



(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 I870779 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：112104793

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl. : C08G73/12 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/14 日本

2022-038988

(71)申請人：日商東京應化工業股份有限公司(日本) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：海老澤和明 EBISAWA, KAZUAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2008-15060A

JP 2018-165819A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 102 頁

(54)名稱

聚醯亞胺樹脂前驅體

(57)摘要

本發明為提供一種給予介電正切低，且耐藥品性優異之聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體、與該聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法、與包含將該聚醯亞胺樹脂前驅體作為聚合性樹脂(A)之感光性樹脂組成物、與使用該感光性樹脂組成物之被圖型化之樹脂膜，及被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜之製造方法。

本發明係將二胺化合物、與四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸的聚合物作為聚醯亞胺樹脂前驅體使用，並將組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵的化合物作為前述之醇類使用。



公告本

I870779

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺樹脂前驅體

【中文】

本發明為提供一種給予介電正切低，且耐藥品性優異之聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體、與該聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法、與包含將該聚醯亞胺樹脂前驅體作為聚合性樹脂(A)之感光性樹脂組成物、與使用該感光性樹脂組成物之被圖型化之樹脂膜，及被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜之製造方法。

本發明係將二胺化合物、與四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸的聚合物作為聚醯亞胺樹脂前驅體使用，並將組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵的化合物作為前述之醇類使用。

【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】

聚醯亞胺樹脂前驅體

【技術領域】

【0001】本發明係關於聚醯亞胺樹脂前驅體、與該聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法、與包含該聚醯亞胺樹脂前驅體之感光性樹脂組成物、與使用該感光性樹脂組成物之被圖型化之樹脂膜，及被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】聚醯亞胺樹脂及聚醯胺樹脂具有優異之耐熱性、機械的強度及絕緣性或低介電常數等之特性。因此，聚醯亞胺樹脂及聚醯胺樹脂在各種元件，或如多層配線基板等之電子基板之電氣·電子零件，被廣泛作為絕緣材或保護材料使用。

【0003】近年來，於手機等之通訊設備，高頻率化正進展。因此，於絕緣通訊設備所具有之金屬配線的絕緣部，亦尋求對高頻率化之對應。

於此，頻率越高，傳輸損耗越增加。增加傳輸損耗時，電氣信號衰減。據此，以對高頻率化之對應為目的，進而，為了進一步減低傳輸損耗，對於聚醯亞胺樹脂及聚醯胺樹脂等之樹脂，尋求於高頻率段區域之進一步低介電

正切化，與進一步之低介電常數化。

【0004】 從如上述之要求，在高頻率段區域，作為可形成顯示良好之介電特性的樹脂膜的組成物，提案有一種感光性樹脂組成物，其係包含具有源自4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯的構成單位之特定的構造之芳香族聚醯胺樹脂、與光聚合起始劑(參照專利文獻1、實施例)，或一種感光性樹脂組成物，其係包含於側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅體、與具有顯示特定之自由基發生量的肪構造之光聚合起始劑(參照專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 國際公開第2019/044874號

[專利文獻2] 國際公開第2021/020463號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】 使用專利文獻1或專利文獻2所記載之感光性樹脂組成物時，可形成有某程度低介電正切之聚醯亞胺樹脂膜。另一方面，使用專利文獻1或專利文獻2所記載之感光性樹脂組成物時，難以形成耐藥品性優異之樹脂膜。

【0007】 本發明係鑑於上述之課題而完成者，以提供一種給予介電正切低，且耐藥品性優異之聚醯亞胺樹脂的

聚醯亞胺樹脂前驅體、與該聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法、與將該聚醯亞胺樹脂前驅體作為聚合性樹脂(A)包含之感光性樹脂組成物、與使用該感光性樹脂組成物之被圖型化之樹脂膜，及被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜之製造方法作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明者們發現藉由將二胺化合物、與四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸的聚合物作為聚醯亞胺樹脂前驅體使用，並將組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵的化合物作為前述之醇類使用，可解決上述之課題，而終至完成本發明。更具體而言，本發明係提供以下者。

【0009】本發明之第1態樣為一種聚醯亞胺樹脂前驅體，其係聚合二胺化合物、與四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸的聚醯亞胺樹脂前驅體，其特徵為

醇類包含醇I，亦可包含醇II，

醇I係組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵，

醇II為醇I以外之其他醇。

【0010】本發明之第2態樣為一種聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法，其係聚合二胺化合物、與四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸的聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法，其特徵為

醇類包含醇I，亦可包含醇II，

醇I係組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，
或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵，

醇II為醇I以外之其他醇。

【0011】本發明之第3態樣為一種感光性樹脂組成物，其係包含聚合性樹脂(A)、與光自由基聚合起始劑(C)、與溶劑(S)，聚合性樹脂(A)為有關第1態樣之聚醯亞胺樹脂前驅體。

【0012】本發明之第4態樣為一種被圖型化之樹脂膜之製造方法，其係包含於基板上塗佈有關第3態樣之感光性樹脂組成物，形成塗佈膜、與位置選擇性曝光塗佈膜、與顯影被曝光之塗佈膜。

【0013】本發明之第5態樣為一種被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜之製造方法，其係包含藉由加熱藉由有關第4態樣之製造方法所製造之前述被圖型化之樹脂膜，生成源自聚醯亞胺樹脂前驅體之聚醯亞胺樹脂。

[發明效果]

【0014】根據本發明，可提供一種給予介電正切低，且耐藥品性優異之聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體、與該聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法、與包含將該聚醯亞胺樹脂前驅體作為聚合性樹脂(A)之感光性樹脂組成物、與使用該感光性樹脂組成物之被圖型化之樹脂膜，及被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜之製造方法。

【實施方式】

《聚醯亞胺樹脂前驅體》

【0015】聚醯亞胺樹脂前驅體係二胺化合物、與二羧酸的聚合物。二羧酸為四羧酸二酐與醇類的反應物。

上述之醇類包含醇I，亦可包含醇II。

醇I係組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，亦或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵。醇II為醇I以外之其他醇。

上述之聚醯亞胺樹脂前驅體係藉由加熱而環化，生成介電正切低，且耐藥品性優異之聚醯亞胺樹脂。

【0016】由於容易形成顯示低介電正切之聚醯亞胺樹脂，故在聚醯亞胺樹脂前驅體，藉由下述式所算出之醯亞胺基濃度，較佳為23質量%以下，更佳為20質量%以下。

醯亞胺基濃度(%)=140/{(源自前述二羧酸之單位的平均分子量)+(源自前述二胺化合物之單位的平均分子量)-18×2}×100

【0017】

[二胺化合物]

作為二胺化合物，自以往，即可不特別限定使用聚醯亞胺樹脂、聚醯胺酸及聚醯胺樹脂的製造所使用之二胺化合物。二胺化合物係以以下之式(A2)表示。



(式(A2)中，A¹表示2價之有機基)。

【0018】 A^1 為2價之有機基。 A^1 可於2個胺基之外，具有1或複數個取代基。

作為取代基的合適之例，較佳為氟原子、碳原子數1以上6以下之烷基、碳原子數1以上6以下之烷氧基、碳原子數1以上6以下之氟化烷基、碳原子數1以上6以下之氟化烷氧基、羧基或羥基。

取代基為氟化烷基或氟化烷氧基時，較佳為全氟烷基或全氟烷氧基。

【0019】作為 A^1 之有機基的碳原子數的下限值較佳為2，更佳為6，作為上限值，較佳為50，更佳為30。

A^1 可為脂肪族基。 A^1 較佳為包含1以上之芳香環的有機基。

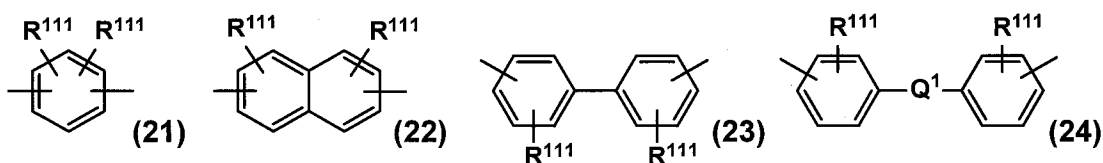
【0020】 A^1 為包含1以上之芳香環的有機基時，該有機基可為1之芳香族基本身，2以上之芳香族基亦可為透過脂肪族羥基及鹵素化脂肪族羥基，或包含氧原子、硫原子及氮原子等之雜原子之鍵結之基。作為包含 A^1 所包含之氧原子、硫原子及氮原子等之雜原子的鍵結，可列舉 -CONH-、-NH-、-N=N-、-CH=N-、-COO-、-O-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-S-及-S-S-等，較佳為-COO-、-O-、-CO-及-S-。

【0021】與胺基鍵結之 A^1 中之芳香環，較佳為苯環。 A^1 中之與胺基鍵結之環為包含2以上之環的縮合環時，與該縮合環中之胺基鍵結之環，較佳為苯環。

又，包含在 A^1 之芳香環亦可為芳香族雜環。

【0022】 A^1 為包含芳香族環之有機基時，從使用聚醯亞胺樹脂前驅體所形成之聚醯亞胺樹脂的電氣特性與機械特性之提昇的點來看，該有機基，較佳為下述式(21)～(24)表示之基當中之至少1種。

【化1】



【0023】(21)～(24)中， R^{111} 表示選自由氫原子、氟原子、羧基、磺酸基、羥基、碳原子數1以上4以下之烷基及碳原子數1以上4以下之鹵素化烷基所成之群組中之1種。

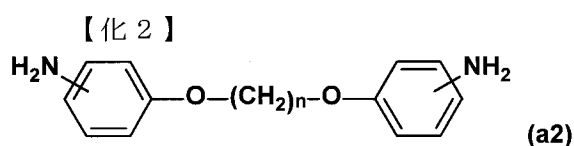
式(24)中， Q^1 表示9,9'-亞萘基或選自由式： $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4-C_6H_4-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-OCO-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-C_6H_4-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_{10}H_6-O-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、 $-O-CH_2-O-$ 及 $-O-(CH_2)_n-O-$ 表示之基所成之群組中之1種。

【0024】在 Q^1 之例示中之 $-C_6H_4-$ 為伸苯基。作為伸苯基，較佳為m-伸苯基及p-伸苯基，更佳為p-伸苯基。又， $-C_{10}H_6-$ 為萘二基。作為萘二基，較佳為萘-1,2-二基、萘-1,4-二基、萘-2,3-二基、萘-2,6-二基及萘-2,7-二基，更佳為萘-1,4-二基及萘-2,6-二基。

在 Q^1 之例示中之n為1以上之整數，較佳為1以上20以

下之整數，更佳為 1 以上 12 以下之整數，再更佳為 1 以上 6 以下之整數。

【0025】作為 A^1 ，作為包含式(24)表示之基的二胺化合物，較佳為下述式(a2)表示之化合物。關於式(a2)中之 n ，係如對於式(24)中之 Q^1 說明。



【0026】作為式(21)~(24)中之 R^{111} ，從所形成之樹脂膜的電氣特性提昇的觀點來看，更佳為氫原子、氟原子、甲基、乙基或三氟甲基，特佳為氫原子或三氟甲基。

【0027】作為式(24)中之 Q^1 ，從所形成之樹脂膜的電氣特性與機械特性的點來看，較佳為 $-C_6H_4-C_6H_4-$ 、
 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-$ 、
 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-OCO-C_6H_4-COO-$ 、
 $-OCO-C_6H_4-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、
 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、
 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_{10}H_6-O-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、
 $-O-CH_2-O-$ 、 $-O-(CH_2)_2-O-$ 、 $-O-(CH_2)_3-O-$ 、 $-O-(CH_2)_4-O-$ 、
 $-O-(CH_2)_5-O-$ 及 $-O-(CH_2)_6-O-$ 。從使用聚醯亞胺樹脂前驅體所形成之聚醯亞胺樹脂的電氣特性與機械特性提昇的點來看，作為式(24)中之 Q^1 ，更佳為 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、
 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ ，特佳為以 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 表示，且 $-C_6H_4-$ 皆為 p -伸苯基之基。

【0028】使用芳香族二胺化合物作為式(A2)表示之二

胺化合物時，可適合使用例如以下所示之芳香族二胺化合物。

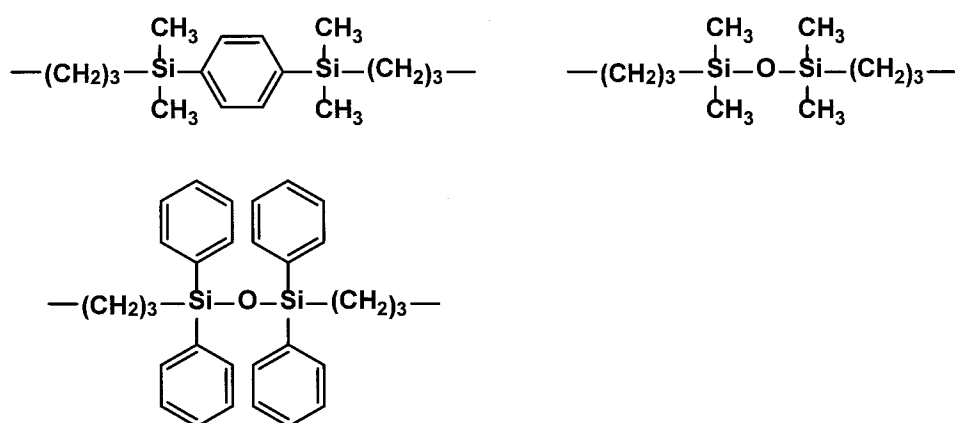
亦即，作為芳香族二胺化合物，可列舉 p-苯二胺、m-苯二胺、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基聯苯、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、9,10-二胺基蒽、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒、3,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基硫化物、3,3'-二胺基二苯基硫化物、3,4'-二胺基二苯基硫化物、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、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[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、2,2'-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、2,2'-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、3-羧基-4,4'-二胺基二苯基醚、3-磺基-4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3,3'-二胺基苯甲醯苯胺、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,2-雙(4-胺基苯氧基)乙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)丁烷、1,5-雙(4-胺基苯氧基)戊

烷、1,6-雙(4-胺基苯氧基)己烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)
 醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯
 基]醚、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、3,4'-雙(4-胺基苯氧
 基)聯苯、3,3'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙(3-胺基-4-羥基
 苯基)砒、雙(4-胺基苯氧基苯基)砒、雙(3-胺基苯氧基苯
 基)砒、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧
 基)苯基]砒、雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]
 砒、雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]砒、雙[4-
 (4-胺基苯氧基)苯基]酮、2,2-雙[4-{4-胺基-2-(三氟甲基)
 苯氧基}苯基]六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)蒾、9,9-雙(4-
 胺基-3-甲基苯基)蒾、9,9-雙(3-胺基-4-羥基苯基)蒾、9,9-
 雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]蒾、9,9-雙[N-
 (4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]蒾、2,7-二胺基蒾、
 2-(4-胺基苯基)-5-胺基苯并噁唑、2-(3-胺基苯基)-5-胺基
 苯并噁唑、2-(4-胺基苯基)-6-胺基苯并噁唑、2-(3-胺基苯
 基)-6-胺基苯并噁唑、1,4-雙(5-胺基-2-苯并噁唑基)苯、
 1,4-雙(6-胺基-2-苯并噁唑基)苯、1,3-雙(5-胺基-2-苯并噁
 唑基)苯、1,3-雙(6-胺基-2-苯并噁唑基)苯、2,6-雙(4-胺基
 苯基)苯并雙噁唑、2,6-雙(3-胺基苯基)苯并雙噁唑、雙
 [(3-胺基苯基)-5-苯并噁唑基]、雙[(4-胺基苯基)-5-苯并噁
 唑基]、雙[(3-胺基苯基)-6-苯并噁唑基]、雙[(4-胺基苯
 基)-6-苯并噁唑基]、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基
 -1,4-二羥基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基-1,4-
 二羥基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-4,4'-二胺基-3,3-二

經基聯苯、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4'-二經基聯苯、N、N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4'-二經基聯苯、3,4'-二胺基二苯基硫化物、4,4'-二胺基二苯基硫化物、4,4'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基乙烷-1,1-二基)]二苯胺、3,5-二胺基苯甲酸、3,4-二胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸4-胺基苯基酯、1,3-雙(4-苯胺基)四甲基二矽氧烷、1,4-雙(3-胺基丙基二甲基矽烷基)苯、o-聯甲苯胺磺等。此等當中，從電氣特性與機械特性提昇的點來看，較佳為4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、3,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯及3,3'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯。

【0029】又，作為A¹，可採用可具有鏈狀之脂肪族基及/或芳香族環的含有矽原子之基。作為這般的含有矽原子之基，通常而言，可使用以下所示之基。

【化3】



【0030】作為於兩末端具有胺基，且具有含有矽原子之基之化合物之具體例，可列舉兩末端胺基改性甲基苯基聚矽氧、兩末端胺基改性二甲基聚矽氧等。

作為兩末端胺基改性甲基苯基聚矽氧，例如可列舉信

越化學公司製之 X-22-1660B-3(數平均分子量 4,400 左右)及 X-22-9409(數平均分子量 1,300 左右)。

作為兩末端胺基改性二甲基聚矽氧，例如可列舉信越化學公司製之 X-22-161A(數平均分子量 1,600 左右)、X-22-161B(數平均分子量 3,000 左右)及 KF8012(數平均分子量 4,400 左右)；道康寧東麗製之 BY16-835U(數平均分子量 900 左右)；以及 JNC 公司製之 Silaplane FM3311(數平均分子量 1,000 左右)。

【0031】又，作為式(A2)表示之二胺化合物，亦可優選使用具有氧基伸烷基之二胺。作為氧基伸烷基的較佳之例，可列舉乙烯氧基、丙烯氧基(-C(CH₃)-CH₂-O-、-CH₂-C(CH₃)-O-或-CH₂CH₂CH₂-O-)。

具有氧基伸烷基之二胺可組合包含 2 種以上之氧基伸烷基。具有氧基伸烷基之二胺，包含 2 種以上之氧基伸烷基時，2 種以上之氧基伸烷基可嵌段地包含在二胺，亦可無規地包含在二胺。

具有氧基伸烷基之二胺較佳為未包含環式基，更佳為未包含芳香族基。

作為具有氧基伸烷基之二胺之具體例，分別可列舉 HUNTSUMAN 公司製之 JEFFAMINE(註冊商標)KH-511、JEFFAMINE(註冊商標)ED-600、JEFFAMINE(註冊商標)ED-900、JEFFAMINE(註冊商標)ED-2003、JEFFAMINE(註冊商標)EDR-148、JEFFAMINE(註冊商標)EDR-176、JEFFAMINE(註冊商標)D-200、JEFFAMINE

(註冊商標)D-400、JEFFAMINE(註冊商標)D-2000，及JEFFAMINE(註冊商標)D-4000，以及1-(2-(2-(2-胺基丙氧基)乙氧基)丙氧基)丙烷-2-胺，及1-(1-(1-(2-胺基丙氧基)丙烷-2-基)氧基)丙烷-2-胺等。

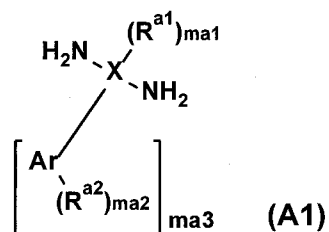
【0032】由於對聚醯亞胺樹脂前驅體之有機溶媒的溶解性，或於使用聚醯亞胺樹脂前驅體所形成之聚醯亞胺樹脂的高頻率段區域之介電特性優異，故二胺化合物較佳為包含選自由下述之式(A1)表示之二胺化合物(A-1)、具有後述之式(A2)表示之部分構造，且不對應於二胺化合物(A-1)之二胺化合物(A-2)、具有後述之式(A3)表示之部分構造，且不對應於二胺化合物(A-1)及二胺化合物(A-2)之二胺化合物(A-3)，及二聚物二胺化合物(A-4)所構成之群組中之1種以上。

【0033】

(二胺化合物(A-1))

二胺化合物(A-1)為下述式(A1)表示之化合物。

【化4】



【0034】式(A1)中，X為碳原子數1以上100以下之有機基。R^{a1}為羥基、羧基或鹵素原子。R^{a2}為碳原子數1以上20以下之脂肪族基、羥基、羧基、磺酸基或鹵素原子。Ar

係可被 R^{a2} 取代之苯基，或可被 R^{a2} 取代之萘基。 $ma1$ 為 0 以上 10 以下之整數。 $ma2$ 為 0 以上 7 以下之整數。 $ma3$ 為 1 以上 10 以下之整數。

【0035】在式(A1)，Ar 係可被 R^{a2} 取代之苯基或可被 R^{a2} 取代之萘基。Ar 較佳為苯基或萘基。亦即，在式(A1)， $ma2$ 較佳為 0。

【0036】在式(A1)， R^{a2} 為碳原子數 1 以上 20 以下之脂肪族基、羥基、羧基、磺酸基或鹵素原子。作為 R^{a2} 之有機基，亦可包含 O、N、S、P、B、Si、鹵素原子等之雜原子。

作為 R^{a2} 之脂肪族基的碳原子數較佳為 1 以上 12 以下，更佳為 1 以上 6 以下。

【0037】作為 R^{a2} 之脂肪族基，有甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、2-乙基己基、n-壬基、n-癸基、n-十一烷基、n-十三烷基、n-十四烷基、n-十五烷基、n-十六烷基、n-十七烷基、n-十八烷基、n-十九烷基，及 n-二十烷基等之鏈狀烷基；乙烯基、1-丙烯基、2-n-丙烯基(烯丙基)、1-n-丁烯基、2-n-丁烯基及 3-n-丁烯基等之鏈狀烯基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基及環庚基等之環烷基；氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、溴甲基、二溴甲基、三溴甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、七氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟庚基、全氟辛基、全氟壬基，及全

氟癸基等之鹵素化鏈狀烷基；2-氯環己基、3-氯環己基、4-氯環己基、2,4-二氯環己基、2-溴環己基、3-溴環己基，及4-溴環己基等之鹵素化環烷基；羥基甲基、2-羥基乙基、3-羥基-n-丙基，及4-羥基-n-丁基等之羥基鏈狀烷基；2-羥基環己基、3-羥基環己基，及4-羥基環己基等之羥基環烷基；甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基、n-戊氧基、n-己氧基、n-庚氧基、n-辛氧基、2-乙基己氧基、n-壬氧基、n-癸氧基、n-十一烷氧基、n-十三烷氧基、n-十四烷氧基、n-十五烷氧基、n-十六烷氧基、n-十七烷氧基、n-十八烷氧基、n-十九烷氧基，及n-二十烷氧基等之鏈狀烷氧基；乙烯氧基、1-丙烯氧基、2-n-丙烯氧基(烯丙氧基)、1-n-丁烯氧基、2-n-丁烯氧基，及3-n-丁烯氧基等之鏈狀烯氧基；甲氧基甲基、乙氧基甲基、n-丙氧基甲基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-n-丙氧基乙基、3-甲氧基-n-丙基、3-乙氧基-n-丙基、3-n-丙氧基-n-丙基、4-甲氧基-n-丁基、4-乙氧基-n-丁基，及4-n-丙氧基-n-丁基等之烷氧基烷基；甲氧基甲氧基、乙氧基甲氧基、n-丙氧基甲氧基、2-甲氧基乙氧基、2-乙氧基乙氧基、2-n-丙氧基乙氧基、3-甲氧基-n-丙氧基、3-乙氧基-n-丙氧基、3-n-丙氧基-n-丙氧基、4-甲氧基-n-丁氧基、4-乙氧基-n-丁氧基，及4-n-丙氧基-n-丁氧基等之烷氧基烷氧基；甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、戊醯基、己醯基、庚醯基、辛醯基、壬醯基及癸醯基等之脂肪族醯基；甲氧基羰

