202344613

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202344613 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：112106016 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C08L79/08	*(2006.01)*	*C08K5/19*	*(2006.01)*
C08K5/20	*(2006.01)*	*C08K5/33*	*(2006.01)*
C08K5/3432	*(2006.01)*	*C08K5/3435*	*(2006.01)*
C08K5/375	*(2006.01)*	*C08K5/56*	*(2006.01)*
B32B15/08	*(2006.01)*	*G03F7/004*	*(2006.01)*
G03F7/027	*(2006.01)*	*G03F7/031*	*(2006.01)*
G03F7/037	*(2006.01)*	*G03F7/038*	*(2006.01)*
H05K3/28	*(2006.01)*	*C07C225/06*	*(2006.01)*
C07C235/14	*(2006.01)*	*C07C235/84*	*(2006.01)*
C07D211/16	*(2006.01)*	*C07D211/22*	*(2006.01)*
C07D213/06	*(2006.01)*	*C07D405/14*	*(2006.01)*

(30)優先權：2022/02/25 日本 2022-028219

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：浅川大輔 ASAKAWA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 153 頁

(54)名稱

樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件、以及化合物

(57)摘要

一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件，前述樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；鹼產生劑，具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基；及光聚合起始劑。

【發明摘要】

【中文發明名稱】　樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件、以及化合物

【中文】

一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件，前述樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；鹼產生劑，具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及2個以上的聚合性基；及光聚合起始劑。

【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】 樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件、以及化合物

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件、以及化合物。

【先前技術】

【0002】 現代在各式各樣的領域中，利用由含有樹脂之樹脂組成物製造之樹脂材料。

例如，聚醯亞胺等環化樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此用於各式各樣的用途。作為上述用途，沒有特別限定，以安裝用半導體元件為例，可舉出絕緣膜或密封件的材料、或作為保護膜的利用。又，還用作可撓性基板的基膜或覆蓋層等。

【0003】 例如，在上述用途中，聚醯亞胺等環化樹脂以含有聚醯亞胺前驅物等環化樹脂的前驅物之樹脂組成物的形態使用。

將這樣的樹脂組成物例如藉由塗布等適用於基材而形成感光膜，然後依據需要進行曝光、顯影、加熱等，藉此能夠在基材上形成硬化物。

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

由於樹脂組成物能夠藉由公知的塗布方法等適用，因此可以說例如，適用所適用之樹脂組成物時的形狀、大小、適用位置等設計的自由度高等，製造上的適應性優異。除了聚醯亞胺等環化樹脂所具有之高性能以外，還從這樣的製造上的適應性優異的觀點而言，更加期待上述樹脂組成物的產業上的應用發展。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載了一種硬化性樹脂組成物，其含有（A）鹼溶性樹脂、（B）共聚物樹脂、（C）產生自由基及鹼之光聚合起始劑、（D）環氧樹脂及（E）黑色著色劑，其特徵為，上述（A）鹼溶性樹脂含有（A1）含羧基之醯亞胺樹脂，相對於上述硬化性樹脂組成物的固體成分總質量，上述（E）黑色著色劑的含量為 1.0 質量%以上。

例如，在專利文獻 2 中記載了一種感光性樹脂組成物，其含有鹼產生劑以及高分子前驅物，前述鹼產生劑藉由電磁波的照射而產生鹼，其特徵為，在 1 個分子中具有 1 個以上的反應性環狀醚基及/或反應性環狀硫醚基作為取代基，前述高分子前驅物藉由鹼性物質或藉由在鹼性物質的存在下加熱來促進對最終生成物的反應。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2020-148815 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2012-092329 號公報

【0006】 在用於得到硬化物的樹脂組成物中，期待所得到之硬化物的斷裂伸長率優異。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的為提供一種能夠得到斷裂伸長率優異的硬化

物之樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、含有上述硬化物之積層體、上述硬化物之製造方法、上述積層體之製造方法、包括上述積層體之製造方法之半導體元件之製造方法、及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件；以及提供新型化合物。

【0008】 以下示出本發明的代表性的實施態樣的例子。

＜1＞一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

鹼產生劑，具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基；及

光聚合起始劑。

＜2＞如＜1＞所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基、脲基及四級銨基組成的群組中之至少一個以上的基。

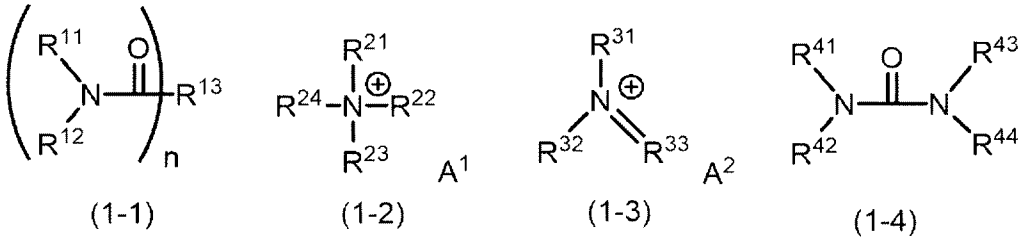
＜3＞一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑；及

光聚合起始劑。

[化學式 1]



(1-1) (1-2) (1-3) (1-4)

式（1-1）中，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{11} 及

R^{12} 可以鍵結而形成環結構，n 表示 1 以上的整數，R^{13} 表示 1 價有機基，滿足下述條件 1 及條件 2 的至少 1 個。

條件 1：n 個 R^{11} 及 n 個 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基

條件 2：R^{13} 具有合計 2 個以上的聚合性基

式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{21}～R^{24} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^1 表示相對陰離子（counter anions）。

式（1-3）中，R^{31}～R^{33} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{31}～R^{33} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^2 表示相對陰離子。

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{41} 及 R^{42} 可以鍵結而形成環結構，R^{43} 及 R^{44} 可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44} 具有合計 2 個以上的聚合性基。

＜4＞如＜1＞至＜3＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

由上述鹼產生劑產生之鹼性化合物不具有聚合性基。

＜5＞如＜1＞至＜4＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑中所含有之聚合性基為加成聚合性的聚合性基或開環聚合性的聚合性基。

＜6＞如＜1＞至＜5＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑中所含有之聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基。

＜7＞如＜1＞至＜6＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑中所含有之聚合性基為（甲基）丙烯醯氧基。

<8>如<1>至<7>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑為非離子性化合物。

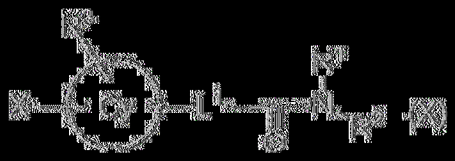
<9>一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（X）表示之化合物；及

光聚合起始劑。

[化學式 2]



式（X）中，R^1及R^2分別獨立地表示 1 價有機基，R^1及R^2可以鍵結而形成環結構，L^1表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

<10>如<1>至<9>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述環化樹脂的前驅物為聚醯亞胺前驅物。

<11>如<1>至<10>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述環化樹脂的前驅物具有聚合性基。

<12>如<1>至<11>之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

<13>一種硬化物，其使<1>至<12>之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

<14>一種積層體，其包含 2 層以上的由<13>所述之硬化物形成之層，且在由上述硬化物形成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

＜15＞一種硬化物之製造方法，其包括將＜1＞至＜12＞之任一項所述之樹脂組成物適用於基板上來形成膜之膜形成步驟。

＜16＞如＜15＞所述之硬化物之製造方法，其包括選擇性地對上述膜進行曝光之曝光步驟及使用顯影液對上述膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

＜17＞如＜15＞或＜16＞所述之硬化物之製造方法，其包括在 50～450℃對上述膜進行加熱之加熱步驟。

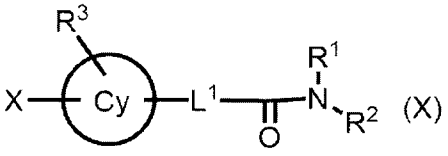
＜18＞一種積層體之製造方法，其包括＜15＞至＜17＞之任一項所述之硬化物之製造方法。

＜19＞一種半導體元件之製造方法，其包括＜15＞至＜17＞之任一項所述之硬化物之製造方法或＜18＞所述之積層體之製造方法。

＜20＞一種半導體元件，其包含＜13＞所述之硬化物或＜14＞所述之積層體。

＜21＞一種由下述式（X）表示之化合物。

[化學式 3]



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，提供一種能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物之

樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、含有上述硬化物之積層體、上述硬化物之製造方法、上述積層體之製造方法、包括上述積層體之製造方法之半導體元件之製造方法、及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件、以及新型化合物。

【實施方式】

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

在本說明書中，使用“～”這一記號表示之數值範圍係指將記載於“～”前後之數值分別作為下限值及上限值而包含之範圍。

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

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

在本說明書中，只要沒有特別說明，“曝光”不僅包含使用了光之曝光，亦包含使用了電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為曝光中所使用之光，可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”這兩者或其中任一者，“（甲基）丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”這兩

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

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

在本說明書中，總固體成分係指從組成物的總成分中去除溶劑之成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度為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，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為使用凝膠滲透層析法（GPC）法測量之值，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）例如能夠藉由使用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製造），並作為柱串聯連接使用保護柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000（以上，TOSOH CORPORATION 製造）而求出。又，只要沒有特別說明，該等分子量使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液來測量。但是，在溶解性低的情況等 THF 不適合作為洗提液之情況下，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，只要沒有特別說明，在 GPC 測量中的檢測中使用 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，在所關注之複數層中成為基準之層的上側或下側存在其他層即可。亦即，可以在成為基準之層與上述其他層之間進而夾有第 3 層或要件，且成為基準之層不需要與上述其他層相接。又，只要沒有特別說明，將層堆疊在基材

上之方向稱為“上”或在存在樹脂組成物層之情況下，將從其材料向樹脂組成物層之方向稱為“上”，並將其相反方向稱為“下”。另外，這樣的上下方向的設定係為了方便對本說明書進行說明，而在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦能夠與鉛直向上方向不同。

在本說明書中，只要沒有特別說明，組成物可以含有對應於該成分之 2 種以上的化合物作為組成物中所含有之各成分。又，只要沒有特別說明，組成物中的各成分的含量表示對應於該成分之所有化合物的合計含量。

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

在本說明書中，較佳的態樣的組合為更佳的態樣。

[0011]　（樹脂組成物）

本發明的第一態樣之樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；鹼產生劑（以下，亦稱為“第一特定化合物”），具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基；及光聚合起始劑。

本發明的第二態樣之樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑（以下，亦稱為“第二特定化合物”）；及光聚合起始劑。

[化學式 4]



式（1-1）中，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{11} 及 R^{12} 可以鍵結而形成環結構，n 表示 1 以上的整數，R^{13} 表示 1 價有機基，滿足下述條件 1 及條件 2 的至少 1 個。

條件 1：n 個 R^{11} 及 n 個 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基

條件 2：R^{13} 具有合計 2 個以上的聚合性基

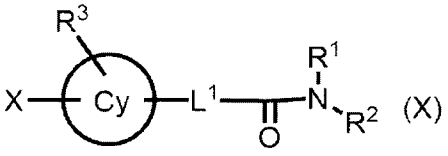
式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{21}～R^{24} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^1 表示相對陰離子。

式（1-3）中，R^{31}～R^{33} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{31}～R^{33} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^2 表示相對陰離子。

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{41} 及 R^{42} 可以鍵結而形成環結構，R^{43} 及 R^{44} 可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44} 具有合計 2 個以上的聚合性基。

【0012】 本發明的第三態樣之樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；由下述式（X）表示之化合物（以下，亦稱為“第三特定化合物”）；及光聚合起始劑。

[化學式 5]



(X)

式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3

表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

【0013】 在本發明中，只要沒有特別限定，亦可以將第一態樣之樹脂組成物、第二態樣之樹脂組成物及第三態樣之樹脂組成物統稱為“樹脂組成物”。

又，只要沒有特別限定，亦可以將對應於第一特定化合物、第二特定化合物及第三特定化合物中的任一者之鹼產生劑簡稱為“特定化合物”。

【0014】 本發明的樹脂組成物用於形成供於曝光及顯影之感光膜為較佳，用於形成供於曝光及使用含有有機溶劑之顯影液之顯影之膜為較佳。

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

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

又，本發明的樹脂組成物用於形成供於負型顯影之感光膜為較佳。

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

作為上述曝光的方法、上述顯影液、及上述顯影的方法，例如可使用在後述的硬化物之製造方法的說明中的曝光步驟中說明之曝光方法、在顯影步驟中說明之顯影液及顯影方法。

【0015】 依據本發明的樹脂組成物，能夠得到斷裂伸長率優異的硬化膜。

能夠得到上述效果之機制尚不明確，但推測如下。

【0016】 以往，在含有環化樹脂的前驅物之樹脂組成物中，使用聚合

性化合物及聚合起始劑，向所得到之硬化物中導入交聯結構，提高硬化物的耐藥品性。在此，為了增大硬化物中的交聯密度，研究了使用多官能聚合性化合物作為聚合性化合物。

然而，在使用多官能聚合性化合物之情況下，雖然能夠增大硬化物中的交聯密度，但有時環化樹脂的前驅物的環化反應受到阻礙，所得到之硬化物的斷裂伸長率下降。推測其原因為，藉由交聯結構，前驅物中的閉環反應部分的移動自由度下降、即使在使用鹼產生劑之情況下，藉由交聯結構，鹼性化合物的擴散受到抑制等。

然而，本發明中的特定化合物為具有 2 個以上的聚合性基且產生鹼性化合物之化合物。藉由使用這樣的化合物，能夠由在聚合後得到之聚合物產生鹼性化合物，能夠在膜中以接近均勻的狀態產生鹼性化合物，因此能夠有效地促進環化樹脂的前驅物的環化反應。其結果，推測能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物。

尤其，在特定化合物聚合後，例如在進行使用顯影液之顯影之情況下，聚合後的特定化合物成為高分子量且交聯結構，不易在顯影液中溶出，因此認為能夠增加環化時產生之鹼性化合物的量，其結果，能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物。

進而，如上所述，聚合後的特定化合物不易在顯影液中溶出，因此認為在範圍廣的顯影條件（例如，顯影液的種類、顯影時間、顯影溫度等）下能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物。亦即，認為在使用本發明的樹脂組成物，藉由包括曝光顯影之態樣得到硬化物之情況下，對顯影條件的穩健性較廣。

【0017】　此外，藉由將上述多官能聚合性化合物與光聚合起始劑同時

使用，能夠容易實施下述態樣：藉由曝光將多官能聚合性化合物聚合而顯影後，藉由加熱等進行環化樹脂的前驅物的環化反應。如此，藉由在不同的程序中實施基於曝光的聚合和基於加熱等的環化反應，能夠提高交聯密度和環化反應率這兩者。

亦即，認為依據本發明的樹脂組成物，能夠得到斷裂伸長率及耐藥品性這兩者優異的硬化物。

進而，特定化合物具有 2 個以上的聚合性基，因此如上所述，硬化物中的交聯密度亦增大。因此，認為由本發明的樹脂組成物得到之硬化物的耐藥品性亦優異。

【0018】　在此，在專利文獻 1 及 2 中未記載將環化樹脂的前驅物、特定化合物及光聚合起始劑全部含有之組成物。

【0019】　以下，對本發明的樹脂組成物中所含有之成分詳細地進行說明。

【0020】　＜特定樹脂＞

本發明的樹脂組成物含有環化樹脂的前驅物（特定樹脂）。

環化樹脂為在主鏈結構中含有醯亞胺環結構或噁唑環結構之樹脂為較佳。

在本發明中，主鏈表示在樹脂分子中相對最長的鍵結鏈。

作為環化樹脂，可舉出聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物係指藉由外部刺激發生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂，藉由熱發生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂為較佳，藉由熱發生閉環反應形成環結構而成為環化樹脂之樹脂為更佳。

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

亦即，本發明的樹脂組成物含有選自由聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑前驅物及聚醯胺醯亞胺前驅物組成的群組中之至少 1 種樹脂（特定樹脂）作為特定樹脂為較佳。

本發明的樹脂組成物含有聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂為較佳。

又，特定樹脂為具有聚合性基為較佳，含有自由基聚合性基為更佳。

在特定樹脂具有自由基聚合性基之情況下，本發明的樹脂組成物含有後述自由基聚合起始劑為較佳，含有後述自由基聚合起始劑且含有後述自由基交聯劑為更佳。進而，依據需要，能夠含有後述增感劑。由這樣的本發明的樹脂組成物形成例如負型感光膜。

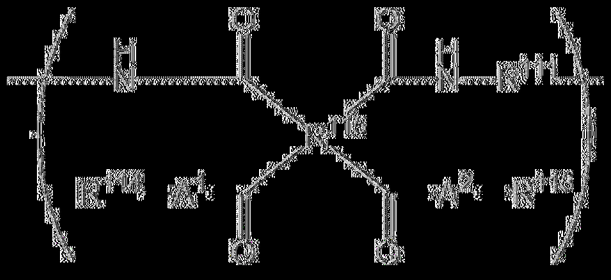
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

在特定樹脂具有酸分解性基之情況下，本發明的樹脂組成物含有後述光酸產生劑為較佳。由這樣的本發明的樹脂組成物形成例如作為化學增幅型之正型感光膜或負型感光膜。

[(0021)]　〔聚醯亞胺前驅物〕

本發明中使用之聚醯亞胺前驅物的種類等沒有特別限定，含有由下述式（2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 6]



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

【0022】 式（2）中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NH-，氧原子為較佳。

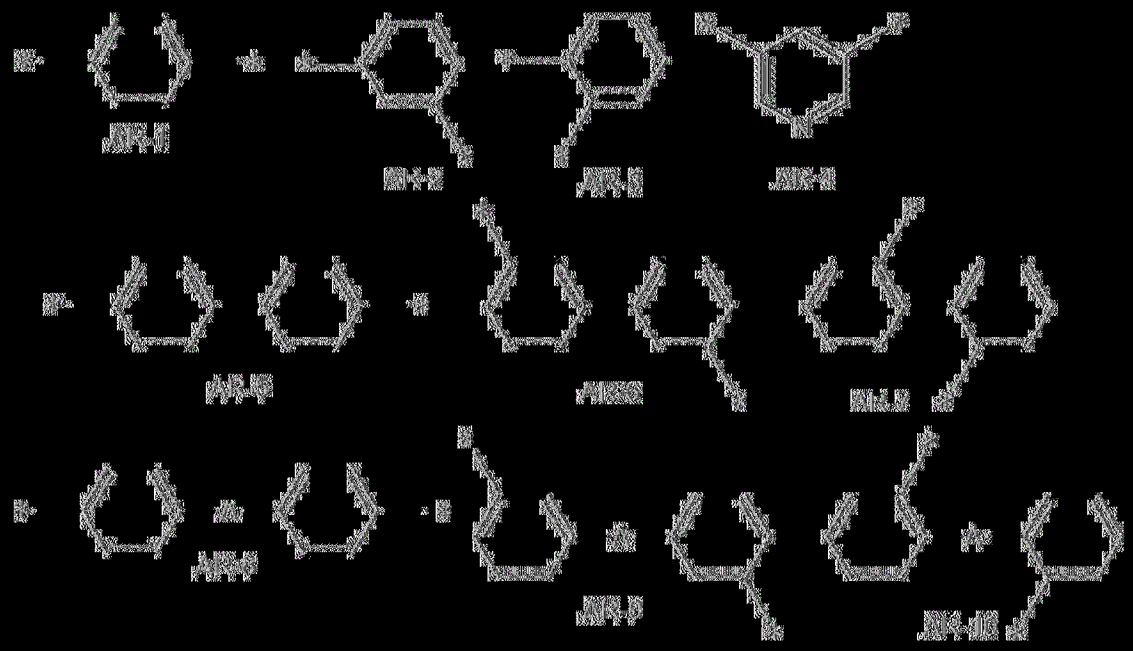
式（2）中的 R^{111} 表示 2 價有機基。作為 2 價有機基，可例示含有直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基之基，碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由它們的組合組成的基為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之基為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以經含有雜原子之基取代，上述環狀的脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以經含有雜原子之基取代。作為本發明的較佳的實施形態，可例示由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示之基，特佳為由-Ar-L-Ar-表示之基。但是，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為單鍵或可以經氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-、或由上述 2 個以上的組合組成的基。該等的較佳的範圍如上所述。

【0023】 R^{111} 由二胺衍生為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可舉出直鏈或支鏈脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

具體而言，包含碳數 2～20 的直鏈或支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等組合組成的基之二胺為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基之二胺為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以經含有雜原子之基取代，上述環狀的脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以經含有雜原子之基取代。作為含有芳香族基之基的例子，

可舉出下述芳香族基。

[0024] [化學式7]



式中，A表示單鍵或2價連結基，單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數1～10的脂肪族烴基、O-、C(=O)-、S-、SO_2-、NHCO或它們的組合中之基為較佳，單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數1～3的伸烷基、-O-、C(=O)-、S或SO_2中之基為更佳，CH_2-、O-、S-、SO_2-、$C(CF_3)_2$或$C(CH_3)_2$為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

[0025] 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、1,4-二胺基丁烷或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'-二甲基環己基甲烷或異佛爾酮二胺；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’-二胺基二苯基甲烷或 3,3’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基二苯碸或 3,3’-二胺基二苯碸、4,4’-二胺基二苯硫醚或 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）碸、雙（4-胺基-3-羥基苯基）碸、4,4’-二胺基對聯三苯、4,4’-雙（4-胺基苯氧基）聯苯、雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]碸、雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]碸、雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]碸、1,4-雙（4-胺基苯氧基）苯、9,10-雙（4-胺基苯基）蒽、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基二苯碸、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯基）苯、3,3’-二乙基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、9,9-雙（4-胺基苯基）-10-氫蒽、3,3’,4,4’-四胺基聯苯、3,3’,4,4’-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3-二羥基-4,4’-二胺基聯苯、9,9’-雙（4-胺基苯基）芴、4,4’-二甲基-3,3’-二胺基二苯碸、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基異丙苯或 2,5-二胺基異丙苯、2,5-二甲基對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷、2,7-二胺基芴、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙（4-胺基苯基）乙烷、二

胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、1,4-雙（4-胺基苯基）八氟丁烷、1,5-雙（4-胺基苯基）十氟戊烷、1,7-雙（4-胺基苯基）十四氟庚烷、2,2-雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-雙（三氟甲基）苯基]六氟丙烷、對雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）苯、4,4'-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4'-雙（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4'-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）二苯碸、4,4'-雙（3-胺基-5-三氟甲基苯氧基）二苯碸、2,2-雙[4-（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及 4,4'-二胺基四聯苯中之至少 1 種二胺。

【0026】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030～0031 段中記載之二胺（DA-1）～（DA-18）亦較佳。

【0027】 又，亦能夠較佳地使用國際公開第 2017/038598 號的 0032～0034 段中記載之在主鏈中具有 2 個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

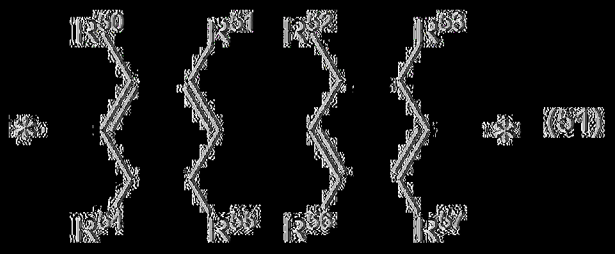
【0028】 從所得到之有機膜的柔軟性的觀點而言，R^{111} 由-Ar-L-Ar-表示為較佳。但是，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為可以經氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-、或由上述 2 個以上的組合組成的基。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以經氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-或-SO_2-為較佳。此處的脂肪族烴基為伸烷基為較佳。

【0029】 又，從 i 射線透過率的觀點而言，R^{111} 為由下述式（51）或

式（61）表示之2價有機基為較佳。尤其，從i射線透過率、容易獲得的觀點而言，由式（61）表示之2價有機基為更佳。

式（51）

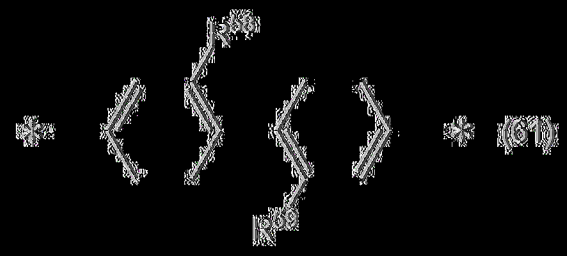
[化學式8]



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

作為R^{50}～R^{57}的1價有機基，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9]



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

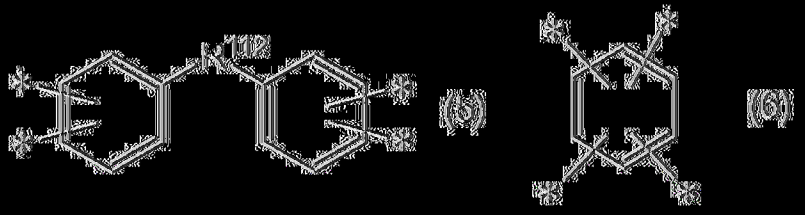
作為賦予式（51）或（61）的結構之二胺，可舉出2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙（三氟甲基）-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙（氟）-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基八氟聯苯等。該等可以使用1種或組合2種以上使用。

[0030] 式（2）中的R^{115}表示4價有機基。作為4價有機基，含有

芳香環之 4 價有機基為較佳，由下述式（5）或式（6）表示之基為更佳。

式（5）或式（6）中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 10]

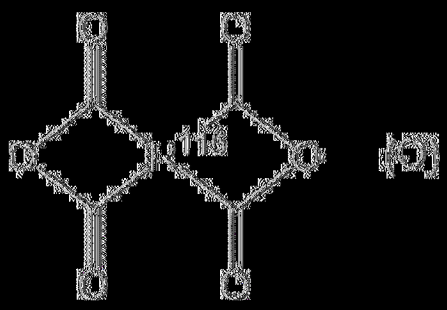


式（5）中，R^{112} 為單鍵或 2 價連結基，單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、$-SO_2-$ 及 -NHCO-、以及它們的組合中之基為較佳，單鍵、選自可以經氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S- 及 $-SO_2-$ 中之基為更佳，選自由 $-CH_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-C(CH_3)_2-$、-O-、-CO-、-S- 及 $-SO_2-$ 組成的群組中之 2 價基為進一步較佳。

[0031] 具體而言，R^{115} 可舉出從四羧酸二酐去除酸酐基後殘留之四羧酸殘基等。紫醌亞胺前驅物作為對應於 R^{115} 之結構，可以僅含有 1 種四羧酸二酐殘基，亦可以含有 2 種以上。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式 11]



式（O）中，R^{115} 表示 4 價有機基。R^{115} 的較佳的範圍與式（2）中的 R^{115} 同義，較佳的範圍亦相同。

[0032] 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’-二苯碸四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2’,3,3’-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3’,4’-聯苯四羧酸二酐、2,3,3’,4’-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（2,3-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2’,3,3’-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-苝四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙（2,3-二羧基苯基）乙烷二酐、1,1-雙（3,4-二羧基苯基）乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、以及它們的碳數 1～6 的烷基衍生物及碳數 1～6 的烷氧基衍生物。

【0033】　又，作為較佳的例子還可舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中記載之四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）。

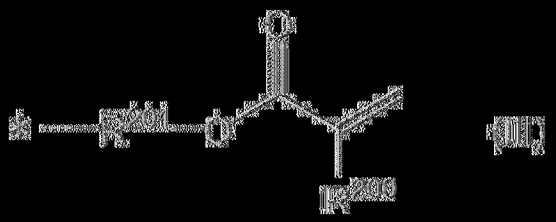
【0034】　在式（2）中，R^{111} 和 R^{115} 中的至少一個亦能夠具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111}，可舉出雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0035】　式（2）中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。作為 1 價有機基，含有直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有聚合性基為較佳，兩者含有聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基，為能夠藉由熱、自由基等的作用進行交聯反應之基，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁烷基（oxetanyl

group）、苯并噁唑基、嵌段共氧酸酯基、胺基。作為聚醯亞胺前驅物所具有之自由基聚合性基，具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可舉出乙烯基、烯丙基、異烯丙基、2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基（例如，乙烯基苯基等）、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（III）表示之基等，由下述式（III）表示之基為較佳。

[0036] [化學式 12]



[0037] 在式（III）中，R^{200}表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

在式（III）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

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

作為較佳的 R^{201} 的例子，可舉出伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基等伸烷基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、聚伸烷氧基，伸乙基、伸丙基等伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、環己基、聚伸烷氧基為更佳，伸乙基、伸丙基等伸烷基、或聚伸烷氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷氧基係指 2 個以上的伸烷氧基直接鍵結而成之基。聚伸烷氧基中所含有之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同，亦可以

不同。

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

上述伸烷基的碳數（在伸烷基具有取代基之情況下，包括取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～6 為更佳，2～5 為進一步較佳，2～4 為進一步較佳，2 或 3 為特佳，2 為最佳。

又，上述伸烷基可以具有取代基。作為較佳的取代基，可舉出烷基、芳基、鹵素原子等。

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

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點而言，聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亞甲基氧基、聚四亞甲基氧基、或複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結而成之基為較佳，聚乙烯氧基或聚丙烯氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結而成之基中，乙烯氧基與丙烯氧基可以無規地排列，亦可以形成嵌段而排列，還可以以交替等圖案狀排列。該等基中的乙烯氧基等的重複數的較佳的態樣如上所述。

【0038】 在式（2）中，在 R^{113} 為氫原子之情況下，或在 R^{114} 為氫原子之情況下，聚醯亞胺前驅物可以與具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物形成共軛鹼。作為這樣的具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可舉出 N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸酯。

【0039】 在式（2）中，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要為藉由酸的作用分解而產生酚性羥基、羧基等鹼溶性基之基，則沒有特別限定，縮醛基、縮酮基、甲矽烷基、甲矽烷基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，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、三甲基甲矽烷基、三級丁氧基羰基甲基、三甲基甲矽烷基醚基等。從曝光靈敏度的觀點而言，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

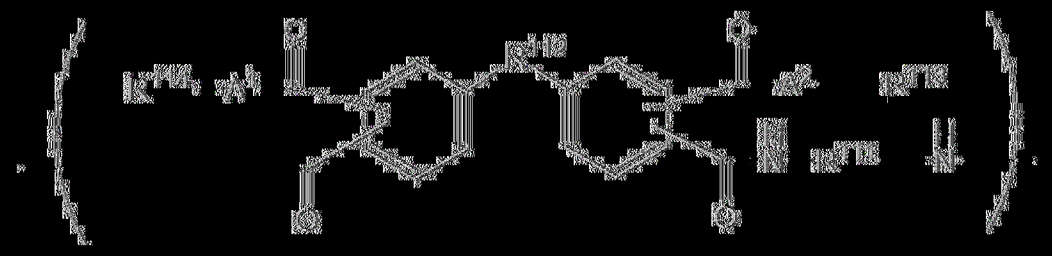
【0040】 又，聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

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

【0042】 由式（2）表示之重複單元為由式（2-A）表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中使用之聚醯亞胺前驅物的至少 1 種為具有由式（2-A）表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由聚醯亞胺前驅物含有由式（2-A）表示之重複單元，能夠進一步擴大曝光寬容度的寬度。

式（2-A）

[化學式 13]



式（2-A）中，A^1及A^2表示氫原子，R^{111}及R^{112}分別獨立地表示2價有機基，R^{113}及R^{114}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，R^{113}及R^{114}中的至少一個為含有紫含性基之基，兩者為含有紫含性基之基為較佳。

[0043] A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及R^{114}分別獨立地與式（2）中的A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及R^{114}同義，較佳的範圍亦相同。

R^{112}與式（5）中的R^{112}同義，較佳的範圍亦相同。

[0044] 紫醯亞胺前驅物可以含有1種由式（2）表示之重複單元，亦可以含有2種以上。又，可以含有由式（2）表示之重複單元的結構異構物。又，除了上述式（2）的重複單元以外，紫醯亞胺前驅物當然還可以含有其他種類的重複單元。

[0045] 作為本發明中的紫醯亞胺前驅物的一個實施形態，可舉出由式（2）表示之重複單元的合計為全部重複單元的50莫耳%以上之態樣。上述合計含量為70莫耳%以上為更佳，90莫耳%以上為進一步較佳，大於90莫耳%為特佳。上述合計含量的上限沒有特別限定，除了末端以外的紫醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（2）表示之重複單元。

[0046] 紫醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為5,000～100,000，更佳為10,000～50,000，進一步較佳為15,000～40,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為2,000～40,000，更佳為3,000～30,000，進一步較佳為4,000～20,000。

上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散性為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的分子量的分散性的上限值沒有特別限定，例如，7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

在本說明書中，分子量的分散性為藉由重量平均分子量/數量平均分子量計算之值。

又，在樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散性在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺前驅物作為 1 種樹脂而計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散性分別在上述範圍內亦較佳。

【0047】 〔聚苯并噁唑前驅物〕

作為聚苯并噁唑前驅物，能夠使用國際公開第 2021/172420 號的 0049～0074 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0048】 〔聚醯胺醯亞胺前驅物〕

作為聚醯胺醯亞胺前驅物，能夠使用國際公開第 2021/172420 號的 0075～0093 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0049】 〔聚醯亞胺前驅物等之製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等能夠利用例如在低溫中使四羧酸二酐與二胺進行反應之方法、在低溫中使四羧酸二酐與二胺進行反應而得到聚醯胺酸，使用縮合劑或烷基化劑進行酯化之方法、藉由四羧酸二酐和醇得到二酯，然後使其在縮合劑的存在下與二胺進行反應之方法、藉由四羧酸二酐和醇得到二酯，然後將其餘的二羧酸使用鹵化劑進行酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方

法等方法來得到。上述製造方法中，藉由四羧酸二酐和醇得到二酯，然後將其餘的二羧酸使用鹵化劑進行酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可舉出二環己碳二亞胺（Dicyclohexylcarbodiimide）、二異丙基碳二亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二羥基喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀醯亞胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

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

作為上述鹵化劑，可舉出亞硫醯氯、草醯氯、磷醯氯等。

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

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

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，進行反應時，添加鹼性化合物為較佳。鹼性化合物可以使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

鹼性化合物能夠依據原料適當設定，可例示三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0050】 -封端劑-

在製造聚醯亞胺前驅物等的方法時，為了提高保存穩定性，將殘留於聚

醯亞胺前驅物等的樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物、或胺基密封為較佳。在對殘留於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物進行密封時，作為封端劑，可舉出國際公開第 2021100768 號的 0131 段中記載之封端劑。該內容併入本說明書中。

【0051】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括析出固體之步驟。具體而言，依據需要將反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物濾出後，將所得到之聚合物成分投入到水、脂肪族低級醇或其混合液等不良溶劑中，使聚合物成分析出，藉此作為固體析出，使其乾燥，藉此能夠得到聚醯亞胺前驅物等。為了提高純化度，可以重複進行將聚醯亞胺前驅物等再溶解、再沉澱析出、乾燥等操作。進而，可以包括使用離子交換樹脂去除離子性雜質之步驟。

【0052】 〔含量〕

相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的特定樹脂的含量為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為進一步較佳。又，相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的樹脂的含量為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為進一步較佳，95 質量%以下為更進一步較佳。

本發明的樹脂組成物可以含有 1 種特定樹脂，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上之情況下，合計量成為上述範圍為較佳。

【0053】 又，本發明的樹脂組成物含有至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以含有合計 2 種以上的特定樹脂和

後述的其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂，含有 2 種以上的特定樹脂為較佳。

在本發明的樹脂組成物含有 2 種以上的特定樹脂之情況下，例如，含有聚醯亞胺前驅物為較佳，即來自於二酐的結構（上述式（2）中的 R^{115}）不同的 2 種以上的聚醯亞胺前驅物。

【0054】 ＜其他樹脂＞

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

作為其他樹脂，可舉出酚醛樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、聚矽氧烷、含有矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯醯胺樹脂、胺基甲酸酯樹脂、縮丁醛樹脂、苯乙烯基樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

例如，藉由進一步添加（甲基）丙烯酸樹脂，能夠得到塗布性優異的樹脂組成物，並且能夠得到耐溶劑性優異的圖案（硬化物）。

例如，代替後述的聚合性化合物，或除了後述的聚合性化合物以外，將重量平均分子量為 20,000 以下的聚合性值高的（例如，樹脂 1g 中的聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）（甲基）丙烯酸樹脂添加到樹脂組成物中，藉此能夠提高樹脂組成物的塗布性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等。

【0055】 在本發明的樹脂組成物含有其他樹脂之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 0.01 質量%以上為較佳，0.05 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為進一步較佳，5 質量%以上為更進一步較佳，10 質量%以上為更加進一步較佳。

又，相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的其他樹

脂的含量為 80 質量%以下為較佳，75 質量%以下為更佳，70 質量%以下為進一步較佳，60 質量%以下為進一步較佳，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的一態樣，亦能夠設為其他樹脂的含量為低含量之態樣。在上述態樣中，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳，5 質量%以下為進一步較佳，1 質量%以下為更進一步較佳。上述含量的下限沒有特別限定，只要為 0 質量%以上即可。

本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種其他樹脂，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上之情況下，合計量成為上述範圍為較佳。

【0056】 ＜特定化合物＞

本發明的樹脂組成物含有特定化合物。

【0057】 本發明的第一態樣之樹脂組成物中所含有之上述鹼產生劑（第一特定化合物）為具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基之鹼產生劑。

【0058】 第一特定化合物具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構為較佳。

第二特定化合物及第三特定化合物分別具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構為較佳，具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構為更佳。

在第一特定化合物具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，第一特定化合物為由後述的式（1-1）～式（1-4）表示之結構或由式（X）表示之結構為較佳。

在特定化合物具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，藉由 250℃的加熱產生鹼性化合物為較佳，藉由 220℃的加熱產生鹼性化合物為更佳，藉由 200℃的加熱產生鹼性化合物為進一步較佳，藉由 190℃的加熱產生鹼性化合物為特佳，藉由 180℃的加熱產生鹼性化合物為最佳。產生鹼性化合物之溫度的下限沒有特別限定，從組成物的保存穩定性等觀點而言，例如，100℃以上為較佳。

藉由下述方法來判斷某一化合物 A 是否具有在某一溫度 X℃產生鹼性化合物之結構。

將 1 莫耳的化合物 A 在密閉容器中，在 1 個大氣壓下，且在上述 X℃加熱 3 小時後，藉由 HPLC（高效液相層析法）等方法對分解量進行定量，產生 0.01 莫耳以上的鹼性化合物時，判定為化合物 A 藉由 X℃的加熱產生鹼性化合物。例如，使用 ^{1}H-NMR 來確認所產生之化合物是否為鹼性化合物。

上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳以上為較佳，0.5 莫耳以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳以下。

【0059】 在第一特定化合物具有藉由光的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，第一特定化合物為由後述的式（1-1）～式（1-4）表示之結構或由式（X）表示之結構為較佳。又，亦可以為鹼性基（例如，胺基）被公知的光分解性基保護之結構。

能夠藉由以下方法來判定特定化合物是否具有藉由光的作用產生鹼性化合物之結構。

製備將特定化合物溶解於溶劑中而成之組成物 A，在 1 個大氣壓下、25℃的條件下，在曝光照度 25W/cm^2 的條件下照射波長 190～800nm 的光 30 秒鐘後，藉由 HPLC（高效液相層析法）等方法對分解量進行定量，相對於特定化合物的總莫耳量產生 0.01 莫耳%以上的鹼性化合物時，判定為特定化合物藉由光的作用產生鹼性化合物。上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳%以上為較佳，0.5 莫耳%以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳%以下。

在樹脂組成物含有溶劑之情況下，上述組成物 A 中的特定化合物的濃度能夠設為與樹脂組成物中的濃度相同，並且上述組成物中的溶劑種類能夠設為與樹脂組成物中所含有之溶劑相同。又，在樹脂組成物不含有溶劑之情況下，組成物 A 中的特定化合物的濃度相對於組成物 A 的總質量能夠設為 1.0 質量%左右，溶劑種類能夠使用 N-甲基-2-吡咯啶酮等。

【0060】 在特定化合物具有藉由鹼的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物具有鹼性基（較佳為胺基）被鹼分解性保護基保護之結構為較佳。

作為鹼分解性保護基，能夠使用例如用鹼脫保護之公知的胺基的保護基。作為胺基被這樣的保護基保護之基，具有胺甲酸酯結構之基為較佳，9-芴基甲基胺甲酸酯基、1,1-二甲基-2-氰基甲基胺甲酸酯基、對硝基苄基胺甲酸酯基或 2,4-二氯苄基胺甲酸酯基為更佳。

又，在特定化合物具有藉由鹼的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物有時亦為藉由熱的作用產生鹼性化合物之化合物。

能夠藉由以下方法來判定特定化合物是否藉由鹼的作用產生鹼性化合

物。

在向特定化合物的溶液中添加鹼性化合物後，進行滴定來測量胺值，藉此進行判定。

具體而言，當製備將特定化合物溶解於溶劑中而成之組成物 A，在 1 個大氣壓下、25℃的條件下，向組成物 A 中添加哌啶或三乙胺，使其成為 1mol/L，藉由上述鹼中的 1 種的轉化，相對於特定化合物的總莫耳量產生 0.01 莫耳%以上的鹼性化合物時，判定為特定化合物藉由鹼的作用產生鹼性化合物。上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳%以上為較佳，0.5 莫耳%以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳%以下。上述鹼性化合物的產生量能夠藉由公知的方法進行滴定並測量胺值來測量。

在樹脂組成物含有溶劑之情況下，上述組成物 A 中的特定化合物的濃度能夠設為與樹脂組成物中的濃度相同，並且上述組成物中的溶劑種類能夠設為與樹脂組成物中所含有之溶劑相同。又，在樹脂組成物不含有溶劑之情況下，組成物 A 中的特定化合物的濃度相對於組成物 A 的總質量能夠設為 1.0 質量%左右，溶劑種類能夠使用 N-甲基-2-吡咯啶酮等。

【0061】 在特定化合物具有藉由酸的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物具有鹼性基（較佳為胺基）被酸分解性保護基保護之結構為較佳。

作為酸分解性保護基，能夠使用例如用酸脫保護之公知的胺基的保護基。作為胺基被這樣的保護基保護之基，具有胺甲酸酯結構之基為較佳，來自於碳數為 5～10 之三級烷氧基之胺甲酸酯基為更佳。

此外，亦能夠較佳地使用胺基被三級丁氧基羰基保護之結構。

又，在特定化合物具有藉由酸的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物有時亦為藉由熱的作用產生鹼性化合物之化合物。

能夠藉由以下方法來判定特定化合物是否藉由酸的作用產生鹼性化合物。

在向特定化合物的溶液中添加酸後，進行滴定並測量酸值，測量所添加之酸中的多少被所產生之鹼性化合物中和，藉此進行判定。

具體而言，當製備將特定化合物溶解於溶劑中而成之組成物 A，在 1 個大氣壓下、25℃的條件下，向組成物 A 中添加對甲苯磺酸，使其成為 1mol/L，相對於特定化合物的總莫耳量產生 0.01 莫耳%以上的鹼性化合物時，判定為特定化合物藉由鹼的作用產生鹼性化合物。上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳%以上為較佳，0.5 莫耳%以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳%以下。上述鹼性化合物的產生量能夠藉由公知的方法進行滴定並測量酸值來測量。

在樹脂組成物含有溶劑之情況下，上述組成物 A 中的特定化合物的濃度能夠設為與樹脂組成物中的濃度相同，並且上述組成物中的溶劑種類能夠設為與樹脂組成物中所含有之溶劑相同。又，在樹脂組成物不含有溶劑之情況下，組成物 A 中的特定化合物的濃度相對於組成物 A 的總質量能夠設為 1.0 質量%左右，溶劑種類能夠使用 N-甲基-2-吡咯啶酮等。

【0062】 第一特定化合物含有 2 個以上的聚合性基。

作為聚合性基，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基、環氧基、氧雜環丁烷基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羥甲基等。

第一特定化合物中所含有之聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基等加成聚合性的聚合性基或環氧基、氧雜環丁烷基等開環聚合性的聚合性基為較佳，加成聚合性的聚合性基為更佳，具有乙烯性不飽和鍵之基為更佳。

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

第一特定化合物中所含有之2個以上的聚合性基的結構可以分別相同，亦可以不同。

在此，第一特定化合物含有2個以上的(甲基)丙烯醯氧基之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

第一特定化合物中所含有之聚合性基的數量為2～10為較佳，2～6為更佳，2～4為進一步較佳。

又，第一特定化合物僅具有2個聚合性基之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

【0063】 第一特定化合物含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基、脲基及四級銨基組成的群組中之至少一個以上的基為較佳。

又，第一特定化合物為藉由上述醯胺基、上述胺甲酸酯基或上述脲基的斷裂產生鹼性化合物之化合物為較佳。

【0064】 在本發明中，醯胺基為由*-NR^AC(=O)-*表示之基，R^A表示氫原子或一價有機基，氫原子或烴基為較佳，烴基為更佳。作為烴基，可舉出烷基、芳香族烴基等，烷基為更佳。作為烷基，碳數1～10的烷基為較

佳，碳數 1～4 的烷基為更佳。又，R^A 亦可以與鍵結於上述胺基的氮原子側之結構鍵結而形成環結構。

*均為與碳原子的鍵結部位為較佳，均為與-CR^B_2-的鍵結部位為更佳。R^B 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。

在此，在第一特定化合物具有醯胺基之情況下，與上述醯胺基的碳原子鍵結之一側的結構具有 2 個以上的聚合性基，與上述醯胺基的氮原子鍵結之一側的結構不具有上述聚合性基亦為本發明的較佳的態樣之一。

在第一特定化合物具有醯胺基之情況下，在上述醯胺基中所含有之 R^A 所鍵結之氮原子和與其相鄰之羰基中的碳原子之間斷裂而產生胺為較佳。

【0065】 在本發明中，胺甲酸酯基為由*-$NR^AC(=O)O$-*表示之基，R^A 如上所述。

*均為與碳原子的鍵結部位為較佳，均為與-CR^B_2-的鍵結部位為更佳。R^B 如上所述。

在第一特定化合物具有胺甲酸酯基之情況下，在上述胺甲酸酯基中所含有之 R^A 所鍵結之氮原子和與其相鄰之羰基中的碳原子之間斷裂而產生胺為較佳。

【0066】 在本發明中，脲基為由*-$NR^AC(=O)NR^A$-*表示之基，R^A 如上所述。又，2 個 R^A 可以相同，亦可以不同。

*均為與碳原子的鍵結部位為較佳，均為與-CR^B_2-的鍵結部位為更佳。R^B 如上所述。

在第一特定化合物具有脲基之情況下，在上述脲基中所含有之 R^A 所鍵結之氮原子中的至少一個和與其相鄰之羰基中的碳原子之間斷裂而產生胺

為較佳。

【0067】 在本發明中，在第一特定化合物含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基及脲基組成的群組中之至少一個以上的基之情況下，第一特定化合物為由後述式（1-1）表示之結構為較佳。又，在第一特定化合物含有脲基之情況下，由後述式（1-4）表示之結構為較佳。

【0068】 在本發明中，四級銨基為具有在氮原子上鍵結有 4 個碳原子之結構之基，上述碳原子均為烴基的一部分為較佳。

在本發明中，在第一特定化合物含有四級銨基之情況下，第一特定化合物為由後述式（1-2）表示之結構為較佳。

【0069】 又，從絕緣可靠性的觀點而言，第一特定化合物為非離子性化合物為較佳。非離子性係指組成物中的電荷小於 1meq/g。又，難以測量組成物中的電荷之情況下，係指 N-甲基-2-吡咯啶酮中的電荷小於 1meq/g。

【0070】 〔式（1-1）～式（1-4）〕

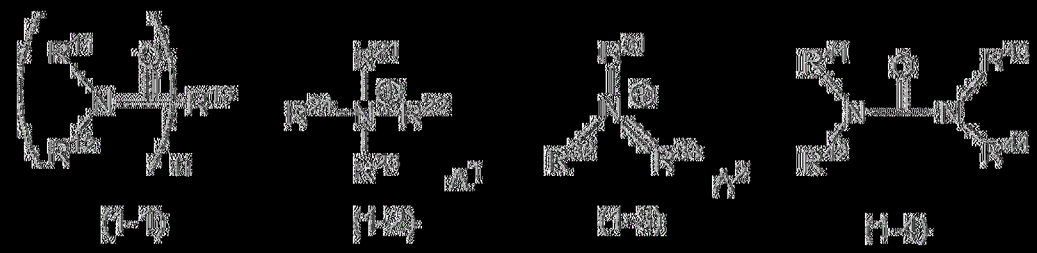
本發明的第二態樣之樹脂組成物中所含有之上述鹼產生劑（第二特定化合物）為由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑，從斷裂伸長率及耐藥品性的觀點而言，由下述式（1-1）表示之鹼產生劑為較佳。

亦即，第二特定化合物為非離子性化合物為較佳。

第一特定化合物為由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑為較佳。

第二特定化合物中所含有之聚合性基的較佳的態樣與上述第一特定化合物中的聚合性基的較佳的態樣相同。

[化學式 14]



式（1-1）中，R^{11}及R^{12}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，R^{11}及R^{12}可以鍵結而形成環結構，n表示1以上的整數，R^{13}表示1價有機基，滿足下述條件1及條件2的至少1個。

條件1：n個R^{11}及n個R^{12}具有合計2個以上的聚合性基

條件2：R^{13}具有合計2個以上的聚合性基

式（1-2）中，R^{21}～R^{24}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，R^{21}～R^{24}具有合計2個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24}的至少2個可以鍵結而形成環結構，A^1表示相對陰離子。

式（1-3）中，R^{31}～R^{33}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，R^{31}～R^{33}具有合計2個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33}的至少2個可以鍵結而形成環結構，A^2表示相對陰離子。

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43}及R^{44}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，R^{41}及R^{42}可以鍵結而形成環結構，R^{43}及R^{44}可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44}具有合計2個以上的聚合性基。

[(00/1)]　R^{11}及R^{12}

式（1-1）中，R^{11}及R^{12}中的至少一個為1價有機基為較佳，R^{11}及R^{12}分別獨立地為1價有機基為更佳，R^{11}及R^{12}分別獨立地為可以具有取代基之烴基或式（1-1）中的R^{11}及R^{12}鍵結而形成可以具有取代基之含氮脂肪族雜環結構為進一步較佳。

