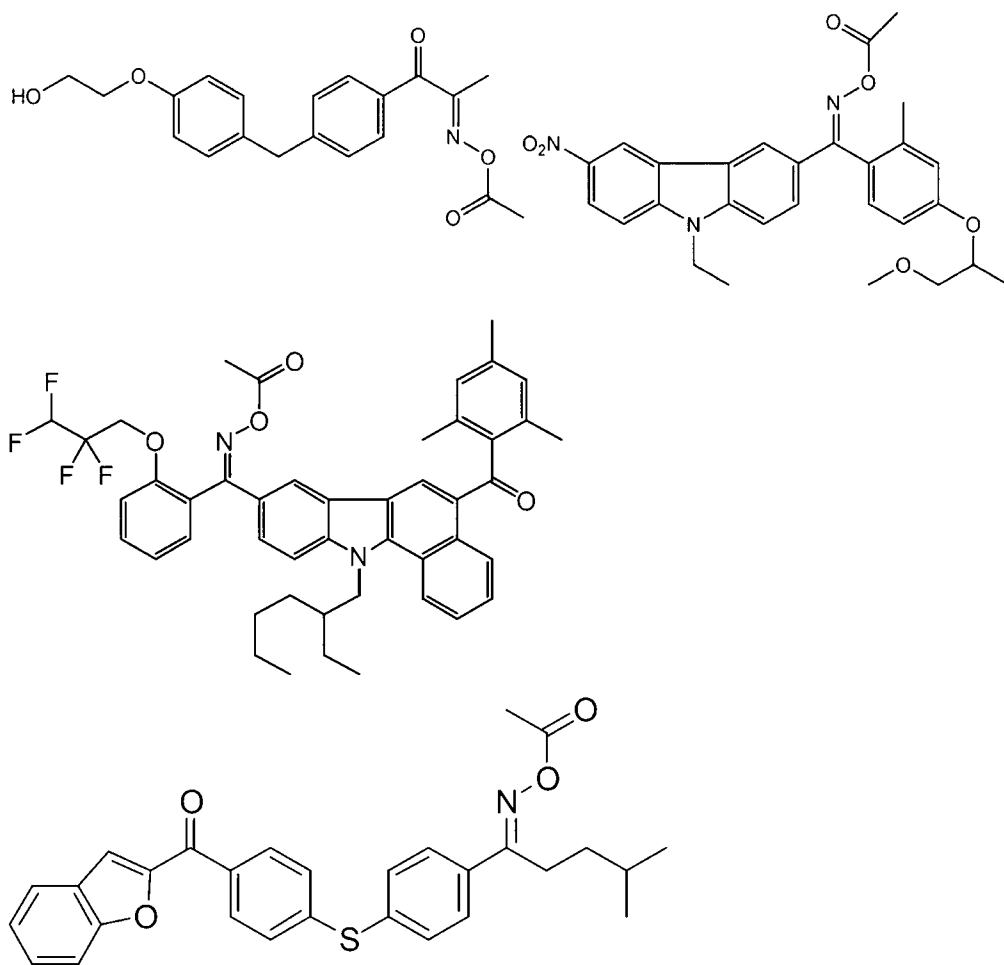
烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。在本發明的組成物中，尤其使用脞化合物（脞系的光聚合起始劑）作為光自由基聚合起始劑為較佳。脞系的光聚合起始劑在分子內具有 $>C=N-O-C(=O)-$ 的連接基。

【0142】 [化學式 25]



【0143】 在市售品中，亦可以較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為 BASF 公司製造）、Adeka Optomer N-1919（ADEKA CORPORATION 製造，日本特開 2012-014052 號公報中所記載之光自由基聚合起始劑 2）。又，亦能夠使用 TR-PBG-304（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD. 製造）、ADEKA ARKLS NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）。又，能夠使用 DFI-091（Daito Chemix Corporation 製造）。又，亦能夠使用下述結構的脞化合物。

[化學式 26]



【0144】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有萸環之肟化合物。作為具有萸環之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2014-137466 號公報中所記載之化合物、日本專利第 6636081 號中所記載之化合物。

【0145】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有呋啞環的至少 1 個苯環成為萸環之骨架之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出國際公開第 2013/083505 號中所記載之化合物。

【0146】 又，亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2010-262028 號公報中所記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中所記載之化合物 24、36~40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中所記載之化合物（C-3）等。

【0147】 作為最佳之肟化合物，可以舉出日本特開 2007-269779 號公報所示之具有特定取代基之肟化合物或日本特開 2009-191061 號公報所示之具有硫代芳基之肟化合物等。

【0148】 從曝光靈敏度的觀點而言，光自由基聚合起始劑係選自包括三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎢鹽化合物、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-本-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。

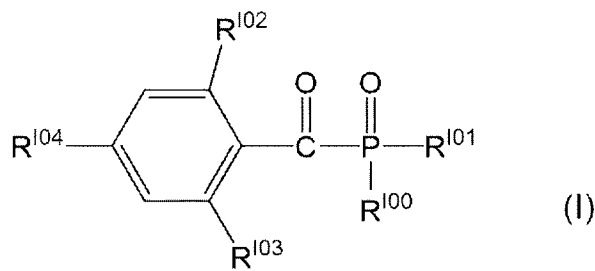
【0149】 進一步較佳之光自由基聚合起始劑為三鹵甲基三吡化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎢鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自包括三鹵甲基三吡化合物、 α -胺基酮化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、二苯甲酮化合物之群組中之至少一種化合物為進一步較佳，使用茂金屬化合物或肟化合物為更進一步較佳，肟化合物為再進一步較佳。

【0150】 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)等 N,N'-四烷基-4,4'-二胺基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙酮-1 等芳香族酮、烷基蒽醌等與芳香環縮環之醌類、苯偶姻烷基醚等苯偶姻醚化合物、苯偶姻、烷基苯偶姻等苯偶姻化合物、苄基二甲基縮酮等苄基衍生物等。又，亦能夠使用下述式(I)所表示之化合物。

【0151】 [化學式 27]

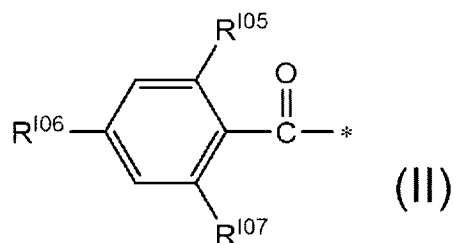
第 59 頁，共 168 頁(發明說明書)

108412pif1_主修 1_無劃線



【0152】 式(I)中， R^{100} 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、碳數 1~20 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基、鹵素原子、環戊基、環己基、碳數 2~12 的烯基、被 1 個以上的氧原子中斷之碳數 2~18 的烷基及經碳數 1~4 的烷基中的至少 1 個取代之苯基或聯苯基， R^{101} 為式(II)所表示之基團或為與 R^{100} 相同之基團， $R^{102} \sim R^{104}$ 各自獨立地為碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基或鹵素原子。

【0153】 [化學式 28]



【0154】 式中， $R^{105} \sim R^{107}$ 與上述式(I)的 $R^{102} \sim R^{104}$ 相同。

【0155】 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 段中所記載之化合物。

【0156】 當包含光聚合起始劑的情況下，其含量相對於本發明的組成物的總固體成分，係 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%，進一步較佳為 1.0~10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上的光聚合起始劑的情況下，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0157】 〔光酸產生劑〕

又，在本發明的組成物中，作為感光劑，包含光酸產生劑亦為較佳。

藉由含有光酸產生劑，例如在感光膜的曝光部產生酸而上述曝光部對顯影液（例如，鹼水溶液）的溶解性增大，能夠得到曝光部被顯影液去除之正型的圖案。

又，亦能夠設為如下態樣：藉由組成物含有光酸產生劑和後述之自由基交聯劑以外的交聯劑，例如，利用產生於曝光部之酸促進上述交聯劑的交聯反應，曝光部比非曝光部更不易被顯影液去除。依該種態樣，能夠得到負型的圖案。

【0158】 作為光酸產生劑，只要係藉由曝光產生酸者，則沒有特別限定，能夠舉出醌二疊氮化合物、重氮鹽、磷鹽、銻鹽、銨鹽等鎢鹽化合物、醯亞胺磺酸鹽、肟磺酸鹽、重氮二磺、二磺、鄰硝基苄基磺酸鹽等磺酸鹽化合物等。

【0159】 作為醌二疊氮化合物，可以舉出在多羥基化合物上藉由酯鍵結有醌二疊氮的磺酸者、在多胺基化合物上藉由磺醯胺鍵結有醌二疊氮的磺酸者、在多羥基多胺基化合物上藉由酯鍵結及磺醯胺鍵結中的至少一者鍵結有醌二疊氮的磺酸者等。在本發明中，例如，該等多羥基化合物或多胺基化合物的官能基整體的 50 莫耳%以上經醌二疊氮基取代為較佳。

【0160】 在本發明中，醌二疊氮可以較佳地使用 5-萘醌二疊氮磺醯基、4-萘醌二疊氮磺醯基中的任一者。4-萘醌二疊氮磺醯酯化合物在水銀燈的 i 射線區域具有吸收，適合於 i 射線曝光。5-萘醌二疊氮磺醯酯化合物的吸收擴展到水銀燈的 g 射線區域，適合於 g 射線曝光。在本發明中，根據

曝光波長來選擇 4-萘醌二疊氮磺醯酯化合物、5-萘醌二疊氮磺醯酯化合物為較佳。又，可以含有在同一分子中具有 4-萘醌二疊氮磺醯基、5-萘醌二疊氮磺醯基之萘醌二疊氮磺醯酯化合物，亦可以含有 4-萘醌二疊氮磺醯酯化合物和 5-萘醌二疊氮磺醯酯化合物。

【0161】 上述萘醌二疊氮化合物能夠藉由具有酚性羥基之化合物與醌二疊氮化物磺酸化合物的酯化反應來合成，且能夠藉由公知的方法來合成。藉由使用該等萘醌二疊氮化合物，解析度、靈敏度、殘膜率進一步得到提高。

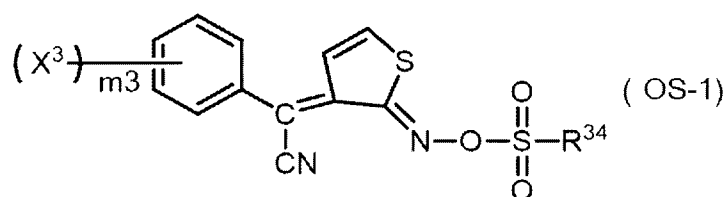
作為上述萘醌二疊氮化合物，例如可以舉出 1,2-萘醌-2-二疊氮-5-磺酸或 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺酸、該等化合物的鹽或酯化合物等。

【0162】 作為鎬鹽化合物或磺酸鹽化合物，可以舉出日本特開 2008-013646 號公報的 0064～0122 段中所記載之化合物等。

【0163】 光酸產生劑係包含肟磺酸鹽基之化合物(以下，亦簡稱為“肟磺酸鹽化合物”)亦為較佳。

肟磺酸鹽化合物只要具有肟磺酸鹽基，則沒有特別限制，但下述式 (OS-1)、後述之式 (OS-103)、式 (OS-104) 或式 (OS-105) 所表示之肟磺酸鹽化合物為較佳。

【0164】 [化學式 29]



【0165】 式 (OS-1) 中， X^3 表示烷基、烷氧基或鹵素原子。當存在

複數個 X^3 的情況下，分別可以相同，亦可以不同。上述 X^3 中的烷基及烷氧基可以具有取代基。作為上述 X^3 中的烷基，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳。作為上述 X^3 中之烷氧基，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基為較佳。作為上述 X^3 中之鹵素原子，氯原子或氟原子為較佳。

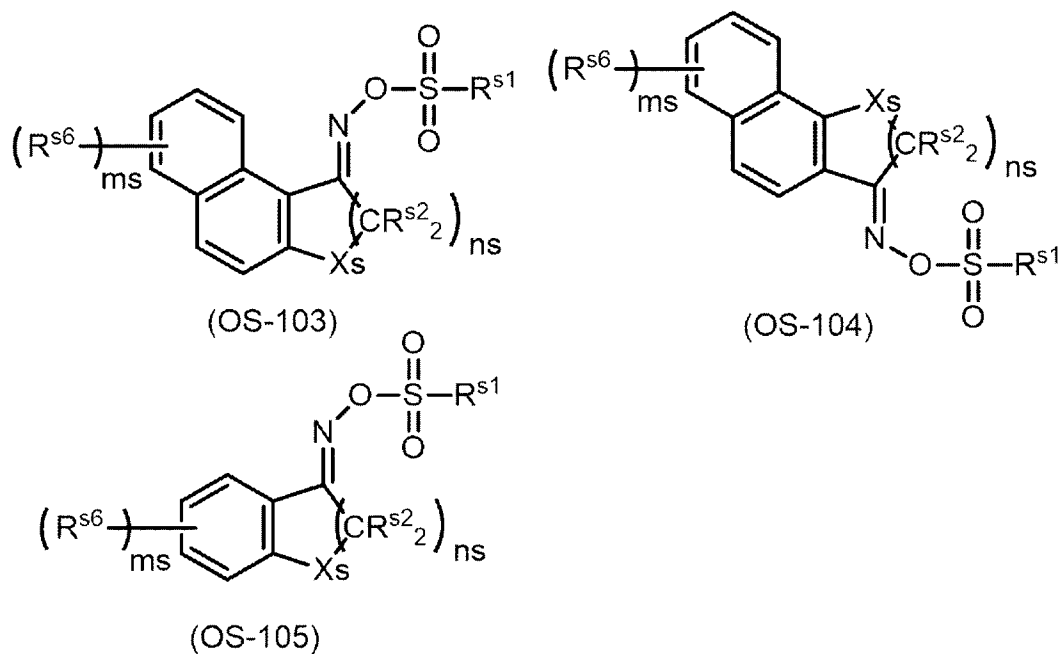
式 (OS-1) 中， m_3 表示 0~3 的整數，0 或 1 為較佳。當 m_3 為 2 或 3 時，複數個 X^3 可以相同亦可以不同。

式 (OS-1) 中， R^{34} 表示烷基或芳基，碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 1~5 的鹵化烷基、碳數 1~5 的鹵化烷氧基、可以經 W 取代之苯基、可以經 W 取代之萘基或可以經 W 取代之蒽基為較佳。W 表示鹵素原子、氰基、硝基、碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 1~5 的鹵化烷基或碳數 1~5 的鹵化烷氧基、碳數 6~20 的芳基、碳數 6~20 的鹵化芳基。

【0166】 式 (OS-1) 中， m_3 為 3、 X^3 為甲基、 X^3 的取代位置為鄰位、 R^{34} 為碳數 1~10 的直鏈狀烷基、7,7-二甲基-2-氧代降埃基甲基或對甲苯基的化合物為特佳。

【0167】 作為式 (OS-1) 所表示之膦磺酸鹽化合物的具體例，可以例示出日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0064~0068、日本特開 2015-194674 號公報的段落號 0158~0167 中所記載之以下化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0168】 [化學式 30]



【0169】 式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中， R^{s1} 表示烷基、芳基或雜芳基，有時存在複數個之 R^{s2} 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或鹵素原子，有時存在複數個之 R^{s6} 分別獨立地表示鹵素原子、烷基、烷氧基、磺酸基、胺基磺醯基或烷氧基磺醯基， X_s 表示 O 或 S， ns 表示 1 或 2， ms 表示 0~6 的整數。

式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中， R^{s1} 所表示之烷基（碳數 1~30 為較佳）、芳基（碳數 6~30 為較佳）或雜芳基（碳數 4~30 為較佳）可以具有取代基 T。

【0170】 式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中， R^{s2} 係氫原子、烷基（碳數 1~12 為較佳）或芳基（碳數 6~30 為較佳）為較佳，氫原子或烷基為更佳。在化合物中有時存在 2 個以上之 R^{s2} 之中，1 個或 2 個為烷基、芳基或鹵素原子為較佳，1 個為烷基、芳基或鹵素原子為更佳，1 個為烷基且其餘為氫原子為特佳。 R^{s2} 所表示之烷基或芳基可以具有取代基 T。

式 (OS-103)、式 (OS-104) 或式 (OS-105) 中， X_s 表示 O 或 S，O

為較佳。上述式 (OS-103) ~ (OS-105) 中，包含 X_s 作為環員之環為 5 員環或 6 員環。

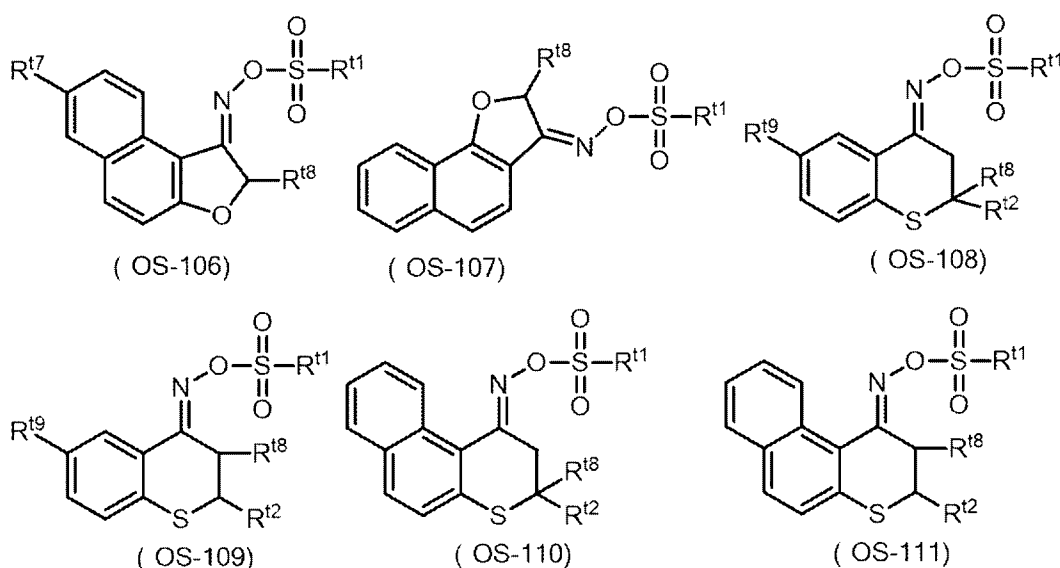
【0171】 式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中， n_s 表示 1 或 2，當 X_s 為 O 的情況下， n_s 為 1 為較佳，又，當 X_s 為 S 的情況下， n_s 為 2 為較佳。

式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中， R^{s6} 所表示之烷基（碳數 1~30 為較佳）及烷氧基（碳數 1~30 為較佳）可以具有取代基。

式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中， m_s 表示 0~6 的整數，0~2 的整數為較佳，0 或 1 為更佳，0 為特佳。

【0172】 又，上述式 (OS-103) 所表示之化合物係下述式 (OS-106)、式 (OS-110) 或式 (OS-111) 所表示之化合物為特佳，上述式 (OS-104) 所表示之化合物係下述式 (OS-107) 所表示之化合物為特佳，上述式 (OS-105) 所表示之化合物係下述式 (OS-108) 或式 (OS-109) 所表示之化合物為特佳。

[化學式 31]



【0173】 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中， R^{t1} 表示烷基、芳基或雜

芳基， R^{17} 表示氫原子或溴原子， R^{18} 表示氫原子、碳數 1~8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基， R^{19} 表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基， R^{12} 表示氫原子或甲基。

式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中， R^{17} 表示氫原子或溴原子，氫原子為較佳。

【0174】 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中， R^{18} 表示氫原子、碳數 1~8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基，碳數 1~8 的烷基、鹵素原子或苯基為較佳，碳數 1~8 的烷基為更佳，碳數 1~6 的烷基為進一步較佳，甲基為特佳。

【0175】 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中， R^{19} 表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基，氫原子為較佳。

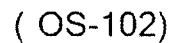
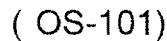
R^{12} 表示氫原子或甲基，氫原子為較佳。

又，在上述𪚇磺酸鹽化合物中，關於𪚇的立體結構 (E, Z)，可以為其中任一者，亦可以為混合物。

作為上述式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 所表示之𪚇磺酸鹽化合物的具體例，可以例示出日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0088~0095、日本特開 2015-194674 號公報的段落號 0168~0194 中所記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0176】 作為包含至少 1 個𪚇磺酸鹽基之𪚇磺酸鹽化合物的較佳的其他態樣，可以舉出下述式 (OS-101)、式 (OS-102) 所表示之化合物。

【0177】 [化學式 32]



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

【0179】 式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 分別獨立地表示
 子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、胺基、烷氧基羰基、烷基羰基、
 羰基、醯胺基、磺基、氰基或芳基。 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的 2 個分別可以彼此鍵
 形成環。此時, 環可以進行縮環而與苯環一同形成縮合環。作為 R^{u1}
 R^{u4} , 氫原子、鹵素原子或烷基為較佳, 又, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的至少 2 個彼此
 而形成芳基之態樣亦為較佳。其中, $R^{u1} \sim R^{u4}$ 均為氫原子的態樣為較佳。
 取代基均可以進一步具有取代基。

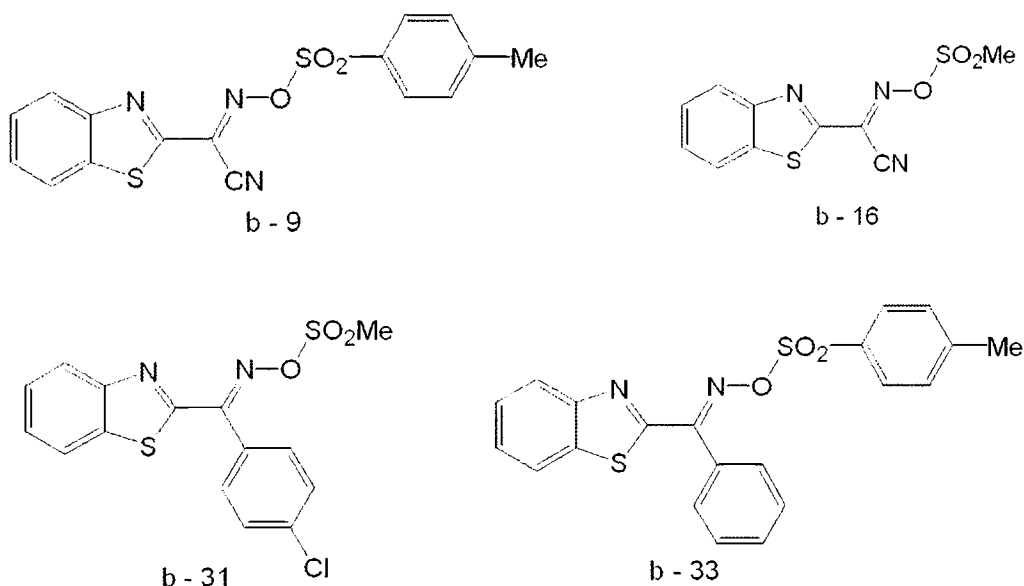
【0180】 上述式（OS-101）所表示之化合物係式（OS-102）所表示之化合物為更佳。

又，在上述𪛗磺酸鹽化合物中，關於𪛗或苯并𪛗唑環的立體結構（E，Z 等），分別可以為其中任一者，亦可以為混合物。

作為式（OS-101）所表示之化合物的具體例，可以例示出日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0102～0106、日本特開 2015-194674 號公報的段落號 0195～0207 中所記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。