基、乙氧基羰基、n-丙氧基羰基、n-丁氧基羰基、n-戊氧基羰基、n-己基羰基、n-庚氧基羰基、n-辛氧基羰基、n-壬氧基羰基，及n-癸氧基羰基等之鏈狀烷氧基羰基；甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、戊醯氧基、己醯氧基、庚醯氧基、辛醯氧基、壬醯氧基，及癸醯氧基等之脂肪族醯氧基。

【0038】在式(A1)， ma_3 為1以上10以下之整數。 ma_3 之值若為1以上10以下，則並未特別限定，可因應X的構造適當選擇。 ma_3 之值較佳為1以上4以下，更佳為1或2。

【0039】在式(A1)，X為碳原子數1以上100以下之有機基。作為X之有機基的碳原子數較佳為2以上80以下，更佳為6以上50以下。作為X之有機基，亦可包含O、N、S、P、B、Si、鹵素原子等之雜原子。尚，在式(A1)表示之化合物，2個胺基分別與作為X之有機基中之碳原子鍵結。

【0040】作為X之有機基，可為脂肪族基，亦可為芳香族基，亦可為脂肪族基與芳香族基的組合。作為X之有機基，亦可為透過包含氧原子、硫原子及氮原子等之雜原子的鍵來鍵結之基。作為包含作為X之有機基所包含之氧原子、硫原子及氮原子等之雜原子的鍵結，可列舉
-CONH-、-NH-、-N=N-、-CH=N-、-COO-、-O-、-CO-、
-SO-、-SO₂-、-S-及-S-S-等，較佳為-O-、-CO-及-S-。

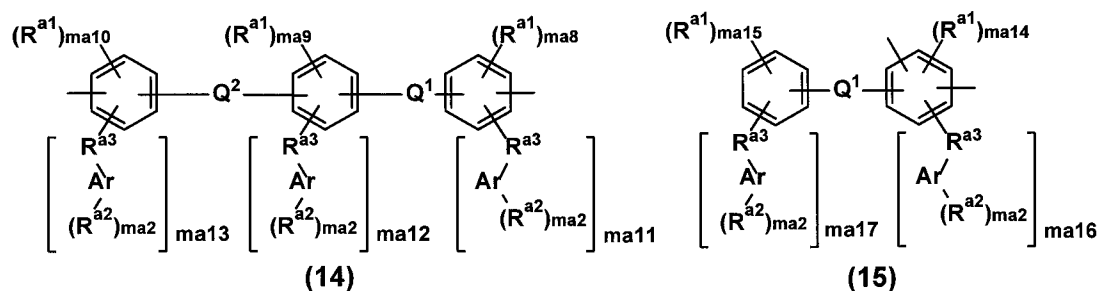
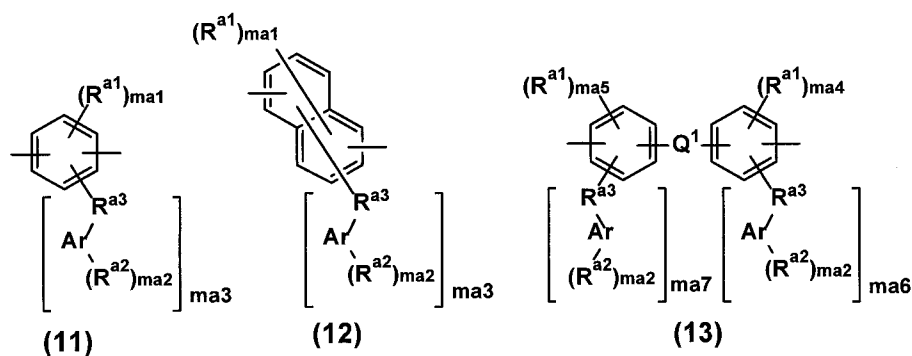
【0041】作為X之有機基為脂肪族基時，該脂肪族基可為飽和脂肪族基，亦可為不飽和脂肪族基。作為X之有機基為脂肪族基時，該脂肪族基較佳為脂肪族烴基。作為

X之有機基為脂肪族基時，該脂肪族基可為鏈狀，亦可為環狀，亦可為鏈狀之脂肪族基與環狀之脂肪族基的組合。鏈狀之脂肪族基可具有分枝。

【0042】作為X之有機基為脂肪族基時，作為該脂肪族基，較佳為從碳原子數1以上20以下之伸烷基，去除 $(ma1+ma3+2)$ 個之氫原子之基，更佳為從碳原子數1以上16以下之伸烷基，去除 $(ma1+ma3+2)$ 個之氫原子之基，再更佳為從碳原子數1以上12以下之伸烷基，去除 $(ma1+ma3+2)$ 個之氫原子之基。

【0043】作為X之有機基包含芳香族基之基時，作為以式(A1)中之X、Ar、 R^{a1} 及 R^{a2} 構成之基，可列舉下述之式(11)~式(15)表示之基。

【化5】



【0044】在式(11)~式(15)，Ar、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 $ma1$ 、 $ma2$ 及 $ma3$ 係與式(A1)中之此等相同。在式(13)， $ma4$ 及

ma5分別獨立為0以上4以下之整數。ma6及ma7分別獨立為0以上4以下之整數。ma6及ma7之和為1以上8以下。在式(14)，ma8、ma9及ma10分別獨立為0以上4以下之整數。ma8、ma9及ma10之和為0以上10以下。ma11、ma12及ma13分別獨立為0以上4以下之整數。ma11、ma12及ma13之和為1以上10以下。在式(15)，ma14為0以上3以下之整數。ma15為0以上5以下之整數。ma14及ma15之和為0以上8以下。ma16為0以上3以下之整數。ma17為0以上5以下之整數。ma16及ma17之和為1以上8以下。

【0045】在式(11)，ma1較佳為0。ma2較佳為0。ma3較佳為1或2。

在式(12)，ma1較佳為0。ma2較佳為0。ma3較佳為1或2。

在式(13)，ma2較佳為0。ma4及ma5較佳為分別為0。ma6及ma7較佳為分別為0、1或2。ma6及ma7之和為1以上，較佳為4以下。

在式(14)，ma2較佳為0。ma8、ma9及ma10較佳為分別為0。ma11、ma12及ma13較佳為分別為0、1或2。ma11、ma12及ma13之和為1以上，較佳為6以下。

在式(15)，ma2較佳為0。ma14及ma15較佳為分別為0。ma16及ma17較佳為分別為0、1或2。ma16及ma17之和為1以上，較佳為4以下。

【0046】在式(11)~式(15)，R^{a3}為單鍵或2價之連結基。惟，2價之連結基並非包含芳香族基之基。作為2價之

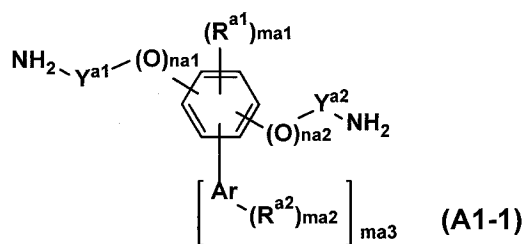
連結基，可列舉碳原子數1以上20以下之脂肪族烴基、組合-CONH-、-NH-、-N=N-、-CH=N-、-COO-、-O-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-S-及-S-S-以及選自此等之基中之2種以上之基等。連結基之碳原子數較佳為1以上20以下，更佳為1以上12以下，再更佳為1以上6以下。作為連結基之脂肪族烴基，可具有1以上之不飽和鍵，亦可具有分枝，亦可包含環構造。作為連結基之脂肪族烴基之具體例，可列舉亞甲基、乙烷-1,2-二基(乙烯基)、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基、十八烷-1,18-二基、十九烷-1,19-二基、二十烷-1,20-二基、乙烯-1,2-二基(伸乙烯基)、丙烯-1,3-二基、乙炔-1,2-二基及丙炔-1,3-二基等。

【0047】作為連結基的合適之例，可列舉碳原子數1以上6以下之伸烷基、碳原子數2以上6以下之亞烯基、碳原子數2以上6以下之亞炔基、碳原子數1以上6以下之亞炔氧基、碳原子數2以上6以下之亞烯氧基、碳原子數2以上6以下之亞炔氧基、碳原子數1以上6以下之伸烷基硫基、碳原子數2以上6以下之亞烯硫基、碳原子數2以上6以下之亞炔硫基、碳原子數1以上6以下之伸烷基胺基、碳原子數2以上6以下之亞烯基胺基、碳原子數2以上6以下之亞炔基胺

基、-CONH-、-NH-、-COO-、-O-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-S-、-OCONH-及-OCOO-等。

【0048】從使用聚醯亞胺樹脂前驅體所形成之聚醯亞胺樹脂顯示低介電正切、與良好之機械性性質的點來看，式(A1)表示之二胺化合物(A-1)較佳為下述式(A1-1)表示之化合物。

【化6】



【0049】式(A1-1)中，R^{a1}、R^{a2}、Ar、ma1、ma2及ma3係與式(A1)中之此等相同。Y^{a1}為碳原子數1以上20以下之有機基或單鍵。Y^{a2}為碳原子數1以上20以下之有機基。na1為0或1。na2為0或1。na1為1時，Ya1並非單鍵。

【0050】式(A1-1)中，作為Y^{a1}之有機基，可包含O、N、S、P、B、Si、鹵素原子等之雜原子。作為Y^{a1}之有機基，較佳為烴基。作為Y^{a1}之烴基，亦可為脂肪族烴基，亦可為芳香族烴基，亦可為脂肪族烴基與芳香族烴基的組合。作為Y^{a1}之烴基，較佳為芳香族烴基，更佳為伸苯基及萘二基。作為Y^{a1}之芳香族烴基的合適之具體例，可列舉p-伸苯基、m-伸苯基、o-伸苯基、萘-1,4-二基、萘-1,2-二基、萘-1,3-二基、萘-1,5-二基、萘-1,6-二基、萘-1,7-二基、萘-1,8-二基、萘-2,6-二基、萘-2,7-二基及萘-2,3-二基。此等之芳香族烴基當中，較佳為p-伸苯基及m-伸苯

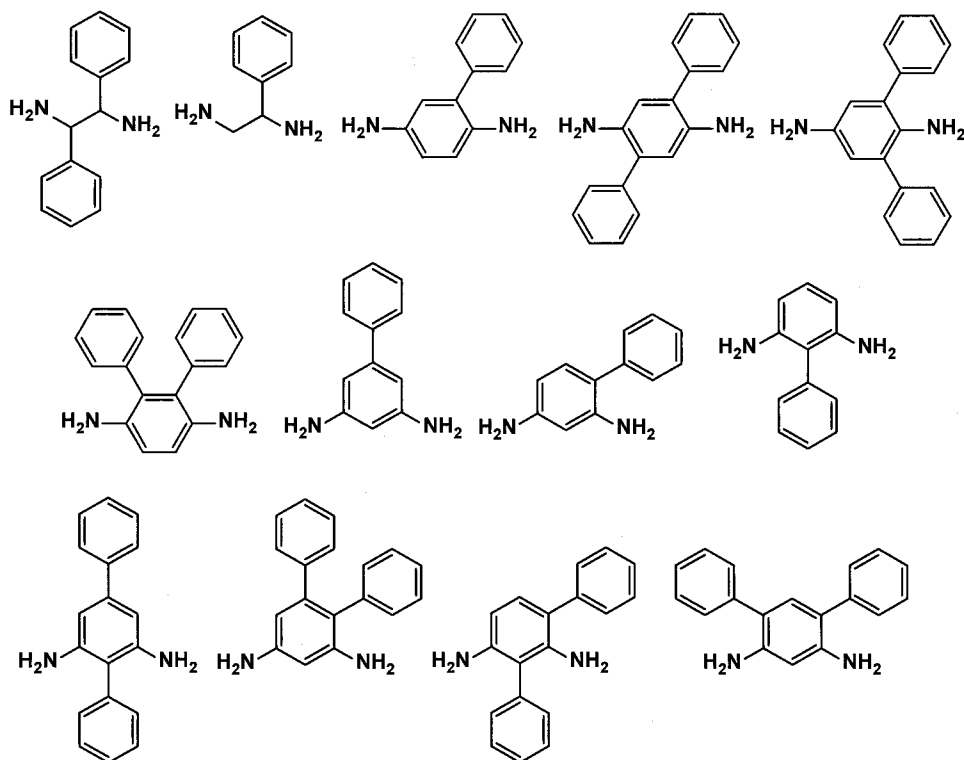
基，更佳為p-伸苯基。

【0051】在式(A1-1)，較佳為na2為1，更佳為na1及na2皆為1，Y^{a1}為有機基。此情況下，起因於醚鍵之立體的自由度的高度，且式(A1-1)表示之構成單位容易良好封裝。因此，被認定是容易得到給予機械特性、熱能特性、電氣特性等優異之聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體。

【0052】在式(A1-1)，ma1較佳為0。ma2較佳為0。ma3較佳為1或2。

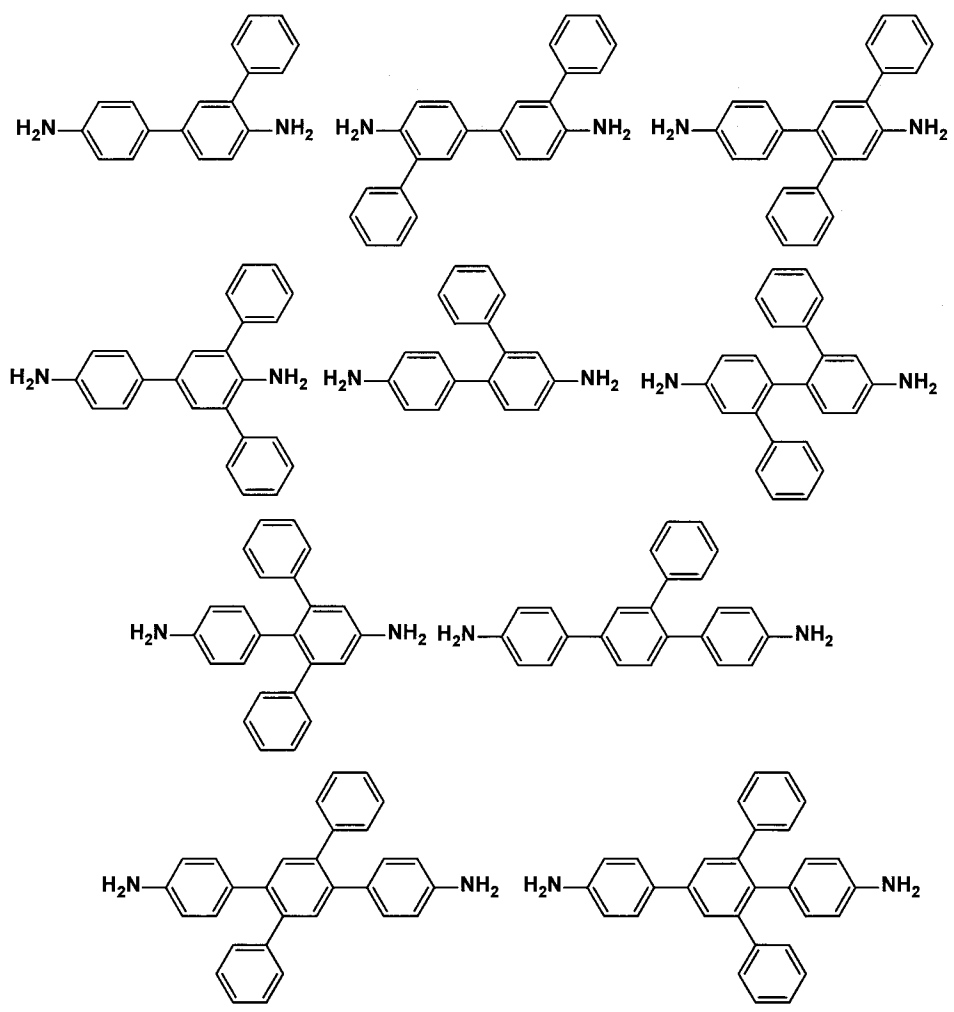
【0053】作為經以上說明之式(A1)表示之二胺化合物(A-1)之具體例，可列舉下述之化合物。