作為 R^{11} 或 R^{12} 為可以具有取代基之烴基時的烴基，烷基、芳香族烴基或由它們的組合表示之基為更佳，碳數 1～10 的烷基、碳數 6～20 的芳香族烴基或由它們的組合表示之基為進一步較佳，碳數 1～10 的烷基為特佳。

作為上述烷基，可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀中的任一者，但從提高斷裂伸長率的觀點而言，支鏈狀的烷基（例如，異丙基、異丁基、2-乙基己基等）或環狀的烷基（例如，環己基等）為較佳。

作為上述烴基中的取代基，沒有特別限定，可舉出鹵素原子、烷氧基、芳氧基、烷基羰基、芳基羰基、羥基等。

【0072】　又，式（1-1）中的 R^{11} 及 R^{12} 亦可以連結而形成環結構。在上述態樣中，與相同的氮原子鍵結之 R^{11} 及 R^{12} 連結而形成環結構為較佳。

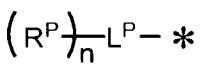
作為所形成之環結構，含氮脂肪族雜環結構為較佳，例如可舉出以與上述 R^{11} 及 R^{12} 直接鍵結之氮原子為環員之吡咯啶環、哌啶環、味啉環、去甲托品醇（Nortropine）環等。該等環結構亦可以進一步具有取代基。作為取代基，可舉出與上述烴基中的取代基相同的基及 1 價烴基。

【0073】　又，在 R^{11} 及 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基之情況下，R^{11} 可以具有 2 個以上的聚合性基，R^{12} 可以具有 2 個以上的聚合性基，R^{11} 及 R^{12} 可以各具有 1 個聚合性基，R^{11} 及 R^{12} 中的一個可以具有 1 個聚合性基，另一個具有 2 個以上的聚合性基，R^{11} 及 R^{12} 這兩者可以具有 2 個以上的聚合性基。在上述態樣中，R^{11} 及 R^{12} 中的至少一個為含有具有聚合性基作為取代基之基之烴基為較佳。上述烴基的較佳的態樣與上述 R^{11} 及 R^{12} 為烴基時的較佳的態樣相同。作為上述具有聚合性基之基，由 1 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少

1 種結構的組合表示之基為較佳。又，作為具有聚合性基之基，由下述式（R-1）表示之基為較佳。

又，在 R^{11} 及 R^{12} 連結而形成環結構之情況下，上述環結構可以含有具有聚合性基作為取代基之基。上述環結構的較佳的態樣與上述 R^{11} 及 R^{12} 形成環結構時的較佳的態樣相同。作為上述具有聚合性基之基，由 1 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為較佳。又，作為具有聚合性基之基，由下述式（R-1）表示之基為較佳。

[化學式 15]



(R-1)

式（R-1）中，R^P 分別獨立地表示聚合性基，n 表示 2 以上的整數，L^P 表示 n+1 價連結基，*表示與上述烴基或環結構的鍵結部位。

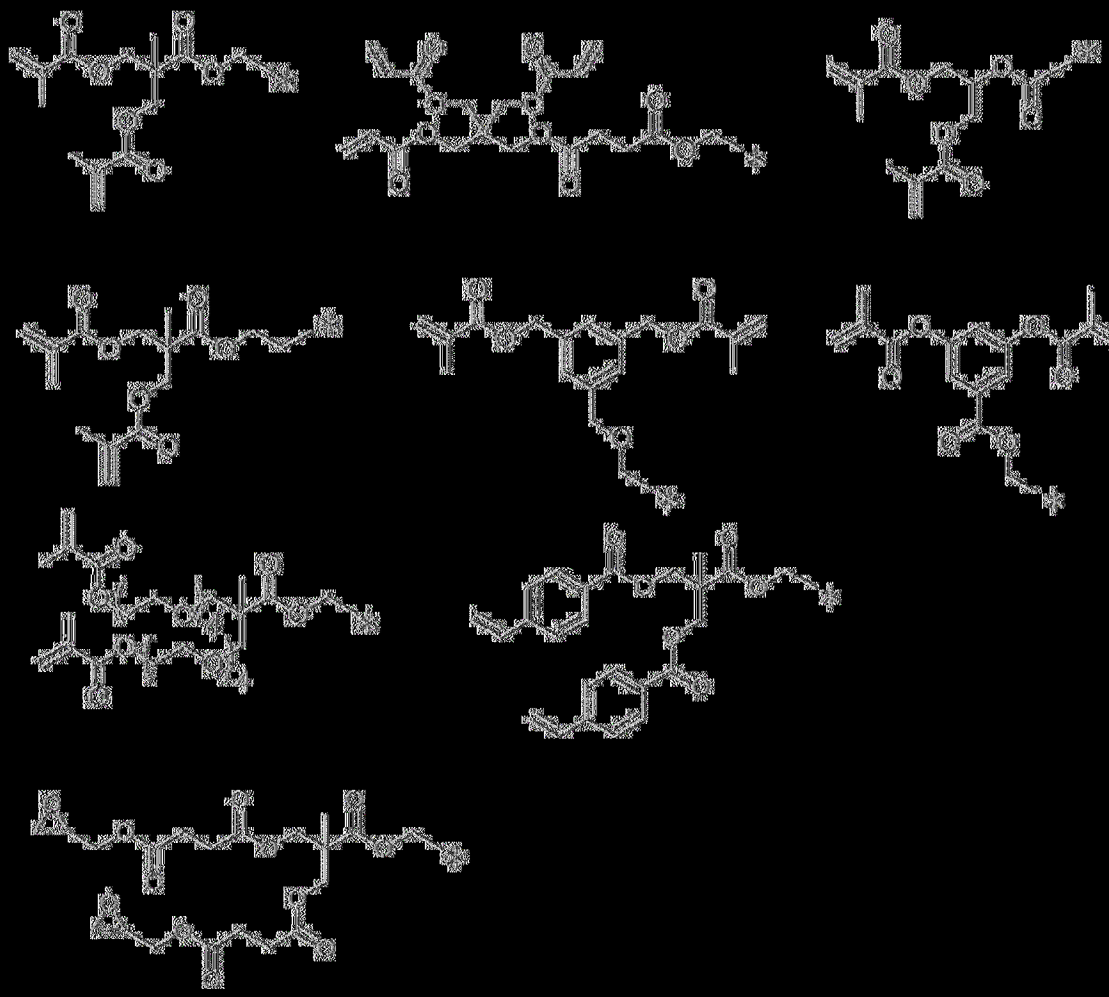
式（R-1）中，R^P 的較佳的態樣與上述第一特定化合物中的聚合性基的較佳的態樣相同，尤其（甲基）丙烯醯氧基為較佳。

式（R-1）中，n 為 2～10 的整數為較佳，2～6 的整數為更佳，2～4 的整數為進一步較佳。又，n 為 2 之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

式（R-1）中，L^P 為由 1 個以上的烴基和選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為較佳。

作為由式（R-1）表示之基的具體例，例如可舉出下述基，但並不限定於此。下述具體例中，*與式（R-1）中的*同義。

[化學式 16]



|(0074)| -n-

式（1-1）中，n 為 1～10 的整數為較佳，1～4 的整數為更佳，1 或 2 為進一步較佳，1 為特佳。

|(0075)| -R^{13}-

式（1-1）中，R^{13} 為含有環結構之結構為較佳，含有芳香環結構之結構為更佳，含有苯環結構之結構為進一步較佳。

式（1-1）中，R^{13} 含有選自由鄰苯及羧基組成的群組中之至少 1 種基為較佳。

其中，式（1-1）中，R^{13} 含有環結構以及選自由鄰苯及羧基組成的群組中之至少 1 種基為較佳，具有選自由鄰苯及羧基組成的群組中之至少 1 種

其直接鍵結或經由選自由其鍵結之環結構為更佳。

[0076] 又，R^{13}中的與式（1-1）中的羧基的鍵結部位為碳原子、氧原子或NR^N為較佳，碳原子為更佳。上述碳原子為烴基中所含有之碳原子為較佳。上述R^N表示氫原子或1價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

[0077] 式（1-1）中，在n為1之情況下，從斷裂伸長率的觀點而言，R^{13}為由下述式（R-2）表示之基為較佳。

[化學式17]



式（R-2）中，L^1表示2價連結基，X表示烴基或羧基，Cy表示環結構，*表示與式（1-1）中的羧基的鍵結部位。

[0078] 式（R-2）中，L^1為烴基或由1個以上的烴基與選自由-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O_2）-及NR^N組成的群組中之至少1個結構的組合表示之基為較佳，烴基或由1個以上的烴基與選自由-O-、-S-及NR^N組成的群組中之至少1個結構的組合表示之基為更佳。上述R^N表示氫原子或1價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

作為上述烴基，脂肪族烴基為較佳。

作為上述脂肪族烴基，飽和脂肪族烴基為較佳，碳數1～20的飽和脂肪族烴基為更佳，碳數1～10的飽和脂肪族烴基為進一步較佳，碳數1～4的飽和脂肪族烴基為特佳。

[0079] 式（R-2）中，Cy表示環結構，可以為雜環結構、脂肪族烴

環結構、芳香族烴環結構中的任一種，芳香族烴環結構為較佳。

作為上述雜環結構，雜芳香環結構為較佳。又，作為雜環結構中所含有之雜原子，可舉出氧原子、硫原子、氮原子等。

作為上述脂肪族烴環結構，可以為飽和脂肪族烴環結構，亦可以為不飽和脂肪族烴環結構，飽和脂肪族烴環結構為較佳。又，作為脂肪族烴環結構，6 員環或含有 6 員環結構之複合環結構為較佳。

作為上述芳香族烴環結構，碳 6～20 的芳香族烴環結構為較佳，苯環結構為更佳。又，上述芳香族烴環結構可以具有取代基，亦可以與其他環結構形成縮合環。

其中，Cy 為可以具有取代基或縮合環之 1,2-伸苯基為較佳。

【0080】 式（R-2）中，L^1 中的烴基中的氫原子或由 Cy 表示之環結構中的氫原子可以經具有聚合性基之基取代。作為具有聚合性基之基，具有 2 個以上的聚合性基之基為較佳，由上述式（R-1）表示之基為更佳。

其中，由 Cy 表示之環結構中的氫原子經具有聚合性基之基取代為較佳，經具有 2 個以上的聚合性基之基取代為更佳，經由上述式（R-1）表示之基取代為進一步較佳。

【0081】 式（R-2）中的 X 為羥基為較佳。

又，在式（R-2）中，X 和 L^1 存在於環 Cy 中的相鄰位為較佳。相鄰位係指在環結構中某一取代基所鍵結之環員與其他取代基所鍵結之環員為在環結構中相鄰之環員，在環結構為苯環之情況下，係指鄰位。

【0082】 又，在式（R-2）中的 X 為羥基之情況下，L^1 及 Cy 中的 X 與*之間的連結鏈的最短路徑上的原子數（連結鏈長）為 3～6 為較佳，3 或

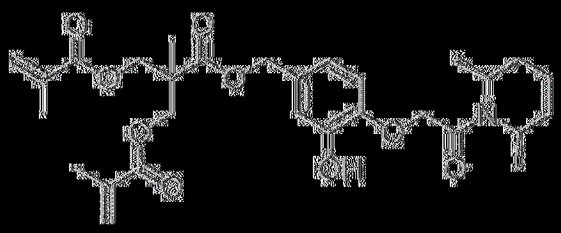
4為更佳。

在式（R-2）中的X為羰基之情況下，L^1及Cy中的X與*之間的連結鏈的最短路徑上的原子數（連結鏈長）為2～5為較佳，2或3為更佳。

又，L^1在上述最短路徑上含有氧原子或硫原子亦較佳。

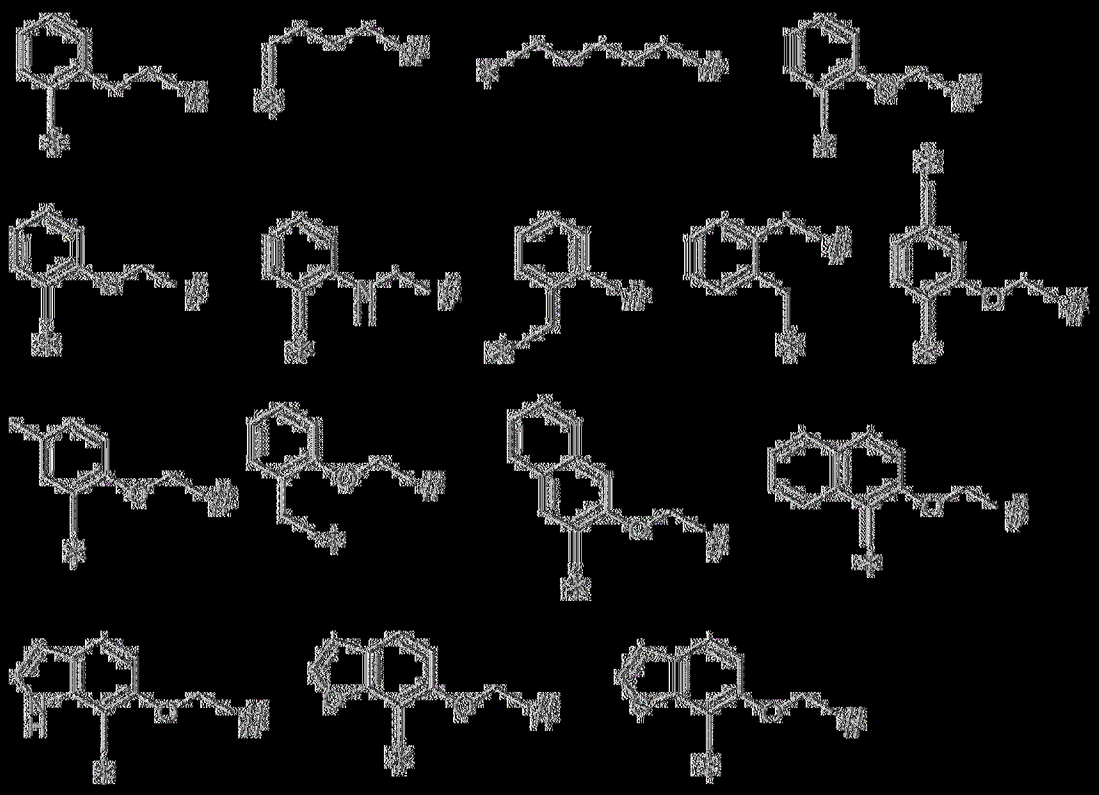
例如，在下述結構中，L^1為CH_2O，Cy為苯環結構，上述連結鏈長為4。又，在下述結構中，Cy中的氫原子經由式（R-1）表示之基取代。

[化學式18]



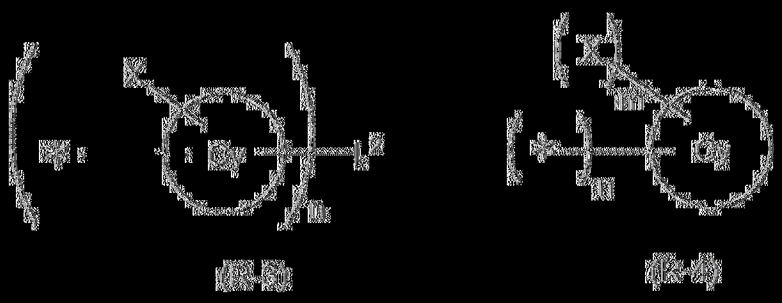
[0083] 作為由式(R-2)表示之基的具體例，例如可舉出下述結構，但並不限定於此。下述具體例中，*表示與式（R-2）中的X的鍵結部位，#表示與式（1-1）中的C（=O）的鍵結部位。該等結構中，經基中的氫原子可以經具有聚合性基之基取代。

[化學式19]



[0084] 式（1-1）中，在n為2以上之情況下，R^{13}為以下述式（R-3）表示之基或以下式（R-4）表示之基為較佳。

[化學式20]



(R-3) (R-4)

式（R-3）中，L^2表示n價連結基，Cy表示環結構，X表示氧原子或硫原子，*表示與式（1-1）中的硫原子的鍵結部位，n表示與以下述式（1-1）相同的數。

式（R-4）中，Cy表示環結構，X表示氧原子或硫原子，m表示1以上的整數，*表示與式（1-1）中的硫原子的鍵結部位，n表示與以下述式（1-1）相同的數。

【0085】 式（R-3）中，L^2 為烴基或由 1 個以上的烴基與選自由-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O_2）-及-NR^N-組成的群組中之至少 1 個結構的組合表示之基為較佳，烴基或由 1 個以上的烴基與選自由-O-、-S-及-NR^N-組成的群組中之至少 1 個結構的組合表示之基為更佳。上述 R^N 表示氫原子或 1 價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

作為上述烴基，脂肪族烴基為較佳。

作為上述脂肪族烴基，飽和脂肪族烴基為較佳，碳數 1～20 的飽和脂肪族烴基為更佳，碳數 1～10 的飽和脂肪族烴基為進一步較佳，碳數 1～4 的飽和脂肪族烴基為特佳。

又，L^2 中的烴基中所含有之氫原子可以經聚合性基或具有聚合性基之基取代，作為具有聚合性基之基的具體例，可舉出由上述式（R-1）表示之基。

式（R-3）中，由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣與上述式（R-2）中的由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣相同。

式（R-3）中，X 的較佳的態樣與上述式（R-2）中的 X 的較佳的態樣相同。

式（R-3）中，n 的較佳的態樣與上述式（1-1）中的 n 的較佳的態樣相同。

【0086】 式（R-4）中，由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣與上述式（R-2）中的由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣相同。

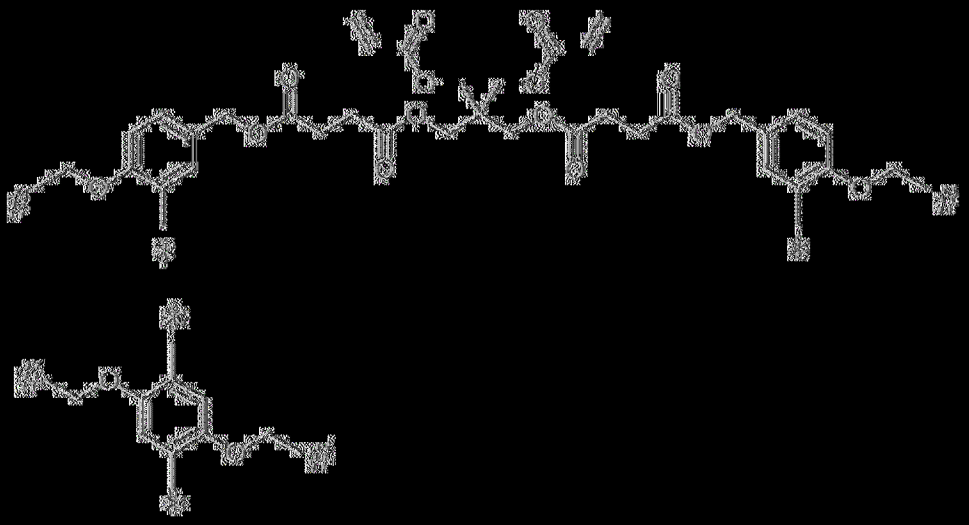
式（R-4）中，X 的較佳的態樣與上述式（R-2）中的 X 的較佳的態樣相同。

式（R-4）中，n的較佳的態樣與上述式（1-1）中的n的較佳的態樣相同。

式（R-4）中，m為1～10的整數為較佳，1～4的整數為更佳，1或2為進一步較佳，1為特佳。又，m為與n相同的數亦為本發明的較佳的態樣之一。

[0087] 作為由式（R-3）或式（R-4）表示之基的具體例，例如可舉出下述結構，但並不限定於此。下述具體例中，*表示與式（R-3）或式（R-4）中的X的鍵結部位，#表示與式（1-1）中的C（=O）的鍵結部位。該等結構中，烴基中的氫原子可以經具有聚合性基之基取代。

[化學式21]



[0088] 又，與R^{13}及式（1-1）中的R^{13}鍵結之羧基亦可以為酸分解性基或鹼分解性基。

作為酸分解性基之態樣，可舉出R^{13}為三級烷氧基之態樣。

作為鹼分解性基之態樣，可舉出R^{13}為9-芴基甲氧基、1,1-二甲基-2-氰基乙氧基、對硝基苄氧基、2,4-二氟苄氧基等之態樣。

[0089] 條件1、條件2

由式（1-1）表示之鹼產生劑可以僅滿足上述條件 1，亦可以滿足條件 1 及條件 2，從斷裂伸長率的觀點而言，僅滿足條件 2 為較佳。

又，由式（1-1）表示之鹼產生劑在 R^{11} 及 R^{12} 所鍵結之氮原子與 R^{13} 所鍵結之碳原子之間斷裂而產生鹼性化合物為較佳。

【0090】 〔式（1-2）〕

式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，至少 3 個為 1 價有機基為更佳，全部為 1 價有機基為進一步較佳。

在此，聚合性基可以存在於 R^{21}～R^{24} 中的 2 個以上中，R^{21}～R^{24} 中的 1 個具有 2 個以上的聚合性基亦為本發明的較佳的態樣。

R^{21}～R^{24} 中作為不具有聚合性基之基，烴基為較佳，烷基為更佳。

作為 R^{21}～R^{24} 中具有聚合性基之基，由 1 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為較佳，由 2 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為更佳。

又，作為 R^{21}～R^{24} 中具有聚合性基之基，在由 1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基中，上述烴基的氫原子為經由上述式（R-1）表示之基取代之基為較佳。

A^1 為選自由羧酸陰離子、酚陰離子、磷酸陰離子及硫酸陰離子組成的群組中之至少 1 種為較佳，從兼顧鹽的穩定性和熱分解性之理由而言，羧酸陰離子為更佳。作為羧酸陰離子的具體例，可舉出順丁烯二酸陰離子、鄰苯二甲酸陰離子、N-苯基亞胺基二乙酸陰離子及草酸陰離子。

【0091】 〔式（1-3）〕

式（1-3）中，R^{31}～R^{33}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，至少2個為1價有機基為更佳，全部為1價有機基為進一步較佳。

在此，聚合性基可以存在於R^{31}～R^{33}中的2個以上中，R^{31}～R^{33}中的1個具有2個以上的聚合性基亦為本發明的較佳的態樣。

R^{31}～R^{33}中作為不具有聚合性基之基，烴基為較佳，烷基為更佳。

作為R^{31}～R^{33}中具有聚合性基之基，由1個以上的聚合性基、1個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少1種結構的組合表示之基為較佳，由2個以上的聚合性基、1個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少1種結構的組合表示之基為更佳。

又，作為R^{31}～R^{33}中具有聚合性基之基，在由1個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少1種結構的組合表示之基中，上述烴基的氫原子為經由上述式（R-1）表示之基取代之基為較佳。

A^2的較佳的態樣與上述式（1-2）中的A^1的較佳的態樣相同。

【0092】〔式（1-4）〕

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43}及R^{44}的較佳的態樣與上述式（1-1）中的R^{11}及R^{12}的較佳的態樣相同。

又，R^{41}及R^{42}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣與R^{11}及R^{12}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣相同。

又，R^{43}及R^{44}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣與R^{11}及R^{12}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣相同。

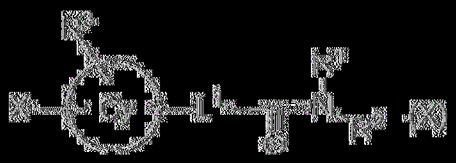
【0093】〔式（X）〕

本發明的第三態樣之樹脂組成物含有由下述式（X）表示之化合物（第

[特定化合物]。

第一特定化合物及第二特定化合物分別為由式（X）表示之化合物亦為較佳的態樣。

[化學式 22]



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示氧基或羰基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

式（X）中，R^1 及 R^2 的較佳的態樣與式（1-1）中的 R^1 及 R^2 的較佳的態樣相同。

式（X）中，L^1、Cy 及 R^2 的較佳的態樣與式（R-2）中的 L^1、Cy 及 R^2 的較佳的態樣相同。

式（X）中，R^3 為由上述式（R-1）表示之基，聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。由式（R-1）表示之基及具有乙烯性不飽和鍵之基的較佳的態樣如上所述。

[0094]　〔鹼性化合物〕

由特定化合物產生之鹼性化合物為具有胺基之化合物為較佳。

上述鹼性化合物可以為具有 2 個以上的胺基之化合物，但具有 1 個胺基之化合物為較佳。

上述胺基為二級胺基為較佳。

又，作為具有上述胺基之化合物之鹼性化合物可以為脂肪族胺，亦可以

為芳香族胺，脂肪族胺為較佳。與芳香族胺相比，脂肪族胺的鹼性高，因此認為硬化促進效果大。

又，上述鹼性化合物為吡咯啶、哌啶、味啉、去甲托品醇（Nortropine）或它們的氫原子的一部分經取代基取代而成者等環狀脂肪族胺亦為較佳。

作為上述取代基，沒有特別限定，烷基、芳香族烴基、羥基烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基、碳數 6～20 的芳香族烴基、碳數 1～10 的羥基烷基為更佳，碳數 1～4 的烷基、苯基或碳數 2～4 的羥基烷基為進一步較佳。

脂肪族胺係指與胺基的氮原子鍵結之所有碳原子為脂肪族烴基中所含有之碳原子之胺，芳香族胺係指與胺基的氮原子鍵結之碳原子中的至少一個為芳香族基中作為環員所含有之碳原子之胺。又，環狀脂肪族胺係指脂肪族胺且胺基的氮原子包含於脂肪族環結構中者。

【0095】 從斷裂伸長率的觀點而言，由特定化合物產生之鹼性化合物不具有聚合性基亦較佳。

作為聚合性基，可舉出上述特定化合物中所含有之聚合性基。

【0096】 又，由特定化合物產生之鹼性化合物亦可以形成具有胺基中所含有之氮原子作為環員之環結構。

上述環結構可以為脂肪族環結構，亦可以為芳香族環結構，脂肪族環結構為較佳，飽和脂肪族環結構為更佳。

上述環結構為 5 員環或 6 員環為較佳。又，上述環結構可以為單環，亦可以為複合環。在複合環之情況下，可舉出縮合環、交聯環、螺環等。

上述環結構為在環內含有選自由酮基、酯基、醚基、醯胺基、醯亞胺基、硫醚基及酮肟基組成的群組中之至少 1 種基之環結構、或羥基或羧基所鍵

結之環結構亦較佳。

又，在上述環結構中存在幾何異構物之情況下，從所得到之硬化物的斷裂伸長率的觀點而言，cis（順式）異構物為較佳。

trans（反式）異構物與 cis 異構物相比，氮原子周邊體積稍微大。藉此，認為在 cis 異構物的情況下，基質化合物更容易靠近產生之鹼性化合物中的活性部位的氮原子，醯亞胺化促進效果提高。另一方面，由於具有不與樹脂進行反應之程度的充分的體積，因此認為圖案矩形性亦得以維持。因此，推測 cis 異構物與 trans 異構物相比，維持其他性能，並且斷裂伸長率優異。

【0097】 由特定化合物產生之鹼性化合物的分子量為 70～1,000 為較佳，80～800 為更佳，85～500 為進一步較佳。

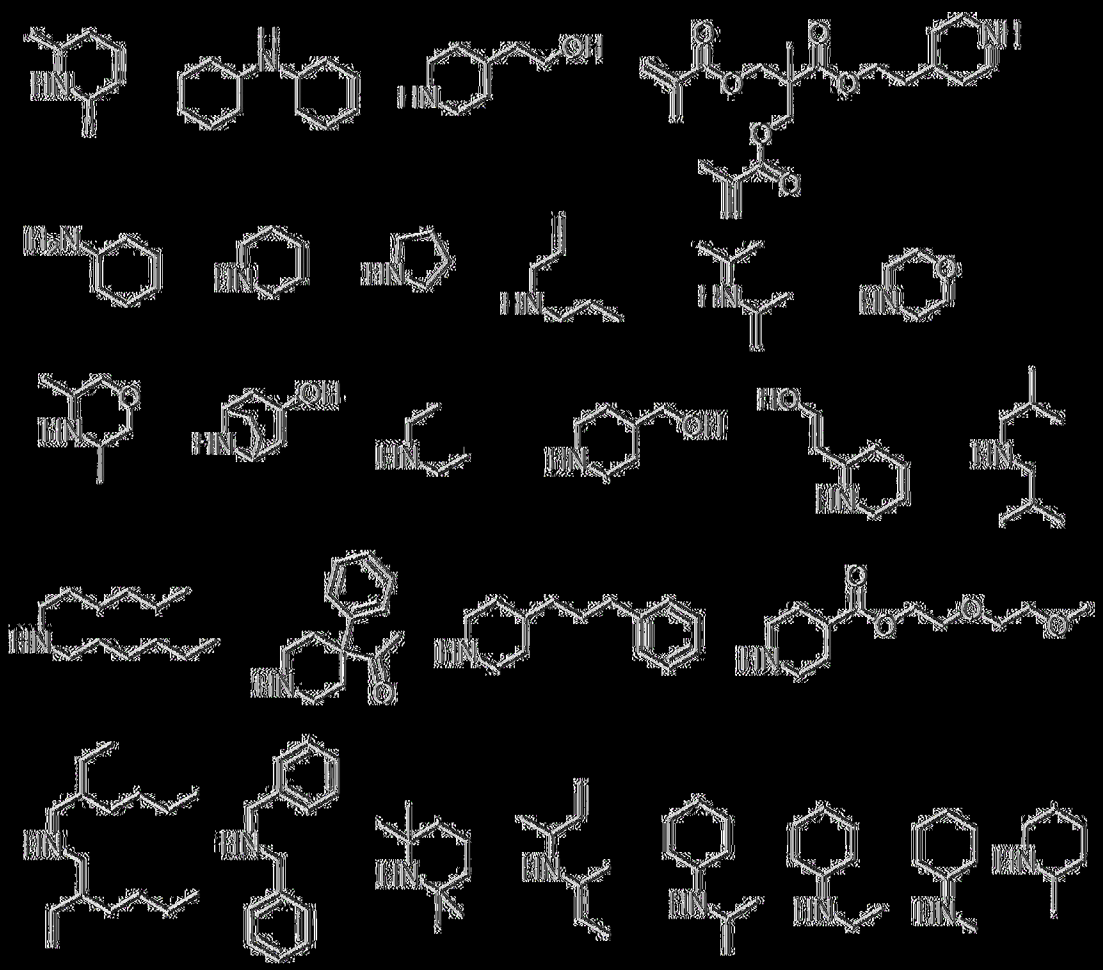
由特定化合物產生之鹼性化合物為共軛酸的 pKa 為 0 以上之鹼性化合物為較佳，3 以上之鹼性化合物為更佳，6 以上之鹼性化合物為進一步較佳。上述共軛酸的 pKa 的上限沒有特別限定，30 以下為較佳。

pKa 係指，考慮從酸釋放出氫離子之解離反應，由其負的常用對數 pKa 表示其平衡常數 Ka 之值。在本說明書中，只要沒有特別說明，pKa 為基於 ACD/ChemSketch（註冊商標）的計算值。

在上述共軛酸的 pKa 存在複數個之情況下，至少 1 個在上述範圍內為較佳。

【0098】 作為由特定化合物產生之鹼性化合物的具體例，沒有特別限定，例如可舉出下述結構的鹼性化合物等。

[化學式 23]



又，在上述結構中的二甲基哌啶及二甲基味啉中存在 cis 異構物和 trans 異構物，可以為任意一種。在此，從所得到之硬化物的斷裂伸長率的觀點而言，cis 異構物為較佳。

trans（反式）異構物與 cis 異構物相比，氫原子周邊體積稍微大。藉此推測，在 cis 異構物的情況下，其硬化合物更容易靠近活性部位的氫原子，醯亞胺化促進效果提高，因此，認為 cis 異構物與 trans 異構物相比，維持其他性能，並且斷裂伸長率優異。

又，對於上述具體例中沒有的結構且存在幾何異構物之結構，若在 cis 異構物的情況下氫原子周邊的體積變大，則從相同的理由而言，cis 異構物為較佳。

|0099| 〔分子量〕

特定化合物的分子量為 200～2,000 為較佳，250～1,000 為更佳，300～1,000 為進一步較佳。

【0100】 〔合成方法〕

特定化合物例如能夠藉由後述的實施例中記載之合成方法來合成。又，亦可以使用其他公知的合成方法來合成，合成方法沒有特別限定。

【0101】 作為特定化合物的具體例，沒有特別限定，可舉出實施例中使用之 M-1～M-17。

【0102】 相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，特定化合物的含量為 0.1～30 質量%為較佳。下限為 0.2 質量%以上為更佳，0.5 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為特佳。上限為 25 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳，10 質量%以下為特佳。

特定化合物可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。在同時使用 2 種以上之情況下，其合計量成為上述範圍為較佳。

又，在本發明的樹脂組成物中，相對於特定樹脂 100 質量份，特定化合物的含量為 0.1～30 質量份為較佳，0.5～20 質量份為更佳。

【0103】 ＜有機金屬錯合物＞

從耐藥品性的觀點而言，本發明的樹脂組成物含有有機金屬錯合物亦較佳。

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

在本發明中，茂金屬化合物係指具有 2 個可以具有取代基之環戊二烯

基陰離子衍生物作為 η5-配位體之有機金屬錯合物。

作為上述有機基，沒有特別限定，烴基或由烴基和雜原子的組合組成的基為較佳。作為雜原子，氧原子、硫原子、氮原子為較佳。

在本發明中，有機基中的至少 1 個為環狀基為較佳，至少 2 個為環狀基為更佳。

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

上述環狀基可以為烴環，亦可以為雜環，烴環為較佳。

作為 5 員環的環狀基，環戊二烯基為較佳。

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

【0104】 作為有機金屬錯合物中所含有之金屬，沒有特別限定，對應於第 4 族元素之金屬為較佳，選自由鈦、鋯及鉿組成的群組中之至少 1 種金屬為更佳，選自由鈦及鋯組成的群組中之至少 1 種金屬為進一步較佳，鈦為特佳。

【0105】 有機金屬錯合物可以含有 2 個以上的金屬原子，亦可以僅含有 1 個金屬原子，僅含有 1 個金屬原子為較佳。在有機金屬錯合物含有 2 個以上的金屬原子之情況下，可以僅含有 1 種金屬原子，亦可以含有 2 種以上的金屬原子。

【0106】 有機金屬錯合物為二茂鐵化合物、二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

【0107】 有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

在本發明中，具有光自由基聚合起始能力係指能夠產生藉由光照射能夠引發自由基聚合之自由基。例如，對含有自由基交聯劑和有機金屬錯合物之組成物照射有機金屬錯合物吸收光且自由基交聯劑不吸收光之波長區域的光時，藉由確認自由基交聯劑有無消失，能夠確認有無光自由基聚合起始能力。為了確認有無消失，能夠依據自由基交聯劑的種類選擇適當的方法，例如藉由 IR 測量（紅外分光測量）或 HPLC 測量（高效液相層析法）進行確認即可。

在有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力之情況下，有機金屬錯合物為茂金屬化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

在有機金屬錯合物不具有光自由基聚合起始能力之情況下，有機金屬錯合物為選自由二茂鈦化合物、四烷氧基鈦化合物、鈦醯化物化合物、鈦螯合化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為較佳，選自由二茂鈦化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為更佳，選自由二茂鈦化合物及二茂鋯化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

【0108】 有機金屬錯合物的分子量為 50～2,000 為較佳，100～1,000 為更佳。

【0109】 作為有機金屬錯合物，可較佳地舉出由下述式（P）表示之化合物。

[化學式 24]



式（P）中，M 為金屬原子，R 分別獨立地為取代基。

上述 R 分別獨立地選自芳香族基、烷基、鹵素原子及烷基磺醯氧基為較佳。

[0110] 式（P）中，作為 M 所表示之金屬原子，鐵原子、鈦原子、鋯原子或鉿原子為較佳，鈦原子、鋯原子或鉿原子為更佳，鈦原子或鋯原子為進一步較佳，鈦原子為特佳。

作為式（P）中的 R 中的芳香族基，可舉出碳數 6～20 的芳香族基，碳數 6～20 的芳香族烴基為較佳，可舉出苯基、1-萘基或 2-萘基等。

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

作為上述 R 中的鹵素原子，可舉出 F、Cl、Br、I。

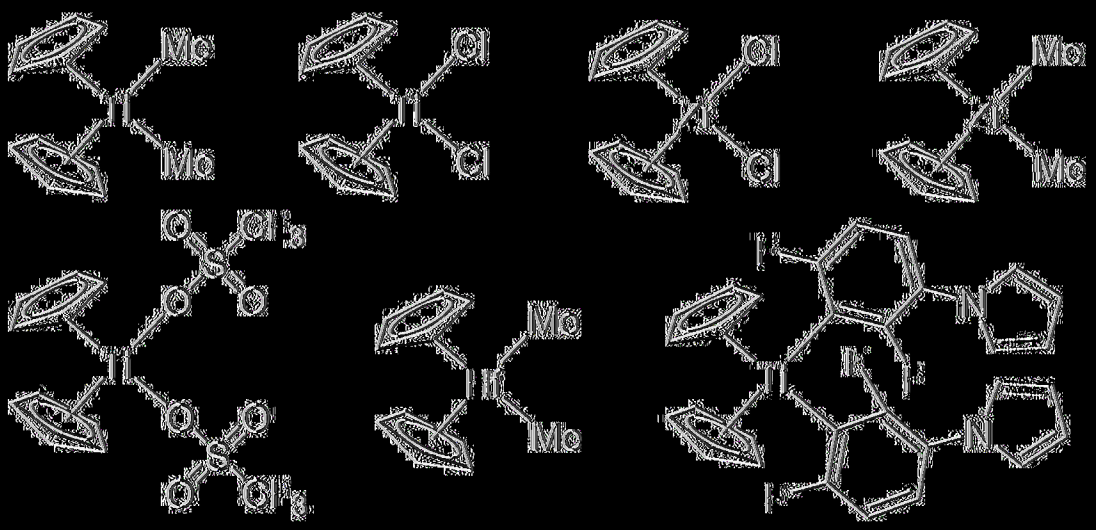
作為構成上述 R 中的烷基磺醯氧基之烷基，碳數 1～20 的烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基為更佳，可舉出甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、三級丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

上述 R 還可以具有取代基。作為取代基的例子，可舉出鹵素原子（F、Cl、Br、I）、羥基、羧基、胺基、氧基、芳基、烷氧基、芳氧基、醯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基、單烷基胺基、二烷基胺基、單芳基胺基及

二芳基胺基等。

[0111] 作為有機金屬錯合物的具體例，沒有特別限定，可例示四異丙氧基鈦、四（2-乙基-1-氧基）鈦、二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、二異丙氧基雙（乙醯丙酮）鈦、四乙醯丙酮鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯基-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦、二甲氧基二甲基環戊二烯基鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯基-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦及下述化合物。

[化學式 25]



[0112] 此外，亦能夠使用國際公開第 2018/025738 號的 0078～0088 段中記載之化合物，但並不限定於此。

[0113] 相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，有機金屬錯合物的含量為 0.1～30 質量%為較佳。下限為 1.0 質量%以上為更佳，1.5 質量%以上為進一步較佳，3.0 質量%以上為特佳。上限為 25 質量%以下為更佳。

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

[0114] ＜聚合性化合物＞

本發明的樹脂組成物含有聚合性化合物為較佳。

在此，本發明的樹脂組成物含有後述的光聚合起始劑及聚合性化合物亦較佳。

又，在此處所說的聚合性化合物中，不包含對應於上述特定化合物之化合物。

作為聚合性化合物，可舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0115】 〔自由基交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有自由基交聯劑為較佳。

自由基交聯劑為具有自由基聚合性基之化合物。作為自由基聚合性基，含有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。作為上述含有乙烯性不飽和鍵之基，可舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯基、順丁烯二醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基等具有乙烯性不飽和鍵之基。

其中，作為上述含有乙烯性不飽和鍵之基，(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基苯基為較佳，從反應性的觀點而言，(甲基)丙烯醯基為更佳。

【0116】 自由基交聯劑為具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2 個以上之化合物為更佳。自由基交聯劑可以具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵。

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

又，從所得到之圖案(硬化物)的膜強度的觀點而言，本發明的樹脂組

成物含有具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物和具有 3 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

【0117】 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。

【0118】 作為自由基交聯劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0232～0238 段中記載之化合物。

【0119】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可舉出國際公開第 2021/112189 號公報的 0211 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0120】 此外，作為自由基交聯劑，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0241～0243 段中記載之化合物。

【0121】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點而言，樹脂組成物使用 2 官能的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。

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

酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二甲基丙烯酸酯、其他具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等能夠依據需要混合使用 2 種以上。

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

從抑制伴隨圖案（硬化物）的彈性模數控制之翹曲的觀點而言，本發明的樹脂組成物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）丙烯醯胺、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-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等 N-乙烯基化合物類、烯基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。

此外，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，可舉出鄰苯二甲酸二烯丙酯、1,2,4-苯三甲酸三烯丙酯等烯丙基化合物類。

【0122】　又，作為自由基交聯劑，具有選自由脲鍵及胺基甲酸酯鍵組成的群組中之至少一者之自由基交聯劑（以下，亦稱為“交聯劑 U”。）亦較佳。

在本發明中，脲鍵為由*-NR^N-C（=O）-NR^N-*表示之鍵，R^N 分別獨立

地表示氫原子或 1 價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。

在本發明中，胺基甲酸酯鍵為由*-O-C（=O）-NR^N-*表示之鍵，R^N 表示氫原子或 1 價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。

藉由樹脂組成物含有交聯劑 U，有時耐藥品性、解析度等提高。

能夠得到上述效果之機制尚不明確，但認為例如在藉由加熱等進行硬化時，交聯劑 U 的一部分熱分解，藉此產生胺等，上述胺等促進聚醯亞胺前驅物等環化樹脂的前驅物的環化。

交聯劑 U 可以僅具有 1 個脲鍵或胺基甲酸酯鍵，亦可以具有 1 個以上的脲鍵和 1 個以上的胺基甲酸酯鍵，亦可以不具有胺基甲酸酯鍵而具有 2 個以上的脲鍵，亦可以不具有脲鍵而具有 2 個以上的胺基甲酸酯鍵。

交聯劑 U 中的脲鍵及胺基甲酸酯鍵的合計數為 1 以上，1～10 為較佳，1～4 為更佳，1 或 2 為進一步較佳。

又，在交聯劑 U 不具有胺基甲酸酯鍵之情況下，交聯劑 U 中的脲鍵的數量為 1 以上，1～10 為較佳，1～4 為更佳，1 或 2 為進一步較佳。

又，在交聯劑 U 不具有脲鍵之情況下，交聯劑 U 中的胺基甲酸酯鍵的數量為 1 以上，1～10 為較佳，1～4 為更佳，1 或 2 為進一步較佳。

【0123】 交聯劑 U 中的自由基聚合性基沒有特別限定，可舉出乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基、順丁烯二醯亞胺基等，（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基或順丁烯二醯亞胺基為較佳，（甲基）丙烯醯氧基為更佳。

在交聯劑 U 具有 2 個以上的自由基聚合性基之情況下，各個自由基聚合性基的結構可以相同，亦可以不同。

交聯劑 U 中的自由基聚合性基的數量可以僅為 1 個，亦可以為 2 個以上，1～10 為較佳，1～6 為進一步較佳，1～4 為特佳。

【0124】 交聯劑 U 具有羥基、伸烷氧基、醯胺基及氰基中的至少 1 個亦較佳。

從所得到之硬化膜的耐藥品性的觀點而言，羥基可以為醇性羥基，亦可以為酚性羥基，醇性羥基為較佳。

從所得到之硬化膜的耐藥品性的觀點而言，作為伸烷氧基，碳數 2～20 的伸烷氧基為較佳，碳數 2～10 的伸烷氧基為更佳，碳數 2～4 的伸烷氧基為更佳，伸乙基或伸丙基為進一步較佳，伸乙基為特佳。

伸烷氧基可以作為聚伸烷氧基包含於交聯劑 U 中。此時的伸烷氧基的重複數為 2～10 為較佳，2～6 為更佳。

醯胺基係指由-C（=O）-NR^N-表示之鍵。R^N 如上所述。在交聯劑 U 具有醯胺基之情況下，交聯劑 U 能夠含有例如由 R-C（=O）-NR^N-*表示之基或由*-C（=O）-NR^N-R 表示之基。R 表示氫原子或 1 價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

交聯劑 U 可以在分子內具有 2 個以上的選自由羥基、伸烷氧基（其中，在構成聚伸烷氧基之情況下為聚伸烷氧基）、醯胺基及氰基組成的群組中之結構，但在分子內僅具有 1 個之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

【0125】 從與特定樹脂的相溶性等觀點而言，交聯劑 U 含有芳香族基為較佳。

上述芳香族基與交聯劑 U 中所含有之脲鍵或胺基甲酸酯鍵直接鍵結為較佳。在交聯劑 U 含有 2 個以上的脲鍵或胺基甲酸酯鍵之情況下，脲鍵或

胺基甲酸酯鍵中的 1 個與芳香族基直接鍵結為較佳。

芳香族基可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基，亦可以為它們形成縮合環之結構，但芳香族烴基為較佳。

作為上述芳香族烴基，碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，碳數 6～20 的芳香族烴基為更佳，從苯環結構去除 2 個以上的氫原子之基為進一步較佳。

作為上述芳香族雜環基，5 員環或 6 員環的芳香族雜環基為較佳。作為這樣的芳香族雜環基中的芳香族雜環，可舉出吡咯、咪唑、三唑、四唑、吡唑、呋喃、噻吩、噁唑、異噁唑、噻唑、吡啶、吡咿、嘧啶、嗒咿、三咿等。該等環可以進一步與其他環稠合，例如吲哚、苯并咪唑。

又，作為上述芳香族雜環基中所含有之雜原子，氮原子、氧原子或硫原子為較佳。

上述芳香族基包含於例如連結 2 個以上的自由基聚合性基，含有脲鍵或胺基甲酸酯鍵之連結基、或連結選自由上述羥基、伸烷氧基、醯胺基及氰基組成的群組中之至少 1 個與交聯劑 U 中所含有之至少 1 個自由基聚合性基之連結基為較佳。

【0126】 〔分子量〕

交聯劑 U 的分子量為 100～2,000 為較佳，150～1500 為較佳，200～900 為更佳。

【0127】 在含有自由基交聯劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其含量大於 0 質量%且為 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。

【0128】 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。在同時使用 2 種以上之情況下，其合計量成為上述範圍為較佳。

【0129】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有與上述自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

在本發明中，其他交聯劑係指除了上述自由基交聯劑以外的交聯劑，在分子內具有複數個藉由上述光酸產生劑或光鹼產生劑的感光促進與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之反應之基之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用促進與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之反應之基之化合物為較佳。

上述酸或鹼為在曝光步驟中由光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基之化合物為較佳，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基與氮原子直接鍵結之結構之化合物為更佳。

作為其他交聯劑，例如可舉出具有使三聚氰胺、乙炔脲、尿素、伸烷基尿素、苯并胍胺等含胺基化合物與甲醛或甲醛和醇進行反應，將上述胺基的氫原子經醯氧基甲基、羥甲基或烷氧基甲基取代之結構之化合物。該等化合物之製造方法沒有特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造之化合物相同的結構之化合物即可。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、尿素或伸烷基尿素之交聯劑稱為尿素系交聯劑，將使用伸烷基尿素之交聯劑稱為伸烷基尿素系交聯劑，將使用苯并胍胺之交聯劑稱為苯并胍胺系交聯劑。

其中，本發明的樹脂組成物含有選自由尿素系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑組成的群組中之至少 1 種化合物為較佳，含有選自由後述的乙炔脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑組成的群組中之至少 1 種化合物為更佳。

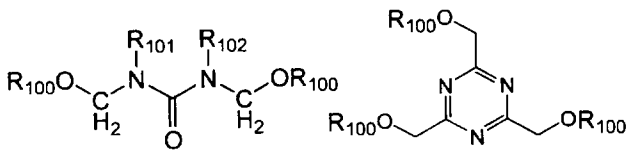
【0130】 作為本發明中的含有烷氧基甲基及醯氧基甲基的至少 1 個之化合物，能夠舉出烷氧基甲基或醯氧基甲基直接取代於芳香族基或下述脲結構的氮原子上或三吡上之化合物作為結構例。

上述化合物所具有之烷氧基甲基或醯氧基甲基為碳數 2～5 為較佳，碳數 2 或 3 為較佳，碳數 2 為更佳。

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

上述化合物的分子量較佳為 1500 以下，180～1200 為較佳。

【0131】 [化學式 26]



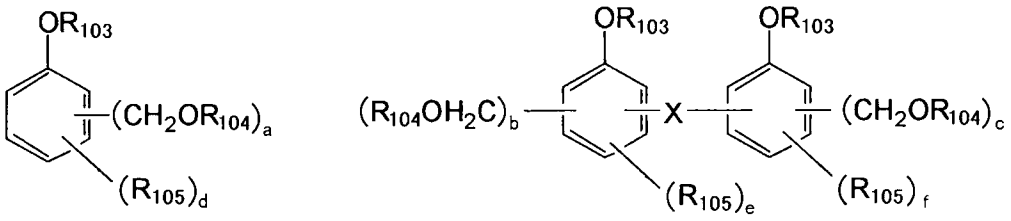
【0132】 R_{100} 表示烷基或醯基。

R_{101} 及 R_{102} 分別獨立地表示一價有機基，可以彼此鍵結而形成環。

【0133】 作為烷氧基甲基或醯氧基甲基直接取代為芳香族基之化合

物，例如能舉出如下述通式所示的化合物。

【0134】 [化學式 27]



【0135】 式中，X 表示單鍵或 2 價有機基，各 R_{104} 分別獨立地表示烷基或醯基，R_{103} 表示氫原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基、或藉由酸的作用分解而產生鹼溶性基之基（例如，藉由酸的作用而脫離之基、由-C（R^4）$_2$COOR^5 表示之基（R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～4 的烷基，R^5 表示藉由酸的作用而脫離之基。））。

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

關於藉由酸的作用分解而產生鹼溶性基之基、藉由酸的作用而脫離之基、由-C（R^4）$_2$COOR^5 表示之基中的 R^5，例如可舉出-C（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、-C（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、-C（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等。

式中，R_{36}～R_{39} 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。R_{36} 與 R_{37} 可以彼此鍵結而形成環。

作為上述烷基，碳數 1～10 的烷基為較佳，碳數 1～5 的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一者。