在上述化合物之中，下述 b-9、b-16、b-31、b-33 亦為較佳。

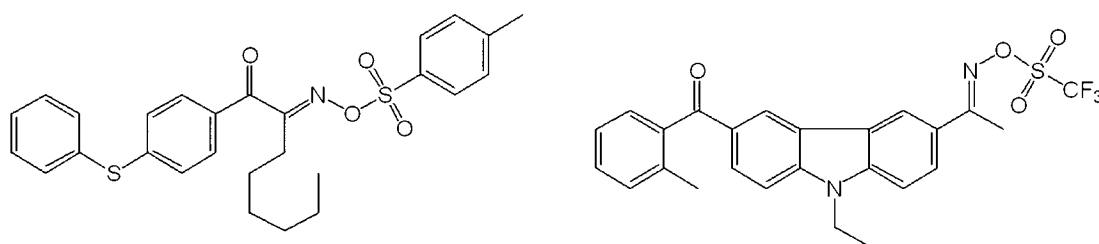
[化學式 33]



【0181】 除此以外，作為光酸產生劑，亦可以使用市售品。作為市售品，可以舉出 WPAG-145、WPAG-149、WPAG-170、WPAG-199、WPAG-336、WPAG-367、WPAG-370、WPAG-443、WPAG-469、WPAG-638、WPAG-699（均為 FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製造）、Omnicat 250、Omnicat 270（均為 IGM Resins B.V.公司製造）、Irgacure 250、Irgacure 270、Irgacure 290（均為 BASF 公司製造）、MBZ-101（Midori Kagaku Co.,Ltd.製造）等。

【0182】 又，作為較佳例，亦可以舉出下述結構式所表示之化合物。

[化學式 34]



【0183】 作為光酸產生劑，亦能夠適用有機鹵化化合物。作為有機鹵化化合物，具體而言，可以舉出若林等“Bull Chem.Soc Japan”42、2924(1969)、美國專利第 3,905,815 號說明書、日本特公昭 46-004605 號、日本特開昭 48-036281 號、日本特開昭 55-032070 號、日本特開昭 60-239736 號、日本特開昭 61-169835 號、日本特開昭 61-169837 號、日本特開昭 62-058241 號、日本特開昭 62-212401 號、日本特開昭 63-070243 號、日本特開昭 63-298339 號、M.P.Hutt“Jurnal of Heterocyclic Chemistry”1 (No3)，(1970) 等中所記載之化合物，尤其可以舉出由三鹵甲基取代之噁唑化合物：S-三吡化合物。

更佳地，可以舉出至少 1 個單、二或三鹵素取代甲基鍵結於 s-三吡環之 s-三吡衍生物，具體而言，例如可以舉出 2,4,6-三（單氯甲基）-s-三吡、2,4,6-三（二氯甲基）-s-三吡、2,4,6-三（三氯甲基）-s-三吡、2-甲基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-正丙基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-（ α,α,β -三氯乙基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-苯基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-（對甲氧基苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-（3,4-環氧苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-（對氯苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-〔1-（對甲氧基苯基）-2,4-丁二烯基〕-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-苯乙炔基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三吡、2-（對甲氧基苯乙炔基）-4,6-雙（三氯甲

基)-s-三吡、2-(對異丙氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-(對甲苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-(4-萘氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-苯硫基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-苄硫基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2,4,6-三(二溴甲基)-s-三吡、2,4,6-三(三溴甲基)-s-三吡、2-甲基-4,6-雙(三溴甲基)-s-三吡、2-甲氧基-4,6-雙(三溴甲基)-s-三吡等。

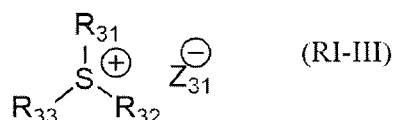
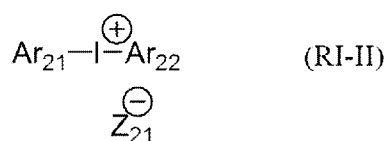
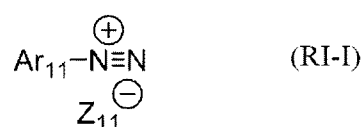
【0184】 作為光酸產生劑，亦能夠適用有機硼酸鹽化合物。作為有機硼酸鹽化合物，作為具體例例如可以舉出日本特開昭 62-143044 號、日本特開昭 62-150242 號、日本特開平 9-188685 號、日本特開平 9-188686 號、日本特開平 9-188710 號、日本特開 2000-131837、日本特開 2002-107916、日本專利第 2764769 號、日本特願 2000-310808 號等各公報及 Kunz，Martin“Rad Tech'98.Proceeding April 19-22，1998，Chicago”等中所記載之有機硼酸鹽、日本特開平 6-157623 號公報、日本特開平 6-175564 號公報、日本特開平 6-175561 號公報中所記載之有機硼銻錯合物或有機硼氧代銻錯合物、日本特開平 6-175554 號公報、日本特開平 6-175553 號公報中所記載之有機硼銻錯合物、日本特開平 9-188710 號公報中所記載之有機硼磷錯合物、日本特開平 6-348011 號公報、日本特開平 7-128785 號公報、日本特開平 7-140589 號公報、日本特開平 7-306527 號公報、日本特開平 7-292014 號公報等有機硼過渡金屬配位錯合物等。

【0185】 作為光酸產生劑，亦能夠適用二硼化合物。作為二硼化合物，可以舉出日本特開昭 61-166544 號、日本特願 2001-132318 公報等中所記載之化合物及重氮二硼化合物。

【0186】 作為上述鎘鹽化合物，例如可以舉出 S.I.Schlesinger，Photogr.Sci.Eng.，18，387（1974）、T.S.Bal et al，Polymer，21,423（1980）中所記載之重氮鹽、美國專利第 4,069,055 號說明書、日本特開平 4-365049 號等中所記載之鉍鹽、美國專利第 4,069,055 號、美國專利第 4,069,056 號的各說明書中所記載之鎘鹽、歐洲專利第 104,143 號、美國專利第 339,049 號、美國專利第 410,201 號的各說明書、日本特開平 2-150848 號、日本特開平 2-296514 號中所記載之鎘鹽、歐洲專利第 370,693 號、歐洲專利第 390,214 號、歐洲專利第 233,567 號、歐洲專利第 297,443 號、歐洲專利第 297,442 號、美國專利第 4,933,377 號、美國專利第 161,811 號、美國專利第 410,201 號、美國專利第 339,049 號、美國專利第 4,760,013 號、美國專利第 4,734,444 號、美國專利第 2,833,827 號、德國專利第 2,904,626 號、德國專利第 3,604,580 號、德國專利第 3,604,581 號的各說明書中所記載之鎘鹽、J.V.Crivello et al，Macromolecules，10（6），1307（1977）、J.V.Crivello et al，J.Polymer Sci.，Polymer Chem.Ed.，17，1047（1979）中所記載之鎘鹽、C.S.Wen et al，Teh，Proc.Conf.Rad.Curing ASIA，p478 Tokyo，Oct（1988）中所記載之砷鹽、吡啶鎘鹽等鎘鹽等。

【0187】 作為鎘鹽，可以舉出下述通式（RI-I）～（RI-III）所表示之鎘鹽。

[化學式 35]



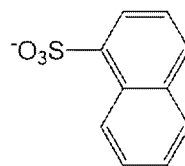
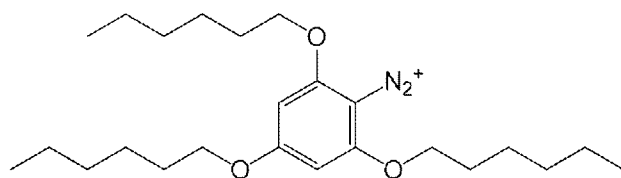
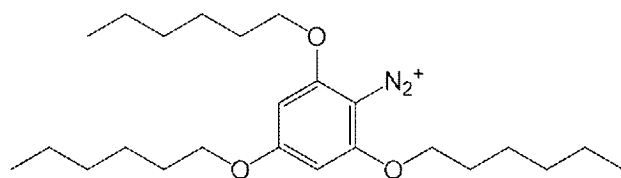
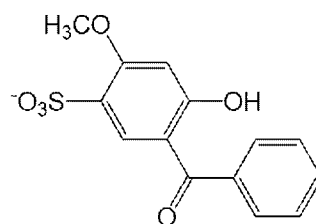
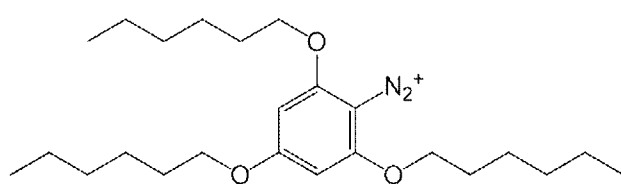
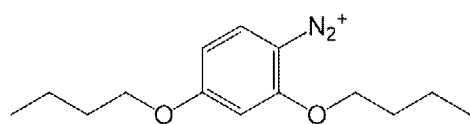
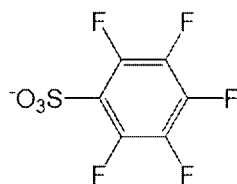
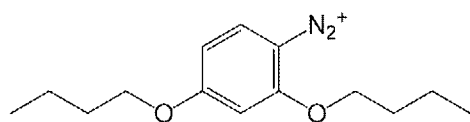
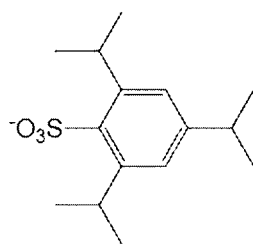
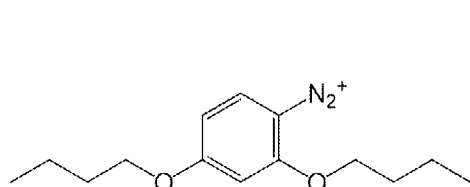
式(RI-I)中，Ar₁₁表示可以具有1~6個取代基之碳數20以下的芳基，作為較佳的取代基，可以舉出碳數1~12的烷基、碳數1~12的烯基、碳數1~12的炔基、碳數1~12的芳基、碳數1~12的烷氧基、碳數1~12的芳氧基、鹵素原子、碳數1~12的烷基胺基、碳數1~12的二烷基胺基、碳數1~12的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數1~12的硫代烷基、碳數1~12的硫代芳基。Z₁₁⁻表示1價的陰離子，為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性的方面而言，過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子為較佳。

式(RI-II)中，Ar₂₁、Ar₂₂各自獨立地表示可以具有1~6個取代基之碳數20以下的芳基，作為較佳的取代基，可以舉出碳數1~12的烷基、碳數1~12的烯基、碳數1~12的炔基、碳數1~12的芳基、碳數1~12的烷氧基、碳數1~12的芳氧基、鹵素原子、碳數1~12的烷基胺基、碳數1~12的二烷基胺基、碳數1~12的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數1~12的硫代烷基、碳數1~12的硫代芳基。Z₂₁⁻表示1價的陰離子，為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離

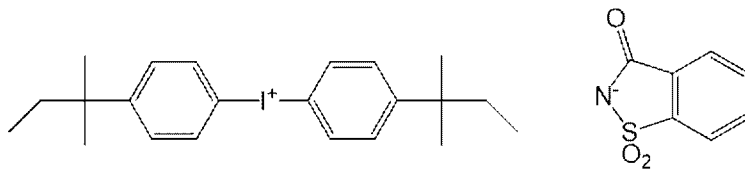
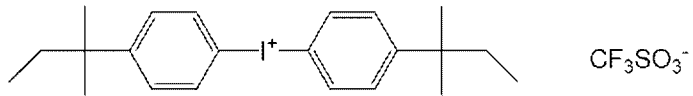
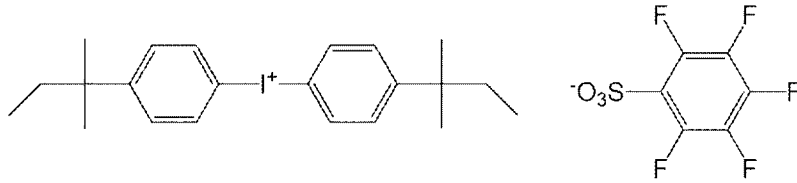
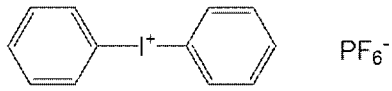
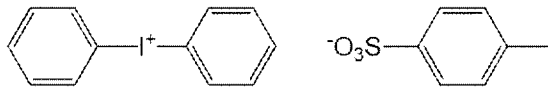
子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性、反應性的方面而言，過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、羧酸離子為較佳。式(RI-III)中， R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 各自獨立地表示可以具有 1~6 個取代基之碳數 20 以下的芳基或烷基、烯基、炔基，較佳地，從反應性、穩定性的方面而言，芳基為較佳。作為較佳的取代基，可以舉出碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烯基、碳數 1~12 的炔基、碳數 1~12 的芳基、碳數 1~12 的烷氧基、碳數 1~12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1~12 的烷基胺基、碳數 1~12 的二烷基胺基、碳數 1~12 的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數 1~12 的硫代烷基、碳數 1~12 的硫代芳基。 Z_{31}^{-} 表示 1 價的陰離子，為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性、反應性的方面而言，過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、羧酸離子為較佳。

【0188】 作為具體例，可以舉出以下者。

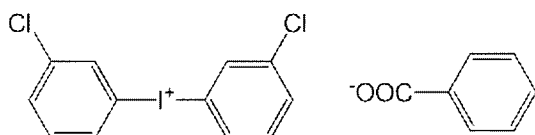
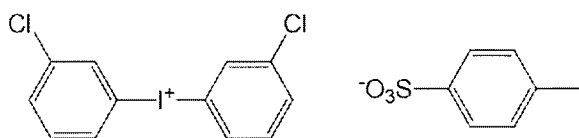
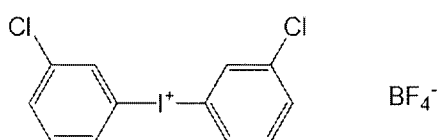
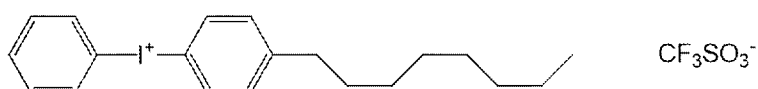
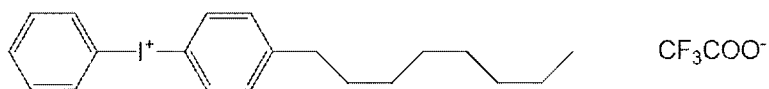
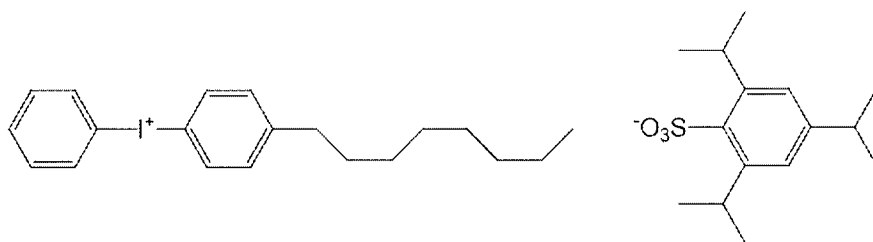
[化學式 36]



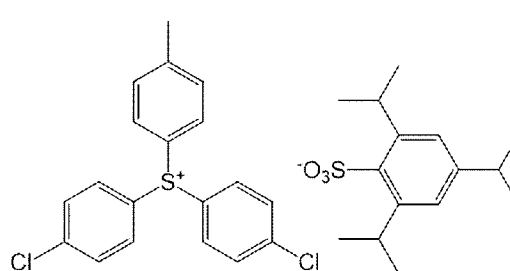
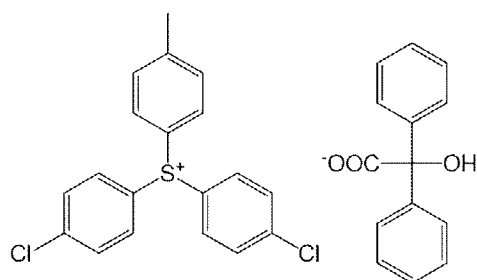
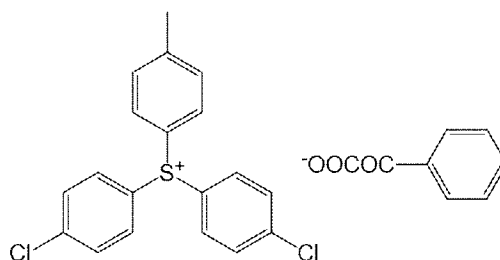
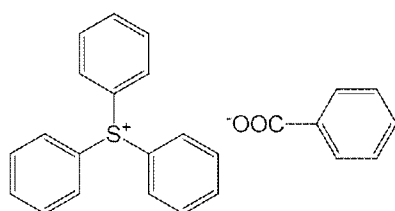
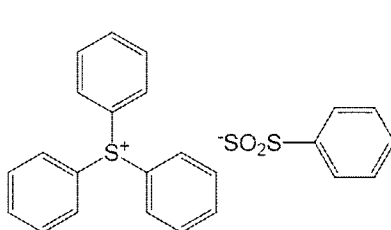
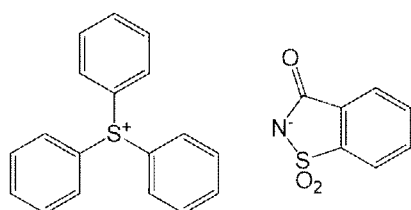
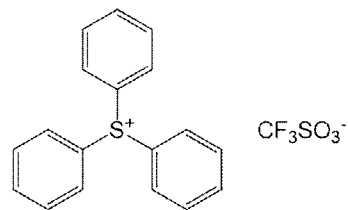
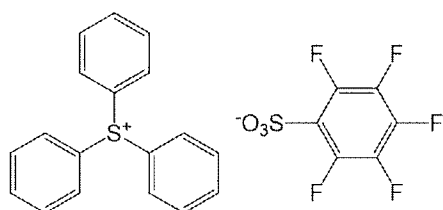
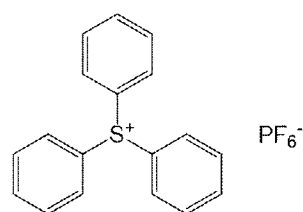
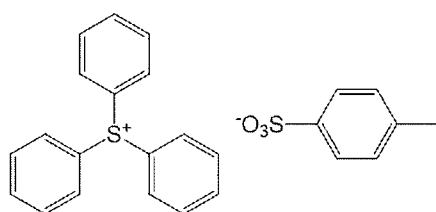
[化學式 37]



[化學式 38]



[化學式 39]



【0189】 當包含光酸產生劑的情況下，其含量相對於本發明的組成物的總固體成分，係 0.1~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳，2~15 質量%為進一步較佳。光酸產生劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上的光酸產生劑的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0190】 [光鹼產生劑]

本發明的硬化性樹脂組成物可以包含光鹼產生劑作為感光劑。

藉由硬化性樹脂組成物含有光鹼產生劑和後述之交聯劑，例如，藉由產生於曝光部之鹼促進特定樹脂的環化、促進交聯劑的交聯反應等的作用，設為曝光部比非曝光部更不易被顯影液去除的態樣。依該種態樣，能夠得到負型的圖案。

【0191】 作為光鹼產生劑，只要係藉由曝光產生鹼者，則並沒有特別限定，能夠使用公知者。

例如，如 M.Shirai and M.Tsunooka, Prog.Polym.Sci.,21,1 (1996)；角岡正弘，高分子加工，46,2 (1997)；C.Kutal,Coord.Chem.Rev.,211,353 (2001)；Y.Kaneko,A.Sarker, and D.Neckers,Chem.Mater.,11,170 (1999)；H.Tachi,M.Shirai, and M.Tsunooka,J.Photopolym.Sci.Technol.,13,153 (2000)；M.Winkle, and K.Graziano,J.Photopolym.Sci.Technol.,3,419 (1990)；M.Tsunooka,H.Tachi, and S.Yoshitaka,J.Photopolym.Sci.Technol.,9,13 (1996)；K.Suyama,H.Araki,M.Shirai,J.Photopolym.Sci.Technol.,19,81 (2006) 中記載，能夠舉出過渡金屬化合物錯合物、具有銨鹽等結構之物質、脒部分藉由與羧酸形成鹽而被潛在化之物質那樣的鹼成分藉由形成鹽而被中和之離子性化合物、胺甲酸酯衍生物、脞酯衍生物、醯基化合物等鹼成分藉由胺基甲酸酯鍵或脞鍵等而被潛在化之非離子性化合物。

本發明中，作為光鹼產生劑，可以舉出胺甲酸酯衍生物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物、 α 鈷錯合物類、咪唑衍生物、肉桂醯胺衍生物、脞衍生物等作為更佳例。

【0192】 作為從光鹼產生劑產生之鹼性物質，並沒有特別限定，可以

舉出具有胺基之化合物，尤其是單胺、二胺等多胺以及脒等。

從醯亞胺化率的觀點而言，上述鹼性物質在共軛酸的 DMSO（二甲基亞砷）中的 pKa 較大為較佳。上述 pKa 為 1 以上為較佳，3 以上為更佳。關於上述 pKa 的上限，並沒有特別限定，20 以下為較佳。

在此，上述 pKa 表示酸的第一解離常數的倒數的對數，能夠參閱 Determination of Organic Structures by Physical Methods（著者：Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.; 編纂：Braude, E. A., Nachod, F. C.; Academic Press, New York, 1955）或 Data for Biochemical Research（著者：Dawson, R.M.C. et al; Oxford, Clarendon Press, 1959）中所記載之值。關於未在該等文獻中記載之化合物，使用 ACD/pKa（ACD/Labs 製造）的軟體以將由結構式計算之值用作 pKa。

【0193】 從硬化性樹脂組成物的保存穩定性的觀點而言，作為光鹼產生劑，在結構中不含鹽之光鹼產生劑為較佳，在光鹼產生劑中產生之鹼部分的氮原子上沒有電荷為較佳。作為光鹼產生劑，所產生之鹼利用共價鍵被潛在化為較佳，鹼的產生機制係所產生之鹼部分的氮原子與相鄰原子之間的共價鍵被切斷而產生鹼之機制為較佳。若為在結構中不含鹽之光鹼產生劑，則能夠使光鹼產生劑成為中性，因此溶劑溶解性更良好，使用期限得到延長。從該等理由考慮，由用於本發明中之光鹼產生劑產生之胺係一級胺或二級胺為較佳。

又，從圖案的耐藥品性的觀點而言，作為光鹼產生劑，在結構中包含鹽之光鹼產生劑為較佳。

【0194】 又，從上述理由考慮，作為光鹼產生劑，如上所述，所產生

之鹼利用共價鍵被潛在化為較佳，所產生之鹼利用醯胺鍵、胺甲酸酯鍵、
肟鍵被潛在化為較佳。

作為本發明之光鹼產生劑，例如可以舉出如日本特開 2009-080452 號公報及國際公開第 2009/123122 號中公開之具有肉桂醯胺結構之光鹼產生劑、如日本特開 2006-189591 號公報及日本特開 2008-247747 號公報中公開之具有胺甲酸酯結構之光鹼產生劑、如日本特開 2007-249013 號公報及日本特開 2008-003581 號公報中公開之具有肟結構、胺甲醯基肟結構之光鹼產生劑等，但並不限定於該等，除此以外，能夠使用公知的光鹼產生劑的結構。