【化7】



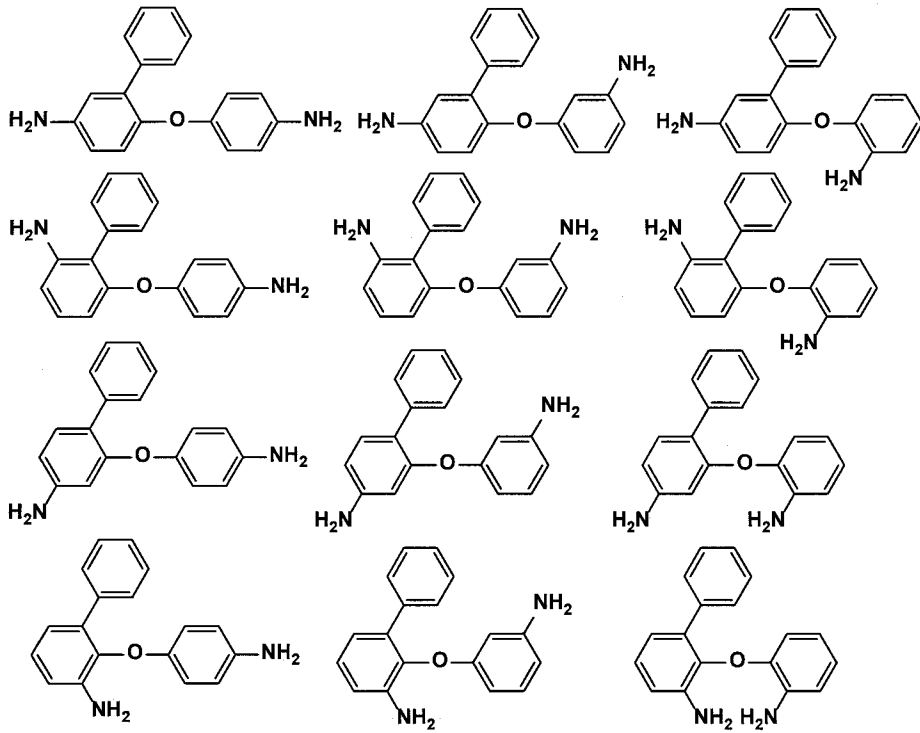
【0054】

【化 8】



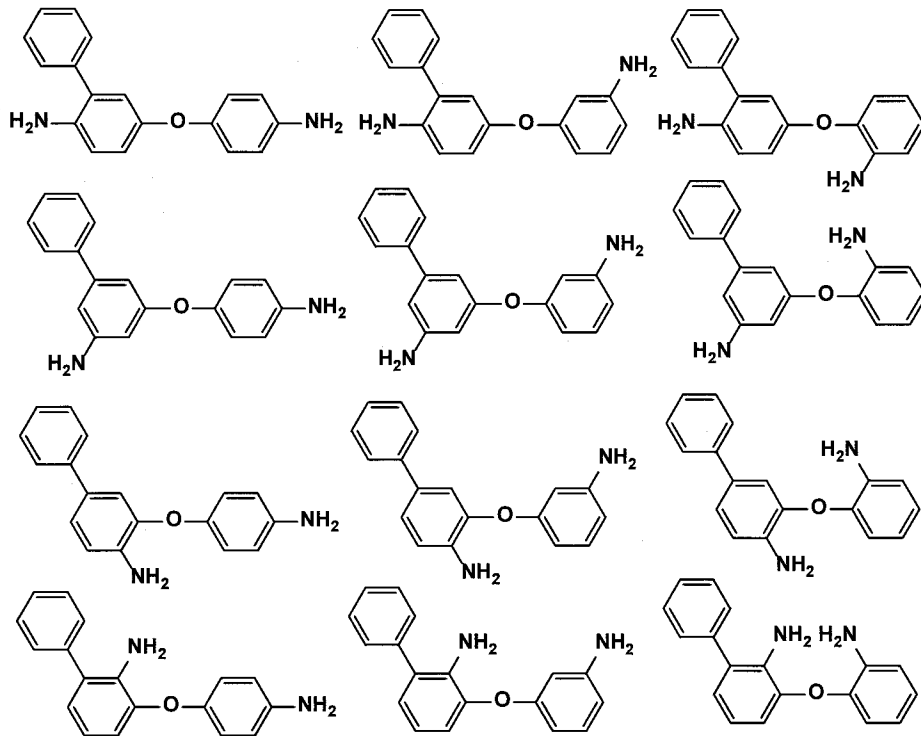
【 0055】

【化 9】



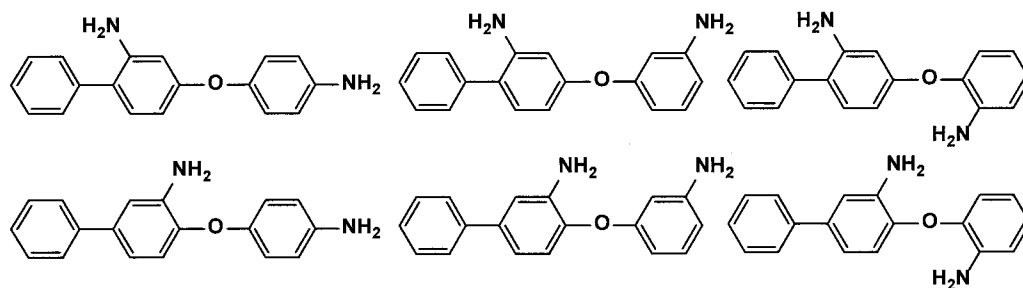
【 0056】

【化 1 0】



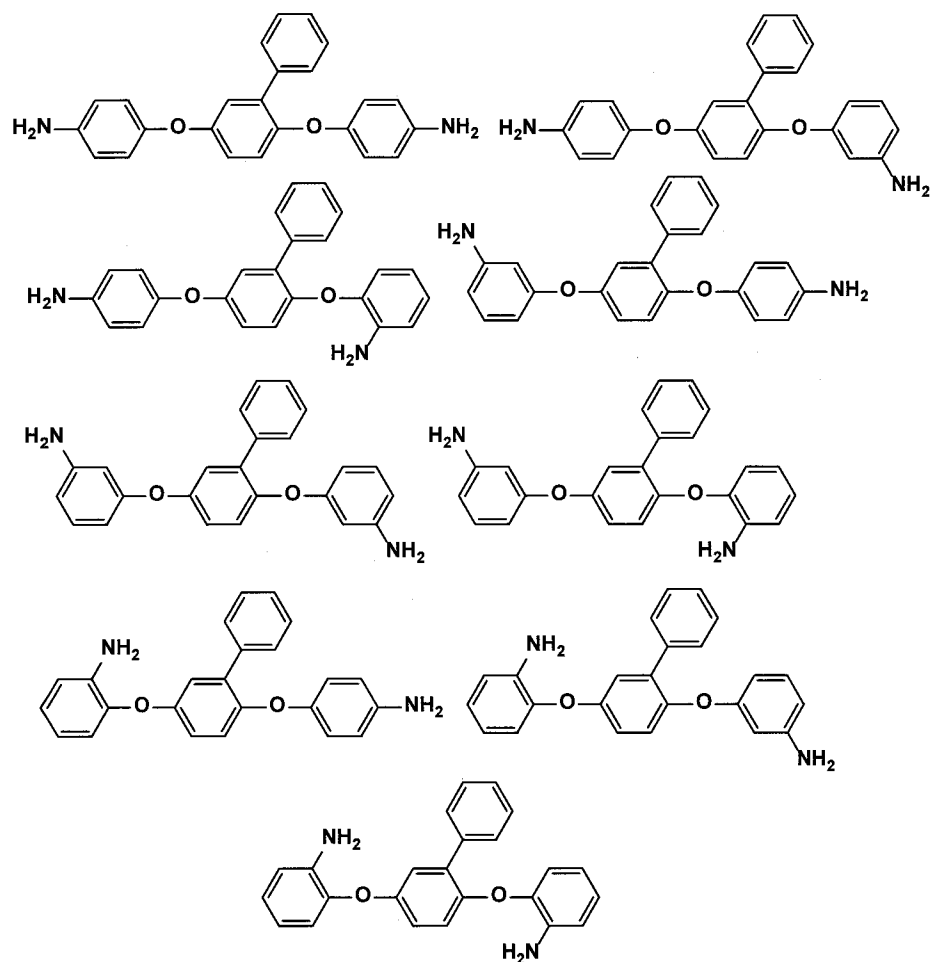
【 0057】

【化 1 1】



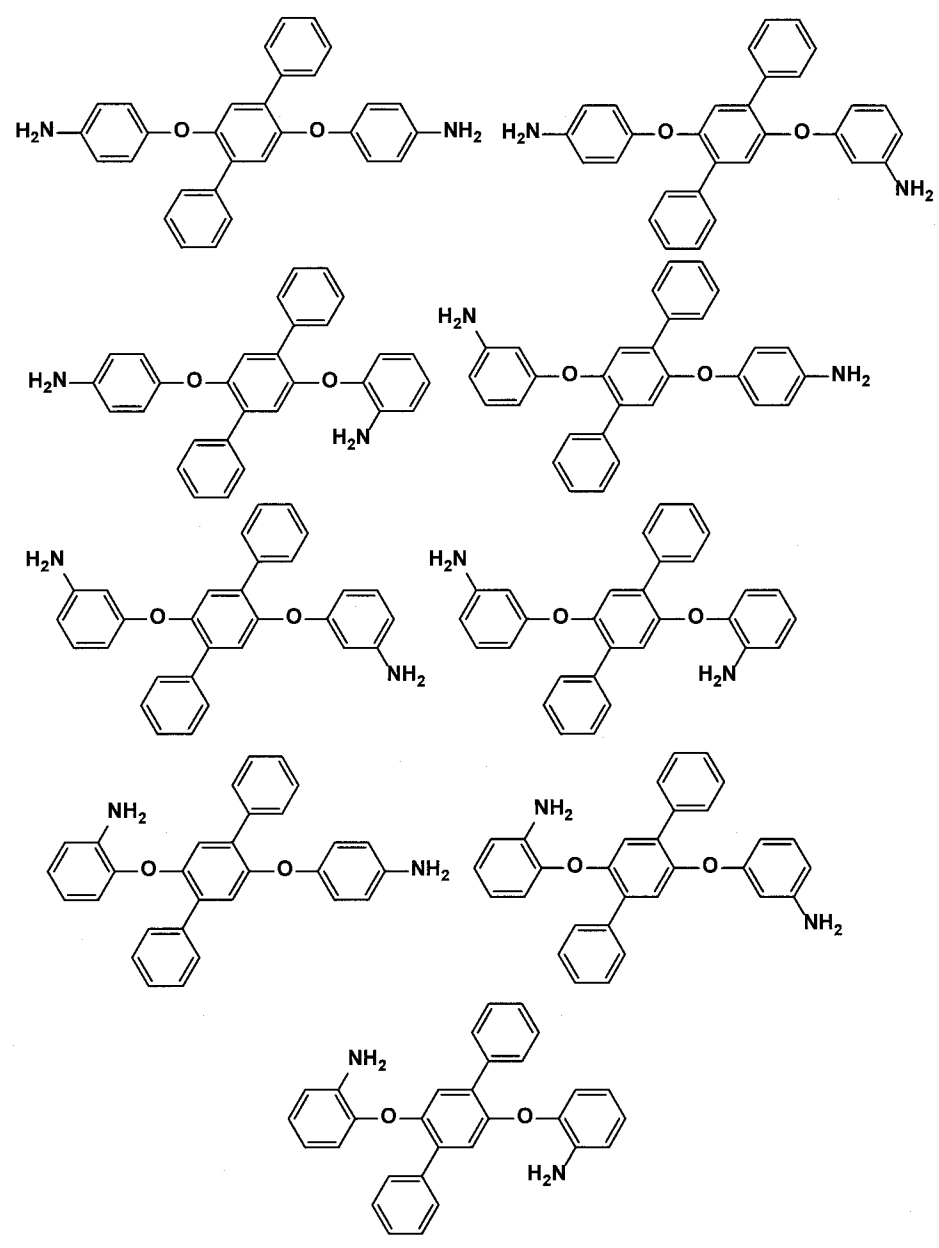
【 0058】

【化 1 2】



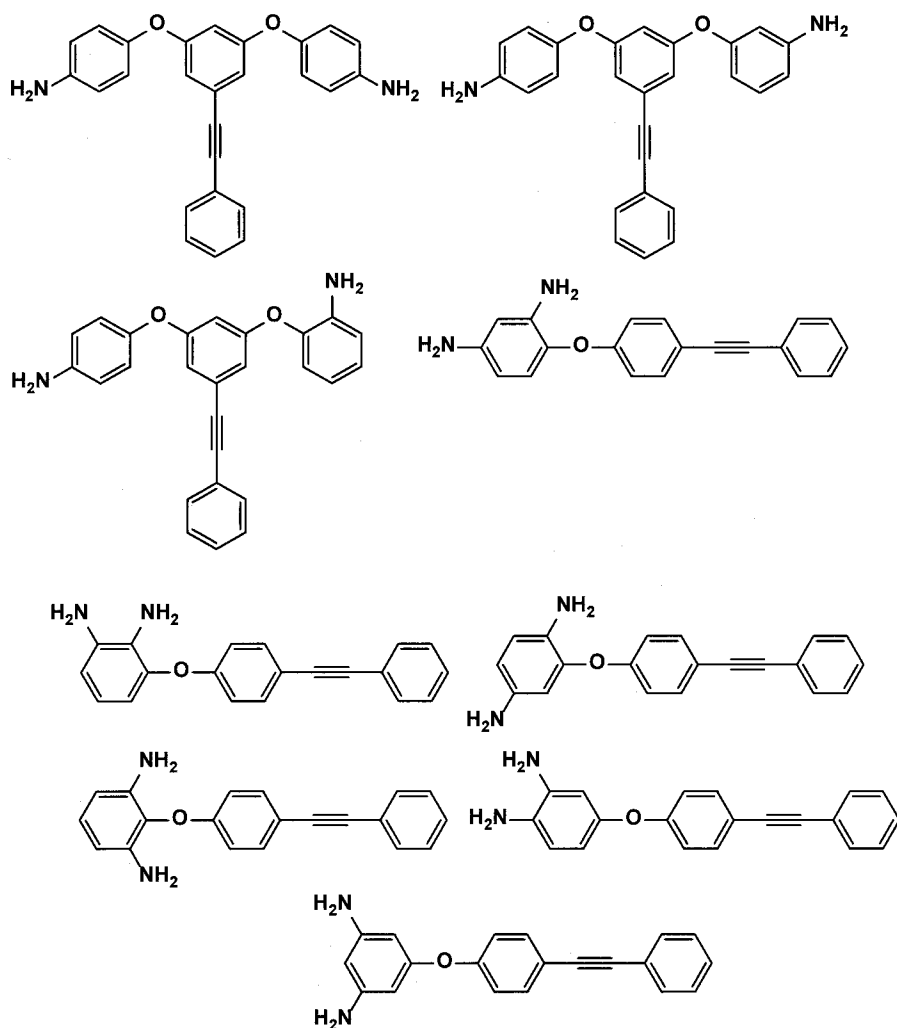
【 0059】

【化 1 3】



【 0060】

【化 1 4】

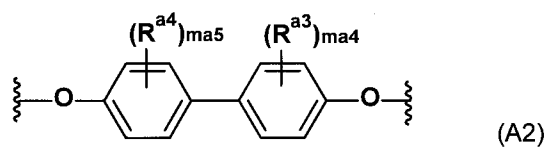


【 0061】

(二胺化合物(A-2))

二胺化合物(A-2)係具有下述式(A2)表示之部分構造，且不對應於二胺化合物(A-1)之二胺化合物。

【化 1 5】



【 0062】式(A2)中， R^{a3} 及 R^{a4} 分別獨立為碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之烷氧基或鹵素原

子。ma₄及ma₅分別獨立為0以上4以下之整數。

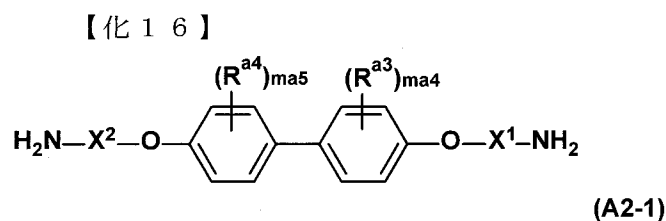
【0063】式(A2)中，作為R^{a3}及R^{a4}之碳原子數1以上4以下之烷基，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基及tert-丁基。此等之烷基當中，較佳為甲基及乙基，更佳為甲基。

式(A2)中，作為R^{a3}及R^{a4}之碳原子數1以上4以下之烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基及tert-丁氧基。此等之烷氧基當中，較佳為甲氧基及乙氧基，更佳為甲氧基。

式(A2)中，作為R^{a3}及R^{a4}之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。此等之鹵素原子當中，較佳為氯原子及溴原子。

【0064】在式(A2)，ma₄及ma₅分別獨立為0以上4以下之整數。從二胺化合物(A-2)的取得容易等來看，ma₄及ma₅較佳為分別為0以上2以下之整數，更佳為0。

【0065】作為適合作為二胺化合物(A2)之化合物，可列舉下述式(A2-1)表示之化合物。



【0066】式(A2-1)中，X¹及X²分別獨立為可被選自由碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之烷氧基及鹵素原子所構成之群組中之1以上之基取代之芳香族烴基。R^{a3}、R^{a4}、ma₄及ma₅係與式(A2)中之此等相同。

【0067】在式(A2-1)之 X^1 及 X^2 分別獨立為可被選自由碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之烷氧基及鹵素原子所構成之群組中之1以上之基取代之2價之芳香族烴基。

作為取代基之碳原子數1以上4以下之烷基，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基及*tert*-丁基。此等之烷基當中，較佳為甲基及乙基，更佳為甲基。

作為取代基之碳原子數1以上4以下之烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、異丙氧基、*n*-丁氧基、異丁氧基、*sec*-丁氧基及*tert*-丁氧基。此等之烷氧基當中，較佳為甲氧基及乙氧基，更佳為甲氧基。

作為取代基之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。此等之鹵素原子當中，較佳為氯原子及溴原子。

【0068】作為 X^1 及 X^2 之芳香族烴基之碳原子數並未特別限定，例如較佳為6以上50以下，更佳為6以上20以下。尚，前述之芳香族烴基之碳原子數未包含取代基之碳原子數。

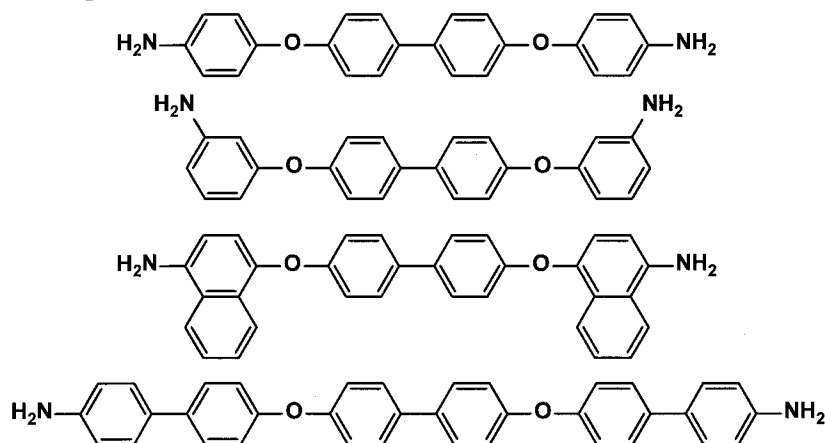
作為 X^1 及 X^2 之芳香族烴基，較佳為*o*-伸苯基、*m*-伸苯基及*p*-伸苯基等之伸苯基、萘-1,4-二基、萘-1,3-二基、萘-2,6-二基及萘-2,7-二基等之萘二基、聯苯-4,4'-二基、聯苯-3,4'-二基及聯苯-3,3'-二基等之聯苯二基。

【0069】作為 X^1 及 X^2 ，較佳為*p*-伸苯基、*m*-伸苯基、

萘-1,4-二基及聯苯-4,4'-二基，更佳為p-伸苯基及聯苯-4,4'-二基，再更佳為p-伸苯基。

【0070】作為經以上說明之式(A2)表示之二胺化合物(A-2)之具體例，可列舉下述之化合物。

【化17】

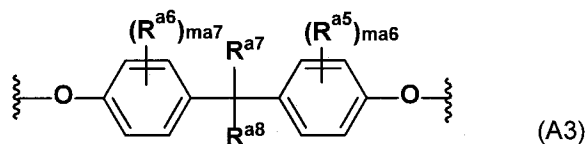


【0071】

(二胺化合物(A-3))

二胺化合物(A-3)係具有下述式(A3)表示之部分構造，且不對應於二胺化合物(A-1)及二胺化合物(A-2)之二胺化合物。

【化18】



【0072】式(A3)中， R^{a5} 及 R^{a6} 分別獨立為碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之烷氧基或鹵素原子。 $ma6$ 及 $ma7$ 分別獨立為0以上4以下之整數。 R^{a7} 及 R^{a8} 分別獨立為氫原子、碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之鹵素化烷基或苯基。 R^{a7} 與 R^{a8} 可彼此鍵結形

成環。

【0073】式(A3)中，作為 R^{a5} 及 R^{a6} 之碳原子數1以上4以下之烷基，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基及tert-丁基。此等之烷基當中，較佳為甲基及乙基，更佳為甲基。

式(A3)中，作為 R^{a5} 及 R^{a6} 之碳原子數1以上4以下之烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基及tert-丁氧基。此等之烷氧基當中，較佳為甲氧基及乙氧基，更佳為甲氧基。

式(A3)中，作為 R^{a5} 及 R^{a6} 之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。此等之鹵素原子當中，較佳為氯原子及溴原子。

【0074】在式(A3)， $ma6$ 及 $ma7$ 分別獨立為0以上4以下之整數。從二胺化合物(A-3)的取得容易等來看， $ma6$ 及 $ma7$ 較佳為分別為0以上2以下之整數，更佳為0。

【0075】式(A3)中，作為 R^{a7} 及 R^{a8} 之碳原子數1以上4以下之烷基，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基及tert-丁基。

式(A3)中，作為 R^{a7} 及 R^{a8} 之碳原子數1以上4以下之鹵素化烷基，可列舉氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、溴甲基、二溴甲基、三溴甲基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1,1-二氟乙基及1,1,2,2,2-五氟乙基。

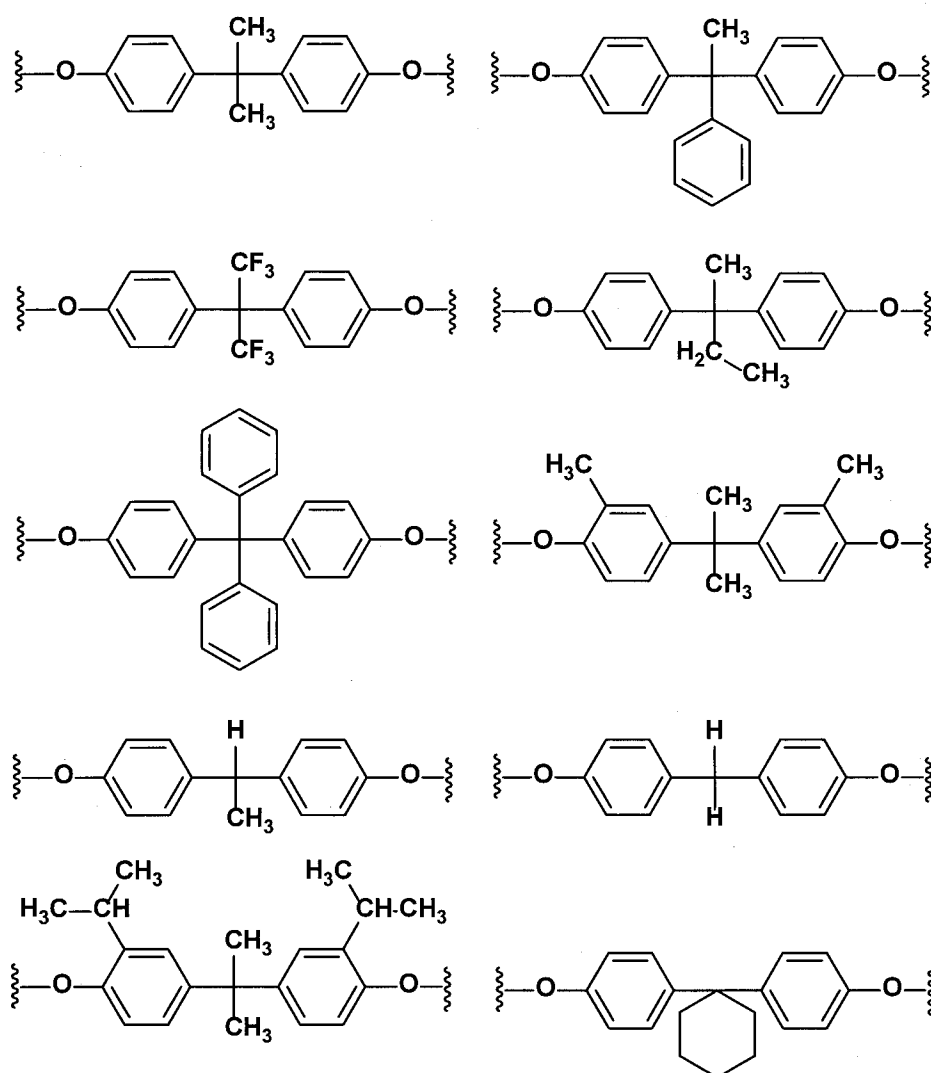
作為式(A3)中之 R^{a7} 及 R^{a8} ，從對聚醯亞胺樹脂前驅體之有機溶媒的溶解性良好，或二胺化合物(A-3)的取得容

易等來看，故較佳為氫原子、甲基、乙基、三氟甲基及苯基。

又， R^{a7} 及 R^{a8} 彼此鍵結，形成環亞戊基、環亞己基、環亞庚基及環亞辛基等之碳原子數5以上8以下之環亞烷基亦佳。

【0076】作為式(A3)表示之部分構造之合適之具體例，可列舉下述之構造。

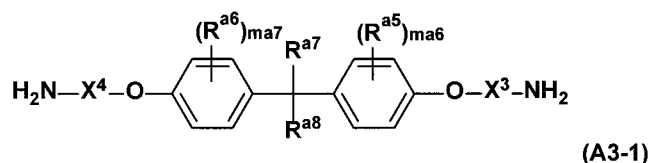
【化19】



【0077】作為適合作為二胺化合物(A-3)之化合物，

可列舉下述式(A3-1)表示之化合物。

【化20】



【0078】式(A3-1)中， X^3 及 X^4 分別獨立為可被選自由碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之烷氧基及鹵素原子所構成之群組中之1以上之基取代之芳香族烴基。 R^{a5} 、 R^{a6} 、 R^{a7} 、 R^{a8} 及 $ma6$ 及 $ma7$ 係與式(A3)中之此等相同。

【0079】在式(A3-1)之 X^3 及 X^4 分別獨立為可被選自由碳原子數1以上4以下之烷基、碳原子數1以上4以下之烷氧基及鹵素原子所構成之群組中之1以上之基取代之2價之芳香族烴基。

作為取代基之碳原子數1以上4以下之烷基，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基及*tert*-丁基。此等之烷基當中，較佳為甲基及乙基，更佳為甲基。

作為取代基之碳原子數1以上4以下之烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、*n*-丙氧基、異丙氧基、*n*-丁氧基、異丁氧基、*sec*-丁氧基及*tert*-丁氧基。此等之烷氧基當中，較佳為甲氧基及乙氧基，更佳為甲氧基。

作為取代基之鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。此等之鹵素原子當中，較佳為氯原子及溴原子。

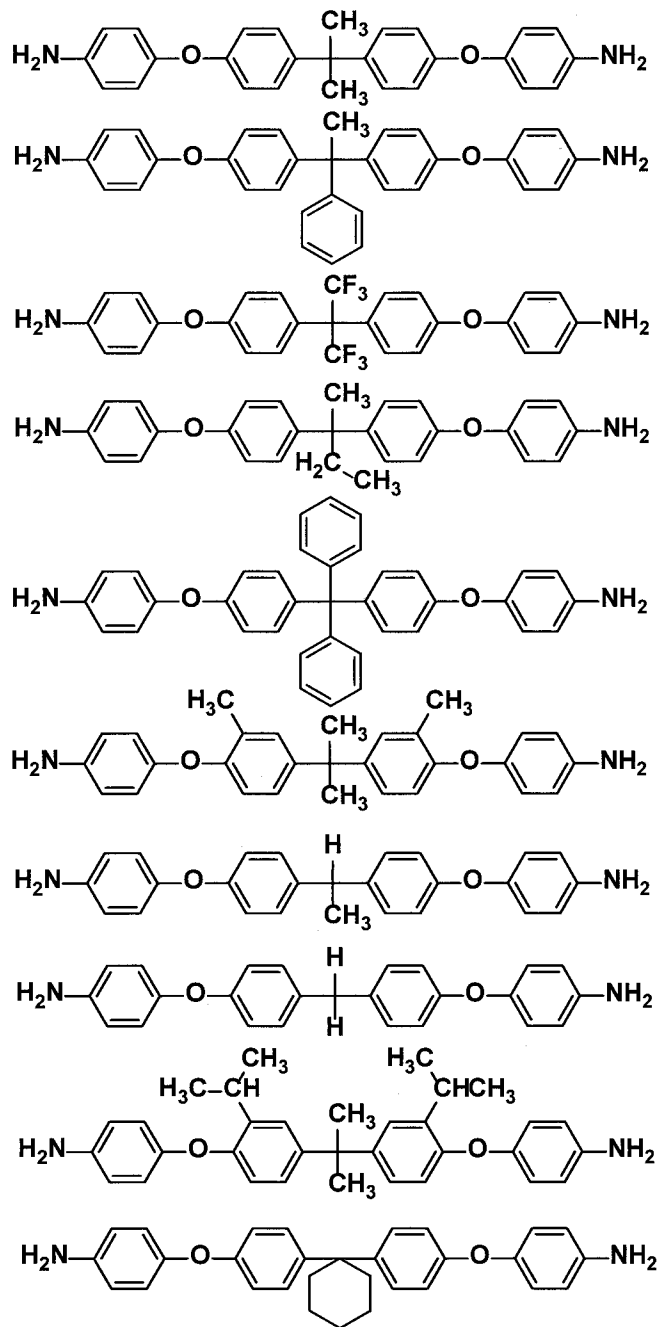
【0080】作為 X^3 及 X^4 之芳香族烴基之碳原子數並未特別限定，例如較佳為6以上50以下，更佳為6以上20以下。尚，前述之芳香族烴基之碳原子數未包含取代基之碳原子數。