作為上述環烷基，碳數 3～12 的環烷基為較佳，碳數 3～8 的環烷基為更佳。

上述環烷基可以為單環結構，亦可以為縮合環等多環結構。

上述芳基為碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，苯基為更佳。

作為上述芳烷基，碳數 7～20 的芳烷基為較佳，碳數 7～16 的芳烷基為更佳。

上述芳烷基意指經烷基取代之芳基，該等烷基及芳基的較佳的態樣與上述烷基及芳基的較佳的態樣相同。

上述烯基為碳數 3～20 的烯基為較佳，碳數 3～16 的烯基為更佳。

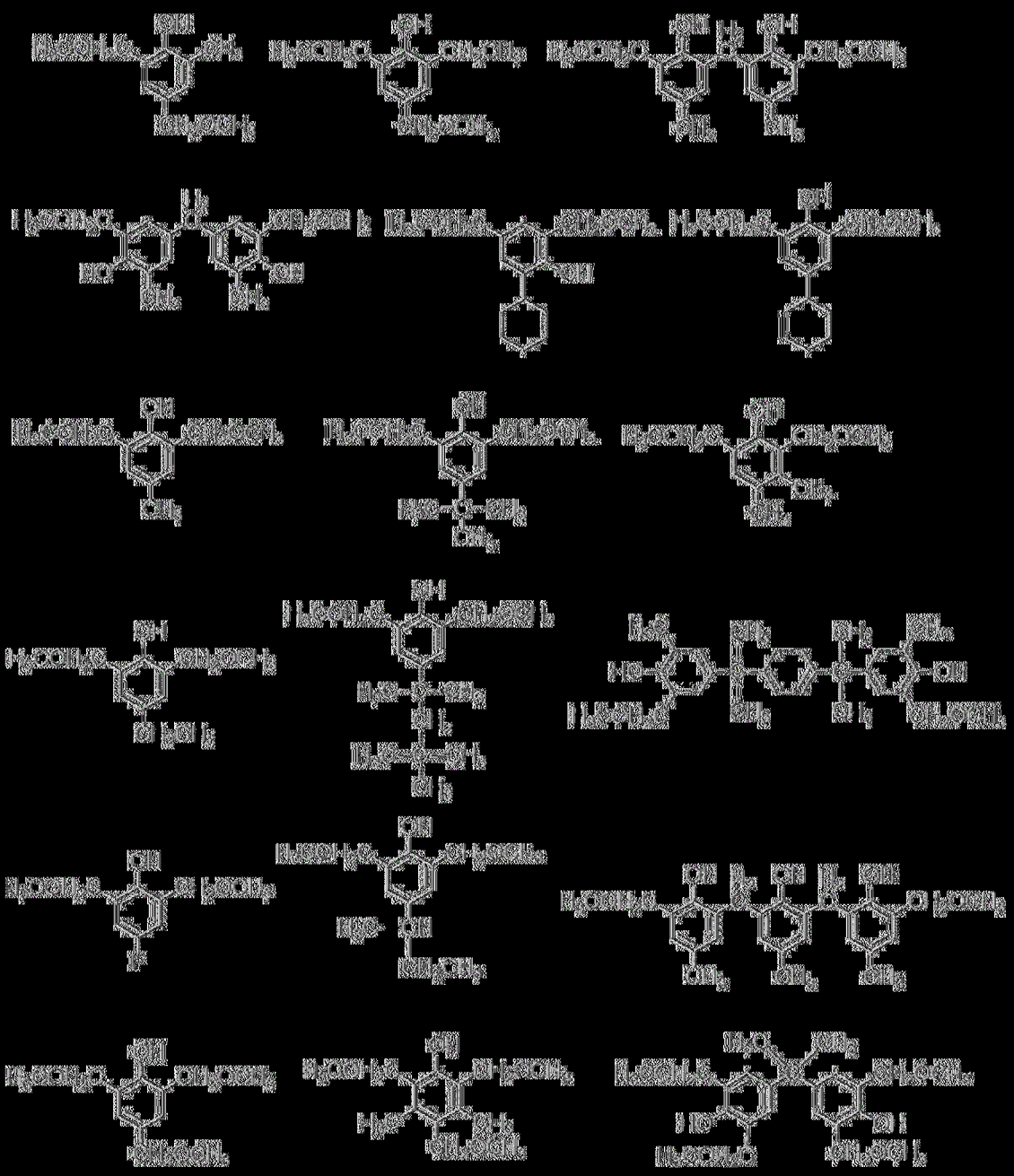
又，該等基在能夠得到本發明的效果之範圍內，還可以具有公知的取代基。

【0136】 R_{01} 及 R_{02} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

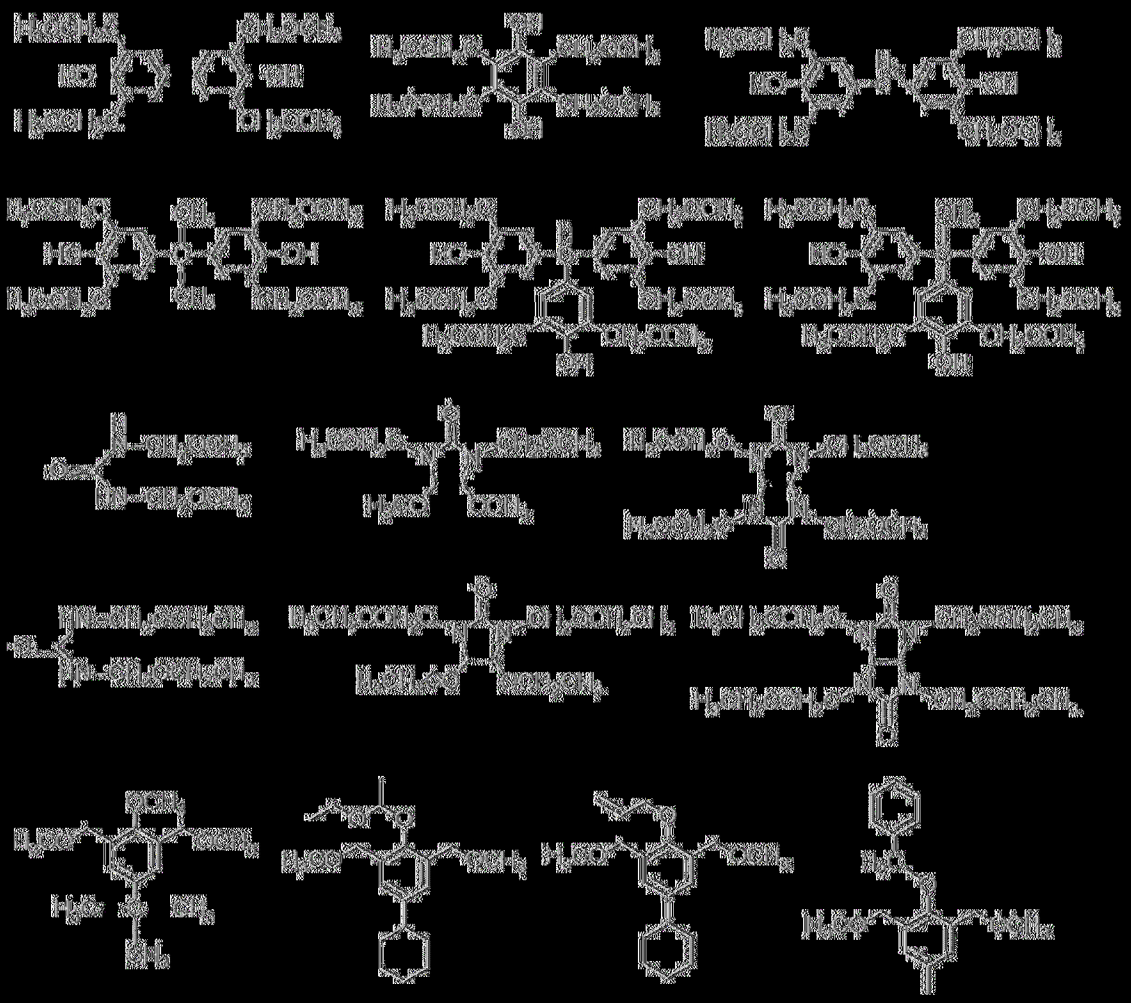
【0137】 作為藉由酸的作用分解而產生鹼溶性基之基、或藉由酸的作用而脫離之基，較佳為三級烷基酯基、縮醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。進一步較佳為三級烷基酯基、縮醛基。

【0138】 作為具有烷氧基甲基之化合物，具體地能夠舉出以下結構。具有醯氧基甲基之化合物能夠舉出將下述化合物的烷氧基甲基變更為醯氧基甲基之化合物。作為在分子內具有烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物，能夠舉出如下化合物，但並不限定於該等。

【0139】 [化學式 28]



[0140] [化學式 29]



[0141] 含有烷氧基甲基及醯氧基甲基的至少 1 個之化合物可以使用市售的化合物，亦可以使用藉由公知的方法合成而成之化合物。

從耐熱性的觀點而言，烷氧基甲基或醯氧基甲基直接取代於芳香環或雜環上之化合物為較佳。

[0142] 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、六丁氧基甲基三聚氰胺等。

[0143] 作為尿素系交聯劑的具體例，例如可舉出：單羥甲基化乙炔脲、二羥甲基化乙炔脲、三羥甲基化乙炔脲、四羥甲基化乙炔脲、單甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基

甲基化乙炔脲、單乙氧基甲基化乙炔脲、二乙氧基甲基化乙炔脲、三乙氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、單丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、單丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲、或四丁氧基甲基化乙炔脲等乙炔脲系交聯劑；

雙甲氧基甲基尿素、雙乙氧基甲基尿素、雙丙氧基甲基尿素、雙丁氧基甲基尿素等尿素系交聯劑；

單羥甲基化乙烯尿素或二羥甲基化乙烯尿素、單甲氧基甲基化乙烯尿素、二甲氧基甲基化乙烯尿素、單乙氧基甲基化乙烯尿素、二乙氧基甲基化乙烯尿素、單丙氧基甲基化乙烯尿素、二丙氧基甲基化乙烯尿素、單丁氧基甲基化乙烯尿素或二丁氧基甲基化乙烯尿素等乙烯尿素系交聯劑；

單羥甲基化丙烯尿素、二羥甲基化丙烯尿素、單甲氧基甲基化丙烯尿素、二甲氧基甲基化丙烯尿素、單乙氧基甲基化丙烯尿素、二乙氧基甲基化丙烯尿素、單丙氧基甲基化丙烯尿素、二丙氧基甲基化丙烯尿素、單丁氧基甲基化丙烯尿素或二丁氧基甲基化丙烯尿素等丙烯尿素系交聯劑；

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

【0144】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如可舉出單羥甲基化苯并胍胺、二羥甲基化苯并胍胺、三羥甲基化苯并胍胺、四羥甲基化苯并胍胺、單甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、單乙氧基甲基化苯并胍胺、二乙氧基甲基化苯并胍胺、三乙氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、單丙氧

基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲基化苯并胍胺、四丙氧基甲基化苯并胍胺、單丁氧基甲基化苯并胍胺、二丁氧基甲基化苯并胍胺、三丁氧基甲基化苯并胍胺、四丁氧基甲基化苯并胍胺等。

【0145】 此外，作為具有選自由羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基之化合物，亦能夠較佳地使用選自由羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基與芳香環（較佳為苯環）直接鍵結之化合物。

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

【0146】 作為其他交聯劑，可以使用市售品，作為較佳的市售品，可舉出 46DMOC、46DMOEP（以上，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-

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

【0147】 又，本發明的樹脂組成物含有選自由環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并噁呯（benzoxazine）化合物組成的群組中之至少 1 種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0148】 -環氧化合物（具有環氧基之化合物）-

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

【0149】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步下降，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 以上的基，重複單元數為 2～15 為較佳。

【0150】 作為環氧化合物的具體例，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0256 段中記載之化合物。

【0151】 作為氧雜環丁烷化合物的具體例，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0257 段中記載之化合物。

【0152】 -苯并噁呯化合物（具有苯并噁唑基之化合物）-

關於苯并噁呯化合物，由於由開環加成反應所引起之交聯反應而在硬化時不產生脫氣，進而減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此為較佳。

【0153】 作為苯并噁呯化合物的較佳的例子，可舉出國際公開第2021/172420號的0258～0259段中記載之化合物。

【0154】 相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其他交聯劑的含量為0.1～30質量%為較佳，0.1～20質量%為更佳，0.5～15質量%為進一步較佳，1.0～10質量%為特佳。其他交聯劑可以僅含有1種，亦可以含有2種以上。在含有2種以上的其他交聯劑之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0155】 〔光聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物含有光聚合起始劑。

光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑，沒有特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當選擇。例如，對從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，可以為與光激發之增感劑產生某種作用而生成活性自由基之活性劑。

【0156】 光自由基聚合起始劑至少含有1種在波長約240～800nm（較佳為330～500nm）的範圍內至少具有約50L・mol^{-1}・cm^{-1}的莫耳吸光係數之化合物為較佳。化合物的莫耳吸光係數能夠使用公知的方法來進行測量。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian公司製Cary-5 spectrophotometer），並使用乙酸乙酯溶劑以0.01g/L的濃度進行測量為較佳。

【0157】 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（例如具有三呯骨架之化合物、具有噁二唑骨架之

化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。關於該等的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，該內容併入本說明書中。又，可舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3，2019 中記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中記載之過氧化物系起始劑，該等內容亦併入本說明書中。

【0158】 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，該內容併入本說明書中。在市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）。

【0159】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化合物。更具體而言，例如，能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中記載之醯基氧化膦系起始劑，該內容併入本說明書中。

【0160】 作為 α-羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad

1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上，IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：均為 BASF 公司製造）。

【0161】 作為 α-胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上，IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 907、IRGACURE 369、及 IRGACURE 379（商品名：均為 BASF 公司製造）。

【0162】 作為胺基苯乙酮系起始劑、醯基氧化膦系起始劑、茂金屬化合物，例如亦能夠較佳地使用國際公開第 2021/112189 號的 0161～0163 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

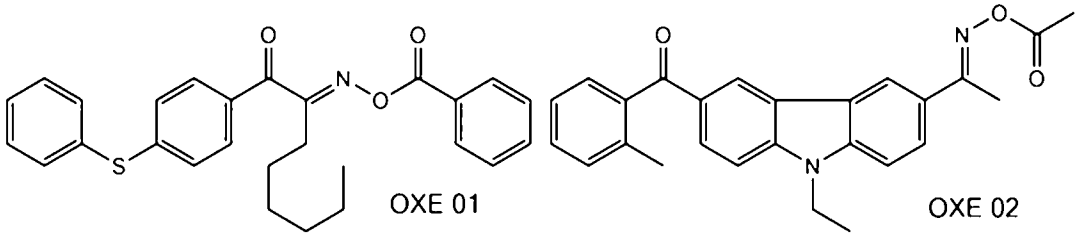
【0163】 作為光自由基聚合起始劑，更佳為舉出肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠更有效地提高曝光寬容度。肟化合物中，曝光寬容度（曝光餘裕度）較廣，且還作為光硬化促進劑而發揮作用，因此為特佳。

【0164】 作為肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2001-233842 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.1653-1660）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.156-162）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年、pp.202-232）中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合

物、日本特開 2017-198865 號公報中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0038 段中記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中記載之化合物等，該內容併入本說明書中。

【0165】 作為較佳的肟化合物，例如可舉出下述結構的化合物、或 3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。本發明的樹脂組成物中，尤其使用肟化合物（肟系光自由基聚合起始劑）來作為光自由基聚合起始劑為較佳。肟系光自由基聚合起始劑在分子內具有＞C=N-O-C（=O）-的連結基。

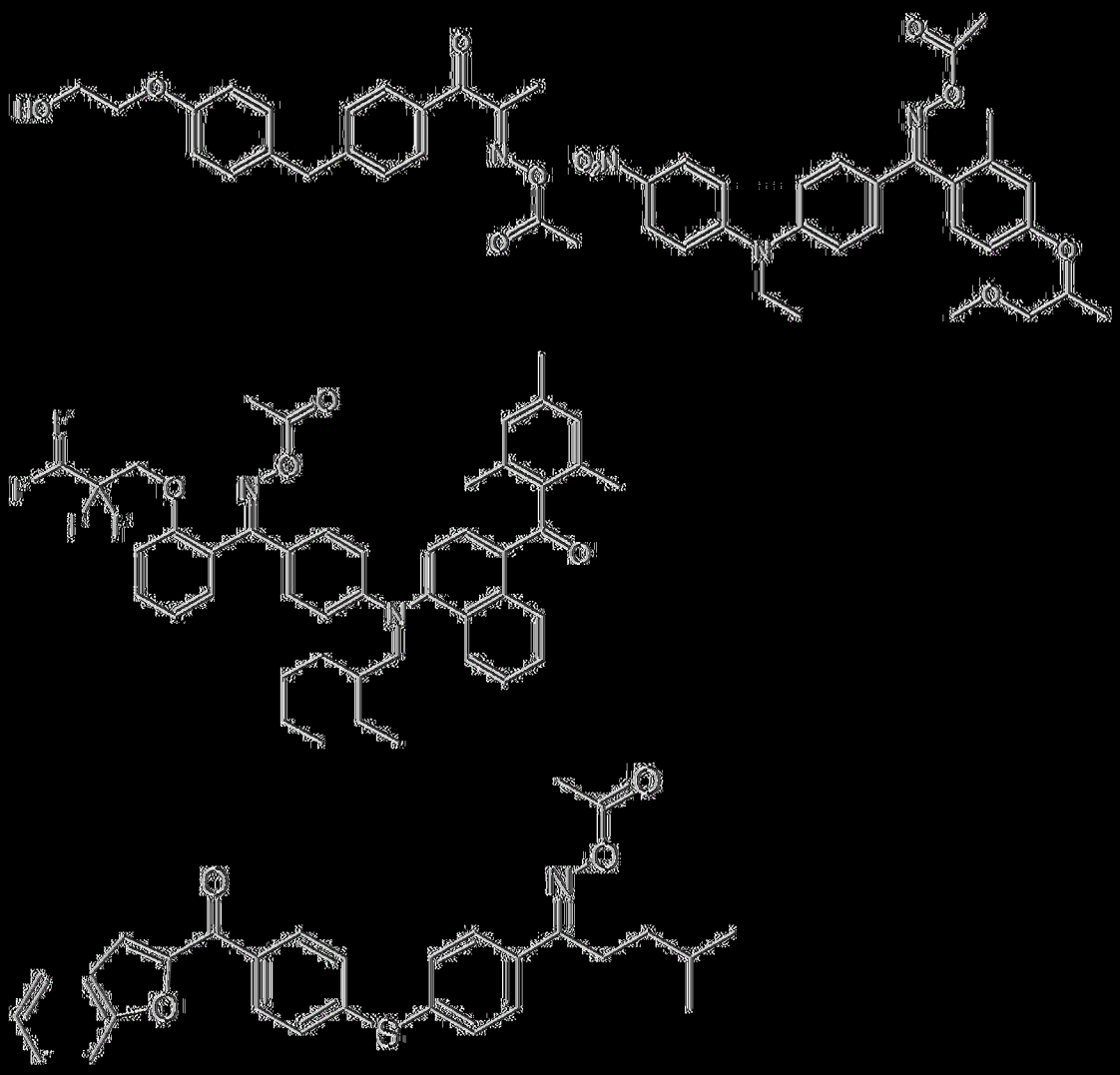
【0166】 [化學式 30]



【0167】 在市售品中，亦可較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為 BASF 公司製造）、ADEKA OPTOMER N-1919（ADEKA CORPORATION 製造，日本特開 2012-014052 號公報中記載之光自由基聚合起始劑 2）。又，亦能夠使用 TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製造）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）。又，能夠使用 DFI-091

（DAITO CHEMIX Co., Ltd.製造）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA製造）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式 31]



〔0168〕 作為光自由基聚合起始劑，例如亦能夠使用國際公開第2021/112189號的0169～0171段中記載之具有芴環之肟化合物、具有咔唑環中的至少1個苯環成為萘環之骨架之肟化合物、具有氟原子之肟化合物。該等內容併入本說明書中。

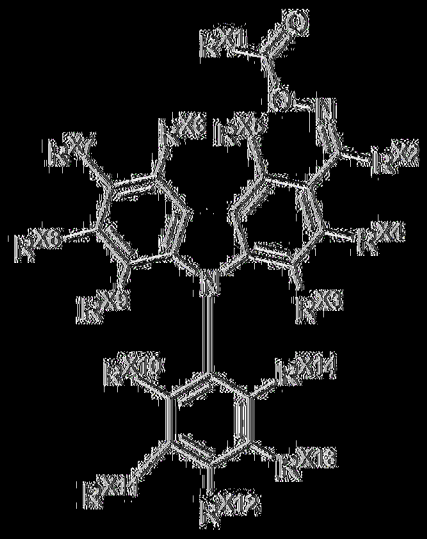
〔0169〕 又，作為光聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第2021/020359號的0208～0210段中記載之具有硝基之肟化合物、具有苯并呋喃骨架之肟

化合物、在咔唑骨架上鍵結了具有羥基之取代基之肟化合物。該等內容併入本說明書中。

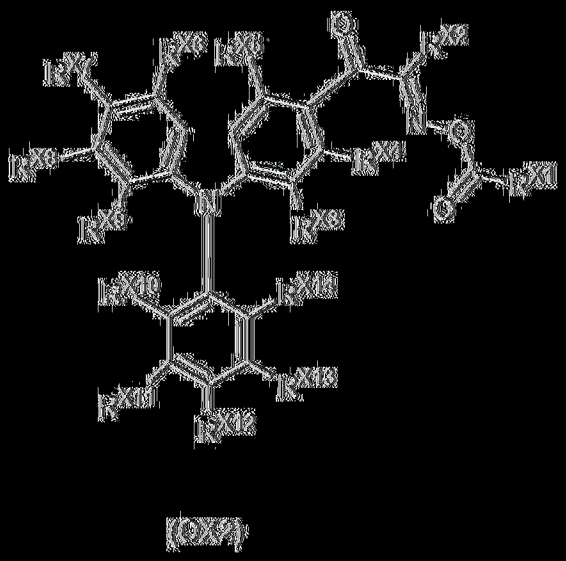
【0170】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有在芳香族環中導入了拉電子基之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物 OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基，可舉出醯基、硝基、三氟甲基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異的膜之理由而言，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基硫基、芳基硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基硫基或胺基為進一步較佳。

【0171】 肟化合物 OX 為選自由式(OX1)表示之化合物及由式(OX2)表示之化合物中之至少 1 種為較佳，由式（OX2）表示之化合物為更佳。

[化學式 32]



(OX-1)



(OX-2)

式中，R^{X1}表示烷基、烯基、炔氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基、烷基甲磺醯基、芳基甲磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、醯氧基、胺基、膦醯基、胺甲醯基或胺磺醯基，

R^{X2}表示烷基、烯基、炔氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基、烷基甲磺醯基、芳基甲磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯氧基或胺基，

R^{X3}～R^{X14}分別獨立地表示氫原子或取代基。

但是，R^{X10}～R^{X14}中的至少一個為拉電子基。

[0172] 在上述式中，R^{X12}為拉電子基，R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14}為氫原子為較佳。

[0173] 作為肟化合物OX的具體例，可舉出日本專利第4600600號公報的0083～0105段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

[0174] 作為最佳之肟化合物，可舉出日本特開2007-269779號公報中所示出之具有特定取代基之肟化合物、日本特開2009-191061號公報中所

示出之具有硫芳基之肟化合物等，該內容併入本說明書中。。

【0175】 從曝光靈敏度的觀點而言，光自由基聚合起始劑為選自由三鹵甲基三吩化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物組成的群組中之化合物為較佳。

【0176】 更佳的光自由基聚合起始劑為三鹵甲基三吩化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自由三鹵甲基三吩化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，使用茂金屬化合物或肟化合物為更進一步較佳。

【0177】 又，作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0175～0179 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0178】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0179】 作為光自由基聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用這樣的光自由基聚合起始劑，由光自由基聚合起始劑的 1 個分子產生 2 個以上的自由基，因此能夠得到良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性下降而在溶劑等中的溶解性得到提高，不易隨著時間析出，能夠提高樹脂組成物的經時穩定性。

作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中記載之肟化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中記載之肟酯光起始劑等，該內容併入本說明書中。

【0180】 在含有光聚合起始劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，更佳為 0.1～20 質量%，進一步較佳為 0.5～15 質量%，進一步較佳為 1.0～10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上的光聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

另外，由於光聚合起始劑有時亦作為熱聚合起始劑發揮作用，因此有時藉由烘箱或加熱板等的加熱而進一步進行基於光聚合起始劑的交聯。

【0181】 〔增感劑〕

樹脂組成物可以含有增感劑。增感劑吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態之增感劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸，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發生化學變化而分解，生成自由基、酸

或鹼。

作為能夠使用的增感劑，能夠使用二苯甲酮系、米蚩酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、亞苄基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吩系、吡咯并吡唑偶氮次甲基系、二苯并哌喃系、酞青系、苯并哌喃系、靛藍系等化合物。

作為增感劑，例如可舉出米蚩酮、4,4’-雙（二乙基胺基）二苯甲酮、2,5-雙（4’-二乙基胺基亞苄基）環戊烷、2,6-雙（4’-二乙基胺基亞苄基）環己酮、2,6-雙（4’-二乙基胺基亞苄基）-4-甲基環己酮、4,4’-雙（二甲基胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙基胺基）查耳酮、對二甲基胺基苯亞烯丙基二氫茚酮（p-dimethylamino cinnamylidene indanone）、對二甲基胺基亞苄基二氫茚酮、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）異萘噻唑、1,3-雙（4’-二甲基胺基亞苄基）丙酮、1,3-雙（4’-二乙基胺基亞苄基）丙酮、3,3’-羰基-雙（7-二乙基胺基香豆素）、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-苄氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素（7-（二乙基胺基）香豆素-3-羧酸乙酯）、N-苯基-N’-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-味啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙基胺基苯甲酸異戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）苯并噁唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）萘并（1,2-d）噻唑、2-（對二甲基胺基苯

甲醯基）苯乙烯、二苯基乙醯胺、苯并醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3’,4’-二甲基乙醯苯胺等。

又，亦可以使用其他增感色素。

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

【0182】 在樹脂組成物含有增感劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，增感劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.1～15 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳。增感劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

【0183】 〔鏈轉移劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science， Japan）編，2005 年）683-684 頁中被定義。作為鏈轉移劑，例如使用在分子內具有-S-S-、-SO_2-S-、-N-O-、SH、PH、SiH、及 GeH 之化合物群組、在 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成斷裂鏈轉移）聚合中使用之具有硫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。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基，或經氧化後，藉由去質子而能夠生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0184】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0185】 在本發明的樹脂組成物具有鏈轉移劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的含量為 0.01～20 質

量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在鏈轉移劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0186】 ＜鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物可以含有鹼產生劑。在此，鹼產生劑係指能夠藉由物理或化學作用產生鹼之化合物。作為對於本發明的樹脂組成物較佳的鹼產生劑，可舉出熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

但是，對應於上述特定化合物之鹼產生劑並不對應於此處所說的鹼產生劑。

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

作為鹼產生劑，可以為離子型鹼產生劑，亦可以為非離子型鹼產生劑。作為由鹼產生劑產生之鹼，例如可舉出二級胺、三級胺。

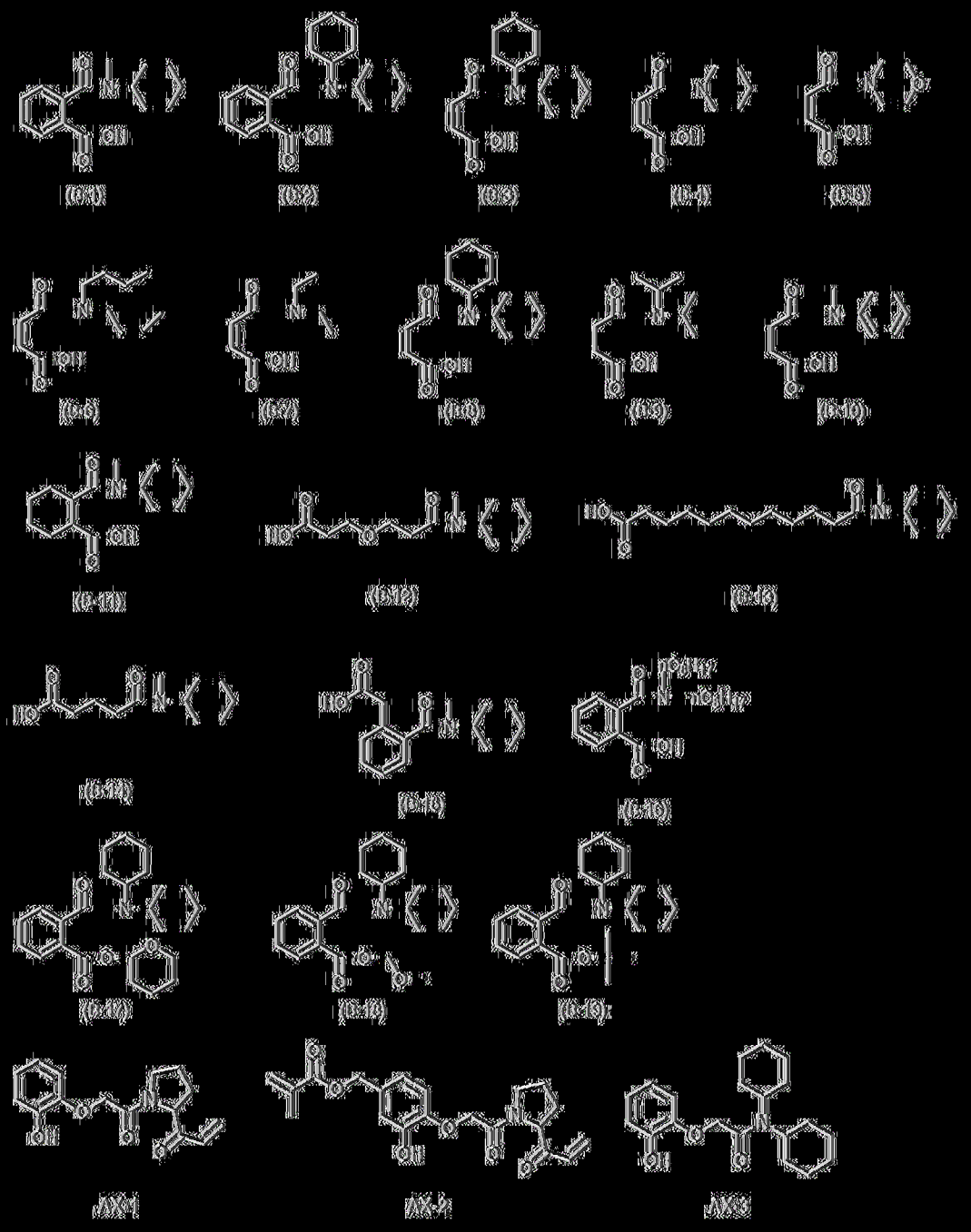
關於本發明之鹼產生劑，沒有特別限制，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，能夠使用例如胺甲醯基肟化合物、胺甲醯基羥基胺化合物、胺基甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺基甲酸酯化合物、苄基胺基甲酸酯化合物、硝基苄基胺基甲酸酯化合物、磺醯胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、吡啶衍生物化合物、α-胺基苯乙酮衍生物化合物、四級銨鹽衍生物化合物、吡啶鎓鹽、α-內酯環衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、鄰苯二甲醯亞胺衍生物化合物、醯氧基亞胺基化合物等。

作為非離子型鹼產生劑，例如國際公開第 2021/112189 號公報的 0275～0285 段中記載之由式（B1）或式（B2）表示之化合物、國際公開第 2020/066416 號公報的 0102～00162 段中記載之由式（N1）表示之化合物為較佳，或者，鹼產生劑為國際公開第 2020/054226 號的 0013～0041 段中記載之熱鹼產生劑為較佳。

該等內容併入本說明書中。

【0187】 作為鹼產生劑，可舉出下述例，但本發明並不限定於此來解釋。

【0188】 [化學式 33]



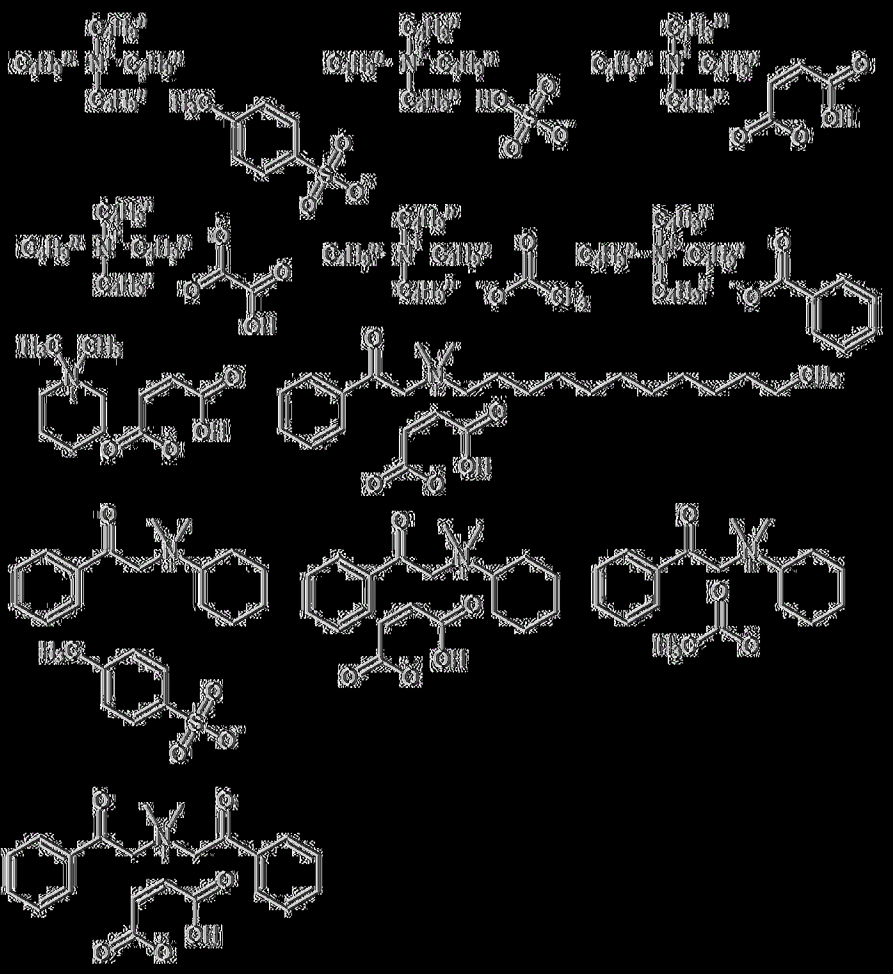
〔0189〕　非離子型鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

〔0190〕　作為離子型鹼產生劑的具體較佳的化合物，例如亦可舉出國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中記載之化合物。

〔0191〕　作為鹼的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限

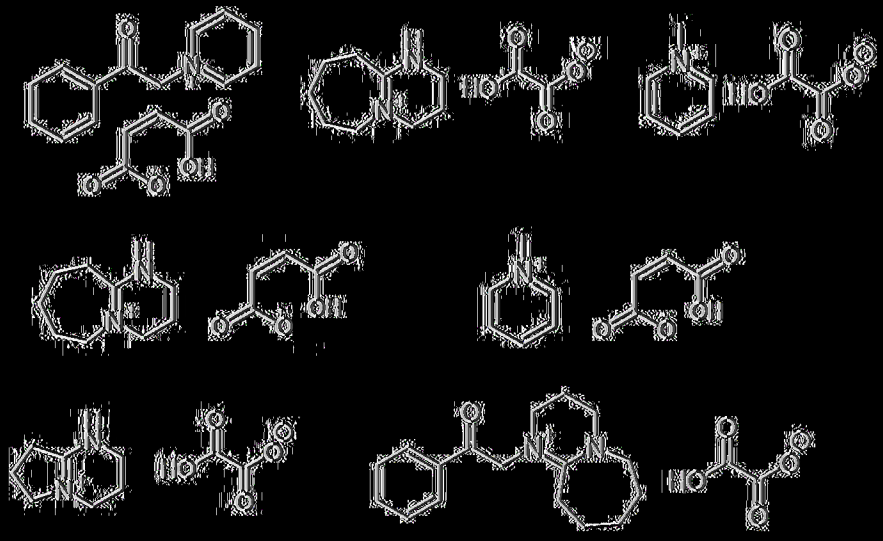
定於該等。

[化學式 34]



[0192] 作為更佳的具體例，能列舉出以下化合物，但本發明並不限定於該等。

[化學式 35]



[0193] 在本發明的樹脂組成物含有鹼產生劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物中的樹脂100質量份，鹼產生劑的含量為0.1～50質量份為較佳。下限為0.3質量份以上為更佳，0.5質量份以上為進一步較佳。上限為30質量份以下為更佳，20質量份以下為進一步較佳，10質量份以下為進一步較佳，可以為5質量份以下，亦可以為4質量份以下。

鹼產生劑能夠使用1種或2種以上。在使用2種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

又，本發明的樹脂組成物亦能夠設為實質上不含有除了特定化合物以外的鹼產生劑之態樣。

具體而言，相對於樹脂組成物的總質量，除了特定化合物以外的鹼產生劑的含量為1質量%以下為較佳，0.5質量%以下為更佳，0.1質量%以下為進一步較佳。下限沒有特別限定，亦可以為0質量%。

[0194] ＜溶劑＞

本發明的樹脂組成物含有溶劑為較佳。

溶劑能夠任意使用公知的溶劑。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，

可舉出酯類、醚類、酮類、環狀烴類、亞碸類、醯胺類、脲類、醇類等化合物。

【0195】 作為溶劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號公報中記載之溶劑。又，亦可舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、N-環己基-2-吡咯啶酮等。

【0196】 關於溶劑，從塗布面性狀的改良等觀點而言，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0197】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙賽璐蘇、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啶酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡糖烯酮、二氫左旋葡糖烯酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。同時使用二甲基亞碸與 γ-丁內酯、或同時使用 N-甲基-2-吡咯啶酮與乳酸乙酯為特佳。

【0198】 關於溶劑的含量，從塗布性的觀點而言，設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5～80 質量%之量為較佳，設為成為 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。溶劑含量依據塗膜的所期望的厚度和塗布方法來進行調節即可。

【0199】 本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種溶劑，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上的溶劑之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

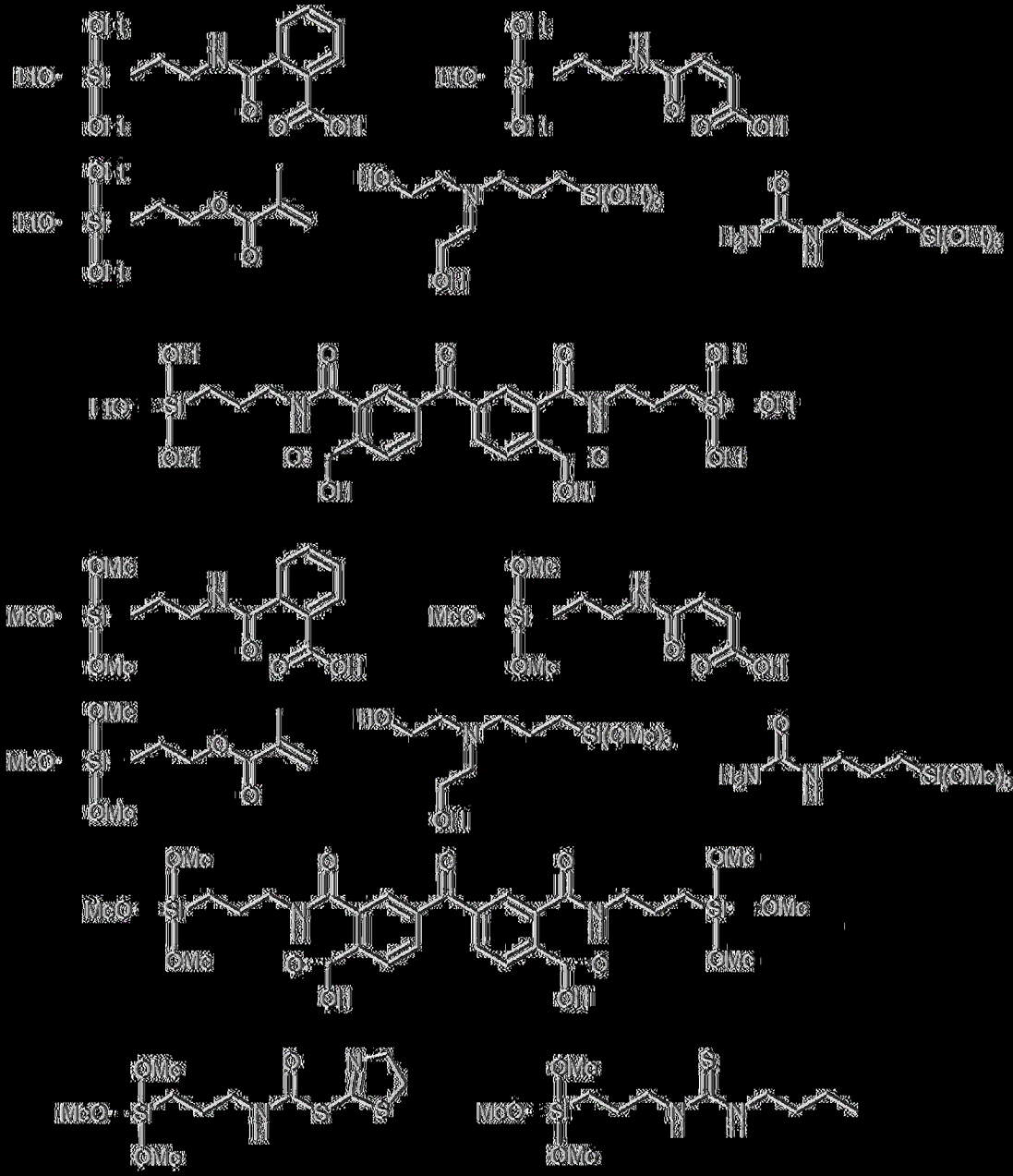
【0200】 ＜金屬接著性改良劑＞

本發明的樹脂組成物含有用於提高與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，可舉出具有烷氧基甲矽烷基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β-酮酯化合物、胺基化合物等。

【0201】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0316 段中記載之化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中記載之化合物，該等內容併入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中所記載那樣使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。又，矽烷偶合劑使用下述化合物亦較佳。以下式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基。

【0202】 [化學式 36]



[0203] 作為其他矽烷偶合劑，亦可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0318 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。該等能夠單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0204] 〔鈦系接著助劑〕

作為鈦系接著助劑，例如能夠舉出三（乙醯乙酸乙酯）鈦、三（乙醯丙酮）鈦、乙醯乙酸乙酯二異丙醇鈦等。

[0205] 又，作為其他含鹵接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 2014-

186186 號公報的 0046～0049 段中記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中記載之硫化物系化合物，該等內容併入本說明書中。

【0206】 相對於特定樹脂 100 質量份，金屬接著性改良劑的含量較佳為 0.01～30 質量份，更佳為 0.1～10 質量份的範圍，進一步較佳為 0.5～5 質量份的範圍。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改良劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0207】 ＜遷移抑制劑＞

本發明的樹脂組成物還含有遷移抑制劑為較佳。藉由含有遷移抑制劑，能夠有效地抑制來自於金屬層（金屬配線）的金屬離子轉移到膜內。

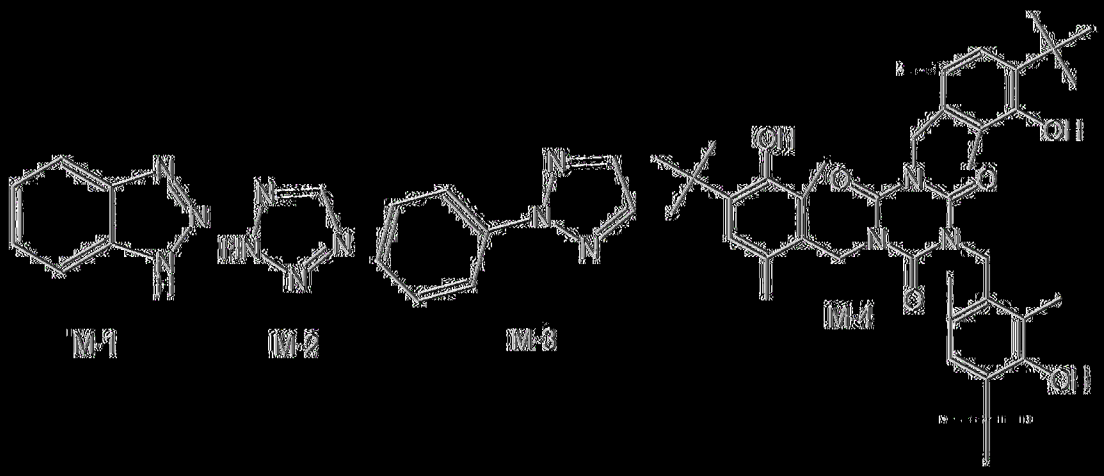
【0208】 作為遷移抑制劑，沒有特別限制，可舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒咿環、嘧啶環、吡咿環、哌啶環、哌咿環、味啉環、2H-哌喃環及 6H-哌喃環、三咿環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基—1H-四唑等四唑系化合物。

【0209】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0210】 作為其他遷移抑制劑，例如可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0304 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

[0211] 作為遷移抑制劑的具體例，可舉出下述化合物。

[0212] [化學式 37]



[0213] 在本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，遷移抑制劑的含量為 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

[0214] 遷移抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在遷移抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

[0215] ＜紫外抑制劑＞

本發明的樹脂組成物含有紫外抑制劑為較佳。作為紫外抑制劑，可舉出酚系化合物、醌系化合物、胺基系化合物、N-氧基自由基化合物系化合物、磷系化合物、亞磷酸系化合物、雜芳香環系化合物、金屬化合物等。

[0216] 作為紫外抑制劑的具體的化合物，可舉出國際公開第 2021/112189 的 0310 段中記載之化合物、對氫醌、鄰氫醌、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基自由基、吩噻𠯿等。該內容併入本說明書中。

[0217] 在本發明的樹脂組成物具有紫外抑制劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，紫外抑制劑的含量為 0.01～20 質量%為

較佳，0.02～15 質量%為更佳，0.05～10 質量%為進一步較佳。

【0218】 聚合抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在聚合抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0219】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物在能夠得到本發明的效果之範圍內，依據需要，能夠摻合各種添加物，例如，界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、光酸產生劑、抗凝集劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。此外，本發明的樹脂組成物亦可以含有脲化合物、碳二亞胺化合物或異脲化合物。藉由適當含有該等成分，能夠調整膜物性等性質。關於該等成分，能夠參閱例如日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（對應的美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104 段、0107～0109 段等的記載，該等內容併入本說明書中。在摻合該等添加劑之情況下，將其合計摻合量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0220】 〔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，亦可以為陽離子型界面活性劑，還可以為陰離子型界面活性劑。

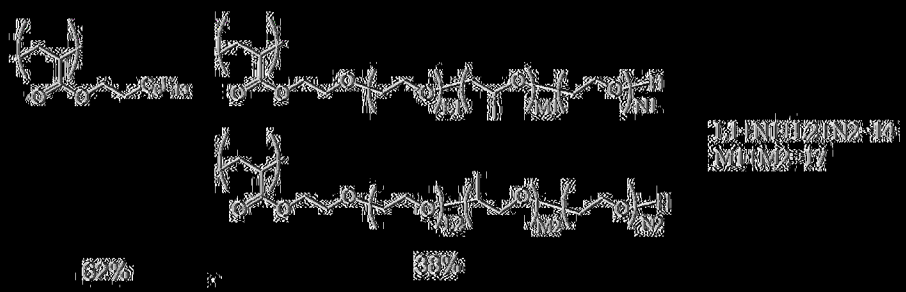
【0221】 藉由在本發明的樹脂組成物中含有界面活性劑，作為塗布液製備時的液體特性（尤其，流動性）進一步提高，能夠進一步改善塗布厚度的均勻性或省液性。亦即，在使用適用了含有界面活性劑之組成物之塗布液

形成膜之情況下，被塗布面與塗布液的界面張力下降，對被塗布面的潤濕性得到改善，對被塗布面的塗布性提高。因此，能夠更較佳地形成厚度不均小的均勻的厚度的膜。

[0222] 作為氟系界面活性劑，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0328 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用含有來自於具有氟原子之（甲基）丙烯酸酯化合物的重複單元和來自於具有 2 以上（較佳為 5 以上）的伸烷氧基（較佳為乙烯氧基、丙烯氧基）之（甲基）丙烯酸酯化合物的重複單元之含氟高分子化合物，亦可例示下述化合物作為本發明中使用之氟系界面活性劑。

[化學式 38]



[0223] 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，更佳為 5,000～30,000。

氟系界面活性劑亦能夠使用在側鏈中具有乙烯性不飽和鍵之含氟聚合物作為氟系界面活性劑。作為具體例，可舉出日本特開 2010-164965 號公報的 0050～0090 段及 0289～0295 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。又，作為市售品，例如可舉出 DIC Corporation 製造的 MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K 等。

【0224】 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布膜的厚度的均勻性或省液性的觀點上有效，組成物中的溶解性亦良好。

【0225】 作為矽酮系界面活性劑、烴系界面活性劑、非離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑、陰離子型界面活性劑，分別可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0329～0334 段中記載之化合物。該等內容併入本說明書中。

【0226】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合 2 種以上。

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

【0227】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止因氧引起之聚合阻礙，本發明的樹脂組成物中可以添加如二十二酸或二十二酸醯胺那樣的高級脂肪酸衍生物而在塗布後的乾燥過程中局部存在於本發明的樹脂組成物的表面。

【0228】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0229】 在本發明的樹脂組成物含有高級脂肪酸衍生物之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，高級脂肪酸衍生物的含量為 0.1～10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在高級脂肪酸衍生物為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0230】 〔熱聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有熱聚合起始劑，尤其可以含有熱自由基聚合起始劑。熱自由基聚合起始劑為藉由熱的能量而產生自由基，並引發或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，還能夠進行樹脂及聚合性化合物的聚合反應，因此能夠進一步提高耐溶劑性。又，上述光聚合起始劑有時亦具有藉由熱引發聚合之功能，有時能夠作為熱聚合起始劑來添加。

【0231】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074～0118 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0232】 在含有熱聚合起始劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其含量為 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。在含有 2 種以上的熱聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0233】 〔無機粒子〕