【0195】 此外，作為光鹼產生劑，可以舉出日本特開 2012-093746 號公報的段落號 0185～0188、0199～0200 及 0202 中記載之化合物、日本特開 2013-194205 號公報的段落號 0022～0069 中記載之化合物、日本特開 2013-204019 號公報的段落號 0026～0074 中記載之化合物以及國際公開第 2010/064631 號的段落號 0052 中記載之化合物作為例子。

【0196】 此外，作為光鹼產生劑，可以使用市售品。作為市售品，可以舉出 WPBG-266、WPBG-300、WPGB-345、WPGB-140、WPBG-165、WPBG-027、WPBG-018、WPGB-015、WPBG-041、WPGB-172、WPGB-174、WPBG-166、WPGB-158、WPGB-025、WPGB-168、WPGB-167、WPBG-082（均為 FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製造）、A2502，B5085、N0528、N1052、O0396、O0447、O0448（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 製造）等。

【0197】 包含光鹼產生劑的情況下，其含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，

2~15 質量%為進一步較佳。光鹼產生劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。含有兩種以上光鹼產生劑的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0198】 <熱聚合起始劑>

本發明的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而產生自由基來引發或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，在後述之加熱製程中亦進行樹脂及交聯劑的聚合反應，因此能夠進一步提高耐溶劑性。

【0199】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可以舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074~0118 段中所記載之化合物。

【0200】 含有熱聚合起始劑的情況下，其含量相對於本發明的組成物的總固體成分，係 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%。熱聚合起始劑可以僅含有一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上的熱聚合起始劑的情況下，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0201】 <熱酸產生劑>

本發明的組成物可以包含熱酸產生劑。

熱酸產生劑具有如下效果：藉由加熱產生酸來促進選自具有羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物、環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并噁吡化合物中之至少一種化合物的交聯反應。

【0202】 熱酸產生劑的熱分解開始溫度係 50°C~270°C 為較佳，50°C~250°C 為更佳。又，若選擇將組成物塗佈於基板之後的乾燥（預烘烤：約

70~140℃) 時不產生酸，而在其後的曝光、顯影中進行圖案化之後的最終加熱(硬化：約 100~400℃) 時產生酸者作為熱酸產生劑，則能夠抑制顯影時的靈敏度下降，因此為較佳。

熱分解開始溫度係作為將熱酸產生劑在耐壓膠囊中以 5℃/分鐘加熱至 500℃的情況下，溫度最低的發熱峰的峰值溫度而求出。

作為測定熱分解開始溫度時所使用之設備，可以舉出 Q2000 (TA Instruments 公司製造) 等。

【0203】 從熱酸產生劑產生之酸係強酸為較佳，例如係對甲苯磺酸、苯磺酸等芳基磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸等烷基磺酸、或三氟甲磺酸等鹵代烷基磺酸等為較佳。作為該種熱酸產生劑的例子，可以舉出日本特開 2013-072935 號公報的 0055 段中所記載者。

【0204】 其中，從有機膜中的殘留少而不易使有機膜物性下降之觀點而言，產生碳數 1~4 的烷基磺酸或碳數 1~4 的鹵代烷基磺酸者為更佳，甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銻、甲磺酸(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銻、甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銻、甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銻、甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銻、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銻、三氟甲磺酸(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銻、三氟甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銻、三氟甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銻、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銻、3-(5-(((丙基磺醯基)氧基)亞胺基)噻吩-2(5H)-亞基)-2-(鄰甲苯基)丙腈、2,2-雙(3-(甲磺醯基胺基)-4-羥基苯基)六氟丙烷作為熱酸產生劑而較佳。

【0205】 又，日本特開 2013-167742 號公報的 0059 段中所記載之化合物亦作為熱酸產生劑而較佳。

【0206】 熱酸產生劑的含量相對於特定樹脂 100 質量份，係 0.01 質量份以上為較佳，0.1 質量份以上為更佳。藉由含有 0.01 質量份以上來促進交聯反應，因此能夠進一步提高有機膜的機械特性及耐溶劑性。又，從有機膜的電絕緣性的觀點而言，20 質量份以下為較佳，15 質量份以下為更佳，10 質量份以下為進一步較佳。

【0207】 <鎢鹽>

本發明的硬化性樹脂組成物可以進一步包含鎢鹽。

尤其，當本發明的硬化性樹脂組成物包含聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物作為特定樹脂的情況下，包含鎢鹽為較佳。

鎢鹽的種類等並沒有特別規定，可以較佳地舉出鉍鹽、亞鉍 (Iminium) 鹽、銻鹽、鉍鹽或鎢鹽。

在該等之中，從熱穩定性高的觀點而言，鉍鹽或亞鉍鹽為較佳，從與聚合物的相容性的觀點而言，銻鹽、鉍鹽或鎢鹽為較佳。

【0208】 又，鎢鹽係具有鎢結構之陽離子與陰離子的鹽，上述陽離子和陰離子可以經由共價鍵鍵結，亦可以不經由共價鍵鍵結。

亦即，鎢鹽可以為在同一分子結構內具有陽離子部分和陰離子部分之分子內鹽，亦可以為分別為不同分子的陽離子分子和陰離子分子離子鍵結而成之分子間鹽，但分子間鹽為較佳。又，在本發明的硬化性樹脂組成物中，上述陽離子部分或陽離子分子和上述陰離子部分或陰離子分子可以藉由離子鍵鍵結，亦可以解離。

作為鎔鹽中之陽離子，銨陽離子、吡啶鎔陽離子、銻陽離子、銨陽離子或鎔陽離子為較佳，選自包括四烷基銨陽離子、銻陽離子及銨陽離子之群組中之至少一種陽離子為更佳。

【0209】 本發明中所使用之鎔鹽可以為後述之熱鹼產生劑。

熱鹼產生劑係指藉由加熱而產生鹼之化合物，例如可以舉出加熱至 40°C 以上時產生鹼之化合物等。

作為鎔鹽，例如可以舉出國際公開第 2018/043262 號的 0122~0138 段中所記載之鎔鹽等。又，此外能夠沒有特別限制地使用在聚醯亞胺前驅物的領域中所使用之鎔鹽。

【0210】 當本發明的硬化性樹脂組成物包含鎔鹽的情況下，鎔鹽的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.1~50 質量%為較佳。下限係 0.5 質量%以上為更佳，0.85 質量%以上為進一步較佳，1 質量%以上為進一步較佳。上限係 30 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳，10 質量%以下為進一步較佳，亦可以為 5 質量%以下，亦可以為 4 質量%以下。

鎔鹽能夠使用一種或兩種以上。當使用兩種以上的情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0211】 <熱鹼產生劑>

本發明的硬化性樹脂組成物可以進一步包含熱鹼產生劑。

尤其，當本發明的硬化性樹脂組成物包含聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物作為特定樹脂的情況下，包含熱鹼產生劑為較佳。

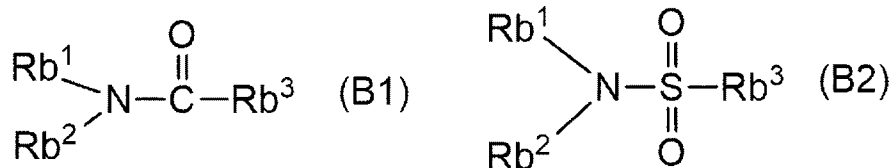
其他熱鹼產生劑可以為對應於上述鎔鹽之化合物，亦可以為上述鎔鹽

以外的熱鹼產生劑。

作為上述鎔鹽以外的熱鹼產生劑，可以舉出非離子系熱鹼產生劑。

作為非離子系熱鹼產生劑，可以舉出式 (B1) 或式 (B2) 所表示之化合物。

[化學式 40]



【0212】 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。但是， Rb^1 及 Rb^2 不會同時成為氫原子。又， Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 不會均具有羧基。另外，在本說明書中，三級胺結構係指 3 價的氮原子的 3 個鍵結鍵均與烴系的碳原子共價鍵結之結構。因此，當鍵結之碳原子為構成羰基之碳原子的情況下，亦即，與氮原子一同形成醯胺基的情況下，則不限於此。

【0213】 式 (B1)、(B2) 中，關於 Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 ，該等中至少 1 個包含環狀結構為較佳，至少 2 個包含環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任一種，單環或由 2 個單環縮合而成之縮合環為較佳。單環係 5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為較佳。單環係環己烷環及苯環為較佳，環己烷環為更佳。

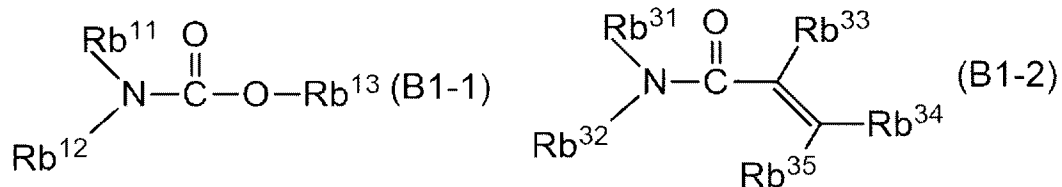
【0214】 更具體而言， Rb^1 及 Rb^2 係氫原子、烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）或芳基烷基（碳數 7~25 為較佳，7~19 為更佳，

7~12 為進一步較佳) 為較佳。該等基團在發揮本發明的效果之範圍內可以具有取代基。 Rb^1 和 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。 Rb^1 及 Rb^2 尤其係可以具有取代基之直鏈、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，可以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，可以具有取代基之環己基為進一步較佳。

【0215】 作為 Rb^3 ，可以舉出烷基(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)、芳基烷基(碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳)、芳基烯基(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) 或芳基烷氧基(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)、芳基烯基、芳基烷氧基為較佳。 Rb^3 在發揮本發明的效果之範圍內可以進一步具有取代基。

【0216】 式(B1)所表示之化合物係下述式(B1-1)或下述式(B1-2)所表示之化合物為較佳。

[化學式 41]



【0217】 式中， Rb^{11} 及 Rb^{12} 以及 Rb^{31} 及 Rb^{32} 分別與式 (B1) 中之 Rb^1 及 Rb^2 相同。

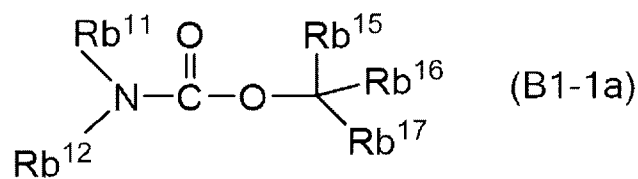
Rb^{13} 為烷基(碳數 1~24 為較佳, 2~18 為更佳, 3~12 為進一步較佳)、烯基(碳數 2~24 為較佳, 2~18 為更佳, 3~12 為進一步較佳)、芳基(碳數 6~22 為較佳, 6~18 為更佳, 6~12 為進一步較佳)、芳基烷基(碳數 7~23 為較佳, 7~19 為更佳, 7~12 為進一步較佳), 在發揮本發明的效果之範圍內可以具有取代基。其中, Rb^{13} 係芳基烷基為較佳。

【0218】 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)、芳基烷基(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。

【0219】 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)、芳基烷基(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。

【0220】 式 (B1-1) 所表示之化合物係式 (B1-1a) 所表示之化合物亦為較佳。

[化學式 42]



【0221】 Rb^{11} 及 Rb^{12} 與式 (B1-1) 中之 Rb^{11} 及 Rb^{12} 同義。

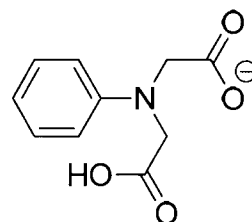
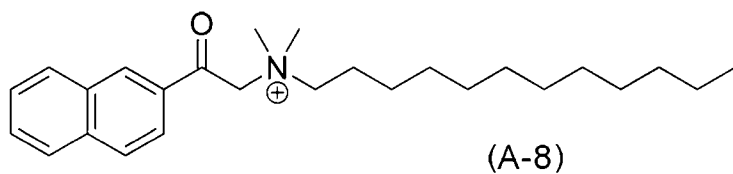
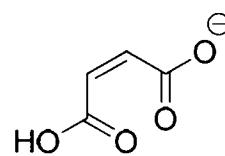
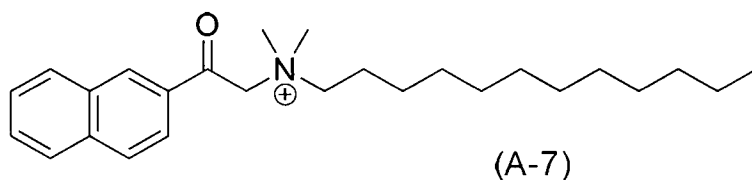
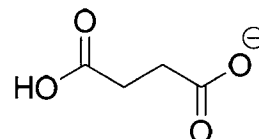
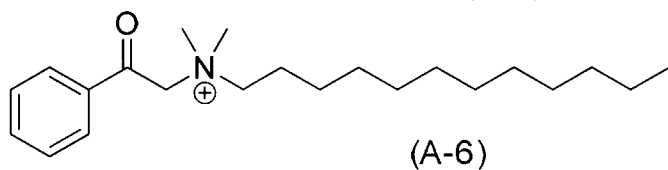
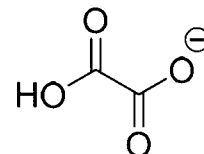
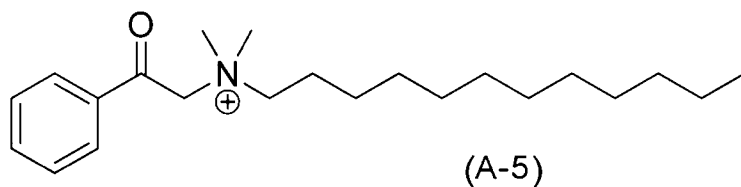
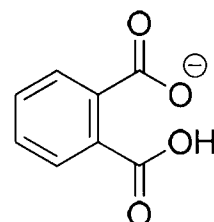
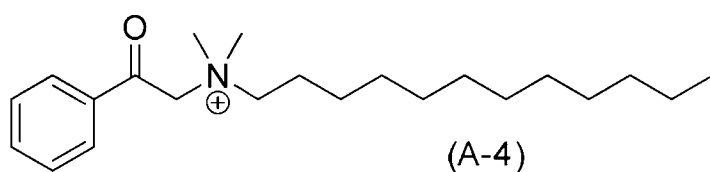
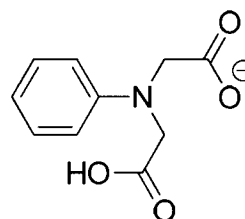
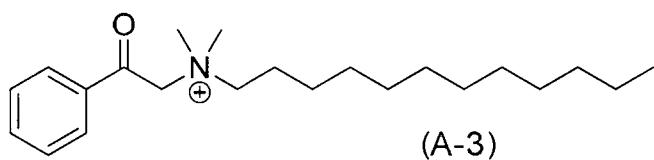
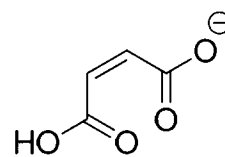
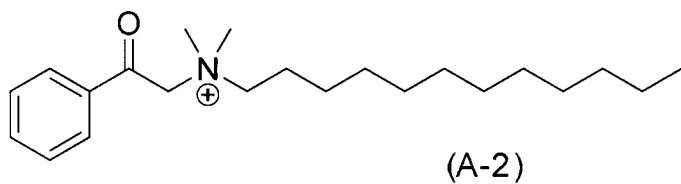
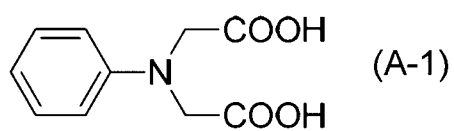
Rb^{15} 及 Rb^{16} 為氫原子、烷基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、芳基烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳），氫原子或甲基為較佳。

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）、芳基烷基（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。

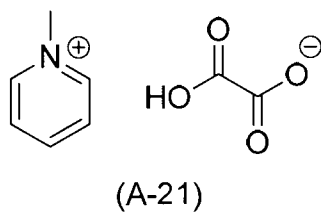
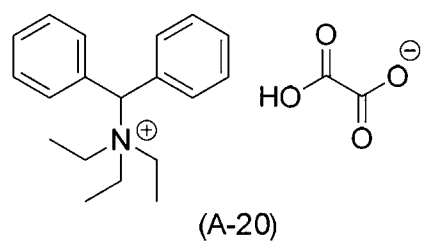
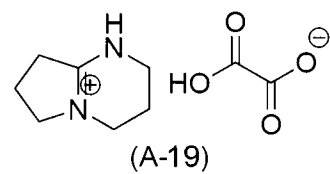
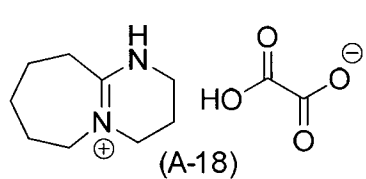
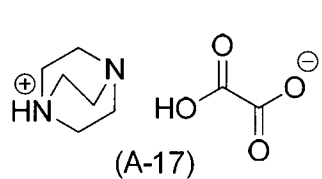
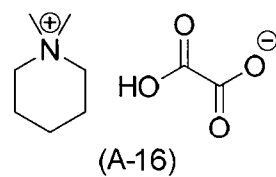
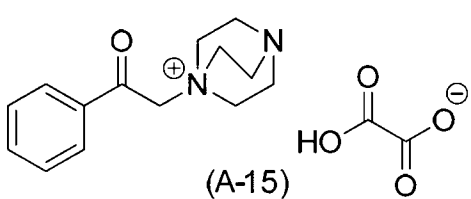
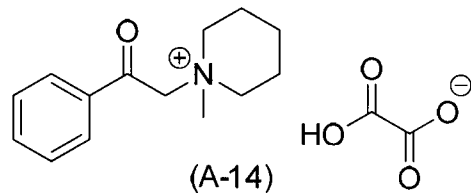
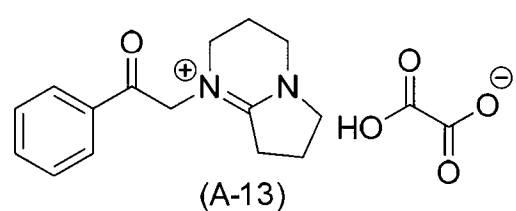
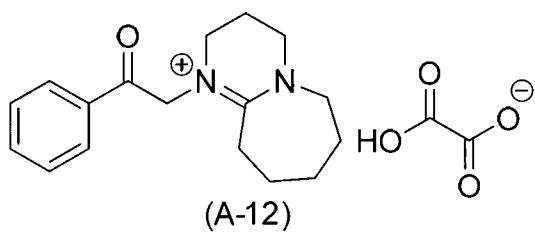
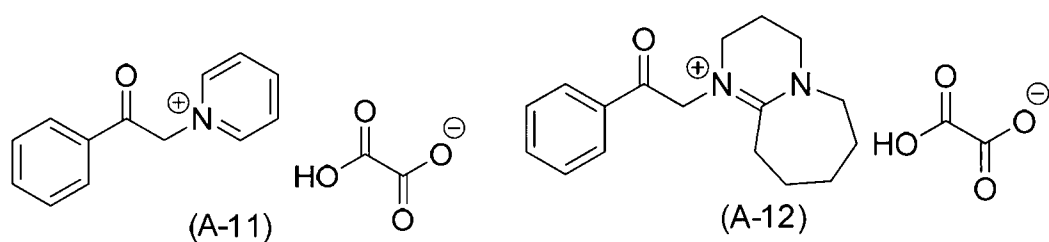
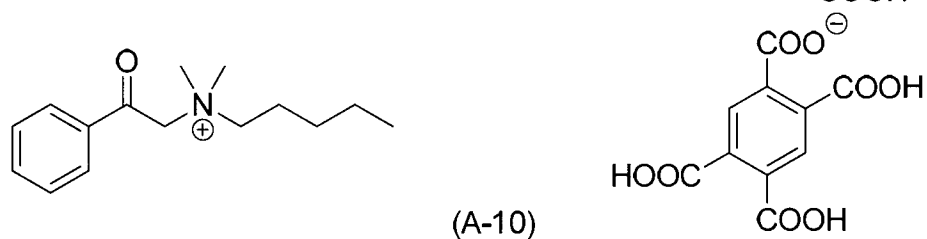
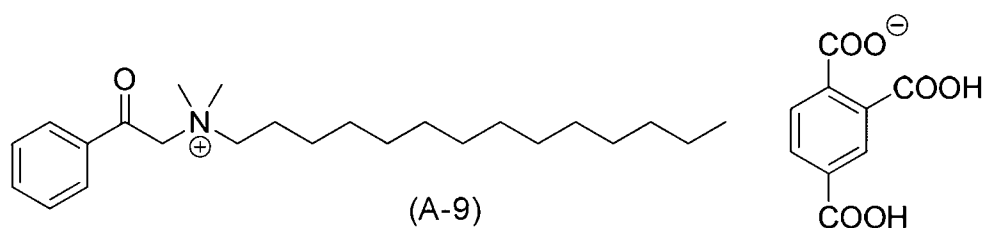
【0222】 非離子系熱鹼產生劑的分子量係 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

【0223】 作為在上述鎢鹽之中作為熱鹼產生劑之化合物的具體例或上述鎢鹽以外的熱鹼產生劑的具體例，能夠舉出以下化合物。

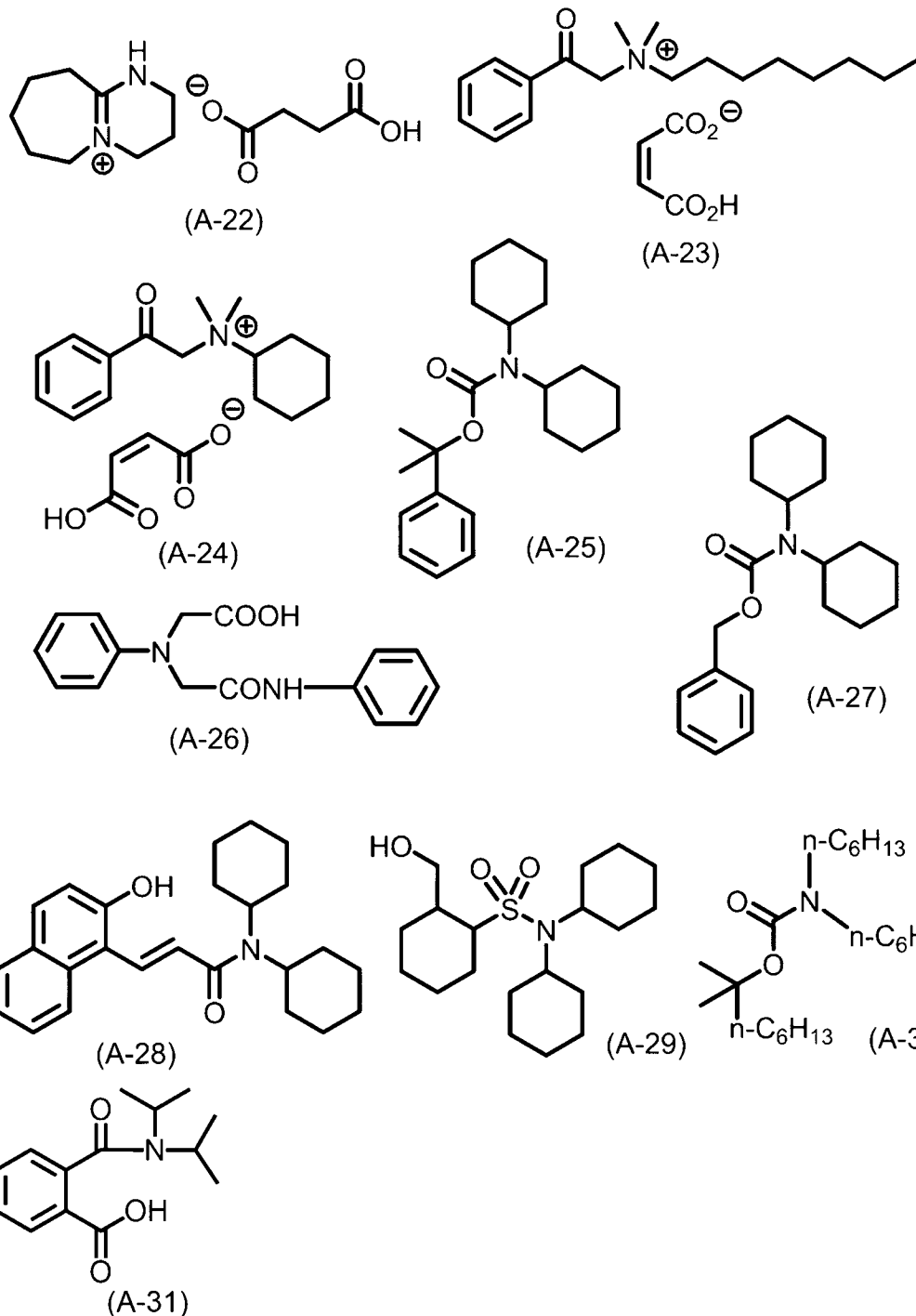
【0224】 [化學式 43]