作為 X^3 及 X^4 之芳香族烴基，較佳為o-伸苯基、m-伸苯基及p-伸苯基等之伸苯基、萘-1,4-二基、萘-1,3-二基、萘-2,6-二基及萘-2,7-二基等之萘二基、聯苯-4,4'-二基、聯苯-3,4'-二基及聯苯-3,3'-二基等之聯苯二基。

【0081】作為 X^3 及 X^4 ，較佳為p-伸苯基、m-伸苯基、萘-1,4-二基及聯苯-4,4'-二基，更佳為p-伸苯基及聯苯-4,4'-二基，再更佳為p-伸苯基。

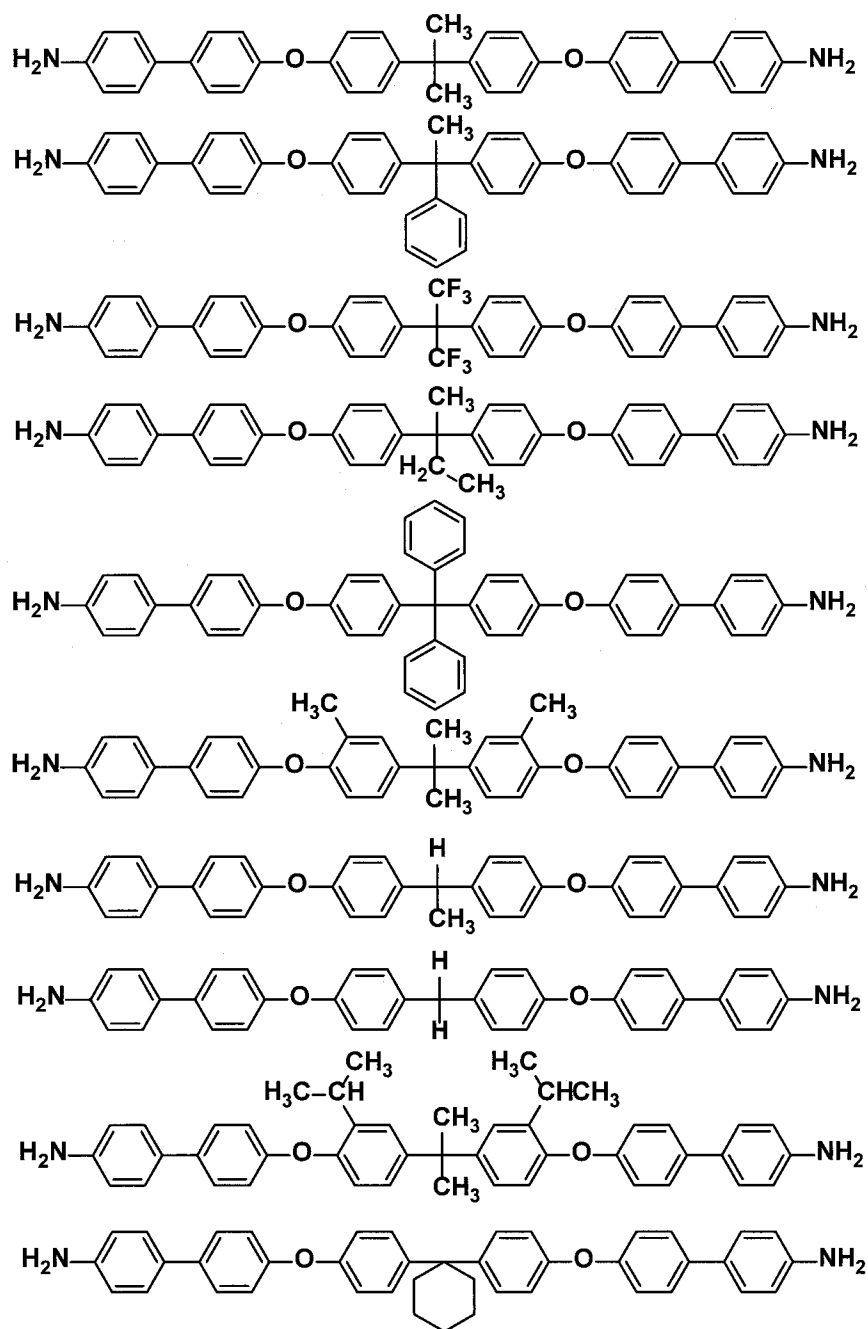
【0082】作為經以上說明之式(A3)表示之二胺化合物(A-3)之具體例，可列舉下述之化合物。

【化 2 1】



【 0083】

【化 2 2】



【 0084】

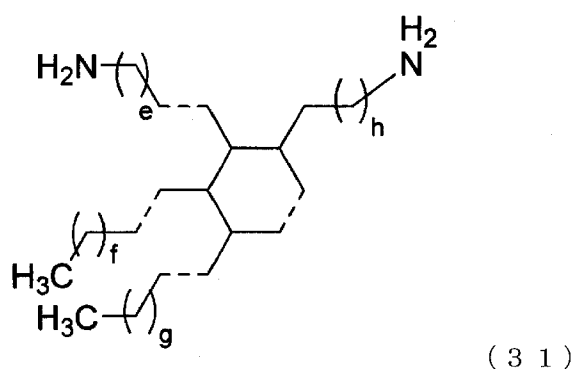
(二聚物二胺化合物 (A-4))

從容易得到給予在高頻率段區域之介電常數及介電性正切低之聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體，作為二胺化合物，二聚物二胺化合物 (A-4) 亦佳。二聚物二胺化合

物(A-4)係二聚酸所具有之2個的末端羧基係被胺基甲基或胺基取代而成之二胺化合物。二聚酸係藉由不飽和脂肪酸之分子間聚合反應所獲得之既知的二元酸。用以製造二聚酸之工業性製造製程，幾乎被標準化。通常而言，二聚酸係將碳原子數11以上22以下之不飽和脂肪酸於黏土觸媒等之存在下進行二聚化而獲得。工業性所得之二聚酸，係二聚化油酸、亞油酸及亞麻酸等之碳原子數18之不飽和脂肪酸所得之碳原子數36之二元酸為主成分。工業性所得之二聚酸，因應純化的程度，可分別以任意的量含有碳原子數18之單體酸、碳原子數54之三聚酸，及碳原子數20以上54以下之其他聚合脂肪酸。

作為二聚物二胺化合物(A-4)，較佳為下述式(31)表示之二胺化合物。

【化23】

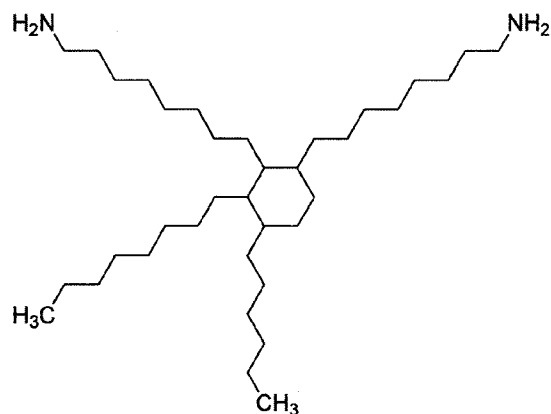


【0085】在式(31)，e、f、g及h分別為0以上之整數。e+f為6以上17以下之整數。g+h為8以上19以下之整數。式(31)中，波浪線部係意指碳-碳單鍵或碳-碳雙鍵。

【0086】進而，由於容易得到可形成延伸度優異之聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體，故作為式(31)表示之

二胺化合物，較佳為下述式(32)表示之化合物。

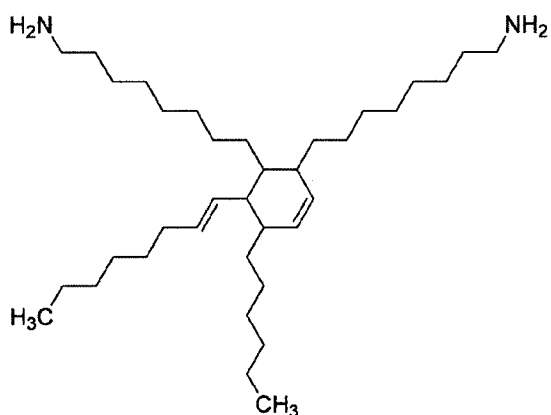
【化24】



(32)

【0087】作為式(31)表示之二胺化合物之市售品，可列舉包含下述式(33)表示之化合物的 Versamine551(BASF公司製)，及 Priamine1074(Croda日本公司製)，或包含上述式(32)表示之化合物的 Versamine552(BASF公司製)、Priamine1073(Croda日本公司製)，及 Priamine1075(Croda日本公司製)。這般的市售中之二聚物二胺化合物(A-4)，通常為包含複數種之胺化合物的混合物。

【化25】



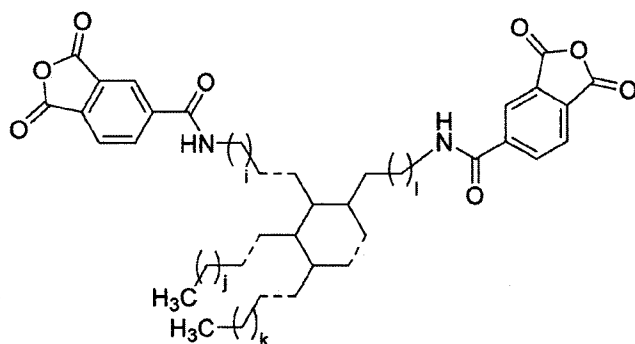
(33)

【0088】又，藉由將式(31)表示之二胺化合物與源自偏苯三酸酐的酸性鹵化物進行反應，而得到下述式(34)表

示之四羧酸二酐。將下述式(34)表示之四羧酸二酐作為用以製造聚醯亞胺樹脂前驅體之原料使用亦佳。

在式(34)， i 、 j 、 k 及 l 分別為0以上之整數。 $i+j$ 為6以上17以下之整數。 $k+l$ 為8以上19以下之整數。式(34)中，波浪線部係意指碳-碳單鍵或碳-碳雙鍵。

【化26】



(34)

【0089】選自由二胺化合物(A-1)、二胺化合物(A-2)、二胺化合物(A-3)及二聚物二胺化合物(A-4)所構成之群組中之1種以上之化合物之莫耳數相對於二胺化合物之總莫耳數的比率，較佳為10莫耳%以上100莫耳%以下，更佳為15莫耳%以上100莫耳%以下，再更佳為20莫耳%以上100莫耳%以下。

【0090】

[四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸]

二羧酸係四羧酸二酐與醇類的反應物。

醇類係組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵之化合物。

藉由使用這般的二羧酸，包含聚醯亞胺樹脂前驅體之感光性組成物具有良好之感光性，且使用聚醯亞胺樹脂前

驅體，可形成各種機械性特性或電氣特性優異之聚醯亞胺樹脂。

以下，在本說明書，除了另有說明，「二羧酸」係意指四羧酸二酐、與上述之醇類的反應物之二羧酸。

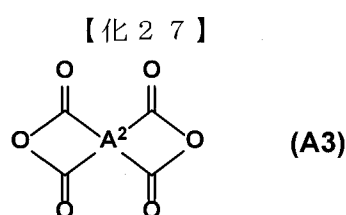
以下，對於四羧酸二酐、與醇類進行說明。

【0091】

(四羧酸二酐)

作為四羧酸二酐，只要不損害所期望的效果，並未特別限定。作為四羧酸二酐，通常而言，自以往，即可使用聚醯胺酸及聚醯亞胺樹脂的製造所使用之四羧酸二酐。

作為四羧酸二酐，可列舉下述式(A3)表示之化合物。



【0092】 式(A3)中， A^2 為碳原子數6以上50以下之4價之有機基。

【0093】 式(A3)中， A^2 為碳原子數6以上50以下之4價之有機基，除了在式(A3)之2個-CO-O-CO-表示之酸酐基之外，亦可具有1或複數個取代基。

作為取代基的合適之例，較佳為氟原子、碳原子數1以上6以下之烷基、碳原子數1以上6以下之烷氧基、碳原子數1以上6以下之氟化烷基、碳原子數1以上6以下之氟化烷氧基。又，式(A3)表示之化合物除了酸酐基之外，亦可包含羧基、羧酸酯基。

取代基為氟化烷基或氟化烷氧基時，較佳為全氟烷基或全氟烷氧基。

對於以上之取代基，即使對於後述之芳香族基於芳香環上可具有之1或複數個取代基，可說亦相同。

【0094】構成 A^2 之碳原子數更佳為8以上，再更佳為12以上。又，構成 A^2 之碳原子數更佳為40以下，再更佳為30以下。 A^2 可為脂肪族基，亦可為芳香族基，亦可為組合此等之構造之基。 A^2 除了碳原子及氫原子之外，亦可包含鹵素原子、氧原子、氮原子及硫原子。 A^2 包含氧原子、氮原子或硫原子時，氧原子、氮原子或硫原子作為選自含氮雜環基、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 及 $-\text{S}-\text{S}-$ 中之基，可包含在 A^1 ，作為選自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 及 $-\text{S}-\text{S}-$ 中之基，更佳為包含在 A^1 。

【0095】式(A3)表示之四羧酸二酐可為具有2個與脂肪族基鍵結之二羧酸酐基的脂肪族四羧酸二酐，亦可為至少具有1個與芳香族基鍵結之二羧酸酐基的芳香族四羧酸二酐。

尚，芳香族四羧酸二酐較佳為具有2個與芳香族基鍵結之二羧酸酐基。

【0096】脂肪族四羧酸二酐可含有脂環式構造。該脂環式構造可為多環式。作為不具有脂環式構造之脂肪族四羧酸二酐，例如可列舉1,2,3,4-四羧酸二酐(例如RIKACID BT-100、新日本理化公司製)。

作為具有脂環式構造之脂肪族四羧酸二酐，可列舉環丁烷四羧酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、環己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺環- α -環戊酮- α' -螺環-2''-降冰片烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(例如 ENEHYDE(註冊商標)CpODA、ENEOS公司製)、2,2-雙(2,3-二羧基苯氧基)六氟丙烷二酐[5,5'-(1,4-伸苯基)雙降冰片烷]-2,2',3,3'-四羧酸二酐(例如 ENEHYDE(註冊商標)BzDA、ENEOS公司製)、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5(四氫-2,5-二側氧基-3-呋喃基)萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮(例如 RIKACID TDA-100、新日本理化公司製)。

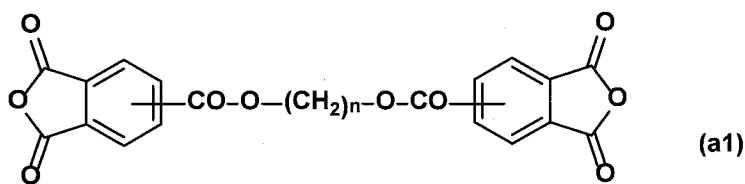
【0097】作為具有2個以式(A3)表示，並與芳香族基鍵結之二羧酸酐基的芳香族四羧酸二酐，例如可列舉均苯四甲酸二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基硫化物四羧酸二酐、偏苯三酸(3,4-二羧基苯基)二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯氧基)甲烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯氧基)乙烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)聯苯二酐、2,6-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)萘二酐、1,2-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)乙烷二酐(例如 RIKACID TMEG100、新日本理化公司

製)，及 1,10-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)癸烷二酐(例如 10BTA、黑金化成公司製)等。

此等之芳香族四羧酸二酐當中，以容易形成電氣特性優異之硬化物的點，較佳為 2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)聯苯二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)聯苯二酐、2,6-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)萘二酐及 α,ω -雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)烷烴二酐。

α,ω -雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)烷烴二酐為下述式(a1)表示之化合物。

【化 2 8】



【0098】 α,ω -雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)烷烴二酐中之直鏈伸烷基之碳原子數之式(a1)中之n為1以上之整數，較佳為1以上20以下，更佳為2以上12以下。作為 α,ω -雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)烷烴二酐的合適之具體例，可列舉 1,2-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)乙烷二酐(例如 RIKACID TMEG100、新日本理化公司製)及 1,10-雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)癸烷二酐(例如 10BTA、黑金化成公司製)。

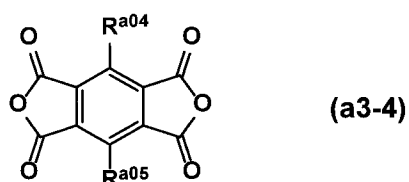
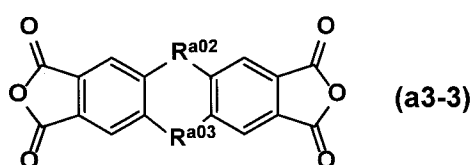
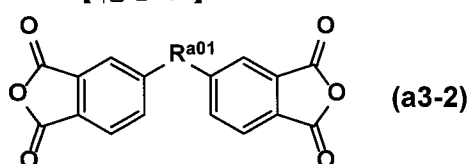
【0099】又，使用包含聚醯亞胺樹脂前驅體之組成物所形成之聚醯亞胺樹脂膜的彎曲抑制，或對包含聚醯亞胺樹脂前驅體之組成物賦予感光性的情況下，以該組成物之

光微影特性良好的點，芳香族四羧酸二酐為聯苯四羧酸二酐亦佳。

作為聯苯四羧酸二酐，可列舉3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐，較佳為3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐。

【0100】作為芳香族四羧酸二酐，又，亦可為例如下述式(a3-2)~(a3-4)表示之化合物。

【化29】



【0101】在上述式(a3-2)及式(a3-3)， R^{a01} 、 R^{a02} 及 R^{a03} 分別表示可被鹵素取代之脂肪族基、氧原子、硫原子、透過1個以上之2價元素之芳香族基的任一者，或藉由該等之組合所構成之2價之基。 R^{a02} 及 R^{a03} 可為相同亦可為相異。

亦即， R^{a01} 、 R^{a02} 及 R^{a03} 可包含碳-碳之單鍵、碳-氧-碳之醚鍵或鹵素元素(氟、氯、溴、碘)。作為式(a3-2)表示之化合物，可列舉2,2-雙(3,4-二羧基苯氧基)丙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯氧基)甲烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯氧基)乙烷二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯、2,2-雙(3,4-二羧

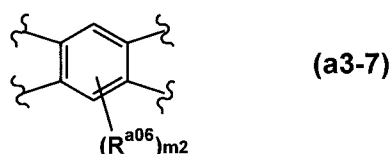
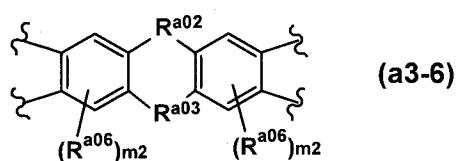
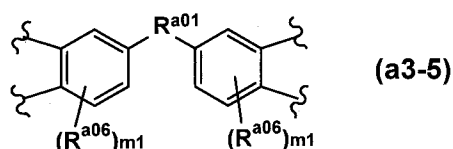
基苯氧基)六氟丙烷二酐，及1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐等。

【0102】又，在上述式(a3-4)， R^{a04} 及 R^{a05} 表示可被鹵素取代之脂肪族基、透過1個以上之2價元素之芳香族基、鹵素之任一者，或藉由該等之組合所構成之1價之取代基。 R^{a04} 及 R^{a05} 可分別為相同，亦可為相異。作為式(a3-4)表示之化合物，亦可使用二氟均苯四甲酸二酐及二氯均苯四甲酸二酐等。

【0103】聚醯亞胺樹脂前驅體於源自前述之醇的殘基之外，於其分子鏈上具有含有自由基聚合性基之基亦佳。

因此，式(A3)中之4價之有機基 A^2 可為下述式(a3-5)～式(a3-7)表示之基。

【化30】



在式(a3-5)～式(a3-7)中之 R^{a01} 、 R^{a02} 及 R^{a03} 係與在前述之式(a3-2)、式(a3-3)及式(a3-4)中之 R^{a01} 、 R^{a02} 及 R^{a03} 相同。

在式(a3-5)、式(a3-6)及式(a3-7)中之 R^{a06} ，係含有自

由基聚合性基之基。對於含有自由基聚合性基之基進行後述。

【0104】

(醇類)

如前述，二羧酸係四羧酸二酐與醇類的反應物。醇類包含醇I，亦可包含醇II。醇I係組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵。醇II係醇I以外之其他醇。

尚，在本申請之申請專利範圍，將羥甲基定義為與第二級碳原子、第三級碳原子、1個碳原子與1個雜原子鍵結之碳原子、與2個雜原子鍵結之碳原子，或與芳香環中之碳原子鍵結之羥基甲基。

例如，羥基乙基係由羥基甲基、與亞甲基所構成。惟，根據上述之定義，在本申請之說明書及申請專利範圍，與包含在羥基乙基之亞甲基中之第一級碳原子鍵結之羥基甲基，不對應於羥甲基。

【0105】二羧酸係具有2個由羧酸酐基與上述之醇類的反應生成之羧酸酯基。源自醇I之羧酸酯基之莫耳數相對於在前述二羧酸之羧酸酯基之總莫耳數的比率較佳為50莫耳%以上，更佳為80莫耳%以上，再更佳為90莫耳%以上。

【0106】製造醇I時，有起因於製造方法，不可避免地與醇I一同生成包含醇II之混合物的情況。

例如，有將具有第二級羥基或羥甲基、與第一級羥基

之多元醇與鹵化(甲基)丙烯酸或鹵素化烯丙基等進行反應，來製造醇I的情況，與第1級羥基一起副生具有(甲基)丙烯醯基或烯丙基之醇的情況。

只要能製造包含源自所期望的量之醇I的酯基之二羧酸，可將經由這般的方法生成之醇I一同包含醇II之混合物，作為與四羧酸二酐反應之醇類使用。

【0107】如上述，醇I具有乙烯性不飽和雙鍵。通常而言，作為含有乙烯性不飽和雙鍵之基，較佳為包含乙烯基及烯丙基等之烯基的含有烯基之基，更佳為含有(甲基)丙烯醯基之基。

