



(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 I841777 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：109128833

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. :	C08F2/48 (2006.01)	G03F7/20 (2006.01)
	G03F7/30 (2006.01)	C08G73/10 (2006.01)
	C08G73/22 (2006.01)	G03F7/004 (2006.01)
	G03F7/031 (2006.01)	G03F7/037 (2006.01)
	G03F7/075 (2006.01)	H01L21/311 (2006.01)
	H01L23/29 (2006.01)	H01L23/31 (2006.01)

(30)優先權：2019/08/27 日本 2019-154278

(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：井上和臣 INOUE, KAZUOMI (JP)；榎本雄一郎 ENOMOTO, YUICHIRO (JP)；嶋田和人 SHIMADA, KAZUTO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201833182A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 165 頁

(54)名稱

硬化膜的製造方法、積層體的製造方法及電子元件的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種硬化膜的製造方法、在上述硬化膜的製造方法中使用之光硬化性樹脂組成物、包括上述硬化膜的製造方法之積層體的製造方法及包括上述硬化膜的製造方法之電子元件的製造方法，上述硬化膜的製造方法包括：第 1 曝光製程，對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；顯影製程，藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及第 2 曝光製程，藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光，上述光硬化性樹脂組成物係特定的組成。

**公告本**

I841777

【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化膜的製造方法、積層體的製造方法及電子元件的製造方法

【中文】

本發明提供一種硬化膜的製造方法、在上述硬化膜的製造方法中使用之光硬化性樹脂組成物、包括上述硬化膜的製造方法之積層體的製造方法及包括上述硬化膜的製造方法之電子元件的製造方法，上述硬化膜的製造方法包括：第 1 曝光製程，對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；顯影製程，藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及第 2 曝光製程，藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光，上述光硬化性樹脂組成物係特定的組成。

【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】硬化膜的製造方法、積層體的製造方法及電子元件的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種硬化膜的製造方法、光硬化性樹脂組成物、積層體的製造方法及電子元件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺、聚苯并呋啶等樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此可用於各種用途。作為上述用途並沒有特別限定，但若以實際安裝用半導體元件為例，則可舉出將包含該等樹脂之硬化膜用作絕緣膜或密封材料的素材或保護膜的情況等。又，包含該等樹脂之硬化膜亦用作撓性基板的基底膜或覆蓋膜等。

【0003】 例如在上述用途中，聚醯亞胺、聚苯并呋啶等樹脂以包含該等樹脂之光硬化性樹脂組成物的形態使用。

例如藉由塗佈等將該種光硬化性樹脂組成物適用於基材上，之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之樹脂。

能夠藉由公知的塗佈方法等適用光硬化性樹脂組成物，因此，可以說例如所適用的光硬化性樹脂組成物的形狀、大小、適用位置等設計的自由度高，等製造上的適應性優異。從除了聚醯亞胺、聚苯并呋啶等所具有之高性能以外，該種製造上的適應性優異的觀點考慮，越發期待包含該等樹脂之光硬化

性樹脂組成物在產業上的應用拓展。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載有一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有鹼可溶性聚醯亞胺 (a)、含不飽和鍵化合物 (b)、熱交聯性化合物 (c) 及具有特定結構之光聚合起始劑 (d)。

【0005】 [專利文獻 1]國際公開第 2018/173840 號

【0006】 以往，將包含聚醯亞胺或聚苯并呋啶之光硬化性樹脂組成物適用於基材，進行基於曝光顯影之圖案的形成，之後加熱來獲得硬化膜。

在上述硬化膜的製造中，期待提供一種可獲得圖案形狀及膜強度優異之硬化膜之硬化膜的製造方法。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的在於提供一種可獲得圖案形狀及膜強度優異之硬化膜之硬化膜的製造方法、在上述硬化膜的製造方法中使用之光硬化性樹脂組成物、包括上述硬化膜的製造方法之積層體的製造方法及包括上述硬化膜的製造方法之電子元件的製造方法。

【0008】 以下，示出本發明的代表性實施態樣的例子。

<1>一種硬化膜的製造方法，其係包括：

第 1 曝光製程，係對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；

顯影製程，係藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及

第 2 曝光製程，係藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的

波長不同的光之光對上述圖案進行曝光，

上述光硬化性樹脂組成物係包含：

選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂；

感光性化合物 A，係對上述第 1 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度；

及

感光性化合物 B，係對上述第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度且對上述第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度，

上述感光性化合物 A 係在上述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，

上述製造方法滿足下述條件 1 及條件 2 中的至少一個；

條件 1：上述光硬化性樹脂組成物中的上述樹脂包含在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團；

條件 2：上述光硬化性樹脂組成物進一步包含交聯劑，該交聯劑具有在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

<2>如<1>所述之硬化膜的製造方法，其中

上述感光性化合物 A 係藉由上述第 1 曝光製程產生自由基之化合物。

<3>如<1>或<2>所述之硬化膜的製造方法，其中

上述感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生酸之化合物。

<4>如<1>或<2>之任一項所述之硬化膜的製造方法，其中

上述感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生自由基之化合物。

<5>如<1>或<2>所述之硬化膜的製造方法，其中

上述感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生鹼之化合物。

<6>如<1>所述之硬化膜的製造方法，其中

上述感光性化合物 A 係光自由基聚合起始劑，上述感光性化合物 B 係光酸產生劑。

<7>如<1>所述之硬化膜的製造方法，其中

上述感光性化合物 A 及上述感光性化合物 B 均為光自由基聚合起始劑。

<8>如<1>～<7>之任一項所述之硬化膜的製造方法，其中

上述第 1 曝光製程中的曝光係基於 i 射線之曝光。

<9>一種光硬化性樹脂組成物，其係用於<1>～<9>之任一項所述之硬化膜的製造方法中。

<10>一種光硬化性樹脂組成物，其係包含：選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂、以及極大吸收波長之差為 80nm 以上的感光性化合物 A 及感光性化合物 B，

上述感光性化合物 A 係在下述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，

上述光硬化性樹脂組成物在滿足下述條件 1 及條件 2 中的至少一個且用於包括如下製程之硬化膜的製造方法中：

第 1 曝光製程，係對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；

顯影製程，係藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及

第 2 曝光製程，係藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的

波長不同的光之光對上述圖案進行曝光。

條件 1：上述光硬化性樹脂組成物中的上述樹脂包含在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團；

條件 2：上述光硬化性樹脂組成物進一步包含交聯劑，該交聯劑具有在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

<11> 一種積層體的製造方法，其係包括<1>～<8>之任一項所述之硬化膜的製造方法。

<12> 一種電子元件的製造方法，其係包括<1>～<8>之任一項所述之硬化膜的製造方法或<11>所述之積層體的製造方法。

[發明效果]

【0009】 根據本發明，提供一種可獲得圖案形狀及膜強度優異之硬化膜之硬化膜的製造方法、在上述硬化膜的製造方法中使用之光硬化性樹脂組成物、包括上述硬化膜的製造方法之積層體的製造方法及包括上述硬化膜的製造方法之電子元件的製造方法。

【實施方式】

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

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

在本說明書中“製程”這一術語不僅表示獨立的製程，只要能夠實現該製

程的所需作用，則亦表示包括無法與其他製程明確區分之製程。

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

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

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

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

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

在本說明書中，只要沒有特別說明，則重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）基於凝膠滲透層析法（GPC 測定），並定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）例如能夠利用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製），並使用保護管

柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（TOSOH CORPORATION 製）作為管柱來求出。該等分子量只要沒有特別說明，將使用 THF（四氫呋喃）測定者作為洗提液。又，只要沒有特別說明，GPC 測定中的檢測使用 UV 線（紫外線）的波長 254nm 檢測器。

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

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

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

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0011】（硬化膜的製造方法）

本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣包括：第 1 曝光製程，對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；顯影製程，藉由顯

影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及第 2 曝光製程，藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光，上述光硬化性樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂（以下，亦稱為“特定樹脂”。）、對上述第 1 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 A 及對上述第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度而對上述第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 B，上述感光性化合物 A 係在上述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，上述製造方法滿足下述條件 1 及條件 2 中的至少一個。

條件 1：上述光硬化性樹脂組成物中的上述樹脂包含在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團；

條件 2：上述光硬化性樹脂組成物進一步包含具有在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團之交聯劑。

本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣包括：第 1 曝光製程，對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；顯影製程，藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及第 2 曝光製程，藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光，上述光硬化性樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂、以及極大吸收波長之差為 80nm 以上的感光性化合物 A 及感光性化合物 B，上述感光性化合物 A 係在上述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，滿足

上述條件 1 及條件 2 中的至少一個。

除了感光性化合物 A 及感光性化合物 B 不同以外，上述第一態樣及第二態樣係相同的態樣。

以下，將上述第一態樣簡稱為“第一態樣”，將上述第二態樣簡稱為“第二態樣”，將上述第一態樣及第二態樣統稱為“本發明的硬化膜的製造方法”。

【0012】 根據本發明的硬化膜的製造方法，可獲得圖案形狀及膜強度優異之硬化膜。

獲得上述效果之機制尚不明確，但可推測如下。

【0013】 以往，將包含聚醯亞胺或聚苯并呋啶之光硬化性樹脂組成物適用於基材，進行基於曝光顯影之圖案的形成，之後加熱來獲得硬化膜。

本發明人等發現，在上述加熱及之後的冷卻等中，關於曝光顯影後的圖案因膨脹、收縮等而導致變形的方面存在改善空間。

本發明人等深入研究之結果，發現藉由對由上述光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜進行上述第 1 曝光製程及第 2 曝光製程這 2 階段的曝光，可獲得上述變形得到抑制之硬化膜，以至完成本發明。

根據本發明的硬化膜的製造方法，由於無需進行用於硬化的加熱（例如，180°C 以上的加熱）而能夠得到硬化膜，因此認為亦能夠實現過程的短時間化。

又，認為出於藉由上述 2 階段的曝光而硬化膜中的交聯密度增加等理由，容易獲得膜強度優異之硬化膜。

又，認為同樣出於上述交聯密度的增加等理由，容易獲得耐溶劑性優異之硬化膜。

【0014】 在此，在專利文獻 1 中，關於包括第 1 曝光製程及第 2 曝光製程之硬化膜的製造方法既未記載亦未提示。

以下，對本發明的硬化膜的製造方法進行詳細說明。

【0015】 <第 1 曝光製程>

本發明的硬化膜的製造方法包括對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光之第 1 曝光製程。

在第 1 曝光製程中，後述之感光性化合物 A 感光，上述光硬化性膜在顯影液中的溶解度發生變化。

具體而言，例如感光性化合物 A 係後述之光聚合起始劑時，在光硬化性膜中進行聚合，第 1 曝光製程後的光硬化性膜在顯影液中的溶解度降低。

又，例如感光性化合物 A 係後述之光酸產生劑，顯影液係後述之鹼顯影液時，在光硬化性膜中產生酸，在顯影液中的溶解度增加。

進而，例如感光性化合物 A 係後述之光酸產生劑，顯影液係後述之有機溶劑時，在光硬化性膜中產生酸，在顯影液中的溶解度降低。

如上所述，在第 1 曝光製程中，可以藉由感光性化合物 A 的感光，促進特定樹脂或交聯劑中包含之交聯性基團與其他基團的鍵結反應，藉此改變光硬化性膜在顯影液中的溶解度，亦可以利用藉由化學變化（基於感光性化合物 A 的感光）產生之生成物，改變光硬化性膜在顯影液中的溶解度。

【0016】 亦即，本發明中的光硬化性膜可以為正型光硬化性膜，亦可以為負型光硬化性膜。

正型光硬化性膜係指藉由顯影液去除在第 1 曝光製程中被曝光之部分（曝光部）之光硬化性膜，負型光硬化性膜係指藉由顯影液去除在第 1 曝

光製程中未曝光之部分（非曝光部）之光硬化性膜。

【0017】 在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，第 1 曝光製程中的曝光波長只要適當設定為後述之感光性化合物 A 具有靈敏度且感光性化合物 B 不具有靈敏度之波長即可，190~1,000nm 為較佳，240~550nm 為更佳，300~380nm 為進一步較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，第 1 曝光製程中的曝光波長只要適當設定為如下波長即可：後述之位於感光性化合物 A 的極大吸收波長附近（例如，位於極大吸收波長 $\pm 10\text{nm}$ 的範圍內的波長等）且與感光性化合物 B 的極大吸收波長的距離充分之波長（例如，位於極大吸收波長 $\pm 20\text{nm}$ 的範圍外的波長等），190~1,000nm 為較佳，240~550nm 為更佳，300~380nm 為進一步較佳。

【0018】 關於曝光波長，若以與光源的關係說明，則可舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm 等）、（2）金屬鹵素燈、（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 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。關於本發明的光硬化性樹脂組成物，基於 i 射線之曝光為較佳。藉此，尤其可獲得高曝光靈敏度。

又，從操作性和生產性的觀點考慮，高壓水銀燈的寬（g、h、i 射線 3 種波長）光源或半導體雷射 405nm 亦較佳。

為了抑制感光性化合物 B 的感光，可以在該等光源中使用去除特定波

長之濾光器等。

【0019】 作為在第一曝光製程中對光硬化性膜的一部分進行曝光之方法，可舉出使用公知的光罩之曝光方法、藉由雷射曝光等對光硬化性膜的一部分進行曝光之曝光方法等。

【0020】 在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，第 1 曝光製程中的曝光量以感光性化合物 A 具有靈敏度之波長下的曝光能量換算計，100~10,000mJ/cm² 為較佳，200~8,000mJ/cm² 為更佳。

在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，第 1 曝光製程中的曝光量以感光性化合物 A 的極大吸收波長下的曝光能量換算計，100~10,000mJ/cm² 為較佳，200~8,000mJ/cm² 為更佳。

【0021】 <曝光後加熱製程>

本發明的硬化膜的製造方法可以在上述第 1 曝光製程後、顯影製程前包括加熱曝光後的光硬化性膜之製程（曝光後加熱製程）。

曝光後加熱製程中的加熱溫度為 50°C~140°C 為較佳，60°C~120°C 為更佳。

曝光後加熱製程中的加熱時間為 1 分鐘~300 分鐘為較佳，5 分鐘~120 分鐘為更佳。

關於曝光後加熱製程中的升溫速度，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為 1~12°C/分鐘為較佳，2~10°C/分鐘為更佳，3~10°C/分鐘為進一步較佳。

又，升溫速度可以在加熱期間適當變更。

作為曝光後加熱製程中的加熱方法，並沒有特別限定，能夠使用公知的

加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，加熱時，藉由流通氮、氬、氬等惰性氣體、在減壓下進行等在低氧濃度的氣氛下進行亦較佳。

【0022】 <膜形成製程>

本發明的硬化膜的製造方法可以包括由光硬化性樹脂組成物形成光硬化性膜之膜形成製程。

第一曝光製程中的上述光硬化性膜可以為藉由膜形成製程形成之光硬化性膜，亦可以為藉由購入等方法獲得之光硬化性膜。

膜形成製程係在基材上適用光硬化性樹脂組成物來形成膜（層狀）並獲得光硬化性膜之製程為較佳。

【0023】 [基材]

基材的種類能夠依用途而適當設定，但並沒有特別限制，可舉出矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金屬基材、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜晶體管）陣列基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。在本發明中，尤其，半導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材、鑄模基材為更佳。

又，可以在該等基材的表面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，基材的形狀並沒有特別限定，可以為圓形形狀，亦可以為矩形形狀。

作為基材的尺寸，若為圓形形狀，則直徑例如為 100~450mm，較佳為 200~450mm。若為矩形形狀，例如短邊的長度為 100~1000mm，較佳為 2

00~700mm。又，作為基材，例如使用板狀的基材（基板）。

【0024】 又，在樹脂層的表面或金屬層的表面形成光硬化性膜時，樹脂層或金屬層成為基材。

【0025】 作為將光硬化性樹脂組成物適用於基材之方法，塗佈為較佳。

【0026】 具體而言，作為適用方法，可例示浸塗法、氣刀塗佈法、簾式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法及噴墨法等。從光硬化性膜的厚度均勻性的觀點考慮，更佳為旋塗法、狹縫塗佈法、噴塗法、噴墨法，從容易獲得本發明的效果之觀點考慮，狹縫塗佈法為較佳。藉由依方法調整適當的固體成分濃度或塗佈條件，能夠得到所需厚度的光硬化性膜。又，能夠依基材的形狀適當選擇塗佈方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法或噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法的情況下，例如能夠以 500~2,000rpm 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所設定的膜厚，以 300~3,500rpm 的轉速適用 10~180 秒亦較佳。又，為了獲得均勻的膜厚，亦能夠組合複數種轉速來進行塗佈。

又，亦能夠適用在基材上轉印藉由上述賦予方法預先在偽支撐體上賦予而形成之塗膜之方法。

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

又，亦可以進行在基材的端部去除多餘膜之製程。關於該種製程的例子，

可舉出邊緣珠移除 (EBR)、背面沖洗等。

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以提高基材的潤濕性之後，塗佈樹脂組成物。

【0027】 <乾燥製程>

本發明的硬化膜的製造方法可以包括在膜形成製程(層形成製程)之後乾燥所形成之膜(層)以去除溶劑之製程(乾燥製程)。

較佳之乾燥溫度為 50~150°C，70°C~130°C為更佳，90°C~110°C為進一步較佳。作為乾燥時間，例示 30 秒~20 分鐘，1 分鐘~10 分鐘為較佳，3 分鐘~7 分鐘為更佳。光硬化性樹脂組成物的溶劑量多時，亦能夠組合真空乾燥和加熱乾燥。加熱乾燥中可使用加熱板、熱風式烘箱等，並沒有特別限制。

【0028】 <顯影製程>

本發明的硬化膜的製造方法包括藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案之顯影製程。

藉由進行顯影，去除曝光部及非曝光部中的一個。只要能夠形成所需圖案，則顯影方法並沒有特別限制，例如，能夠採用覆液、噴霧、浸漬、超音波等顯影方法。

【0029】 顯影使用顯影液來進行。作為顯影液，若為負型顯影，則能夠沒有特別限制地使用去除未曝光部分(非曝光部)之顯影液，又，若為正型顯影，則能夠沒有特別限制地使用去除經曝光部分(曝光部)之顯影液。

在本發明中，將作為顯影液使用鹼顯影液之情況稱為鹼顯影，將作為顯影液使用包含 50 質量%以上有機溶劑之顯影液之情況稱為溶劑顯影。

【0030】 在鹼顯影中，作為顯影液，有機溶劑的含量相對於顯影液的總質量為 10 質量%以下的顯影液為較佳，5 質量%以下的顯影液為更佳，1 質量%以下的顯影液為進一步較佳，不含有機溶劑的顯影液為特佳。

鹼顯影中的顯影液係 pH 為 10~15 的水溶液為更佳。

作為鹼顯影中的顯影液所包含之鹼化合物，例如，可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、矽酸鈉、矽酸鉀、偏矽酸鈉、偏矽酸鉀、氨或胺等。作為胺，例如，可舉出乙胺、正丙胺、二乙胺、二-正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、烷醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四級銨、氫氧化四甲基銨 (TMAH) 或氫氧化四乙基銨等。其中，不含金屬的鹼化合物為較佳，銨化合物為更佳。更佳為 TMAH。例如使用 TMAH 時，顯影液中的鹼性化合物在顯影液總質量中的含量為 0.01~10 質量%為較佳，0.1~5 質量%為更佳，0.3~3 質量%為進一步較佳。

鹼化合物可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。鹼化合物為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0031】 在溶劑顯影中，相對於顯影液的總質量，顯影液中包含 90 質量%以上有機溶劑為更佳。本發明中，顯影液包含 ClogP 值為-1~5 的有機溶劑為較佳，包含 ClogP 值為 0~3 的有機溶劑為更佳。ClogP 值能夠藉由在 ChemBioDraw (化學生物圖) 中輸入結構式而作為計算值求出。

【0032】 關於有機溶劑，作為酯類，例如可較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯 (例：烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙

酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等）、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例：3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例：2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、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，以及作為環狀烴類，例如可較佳地舉出甲苯、二甲苯、大茴香醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類等，以及作為亞砷類，可較佳地舉出二甲基亞砷。

【0033】 本發明中，尤其環戊酮、 γ -丁內酯為較佳，環戊酮為更佳。又，顯影液包含有機溶劑時，能夠使用 1 種有機溶劑或混合使用 2 種以上。

【0034】 顯影液中包含有機溶劑時，顯影液的 50 質量%以上為有機溶劑為較佳，70 質量%以上為有機溶劑為更佳，80 質量%以上為有機溶劑為進一步較佳，90 質量%以上為有機溶劑為特佳。又，顯影液的 100 質量

%可以為有機溶劑。

【0035】 顯影液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如，可舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0036】 〔顯影液的供給方法〕

只要能夠形成所需圖案，則顯影液的供給方法並沒有特別限制，有將基材浸漬於顯影液中之方法、用噴嘴在基材上供給顯影液之方法或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類並沒有特別限制，可舉出直流噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

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

又，可以採用如下製程：用直流噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，旋轉乾燥後再次用直流噴嘴連續供給之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，亦可以將該製程重複數次。

又，作為顯影製程中的顯影液的供給方法，能夠採用在基材上連續供給顯影液之製程、將顯影液以大致靜止狀態保持在基材上之製程、利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。

【0037】 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限定，通常為 10～45°C，較佳為能夠在 20～40°C 下進行。

【0038】 在顯影製程中，可以在使用顯影液之處理之後，進一步進行沖洗。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液未完全乾燥之前供給沖洗液等

方法。

溶劑顯影的情況下，用與顯影液不同的有機溶劑進行沖洗為較佳。例如，可舉出丙二醇單甲醚乙酸酯。沖洗時間為 5 秒~5 分鐘為較佳。又，亦可以在顯影與沖洗之間包括使用顯影液和沖洗液者兩者之製程。上述製程的時間為 1 秒~5 分鐘為較佳。

鹼顯影的情況下，用純水進行沖洗為較佳。

沖洗時間為 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限定，較佳為 10~45°C、更佳為能夠在 18°C~30°C 下進行。

【0039】 作為沖洗液包含有機溶劑時的有機溶劑，作為酯類，例如可較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例：烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例：3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例：2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙

氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚 (PGME)、丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等，以及作為芳香族烴類，例如可較佳地舉出甲苯、二甲苯、大茴香醚、檸檬烯等，以及作為亞砜類，可較佳地舉出二甲基亞砜，以及作為醇類，可較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等，以及作為醯胺類，可較佳地舉出 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺等。

【0040】 沖洗液包含有機溶劑時，能夠使用 1 種有機溶劑或混合使用 2 種以上。本發明中，尤其，環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砜、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。

【0041】 沖洗液包含有機溶劑時，沖洗液的 50 質量%以上為有機溶劑為較佳，70 質量%以上為有機溶劑為更佳，90 質量%以上為有機溶劑為進一步較佳。又，沖洗液的 100 質量%可以為有機溶劑。

【0042】 沖洗液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如，可舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0043】 [沖洗液的供給方法]

只要能夠形成所需圖案，則沖洗液的供給方法並沒有特別限制，有將基材浸漬於沖洗液中之方法、用噴淋頭在基材上供給沖洗液之方法、藉由直流噴嘴等方法在基材上連續供給沖洗液之方法。

從沖洗液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點考慮，有用噴淋噴嘴、直流噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液對圖像部的滲透性的觀點考慮，用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類並沒有特別限制，可舉出直流噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

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

又，作為沖洗製程中的沖洗液的供給方法，能夠採用在基材上連續供給沖洗液之製程、沖洗液以大致靜止狀態保持在基材上之製程、利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。

【0044】 <第2曝光製程>

本發明的硬化膜的製造方法包括藉由包含波長與在上述第1曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光之第2曝光製程。

認為在第2曝光製程中，感光性化合物B感光，硬化膜的膜強度及耐溶劑性提高。

例如認為感光性化合物B係光自由基聚合起始劑時，交聯劑、特定樹脂等中包含之自由基聚合性基團進行聚合，硬化膜的膜強度及耐溶劑性提高。

又，例如認為感光性化合物B係光酸產生劑時，交聯劑、特定樹脂等

中包含之交聯性基團進行聚合，硬化膜的膜強度及耐溶劑性提高。

進而，例如認為感光性化合物 B 係光鹼產生劑時，交聯劑、特定樹脂等中包含之交聯性基團進行聚合，硬化膜的膜強度及耐溶劑性提高。

【0045】 在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，第 2 曝光製程中的曝光光包含感光性化合物 B 具有靈敏度之波長的光即可，亦可以進一步包含感光性化合物 A 具有靈敏度之波長的光。

在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，第 2 曝光製程中的曝光光包含位波長於感光性化合物 B 的極大吸收波長附近（例如，在感光性化合物 B 的極大吸收波長 $\pm 10\text{nm}$ 的範圍內的波長等）的光即可，亦可以進一步包含波長位於感光性化合物 A 的極大吸收波長附近（例如，在感光性化合物 A 的極大吸收波長 $\pm 10\text{nm}$ 的範圍內的波長等）的光。

亦即，在第 2 曝光製程中，感光性化合物 A 可以感光，亦可以不感光。

光硬化性膜係負型光硬化性膜時，從所獲得之硬化膜的膜強度及耐溶劑性的觀點考慮，第 2 曝光製程中的曝光光進一步包含感光性化合物 A 感光之波長的光為較佳。

例如，感光性化合物 A 係光自由基聚合起始劑，感光性化合物 B 係酸產生劑，在第 2 曝光製程中，除了感光性化合物 B 以外感光性化合物 A 亦感光時，不僅是基於酸之交聯，自由基聚合亦會進一步進行，因此認為所獲得之硬化膜的膜強度及耐溶劑性進一步提高。

如上所述，藉由第 2 曝光製程中的曝光用光進一步包含感光性化合物 A 感光之波長的光，有時可獲得膜強度及耐溶劑性優異之硬化膜。

【0046】 在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，第 2 曝光製程

中的曝光光中包含之感光性化合物 B 具有靈敏度之波長的光可以考慮後述之感光性化合物 B 的靈敏度而適當設定即可，190~1,000nm 為較佳，200~550nm 為更佳，200~280nm 為進一步較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，第 2 曝光製程中的曝光光可以包含之感光性化合物 A 具有靈敏度之波長的光可以考慮後述之感光性化合物 A 的靈敏度而適當設定即可，190~1,000nm 為較佳，240~550nm 為更佳，300~380nm 為進一步較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，第 2 曝光製程中的曝光波長適當設定為後述之位於感光性化合物 B 的極大吸收波長附近（例如，位於感光性化合物 B 的極大吸收波長 ± 10 nm 的範圍內的波長等）的波長即可，190~1,000nm 為較佳，200~550nm 為更佳，200~280nm 為進一步較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，第 2 曝光製程中的曝光光可以包含後述之波長位於感光性化合物 A 的極大吸收波長附近（例如，位於感光性化合物 A 的極大吸收波長 ± 10 nm 的範圍內的波長等）的光。作為該種光的波長，可以考慮感光性化合物 A 的極大吸收波長而適當設定即可，190~1,000nm 為較佳，240~550nm 為更佳，300~380nm 為進一步較佳。

【0047】 關於曝光波長，若以與光源的關係說明，則可舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm 等）、（2）金屬鹵素燈、（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 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷

射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。在本發明的硬化膜的製造方法中，尤其，基於高壓水銀燈之曝光為較佳。

為了抑制第 2 曝光製程中的感光性化合物 A 的感光，可以在該等光源中使用去除特定波長之濾光器等，但為了促進第 2 曝光製程中的感光性化合物 A 的感光，尤其不使用濾光器等而使用例如包含波長位於 200~600nm 的範圍內的各種波長的光之光源亦即上述高壓水銀燈等為較佳。

【0048】 在第 2 曝光製程中，顯影製程中獲得之圖案的至少一部分被曝光即可，但上述圖案的全部被曝光為較佳。

【0049】 在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，第 2 曝光製程中的曝光量以感光性化合物 B 具有靈敏度之波長下的曝光能量換算計，100~20,000mJ/cm² 為較佳，200~15,000mJ/cm² 為更佳。

在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，第 2 曝光製程中的曝光量以感光性化合物 B 的極大吸收波長下的曝光能量換算計，100~20,000mJ/cm² 為較佳，200~15,000mJ/cm² 為更佳。

【0050】 從所獲得之硬化膜的圖案形狀、膜強度及耐溶劑性的觀點考慮，第 2 曝光製程中的光硬化性膜的溫度為 20~170°C 為較佳，30~150°C 為更佳，50~130°C 為進一步較佳。

【0051】 藉由第 2 曝光製程獲得之硬化膜的膜厚，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 40 μm 以下。

【0052】 <加熱製程>

從製造方法的短時間化、省能量化的觀點考慮，本發明的硬化膜的製造方法不包括對藉由顯影製程獲得之圖案進行加熱之製程（加熱製程）為較佳。

具體而言，從改善圖案形狀的觀點考慮，顯影製程之後不包括在 200°C 以上加熱圖案之製程為較佳，不包括在 160°C 以上加熱圖案之製程為更佳。

【0053】 包括加熱製程時，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1 ~ 12°C/分鐘的升溫速度進行為較佳，2 ~ 10°C/分鐘為更佳，3 ~ 10°C/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1°C/分鐘以上，能夠確保生產性的同時防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12°C/分鐘以下，能夠緩和圖案的殘存應力。

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

【0054】 包括加熱製程時，加熱時間（在最高加熱溫度下的加熱時間）為 30 秒 ~ 360 分鐘為較佳，45 秒 ~ 300 分鐘為更佳，1 分 ~ 240 分鐘為進一步較佳。

【0055】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂分解的方面考慮，藉由使氮、氬、氫等惰性氣體流過等，於低氧濃度的環境下進行為較佳。氧濃度為 50 ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

作為加熱製程中的加熱方法，並沒有特別限定，例如可舉出加熱板、電熱式烘箱、熱風式烘箱等。

【0056】 <金屬層形成製程>

本發明的硬化膜的製造方法包括在第 2 曝光製程後的硬化膜的表面形成金屬層之金屬層形成製程為較佳。

【0057】 作為金屬層，沒有特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可例示銅、鋁、鎳、鈇、鈦、鉻、鈷、金及鎢，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0058】 金屬層的形成方法沒有特別限定，能夠適用現有的方法。例如，能夠使用日本特開 2007-157879 號公報、日本特表 2001-521288 號公報、日本特開 2004-214501 號公報、日本特開 2004-101850 號公報中記載之方法。例如，可考慮光微影、剝離、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及組合該等之方法等。更具體而言，可舉出組合濺射、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合光微影與電解電鍍之圖案化方法。