【0225】 [化學式 44]



【0226】 [化學式 45]



【0227】 其他熱鹼產生劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.1～50 質量%為較佳。下限係 0.5 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳。上限係 30 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳。熱鹼產生劑能夠使用一種或兩種以上。當使用兩種以上的情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0228】 <交聯劑>

本發明的硬化性樹脂組成物包含交聯劑為較佳。

作為交聯劑，可以舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0229】 <自由基交聯劑>

本發明的硬化性樹脂組成物進一步包含自由基交聯劑為較佳。

自由基交聯劑係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。作為上述包含乙烯性不飽和鍵之基團，可以舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯基等具有乙烯性不飽和鍵之基團。

在該等之中，作為上述包含乙烯性不飽和鍵之基團，(甲基)丙烯醯基為較佳，從反應性的觀點而言，(甲基)丙烯醯基為更佳。

【0230】 自由基交聯劑只要係具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物即可，具有 2 個以上之化合物為更佳。

具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物係具有 2 個上述包含乙烯性不飽和鍵之基團之化合物為較佳。

又，從所得到之圖案之膜強度的觀點而言，本發明的硬化性樹脂組成物包含具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物作為自由基交聯劑為較佳。作為上述具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物，具有 3~15 個乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 3~10 個乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳，具有 3~6 個之化合物為進一步較佳。

又，上述具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物係具有 3 個以上的上述包含乙烯性不飽和鍵之基團之化合物為較佳，具有 3~15 個之化合物

為更佳，具有 3~10 個之化合物為進一步較佳，具有 3~6 個之化合物為特佳。

又，從所得到之圖案之膜強度的觀點而言，本發明的硬化性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為較佳。

【0231】 自由基交聯劑的分子量係 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係 100 以上為較佳。

【0232】 作為自由基交聯劑的具體例，可以舉出不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等）或其酯類、醯胺類，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類。又，亦可以較佳地使用具有羥基或胺基、氫硫基（sulfanyl group）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、或與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。又，亦可以較佳地使用具有異氰酸酯基或環氧基等拉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的醇類、胺類、硫醇類的加成反應物，以及具有鹵代基（halogeno group）或甲苯磺醯氧基（tosyloxy group）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的醇類、胺類、硫醇類的取代反應物。又，作為另一例，亦能夠使用替換為不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等之化合物群組來代替上述不飽和羧酸。作為具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0113~0122 段的記載，該等內容被編入本說明書中。

【0233】 又，自由基交聯劑係在常壓下具有 100℃ 以上的沸點之化合物亦為較佳。作為其例子，能夠舉出使環氧乙烷或環氧丙烷加成在聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己二醇（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（丙烯醯氧丙基）醚、三（丙烯醯氧乙基）異氰脲酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等多官能醇上之後進行了（甲基）丙烯酸酯化之化合物、如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特公昭 50-006034 號公報、日本特開昭 51-037193 號各公報中所記載之胺基甲酸酯（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 號各公報中所記載之聚酯丙烯酸酯類、作為環氧樹脂與（甲基）丙烯酸的反應產物之環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及該等的混合物。又，日本特開 2008-292970 號公報的 0254～0257 段中所記載之化合物亦為較佳。又，還能夠舉出使（甲基）丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基和乙烯性不飽和鍵之化合物與多官能羧酸進行反應而得到之多官能（甲基）丙烯酸酯等。

【0234】 又，作為上述以外的較佳的自由基交聯劑，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 號公報等中所記載之具有茈環且具有 2 個以上的含有乙烯性不飽和鍵之基團之化合物或卡多（cardo）樹脂。

【0235】 另外，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 號公報中所記

載之特定的不飽和化合物或日本特開平 02-025493 號公報中所記載之乙烯基膦酸系化合物等。又，亦能夠使用日本特開昭 61-022048 號公報中所記載之包含全氟烷基之化合物。另外，亦能夠使用在日本接著協會誌 vol.20、No.7、第 300～308 頁（1984 年）中作為光聚合性單體及寡聚物而介紹者。

【0236】 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 段中所記載之化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0087～0131 段中所記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0237】 又，在日本特開平 10-062986 號公報中作為式(1)及式(2)而與其具體例一同記載之、使環氧乙烷或環氧丙烷加成在多官能醇上之後進行了(甲基)丙烯酸酯化之化合物亦能夠用作自由基交聯劑。

【0238】 另外，日本特開 2015-187211 號公報的 0104～0131 段中所記載之化合物亦能夠用作自由基交聯劑，該等內容被編入本說明書中。

【0239】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-330；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、二新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-320；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造，A-TMMT；Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-310；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD DPHA；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造，A-DPH；Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）及該等的（甲基）丙烯酸酯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型。

【0240】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可以舉出 Sartomer

第 95 頁，共 168 頁(發明說明書)

Company, Inc.製造之作為具有 4 個伸乙氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯之 SR-494、作為具有 4 個伸乙氧基鏈之 2 官能甲基丙烯酸酯的 Sartomer Company, Inc.製造之 SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造之作為具有 6 個戊烯氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有 3 個異丁烯氧基鏈之 3 官能丙烯酸酯的 TPA-330、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140 (Nippon Paper Industries Co.,Ltd.製造)、NK Ester M-40G、NK Ester 4G、NK Ester M-9300、NK Ester A-9300、UA-7200 (Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造)、DPHA-40H (Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600 (Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製造)、BLEMMER PME400 (NOF CORPORATION 製造) 等。

【0241】 作為自由基交聯劑，如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 號公報中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。另外，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 號公報中所記載之在分子內具有胺基結構或硫化物結構之化合物。

【0242】 自由基交聯劑亦可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯劑。具有酸基之自由基交聯劑係脂肪族多羟基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羟基化合物的未反應的羟基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑為更佳。特佳為，在使非芳香族羧酸酐與脂

肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而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的化合物。作為市售品，例如作為 TOAGOSEI CO.,LTD.製造之多元酸改質丙烯酸寡聚物，可以舉出 M-510、M-520 等。

【0243】 具有酸基之自由基交聯劑的較佳酸值為 0.1~40mgKOH/g，特佳為 5~30mgKOH/g。若自由基交聯劑的酸值在上述範圍內，則製造上的操作性優異，進而，顯影性優異。又，聚合性良好。另一方面，在進行鹼顯影時的顯影速度的觀點上，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。上述酸值依據 JIS K 0070：1992 的記載進行測定。

【0244】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點而言，本發明的硬化性樹脂組成物使用 2 官能的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。作為具體的化合物，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、PEG200 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 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，以及具有胺基甲

酸酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能的甲基丙烯酸酯。該等根據需要能夠混合使用兩種以上。另外，例如 PEG200 二丙烯酸酯係指聚乙二醇二丙烯酸酯且聚乙二醇鏈的式量為 200 左右者。

又，從抑制圖案的彈性模數控制所伴隨之翹曲之觀點而言，作為自由基交聯劑，能夠較佳地使用單官能自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可以較佳地使用（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸 2-羥基乙酯、（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）丙烯酸醯胺、（甲基）丙烯酸縮水甘油酯、聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇單（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸衍生物、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺等 N-乙基化合物類、烯丙基縮水甘油醚、鄰苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等烯丙基化合物類等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物亦為較佳。

【0245】 當含有自由基交聯劑的情況下，其含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係超過 0 質量%且 60 質量%以下為較佳。下限係 5 質量%以上為更佳。上限係 50 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。

【0246】 自由基交聯劑可以單獨使用一種，但亦可以混合使用兩種以上。當併用兩種以上的情況下，其合計量成為上述範圍為較佳。

【0247】 <其他交聯劑>

本發明的硬化性樹脂組成物包含與上述自由基交聯劑不同之其他交聯

劑為較佳。

在本發明中，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感光劑的感光而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產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而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產物之間形成共價鍵之反應之基團之化合物為較佳。

上述酸或鹼係在曝光製程中從作為感光劑之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，具有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少一種基團之化合物為較佳，具有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少一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，例如可以舉出具有使甲醛或甲醛和醇與三聚氰胺、甘脲、脲、仲烷基脲、苯并胍胺等含有胺基之化合物進行反應而用羥甲基或烷氧基甲基取代了上述胺基的氮原子之結構之化合物。該等化合物之製造方法，沒有特別限定，只要係具有與藉由上述方法製造之化合物相同之結構之化合物即可。又，亦可以為該等化合物的羥甲基彼此自縮合而成之寡聚物。

將作為上述含有胺基之化合物而使用了三聚氰胺之交聯劑稱為三聚氰胺系交聯劑，使用了甘脲、脲或仲烷基脲之交聯劑稱為脲系交聯劑，將使用了仲烷基脲之交聯劑稱為仲烷基脲系交聯劑，將使用了苯并胍胺之交聯劑稱為苯并胍胺系交聯劑。

在該等之中，本發明的硬化性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一種化合物為較佳，包含選自包括後述之甘脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中之至少一種化合物為更佳。

【0248】 作為三聚氰胺系交聯劑的具體例，可以舉出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺等。

【0249】 作為脲系交聯劑的具體例，例如可以舉出：單羥基甲基化甘脲、二羥基甲基化甘脲、三羥基甲基化甘脲、四羥基甲基化甘脲、單甲氧基甲基化甘脲，二甲氧基甲基化甘脲、三甲氧基甲基化甘脲、四甲氧基甲基化甘脲、單甲氧基甲基化甘脲、二甲氧基甲基化甘脲、三甲氧基甲基化甘脲、四乙氧基甲基化甘脲、單丙氧基甲基化甘脲、二丙氧基甲基化甘脲、三丙氧基甲基化甘脲、四丙氧基甲基化甘脲、單丁氧基甲基化甘脲、二丁氧基甲基化甘脲、三丁氧基甲基化甘脲或四丁氧基甲基化甘脲等甘脲系交聯劑，

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，

單羥基甲基化伸乙脲或二羥基甲基化伸乙脲、單甲氧基甲基化伸乙脲、二甲氧基甲基化伸乙脲、單乙氧基甲基化伸乙脲、二乙氧基甲基化伸乙脲、單丙氧基甲基化伸乙脲、二丙氧基甲基化伸乙脲、單丁氧基甲基化伸乙脲或二丁氧基甲基化伸乙脲等伸乙脲系交聯劑，

單羥基甲基化伸丙脲、二羥基甲基化伸丙脲、單甲氧基甲基化伸丙脲、二甲氧基甲基化伸丙脲、單乙氧基甲基化伸丙脲、二乙氧基甲基化伸丙脲、單丙氧基甲基化伸丙脲、二丙氧基甲基化伸丙脲、單丁氧基甲基化伸丙脲

或二丁氧基甲基化伸丙脲等伸丙脲系交聯劑，

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

【0250】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如可以舉出單羥基甲基化苯并胍胺、二羥基甲基化苯并胍胺、三羥基甲基化苯并胍胺、四羥基甲基化苯并胍胺、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。

【0251】 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一種基團之化合物，亦能夠較佳地使用將選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少一種基團直接鍵結於芳香環（較佳為苯環）之化合物。

作為該種化合物的具體例，可以舉出苯二甲醇、雙(羥基甲基)甲酚、雙(羥基甲基)二甲氧基苯、雙(羥基甲基)二苯醚、雙(羥基甲基)二苯甲酮、羥基甲基苯甲酸羥基甲基苯酯、雙(羥基甲基)聯苯、二甲基雙(羥基甲基)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酯、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。

【0252】 作為其他交聯劑，亦可以使用市售品，作為較佳的市售品，可以舉出 46DMOC、46DMOEP (以上為 ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造)、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. 製造)、NIKARAC (註冊商標，以下相同) MX-290、NIKARAC MX-280、NIKARAC MX-270、NIKARAC MX-279、NIKARAC MW-100LM、NIKARAC MX-750LM (以上為 Sanwa Chemical Co.,Ltd. 製造) 等。

【0253】 又，本發明的硬化性樹脂組成物包含選自包括環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并噁吡化合物之群組中之至少一種化合物作為其他交聯劑亦為較佳。

【0254】 [環氧化合物 (具有環氧基之化合物)]

作為環氧化合物，在 1 個分子中具有 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，且不產生源自交聯之脫水反應，因此不易產生膜收縮。因此，含有環氧化合物對於硬化性樹脂組成物的低溫

硬化及翹曲的抑制是有效的。

【0255】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步下降，又，能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基係指環氧乙烷的重複單元數為 2 以上者，重複單元數係 2~15 為較佳。

【0256】 作為環氧化合物的例子，能夠舉出雙酚 A 型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、六亞甲基二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇烴型環氧樹脂；聚丙二醇二縮水甘油醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂；聚甲基（縮水甘油氧基丙基）矽氧烷等含有環氧基之矽酮等，但並不限定於該等。具體而言，可以舉出 EPICLON（註冊商標）850-S、EPICLON（註冊商標）HP-4032、EPICLON（註冊商標）HP-7200、EPICLON（註冊商標）HP-820、EPICLON（註冊商標）HP-4700、EPICLON（註冊商標）EXA-4710、EPICLON（註冊商標）HP-4770、EPICLON（註冊商標）EXA-859CRP、EPICLON（註冊商標）EXA-1514、EPICLON（註冊商標）EXA-4880、EPICLON（註冊商標）EXA-4850-150、EPICLON（註冊商標）EXA-4850-1000、EPICLON（註冊商標）EXA-4816、EPICLON（註冊商標）EXA-4822、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、Rika Resin（註冊商標）BEO-20E（以上為商品名，DIC Corporation 製造）、Rika Resin（註冊商標）BEO-60E、Rika Resin（註冊商標）HBE-100、Rika Resin（註冊商標）DME-100、Rika

Resin（註冊商標）L-200（商品名，New Japan Chemical Co.,Ltd.製造）、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S（以上為商品名，ADEKA CORPORATION 製造）、CELLOXIDE（註冊商標）2021P、2081、2000、3000、EHPE3150、EPOLEAD（註冊商標）GT400、CELVENUS（註冊商標）B0134、B0177（以上為商品名，Daicel Corporation 製造）、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.製造）等。

【0257】 〔氧雜環丁烷化合物（具有氧雜環丁基之化合物）〕

作為氧雜環丁烷化合物，能夠舉出在 1 個分子中具有 2 個以上的氧環丁烷環之化合物、3-乙基-3-羥基甲基氧環丁烷、1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧環丁烷、1,4-苯二羧酸-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]酯等。作為具體例，能夠較佳地使用 TOAGOSEI CO.,LTD.製造之 ARON OXETANE 系列(例如，OXT-121、OXT-221、OXT-191、OXT-223)，該等可以單獨使用或者混合兩種以上。

【0258】 〔苯并噁吡化合物（具有苯并噁唑基之化合物）〕

苯并噁吡化合物由於源自開環加成反應之交聯反應而在硬化時不產生脫氣，且進一步減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此為較佳。

【0259】 作為苯并噁吡化合物的較佳例，可以舉出 B-a 型苯并噁吡、B-m 型苯并噁吡 P-d 型苯并噁吡 F-a 型苯并噁吡(以上為商品名，SHIKOKU

CHEMICALS CORPORATION 製造)、多羥基苯乙烯樹脂的苯并噁吡加成物、苯酚酚醛清漆型二氫苯并噁吡化合物。該等可以單獨使用或者混合兩種以上。

【0260】 其他交聯劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 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一種，亦可以含有兩種以上。當含有兩種以上的其他交聯劑的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

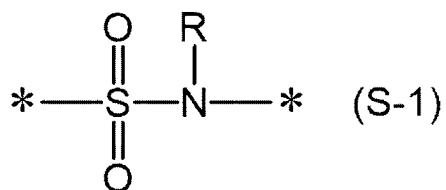
【0261】 <具有磺醯胺結構之化合物、具有硫脲結構之化合物>

從提高對所得之圖案的基材的密接性的觀點而言，本發明的硬化性樹脂組成物進一步包含選自包括具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物之群組中之至少一種化合物為較佳。

【0262】 [具有磺醯胺結構之化合物]

磺醯胺結構為下述式 (S-1) 所表示之結構。

[化學式 46]



在式 (S-1) 中，R 表示氫原子或有機基團，R 可以與其他結構鍵結而形成環結構，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

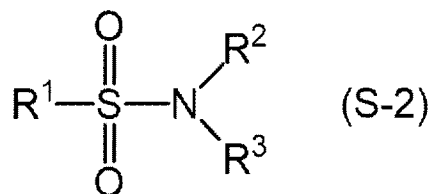
上述 R 係與下述式 (S-2) 中的 R² 相同的基團為較佳。

具有磺醯胺結構之化合物可以為具有 2 個以上磺醯胺結構之化合物，

具有 1 個以上磺醯胺結構之化合物為較佳。

【0263】 具有磺醯胺結構之化合物係由下述式 (S-2) 表示之化合物為較佳。

[化學式 47]



在式 (S-2) 中， R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團， R^1 、 R^2 及 R^3 中的 2 個以上可以相互鍵結而形成環結構。

R^1 、 R^2 及 R^3 分別獨立地表示 1 價有機基團為較佳。

作為 R^1 、 R^2 及 R^3 的例子，可以舉出氫原子或烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲矽烷基、烷氧基甲矽烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基、或者將該等組合 2 個以上之基團等。

作為上述烷基，碳數 1~10 的烷基為較佳，碳數 1~6 的烷基為更佳。作為上述烷基，例如，可以舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、異丙基、2-乙基己基等。

作為上述環烷基，碳數 5~10 的環烷基為較佳，碳數 6~10 的環烷基為更佳。作為上述環烷基，例如，可以舉出環丙基、環丁基、環戊基及環己基等。

作為上述烷氧基，碳數 1~10 的烷氧基為較佳，碳數 1~5 的烷氧基為更佳。作為上述烷氧基，可以舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及戊氧基等。

作為上述烷氧基甲矽烷基，碳數 1~10 的烷氧基甲矽烷基為較佳，碳數 1~4 的烷氧基甲矽烷基為更佳。作為上述烷氧基甲矽烷基，可以舉出甲氧基甲矽烷基、乙氧基甲矽烷基、丙氧基甲矽烷基及丁氧基甲矽烷基等。

作為上述芳基，碳數 6~20 的芳基為較佳，碳數 6~12 的芳基為更佳。上述芳基可具有烷基等取代基。作為上述芳基，可以舉出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等。

作為上述雜環基，可以舉出從三唑環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡唑環、異嘔唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、哌啶環、哌啶、哌吡環、嗎啉環、二氫哌喃環、四氫哌喃環、三吡環等雜環結構去除 1 個氫原子之基團等。

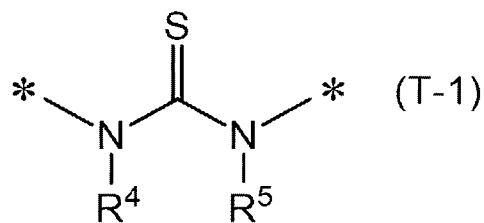
【0264】 該等之中， R^1 係芳基且 R^2 及 R^3 分別獨立地為氫原子或烷基之化合物為較佳。

【0265】 作為具有磺醯胺結構之化合物的例子，可以舉出苯磺醯胺、二甲基苯磺醯胺、N-丁基苯磺醯胺、磺胺、鄰甲苯磺醯胺、對甲苯磺醯胺、羥基萘基磺醯胺、萘基-1-磺醯胺、萘基-2-磺醯胺、間硝基苯磺醯胺、對氯苯磺醯胺、甲磺醯胺、N,N-二甲基甲磺醯胺、N,N-二甲基乙磺醯胺、N,N-二乙基甲磺醯胺、N-甲氧基甲磺醯胺、N-十二烷基甲磺醯胺、N-環己基-1-丁磺醯胺、2-胺基乙磺醯胺等。

【0266】 〔具有硫脲結構之化合物〕

硫脲結構為下述式 (T-1) 所表示之結構。

[化學式 48]



在式 (T-1) 中， R^4 及 R^5 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團， R^4 及 R^5 可以鍵結而形成環， R^4 可以與*所鍵結之其他結構鍵結而形成環結構， R^5 可以與*所鍵結之其他結構鍵結而形成環結構，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

【0267】 R^4 及 R^5 分別獨立地為氫原子為較佳。

作為 R^4 及 R^5 的例子，可以舉出氫原子或烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲矽烷基、烷氧基甲矽烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基或將該等組合 2 個以上之基團等。

作為上述烷基，碳數 1~10 的烷基為較佳，碳數 1~6 的烷基為更佳。作為上述烷基，例如，可以舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、異丙基、2-乙基己基等。

作為上述環烷基，碳數 5~10 的環烷基為較佳，碳數 6~10 的環烷基為更佳。作為上述環烷基，例如，可以舉出環丙基、環丁基、環戊基及環己基等。

作為上述烷氧基，碳數 1~10 的烷氧基為較佳，碳數 1~5 的烷氧基為更佳。作為上述烷氧基，可以舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及戊氧基等。

作為上述烷氧基甲矽烷基，碳數 1~10 的烷氧基甲矽烷基為較佳，碳數 1~4 的烷氧基甲矽烷基為更佳。作為上述烷氧基甲矽烷基，可以舉出甲

氧基甲矽烷基、乙氧基甲矽烷基、丙氧基甲矽烷基及丁氧基甲矽烷基等。

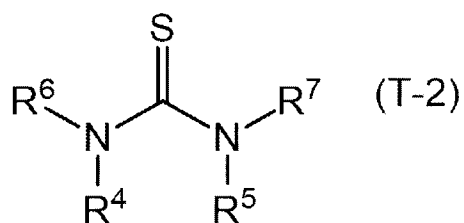
作為上述芳基，碳數 6~20 的芳基為較佳，碳數 6~12 的芳基為更佳。
上述芳基可具有烷基等取代基。作為上述芳基，可以舉出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等。