如前述，二羧酸係具有包含源自醇I之乙烯性不飽和雙鍵的殘基。因此，聚醯亞胺樹脂前驅體亦具有包含源自醇I之乙烯性不飽和雙鍵的殘基。

【0108】醇I可組合具有2以上之羥基。醇I可組合具有第二級羥基、與羥甲基。

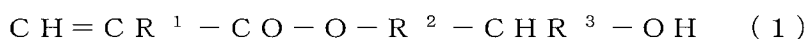
醇I較佳為具有1個第二級羥基或1個羥甲基。

【0109】醇I具有2以上之乙烯性不飽和雙鍵時，作為醇I，例如較佳為甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇或二季戊四醇等之(甲基)丙烯酸酯。

作為具有2以上之乙烯性不飽和雙鍵的醇I的合適之具體例，可列舉甘油-1,3-二(甲基)丙烯酸酯、甘油-1,2-二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯，及二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。此等之化合物可組合具有丙烯醯基、與甲基丙烯醯

基。

【0110】醇I具有1個乙烯性不飽和雙鍵時，作為醇I，較佳為選自下述式(1)表示之化合物及下述式(2)表示之化合物中之至少1種。



【0111】式(1)中， R^1 為氫原子或甲基。 R^2 係與酯鍵中之氧原子藉由C-O鍵鍵結，與鍵結 R^3 之碳原子藉由C-C鍵鍵結之2價之有機基。 R^3 係與鍵結 R^3 之碳原子藉由C-C鍵鍵結之1價之有機基。 R^2 與 R^3 可鍵結形成環。

式(2)中， R^1 為氫原子或甲基。 R^4 係與酯鍵中之氧原子藉由C-O鍵鍵結，與式(2)中之羥甲基藉由C-C鍵鍵結之2價之有機基。

【0112】在上述之式(1)， R^2 係與酯鍵中之氧原子藉由C-O鍵鍵結，與鍵結 R^3 之碳原子藉由C-C鍵鍵結之2價之有機基。該2價之有機基可為包含鹵素原子、O、S及N等之雜原子之基。

作為式(1)中之 R^2 之2價之有機基的碳原子數並未特別限定。2價之有機基的碳原子數例如較佳為1以上20以下，更佳為1以上12以下，再更佳為1以上8以下。

【0113】作為式(1)中之 R^2 之2價之有機基，較佳為2價之烴基。2價之烴基可包含環式基。該環式基可為脂肪族環，亦可為芳香族環，亦可為縮合脂肪族環與芳香族環之縮合環。作為 R^2 之2價之烴基，較佳為伸烷基。

【0114】作為伸烷基的合適之例，可列舉亞甲基、乙烷-1,2-二基(乙烯基)、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基及辛烷-1,8-二基。

此等當中，較佳為亞甲基、乙烷-1,2-二基(乙烯基)、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基及戊烷-1,5-二基。

【0115】在式(1)， R^3 係與鍵結 R^3 之碳原子藉由C-C鍵鍵結之1價之有機基。該1價之有機基亦可為包含鹵素原子、O、S及N等之雜原子之基。

式(1)中之 R^3 之1價之有機基的碳原子數並未特別限定。1價之有機基的碳原子數例如較佳為1以上20以下，更佳為1以上12以下，再更佳為1以上8以下。

【0116】作為式(1)中之 R^3 之1價之有機基，可為鏈狀脂肪族基，亦可為環式基，亦可為由鏈狀脂肪族基與環式基所構成之基。該環式基可為脂肪族環，亦可為芳香族環，亦可為縮合脂肪族環與芳香族環之縮合環。

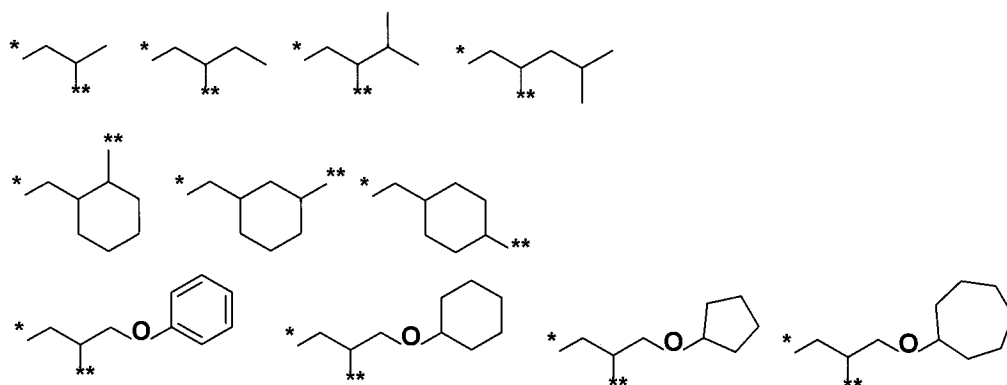
【0117】作為式(1)中之作為 R^3 的1價之有機基之具體例，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基及n-辛基等之烷基；甲氧基甲基、乙氧基甲基、n-丙氧基甲基、n-丁氧基甲基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-n-丙氧基乙基、2-n-丁氧基乙基、3-甲氧基丙基、3-乙氧基丙基、3-n-丙氧基丙基、3-n-丁氧基丙基、4-甲氧基丁基、4-乙氧基丁基、4-n-丙氧基丁基，及4-n-丁氧基丁基等之

烷氧基烷基；苯氧基甲基、2-苯氧基乙基、3-苯氧基丙基，及4-苯氧基丁基等之芳基氧基烷基；環戊氧基甲基、2-環戊氧基乙基、3-環戊氧基丙基、4-環戊氧基丁基、環己氧基甲基、2-環己氧基乙基、3-環己氧基丙基、4-環己氧基丁基、環庚氧基甲基、2-環庚氧基乙基、3-環庚氧基丙基，及4-環庚氧基丁基等之環烷氧基烷基。

【0118】作為式(1)中之 $-R^2-CHR^3-$ 表示之2價之基的合適之具體例，可列舉以下之基。在以下之具體例，*係與式(1)中之酯鍵中之氧原子鍵結之鍵結部的末端。**係與式(1)之羥基鍵結之鍵結部的末端。

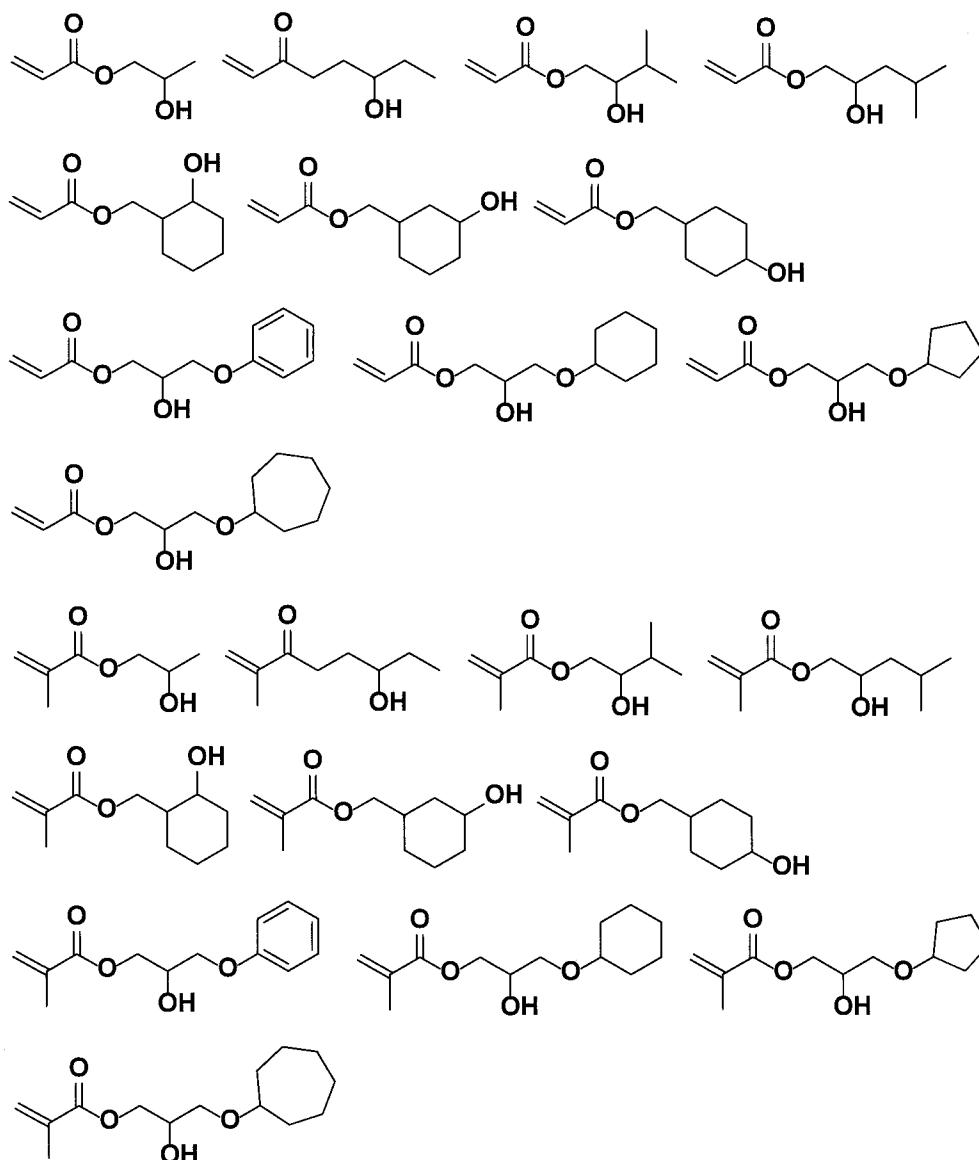
尚，使用聚醯亞胺樹脂前驅體所形成之聚醯亞胺樹脂，由於顯示低介電正切值，且耐藥品性優異，故較佳為式(1)中之 $-R^2-CHR^3-$ 表示之2價之基包含環式基。該環式基可為芳香族基，亦可為脂環式基，亦可為縮合芳香環與脂肪族環之縮合環式基。

【化31】



【0119】作為式(1)表示之化合物之較佳的具體例，可列舉以下之化合物。

【化 3 2】



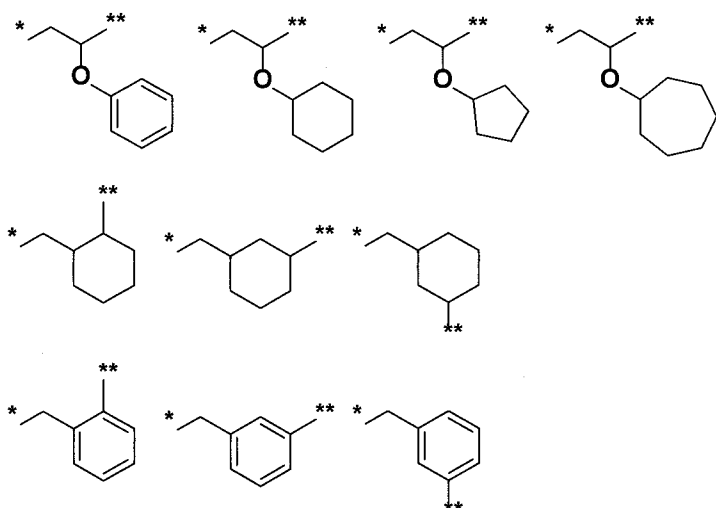
【0120】在上述之式(2)， R^4 係與酯鍵中之氧原子藉由C-O鍵鍵結，與式(2)中之羥甲基藉由C-C鍵鍵結之2價之有機基。該2價之有機基亦可為包含鹵素原子、O、S及N等之雜原子之基。

作為式(2)中之 R^4 之2價之有機基的碳原子數並未特別限定。2價之有機基的碳原子數例如較佳為1以上20以下，更佳為1以上12以下，再更佳為1以上8以下。

【0121】作為式(2)中之 R^4 之2價之有機基，可為鏈狀脂肪族基，亦可為環式基，亦可為由鏈狀脂肪族基與環式基所構成之基。該環式基可為脂肪族環，亦可為芳香族環，亦可為縮合脂肪族環與芳香族環之縮合環。

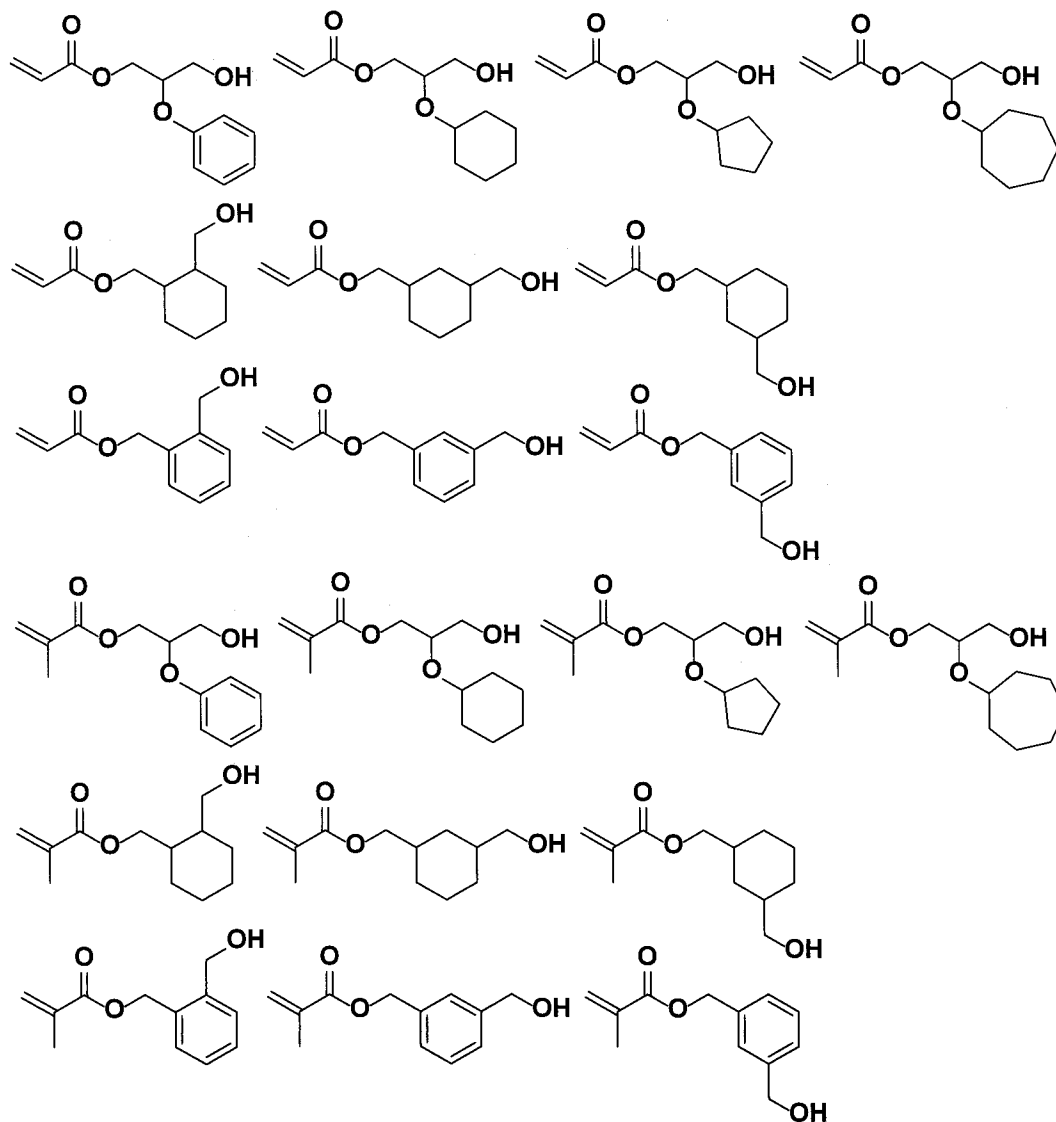
【0122】作為式(2)中之 R^4 表示之2價之基的合適之具體例，可列舉以下之基。在以下之具體例，*係與式(2)中之酯鍵中之氧原子鍵結之鍵結部的末端。**係與式(2)之羥甲基鍵結之鍵結部的末端。

【化33】



【0123】作為式(2)表示之化合物之較佳的具體例，可列舉以下之化合物。

【化 3 4】



【0124】醇II係不對應於醇I之醇。醇I的構造只要不損害所期望的效果，並未特別限定。由於可對包含聚醯亞胺樹脂前驅體、聚醯亞胺樹脂前驅體之樹脂膜形成用組成物賦予感光性，故醇類為具有自由基聚合性基亦佳。

作為自由基聚合性基，通常而言，可列舉含有乙烯性不飽和雙鍵之基。作為含有乙烯性不飽和雙鍵之基，較佳為包含乙烯基及烯丙基等之烯基的含有烯基之基，更佳為含有(甲基)丙烯醯基之基。

【0125】作為醇II之例，可列舉甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、n-戊醇及n-己醇等之烷烴單醇；酚、p-甲酚、m-甲酚、o-甲酚、 α -萘酚，及 β -萘酚等之酚類或萘酚類；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、1,3-丙烷二醇單甲基醚、1,3-丙烷二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二丙二醇單甲基醚及二丙二醇單乙基醚等之甘醇類的單醚；不對應於醇I之具有自由基聚合性基之醇類。

【0126】作為醇II之具有自由基聚合性基之醇類的較佳之例，可列舉二醇類的單(甲基)丙烯酸酯、N-羥基烷基取代(甲基)丙烯醯胺、含有羥基之不飽和酮、烯基醇、具有碳原子數3以上之烯基的二醇類的單烯基醚。惟，此等之醇類不具有第二級羥基或羥甲基。

【0127】作為給予二醇類的單(甲基)丙烯酸酯之二醇類，可列舉乙二醇、1,2-丙烷二醇，及1,3-丙烷二醇等之烷烴二醇(伸烷基二醇)；二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇，及三丙二醇等之寡或聚伸烷基二醇；1,4-環己二醇、1,3-環己二醇，及1,2-環己二醇等之環烷烴二醇。

給予二醇類的單(甲基)丙烯酸酯之二醇類，並非被限定於此等。

烷烴二醇之碳原子數較佳為2以上10以下，更佳為2以上6以下，再更佳為2以上4以下。寡或聚伸烷基二醇之碳原子數較佳為4以上20以下，更佳為4以上10以下。環烷烴二醇之碳原子數較佳為4以上8以下，更佳為5以上7以下。

烷烴二醇以及寡或聚伸烷基二醇可為直鏈狀，亦可為分枝鏈狀。

【0128】 N-羥基烷基取代(甲基)丙烯醯胺所具有之N-羥基烷基之碳原子數，較佳為2以上10以下，更佳為2以上6以下，再更佳為2以上4以下。N-羥基烷基取代(甲基)丙烯醯胺所具有之N-羥基烷基，可為直鏈狀，亦可為分枝鏈狀。N-羥基烷基取代(甲基)丙烯醯胺所具有之N-羥基烷基不具有第二級羥基或羥甲基。

【0129】 含有羥基之不飽和酮較佳為於羰基鍵結羥基烷基與烯基之化合物。羥基烷基之碳原子數，較佳為2以上10以下，更佳為2以上6以下，再更佳為2以上4以下。羥基烷基可為直鏈狀，亦可為分枝鏈狀。羥基烷基不具有第二級羥基或羥甲基。烯基之碳原子數較佳為2以上10以下，更佳為2以上6以下，再更佳為2以上4以下。烯基可為直鏈狀，亦可為分枝鏈狀。

【0130】 烯基醇之碳原子數較佳為3以上10以下，更佳為3以上6以下，再更佳為3或4。烯基醇可為直鏈狀，亦可為分枝鏈狀。烯基醇不具有第二級羥基或羥甲基。

【0131】 關於具有碳原子數3以上之烯基的二醇類的單烯基醚，給予該二醇類的單烯基醚之二醇類係與給予二醇類的單(甲基)丙烯酸酯的二醇類相同。

烯基之碳原子數為3以上，較佳為3以上10以下，更佳為3以上6以下。烯基可為直鏈狀，亦可為分枝鏈狀。

【0132】 作為具有自由基聚合性基之醇II的較佳之具

體例，可列舉 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、5-羥基戊基(甲基)丙烯酸酯、6-羥基己基(甲基)丙烯酸酯，及 2-(2-羥基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯等之二醇類的單(甲基)丙烯酸酯；N-(2-羥基乙基)(甲基)丙烯醯胺、N-(3-羥基丙基)(甲基)丙烯醯胺等之 N-羥基烷基取代(甲基)丙烯醯胺；(羥基甲基)乙烯基酮，及(2-羥基乙基)乙烯基酮等之含有羥基之酮。

【0133】

(二羧酸之製造)

藉由使經以上說明之四羧酸二酐、與醇類進行反應，而得到二羧酸。醇類係與羧酸酐基反應，生成羧基、與酯基。

【0134】藉由於前述之四羧酸二酐使 $R^{a21}-OH$ 表示之醇反應，而得到二羧酸。

R^{a21} 係從前述之醇類去除羥基之殘基。

這般的二羧酸係具有 2 對在該二羧酸，位在相鄰之碳原子上之羧基、與 $-CO-O-R^{a21}$ 表示之基的一對。

【0135】於具有 2 對羧基、與 $-CO-O-R^{a21}$ 表示之基的一對之上述之二羧酸，可存在羧基之位置、與 $-CO-O-R^{a21}$ 表示之基之位置不同之同分異構物。作為上述之二羧酸，可單獨使用這般的同分異構物當中之 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

於本申請之說明書及申請專利範圍，將聚醯亞胺樹脂

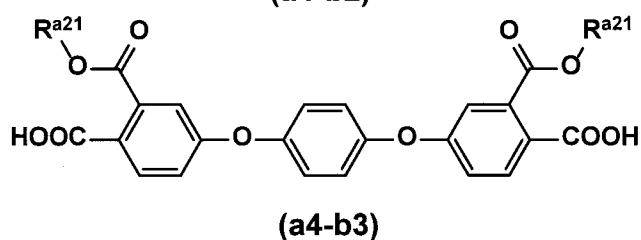
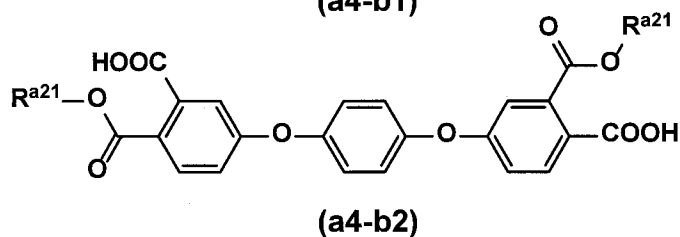
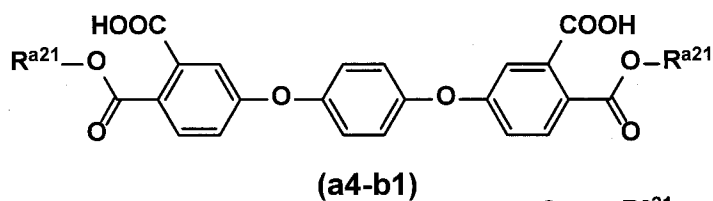
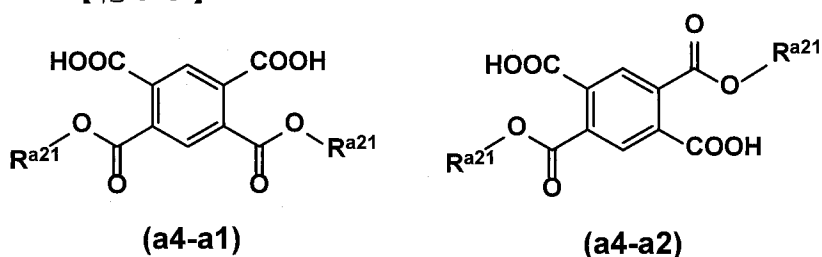
前驅體包含源自二羧酸的複數個同分異構物之複數種的構成單位定為容許者。