【0059】 作為金屬層的厚度，在最厚的部分， $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 為較佳， $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 為更佳， $1\sim 10\mu\text{m}$ 為進一步較佳。

【0060】 <用途>

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

【0061】 又，藉由本發明的硬化膜的製造方法獲得之硬化膜亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、成型部件在蝕刻中的用途、電子尤其在微電子中的保護漆及介電層的製造等中。

【0062】 （積層體的製造方法）

本發明的積層體的製造方法包括本發明的硬化膜的製造方法為較佳。

藉由本發明的積層體的製造方法獲得之積層體係包含 2 層以上硬化膜之積層體，亦可以設為積層有 3~7 層之積層體。

上述積層體中包含之 2 層以上的上述硬化膜中，至少 1 個為藉由本發明的硬化膜的製造方法獲得之硬化膜，從改善硬化膜的圖案形狀的觀點考慮，上述積層體中包含之所有硬化膜係藉由本發明的硬化膜的製造方法獲得之硬化膜為較佳。

上述積層體包含 2 層以上的硬化膜，在任意上述硬化膜彼此之間包含金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成製程形成為較佳。

作為上述積層體，例如，可將至少包含依次積層有第一硬化膜、金屬層、第二硬化膜這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者舉出。

上述第一硬化膜及上述第二硬化膜均為藉由本發明的硬化膜的製造方法獲得之硬化膜為較佳。用於形成上述第一硬化膜之本發明的光硬化性樹脂組成物和用於形成上述第二硬化膜之本發明的光硬化性樹脂組成物可以為組成相同的組成物，亦可以為組成不同的組成物。本發明的積層體中的金屬層可較佳地用作再配線層等金屬配線。

【0063】 <積層製程>

本發明的積層體的製造方法包括積層製程為較佳。

積層製程係包括再次在硬化膜(樹脂層)或金屬層的表面依次進行(a)膜形成製程(層形成製程)、(b)第1曝光製程、(c)顯影製程、(d)第2曝光製程之一系列製程。其中，可以為僅重複(a)的膜形成製程之態樣。又，可以在(d)第2曝光製程之後包括(e)金屬層形成製程。積層製程中可以適當地進一步包括上述乾燥製程和加熱製程等是毋庸置疑的。

【0064】 在積層製程之後進一步進行積層製程時，可以在上述第1曝光製程之後，在上述第2曝光製程之後或在上述金屬層形成製程之後，進一步進行表面活化處理製程。作為表面活化處理，可例示電漿處理。

【0065】 上述積層製程進行2~20次為較佳，進行2~5次為更佳，進行3~5次為進一步較佳。

例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層，將樹脂層設為2層以上且20層以下的結構為較佳，設為3層以上且7層以下的結構為更佳，設為3層以上且5層以下的結構為進一步較佳。

【0066】 本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步以覆蓋上述金屬層的方式，形成上述光硬化性樹脂組成物的硬化膜(樹脂層)之態樣為較佳。具體而言，可舉出以(a)膜形成製程、(b)第1曝光製程、(c)顯影製程、(d)第2曝光製程、(e)金屬層形成製程的順序重複之態樣。藉由交替進行形成硬化膜之上述(a)~(d)的製程和金屬層形成製程，能夠交替積層硬化膜和金屬層。

【0067】 (表面活化處理製程)

本發明的積層體的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化處理之表面活化處理製程。

表面活化處理製程通常在金屬層形成製程之後進行，但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化處理製程之後進行金屬層形成製程。

表面活化處理可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對曝光後的感光性樹脂組成物層的至少一部分進行，亦可以分別對金屬層及曝光後的感光性樹脂組成物層這兩者的至少一部分進行。表面活化處理對金屬層的至少一部分進行為較佳，對金屬層中在表面形成感光性樹脂組成物層之一部分或全部區域進行表面活化處理為較佳。如上所述，藉由對金屬層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於其表面之樹脂層的密接性。

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

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

【0068】（電子元件的製造方法）

本發明亦公開包括本發明的硬化膜的製造方法或本發明的積層體的製造方法之半導體元件的製造方法。作為將本發明的光硬化性樹脂組成物使用在再配線層用層間絕緣膜的形成中之半導體元件的具體例，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，並將該等內容編入本說明書中。

以下，對在本發明的硬化膜的製造方法、本發明的積層體的製造方法或本發明的半導體元件的製造方法中使用之光硬化性樹脂組成物的詳細內容進行說明。

【0069】（光硬化性樹脂組成物）

本發明的光硬化性樹脂組成物係在本發明的硬化膜的製造方法、本發明的積層體的製造方法或本發明的半導體元件的製造方法中使用之光硬化性樹脂組成物。

本發明的光硬化性樹脂組成物的第一態樣包含選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂、對上述第 1 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 A 及對上述第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度而對上述第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 B，上述感光性化合物 A 係在上述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，上述光硬化性樹脂組成物滿足下述條件 1 及條件 2 中的至少一個。

本發明的光硬化性樹脂組成物的第二態樣係如下光硬化性樹脂組成物：包含選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂、以及極大吸收波長之差為 80nm 以上的感光性化合物 A 及感光性化合物 B，上述感

光性化合物 A 係在下述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，上述光硬化性樹脂組成物滿足下述條件 1 及條件 2 中的至少一個，供於包括對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光之第 1 曝光製程、藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案之顯影製程及藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光之第 2 曝光製程之硬化膜的製造方法中。

條件 1：上述光硬化性樹脂組成物中的上述樹脂包含在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團；

條件 2：上述光硬化性樹脂組成物進一步包含具有在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團之交聯劑。

【0070】 本發明的光硬化性樹脂組成物中的感光性化合物 A 和感光性化合物 B 的組合係下述態樣 1～態樣 7 中的任一種為較佳。

態樣 1：感光性化合物 A 係光自由基聚合起始劑，感光性化合物 B 係光酸產生劑。

態樣 2：感光性化合物 A 及感光性化合物 B 均為光自由基聚合起始劑。

態樣 3：感光性化合物 A 係光自由基聚合起始劑，感光性化合物 B 係光鹼產生劑。

態樣 4：感光性化合物 A 係光酸產生劑，感光性化合物 B 係光自由基聚合起始劑。

態樣 5：感光性化合物 A 係光鹼產生劑，感光性化合物 B 係光自由基

聚合起始劑。

態樣 6：感光性化合物 A 及感光性化合物 B 均為光酸產生劑。

態樣 7：感光性化合物 A 及感光性化合物 B 均為光鹼產生劑。

【0071】 該等中，從圖案的解析度的觀點考慮，態樣 1～態樣 4 中的任一種為較佳。

從圖案矩形性的觀點考慮，態樣 1 為較佳。

從耐溶劑性的觀點考慮，態樣 6 為較佳。

從所獲得之硬化膜的膜強度的觀點考慮，態樣 4 為較佳。

從能夠進行光硬化性膜的正型顯影的觀點考慮，態樣 4 為較佳。

從對曝光量的穩固性（寬容度）良好的觀點考慮，態樣 2 為較佳。

【0072】 <態樣 1>

在態樣 1 中，光硬化性樹脂組成物進一步包含後述之自由基交聯劑及後述之其他交聯劑為較佳。

又，在態樣 1 中，光硬化性樹脂中包含之特定樹脂可以具有後述之交聯性基團，亦可以不具有後述之交聯性基團。作為上述交聯性基團，可以為後述之自由基聚合性基團，亦可以為後述之其他交聯性基團。

又，態樣 1 中的感光性化合物 B 係後述之鎘鹽化合物或磺酸鹽化合物為較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法中，使用態樣 1 之光硬化性樹脂組成物時，在第 1 曝光製程中的曝光部中促進自由基聚合，在第 2 曝光製程中的曝光部中則促進基於酸之交聯。

【0073】 <態樣 2>

在態樣 2 中，光硬化性樹脂組成物進一步包含後述之自由基交聯劑為較佳。

又，在態樣 2 中，光硬化性樹脂中包含之特定樹脂可以具有後述之交聯性基團，亦可以不具有後述之交聯性基團。作為上述交聯性基團，後述之自由基聚合性基團為較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法中，使用態樣 2 之光硬化性樹脂組成物時，在第 1 曝光製程中的曝光部中促進自由基聚合，在第 2 曝光製程中的曝光部中亦促進自由基聚合。

【0074】 <態樣 3>

在態樣 3 中，光硬化性樹脂組成物進一步包含後述之自由基交聯劑及後述之其他交聯劑為較佳。

作為上述其他交聯劑，環氧化合物為較佳。

又，在態樣 3 中，光硬化性樹脂中包含之特定樹脂可以具有後述之交聯性基團，亦可以不具有後述之交聯性基團。作為上述交聯性基團，後述之自由基聚合性基團或環氧基為較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法中，使用態樣 3 之光硬化性樹脂組成物時，在第 1 曝光製程中的曝光部中促進自由基聚合，在第 2 曝光製程中的曝光部中則促進基於鹼之交聯。

【0075】 <態樣 4>

在態樣 4 中，光硬化性樹脂組成物進一步包含後述之自由基交聯劑為較佳。

又，在態樣 4 中，光硬化性樹脂中包含之特定樹脂可以具有後述之交

聯性基團，亦可以不具有後述之交聯性基團。作為上述交聯性基團，後述之自由基聚合性基團為較佳。

又，態樣 4 中的感光性化合物 A 係後述之醌二疊氮化合物為較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法中，使用態樣 4 之光硬化性樹脂組成物時，在第 1 曝光製程中的曝光部中由於產生酸而改變曝光部在顯影液中的溶解度，在第 2 曝光製程中的曝光部中則促進自由基聚合。

又，亦能夠設計成藉由適當選擇作為感光性化合物 A 的光酸產生劑及交聯劑，在第 1 曝光製程中的曝光部中促進基於酸之交聯，在第 2 曝光製程中的曝光部中則促進自由基聚合。

【0076】 <態樣 5>

在態樣 5 中，光硬化性樹脂組成物進一步包含後述之自由基交聯劑及後述之其他交聯劑為較佳。

又，在態樣 5 中，光硬化性樹脂中包含之特定樹脂可以具有後述之交聯性基團，亦可以不具有後述之交聯性基團。作為上述交聯性基團，可以為後述之自由基聚合性基團，亦可以為後述之其他交聯性基團。

在本發明的硬化膜的製造方法中，使用態樣 5 之光硬化性樹脂組成物時，在第 1 曝光製程中的曝光部中促進基於鹼之交聯，在第 2 曝光製程中的曝光部中則促進自由基聚合。

【0077】 <態樣 6、7>

在態樣 6 或態樣 7 中，光硬化性樹脂組成物進一步包含後述之其他交聯劑為較佳。

又，在態樣 6 或態樣 7 中，光硬化性樹脂中包含之特定樹脂可以具有

後述之交聯性基團，亦可以不具有後述之交聯性基團。作為上述交聯性基團，後述之其他交聯性基團為較佳。

在本發明的硬化膜的製造方法中，使用態樣 6 之光硬化性樹脂組成物時，在第 1 曝光製程中的曝光部中促進基於酸之交聯，在第 2 曝光製程中的曝光部中亦促進基於酸之交聯。

在本發明的硬化膜的製造方法中，使用態樣 7 之光硬化性樹脂組成物時，在第 1 曝光製程中的曝光部中促進基於產生鹼之交聯，在第 2 曝光製程中的曝光部中亦促進基於產生鹼之交聯。

以下，對本發明的光硬化性樹脂組成物中包含之各成分的詳細內容進行說明。

【0078】 <特定樹脂>

本發明的光硬化性樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂（特定樹脂）。

本發明的光硬化性樹脂組成物包含聚醯亞胺作為特定樹脂為較佳。

【0079】 [聚醯亞胺]

本發明中使用之聚醯亞胺係可溶於上述顯影液之聚醯亞胺為較佳。

顯影液係鹼顯影液時，聚醯亞胺係鹼可溶性聚醯亞胺為較佳，顯影液係有機溶劑時，聚醯亞胺係可溶於有機溶劑之聚醯亞胺為較佳。

可溶於顯影液係指在 100g 的顯影液中，在 23°C 下溶解 0.1g 以上之聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上的聚醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上的聚醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並沒有特別限定，100g 以下為較佳。

又，聚醯亞胺係鹼可溶性聚醯亞胺時，在 100g 的 2.38 質量%氫氧化四甲基銨中，在 23°C 下溶解 0.1g 以上的聚醯亞胺為較佳，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上的聚醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上的聚醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並沒有特別限定，100g 以下為較佳。

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

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

【0080】 -氟原子-

從所獲得之硬化膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有氟原子為較佳。

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

相對於聚醯亞胺的總質量之氟原子的量為 1~50mol/g 為較佳，5~30mol/g 為更佳。

【0081】 -矽原子-

從所獲得之硬化膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有矽原子為較佳。

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

又，上述矽原子或上述有機改質(聚)矽氧烷結構可以包含在聚醯亞胺

的側鏈，但包含在聚醯亞胺的主鏈為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之矽原子的量為 0.01~5mol/g 為較佳，0.05~1mol/g 為更佳。

【0082】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之硬化膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

聚醯亞胺具有乙烯性不飽和基作為自由基聚合性基團為較佳。

具有聚醯亞胺中的上述乙烯性不飽和鍵之基團可以為上述條件 1 中的在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

又，具有聚醯亞胺中的上述乙烯性不飽和鍵之基團可以為在上述第 1 曝光製程中藉由上述感光性化合物 A 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

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

上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

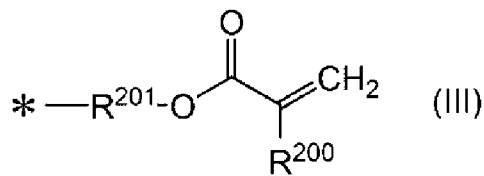
乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式 (4) 表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式 (4) 表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之基團包含在後述之由式 (4) 表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式 (4) 表示之重複單元中的 R^{131} 為更佳。

該等之中，乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式 (4) 表示之重複單元中的 R^{131} 為較佳，包含在後述之由式 (4) 表示之重複單元中的 R^{131} 作為具有

乙烯性不飽和鍵之基團為更佳。

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

【0083】 [化學式 1]

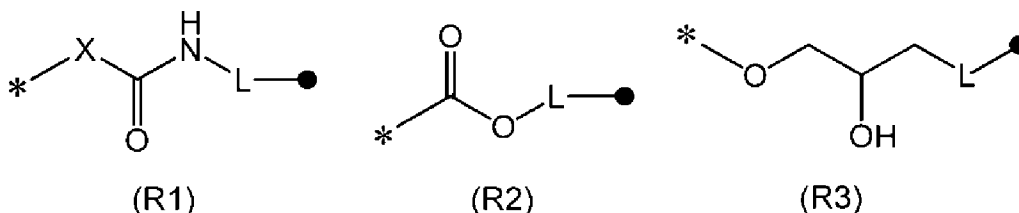


【0084】 在式 (III) 中， R^{200} 表示氫原子或甲基，甲基為較佳。

【0085】 在式 (III) 中， R^{201} 表示碳數 2~12 的伸烷基、 $-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)NH-$ 、碳數 2~30 的(聚)氧伸烷基(伸烷基的碳數為 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2 或 3 為特佳；重複數為 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為特佳)或將該等組合 2 個以上而成之基團。此外，(聚)氧伸烷基表示氧伸烷基或聚氧伸烷基。

【0086】 該等之中， R^{201} 係由下述式 (R1)~式 (R3) 中的任一個表示之基團為較佳，由式 (R1) 表示之基團為更佳。

[化學式 2]



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

硫原子，*表示與其他結構的鍵結部位，●表示與式(III)中的 R^{201} 所鍵結之氧原子的鍵結部位。

在式(R1)~(R3)中，L中的碳數2~12的伸烷基或碳數2~30的(聚)氧伸烷基的較佳態樣與上述 R^{201} 中的碳數2~12的伸烷基或碳數2~30的(聚)氧伸烷基的較佳態樣相同。

在式(R1)中，X係氧原子為較佳。

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

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

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

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

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點考慮，聚乙烯氧基、聚伸丙氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或複數個乙烯氧基與複數個伸丙氧基鍵結之基團為較佳，聚乙烯氧基或聚伸丙氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個伸丙氧基鍵結之基團中，乙烯氧基與伸丙氧基可無規排列，可以形成嵌段來排列，亦可以排列成交替等圖案

狀。該等基團中的乙烯氧基等重複數的較佳態樣如上所述。

【0087】 在式(III)中，*表示與其他結構的鍵結部位，係與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0088】 相對於聚醯亞胺的總質量之乙烯性不飽和鍵的量為 0.05~10mol/g 為較佳，0.1~5mol/g 為更佳。

又，從製造適性的觀點考慮，相對於聚醯亞胺的總質量之乙烯性不飽和鍵的量為 0.0001~0.1mol/g 為較佳，0.0005~0.05mol/g 為更佳。

【0089】 -除乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團-

聚醯亞胺可以具有除乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團（其他交聯性基團）。

聚醯亞胺中的除上述乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團可以為上述條件 1 中的在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

又，聚醯亞胺中的除上述乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團可以為上述第 1 曝光製程中藉由上述感光性化合物 A 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

作為除乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團，可舉出環氧基、氧雜環丁基等環狀醚基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羥甲基等。

除乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團例如包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的 R¹³¹ 為較佳。

相對於聚醯亞胺的總質量之除乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團的量為 0.05~10mol/g 為較佳，0.1~5mol/g 為更佳。

又，從製造適性的觀點考慮，相對於聚醯亞胺的總質量之除乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團的量為 0.0001~0.1mol/g 為較佳，0.001~0.05mol/g 為更佳。

【0090】 -極性轉換基-

聚醯亞胺可以具有酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要藉由酸的作用分解並產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基，則並沒有特別限定，縮醛基、縮酮基、矽基、矽基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點考慮，縮醛基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可舉出三級丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基矽基、三級丁氧基羰基甲基、三甲基矽基醚基等。從曝光靈敏度的觀點考慮，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

【0091】 -酸值-

將聚醯亞胺用於鹼顯影時，從提高顯影性的觀點考慮，聚醯亞胺的酸值為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。

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

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

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

中的方法測定。

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

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

又，酸基例如為磷酸等多元酸的情況下，上述 pKa 係第一解離常數。

作為該種酸基，聚醯亞胺包含選自包括羧基及酚性羥基之群組中之至少 1 種為較佳，包含酚性羥基為更佳。

【0092】 -酚性羥基-

從使基於鹼顯影液之顯影速度適當的觀點考慮，聚醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

聚醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R¹³² 或後述之由式（4）表示之重複單元中的 R¹³¹ 為較佳。

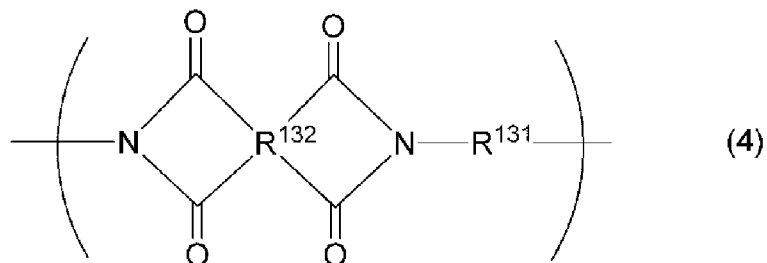
相對於聚醯亞胺的總質量之酚性羥基的量為 0.1~30mol/g 為較佳，1~20mol/g 為更佳。

【0093】 -由式（4）表示之重複單元-

作為在本發明中使用之聚醯亞胺，只要為具有醯亞胺環之高分子化合物，則並沒有特別限定，包含由下述式（4）表示之重複單元為較佳，包含由式（4）表示之重複單元且具有交聯性基團之化合物為更佳。

作為交聯性基團，可舉出上述之具有乙烯性不飽和鍵之基團或除乙烯性不飽和鍵以外的交聯性基團。

[化學式 3]

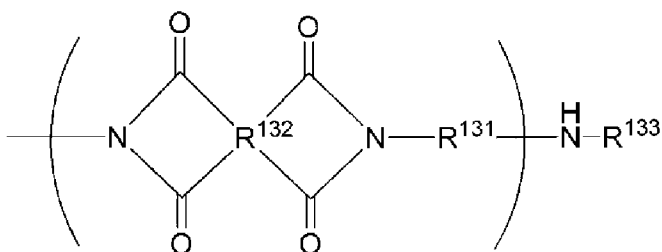


在式 (4) 中， R^{131} 表示 2 價有機基團， R^{132} 表示 4 價有機基團。

聚醯亞胺具有交聯性基團時，交聯性基團可以位於 R^{131} 及 R^{132} 中的至少一個上，亦可以如下述式 (4-1) 或式 (4-2) 所示，位於聚醯亞胺的末端。

式 (4-1)

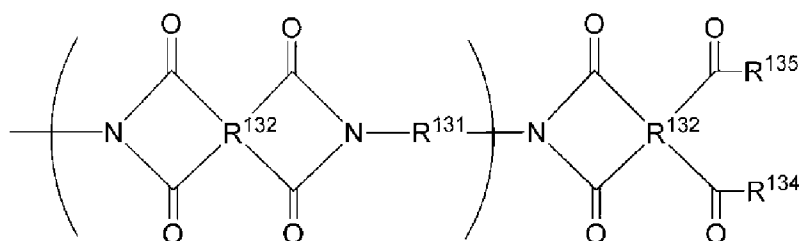
[化學式 4]



在式 (4-1) 中， R^{133} 係具有交聯性基團之基團，其他基團的含義與式 (4) 相同。

式 (4-2)

[化學式 5]



R^{134} 及 R^{135} 中的至少一個係具有交聯性基團之基團，係不具有交聯性基團之基團時為有機基團，其他基團的含義與式(4)相同。

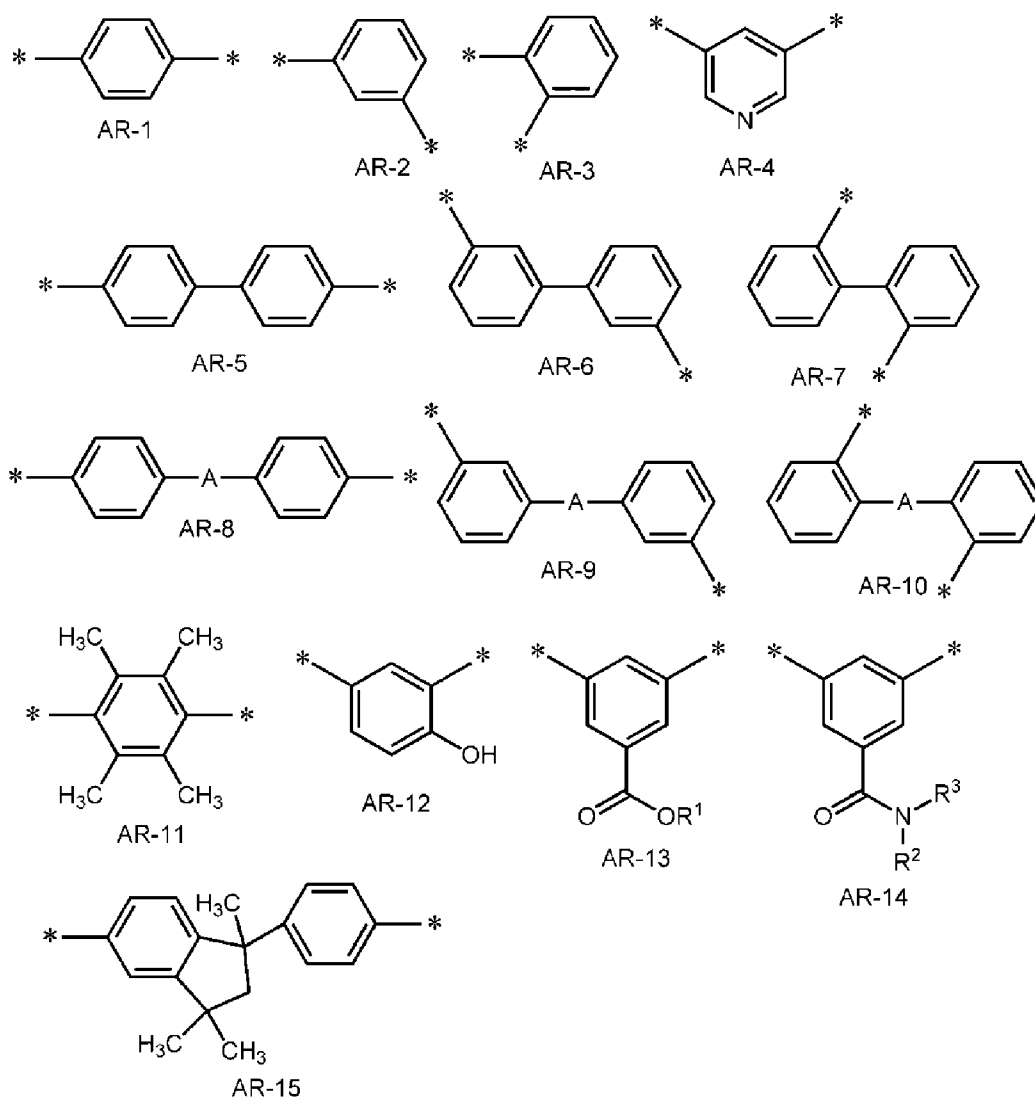
【0094】 $\langle\langle R^{131} \rangle\rangle$

R^{131} 表示 2 價有機基團。作為 2 價有機基團，可例示包含直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基之基團，碳數 2~20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 6~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基或由該等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。作為本發明的特佳之實施形態，可例示係由 -Ar-L-Ar- 表示之基團的情況。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 係可以被氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-、或者由上述之 2 個以上的組合構成之基團。Ar 係伸苯基為較佳，L 係可以被氟原子取代之碳數 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。

【0095】 R^{131} 由二胺衍生為較佳。作為用於製造聚醯亞胺之二胺，可舉出直鏈或支鏈脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

具體而言，包含碳數 2~20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 6~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基或由該等組合構成之基團之二胺為較佳，包含由碳數 6~20 的芳香族基構成之基團之二胺為更佳。作為包含芳香族基之基團的例子，可舉出下述基團。下述式中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

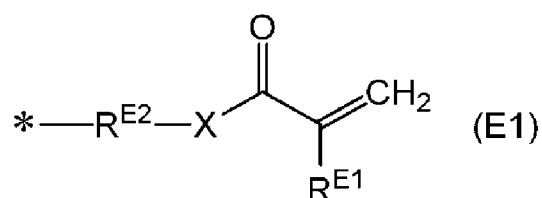
【0096】 [化學式 6]



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

式中，R¹~R³ 分別獨立地表示氫原子或取代基，具有氫原子、烴基或交聯性基團之基團為較佳，氫原子、環氧丙基或由下述式 (E1) 表示之基團為更佳。

[化學式 7]



在式 (E1) 中， R^{E1} 表示氫原子或甲基，甲基為較佳。

在式 (E1) 中，X 表示-O-或-NR^N-。R^N 表示氫原子或烴基，氫原子、烷基或芳香族烴基為較佳，氫原子或甲基為更佳。

在式 (E1) 中， R^{E2} 表示 2 價連結基，碳數 2~12 的伸烷基、-O-CH₂C H (OH) CH₂-、-C (=O) O-、-O (C=O) NH-、碳數 2~30 的 (聚) 氧伸烷基 (伸烷基的碳數為 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2 或 3 為特佳；重複數為 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為特佳) 或該等組合 2 個以上而成之基團為較佳，碳數 2~12 的伸烷基為更佳。

在式 (E1) 中，*表示與其他結構的鍵結部位。

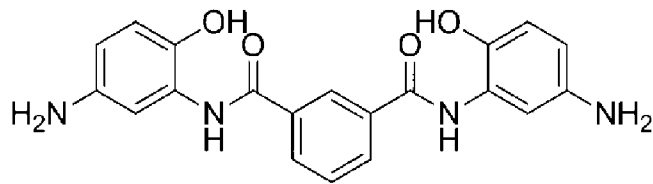
【0097】 作為二胺，具體而言，可舉出選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷及 1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺基環己烷、1,2-雙 (胺基甲基) 環己烷、1,3-雙 (胺基甲基) 環己烷或 1,4-雙 (胺基甲基) 環己烷、雙- (4-胺基環己基) 甲烷、雙- (3-胺基環己基) 甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺或對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯或 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒及 3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯硫醚及 3,3'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯甲酮或 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)砜、雙(4-胺基-3-羥基苯基)砜、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]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砜、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'-二胺基二苯基砜、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)蒽、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基砜、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基枯烯及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、2,7-二胺基萸、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)

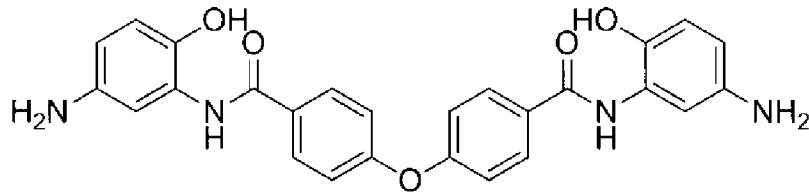
-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及4,4'-二胺基四聯苯中之至少1種二胺。

【0098】 又，以下所示之二胺(DA-1)~(DA-18)亦較佳。

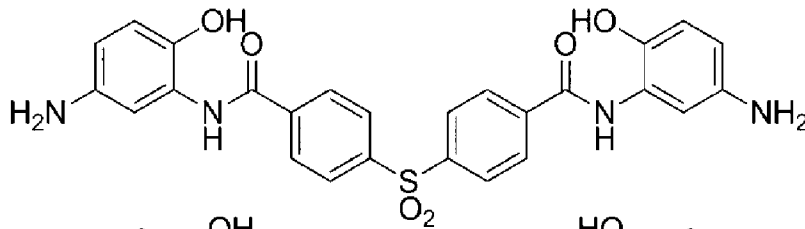
【0099】 [化學式 8]



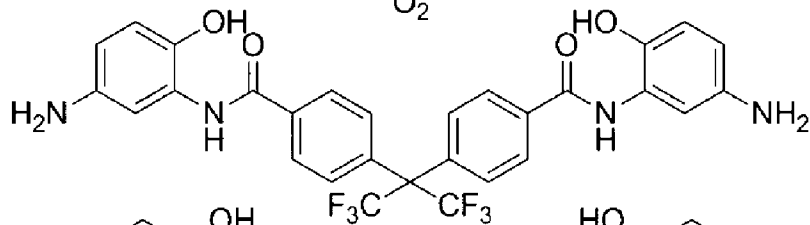
(DA-1)