本發明的樹脂組成物亦可以含有無機粒子。作為無機粒子，具體而言，能夠包括碳酸鈣、磷酸鈣、二氧化矽、高嶺土、滑石、二氧化鈦、氧化鋁、硫酸鋇、氟化鈣、氟化鋰、沸石、硫化鉬、玻璃、氮化硼等。

【0234】 作為上述無機粒子的平均粒徑，0.01～2.0μm 為較佳，0.02～1.5μm 為更佳，0.03～1.0μm 為進一步較佳，0.04～0.5μm 為特佳。

無機粒子的上述平均粒徑為一次粒徑，並且為體積平均粒徑。體積平均粒徑能夠藉由基於 Nanotrac WAVE II EX-150（Nikkiso Co., Ltd.製造）的動態光散射法進行測量。

在上述測量困難之情況下，亦能夠藉由離心沉降光透過法、X 射線透過法、雷射繞射/散射法進行測量。

【0235】 〔紫外線吸收劑〕

本發明的組成物亦可以含有紫外線吸收劑。作為紫外線吸收劑，能夠使用水楊酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系、三吡系等紫外線吸收劑。

作為紫外線吸收劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0341～0342 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0236】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有紫外線吸收劑，亦可以不含有紫外線吸收劑，但在含有紫外線吸收劑之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，紫外線吸收劑的含量為 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。

【0237】 〔有機鈦化合物〕

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

【0238】 作為能夠使用的有機鈦化合物，可舉出有機基經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結之化合物。

作為有機鈦化合物的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0345～0346 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0239】 在摻合有機鈦化合物之情況下，相對於特定樹脂 100 質量份，其摻合量為 0.05～10 質量份為較佳，更佳為 0.1～2 質量份。在摻合量為 0.05 質量份以上之情況下，所得到之硬化圖案更有效地表現出良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，在摻合量為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

【0240】 〔抗氧化劑〕

本發明的組成物亦可以含有抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑作為添加劑，能夠提高硬化後的膜的伸長率特性或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。作為抗氧化劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0348～0357 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0241】 相對於特定樹脂 100 質量份，抗氧化劑的添加量為 0.1～10 質量份為較佳，0.5～5 質量份為更佳。藉由將添加量設為 0.1 質量份以上，即使在高溫高濕環境下亦容易得到提高伸長率特性或對金屬材料的密接性的效果，並且藉由設為 10 質量份以下，例如藉由與感光劑的相互作用，樹脂組成物的靈敏度提高。抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，它們的合計量成為上述範圍為較佳。

【0242】 〔抗凝聚劑〕

本實施形態的樹脂組成物依據需要可以含有抗凝聚劑。作為抗凝聚劑，可舉出聚丙烯酸鈉等。

【0243】 在本發明中，抗凝聚劑可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有抗凝聚劑，亦可以不含有抗凝聚劑，在含有抗凝聚劑之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，抗凝聚劑的含量為 0.01 質量%以上且 10 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 5 質量%以下為更佳。

【0244】 〔酚系化合物〕

本實施形態的樹脂組成物依據需要可以含有酚系化合物。作為酚系化合物，可舉出 Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亞甲基三-FR-CR、BisRS-26X（以上，商品名，Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上，商品名，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）等。

【0245】 在本發明中，酚系化合物可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有酚系化合物，亦可以不含有酚系化合物，在含有酚系化合物之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，酚系化合物的含量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0246】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可舉出矽氧烷樹脂、將（甲基）丙烯酸共聚而成之（甲基）丙烯酸聚合物、酚醛清漆樹脂、甲階酚醛樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂及它們的共聚物等。其他高分子化合物亦可以為導入有羥甲基、烷氧基甲基、環氧基等交聯基之改質體。

【0247】 在本發明中，其他高分子化合物可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有其他高分子化合物，亦可以不含有其他高分子化合物，在含有其他高分子化合物之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，其他高分子化合物的含量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0248】 ＜樹脂組成物的特性＞

本發明的樹脂組成物的黏度能夠藉由樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗布膜厚的觀點而言，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。若在上述範圍內，則容易得到均勻性高的塗布膜。若為 1,000mm^2/s 以上，則例如容易以作為再配線用絕緣膜所需之膜厚進行塗布，若為 12,000mm^2/s 以下，則能夠得到塗布面狀優異的塗膜。

【0249】 ＜關於樹脂組成物的含有物質的限制＞

本發明的樹脂組成物的含水率小於 2.0 質量%為較佳，小於 1.5 質量%為更佳，小於 1.0 質量%為進一步較佳。若小於 2.0%，則樹脂組成物的保存穩定性提高。

作為維持水分的含量之方法，可舉出調整保管條件中的濕度、減少保管時的收容容器的空隙率等。

【0250】 從絕緣性的觀點而言，本發明的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、銅、鉻、鎳等，但不包括作為有機化合物與金屬的錯合物而含有之金屬。在包含複數種金屬之情況下，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0251】 又，作為減少意外包含於本發明的樹脂組成物之金屬雜質之方法，能夠舉出作為構成本發明的樹脂組成物之原料而選擇金屬含量較少的原料，對構成本發明的樹脂組成物之原料進行濾波器過濾，用聚四氟乙烯等對裝置內進行內襯而在盡可能抑制了污染之條件下進行蒸餾等方法。

【0252】 關於本發明的樹脂組成物，若考慮作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點而言，鹵素原子的含量小於 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為小於 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。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可較佳地舉出離子交換處理等。

【0253】 作為本發明的樹脂組成物的收容容器能夠使用以往公知的收容容器。又，作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中為目的，使用由 6 種 6 層樹脂構成容器內壁之多層瓶、將 6 種樹脂形成為 7 層結構之瓶亦較佳。作為這樣的容器，例如可舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0254】 ＜樹脂組成物的硬化物＞

藉由使本發明的樹脂組成物硬化，能夠得到該樹脂組成物的硬化物。

本發明的第一態樣之硬化物為使本發明的樹脂組成物硬化而成之硬化物。

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

【0255】 本發明的第二態樣之硬化物含有環化樹脂和碳酸酯化合物。

上述環化樹脂為上述樹脂組成物中所含有之環化樹脂、或環化樹脂的前驅物藉由加熱改質之樹脂（例如，環化樹脂的前驅物環化之樹脂、樹脂中所含有之聚合性基與其他樹脂或聚合性化合物等聚合之樹脂）為較佳。

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

依據這樣的態樣，硬化物的耐藥品性優異。

如上所述，碳酸酯化合物的極性高，因此不易溶解於有機溶劑中，認為含有這樣的碳酸酯化合物之硬化物的耐藥品性優異。

在本發明中，將第一態樣之硬化物和第二態樣之硬化物統稱為“硬化物”。

又，本發明的第一態樣之硬化物亦可以含有碳酸酯化合物。

【0256】 從與金屬的密接性及的觀點而言，相對於本發明的硬化物的總質量，碳酸酯化合物的含量為 0.001～0.100 質量%為較佳，0.003～0.080 質量%為更佳，0.005～0.050 質量%為進一步較佳。

【0257】 本發明的硬化物的形態沒有特別限定，能夠依據用途選擇膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，該硬化物為膜狀為較佳。又，藉由樹脂組成物的圖案加工，亦能夠依據在壁面上形成保護膜、形成用於導通的通孔、調整阻抗或靜電電容或內部應力、賦予散熱功能等用途，選擇該硬化物的形狀。該硬化物（由硬化物形成的膜）的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm

以下為較佳。

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

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0258】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

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

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

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

【0259】 ＜樹脂組成物的製備＞

本發明的樹脂組成物能夠藉由將上述各成分進行混合而製備。混合方法沒有特別限定，能夠藉由以往公知的方法來進行。

混合能夠採用基於攪拌葉片的混合、基於球磨機的混合、使罐本身旋轉之混合等。

混合中的溫度為 10～30℃為較佳，15～25℃為更佳。

【0260】 又，以去除本發明的樹脂組成物中的垃圾或微粒等異物為目的，進行使用過濾器之過濾為較佳。過濾器孔徑例如可舉出 5μm 以下之態樣，1μm 以下為較佳，0.5μm 以下為更佳，0.1μm 以下為進一步較佳。過濾

器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。在過濾器的材質為聚乙烯之情況下，HDPE（高密度聚乙烯）為更佳。過濾器可以使用用有機溶劑預先洗淨之過濾器。過濾器的過濾步驟中，可以串聯或並聯連接複數種過濾器而使用。在使用複數種過濾器之情況下，可以組合使用孔徑或材質不同之過濾器。作為連接態樣，例如可舉出將孔徑 1μm 的 HDPE 過濾器作為第 1 級，將孔徑 0.2μm 的 HDPE 過濾器作為第 2 級串聯連接之態樣。又，可以將各種材料過濾複數次。在過濾複數次之情況下，可以為循環過濾。又，可以在加壓後進行過濾。在加壓進行過濾之情況下，加壓之壓力例如可舉出 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下之態樣，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為較佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為進一步較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，還可以進行使用了吸附材料之雜質去除處理。亦可以組合過濾器過濾和使用了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。

進而，亦可以實施在使用過濾器過濾後，將填充到瓶中之樹脂組成物置於減壓下，進行脫氣之步驟。

【0261】　（硬化物之製造方法）

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

又，本發明的硬化物之製造方法包括上述膜形成步驟、選擇性地對藉由膜形成步驟形成之膜進行曝光之曝光步驟、及使用顯影液對藉由曝光步驟

曝光後的膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟為更佳。

本發明的硬化物之製造方法包括上述膜形成步驟、上述曝光步驟、上述顯影步驟、以及對藉由顯影步驟得到之圖案進行加熱之加熱步驟及對藉由顯影步驟得到之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟中的至少一者為特佳。

又，本發明之製造方法包括上述膜形成步驟及對上述膜進行加熱之步驟亦較佳。

以下，對各步驟的詳細內容進行說明。

【0262】 ＜膜形成步驟＞

本發明的樹脂組成物能夠用於適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

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

【0263】 〔基材〕

基材的種類能夠依據用途適當設定，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（例如，可以為由金屬形成之基材、及金屬層例如藉由電鍍或蒸鍍等形成之基材中的任一者）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、模具基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等，沒有特別限制。在本發明中，尤其，半導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模具基材為更佳。

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

又，基材的形狀沒有特別限定，可以為圓形，亦可以為矩形。

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

又，作為基材，例如使用板狀，較佳為面板狀的基材（基板）。

【0264】 又，在樹脂層（例如，由硬化物形成之層）的表面或金屬層的表面上適用樹脂組成物而形成膜之情況下，樹脂層或金屬層成為基材。

【0265】 作為將本發明的樹脂組成物適用於基材上之方法，塗布為較佳。

【0266】 具體而言，作為適用方法，可例示浸塗法、氣刀塗布法、簾式塗布法、線棒塗布法、凹版塗布法、擠壓塗布法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗布法及噴墨法等。從膜厚的均勻性的觀點而言，更佳為旋塗法、狹縫塗布法、噴塗法或噴墨法，從膜厚的均勻性的觀點及生產性的觀點而言，旋塗法及狹縫塗布法為較佳。依據方法調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗布條件，藉此能夠得到所期望的厚度的膜。又，能夠依基材的形狀適當選擇塗布方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法、噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗布法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法之情況下，例如能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒鐘～3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將預先藉由上述賦予方法賦予到臨時支撐體上而形成之塗膜轉印到基材上之方法。

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

又，亦可以進行在基材的端部去除多餘的膜之步驟。作為這樣的步驟的例子，可舉出邊珠沖洗（EBR）、反沖洗等。

又，亦可以採用在將樹脂組成物塗布於基材之前在基材上塗布各種溶劑，在提高基材的潤濕性後塗布樹脂組成物之預濕步驟。

【0267】　＜乾燥步驟＞

上述膜亦可以在膜形成步驟（層形成步驟）之後，供於對為了去除溶劑而形成之膜（層）進行乾燥之步驟（乾燥步驟）。

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

又，上述乾燥步驟在膜形成步驟之後、曝光步驟之前進行為較佳。

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

【0268】　＜曝光步驟＞

上述膜亦可以供於選擇性地對膜進行曝光之曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法亦可以包括選擇性地對藉由膜形成步驟形成之膜進行曝光之曝光步驟。

選擇性地進行曝光表示對膜的一部分進行曝光。又，藉由選擇性地進行曝光，在膜上形成曝光之區域（曝光部）和未曝光之區域（非曝光部）。

曝光量只要能夠使本發明的樹脂組成物硬化則沒有特別限定，例如，以波長 365nm 下的曝光能量換算，50～10,000mJ/cm^2 為較佳，200～

8,000mJ/cm^2 為更佳。

【0269】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當設定，240～550nm 為較佳。

【0270】 關於曝光波長，若以與光源的關係描述，則可舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm etc.）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓水銀燈、g 射線（波長 436nm）、h 射線（波長 405nm）、i 射線（波長 365nm）、寬（g、h、i 射線的 3 波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。關於本發明的樹脂組成物，尤其基於高壓水銀燈的曝光為較佳，其中，基於 i 射線的曝光為較佳。藉此，能夠得到特別高的曝光靈敏度。

又，曝光的方式沒有特別限定，只要為由本發明的樹脂組成物形成之膜的至少一部分被曝光之方式即可，可舉出使用光罩之曝光、基於雷射直接成像法的曝光等。

【0271】 ＜曝光後加熱步驟＞

上述膜亦可以供於曝光後進行加熱之步驟（曝光後加熱步驟）。

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

曝光後加熱步驟能夠在曝光步驟後、顯影步驟前進行。

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

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

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

又，升溫速度可以在加熱中途適當變更。

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

又，加熱時，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過等，在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0272】 ＜顯影步驟＞

曝光後的上述膜可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

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

藉由進行顯影，去除膜的曝光部及非曝光部中的一者，形成圖案。

在此，將藉由顯影步驟去除膜的非曝光部之顯影稱為負型顯影，將藉由顯影步驟去除膜的曝光部之顯影稱為正型顯影。

【0273】 〔顯影液〕

作為在顯影步驟中使用之顯影液，可舉出鹼水溶液或含有有機溶劑之顯影液。

【0274】 在顯影液為鹼水溶液之情況下，作為能夠含有鹼水溶液之鹼性化合物，可舉出無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，TMAH（氫氧化四甲基銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽

酸鈉、氨、乙胺、正丙胺、二乙基胺、二正丁基胺、三乙胺、甲基二乙基胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨、氫氧化二甲基雙（2-羥基乙基）銨、氫氧化三甲基苯基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨、吡咯、哌啶為較佳，更佳為 TMAH。例如在使用 TMAH 之情況下，顯影液中的鹼性化合物的含量在顯影液總質量中為 0.01～10 質量%為較佳，0.1～5 質量%為更佳，0.3～3 質量%為進一步較佳。

【0275】 在顯影液含有有機溶劑之情況下，作為有機溶劑，能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0387 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。又，作為醇類，亦可較佳地舉出甲醇、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，作為醯胺類，亦可較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0276】 在顯影液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合 2 種以上使用。在本發明中，尤其，含有選自由環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮組成的群組中之至少 1 種之顯影液為較佳，含有選自由環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸組成的群組中之至少 1 種之顯影液為更佳，含有環戊酮之顯影液為最佳。

【0277】 在顯影液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑相對於顯影液的總質量的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為特佳。又，上述含量亦可以為 100 質量

%。

【0278】 顯影液還可以含有其他成分。

作為其他成分，例如可舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0279】 〔顯影液的供給方法〕

顯影液的供給方法只要能夠形成所期望的圖案，則沒有特別限制，有將形成有膜之基材浸漬於顯影液中之方法、使用噴嘴向形成於基材上之膜供給顯影液之旋覆浸沒顯影，或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類沒有特別限制，可舉出直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

從顯影液的浸透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，藉由直噴嘴供給顯影液之方法、或藉由噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從顯影液對圖像部的浸透性的觀點而言，藉由噴霧噴嘴供給之方法為更佳。

又，可以採用在藉由直噴嘴連續供給顯影液後，旋轉基材並從基材上去除顯影液，在旋轉乾燥後再度藉由直噴嘴連續供給後，旋轉基材並從基材上去除顯影液之步驟，亦可以重複複數次該步驟。

又，作為顯影步驟中的顯影液的供給方法，能夠採用向基材連續地供給顯影液之步驟、在基材上以大致靜止狀態保持顯影液之步驟、基在材上用超聲波等使顯影液振動之步驟及將它們組合之步驟等。

【0280】 作為顯影時間，10 秒鐘～10 分鐘為較佳，20 秒鐘～5 分鐘為更佳。顯影時的顯影液的溫度沒有特別限定，較佳為能夠在 10℃～45℃，更佳為能夠在 18℃～30℃進行。

【0281】 在顯影步驟中，在使用顯影液之處理之後，進而可以進行基於沖洗液的圖案的洗淨（沖洗）。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液未

完全乾燥時供給沖洗液等方法。

【0282】 〔沖洗液〕

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

【0283】 作為沖洗液含有有機溶劑時的有機溶劑，可舉出與上述顯影液含有有機溶劑時例示之有機溶劑相同的有機溶劑。

【0284】 在沖洗液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合 2 種以上使用。在本發明中，尤其，環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基吡咯啶酮、環己酮、PGMEA、PGME 為較佳，環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、PGMEA、PGME 為更佳，環己酮、PGMEA 為進一步較佳。

【0285】 在沖洗液含有有機溶劑之情況下，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。

【0286】 沖洗液還可以含有其他成分。

作為其他成分，例如可舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0287】 〔沖洗液的供給方法〕

沖洗液的供給方法只要能夠形成所期望的圖案則沒有特別限制，有將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由在基材上盛滿液體來供給沖洗液之方法、藉由噴淋向基材供給沖洗液之方法、藉由直噴嘴等方法向基材上連續供給沖洗液之方法。

從沖洗液的浸透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，有利用噴淋噴嘴、直噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，利用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液對圖像部的浸透性的觀點而言，利用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類沒有特別限制，可舉出直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為藉由直噴嘴向上述曝光後的膜供給或連續供給沖洗液之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

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

【0288】 作為沖洗時間，10 秒鐘～10 分鐘為較佳，20 秒鐘～5 分鐘為更佳。沖洗時的沖洗液的溫度沒有特別限定，較佳為能夠在 10℃～45℃，更佳為能夠在 18℃～30℃進行。

【0289】 ＜加熱步驟＞

藉由顯影步驟得到之圖案（在進行沖洗步驟之情況下，為沖洗後的圖案）可以供於對藉由上述顯影得到之圖案進行加熱之加熱步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法可以包括對藉由顯影步驟得到之圖案進行加熱之加熱步驟。

又，本發明的硬化物之製造方法亦可以包括對不進行顯影步驟而藉由其他方法得到之圖案或藉由膜形成步驟得到之膜進行加熱之加熱步驟。

在加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂、或除了特定樹脂以外的交聯劑中的未反應的交聯

性基的交聯等。

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

【0290】 加熱步驟為藉由加熱，利用由上述鹼產生劑產生之鹼等的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0291】 加熱步驟中的加熱以 1～12℃/分鐘的升溫速度從加熱開始時的溫度進行到最高加熱溫度為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產性，並且防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

此外，在能夠急速加熱的烘箱之情況下，從加熱開始時的溫度到最高加熱溫度以 1～8℃/秒鐘的升溫速度進行為較佳，2～7℃/秒鐘為更佳，3～6℃/秒鐘為進一步較佳。

【0292】 加熱開始時的溫度為 20～150℃為較佳，20～130℃為更佳，25～120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指，開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，在將本發明的樹脂組成物適用於基材上後，使其乾燥之情況下，為該乾燥後的膜（層）的溫度，例如，從比本發明的樹脂組成物中所含有之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度升溫為較佳。

【0293】 加熱時間（最高加熱溫度下的加熱時間）為 5～360 分鐘為較佳，10～300 分鐘為更佳，15～240 分鐘為進一步較佳。

【0294】 尤其，在形成多層的積層體之情況下，從層間的密接性的觀

點而言，加熱溫度為 30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步較佳，120℃以上為特佳。

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

【0295】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行以 3℃/分鐘從 25℃升溫至 120℃，且在 120℃保持 60 分鐘，以 2℃/分鐘從 120℃升溫至 180℃，且在 180℃保持 120 分鐘之步驟。又，如美國專利第 9159547 號說明書中記載那樣，照射紫外線之同時進行處理亦較佳。藉由這樣的預處理步驟能夠提高膜的特性。預處理步驟在 10 秒鐘～2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒鐘～30 分鐘為更佳。預處理可以為兩階段以上的步驟，例如可以在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，然後在 150～200℃的範圍內進行第 2 階段的預處理步驟。

進而，可以在加熱後進行冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5℃/分鐘為較佳。

【0296】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂的分解之觀點而言，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過、在減壓下進行等，在低氧濃度的環境下進行為較佳。氧濃度為 50ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

作為加熱步驟中的加熱方法，沒有特別限定，例如可舉出加熱板、紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0297】 ＜顯影後曝光步驟＞

藉由顯影步驟得到之（在進行沖洗步驟之情況下，為沖洗後的圖案）亦

可以代替上述加熱步驟，或除了上述加熱步驟以外，還供於對顯影步驟後的圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法可以包括對藉由顯影步驟得到之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。本發明的硬化物之製造方法可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟，亦可以僅包括加熱步驟及顯影後曝光步驟中的一者。

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

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

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

顯影後曝光步驟例如能夠使用上述曝光步驟中的光源來進行，使用寬帶光為較佳。

【0298】 ＜金屬層形成步驟＞

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

亦即，本發明的硬化物之製造方法包括在藉由顯影步驟得到之圖案（供於加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之圖案為較佳）上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

【0299】 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、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及含有該等金屬之合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0300】 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、美國專利第 7888181B2、美國專利第 9177926B2 中記載之方法。例如，可考慮光微影、PVD（物理蒸鍍法）、CVD（化學氣相成長法）、剝離、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及將它們組合之方法等。更具體而言，可舉出組合濺射、光微影及蝕刻而成之圖案形成方法、組合光微影和電解電鍍而成之圖案形成方法。作為電鍍的較佳的態樣，可舉出硫酸銅或使用氰化銅電鍍液之電解電鍍。

【0301】 作為金屬層的厚度，在最厚的部分為 0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0302】 ＜用途＞

作為本發明的硬化物之製造方法或能夠適用本發明的硬化物的領域，可舉出電子裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可舉出藉由對密封膜、基板材料（可撓性印刷基板的基膜或覆蓋層、層間絕緣膜）或如上述那樣的實際安裝用途的絕緣膜進行蝕刻來形成圖案之情況等。關於該等的用途，例如能夠參閱 Science & Technology Co., Ltd.“聚醯亞胺的高功能化和應用技術”2008 年 4 月，柿本雅明/監修，CMC 技術庫“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/編輯“最新聚醯亞胺基礎和應用”NTS，2010 年 8 月等。

【0303】 又，本發明的硬化物之製造方法或本發明的硬化物還能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、對成型部件的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等中。

【0304】 （積層體及積層體之製造方法）

本發明的積層體係指具有複數層由本發明的硬化物形成之層之結構體。

本發明的積層體為包含 2 層以上的由硬化物形成之層之積層體，亦可以為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所含有之 2 層以上的由上述硬化物形成之層中，至少 1 個為由本發明的硬化物形成之層，從抑制硬化物的收縮、或伴隨上述收縮之硬化物的變形等之觀點而言，上述積層體中所含有之所有由硬化物形成之層為由本發明的硬化物形成之層亦較佳。

【0305】 亦即，本發明的積層體之製造方法包括本發明的硬化物之製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的硬化物之製造方法之方法為更佳。

【0306】 本發明的積層體含有 2 層以上的由硬化物形成之層，且在由上述硬化物形成之層彼此的任意層之間含有金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成步驟形成為較佳。

亦即，本發明的積層體之製造方法在進行複數次之硬化物之製造方法之間還包括在由硬化物形成之層上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。金屬層形成步驟的較佳的態樣如上所述。

作為上述積層體，例如可較佳地舉出至少包含依序積層由第一硬化物形成之層、金屬層、由第二硬化物形成之層這 3 個層而成之層結構之積層體。

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

【0307】 ＜積層步驟＞

本發明的積層體之製造方法包括積層步驟為較佳。

積層步驟為包括在圖案（樹脂層）或金屬層的表面再度依序進行（a）膜形成步驟（層形成步驟）、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之步驟之一系列的步驟。但是，亦可以為重複（a）膜形成步驟及（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之態樣。又，在（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之後，亦可以包括（e）金屬層形成步驟。積層步驟當然還可以適當包括上述乾燥步驟等。

【0308】 在積層步驟後還進行積層步驟之情況下，可以在上述曝光步驟後，且在上述加熱步驟後或上述金屬層形成步驟後，進而進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，可例示電漿處理。關於表面活化處理的詳細內容，留待後述。

【0309】 上述積層步驟進行 2～20 次為較佳，進行 2～9 次為更佳。

例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層那樣，將樹脂層設為 2 層以上且 20 層以下之結構為較佳，設為 2 層以上且 9 層以下之結構為進一步較佳。

上述各層的組成、形狀、膜厚等可以分別相同，亦可以不同。

【0310】 在本發明中，尤其在設置金屬層後，進而以覆蓋上述金屬層之方式形成上述樹脂組成物的硬化物（樹脂層）之態樣為較佳。具體而言，可舉出依序重複（a）膜形成步驟、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟之態樣、或依序重複（a）膜形成步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）之積層步驟與金屬層形成步驟，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）與金屬層。

【0311】 （表面活化處理步驟）

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

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

表面活化處理可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對曝光後的樹脂組成物層的至少一部分進行，還可以分別對金屬層及曝光後的樹脂組成物層這兩者的至少一部分進行。表面活化處理對金屬層的至少一部分進行為較佳，對金屬層中在表面形成樹脂組成物層之區域的一部分或全部進行表面活化處理為較佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於該表面之樹脂組成物層（膜）的密接性。

又，對曝光後的樹脂組成物層（樹脂層）的一部分或全部進行表面活化處理為較佳。如此，藉由對樹脂組成物層的表面進行表面活化處理，能夠提

高與設置於表面活化處理之表面之金屬層或樹脂層的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等樹脂組成物層硬化之情況下，不易受到由表面處理導致的損傷，容易提高密接性。

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

【0312】 （半導體元件及其製造方法）

又，本發明還揭示了含有本發明的硬化物或包含本發明的積層體之半導體元件。

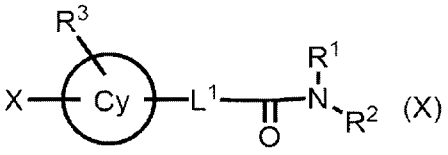
又，本發明還揭示了本發明的硬化物之製造方法或包括本發明的積層體之製造方法之半導體元件之製造方法。

作為對將本發明的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，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，該等內容併入本說明書中。

【0313】 （化合物）

本發明的化合物為由下述式（X）表示之化合物。

[化學式 39]



(X)

式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

本發明的化合物的較佳的態樣與上述第三特定化合物的較佳的態樣相

同。

[實施例]

【0314】 以下，舉出實施例對本發明進一步具體地進行說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等在不脫離本發明的主旨之範圍內，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，“份”、“%”為質量基準。

【0315】 ＜環化樹脂的前驅物之製造方法＞

〔合成例 1：環化樹脂的前驅物（樹脂 1）的合成〕

將 4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐（ODPA）23.48g 和雙鄰苯二甲酸二酐（BPDA）22.27g 加入分離式燒瓶中，加入甲基丙烯酸 2-羥乙酯（HEMA）39.69g 和四氫呋喃 136.83g，在室溫（25℃）下攪拌，一邊攪拌一邊添加吡啶 24.66g，得到了反應混合物。基於反應的發熱結束後，自然冷卻至室溫，放置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，一邊攪拌將二環已碳二亞胺（DCC）62.46g 溶解於四氫呋喃 61.57g 中而得之溶液，一邊耗時 40 分鐘添加到反應混合物中，接著一邊攪拌將 4,4’-二胺基二苯醚（DADPE）27.42g 懸浮於四氫呋喃 119.73g 中而得之溶液，一邊耗時 60 分鐘添加。在室溫下進一步攪拌 2 小時後，添加乙醇 7.17g 並攪拌 1 小時，接著添加了四氫呋喃 136.83g。藉由過濾去除反應混合物中產生之沉澱物，得到了反應液。

將所得到之反應液添加到 716.21g 乙醇中，生成了包含粗聚合物的沉澱物。將所生成之粗聚合物濾出，溶解於四氫呋喃 403.49g 中，得到了粗聚合物溶液。將所得到之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 水中，使聚合物沉澱，

濾出所得到之沉澱物後，進行真空乾燥，得到了 80.3g 粉末狀的樹脂 1。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測量樹脂 1 的分子量，結果重量平均分子量（Mw）為 20,000。推測樹脂 1 的結構為由下述式（P-1）表示之結構。

【0316】 〔合成例 2：環化樹脂的前驅物（樹脂 2）的合成〕

將 21.2g 的 4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐、18.0g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9g 吡啶、250mL 二甘醇二甲醚（二甘二甲醚、二乙二醇二甲醚）進行混合，在 60℃的溫度下攪拌 4 小時，合成了 4,4’-氧二鄰苯二甲酸和甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。接著，將反應混合物冷卻至-10℃，一邊將溫度保持在-10±5℃，一邊耗時 60 分鐘添加了 17.0g 亞硫醯氯。用 50mL 的 N-甲基吡咯啶酮稀釋後，將在 100mL 的 N-甲基吡咯啶酮中溶解 12.6g 的 4,4’-二胺基二苯醚而成之溶液在-10±5℃耗時 60 分鐘滴加到反應混合物中，將混合物在室溫下攪拌了 2 小時。然後，添加乙醇 10.0g，在室溫下攪拌了 1 小時。

接著，添加 6000g 水，使聚醯亞胺前驅物沉澱，將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。濾取攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），使其溶解於四氫呋喃 500g 中。向所得到之溶液中添加 6000g 水（不良溶劑），使聚醯亞胺前驅物沉澱，將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。再次過濾攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），並在減壓下，在 45℃乾燥了 3 天。

將乾燥後的粉體 46.6g 溶解於四氫呋喃 419.6g 中後，添加 2.3g 三乙胺，在室溫下攪拌了 35 分鐘。然後，添加乙醇 3000g，濾取了沉澱物。將所得到之沉澱物溶解於四氫呋喃 281.8g 中。向其中添加水 17.1g 和離子交換樹

脂 UP6040（AmberTec 公司製造）46.6g，攪拌了 4 小時。然後，過濾去除離子交換樹脂，將所得到之聚合物溶液添加到 5,600g 水中，得到了沉澱物。濾取沉澱物，在減壓下，在 45℃乾燥 24 小時，藉此得到了 45.1g 樹脂 2。

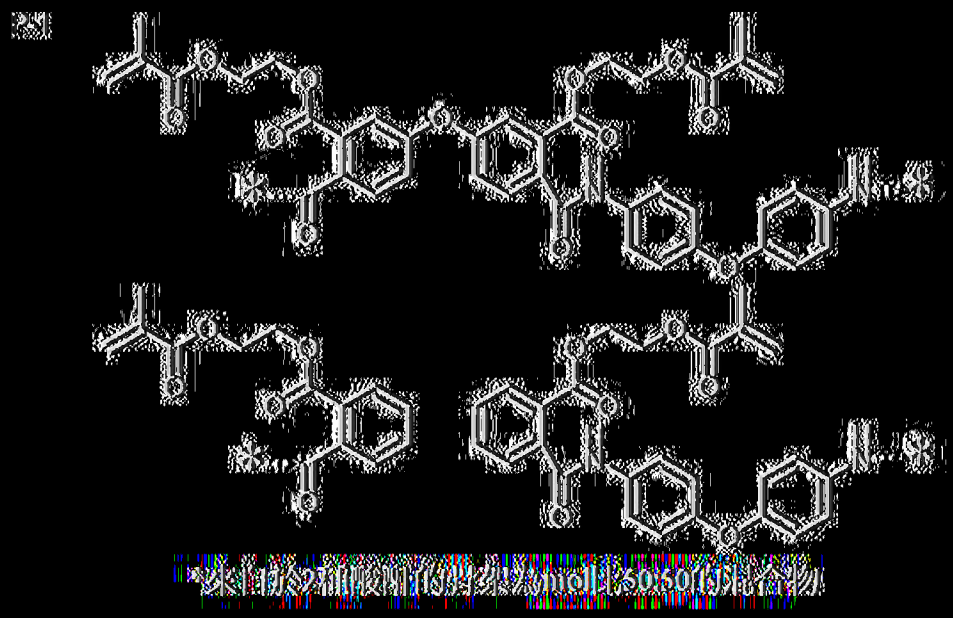
推測樹脂 2 的結構為由下述式（P-2）表示之結構。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測量樹脂 2 的分子量，結果重量平均分子量（Mw）為 20,000。又，藉由適當調整 4,4'-二胺基二苯醚的當量，分別合成了 Mw 為 5,000 之樹脂 2、Mw 為 10,000 之樹脂 2、Mw 為 30,000 之樹脂 2。

【0317】 〔合成例 3～6：環化樹脂的前驅物（樹脂 3～樹脂 6）的合成〕

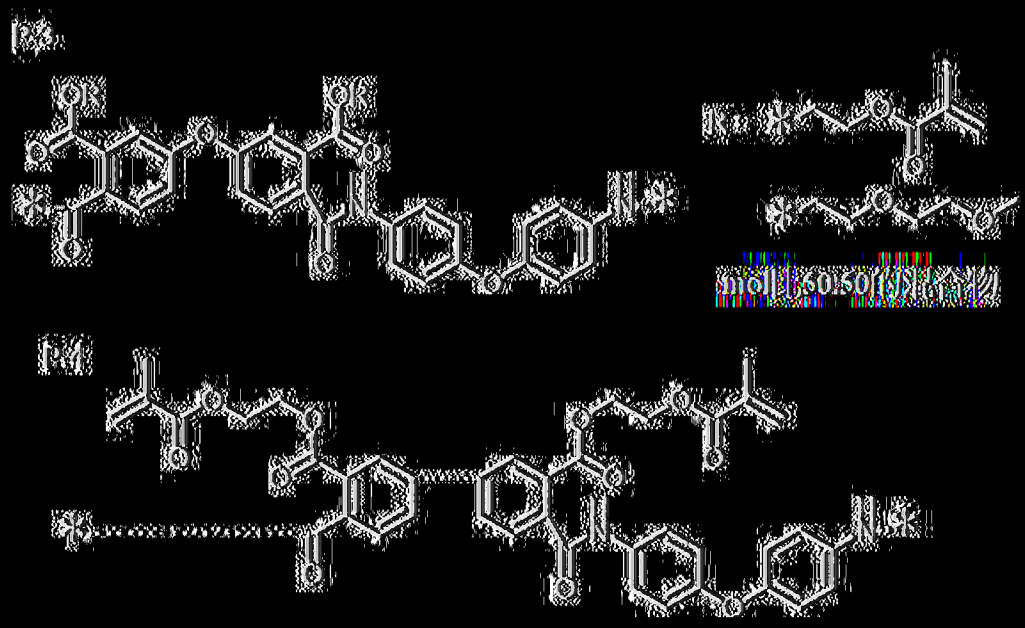
適當變更了所使用之化合物，除此以外，藉由與合成例 2 相同的方法合成了由下述式（P-3）～式（P-6）中的任一個表示之結構的樹脂 3～樹脂 6。

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

【0318】 [化學式 40]

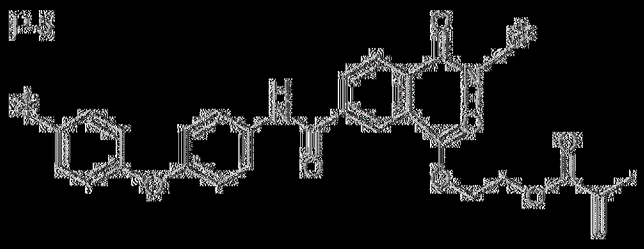




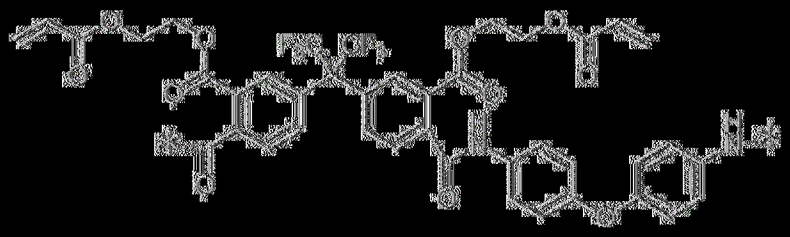


[化學式 41]

P-18



P-19



[0319] ＜實施例及比較例＞

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

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

關於溶劑的含量（摻合量），使組成物的固體成分濃度成為表中的“固體成分濃度”的值（質量%），使各溶劑的含量相對於溶劑的總質量的比率（質量比）成為表中的“比率”欄中記載之比率。

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

又，表中，“-”的記載表示組成物不含有對應的成分。

【0320】 [表 1]

			實施例 1	比較例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
組成	樹脂	種類	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	MR-1	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-2	I-2	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	E-1	E-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	2.4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	E-2	E-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	0.9	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	NMP	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	45	45	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	EL	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	D	B	C	A	A	C	C	B	B	A	B	B	A	A	C
	耐藥品性		B	D	B	A	B	C	C	C	C	A	C	B	B	C	C	B
	銅基板密接性		A	C	A	A	B	A	B	B	B	A	B	A	A	A	A	B

【0321】 [表 2]

			實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-15	M-16	M-17	M-6	M-1/M-2	M-1/M-6	M-1/MR-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	1.5/1.5	1.5/1.5	1.5/1.5	6	1	0.5	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	—	—	—	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	—	—	—	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	A-1	—	—	—	—	—	—	A-1	A-2	A-3	—	—
		質量份	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	2	2	2	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	C	B	A	B	B	C	A	C	C	B	A	A	B	B
	耐藥品性		A	C	C	B	A	B	A	C	B	C	A	C	C	B	B
	銅基板密接性		A	B	B	A	A	B	B	A	B	B	A	A	B	A	A

【0322】 [表 3]

			實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
			31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
組成	樹脂	種類	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2/樹脂 3	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	30000	10000	5000	20000	20000	20000/20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	25	45	17/17	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-3	I-1/I-2	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.5	3	2	2	0.6/0.6	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.5
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	405	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	D	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	B	C	A	A	B	B	B	A	C	B	B	B	B	A
	耐藥品性		B	B	B	A	A	B	B	B	C	A	B	A	B	B	C
	銅基板密接性		A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0323】 [表 4]

			實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
			46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-2	B-3	B-4	B-1/B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.05/0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1/C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	0.5	3	1	1	0.5/0.5	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-4	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-3	E-4	E-5
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	耐藥品性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A
	銅基板密接性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0324】 [表 5]

			實施例 61	實施例 62	實施例 63	實施例 64	實施例 65	實施例 66	實施例 67	實施例 68	實施例 69	實施例 70	實施例 71	實施例 72	實施例 73
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	-	-	-	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	30	10	20	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	20	40	35	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	30	10	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	200	180	160	IR
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	120	120	120	180
評價	斷裂伸長率		B	B	B	B	B	B	B	C	A	B	C	C	B
	耐藥品性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B
	銅基板密接性		A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	B	B	A

【0325】 表中記載之各成分的詳細內容如下所述。

【0326】 〔樹脂〕

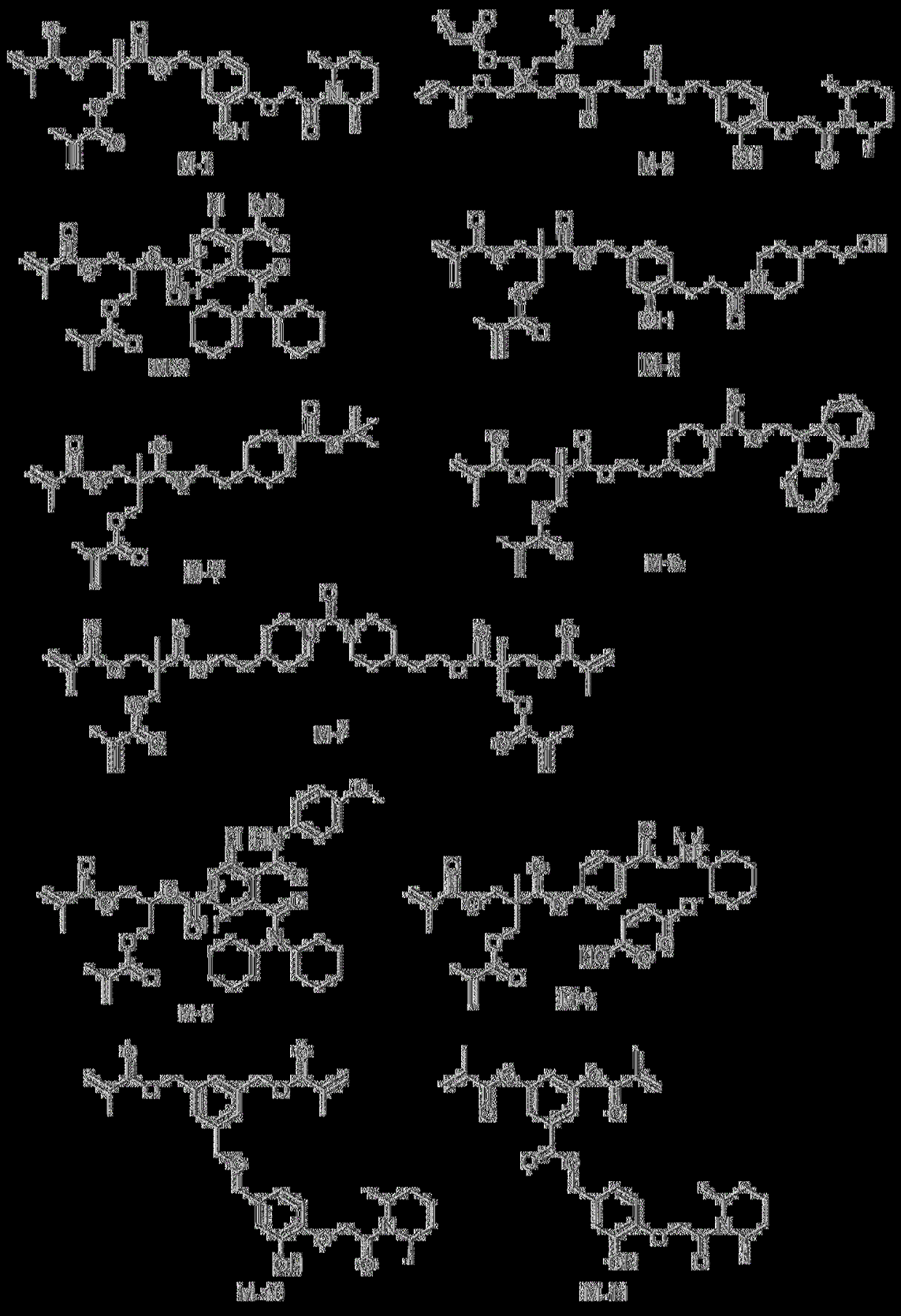
・樹脂 1～樹脂 6：藉由上述合成例得到之樹脂 1～樹脂 6

【0327】 〔特定化合物〕

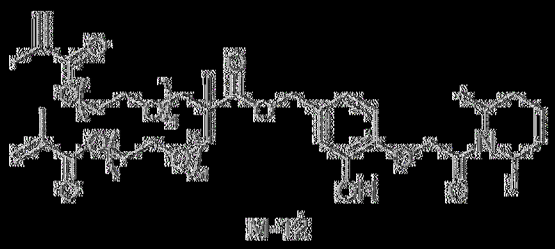
・M-1～M-17：下述結構的化合物。M-1～M-17 為對應於上述特定化合物之化合物。在本說明書中，與環結構的邊交叉之鍵表示取代環結構中的省略之氫原子中的任一個而與環結構鍵結。

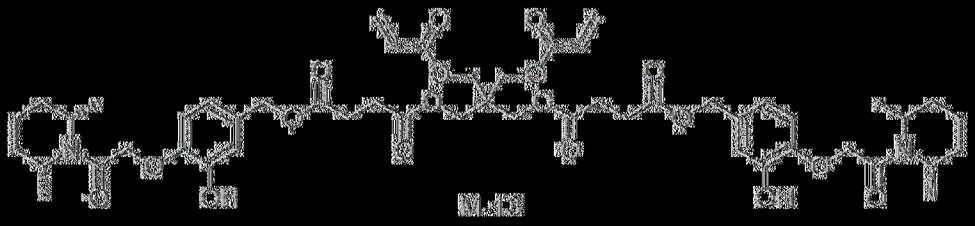
又，比較例 1 中使用之 MR-1 為聚合性化合物。

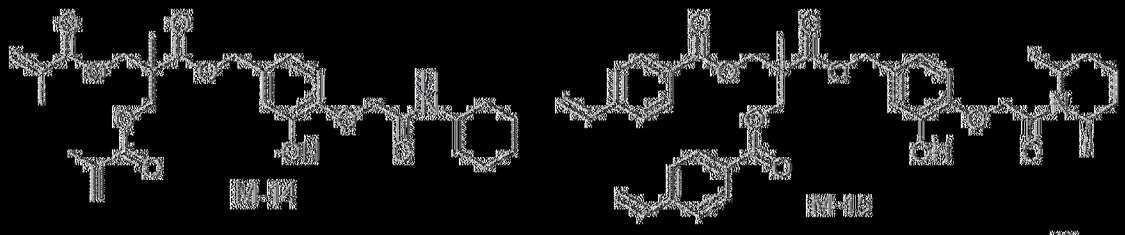
[化學式 42]

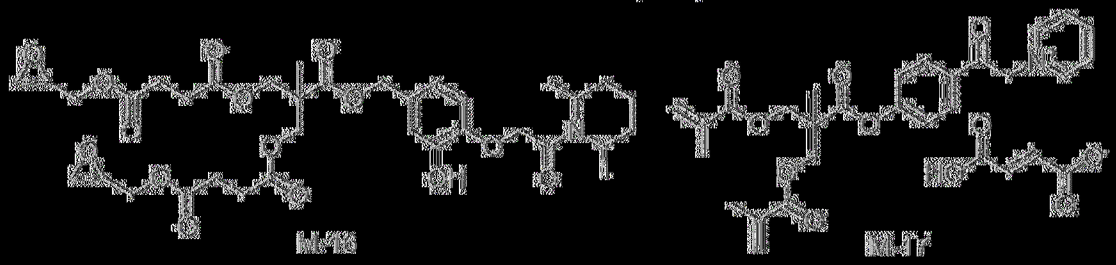


[化學式 43]









[0328] 中間體M-2的合成

在燒瓶中，在0°C攪拌順式2,6-二甲基哌啶 22.4g （198.2 mmol）、二氯甲烷 187.6g （0.7M（mol/L））後，向其中滴加了溴乙醯溴 20.0g （99.1 mmol）。滴加結束後，將溶液升溫至室溫，在室溫下攪拌 2 小時後，向水 250mL 中添加反應溶液。攪拌 15 分鐘後，分液回收有機層，用水 100mL 分液洗淨了 2 次。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 21.6g 固體的 M-2-A（產率 93%）。M-2-A 不進一步純化，使用於下一步反應。M-2-A 的物性值如下。

^{1}H-NMR（400MHz，DMSO-d6）δ 4.51（bs，1H），4.30-3.91（m，3H），1.84-1.73（m，1H），1.73-1.47（m，4H），1.46-1.39（m，1H），1.39-1.06（m，

6H）·

在燒瓶中，在室溫下攪拌香草醇 24.9g （161.7 mmol）、乙腈 253.0g（0.5M）後，向其中添加了碳酸鉀 26.8g（194.0 mmol）。在添加 M-2-A 37.9g（161.7 mmol）後，將溶液升溫至 75℃，升溫後攪拌了 6 小時。在空冷至室溫後，藉由減壓過濾去除固體，減壓蒸餾去除濾液，藉此得到了固體的粗純化體。添加並溶解乙酸乙酯 500mL 後，用 1N（1mol/L） HCl 水溶液 240mL 分液洗淨 1 次，進一步用水 240mL 對有機層進行了 3 次分液洗淨。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了油狀的粗純化體。藉由矽膠管柱層析法進行純化（己烷/乙酸乙酯洗提液=1/1），減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 26.5g 固體的 M-2-B（產率 53%）。M-2-B 的物性值如下。

^{1}H-NMR （ 400MHz,DMSO-d6 ） δ=6.93 （ d,1H,J=1.2Hz ） ,6.81-6.76（m,2H）,5.07（t,1H,J=5.8Hz）,4.81（bs,1H）,4.65（bs,1H）,4.53（bs,1H）,4.41（d,2H,J=5.7Hz）,4.13（bs,1H）,3.76（s,3H）,1.86-1.75（m,1H）,1.75-1.48（m,4H）,1.47-1.40（m,1H）,1.40-1.04（m,6H）.

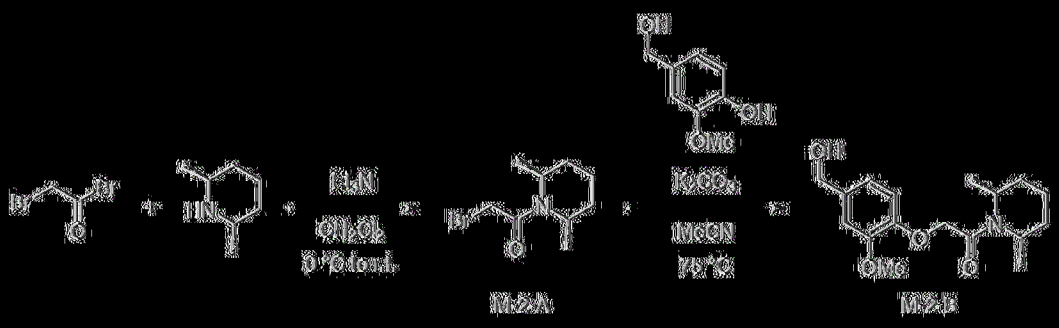
在燒瓶中，在 0℃攪拌 M-2-B 12.0g（39.0 mmol）、二氯甲烷 51.7g（1M）後，向其中滴加三溴化硼的二氯甲烷溶液 156mL （1M、156.0 mmol）。滴加後，將溶液升溫至室溫，升溫後攪拌了 3 小時。向水 500mL 中添加反應溶液，添加甲醇 47.0g 後，攪拌了 1 小時。添加二氯甲烷 250g，藉由分液回收有機層，用水 200mL 分液洗淨了 2 次。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 13.6g 固體的 M-2-C（產率 98%）。M-2-C 的物性值如下。

^{1}H-NMR（400MHz,$CDCl_3$）δ=9.95（s,1H）,7.01（d,1H,J=2.2Hz）,6.94（d,1H,J=8.2Hz）,6.82（dd,1H,J=8.2,2.2Hz）,4.75（b,3H,J=7.6Hz）,4.42（s,2H）,3.75（bs,1H）,1.88-1.77（m,1H）,1.77-1.57（m,4H）,1.56-1.49（m,1H）,1.41-1.15（m,6H）.