【0136】作為一例，關於對應均苯四甲酸二酐之二羧酸，作為同分異構物，存在下述式(a4-a1)表示之化合物、與下述式(a4-a2)表示之化合物。又，關於對應1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐之二羧酸，作為同分異構物，存在下述式(a4-b1)表示之化合物、與下述式(a4-b2)表示之化合物、與下述式(a4-b3)表示之化合物。

在下述式(a4-a1)、式(a4-a2)及式(a4-b1)～式(a4-b3)， R^{a21} 分別如上述。

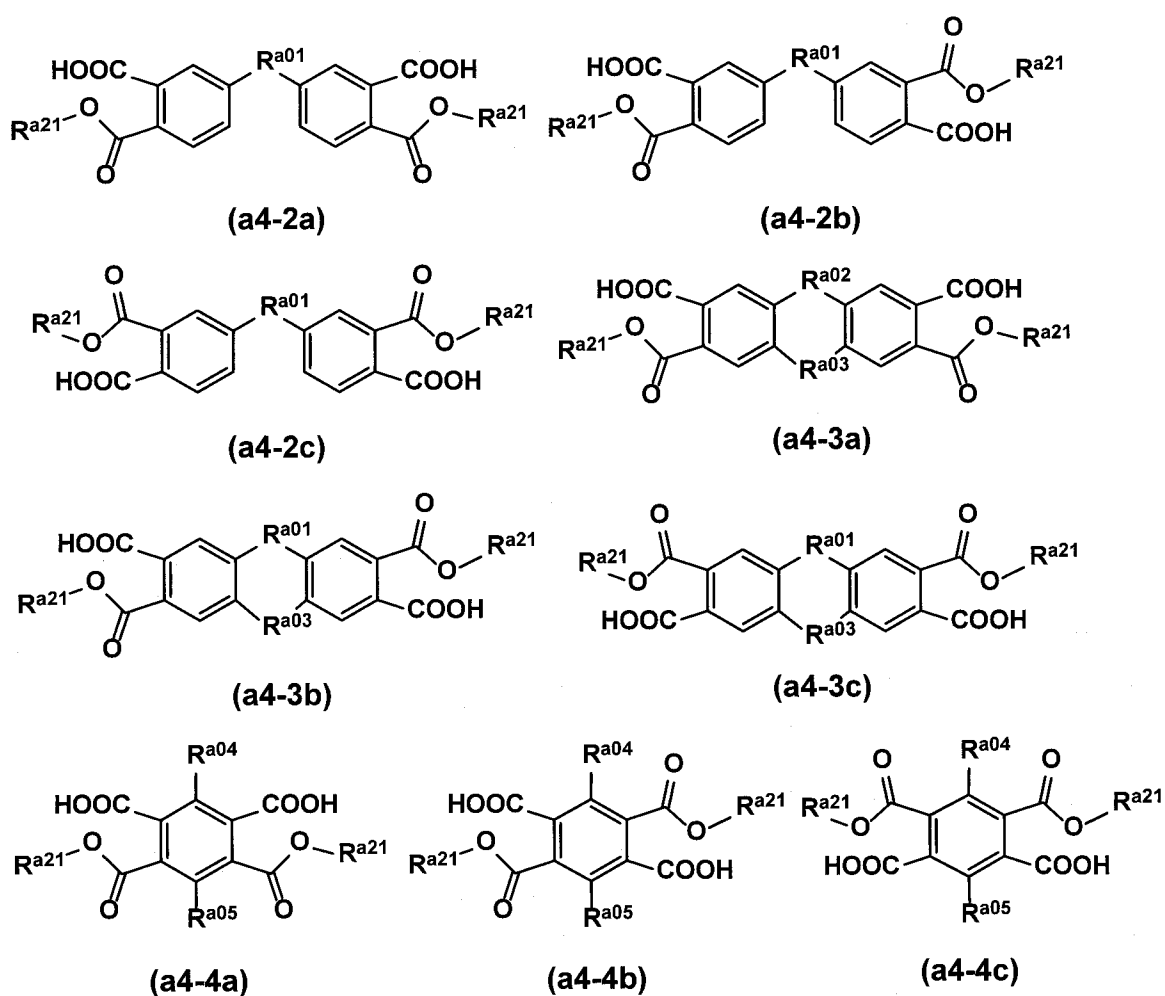
【0137】

【化35】



【0138】作為對應前述之式(a3-2)~式(a3-4)表示之四羧酸二酐之二羧酸，可列舉下述式(a4-2a)~式(a4-2c)、式(a4-3a)~式(a4-3c)及式(a4-4a)~式(a4-4c)表示之化合物。在式(a4-2a)~式(a4-2c)、式(a4-3a)~式(a4-3c)及式(a4-4a)~式(a4-4c)， $R^{a01} \sim R^{a05}$ 係與在式(a3-2)~式(a3-4)之此等相同。在式(a4-2a)~式(a4-2c)、式(a4-3a)~式(a4-3c)及式(a4-4a)~式(a4-4c)， R^{a21} 係如前述。

【化36】

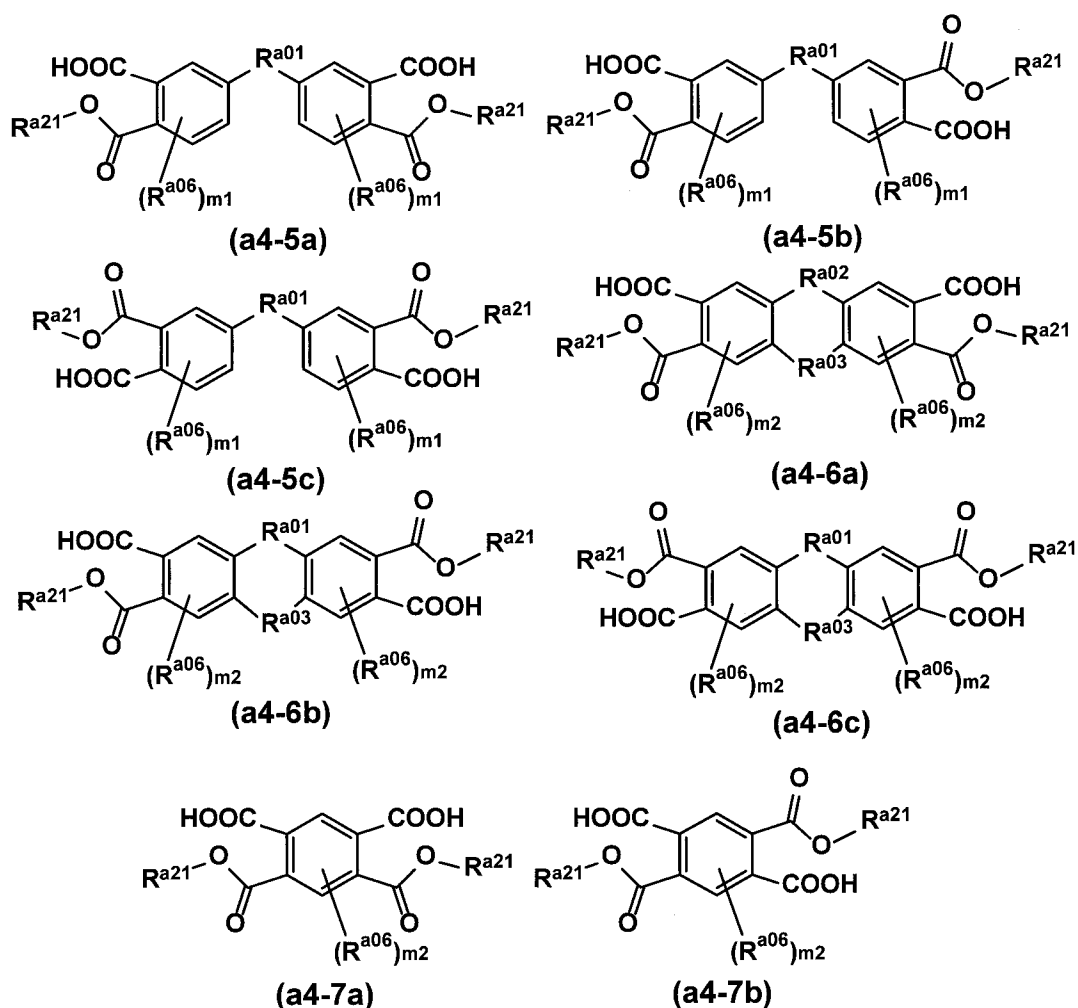


【0139】作為對應前述之式(a3-5)~式(a3-7)表示之四羧酸二酐之二羧酸，可列舉下述式(a4-5a)~式(a4-5c)、式(a4-6a)~式(a4-6c)、式(a4-7a)及式(a4-7b)表示之化合物。

在式(a4-5a)~式(a4-5c)、式(a4-6a)~式(a4-6c)、式(a4-7a)及式(a4-7b)， R^{a01} ~ R^{a03} 、 R^{a06} 、 $m1$ 及 $m2$ ，係與在式(a3-5)~式(a3-7)之此等相同。在式(a4-5a)~式(a4-5c)、式(a4-6a)~式(a4-6c)、式(a4-7a)及式(a4-7b)， R^{a21} 係如前述。

【0140】

【化37】



【0141】四羧酸二酐、與醇類的反應，通常於有機溶媒中進行。使用在四羧酸二酐與醇類的反應之有機溶媒，若為可溶解四羧酸二酐及醇類，不與四羧酸二酐及醇類反應之有機溶媒，則並未特別限定。有機溶媒可單獨或混合

2種以上使用。

【0142】作為使用在四羧酸二酐與醇類的反應之有機溶媒之例，可列舉N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁基醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基異丁酸醯胺、甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲基己內醯胺、N,N'-二甲基丙烯脲、N,N,N',N'-四甲基脲，及吡啶等之含氮極性溶媒；二甲基亞砷；環丁砜； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯，及 α -甲基- γ -己內酯等之內酯；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯及草酸二乙酯等之酯類；碳酸乙烯酯，及碳酸丙烯酯等之碳酸酯；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮及環己酮等之酮類；乙腈；乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二噁烷及四氫呋喃等之醚類；二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯及o-二氯苯等之鹵素化烴類；己烷、庚烷、苯、甲苯及二甲苯等之烴類。

此等之有機溶媒可1種單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0143】此等之有機溶媒當中，較佳為N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺及N,N,N',N'-四甲基脲等之含氮極性溶劑。

【0144】使四羧酸二酐、與醇類反應時之溫度，只要可良好地進行反應，則並未特別限定。通常而言，四羧酸二酐、與醇類的反應溫度較佳為 -5°C 以上 120°C 以下，更佳為 0°C 以上 80°C 以下，特佳為 0°C 以上 50°C 以下。使四羧酸二酐、與醇類反應之時間，雖因反應溫度而異，但通常而言，較佳為30分鐘以上20小時以下，更佳為1小時以上8小時以下，特佳為2小時以上6小時以下。

【0145】以防止四羧酸二酐、與醇類的反應中之乙烯性不飽和雙鍵間之交聯為目的，可少量使用阻聚劑。作為阻聚劑，可列舉氫醌、4-甲氧基酚、*tert*-丁基鄰苯二酚，及雙-*tert*-丁基羥基甲苯等之酚類或啡噻吡。阻聚劑的使用量例如相對於乙烯性不飽和雙鍵之莫耳數，較佳為0.01莫耳%以上5莫耳%以下。

【0146】四羧酸二酐、與醇類的反應，可於吡啶、三乙基胺、二異丙基乙基胺、4-二甲基胺基吡啶、1,4-氮雜聯環[2,2,2]辛烷等之有機鹼的存在下進行。此等之鹼可單獨使用，亦可同時使用2種類以上。

【0147】醇類的使用量相對於四羧酸二酐1莫耳，較佳為1.8莫耳以上2.2莫耳以下，更佳為2莫耳以上2.1莫耳以下。

【0148】在二羧酸的製造，以製造條件，藉由僅一者之二羧酸酐基與醇類反應，生成具有二羧酸酐基之單羧酸化合物，或藉由四羧酸二酐的一部分與反應系統內之水分反應，生成四羧酸化合物或三羧酸化合物。

在只要不損害所期望的效果，可將包含選自上述之單羧酸化合物、三羧酸化合物及四羧酸化合物中之至少1種的二羧酸，使用在聚醯亞胺樹脂前驅體的製造。

二羧酸包含選自上述之單羧酸化合物、三羧酸化合物及四羧酸化合物中之至少1種作為雜質時，二羧酸中之作為雜質之選自上述之單羧酸化合物、三羧酸化合物及四羧酸化合物中之至少1種的含量，相對於包含雜質的質量之二羧酸的質量，較佳為30質量%以下，更佳為10質量%以下，再更佳為5質量%以下，特佳為1質量%以下。

【0149】

[聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法]

聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法若為針對前述之二胺化合物、與二羧酸，直到聚醯亞胺樹脂前驅體的重量平均分子量增加到所期望的程度為止，可縮聚前述之二胺化合物、與二羧酸之方法，則並未特別限定。

作為較佳之方法，可列舉於縮合劑的存在下，縮合前述之二胺化合物、與二羧酸之方法。如有必要與縮合劑一起使用縮合輔助劑亦佳。

作為縮合劑及縮合輔助劑，若為自以往即使用在二羧酸、與二胺化合物的縮合之化合物，則並未特別限定。

【0150】作為較佳之縮合劑，可列舉選自由二環己基碳二亞胺、二異丙基碳二亞胺、1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二亞胺、二異丙基碳二亞胺、1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽、1-環己基-3-(2-嗎啉基乙基)-

碳二亞胺·甲基甲苯磺酸鹽(Methotoluenesulfonate)、1,3-雙(2,2-二甲基-1,3-二氧戊環-4-基甲基)碳二亞胺、聚合物載持型1-苄基-3-環己基碳二亞胺，及聚合物載持型1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二亞胺所構成之群組中之至少1種。

【0151】縮合劑的使用量只要得到所期望之分子量的聚醯亞胺樹脂前驅體，並未特別限定。縮合劑的使用量通常而言，相對於二羧酸1莫耳，較佳為1莫耳以上5莫耳以下，更佳為2莫耳以上4莫耳以下，再更佳為2莫耳以上3莫耳以下。

又，製造聚醯亞胺樹脂前驅體時之二羧酸的量與二胺化合物的量的比率，只要能製造所期望之分子量的聚醯亞胺樹脂前驅體，則並未特別限定。

聚醯亞胺樹脂前驅體具有胺基末端時，將以(二羧酸之莫耳數)/(二胺化合物之莫耳數)表示之原料比率於較佳為0.5/1~0.95/1，更佳為0.55/1~0.80/1的範圍內調整即可。(二羧酸之莫耳數)/(二胺化合物之莫耳數)之值越小，聚醯亞胺樹脂前驅體的分子鏈越難以伸長，易得到低分子量之聚醯亞胺樹脂前驅體。

聚醯亞胺樹脂前驅體為具有羧基末端時，將以(二胺化合物之莫耳數)/(二羧酸之莫耳數)表示之原料比率於較佳為0.5/1~0.95/1，更佳為0.55/1~0.80/1的範圍內調整即可。(二羧酸之莫耳數)/(二胺化合物之莫耳數)之值越小，聚醯亞胺樹脂前驅體的分子鏈越難以伸長，易得到低分子

量之聚醯亞胺樹脂前驅體。

【0152】具體而言，將二羧酸、與二胺化合物於上述之縮合劑的存在下，於有機溶劑中，在例如 -20°C 以上 150°C 以下，較佳為 0°C 以上 50°C 以下，反應30分鐘以上24小時以下，較佳為反應1小時以上4小時以下。

【0153】作為進行縮聚時所使用之溶媒，可使用可在四羧酸二酐、與醇類的反應使用之前述之溶媒。

溶媒的使用量相對於二羧酸的質量與二胺化合物的質量的合計100質量份，較佳為50質量份以上10,000質量份以下，更佳為100質量份以上2,000質量份以下，再更佳為150質量份以上1,000質量份以下。

【0154】製造聚醯亞胺樹脂前驅體時之二羧酸及二胺化合物的使用量，雖並未特別限定，但相對於二羧酸1莫耳，較佳為使用二胺化合物0.8莫耳以上1.2莫耳以下，更佳為使用0.9莫耳以上1.1莫耳以下，特佳為使用0.95莫耳以上1.05莫耳以下。

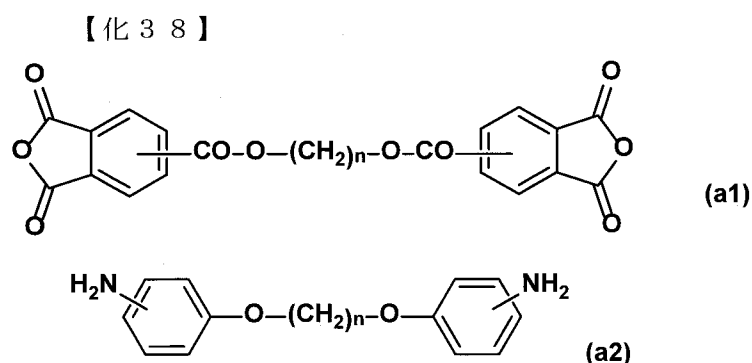
【0155】從容易得到給予在高頻率段區域顯示優異之介電特性的聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體的點來看，聚醯亞胺樹脂前驅體，以較佳為包含碳原子數2以上50以下，更佳為包含碳原子數3以上40以下之2價之脂肪族烴基較佳。

在聚醯亞胺樹脂前驅體的分子鏈中之該2價之脂肪族烴基之位置，並未特別限定。

作為對分子鏈中給予碳原子數2以上50以下之2價之脂

肪族烴基的單體，例如可列舉前述之二聚物二胺化合物(A-4)，或前述之 α,ω -雙(3,4-二羧基苯基羰氧基)烷烴二酐。

【0156】從容易得到給予在高頻率段區域顯示優異之介電特性的聚醯亞胺樹脂的聚醯亞胺樹脂前驅體的點來看，較佳為聚醯亞胺樹脂組成物包含源自下述式(a1)表示之四羧酸二酐的源自羧酸的構成單位，及/或源自下述式(a2)表示之二胺化合物的構成單位。對於式(a1)表示之四羧酸二酐、與式(a2)表示之二胺化合物，係如前述。



【0157】式(a1)及(a2)中， n 為1以上之整數。

【0158】聚醯亞胺樹脂前驅體的重量平均分子量若能配合其用途，適當設定即可。聚醯亞胺樹脂前驅體的重量平均分子量，可作為藉由GPC(凝膠滲透層析)之聚苯乙烯換算的重量平均分子量測定。聚醯亞胺樹脂前驅體的重量平均分子量，以例如得到機械特性良好之樹脂膜的觀點來看，以上述聚苯乙烯換算為5,000以上，較佳為15,000以上，更佳為250,000,000以上。另一方面，所得之聚醯亞胺樹脂前驅體的重量平均分子量，從對有機溶媒之溶解性的點等來看，例如以上述聚苯乙烯換算為100,000以下，較

佳為 80,000 以下，更佳為 50,000 以下。

此重量平均分子量若調整前述之二羧酸與二胺化合物的摻含量，或溶媒或反應溫度等之反應條件，成為上述之值即可。

【0159】將包含聚醯亞胺樹脂前驅體之感光性樹脂組成物之保存安定性的提昇、聚醯亞胺樹脂膜之機械特性的進一步提昇，及製造聚醯亞胺樹脂前驅體時之聚合之再現性的提昇等作為目的，聚醯亞胺樹脂前驅體之主鏈末端以封端劑封住即可。作為封端劑，可列舉單胺、酸酐、單羧酸、單酸鹵素化物、單活性酯化合物等。

作為使用在封端之單胺，可使用公知之化合物。作為單胺，例如可列舉苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、3-羥基苯胺、4-羥基苯胺、3-胺硫基酚及4-胺硫基酚等之芳香族單胺，或己基胺及辛基胺等之可具有碳原子數 3 以上 20 以下之分枝構造的脂肪族單胺、環己基胺等之具有脂環式構造的單胺，或三甲氧基胺基丙基矽烷及三乙氧基胺基丙基矽烷等之胺基矽烷。

作為封端劑使用之酸酐、單酸鹵素化物、單活性酯化合物當中，較佳為酸酐。作為酸酐，可使用公知之酸酐及其衍生物。例如可列舉鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、exo-3,6-環氧-1,2,3,6-四氫鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、納迪克酸酐及該等之衍生物。

作為在聚醯亞胺樹脂前驅體之封端劑的導入率，從所

形成之聚醯亞胺樹脂膜之機械特性優異的觀點來看，相對於全單體的莫耳數，較佳為40莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，再更佳為10莫耳%以下。

【0160】 如以上般進行所製造之聚醯亞胺樹脂前驅體，係溶液或懸濁液的狀態，或以周知之方法從反應液分離、回收後，使用在聚醯亞胺樹脂的製造。

【0161】

《聚醯亞胺樹脂》

藉由醯亞胺化前述之聚醯亞胺樹脂前驅體，得到聚醯亞胺樹脂。該聚醯亞胺樹脂在高頻率段區域，顯示低介電正切，且耐藥品性優異。

醯亞胺化聚醯亞胺樹脂前驅體之方法，並未特別限定。醯亞胺化可藉由加熱進行，亦可使用醯亞胺化劑進行。

【0162】 藉由加熱進行醯亞胺化時，加熱可對於聚醯亞胺樹脂前驅體的溶液或懸濁液進行，亦可對於固體狀之聚醯亞胺樹脂前驅體進行。

加熱聚醯亞胺樹脂前驅體的溶液，進行醯亞胺化時，較佳為一邊去除進行醯亞胺化時副生之水，一邊進行加熱。

用以醯亞胺化之加熱的條件，只要不分解聚醯亞胺樹脂前驅體，可良好地進行醯亞胺化，則並未特別限定。

對於聚醯亞胺樹脂前驅體的溶液進行加熱時，通常而言，作為加熱溫度，較佳為80℃以上220℃以下，更佳為

100°C 以上 200°C 以下，特佳為 120°C 以上 180°C 以下。對於固體狀之聚醯亞胺樹脂前驅體，進行加熱時，通常而言，作為加熱溫度，較佳為 180°C 以上 400°C 以下，更佳為 200°C 以上 350°C 以下。