作為上述雜環基，可以舉出從三唑環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡唑環、異嘔唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡嗪環、哌啶環、哌啶、哌嗪環、嗎啉環、二氫哌喃環、四氫哌喃環、三吡環等雜環結構去除 1 個氫原子之基團等。

具有硫脲結構之化合物可以為具有 2 個以上硫脲結構之化合物，但具有 1 個硫脲結構之化合物為較佳。

【0268】 具有硫脲結構之化合物為下述式 (T-2) 所表示之化合物為較佳。

[化學式 49]



在式 (T-2) 中， $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團， $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 中的至少 2 個可以相互鍵結而形成環結構。

【0269】 在式 (T-2) 中， R^4 及 R^5 與式 (T-1) 中的 R^4 及 R^5 同義，較佳態樣亦相同。

在式 (T-2) 中， R^6 及 R^7 分別獨立地為 1 價有機基團為較佳。

在式 (T-2) 中， R^6 及 R^7 中的 1 價有機基團的較佳態樣與式 (T-1) 中

的 R^4 及 R^5 中的 1 價有機基團的較佳態樣相同。

【0270】 作為具有硫脲結構之化合物的例子，可以舉出 N-乙醯基硫脲、N-烯丙基硫脲、N-烯丙基-N'-（2-羥基乙基）硫脲、1-金剛烷基硫脲、N-苯甲醯基硫脲、N,N'-二苯硫脲、1-苄基-苯硫脲、1,3-二丁基硫脲、1,3-二異丙基硫脲、1,3-二環己基硫脲、1-（3-（三甲氧基甲矽烷基）丙基）-3-甲基硫脲、三甲基硫脲、四甲基硫脲、N,N-二苯硫脲、乙烯硫脲（2-咪唑啉硫酮）、卡比嗎唑（Carbimazole）、1,3-二甲基-2-硫代乙內醯脲等。

【0271】 [含量]

相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總質量之、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物的合計含量係 0.05~10 質量%為較佳，0.1~5 質量%為更佳，0.2~3 質量%為進一步較佳。

本發明的硬化性樹脂組成物可以僅包含一種選自包括具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物之群組中之化合物，亦可以包含兩種以上。僅包含一種的情況下，該化合物的含量在上述範圍內，包含兩種以上的情況下，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0272】 <遷移抑制劑>

本發明的硬化性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層（金屬配線）之金屬離子向感光膜內移動。

【0273】 作為遷移抑制劑並沒有特別限制，可以舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、三唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、哌啶環、

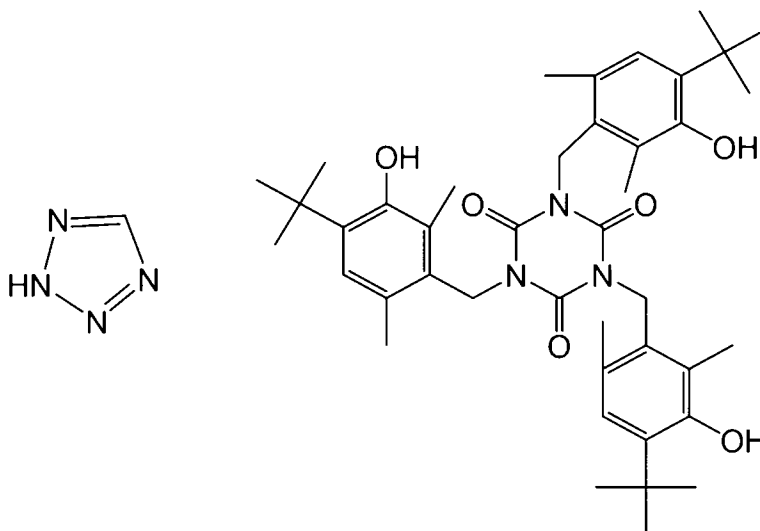
哌啶環、嗎啉環、2H-吡喃環及 6H-吡喃環、三吡啶環) 之化合物、硫脲類及具有氫硫基之化合物、受阻苯酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑等四唑系化合物。

【0274】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0275】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中所記載之防銹劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073～0076 段中所記載之化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中所記載之化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114 段、0116 段及 0118 段中所記載之化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中所記載之化合物等。

【0276】 作為遷移抑制劑的具體例，能夠舉出下述化合物。

【0277】 [化學式 50]



【0278】 當硬化性樹脂組成物具有遷移抑制劑的情況下，遷移抑制劑的含量相對於硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.01～5.0 質量% 為較佳，

0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

【0279】 遷移抑制劑可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當遷移抑制劑為兩種以上的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0280】 <聚合抑制劑>

本發明的硬化性樹脂組成物包含聚合抑制劑為較佳。

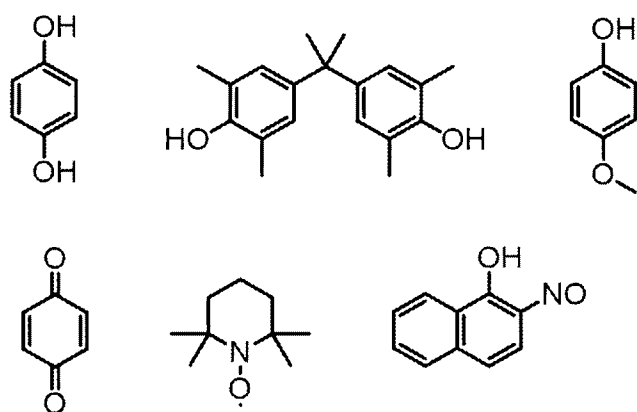
【0281】 作為聚合抑制劑，例如可以較佳地使用氫醌、鄰甲氧基苯酚、甲氧基氫醌、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、對第三丁基鄰苯二酚（第三丁基鄰苯二酚）、1,4-苯醌、二苯基-對苯醌、4,4'-硫代雙（3-甲基-6-第三丁基苯酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-第三丁基苯酚）、N-亞硝基-N-苯基脛胺鋁鹽、啡噻吡、N-亞硝基二苯胺、N-苯基蔡基胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-蔡酚、2-亞硝基-1-蔡酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺基丙基胺基)苯酚、N-亞硝基苯基脛基胺第一銻鹽、N-亞硝基-N-(1-蔡基)脛基胺銨鹽、雙（4-羥基-3,5-第三丁基）苯基甲烷、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基自由基、啡噻吡、1,1-二苯基-2-吡咯肼、二丁基二硫代胺基甲酸銅(II)、硝基苯、N-亞硝基-N-苯基脛胺鋁鹽、N-亞硝基-N-苯基脛基胺銨鹽、N,N'-二苯基-對伸苯基二胺、2,4-二-第三丁基苯酚、二-第三丁基脛基甲苯、1,4-蔡醌等。又，亦能夠使用日本特開 2015-127817 號公報的 0060 段中所記載之聚合抑制劑及國際公開第 2015/125469 號的 0031～0046 段中所記載之化合物。

【0282】 又，能夠使用下述化合物。

第 112 頁，共 168 頁(發明說明書)

108412pif1_主修 1_無劃線

【0283】 [化學式 51]



【0284】 當本發明的硬化性樹脂組成物具有聚合抑制劑的情況下，聚合抑制劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，可以舉出 0.01～20.0 質量%，0.01～5 質量%為較佳，0.02～3 質量%為更佳，0.05～2.5 質量%為進一步較佳。

【0285】 聚合抑制劑可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

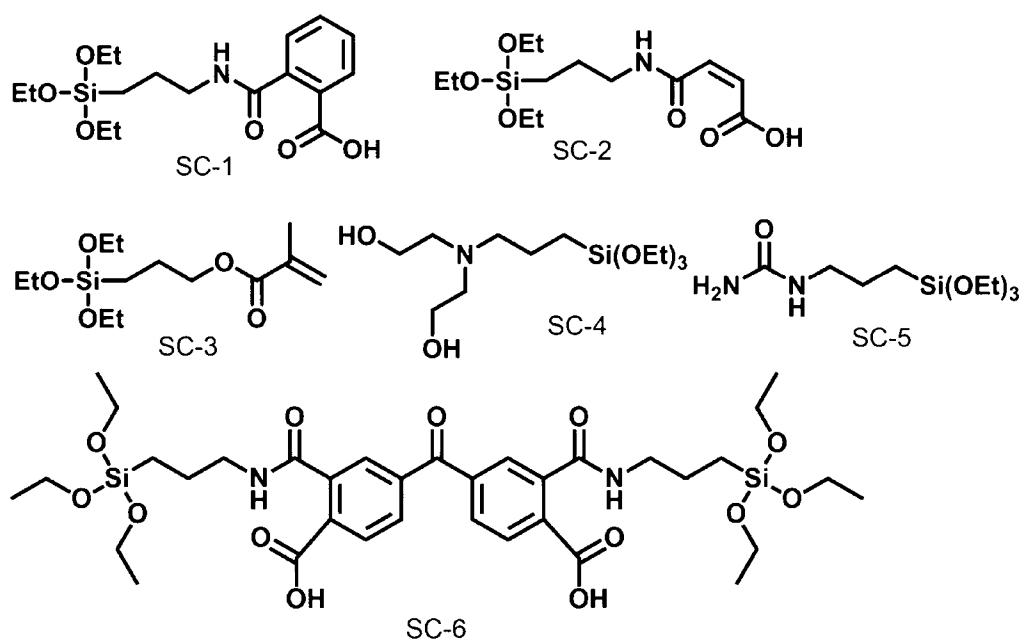
【0286】 <金屬接著性改良劑>

本發明的硬化性樹脂組成物包含用於提高與電極或配線等中所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，可以舉出矽烷偶合劑、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基脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、 β 酮酸酯（ β keto ester）化合物、胺基化合物等。

【0287】 作為矽烷偶合劑的例子，可以舉出國際公開第 2015/199219 號的 0167 段中所記載之化合物、日本特開 2014-191002 號公報的 0062～0073 段中所記載之化合物、國際公開第 2011/080992 號的 0063～0071 段中所記載之化合物、日本特開 2014-191252 號公報的 0060～0061 段中所記載

之化合物、日本特開 2014-041264 號公報的 0045～0052 段中所記載之化合物、國際公開第 2014/097594 號的 0055 段中所記載之化合物。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中所記載，使用兩種以上的不同之矽烷偶合劑亦為較佳。又，矽烷偶合劑使用下述化合物亦為較佳。以下式中，Et 表示乙基。

【0288】 [化學式 52]



作為其他矽烷偶合劑，例如可以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-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油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

基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-（1,3-二甲基-亞丁基）丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三-（三甲氧基矽基丙基）異氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽基丙基丁二酸酐。該等能夠單獨使用一種或者組合使用兩種以上。

【0289】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如能夠舉出三（乙醯乙酸乙基）鋁、三（乙醯丙酮）鋁、乙醯乙酸乙基鋁二異丙酯等。

【0290】 作為金屬接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 2014-186186 號公報的 0046～0049 段中所記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中所記載之硫化物系化合物。

【0291】 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 0.1～30 質量份，更佳為 0.5～15 質量份的範圍，進一步較佳為 0.5～5 質量份的範圍。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改良劑可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當使用兩種以上的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0292】 <金屬接著性改良劑>

本發明的硬化性樹脂組成物包含用於提高與電極或配線等中所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，亦能夠使用日本特開 2014-186186 號公報的 0046～0049 段中所記載之化合

物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032~0043 段中所記載之硫化物系化合物。

【0293】 金屬接著性改良劑的含量相對於含有雜環之聚合物前驅物 100 質量份，較佳為 0.1~30 質量份，更佳為在 0.5~15 質量份的範圍內，進一步較佳為在 0.5~5 質量份的範圍內。藉由設為上述下限值以上，加熱製程後的圖案與金屬層的接著性變良好，藉由設為上述上限值以下，加熱製程後的硬化物的耐熱性、機械特性變良好。金屬接著性改良劑可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當使用兩種以上的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0294】 <其他添加劑>

本發明的硬化性樹脂組成物在可得到本發明的效果之範圍內，根據需要，能夠配合各種添加物，例如增感劑、鏈轉移劑、界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、無機粒子、硬化劑、硬化觸媒、填充劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑等。當配合該等添加劑的情況下，其合計配合量設為硬化性樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0295】 [增感劑]

本發明的硬化性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硬化促進劑、熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸而產生電子轉移、能量轉移、發熱等作用。藉此，熱硬化促進劑、熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑發生化學變化而分解，從而生成自由基、酸或鹼。

作為增感劑，例如可以舉出米其勒酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、

2,5-雙(4'-二乙胺基亞苳基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苳基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苳基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙胺基)查耳酮、對二甲基胺基苯亞烯丙基二氫茛酮、對二甲基胺基亞苳基二氫茛酮、2-(對二甲基胺基苯基亞聯苯基)-苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基伸乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基伸乙烯基)異萘基噻唑、1,3-雙(4'-二甲基胺基亞苳基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙胺基亞苳基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-苳氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、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、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-嗎啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(對二甲基胺基苯甲醯基)苯乙烯、二苯基乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。

作為增感劑，亦可以使用增感色素。

關於增感色素的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0161~0163 段的記載，該內容被編入本說明書中。

【0296】 當本發明的硬化性樹脂組成物包含增感劑的情況下，增感劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.01~20 質量%為較佳，0.1~15 質量%為更佳，0.5~10 質量%為進一步較佳。增感劑可

以單獨使用一種，亦可以併用兩種以上。

【0297】 〔鏈轉移劑〕

本發明的硬化性樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在分子詞典第三版（高分子學會編，2005 年）第 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 SH、PH、SiH 及 GeH 之化合物群組。該等能夠將氫供應給低活性的自由基而生成自由基，或者在氧化之後藉由去質子而生成自由基。尤其能夠較佳地使用硫醇化合物。

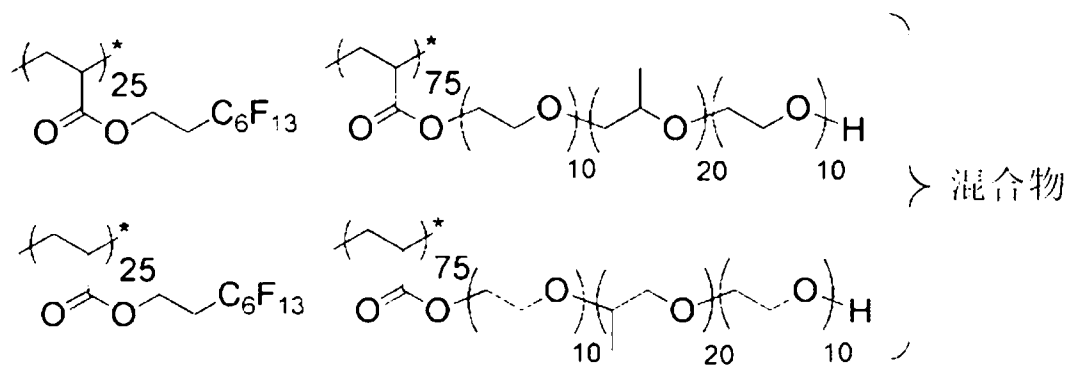
【0298】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中所記載之化合物。

【0299】 當本發明的硬化性樹脂組成物具有鏈轉移劑的情況下，鏈轉移劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，係 0.01～20 質量份為較佳，1～10 質量份為更佳，1～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當鏈轉移劑為兩種以上的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0300】 〔界面活性劑〕

從進一步提高塗佈性的觀點而言，本發明的硬化性樹脂組成物中可以添加界面活性劑。作為界面活性劑，能夠使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。又，下述界面活性劑亦為較佳。下述式中，表示主鏈的重複單元之括號表示各重複單元的含量（莫耳%），表示側鏈的重複單元之括號表示各重複單元的重複數。

[化學式 53]



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

關於氟系界面活性劑，亦能夠將在側鏈中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，可以舉出日本特開 2010-164965 號公報的 0050～0090 段及 0289～0295 段中所記載之化合物，例如 DIC Corporation 製造之 MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K 等。

【0301】 氟系界面活性劑中的氟含有率係 3～40 質量%為較佳，更佳為 5～30 質量%，特佳為 7～25 質量%。在塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的觀點上，氟含有率在該範圍內的氟系界面活性劑為有效，在組成物中之溶解性亦良好。

【0302】 作為矽酮系界面活性劑，例如可以舉出 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.製造)、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上為 Momentive Performance Materials Inc.製造)、KP341、KF6001、KF6002(以上為 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造)、BYK307、BYK323、BYK330(以上為 BYK Chemie

GmbH 製造) 等。

【0303】 作為烴系界面活性劑，例如可以舉出 PIONIN A-76、New Kalgen 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.製造) 等。

【0304】 作為非離子型界面活性劑，可以舉出甘油、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、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、Pluronic(註冊商標) L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(BASF 公司製造)、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1(BASF 公司製造)、Solsperse 20000(Lubrizol Japan Limited.製造)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.製造)、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315(Takemoto Oil & Fat Co.,Ltd.製造)、Olfine E1010、Surfynol 104、400、440(Nissin Chemical Co.,Ltd.製造) 等。

【0305】 作為陽離子型界面活性劑，具體而言，可以舉出有機矽氧烷聚合物 KP341(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合物 Polyflow No.75、No.77、No.90、No.95(Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製造)、W001(Yusho Co.,Ltd.製造) 等。

【0306】 作為陰離子型界面活性劑，具體而言，可以舉出 W004、W005、W017(Yusho Co.,Ltd.製造)、SANDET BL(SANYO KASEI CO.,LTD.製造)等。

【0307】 當本發明的硬化性樹脂組成物具有界面活性劑的情況下，界面活性劑的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.001～2.0 質量%為較佳，更佳為 0.005～1.0 質量%。界面活性劑可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當界面活性劑為兩種以上的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0308】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止由氧引起之聚合阻礙，本發明的硬化性樹脂組成物可以添加如二十二酸或二十二酸醯胺那樣的高級脂肪酸衍生物而使其在塗佈後的乾燥過程中不均勻地分佈於硬化性樹脂組成物的表面。

【0309】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中所記載之化合物。

【0310】 當本發明的硬化性樹脂組成物具有高級脂肪酸衍生物的情況下，高級脂肪酸衍生物的含量相對於本發明的硬化性樹脂組成物的總固體成分，係 0.1～10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以僅為一種，亦可以為兩種以上。當高級脂肪酸衍生物為兩種以上的情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0311】 〔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、硫化鋁、玻璃等。

【0312】 作為上述無機粒子的平均粒徑，係 $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$ 為較佳， $0.02\sim 1.5\mu\text{m}$ 為更佳， $0.03\sim 1.0\mu\text{m}$ 為進一步較佳， $0.04\sim 0.5\mu\text{m}$ 為特佳。

若上述無機粒子的平均粒徑小於 $0.01\mu\text{m}$ ，則有時上述硬化膜的機械特性會劣化。又，若上述無機粒子的平均粒徑超過 $2.0\mu\text{m}$ ，則有時解析度因曝光光的散射而下降。

【0313】 〔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、經取代之丙烯腈系、三吡系等紫外線吸收劑。

作為水楊酸酯系紫外線吸收劑的例子，可以舉出水楊酸苯酯、水楊酸對辛基苯酯、水楊酸對第三丁基苯酯等，作為二苯甲酮系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 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，可以舉出 2-(2'-羥基-3',5'-二-第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-第三丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-第三戊基-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-第三丁基苯基)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。

【0314】 作為經取代之丙烯腈系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 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。另外，作為三吡系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-[4-[(2-羥基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[4-[(2-羥基-3-十三烷氧基丙基)氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡等單(羥基苯基)三吡化合物；2,4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(2-羥基-3-甲基-4-丙氧基苯基)-6-(4-甲基苯基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(2-羥基-3-甲基-4-己氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡等雙(羥基苯基)三吡化合物；2,4-雙(2-羥基-4-丁氧基苯基)-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三吡、2,4,6-三(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三吡、2,4,6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基丙氧基)苯基]-1,3,5-三吡等三(羥基苯基)三吡化合物等。

【0315】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用一種，亦可以組合使用兩種以上。

本發明的組成物可以包含或不包含紫外線吸收劑，但當包含紫外線吸收劑的情況下，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，係 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。

【0316】 〔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，即使在低溫下硬化之情況下，亦能夠形成耐藥品性優異之樹脂層。

【0317】 作為能夠使用之有機鈦化合物，可以舉出在鈦原子上經由共價鍵或離子鍵鍵結有有機基團者。

將有機鈦化合物的具體例示於以下的 I) ~ VII)：

I) 鈦螯合化合物：其中，從負型感光性樹脂組成物的保存穩定性良好、可得到良好的硬化圖案之角度來看，具有 2 個以上的烷氧基之鈦螯合化合物為更佳。具體例為雙（三乙醇胺）二異丙醇鈦、雙（2,4-戊二酸酯）二（正丁氧基）鈦、雙（2,4-戊二酸酯）二異丙氧基鈦、雙（四甲基庚二酸酯）二異丙氧基鈦、雙（乙酸乙酯）二異丙氧基鈦等。

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、四甲醇鈦、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、四硬脂醇鈦、四[雙{2,2-（烯丙氧基甲基）丁氧基}]鈦等。

III) 二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙（ η^5 -2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦、雙（ η^5 -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（二辛基磷酸酯）異丙氧基鈦、三（十二烷基苯磺酸酯）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烷基苯磺醯基鈦酸酯等。

【0318】 其中，作為有機鈦化合物，從發揮更良好的耐藥品性之觀點

而言，選自包括上述 I) 鈦螯合化合物、II) 四烷氧基鈦化合物及 III) 二茂鈦化合物之群組中之至少一種化合物為較佳。尤其，雙(乙基乙醯乙酸酯)二異丙氧基鈦、四(正丁氧基)鈦及雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦為較佳。

【0319】 當配合有機鈦化合物的情況下，其配合量相對於環化樹脂的前驅物 100 質量份，係 0.05~10 質量份為較佳，更佳為 0.1~2 質量份。當配合量為 0.05 質量份以上的情況下，在所得之硬化圖案中顯現良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，當為 10 質量份以下的情況下，組成物的保存穩定性優異。

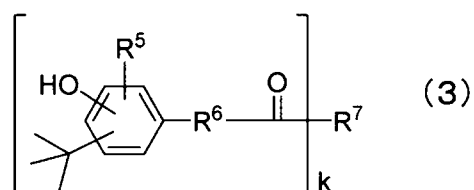
【0320】 [抗氧化劑]

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延展特性或與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可以舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作為酚化合物，能夠使用作為酚系抗氧化劑而已知之任意的酚化合物。作為較佳的酚化合物，可以舉出受阻酚化合物。在與酚性羥基鄰接之部位(鄰位)具有取代基之化合物為較佳。作為前述取代基，碳數 1~22 的經取代或未經取代之烷基為較佳。又，抗氧化劑係在同一分子內具有酚基和亞磷酸酯基之化合物亦為較佳。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，可以舉出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷雜庚英(dioxaphosphepin)-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二噁磷雜庚英-2-基)氧基]乙基]胺、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯酚)亞磷酸乙酯等。作為抗氧化劑的市售品，例如可以舉出

ADKSTAB AO-20、ADKSTAB AO-30、ADKSTAB AO-40、ADKSTAB AO-50、ADKSTAB AO-50F、ADKSTAB AO-60、ADKSTAB AO-60G、ADKSTAB AO-80、ADKSTAB AO-330（以上為 ADEKA CORPORATION 製造）等。