在燒瓶中加入 TEMPO（2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基）0.037mg、M-2-C 30.0g （16.8 mmol）、M-2-D 6.7g （16.8 mmol）、乙腈 41.9g （0.2M），在室溫下攪拌後，向其中添加碳酸鉀 3.5g（25.3 mmol）。將溶液升溫至 60℃，升溫後攪拌了 6 小時。在空冷至室溫後，藉由減壓過濾去除固體，減壓蒸餾去除濾液，藉此得到了油狀的粗純化體。添加並溶解乙酸乙酯 200g 後，用將碳酸氫鈉 2.1g 溶解於水 200mL 中而得之水溶液分液洗淨 2 次，進一步用水 200mL 對有機層進行了 1 次分液洗淨。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了油狀的粗純化體。藉由矽膠管柱層析法進行純化（己烷/乙酸乙酯洗提液=2/1，目標產物為己烷/乙酸乙酯=1/1，Rf=0.38），減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 3.7g 油狀的 M-2（產率 33%）。M-2 的物性值如下。

^{1}H-NMR（400MHz,DMSO-d6）δ=9.58（s,1H）,6.87（d,1H,J=8.2Hz）,6.79（d,1H,J=2.0Hz）,6.72（dd,1H,J=8.2,2.0Hz）,6.35（dd,3H,J=17.2,1.4Hz）,6.16（dd,3H,J=17.3,10.4Hz）,5.97（dd,3H,J=10.4,1.4Hz）,5.05-4.83（m,3H）,4.83-4.63（m,1H）,4.55（bs,1H）,4.23（s,6H）,4.18（s,2H）,4.03（bs,1H）,2.59（s,4H）,1.85-1.71（m,1H）,1.71-1.48（m,4H）,1.48-1.37（m,1H）,1.37-1.06（m,6H）.

[化學式 44]



M-2-A

M-2-B

M-2-C

M-2

M-2-D

[0329] 　M-1、M-3～M-17的合成

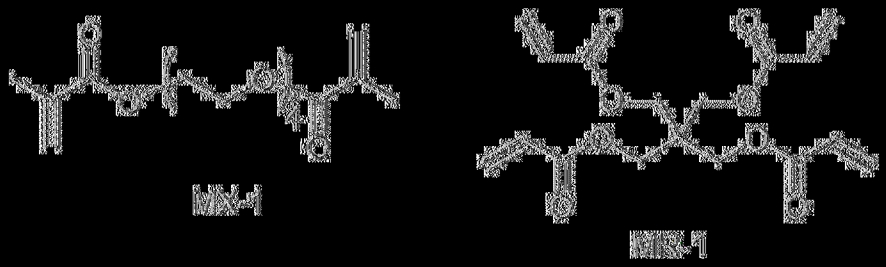
藉由與下述M-2的合成相同的方法，合成了M-1、M-3～M-17。

[0330] 　〔聚合性化合物〕

・MX-1：下述結構的化合物。括弧的下標表示重複數。

・MR-1：下述結構的化合物

[化學式45]



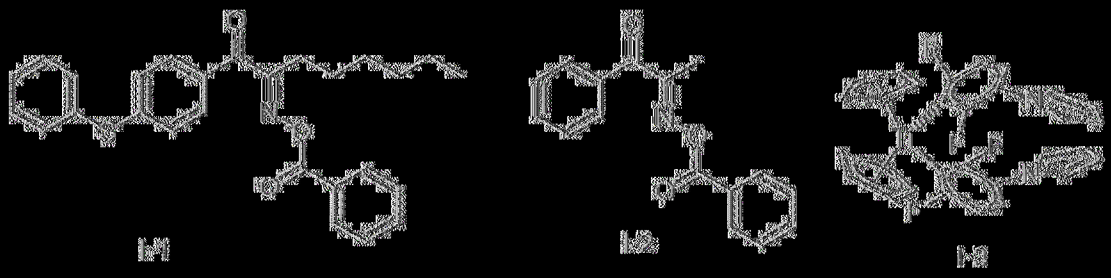
MX-1

MR-1

[0331] 　〔光聚合起始劑〕

・I-1～I-5：下述結構的化合物

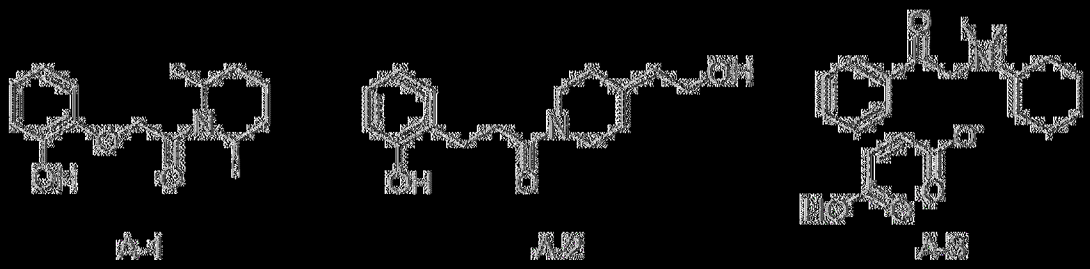
[化學式46]



[0332] 〔酸產生劑〕

・A-1～A-3：下述結構的化合物

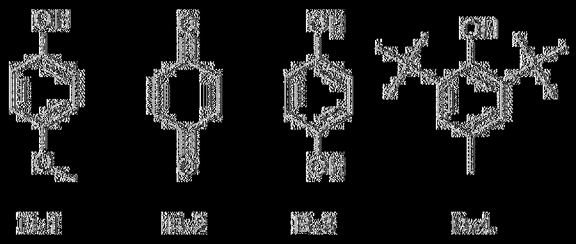
[化學式47]



[0333] 〔紫外線吸收劑〕

・B-1～B-4：下述結構的化合物

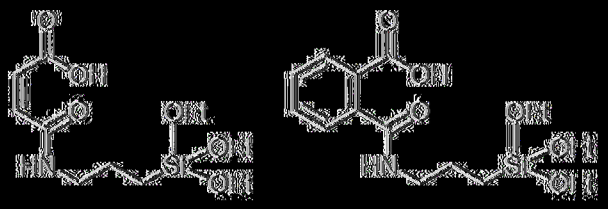
[化學式48]



[0334] 〔矽烷偶合劑（金屬接著性改良劑）〕

・C-1～C-3：下述結構的化合物。下述式中，Et表示乙基。

[化學式49]



D-1　　D-2

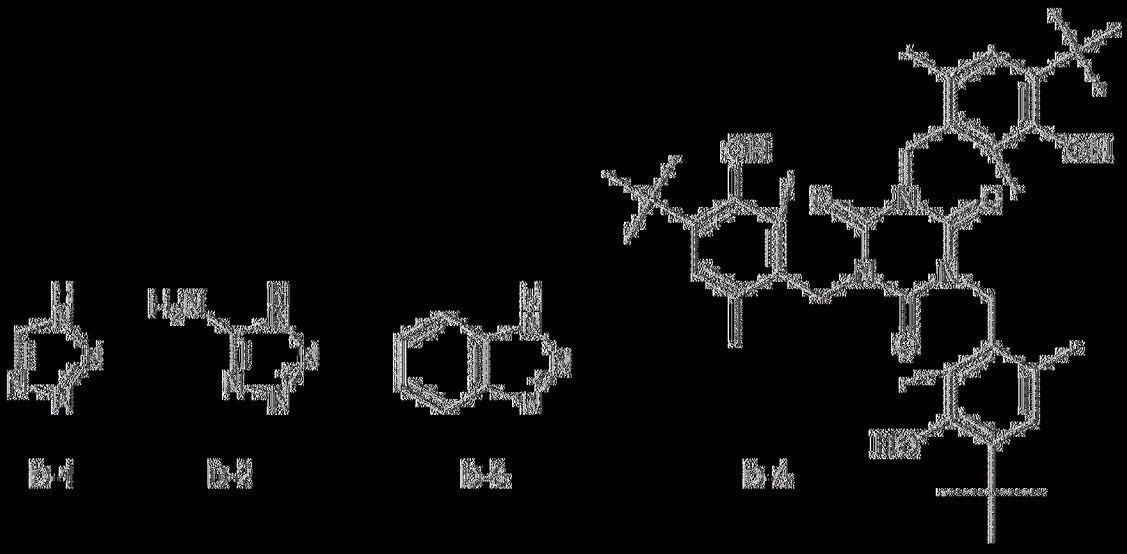


D-3

[0335]　〔遷移抑制劑〕

・D-1～D-4：下述結構的化合物

[化學式 50]

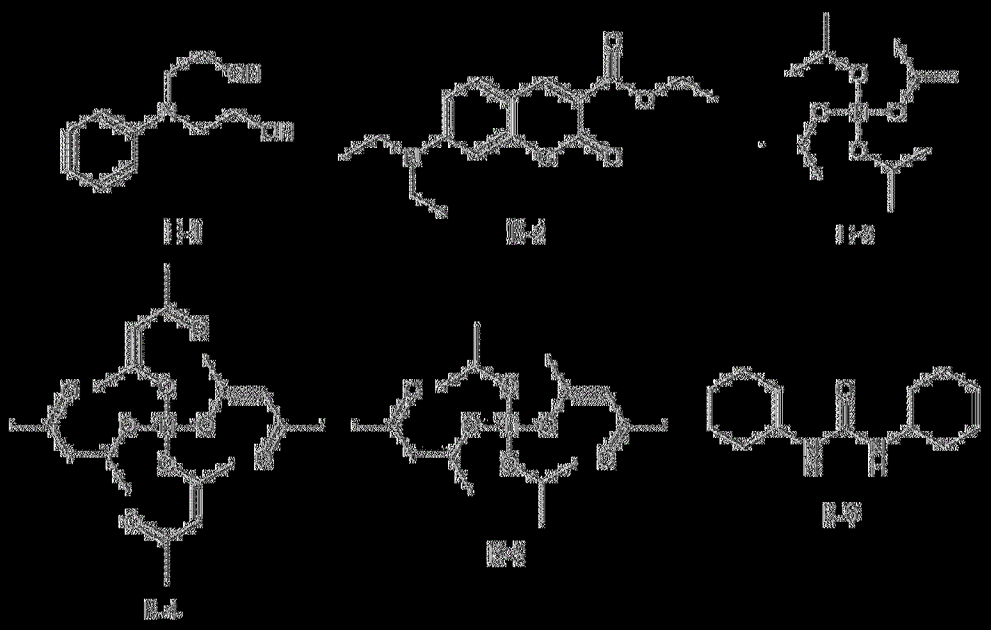


D-1　　D-2　　D-3　　D-4

[0336]　〔添加劑〕

・E-1～E-6：下述結構的化合物

[化學式 51]



[0337] 〔溶劑〕

・NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

・EL：乳酸乙酯

・DMSO：二甲基亞碸

・GBL：γ-丁內酯

[0338] ＜評價＞

[0339] 〔斷裂伸長率的評價〕

將各實施例及比較例中製備之樹脂組成物或比較用組成物分別藉由旋塗法適用於矽晶圓上，從而形成了樹脂膜。

將所得到之形成有樹脂膜之矽晶圓在加熱板上，在100℃乾燥5分鐘，在矽晶圓上得到了表的“膜厚（μm）”欄中記載之厚度且均勻的厚度的樹脂組成物膜。

在表中的感光條件欄中記載有“負”之例子中，以500mJ/cm^{2}的曝光能量對矽晶圓上的樹脂組成物膜的整個面進行了曝光。將曝光波長記載於表中的“曝光波長（nm）”中。在表中的感光條件欄中記載有“正”之例子中，未進

行曝光。

在曝光條件欄中記載有“M”之例子中，使用步進機作為光源進行了曝光。

在曝光條件欄中記載有“D”之例子中，使用直接曝光裝置（ADTEC DE-6UH III）作為光源進行了曝光。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，將上述曝光後的樹脂組成物層在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”欄中記載之溫度後，在表的“硬化時間（min）”期間維持上述溫度。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），將各例中得到之樹脂膜在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到 230℃後，在表的“硬化時間（min）”期間維持上述溫度。

將硬化後的樹脂組成物層（硬化物）浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，從矽晶圓剝離了硬化物。使用沖裁機對剝離之硬化物進行沖裁，製作了試樣寬度 3mm、試樣長度 30mm 的試驗片。使用拉伸試驗機（Tensilon），在十字頭速度 300mm/分鐘、25℃、65%RH（相對濕度）的環境下，遵照 JIS-K6251 測量了所得到之試驗片的長度方向的伸長率。測量實施各 5 次，使用 5 次測量中的試驗片斷裂時的伸長率（斷裂伸長率）的算術平均值作為指標值。

評價按照下述評價基準進行，將評價結果記載於表的“斷裂伸長率”欄中。可以說指標值愈大，硬化物的膜強度愈優異。

-評價基準-

A：上述指標值為 65%以上。

B：上述指標值為 60%以上且小於 65%。

C：上述指標值為 55%以上且小於 60%。

D：上述指標值小於 55%。

【0340】 〔耐藥品性的評價〕

在各實施例或比較例中，藉由旋塗法將所製備之樹脂組成物或比較用組成物塗布於矽晶圓上。將上述矽晶圓在加熱板上，在 100℃乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上形成了表的“膜厚（μm）”欄中記載之厚度且均勻的厚度的樹脂組成物層。

在顯影條件中記載為“負”，曝光條件中記載為“M”之例子中，使用步進機對矽晶圓上的樹脂組成物層進行了曝光。不使用光罩，而使用表中的“曝光波長（nm）”中記載之波長的光對感光膜的整個面進行了曝光。曝光量為 500mJ/cm^2。

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

在顯影條件中記載有“正”之例子中，未進行曝光。

接著，在“硬化溫度（℃）”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，將各實施例或比較例中得到之樹脂膜（樹脂組成物層）在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”中記載之溫度後，在“硬化時間（min）”中記載之時間維持該溫度，形成了硬化膜。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），將各例中得到之樹脂膜在氮氣環境

下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到 230℃後，在“硬化時間（min）”中記載之時間維持該溫度，形成了硬化膜。

將所得到之硬化膜在下述條件下浸漬於下述藥品中，計算了溶解速度。

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

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

對於所得到之溶解速度的值，按照下述評價基準進行評價，將評價結果記載於“耐藥品性”欄中。可以說溶解速度愈小，耐藥品性愈優異。

-評價基準-

A：溶解速度小於 250nm/分鐘。

B：溶解速度為 250nm/分鐘以上且小於 500nm/分鐘。

C：溶解速度為 500nm/分鐘以上且小於 750nm/分鐘。

D：溶解速度為 750nm/分鐘以上。

【0341】 〔與銅基板的密接性的評價〕

藉由旋塗法將在各實施例及比較例中製備之樹脂組成物或比較用組成物分別以層狀適用於銅基板上，形成了樹脂組成物層或比較用組成物層。在加熱板上將所得到之形成有樹脂組成物層或比較用組成物層之銅基板在 100℃乾燥 5 分鐘，在銅基板上形成了表的“膜厚（μm）”欄中記載之膜厚且厚度均勻的樹脂組成物層或比較用組成物層。以 500mJ/cm^2 的曝光能量，在表的“顯影條件”欄中記載為“負”之例子中使用形成有 100μm 見方的正方形的非遮罩部之光罩，在表的“顯影條件”欄中記載為“正”之例子中使用形成有

100μm 見方的正方形的遮罩部之光罩，藉由表的“曝光波長（nm）”欄中記載之曝光波長（nm）的光對銅基板上的樹脂組成物層或比較用組成物層進行了曝光。

在曝光條件欄中記載有“M”之例子中，使用步進機作為光源進行了曝光。

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

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

在“硬化溫度”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，將上述曝光後的樹脂組成物層在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”欄中記載之溫度後，在表的“硬化時間（min）”的時間維持上述溫度。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），將各實施例中得到之樹脂膜在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到 230℃後，在表的“硬化時間（min）”的時間維持上述溫度。

對於銅基板上的 100μm 見方的正方形的樹脂層，在 25℃、65%相對濕度（RH）的環境下，使用黏結強度試驗機（XYZTEC 公司製造，CondorSigma）測量了剪切力，按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表的“銅基板密接性”欄中。可以說，剪切力愈大，硬化膜的金屬密接性（銅密接性）

愈優異。

-評價基準-

A：剪切力大於 30gf。

B：剪切力大於 25gf 且為 30gf 以下。

C：剪切力為 25gf 以下。

又，1gf 為 0.00980665N。

【0342】 由以上結果可知，由本發明的樹脂組成物形成之硬化物的斷裂伸長率優異。

比較例 1 之比較用組成物不含有特定化合物。可知關於這樣的比較用組成物，所得到之硬化物的斷裂伸長率差。

【0343】 ＜實施例 101＞

藉由旋塗法將在實施例 1 中使用之樹脂組成物以層狀適用於表面形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層的表面上，在 100℃乾燥 5 分鐘，形成膜厚 20μm 的感光膜後，使用步進機（Nikon Corporation 製造，NSR1505 i6）進行了曝光。經由遮罩（圖案為 1:1 線和空間，且線寬度為 10μm 之二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。上述曝光後，用環戊酮顯影 2 分鐘，用 PGMEA 沖洗 30 秒鐘，得到了層的圖案。

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

又，使用該再配線層用層間絕緣膜製造半導體元件時，確認到毫無問題地動作。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

鹼產生劑，其有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及2個以上的紫合性基；及

光紫合起始劑。

【請求項2】

如請求項1所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基、肟基及四級銨基組成的群組中之至少一個以上的基。

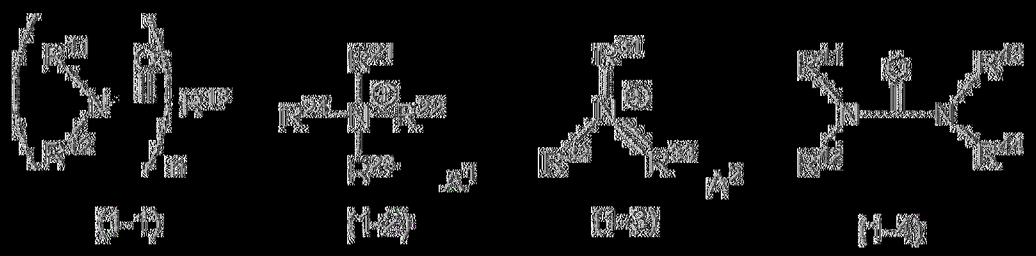
【請求項3】

一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑；及

光紫合起始劑，



式（1-1）中，R^{11}及R^{12}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，R^{11}及R^{12}可以鍵結而形成環結構，n表示1以上的整數，R^{13}表示1價有機基，滿足下述條件1及條件2的至少1個，

條件 1：n 個 R^{11} 及 n 個 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基

條件 2：R^{13} 具有合計 2 個以上的聚合性基

式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{21}～R^{24} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^1 表示相對陰離子，

式（1-3）中，R^{31}～R^{33} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{31}～R^{33} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^2 表示相對陰離子，

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{41} 及 R^{42} 可以鍵結而形成環結構，R^{43} 及 R^{44} 可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44} 具有合計 2 個以上的聚合性基。

【請求項 4】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

由前述鹼產生劑產生之鹼性化合物不具有聚合性基。

【請求項 5】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑中所含有之聚合性基為加成聚合性的聚合性基或開環聚合性的聚合性基。

【請求項 6】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑中所含有之聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基。

【請求項 7】

如請求項1至請求項3之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑中所含有之紫含性基為（甲基）丙烯醯氧基。

[請求項8]

如請求項1至請求項3之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑為非離子性化合物。

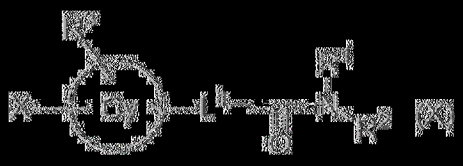
[請求項9]

一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（X）表示之化合物；及

光紫含起始劑，



式（X）中，R^1及R^2分別獨立地表示1價有機基，R^1及R^2可以鍵結而形成環結構，L^1表示2價連結基，X表示羥基或羧基，Cy表示環結構，R^3表示含有具有2個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

[請求項10]

如請求項1至請求項3、及請求項9之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述環化樹脂的前驅物為紫酯型前驅物。

[請求項11]

如請求項1至請求項3、及請求項9之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述環化樹脂的前驅物具有紫含性基。

[請求項12]

如請求項 1 至請求項 3、及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 13】

一種硬化物，其使請求項 13 及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

【請求項 14】

一種積層體，其包含 2 層以上的由請求項 13 所述之硬化物形成之層，且在由前述硬化物形成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

【請求項 15】

一種硬化物之製造方法，其包括將請求項 1 至請求項 3、及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上來形成膜之膜形成步驟。

【請求項 16】

如請求項 15 所述之硬化物之製造方法，其包括選擇性地對前述膜進行曝光之曝光步驟及使用顯影液對前述膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

【請求項 17】

如請求項 15 所述之硬化物之製造方法，其包括在 50℃～450℃對前述膜進行加熱之加熱步驟。

【請求項 18】

一種積層體之製造方法，其包括請求項 15 所述之硬化物之製造方法。

【請求項 19】

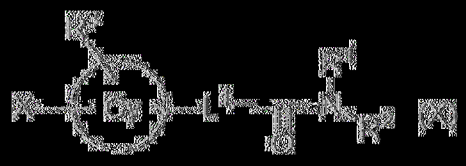
一種半導體元件之製造方法，其包括請求項 15 所述之硬化物之製造方法。

【請求項20】

一種半導體元件，其包含請求項13所述之硬化物。

【請求項21】

一種化合物，其由下述式（X）表示，



式（X）中，R^1及R^2分別獨立地表示1價有機基，R^1及R^2可以鍵結而形成環結構，L^1表示2價連結基，X表示羰基或矽基，Cy表示環結構，R^3表示含有具有2個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件、以及化合物

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物之製造方法、積層體之製造方法、半導體元件之製造方法及半導體元件、以及化合物。

【先前技術】

【0002】 現代在各式各樣的領域中，利用由含有樹脂之樹脂組成物製造之樹脂材料。

例如，聚醯亞胺等環化樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此用於各式各樣的用途。作為上述用途，沒有特別限定，以安裝用半導體元件為例，可舉出絕緣膜或密封件的材料、或作為保護膜的利用。又，還用作可撓性基板的基膜或覆蓋層等。

【0003】 例如，在上述用途中，聚醯亞胺等環化樹脂以含有聚醯亞胺前驅物等環化樹脂的前驅物之樹脂組成物的形態使用。

將這樣的樹脂組成物例如藉由塗布等適用於基材而形成感光膜，然後依據需要進行曝光、顯影、加熱等，藉此能夠在基材上形成硬化物。

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

由於樹脂組成物能夠藉由公知的塗布方法等適用，因此可以說例如，適用所適用之樹脂組成物時的形狀、大小、適用位置等設計的自由度高等，製造上的適應性優異。除了聚醯亞胺等環化樹脂所具有之高性能以外，還從這樣的製造上的適應性優異的觀點而言，更加期待上述樹脂組成物的產業上的應用發展。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載了一種硬化性樹脂組成物，其含有（A）鹼溶性樹脂、（B）共聚物樹脂、（C）產生自由基及鹼之光聚合起始劑、（D）環氧樹脂及（E）黑色著色劑，其特徵為，上述（A）鹼溶性樹脂含有（A1）含羧基之醯亞胺樹脂，相對於上述硬化性樹脂組成物的固體成分總質量，上述（E）黑色著色劑的含量為 1.0 質量%以上。

例如，在專利文獻 2 中記載了一種感光性樹脂組成物，其含有鹼產生劑以及高分子前驅物，前述鹼產生劑藉由電磁波的照射而產生鹼，其特徵為，在 1 個分子中具有 1 個以上的反應性環狀醚基及/或反應性環狀硫醚基作為取代基，前述高分子前驅物藉由鹼性物質或藉由在鹼性物質的存在下加熱來促進對最終生成物的反應。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2020-148815 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2012-092329 號公報

【0006】 在用於得到硬化物的樹脂組成物中，期待所得到之硬化物的斷裂伸長率優異。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的為提供一種能夠得到斷裂伸長率優異的硬化

物之樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、含有上述硬化物之積層體、上述硬化物之製造方法、上述積層體之製造方法、包括上述積層體之製造方法之半導體元件之製造方法、及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件；以及提供新型化合物。

【0008】 以下示出本發明的代表性的實施態樣的例子。

＜1＞一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

鹼產生劑，具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基；及

光聚合起始劑。

＜2＞如＜1＞所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基、脲基及四級銨基組成的群組中之至少一個以上的基。

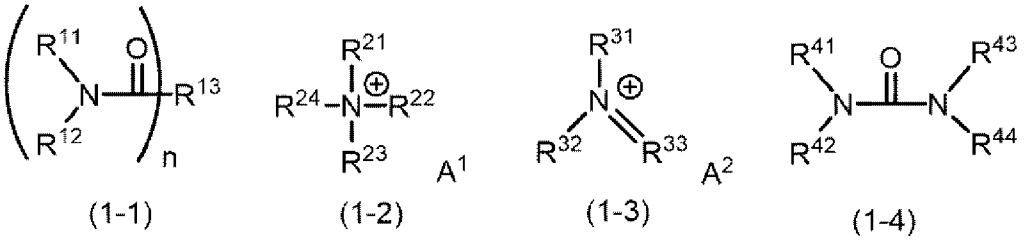
＜3＞一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑；及

光聚合起始劑。

[化學式 1]



(1-1) (1-2) (1-3) (1-4)

式（1-1）中，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{11} 及

R^{12} 可以鍵結而形成環結構，n 表示 1 以上的整數，R^{13} 表示 1 價有機基，滿足下述條件 1 及條件 2 的至少 1 個。

條件 1：n 個 R^{11} 及 n 個 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基

條件 2：R^{13} 具有合計 2 個以上的聚合性基

式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{21}～R^{24} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^1 表示相對陰離子（counter anions）。

式（1-3）中，R^{31}～R^{33} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{31}～R^{33} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^2 表示相對陰離子。

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{41} 及 R^{42} 可以鍵結而形成環結構，R^{43} 及 R^{44} 可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44} 具有合計 2 個以上的聚合性基。

＜4＞如＜1＞至＜3＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

由上述鹼產生劑產生之鹼性化合物不具有聚合性基。

＜5＞如＜1＞至＜4＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑中所含有之聚合性基為加成聚合性的聚合性基或開環聚合性的聚合性基。

＜6＞如＜1＞至＜5＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑中所含有之聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基。

＜7＞如＜1＞至＜6＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑中所含有之聚合性基為（甲基）丙烯醯氧基。

＜8＞如＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述鹼產生劑為非離子性化合物。

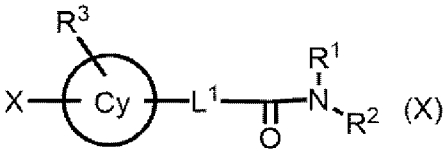
＜9＞一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（X）表示之化合物；及

光聚合起始劑。

[化學式 2]



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

＜10＞如＜1＞至＜9＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述環化樹脂的前驅物為聚醯亞胺前驅物。

＜11＞如＜1＞至＜10＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述環化樹脂的前驅物具有聚合性基。

＜12＞如＜1＞至＜11＞之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

＜13＞一種硬化物，其使＜1＞至＜12＞之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

＜14＞一種積層體，其包含 2 層以上的由＜13＞所述之硬化物形成之層，且在由上述硬化物形成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

＜15＞一種硬化物之製造方法，其包括將＜1＞至＜12＞之任一項所述之樹脂組成物適用於基板上來形成膜之膜形成步驟。

＜16＞如＜15＞所述之硬化物之製造方法，其包括選擇性地對上述膜進行曝光之曝光步驟及使用顯影液對上述膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

＜17＞如＜15＞或＜16＞所述之硬化物之製造方法，其包括在 50～450℃對上述膜進行加熱之加熱步驟。

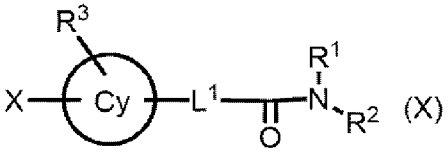
＜18＞一種積層體之製造方法，其包括＜15＞至＜17＞之任一項所述之硬化物之製造方法。

＜19＞一種半導體元件之製造方法，其包括＜15＞至＜17＞之任一項所述之硬化物之製造方法或＜18＞所述之積層體之製造方法。

＜20＞一種半導體元件，其包含＜13＞所述之硬化物或＜14＞所述之積層體。

＜21＞一種由下述式（X）表示之化合物。

[化學式 3]



(X)

式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，提供一種能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物之

樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、含有上述硬化物之積層體、上述硬化物之製造方法、上述積層體之製造方法、包括上述積層體之製造方法之半導體元件之製造方法、及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件、以及新型化合物。

【實施方式】

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

在本說明書中，使用“～”這一記號表示之數值範圍係指將記載於“～”前後之數值分別作為下限值及上限值而包含之範圍。

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

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

在本說明書中，只要沒有特別說明，“曝光”不僅包含使用了光之曝光，亦包含使用了電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為曝光中所使用之光，可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”這兩者或其中任一者，“（甲基）丙烯酸”表示“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”這兩

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

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

在本說明書中，總固體成分係指從組成物的總成分中去除溶劑之成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度為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，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為使用凝膠滲透層析法（GPC）法測量之值，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）例如能夠藉由使用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製造），並作為柱串聯連接使用保護柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000（以上，TOSOH CORPORATION 製造）而求出。又，只要沒有特別說明，該等分子量使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液來測量。但是，在溶解性低的情況等 THF 不適合作為洗提液之情況下，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，只要沒有特別說明，在 GPC 測量中的檢測中使用 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，在所關注之複數層中成為基準之層的上側或下側存在其他層即可。亦即，可以在成為基準之層與上述其他層之間進而夾有第 3 層或要件，且成為基準之層不需要與上述其他層相接。又，只要沒有特別說明，將層堆疊在基材

上之方向稱為“上”或在存在樹脂組成物層之情況下，將從基材朝向樹脂組成物層之方向稱為“上”，並將其相反方向稱為“下”。另外，這樣的上下方向的設定係為了方便對本說明書進行說明，而在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦能夠與垂直向上方向不同。

在本說明書中，只要沒有特別說明，組成物可以含有對應於該成分之 2 種以上的化合物作為組成物中所含有之各成分。又，只要沒有特別說明，組成物中的各成分的含量表示對應於該成分之所有化合物的合計含量。

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

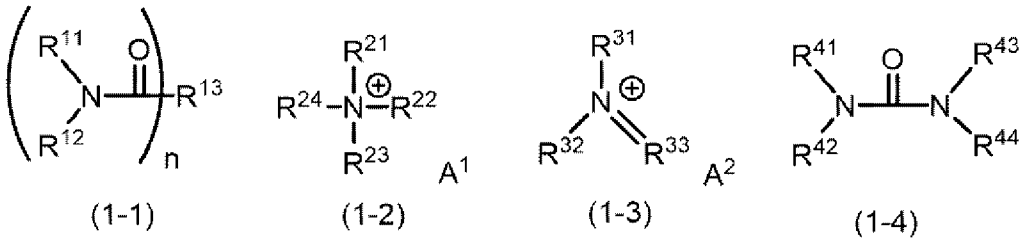
在本說明書中，較佳的態樣的組合為更佳的態樣。

【0011】 （樹脂組成物）

本發明的第一態樣之樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；鹼產生劑（以下，亦稱為“第一特定化合物”），具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基；及光聚合起始劑。

本發明的第二態樣之樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑（以下，亦稱為“第二特定化合物”）；及光聚合起始劑。

[化學式 4]



(1-1) (1-2) (1-3) (1-4)

式（1-1）中，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{11} 及 R^{12} 可以鍵結而形成環結構，n 表示 1 以上的整數，R^{13} 表示 1 價有機基，滿足下述條件 1 及條件 2 的至少 1 個。

條件 1：n 個 R^{11} 及 n 個 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基

條件 2：R^{13} 具有合計 2 個以上的聚合性基

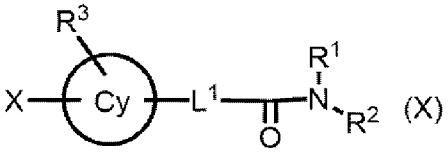
式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{21}～R^{24} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^1 表示相對陰離子。

式（1-3）中，R^{31}～R^{33} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{31}～R^{33} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^2 表示相對陰離子。

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{41} 及 R^{42} 可以鍵結而形成環結構，R^{43} 及 R^{44} 可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44} 具有合計 2 個以上的聚合性基。

【0012】 本發明的第三態樣之樹脂組成物含有：環化樹脂的前驅物；由下述式（X）表示之化合物（以下，亦稱為“第三特定化合物”）；及光聚合起始劑。

[化學式 5]



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3

表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

【0013】 在本發明中，只要沒有特別限定，亦可以將第一態樣之樹脂組成物、第二態樣之樹脂組成物及第三態樣之樹脂組成物統稱為“樹脂組成物”。

又，只要沒有特別限定，亦可以將對應於第一特定化合物、第二特定化合物及第三特定化合物中的任一者之鹼產生劑簡稱為“特定化合物”。

【0014】 本發明的樹脂組成物用於形成供於曝光及顯影之感光膜為較佳，用於形成供於曝光及使用含有有機溶劑之顯影液之顯影之膜為更佳。

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

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

又，本發明的樹脂組成物用於形成供於負型顯影之感光膜為較佳。

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

作為上述曝光的方法、上述顯影液、及上述顯影的方法，例如可使用在後述的硬化物之製造方法的說明中的曝光步驟中說明之曝光方法、在顯影步驟中說明之顯影液及顯影方法。

【0015】 依據本發明的樹脂組成物，能夠得到斷裂伸長率優異的硬化膜。

能夠得到上述效果之機制尚不明確，但推測如下。

【0016】 以往，在含有環化樹脂的前驅物之樹脂組成物中，使用聚合

性化合物及聚合起始劑，向所得到之硬化物中導入交聯結構，提高硬化物的耐藥品性。在此，為了增大硬化物中的交聯密度，研究了使用多官能聚合性化合物作為聚合性化合物。

然而，在使用多官能聚合性化合物之情況下，雖然能夠增大硬化物中的交聯密度，但有時環化樹脂的前驅物的環化反應受到阻礙，所得到之硬化物的斷裂伸長率下降。推測其原因為，藉由交聯結構，前驅物中的閉環反應部分的移動自由度下降、即使在使用鹼產生劑之情況下，藉由交聯結構，鹼性化合物的擴散受到抑制等。

然而，本發明中的特定化合物為具有 2 個以上的聚合性基且產生鹼性化合物之化合物。藉由使用這樣的化合物，能夠由在聚合後得到之聚合物產生鹼性化合物，能夠在膜中以接近均勻的狀態產生鹼性化合物，因此能夠有效地促進環化樹脂的前驅物的環化反應。其結果，推測能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物。

尤其，在特定化合物聚合後，例如在進行使用顯影液之顯影之情況下，聚合後的特定化合物成為高分子量且交聯結構，不易在顯影液中溶出，因此認為能夠增加環化時產生之鹼性化合物的量，其結果，能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物。

進而，如上所述，聚合後的特定化合物不易在顯影液中溶出，因此認為在範圍廣的顯影條件（例如，顯影液的種類、顯影時間、顯影溫度等）下能夠得到斷裂伸長率優異的硬化物。亦即，認為在使用本發明的樹脂組成物，藉由包括曝光顯影之態樣得到硬化物之情況下，對顯影條件的穩健性較廣。

【0017】 此外，藉由將上述多官能聚合性化合物與光聚合起始劑同時

使用，能夠容易實施下述態樣：藉由曝光將多官能聚合性化合物聚合而顯影後，藉由加熱等進行環化樹脂的前驅物的環化反應。如此，藉由在不同的程序中實施基於曝光的聚合和基於加熱等的環化反應，能夠提高交聯密度和環化反應率這兩者。

亦即，認為依據本發明的樹脂組成物，能夠得到斷裂伸長率及耐藥品性這兩者優異的硬化物。

進而，特定化合物具有 2 個以上的聚合性基，因此如上所述，硬化物中的交聯密度亦增大。因此，認為由本發明的樹脂組成物得到之硬化物的耐藥品性亦優異。

【0018】 在此，在專利文獻 1 及 2 中未記載將環化樹脂的前驅物、特定化合物及光聚合起始劑全部含有之組成物。

【0019】 以下，對本發明的樹脂組成物中所含有之成分詳細地進行說明。

【0020】 ＜特定樹脂＞

本發明的樹脂組成物含有環化樹脂的前驅物（特定樹脂）。

環化樹脂為在主鏈結構中含有醯亞胺環結構或噁唑環結構之樹脂為較佳。

在本發明中，主鏈表示在樹脂分子中相對最長的鍵結鏈。

作為環化樹脂，可舉出聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物係指藉由外部刺激發生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂，藉由熱發生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂為較佳，藉由熱發生閉環反應形成環結構而成為環化樹脂之樹脂為更佳。

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

亦即，本發明的樹脂組成物含有選自由聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑前驅物及聚醯胺醯亞胺前驅物組成的群組中之至少 1 種樹脂（特定樹脂）作為特定樹脂為較佳。

本發明的樹脂組成物含有聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂為較佳。

又，特定樹脂為具有聚合性基為較佳，含有自由基聚合性基為更佳。

在特定樹脂具有自由基聚合性基之情況下，本發明的樹脂組成物含有後述自由基聚合起始劑為較佳，含有後述自由基聚合起始劑且含有後述自由基交聯劑為更佳。進而，依據需要，能夠含有後述增感劑。由這樣的本發明的樹脂組成物形成例如負型感光膜。

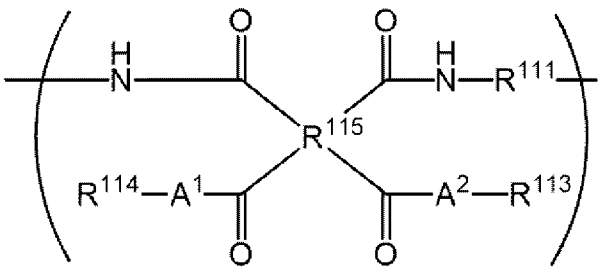
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

在特定樹脂具有酸分解性基之情況下，本發明的樹脂組成物含有後述光酸產生劑為較佳。由這樣的本發明的樹脂組成物形成例如作為化學增幅型之正型感光膜或負型感光膜。

【0021】 〔聚醯亞胺前驅物〕

本發明中使用之聚醯亞胺前驅物的種類等沒有特別限定，含有由下述式（2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 6]



(2)

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

【0022】 式（2）中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NH-，氧原子為較佳。

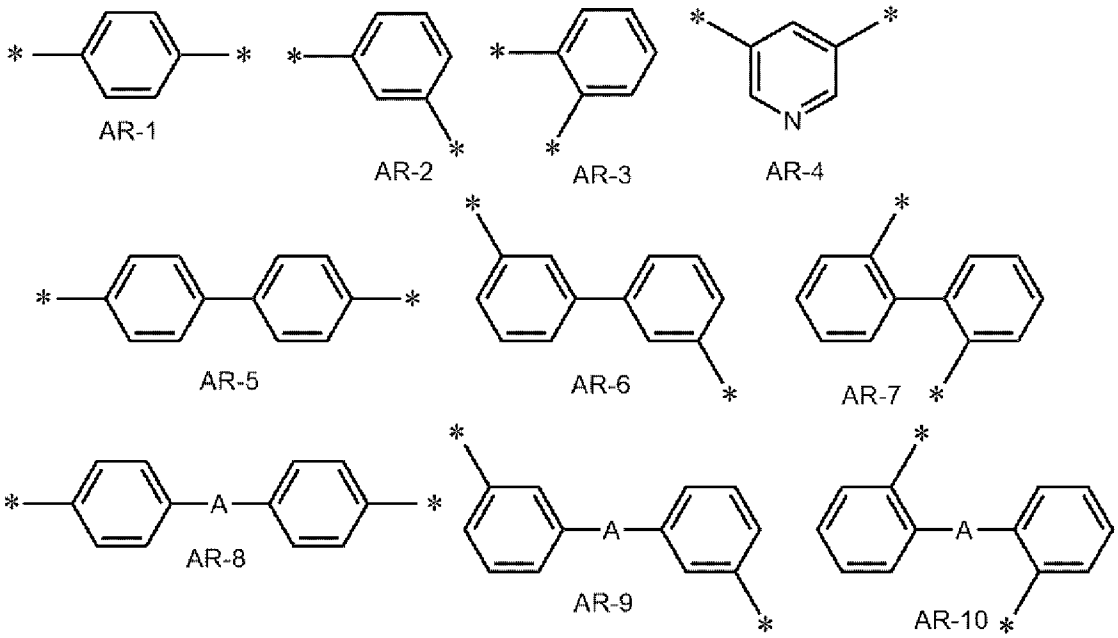
式（2）中的 R^{111} 表示 2 價有機基。作為 2 價有機基，可例示含有直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基之基，碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由它們的組合組成的基為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之基為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以經含有雜原子之基取代，上述環狀的脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以經含有雜原子之基取代。作為本發明的較佳的實施形態，可例示由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示之基，特佳為由-Ar-L-Ar-表示之基。但是，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為單鍵或可以經氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-、或由上述 2 個以上的組合組成的基。該等的較佳的範圍如上所述。

【0023】 R^{111} 由二胺衍生為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可舉出直鏈或支鏈脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

具體而言，包含碳數 2～20 的直鏈或支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等組合組成的基之二胺為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基之二胺為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以經含有雜原子之基取代，上述環狀的脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以經含有雜原子之基取代。作為含有芳香族基之基的例子，

可舉出下述芳香族基。

【0024】 [化學式 7]



式中，A 表示單鍵或 2 價連結基，單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-C（=O）-、-S-、-SO_2-、-NHCO-或它們的組合中之基為較佳，單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-C（=O）-、-S-或-SO_2-中之基為更佳，-CH_2-、-O-、-S-、-SO_2-、-C（CF_3）$_2$-或-C（CH_3）$_2$-為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0025】 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、1,4-二胺基丁烷或 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’-二甲基環己基甲烷或異佛爾酮二胺；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’-二胺基二苯基甲烷或 3,3’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基二苯碸或 3,3’-二胺基二苯碸、4,4’-二胺基二苯硫醚或 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）碸、雙（4-胺基-3-羥基苯基）碸、4,4’-二胺基對聯三苯、4,4’-雙（4-胺基苯氧基）聯苯、雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]碸、雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]碸、雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]碸、1,4-雙（4-胺基苯氧基）苯、9,10-雙（4-胺基苯基）蒽、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基二苯碸、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯基）苯、3,3’-二乙基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、9,9-雙（4-胺基苯基）-10-氫蒽、3,3’,4,4’-四胺基聯苯、3,3’,4,4’-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3-二羥基-4,4’-二胺基聯苯、9,9’-雙（4-胺基苯基）芴、4,4’-二甲基-3,3’-二胺基二苯碸、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基異丙苯或 2,5-二胺基異丙苯、2,5-二甲基對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷、2,7-二胺基芴、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙（4-胺基苯基）乙烷、二

胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、1,4-雙（4-胺基苯基）八氟丁烷、1,5-雙（4-胺基苯基）十氟戊烷、1,7-雙（4-胺基苯基）十四氟庚烷、2,2-雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-雙（三氟甲基）苯基]六氟丙烷、對雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）二苯碸、4,4’-雙（3-胺基-5-三氟甲基苯氧基）二苯碸、2,2-雙[4-（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）苯基]六氟丙烷、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基-2,2’-雙（三氟甲基）聯苯、2,2’,5,5’,6,6’-六氟聯甲苯胺及 4,4’-二胺基四聯苯中之至少 1 種二胺。

【0026】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030～0031 段中記載之二胺（DA-1）～（DA-18）亦較佳。

【0027】 又，亦能夠較佳地使用國際公開第 2017/038598 號的 0032～0034 段中記載之在主鏈中具有 2 個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

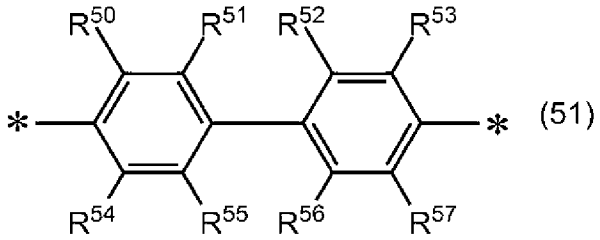
【0028】 從所得到之有機膜的柔軟性的觀點而言，R^{111} 由-Ar-L-Ar-表示為較佳。但是，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為可以經氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-、或由上述 2 個以上的組合組成的基。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以經氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-或-SO_2-為較佳。此處的脂肪族烴基為伸烷基為較佳。

【0029】 又，從 i 射線透過率的觀點而言，R^{111} 為由下述式（51）或

式（61）表示之 2 價有機基為較佳。尤其，從 i 射線透過率、容易獲得的觀點而言，由式（61）表示之 2 價有機基為更佳。

式（51）

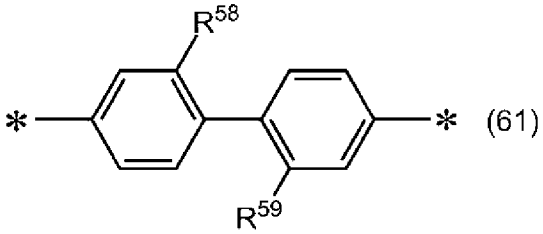
[化學式 8]



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

作為 R^{50}～R^{57} 的 1 價有機基，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 9]



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

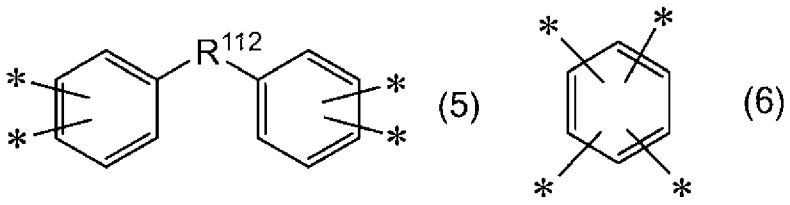
作為賦予式（51）或（61）的結構之二胺，可舉出 2,2’-二甲基聯苯胺、2,2’-雙（三氟甲基）-4,4’-二胺基聯苯、2,2’-雙（氟）-4,4’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基八氟聯苯等。該等可以使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0030】 式（2）中的 R^{115} 表示 4 價有機基。作為 4 價有機基，含有

芳香環之 4 價有機基為較佳，由下述式（5）或式（6）表示之基為更佳。

式（5）或式（6）中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 10]

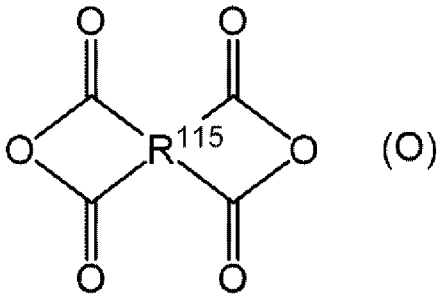


式（5）中，R^{112} 為單鍵或 2 價連結基，單鍵或選自可以經氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-及-NHCO-、以及它們的組合中之基為較佳，單鍵、選自可以經氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-中之基為更佳，選自由-CH_2-、-C（CF_3）$_2$-、-C（CH_3）$_2$-、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-組成的群組中之 2 價基為進一步較佳。

【0031】 具體而言，R^{115} 可舉出從四羧酸二酐去除酸酐基後殘留之四羧酸殘基等。聚醯亞胺前驅物作為對應於 R^{115} 之結構，可以僅含有 1 種四羧酸二酐殘基，亦可以含有 2 種以上。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式 11]



式（O）中，R^{115} 表示 4 價有機基。R^{115} 與式（2）中的 R^{115} 同義，較佳的範圍亦相同。

【0032】 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’-二苯碸四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2’,3,3’-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3’,4’-聯苯四羧酸二酐、2,3,3’,4’-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（2,3-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2’,3,3’-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-苝四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙（2,3-二羧基苯基）乙烷二酐、1,1-雙（3,4-二羧基苯基）乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、以及它們的碳數 1～6 的烷基衍生物及碳數 1～6 的烷氧基衍生物。

【0033】 又，作為較佳的例子還可舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中記載之四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）。

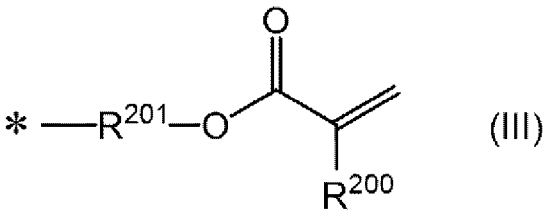
【0034】 在式（2）中，R^{111} 和 R^{115} 中的至少一個亦能夠具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111}，可舉出雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0035】 式（2）中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。作為 1 價有機基，含有直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有聚合性基為較佳，兩者含有聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個含有 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基，為能夠藉由熱、自由基等的作用進行交聯反應之基，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁烷基（oxetanyl

group）、苯并噁唑基、嵌段異氰酸酯基、胺基。作為聚醯亞胺前驅物所具有之自由基聚合性基，具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可舉出乙烯基、烯丙基、異烯丙基、2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基（例如，乙烯基苯基等）、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（III）表示之基等，由下述式（III）表示之基為較佳。

【0036】 [化學式 12]



(III)

【0037】 在式（III）中，R^{200} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

在式（III）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

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

作為較佳的 R^{201} 的例子，可舉出伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基等伸烷基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、聚伸烷氧基，伸乙基、伸丙基等伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、環己基、聚伸烷氧基為更佳，伸乙基、伸丙基等伸烷基、或聚伸烷氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷氧基係指 2 個以上的伸烷氧基直接鍵結而成之基。聚伸烷氧基中所含有之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同，亦可以

不同。

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

上述伸烷基的碳數（在伸烷基具有取代基之情況下，包括取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～6 為更佳，2～5 為進一步較佳，2～4 為進一步較佳，2 或 3 為特佳，2 為最佳。