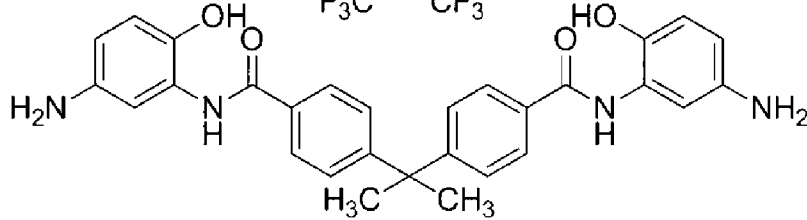
(DA-2)



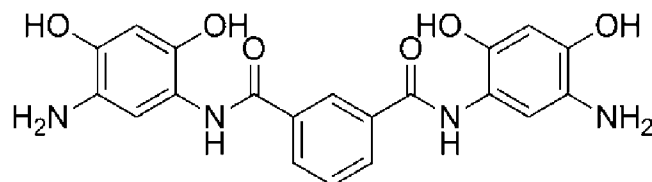
(DA-3)



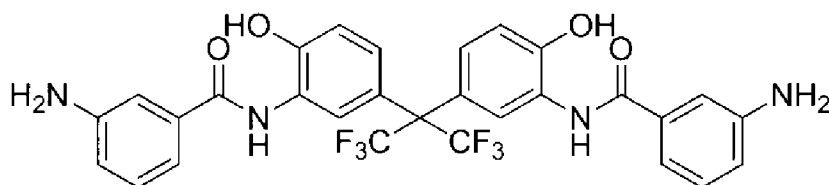
(DA-4)



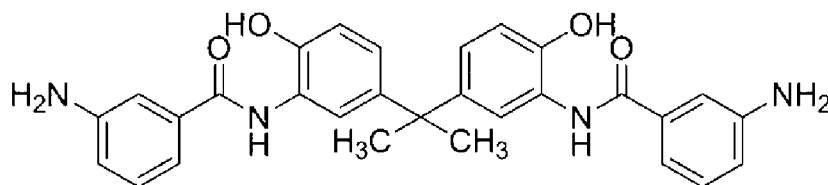
(DA-5)



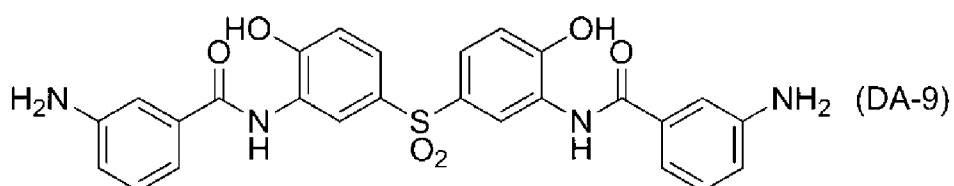
(DA-6)



(DA-7)

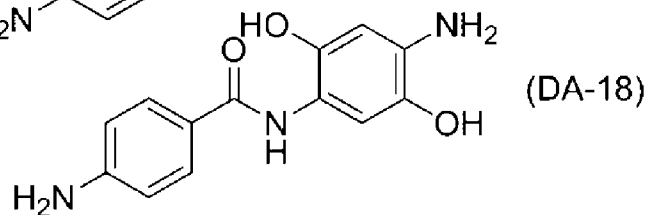
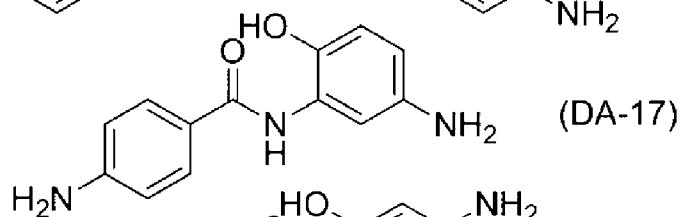
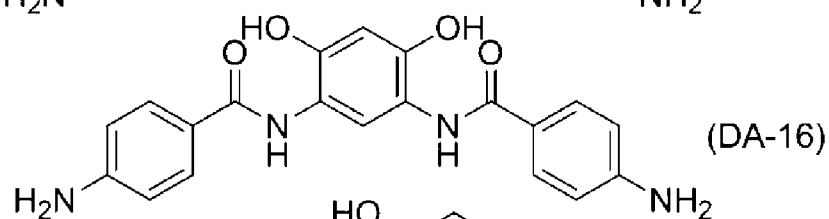
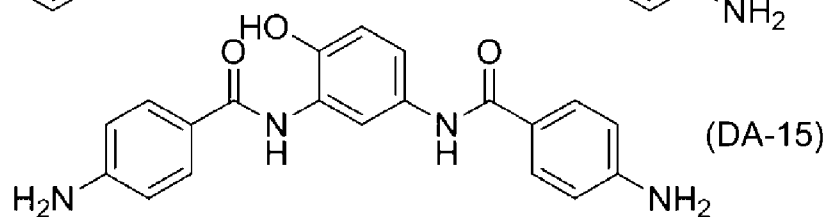
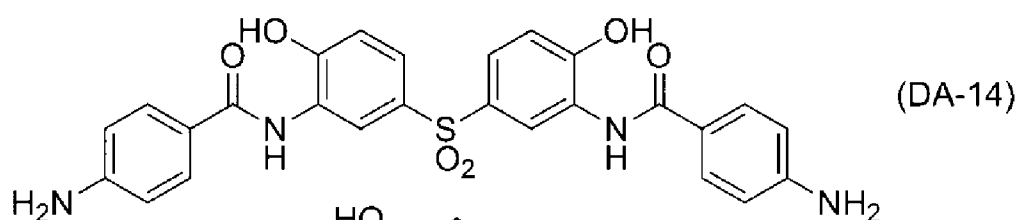
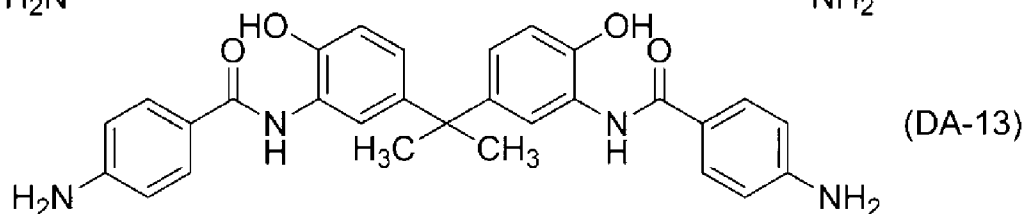
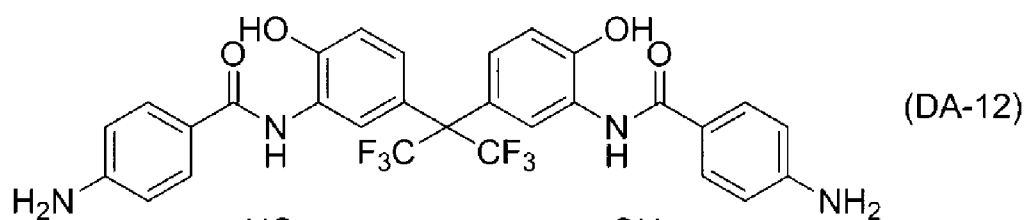
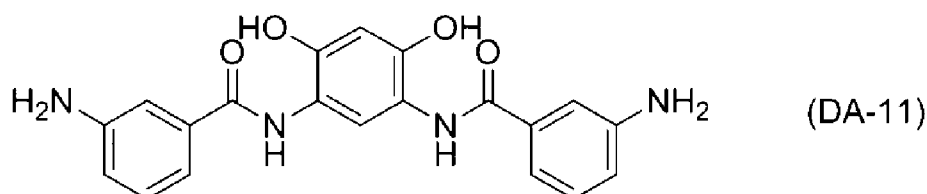
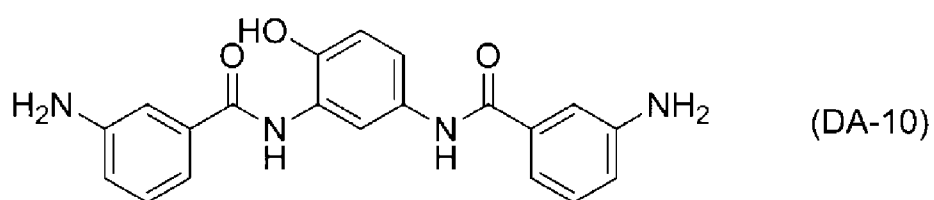


(DA-8)



(DA-9)

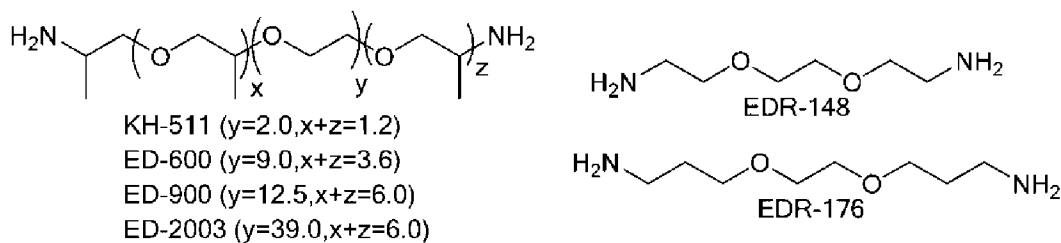
【0100】 [化學式 9]



【0101】 又，作為較佳例，亦可舉出在主鏈具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺。更佳為在一分子中共計包含 2 個乙二醇鏈、丙二醇鏈中的一個或兩者之二胺，進一步較佳為上述二胺（不包含芳香環之二胺）。作為具體例，可舉出 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為商品名，Huntsman Corporation 製）、1-（2-（2-（2-胺基丙氧基）乙氧基）丙氧基）丙烷-2-胺、1-（1-（1-（2-胺基丙氧基）丙烷-2-基）氧基）丙烷-2-胺等，但並不限定於該等。

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

【0102】 [化學式 10]



【0103】 上述中， x 、 y 、 z 為平均值。

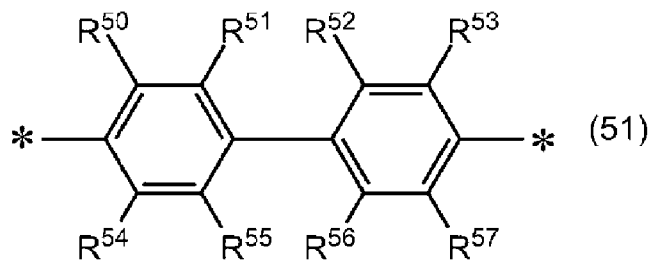
【0104】 從所獲得之硬化膜的柔軟性的觀點考慮， R^{131} 由 -Ar-L-Ar- 表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 係可以被氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂- 或 NHCO-、或者由上述之 2 個以上的組合構成之基團。Ar 係伸苯基為較佳，L 係可以被氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S- 或 SO₂- 為較佳。此處的脂肪族烴基係伸烷基為較佳。

【0105】 從 i 射線透射率的觀點考慮， R^{131} 係由下述式 (51) 或式 (6

1) 表示之 2 價有機基團為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得的觀點考慮，由式 (61) 表示之 2 價有機基團為更佳。

式 (51)

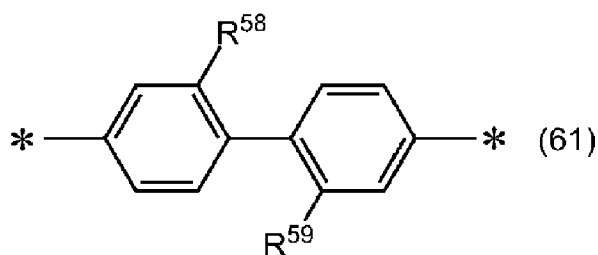
[化學式 11]



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

作為 $R^{50} \sim R^{57}$ 的 1 價有機基團，可舉出碳數 1~10 (較佳為碳數 1~6) 的未經取代的烷基、碳數 1~10 (較佳為碳數 1~6) 的氟化烷基等。

[化學式 12]

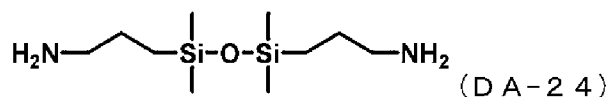
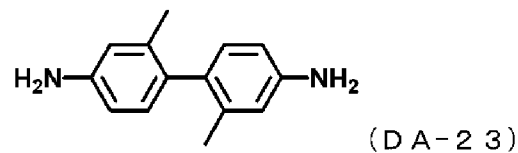
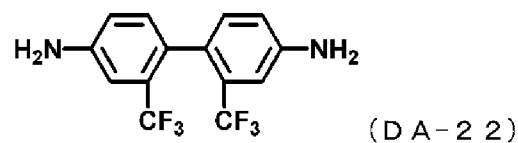
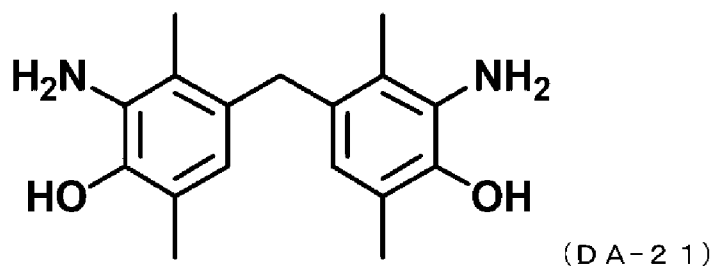
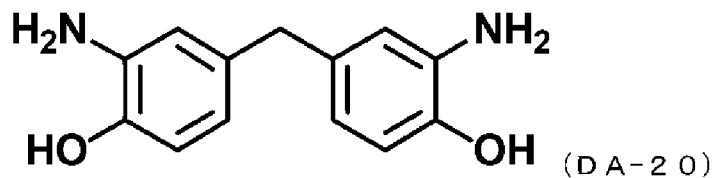
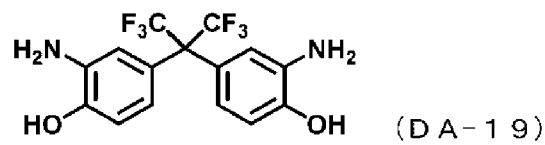


在式 (61) 中， R^{58} 及 R^{59} 分別獨立地為氟原子或三氟甲基。* 分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

作為賦予式 (51) 或 (61) 的結構之二胺化合物，可舉出 2,2'-二甲對聯苯胺、2,2'-雙 (三氟甲基) -4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙 (氟) -4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基八氟聯苯等。該等可以使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0106】 此外，亦能夠較佳地使用以下二胺。

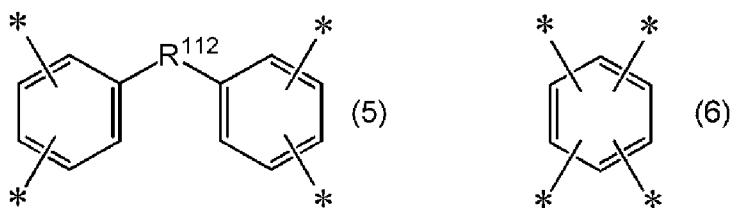
[化學式 13]



【0107】 $\langle \langle R^{132} \rangle \rangle$

R^{132} 表示 4 價有機基團。作為 4 價有機基團，包含芳香環之 4 價有機基團為較佳，由下述式 (5) 或式 (6) 表示之基團為更佳。在下述式 (5) 及 (6) 中，* 分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 14]

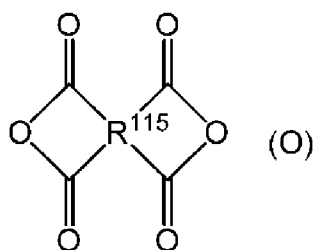


在式(5)中， R^{112} 係單鍵或可以被氟原子取代之碳數1~10的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-NHCO-或由該等組合表示之基團為較佳，單鍵或選自包括可以被氟原子取代之碳數1~3的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-之群組中之基團為更佳，選自包括-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及SO₂-之群組中之2價基團為進一步較佳。

【0108】 具體而言， R^{132} 可舉出從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘留之四羧酸殘基等。四羧酸二酐可以僅使用1種亦可以使用2種以上。

四羧酸二酐由下述式(O)表示為較佳。

[化學式 15]



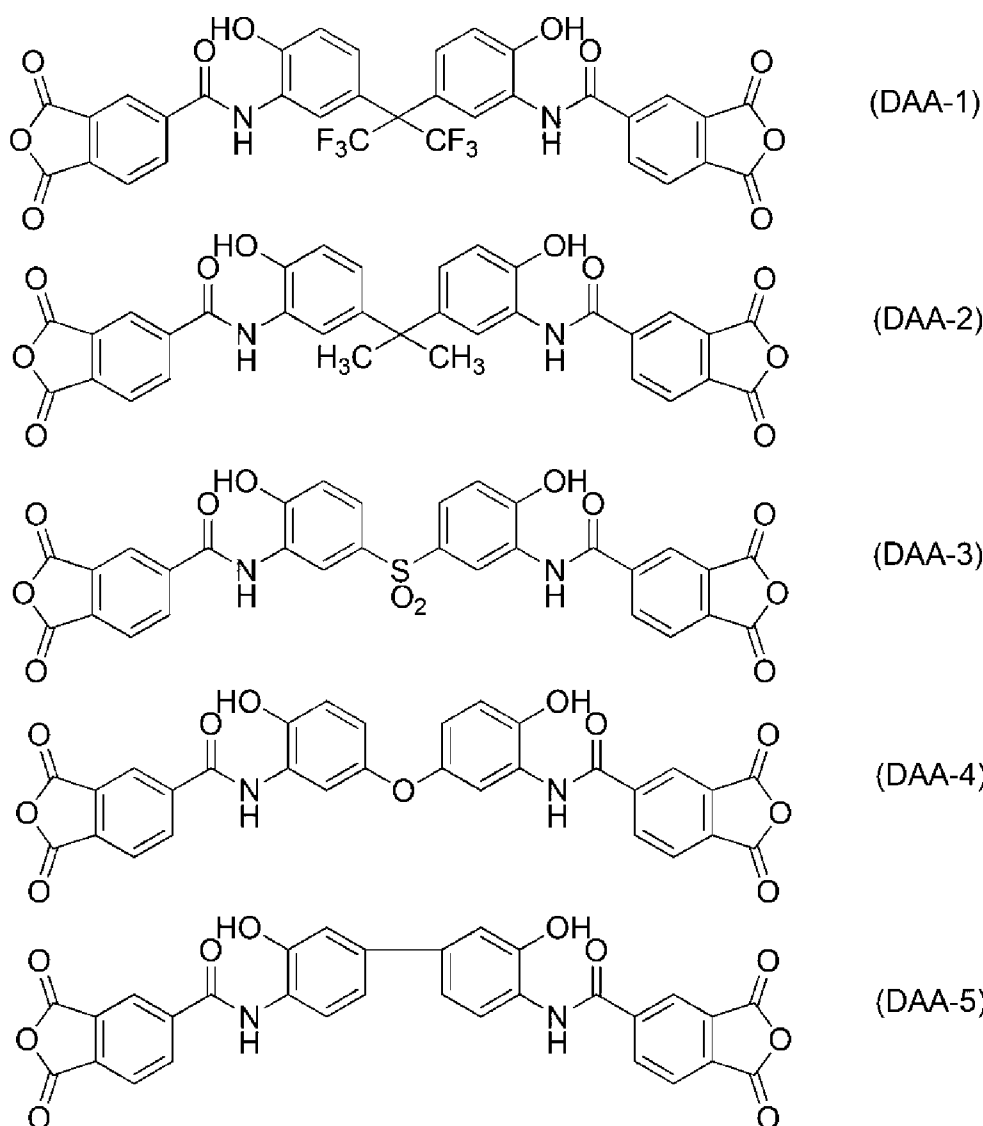
在式(O)中， R^{115} 表示4價有機基團。 R^{115} 的較佳範圍的含義與式(4)中的 R^{132} 相同，較佳範圍亦相同。

【0109】 作為四羧酸二酐的具體例，可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'-氧二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、

1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐及該等的碳數 1~6 的烷基及碳數 1~6 的烷氧基衍生物。

【0110】 又，作為較佳例，亦可舉出以下所示之四羧酸二酐(DAA-1) ~ (DAA-5)。

[化學式 16]



【0111】 在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一個上具有 OH 基亦較佳。更具體而言，作為 R^{131} ，可舉出 2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、上述之 (DA-1) ~ (DA-18) 作為較佳例，作為 R^{132} ，可舉出上述之 (DAA-1) ~ (DAA-5) 作為更佳例。

【0112】 又，為了提高組成物的保存穩定性，聚醯亞胺的主鏈末端用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑密封為較佳。該等中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺基萘、

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-4,6-二羥基嘓啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

【0113】 -醯亞胺化率（閉環率）-

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

上述醯亞胺化率的上限並沒有特別限定，100%以下即可。

例如可藉由下述方法測定上述醯亞胺化率。

測定聚醯亞胺的紅外吸收光譜，求出源自醯亞胺結構的吸收峰亦即 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P1。接著，將該聚醯亞胺在 350°C 下熱處理 1 小時之後，再次測定紅外吸收光譜，求出 777cm^{-1} 附近的峰強度 P2。利用所獲得之峰強度 P1、P2，根據下述式，能夠求出聚醯亞胺的醯亞胺化率。

$$\text{醯亞胺化率 (\%)} = (\text{峰強度 P1} / \text{峰強度 P2}) \times 100$$

【0114】 聚醯亞胺可以包括均包含 1 種 R^{131} 或 R^{132} 之上述式 (4) 的重複單元，亦可以包括包含 2 個以上的不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式 (4) 的重複單元。又，除上述式 (4) 的重複單元以外，聚醯亞胺亦可以包含其

他種類的重複單元。

【0115】 聚醯亞胺例如能夠利用低溫中使四羧酸二酐與二胺化合物（將一部分取代為單胺亦即封端劑）反應之方法、低溫中使四羧酸二酐（將一部分取代為酸酐或單醯氯化合物或單活性酯化合物亦即封端劑）與二胺化合物反應之方法、藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯之後在二胺（將一部分取代為單胺亦即封端劑）和縮合劑的存在下使其反應之方法、藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯之後使剩餘的二羧酸醯氯並使其與二胺（將一部分取代為單胺亦即封端劑）反應之方法等方法獲得聚醯亞胺前驅物，將其用習知之醯亞胺化反應法，並利用完全醯亞胺化之方法或中途停止醯亞胺化反應並導入一部分醯亞胺結構之方法、進而藉由混合完全醯亞胺化之聚合物及其聚醯亞胺前驅物來導入一部分醯亞胺結構之方法來合成。

作為聚醯亞胺的市售品，可例示 Durimide（註冊商標）284（FUJIFILM Corporation 製）、Matrimide5218（Huntsman Corporation 製）。

【0116】 -封端劑-

製造聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物等時，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，使用單醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、單胺為更佳。

作為單醇的較佳化合物，可舉出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等一級醇、異丙醇、2-丁醇、環己基醇、環戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等二級醇、三級丁基醇、金剛烷醇等三級醇等。作為苯酚類的較佳化合物，可舉出苯酚、甲氧基

苯酚、甲基苯酚、萘-1-醇、萘-2-醇等。

作為單胺的較佳化合物，可舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺基萘、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-4,6-二羥基嘓啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

又，密封樹脂末端的胺基時，能夠用具有能夠與胺基反應的官能基之化合物進行密封。對胺基的較佳封端劑為羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等為較佳，羧酸酐、羧酸氯化物為更佳。作為羧酸酐的較佳化合物，可舉出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳化合物，可舉出乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、新戊醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂醯、苯甲醯氯等。

【0117】 -固體析出-

製造聚醯亞胺等時，可以包括析出固體之製程。具體而言，使反應液中的聚醯亞胺等沉澱於水中並使其溶解於可溶解四氫呋喃等聚醯亞胺等之溶

劑，藉此能夠進行固體析出。

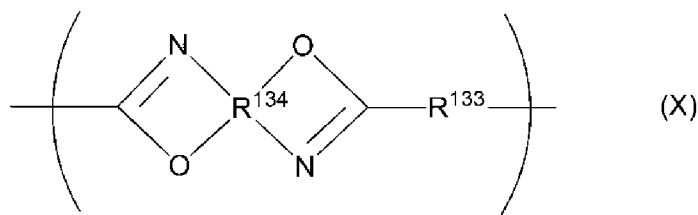
之後，藉由乾燥聚醯亞胺等，能夠獲得粉末狀的聚醯亞胺等。

【0118】 關於聚醯亞胺的重量平均分子量 (M_w)，可舉出 4,000~100,000，5,000~70,000 為較佳，8,000~50,000 為更佳，10,000~30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折彎性。為了獲得機械特性優異之硬化膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。又，含有 2 種以上聚醯亞胺時，至少 1 種聚醯亞胺的重量平均分子量在上述範圍內為較佳。

【0119】 [聚苯并呋唑]

作為聚苯并呋唑，只要具有苯并呋唑環之高分子化合物，則並沒有特別限定，由下述式 (X) 表示之化合物為較佳，由下述式 (X) 表示之化合物且具有交聯性基團之化合物為更佳。

[化學式 17]

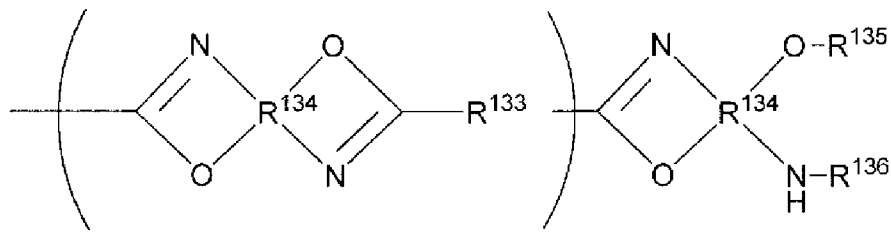


在式 (X) 中， R^{133} 表示 2 價有機基團， R^{134} 表示 4 價有機基團。

具有交聯性基團時，交聯性基團可以位於 R^{133} 及 R^{134} 中的至少一個上，亦可以如下述式 (X-1) 或式 (X-2) 所示，位於聚苯并呋唑的末端。

式 (X-1)

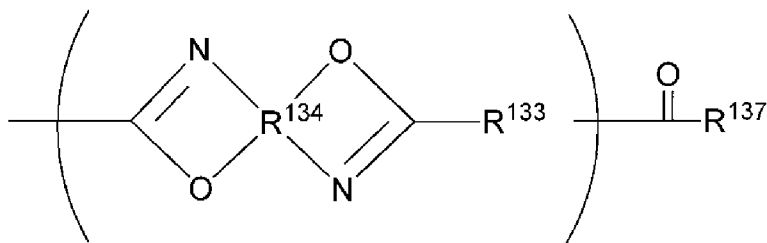
[化學式 18]



在式 (X-1) 中， R^{135} 及 R^{136} 中的至少一個係具有交聯性基團之基團，係不具有交聯性基團之基團時為有機基團，其他基團的含義與式 (X) 相同。

式 (X-2)

[化學式 19]



在式 (X-2) 中， R^{137} 係具有交聯性基團之基團，其他為取代基，其他基團的含義與式 (X) 相同。

【0120】 聚苯并呋唑中的交聯性基團的含義與作為上述聚醯亞胺所具有之交聯性基團說明的交聯性基團相同。

聚苯并呋唑中的上述交聯性基團可以為上述條件 1 中的在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

又，聚苯并呋唑中的上述交聯性基團可以為在上述第 1 曝光製程中藉由上述感光性化合物 A 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

【0121】 $\langle \langle R^{133} \rangle \rangle$

R^{133} 表示 2 價有機基團。作為 2 價有機基團，包含脂肪族基及芳香族基中的至少一個基團為較佳。作為脂肪族基，直鏈脂肪族基為較佳。 R^{133} 係二

羧酸殘基為較佳。二羧酸殘基可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

【0122】 作為二羧酸殘基，包含脂肪族基之二羧酸及包含芳香族基之二羧酸殘基為較佳，包含芳香族基之二羧酸殘基為更佳。

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

作為包含直鏈的脂肪族基之二羧酸，可舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二-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、二乙二醇酸、進而由下述式表示之二羧酸等。

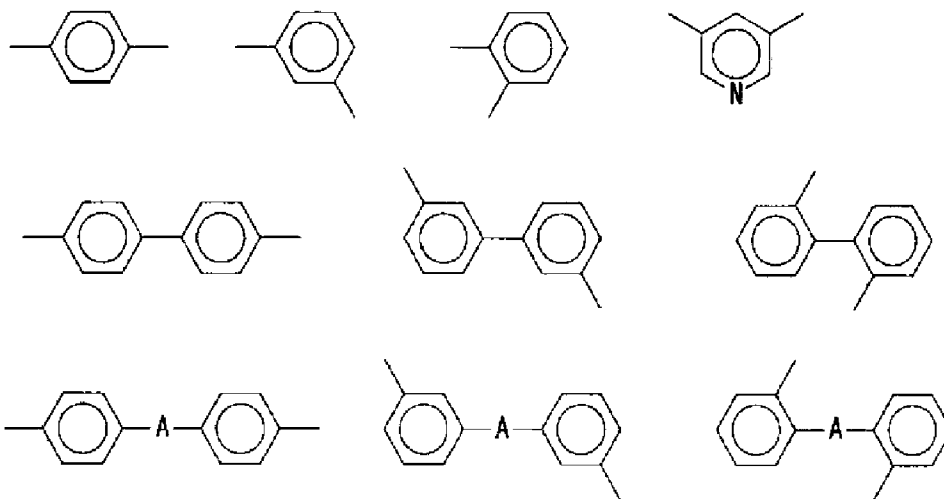
【0123】 [化學式 20]



(式中，Z 係碳數 1~6 的烴基，n 係 1~6 的整數。)

【0124】 作為包含芳香族基之二羧酸，具有以下芳香族基之二羧酸為較佳，僅由以下芳香族基和 2 個-COOH 構成之二羧酸為更佳。

【0125】 [化學式 21]