加熱時間雖亦因加熱溫度而異，但通常而言，較佳為 1 小時以上 24 小時以下，更佳為 2 小時以上 12 小時以下。

【0163】 藉由醯亞胺化劑，醯亞胺化聚醯亞胺樹脂前驅體時，通常對於聚醯亞胺樹脂前驅體的溶液或懸濁液，加入醯亞胺化劑，實施醯亞胺化。作為可使用在進行藉由醯亞胺化劑之醯亞胺化時之有機溶媒，例如可使用與可使用在聚醯亞胺樹脂前驅體的調製之有機溶媒為相同之有機溶媒。

進行藉由醯亞胺化劑之醯亞胺化的情況下，聚醯亞胺樹脂前驅體的溶液或在懸濁液之聚醯亞胺樹脂前驅體的濃度，並未特別限定。通常而言，聚醯亞胺樹脂前驅體的溶液或在懸濁液之聚醯亞胺樹脂前驅體的濃度，較佳為 5 質量% 以上 50 質量% 以下，更佳為 10 質量% 以上 30 質量% 以下。

醯亞胺化劑的使用量並未特別限定。醯亞胺化劑的使用量因應醯亞胺化劑的種類，以聚醯亞胺樹脂前驅體醯亞胺化至成為所期望的程度的方式選擇。

進行藉由醯亞胺化劑之醯亞胺化時之反應溫度，並未特別限定。反應溫度例如較佳為 0°C 以上 100°C 以下，更佳為 5°C 以上 50°C 以下。

使用醯亞胺化劑時之醯亞胺化反應的時間，並未特別限定。醯亞胺化反應因應醯亞胺化劑的種類，例如較佳為進行30分鐘以上24小時左右，更佳為進行1小時以上12小時以下，再更佳為進行2小時以上6小時以下。

【0164】作為醯亞胺化劑，可列舉乙酸酐、丙酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐、乙醯氯、對甲基苯基磺醯氯、甲基磺醯氯、氯甲酸乙酯、三苯基膦與二苯并咪唑基二硫化物、二環己基碳二亞胺、碳二咪唑、2-乙氧基-1-乙氧基羰基-1,2-二羥基喹啉，及草酸N,N'-二琥珀醯亞胺基酯等之脫水劑，或吡啶、甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三甲基吡啶、三乙基胺、N-甲基嗎啉、4-N,N'-二甲基胺基吡啶、異喹啉、三乙基胺、1,4-二氮雜聯環[2.2.2]辛烷，及1,8-二氮雜聯環[5.4.0]-7-十一烯等之鹼性化合物。

【0165】

《感光性樹脂組成物》

感光性樹脂組成物包含聚合性樹脂(A)、光自由基聚合起始劑(C)及溶媒(S)。聚合性樹脂(A)為前述之聚醯亞胺樹脂前驅體。

使用該感光性樹脂組成物，藉由後述之方法，可形成被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜。該樹脂膜在高頻率段區域顯示低介電正切，且耐藥品性優異。

【0166】感光性樹脂組成物可包含具有自由基聚合性基之單體化合物(B)。

【0167】以下，感光性樹脂組成物對於必須或任意包

含之成分進行說明。

【0168】

<聚合性樹脂(A)>

聚合性樹脂(A)為前述之聚醯亞胺樹脂前驅體。

【0169】

<單體化合物(B)>

作為單體化合物(B)，作為自由基聚合性基，較佳為使用具有乙烯性不飽和雙鍵之單體化合物。該單體化合物(B)可為單官能單體化合物，亦可為多官能單體化合物，較佳為多官能單體化合物。

【0170】 作為單官能單體化合物，例如可列舉(甲基)丙烯醯胺、羥甲基(甲基)丙烯醯胺、甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、丙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、丁氧基甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥基甲基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸、富馬酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸、衣康酸酐、檸康酸、檸康酸酐、巴豆酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、tert-丁基丙烯醯胺磺酸、甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基-2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙基苯二甲酸酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、二甲基胺基(甲基)丙

烯酸酯、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸衍生物之半(甲基)丙烯酸酯等。此等之單官能光聚合性單體可單獨或組合2種以上使用。

【0171】作為多官能單體化合物，可列舉乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)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、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(3-(甲基)丙烯醯氧基丙基)醚、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油氧化乙烯(EO)加成物之三(甲基)丙烯酸酯、甘油氧化丙烯(PO)加成物之三(甲基)丙烯酸酯、甘油EO/PO共加成物之三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷乙炔EO加成物之三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷PO加成物之三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷EO/PO共加成物之三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷EO加成物之三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷PO加成物之三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷EO/PO共加成物之三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯

酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇九(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十一(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金剛烷三醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金剛烷三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]蒈、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基)-3-甲基苯基]蒈、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基]蒈、乙二醇二縮水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二縮水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸二縮水甘油基酯二(甲基)丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、甘油聚縮水甘油基醚聚(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(亦即，甲伸苯基二異氰酸酯)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯與六亞甲基二異氰酸酯與2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯的反應物、三((甲基)丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺亞甲基醚、多元醇與N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺的縮合物等之多官能單體化合物，或三丙烯醯基甲醛(Triacryl formal)等。此等之多官能單體化合

物可單獨或組合2種以上使用。

【0172】又，亦可優選使用日本特公昭48-41708號公報、日本特公昭50-6034號公報，及日本特開昭51-37193號公報所記載之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類；日本特開昭48-64183號公報、日本特公昭49-43191號公報，及日本特公昭52-30490號公報所記載之聚酯(甲基)丙烯酸酯類；環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應生成物之環氧(甲基)丙烯酸酯類；日本特開2008-292970號公報的段落[0254]～[0257]所記載之化合物；於多官能羧酸使縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯等之具有環氧基與乙烯性不飽和基之化合物反應所得之多官能(甲基)丙烯酸酯；日本特開2010-160418號公報、日本特開2010-129825號公報，及日本專利第4364216號等所記載之具有萸環，並具有2個以上之具有乙烯性不飽和鍵之基的化合物或卡多(Cardo)樹脂；日本特公昭46-43946號公報、日本特公平1-40337號公報，及日本特公平1-40336號公報所記載之不飽和化合物；日本特開平2-25493號公報所記載之乙烯基膦酸系化合物；日本特開昭61-22048號公報所記載之包含全氟烷基之化合物；日本接著協會誌，vol.20, No.7, 300～308頁(1984年)所記載之光聚合性單體及寡聚物。

【0173】此等之具有乙烯性不飽和雙鍵的單體化合物(B)當中，從有對聚醯亞胺樹脂膜之基板的密著性、提高聚醯亞胺樹脂膜的強度的傾向的點來看，較佳為3官能以上之多官能單體化合物，更佳為4官能以上之多官能單體

化合物，再更佳為5官能以上之多官能單體化合物。

【0174】在感光性樹脂組成物之單體化合物(B)的含量，於不損害本發明之目的的範圍，則並未特別限定。在感光性樹脂組成物之單體化合物(B)的含量，將去除後述之溶媒(S)的質量之感光性樹脂組成物的質量定為100質量份時，較佳為0.1質量份以上50質量份以下，更佳為0.5質量份以上40質量份以下，特佳為1質量份以上25質量份以下。

【0175】

<光自由基聚合起始劑(C)>

作為光自由基聚合起始劑(C)，並未特別限定，可使用以往公知之光聚合起始劑。

【0176】作為光自由基聚合起始劑(C)，具體而言，可列舉1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、雙(4-二甲基胺基苯基)酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-(4-甲基苄基)-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基-2-(苯甲醯基肟亞胺基)-1-丙

酮、1-苯基-1,2-丁二酮-2-(o-甲氧基羰基)肟、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(o-乙氧基羰基)肟、乙烯酮,1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(O-苯甲醯基)肟、O-乙醯基-1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基-9H-吡啶-3-基]乙烯酮肟(Irgacure OXE02、BASF日本公司製)、(9-乙基-6-硝基-9H-吡啶-3-基)[4-(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)-2-甲基苯基]甲酮O-乙醯基肟、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基肟)、2-(苯甲醯氧基亞胺基)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1-辛酮(Irgacure OXE01、BASF日本公司製)、NCI-831(ADEKA公司製)、NCI-930(ADEKA公司製)、OXE-03(BASF日本公司製)、OXE-04(BASF日本公司製)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、4-苯甲醯基-4'-甲基二甲基硫化物、4-二甲基胺基苯甲酸、4-二甲基胺基苯甲酸甲酯、4-二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸丁酯、4-二甲基胺基苯甲酸2-乙基己酯、4-二甲基胺基苯甲酸2-異戊酯、4-二乙基苯甲酸乙酯、苄基-β-甲氧基乙基乙縮醛、苄基二甲基縮酮、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、o-苯甲醯基苯甲酸甲酯、苯甲醯基甲酸甲酯、苯甲醯基甲酸乙酯、2,4-二乙基硫雜蒽酮(Thioxanthone)、2-氯硫雜蒽酮、2,4-二甲基硫雜蒽酮、1-氯-4-丙氧基硫雜蒽酮、硫雜蒽(Thioxanthene)、2-氯硫雜蒽、2,4-二乙基硫雜蒽、2-甲基硫雜蒽、2-異丙基硫雜

蔥、蔥醌、2-乙基蔥醌、2-tert-丁基蔥醌、八甲基蔥醌、2-胺基蔥醌、 β -氯蔥醌、1,2-苯并(Benz)蔥醌、2,3-二苯基蔥醌、蔥酮、苯并(Benz)蔥酮、二苯并(Benz)環庚酮(Dibenzsuberone)、亞甲基蔥酮、偶氮雙異丁腈、過氧化苯甲醯、過氧化氫異丙苯、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并噁唑、2-巰基苯并噻唑、2-(o-氯苯基)-4,5-二(m-甲氧基苯基)-咪唑基二聚物、二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、p,p'-雙二甲基胺基二苯甲酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、4-羥基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、芴酮(Fluorenone)、苜基、安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香-n-丁基醚、安息香異丁基醚、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、p-二甲基苯乙酮、p-二甲基胺基苯丙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、二氯苯乙酮、三氯苯乙酮、p-tert-丁基苯乙酮、2-苯基苯乙酮、p-二甲基胺基苯乙酮、p-tert-丁基三氯苯乙酮、p-tert-丁基二氯苯乙酮、 α,α -二氯-4-苯氧基苯乙酮、硫雜蔥酮、2-甲基硫雜蔥酮、2-異丙基硫雜蔥酮、2,4-二甲基硫雜蔥酮、2,4-二乙基硫雜蔥酮、2-氯硫雜蔥酮、2,4-二氯硫雜蔥酮、2-羥基-3-(3,4-二甲基-9-側氧基-9H-硫雜蔥-2-氧化鐵(Iroxy))-N,N,N-三甲基-1-丙烷銨(Propanaminium Chloride)、4-疊氮苜(Benzal)苯乙酮、2,6-雙(p-疊氮亞苜基)環己烷、2,6-雙(p-疊氮亞苜基)-4-甲基環己酮、苯并環庚酮(Dibenzosuberone)、戊基-4-二甲基胺基苯甲酸酯、9-苯基吡啶、1,7-雙-(9-吡啶基)庚烷、1,5-雙-

(9-吡啶基)戊烷、1,3-雙-(9-吡啶基)丙烷、p-甲氧基三吡、2,4,6-參(三氯甲基)-s-三吡、2-甲基-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-[2-(4-二乙基胺基-2-甲基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-(4-乙氧基苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2-(4-n-丁氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-s-三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯基-s-三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯基-s-三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(3-溴-4-甲氧基)苯乙烯基-s-三吡、2,4-雙-三氯甲基-6-(2-溴-4-甲氧基)苯乙烯基-s-三吡、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基-二苯基硫醚、烷基化二苯甲酮、3,3',4,4'-四(t-丁基全氧基羰基)二苯甲酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-側氧基-2-丙烯氧基)乙基]溴化苯間銨內鹽(Benzene metanaminium bromide)、(4-苯甲醯基苄基)三甲基氯化銨、2-羥基-3-(4-苯甲醯基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烯氯化銨(Aminium chloride)一水鹽、萘磺醯氯(Naphthalenesulfonyl chloride)、喹啉磺醯氯(Quinoline sulfonyl chloride)、N-苯硫基吡啶酮、苯并(Benz)噻唑二硫化物、三苯基膦、四溴化碳、三溴苯基砒等。此等之光自由基聚合起始劑(C)可單獨或組合2種以上使用。

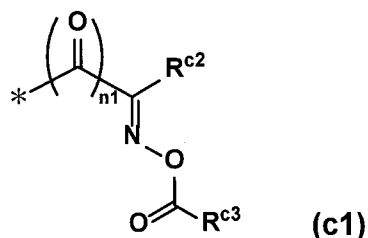
從感度良好的點來看，作為光自由基聚合起始劑(C)，較佳為肪酯系光聚合起始劑。

【0177】光自由基聚合起始劑(C)當中，以感光性樹脂組成物之感度的點來看，較佳為肪酯化合物。

作為肪酯化合物，較佳為具有下述式(c1)表示之部分構造的化合物。

【0178】

【化39】



【0179】式(c1)中，n1為0或1。R^{c2}為一價之有機基。R^{c3}為氫原子、可具有取代基之碳原子數1以上20以下之脂肪族烴基，或可具有取代基之芳基。*為鍵結部。

【0180】在感光性樹脂組成物中之光自由基聚合起始劑(C)的含量，只要感光性樹脂組成物具有所期望的光微影特性，並未特別限定。在樹感光性樹脂組成物中之光自由基聚合起始劑(C)的含量，通常而言，相對於樹脂(A)的質量、與單體化合物(B)的質量的合計100質量份，較佳為0.01質量以上20質量份以下，更佳為0.1質量份以上15質量份以下，再更佳為1質量份以上10質量份以下。

【0181】

<溶媒(S)>

感光性樹脂組成物以塗佈性的調整的目的等，通常包

含溶媒(S)。溶媒(S)的種類只要能良好地溶解樹脂(A)或其他成分，則並未特別限定。作為溶媒(S)，通常使用有機溶媒。

【0182】從樹脂(A)的溶解性良好的點來看，作為溶媒(S)之具體例，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、六甲基磷醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基異丁酸醯胺、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,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁基醯胺、N,N-二甲基丙烯脲等之含氮極性溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、二異丁基酮、環戊酮、環己酮及異佛爾酮等之酮類； γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、 γ -己內酯、 ϵ -己內酯、 α -甲基- γ -丁內酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸-n-丙酯、乙酸-n-丁酯、乙酸異丁酯、乙酸異戊酯、甲酸-n-戊酯、丙酸-n-丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸-n-丁酯、甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸-n-丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯、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、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸-n-丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-側氧基丁酸甲酯、2-側氧基丁酸乙酯、丙二醇單

甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯等之酯類；二丙酮醇，及3-甲基-3-甲氧基丁醇等之醇類；乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單-n-丁基醚、二乙二醇二甲基醚等之甘醇醚類；苯甲醚等之芳香族醚類；二噁烷及四氫呋喃等之環狀醚類；碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯等之環狀酯類；苯甲醚、甲苯及二甲苯等之芳香族溶媒；檸檬烯等之脂肪族烴類；二甲基亞砷等之亞砷類。

【0183】溶媒(S)的使用量若可調製均一之液狀的感光性樹脂組成物，則並未特別限定。感光性樹脂組成物可為懸濁液，亦可為溶液，較佳為溶液。通常而言，溶媒(S)係以感光性樹脂組成物之固體成分濃度較佳為成為15質量%以上50質量%以下，更佳為成為20質量%以上45質量%以下的方式使用。

【0184】

<其他成分>

感光性樹脂組成物如有必要，可含有以上說明之成分以外的各種添加劑。作為添加劑，可列舉著色劑、分散劑、增感劑、密著促進劑、阻聚劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、阻凝聚劑、消泡劑、界面活性劑、醯亞胺化促進劑、作為密著性提昇劑之含氮雜環化合物及矽烷耦合劑等。又，感光性樹脂組成物如有必要，可包含各種填充材

料或強化材。

【0185】作為增感劑，可使用公知之化合物。作為增感劑，例如可列舉雙(二甲基胺基)二苯甲酮、雙(二乙基胺基)二苯甲酮、二乙基硫雜蒽酮、N-苯基二乙醇胺、N-苯基甘胺酸、7-二乙基胺基-3-苯甲醯基香豆素、7-二乙基胺基-4-甲基香豆素、N-苯基嗎啉及此等之衍生物。

【0186】作為阻聚劑，可使用公知之化合物。作為阻聚劑，例如可列舉具有酚性羥基之化合物，或亞硝基化合物、N-氧化物化合物、醌化合物、N-氧基化合物及啡噻吡化合物等。更具體而言，作為阻聚劑，較佳為Irganox1010、Irganox1035、Irganox1098、Irganox1135、Irganox245、Irganox259、Irganox3114、(皆為BASF日本公司製)、2,6-二-tert-丁基-p-甲酚及4-甲氧基酚，更佳為Irganox1010、2,6-二-tert-丁基-p-甲酚及4-甲氧基酚。

【0187】感光性樹脂組成物包含光自由基聚合起始劑(C)時，以兼備感光性樹脂組成物優異之顯影性、與良好之抗氧化效果的觀點來看，阻聚劑的使用量相對於樹脂(A)的質量，較佳為0.005質量%以上1質量%以下，更佳為0.01質量%以上0.5質量%以下，再更佳為0.03質量%以上0.3質量%以下。

【0188】含氮雜環化合物藉由配位在金屬表面並安定化，提昇相對於使用感光性樹脂組成物所形成之樹脂膜的金屬表面的密著性。作為含氮雜環化合物，可使用公知之化合物。作為含氮雜環化合物，例如可列舉咪唑、吡唑、

吡啶、咪唑、三唑、吡啶啉、吡啶烷、四唑、吡啶、哌啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、氰脲酸、異氰脲酸及該等之衍生物。從與金屬之配位性的觀點來看，作為較佳為含氮雜環化合物之具體例，可列舉1H-苯并三唑、4-甲基-1H-甲基苯并三唑、5-甲基-1H-甲基苯并三唑、4-羧基-1H-甲基苯并三唑及5-羧基-1H-甲基苯并三唑等之三唑類，或1H-四唑、5-甲基-1H-四唑及5-苯基-1H-四唑等之三唑類。

【0189】從兼備感光性樹脂組成物優異之顯影性、與對使用感光性樹脂組成物所形成之聚醯亞胺樹脂膜的基板等之密著性的提昇的觀點來看，含氮雜環化合物的使用量相對於樹脂(A)的質量，較佳為0.01質量%以上5質量%以下，更佳為0.05質量%以上3質量%以下。

【0190】藉由將矽烷耦合劑摻合在感光性樹脂組成物，可提昇相對於使用感光性樹脂組成物所形成之樹脂膜的基板等之密著性。作為矽烷耦合劑，可使用公知之化合物。作為矽烷耦合劑，例如可列舉3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、2-(環氧環己基)三乙氧基矽烷、參(3-三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、參(3-三乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、3-胺基丙基三甲氧基矽烷與酸酐的反應物、3-

胺基丙基三乙氧基矽烷與酸酐的反應物等。

作為與3-胺基丙基三甲氧基矽烷或3-胺基丙基三乙氧基矽烷反應之酸酐，可列舉琥珀酸酐、馬來酸酐、納迪克酸酐、3-羥基鄰苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐及4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐等。

【0191】矽烷耦合劑的使用量相對於樹脂(A)的質量，較佳為0.01質量%以上10質量%以下。

【0192】藉由將界面活性劑摻合在感光性樹脂組成物，提昇感光性樹脂組成物之塗佈性，且提昇與感光性樹脂組成物之基板的濕潤性。作為界面活性劑，可使用公知之化合物。作為界面活性劑，例如可列舉氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑及聚矽氧系界面活性劑等。

【0193】界面活性劑的使用量相對於樹脂(A)的質量，較佳為0.001質量%以上1質量%以下。

【0194】聚合性樹脂(A)可藉由加熱變換成聚醯亞胺樹脂。因此，感光性樹脂組成物可含有環化促進劑。環化促進劑係促進藉由聚醯胺樹脂的環化之聚醯亞胺樹脂的生成，該聚醯胺樹脂係包含源自可藉由聚醯胺酸或四羧酸二酐與醇類的反應合成之二羧酸化合物的構成單位。

感光性樹脂組成物包含環化促進劑時，使用感光性樹脂組成物，並藉由環化，生成聚醯亞胺樹脂，並且提昇所

形成之樹脂膜的機械特性或耐候信賴性。作為環化促進劑，係使用公知之熱鹼發生劑或熱酸發生劑。

【0195】 各種添加劑的使用量於不阻礙本發明之目的的範圍，並未特別限定。使用量對於未於上述之添加劑的使用量，相對於感光性樹脂組成物之固體成分的質量，若於例如0.001質量%以上60質量%以下之範圍內適當調整即可，較佳為0.01質量%以上5質量%以下。

【0196】

<感光性樹脂組成物之調製方法>

藉由將經以上說明之必須的成分、與如有必要之任意成分，分別均一混合成所期望的量，可調製感光性樹脂組成物。混合方法並未特別限定。以去除感光性樹脂組成物中之異物為目的，較佳為將感光性樹脂組成物藉由過濾器過濾。

【0197】

<<感光性乾薄膜>>

感光性乾薄膜具有基材薄膜、與形成在該基材薄膜的表面之感光性層。感光性層係由前述之感光性樹脂組成物所構成。

【0198】 作為基材薄膜，較佳為具有光透過性之薄膜。具體而言，雖可列舉聚苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜等，但以光透過性及斷裂強度之平衡優異的點來看，較佳為聚苯二甲酸乙二酯

(PET)薄膜。

【0199】藉由於基材薄膜上塗佈前述之感光性樹脂組成物，形成感光性層，製造感光性乾薄膜。

於基材薄膜上形成感光性層時，以使用塗抹器、棒塗機、線棒塗佈機、輥塗機、簾流式塗佈機等，於基材薄膜上乾燥後的膜厚較佳為成為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下，更佳為成為 $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下，特佳為成為 $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的方式，塗佈感光性樹脂組成物並使其乾燥。

【0200】感光性乾薄膜可於感光性層之上進一步具有保護薄膜。作為此保護薄膜，可列舉聚苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜等。

【0201】

《樹脂膜形成方法》

藉由具備將感光性樹脂組成物塗佈在基板上，形成塗佈膜之塗佈步驟、與

使塗佈膜乾燥，得到樹脂膜之乾燥步驟的方法，可形成包含前述之聚醯亞胺樹脂前驅體之樹脂膜。

【0202】作為基板，並未特別限定，可使用以往公知之基板，例如可例示電子零件用之基板，或對此形成指定的配線圖型之基板等。作為基板，亦可使用矽板或玻璃基板等。

【0203】藉由將液狀之感光性樹脂組成物塗佈在基板上，成為塗佈膜後，從被塗佈之感光性樹脂組成物，去除

溶媒，形成所期望之膜厚的塗佈膜。塗佈膜的厚度雖並未特別限定，但較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下，最佳為 $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。