又，上述伸烷基可以具有取代基。作為較佳的取代基，可舉出烷基、芳基、鹵素原子等。

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

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點而言，聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亞甲基氧基、聚四亞甲基氧基、或複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結而成之基為較佳，聚乙烯氧基或聚丙烯氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結而成之基中，乙烯氧基與丙烯氧基可以無規地排列，亦可以形成嵌段而排列，還可以以交替等圖案狀排列。該等基中的乙烯氧基等的重複數的較佳的態樣如上所述。

【0038】 在式（2）中，在 R^{113} 為氫原子之情況下，或在 R^{114} 為氫原子之情況下，聚醯亞胺前驅物可以與具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物形成共軛鹼。作為這樣的具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可舉出 N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸酯。

【0039】 在式（2）中，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一個可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要為藉由酸的作用分解而產生酚性羥基、羧基等鹼溶性基之基，則沒有特別限定，縮醛基、縮酮基、甲矽烷基、甲矽烷基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，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、三甲基甲矽烷基、三級丁氧基羰基甲基、三甲基甲矽烷基醚基等。從曝光靈敏度的觀點而言，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

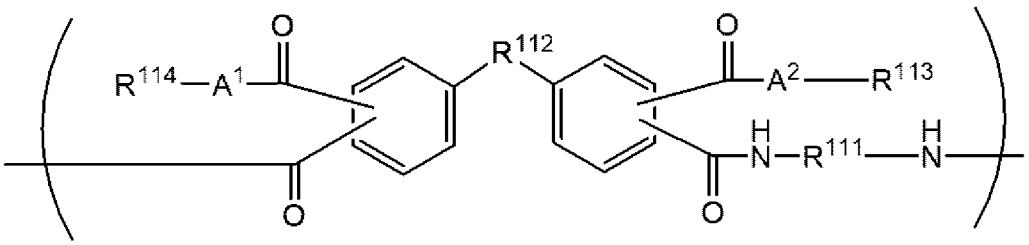
【0040】 又，聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

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

【0042】 由式（2）表示之重複單元為由式（2-A）表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中使用之聚醯亞胺前驅物的至少 1 種為具有由式（2-A）表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由聚醯亞胺前驅物含有由式（2-A）表示之重複單元，能夠進一步擴大曝光寬容度的寬度。

式（2-A）

[化學式 13]



式（2-A）中，A^1及A^2表示氧原子，R^{111}及R^{112}分別獨立地表示2價有機基，R^{113}及R^{114}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，R^{113}及R^{114}中的至少一個為含有聚合性基之基，兩者為含有聚合性基之基為較佳。

【0043】 A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及R^{114}分別獨立地與式（2）中的A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及R^{114}同義，較佳的範圍亦相同。

R^{112}與式（5）中的R^{112}同義，較佳的範圍亦相同。

【0044】 聚醯亞胺前驅物可以含有1種由式（2）表示之重複單元，亦可以含有2種以上。又，可以含有由式（2）表示之重複單元的結構異構物。又，除了上述式（2）的重複單元以外，聚醯亞胺前驅物當然還可以含有其他種類的重複單元。

【0045】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一個實施形態，可舉出由式（2）表示之重複單元的含量為全部重複單元的50莫耳%以上之態樣。上述合計含量為70莫耳%以上為更佳，90莫耳%以上為進一步較佳，大於90莫耳%為特佳。上述合計含量的上限沒有特別限定，除了末端以外的聚醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（2）表示之重複單元。

【0046】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為 5,000～100,000，更佳為10,000～50,000，進一步較佳為15,000～40,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為2,000～40,000，更佳為3,000～30,000，進一步較佳為4,000～20,000。

上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散性為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的分子量的分散性的上限值沒有特別限定，例如，7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

在本說明書中，分子量的分散性為藉由重量平均分子量/數量平均分子量計算之值。

又，在樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散性在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺前驅物作為 1 種樹脂而計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散性分別在上述範圍內亦較佳。

【0047】 〔聚苯并噁唑前驅物〕

作為聚苯并噁唑前驅物，能夠使用國際公開第 2021/172420 號的 0049～0074 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0048】 〔聚醯胺醯亞胺前驅物〕

作為聚醯胺醯亞胺前驅物，能夠使用國際公開第 2021/172420 號的 0075～0093 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0049】 〔聚醯亞胺前驅物等之製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等能夠利用例如在低溫中使四羧酸二酐與二胺進行反應之方法、在低溫中使四羧酸二酐與二胺進行反應而得到聚醯胺酸，使用縮合劑或烷基化劑進行酯化之方法、藉由四羧酸二酐和醇得到二酯，然後使其在縮合劑的存在下與二胺進行反應之方法、藉由四羧酸二酐和醇得到二酯，然後將其餘的二羧酸使用鹵化劑進行酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方

法等方法來得到。上述製造方法中，藉由四羧酸二酐和醇得到二酯，然後將其餘的二羧酸使用鹵化劑進行酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可舉出二環己碳二亞胺（Dicyclohexylcarbodiimide）、二異丙基碳二亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二羥基喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀醯亞胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

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

作為上述鹵化劑，可舉出亞硫醯氯、草醯氯、磷醯氯等。

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

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

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，進行反應時，添加鹼性化合物為較佳。鹼性化合物可以使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

鹼性化合物能夠依據原料適當設定，可例示三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0050】 -封端劑-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，為了提高保存穩定性，將殘留於聚醯亞胺

前驅物等的樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物、或胺基密封為較佳。在對殘留於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物進行密封時，作為封端劑，可舉出國際公開第 2021100768 號的 0131 段中記載之封端劑。該內容併入本說明書中。

【0051】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括析出固體之步驟。具體而言，依據需要將反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物濾出後，將所得到之聚合物成分投入到水、脂肪族低級醇或其混合液等不良溶劑中，使聚合物成分析出，藉此作為固體析出，使其乾燥，藉此能夠得到聚醯亞胺前驅物等。為了提高純化度，可以重複進行將聚醯亞胺前驅物等再溶解、再沉澱析出、乾燥等操作。進而，可以包括使用離子交換樹脂去除離子性雜質之步驟。

【0052】 〔含量〕

相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的特定樹脂的含量為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為進一步較佳。又，相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的樹脂的含量為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為進一步較佳，95 質量%以下為更進一步較佳。

本發明的樹脂組成物可以含有 1 種特定樹脂，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上之情況下，合計量成為上述範圍為較佳。

【0053】 又，本發明的樹脂組成物含有至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以含有合計 2 種以上的特定樹脂和後述的其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂，含有 2 種以上的特定

樹脂為較佳。

在本發明的樹脂組成物含有 2 種以上的特定樹脂之情況下，例如，含有聚醯亞胺前驅物為較佳，即來自於二酐的結構（上述式（2）中的 R^{115}）不同的 2 種以上的聚醯亞胺前驅物。

【0054】 ＜其他樹脂＞

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

作為其他樹脂，可舉出酚醛樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、聚矽氧烷、含有矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯醯胺樹脂、胺基甲酸酯樹脂、縮丁醛樹脂、苯乙烯基樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

例如，藉由進一步添加（甲基）丙烯酸樹脂，能夠得到塗布性優異的樹脂組成物，並且能夠得到耐溶劑性優異的圖案（硬化物）。

例如，代替後述的聚合性化合物，或除了後述的聚合性化合物以外，將重量平均分子量為 20,000 以下的聚合性值高的（例如，樹脂 1g 中的聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）（甲基）丙烯酸樹脂添加到樹脂組成物中，藉此能夠提高樹脂組成物的塗布性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等。

【0055】 在本發明的樹脂組成物含有其他樹脂之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 0.01 質量%以上為較佳，0.05 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為進一步較佳，5 質量%以上為更進一步較佳，10 質量%以上為更加進一步較佳。

又，相對於樹脂組成物的總固體成分，本發明的樹脂組成物中的其他樹脂的含量為 80 質量%以下為較佳，75 質量%以下為更佳，70 質量%以下為

進一步較佳，60 質量%以下為進一步較佳，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的一態樣，亦能夠設為其他樹脂的含量為低含量之態樣。在上述態樣中，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳，5 質量%以下為進一步較佳，1 質量%以下為更進一步較佳。上述含量的下限沒有特別限定，只要為 0 質量%以上即可。

本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種其他樹脂，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上之情況下，合計量成為上述範圍為較佳。

【0056】 ＜特定化合物＞

本發明的樹脂組成物含有特定化合物。

【0057】 本發明的第一態樣之樹脂組成物中所含有之上述鹼產生劑（第一特定化合物）為具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基之鹼產生劑。

【0058】 第一特定化合物具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構為較佳。

第二特定化合物及第三特定化合物分別具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構為較佳，具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構為更佳。

在第一特定化合物具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，第一特定化合物為由後述的式（1-1）～式（1-4）表示之結構或由式（X）表示之結構為較佳。

在特定化合物具有藉由熱的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，藉

由 250°C的加熱產生鹼性化合物為較佳，藉由 220°C的加熱產生鹼性化合物為更佳，藉由 200°C的加熱產生鹼性化合物為進一步較佳，藉由 190°C的加熱產生鹼性化合物為特佳，藉由 180°C的加熱產生鹼性化合物為最佳。產生鹼性化合物之溫度的下限沒有特別限定，從組成物的保存穩定性等觀點而言，例如，100°C以上為較佳。

藉由下述方法來判斷某一化合物 A 是否具有在某一溫度 X°C產生鹼性化合物之結構。

將 1 莫耳的化合物 A 在密閉容器中，在 1 個大氣壓下，且在上述 X°C加熱 3 小時後，藉由 HPLC（高效液相層析法）等方法對分解量進行定量，產生 0.01 莫耳以上的鹼性化合物時，判定為化合物 A 藉由 X°C的加熱產生鹼性化合物。例如，使用 ^{1}H-NMR 來確認所產生之化合物是否為鹼性化合物。

上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳以上為較佳，0.5 莫耳以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳以下。

【0059】 在第一特定化合物具有藉由光的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，第一特定化合物為由後述的式（1-1）～式（1-4）表示之結構或由式（X）表示之結構為較佳。又，亦可以為鹼性基（例如，胺基）被公知的光分解性基保護之結構。

能夠藉由以下方法來判定特定化合物是否具有藉由光的作用產生鹼性化合物之結構。

製備將特定化合物溶解於溶劑中而成之組成物 A，在 1 個大氣壓下、

25℃的條件下，在曝光照度 25W/cm^2 的條件下照射波長 190～800nm 的光 30 秒鐘後，藉由 HPLC（高效液相層析法）等方法對分解量進行定量，相對於特定化合物的總莫耳量產生 0.01 莫耳%以上的鹼性化合物時，判定為特定化合物藉由光的作用產生鹼性化合物。上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳%以上為較佳，0.5 莫耳%以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳%以下。

在樹脂組成物含有溶劑之情況下，上述組成物 A 中的特定化合物的濃度能夠設為與樹脂組成物中的濃度相同，並且上述組成物中的溶劑種類能夠設為與樹脂組成物中所含有之溶劑相同。又，在樹脂組成物不含有溶劑之情況下，組成物 A 中的特定化合物的濃度相對於組成物 A 的總質量能夠設為 1.0 質量%左右，溶劑種類能夠使用 N-甲基-2-吡咯啶酮等。

【0060】 在特定化合物具有藉由鹼的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物具有鹼性基（較佳為胺基）被鹼分解性保護基保護之結構為較佳。

作為鹼分解性保護基，能夠使用例如用鹼脫保護之公知的胺基的保護基。作為胺基被這樣的保護基保護之基，具有胺甲酸酯結構之基為較佳，9-芴基甲基胺甲酸酯基、1,1-二甲基-2-氰基甲基胺甲酸酯基、對硝基苄基胺甲酸酯基或 2,4-二氯苄基胺甲酸酯基為更佳。

又，在特定化合物具有藉由鹼的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物有時亦為藉由熱的作用產生鹼性化合物之化合物。

能夠藉由以下方法來判定特定化合物是否藉由鹼的作用產生鹼性化合物。

在向特定化合物的溶液中添加鹼性化合物後，進行滴定來測量胺值，藉此進行判定。

具體而言，當製備將特定化合物溶解於溶劑中而成之組成物 A，在 1 個大氣壓下、25℃的條件下，向組成物 A 中添加哌啶或三乙胺，使其成為 1mol/L，藉由上述鹼中的 1 種的轉化，相對於特定化合物的總莫耳量產生 0.01 莫耳%以上的鹼性化合物時，判定為特定化合物藉由鹼的作用產生鹼性化合物。上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳%以上為較佳，0.5 莫耳%以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳%以下。上述鹼性化合物的產生量能夠藉由公知的方法進行滴定並測量胺值來測量。

在樹脂組成物含有溶劑之情況下，上述組成物 A 中的特定化合物的濃度能夠設為與樹脂組成物中的濃度相同，並且上述組成物中的溶劑種類能夠設為與樹脂組成物中所含有之溶劑相同。又，在樹脂組成物不含有溶劑之情況下，組成物 A 中的特定化合物的濃度相對於組成物 A 的總質量能夠設為 1.0 質量%左右，溶劑種類能夠使用 N-甲基-2-吡咯啶酮等。

【0061】 在特定化合物具有藉由酸的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物具有鹼性基（較佳為胺基）被酸分解性保護基保護之結構為較佳。

作為酸分解性保護基，能夠使用例如用酸脫保護之公知的胺基的保護基。作為胺基被這樣的保護基保護之基，具有胺甲酸酯結構之基為較佳，來自於碳數為 5～10 之三級烷氧基之胺甲酸酯基為更佳。

此外，亦能夠較佳地使用胺基被三級丁氧基羰基保護之結構。

又，在特定化合物具有藉由酸的作用產生鹼性化合物之結構之情況下，特定化合物有時亦為藉由熱的作用產生鹼性化合物之化合物。

能夠藉由以下方法來判定特定化合物是否藉由酸的作用產生鹼性化合物。

在向特定化合物的溶液中添加酸後，進行滴定並測量酸值，測量所添加之酸中的多少被所產生之鹼性化合物中和，藉此進行判定。

具體而言，當製備將特定化合物溶解於溶劑中而成之組成物 A，在 1 個大氣壓下、25℃的條件下，向組成物 A 中添加對甲苯磺酸，使其成為 1mol/L，相對於特定化合物的總莫耳量產生 0.01 莫耳%以上的鹼性化合物時，判定為特定化合物藉由鹼的作用產生鹼性化合物。上述鹼性化合物的產生量為 0.1 莫耳%以上為較佳，0.5 莫耳%以上為更佳。上述鹼性化合物的產生量的上限沒有特別限定，例如能夠設為 1000 莫耳%以下。上述鹼性化合物的產生量能夠藉由公知的方法進行滴定並測量酸值來測量。

在樹脂組成物含有溶劑之情況下，上述組成物 A 中的特定化合物的濃度能夠設為與樹脂組成物中的濃度相同，並且上述組成物中的溶劑種類能夠設為與樹脂組成物中所含有之溶劑相同。又，在樹脂組成物不含有溶劑之情況下，組成物 A 中的特定化合物的濃度相對於組成物 A 的總質量能夠設為 1.0 質量%左右，溶劑種類能夠使用 N-甲基-2-吡咯啶酮等。

【0062】 第一特定化合物含有 2 個以上的聚合性基。

作為聚合性基，可舉出具有乙烯性不飽和鍵之基、環氧基、氧雜環丁烷基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羥甲基等。

第一特定化合物中所含有之聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基等加

成聚合性的聚合性基或環氧基、氧雜環丁烷基等開環聚合性的聚合性基為較佳，加成聚合性的聚合性基為更佳，具有乙烯性不飽和鍵之基為更佳。

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

第一特定化合物中所含有之2個以上的聚合性基的結構可以分別相同，亦可以不同。

在此，第一特定化合物含有2個以上的(甲基)丙烯醯氧基之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

第一特定化合物中所含有之聚合性基的數量為2～10為較佳，2～6為更佳，2～4為進一步較佳。

又，第一特定化合物僅具有2個聚合性基之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

【0063】 第一特定化合物含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基、脲基及四級銨基組成的群組中之至少一個以上的基為較佳。

又，第一特定化合物為藉由上述醯胺基、上述胺甲酸酯基或上述脲基的斷裂產生鹼性化合物之化合物為較佳。

【0064】 在本發明中，醯胺基為由*-NR^AC(=O)-*表示之基，R^A表示氫原子或一價有機基，氫原子或烴基為較佳，烴基為更佳。作為烴基，可舉出烷基、芳香族烴基等，烷基為更佳。作為烷基，碳數1～10的烷基為較佳，碳數1～4的烷基為更佳。又，R^A亦可以與鍵結於上述胺基的氮原子側

之結構鍵結而形成環結構。

*均為與碳原子的鍵結部位為較佳，均為與-CR^B_2-的鍵結部位為更佳。R^B 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基。

在此，在第一特定化合物具有醯胺基之情況下，與上述醯胺基的碳原子鍵結之一側的結構具有 2 個以上的聚合性基，與上述醯胺基的氮原子鍵結之一側的結構不具有上述聚合性基亦為本發明的較佳的態樣之一。

在第一特定化合物具有醯胺基之情況下，在上述醯胺基中所含有之 R^A 所鍵結之氮原子和與其相鄰之羰基中的碳原子之間斷裂而產生胺為較佳。

【0065】 在本發明中，胺甲酸酯基為由*-NR^AC（=O）O-*表示之基，R^A 如上所述。

*均為與碳原子的鍵結部位為較佳，均為與-CR^B_2-的鍵結部位為更佳。R^B 如上所述。

在第一特定化合物具有胺甲酸酯基之情況下，在上述胺甲酸酯基中所含有之 R^A 所鍵結之氮原子和與其相鄰之羰基中的碳原子之間斷裂而產生胺為較佳。

【0066】 在本發明中，脲基為由*-NR^AC（=O）NR^A-*表示之基，R^A 如上所述。又，2 個 R^A 可以相同，亦可以不同。

*均為與碳原子的鍵結部位為較佳，均為與-CR^B_2-的鍵結部位為更佳。R^B 如上所述。

在第一特定化合物具有脲基之情況下，在上述脲基中所含有之 R^A 所鍵結之氮原子中的至少一個和與其相鄰之羰基中的碳原子之間斷裂而產生胺為較佳。

【0067】 在本發明中，在第一特定化合物含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基及脲基組成的群組中之至少一個以上的基之情況下，第一特定化合物為由後述式（1-1）表示之結構為較佳。又，在第一特定化合物含有脲基之情況下，由後述式（1-4）表示之結構為較佳。

【0068】 在本發明中，四級銨基為具有在氮原子上鍵結有 4 個碳原子之結構之基，上述碳原子均為烴基的一部分為較佳。

在本發明中，在第一特定化合物含有四級銨基之情況下，第一特定化合物為由後述式（1-2）表示之結構為較佳。

【0069】 又，從絕緣可靠性的觀點而言，第一特定化合物為非離子性化合物為較佳。非離子性係指組成物中的電荷小於 1meq/g。又，難以測量組成物中的電荷之情況下，係指 N-甲基-2-吡咯啶酮中的電荷小於 1meq/g。

【0070】 〔式（1-1）～式（1-4）〕

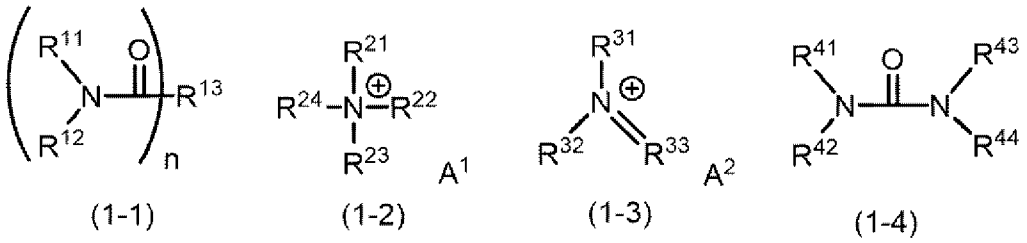
本發明的第二態樣之樹脂組成物中所含有之上述鹼產生劑（第二特定化合物）為由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑，從斷裂伸長率及耐藥品性的觀點而言，由下述式（1-1）表示之鹼產生劑為較佳。

亦即，第二特定化合物為非離子性化合物為較佳。

第一特定化合物為由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑為較佳。

第二特定化合物中所含有之聚合性基的較佳的態樣與上述第一特定化合物中的聚合性基的較佳的態樣相同。

[化學式 14]



(1-1) (1-2) (1-3) (1-4)

式（1-1）中，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{11} 及 R^{12} 可以鍵結而形成環結構，n 表示 1 以上的整數，R^{13} 表示 1 價有機基，滿足下述條件 1 及條件 2 的至少 1 個。

條件 1：n 個 R^{11} 及 n 個 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基

條件 2：R^{13} 具有合計 2 個以上的聚合性基

式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{21}～R^{24} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^1 表示相對陰離子。

式（1-3）中，R^{31}～R^{33} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{31}～R^{33} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^2 表示相對陰離子。

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{41} 及 R^{42} 可以鍵結而形成環結構，R^{43} 及 R^{44} 可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44} 具有合計 2 個以上的聚合性基。

【0071】 -R^{11} 及 R^{12}-

式（1-1）中，R^{11} 及 R^{12} 中的至少一個為 1 價有機基為較佳，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為 1 價有機基為更佳，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為可以具有取代基之烴基或式（1-1）中的 R^{11} 及 R^{12} 鍵結而形成可以具有取代基之含氮脂肪族雜環結構為進一步較佳。

作為 R^{11} 或 R^{12} 為可以具有取代基之烴基時的烴基，烷基、芳香族烴基或由它們的組合表示之基為更佳，碳數 1～10 的烷基、碳數 6～20 的芳香族烴基或由它們的組合表示之基為進一步較佳，碳數 1～10 的烷基為特佳。

作為上述烷基，可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀中的任一者，但從提高斷裂伸長率的觀點而言，支鏈狀的烷基（例如，異丙基、異丁基、2-乙基己基等）或環狀的烷基（例如，環己基等）為較佳。

作為上述烴基中的取代基，沒有特別限定，可舉出鹵素原子、烷氧基、芳氧基、烷基羰基、芳基羰基、羥基等。

【0072】 又，式（1-1）中的 R^{11} 及 R^{12} 亦可以連結而形成環結構。在上述態樣中，與相同的氮原子鍵結之 R^{11} 及 R^{12} 連結而形成環結構為較佳。

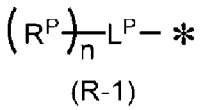
作為所形成之環結構，含氮脂肪族雜環結構為較佳，例如可舉出以與上述 R^{11} 及 R^{12} 直接鍵結之氮原子為環員之吡咯啶環、哌啶環、味啉環、去甲托品醇（Nortropine）環等。該等環結構亦可以進一步具有取代基。作為取代基，可舉出與上述烴基中的取代基相同的基及 1 價烴基。

【0073】 又，在 R^{11} 及 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基之情況下，R^{11} 可以具有 2 個以上的聚合性基，R^{12} 可以具有 2 個以上的聚合性基，R^{11} 及 R^{12} 可以各具有 1 個聚合性基，R^{11} 及 R^{12} 中的一個可以具有 1 個聚合性基，另一個具有 2 個以上的聚合性基，R^{11} 及 R^{12} 這兩者可以具有 2 個以上的聚合性基。在上述態樣中，R^{11} 及 R^{12} 中的至少一個為含有具有聚合性基作為取代基之基之烴基為較佳。上述烴基的較佳的態樣與上述 R^{11} 及 R^{12} 為烴基時的較佳的態樣相同。作為上述具有聚合性基之基，由 1 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少

1 種結構的組合表示之基為較佳。又，作為具有聚合性基之基，由下述式（R-1）表示之基為較佳。

又，在 R^{11} 及 R^{12} 連結而形成環結構之情況下，上述環結構可以含有具有聚合性基作為取代基之基。上述環結構的較佳的態樣與上述 R^{11} 及 R^{12} 形成環結構時的較佳的態樣相同。作為上述具有聚合性基之基，由 1 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為較佳。又，作為具有聚合性基之基，由下述式（R-1）表示之基為較佳。

[化學式 15]



(R-1)

式（R-1）中，R^P 分別獨立地表示聚合性基，n 表示 2 以上的整數，L^P 表示 n+1 價連結基，*表示與上述烴基或環結構的鍵結部位。

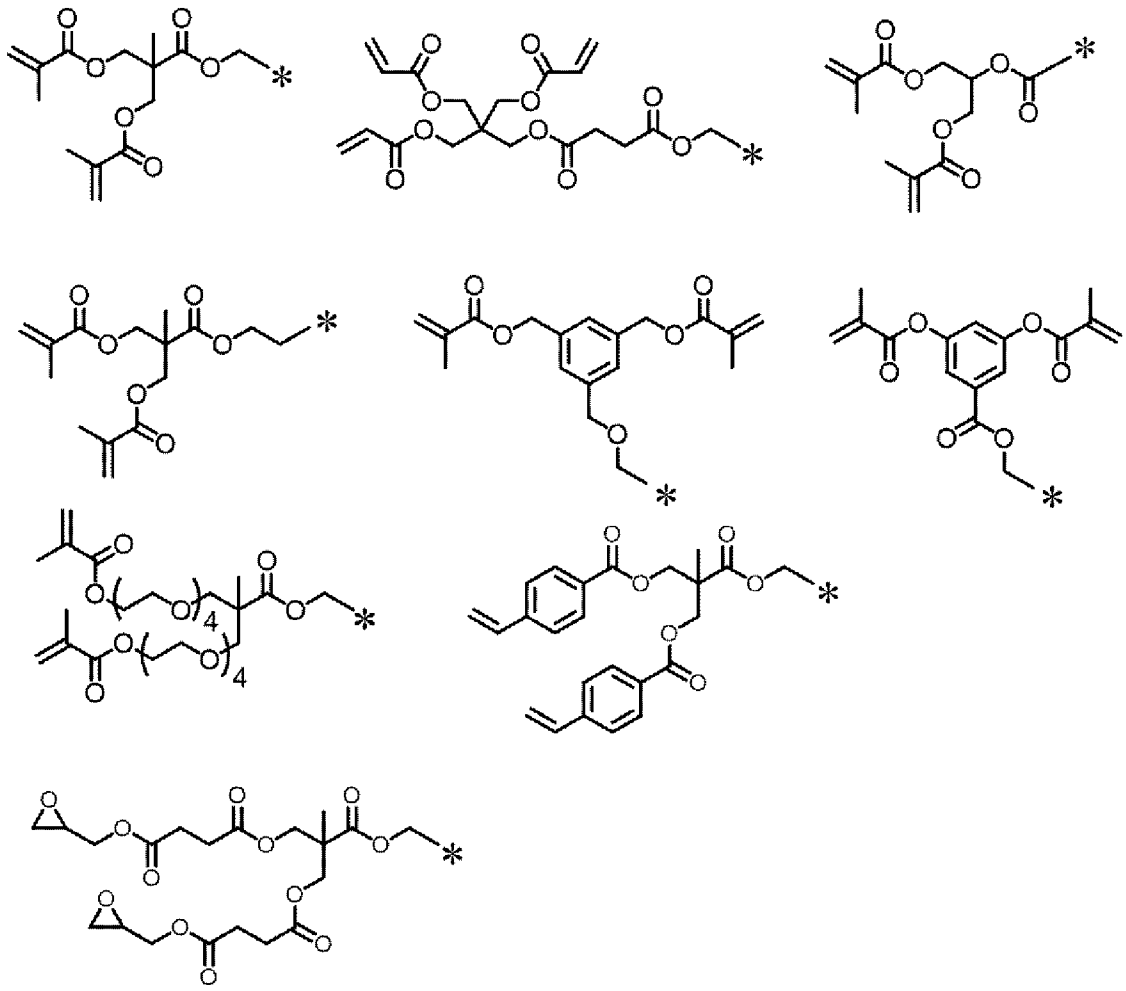
式（R-1）中，R^P 的較佳的態樣與上述第一特定化合物中的聚合性基的較佳的態樣相同，尤其（甲基）丙烯醯氧基為較佳。

式（R-1）中，n 為 2～10 的整數為較佳，2～6 的整數為更佳，2～4 的整數為進一步較佳。又，n 為 2 之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

式（R-1）中，L^P 為由 1 個以上的烴基和選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為較佳。

作為由式（R-1）表示之基的具體例，例如可舉出下述基，但並不限定於此。下述具體例中，*與式（R-1）中的*同義。

[化學式 16]



【0074】 -n-

式（1-1）中，n 為 1～10 的整數為較佳，1～4 的整數為更佳，1 或 2 為進一步較佳，1 為特佳。

【0075】 -R^{13}-

式（1-1）中，R^{13} 為含有環結構之結構為較佳，含有芳香環結構之結構為更佳，含有苯環結構之結構為進一步較佳。

式（1-1）中，R^{13} 含有選自由羥基及羧基組成的群組中之至少 1 種基為較佳。

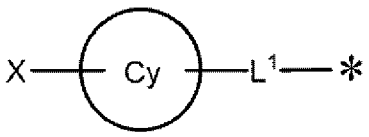
其中，式（1-1）中，R^{13} 含有環結構以及選自由羥基及羧基組成的群組中之至少 1 種基為較佳，具有選自由羥基及羧基組成的群組中之至少 1 種

基直接鍵結或經由亞甲基鍵結之環結構為更佳。

【0076】 又，R^{13} 中的與式（1-1）中的羰基的鍵結部位為碳原子、氧原子或-NR^N-為較佳，碳原子為更佳。上述碳原子為烴基中所含有之碳原子為較佳。上述 R^N 表示氫原子或 1 價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

【0077】 式（1-1）中，在 n 為 1 之情況下，從斷裂伸長率的觀點而言，R^{13} 為由下述式（R-2）表示之基為較佳。

[化學式 17]



(R-2)

式（R-2）中，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，*表示與式（1-1）中的羰基的鍵結部位。

【0078】 式（R-2）中，L^1 為烴基或由 1 個以上的烴基與選自由-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O_2）-及-NR^N-組成的群組中之至少 1 個結構的組合表示之基為較佳，烴基或由 1 個以上的烴基與選自由-O-、-S-及-NR^N-組成的群組中之至少 1 個結構的組合表示之基為更佳。上述 R^N 表示氫原子或 1 價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

作為上述烴基，脂肪族烴基為較佳。

作為上述脂肪族烴基，飽和脂肪族烴基為較佳，碳數 1～20 的飽和脂肪族烴基為更佳，碳數 1～10 的飽和脂肪族烴基為進一步較佳，碳數 1～4 的飽和脂肪族烴基為特佳。

【0079】 式（R-2）中，Cy 表示環結構，可以為雜環結構、脂肪族烴

環結構、芳香族烴環結構中的任一種，芳香族烴環結構為較佳。

作為上述雜環結構，雜芳香環結構為較佳。又，作為雜環結構中所含有之雜原子，可舉出氧原子、硫原子、氮原子等。

作為上述脂肪族烴環結構，可以為飽和脂肪族烴環結構，亦可以為不飽和脂肪族烴環結構，飽和脂肪族烴環結構為較佳。又，作為脂肪族烴環結構，6 員環或含有 6 員環結構之複合環結構為較佳。

作為上述芳香族烴環結構，碳數 6～20 的芳香族烴環結構為較佳，苯環結構為更佳。又，上述芳香族烴環結構可以具有取代基，亦可以與其他環結構形成縮合環。

其中，Cy 為可以具有取代基或縮合環之 1,2-伸苯基為較佳。

【0080】 式（R-2）中，L^1 中的烴基中的氫原子或由 Cy 表示之環結構中的氫原子可以經具有聚合性基之基取代。作為具有聚合性基之基，具有 2 個以上的聚合性基之基為較佳，由上述式（R-1）表示之基為更佳。

其中，由 Cy 表示之環結構中的氫原子經具有聚合性基之基取代為較佳，經具有 2 個以上的聚合性基之基取代為更佳，經由上述式（R-1）表示之基取代為進一步較佳。

【0081】 式（R-2）中的 X 為羥基為較佳。

又，在式（R-2）中，X 和 L^1 存在於環 Cy 中的相鄰位為較佳。相鄰位係指在環結構中某一取代基所鍵結之環員與其他取代基所鍵結之環員為在環結構中相鄰之環員，在環結構為苯環之情況下，係指鄰位。

【0082】 又，在式（R-2）中的 X 為羥基之情況下，L^1 及 Cy 中的 X 與*之間的連結鏈的最短路徑上的原子數（連結鏈長）為 3～6 為較佳，3 或

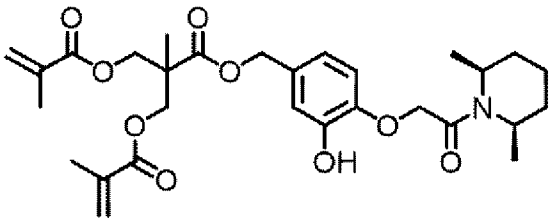
4 為更佳。

在式（R-2）中的 X 為羧基之情況下，L^1 及 Cy 中的 X 與*之間的連結鏈的最短路徑上的原子數（連結鏈長）為 2～5 為較佳，2 或 3 為更佳。

又，L^1 在上述最短路徑上含有氧原子或硫原子亦較佳。

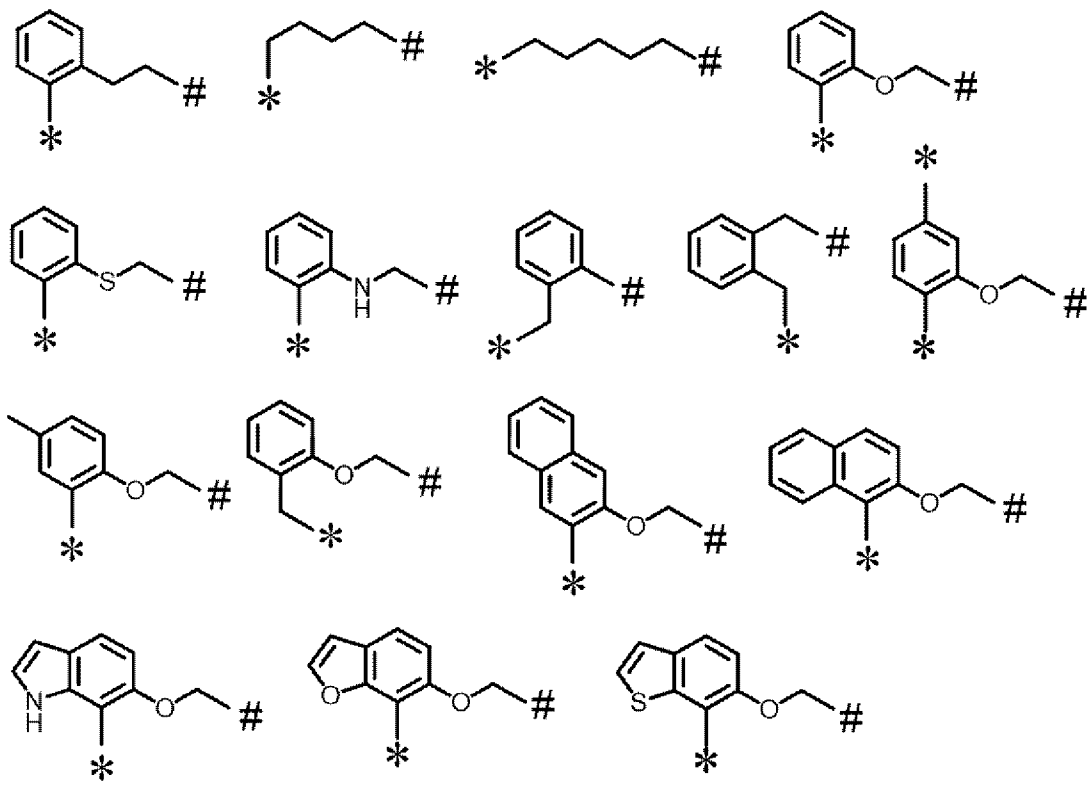
例如，在下述結構中，L^1 為-CH_2-O-，Cy 為苯環結構，上述連結鏈長為 4。又，在下述結構中，Cy 中的氫原子經由式（R-1）表示之基取代。

[化學式 18]



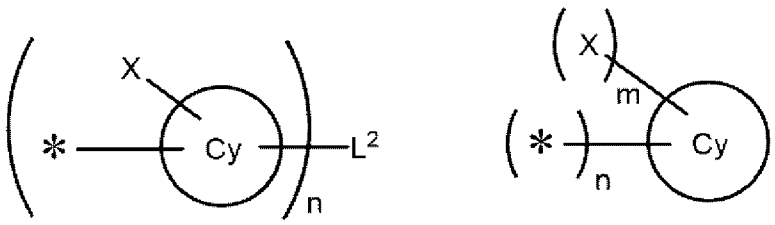
【0083】 作為由式（R-2）表示之基的具體例，例如可舉出下述結構，但並不限定於此。下述具體例中，*表示與式（R-2）中的 X 的鍵結部位，#表示與式（1-1）中的-C（=O）-的鍵結部位。該等結構中，烴基中的氫原子可以經具有聚合性基之基取代。

[化學式 19]



【0084】 式（1-1）中，在 n 為 2 以上之情況下，R^{13} 為由下述式（R-3）表示之基或由式（R-4）表示之基為較佳。

[化學式 20]



式（R-3）中，L^2 表示 n 價連結基，Cy 表示環結構，X 表示羥基或羧基，*表示與式（1-1）中的羰基的鍵結部位，n 表示與上述式（1-1）相同的數。

式（R-4）中，Cy 表示環結構，X 表示羥基或羧基，m 表示 1 以上的整數，*表示與式（1-1）中的羰基的鍵結部位，n 表示與上述式（1-1）相同的數。

【0085】 式（R-3）中，L^2 為烴基或由 1 個以上的烴基與選自由-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O_2）-及-NR^N-組成的群組中之至少 1 個結構的組合表示之基為較佳，烴基或由 1 個以上的烴基與選自由-O-、-S-及-NR^N-組成的群組中之至少 1 個結構的組合表示之基為更佳。上述 R^N 表示氫原子或 1 價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

作為上述烴基，脂肪族烴基為較佳。

作為上述脂肪族烴基，飽和脂肪族烴基為較佳，碳數 1～20 的飽和脂肪族烴基為更佳，碳數 1～10 的飽和脂肪族烴基為進一步較佳，碳數 1～4 的飽和脂肪族烴基為特佳。

又，L^2 中的烴基中所含有之氫原子可以經聚合性基或具有聚合性基之基取代，作為具有聚合性基之基的具體例，可舉出由上述式（R-1）表示之基。

式（R-3）中，由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣與上述式（R-2）中的由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣相同。

式（R-3）中，X 的較佳的態樣與上述式（R-2）中的 X 的較佳的態樣相同。

式（R-3）中，n 的較佳的態樣與上述式（1-1）中的 n 的較佳的態樣相同。

【0086】 式（R-4）中，由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣與上述式（R-2）中的由 Cy 表示之環結構的較佳的態樣相同。

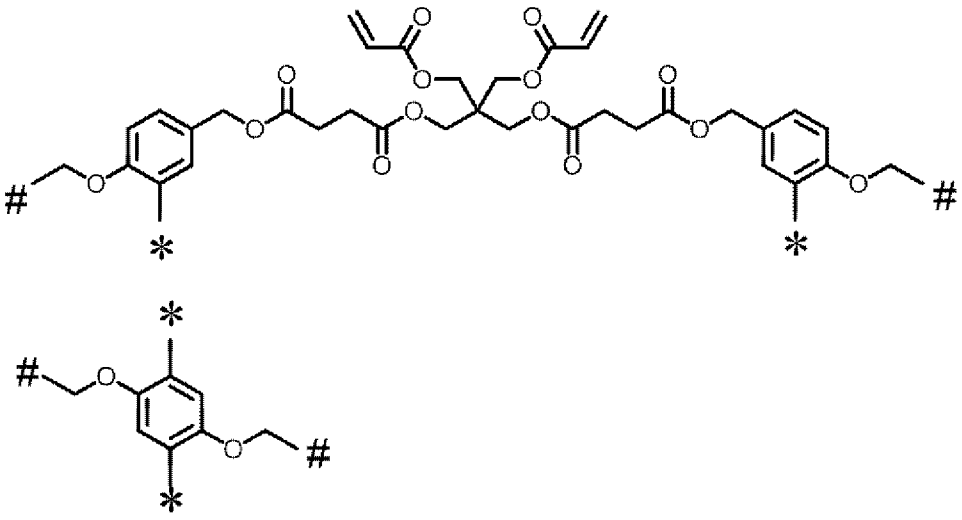
式（R-4）中，X 的較佳的態樣與上述式（R-2）中的 X 的較佳的態樣相同。

式（R-4）中，n 的較佳的態樣與上述式（1-1）中的 n 的較佳的態樣相同。

式（R-4）中，m 為 1～10 的整數為較佳，1～4 的整數為更佳，1 或 2 為進一步較佳，1 為特佳。又，m 為與 n 相同的數亦為本發明的較佳的態樣之一。

【0087】 作為由式（R-3）或式（R-4）表示之基的具體例，例如可舉出下述結構，但並不限定於此。下述具體例中，*表示與式（R-3）或式（R-4）中的 X 的鍵結部位，#表示與式（1-1）中的-C（=O）-的鍵結部位。該等結構中，烴基中的氫原子可以經具有聚合性基之基取代。

[化學式 21]



【0088】 又，與 R^{13} 及式（1-1）中的 R^{13} 鍵結之羰基亦可以為酸分解性基或鹼分解性基。

作為酸分解性基之態樣，可舉出 R^{13} 為三級丁氧基之態樣。

作為鹼分解性基之態樣，可舉出 R^{13} 為 9-芴基甲氧基、1,1-二甲基-2-氰基甲氧基、對硝基苄氧基、2,4-二氯苄氧基等之態樣。

【0089】 -條件 1、條件 2-

由式（1-1）表示之鹼產生劑可以僅滿足上述條件 1，亦可以滿足條件 1 及條件 2，從斷裂伸長率的觀點而言，僅滿足條件 2 為較佳。

又，由式（1-1）表示之鹼產生劑在 R^{11} 及 R^{12} 所鍵結之氮原子與 R^{13} 所鍵結之碳原子之間斷裂而產生鹼性化合物為較佳。

【0090】 〔式（1-2）〕

式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，至少 3 個為 1 價有機基為更佳，全部為 1 價有機基為進一步較佳。

在此，聚合性基可以存在於 R^{21}～R^{24} 中的 2 個以上中，R^{21}～R^{24} 中的 1 個具有 2 個以上的聚合性基亦為本發明的較佳的態樣。

R^{21}～R^{24} 中作為不具有聚合性基之基，烴基為較佳，烷基為更佳。

作為 R^{21}～R^{24} 中具有聚合性基之基，由 1 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為較佳，由 2 個以上的聚合性基、1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基為更佳。

又，作為 R^{21}～R^{24} 中具有聚合性基之基，在由 1 個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少 1 種結構的組合表示之基中，上述烴基的氫原子為經由上述式（R-1）表示之基取代之基為較佳。

A^1 為選自由羧酸陰離子、酚陰離子、磷酸陰離子及硫酸陰離子組成的群組中之至少 1 種為較佳，從兼顧鹽的穩定性和熱分解性之理由而言，羧酸陰離子為更佳。作為羧酸陰離子的具體例，可舉出順丁烯二酸陰離子、鄰苯二甲酸陰離子、N-苯基亞胺基二乙酸陰離子及草酸陰離子。

【0091】 〔式（1-3）〕

式（1-3）中，R^{31}～R^{33}分別獨立地表示氫原子或1價有機基，至少2個為1價有機基為更佳，全部為1價有機基為進一步較佳。

在此，聚合性基可以存在於R^{31}～R^{33}中的2個以上中，R^{31}～R^{33}中的1個具有2個以上的聚合性基亦為本發明的較佳的態樣。

R^{31}～R^{33}中作為不具有聚合性基之基，烴基為較佳，烷基為更佳。

作為R^{31}～R^{33}中具有聚合性基之基，由1個以上的聚合性基、1個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少1種結構的組合表示之基為較佳，由2個以上的聚合性基、1個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少1種結構的組合表示之基為更佳。

又，作為R^{31}～R^{33}中具有聚合性基之基，在由1個以上的烴基、以及選自由-O-及-C（=O）-組成的群組中之至少1種結構的組合表示之基中，上述烴基的氫原子為經由上述式（R-1）表示之基取代之基為較佳。

A^2的較佳的態樣與上述式（1-2）中的A^1的較佳的態樣相同。

【0092】〔式（1-4）〕

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43}及R^{44}的較佳的態樣與上述式（1-1）中的R^{11}及R^{12}的較佳的態樣相同。

又，R^{41}及R^{42}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣與R^{11}及R^{12}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣相同。

又，R^{43}及R^{44}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣與R^{11}及R^{12}鍵結而形成之環結構的較佳的態樣相同。

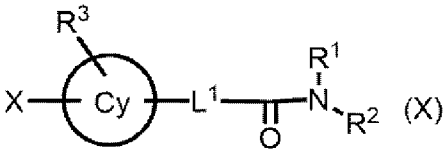
【0093】〔式（X）〕

本發明的第三態樣之樹脂組成物含有由下述式（X）表示之化合物（第

三特定化合物）。

第一特定化合物及第二特定化合物分別為由式（X）表示之化合物亦為較佳的態樣。

[化學式 22]



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

式（X）中，R^1 及 R^2 的較佳的態樣與式（1-1）中的 R^1 及 R^2 的較佳的態樣相同。

式（X）中，L^1、Cy 及 R^2 的較佳的態樣與式（R-2）中的 L^1、Cy 及 R^2 的較佳的態樣相同。

式（X）中，R^3 為由上述式（R-1）表示之基，聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。由式（R-1）表示之基及具有乙烯性不飽和鍵之基的較佳的態樣如上所述。

【0094】 〔鹼性化合物〕

由特定化合物產生之鹼性化合物為具有胺基之化合物為較佳。

上述鹼性化合物可以為具有 2 個以上的胺基之化合物，僅具有 1 個胺基之化合物為較佳。

上述胺基為二級胺基為較佳。

又，作為具有上述胺基之化合物之鹼性化合物可以為脂肪族胺，亦可以

為芳香族胺，脂肪族胺為較佳。與芳香族胺相比，脂肪族胺的鹼性高，因此認為硬化促進效果大。

又，上述鹼性化合物為吡咯啶、哌啶、味啉、去甲托品醇（Nortropine）或它們的氫原子的一部分經取代基取代而成者等環狀脂肪族胺亦為較佳。

作為上述取代基，沒有特別限定，烷基、芳香族烴基、羥基烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基、碳數 6～20 的芳香族烴基、碳數 1～10 的羥基烷基為更佳，碳數 1～4 的烷基、苯基或碳數 2～4 的羥基烷基為進一步較佳。

脂肪族胺係指與胺基的氮原子鍵結之所有碳原子為脂肪族烴基中所含有之碳原子之胺，芳香族胺係指與胺基的氮原子鍵結之碳原子中的至少一個為芳香族基中作為環員所含有之碳原子之胺。又，環狀脂肪族胺係指脂肪族胺且胺基的氮原子包含於脂肪族環結構中者。

【0095】 從斷裂伸長率的觀點而言，由特定化合物產生之鹼性化合物不具有聚合性基亦較佳。

作為聚合性基，可舉出上述特定化合物中所含有之聚合性基。

【0096】 又，由特定化合物產生之鹼性化合物亦可以形成具有胺基中所含有之氮原子作為環員之環結構。

上述環結構可以為脂肪族環結構，亦可以為芳香族環結構，脂肪族環結構為較佳，飽和脂肪族環結構為更佳。

上述環結構為 5 員環或 6 員環為較佳。又，上述環結構可以為單環，亦可以為複合環。在複合環之情況下，可舉出縮合環、交聯環、螺環等。

上述環結構為在環內含有選自由酮基、酯基、醚基、醯胺基、醯亞胺基、硫醚基及酮肟基組成的群組中之至少 1 種基之環結構、或羥基或羧基所鍵

結之環結構亦較佳。

又，在上述環結構中存在幾何異構物之情況下，從所得到之硬化物的斷裂伸長率的觀點而言，cis（順式）異構物為較佳。

trans（反式）異構物與 cis 異構物相比，氮原子周邊體積稍微大。藉此，認為在 cis 異構物的情況下，基質化合物更容易靠近產生之鹼性化合物中的活性部位的氮原子，醯亞胺化促進效果提高。另一方面，由於具有不與樹脂進行反應之程度的充分的體積，因此認為圖案矩形性亦得以維持。因此，推測 cis 異構物與 trans 異構物相比，維持其他性能，並且斷裂伸長率優異。

【0097】 由特定化合物產生之鹼性化合物的分子量為 70～1,000 為較佳，80～800 為更佳，85～500 為進一步較佳。

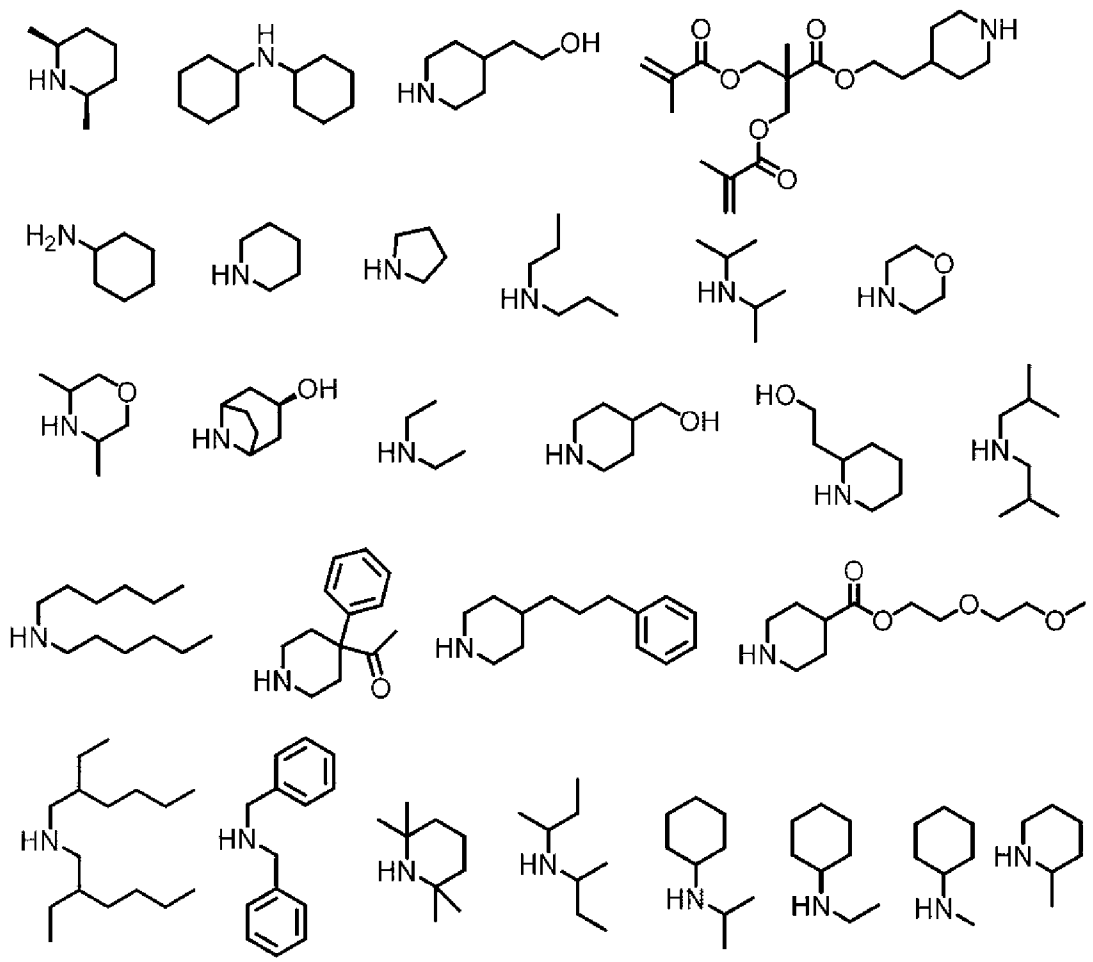
由特定化合物產生之鹼性化合物為共軛酸的 pKa 為 0 以上之鹼性化合物為較佳，3 以上之鹼性化合物為更佳，6 以上之鹼性化合物為進一步較佳。上述共軛酸的 pKa 的上限沒有特別限定，30 以下為較佳。

pKa 係指，考慮從酸釋放出氫離子之解離反應，由其負的常用對數 pKa 表示其平衡常數 Ka 之值。在本說明書中，只要沒有特別說明，pKa 為基於 ACD/ChemSketch（註冊商標）的計算值。