又，抗氧化劑亦能夠使用日本專利第 6268967 號公報的段落號 0023～0048 中所記載之化合物。又，本發明的組成物根據需要可以含有潛在抗氧化劑。作為潛在抗氧化劑，可以舉出作為抗氧化劑發揮作用之部位被保護基保護，且藉由在 100～250℃ 下加熱或者在酸/鹼觸媒存在下於 80～200℃ 下加熱而保護基脫離從而作為抗氧化劑發揮作用之化合物。作為潛在抗氧化劑，可以舉出國際公開第 2014/021023 號、國際公開第 2017/030005 號、日本特開 2017-008219 號公報中所記載之化合物。作為潛在抗氧化劑的市售品，可以舉出 ADEKA ARKLS GPA-5001（ADEKA CORPORATION 製造）等。作為較佳的抗氧化劑的例子，可以舉出 2,2-硫代雙（4-甲基-6-第三丁基苯酚）、2,6-二-第三丁基苯酚及通式（3）所表示之化合物。

【0321】 [化學式 54]



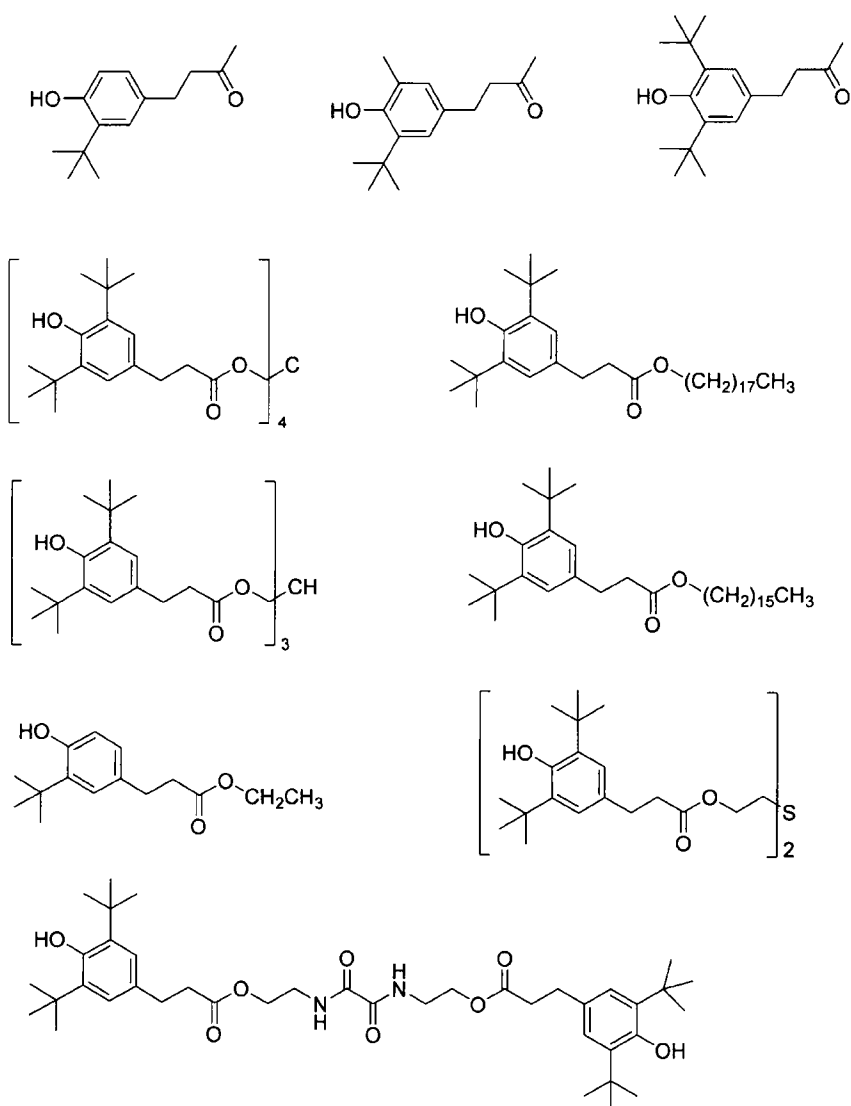
【0322】 通式（3）中，R⁵ 表示氫原子或碳數 2 以上的烷基，R⁶ 表示碳數 2 以上的伸烷基。R⁷ 表示碳數 2 以上的伸烷基、包含 O 原子及 N 原子中的至少任一種之 1～4 價的有機基團。k 表示 1～4 的整數。

【0323】 通式（3）所表示之化合物抑制樹脂的脂肪族基或酚性羥基的氧化劣化。又，藉由對金屬材料的防銹作用，能夠抑制金屬氧化。

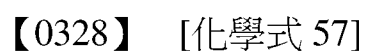
【0324】 由於能夠同時作用於樹脂和金屬材料，因此 k 係 2~4 的整數為更佳。作為 R^7 ，可以舉出烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲矽烷基、烷氧基甲矽烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基、-O-、-NH-、-NHNH-、將該等組合而成者等，並且可以進一步具有取代基。其中，從在顯影液中的溶解性或金屬密接性的觀點而言，具有烷基醚、-NH-為較佳，從與樹脂的相互作用和基於金屬錯合形成之金屬密接性的觀點而言，-NH-為更佳。

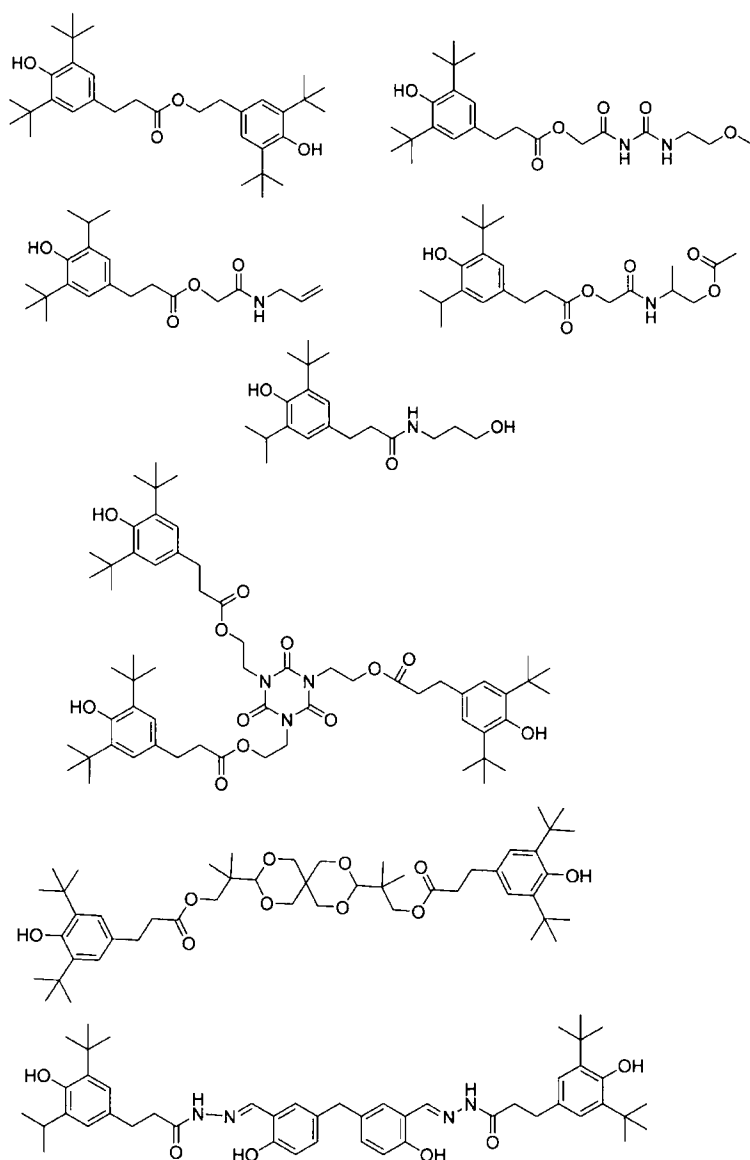
【0325】 作為下述通式（3）所表示之化合物的例子，可以舉出以下者，但並不限於下述結構。

【0326】 [化學式 55]

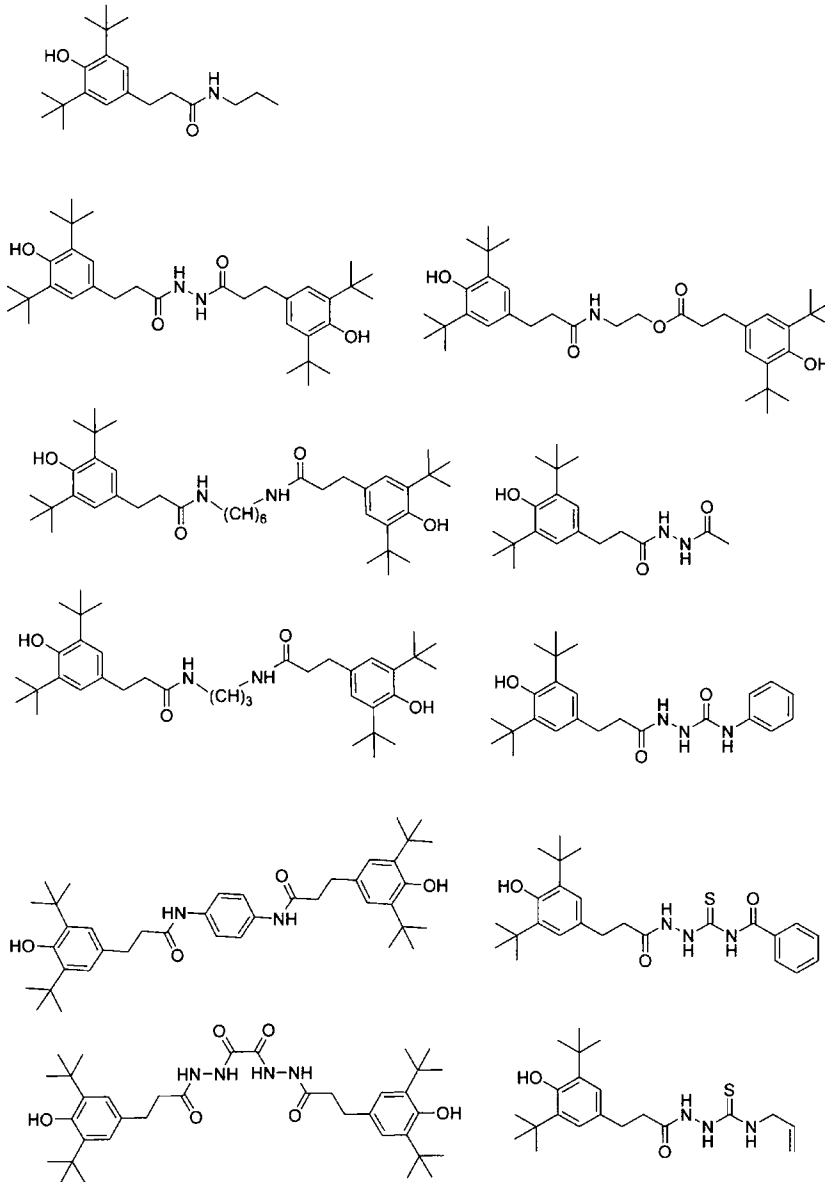


【0327】 [化學式 56]





【0329】 [化學式 58]



【0330】 抗氧化劑的添加量相對於樹脂，係 0.1～10 質量份為較佳，0.5～5 質量份為更佳。當添加量少於 0.1 質量份的情況下，難以得到提高可靠性試驗後的延展特性或對金屬材料的密接性之效果，又，當多於 10 質量份的情況下，有可能藉由與感光劑的相互作用而導致樹脂組成物的靈敏度下降。抗氧化劑可以僅使用一種，亦可以使用兩種以上。當使用兩種以上的情況下，該等的合計量在上述範圍內為較佳。

【0331】 <關於其他含有物質的限制>

從塗佈面性狀的觀點而言，本發明的硬化性樹脂組成物的水分含量小

於 5 質量%為較佳，小於 1 質量%為更佳，小於 0.6 質量%為進一步較佳。
作為維持水分的含量之方法，可以舉出調整在保管條件下之濕度、降低收容容器的空隙率等。

【0332】 從絕緣性的觀點而言，本發明的硬化性樹脂組成物的金屬含量小於 5 質量 ppm（parts per million：百萬分率）為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為金屬，可以舉出鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、鉻、鎳等。當包含複數種金屬的情況下，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0333】 又，作為減少無意包含於本發明的硬化性樹脂組成物中之金屬雜質之方法，能夠舉出如下等方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明的硬化性樹脂組成物之原料；對構成本發明的硬化性樹脂組成物之原料進行過濾器過濾；在裝置內用聚四氟乙烯等進行加襯（lining）而在盡可能抑制污染之條件下進行蒸餾。

【0334】 在本發明的硬化性樹脂組成物中，若考慮作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點而言，鹵素原子的含量小於 500 質量 ppm 為較佳，小於 300 質量 ppm 為更佳，小於 200 質量 ppm 為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者係小於 5 質量 ppm 為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為鹵素原子，可以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。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可以較佳地舉出離子交換處理等。

【0335】 作為本發明的硬化性樹脂組成物的收容容器，能夠使用以往

公知的收容容器。又，作為容納容器，以抑制雜質混入原材料或硬化性組成物中為目的，使用將容器內壁由 6 種 6 層的樹脂構成之多層瓶或用 6 種樹脂製成 7 層結構之瓶亦為較佳。作為該種容器，例如可以舉出日本特開 2015-123351 號公報中所記載之容器。

【0336】 <硬化性樹脂組成物的用途>

本發明的硬化性樹脂組成物用於再配線層用層間絕緣膜的形成為較佳。

又，除此以外，亦能夠用於半導體器件的絕緣膜的形成或應力緩衝膜的形成等。

【0337】 <硬化性樹脂組成物的製備>

本發明的硬化性樹脂組成物能夠藉由混合上述各成分來進行製備。混合方法，並沒有特別限定，能夠利用以往公知的方法來進行。

【0338】 又，以去除硬化性樹脂組成物中的灰塵或微粒等異物為目的，進行使用過濾器之過濾為較佳。過濾器孔徑係 $1\mu\text{m}$ 以下為較佳， $0.5\mu\text{m}$ 以下為更佳， $0.1\mu\text{m}$ 以下為進一步較佳。另一方面，在生產性的觀點上， $5\mu\text{m}$ 以下為較佳， $3\mu\text{m}$ 以下為更佳， $1\mu\text{m}$ 以下為進一步較佳。過濾器的材質係聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。過濾器可以使用利用有機溶劑預先進行了洗淨者。在過濾器過濾製程中，可以將複數種過濾器串聯或並聯連接使用。當使用複數種過濾器的情況下，可以將孔徑或材質不同之過濾器組合使用。又，可以將各種材料過濾複數次。當過濾複數次的情況下，可以為循環過濾。又，可以藉由加壓而進行過濾。當藉由加壓而進行過濾的情況下，加壓壓力係 0.05MPa 以上且 0.3MPa 以下為較佳。另一方面，在生產

性的觀點上，0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下為較佳，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為進一步較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，還可以進行使用吸附材料之雜質的去除處理。亦可以將過濾器過濾和使用吸附材料之雜質去除處理進行組合。作為吸附材料，能夠使用公知的吸附材料。例如，可以舉出矽膠、沸石等無機系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

【0339】 （硬化膜、積層體、半導體器件及該等之製造方法）

接著，對硬化膜、積層體、半導體器件及該等之製造方法進行說明。

【0340】 本發明的硬化膜係將本發明的樹脂組成物硬化而成之硬化膜。硬化膜係圖案狀的硬化膜為較佳。本發明的硬化膜的膜厚例如能夠設為 0.5 μm 以上，亦能夠設為 1 μm 以上。又，作為上限值，能夠設為 100 μm 以下，亦能夠設為 30 μm 以下。

【0341】 可以將本發明的硬化膜積層 2 層以上、進而 3~7 層而製成積層體。本發明的積層體係包括 2 層以上的硬化膜且在任意的上述硬化膜彼此之間包括金屬層之態樣為較佳。例如，作為較佳者，可以舉出至少包括依次積層有第一硬化膜、金屬層、第二硬化膜這 3 個層之層結構之積層體。上述第一硬化膜及上述第二硬化膜均係本發明的硬化膜，作為較佳者，例如可以舉出上述第一硬化膜及上述第二硬化膜均為將本發明的樹脂組成物硬化而成之膜的態樣。用於形成上述第一硬化膜之本發明的樹脂組成物和用於形成上述第二硬化膜之本發明的樹脂組成物可以為組成相同之組成物，亦可以為組成不同之組成物。本發明的積層體中的金屬層可以較佳地用作再配線層等的金屬配線。

【0342】 作為能夠適用本發明的硬化膜之領域，可以舉出半導體器件的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可以舉出藉由蝕刻而對密封膜、基板材料（可撓性印刷基板的基底膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或如上所述之封裝用途的絕緣膜形成圖案等。關於該等的用途，例如能夠參閱 SCIENCE AND TECHNOLOGY CO.,LTD.“聚醯亞胺的高功能化與應用技術”2008 年 4 月、柿本雅明/監修、CMC Technical library“聚醯亞胺材料的基礎與開發”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 基礎與應用”NTS Inc.，2010 年 8 月等。

【0343】 又，本發明中的硬化膜亦能夠用於膠板印刷版或網版印刷版等印刷版的製造、在成形組件的蝕刻中的使用、電子學、尤其是微電子學中的保護漆及介電層的製造等。

【0344】 本發明的硬化膜之製造方法（以下，亦簡稱為“本發明之製造方法”。）包括將本發明的樹脂組成物適用於基材而形成膜（樹脂膜）之膜形成製程為較佳。

本發明的硬化膜之製造方法包括上述膜形成製程以及對上述膜進行曝光之曝光製程及對上述膜進行顯影之顯影製程為較佳。藉由上述曝光製程及顯影製程，可以得到硬化膜的圖案。

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

具體而言，包括以下的（a）～（d）的製程亦為較佳。

（a）將樹脂組成物適用於基材而形成膜（樹脂組成物層）之膜形成製程

(b) 在膜形成製程之後，對膜進行曝光之曝光製程

(c) 對經曝光之上述膜進行顯影之顯影製程

(d) 將經顯影之上述膜在 50~450℃ 下進行加熱之加熱製程

藉由在上述加熱製程中進行加熱，能夠使藉由曝光而硬化之樹脂層進一步硬化。在該加熱製程中，例如上述熱鹼產生劑分解而可得到足夠的硬化性。

【0345】 本發明的較佳實施形態之積層體之製造方法包括本發明的硬化膜之製造方法。本實施形態的積層體之製造方法按照上述硬化膜之製造方法形成硬化膜之後，進一步再次進行 (a) 的製程或 (a) ~ (c) 的製程或 (a) ~ (d) 的製程。尤其，將上述各製程依序進行複數次，例如 2 ~ 5 次 (亦即，合計為 3 ~ 6 次) 為較佳。藉由如此積層硬化膜，能夠製成積層體。在本發明中，尤其在設置有硬化膜之部分上或硬化膜之間、或設置有硬化膜之部分上和硬化膜之間設置金屬層為較佳。另外，在製造積層體時，無需反覆進行 (a) ~ (d) 的所有製程，如上所述，藉由至少進行複數次 (a)、較佳為 (a) ~ (c) 或 (a) ~ (d) 的製程，能夠得到硬化膜的積層體。

【0346】 <膜形成製程 (層形成製程)>

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

【0347】 基材的種類能夠根據用途適當地規定，可以為矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金屬基材、紙、SOG

(Spin On Glass：旋塗式玻璃)、TFT(薄膜電晶體)陣列基材、電漿顯示面板(PDP)的電極板等，並不受特別制約。又，該等基材可以在表面上設置有密接層或氧化層等層。在本發明中，尤其係半導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模製(mold)基材為更佳。

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

又，作為基材，例如可以使用板狀的基材(基板)。

基材的形狀，沒有特別限定，可以為圓形，亦可以為矩形，但矩形為較佳。

作為基材的尺寸，若為圓形，則例如直徑為 100~450mm，較佳為 200~450mm。若為矩形，則例如短邊的長度為 100~1000mm，較佳為 200~700mm。

【0348】 又，當在樹脂層的表面或金屬層的表面形成樹脂組成物層的情況下，樹脂層或金屬層成為基材。

【0349】 作為將樹脂組成物適用於基材之方法，塗佈為較佳。

【0350】 具體而言，作為所適用之方法，可以例示出浸塗法、氣刀塗佈法、簾式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠出塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法及噴墨法等。從樹脂組成物層的厚度的均勻性的觀點而言，更佳為旋塗法、狹縫塗佈法、噴塗法、噴墨法。藉由根據方法適當地調整固體成分濃度或塗佈條件，能夠得到所期望之厚度的樹脂層。又，亦能夠根據基材的形狀適當地選擇塗佈方法，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 500～2,000rpm 的轉速適用 10 秒～1 分鐘左右。

又，根據感光性樹脂組成物的黏度或要設定之膜厚，以 300～3,500rpm 的轉速適用 10～180 秒亦為較佳。又，為了得到膜厚的均勻性，亦能夠將複數種轉速進行組合而塗佈。

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

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

又，在基材的端部可以進行去除多餘的膜之製程。該種製程的例子可以舉出邊緣珠狀殘餘物沖洗(EBR)、氣刀(air knife)、背面沖洗(back rinse)等。

又，亦可以採用如下預濕製程：將樹脂組成物塗佈於基材之前，對基材塗佈各種溶劑，提高基材的潤濕性之後，塗佈樹脂組成物。

【0351】 <乾燥製程>

本發明之製造方法可以在膜形成製程（層形成製程）之後，包括用於去除溶劑而進行乾燥之製程。較佳的乾燥溫度為 50～150℃，70℃～130℃為更佳，90℃～110℃為進一步較佳。作為乾燥時間，可以例示出 30 秒～20 分鐘，1 分鐘～10 分鐘為較佳，3 分鐘～7 分鐘為更佳。

【0352】 <曝光製程>

本發明之製造方法可以包括對上述膜（樹脂組成物層）進行曝光之曝

光製程。曝光量只要能夠將樹脂組成物硬化，則沒有特別規定，例如以在波長 365nm 下的曝光能量換算計，照射 100~10,000mJ/cm² 為較佳，照射 200~8,000mJ/cm² 為更佳。

【0353】 曝光波長能夠在 190~1,000nm 的範圍內適當地規定，240~550nm 為較佳。

又，曝光光包含波長 365nm 或波長 405nm 的光為較佳，包含波長 405nm 的光為更佳。

【0354】 若以與光源的關係來說明曝光波長，則可以舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm 等）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓水銀燈、g 射線（波長 436nm）、h 射線（波長 405nm）、i 射線（波長 365nm）、寬（g、h、i 射線的 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的第二諧波 532nm 且第三諧波 355nm 等。對於本發明的樹脂組成物，尤其係基於高壓水銀燈之曝光為較佳，其中基於 i 射線之曝光為較佳。藉此，尤其可得到高曝光靈敏度。

又，在操作和生產性的觀點上，高壓水銀燈的寬（g、h、i 射線的 3 種波長）光源或半導體雷射 405nm 亦為較佳。

【0355】 又，關於曝光的方式，沒有特別限定，只要是由硬化性樹脂組成物構成之膜（感光膜）中的至少一部分被曝光之方式即可，可以舉出使用了光罩之曝光、基於雷射直接成像法之曝光等。