【0204】作為對基板上之感光性樹脂組成物之塗佈方法，可採用旋塗法、狹縫塗佈法、輥塗法、絲網印刷法、塗抹器法等之方法。

【0205】使塗佈在基板上之感光性樹脂組成物乾燥之方法，並未特別限定。較佳為乾燥係藉由加熱進行。乾燥時的加熱條件，雖因感光性樹脂組成物中之各成分的種類、摻合比例、塗佈膜厚等而異，但通常為於 70°C 以上 200°C 以下，較佳為於 80°C 以上 150°C 以下，為2分鐘以上120分鐘以下左右。

如以上般進行，形成包含前述之聚醯亞胺樹脂前驅體之樹脂膜。

【0206】

《被圖型化之樹脂膜的形成方法》

藉由包含將前述之感光性樹脂組成物塗佈在基板上，形成塗佈膜之塗佈步驟、與

對塗佈膜位置選擇性照射活性光線或放射線，進行曝光之曝光步驟、與

顯影曝光後之塗佈膜，得到被圖型化之樹脂膜之顯影步驟的方法，形成被圖型化之樹脂膜。被圖型化之樹脂膜

包含前述之聚醯亞胺樹脂前驅體。

【0207】基板、與感光性樹脂組成物之塗佈方法，對於樹脂膜形成方法係如前述。

成為塗佈基板上之感光性樹脂組成物，通常藉由乾燥，而成為塗佈膜。使塗佈在基板上之感光性樹脂組成物乾燥之方法，並未特別限定。較佳為乾燥藉由加熱進行。乾燥時之加熱條件雖因感光性樹脂組成物中之各成分之種類、摻合比例、塗佈膜厚等而異，但通常為70℃以上200℃以下，較佳為於80℃以上150℃以下，為2分鐘以上120分鐘以下左右。

【0208】對於如上述般進行所形成之塗佈膜，位置選擇性照射活性光線或放射線，進行曝光。一選擇性之曝光，通常透過指定之圖型的遮罩，藉由位置選擇性照射活性光線或放射線，例如波長為300nm以上500nm以下之紫外線或可見光線進行。

【0209】作為放射線之線源，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、氬氣雷射等。又，於放射線中包含微波、紅外線、可見光線、紫外線、X光、 γ 線、電子束、質子束、中子束、離子束等。放射線照射量雖因樹脂膜形成感光性樹脂的組成或感光性層的膜厚等而異，但例如為超高壓水銀燈使用時，為100mJ/cm²以上10000mJ/cm²以下。

【0210】接著，藉由將被曝光之塗佈膜依照以往所知

之方法顯影，溶解、去除不需要的部分，形成圖型化成指定的形狀之樹脂膜。此時，使用因應感光性樹脂組成物所包含之成分的顯影液。前述之聚醯亞胺樹脂前驅體為具有如羧基之鹼可溶性基的樹脂時，作為顯影液，可使用鹼性水溶液。又，作為顯影液，可使用前述之溶媒(S)。

【0211】 作為鹼顯影液，可使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、*n*-丙基胺、二乙基胺、二-*n*-丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨(氫氧化四甲基銨)、四乙基氫氧化銨、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜聯環[5,4,0]-7-十一烯、1,5-二氮雜聯環[4,3,0]-5-壬烷等之鹼類的水溶液。又，亦可於上述鹼類的水溶液，將適當量添加甲醇、乙醇等之水溶性有機溶媒或界面活性劑之水溶液作為顯影液使用。

【0212】 顯影時間雖因感光性樹脂組成物之組成或塗佈膜的膜厚等而異，但通常為1分鐘以上30分鐘以下之間。顯影方法可為充液法、浸漬法、槳法、噴灑顯影法等之任一者。

【0213】 顯影後如有必要將洗淨於30秒以上90秒以下之間進行，使用氣槍或烤箱等，使被圖型化之樹脂膜乾燥。如此進行，於基板的表面上，形成有以所期望的形狀圖型化之樹脂膜。對於洗淨溶劑，並未特別限定。作為一例，作為經鹼顯影時之洗淨溶劑，可使用水或醇類等。在

溶媒(S)顯影時，於不引起溶劑效應(Solvent shock)的範圍，可使用溶媒(S)。

【0214】包含在樹脂膜之聚醯亞胺樹脂前驅體可藉由加熱醯亞胺化。因此，顯影後，如有必要可藉由對於被顯影之塗佈膜，實施烘烤，可醯亞胺化樹脂膜中之聚醯亞胺樹脂前驅體。將聚醯亞胺樹脂前驅體藉由加熱，變換成聚醯亞胺樹脂的條件，係如前述。又，烘烤以防止樹脂膜的氧化，得到機械特性良好之樹脂膜的觀點來看，較佳為於氮或氬氣等之惰性氣體環境下進行。

【0215】如上述般進行所形成之被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜，適合作為例如半導體裝置之絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜，或在觸控面板噴灑或有機電場發光顯示面板等之絕緣膜或保護膜使用。由於前述之感光性樹脂組成物係解析性良好，故如上述般進行所形成之被圖型化之樹脂膜，可優選作為尤其在三次元實裝裝置之再配線層用層間絕緣膜等使用。

又，如上述般進行所形成之被圖型化之樹脂膜，亦可適合作為電子用之光阻、電鍍(Galvanic)(電解)阻劑、蝕刻阻劑、焊頂阻劑等使用。

進而，如上述般進行所形成之被圖型化之樹脂膜係與亦可使用在膠版面或螢幕版面等之版面的製造、蝕刻成形零件時之蝕刻遮罩的形成、電子零件，尤其是在微電子零件之保護漆及介電層的製造等。

[實施例]

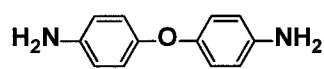
【0216】以下，雖將本發明藉由實施例詳細說明，但本發明之範圍並非被限定於此等之實施例。

【0217】

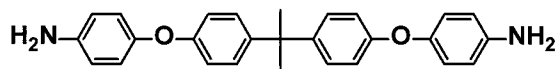
[實施例1~15及比較例1~3]

在實施例及比較例，係使用下述之DA1~DA4作為二胺化合物。

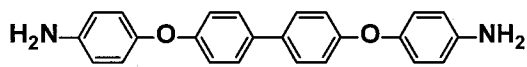
【化40】



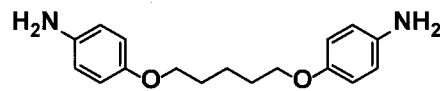
DA1



DA2



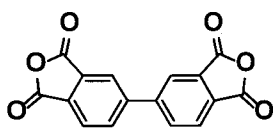
DA3



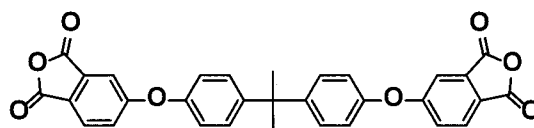
DA4

【0218】在實施例及比較例，係使用下述之TC1~TC3作為四羧酸二酐。

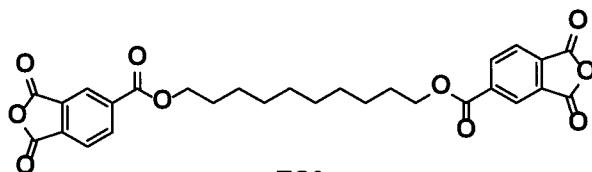
【化41】



TC1



TC2



TC3

【0219】在實施例及比較例，對於與四羧酸二酐反應之醇，係使用以下之Alc1~Alc8。

Alc1 : 2-羥基丁基甲基丙烯酸酯(共榮公司製、LIGHT ESTER HOB(N))

Alc2 : 甘油 -1,3-二甲基丙烯酸酯(共榮公司製、LIGHT ESTER G-10IP)

Alc3 : 3-苯氧基-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯(和光純藥製)

Alc4 : 2-羥基丁基丙烯酸酯(共榮公司製、LIGHT ACRYLATE HOB-A)

Alc5 : 甘油 -1,3-二丙烯酸酯(東亞合成製、Aronix M-920)

Alc6 : 3-苯氧基-2-羥基丙基丙烯酸酯(東京化成工業製)

Alc7 : 1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯(新菱製)

Alc8 : 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(東京化成工業製)

【0220】

(二羧酸之製造)

將表1所記載之種類的四羧酸二酐0.1莫耳溶解在表1所記載的量之N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。於所得之溶液加入表1所記載之種類的醇0.2莫耳、與吡啶15.8g(0.2莫耳)、與二甲基胺基吡啶2.4g(0.02莫耳)。接著，將溶液於40℃攪拌16小時，得到四羧酸二酐與醇的反應物之二羧酸。

【0221】

(聚醯亞胺樹脂前驅體之製造)

將包含所得之二羧酸0.1莫耳的溶液冷卻至0℃。於經冷卻之溶液，分別滴下二環己基碳二亞胺43.3(0.21莫耳)溶解在NMP40g之縮合劑溶液、與表1所記載之種類的二胺化合物0.1莫耳溶解在NMP40g之二胺溶液。

滴下結束後，將所得之反應液以室溫攪拌4小時，縮合二羧酸與二胺化合物。

反應結束後，於反應液加入甲醇1.92g。將沉澱之副生物藉由過濾去除後，將包含聚醯亞胺樹脂前驅體之濾液滴下至大量之異丙基醇水溶液中。滴下後，藉由異丙基醇中水溶液中所析出之聚醯亞胺樹脂前驅體過濾回收。將被回收之析出物藉由異丙基醇洗淨3次。減壓乾燥洗淨後之析出物，得到各實施例及比較例之聚醯亞胺樹脂前驅體。

【0222】將所得之聚醯亞胺樹脂以成為濃度30質量%的方式，溶解在 γ -丁內酯。於所得之溶液，加入對於聚醯亞胺樹脂前驅體的質量，為5質量%之光自由基聚合起始劑(Irgacure OXE-02、BASF日本公司製)、與相對於聚醯亞胺樹脂前驅體的質量，為0.05質量%之阻聚劑(Irganox 1010、BASF日本公司製)、與相對於聚醯亞胺樹脂前驅體的質量，為0.02質量%之界面活性劑(POLYFLOW No.77、共榮社化學公司製)、與相對於聚醯亞胺樹脂前驅體的質量，為3質量%之矽烷耦合劑(N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)鄰苯二甲酸醯胺)，而得到各實施例及各比較例之感光性樹脂組成物。

【0223】對於在各實施例及各比較例所得之聚醯亞胺樹脂前驅體，將於前述之方法求出之醯亞胺基濃度記於表1。

又，使用所得之感光性樹脂組成物，形成聚醯亞胺樹脂膜，並依照以下之方法，評估所得之聚醯亞胺樹脂膜之介電正切、與耐藥品性。

將此等之評估結果記於表1。

【0224】

<介電正切評估>

將感光性樹脂組成物於矽晶圓上藉由旋塗機塗佈後，將感光性樹脂組成物之薄膜於90℃烘烤240秒。將經烘烤之塗佈膜使用高壓水銀燈，以累積光量2000mJ/cm²曝光。將曝光後之膜在氮氣烘箱(Inert oven)，於氮環境下，將溫度以5℃/分鐘的昇溫速度昇溫至230℃，並在同溫度加熱塗佈膜1小時。下降至溫度100℃為止時，藉由取出晶圓，於濃度2質量%之氫氟酸水溶液浸漬5分鐘～30分鐘，從晶圓剝離樹脂膜，得到聚醯亞胺樹脂膜。剝離後之樹脂膜的膜厚為10μm。

【0225】將所得之薄膜的介電正切(tanδ)以電子情報通信學會之信學技報 vol. 118, no. 506, MW2018-158, pp. 13-18, 2019年3月 「關於藉由感光性絕緣薄膜的圓筒空腔諧振器法之毫米波雜介電常數評估之檢討」(高萩耕平(宇都宮大學)、海老澤和明(東京應化工業股份有限公司)、古

神義則(宇都宮大學)、清水隆志(宇都宮大學))所記載之方法測定。使用網路分析儀HP8510C(Keysight公司製)，以空腔諧振器法，並以室溫25℃、濕度50%、頻率36GHz、樣品厚度10 μ m的條件測定。根據介電正切的測定值，依照以下之基準，進行介電正切的評估。

◎：介電正切為0.07以下。

○：介電正切值超過0.07且為0.01以下。

x：介電正切值超過0.01。

【0226】

<耐藥品性評估>

將感光性樹脂組成物於矽晶圓上藉由旋塗機塗佈後，將感光性樹脂組成物之薄膜於90℃烘烤240秒。將經烘烤之塗佈膜使用高壓水銀燈，以累積光量2000mJ/cm²曝光。將曝光後之膜在氮氣烘箱(Inert oven)，於氮環境下，將溫度以5℃/分鐘的昇溫速度昇溫至230℃，並在同溫度加熱塗佈膜1小時。下降至溫度100℃為止時，藉由取出晶圓。將此晶圓割斷成5cm平方之試驗片於濃度30質量%之硫酸水溶液，浸漬25℃60分鐘。確認浸漬後之試驗片的外觀之來自浸漬前之試驗片的外觀之變化的有無。

【0227】進而，藉由以下之方法，確認實施例之感光性樹脂組成物之光微影特性。

將所得之實施例1~15之感光性樹脂組成物藉由旋塗機，塗佈在形成銅濺鍍膜之矽晶圓上。然後，將由感光性

樹脂組成物所構成之膜於 80℃ 烘烤 300 秒，而得到膜厚 12 μm 之塗佈膜。對於塗佈膜，透過可形成開口徑 50 μm 的通孔之負型遮罩，使用 ghi 線曝光機 (Ultra Tech 製)，以 2000 mJ/cm^2 、Focus 0 μm 進行曝光。將被曝光之塗佈膜於環戊酮浸漬 120 秒，進行顯影，形成具有 50 μm 之通孔的被圖型化之樹脂膜。將所得之樹脂膜在氮氣烘箱 (Inert oven)，於氮環境下，將溫度以 5℃ / 分鐘的昇溫速度昇溫至 230℃，並在同溫度，加熱塗佈膜 1 小時。藉由將溫度下降至 100℃ 時，取出晶圓，得到圖型化在基板上之經醯亞胺化之樹脂膜。

【 0228 】

[表1]

	二羧酸				二胺化合物		醯亞胺基 濃度	介電 正切	耐藥品性
	四羧酸 二酐		醇	NMP 使用量					
	種類	莫耳數			種類	g	種類	莫耳數	質量%
實施例 1	TC1/ TC2	0.07/ 0.03	Alc1	90	DA1/ DA2	0.04/ 0.06	21.5	○	○
實施例 2	TC1/ TC2	0.07/ 0.03	Alc2	90	DA1/ DA2	0.04/ 0.06	21.5	○	○
實施例 3	TC1/ TC2	0.07/ 0.03	Alc3	90	DA1/ DA2	0.04/ 0.06	21.5	○	○
實施例 4	TC1/ TC2	0.07/ 0.03	Alc7	90	DA1/ DA2	0.04/ 0.06	21.5	○	○
實施例 5	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc1	110	DA3	0.1	18.9	◎	○
實施例 6	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc2	110	DA3	0.1	18.9	◎	○
實施例 7	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc3	110	DA3	0.1	18.9	◎	○
實施例 8	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc7	110	DA3	0.1	18.9	◎	○
實施例 9	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc1	100	DA3/ DA4	0.08/ 0.02	19.3	◎	○
實施例 10	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc2	100	DA3/ DA4	0.08/ 0.02	19.3	◎	○
實施例 11	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc3	100	DA3/ DA4	0.08/ 0.02	19.3	◎	○
實施例 12	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc7	100	DA3/ DA4	0.08/ 0.02	19.3	◎	○
實施例 13	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc4	110	DA3	0.1	18.9	◎	○
實施例 14	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc5	110	DA3	0.1	18.9	◎	○
實施例 15	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc6	110	DA3	0.1	18.9	◎	○
比較例 1	TC1	0.1	Alc8	40	DA1	0.1	30.5	×	○
比較例 2	TC2	0.1	Alc8	140	DA2	0.1	15.6	○	×
比較例 3	TC1/ TC3	0.05/ 0.05	Alc8	110	DA3	0.1	18.9	◎	×

【0229】根據實施例，瞭解到將組合第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵所得之醇、與四羧酸二酐反應而得的反應物也就是二羧酸，與二胺化合物縮合而得到聚醯亞胺樹脂前驅體，再使用該聚醯亞胺樹脂前驅體所形成之聚醯亞胺樹脂膜，顯示低介電正切，且耐藥品性亦優異。

另一方面，根據比較例，瞭解到將組合第一級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵所得之2-羥基乙基甲基丙烯酸酯 (Alc8)、與四羧酸二酐反應而得的反應物也就是二羧酸，與二胺化合物縮合而得到聚醯亞胺樹脂前驅體，再使用該聚醯亞胺樹脂前驅體所形成之聚醯亞胺樹脂膜，係介電特性及耐藥品性之至少一者劣化。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚醯亞胺樹脂前驅體，其係聚合二胺化合物、與四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸的聚醯亞胺樹脂前驅體，其特徵為

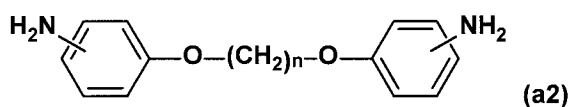
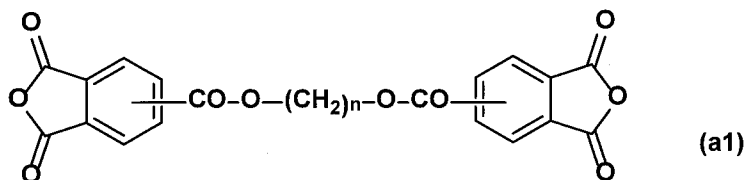
前述醇類包含醇 I，亦可包含醇 II，

前述醇 I 係組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵，

前述醇 II 為前述醇 I 以外之其他醇，

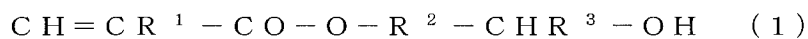
前述醇 I 及前述醇 II 不相當於具有含 2 個以上乙烯性不飽和鍵的基或含 1 個(甲基)丙烯醯胺基的基之醇類；並且

前述聚醯亞胺樹脂前驅體包含源自下述式(a1)表示之四羧酸二酐之源自前述羧酸的構成單位，及/或源自下述式(a2)表示之二胺化合物的構成單位，



(式(a1)及(a2)中，n為1以上之整數)。

【請求項 2】如請求項 1 之聚醯亞胺樹脂前驅體，其中，前述醇 I 係選自下述式(1)表示之化合物及下述式(2)表示之化合物中之至少 1 種，



(式(1)中，R¹為氫原子或甲基，R²係與酯鍵中之氧原

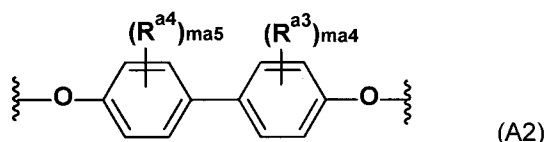
子藉由 C-O 鍵鍵結，與鍵結 R³之碳原子藉由 C-C 鍵鍵結之 2 價之有機基，R³係與鍵結 R³之碳原子藉由 C-C 鍵鍵結之 1 價之有機基，R²與 R³可鍵結形成環，

式(2)中，R¹為氫原子或甲基，R⁴係與酯鍵中之氧原子藉由 C-O 鍵鍵結，與式(2)中之羥甲基藉由 C-C 鍵鍵結之 2 價之有機基)。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之聚醯亞胺樹脂前驅體，其中，藉由下述式算出之醯亞胺基濃度為 23 質量% 以下，

醯亞胺基濃度(%) = $140 / \{ (\text{源自前述二羧酸之單位的平均分子量}) + (\text{源自前述二胺化合物之單位的平均分子量}) - 18 \times 2 \} \times 100$ 。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之聚醯亞胺樹脂前驅體，其中，源自前述二胺化合物之構成單位具有下述式(A2)表示之部分構造，



(式(A2)中，R^{a3}及 R^{a4}分別獨立為碳原子數 1 以上 4 以下之烷基、碳原子數 1 以上 4 以下之烷氧基或鹵素原子，ma₄ 及 ma₅ 分別獨立為 0 以上 4 以下之整數)。

【請求項 5】一種聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法，其係聚合二胺化合物、與四羧酸二酐與醇類的反應物之二羧酸而成之聚醯亞胺樹脂前驅體之製造方法，其特徵為

前述醇類包含醇 I，亦可包含醇 II，

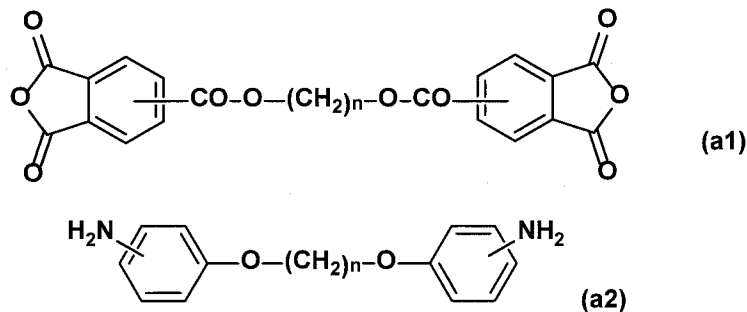
前述醇 I 係組合具有第二級羥基、與乙烯性不飽和雙

鍵，或組合具有羥甲基、與乙烯性不飽和雙鍵，

前述醇 II 為前述醇 I 以外之其他醇，

前述醇 I 及前述醇 II 不相當於具有含 2 個以上乙烯性不飽和鍵的基或含 1 個(甲基)丙烯醯胺基的基之醇類；並且

前述聚醯亞胺樹脂前驅體包含源自下述式 (a1) 表示之四羧酸二酐之源自前述羧酸的構成單位，及/或源自下述式 (a2) 表示之二胺化合物的構成單位，



(式 (a1) 及 (a2) 中， n 為 1 以上之整數)。

【請求項 6】一種感光性樹脂組成物，其係包含聚合性樹脂 (A)、與光自由基聚合起始劑 (C)、與溶媒 (S)，前述聚合性樹脂 (A) 為如請求項 1~4 中任一項之前述聚醯亞胺樹脂前驅體。

【請求項 7】一種被圖型化之樹脂膜之製造方法，其係包含於基板上，塗佈如請求項 6 之感光性樹脂組成物，形成塗佈膜、與位置選擇性曝光前述塗佈膜、與顯影被曝光之前述樹脂膜。

【請求項 8】一種被圖型化之聚醯亞胺樹脂膜之製造方法，其係包含藉由加熱藉由如請求項 7 之製造方法所製造之前述被圖型化之樹脂膜，生成源自前述聚醯亞胺樹脂

前驅體之聚醯亞胺樹脂。