在上述共軛酸的 pKa 存在複數個之情況下，至少 1 個在上述範圍內為較佳。

【0098】 作為由特定化合物產生之鹼性化合物的具體例，沒有特別限定，例如可舉出下述結構的鹼性化合物等。

[化學式 23]



又，在上述結構中的二甲基哌啶及二甲基味啉中存在 cis 異構物和 trans 異構物，可以為任意一種。在此，從所得到之硬化物的斷裂伸長率的觀點而言，cis 異構物為較佳。

trans（反式）異構物與 cis 異構物相比，氮原子周邊體積稍微大。藉此推測，在 cis 異構物的情況下，基質化合物更容易靠近活性部位的氮原子，醯亞胺化促進效果提高，因此，認為 cis 異構物與 trans 異構物相比，維持其他性能，並且斷裂伸長率優異。

又，對於上述具體例中沒有的結構且存在幾何異構物之結構，若在 cis 異構物的情況下氮原子周邊的體積變大，則從相同的理由而言，cis 異構物為較佳。

【0099】 〔分子量〕

特定化合物的分子量為 200～2,000 為較佳，250～1,000 為更佳，300～1,000 為進一步較佳。

【0100】 〔合成方法〕

特定化合物例如能夠藉由後述的實施例中記載之合成方法來合成。又，亦可以使用其他公知的合成方法來合成，合成方法沒有特別限定。

【0101】 作為特定化合物的具體例，沒有特別限定，可舉出實施例中使用之 M-1～M-17。

【0102】 相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，特定化合物的含量為 0.1～30 質量%為較佳。下限為 0.2 質量%以上為更佳，0.5 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為特佳。上限為 25 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳，10 質量%以下為特佳。

特定化合物可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。在同時使用 2 種以上之情況下，其合計量成為上述範圍為較佳。

又，在本發明的樹脂組成物中，相對於特定樹脂 100 質量份，特定化合物的含量為 0.1～30 質量份為較佳，0.5～20 質量份為更佳。

【0103】 ＜有機金屬錯合物＞

從耐藥品性的觀點而言，本發明的樹脂組成物含有有機金屬錯合物亦較佳。

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

在本發明中，茂金屬化合物係指具有 2 個可以具有取代基之環戊二烯

基陰離子衍生物作為 η5-配位體之有機金屬錯合物。

作為上述有機基，沒有特別限定，烴基或由烴基和雜原子的組合組成的基為較佳。作為雜原子，氧原子、硫原子、氮原子為較佳。

在本發明中，有機基中的至少 1 個為環狀基為較佳，至少 2 個為環狀基為更佳。

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

上述環狀基可以為烴環，亦可以為雜環，烴環為較佳。

作為 5 員環的環狀基，環戊二烯基為較佳。

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

【0104】 作為有機金屬錯合物中所含有之金屬，沒有特別限定，對應於第 4 族元素之金屬為較佳，選自由鈦、鋯及鉿組成的群組中之至少 1 種金屬為更佳，選自由鈦及鋯組成的群組中之至少 1 種金屬為進一步較佳，鈦為特佳。

【0105】 有機金屬錯合物可以含有 2 個以上的金屬原子，亦可以僅含有 1 個金屬原子，僅含有 1 個金屬原子為較佳。在有機金屬錯合物含有 2 個以上的金屬原子之情況下，可以僅含有 1 種金屬原子，亦可以含有 2 種以上的金屬原子。

【0106】 有機金屬錯合物為二茂鐵化合物、二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

【0107】 有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

在本發明中，具有光自由基聚合起始能力係指能夠產生藉由光照射能夠引發自由基聚合之自由基。例如，對含有自由基交聯劑和有機金屬錯合物之組成物照射有機金屬錯合物吸收光且自由基交聯劑不吸收光之波長區域的光時，藉由確認自由基交聯劑有無消失，能夠確認有無光自由基聚合起始能力。為了確認有無消失，能夠依據自由基交聯劑的種類選擇適當的方法，例如藉由 IR 測量（紅外分光測量）或 HPLC 測量（高效液相層析法）進行確認即可。

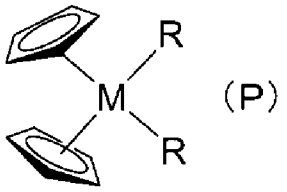
在有機金屬錯合物具有光自由基聚合起始能力之情況下，有機金屬錯合物為茂金屬化合物為較佳，二茂鈦化合物、二茂鋯化合物或二茂鉿化合物為更佳，二茂鈦化合物或二茂鋯化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

在有機金屬錯合物不具有光自由基聚合起始能力之情況下，有機金屬錯合物為選自由二茂鈦化合物、四烷氧基鈦化合物、鈦醯化物化合物、鈦螯合化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為較佳，選自由二茂鈦化合物、二茂鋯化合物及二茂鉿化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為更佳，選自由二茂鈦化合物及二茂鋯化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，二茂鈦化合物為特佳。

【0108】 有機金屬錯合物的分子量為 50～2,000 為較佳，100～1,000 為更佳。

【0109】 作為有機金屬錯合物，可較佳地舉出由下述式（P）表示之化合物。

[化學式 24]



（P）

式（P）中，M 為金屬原子，R 分別獨立地為取代基。

上述 R 分別獨立地選自芳香族基、烷基、鹵素原子及烷基磺醯氧基為較佳。

【0110】 式（P）中，作為 M 所表示之金屬原子，鐵原子、鈦原子、鋯原子或鉿原子為較佳，鈦原子、鋯原子或鉿原子為更佳，鈦原子或鋯原子為進一步較佳，鈦原子為特佳。

作為式（P）中的 R 中的芳香族基，可舉出碳數 6～20 的芳香族基，碳數 6～20 的芳香族烴基為較佳，可舉出苯基、1-萘基或 2-萘基等。

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

作為上述 R 中的鹵素原子，可舉出 F、Cl、Br、I。

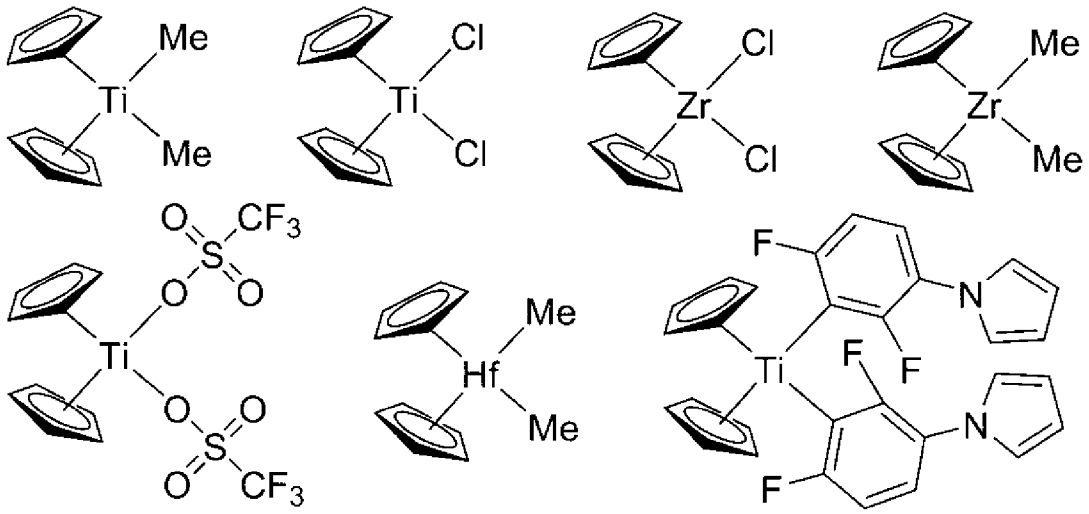
作為構成上述 R 中的烷基磺醯氧基之烷基，碳數 1～20 的烷基為較佳，碳數 1～10 的烷基為更佳，可舉出甲基、乙基、丙基、辛基、異丙基、三級丁基、異戊基、2-乙基己基、2-甲基己基、環戊基等。

上述 R 還可以具有取代基。作為取代基的例子，可舉出鹵素原子（F、Cl、Br、I）、羥基、羧基、胺基、氰基、芳基、烷氧基、芳氧基、醯基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基、單烷基胺基、二烷基胺基、單芳基胺基及

二芳基胺基等。

【0111】 作為有機金屬錯合物的具體例，沒有特別限定，可例示四異丙氧基鈦、四（2-乙基己氧基）鈦、二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、二異丙氧基雙（乙醯丙酮）鈦、四乙醯丙酮鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯基-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦、三甲氧基五甲基環戊二烯基鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯基-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦及下述化合物。

[化學式 25]



【0112】 此外，亦能夠使用國際公開第 2018/025738 號的 0078～0088 段中記載之化合物，但並不限定於此。

【0113】 相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，有機金屬錯合物的含量為 0.1～30 質量%為較佳。下限為 1.0 質量%以上為更佳，1.5 質量%以上為進一步較佳，3.0 質量%以上為特佳。上限為 25 質量%以下為更佳。

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

【0114】 ＜聚合性化合物＞

本發明的樹脂組成物含有聚合性化合物為較佳。

在此，本發明的樹脂組成物含有後述的光聚合起始劑及聚合性化合物亦較佳。

又，在此處所說的聚合性化合物中，不包含對應於上述特定化合物之化合物。

作為聚合性化合物，可舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0115】 〔自由基交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有自由基交聯劑為較佳。

自由基交聯劑為具有自由基聚合性基之化合物。作為自由基聚合性基，含有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。作為上述含有乙烯性不飽和鍵之基，可舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯基、順丁烯二醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基等具有乙烯性不飽和鍵之基。

其中，作為上述含有乙烯性不飽和鍵之基，(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基苯基為較佳，從反應性的觀點而言，(甲基)丙烯醯基為更佳。

【0116】 自由基交聯劑為具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2 個以上之化合物為更佳。自由基交聯劑可以具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵。

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

又，從所得到之圖案(硬化物)的膜強度的觀點而言，本發明的樹脂組

成物含有具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物和具有 3 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

【0117】 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。

【0118】 作為自由基交聯劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0232～0238 段中記載之化合物。

【0119】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可舉出國際公開第 2021/112189 號公報的 0211 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0120】 此外，作為自由基交聯劑，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0241～0243 段中記載之化合物。

【0121】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點而言，樹脂組成物使用 2 官能的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。

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

酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二甲基丙烯酸酯、其他具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等能夠依據需要混合使用 2 種以上。

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

從抑制伴隨圖案（硬化物）的彈性模數控制之翹曲的觀點而言，本發明的樹脂組成物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）丙烯醯胺、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-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等 N-乙烯基化合物類、烯基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。

此外，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，可舉出鄰苯二甲酸二烯丙酯、1,2,4-苯三甲酸三烯丙酯等烯丙基化合物類。

【0122】 又，作為自由基交聯劑，具有選自由脲鍵及胺基甲酸酯鍵組成的群組中之至少一者之自由基交聯劑（以下，亦稱為“交聯劑 U”。）亦較佳。

在本發明中，脲鍵為由*-NR^N-C（=O）-NR^N-*表示之鍵，R^N 分別獨立

地表示氫原子或 1 價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。

在本發明中，胺基甲酸酯鍵為由*-O-C（=O）-NR^N-*表示之鍵，R^N 表示氫原子或 1 價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。

藉由樹脂組成物含有交聯劑 U，有時耐藥品性、解析度等提高。

能夠得到上述效果之機制尚不明確，但認為例如在藉由加熱等進行硬化時，交聯劑 U 的一部分熱分解，藉此產生胺等，上述胺等促進聚醯亞胺前驅物等環化樹脂的前驅物的環化。

交聯劑 U 可以僅具有 1 個脲鍵或胺基甲酸酯鍵，亦可以具有 1 個以上的脲鍵和 1 個以上的胺基甲酸酯鍵，亦可以不具有胺基甲酸酯鍵而具有 2 個以上的脲鍵，亦可以不具有脲鍵而具有 2 個以上的胺基甲酸酯鍵。

交聯劑 U 中的脲鍵及胺基甲酸酯鍵的合計數為 1 以上，1～10 為較佳，1～4 為更佳，1 或 2 為進一步較佳。

又，在交聯劑 U 不具有胺基甲酸酯鍵之情況下，交聯劑 U 中的脲鍵的數量為 1 以上，1～10 為較佳，1～4 為更佳，1 或 2 為進一步較佳。

又，在交聯劑 U 不具有脲鍵之情況下，交聯劑 U 中的胺基甲酸酯鍵的數量為 1 以上，1～10 為較佳，1～4 為更佳，1 或 2 為進一步較佳。

【0123】 交聯劑 U 中的自由基聚合性基沒有特別限定，可舉出乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基、順丁烯二醯亞胺基等，（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基或順丁烯二醯亞胺基為較佳，（甲基）丙烯醯氧基為更佳。

在交聯劑 U 具有 2 個以上的自由基聚合性基之情況下，各個自由基聚合性基的結構可以相同，亦可以不同。

交聯劑 U 中的自由基聚合性基的數量可以僅為 1 個，亦可以為 2 個以上，1～10 為較佳，1～6 為進一步較佳，1～4 為特佳。

【0124】 交聯劑 U 具有羥基、伸烷氧基、醯胺基及氰基中的至少 1 個亦較佳。

從所得到之硬化膜的耐藥品性的觀點而言，羥基可以為醇性羥基，亦可以為酚性羥基，醇性羥基為較佳。

從所得到之硬化膜的耐藥品性的觀點而言，作為伸烷氧基，碳數 2～20 的伸烷氧基為較佳，碳數 2～10 的伸烷氧基為更佳，碳數 2～4 的伸烷氧基為更佳，伸乙基或伸丙基為進一步較佳，伸乙基為特佳。

伸烷氧基可以作為聚伸烷氧基包含於交聯劑 U 中。此時的伸烷氧基的重複數為 2～10 為較佳，2～6 為更佳。

醯胺基係指由-C（=O）-NR^N-表示之鍵。R^N 如上所述。在交聯劑 U 具有醯胺基之情況下，交聯劑 U 能夠含有例如由 R-C（=O）-NR^N-*表示之基或由*-C（=O）-NR^N-R 表示之基。R 表示氫原子或 1 價取代基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

交聯劑 U 可以在分子內具有 2 個以上的選自由羥基、伸烷氧基（其中，在構成聚伸烷氧基之情況下為聚伸烷氧基）、醯胺基及氰基組成的群組中之結構，但在分子內僅具有 1 個之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

【0125】 從與特定樹脂的相溶性等觀點而言，交聯劑 U 含有芳香族基為較佳。

上述芳香族基與交聯劑 U 中所含有之脲鍵或胺基甲酸酯鍵直接鍵結為較佳。在交聯劑 U 含有 2 個以上的脲鍵或胺基甲酸酯鍵之情況下，脲鍵或

胺基甲酸酯鍵中的 1 個與芳香族基直接鍵結為較佳。

芳香族基可以為芳香族烴基，亦可以為芳香族雜環基，亦可以為它們形成縮合環之結構，但芳香族烴基為較佳。

作為上述芳香族烴基，碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，碳數 6～20 的芳香族烴基為更佳，從苯環結構去除 2 個以上的氫原子之基為進一步較佳。

作為上述芳香族雜環基，5 員環或 6 員環的芳香族雜環基為較佳。作為這樣的芳香族雜環基中的芳香族雜環，可舉出吡咯、咪唑、三唑、四唑、吡唑、呋喃、噻吩、噁唑、異噁唑、噻唑、吡啶、吡哄、嘧啶、嗒哄、三哄等。該等環可以進一步與其他環稠合，例如吲哚、苯并咪唑。

又，作為上述芳香族雜環基中所含有之雜原子，氮原子、氧原子或硫原子為較佳。

上述芳香族基包含於例如連結 2 個以上的自由基聚合性基，含有脲鍵或胺基甲酸酯鍵之連結基、或連結選自由上述羥基、伸烷氧基、醯胺基及氰基組成的群組中之至少 1 個與交聯劑 U 中所含有之至少 1 個自由基聚合性基之連結基為較佳。

【0126】 〔分子量〕

交聯劑 U 的分子量為 100～2,000 為較佳，150～1500 為更佳，200～900 為進一步較佳。

【0127】 在含有自由基交聯劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其含量大於 0 質量%且為 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。

【0128】 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。在同時使用 2 種以上之情況下，其合計量成為上述範圍為較佳。

【0129】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有與上述自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

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

上述酸或鹼為在曝光步驟中由光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基之化合物為較佳，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基與氮原子直接鍵結之結構之化合物為更佳。

作為其他交聯劑，例如可舉出具有使三聚氰胺、乙炔脲、尿素、伸烷基尿素、苯并胍胺等含胺基化合物與甲醛或甲醛和醇進行反應，將上述胺基的氫原子經醯氧基甲基、羥甲基或烷氧基甲基取代之結構之化合物。該等化合物之製造方法沒有特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造之化合物相同的結構之化合物即可。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、尿素或伸烷基尿素之交聯劑稱為尿素系交聯劑，將使用伸烷基尿素之交聯劑稱為伸烷基尿素系交聯劑，將使用苯并胍胺之交聯劑稱為苯并胍胺系交聯劑。

其中，本發明的樹脂組成物含有選自由尿素系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑組成的群組中之至少 1 種化合物為較佳，含有選自由後述的乙炔脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑組成的群組中之至少 1 種化合物為更佳。

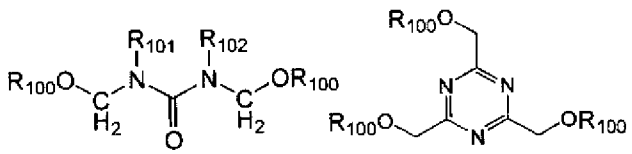
【0130】 作為本發明中的含有烷氧基甲基及醯氧基甲基的至少 1 個之化合物，能夠舉出烷氧基甲基或醯氧基甲基直接取代於芳香族基或下述脲結構的氮原子上或三吡上之化合物作為結構例。

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

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

上述化合物的分子量較佳為 1500 以下，180～1200 為較佳。

【0131】 [化學式 26]



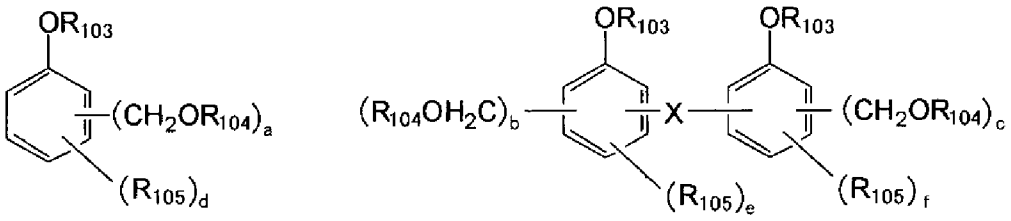
【0132】 R_{100} 表示烷基或醯基。

R_{101} 及 R_{102} 分別獨立地表示一價有機基，可以彼此鍵結而形成環。

【0133】 作為烷氧基甲基或醯氧基甲基直接取代為芳香族基之化合

物，例如能舉出如下述通式所示的化合物。

【0134】 [化學式 27]



【0135】 式中，X 表示單鍵或 2 價有機基，各 R_{104} 分別獨立地表示烷基或醯基，R_{103} 表示氫原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基、或藉由酸的作用分解而產生鹼溶性基之基（例如，藉由酸的作用而脫離之基、由-C（R^4）$_2$COOR^5 表示之基（R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～4 的烷基，R^5 表示藉由酸的作用而脫離之基。））。

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

關於藉由酸的作用分解而產生鹼溶性基之基、藉由酸的作用而脫離之基、由-C（R^4）$_2$COOR^5 表示之基中的 R^5，例如可舉出-C（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、-C（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、-C（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等。

式中，R_{36}～R_{39} 各自獨立地表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。R_{36} 與 R_{37} 可以彼此鍵結而形成環。

作為上述烷基，碳數 1～10 的烷基為較佳，碳數 1～5 的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一者。

作為上述環烷基，碳數 3～12 的環烷基為較佳，碳數 3～8 的環烷基為更佳。

上述環烷基可以為單環結構，亦可以為縮合環等多環結構。

上述芳基為碳數 6～30 的芳香族烴基為較佳，苯基為更佳。

作為上述芳烷基，碳數 7～20 的芳烷基為較佳，碳數 7～16 的芳烷基為更佳。

上述芳烷基意指經烷基取代之芳基，該等烷基及芳基的較佳的態樣與上述烷基及芳基的較佳的態樣相同。

上述烯基為碳數 3～20 的烯基為較佳，碳數 3～16 的烯基為更佳。

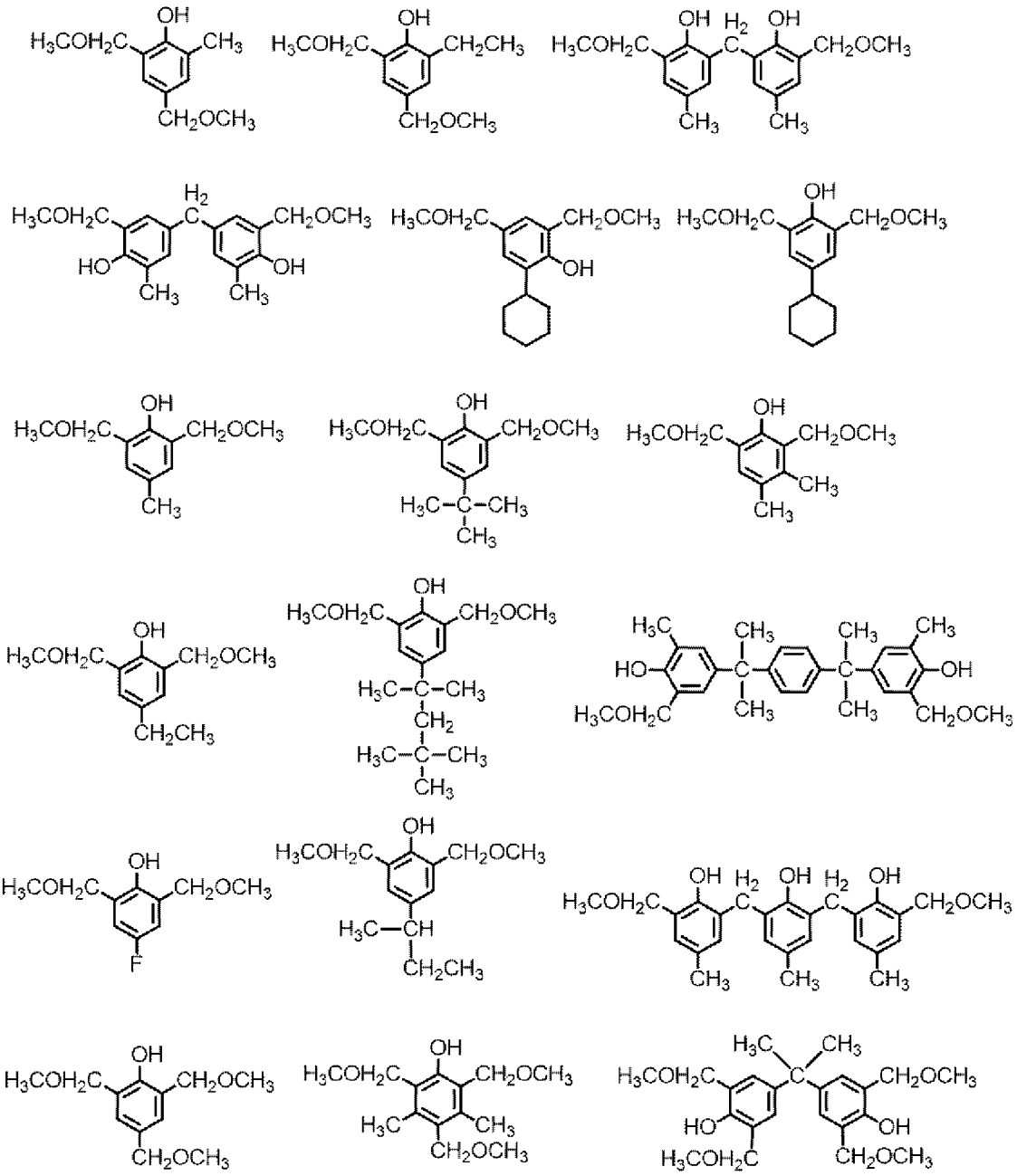
又，該等基在能夠得到本發明的效果之範圍內，還可以具有公知的取代基。

【0136】 R_{01} 及 R_{02} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

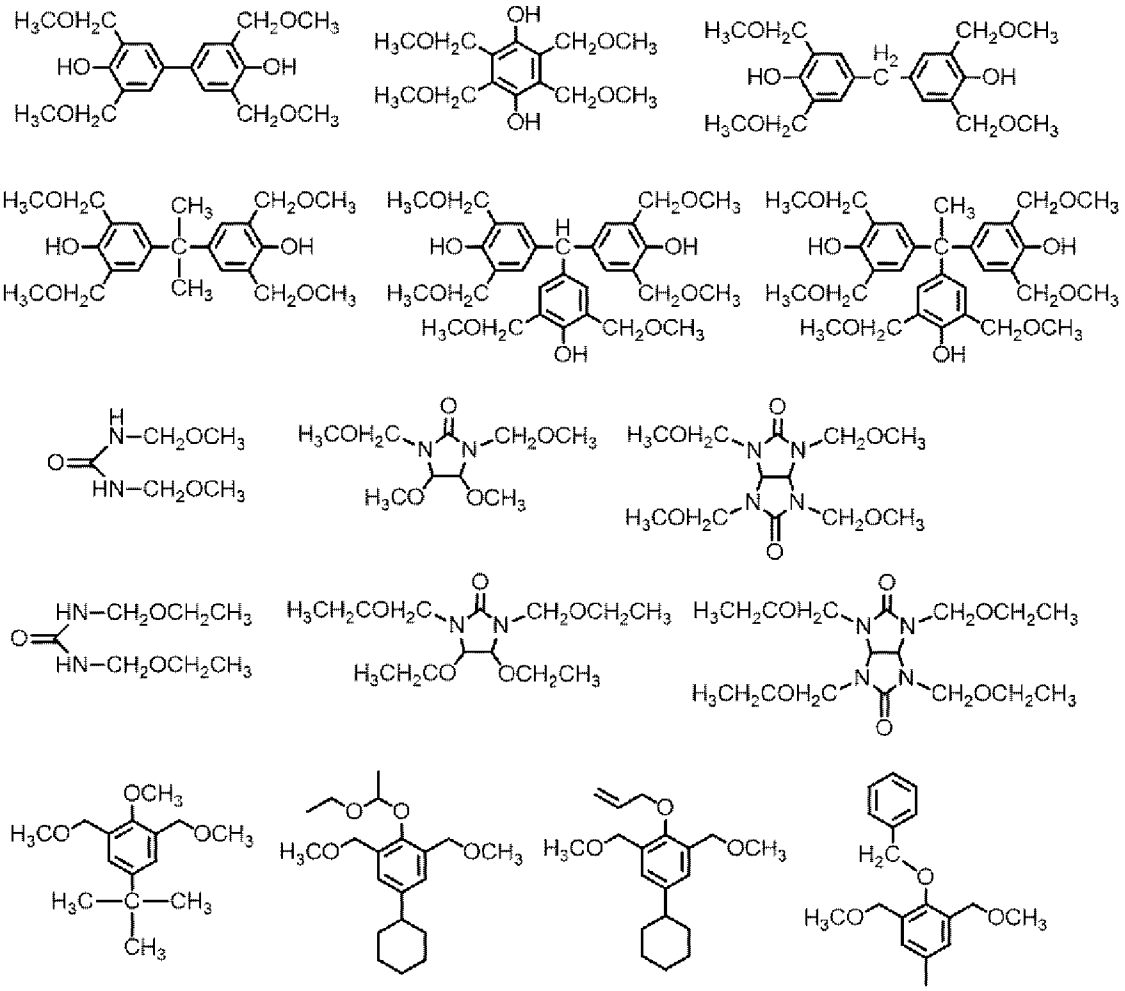
【0137】 作為藉由酸的作用分解而產生鹼溶性基之基、或藉由酸的作用而脫離之基，較佳為三級烷基酯基、縮醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。進一步較佳為三級烷基酯基、縮醛基。

【0138】 作為具有烷氧基甲基之化合物，具體地能夠舉出以下結構。具有醯氧基甲基之化合物能夠舉出將下述化合物的烷氧基甲基變更為醯氧基甲基之化合物。作為在分子內具有烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物，能夠舉出如下化合物，但並不限定於該等。

【0139】 [化學式 28]



【0140】 [化學式 29]



【0141】 含有烷氧基甲基及醯氧基甲基的至少 1 個之化合物可以使用市售的化合物，亦可以使用藉由公知的方法合成而成之化合物。

從耐熱性的觀點而言，烷氧基甲基或醯氧基甲基直接取代於芳香環或三咔環上之化合物為較佳。

【0142】 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。

【0143】 作為尿素系交聯劑的具體例，例如可舉出：單羥甲基化乙炔脲、二羥甲基化乙炔脲、三羥甲基化乙炔脲、四羥甲基化乙炔脲、單甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基

甲基化乙炔脲、單乙氧基甲基化乙炔脲、二乙氧基甲基化乙炔脲、三乙氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、單丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、單丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲、或四丁氧基甲基化乙炔脲等乙炔脲系交聯劑；

雙甲氧基甲基尿素、雙乙氧基甲基尿素、雙丙氧基甲基尿素、雙丁氧基甲基尿素等尿素系交聯劑；

單羥甲基化乙烯尿素或二羥甲基化乙烯尿素、單甲氧基甲基化乙烯尿素、二甲氧基甲基化乙烯尿素、單乙氧基甲基化乙烯尿素、二乙氧基甲基化乙烯尿素、單丙氧基甲基化乙烯尿素、二丙氧基甲基化乙烯尿素、單丁氧基甲基化乙烯尿素或二丁氧基甲基化乙烯尿素等乙烯尿素系交聯劑；

單羥甲基化丙烯尿素、二羥甲基化丙烯尿素、單甲氧基甲基化丙烯尿素、二甲氧基甲基化丙烯尿素、單乙氧基甲基化丙烯尿素、二乙氧基甲基化丙烯尿素、單丙氧基甲基化丙烯尿素、二丙氧基甲基化丙烯尿素、單丁氧基甲基化丙烯尿素或二丁氧基甲基化丙烯尿素等丙烯尿素系交聯劑；

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

【0144】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如可舉出單羥甲基化苯并胍胺、二羥甲基化苯并胍胺、三羥甲基化苯并胍胺、四羥甲基化苯并胍胺、單甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、單乙氧基甲基化苯并胍胺、二乙氧基甲基化苯并胍胺、三乙氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、單丙氧

基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲基化苯并胍胺、四丙氧基甲基化苯并胍胺、單丁氧基甲基化苯并胍胺、二丁氧基甲基化苯并胍胺、三丁氧基甲基化苯并胍胺、四丁氧基甲基化苯并胍胺等。

【0145】 此外，作為具有選自由羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基之化合物，亦能夠較佳地使用選自由羥甲基及烷氧基甲基組成的群組中之至少 1 種基與芳香環（較佳為苯環）直接鍵結之化合物。

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

【0146】 作為其他交聯劑，可以使用市售品，作為較佳的市售品，可舉出 46DMOC、46DMOEP（以上，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-

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

【0147】 又，本發明的樹脂組成物含有選自由環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并噁呯（benzoxazine）化合物組成的群組中之至少 1 種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0148】 -環氧化合物（具有環氧基之化合物）-

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

【0149】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步下降，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 以上的基，重複單元數為 2～15 為較佳。

【0150】 作為環氧化合物的具體例，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0256 段中記載之化合物。

【0151】 作為氧雜環丁烷化合物的具體例，可舉出國際公開第 2021/172420 號的 0257 段中記載之化合物。

【0152】 -苯并噁呯化合物（具有苯并噁唑基之化合物）-

關於苯并噁唏化合物，由於由開環加成反應所引起之交聯反應而在硬化時不產生脫氣，進而減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此為較佳。

【0153】 作為苯并噁唏化合物的較佳的例子，可舉出國際公開第2021/172420號的0258～0259段中記載之化合物。

【0154】 相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其他交聯劑的含量為0.1～30質量%為較佳，0.1～20質量%為更佳，0.5～15質量%為進一步較佳，1.0～10質量%為特佳。其他交聯劑可以僅含有1種，亦可以含有2種以上。在含有2種以上的其他交聯劑之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0155】 〔光聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物含有光聚合起始劑。

光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑，沒有特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當選擇。例如，對從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，可以為與光激發之增感劑產生某種作用而生成活性自由基之活性劑。

【0156】 光自由基聚合起始劑至少含有1種在波長約240～800nm（較佳為330～500nm）的範圍內至少具有約50L・mol^{-1}・cm^{-1}的莫耳吸光係數之化合物為較佳。化合物的莫耳吸光係數能夠使用公知的方法來進行測量。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian公司製Cary-5 spectrophotometer），並使用乙酸乙酯溶劑以0.01g/L的濃度進行測量為較佳。

【0157】 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（例如具有三哄骨架之化合物、具有噁二唑骨架之

化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。關於該等的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，該內容併入本說明書中。又，可舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3，2019 中記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中記載之過氧化物系起始劑，該等內容亦併入本說明書中。

【0158】 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，該內容併入本說明書中。在市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）。

【0159】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化合物。更具體而言，例如，能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中記載之醯基氧化膦系起始劑，該內容併入本說明書中。

【0160】 作為 α-羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad

1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上，IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：均為 BASF 公司製造）。

【0161】 作為 α-胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上，IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 907、IRGACURE 369、及 IRGACURE 379（商品名：均為 BASF 公司製造）。

【0162】 作為胺基苯乙酮系起始劑、醯基氧化膦系起始劑、茂金屬化合物，例如亦能夠較佳地使用國際公開第 2021/112189 號的 0161～0163 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

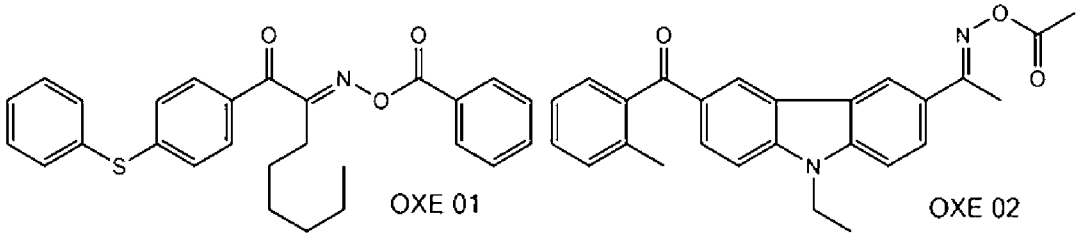
【0163】 作為光自由基聚合起始劑，更佳為舉出肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠更有效地提高曝光寬容度。肟化合物中，曝光寬容度（曝光餘裕度）較廣，且還作為光硬化促進劑而發揮作用，因此為特佳。

【0164】 作為肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2001-233842 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.1653-1660）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.156-162）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年、pp.202-232）中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合

物、日本特開 2017-198865 號公報中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0038 段中記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中記載之化合物等，該內容併入本說明書中。

【0165】 作為較佳的肟化合物，例如可舉出下述結構的化合物、或 3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。本發明的樹脂組成物中，尤其使用肟化合物（肟系光自由基聚合起始劑）來作為光自由基聚合起始劑為較佳。肟系光自由基聚合起始劑在分子內具有＞C=N-O-C（=O）-的連結基。

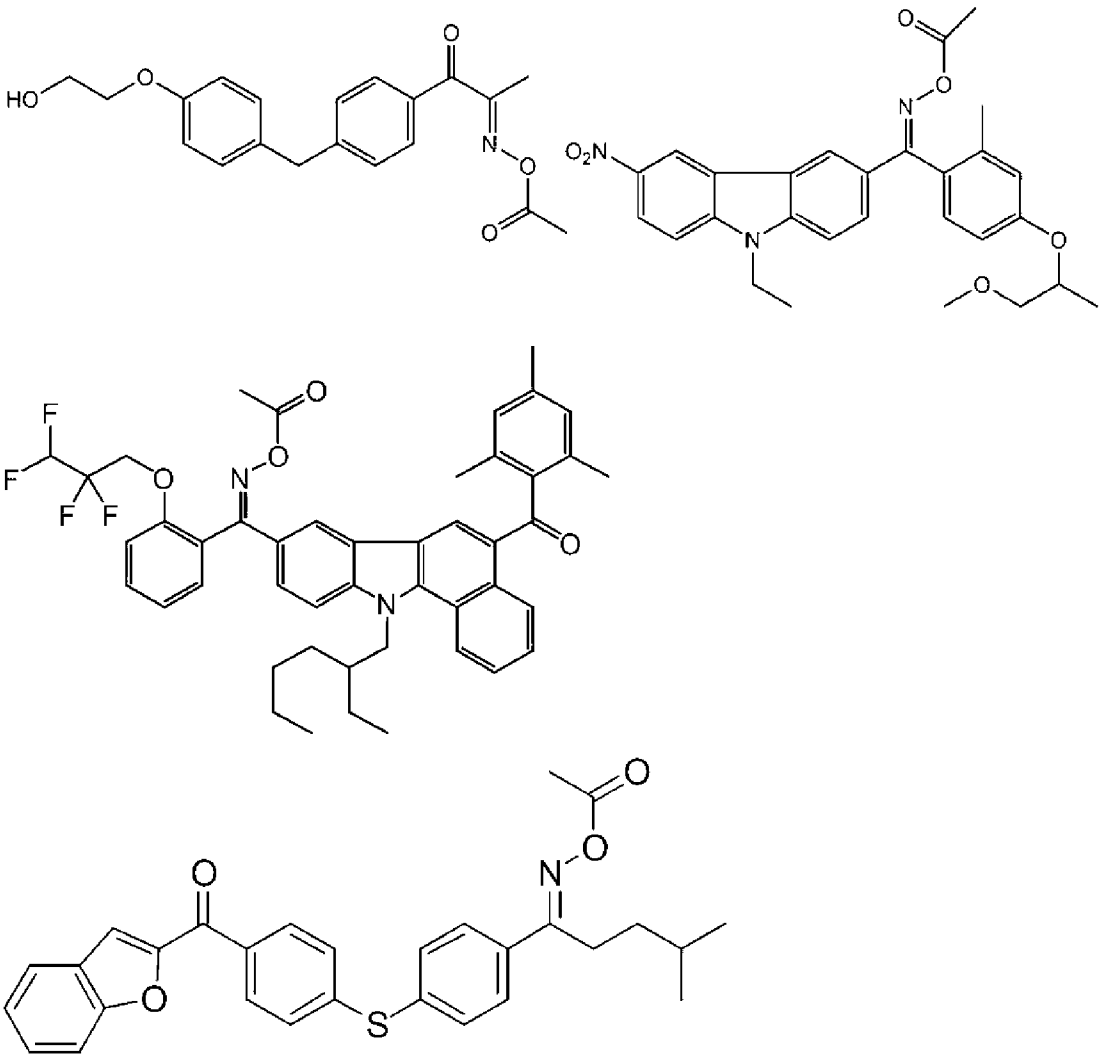
【0166】 [化學式 30]



【0167】 在市售品中，亦可較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為 BASF 公司製造）、ADEKA OPTOMER N-1919（ADEKA CORPORATION 製造，日本特開 2012-014052 號公報中記載之光自由基聚合起始劑 2）。又，亦能夠使用 TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製造）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）。又，能夠使用 DFI-091

（DAITO CHEMIX Co., Ltd.製造）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA 製造）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式 31]



【0168】 作為光自由基聚合起始劑，例如亦能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0169～0171 段中記載之具有茀環之肟化合物、具有咔唑環中的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物、具有氟原子之肟化合物。該等內容併入本說明書中。

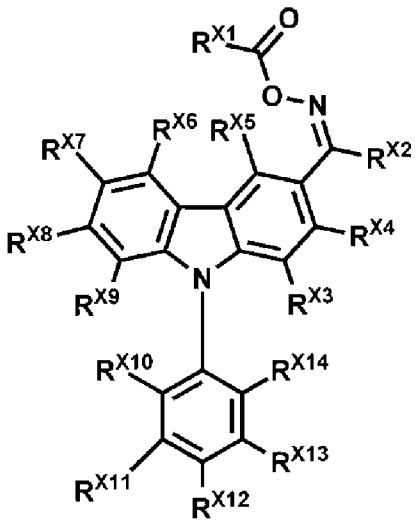
【0169】 又，作為光聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0208～0210 段中記載之具有硝基之肟化合物、具有苯并呋喃骨架之肟

化合物、在咔唑骨架上鍵結了具有羥基之取代基之肟化合物。該等內容併入本說明書中。

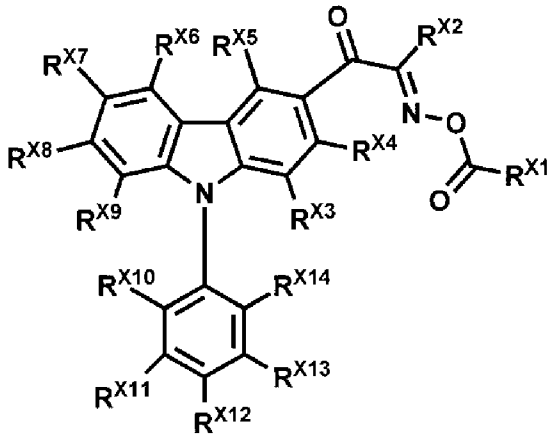
【0170】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有在芳香族環中導入了拉電子基之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物 OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基，可舉出醯基、硝基、三氟甲基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異的膜之理由而言，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基硫基、芳基硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基硫基或胺基為進一步較佳。

【0171】 肟化合物 OX 為選自由式（OX1）表示之化合物及由式（OX2）表示之化合物中之至少 1 種為較佳，由式（OX2）表示之化合物為更佳。

[化學式 32]



(OX1)



(OX2)

式中，R^{X1}表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、醯氧基、胺基、膦醯基、胺甲醯基或胺磺醯基，

R^{X2}表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯氧基或胺基，

R^{X3}～R^{X14}分別獨立地表示氫原子或取代基。

但是，R^{X10}～R^{X14}中的至少一個為拉電子基。

【0172】 在上述式中，R^{X12}為拉電子基，R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14}為氫原子為較佳。

【0173】 作為肟化合物OX的具體例，可舉出日本專利第4600600號公報的0083～0105段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0174】 作為最佳之肟化合物，可舉出日本特開2007-269779號公報中所示出之具有特定取代基之肟化合物、日本特開2009-191061號公報中所

示出之具有硫芳基之肟化合物等，該內容併入本說明書中。。

【0175】 從曝光靈敏度的觀點而言，光自由基聚合起始劑為選自由三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物組成的群組中之化合物為較佳。

【0176】 更佳的光自由基聚合起始劑為三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自由三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物組成的群組中之至少 1 種化合物為進一步較佳，使用茂金屬化合物或肟化合物為更進一步較佳。

【0177】 又，作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0175～0179 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0178】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0179】 作為光自由基聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用這樣的光自由基聚合起始劑，由光自由基聚合起始劑的 1 個分子產生 2 個以上的自由基，因此能夠得到良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性下降而在溶劑等中的溶解性得到提高，不易隨著時間析出，能夠提高樹脂組成物的經時穩定性。

作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中記載之肟化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中記載之肟酯光起始劑等，該內容併入本說明書中。

【0180】 在含有光聚合起始劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，更佳為 0.1～20 質量%，進一步較佳為 0.5～15 質量%，進一步較佳為 1.0～10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上的光聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

另外，由於光聚合起始劑有時亦作為熱聚合起始劑發揮作用，因此有時藉由烘箱或加熱板等的加熱而進一步進行基於光聚合起始劑的交聯。

【0181】 〔增感劑〕

樹脂組成物可以含有增感劑。增感劑吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態之增感劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸，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發生化學變化而分解，生成自由基、酸

或鹼。

作為能夠使用的增感劑，能夠使用二苯甲酮系、米蚩酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、亞芊基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吩系、吡咯并吡唑偶氮次甲基系、二苯并哌喃系、酞青系、苯并哌喃系、靛藍系等化合物。

作為增感劑，例如可舉出米蚩酮、4,4’-雙（二乙基胺基）二苯甲酮、2,5-雙（4’-二乙基胺基亞芊基）環戊烷、2,6-雙（4’-二乙基胺基亞芊基）環己酮、2,6-雙（4’-二乙基胺基亞芊基）-4-甲基環己酮、4,4’-雙（二甲基胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙基胺基）查耳酮、對二甲基胺基苯亞烯丙基二氫茚酮（p-dimethylamino cinnamylidene indanone）、對二甲基胺基亞芊基二氫茚酮、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）異萘噻唑、1,3-雙（4’-二甲基胺基亞芊基）丙酮、1,3-雙（4’-二乙基胺基亞芊基）丙酮、3,3’-羰基-雙（7-二乙基胺基香豆素）、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-芊氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素（7-（二乙基胺基）香豆素-3-羧酸乙酯）、N-苯基-N’-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-味啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙基胺基苯甲酸異戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）苯并噁唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）萘并（1,2-d）噻唑、2-（對二甲基胺基苯

甲醯基）苯乙烯、二苯基乙醯胺、苯并醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3’,4’-二甲基乙醯苯胺等。

又，亦可以使用其他增感色素。

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

【0182】 在樹脂組成物含有增感劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，增感劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.1～15 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳。增感劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

【0183】 〔鏈轉移劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science， Japan）編，2005 年）683-684 頁中被定義。作為鏈轉移劑，例如使用在分子內具有-S-S-、-SO_2-S-、-N-O-、SH、PH、SiH、及 GeH 之化合物群組、在 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成斷裂鏈轉移）聚合中使用之具有硫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。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基，或經氧化後，藉由去質子而能夠生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0184】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0185】 在本發明的樹脂組成物具有鏈轉移劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的含量為 0.01～20 質

量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在鏈轉移劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0186】 ＜鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物可以含有鹼產生劑。在此，鹼產生劑係指能夠藉由物理或化學作用產生鹼之化合物。作為對於本發明的樹脂組成物較佳的鹼產生劑，可舉出熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

但是，對應於上述特定化合物之鹼產生劑並不對應於此處所說的鹼產生劑。

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

作為鹼產生劑，可以為離子型鹼產生劑，亦可以為非離子型鹼產生劑。作為由鹼產生劑產生之鹼，例如可舉出二級胺、三級胺。

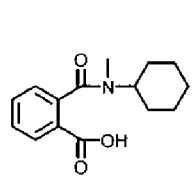
關於本發明之鹼產生劑，沒有特別限制，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，能夠使用例如胺甲醯基肟化合物、胺甲醯基羥基胺化合物、胺基甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺基甲酸酯化合物、苄基胺基甲酸酯化合物、硝基苄基胺基甲酸酯化合物、磺醯胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、吡啶衍生物化合物、α-胺基苯乙酮衍生物化合物、四級銨鹽衍生物化合物、吡啶鎓鹽、α-內酯環衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、鄰苯二甲醯亞胺衍生物化合物、醯氧基亞胺基化合物等。

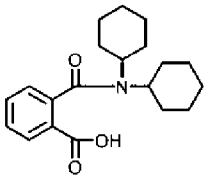
作為非離子型鹼產生劑，例如國際公開第 2021/112189 號公報的 0275～0285 段中記載之由式（B1）或式（B2）表示之化合物、國際公開第 2020/066416 號公報的 0102～00162 段中記載之由式（N1）表示之化合物為較佳，或者，鹼產生劑為國際公開第 2020/054226 號的 0013～0041 段中記載之熱鹼產生劑為較佳。

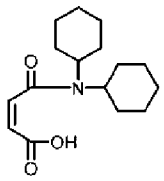
該等內容併入本說明書中。

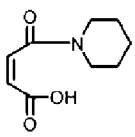
【0187】 作為鹼產生劑，可舉出下述例，但本發明並不限定於此來解釋。

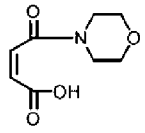
【0188】 [化學式 33]

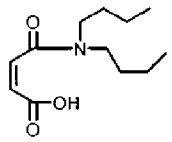

(B-1)

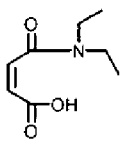

(B-2)

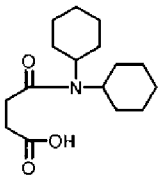

(B-3)

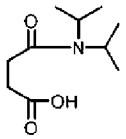

(B-4)

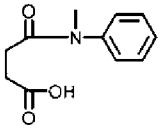

(B-5)