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 價基團。

【0126】 作為包含芳香族基之二羧酸的具體例，可舉出 4,4'-羰基二苯甲酸及 4,4'-二羧基二苯醚、對苯二甲酸。

【0127】 <<R¹³⁴>>

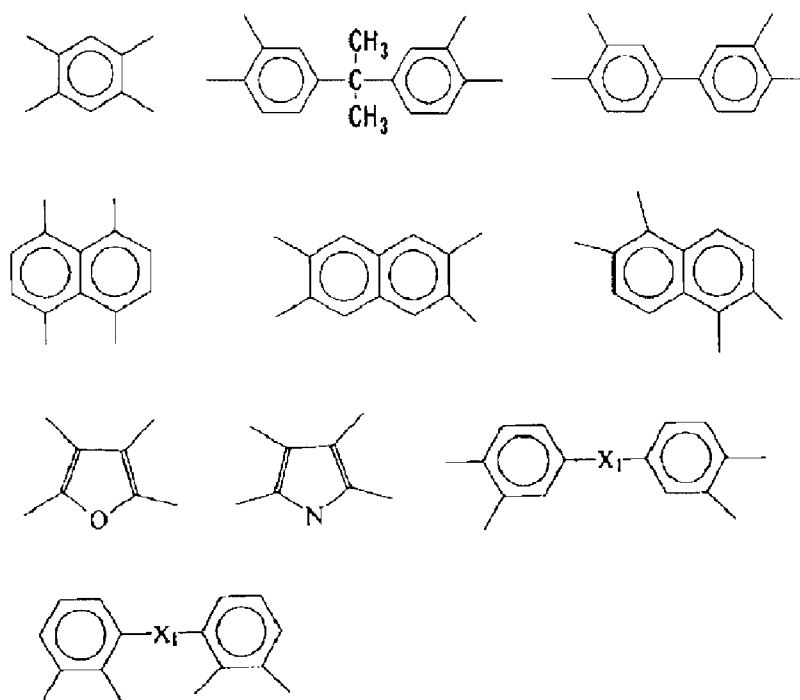
在式 (X) 中，R¹³⁴ 表示 4 價有機基團。作為 4 價有機基團，含義與上述式 (4) 中的 R¹³² 相同，較佳範圍亦相同。

又，R¹³⁴ 係源自雙胺基苯酚衍生物之基團為較佳，作為源自雙胺基苯酚

衍生物之基團，例如，可舉出 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯基、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯基、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基砜、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基砜、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混合使用。

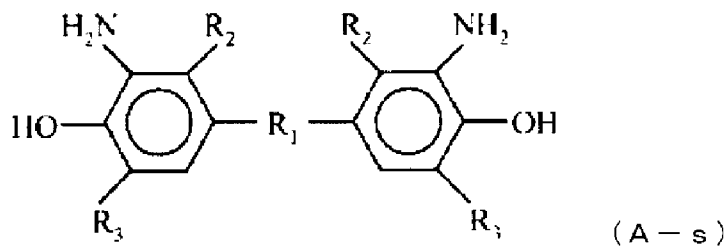
【0128】 在雙胺基苯酚衍生物中，具有下述芳香族基之雙胺基苯酚衍生物為較佳。

【0129】 [化學式 22]



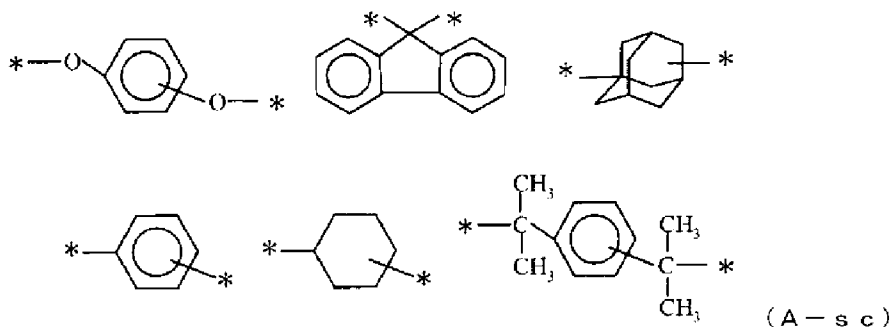
式中，X₁ 表示-O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-或-NHCO-。

【0130】 [化學式 23]



【0131】 在式 (A-s) 中， R_1 係氫原子、伸烷基、取代伸烷基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-NHCO-、單鍵或選自下述式 (A-sc) 的群組中之有機基團。 R_2 係氫原子、烷基、烷氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，可以相同，亦可以不同。 R_3 係氫原子、直鏈或支鏈的烷基、烷氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，可以相同，亦可以不同。

【0132】 [化學式 24]



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

【0133】 認為在上述式 (A-s) 中，在酚性羥基的鄰位亦即在 R_3 亦具有取代基這一情況會使醯胺鍵的羰基碳與羥基的距離更接近，並且從低溫下硬化時環化率變高之效果進一步提高的觀點考慮為特佳。

【0134】 又，上述式 (A-s) 中， R_2 係烷基且 R_3 係烷基的情況下能夠維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時環化變高率的效果，因此較佳。

【0135】 又，上述式 (A-s) 中， R_1 係伸烷基或取代伸烷基為進一步

較佳。作為 R_1 相關之伸烷基及取代伸烷基的具體例，可舉出 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}\text{H}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等，其中從能夠獲得維持對 γ 射線的高透明性和低溫下硬化時環化率變高的效果的同時對溶劑具有充分的溶解性之平衡優異之聚苯并呋啶前驅物的觀點考慮， $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 為更佳。

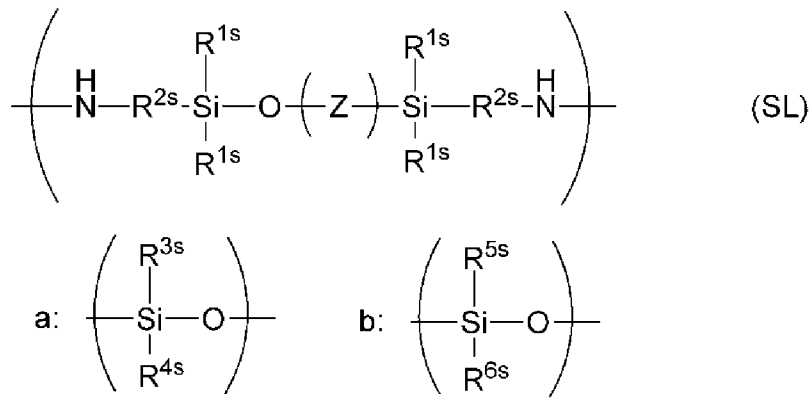
【0136】 作為由上述式(A-s)表示之雙胺基苯酚衍生物的製造方法，例如，能夠參考日本特開 2013-256506 號公報的 0085~0094 段及實施例 1 (0189~0190 段)，該等內容編入本說明書中。

【0137】 作為由上述式(A-s)表示之雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可舉出日本特開 2013-256506 號公報的 0070~0080 段中記載的內容，該等內容編入本說明書中。當然並不限於該等。

【0138】 除上述式(X)的重複單元以外，聚苯并呋啶亦可以包含其他種類之重複單元。

從能夠抑制伴隨閉環產生之翹曲的觀點考慮，包含由下述式(SL)表示之二胺殘基作為其他種類之重複單元為較佳。

【0139】 [化學式 25]



在式 (SL) 中，Z 具有 a 結構和 b 結構， R^{1s} 係氫原子或碳數 1~10 的烴基， R^{2s} 係碳數 1~10 的烴基， R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} 中的至少 1 個為芳香族基，剩餘部分為氫原子或碳數 1~30 的有機基團，分別可以相同，亦可以不同。a 結構及 b 結構的聚合可以為嵌段聚合或隨機聚合。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%。

【0140】 在式 (SL) 中，作為較佳的 Z，可舉出 b 結構中的 R^{5s} 及 R^{6s} 為苯基者。又，由式 (SL) 表示之結構的分子量為 400~4,000 為較佳，500~3,000 為更佳。

【0141】 包含由式 (SL) 表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元時，進而包含從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘留之四羧酸殘基作為重複單元亦較佳。作為該種四羧酸殘基的例子，可舉出式 (4) 中的 R^{132} 的例子。

【0142】 例如，使雙胺基苯酚衍生物與包含 R^{133} 之二羧酸或選自上述二羧酸的二羧酸二氯化物及二羧酸衍生物等之化合物進行反應來獲得聚苯并噁唑前驅物，利用習知之噁唑化反應法使其噁唑化，藉此可獲得聚苯并噁唑。

此外，在二羧酸的情況下，為了提高反應產率等，亦可以使用預先使 1-羥基-1,2,3-苯并三唑等進行反應之活性酯型的二羧酸衍生物。

又，在聚苯并呋啞或聚苯并呋啞前驅物的合成中，可以以與上述聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物的合成相同的方式使用上述末端封端劑，亦可以以與上述聚苯并呋啞前驅物的合成相同的方式進行固體析出。

【0143】 聚苯并呋啞的重量平均分子量 (Mw) 為 5,000~70,000 為較佳，8,000~50,000 為更佳，10,000~30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折彎性。為了獲得機械特性優異之硬化膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。又，含有 2 種以上的聚苯并呋啞時，至少 1 種聚苯并呋啞的重量平均分子量在上述範圍內為較佳。

【0144】 [含量]

本發明的光硬化性樹脂組成物中的特定樹脂的含量相對於光硬化性樹脂組成物的總固體成分為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上更進一步較佳。又，本發明的光硬化性樹脂組成物中的特定樹脂的含量相對於光硬化性樹脂組成物的總固體成分為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為又進一步較佳，95 質量%以下為更進一步較佳。

本發明的光硬化性樹脂組成物可以僅包含 1 種特定樹脂，亦可以包含 2 種以上。包含 2 種以上時，合計量成為上述範圍內為較佳。

【0145】 <其他樹脂>

本發明的樹脂組成物可以包含上述特定樹脂及與特定樹脂不同的其他樹脂（以下，亦簡稱為“其他樹脂”）。

作為其他樹脂，可舉出酚醛樹脂、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，藉由進一步添加丙烯酸樹脂，可獲得塗佈性優異之組成物，又，可獲得耐溶劑性優異之圖案（硬化膜）。

例如，藉由代替後述之聚合性化合物或除後述之聚合性化合物以外，在組成物中添加重量平均分子量為 20,000 以下的聚合性基團價高的丙烯酸系樹脂，能夠提高組成物的塗佈性、圖案（硬化膜）的耐溶劑性等。

【0146】 本發明的樹脂組成物包含其他樹脂時，其他樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，0.01 質量%以上為較佳，0.05 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為進一步較佳，5 質量%以上為更進一步較佳，10 質量%以上為再進一步較佳。

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

又，作為本發明的樹脂組成物的較佳之一態樣，亦能夠設為其他樹脂的含量低的態樣。在上述態樣中，其他樹脂的含量相對於組成物的總固體成分，20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳，5 質量%以下為進一步較佳，1 質量%以下為更進一步較佳。上述含量的下限並沒有特別限定，0 質量%以上即可。

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

【0147】 <感光性化合物 A>

在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，光硬化性樹脂組成物包

含對上述第 1 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 A。

感光性化合物對第 1 曝光製程中的曝光波長是否具有靈敏度，可藉由下述方法判定。

將感光性化合物和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 溶解於甲基乙基酮，製備模具膜形成用組成物。將模具膜形成用組成物中的相對於感光性化合物 A 和 PMMA 的總質量之感光性化合物的含量設為 0.5mmol/g。又，模具膜形成用組成物中的相對於感光性化合物 A 和 PMMA 的總質量之甲基乙基酮的使用量根據後述之模具膜的膜厚適當設定即可。

又，將 PMMA 的重量平均分子量設為 10,000。

之後，將所獲得之模具膜形成用組成物塗佈於玻璃上，在 80°C 下熱乾燥 1 分鐘，藉此獲得模具膜。使模具膜的膜厚成為 10 μ m。之後，使用與第 1 曝光製程中的曝光相同的光源，藉由與上述曝光相同的波長、照射量，對上述組成物膜進行曝光。

上述曝光後，對甲醇/THF=50/50 (質量比) 溶液施加超音波的同時將上述模具膜及形成有上述模具膜之玻璃在該溶液中浸漬 10 分鐘。藉由 HPLC (高效液相層析法) 對提取至上述溶液中的提取物進行分析，藉此利用下述式算出感光性化合物的殘留率。

感光性化合物的殘留率 (%) = 曝光後的模具膜中包含之感光性化合物的量 (mol) / 曝光前的模具膜中包含之感光性化合物的含量 (mol) \times 100

又，上述感光性化合物的殘留率小於 80% 時，判定為上述感光性化合物係對第 1 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之化合物。上述殘留率為 70% 以下為較佳，60% 以下為更佳，50% 以下為進一步較佳。上述殘留率的下

限並沒有特別限定，可以為 0%。

上述感光性化合物的殘留率為 80%以上時，判定為上述感光性化合物係對第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度之化合物。上述殘留率為 85%以上為較佳，90%以上為更佳，95%以上為進一步較佳。上述殘留率的上限並沒有特別限定，可以為 100%。

【0148】 感光性化合物 A 對第 2 曝光製程中的曝光波長，可以具有靈敏度，亦可以不具有靈敏度，從所獲得之硬化膜的膜強度及耐溶劑性的觀點考慮，對第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度為較佳。

關於對第 2 曝光製程中的曝光波長是否具有靈敏度，在對上述第 1 曝光製程中的曝光波長是否具有靈敏度之判定方法中，能夠藉由將“第 1 曝光製程”的記載替代為“第 2 曝光製程”的記載之判定方法進行判定。

【0149】 在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，感光性化合物 A 的極大吸收波長與感光性化合物 B 的極大吸收波長之差為 80nm 以上，90~300nm 為較佳，100~200nm 為進一步較佳。

感光性化合物 A 的極大吸收波長為 190~450nm 為較佳，320~450nm 為更佳。

又，感光性化合物 A 的極大吸收波長大於感光性化合物 B 的極大吸收波長為較佳。

將感光性化合物的極大吸收波長定義為在波長 190~500nm 的波長範圍內的極大吸收波長中位於最長波長側之波長。

【0150】 感光性化合物 A 係在上述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物。

具體而言，感光性化合物 A 係具有藉由第 1 曝光製程發生化學變化(產生自由基、產生酸等)且伴隨上述結構變化改變光硬化性層在顯影液中的溶解度之作用之化合物為較佳，藉由第 1 曝光製程產生自由基之化合物為更佳。

又，感光性化合物 A 係光聚合起始劑或光酸產生劑為較佳。

【0151】 [光聚合起始劑]

作為光聚合起始劑，可舉出光自由基聚合起始劑、光陽離子聚合起始劑等，光自由基聚合起始劑為較佳。

光自由基聚合起始劑係符合上述藉由第 1 曝光製程產生自由基之化合物之化合物。

【0152】 -光自由基聚合起始劑-

本發明的光硬化性樹脂組成物包含光自由基聚合起始劑作為感光性化合物 A 為較佳。

例如，藉由光硬化性樹脂組成物含有光自由基聚合起始劑、以及包含具有自由基聚合性之乙烯性不飽和鍵之特定樹脂及後述之自由基交聯劑中的至少一種，進行自由基聚合，光硬化性層的曝光部在顯影液中的溶解度下降，因此能夠形成負型圖案。

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

【0153】 光自由基產生劑至少含有 1 種對約 300~800nm (較佳為 3

30~500nm) 的範圍內的波長的光具有至少約 $50\text{L}/\text{mol}^1/\text{cm}^{-1}$ 莫耳吸光係數之化合物為較佳。化合物的莫耳吸光係數能夠利用公知的方法來進行測定。例如，藉由紫外-可見分光光度計 (Varian 公司製 Cary-5 spectrophotometer)，使用乙酸乙酯溶劑，在 $0.01\text{g}/\text{L}$ 的濃度下進行測定為較佳。

【0154】 作為光自由基聚合起始劑，能夠任意使用公知的化合物。例如，可舉出鹵化烴衍生物 (例如具有三吡啶骨架之化合物、具有嘔二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等)、醯基氧化磷等醯基磷化合物、六芳基雙咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎊鹽、酮脲醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。關於該等的詳細內容，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0165~0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138~0151 段的記載，該等內容編入本說明書中。

【0155】 作為酮化合物，例如，可例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX (Nippon Kayaku Co.,Ltd.製)。

【0156】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基磷化合物。更具體而言，例如，亦能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4 225898 號中記載之醯基氧化磷系起始劑。

【0157】 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)。

【0158】 作為胺基苯乙酮系起始劑，能夠使用市售品 IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（商品名：均為 BASF 公司製）、Omnirad 907、Omnirad 369 及 Omnirad 379（均為 IGM Resins B.V.製）。

【0159】 作為胺基苯乙酮系起始劑，亦能夠使用吸收極大波長與 365 nm 或 405nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中記載之化合物。

【0160】 作為醯基磷系起始劑，可舉出 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化磷等。又，能夠使用市售品 IRGACURE-819 或 IRGACURE-TPO（商品名：均為 BASF 公司製）、Omnirad 819 或 Omnirad TPO（均為 IGM Resins B.V.製）。

【0161】 作為茂金屬化合物，可例示 IRGACURE-784(BASF 公司製)等。

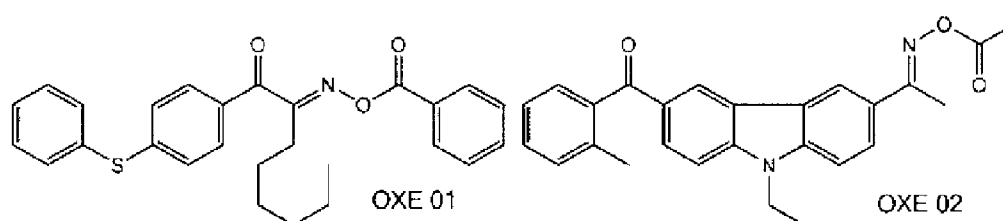
【0162】 作為光自由基聚合起始劑，更佳為舉出脞化合物。藉由使用脞化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。脞化合物中，曝光寬容度(曝光餘量)較廣，且亦作為光硬化促進劑而發揮作用，因此特佳。

【0163】 作為脞化合物的具體例，能夠使用日本特開 2001-233842 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物。

【0164】 作為較佳之脞化合物，例如可舉出下述結構的化合物、3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁

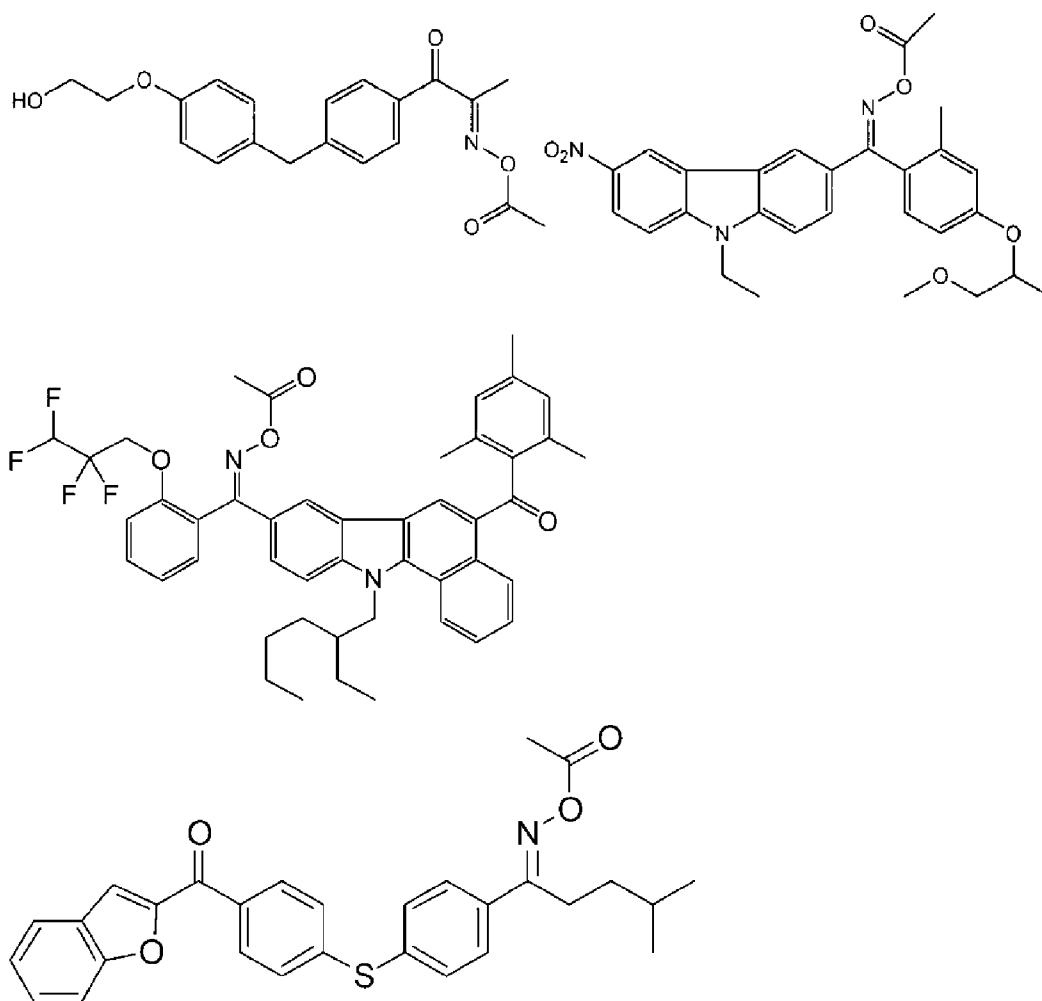
烷-2-酮以及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。在本發明的光硬化性樹脂組成物中，尤其作為光自由基聚合起始劑而使用脞化合物（脞系光自由基聚合起始劑）為較佳。作為光自由基聚合起始劑的脞化合物在分子內具有由 $>C=N-O-C(=O)$ -表示之連結基。

【0165】 [化學式 26]



【0166】 市售品中，亦可較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為 BASF 公司製）、ADEKA OPTOMER N-1919（ADEKA CORPORATION 製、日本特開 2012-014052 號公報中記載之光自由基聚合起始劑 2）。又，能夠使用 TR-PBG-304（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製）、ADEKA ARKLS NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製）。又，能夠使用 DFI-091（DAITO CHEMIX Co.,Ltd.製）。又，亦能夠使用下述結構的脞化合物。

[化學式 27]



【0167】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有萸環之肟化合物。作為具有萸環的肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2014-137466 號公報中記載之化合物、日本專利 06636081 號中記載之化合物。

【0168】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有咪唑環的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可舉出國際公開第 2013/083505 號中記載之化合物。

【0169】 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，可舉出日本特開 2010-262028 號公報中記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中記載之化合物 24、36~40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中記載之化合物 (C-3) 等。

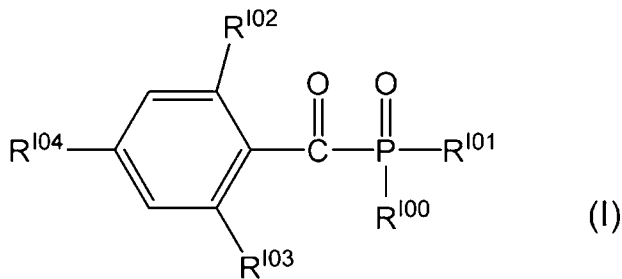
【0170】 作為最佳之脘化合物，可舉出日本特開 2007-269779 號公報中示出之具有特定取代基之脘化合物或日本特開 2009-191061 號公報中示出之具有硫芳基之脘化合物等。

【0171】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑係選自包括三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、脘化合物、三芳基咪唑二聚物、鎊鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物之群組中之化合物為較佳。

【0172】 更佳之光自由基聚合起始劑係三鹵甲基三吡化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、脘化合物、三芳基咪唑二聚物、鎊鹽化合物、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、脘化合物、三芳基咪唑二聚物、二苯甲酮化合物之群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，使用茂金屬化合物或脘化合物為更進一步較佳，脘化合物為更進一步較佳。

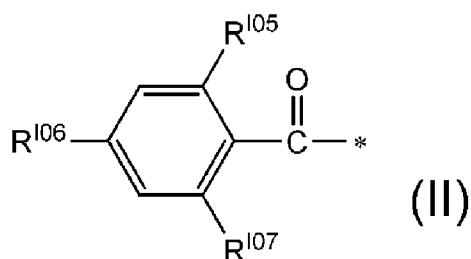
【0173】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(米其勒酮)等 N,N'-四烷基-4,4'-二胺基二苯甲酮，2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基-丙酮-1 等芳香族酮、烷基蔥醌等與芳香環進行縮環而成之醌類、安息香烷基醚等安息香醚化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、苄基二甲基縮酮等苄基衍生物等。又，亦能夠使用由下述式(I)表示之化合物。

【0174】 [化學式 28]



【0175】 在式 (I) 中， R^{100} 係碳數 1~20 的烷基、被 1 個以上的氧原子中斷之碳數 2~20 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基、苯基或碳數 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、經被 1 個以上的氧原子中斷之碳數 2~18 的烷基及碳數 1~4 的烷基中的至少 1 個取代之苯基或聯苯基， R^{101} 係由式 (II) 表示之基團，或者係與 R^{100} 相同的基團， $R^{102} \sim R^{104}$ 各自獨立地為碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基或鹵素原子。

【0176】 [化學式 29]



【0177】 式中， $R^{105} \sim R^{107}$ 與上述式 (I) 的 $R^{102} \sim R^{104}$ 相同。

【0178】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用國際公開第 2015/1254 69 號的 0048~0055 段中記載之化合物。

【0179】 光硬化性樹脂組成物包含光自由基聚合起始劑時，光自由基聚合起始劑的含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分，0.1

~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%，更進一步較佳為 1.0~10 質量%。光自由基聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上的光自由基聚合起始劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0180】 -光酸產生劑-

本發明的光硬化性樹脂組成物包含光酸產生劑作為感光性化合物 A 亦較佳。

藉由含有光酸產生劑，例如，在光硬化性層的曝光部產生酸而對上述曝光部的顯影液（例如，鹼水溶液）的溶解性增加，並能夠獲得曝光部被顯影液去除之正浮雕圖案。

又，亦能夠設為如下態樣：藉由光硬化性樹脂組成物含有光酸產生劑和後述交聯劑，例如，利用產生於曝光部之酸促進交聯劑的交聯反應，曝光部比非曝光部更不易被顯影液去除。根據該種態樣，能夠獲得負浮雕圖案。

【0181】 作為光酸產生劑，只要藉由曝光產生酸，則並沒有特別限定，能夠舉出醌二疊氮化合物、重氮鹽、磷鹽、銻鹽、銨鹽等鎗鹽化合物、醯亞胺磺酸鹽、脲磺酸鹽、重氮二磺、二磺、鄰硝基苄基磺酸鹽等磺酸鹽化合物等。

【0182】 作為醌二疊氮化合物，可舉出醌二疊氮的磺酸藉由酯與聚羥基化合物鍵結者、醌二疊氮的磺酸與聚胺基化合物進行磺醯胺鍵結者、醌二疊氮的磺酸藉由酯鍵及磺醯胺鍵中的至少一個與聚羥基聚胺基化合物鍵結者等。在本發明中，例如，該等聚羥基化合物和聚胺基化合物的官能基整體的 50 莫耳%以上被醌二疊氮取代為較佳。

【0183】 在本發明中，作為醌二疊氮，5-萘醌二疊氮磺醯基、4-萘醌二疊氮磺醯基均可較佳地使用。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，因此適於 i 射線曝光。5-萘醌二疊氮磺醯酯化合物的吸收延伸至水銀燈的 g 射線區域，因此適於 g 射線曝光。在本發明中，根據進行曝光之波長，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。

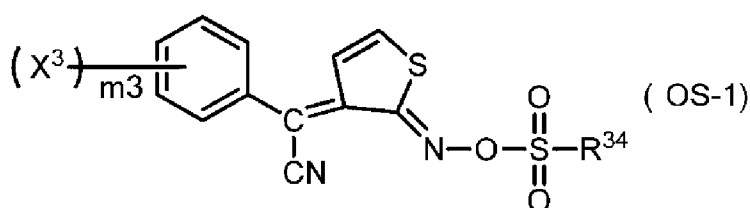
【0184】 上述萘醌二疊氮化合物能夠藉由具有酚性羥基之化合物與醌二疊氮磺氧化合物的酯化反應來合成，並能夠藉由公知的方法合成。藉由使用該等萘醌二疊氮化合物，解析度、靈敏度、殘膜率進一步得到提高。

【0185】 作為鎬鹽化合物或磺酸鹽化合物，可舉出日本特開 2008-013646 號公報的 0064~0122 段中記載之化合物等。

【0186】 光酸產生劑係包含脞磺酸鹽基之化合物(以下，亦簡稱為“脞磺酸鹽化合物”)亦較佳。

脞磺酸鹽化合物只要具有脞磺酸鹽基，則並沒有特別限制，由下述式 (OS-1)、後述之式 (OS-103)、式 (OS-104) 或式 (OS-105) 表示之脞磺酸鹽化合物為較佳。

【0187】 [化學式 30]



【0188】 在式 (OS-1) 中， X^3 表示烷基、烷氧基或鹵素原子。 X^3 存在複數個時，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 中的烷氧基，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基為較佳。作為上述 X^3 中的鹵素原子，氯原子或氟原子為較佳。

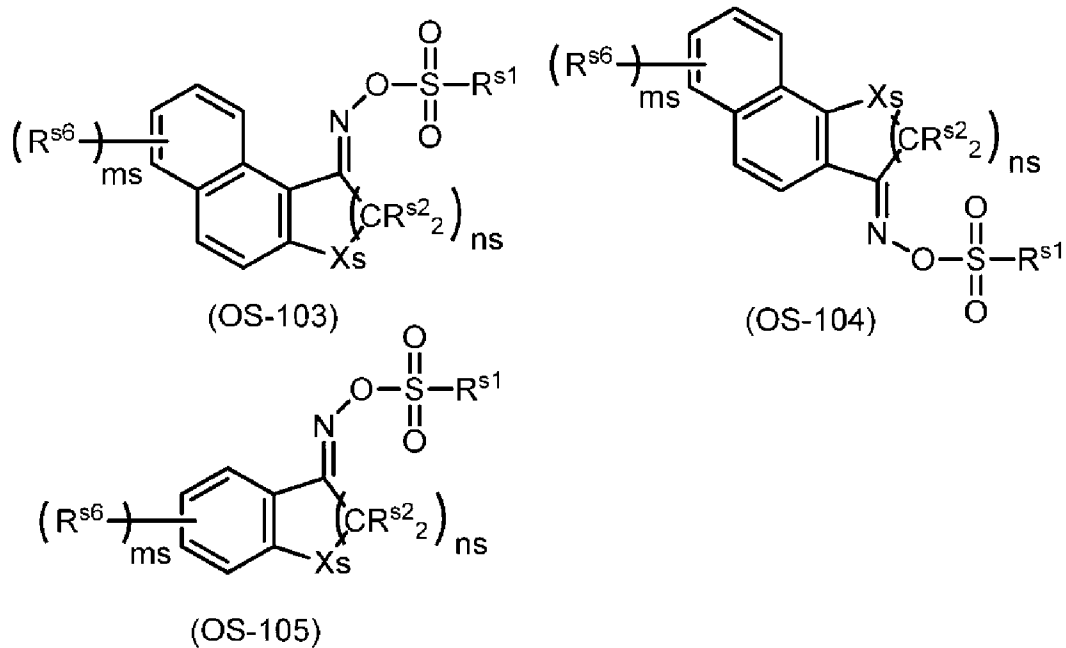
在式 (OS-1) 中， m_3 表示 0~3 的整數，0 或 1 為較佳。 m_3 為 2 或 3 時，複數個 X^3 可以相同，亦可以不同。