在本發明中，曝光製程中的曝光係基於雷射直接成像法之曝光的態樣

亦為較佳的態樣之一。

【0356】 <顯影製程>

本發明之製造方法可以包括對經曝光之膜（樹脂組成物層）進行顯影（對上述膜進行顯影）之顯影製程。藉由進行顯影來去除未被曝光之部分（非曝光部）。顯影方法只要能夠形成所期望之圖案，則沒有特別限制，例如可以舉出從噴嘴噴出顯影液、噴射噴霧、基材的顯影液浸漬等，可以較佳地利用從噴嘴噴出。在顯影製程中，能夠採用將顯影液連續地持續供給到基材之製程、在基材上以大致靜止之狀態保持顯影液之製程、用超音波等使顯影液振動之製程及將該等組合之製程等。

【0357】 顯影係使用顯影液來進行。顯影液只要能夠去除未被曝光之部分（非曝光部），則能夠無特別限制地使用。

作為顯影液，能夠使用包含有機溶劑之顯影液或鹼水溶液。

【0358】 在本發明中，顯影液包含 ClogP 值為-1~5 的有機溶劑為較佳，包含 ClogP 值為 0~3 的有機溶劑為更佳。ClogP 值能夠藉由在 ChemBioDraw 中輸入結構式來作為計算值而求出。

【0359】 當顯影液為包含有機溶劑之顯影液的情況下，關於有機溶劑，作為酯類，例如可以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-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及，作為醚類，例如可以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、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及，作為酮類，例如可以較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等，以及，作為環式烴類，例如可以較佳地舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚、檸檬烯等，作為亞砜類，例如可以較佳地舉出二甲基亞砜，又，亦可以較佳地舉出該等有機溶劑的混合物。

【0360】 當顯影液為包含有機溶劑之顯影液的情況下，在本發明中，尤其係環戊酮、 γ -丁內酯為較佳，環戊酮為更佳。又，當顯影液包含有機溶劑的情況下，有機溶劑能夠使用一種或者亦能夠混合使用兩種以上。

【0361】 當顯影液為包含有機溶劑之顯影液的情況下，在顯影液中 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，在顯影液中，亦可以 100 質量%為有機溶劑。

【0362】 顯影液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0363】 當顯影液為鹼水溶液的情況下，作為鹼水溶液能夠包含之鹼性化合物，可以舉出 TMAH（氫氧化四甲基銨）、KOH（氫氧化鉀）、碳酸鈉等，較佳為 TMAH。例如，當使用 TMAH 的情況下，顯影液中的鹼性化合物的含量在顯影液總質量中係 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。

【0364】 〔顯影液的供給方法〕

顯影液的供給方法只要能夠形成所期望之圖案，則沒有特別限制，有將基材浸漬於顯影液中之方法、使用噴嘴向基材上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，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

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

又，可以採用用直式噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材而從基材上去除顯影液，並進行旋轉乾燥之後，再次用直式噴嘴連續供給之後，旋轉基材而從基材上去除顯影液之製程，並且可以反覆進行複數次該製程。

又，作為顯影製程中之顯影液的供給方法，能夠採用將顯影液連續地持續供給到基材之製程、在基材上以大致靜止之狀態保持顯影液之製程、用超音波等使顯影液在基材上振動之製程及將該等組合之製程等。

【0365】 作為顯影時間，5 秒～10 分鐘為較佳，10 秒～5 分鐘為更佳。

顯影時的顯影液的溫度並沒有特別規定，通常能夠在 10～45℃、較佳在 20～40℃ 下進行。

【0366】 在進行使用顯影液之處理之後，可以進一步進行沖洗。又，可以採用在與圖案上接觸之顯影液未完全乾燥之期間供給沖洗液等方法。沖洗在與顯影液不同之溶劑中進行為較佳。例如，能夠使用樹脂組成物中所包含之溶劑進行沖洗。

當顯影液為包含有機溶劑之顯影液的情況下，作為沖洗液，可以舉出 PGMEA（丙二醇單乙醚乙酸酯）、IPA（異丙醇）等，較佳為 PGMEA。又，作為對於基於包含鹼水溶液之顯影液之顯影之沖洗液，水為較佳。

沖洗時間係 10 秒～10 分鐘為較佳，20 秒～5 分鐘為更佳，5 秒～1 分鐘為進一步較佳。

沖洗時的沖洗液的溫度並沒有特別規定，但能夠較佳在 10～45℃、更佳在 18℃～30℃ 下進行。

【0367】 關於沖洗液包含有機溶劑的情況下的有機溶劑，作為酯類，例如可以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-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及，作為醚類，例如可以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，例如可以較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等，以及，作為芳香族烴類，例如可以較佳地舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚、檸檬烯等，作為亞砜類，例如可以較佳地舉出二甲基亞砜，以及，作為醇類，可以舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基卡必醇、三乙二醇等，以及作為醯胺類，可以舉出 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺等。

【0368】 當沖洗液包含有機溶劑的情況下，有機溶劑能夠使用一種或者混合使用兩種以上。在本發明中，尤其係環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砜、N-甲基吡咯啉酮、環己酮、PGMEA、PGME 為較佳，環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砜、PGMEA、PGME 為更佳，環己酮、PGMEA 為進一步較佳。

【0369】 當沖洗液為包含有機溶劑的情況下，在沖洗液中 50 質量%以上係有機溶劑為較佳，70 質量%以上係有機溶劑為更佳，90 質量%以上

係有機溶劑為進一步較佳。又，在沖洗液中，亦可以 100 質量%為有機溶劑。

【0370】 沖洗液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0371】 〔沖洗液的供給方法〕

沖洗液的供給方法只要能夠形成所期望之圖案，則沒有特別限制，有將基材浸漬於沖洗液中之方法、在基材上利用覆液式供給沖洗液、用噴淋器向基材供給沖洗液之方法、利用直式噴嘴等機構向基材上連續供給沖洗液之方法。

從沖洗液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，有用噴淋噴嘴、直式噴嘴、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，從沖洗液對圖像部之滲透性的觀點而言，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，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗製程係利用直式噴嘴對上述曝光後的膜供給或連續供給沖洗液之製程為較佳，利用噴霧噴嘴供給沖洗液之製程為更佳。

又，作為沖洗製程中的顯影液的供給方法，能夠採用將沖洗液連續地持續供給到基材之製程、在基材上以大致靜止之狀態保持沖洗液之製程、用超音波等使沖洗液在基材上振動之製程及將該等組合之製程等。

【0372】 <加熱製程>

本發明之製造方法包括將經顯影之上述膜在 50～450℃ 下進行加熱之製程（加熱製程）為較佳。

在膜形成製程（層形成製程）、乾燥製程及顯影製程之後包括加熱製程

為較佳。在加熱製程中，例如藉由上述熱鹼產生劑分解而產生鹼來進行作為特定樹脂之前驅物的環化反應。又，本發明的樹脂組成物可以包含作為特定樹脂之前驅物以外的自由基聚合性化合物，未反應的作為特定樹脂之前驅物以外的自由基聚合性化合物的硬化等亦能夠在該製程中進行。作為加熱製程中的層的加熱溫度（最高加熱溫度），50℃以上為較佳，80℃以上為更佳，140℃以上為進一步較佳，150℃以上為進一步較佳，160℃以上為更進一步較佳，170℃以上為再進一步較佳。作為上限，500℃以下為較佳，450℃以下為更佳，350℃以下為進一步較佳，250℃以下為進一步較佳，220℃以下為更進一步較佳。

【0373】 加熱係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，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，同時防止胺的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠減輕硬化膜的殘餘應力。而且，在能夠快速加熱之烘箱的情況下，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。

【0374】 加熱開始時的溫度係 20℃～150℃為較佳，20℃～130℃為更佳，25℃～120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指開始進行加熱至最高加熱溫度之製程時的溫度。例如，當將樹脂組成物適用於基材上之後使其乾燥的情況下，係指該乾燥後的膜（層）的溫度，例如從比樹脂組成物中所包含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始逐漸升溫為較佳。

【0375】 加熱時間（在最高加熱溫度下之加熱時間）係 10～360 分鐘

為較佳，20～300 分鐘為更佳，30～240 分鐘為進一步較佳。

【0376】 尤其，當形成多層的積層體的情況下，從硬化膜的層間的密接性的觀點而言，關於加熱溫度，在 180℃～320℃下進行加熱為較佳，在 180℃～260℃下進行加熱為更佳。其原因雖然不明確，但認為是由於，藉由設為該溫度而層間的特定樹脂的乙炔基彼此進行交聯反應。

【0377】 加熱可以階段性地進行。作為例子，可以進行如下預處理製程：從 25℃至 180℃為止以 3℃/分鐘升溫，在 180℃下保持 60 分鐘，從 180℃至 200℃為止以 2℃/分鐘升溫，在 200℃下保持 120 分鐘。作為預處理製程的加熱溫度係 100～200℃為較佳，110～190℃為更佳，120～185℃為進一步較佳。在該預處理製程中，如美國專利第 9159547 號說明書中所記載，一邊照射紫外線一邊進行處理亦為較佳。藉由該種預處理製程，能夠進一步提高膜的特性。以 10 秒鐘～2 小時左右的短時間進行預處理製程即可，15 秒～30 分鐘為更佳。預處理亦可以設為 2 個階段以上的步驟，例如可以在 100～150℃的範圍內進行預處理製程 1，然後，在 150～200℃的範圍內進行預處理製程 2。

【0378】 可以進一步進行加熱後冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5℃/分鐘為較佳。

【0379】 在防止特定樹脂的分解之觀點上，藉由流放氮、氦、氬等非活性氣體等而在低氧濃度的氣氛中進行加熱製程為較佳。氧濃度係 50ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

作為加熱機構，沒有特別限定，例如可以舉出加熱板、紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱等。

【0380】 <金屬層形成製程>

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

【0381】 作為金屬層並沒有特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示出銅、鋁、鎳、鈇、鈦、鉻、鈷、金及鎢，銅、鋁及包含該等金屬之合金為更佳，銅為進一步較佳。

【0382】 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，能夠適用日本特開 2007-157879 號公報、日本特表 2001-521288 號公報、日本特開 2004-214501 號公報、日本特開 2004-101850 號公報中所記載之方法。例如，可以考慮光微影、剝離（lift off）、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及將該等組合之方法等。更具體而言，可以舉出將濺射、光微影及蝕刻組合之圖案化方法、將光微影和電解電鍍組合之圖案化方法。

【0383】 作為金屬層的厚度，在最厚壁部，0.01～100 μm 為較佳，0.1～50 μm 為更佳，1～10 μm 為進一步較佳。

【0384】 <積層製程>

本發明之製造方法進一步包括積層製程為較佳。

【0385】 積層製程係包括在硬化膜（樹脂層）或金屬層的表面再次依序進行（a）膜形成製程（層形成製程）、（b）曝光製程、（c）顯影製程、（d）加熱製程之一系列製程。但是，亦可以為僅反覆進行（a）膜形成製程之態樣。又，可以設為在積層的最後或中間總括進行（d）加熱製程之態樣。亦即，可以設為將（a）～（c）的製程反覆進行指定的次數，然後進行（d）加熱，藉此將所積層之樹脂組成物層總括硬化之態樣。又，在（c）顯影製

程之後可以包括（e）金屬層形成製程，此時，亦可以每次進行（d）的加熱，亦可以在積層指定次數之後總括進行（d）加熱。當然，在積層製程中可以進一步適當地包括上述乾燥製程或加熱製程等。

【0386】 當在積層製程之後進一步進行積層製程的情況下，可以在上述加熱製程之後、上述曝光製程之後或上述金屬層形成製程之後進一步進行表面活性化處理製程。作為表面活性化處理，可以例示出電漿處理。

【0387】 上述積層製程進行 2~20 次為較佳，進行 2~5 次為較佳，進行 3~5 次為進一步較佳。

又，積層製程中之各層可以為組成、形狀、膜厚等相同之層，亦可以為不同之層。

【0388】 例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層那樣的、樹脂層為 2 層以上且 20 層以下的構成為較佳，3 層以上且 7 層以下的構成為更佳，3 層以上且 5 層以下為進一步較佳。

【0389】 在本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步以覆蓋上述金屬層之方式形成上述樹脂組成物的硬化膜（樹脂層）之態樣為較佳。具體而言，可以舉出以（a）膜形成製程、（b）曝光製程、（c）顯影製程、（e）金屬層形成製程、（d）加熱製程的順序反覆進行之態樣、或以（a）膜形成製程、（b）曝光製程、（c）顯影製程、（e）金屬層形成製程的順序反覆進行並在最後或中間總括設置（d）加熱製程之態樣。藉由交替進行積層樹脂組成物層（樹脂層）之積層製程和金屬層形成製程，能夠交替積層樹脂組成物層（樹脂層）和金屬層。

【0390】 （表面活性化處理製程）

本發明的積層體之製造方法可以包括對上述金屬層及感光性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製程。

表面活性化處理製程通常在金屬層形成製程之後進行，但亦可以在上述曝光顯影製程之後，對感光性樹脂組成物層進行表面活性化處理製程之後進行金屬層形成製程。

表面活性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感光性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感光性樹脂組成物層這兩者的至少一部分分別進行。對金屬層的至少一部分進行表面活性化處理為較佳，對金屬層中的在表面上形成有感光性樹脂組成物層之區域的一部分或全部進行表面活性化處理為較佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於該表面之樹脂層的密接性。

又，對曝光後的感光性樹脂組成物層（樹脂層）的一部分或全部亦進行表面活性化處理為較佳。如此，藉由對感光性樹脂組成物層的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於經表面活性化處理之表面之金屬層或樹脂層的密接性。

作為表面活性化處理，具體而言，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、浸漬於鹽酸水溶液中去除氧化皮膜之後浸漬於包含具有胺基和硫醇基中之至少一種之化合物之有機表面處理劑中之處理、使用刷子之機械粗糙化處理，電漿處理為較佳，尤其在原料氣體中使用了氧之氧電

漿處理為較佳。在電暈放電處理的情況下，能量係 $500 \sim 200,000 \text{ J/m}^2$ 為較佳， $1000 \sim 100,000 \text{ J/m}^2$ 為更佳， $10,000 \sim 50,000 \text{ J/m}^2$ 為最佳。

【0391】 本發明還揭示包括本發明的硬化膜或積層體之半導體器件。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器件的具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，該等內容被編入本說明書中。

[實施例]

【0392】 以下，舉出實施例對本發明進行進一步具體的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等，只要不脫離本發明的趣旨，則能夠適當地進行變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。只要沒有特別敘述，則“份”、“%”為質量基準。

【0393】 <合成例 1：聚合物 A-1 的合成>

將 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐 (ODPA) 23.48g 和 4,4'-聯苯四甲酸二酐 (BPDA) 22.27g 放入分離式燒瓶中，並放入甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 (HEMA) 39.69g 和 γ -丁內酯 136.83g，並且在室溫下進行攪拌，一邊攪拌一邊加入吡啶 24.66g 而得到了反應混合物。在基於反應之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，並且在室溫下放置了 16 小時。

接著，在冰冷下一邊攪拌將二環己基碳二亞胺 (DCC) 62.46g 溶解於 γ -丁內酯 61.57g 而成之溶液，一邊經 40 分鐘加入到反應混合物中，接著，一邊攪拌一邊經 60 分鐘加入了將 4,4'-二胺基二苯醚 (DADPE) 27.42g 懸浮於 γ -丁內酯 119.73g 而成者。另外，在室溫下攪拌一定時間之後，加入乙醇 7.17g 攪拌 1 小時，接著，加入 γ -丁內酯 136.83g。藉由過濾而去除在反應

混合物中產生之沉澱物而得到了反應液。

藉由延長上述一定時間，能夠增加聚醯亞胺前驅物中的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量，藉由縮短上述一定時間，能夠減少上述合計含有莫耳量。例如，藉由將上述時間設為 30 分鐘，得到了 1g 的上述聚醯亞胺前驅物中所包含之上述環狀醯亞胺結構及上述環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.083mmol/g 的樹脂。

在本實施例及比較例中，藉由適當調整上述一定時間，使用改變了聚醯亞胺前驅物中的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量之複數的聚醯亞胺前驅物進行了實驗。在各實施例及比較例中，在表中的“特定結構 mmol/g”的欄中記載了環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為多少左右。

將所得到之反應液加入到 716.21g 的乙醇中，生成了由粗聚合物構成之沉澱物。濾出所生成之粗聚合物，將其溶解於四氫呋喃 403.49g 中而得到了粗聚合物溶液。將所得到之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 的水中，使聚合物沉澱，濾出所得到之沉澱物之後進行真空乾燥而得到了粉末狀的聚合物（聚醯亞胺前驅物）A-1。藉由凝膠滲透層析（標準聚苯乙烯換算）測定了聚合物 A-1 的分子量，其結果，重量平均分子量（ M_w ）為 20,000。

【0394】 <合成例 2：聚合物 A-2 的合成>

將 ODPA 23.48g 和 BPDA 22.27g 變更為 ODPA 46.96g，除此以外，藉由與合成例 1 相同的方法，合成了聚合物 A-2。在實施例中，在表中的“特定結構 mmol/g”的欄中記載了環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為多少左右。

【0395】 <合成例 3：聚合物 A-3 的合成>

將 ODPa 23.48g 和 BPDA 22.27g 變更為 ODPa 46.96g 將 HEMA 39.69g 變更為 HEMA 19.85g 及二乙二醇單甲醚 18.32g，除此以外，藉由與合成例 1 相同的方法，合成了聚合物 A-3。在實施例中，在表中的“特定結構 mmol/g”的欄中記載了環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為多少左右。

【0396】 <合成例 4：聚合物 A-4 的合成>

在具備攪拌機、冷凝器及安裝有內部溫度計之平底接頭之乾燥反應器中，一邊去除水分，一邊使 4,6-二羥基-1,3-苯二胺二鹽酸鹽 10.65g（50 毫莫耳）溶解於 N-甲基吡咯啉酮（NMP）85.8g 中。接著，將對苯二甲酸氯化物 9.74g（48 毫莫耳）溶解於 NMP 55.0g 者，經 1 小時滴下，在 25℃ 下攪拌了一定時間。

藉由延長上述一定時間，能夠增加聚苯并噁唑前驅物中的苯并噁唑結構的含有莫耳量，藉由縮短上述一定時間，能夠減少聚苯并噁唑前驅物中的苯并噁唑結構的含有莫耳量。例如，藉由設為 15 分鐘，能夠將苯并噁唑結構的含有莫耳量設為 0.373mmol/g。

攪拌後，使其在 2 升水/甲醇=75/25（體積比）中沉澱，並以 2,000rpm 的速度攪拌了 30 分鐘。將所析出之聚苯并噁唑前驅物樹脂進行濾過而去除，在 1.5 升水中進行了潤洗。將所得到之樹脂在減壓下，在 40℃ 下，乾燥 1 天而得到了 A-4。

【0397】 <合成例 5：聚合物 A-5 的合成>

將偏苯三甲酸酐 29.08g 加入分離式燒瓶，加入甲基丙烯酸 2-羥基乙酯

(HEMA) 19.85g 和 γ -丁內酯 136.83g，在室溫下進行攪拌，一邊攪拌一邊加入吡啶 24.66g 而得到了反應混合物。在基於反應之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，並且在室溫下放置了 16 小時。

接著，在冰冷下一邊攪拌將二環己基碳二亞胺 (DCC) 62.46g 溶解於 γ -丁內酯 61.57g 而成之溶液，一邊經 40 分鐘加入到反應混合物中，接著，一邊攪拌一邊經 60 分鐘加入了將 4,4'-二胺基二苯醚 (DADPE) 27.42g 懸浮於 γ -丁內酯 119.73g 而成者。另外，在室溫下攪拌一定時間之後，加入乙醇 7.17g 攪拌 1 小時，接著，加入 γ -丁內酯 136.83g。藉由過濾而去除在反應混合物中產生之沉澱物而得到了反應液。

藉由延長上述一定時間，能夠增加聚醯胺醯亞胺前驅物中的環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量，藉由縮短上述一定時間，能夠減少上述合計含有莫耳量。例如，藉由設為 15 分鐘，能夠將苯并呋唑結構的含有莫耳量設為 0.104mmol/g。

將所得到之反應液加入到 716.21g 的乙醇中，生成了由粗聚合物構成之沉澱物。濾出所生成之粗聚合物，將其溶解於四氫呋喃 403.49g 中而得到了粗聚合物溶液。將所得到之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 的水中，使聚合物沉澱，濾出所得到之沉澱物之後進行真空乾燥而得到了粉末狀的聚合物（聚醯胺醯亞胺前驅物）A-5。

【0398】 <合成例 6：聚合物 A-6 的合成>

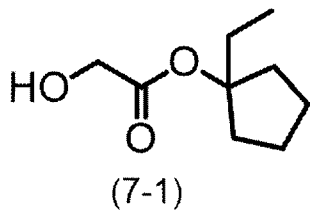
將 ODPa 23.48g 和 BPDA 22.27g 變更為 BPDA 44.54g，除此以外，藉由與合成例 1 相同的方法，合成了聚合物 A-6。在實施例中，在表中的“特定結構 mmol/g”的欄中記載了環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計

含有莫耳量為多少左右。

【0399】 <合成例 7：聚合物 A-7 的合成>

將 ODPA 23.48g 和 BPDA 22.27g 變更為 ODPA 46.96g，將 HEMA 39.69g 變更為下述式 (7-1) 所表示之化合物 52.52g，除此以外，藉由與合成例 1 相同的方法，合成了聚合物 A-7。在實施例中，在表中的“特定結構 mmol/g”的欄中記載了環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為多少左右。

[化學式 59]



【0400】 <實施例及比較例>

在各實施例中，分別混合下述表中所記載之成分而得到了各硬化性樹脂組成物。又，在各比較例中，分別混合下述表中記載之成分，藉此獲得了各比較用組成物。

具體而言，將表 1～表 5 中記載的各成分的含量設為表 1～表 5 的各欄的括弧內中記載的量（質量份）。

使用細孔的寬度為 0.8 μ m 的聚四氟乙烯製過濾器對所得到之硬化性樹脂組成物及比較用組成物進行了加壓過濾。

又，在表 1～表 5 中，“-”的記載表示組成物不含有該成分。

【0401】 [表 1]

	樹脂	特定結構 mmol/g	感光劑		有機金屬 錯合物	交聯劑	聚合 抑制劑	添加劑			金屬 接著性 改良劑	溶劑		曝光 條件	曝光 波長 nm	顯影 條件	解析度	靈敏度
實施例 1	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 2	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 3	A-1 (35)	0.285	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	A	A
實施例 4	A-1 (35)	0.593	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	A	A
實施例 5	A-1 (35)	1.676	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 6	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-2 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	B
實施例 7	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-3 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 8	A-2 (35)	0.139	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 9	A-3 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 10	A-4 (35)	0.373	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 11	A-5 (35)	0.104	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 12	A-1 (35)	0.140	B-2 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	B
實施例 13	A-1 (35)	0.140	B-3 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	B
實施例 14	A-1 (35)	0.140	B-1 (0.7)	B-2 (0.7)	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 15	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-2 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A

【0402】 [表 2]

	樹脂	特定結構 mmol/g	感光劑		有機金屬 錯合物	交聯劑	聚合 抑制劑	添加劑			金屬 接著性 改良劑	溶劑		曝光 條件	曝光 波長 nm	顯影 條件	解析度	靈敏度
實施例 16	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-2 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 17	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-3 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 18	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-4 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 19	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-5 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 20	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-6 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 21	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	-	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 22	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	-	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 23	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-2 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 24	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-3 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 25	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-4 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 26	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-5 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 27	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	DMSO (11.3)	EL (45.1)	M	405	負	B	A
實施例 28	A-1 (50)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 29	A-1 (35)	0.140	B-1 (3.0)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 30	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (2.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A