在式 (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、可以被 W 取代之苯基、可以被 W 取代之萘基或可以被 W 取代之鄰胺苯甲酸基為較佳。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。

【0189】 在式 (OS-1) 中， m_3 係 3， X^3 係甲基， X^3 的取代位置係鄰位， R^{34} 係碳數 1~10 的直鏈狀烷基、7,7-二甲基-2-氧代降莖基甲基或對甲苯基的化合物為特佳。

【0190】 作為由式 (OS-1) 表示之胍磺酸鹽化合物的具體例，可例示在日本特開 2011-209692 號公報的 0064~0068 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0158~0167 段中記載之以下化合物，該等內容編入本說明書中。

【0191】 [化學式 31]



【0192】 在式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中， R^{s1} 表示烷基、芳基或雜芳基，存在複數個時的有些 R^{s2} 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或鹵素原子，存在複數個時的有些 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。

在式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中，由 R^{s1} 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。

【0193】 在式 (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。在化合物中存在 2 個以上時的有些 R^{s2} 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。由 R^{s2} 表示之烷基或芳基可以具有取代基 T。

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

O 為較佳。在上述式 (OS-103) ~ (OS-105) 中，作為環員包含 Xs 之環係 5 員環或 6 員環。

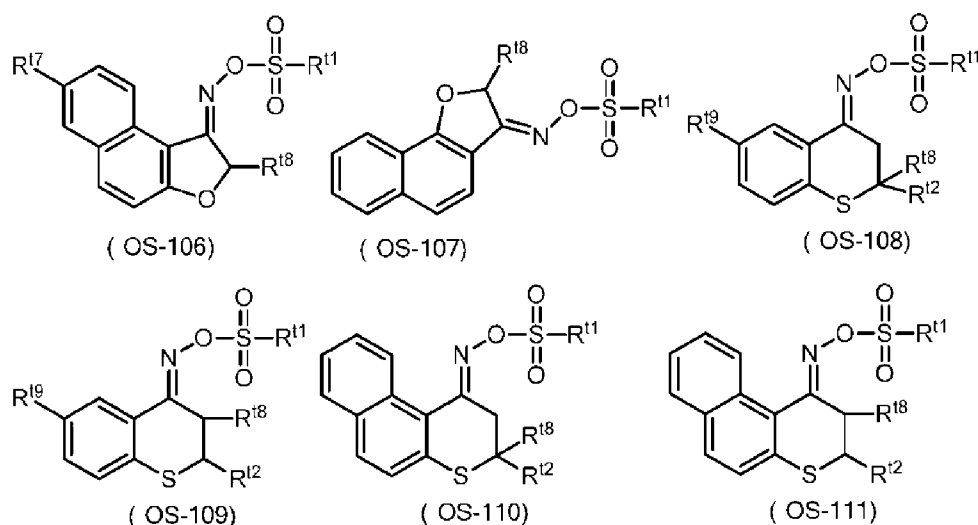
【0194】 在式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中，ns 表示 1 或 2，Xs 係 O 時，ns 係 1 為較佳，又，Xs 係 S 時，ns 係 2 為較佳。

在式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中，由 R^{s6} 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。

在式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中，ms 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。

【0195】 又，由上述式 (OS-103) 表示之化合物係由下述式 (OS-106)、式 (OS-110) 或式 (OS-111) 表示之化合物為特佳，由上述式 (OS-104) 表示之化合物係由下述式 (OS-107) 表示之化合物為特佳，由上述式 (OS-105) 表示之化合物係由下述式 (OS-108) 或式 (OS-109) 表示之化合物為特佳。

[化學式 32]



【0196】 在式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中，R¹¹ 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。

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

【0197】 在式 (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。

【0198】 在式 (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。

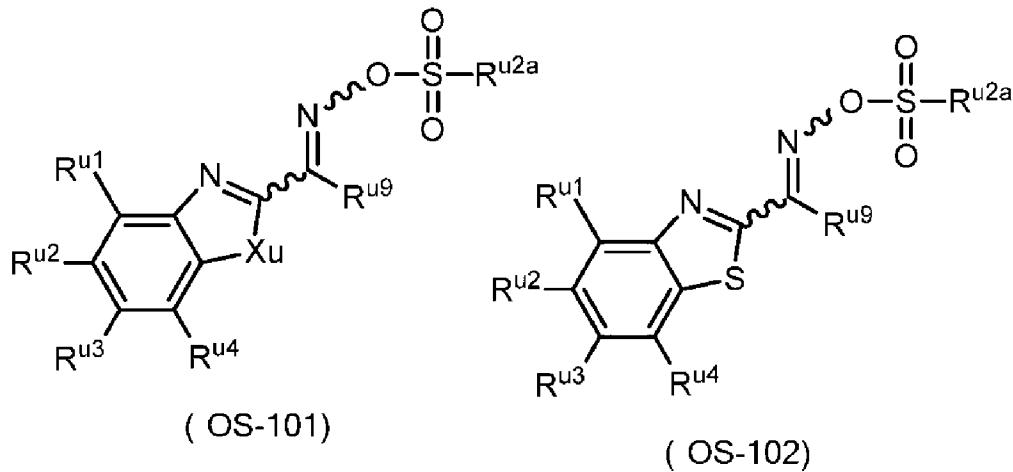
R^{12} 表示氫原子或甲基，氫原子為較佳。

又，關於肱的立體結構(E,Z)，可以為上述肱磺酸鹽化合物中的任一種，亦可以為混合物。

作為由上述式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 表示之肱磺酸鹽化合物的具體例，可例示日本特開 2011-209692 號公報的 0088~0095 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0168~0194 段中記載之化合物，該等內容編入本說明書中。

【0199】 作為至少包含 1 個肱磺酸鹽基之肱磺酸鹽化合物的較佳之其他態樣，可舉出由下述式 (OS-101)、式 (OS-102) 表示之化合物。

【0200】 [化學式 33]



【0201】 在式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中， R^{u9} 表示氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基、醯基、胺甲醯基、胺磺醯基、磺基、氰基、芳基或雜芳基。 R^{u9} 係氰基或芳基之態樣為更佳， R^{u9} 係氰基、苯基或萘基之態樣為進一步較佳。

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

在式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中， X_u 表示 -O-、-S-、-NH-、-NR^{u5}-、-CH₂-、-CR^{u6}H- 或 CR^{u6}R^{u7}-， $R^{u5} \sim R^{u7}$ 分別獨立地表示烷基或芳基。

【0202】 在式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中， $R^{u1} \sim R^{u4}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、胺基、烷氧基羰基、烷基羰基、芳基羰基、醯胺基、磺基、氰基或芳基。 $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的 2 個可以分別相互鍵結而形成環。此時，環可以縮合而與苯環一同形成縮合環。作為 $R^{u1} \sim R^{u4}$ ，氫原子、鹵素原子或烷基為較佳，又， $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的至少 2 個相互鍵結而形成芳基之態樣亦較佳。其中， $R^{u1} \sim R^{u4}$ 均為氫原子之態樣為較佳。上述取代基均可以進一步具有取代基。

【0203】 由上述式 (OS-101) 表示之化合物係由式 (OS-102) 表示之化合物為更佳。

又，關於脞或苯并噻唑環的立體結構（E,Z 等），分別可以為上述脞磺酸鹽化合物中的任一種，亦可以為混合物。

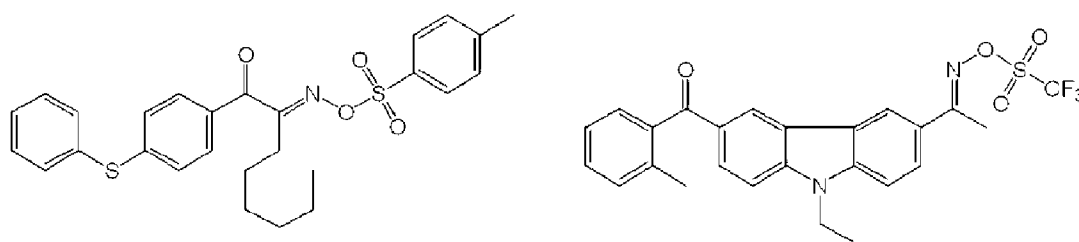
作為由式（OS-101）表示之化合物的具體例，可例示日本特開 2011-209692 號公報的 0102~0106 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0195~0207 段中記載之化合物，該等內容編入本說明書中。

在上述化合物中，b-9、b-16、b-31、b-33 為較佳。

【0204】 此外，作為光酸產生劑，可以使用市售品。作為市售品，可舉出 WPAG-145、WPAG-149、WPAG-170、WPAG-199、WPAG-336、WPA G-367、WPAG-370、WPAG-443、WPAG-469、WPAG-638、WPAG-699（均為 FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、Omnicat 250、Omnicat 270（均為 IGM Resins B.V.製）、Irgacure 250、Irgacure 270、Irgacure 290（均為 BASF 公司製）、MBZ-101（Midori Kagaku Co.,Ltd.製）等。

【0205】 又，由下述結構式表示之化合物亦可作為較佳例舉出。

[化學式 34]



【0206】 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) 等中記載之化合物，尤其可舉出由三鹵甲基取代之嘔啞化合物：S-三吡化合物。

更佳為至少 1 個單鹵素取代甲基、二鹵素取代甲基或三鹵素取代甲基與 s-三吡環鍵結之 s-三吡衍生物，具體而言，例如，可舉出 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-正丁基-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-（對異丙氧基苯乙炔基）-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）-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-苄基-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。

【0207】 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，例如，可舉出日本特開昭 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 號公報中記載之有機硼碘錯合物、日本特開平 9-188710 號公報中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 號公報等中的有機硼過渡金屬配位錯合物等作為具體例。

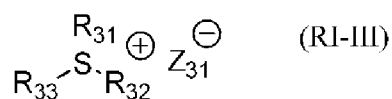
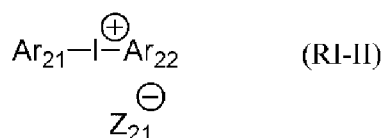
【0208】 作為光酸產生劑，亦能夠適用二碘化合物。作為二碘化合物，可舉出日本特開昭 61-166544 號、日本特願 2001-132318 公報等中記載之化合物及重氮二碘化合物。

【0209】 作為上述鎢鹽化合物，例如，可舉出 S.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387 (1974)、T.S.Bal et al,Polymer,21,423 (1980) 中記載之重氮鹽、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 號中記載之鎢鹽、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 3,604,580 號、德國專利 3,604,581 號的各說明書中記載之銻鹽、J.V.Crivello et al,Macromolecules,10 (6),1307 (1977)、J.V.Crivello et al,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,1047 (1979) 中記載之硒鹽、C.S.Wen et al,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing A SIA,p478 Tokyo,Oct (1988) 中記載之鉀鹽、吡啶鎊鹽等鎊鹽等。

【0210】 作為鎊鹽，可舉出由下述通式 (RI-I) ~ (RI-III) 表示之鎊鹽。

[化學式 35]

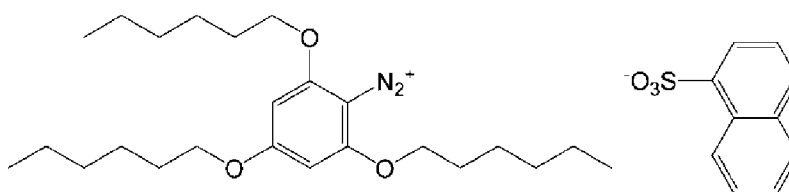
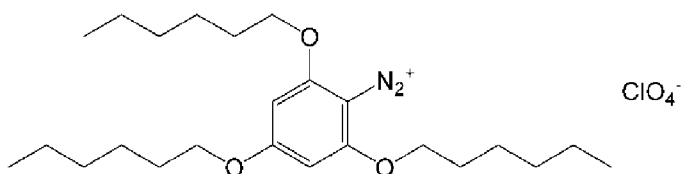
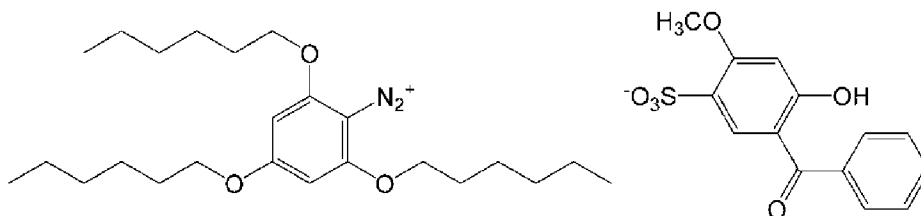
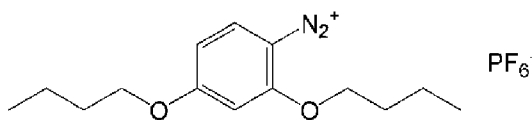
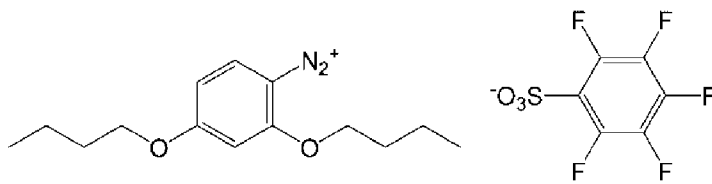
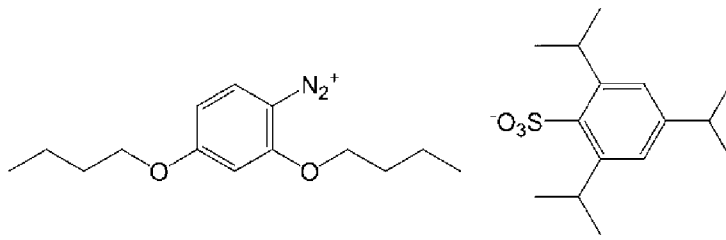


在式 (RI-I) 中，Ar₁₁ 表示可以具有 1~6 個取代基之碳數 20 以下的芳基，作為較佳取代基，可舉出碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烯基、碳數 1~12 的炔基、碳數 1~12 的芳基、碳數 1~12 的烷氧基、碳數 1~12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1~12 的烷基胺基、碳數 1~12 的二烷基胺基、碳數 1~12 的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數 1~12 的硫基烷基、碳數 1~12 的硫基芳基。Z₁₁ 表示 1 價陰離子，係鹵素離子、過氯酸根離子、六氟磷酸根離子、四氟硼酸根離子、磺酸根離子、亞磺

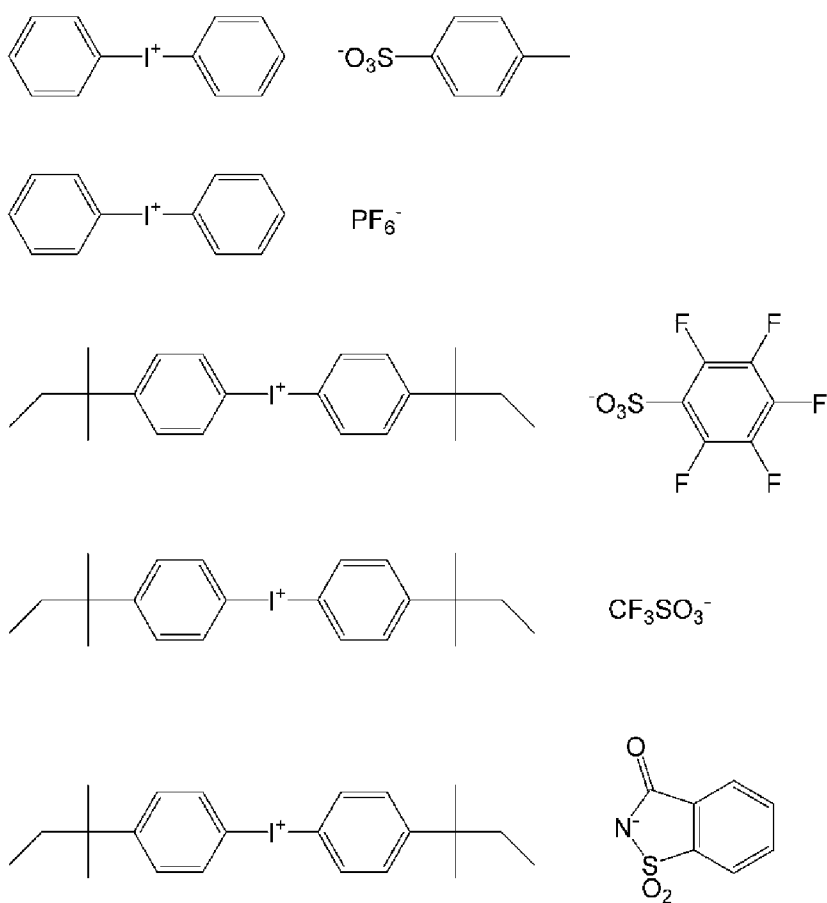
酸根離子、硫磺酸根離子、硫酸根離子，從穩定性方面考慮，過氯酸根離子、六氟磷酸根離子、四氟硼酸根離子、磺酸根離子、亞磺酸根離子為較佳。在式 (RI-II) 中， Ar_{21} 、 Ar_{22} 表示可以各自獨立地具有 1~6 個取代基之碳數 20 以下的芳基，作為較佳取代基，可舉出碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烯基、碳數 1~12 的炔基、碳數 1~12 的芳基、碳數 1~12 的烷氧基、碳數 1~12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1~12 的烷基胺基、碳數 1~12 的二烷基胺基、碳數 1~12 的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數 1~12 的硫基烷基、碳數 1~12 的硫基芳基。 Z_{21}^- 表示 1 價陰離子，係鹵素離子、過氯酸根離子、六氟磷酸根離子、四氟硼酸根離子、磺酸根離子、亞磺酸根離子、硫磺酸根離子、硫酸根離子，從穩定性、反應性方面考慮，過氯酸根離子、六氟磷酸根離子、四氟硼酸根離子、磺酸根離子、亞磺酸根離子、羧酸根離子為較佳。在式 (RI-III) 中， R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 表示可以各自獨立地具有 1~6 個取代基之碳數 20 以下的芳基或烷基、烯基、炔基，從反應性、穩定性方面考慮，較佳為芳基。作為較佳取代基，可舉出碳數 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 的硫基烷基、碳數 1~12 的硫基芳基。 Z_{31}^- 表示 1 價陰離子，係鹵素離子、過氯酸根離子、六氟磷酸根離子、四氟硼酸根離子、磺酸根離子、亞磺酸根離子、硫磺酸根離子、硫酸根離子，從穩定性、反應性方面考慮，過氯酸根離子、六氟磷酸根離子、四氟硼酸根離子、磺酸根離子、亞磺酸根離子、羧酸根離子為較佳。

【0211】 作為具體例，可舉出以下例子。

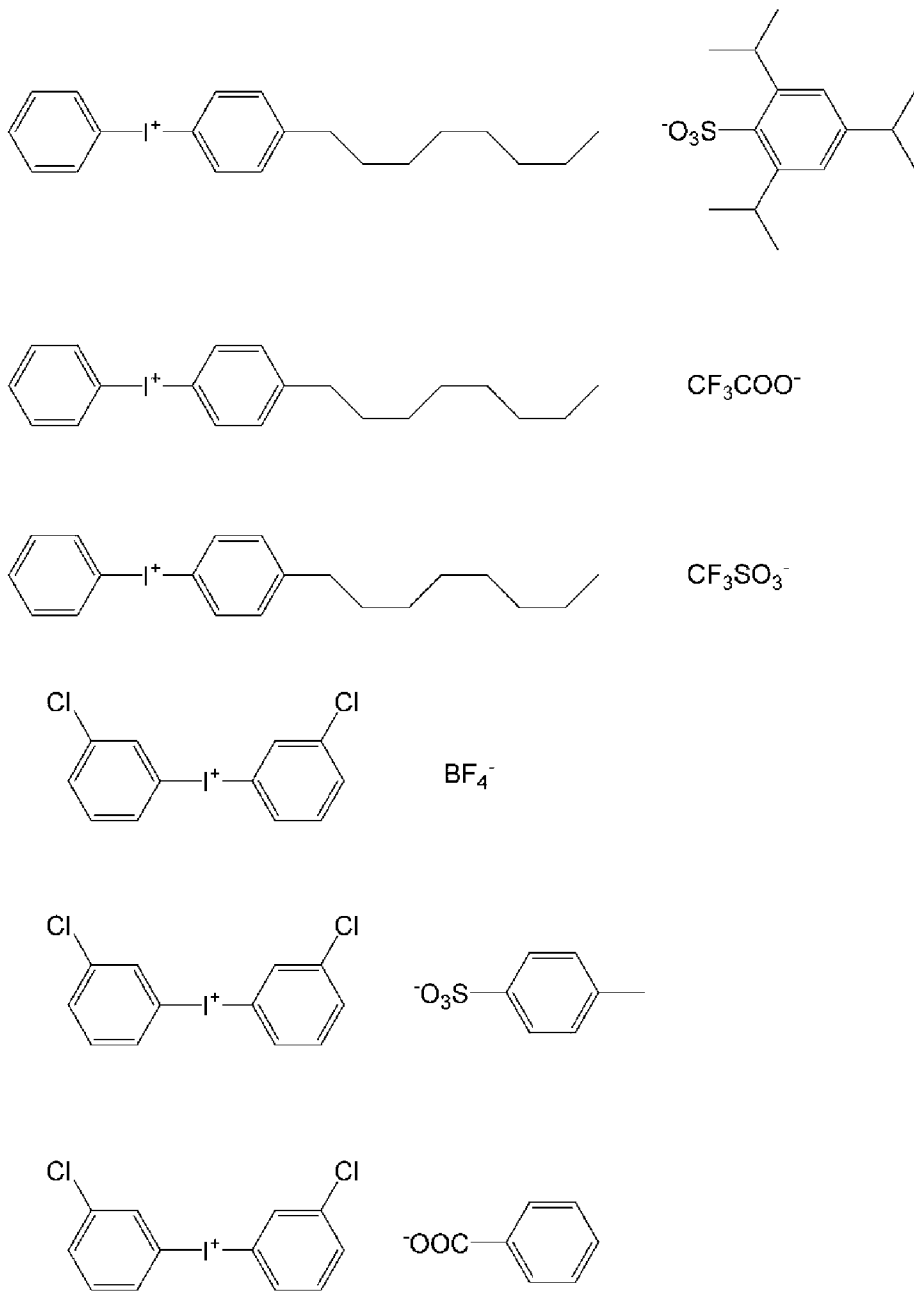
[化學式 36]



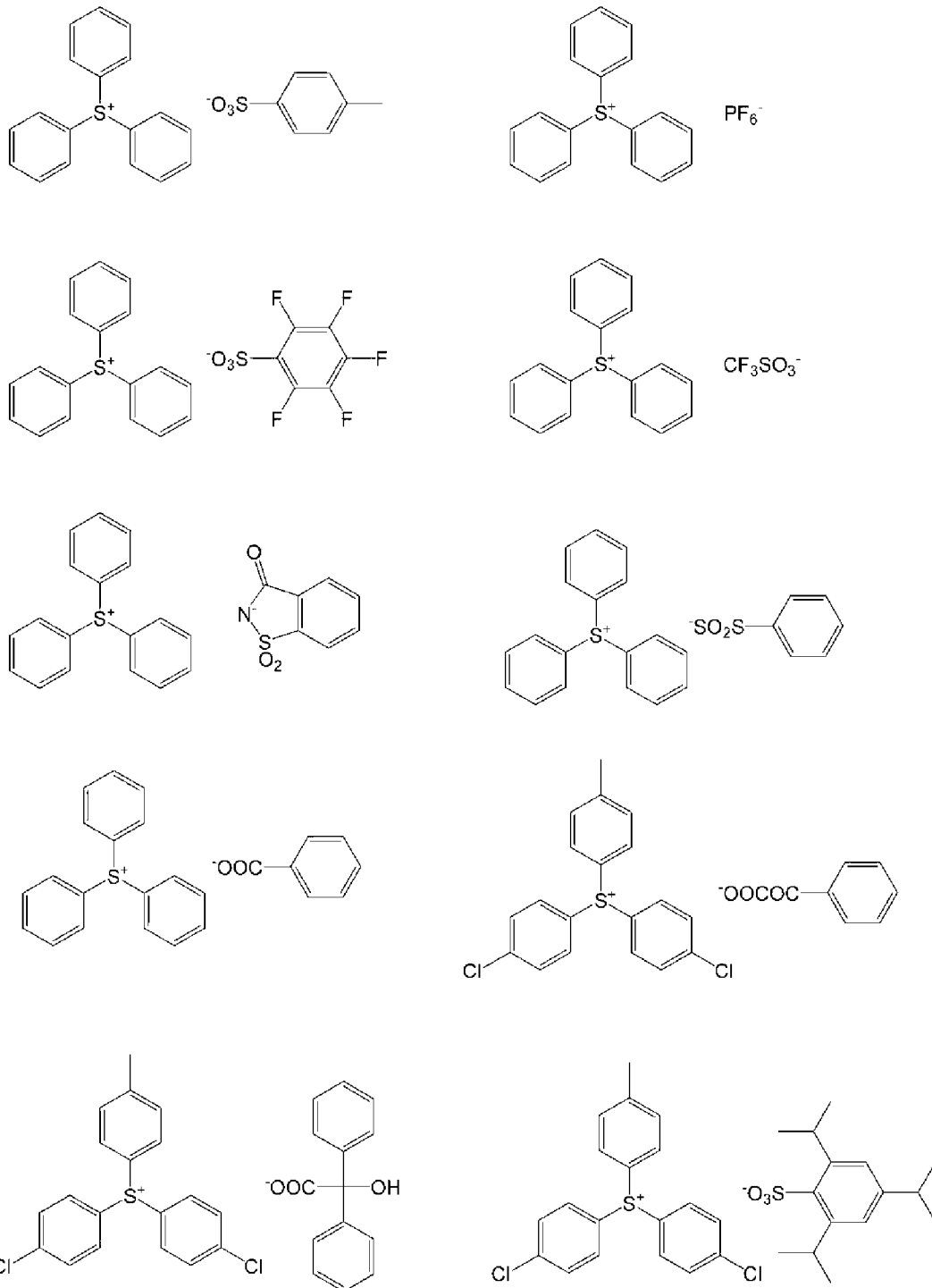
[化學式 37]



[化學式 38]



[化學式 39]



【0212】 包含光酸產生劑時，其含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分，0.1~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳，2~15 質量%為進一步較佳。光酸產生劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上光酸產生劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0213】 <光鹼產生劑>

本發明的光硬化性樹脂組成物可以包含光鹼產生劑作為感光性化合物 A。

亦能夠設為如下態樣：藉由光硬化性樹脂組成物含有光鹼產生劑和後述交聯劑，例如，利用產生於曝光部之鹼促進交聯劑的交聯反應，曝光部比非曝光部更不易被顯影液去除。根據該種態樣，能夠獲得負浮雕圖案。

【0214】 作為光鹼產生劑，只要藉由曝光產生鹼，則並沒有特別限定，能夠使用公知者。

例如，如 M.Shirai 和 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之類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。

【0215】 作為從光鹼產生劑產生之鹼性物質，並沒有特別限定，可舉

出具有胺基之化合物，尤其是單胺、二胺等多胺以及脒等。

【0216】 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。從該種理由考慮，從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。

【0217】 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、脛鍵被潛在化為較佳。

作為本發明之光鹼產生劑，例如，可舉出如日本特開 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脛結構、胺甲醯基脛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。

【0218】 此外，作為光鹼產生劑，可舉出日本特開 2012-093746 號公報的 0185~0188、0199~0200 及 0202 段中記載之化合物、日本特開 2013-194205 號公報的 0022~0069 段中記載之化合物、日本特開 2013-204019 號公報的 0026~0074 段中記載之化合物、以及國際公開第 2010/064631 號的 0052 段中記載之化合物作為例子。

【0219】 此外，作為光鹼產生劑，可以使用市售品。作為市售品，可舉出 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）等。

【0220】 包含光鹼產生劑時，其含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分，0.1~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳，2~15 質量%為進一步較佳。光鹼產生劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上光鹼產生劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0221】 <感光性化合物 B>

在本發明的硬化膜的製造方法的第一態樣中，光硬化性樹脂組成物包含對上述第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度且對上述第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之化合物亦即感光性化合物 B。

感光性化合物 B 對上述第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度之情況及對上述第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之情況可藉由與在上述感光性化合物 A 的說明中記載之是否具有靈敏度之判定方法相同的方法進行判定。

在第一態樣中，作為感光性化合物 B，可舉出如下化合物：係與上述感光性化合物 A 相同的光聚合起始劑、光酸產生劑、光鹼產生劑，且具有靈敏度之曝光波長與作為感光性化合物 A 選擇的化合物不同。

作為一例，將在 365nm 附近具有靈敏度之光自由基聚合起始劑用作感光性化合物 A 時，能夠將在 216nm 附近具有靈敏度之光酸產生劑用作感光

性化合物 B。

作為另一例，將在 365nm 附近具有靈敏度之光自由基聚合起始劑用作感光性化合物 A 時，亦能夠將在 270nm 附近具有靈敏度之光自由基聚合起始劑用作感光性化合物 B。

【0222】 在本發明的硬化膜的製造方法的第二態樣中，感光性化合物 A 的極大吸收波長與感光性化合物 B 的極大吸收波長之差如上所述。

感光性化合物 B 的極大吸收波長為 190~450nm 為較佳，190~315nm 為更佳。

感光性化合物 B 的極大吸收波長可藉由上述方法測定。

在第二態樣中，作為感光性化合物 B，可舉出與上述感光性化合物 A 相同的光聚合起始劑、光酸產生劑、光鹼產生劑且極大吸收波長與作為感光性化合物 A 選擇的化合物距離 80nm 以上的化合物。

作為一例，將在 365nm 附近具有極大吸收波長之光自由基聚合起始劑用作感光性化合物 A 時，能夠將在 216nm 附近具有極大吸收波長之光酸產生劑用作感光性化合物 B。

又，作為另一例，將在 365nm 附近具有極大吸收波長之光自由基聚合起始劑用作感光性化合物 A 時，亦能夠將在 270nm 附近具有極大吸收波之光自由基聚合起始劑用作感光性化合物 B。

【0223】 使用光聚合起始劑、光酸產生劑或光鹼產生劑作為感光性化合物 B 時，該等化合物的較佳含量與用作感光性化合物 A 時的該等化合物的較佳含量相同。

此外，關於感光性化合物 A 及感光性化合物 B 的較佳組合，如上述態

樣 1～態樣 7 所述。

【0224】 感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生酸之化合物為較佳。作為藉由上述第 2 曝光製程產生酸之化合物，可舉出上述光酸產生劑。

感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生酸之化合物時，本發明的光硬化性樹脂組成物包含後述其他交聯劑為較佳。

【0225】 上述感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生自由基之化合物為較佳。作為藉由上述第 2 曝光製程產生自由基之化合物，可舉出上述光自由基聚合起始劑。

感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生自由基之化合物時，本發明的光硬化性樹脂組成物包含後述自由基交聯劑為較佳。

【0226】 上述感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生鹼之化合物為較佳。作為藉由上述第 2 曝光製程產生鹼之化合物，可舉出上述光鹼產生劑。

感光性化合物 B 係藉由上述第 2 曝光製程產生鹼之化合物時，本發明的光硬化性樹脂組成物包含後述其他交聯劑為較佳，包含後述環氧化合物為更佳。

【0227】 <溶劑>

本發明的光硬化性樹脂組成物包含溶劑為較佳。

溶劑能夠任意使用公知的溶劑。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，可舉出酯類、醚類、酮類、環狀烴類、亞砜類、醯胺類、醇類等化合物。

【0228】 作為酯類，例如可舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、

乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如，烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作為較佳者。

【0229】 作為醚類，例如，可舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙基醚、甲基纖維溶劑乙酸酯、乙基纖維溶劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚、乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單丙基醚乙酸酯等作為較佳者。

【0230】 作為酮類，例如，可舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡聚糖酮、二氫左旋葡聚糖酮等作為較佳者。

【0231】 作為環狀烴類，例如，可舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0232】 作為亞砜類，例如作為較佳者，可舉出二甲基亞砜。

【0233】 作為醯胺類，可舉出 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、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-甲醯基咪啉、N-乙醯基咪啉等作為較佳者。

【0234】 作為脲類，可舉出 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等作為較佳者。

【0235】 作為醇類，可舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙基醚、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。

【0236】 關於溶劑，從改善塗佈面性狀等觀點考慮，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0237】 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、二甲基亞砜、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。同時使用二甲基亞砜

和 γ -丁內酯為特佳。又，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 -丁內酯的組合亦較佳。

【0238】 從塗佈性的觀點考慮，將溶劑的含量設為本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5~80 質量%之量為較佳，設為成為 5~75 質量%之量為更佳，設為成為 10~70 質量%之量為進一步較佳，設為成為 20~70 質量%之量為進一步較佳，設為成為 40~70 質量%更進一步較佳。溶劑含量根據塗膜的所需厚度和塗佈方法調整即可。

【0239】 溶劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上溶劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0240】 <交聯劑>

本發明的光硬化性樹脂組成物包含交聯劑為較佳。

交聯劑係具有上述條件 2 中的在上述第 2 曝光製程中藉由上述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團之交聯劑為較佳。

作為交聯劑，可舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0241】 <自由基交聯劑>

本發明的光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團之化合物。作為自由基聚合性基團，包含乙烯性不飽和鍵之基團為較佳。作為包含上述乙烯性不飽和鍵之基團，可舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯基等具有乙烯性不飽和鍵之基團。

該等之中，作為包含上述乙烯性不飽和鍵之基團，(甲基)丙烯醯基為較佳，從反應性的觀點考慮，(甲基)丙烯醯氧基為更佳。

【0242】 自由基交聯劑係具有 1 個以上乙烯性不飽和鍵之化合物即可，具有 2 個以上乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳。

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

又，從所獲得之硬化膜的膜強度的觀點考慮，本發明的光硬化性樹脂組成物包含 3 個以上具有乙烯性不飽和鍵之化合物作為自由基交聯劑為較佳。作為具有 3 個以上的上述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 個乙烯性不飽和鍵之化合物為進一步較佳。

又，具有 3 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物係具有 3 個以上包含上述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，從所獲得之硬化膜的膜強度的觀點考慮，本發明的光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。

另一方面，從顯影性的觀點考慮，自由基交聯劑係具有 2 個上述乙烯性不飽和鍵之化合物為特佳。

【0243】 自由基交聯劑的分子量為 2,000 以下為較佳，1,500 以下為更佳，900 以下為進一步較佳。自由基交聯劑的分子量的下限為 100 以上為較佳。

【0244】 作為自由基交聯劑的具體例，可舉出不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、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，亦可較佳地使用具有羥基、胺基、氫硫基等親和性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物、與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。又，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的加成反應物，進而具有鹵素基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦較佳。又，作為另一例，替代上述不飽和羧酸，能夠使用被不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等取代之化合物組。作為具體例，能夠參考日本特開 2016-027357 號公報的 0113~0122 段的記載，該等內容編入本說明書中。

【0245】 又，自由基交聯劑係在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物亦較佳。作為其例，能夠舉出對聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己二醇（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（丙烯醯氧基丙基）醚、三（丙烯醯氧基乙基）異三聚氰酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等多官能醇加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行（甲基）丙烯酸酯化之化合物、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 號各公報中記載之（甲基）丙烯酸胺基甲酸酯類、日本特開昭 48-064183 號、日本特公昭 49-043191 號、日本特公昭 52-030490 號各公報中記載之聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與（甲基）丙

烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；以及該等的混合物。又，日本特開 2008-292970 號公報的 0254~0257 段中記載之化合物亦較佳。又，亦能夠舉出使多官能羧酸與（甲基）丙烯酸環氧丙酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和鍵之化合物進行反應而獲得之多官能（甲基）丙烯酸酯等。

【0246】 又，作為除上述以外的較佳之自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開 2010-160418 號公報、日本特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號公報等中記載之具有萸環，且具有 2 個以上的具有乙烯性不飽和鍵之基團的化合物或卡多（cardo）樹脂。

【0247】 進而，作為其他例子，亦能夠舉出日本特公昭 46-043946 號公報、日本特公平 01-040337 號公報、日本特公平 01-040336 號公報中記載之特定不飽和化合物、日本特開平 02-025493 號公報中記載之乙烯基膦酸系化合物等。又，亦能夠使用日本特開昭 61-022048 號公報中記載之包含全氟烷基之化合物。進而，亦能夠使用“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20、No.7、300~308 頁（1984 年）中作為光硬化性單體及寡聚物介紹者。

【0248】 除了上述以外，亦能夠較佳地使用日本特開 2015-034964 號公報的 0048~0051 段中記載之化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0087~0131 段中記載之化合物，該等內容編入本說明書中。

【0249】 又，在日本特開平 10-062986 號公報中作為式(1)及式(2)與其具體例一同記載之如下化合物（對多官能醇加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行（甲基）丙烯酸酯化而成）亦能夠用作自由基交聯劑。

【0250】 進而，日本特開 2015-187211 號公報的 0104~0131 段中記載之化合物亦能夠用作自由基交聯劑，該等內容編入本說明書中。

【0251】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-330；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、二新戊四醇四丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-320；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製、A-TMMT：Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製）、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-310；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD DPHA；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製、A-DPH；Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製）及該等的（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類型。

【0252】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可舉出 Sartomer Company,Inc 製的具有 4 個伸乙氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯 SR-494、具有 4 個乙烯氧基鏈之 2 官能丙烯酸甲酯 Sartomer Company,Inc 製 SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.製的具有 6 個伸戊氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯 DPCA-60、具有 3 個異伸丁氧基鏈之 3 官能丙烯酸酯 TPA-330、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.製）、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd 製）、DPHA-40H（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（Kyoisha chemical Co.,Ltd.製）、BLEMMER PME400（NOF CORPORATION.製）等。

【0253】 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。進而，作為自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 01-105238 號公報中記載之在分子內具有胺基結構或硫化物結構之化合物。

【0254】 自由基交聯劑可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯劑。具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐進行反應而使其具有酸基之自由基交聯劑為更佳。在使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐進行反應而使其具有酸基之自由基交聯劑中，特佳為脂肪族多羥基化合物係新戊四醇或二新戊四醇之化合物。作為市售品，例如，作為 TOAGOSEI CO.,Ltd.製的多元酸改質丙烯酸類寡聚物，可舉出 M-510、M-520 等。

【0255】 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。自由基交聯劑的酸值只要在上述範圍內，則製造上的操作性優異，進而顯影性優異。又，聚合性良好。另一方面，從進行顯影時的顯影速度的觀點考慮，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。上述酸值依照 JIS K 0070：1992 的記載進行測定。

【0256】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點考慮，本發明的光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（係聚乙二醇二丙烯酸酯且聚乙二醇鏈的式量為 200 左右者）、PEG200 二甲基丙烯酸酯、PEG600 二丙烯酸酯、PEG600 二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO（環氧乙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO（環氧丙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-羥基-3-丙炔基丙酯、異三聚氰酸 EO 改質二丙烯酸酯、異三聚氰酸改質二甲基丙烯酸酯、其他具有胺甲酸乙酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺甲酸乙酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等可根據需要混合使用 2 種以上。

從抑制伴隨硬化膜的彈性模數控制發生之翹曲的觀點考慮，能夠較佳地使用單官能自由基交聯劑作為自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可較佳地使用正丁基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、2-羥乙基（甲基）丙烯酸酯、丁氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、卡必醇（甲基）丙烯酸酯、環己基（甲基）丙烯酸酯、苄基（甲基）丙烯酸酯、苯氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、N-羥甲基（甲基）丙炔基胺、環氧丙基（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇單（甲基）丙烯酸酯等（甲基）

丙烯酸衍生物、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺等 N-乙基化合物類、烯丙基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物亦較佳。

又，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，亦能夠使用鄰苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基三聚物等烯丙基化合物類等。

【0257】 含有自由基交聯劑時，其含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分，大於 0 質量%且 60 質量%以下為較佳。下限為 5 質量%以上為更佳。上限為 50 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。

【0258】 自由基交聯劑可以單獨使用 1 種，亦可以混合使用 2 種以上。同時使用 2 種以上時，其合計量成為上述範圍內為較佳。

【0259】 <其他交聯劑>

本發明的光硬化性樹脂組成物包含與上述自由基交聯劑不同的其他交聯劑為較佳。

本發明中，其他交聯劑表示除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性化合物 A 或感光性化合物 B 的感光而促進（在與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之）反應之基團之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用促進（在與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之）反應之基團之化合物為更佳。

上述酸或鹼係在第 1 曝光製程或第 2 曝光製程中從感光性化合物 A 或感光性化合物 B 亦即光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼。

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 1 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 1 種基團直接鍵結於氮原子之結構之化合物為更佳。

作為其他交聯劑，可舉出如下化合物：例如具有使三聚氰胺、乙炔脲、脲、伸烷基脲、苯并胍胺等含胺基化合物與甲醛進行反應或使甲醛與醇進行反應並用羥甲基或烷氧基甲基取代上述胺基的氫原子之結構。該等化合物的製造方法並沒有特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造的化合物相同結構之化合物即可。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。

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

該等之中，本發明的光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 1 種化合物為較佳，包含選自包括後述之乙炔脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中之至少 1 種化合物為更佳。

【0260】 作為三聚氰胺系交聯劑的具體例，可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。

【0261】 作為脲系交聯劑的具體例，例如，可舉出單羥甲基化乙炔脲、二羥甲基化乙炔脲、三羥甲基化乙炔脲、四羥甲基化乙炔脲、單甲氧基甲基化乙炔脲，二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基甲基

化乙炔脲、單甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、單丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、單丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲或四丁氧基甲基化乙炔脲等的乙炔脲系交聯劑；

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

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

單羥甲基化丙烯脲、二羥甲基化丙烯脲、單甲氧基甲基化丙烯脲、二甲氧基甲基化丙烯脲、單二乙氧基甲基化丙烯脲、二乙氧基甲基化丙烯脲、單丙氧基甲基化丙烯脲、二丙氧基甲基化丙烯脲、單丁氧基甲基化丙烯脲或二丁氧基甲基化丙烯脲等的丙烯脲系交聯劑、

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。

【0262】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如，可舉出單羥甲基化苯并胍胺、二羥甲基化苯并胍胺、三羥甲基化苯并胍胺、四羥甲基化苯并胍胺、單甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、單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。

【0263】 此外，作為具有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中之至少 1 種基團之化合物，亦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 1 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，可舉出對苯二甲醇、雙（羥甲基）甲酚、雙（羥甲基）二甲氧基苯、雙（羥甲基）二苯醚、雙（羥甲基）二苯甲酮、羥甲基苯甲酸羥甲基苯、雙（羥甲基）聯苯、二甲基雙（羥甲基）聯苯、雙（甲氧基甲基）苯、雙（甲氧基甲基）甲酚、雙（甲氧基甲基）二甲氧基苯、雙（甲氧基甲基）二苯醚、雙（甲氧基甲基）二苯甲酮、甲氧基甲基苯甲酸甲氧基甲基苯、雙（甲氧基甲基）聯苯、二甲基雙（甲氧基甲基）聯苯、4,4',4''-亞乙基三[2,6-雙（甲氧基甲基）苯酚]、5,5'-[2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）亞乙基]雙[2-羥基-1,3-對苯二甲醇]、3,3',5,5'-四（甲氧基甲基）-1,1'-聯苯-4,4'-二醇等。

【0264】 作為其他交聯劑，可以使用市售品，作為較佳市售品，可舉出 46DMOC、46DMOEP（以上，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriMML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML

-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上為 Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、NIKALAC（註冊商標，以下相同）MX-290、NIKALACMX-280、NIKALACMX-270、NIKALACMX-279、NIKALACMW-100LM、NIKALACMX-750LM（以上為 SANWA CHEMICAL CO.,LTD 製）等。

【0265】 又，本發明的光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啶化合物之群組中之至少 1 種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0266】 〔環氧化合物（具有環氧基之化合物）〕

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

【0267】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步降低，並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基表示環氧乙烷的重複單元數為 2 以上者，重複單元數為 2~15 為較佳。

【0268】 作為環氧化合物的例子，可舉出雙酚 A 型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；丙二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、乙二醇二環氧丙基醚、丁二醇二環氧丙基醚、己二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇型環氧樹脂；聚丙二醇二環氧丙基醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂；聚甲基（環氧丙氧基丙基）矽氧烷等含

環氧基矽酮等，但並不限定於該等。具體而言，可舉出 EPICLON（註冊商標）850-S、EPICLON（註冊商標）HP-4032、EPICLON（註冊商標）HP-7200、EPICLON（註冊商標）HP-820、EPICLON（註冊商標）HP-4700、EPICLON（註冊商標）EXA-4710、EPICLON（註冊商標）HP-4770、EPICLON（註冊商標）EXA-859CRP、EPICLON（註冊商標）EXA-1514、EPICLON（註冊商標）EXA-4880、EPICLON（註冊商標）EXA-4850-150、EPICLON（註冊商標）EXA-4850-1000、EPICLON（註冊商標）EXA-4816、EPICLON（註冊商標）EXA-4822、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、RIKARESIN（註冊商標）BEO-20E（以上為商品名，DIC Corporation 製）、RIKARESIN（註冊商標）BEO-60E、RIKARESIN（註冊商標）HBE-100、RIKARESIN（註冊商標）DME-100、RIKARESIN（註冊商標）L-200（商品名，New Japan Chemical Co.,Ltd.）、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S（以上為商品名，ADEKA CORPORATION 製）、CELLOXIDE（註冊商標）2021P、2081、2000、3000、EHPE3150、EPOLEAD（註冊商標）GT400、EPOLEAD（註冊商標）GT401、EPOLEAD（註冊商標）PB4700、EPOLEAD（註冊商標）PB3600、Serviners（註冊商標）B0134、B0177（以上為商品名，DAICEL CORPORATION 製）、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER

-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S（以上為商品名，Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）等。

【0269】〔氧雜環丁烷化合物（具有氧雜環丁基之化合物）〕

作為氧雜環丁烷化合物，能夠舉出在一分子中具有 2 個以上的氧雜環丁烷環之化合物、3-乙基-3-羥甲基氧雜環丁烷、1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧雜環丁烷、1,4-苯二羧酸-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]酯等。作為具體例子，能夠較佳地使用 TOAGOSEI CO.,LTD.製 ARON OXETANE 系列（例如，OXT-121、OXT-221、OXT-191、OXT-223），該等可以單獨使用，或者可以混合使用 2 種以上。

【0270】〔苯并噁吡啶化合物（具有苯并噁唑基之化合物）〕

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

【0271】 作為苯并噁吡啶化合物的較佳例，可舉出 B-a 型苯并噁吡啶、B-m 型苯并噁吡啶、P-d 型苯并噁吡啶、F-a 型苯并噁吡啶（以上為商品名，Shikoku Chemicals Corporation 製）、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并噁吡啶加成物、酚醛清漆型二氫苯并噁吡啶化合物。該等可以單獨使用，或者可以混合使用 2 種以上。

【0272】 其他熱交聯劑的含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分，0.1~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳，0.5~15 質量%為進一步較佳，1.0~10 質量%為特佳。其他交聯劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上其他交聯劑時，其合計在上述範圍內

為較佳。

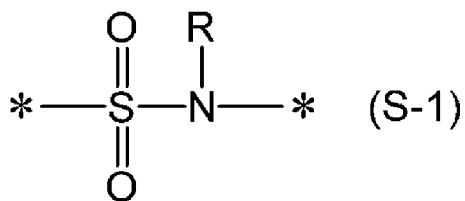
【0273】 <具有磺醯胺結構之化合物、具有硫脲結構之化合物>

從提高所獲得之硬化膜對基材的密接性的觀點考慮，本發明的光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 1 種化合物為較佳。

【0274】 [具有磺醯胺結構之化合物]

磺醯胺結構係由下述式 (S-1) 表示之結構。

[化學式 40]



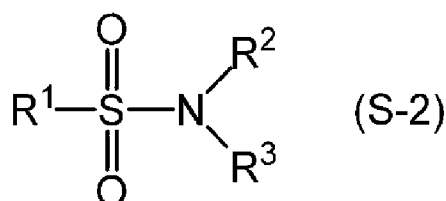
在式 (S-1) 中，R 表示氫原子或有機基團，R 可以與其他結構鍵結而形成環結構，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

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 個磺醯胺結構之化合物為較佳。

【0275】 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 41]



在式 (S-2) 中，R¹、R² 及 R³ 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，可舉出氫原子或烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基矽基、烷氧基矽基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基或者將該等組合 2 個以上而成之基團等。

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。

作為上述烷氧基矽基，碳數 1~10 的烷氧基矽基為較佳，碳數 1~4 的烷氧基矽基為更佳。作為上述烷氧基矽基，可舉出甲氧基矽基、乙氧基矽基、丙氧基矽基及丁氧基矽基等。

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，可舉出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等。

作為上述雜環基，可舉出從三唑環、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、吡啶環、哌啶環、哌啶環、咪啶環、二氫哌喃環、四氫哌喃環、三吡啶環等雜環結構去除 1 個氫原子之基團等。

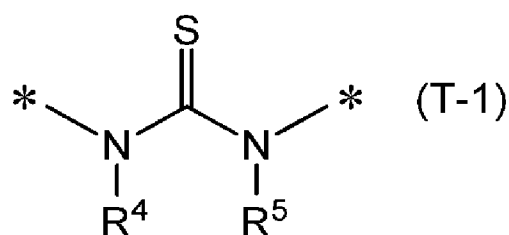
【0276】 該等之中， R^1 係芳基且 R^2 及 R^3 分別獨立地為氫原子或烷基之化合物為較佳。

【0277】 作為具有磺醯胺結構之化合物的例子，可舉出苯磺醯胺、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、經基萘基磺醯胺、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-十二基甲磺醯胺、N-環己基-1-丁磺醯胺、2-胺基乙磺醯胺等。

【0278】 [具有硫脲結構之化合物]

硫脲結構係由下述式 (T-1) 表示之結構。

[化學式 42]



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。

【0279】 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，可舉出氫原子或烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚

基、烷基矽基、烷氧基矽基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基或將該等組合 2 個以上而成之基團等。

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。

作為上述烷氧基矽基，碳數 1~10 的烷氧基矽基為較佳，碳數 1~4 的烷氧基矽基為更佳。作為上述烷氧基矽基，可舉出甲氧基矽基、乙氧基矽基、丙氧基矽基及丁氧基矽基等。

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，可舉出苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等。

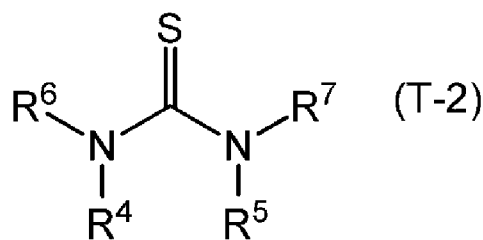
作為上述雜環基，可舉出從三唑環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘧啶環、噻唑環、吡唑環、異嘧啶環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、哌啶環、哌嗪環、咪啉環、二氫哌喃環、四氫哌喃環、三吡啶環等雜環結構去除 1 個氫原子之基團等。

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。

【0280】 具有硫脲結構之化合物係由下述式 (T-2) 表示之化合物為較佳。

[化學式 43]



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。

【0281】 在式 (T-2) 中， R^4 及 R^5 的含義與式 (T-1) 中的 R^4 及 R^5 相同，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。

【0282】 作為具有硫脲結構之化合物的例子，可舉出 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-(三甲氧基矽基)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)、卡比馬唑 (Carbimazole)、1,3-二甲基-2-硫代乙內醯脲等。

【0283】 [含量]

相對於本發明的光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為 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。

本發明的光硬化性樹脂組成物可以僅包含 1 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 2 種以上。僅包含 1 種時，該化合物的含量在上述範圍內，包含 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0284】 <遷移抑制劑>

本發明的光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）之金屬離子轉移到光硬化性層內。

【0285】 作為遷移抑制劑，並沒有特別限制，可舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡唑環、異嘔唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、哌啶環、哌吡環、咪啉環、2H-吡喃環及6H-吡喃環、三吡環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用1,2,4-三唑、苯并三唑、5-甲基苯并三唑、4-甲基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。

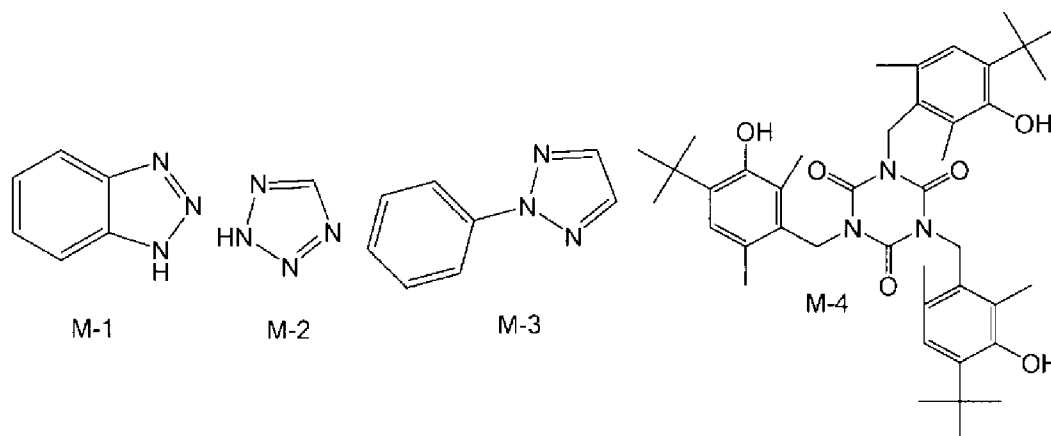
【0286】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0287】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中記載之防鏽劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073~0076 段中記載之化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中記載之化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114、0116 段及 0118 段中記載之化合

物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中記載之化合物等。

【0288】 作為遷移抑制劑的具體例，可舉出下述化合物。

【0289】 [化學式 44]



【0290】 光硬化性樹脂組成物具有遷移抑制劑時，遷移抑制劑的含量相對於光硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

【0291】 遷移抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。遷移抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0292】 <聚合抑制劑>

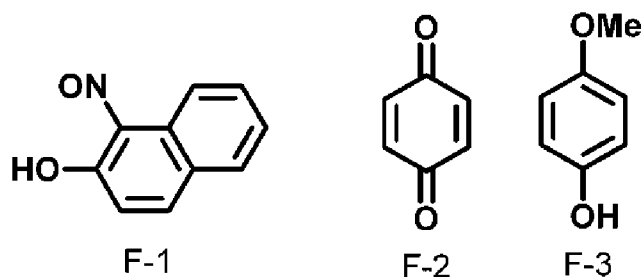
本發明的光硬化性樹脂組成物包含聚合抑制劑為較佳。

【0293】 作為聚合抑制劑，例如，可較佳地使用氫醌、鄰甲氧基苯酚、對甲氧基苯酚、二-三級丁基-對甲酚、五倍子酚、對三級丁基鄰苯二酚、1,4-苯醌、二苯基-對苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-三級丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)、啡噻吡、N-亞硝基二苯胺、N-苯基萘基胺、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、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、

2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基胺基)苯酚、N-亞硝基苯基脛基胺第一銻鹽、N-亞硝基-N-(1-萘基)脛基胺銨鹽、雙(4-脛基-3,5-三級丁基)苯基甲烷、1,3,5-三(4-三級丁基-3-脛基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、4-脛基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、1,1-二苯基-2-苦肼基、二丁基二硫代胺基甲酸銅(II)、硝基苯、N-亞硝基-N-苯基脛基胺銨鹽、N-亞硝基-N-苯基脛基胺銨鹽等。又，亦能夠使用日本特開 2015-127817 號公報的 0060 段中記載之聚合抑制劑及國際公開第 2015/125469 號的 0031~0046 段中記載之化合物。

【0294】 又，能夠使用下述化合物 (Me 係甲基)。

【0295】 [化學式 45]



【0296】 本發明的光硬化性樹脂組成物具有聚合抑制劑時，例如可舉出聚合抑制劑的含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.01~20.0 質量%之態樣，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。又，要求光硬化性樹脂組成物的保存穩定性時，亦可較佳地舉出 0.02~15.0 質量%之態樣，此時更佳為 0.05~10.0 質量%。

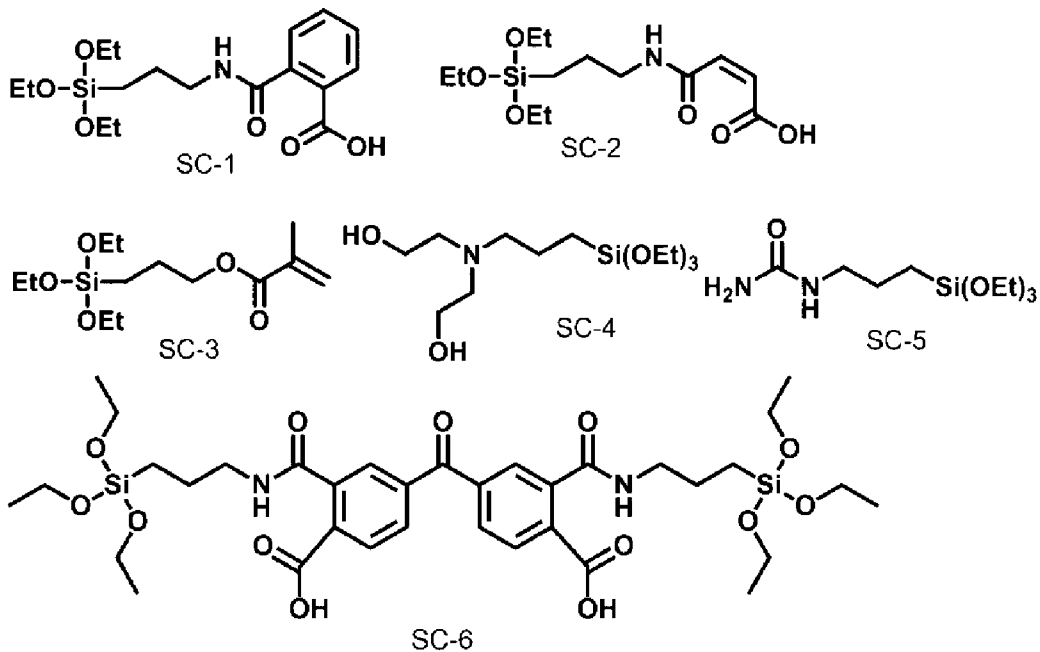
【0297】 聚合抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。聚合抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0298】 <金屬接著性改良劑>

本發明的光硬化性樹脂組成物包含用於提高與使用於電極或配線等之金屬材料的接著性之金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可舉出矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、 β -酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0299】 作為矽烷偶合劑的例子，可舉出國際公開第 2015/199219 號的 0167 段中記載之化合物、日本特開 2014-191002 號公報的 0062~0073 段中記載之化合物、國際公開第 2011/080992 號的 0063~0071 段中記載之化合物、日本特開 2014-191252 號公報的 0060~0061 段中記載之化合物、日本特開 2014-041264 號公報的 0045~0052 段中記載之化合物、國際公開第 2014/097594 號的 0055 段中記載之化合物。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050~0058 段中所記載，使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。又，矽烷偶合劑使用下述化合物亦較佳。以下式中，Et 表示乙基。

【0300】 [化學式 46]



【0301】 作為其他矽烷偶合劑，例如，可舉出乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺丙基三甲氧基矽烷、三-(三甲氧基矽基丙基)異氰尿酸酯、3-脲丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0302】 [鋁系接著助劑]

作為鋁系接著助劑，例如，能夠舉出三（乙醯乙酸乙酯）鋁、三（乙醯丙酮）鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙基鋁等。

【0303】 又，作為金屬接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 2014-18 6186 號公報的 0046～0049 段中記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中記載之硫化物系化合物。

【0304】 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，硬化製程後的硬化膜與金屬層之間的接著性變良好，藉由設為上述上限值以下，硬化製程後的硬化膜的耐熱性、機械特性變良好。金屬接著性改良劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。使用 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0305】 <其他添加劑>

本發明的光硬化性樹脂組成物在可獲得本發明的效果之範圍內，能夠根據需要配合各種添加物，例如，N-苯基二乙醇胺等敏化劑、界面活性劑、鏈轉移劑、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。配合該等添加劑時，將其合計配合量設為光硬化性樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0306】 [界面活性劑]