【0403】 [表 3]

	樹脂	特定結構 mmol/g	感光劑		有機金屬 錯合物	交聯劑	聚合 抑制劑	添加劑			金屬 接著性 改良劑	溶劑		曝光 條件	曝光 波長 nm	顯影 條件	解析度	靈敏度
實施例 31	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (6.8)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 32	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.4)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 33	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (4.8)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 34	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (1.8)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 35	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (2.0)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 36	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (11.3)	EL (45.1)	M	405	負	B	A
實施例 37	A-1 (35)	0.140	-	-	X-1 (2.4)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	B
實施例 38	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	D	405	負	B	A
實施例 39	A-1 (35)	0.285	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	D	405	負	A	A
實施例 40	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-1/X-2 (1.0/1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 41	A-2/A-6 (18/18)	0.083 /0.083	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 42	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-7 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 43	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-6 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 44	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-4 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	B
實施例 45	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-5 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	B

【0404】 [表 4]

	樹脂	特定結構 mmol/g	感光劑		有機金屬 錯合物	交聯劑	聚合 抑制劑	添加劑			金屬 接著性 改良劑	溶劑		曝光 條件	曝光 波長 nm	顯影 條件	解析度	靈敏度
實施例 46	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-6 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 47	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-7 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 48	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-8 (1.1)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 49	A-2 (35)	0.083	B-2 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-5 (0.2)	E-3 (2.4)	-	-	F-3 (0.7)	DMSO (11.3)	γBL (45.1)	M	405	負	B	A
實施例 50	A-7 (35)	0.083	-	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-4 (2.4)	E-5 (0.5)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	正	B	A
實施例 51	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 52	A-1 (35)	0.285	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	A	A
實施例 53	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-2 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 54	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-3 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 55	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-4 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 56	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-5 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 57	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-6 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 58	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-7 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	B	A
實施例 59	A-1 (35)	0.083	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	365	負	B	A
實施例 60	A-1 (35)	0.285	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	365	負	A	A

【0405】 [表 5]

	樹脂	特定結構 mmol/g	感光劑		有機金屬 錯合物	交聯劑	聚合 抑制劑	添加劑			金屬 接著性 改良劑	溶劑		曝光 條件	曝光 波長 nm	顯影 條件	解析度	靈敏度
實施例 61	A-1 (35)	0.140	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-2 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	E-6 (0.2)	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	365	負	B	A
實施例 62	A-7 (35)	0.083	-	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-4 (2.4)	E-5 (0.5)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	365	正	B	A
實施例 63	A-7 (35)	0.083	-	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-4 (2.4)	E-5 (0.5)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	D	405	正	B	A
比較例 1	A-1 (35)	0.055	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	C	B
比較例 2	A-1 (35)	0.000	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	D	C
比較例 3	A-1 (35)	0.055	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	D	405	負	C	B
比較例 4	A-1 (35)	0.000	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	D	405	負	D	C
比較例 5	A-1 (35)	1.685	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	C	B
比較例 6	A-4 (35)	4.000	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	C	B
比較例 7	A-4 (35)	0.200	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	C	B
比較例 8	A-5 (35)	1.190	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	C	B
比較例 9	A-5 (35)	0.059	B-1 (1.4)	-	X-1 (1.0)	C-1 (3.4)	D-1 (0.2)	E-1 (2.4)	E-2 (0.9)	-	F-1 (0.7)	NMP (45.1)	EL (11.3)	M	405	負	C	B

【0406】 表 1～表 5 中記載之各成分的詳細內容如下。

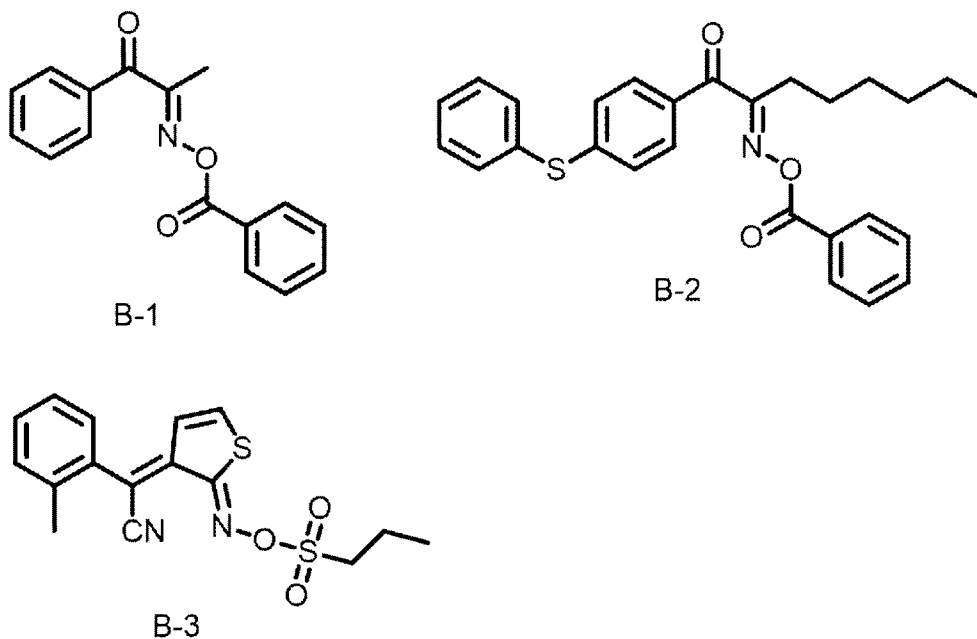
【0407】 〔樹脂〕

•A-1～A-7：藉由上述合成例得到之聚合物 A-1～A-7

【0408】 〔感光劑（光自由基聚合開始劑）〕

•B-1～B-3：下述結構的化合物

[化學式 60]



【0409】 〔有機金屬錯合物〕

•X-1：雙（ η^5 -2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦

•X-2：五甲基環戊二烯基三甲醇鈦

•X-3：雙（ η^5 -2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦

•X-4：四異丙氧基鈦（Matsumoto Fine Chemical Co. Ltd.製造）

•X-5：二異丙氧基雙（乙醯丙酮）鈦（Matsumoto Fine Chemical Co. Ltd.製造）

[化學式 61]

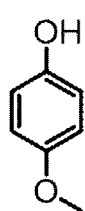
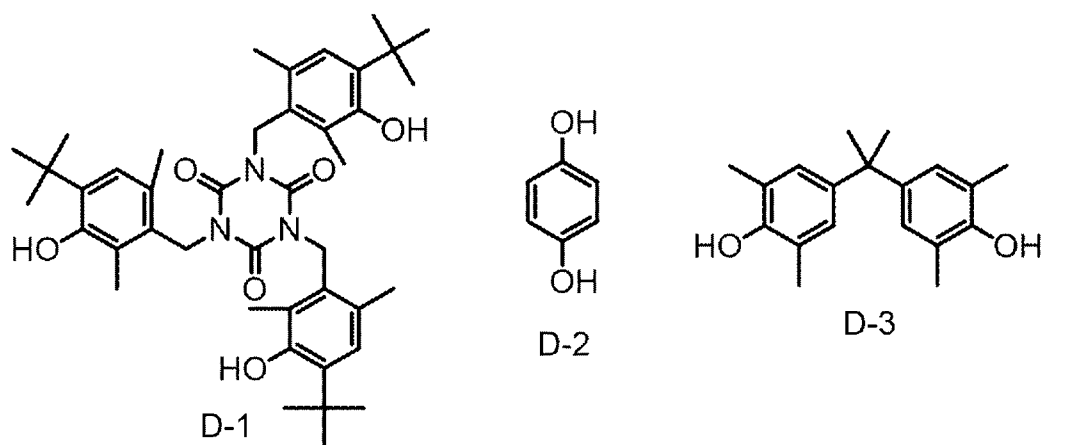


【0410】〔交聯劑（自由基交聯劑）〕

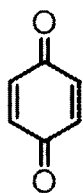
[化學式 62]



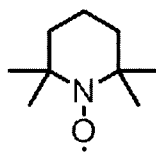
[化學式 63]



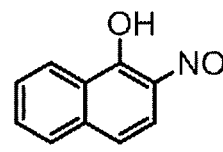
D-4



D-5



D-6

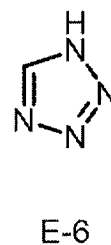
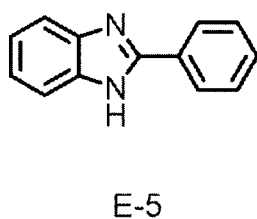
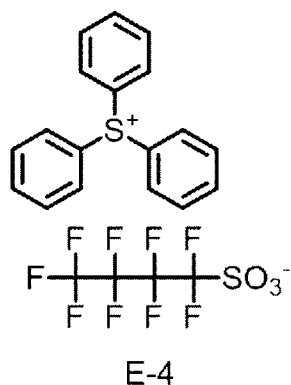
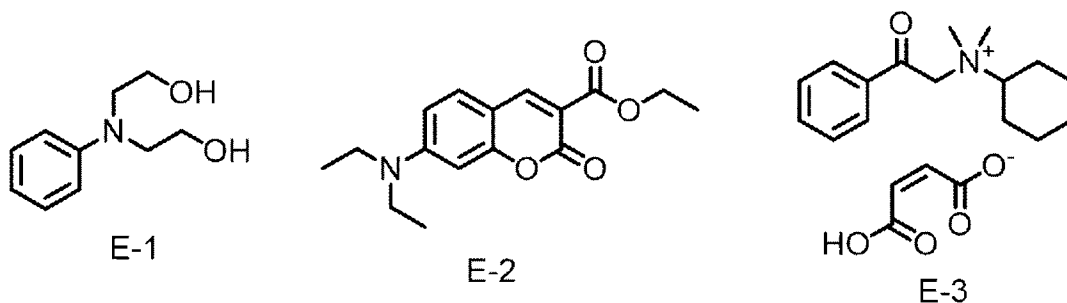


D-7

【0412】〔添加劑〕

•E-1～E-6：下述結構的化合物

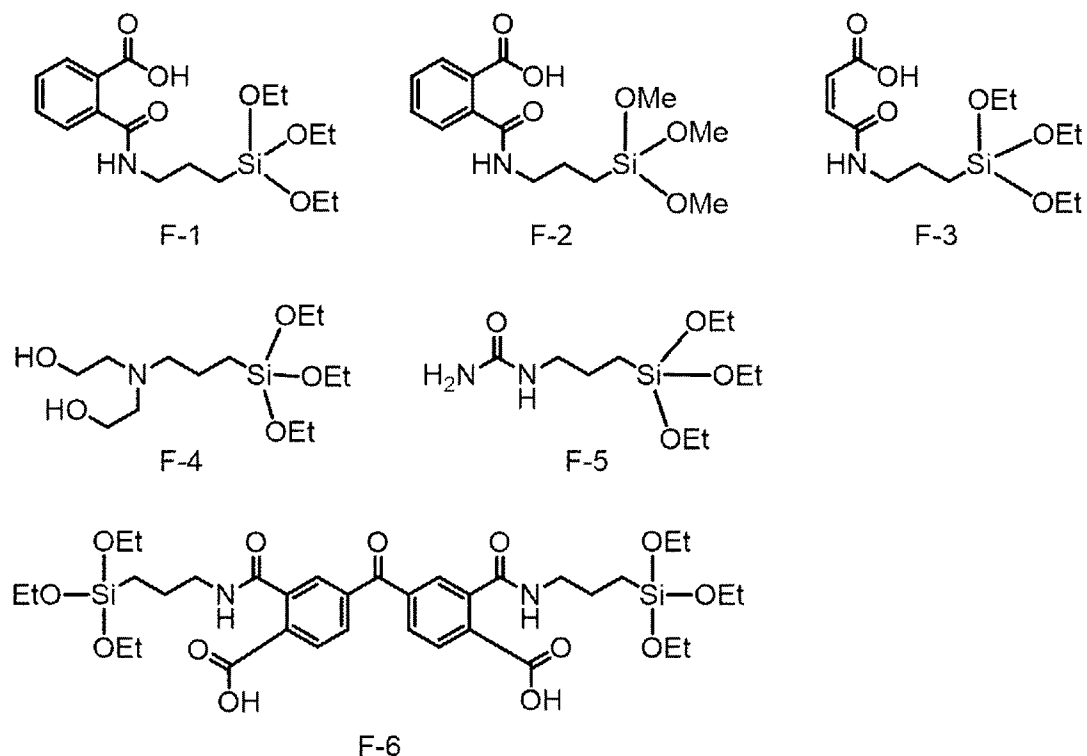
[化學式 64]



【0413】＜金屬接著性改良劑＞

•F-1～F-6：下述結構的化合物

[化學式 65]



上述結構式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基。

【0414】〔溶媒（溶劑）〕

- NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮
- EL：乳酸乙酯
- DMSO：二甲基亞砜

【0415】＜評價＞

〔環狀結構的含有莫耳量的測定〕

對各實施例中所使用之樹脂，分別測定了 1g 的聚醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量、1g 的聚苯并呋喃前驅物中所包含之苯并呋喃結構的含有莫耳量、1g 的聚醯胺醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量。測定結果記載於表中的“特定結構 mmol/g”的欄中。

具體而言，使用 NMR，將聚合物 0.1g 溶解於重 DMSO 0.9g 中進行了測定。關於聚醯亞胺前驅物或聚醯胺醯亞胺前驅物，根據 7.15ppm 附近的峰面積和芳香環的峰面積的比率確定了環狀醯亞胺結構量。

同樣地，確定了聚醯亞胺前驅物或聚醯胺醯亞胺前驅物中的環狀異醯亞胺結構、聚苯并呋唑前驅物中的苯并呋唑結構的量。

【0416】〔解析度評價〕

在各實施例或比較例中，藉由旋塗法在矽晶圓上塗佈了所製備之硬化性樹脂組成物或比較用組成物。將上述矽晶圓在加熱板上，在 100℃ 下，乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上形成了 20μm 的均勻厚度的硬化性樹脂組成物層。

在曝光條件中記載為“M”之例子中，使用步進機，對矽晶圓上的硬化性樹脂組成物層進行了曝光。曝光使用表中的“曝光波長 nm”中記載之波長的光，使用 5μm~25μm 為止 1μm 刻度的熔絲盒的光罩進行了曝光。曝光量設為後述最小線寬為最小的曝光量。

在曝光條件中記載為“D”之例子中，使用直接曝光裝置（AdTech DE-6UH III）進行了曝光。關於曝光，在波長 405nm 下進行了雷射直接成像曝光，使得曝光部成為從 5μm 到 25μm 為止 1μm 刻度的線與空間圖案中的線部。曝光量設為後述最小線寬為最小的曝光量。

將所曝光之硬化性樹脂組成物層用環戊酮顯影了 60 秒鐘之後，用 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）進行了沖洗。

在顯影後得到之圖案中，將在線圖案之間露出矽晶圓的線圖案中線寬最小者的線寬作為“最小線寬”，按照下述評價基準進行了評價。可以說線寬越小解析度越優異，例如，表示能夠將之後的鍍覆製程中所形成之金屬配

線寬度微細化，因此成為較佳結果。測定極限為 $5\mu\text{m}$ 。評價結果記載於表中的“解析度”的欄中。

-評價基準-

A：最小線寬為 $5\mu\text{m}$ 以上且小於 $8\mu\text{m}$ 。

B：最小線寬為 $8\mu\text{m}$ 以上且小於 $10\mu\text{m}$ 。

C：最小線寬為 $10\mu\text{m}$ 以上且小於 $12\mu\text{m}$ 。

D：最小線寬為 $12\mu\text{m}$ 以上。

【0417】 〔曝光靈敏度評價〕

藉由與上述解析度評價相同的方法，在矽晶圓上形成了 $20\mu\text{m}$ 的均勻厚度的硬化性樹脂組成物層。

在曝光條件中記載為“M”之例子中，藉由步進機，使用具有直徑 $15.0\mu\text{m}$ 的遮罩部（表中的顯影條件的欄中記載為“負”之例子）或非遮罩部（表中的顯影條件的欄中記載為“正”之例子）之光罩，對矽晶圓上的硬化性樹脂組成物層進行了曝光。曝光波長記載於表中的“曝光波長 nm”。曝光量在 $50\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的範圍內，以 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 刻度變化。

在曝光條件中記載為“D”之例子中，使用直接曝光裝置（AdTech DE-6UH III）進行了雷射直接成像曝光。曝光波長設為 405nm ，以形成直徑 $15.0\mu\text{m}$ 的非曝光部之方式進行了曝光。曝光量在 $50\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的範圍內，以 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 刻度變化。

根據形成下底直徑為 $15.0\mu\text{m}$ 的孔圖案之最小的曝光量，按照下述評價基準，評價了靈敏度。上述最小的曝光量越小（靈敏度越高）越較佳，可以說曝光靈敏度優異。評價結果記載於表中的“靈敏度”的欄中。

-評價基準-

A：上述最小的曝光量小於 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

B：上述最小的曝光量為 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小於 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

C：上述最小的曝光量為 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

【0418】 從以上的結果可知本發明的硬化性樹脂組成物的解析度優異。

關於比較例 1~4 之比較用組成物中所包含之聚醯亞胺前驅物，1g 的聚醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量小於 $0.08\text{mmol}/\text{g}$ 。

關於比較例 5 之比較用組成物中所包含之聚醯亞胺前驅物，1g 的聚醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量超過 $1.68\text{mmol}/\text{g}$ 。

關於比較例 6 之比較用組成物中所包含之聚苯并呋唑前驅物，1g 的聚苯并呋唑前驅物中所包含之上述苯并呋唑結構的含有莫耳量小於 $0.22\text{mmol}/\text{g}$ 。

關於比較例 7 之比較用組成物中所包含之聚苯并呋唑前驅物，1g 的聚苯并呋唑前驅物中所包含之上述苯并呋唑結構的含有莫耳量超過 $3.97\text{mmol}/\text{g}$ 。

關於比較例 8 之比較用組成物中所包含之聚醯胺醯亞胺前驅物，1g 的聚醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量超過 $1.186\text{mmol}/\text{g}$ 。

關於比較例 9 之比較用組成物中所包含之聚醯胺醯亞胺前驅物，1g 的

聚醯胺醯亞胺前驅物中所包含之環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量小於 0.062mmol/g。

使用該等比較用組成物的情況下，解析度差。

【0419】 <實施例 101>

藉由旋塗法，將在實施例 1 中所使用之硬化性樹脂組成物以層狀適用於表面上形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層的表面，並在 100°C 下乾燥 4 分鐘而形成膜厚 20 μ m 的感光膜之後，使用步進機（Nikon Co.,Ltd.製造，NSR1505 i6）進行了曝光。經由遮罩（圖案為 1:1 線與空間，線寬為 10 μ m 的二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。曝光後，以 100°C 加熱了 4 分鐘。上述加熱之後，用環己酮顯影 2 分鐘，並用 PGMEA 沖洗 30 秒鐘而得到了層的圖案。

接著，在氮氣氛圍下，以 10°C/分鐘的升溫速度進行升溫，達到 230°C 之後，在 230°C 下維持 120 分鐘，藉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出半導體器件，其結果，確認到動作沒有問題。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種硬化性樹脂組成物，其係包含：

選自包括包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯亞胺前驅物、包含苯并呋唑結構之聚苯并呋唑前驅物及包含環狀醯亞胺結構及環狀異醯亞胺結構中的至少一者之聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中之至少一種樹脂；以及

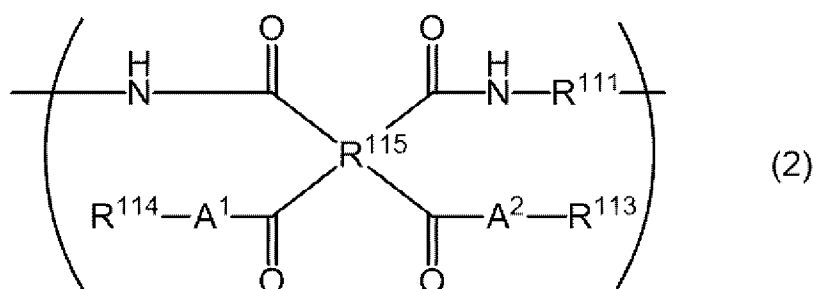
有機金屬錯合物，

1g 的前述聚醯亞胺前驅物中所包含之前述環狀醯亞胺結構及前述環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.285mmol/g~1.68mmol/g，

前述聚醯亞胺前驅物包含式 (2) 所表示之重複單元，

1g 的前述聚苯并呋唑前驅物中所包含之前述苯并呋唑結構的含有莫耳量為 0.22mmol/g~3.97mmol/g，

1g 的前述聚醯胺醯亞胺前驅物中所包含之前述環狀醯亞胺結構及前述環狀異醯亞胺結構的合計含有莫耳量為 0.062mmol/g~1.186mmol/g，



式 (2) 中，A¹ 及 A² 分別獨立地表示氧原子或 NH，R¹¹¹ 表示 2 價的有機基團，R¹¹⁵ 表示 4 價的有機基團，R¹¹³ 及 R¹¹⁴ 分別獨立地表示 1 價的有機基團。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之硬化性樹脂組成物，其係還包含光聚合起始劑。

【請求項 3】

如請求項 2 所述之硬化性樹脂組成物，其中
前述光聚合起始劑為脲化合物。

【請求項 4】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化性樹脂組成物，其係還包含交聯劑。

【請求項 5】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化性樹脂組成物，其中
前述有機金屬錯合物為茂金屬化合物。

【請求項 6】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化性樹脂組成物，其中
前述有機金屬錯合物中所包含之金屬為選自包括鈦、鋯及鉛之群組中
之至少一種金屬。

【請求項 7】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化性樹脂組成物，其中
前述有機金屬錯合物具有光自由基聚合開始能。

【請求項 8】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化性樹脂組成物，其係用於形成供負
型顯影之感光膜。

【請求項 9】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化性樹脂組成物，其係用於形成再配

線層用層間絕緣膜。

【請求項 10】

一種硬化膜，其係將如請求項 1 至請求項 9 之任一項所述之硬化性樹脂組成物硬化而成。

【請求項 11】

一種積層體，其係包含 2 層以上的如請求項 10 所述之硬化膜，在任意的前述硬化膜彼此之間包含金屬層。

【請求項 12】

一種硬化膜之製造方法，其係包括：
膜形成製程，係將如請求項 1 至請求項 9 之任一項所述之硬化性樹脂組成物適用於基板而形成膜。

【請求項 13】

如請求項 12 所述之硬化膜之製造方法，其係包括：
曝光製程，係對前述膜進行曝光；以及
顯影製程，係對前述膜進行顯影。

【請求項 14】

如請求項 13 所述之硬化膜之製造方法，其中
前述曝光中所使用之曝光光包含波長 405nm 的光。

【請求項 15】

如請求項 13 所述之硬化膜之製造方法，其中
前述曝光為基於雷射直接成像法之曝光。

【請求項 16】

如請求項 12 至請求項 15 之任一項所述之硬化膜之製造方法，其係包括：

加熱製程，係將前述膜在 $50^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 下進行加熱。

【請求項 17】

一種半導體器件，其係包含如請求項 10 所述之硬化膜。