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

【0307】 藉由在本發明的感光性樹脂組成物中含有界面活性劑，能夠

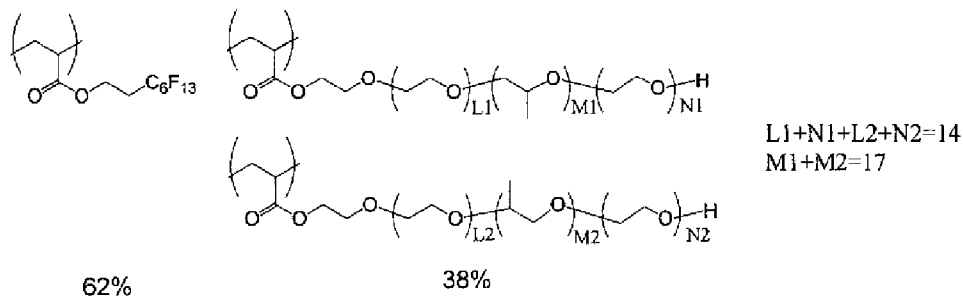
進一步提高作為塗佈液製備時的液體特性（尤其流動性），藉此能夠進一步改善塗佈厚度的均勻性或省液性。亦即，利用適用了含有界面活性劑之組成物來形成膜時，被塗佈面與塗佈液之間的界面張力下降，藉此改善對被塗佈面的潤濕性，並提高被塗佈面的塗佈性。因此，能夠進一步較佳地形成厚度不均少的厚度均勻的膜。

【0308】 作為氟系界面活性劑，例如，可舉出 MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K（以上為 DIC Corporation 製）、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171、Novec FC4430、Novec FC4432（以上為 3M Japan Limited 製）、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40（以上為 ASAHI GLASS CO.,LTD.製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA Solutions Inc.製）等。氟系界面活性劑能夠使用日本特開 2015-117327 號公報的 0015~0158 段中記載之化合物、日本特開 2011-132503 號公報的 0117~0132 段中記載之化合物。作為氟系界面活性劑，亦能夠使用嵌段聚合物，作為具體例，例如可舉出日本特開 2011-89090 號公報中記載之化合物。

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

5 個以上) 的伸烷氧基 (較佳為伸乙氧基、伸丙氧基) 之 (甲基) 丙烯酸酯化合物之重複單元), 亦可以例示下述化合物作為在本發明中使用之氟系界面活性劑。

[化學式 47]



上述化合物的重量平均分子量為 3,000~50,000 為較佳, 例如為 14,000。

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

【0309】 氟系界面活性劑中的氟含有率為 3~40 質量%為較佳, 更佳為 5~30 質量%, 特佳為 7~25 質量%。氟含有率在該範圍內之氟系界面活性劑在塗佈膜的厚度的均勻性和省液性方面有效, 在組成物中的溶解性亦良好。

【0310】 作為矽酮系界面活性劑, 例如可舉出 Toray Silicone DC3P A、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21 PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400 (以上為 Dow Corning Toray Co.,Ltd.製)、T

SF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上為 Momentive Performance Materials Inc.製）、KP341、KF6001、KF6002（以上為 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上為 BYK Chemie GmbH 製）等。

【0311】 作為經系界面活性劑，例如，可舉出 Pionin A-76、Newkalgen FS-3PG、Pionin B-709、Pionin B-811-N、Pionin D-1004、Pionin D-3104、Pionin D-3605、Pionin D-6112、Pionin D-2104-D、Pionin D-212、Pionin D-931、Pionin D-941、Pionin D-951、Pionin E-5310、Pionin P-1050-B、Pionin P-1028-P、Pionin P-4050-T 等（以上為 TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製）等。

【0312】 作為非離子型界面活性劑，可舉出丙三醇、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，丙三醇丙氧基化物、丙三醇乙氧基化物等）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬酯醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、Pluronic L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF 公司製）、TETRONIC 304、701、704、901、904、150R1（BASF 公司製）、SOLSPERSE 20000（Boyd & Moore Executive Search.製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（Wako Pure Chemical Industries,Ltd.製）、Pionin D-6112、D-6112-W、D-6315（TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製）、Olfon E1010、Surfynol 104、400、440（Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.製）等。

【0313】 作為陽離子型界面活性劑，具體而言，可舉出有機矽氧烷聚

合物 KP341 (Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合物 POLYFLOW No.75、No.77、No.90、No.95 (Kyoisha chemical Co.,Ltd.製)、W001 (Yusho Co.,Ltd.製)等。

【0314】 作為陰離子型界面活性劑，具體而言，可舉出 W004、W005、W017 (Yusho Co.,Ltd.製)、SANDET BL (SANYO KASEI Co.Ltd.製)等。

【0315】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。界面活性劑的含量相對於組成物的總固體成分，0.001~2.0 質量%為較佳，0.005~1.0 質量%為更佳。

【0316】 [敏化劑]

本發明的光硬化性樹脂組成物可以包含敏化劑。敏化劑吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態之敏化劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸而產生電子轉移、能量轉移、發熱等作用。藉此，熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑引發化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

作為敏化劑，可舉出 N-苯基二乙醇胺等敏化劑。此外，亦能夠使用二苯甲酮系、米其勒酮系、香豆素系、吡啶偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蔥醌系、蔥系、蔥吡啶酮系、亞苄基系、氧雜薈系、吡啶并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吡系、吡咯并吡啶偶氮次甲基系、吡啶系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系等化合物。

例如，可舉出米其勒酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4'-

二乙胺基亞苺基)-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、對二甲基胺基亞苺基二氫茛酮、2-(對二甲基胺基苯基聯苯)-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'-二甲基胺基亞苺基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙胺基亞苺基)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-苺氧基羰基-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(7-(二乙胺基)香豆素-3-羧酸乙酯)、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-咪啉基二苯甲酮、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)萘(1,2-d)噻唑、2-(對二甲基胺基苯甲醯基)苯乙烯、二苯乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。

又，作為敏化劑，亦可以使用敏化色素。

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

【0317】 本發明的光硬化性樹脂組成物包含敏化劑時，敏化劑的含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.01~20 質量%為較佳，0.1~15 質量%為更佳，0.5~10 質量%為進一步較佳。敏化劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

【0318】 〔鏈轉移劑〕

本發明的光硬化性樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在《高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science, Japan）編，2005年）683-684頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如，可以使用在分子內具有-S-S-、-SO₂-S-、-N-O-、SH、PH、SiH及GeH之化合物群組、用於RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成碎斷鏈轉移）聚合之具有硫代羰基硫基之二硫代苯甲酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代胺基甲酸酯、黃原酸酯化合物等。該等藉由向低活性自由基供給氫而生成自由基，或者可以經氧化之後，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。

【0319】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第2015/199219號的0152~0153段中記載之化合物。

【0320】 本發明的光硬化性樹脂組成物具有鏈轉移劑時，鏈轉移劑的含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分100質量份，0.01~20質量份為較佳，1~10質量份為更佳，1~5質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以為僅1種，亦可以為2種以上。鏈轉移劑為2種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0321】 〔高級脂肪酸衍生物〕

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

【0322】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第2015/199219

號的 0155 段中記載之化合物。

【0323】 本發明的光硬化性樹脂組成物含有高級脂肪酸衍生物時，高級脂肪酸衍生物的含量相對於本發明的光硬化性樹脂組成物的總固體成分為 0.1~10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。高級脂肪酸衍生物為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0324】 〔熱聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物可以包含熱聚合起始劑，尤其可以包含熱自由基聚合起始劑。熱自由基聚合起始劑係藉由熱的能量而產生自由基且開始或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，亦能夠使樹脂及聚合性化合物進行聚合反應，因此能夠進一步提高耐溶劑性。

【0325】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074~0118 段中記載之化合物。

【0326】 含有熱聚合起始劑時，其含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%。熱聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上熱聚合起始劑時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0327】 〔無機粒子〕

本發明的樹脂組成物可以包含無機微粒子。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、硫化鋇、玻璃等。

【0328】 作為上述無機粒子的平均粒徑，0.01~2.0 μm 為較佳，0.02

~1.5 μm 為更佳，0.03~1.0 μm 為進一步較佳，0.04~0.5 μm 為特佳。

藉由含有大量上述平均粒徑的無機粒子，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大於 2.0 μm ，則有時解析度會因曝光用光的散射而下降。

【0329】 [紫外線吸收劑]

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

作為水楊酸酯系紫外線吸收劑的例子，可舉出水楊酸苯酯、水楊酸對辛基苯酯、水楊酸對丁基苯酯等，作為二苯甲酮系紫外線吸收劑的例子，可舉出 2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮等。又，作為苯并三唑系紫外線吸收劑的例子，2-(2'-羥基-3',5'-二-三級丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-三級戊基-5'-異丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-異丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-異丁基-5'-丙基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二-三級丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基)苯基]苯并三唑等。

【0330】 作為取代丙烯酸腈系紫外線吸收劑的例子，可舉出 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯等。進而，作為三吡啶系紫外線吸收劑的例子，可舉出 2-[4-[(2-羥基-3-十二烷基氧基丙基)

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-3-三癸氧基丙基)氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、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。

【0331】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

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

【0332】 [有機鈦化合物]

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

【0333】 作為能夠使用的有機鈦化合物，可舉出有機基團經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結者。

在以下 I) ~ VII) 中示出有機鈦化合物的具體例：

I) 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優異

且可獲得良好的硬化圖案考慮，具有 2 個以上烷氧基之鈦螯合化合物為更佳。具體例為雙（三乙醇胺）二異丙氧基鈦、二（正丁氧基）雙（2,4-戊二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（2,4-戊二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（四甲基庚二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦等。

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

III) 二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯三甲氧基鈦、雙（ 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（磷酸二辛酯）異丙氧基鈦、三（苯磺酸十二烷基酯）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。

【0334】 其中，作為有機鈦化合物，從發揮更良好的耐藥品性的觀點考慮，係選自包括上述 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 1 種化合物為較佳。尤其，二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、四（正丁氧基）鈦及雙（ 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。

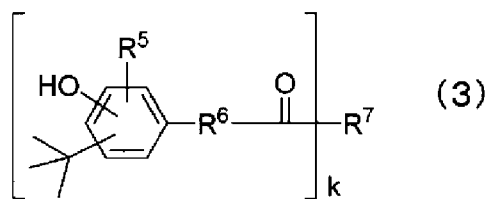
【0335】 配合有機鈦化合物時，其配合量相對於環化樹脂的前驅物 100 質量份，0.05~10 質量份為較佳，更佳為 0.1~2 質量份。配合量為 0.05 質量份以上時，所獲得之硬化圖案顯示出良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，10 質量份以下時，組成物的保存穩定性優異。

【0336】 〔抗氧化劑〕

本發明的組成物可以包含抗氧化劑。藉由作為添加劑含有抗氧化劑，能夠提高硬化後的膜的延展特性、與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作為酚化合物，能夠使用習知為酚系抗氧化劑之任意酚化合物。作為較佳之酚化合物，可舉出受阻酚化合物。在與酚性羥基相鄰之部位（鄰位）具有取代基之化合物為較佳。作為前述取代基，碳數 1~22 的經取代或未經取代的烷基為較佳。又，關於抗氧化劑，在同一分子內具有苯酚基和亞磷酸酯基之化合物亦較佳。又，抗氧化劑亦能夠較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化劑，可舉出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚二烯-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚二烯-2-基)氧基]乙基]胺、雙(2,4-二-三級丁基-6-甲基苯基)亞磷酸乙酯等。作為抗氧化劑的市售品，例如，可舉出 ADEKA STAB AO-20、ADEKA STAB AO-30、ADEKA STAB AO-40、ADEKA STAB AO-50、ADEKA STAB AO-50F、ADEKA STAB AO-60、ADEKA STAB AO-60G、ADEKA STAB AO-80、ADEKA STAB AO-330(以上為 ADEKA CORPORATION 製)等。又，抗氧化劑亦能夠使用日本專利第 6268967 號公報的 0023~0048 段中記載之化合物。又，本發明的組成物可根據需要含有潛在抗氧化劑。作為

潛在抗氧化劑，可舉出作為抗氧化劑發揮作用之部位被保護基保護之化合物，該化合物中，保護基藉由在 100~250°C 下加熱或酸/鹽基觸媒的存在下以 80~200°C 加熱而脫離，藉此作為抗氧化劑發揮作用。作為潛在抗氧化劑，可舉出在國際公開第 2014/021023 號、國際公開第 2017/030005 號、日本特開 2017-008219 號公報中記載之化合物。作為潛在抗氧化劑的市售品，可舉出 ADEKA ARKLS GPA-5001 (ADEKA CORPORATION 製造) 等。作為較佳之抗氧化劑的例子，可舉出 2,2-硫雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)、2,6-二-三級丁基苯酚及由通式(3)表示之化合物。

【0337】 [化學式 48]



【0338】 在通式(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、包含選自包括O原子及N原子中的至少1個之1~4價有機基團。k表示1~4的整數。

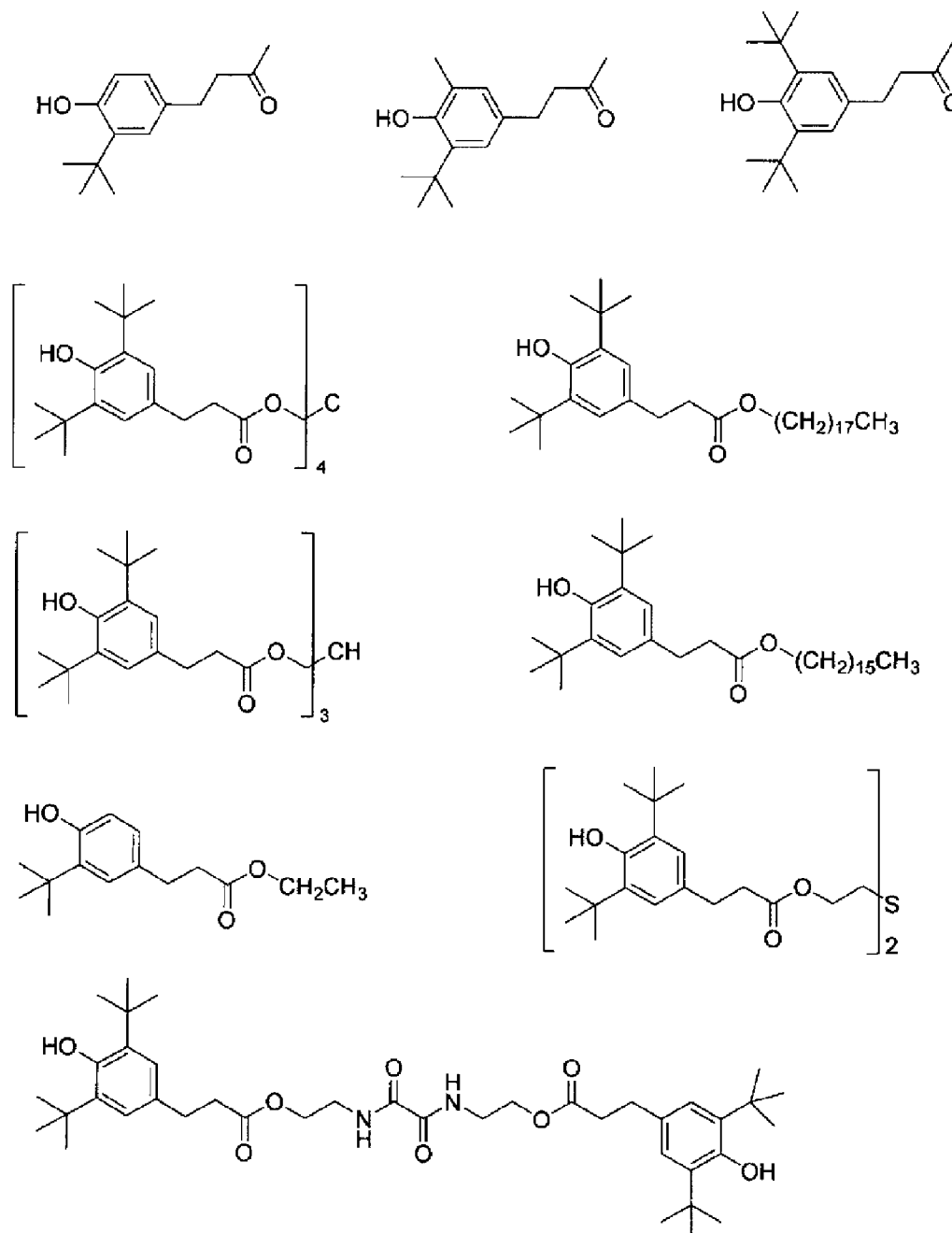
【0339】 由通式(3)表示之化合物抑制樹脂的脂肪族基或酚性羥基的氧化劣化。又，藉由對金屬材料的防鏽作用，能夠抑制金屬氧化。

【0340】 為了能夠對樹脂和金屬材料同時起作用，k為2~4的整數為更佳。作為R⁷，可舉出烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基矽基、烷氧基矽基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基、-O-、-NH-、-NHNH-、將該等組合者等，可以進一步具有取代基。其中，從在顯影液中的溶解性和金屬密接性的觀點考慮，具有烷基醚、-NH-為較佳，

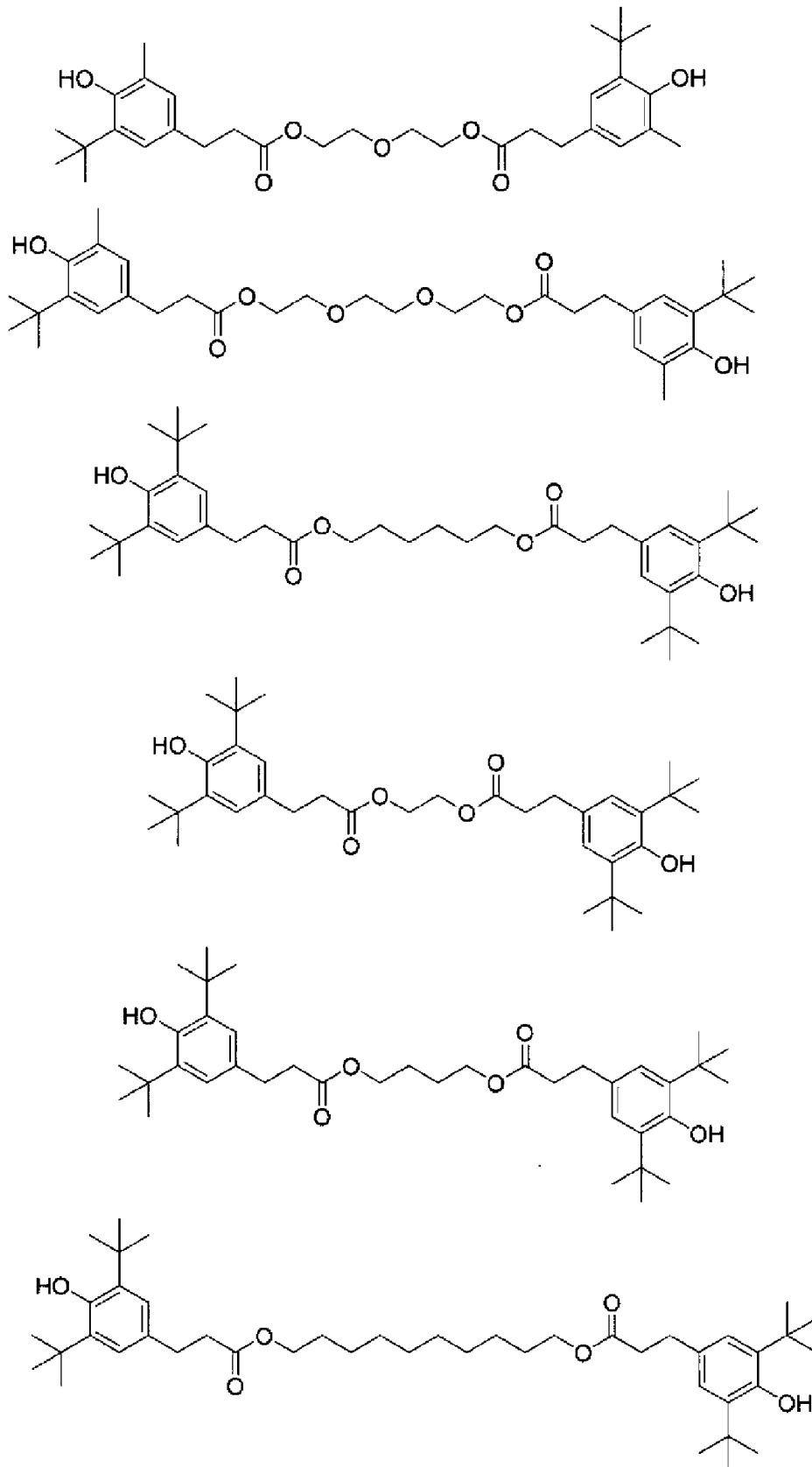
從與樹脂的相互作用和基於金屬錯合物形成之金屬密接性的觀點考慮，-N
H-為更佳。

【0341】 由下述通式(3)表示之化合物可舉出以下化合物作為例子，
但並不限於下述結構。

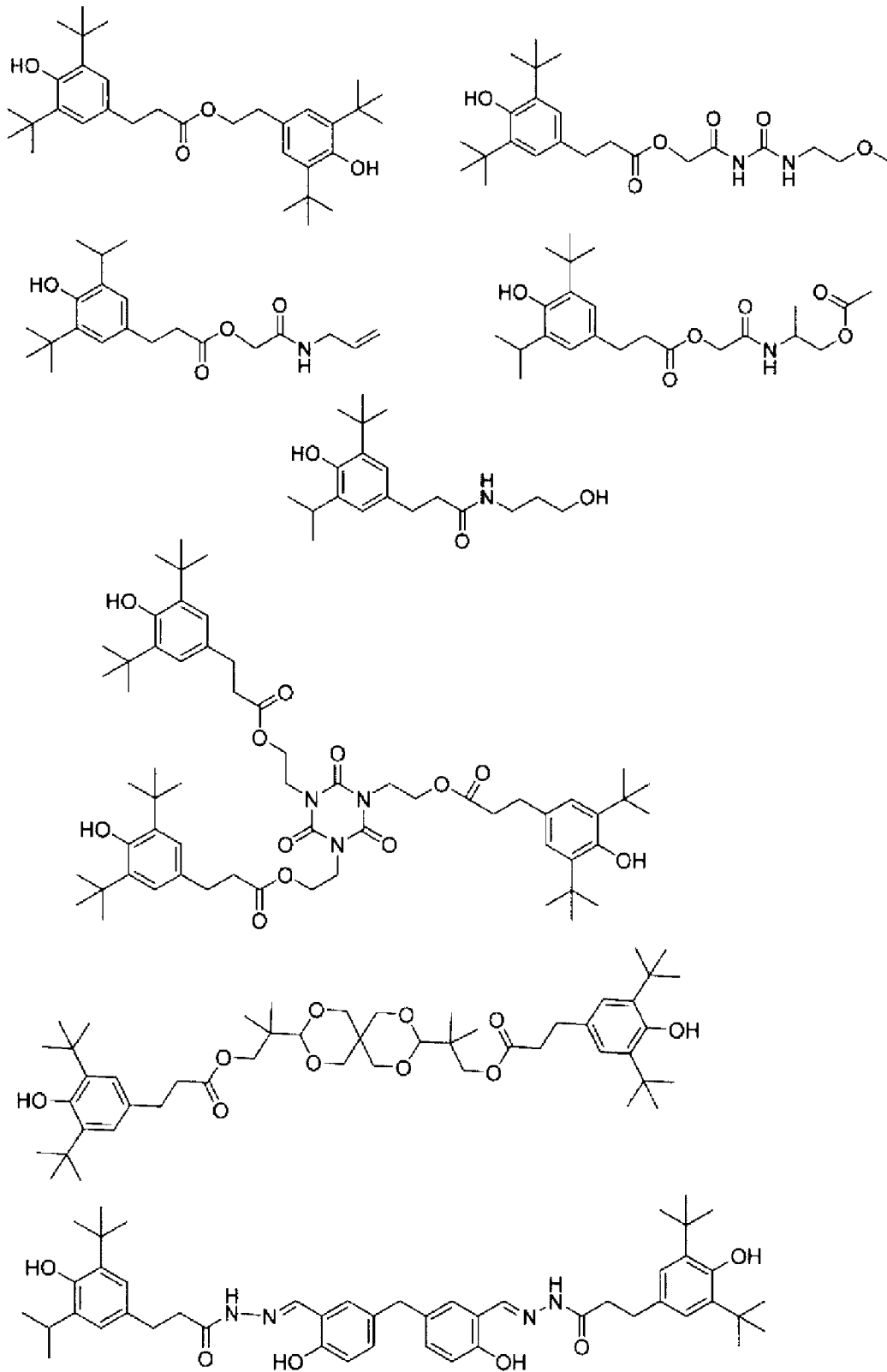
【0342】 [化學式 49]



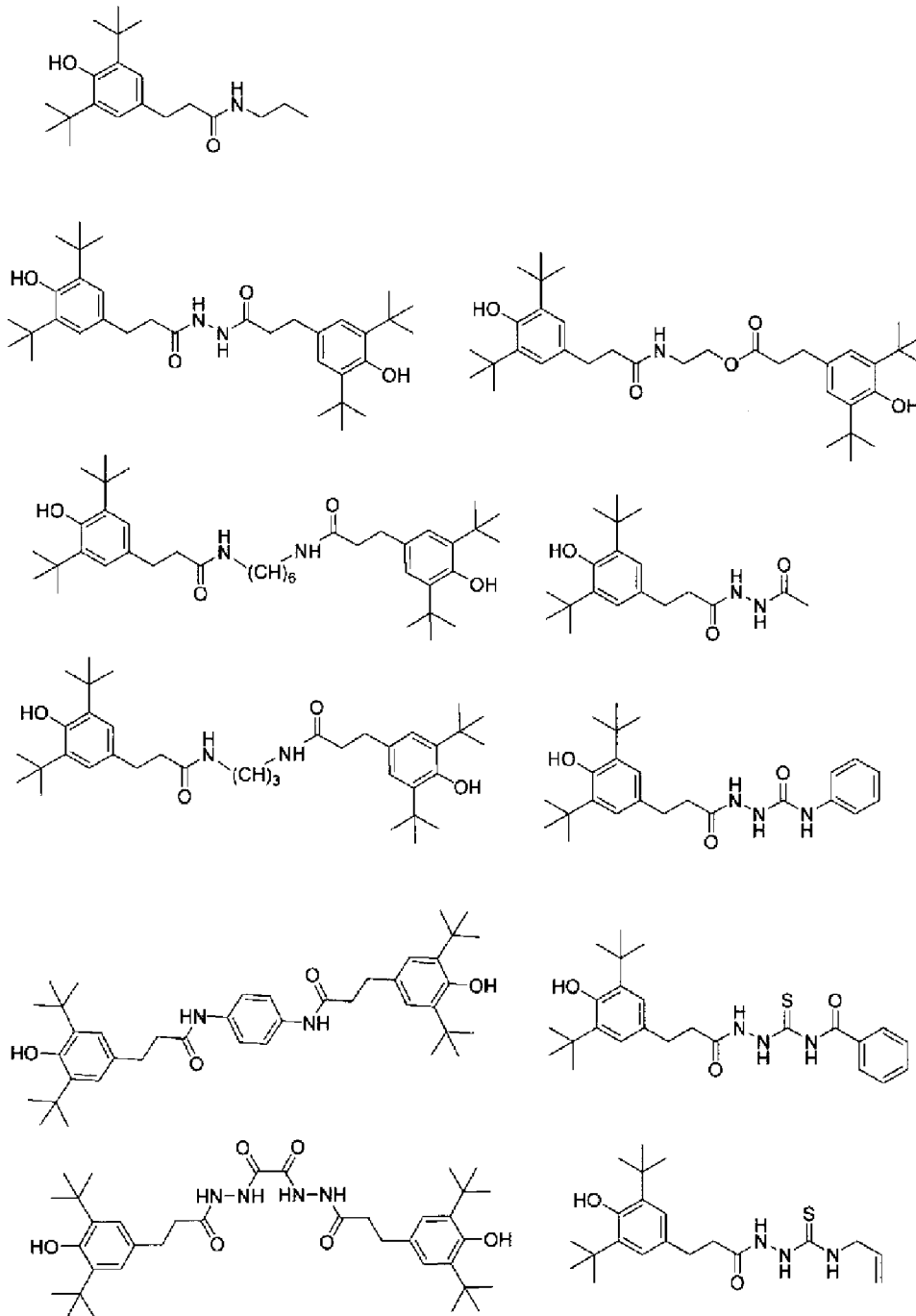
【0343】 [化學式 50]



【0344】 [化學式 51]



【0345】 [化學式 52]



【0346】 抗氧化劑的添加量相對於樹脂，0.1~10 質量份為較佳，0.5~5 質量份為更佳。添加量少於 0.1 質量份時，不易獲得信賴性評價後的延展特性和提高對金屬材料的密接性的效果，又，多於 10 質量份時，由於與感光劑的相互作用，有可能導致樹脂組成物的靈敏度下降。抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。使用 2 種以上時，該等的合計量成為上述範圍內為較佳。

【0347】 <關於其他含有物質的限制>

從塗佈面性狀的觀點考慮，本發明的光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。

【0348】 從絕緣性的觀點考慮，本發明的光硬化性樹脂組成物的金屬含量小於 5 質量 ppm (parts per million (百萬分率)) 為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為金屬，可舉出鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、鉻、鎳等。包含複數種金屬時，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0349】 又，作為減少意外包含在本發明的光硬化性樹脂組成物中的金屬雜質之方法，能夠舉出如下方法：作為構成本發明的光硬化性樹脂組成物之原料而選擇金屬含量較少的原料，對構成本發明的光硬化性樹脂組成物之原料進行過濾器過濾，用聚四氟乙烯等對裝置內進行加襯而在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾等方法。

【0350】 若考慮作為半導體材料的用途，且從配線腐蝕性的觀點考慮，本發明的光硬化性樹脂組成物中，鹵素原子的含量小於 500 質量 ppm 為較佳，小於 300 質量 ppm 為更佳，小於 200 質量 ppm 為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者小於 5 質量 ppm 為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為鹵素原子，可舉出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯離子及溴離子的合計分別在上述範圍內為較佳。

【0351】 作為本發明的光硬化性樹脂組成物的收容容器，能夠使用以往公知的收容容器。又，作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或光硬化性樹脂組成物中為目的，使用由 6 種 6 層樹脂構成容器內壁之多層瓶、將 6 種

樹脂形成為 7 層結構之瓶亦為較佳。作為該種容器，例如可舉出日本特開 2 015-123351 號公報中記載之容器。

【0352】 <光硬化性樹脂組成物的用途>

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

【0353】 <光硬化性樹脂組成物的製備>

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

【0354】 又，以去除光硬化性樹脂組成物中的灰塵或微粒等異物為目的，進行使用過濾器之過濾為較佳。過濾器孔徑為 $1\mu\text{m}$ 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，從生產性的觀點考慮， $5\mu\text{m}$ 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。過濾器可以使用藉由有機溶劑預先清洗者。過濾器過濾製程中，可以並聯或串聯複數種過濾器而使用。使用複數種過濾器時，可以組合使用孔徑或材質不同的過濾器。又，可以將各種材料過濾複數次。過濾複數次時，可以為循環過濾。又，可以在加壓之後進行過濾。在加壓之後進行過濾時，加壓壓力為 0.05MPa 以上且 0.3MPa 以下為較佳。另一方面，從生產性的觀點考慮， 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，亦可以進行使用吸附材料之雜質去除處理。亦可以組合過濾器過濾和使用吸附材料之雜質去除處理。作為吸附材料，

能夠使用公知的吸附材料。例如，可舉出矽膠、沸石等無機系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

[實施例]

【0355】 以下，舉出實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下實施例中示出之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當進行變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。只要沒有特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

【0356】 <合成例 1>

[聚醯亞胺 PI-1 的合成]

在乾燥氮氣流下，將 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷(32.78g (0.0895 莫耳))和 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷(1.24g (0.005 莫耳))溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP, 100g)中作為溶液。

將雙(3,4-二羧基苯基)醯二酐(31.02g (0.10 莫耳))與 NMP (30g)一同添加至上述溶液中，在 20°C下攪拌 1 小時，接著在 50°C下攪拌了 4 小時。向該攪拌後的溶液添加 3-胺基苯酚(1.09g (0.01 莫耳))，在 50°C下攪拌 2 小時之後，在 180°C下攪拌 5 小時，藉此獲得了樹脂溶液。接著，將該樹脂溶液倒入水(3L)中，以生成白色沉澱。藉由過濾收集該白色沉澱物，用水清洗 3 次後，用 80°C的真空乾燥機乾燥了 5 小時。其結果，獲得了鹼可溶性聚醯亞胺(聚醯亞胺 PI-1)的粉末。

【0357】 <合成例 2>

[聚醯亞胺 PI-2 的合成]

將 4,4'-(六氟異亞丙基)雙(鄰苯二甲酸酐)(2.370kg、5.33 莫耳)倒

入 25°C 的 1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛烷-5-胺 (亦習知為 4,4'-[1,4-伸苯基-雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺 (DAPI)) (1.465kg、5.51 莫耳) 的 NMP (9.86kg) 溶液中。將反應混合物的溫度上升至 40°C，使其反應 6 小時。接著，添加乙酸酐 (1.125kg) 及吡啶 (0.219kg)，將反應混合物的溫度上升至 100°C，使其反應 12 小時。

將上述反應混合物冷卻至室溫，並轉移至具備機械式攪拌器之更大型的容器中。用乙酸乙酯稀釋反應溶液，用水清洗了 1 小時 (第 1 次)。停止攪拌後，靜置混合物。發生相分離之後，去除了水相。用乙酸乙酯及丙酮的組合稀釋有機相，用水清洗了 2 次 (第 2 次、第 3 次)。將在上述第 1 次～第 3 次清洗中使用的有機溶劑 (乙酸乙酯及丙酮) 及水的量分別示於表 1。

[表 1]

	第 1 次	第 2 次	第 3 次
乙酸乙酯 (kg)	20.5	4.1	4.1
丙酮 (kg)	-	2.3	2.3
水 (kg)	22.0	26.0	26.0

【0358】 對清洗的有機相添加 GBL (γ -丁內酯、10kg)，藉由減壓蒸餾，對溶液進行濃縮，藉此獲得了聚合物溶液。用真空乾燥機乾燥上述聚合物溶液，獲得了聚醯亞胺 (聚醯亞胺 PI-2)。

【0359】 <合成例 3>

[聚醯亞胺 PI-3 的合成]

向三口燒瓶中添加 N-甲基吡咯啶酮 123ml、4,4'- (六氟異亞丙基) 二鄰苯二甲酸酐 (Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製，產品編號：H1438) 5.497g (0.124mol)，在 40°C 下使其溶解並在氮氣流下攪拌的過程中，將體系

內保持在 40°C 的同時，經 30 分鐘滴加了 2,3,5,6-四甲基伸苯基二胺 (Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製，產品編號：T1457) 8.13g (0.049mol)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺 19.85g (0.062mol)、3,5-二胺基苯甲酸 (Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製，產品編號：D0294) 1.971g (0.013mol) 的 N-甲基吡咯啉酮 84.0ml 溶液。將反應液在 40°C 下攪拌 2.5 小時後，分別添加吡啶 2.94g (0.037mol)、乙酸酐 31.58g (0.31mol)，進而在 80°C 下攪拌了 3 小時。之後，向反應液添加丙酮 676.6mL 進行了稀釋。向不鏽鋼容器中添加甲醇 1.15L、丙酮 230mL 並攪拌的過程中，滴加了反應液的丙酮稀釋液。對獲得之聚合物結晶進行抽氣過濾，在 60°C 下進行送風乾燥，藉此獲得了 70.9g 的聚合物。

向三口燒瓶中添加上述聚合物 10g、四氫呋喃 200ml，在室溫下一邊攪拌，一邊添加 N-(2-胺基乙基)丙烯酸醯胺 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製) 0.21g (0.002mol)，並進一步攪拌了 2 小時。向不鏽鋼容器中添加乙酸乙酯 1.5L 並攪拌的過程中，滴加了反應液的四氫呋喃溶液。對所獲得之聚合物結晶進行抽氣過濾，在 60°C 下進行送風乾燥，藉此獲得了 9.2g 的聚合物 (聚醯亞胺 PI-3)。

【0360】 <合成例 4>

[聚醯亞胺 PI-4 及 PI-5 的合成]

-聚醯亞胺 PI-5 的合成-

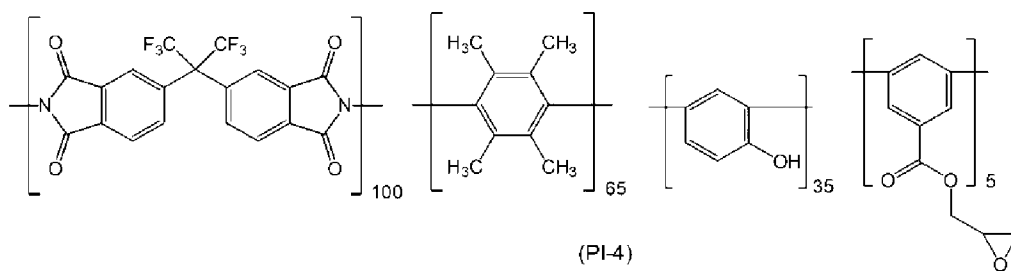
向三口燒瓶中添加 N-甲基吡咯啉酮 123ml、4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐 (6FDA、Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製、產品編號：H1438) 54.97g (0.124mol)，使其在 40°C 溶解，一邊在氮氣流下攪拌，一邊

將體系內保持在 40°C 的同時經 30 分鐘滴加了 2,3,5,6-四甲基伸苯基二胺 (TeMPD, Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製, 產品編號: T1457) 8.13g (0.049mol)、間苯二胺 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製, 產品編號: 164-01515) 6.69g (0.062mol) 及 3,5-二胺基苯甲酸 (DABA, Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製, 產品編號: D0294) 1.971g (0.012mol) 的 N-甲基吡咯啉酮 84.0ml 溶液。將反應液在 40°C 下攪拌 2.5 小時之後, 分別添加吡啶 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製, 產品編號: 166-22575) 2.94g (0.037mol)、乙酸酐 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製、產品編號: 018-00286) 31.58g (0.31mol), 進一步在 80°C 下攪拌了 3 小時。之後, 向反應液添加丙酮 676.6mL 進行了稀釋。向 5L 不鏽鋼容器中添加甲醇 1.15L、丙酮 230mL 並攪拌的過程中, 滴加了反應液的丙酮稀釋液。對獲得之聚合物結晶進行抽氣過濾, 在 60°C 下進行送風乾燥, 藉此獲得了 60.1g 的聚合物 (PI-5)。

向三口燒瓶中添加了上述聚合物 10g、四氫呋喃 200ml、四甲基氯化銨 0.00185g (0.017mmol)、表氯醇 0.2g (0.002mol)。以 10ml/分鐘向燒瓶內導入空氣, 並且一邊攪拌反應液, 一邊用油浴將反應液加熱至 90°C。反應液的溫度達到 90°C 之後進一步攪拌 3 小時, 並冷卻至室溫。向不鏽鋼容器中添加乙酸乙酯 1.5L 並攪拌的過程中, 滴加了上述反應液的四氫呋喃溶液。對所獲得之聚合物結晶進行抽氣過濾, 在 60°C 下進行送風乾燥, 藉此獲得了 9.2g 的聚合物 (聚醯亞胺 PI-4)。

聚合物 (PI-4) 的結構如下所述。在下述式中, 括弧的下標表示各重複單元的含有比 (莫耳比)。

[化學式 53]



【0361】〔聚苯并呔唑（PBO）的合成〕

向 300g 的 PPA（聚磷酸）中添加 2,2-雙（3-胺基-4-經基苯基）六氟丙烷（6F-BAPh）50.0g（0.137 莫耳）和 2,2-雙（4-羧基苯基）六氟丙烷（BIS-B-AF）53.5g（0.137 莫耳），在氮氣流下、在 100°C 下加熱之後，以約 10°C /分鐘的升溫速度加熱至 200°C，並在 200°C 維持 150 分鐘，藉此獲得了聚苯并呔唑 PBO。

【0362】〈實施例及比較例〉

在各實施例中，分別混合下述表 2 或表 3 中記載之成分，藉此獲得了各光硬化性樹脂組成物。又，在各比較例中，分別混合下述表 3 中記載之成分，藉此獲得了各比較用組成物。

具體而言，將表 2 或表 3 中記載之成分的含量設為表 2 或表 3 的“質量份”中記載之量。又，在各組成物中，將溶劑的含量設為組成物的固體成分濃度成為表 2 或表 3 中記載之值。

使所獲得之光硬化性樹脂組成物及比較用組成物通過過濾器孔徑為 0.8 μm 的聚四氟乙烯製過濾器來進行了加壓過濾。

又，在表 2 或表 3 中，“-”的記載表示組成物不含有該成分。

【0363】 [表 2]

	實施例
--	-----

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
組成	樹脂	種類	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PBO	PI-1	PI-1	PI-2	PI-5
		質量份	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	48.0	50.0	55.0
	自由基交聯劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		種類	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3
		質量份	20	20	10	20	20	35	28	20	25
	感光性化合物 A	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2
		質量份	5	5	5	5	5	5	5	5	10
	其他交聯劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	-	D-2	D-1	-
		質量份	15	15	25	15	15	-	9	15	-
	感光性化合物 B	種類	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-2	E-1	E-3	E-2
		質量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	矽烷偶合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	添加劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	溶劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-1	I-2
		溶劑中比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40
種類		I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	
溶劑中比率		60	60	60	60	60	60	60	60	60	
固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	
過程	膜厚 (μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	圖案尺寸 (μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	顯影液	1	2	2	2	2	1	3	2	1	
	硬化方法	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
評價結果	圖案形狀評價	A	A	A	A	A	B	A	A	B	
	斷裂伸長率評價	A	A	B	B	B	A	B	A	A	
	耐溶劑性評價	A	A	A	A	B	A	A	B	B	

【0364】 [表 3]

			實施例								比較例		
			10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	
組成	樹脂	種類	PI-1	PI-2	PI-2	PI-2	PI-2	PI-1	PI-1	PI-1	PI-1	PI-1	PI-2
		質量份	50.0	50.0	50.0	53.0	50.0	50.0	50.0	53.0	53.0	47.0	
	自由基交聯劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	3	3	3	10	3	3	3	3	3	3	
		種類	B-3	B-3	B-4	B-5	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3
		質量份	20	20	20	10	20	20	20	28	28	28	
	感光性化合物 A	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-3	C-4	C-1	C-1	C-1	
		質量份	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	其他交聯劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-3	D-1	D-1	D-2	D-2	D-1	
		質量份	15	15	15	15	15	15	15	9	9	15	
	感光性化合物 B	種類	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-1	E-4	-	-	-	
		質量份	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	
	矽烷偶合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	
		質量份	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	添加劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	溶劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-1	
		溶劑中比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
種類		I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3	I-3		
溶劑中比率		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
固體成分濃度			42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
過程	膜厚 (μm)		40	40	20	20	20	20	20	20	20	20	
	圖案尺寸 (μm)		20	20	10	10	10	10	10	10	10	10	
	顯影液		1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	
	硬化方法		1	1	1	1	1	3	4	2	-	2	
評價結果	圖案形狀評價		A	A	A	A	A	A	A	C	B	C	
	斷裂伸長率評價		A	A	A	B	A	A	B	C	C	C	
	耐溶劑性評價		A	A	B	A	A	B	A	B	C	B	

【0365】 表 2 或表 3 中記載之各成分的詳細內容如下。

【0366】 [樹脂]

·PI-1~PI-5：上述中合成之 PI-1~PI-5

·PBO：上述中合成之 PBO

【0367】 [自由基交聯劑]

- B-1：二新戊四醇六丙烯酸酯
- B-2：LIGHT ESTER TMP (KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd 製)
- B-3：LIGHT ESTER BP-6EM(KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd 製)
- B-4：LIGHT ESTER 9EG (KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd 製)
- B-5：LIGHT ACRYLATE DCP-A (KYOEISHA CHEMICAL Co.,Ltd

製)

【0368】 〔感光性化合物 A〕

- C-1：ADEKA NCI-930 (ADEKA CORPORATION 製)
- C-2：重氮萘醌
- C-3：ADEKA NCI-831 (ADEKA CORPORATION 製)
- C-4：Irgacure 784 (BASF 公司製)

【0369】 〔其他交聯劑〕

- D-1：DAICEL CELLOXIDE CEL2081(DAICEL CORPORATION 製)
- D-2：NIKALAC MX-270 (SANWA CHEMICAL CO.,LTD 製)
- D-3：EPPN-502H (Nippon Kayaku Co.,Ltd.製)

【0370】 〔感光性化合物 B〕

- E-1：WPAG-145 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製)
- E-2：Irgacure 2959 (BASF 公司製)
- E-3：WPBG-027 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製)
- E-4：Irgacure 290 (BASF 公司製)

【0371】 〔矽烷偶合劑〕

- F-1：IM-1000 (JX Nippon Mining & Metals Corporation 製)

【0372】 〔聚合抑制劑〕

·G-1：4-甲氧基-1-萘酚

【0373】 〔添加劑〕

·H-1：1,3-二丁基硫脲

【0374】 〔溶劑〕

·I-1：N-甲基-2-吡咯啉酮

·I-2：二丙酮醇

·I-3：乳酸乙酯

在表 2 或表 3 中，“溶劑中比率”一欄的記載表示相對於溶劑的總質量之各溶劑的含量（質量%）。

【0375】 <評價>

〔圖案形狀的評價〕

在各實施例及比較例中，藉由旋塗法，分別將各光硬化性樹脂組成物或比較用組成物以層狀適用（塗佈）於晶圓上，藉此形成了樹脂組成物膜。

在各實施例及比較例中，將適用了所獲得之樹脂組成物膜之晶圓在加熱板上，以 80°C 乾燥 3 分鐘，藉此在晶圓上形成了表 2 或表 3 中記載之厚度的光硬化性膜。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“1”或“2”之例子中，利用步進機（Nikon NSR 2005 i9C），以 500mJ/cm² 的曝光能量，藉由 i 射線，對晶圓上的光硬化性膜進行了曝光（第 1 曝光製程）。隔著遮罩（圖案為 1:1 線與空間，線寬為表 2 或表 3 中的“圖案尺寸（ μm ）”一欄中記載之線寬的二元遮罩）進行了曝光。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“3”之例子中，利用高壓水銀燈，經由帶通濾波器 MZ405 (Asahi Spectra Co.,Ltd.製)，以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量，藉由 h 射線 (405nm)，對晶圓上的光硬化性膜進行了曝光 (第 1 曝光製程)。隔著遮罩 (圖案為 1:1 線與空間，線寬為表 2 或表 3 中的“圖案尺寸 (μm)”一欄中記載之線寬的二元遮罩) 進行了曝光。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“4”之例子中，利用高壓水銀燈，經由帶通濾波器 MZ436 (Asahi Spectra Co.,Ltd.製)，以 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量，藉由 g 射線 (436nm)，對晶圓上的光硬化性膜進行了曝光 (第 1 曝光製程)。隔著遮罩 (圖案為 1:1 線與空間，線寬為表 2 或表 3 中的“圖案尺寸 (μm)”一欄中記載之線寬的二元遮罩) 進行了曝光。

又，將在各實施例中使用的感光性化合物 A 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA，重量平均分子量：10,000) 溶解於甲基乙基酮中，藉此製備了模具膜形成用組成物。將模具膜形成用組成物中的相對於感光性化合物 A 和 PMMA 的總質量之感光性化合物的含量設為 $0.5\text{mmol}/\text{g}$ 。又，根據後述之模具膜的膜厚適當設定了模具膜形成用組成物中的相對於感光性化合物 A 和 PMMA 的總質量之甲基乙基酮的使用量。

之後，藉由旋塗法，將上述模具膜形成用組成物塗佈於玻璃上，在 80°C 下乾燥 1 分鐘，藉此獲得了模具膜。將模具膜的膜厚設為 $10\mu\text{m}$ 。

之後，利用上述步進機，以與上述曝光相同的曝光波長、曝光量對上述模具膜進行曝光，藉由上述方法分別測定了感光性化合物 A 的殘留率。

又，在上述模具膜的製作中，將感光性化合物 A 替換為感光性化合物 B，除此以外，以與感光性化合物 A 的殘留率相同的方法分別測定了感光性

化合物 B 的殘留率。

在各實施例中，感光性化合物 A 的殘留率均少於 80%。

又，在各實施例中，感光性化合物 B 的殘留率均為 80%以上。

上述曝光後，在表 2 或表 3 的“顯影液”一欄中記載為“1”之例子中，用 2.5 質量%氫氧化四甲基銨水溶液進行 60 秒顯影，用純水沖洗 20 秒，藉此獲得了曝光後的光硬化性膜的線與空間圖案。

在表 2 或表 3 的“顯影液”一欄中記載為“2”之例子中，用環戊酮進行 60 秒顯影，用丙二醇單甲基醚乙酸酯 (PGMEA) 沖洗 20 秒，藉此獲得了光硬化性膜的線與空間圖案。

在表 2 或表 3 的“顯影液”一欄中記載為“3”之例子中，用 7.5 質量%氫氧化四甲基銨水溶液進行 60 秒顯影，用純水沖洗 20 秒，藉此獲得了曝光後的光硬化性膜的線與空間圖案。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“1”或“3”之例子中，利用高壓水銀燈，在 60°C 的條件下，以 10J/cm² 的曝光量，對上述顯影後的圖案進行曝光（第 2 曝光製程）及硬化，藉此獲得了形成有硬化膜之晶圓。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“4”之例子中，利用步進機 (Nikon NSR 2005 i9C)，在 60°C 的條件下，以 10J/cm² 的曝光能量，藉由 i 射線對上述顯影後的圖案進行曝光（第 2 曝光製程）及硬化，藉此獲得了形成有硬化膜之晶圓。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“2”之例子中，將形成有上述顯影後的圖案及上述圖案之晶圓在氮氣氛下、以 10°C/分鐘的升溫速度升溫，達到 180°C 之後，在 180°C 下維持 2 小時並硬化，藉此獲得了形成有硬化膜

之晶圓。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“-”之例子中，均未進行基於上述高壓水銀燈之曝光及上述 180°C的加熱而獲得了形成有硬化膜之晶圓並將其作為形成有上述顯影後的圖案之晶圓。

又，在各實施例中，利用上述高壓水銀燈，進行基於與上述曝光相同的曝光波長、曝光量之曝光，除此以外，以與上述感光性化合物 B 的殘留率的測定相同的方法，分別測定了感光性化合物 B 的殘留率。

在各實施例中，感光性化合物 B 的殘留率均少於 80%。

在形成有所獲得之硬化膜之晶圓上，以與硬化膜的線與空間圖案垂直的方式切割晶圓，使圖案剖面露出。利用光學顯微鏡，以 200 倍的倍率觀察上述線與空間圖案的圖案剖面，進行了圖案的剖面形狀的評價。

具體而言，在各實施例及比較例中，分別測定晶圓的表面（基板表面）與硬化膜的側面所成的錐角，按照下述評價基準進行了評價。可以說錐角未超過 90°且圖案的剖面形狀不是中間變細的形狀，錐角越接近 90°，圖案形狀越優異。

-評價基準-

A：錐角為 85°以上且 90°以下。

B：錐角為 80°以上且小於 85°。

C：錐角小於 80°、圖案的剖面形狀為形成大於 90°的錐角之倒錐形狀或圖案的剖面形狀為中間變細的形狀。

【0376】〔斷裂伸長率評價〕

在各實施例及比較例中，藉由旋塗法，分別將各光硬化性樹脂組成物或

比較用組成物以層狀適用（塗佈）於晶圓上，藉此形成了樹脂組成物膜。

在各實施例及比較例中，將適用了所獲得之樹脂組成物膜之晶圓在加熱板上，以 80°C 乾燥 3 分鐘，藉此在晶圓上形成了表 2 或表 3 中記載之厚度的光硬化性膜。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“1”或“2”之例子中，利用步進機（Nikon NSR 2005 i9C），以 500mJ/cm² 的曝光能量，對晶圓上的光硬化性膜進行了全面曝光（第 1 曝光製程）。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“3”之例子中，利用高壓水銀燈，經由帶通濾波器 MZ405（Asahi Spectra Co.,Ltd.製），以 500mJ/cm² 的曝光能量，藉由 h 射線（405nm），對晶圓上的光硬化性膜進行了全面曝光（第 1 曝光製程）。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“4”之例子中，利用高壓水銀燈，經由帶通濾波器 MZ436（Asahi Spectra Co.,Ltd.製），以 500mJ/cm² 的曝光能量，藉由 g 射線（436nm），對晶圓上的光硬化性膜進行了全面曝光（第 1 曝光製程）。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“1”或“3”之例子中，利用高壓水銀燈，在 60°C 的條件下，以 10J/cm² 的曝光量，對上述曝光後的光硬化性膜進行全面曝光（第 2 曝光製程）及硬化，藉此獲得了形成有硬化膜之晶圓。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“4”之例子中，利用步進機（Nikon NSR 2005 i9C），在 60°C 的條件下，以 10J/cm² 的曝光能量，藉由 i 射線對上述顯影後的圖案進行全面曝光（第 2 曝光製程）及硬化，藉此獲得了

形成有硬化膜之晶圓。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“2”之例子中，將上述曝光後的光硬化性膜在氮氣氛下，以 10°C/分鐘的升溫速度升溫，達到 180°C 之後，在 180°C 維持 2 小時並硬化，藉此獲得了形成有硬化膜之晶圓。

在表 2 或表 3 的“硬化方法”一欄中記載為“-”之例子中，均未進行基於上述高壓水銀燈之曝光及上述 180°C 的加熱而獲得了上述使用步進機形成有曝光後的光硬化性膜之晶圓並將其作為形成有硬化膜之晶圓。

各操作後，將硬化膜浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，從晶圓剝離了硬化膜。以下，將所剝離的上述硬化膜亦稱為硬化膜 1。

【0377】 關於上述硬化膜 1 的斷裂伸長率，使用拉伸試驗機（TENSILON），將十字頭速度設為 300mm/分鐘、試樣寬度設為 10mm、試樣長度設為 50mm，並針對薄膜的長邊方向，在 25°C、65%相對濕度（RH）的環境下依照 JIS-K6251：2017 測定了斷裂伸長率。斷裂伸長率藉由 $E_b (\%) = (L_b - L_0) / L_0 \times 100$ （ E_b ：切斷時的伸長率， L_0 ：試驗前的硬化膜的長度， L_b ：硬化膜被切斷時的硬化膜的長度）計算。測定了 5 次長邊方向的斷裂伸長率，並將其算術平均值用作指標值。按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表 2 或表 3 的“斷裂伸長率評價”一欄。可以說上述指標值越大，所獲得之硬化膜的斷裂伸長率越優異，膜強度優異。

-評價基準-

A：上述指標值超過 60%。

B：上述指標值超過 40%且 60%以下。

C：上述指標值為 40%以下。

【0378】〔耐溶劑性評價〕

以與上述斷裂伸長率評價中記載之方法相同的方法，獲得了形成有硬化膜之晶圓。

將形成有上述硬化膜之矽晶圓在 N-甲基-2-吡咯啉酮中浸漬 3 小時，用異丙醇清洗之後，使其風乾。測定浸漬前後的硬化膜的膜厚，按照下述評價基準評價了耐溶劑性。

將評價結果記載於表 2 或表 3 的“耐溶劑性”一欄中。可以說膜厚變化越小，耐溶劑性越優異。

-評價基準-

A：膜厚變化（浸漬後的膜厚/浸漬前的膜厚×100（%））小於 95%。

B：膜厚變化為 95%以上且小於 80%。

C：膜厚變化為 80%以上。

【0379】 <實施例 17>

用實施例 1 的組成將固體成分濃度調整為 30 質量%，將塗佈方法從旋塗變更為狹縫塗佈，將塗佈 GAP 設為 100 μ m，將狹縫模具的掃描速度設為 5mm/秒而進行了塗佈。以與實施例 1 相同的方法進行了其他評價，評價結果亦與實施例 1 相同。

【0380】 <實施例 18>

用實施例 2 的組成將固體成分濃度調整為 30 質量%，將塗佈方法從旋塗變更為狹縫塗佈，將塗佈 GAP 設為 100 μ m，將狹縫模具的掃描速度設為 5mm/秒而進行了塗佈。以與實施例 2 相同的方法進行了其他評價，評價結果亦與實施例 2 相同。

【0381】 從以上結果可知，根據本發明之硬化膜的製造方法，相較於比較例 1~3，可獲得圖案形狀及膜強度優異之硬化膜，上述硬化膜的製造方法包括：第 1 曝光製程，對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；顯影製程，藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及第 2 曝光製程，藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光，上述光硬化性樹脂組成物包含：選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂；對上述第 1 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 A；及對上述第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度而對上述第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 B，上述感光性化合物 A 係在上述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，上述製造方法滿足上述條件 1 及條件 2 中的至少一個。

又，可知，根據本發明之硬化膜的製造方法，相較於比較例 1~3，可獲得圖案形狀及膜強度優異之硬化膜，上述硬化膜的製造方法包括：第 1 曝光製程，對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；顯影製程，藉由顯影液對上述曝光後的上述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及第 2 曝光製程，藉由包含波長與在上述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對上述圖案進行曝光，上述光硬化性樹脂組成物包含：選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂；以及極大吸收波長之差為 80nm 以上的感光性化合物 A；及感光性化合物 B，上述感光性化合物 A 係在上述第 1 曝光製程中改變上述光硬化性膜在上述顯影液中的溶解度之化合物，上述製造方法滿足上述條件 1 及條件 2 中的至少一個。

比較例 1 或比較例 3 之硬化膜的製造方法中進行基於加熱之硬化來替代第 2 曝光製程。在該等例子中，可知圖案形狀差。

比較例 2 之硬化膜的製造方法中並不進行相當於第 2 曝光製程之硬化。在該等例子中，可知硬化膜的斷裂伸長率（膜強度）差。

【0382】 <實施例 101>

藉由旋塗法，將實施例 1 中使用的光硬化性樹脂組成物以層狀適用於在表面形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層的表面，在 80°C 下乾燥 5 分鐘，形成膜厚 30 μm 的光硬化性層之後，利用步進機（Nikon Corporation 製，N SR1505 i6）進行了曝光。隔著遮罩（圖案為 1:1 線與空間，線寬為 10 μm 的二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。曝光之後，用 2.5 質量%氫氧化四甲基銨進行 60 秒顯影，用純水沖洗 20 秒，藉此獲得了層的圖案。

接著，利用高壓水銀燈，以 10J/cm² 的曝光量進行全面曝光並硬化，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了半導體元件之結果，確認到正常工作。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種硬化膜的製造方法，其係包括：

第 1 曝光製程，係對由光硬化性樹脂組成物形成之光硬化性膜的一部分進行曝光；

顯影製程，係藉由顯影液對前述曝光後的前述光硬化性膜進行顯影而獲得圖案；及

第 2 曝光製程，係藉由包含波長與在前述第 1 曝光製程中使用之光的波長不同的光之光對前述圖案進行曝光，

前述光硬化性樹脂組成物係包含：

選自包括聚醯亞胺及聚苯并呋啶之群組中之至少 1 種樹脂；

對前述第 1 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度之感光性化合物 A；及

感光性化合物 B，係對前述第 1 曝光製程中的曝光波長不具有靈敏度且對前述第 2 曝光製程中的曝光波長具有靈敏度；

前述感光性化合物 A 係在前述第 1 曝光製程中改變前述光硬化性膜在前述顯影液中的溶解度之化合物，

前述硬化膜的製造方法滿足下述條件 1 及條件 2 中的至少一個，

條件 1：前述光硬化性樹脂組成物中的前述樹脂包含在前述第 2 曝光製程中藉由前述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團；

條件 2：前述光硬化性樹脂組成物進一步包含交聯劑，前述交聯劑具有在前述第 2 曝光製程中藉由前述感光性化合物 B 的感光而促進與其他基團的鍵結反應之基團。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之硬化膜的製造方法，其中
前述感光性化合物 A 係藉由前述第 1 曝光製程產生自由基之化合物。

【請求項 3】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化膜的製造方法，其中
前述感光性化合物 B 係藉由前述第 2 曝光製程產生酸之化合物。

【請求項 4】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化膜的製造方法，其中
前述感光性化合物 B 係藉由前述第 2 曝光製程產生自由基之化合物。

【請求項 5】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化膜的製造方法，其中
前述感光性化合物 B 係藉由前述第 2 曝光製程產生鹼之化合物。

【請求項 6】

如請求項 1 所述之硬化膜的製造方法，其中
前述感光性化合物 A 係光自由基聚合起始劑，前述感光性化合物 B 係
光酸產生劑。

【請求項 7】

如請求項 1 所述之硬化膜的製造方法，其中
前述感光性化合物 A 及前述感光性化合物 B 均為光自由基聚合起始劑。

【請求項 8】

如請求項 1 或請求項 2 所述之硬化膜的製造方法，其中
前述第 1 曝光製程中的曝光係基於 i 射線之曝光。

【請求項 9】

一種積層體的製造方法，其係包括如請求項 1 至請求項 8 之任一項所述之硬化膜的製造方法。

【請求項 10】

一種電子元件的製造方法，其係包括如請求項 1 至請求項 8 之任一項所述之硬化膜的製造方法或如請求項 9 所述之積層體的製造方法。