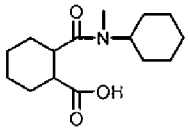

(B-6)

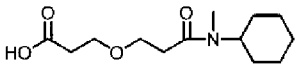

(B-7)

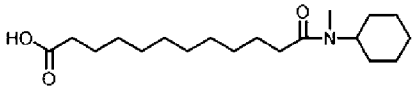

(B-8)

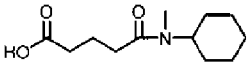

(B-9)

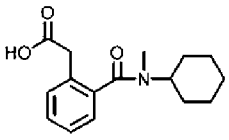

(B-10)

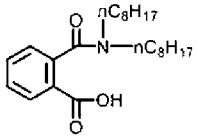

(B-11)

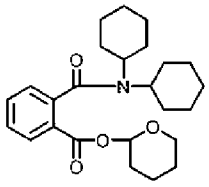

(B-12)

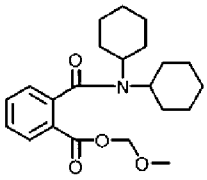

(B-13)

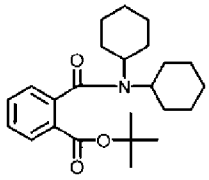

(B-14)

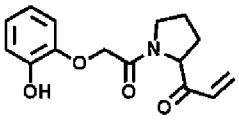

(B-15)

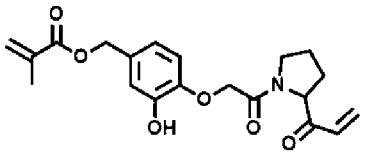

(B-16)

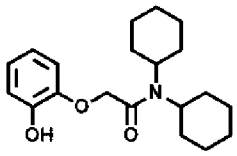

(B-17)


(B-18)


(B-19)


AX-1


AX-2


AX-3

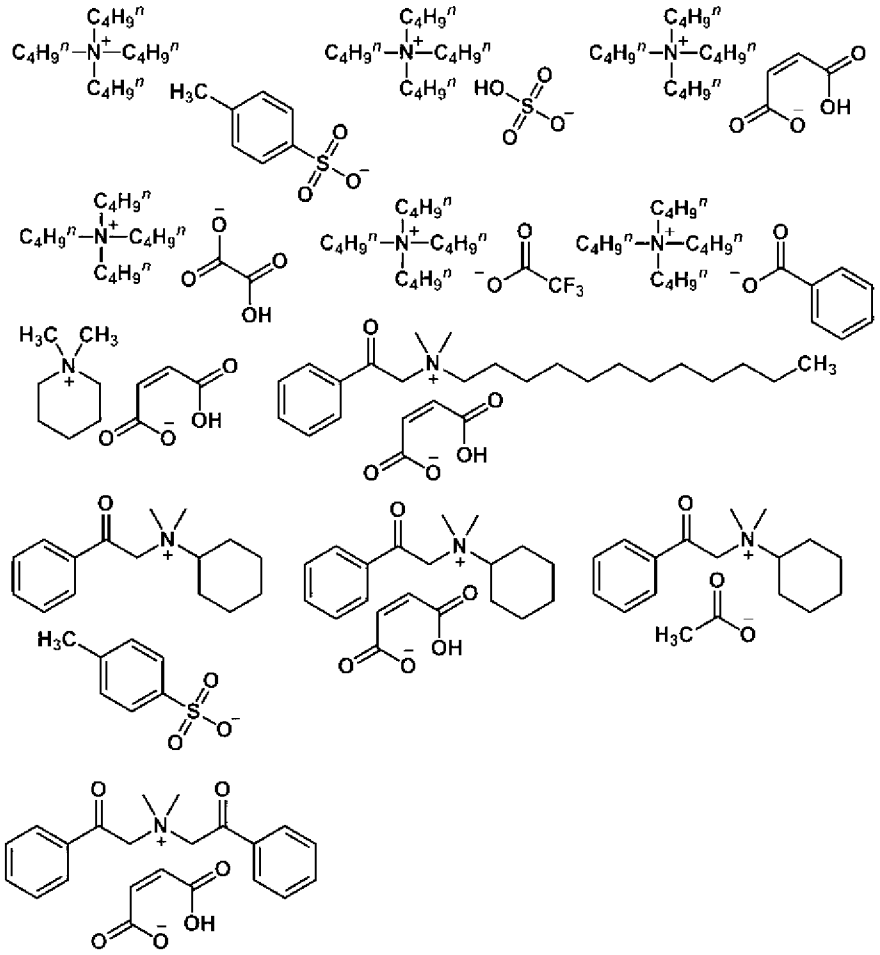
【0189】 非離子型鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

【0190】 作為離子型鹼產生劑的具體較佳的化合物，例如亦可舉出國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中記載之化合物。

【0191】 作為銨鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限

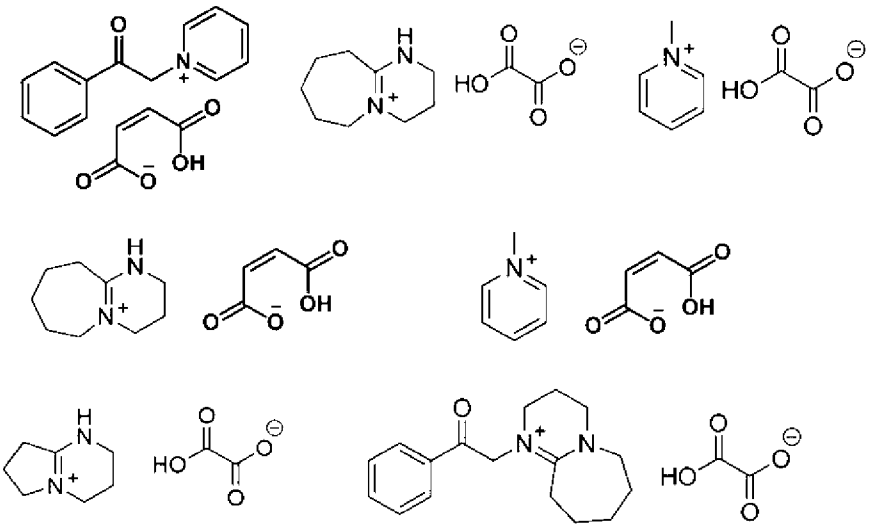
定於該等。

[化學式 34]



【0192】 作為亞胺鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於該等。

[化學式 35]



【0193】 在本發明的樹脂組成物含有鹼產生劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物中的樹脂 100 質量份，鹼產生劑的含量為 0.1～50 質量份為較佳。下限為 0.3 質量份以上為更佳，0.5 質量份以上為進一步較佳。上限為 30 質量份以下為更佳，20 質量份以下為進一步較佳，10 質量份以下為進一步較佳，可以為 5 質量份以下，亦可以為 4 質量份以下。

鹼產生劑能夠使用 1 種或 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

又，本發明的樹脂組成物亦能夠設為實質上不含有除了特定化合物以外的鹼產生劑之態樣。

具體而言，相對於樹脂組成物的總質量，除了特定化合物以外的鹼產生劑的含量為 1 質量%以下為較佳，0.5 質量%以下為更佳，0.1 質量%以下為進一步較佳。下限沒有特別限定，亦可以為 0 質量%。

【0194】 ＜溶劑＞

本發明的樹脂組成物含有溶劑為較佳。

溶劑能夠任意使用公知的溶劑。溶劑較佳為有機溶劑。作為有機溶劑，

可舉出酯類、醚類、酮類、環狀烴類、亞碸類、醯胺類、脲類、醇類等化合物。

【0195】 作為溶劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號公報中記載之溶劑。又，亦可舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、N-環己基-2-吡咯啶酮等。

【0196】 關於溶劑，從塗布面性狀的改良等觀點而言，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0197】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙賽璐蘇、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啶酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡糖烯酮、二氫左旋葡糖烯酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。同時使用二甲基亞碸與 γ-丁內酯、或同時使用 N-甲基-2-吡咯啶酮與乳酸乙酯為特佳。

【0198】 關於溶劑的含量，從塗布性的觀點而言，設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5～80 質量%之量為較佳，設為成為 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。溶劑含量依據塗膜的所期望的厚度和塗布方法來進行調節即可。

【0199】 本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種溶劑，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上的溶劑之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

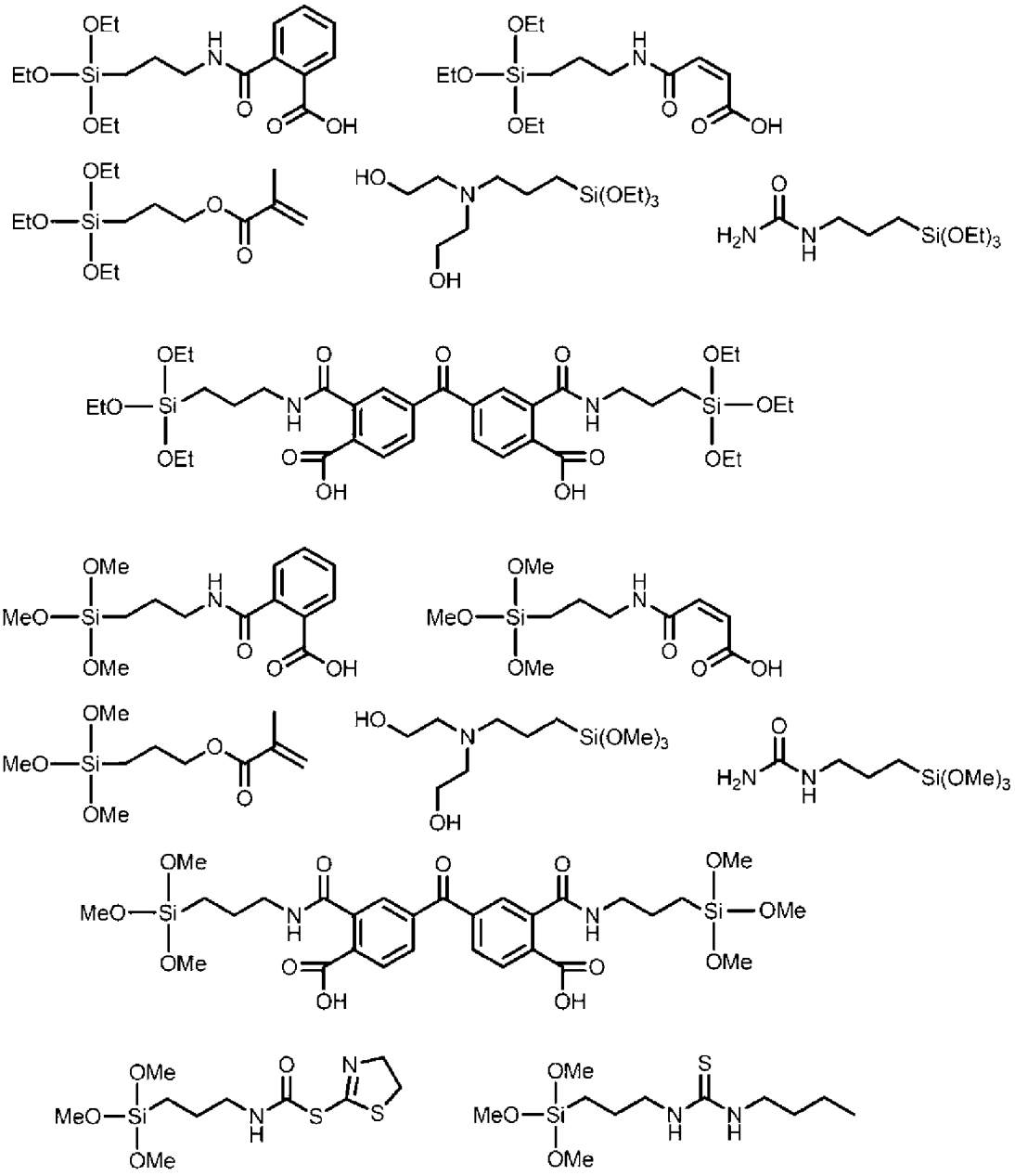
【0200】 ＜金屬接著性改良劑＞

本發明的樹脂組成物含有用於提高與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，可舉出具有烷氧基甲矽烷基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β-酮酯化合物、胺基化合物等。

【0201】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0316 段中記載之化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中記載之化合物，該等內容併入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中所記載那樣使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。又，矽烷偶合劑使用下述化合物亦較佳。以下式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基。

【0202】 [化學式 36]



【0203】 作為其他矽烷偶合劑，亦可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0318 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。該等能夠單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0204】 〔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醇鋁等。

【0205】 又，作為其他金屬接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 2014-

186186 號公報的 0046～0049 段中記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中記載之硫化物系化合物，該等內容併入本說明書中。

【0206】 相對於特定樹脂 100 質量份，金屬接著性改良劑的含量較佳為 0.01～30 質量份的範圍，更佳為 0.1～10 質量份的範圍，進一步較佳為 0.5～5 質量份的範圍。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改良劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0207】 ＜遷移抑制劑＞

本發明的樹脂組成物還含有遷移抑制劑為較佳。藉由含有遷移抑制劑，能夠有效地抑制來自於金屬層（金屬配線）的金屬離子轉移到膜內。

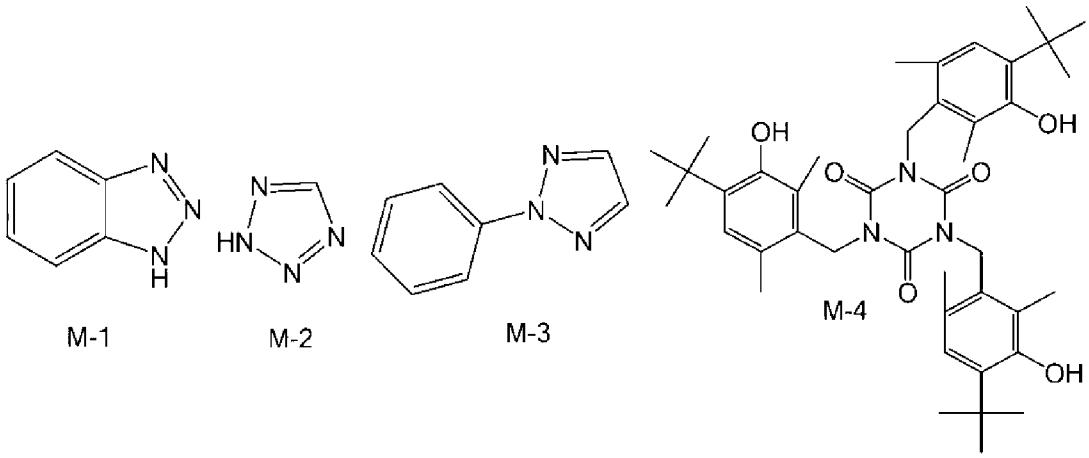
【0208】 作為遷移抑制劑，沒有特別限制，可舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吩環、嘧啶環、吡吩環、哌啶環、哌吩環、味啉環、2H-哌喃環及 6H-哌喃環、三吩環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基—1H-四唑等四唑系化合物。

【0209】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0210】 作為其他遷移抑制劑，例如可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0304 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0211】 作為遷移抑制劑的具體例，可舉出下述化合物。

【0212】 [化學式 37]



【0213】 在本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，遷移抑制劑的含量為 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

【0214】 遷移抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在遷移抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0215】 ＜聚合抑制劑＞

本發明的樹脂組成物含有聚合抑制劑為較佳。作為聚合抑制劑，可舉出酚系化合物、醌系化合物、胺基系化合物、N-氧基自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亞硝基系化合物、雜芳香環系化合物、金屬化合物等。

【0216】 作為聚合抑制劑的具體的化合物，可舉出國際公開第 2021/112189 的 0310 段中記載之化合物、對氫醌、鄰氫醌、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基自由基、啡噁吡等。該內容併入本說明書中。

【0217】 在本發明的樹脂組成物具有聚合抑制劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量為 0.01～20 質量%為

較佳，0.02～15 質量%為更佳，0.05～10 質量%為進一步較佳。

【0218】 聚合抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在聚合抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0219】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物在能夠得到本發明的效果之範圍內，依據需要，能夠摻合各種添加物，例如，界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、光酸產生劑、抗凝集劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。此外，本發明的樹脂組成物亦可以含有脲化合物、碳二亞胺化合物或異脲化合物。藉由適當含有該等成分，能夠調整膜物性等性質。關於該等成分，能夠參閱例如日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（對應的美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104 段、0107～0109 段等的記載，該等內容併入本說明書中。在摻合該等添加劑之情況下，將其合計摻合量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0220】 〔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，亦可以為陽離子型界面活性劑，還可以為陰離子型界面活性劑。

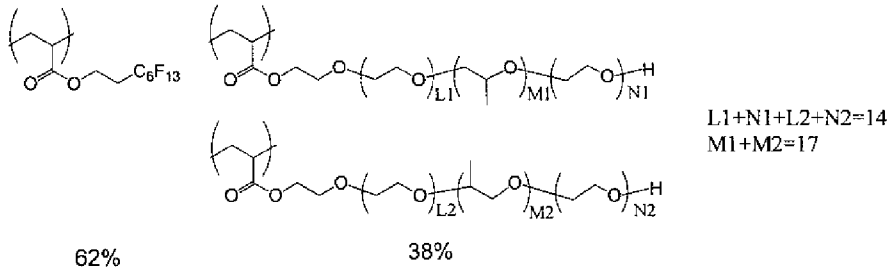
【0221】 藉由在本發明的樹脂組成物中含有界面活性劑，作為塗布液製備時的液體特性（尤其，流動性）進一步提高，能夠進一步改善塗布厚度的均勻性或省液性。亦即，在使用適用了含有界面活性劑之組成物之塗布液

形成膜之情況下，被塗布面與塗布液的界面張力下降，對被塗布面的潤濕性得到改善，對被塗布面的塗布性提高。因此，能夠更較佳地形成厚度不均小的均勻的厚度的膜。

【0222】 作為氟系界面活性劑，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0328 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用含有來自於具有氟原子之（甲基）丙烯酸酯化合物的重複單元和來自於具有 2 以上（較佳為 5 以上）的伸烷氧基（較佳為乙烯氧基、丙烯氧基）之（甲基）丙烯酸酯化合物的重複單元之含氟高分子化合物，亦可例示下述化合物作為本發明中使用之氟系界面活性劑。

[化學式 38]



【0223】 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，更佳為 5,000～30,000。

氟系界面活性劑亦能夠使用在側鏈中具有乙烯性不飽和鍵之含氟聚合物作為氟系界面活性劑。作為具體例，可舉出日本特開 2010-164965 號公報的 0050～0090 段及 0289～0295 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。又，作為市售品，例如可舉出 DIC Corporation 製造的 MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K 等。

【0224】 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布膜的厚度的均勻性或省液性的觀點上有效，組成物中的溶解性亦良好。

【0225】 作為矽酮系界面活性劑、烴系界面活性劑、非離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑、陰離子型界面活性劑，分別可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0329～0334 段中記載之化合物。該等內容併入本說明書中。

【0226】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合 2 種以上。

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

【0227】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止因氧引起之聚合阻礙，本發明的樹脂組成物中可以添加如二十二酸或二十二酸醯胺那樣的高級脂肪酸衍生物而在塗布後的乾燥過程中局部存在於本發明的樹脂組成物的表面。

【0228】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0229】 在本發明的樹脂組成物含有高級脂肪酸衍生物之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，高級脂肪酸衍生物的含量為 0.1～10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。在高級脂肪酸衍生物為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0230】 〔熱聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有熱聚合起始劑，尤其可以含有熱自由基聚合起始劑。熱自由基聚合起始劑為藉由熱的能量而產生自由基，並引發或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，還能夠進行樹脂及聚合性化合物的聚合反應，因此能夠進一步提高耐溶劑性。又，上述光聚合起始劑有時亦具有藉由熱引發聚合之功能，有時能夠作為熱聚合起始劑來添加。

【0231】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074～0118 段中記載之化合物，該內容併入本說明書中。

【0232】 在含有熱聚合起始劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分，其含量為 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。在含有 2 種以上的熱聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0233】 〔無機粒子〕

本發明的樹脂組成物亦可以含有無機粒子。作為無機粒子，具體而言，能夠包括碳酸鈣、磷酸鈣、二氧化矽、高嶺土、滑石、二氧化鈦、氧化鋁、硫酸鋇、氟化鈣、氟化鋰、沸石、硫化鉬、玻璃、氮化硼等。

【0234】 作為上述無機粒子的平均粒徑，0.01～2.0μm 為較佳，0.02～1.5μm 為更佳，0.03～1.0μm 為進一步較佳，0.04～0.5μm 為特佳。

無機粒子的上述平均粒徑為一次粒徑，並且為體積平均粒徑。體積平均粒徑能夠藉由基於 Nanotrac WAVE II EX-150（Nikkiso Co., Ltd.製造）的動態光散射法進行測量。

在上述測量困難之情況下，亦能夠藉由離心沉降光透過法、X 射線透過法、雷射繞射/散射法進行測量。

【0235】 〔紫外線吸收劑〕

本發明的組成物亦可以含有紫外線吸收劑。作為紫外線吸收劑，能夠使用水楊酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系、三吡系等紫外線吸收劑。

作為紫外線吸收劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0341～0342 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0236】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有紫外線吸收劑，亦可以不含有紫外線吸收劑，但在含有紫外線吸收劑之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，紫外線吸收劑的含量為 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。

【0237】 〔有機鈦化合物〕

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

【0238】 作為能夠使用的有機鈦化合物，可舉出有機基經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結之化合物。

作為有機鈦化合物的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0345～0346 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0239】 在摻合有機鈦化合物之情況下，相對於特定樹脂 100 質量份，其摻合量為 0.05～10 質量份為較佳，更佳為 0.1～2 質量份。在摻合量為 0.05 質量份以上之情況下，所得到之硬化圖案更有效地表現出良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，在摻合量為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

【0240】 〔抗氧化劑〕

本發明的組成物亦可以含有抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑作為添加劑，能夠提高硬化後的膜的伸長率特性或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。作為抗氧化劑的具體例，可舉出國際公開第 2021/112189 號的 0348～0357 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。

【0241】 相對於特定樹脂 100 質量份，抗氧化劑的添加量為 0.1～10 質量份為較佳，0.5～5 質量份為更佳。藉由將添加量設為 0.1 質量份以上，即使在高溫高濕環境下亦容易得到提高伸長率特性或對金屬材料的密接性的效果，並且藉由設為 10 質量份以下，例如藉由與感光劑的相互作用，樹脂組成物的靈敏度提高。抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，它們的合計量成為上述範圍為較佳。

【0242】 〔抗凝聚劑〕

本實施形態的樹脂組成物依據需要可以含有抗凝聚劑。作為抗凝聚劑，可舉出聚丙烯酸鈉等。

【0243】 在本發明中，抗凝聚劑可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有抗凝聚劑，亦可以不含有抗凝聚劑，在含有抗凝聚劑之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，抗凝聚劑的含量為 0.01 質量%以上且 10 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 5 質量%以下為更佳。

【0244】 〔酚系化合物〕

本實施形態的樹脂組成物依據需要可以含有酚系化合物。作為酚系化合物，可舉出 Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亞甲基三-FR-CR、BisRS-26X（以上，商品名，Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上，商品名，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）等。

【0245】 在本發明中，酚系化合物可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有酚系化合物，亦可以不含有酚系化合物，在含有酚系化合物之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，酚系化合物的含量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0246】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可舉出矽氧烷樹脂、將（甲基）丙烯酸共聚而成之（甲基）丙烯酸聚合物、酚醛清漆樹脂、甲階酚醛樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂及它們的共聚物等。其他高分子化合物亦可以為導入有羥甲基、烷氧基甲基、環氧基等交聯基之改質體。

【0247】 在本發明中，其他高分子化合物可以單獨使用一種，亦可以組合兩種以上使用。

本發明的組成物可以含有其他高分子化合物，亦可以不含有其他高分子化合物，在含有其他高分子化合物之情況下，相對於本發明的組成物的總固體成分質量，其他高分子化合物的含量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0248】 ＜樹脂組成物的特性＞

本發明的樹脂組成物的黏度能夠藉由樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗布膜厚的觀點而言，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。若在上述範圍內，則容易得到均勻性高的塗布膜。若為 1,000mm^2/s 以上，則例如容易以作為再配線用絕緣膜所需之膜厚進行塗布，若為 12,000mm^2/s 以下，則能夠得到塗布面狀優異的塗膜。

【0249】 ＜關於樹脂組成物的含有物質的限制＞

本發明的樹脂組成物的含水率小於 2.0 質量%為較佳，小於 1.5 質量%為更佳，小於 1.0 質量%為進一步較佳。若小於 2.0%，則樹脂組成物的保存穩定性提高。

作為維持水分的含量之方法，可舉出調整保管條件中的濕度、減少保管時的收容容器的空隙率等。

【0250】 從絕緣性的觀點而言，本發明的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、銅、鉻、鎳等，但不包括作為有機化合物與金屬的錯合物而含有之金屬。在包含複數種金屬之情況下，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0251】 又，作為減少意外包含於本發明的樹脂組成物之金屬雜質之方法，能夠舉出作為構成本發明的樹脂組成物之原料而選擇金屬含量較少的原料，對構成本發明的樹脂組成物之原料進行濾波器過濾，用聚四氟乙烯等對裝置內進行內襯而在盡可能抑制了污染之條件下進行蒸餾等方法。

【0252】 關於本發明的樹脂組成物，若考慮作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點而言，鹵素原子的含量小於 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為小於 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。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可較佳地舉出離子交換處理等。

【0253】 作為本發明的樹脂組成物的收容容器能夠使用以往公知的收容容器。又，作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中為目的，使用由 6 種 6 層樹脂構成容器內壁之多層瓶、將 6 種樹脂形成為 7 層結構之瓶亦較佳。作為這樣的容器，例如可舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0254】 ＜樹脂組成物的硬化物＞

藉由使本發明的樹脂組成物硬化，能夠得到該樹脂組成物的硬化物。

本發明的第一態樣之硬化物為使本發明的樹脂組成物硬化而成之硬化物。

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

【0255】 本發明的第二態樣之硬化物含有環化樹脂和碳酸酯化合物。

上述環化樹脂為上述樹脂組成物中所含有之環化樹脂、或環化樹脂的前驅物藉由加熱改質之樹脂（例如，環化樹脂的前驅物環化之樹脂、樹脂中所含有之聚合性基與其他樹脂或聚合性化合物等聚合之樹脂）為較佳。

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

依據這樣的態樣，硬化物的耐藥品性優異。

如上所述，碳酸酯化合物的極性高，因此不易溶解於有機溶劑中，認為含有這樣的碳酸酯化合物之硬化物的耐藥品性優異。

在本發明中，將第一態樣之硬化物和第二態樣之硬化物統稱為“硬化物”。

又，本發明的第一態樣之硬化物亦可以含有碳酸酯化合物。

【0256】 從與金屬的密接性的觀點而言，相對於本發明的硬化物的總質量，碳酸酯化合物的含量為 0.001～0.100 質量%為較佳，0.003～0.080 質量%為更佳，0.005～0.050 質量%為進一步較佳。

【0257】 本發明的硬化物的形態沒有特別限定，能夠依據用途選擇膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，該硬化物為膜狀為較佳。又，藉由樹脂組成物的圖案加工，亦能夠依據在壁面上形成保護膜、形成用於導通的通孔、調整阻抗或靜電電容或內部應力、賦予散熱功能等用途，選擇該硬化物的形狀。該硬化物（由硬化物形成的膜）的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm

以下為較佳。

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

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0258】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

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

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

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

【0259】 ＜樹脂組成物的製備＞

本發明的樹脂組成物能夠藉由將上述各成分進行混合而製備。混合方法沒有特別限定，能夠藉由以往公知的方法來進行。

混合能夠採用基於攪拌葉片的混合、基於球磨機的混合、使罐本身旋轉之混合等。

混合中的溫度為 10～30℃為較佳，15～25℃為更佳。

【0260】 又，以去除本發明的樹脂組成物中的垃圾或微粒等異物為目的，進行使用過濾器之過濾為較佳。過濾器孔徑例如可舉出 5μm 以下之態樣，1μm 以下為較佳，0.5μm 以下為更佳，0.1μm 以下為進一步較佳。過濾

器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。在過濾器的材質為聚乙烯之情況下，HDPE（高密度聚乙烯）為更佳。過濾器可以使用用有機溶劑預先洗淨之過濾器。過濾器的過濾步驟中，可以串聯或並聯連接複數種過濾器而使用。在使用複數種過濾器之情況下，可以組合使用孔徑或材質不同之過濾器。作為連接態樣，例如可舉出將孔徑 1μm 的 HDPE 過濾器作為第 1 級，將孔徑 0.2μm 的 HDPE 過濾器作為第 2 級串聯連接之態樣。又，可以將各種材料過濾複數次。在過濾複數次之情況下，可以為循環過濾。又，可以在加壓後進行過濾。在加壓進行過濾之情況下，加壓之壓力例如可舉出 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下之態樣，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為較佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為進一步較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，還可以進行使用了吸附材料之雜質去除處理。亦可以組合過濾器過濾和使用了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。

進而，亦可以實施在使用過濾器過濾後，將填充到瓶中之樹脂組成物置於減壓下，進行脫氣之步驟。

【0261】 （硬化物之製造方法）

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

又，本發明的硬化物之製造方法包括上述膜形成步驟、選擇性地對藉由膜形成步驟形成之膜進行曝光之曝光步驟、及使用顯影液對藉由曝光步驟

曝光後的膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟為更佳。

本發明的硬化物之製造方法包括上述膜形成步驟、上述曝光步驟、上述顯影步驟、以及對藉由顯影步驟得到之圖案進行加熱之加熱步驟及對藉由顯影步驟得到之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟中的至少一者為特佳。

又，本發明之製造方法包括上述膜形成步驟及對上述膜進行加熱之步驟亦較佳。

以下，對各步驟的詳細內容進行說明。

【0262】 ＜膜形成步驟＞

本發明的樹脂組成物能夠用於適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

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

【0263】 〔基材〕

基材的種類能夠依據用途適當設定，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（例如，可以為由金屬形成之基材、及金屬層例如藉由電鍍或蒸鍍等形成之基材中的任一者）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、模具基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等，沒有特別限制。在本發明中，尤其，半導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模具基材為更佳。

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

又，基材的形狀沒有特別限定，可以為圓形，亦可以為矩形。

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

又，作為基材，例如使用板狀，較佳為面板狀的基材（基板）。

【0264】 又，在樹脂層（例如，由硬化物形成之層）的表面或金屬層的表面上適用樹脂組成物而形成膜之情況下，樹脂層或金屬層成為基材。

【0265】 作為將本發明的樹脂組成物適用於基材上之方法，塗布為較佳。

【0266】 具體而言，作為適用方法，可例示浸塗法、氣刀塗布法、簾式塗布法、線棒塗布法、凹版塗布法、擠壓塗布法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗布法及噴墨法等。從膜厚的均勻性的觀點而言，更佳為旋塗法、狹縫塗布法、噴塗法或噴墨法，從膜厚的均勻性的觀點及生產性的觀點而言，旋塗法及狹縫塗布法為較佳。依據方法調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗布條件，藉此能夠得到所期望的厚度的膜。又，能夠依基材的形狀適當選擇塗布方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法、噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗布法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法之情況下，例如能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒鐘～3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將預先藉由上述賦予方法賦予到臨時支撐體上而形成之塗膜轉印到基材上之方法。

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

又，亦可以進行在基材的端部去除多餘的膜之步驟。作為這樣的步驟的例子，可舉出邊珠沖洗（EBR）、反沖洗等。

又，亦可以採用在將樹脂組成物塗布於基材之前在基材上塗布各種溶劑，在提高基材的潤濕性後塗布樹脂組成物之預濕步驟。

【0267】 ＜乾燥步驟＞

上述膜亦可以在膜形成步驟（層形成步驟）之後，供於對為了去除溶劑而形成之膜（層）進行乾燥之步驟（乾燥步驟）。

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

又，上述乾燥步驟在膜形成步驟之後、曝光步驟之前進行為較佳。

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

【0268】 ＜曝光步驟＞

上述膜亦可以供於選擇性地對膜進行曝光之曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法亦可以包括選擇性地對藉由膜形成步驟形成之膜進行曝光之曝光步驟。

選擇性地進行曝光表示對膜的一部分進行曝光。又，藉由選擇性地進行曝光，在膜上形成曝光之區域（曝光部）和未曝光之區域（非曝光部）。

曝光量只要能夠使本發明的樹脂組成物硬化則沒有特別限定，例如，以波長 365nm 下的曝光能量換算，50～10,000mJ/cm^2 為較佳，200～

8,000mJ/cm^2 為更佳。

【0269】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當設定，240～550nm 為較佳。

【0270】 關於曝光波長，若以與光源的關係描述，則可舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm etc.）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓水銀燈、g 射線（波長 436nm）、h 射線（波長 405nm）、i 射線（波長 365nm）、寬（g、h、i 射線的 3 波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。關於本發明的樹脂組成物，尤其基於高壓水銀燈的曝光為較佳，其中，基於 i 射線的曝光為較佳。藉此，能夠得到特別高的曝光靈敏度。

又，曝光的方式沒有特別限定，只要為由本發明的樹脂組成物形成之膜的至少一部分被曝光之方式即可，可舉出使用光罩之曝光、基於雷射直接成像法的曝光等。

【0271】 ＜曝光後加熱步驟＞

上述膜亦可以供於曝光後進行加熱之步驟（曝光後加熱步驟）。

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

曝光後加熱步驟能夠在曝光步驟後、顯影步驟前進行。

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

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

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

又，升溫速度可以在加熱中途適當變更。

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

又，加熱時，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過等，在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0272】 ＜顯影步驟＞

曝光後的上述膜可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

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

藉由進行顯影，去除膜的曝光部及非曝光部中的一者，形成圖案。

在此，將藉由顯影步驟去除膜的非曝光部之顯影稱為負型顯影，將藉由顯影步驟去除膜的曝光部之顯影稱為正型顯影。

【0273】 〔顯影液〕

作為在顯影步驟中使用之顯影液，可舉出鹼水溶液或含有有機溶劑之顯影液。

【0274】 在顯影液為鹼水溶液之情況下，作為能夠含有鹼水溶液之鹼性化合物，可舉出無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，TMAH（氫氧化四甲基銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽

酸鈉、氨、乙胺、正丙胺、二乙基胺、二正丁基胺、三乙胺、甲基二乙基胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨、氫氧化二甲基雙（2-羥基乙基）銨、氫氧化三甲基苯基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨、吡咯、哌啶為較佳，更佳為 TMAH。例如在使用 TMAH 之情況下，顯影液中的鹼性化合物的含量在顯影液總質量中為 0.01～10 質量%為較佳，0.1～5 質量%為更佳，0.3～3 質量%為進一步較佳。

【0275】 在顯影液含有有機溶劑之情況下，作為有機溶劑，能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0387 段中記載之化合物。該內容併入本說明書中。又，作為醇類，亦可較佳地舉出甲醇、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，作為醯胺類，亦可較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0276】 在顯影液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合 2 種以上使用。在本發明中，尤其，含有選自由環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮組成的群組中之至少 1 種之顯影液為較佳，含有選自由環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸組成的群組中之至少 1 種之顯影液為更佳，含有環戊酮之顯影液為最佳。

【0277】 在顯影液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑相對於顯影液的總質量的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為特佳。又，上述含量亦可以為 100 質量

%。

【0278】 顯影液還可以含有其他成分。

作為其他成分，例如可舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0279】 〔顯影液的供給方法〕

顯影液的供給方法只要能夠形成所期望的圖案，則沒有特別限制，有將形成有膜之基材浸漬於顯影液中之方法、使用噴嘴向形成於基材上之膜供給顯影液之旋覆浸沒顯影，或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類沒有特別限制，可舉出直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

從顯影液的浸透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，藉由直噴嘴供給顯影液之方法、或藉由噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從顯影液對圖像部的浸透性的觀點而言，藉由噴霧噴嘴供給之方法為更佳。

又，可以採用在藉由直噴嘴連續供給顯影液後，旋轉基材並從基材上去除顯影液，在旋轉乾燥後再度藉由直噴嘴連續供給後，旋轉基材並從基材上去除顯影液之步驟，亦可以重複複數次該步驟。

又，作為顯影步驟中的顯影液的供給方法，能夠採用向基材連續地供給顯影液之步驟、在基材上以大致靜止狀態保持顯影液之步驟、基在材上用超聲波等使顯影液振動之步驟及將它們組合之步驟等。

【0280】 作為顯影時間，10 秒鐘～10 分鐘為較佳，20 秒鐘～5 分鐘為更佳。顯影時的顯影液的溫度沒有特別限定，較佳為能夠在 10℃～45℃，更佳為能夠在 18℃～30℃進行。

【0281】 在顯影步驟中，在使用顯影液之處理之後，進而可以進行基於沖洗液的圖案的洗淨（沖洗）。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液未

完全乾燥時供給沖洗液等方法。

【0282】 〔沖洗液〕

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

【0283】 作為沖洗液含有有機溶劑時的有機溶劑，可舉出與上述顯影液含有有機溶劑時例示之有機溶劑相同的有機溶劑。

【0284】 在沖洗液含有有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合 2 種以上使用。在本發明中，尤其，環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基吡咯啶酮、環己酮、PGMEA、PGME 為較佳，環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、PGMEA、PGME 為更佳，環己酮、PGMEA 為進一步較佳。

【0285】 在沖洗液含有有機溶劑之情況下，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。

【0286】 沖洗液還可以含有其他成分。

作為其他成分，例如可舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0287】 〔沖洗液的供給方法〕

沖洗液的供給方法只要能夠形成所期望的圖案則沒有特別限制，有將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由在基材上盛滿液體來供給沖洗液之方法、藉由噴淋向基材供給沖洗液之方法、藉由直噴嘴等方法向基材上連續供給沖洗液之方法。

從沖洗液的浸透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，有利用噴淋噴嘴、直噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，利用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液對圖像部的浸透性的觀點而言，利用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類沒有特別限制，可舉出直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為藉由直噴嘴向上述曝光後的膜供給或連續供給沖洗液之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

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

【0288】 作為沖洗時間，10 秒鐘～10 分鐘為較佳，20 秒鐘～5 分鐘為更佳。沖洗時的沖洗液的溫度沒有特別限定，較佳為能夠在 10℃～45℃，更佳為能夠在 18℃～30℃進行。

【0289】 ＜加熱步驟＞

藉由顯影步驟得到之圖案（在進行沖洗步驟之情況下，為沖洗後的圖案）可以供於對藉由上述顯影得到之圖案進行加熱之加熱步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法可以包括對藉由顯影步驟得到之圖案進行加熱之加熱步驟。

又，本發明的硬化物之製造方法亦可以包括對不進行顯影步驟而藉由其他方法得到之圖案或藉由膜形成步驟得到之膜進行加熱之加熱步驟。

在加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂、或除了特定樹脂以外的交聯劑中的未反應的交聯

性基的交聯等。

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

【0290】 加熱步驟為藉由加熱，利用由上述鹼產生劑產生之鹼等的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0291】 加熱步驟中的加熱以 1～12℃/分鐘的升溫速度從加熱開始時的溫度進行到最高加熱溫度為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產性，並且防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

此外，在能夠急速加熱的烘箱之情況下，從加熱開始時的溫度到最高加熱溫度以 1～8℃/秒鐘的升溫速度進行為較佳，2～7℃/秒鐘為更佳，3～6℃/秒鐘為進一步較佳。

【0292】 加熱開始時的溫度為 20～150℃為較佳，20～130℃為更佳，25～120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指，開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，在將本發明的樹脂組成物適用於基材上後，使其乾燥之情況下，為該乾燥後的膜（層）的溫度，例如，從比本發明的樹脂組成物中所含有之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度升溫為較佳。

【0293】 加熱時間（最高加熱溫度下的加熱時間）為 5～360 分鐘為較佳，10～300 分鐘為更佳，15～240 分鐘為進一步較佳。

【0294】 尤其，在形成多層的積層體之情況下，從層間的密接性的觀

點而言，加熱溫度為 30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步較佳，120℃以上為特佳。

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

【0295】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行以 3℃/分鐘從 25℃升溫至 120℃，且在 120℃保持 60 分鐘，以 2℃/分鐘從 120℃升溫至 180℃，且在 180℃保持 120 分鐘之步驟。又，如美國專利第 9159547 號說明書中記載那樣，照射紫外線之同時進行處理亦較佳。藉由這樣的預處理步驟能夠提高膜的特性。預處理步驟在 10 秒鐘～2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒鐘～30 分鐘為更佳。預處理步驟可以為兩階段以上的步驟，例如可以在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，然後在 150～200℃的範圍內進行第 2 階段的預處理步驟。

進而，可以在加熱後進行冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5℃/分鐘為較佳。

【0296】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂的分解之觀點而言，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過、在減壓下進行等，在低氧濃度的環境下進行為較佳。氧濃度為 50ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

作為加熱步驟中的加熱方法，沒有特別限定，例如可舉出加熱板、紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0297】 ＜顯影後曝光步驟＞

藉由顯影步驟得到之圖案（在進行沖洗步驟之情況下，為沖洗後的圖案）

亦可以代替上述加熱步驟，或除了上述加熱步驟以外，還供於對顯影步驟後的圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法可以包括對藉由顯影步驟得到之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。本發明的硬化物之製造方法可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟，亦可以僅包括加熱步驟及顯影後曝光步驟中的一者。

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

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

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

顯影後曝光步驟例如能夠使用上述曝光步驟中的光源來進行，使用寬帶光為較佳。

【0298】 ＜金屬層形成步驟＞

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

亦即，本發明的硬化物之製造方法包括在藉由顯影步驟得到之圖案（供於加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之圖案為較佳）上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

【0299】 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、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及含有該等金屬之合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0300】 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、美國專利第 7888181B2、美國專利第 9177926B2 中記載之方法。例如，可考慮光微影、PVD（物理蒸鍍法）、CVD（化學氣相成長法）、剝離、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及將它們組合之方法等。更具體而言，可舉出組合濺射、光微影及蝕刻而成之圖案形成方法、組合光微影和電解電鍍而成之圖案形成方法。作為電鍍的較佳的態樣，可舉出硫酸銅或使用氰化銅電鍍液之電解電鍍。

【0301】 作為金屬層的厚度，在最厚的部分為 0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0302】 ＜用途＞

作為本發明的硬化物之製造方法或能夠適用本發明的硬化物的領域，可舉出電子裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可舉出藉由對密封膜、基板材料（可撓性印刷基板的基膜或覆蓋層、層間絕緣膜）或如上述那樣的實際安裝用途的絕緣膜進行蝕刻來形成圖案之情況等。關於該等的用途，例如能夠參閱 Science & Technology Co., Ltd.“聚醯亞胺的高功能化和應用技術”2008 年 4 月，柿本雅明/監修，CMC 技術庫“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/編輯“最新聚醯亞胺基礎和應用”NTS，2010 年 8 月等。

【0303】 又，本發明的硬化物之製造方法或本發明的硬化物還能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、對成型部件的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等中。

【0304】 （積層體及積層體之製造方法）

本發明的積層體係指具有複數層由本發明的硬化物形成之層之結構體。

本發明的積層體為包含 2 層以上的由硬化物形成之層之積層體，亦可以為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所含有之 2 層以上的由上述硬化物形成之層中，至少 1 個為由本發明的硬化物形成之層，從抑制硬化物的收縮、或伴隨上述收縮之硬化物的變形等之觀點而言，上述積層體中所含有之所有由硬化物形成之層為由本發明的硬化物形成之層亦較佳。

【0305】 亦即，本發明的積層體之製造方法包括本發明的硬化物之製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的硬化物之製造方法之方法為更佳。

【0306】 本發明的積層體含有 2 層以上的由硬化物形成之層，且在由上述硬化物形成之層彼此的任意層之間含有金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成步驟形成為較佳。

亦即，本發明的積層體之製造方法在進行複數次之硬化物之製造方法之間還包括在由硬化物形成之層上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。金屬層形成步驟的較佳的態樣如上所述。

作為上述積層體，例如可較佳地舉出至少包含依序積層由第一硬化物形成之層、金屬層、由第二硬化物形成之層這 3 個層而成之層結構之積層體。

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

【0307】 ＜積層步驟＞

本發明的積層體之製造方法包括積層步驟為較佳。

積層步驟為包括在圖案（樹脂層）或金屬層的表面再度依序進行（a）膜形成步驟（層形成步驟）、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之步驟之一系列的步驟。但是，亦可以為重複（a）膜形成步驟及（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之態樣。又，在（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之後，亦可以包括（e）金屬層形成步驟。積層步驟當然還可以適當包括上述乾燥步驟等。

【0308】 在積層步驟後還進行積層步驟之情況下，可以在上述曝光步驟後，且在上述加熱步驟後或上述金屬層形成步驟後，進而進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，可例示電漿處理。關於表面活化處理的詳細內容，留待後述。

【0309】 上述積層步驟進行 2～20 次為較佳，進行 2～9 次為更佳。

例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層那樣，將樹脂層設為 2 層以上且 20 層以下之結構為較佳，設為 2 層以上且 9 層以下之結構為進一步較佳。

上述各層的組成、形狀、膜厚等可以分別相同，亦可以不同。

【0310】 在本發明中，尤其在設置金屬層後，進而以覆蓋上述金屬層之方式形成上述樹脂組成物的硬化物（樹脂層）之態樣為較佳。具體而言，可舉出依序重複（a）膜形成步驟、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟之態樣、或依序重複（a）膜形成步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、（e）金屬層形成步驟之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）之積層步驟與金屬層形成步驟，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）與金屬層。

【0311】 （表面活化處理步驟）

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

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

表面活化處理可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對曝光後的樹脂組成物層的至少一部分進行，還可以分別對金屬層及曝光後的樹脂組成物層這兩者的至少一部分進行。表面活化處理對金屬層的至少一部分進行為較佳，對金屬層中在表面形成樹脂組成物層之區域的一部分或全部進行表面活化處理為更佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於該表面之樹脂組成物層（膜）的密接性。

又，對曝光後的樹脂組成物層（樹脂層）的一部分或全部進行表面活化處理為較佳。如此，藉由對樹脂組成物層的表面進行表面活化處理，能夠提

高與設置於表面活化處理之表面之金屬層或樹脂層的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等樹脂組成物層硬化之情況下，不易受到由表面處理導致的損傷，容易提高密接性。

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

【0312】 （半導體元件及其製造方法）

又，本發明還揭示了含有本發明的硬化物或包含本發明的積層體之半導體元件。

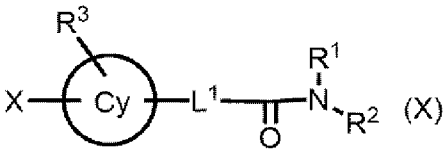
又，本發明還揭示了本發明的硬化物之製造方法或包括本發明的積層體之製造方法之半導體元件之製造方法。

作為對將本發明的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，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，該等內容併入本說明書中。

【0313】 （化合物）

本發明的化合物為由下述式（X）表示之化合物。

[化學式 39]



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

本發明的化合物的較佳的態樣與上述第三特定化合物的較佳的態樣相

同。

[實施例]

【0314】 以下，舉出實施例對本發明進一步具體地進行說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等在不脫離本發明的主旨之範圍內，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，“份”、“%”為質量基準。

【0315】 ＜環化樹脂的前驅物之製造方法＞

〔合成例 1：環化樹脂的前驅物（樹脂 1）的合成〕

將 4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐（ODPA）23.48g 和雙鄰苯二甲酸二酐（BPDA）22.27g 加入分離式燒瓶中，加入甲基丙烯酸 2-羥乙酯（HEMA）39.69g 和四氫呋喃 136.83g，在室溫（25℃）下攪拌，一邊攪拌一邊添加吡啶 24.66g，得到了反應混合物。基於反應的發熱結束後，自然冷卻至室溫，放置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，一邊攪拌將二環己碳二亞胺（DCC）62.46g 溶解於四氫呋喃 61.57g 中而得之溶液，一邊耗時 40 分鐘添加到反應混合物中，接著一邊攪拌將 4,4’-二胺基二苯醚（DADPE）27.42g 懸浮於四氫呋喃 119.73g 中而得之溶液，一邊耗時 60 分鐘添加。在室溫下進一步攪拌 2 小時後，添加乙醇 7.17g 並攪拌 1 小時，接著添加了四氫呋喃 136.83g。藉由過濾去除反應混合物中產生之沉澱物，得到了反應液。

將所得到之反應液添加到 716.21g 乙醇中，生成了包含粗聚合物的沉澱物。將所生成之粗聚合物濾出，溶解於四氫呋喃 403.49g 中，得到了粗聚合物溶液。將所得到之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 水中，使聚合物沉澱，

濾出所得到之沉澱物後，進行真空乾燥，得到了 80.3g 粉末狀的樹脂 1。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測量樹脂 1 的分子量，結果重量平均分子量（Mw）為 20,000。推測樹脂 1 的結構為由下述式（P-1）表示之結構。

【0316】 〔合成例 2：環化樹脂的前驅物（樹脂 2）的合成〕

將 21.2g 的 4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐、18.0g 的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、23.9g 吡啶、250mL 二甘醇二甲醚（二甘二甲醚、二乙二醇二甲醚）進行混合，在 60℃的溫度下攪拌 4 小時，合成了 4,4’-氧二鄰苯二甲酸和甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。接著，將反應混合物冷卻至-10℃，一邊將溫度保持在-10±5℃，一邊耗時 60 分鐘添加了 17.0g 亞硫醯氯。用 50mL 的 N-甲基吡咯啶酮稀釋後，將在 100mL 的 N-甲基吡咯啶酮中溶解 12.6g 的 4,4’-二胺基二苯醚而成之溶液在-10±5℃耗時 60 分鐘滴加到反應混合物中，將混合物在室溫下攪拌了 2 小時。然後，添加乙醇 10.0g，在室溫下攪拌了 1 小時。

接著，添加 6000g 水，使聚醯亞胺前驅物沉澱，將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。濾取攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），使其溶解於四氫呋喃 500g 中。向所得到之溶液中添加 6000g 水（不良溶劑），使聚醯亞胺前驅物沉澱，將沉澱物（水-聚醯亞胺前驅物混合物）攪拌了 15 分鐘。再次過濾攪拌後的沉澱物（聚醯亞胺前驅物的固體），並在減壓下，在 45℃乾燥了 3 天。

將乾燥後的粉體 46.6g 溶解於四氫呋喃 419.6g 中後，添加 2.3g 三乙胺，在室溫下攪拌了 35 分鐘。然後，添加乙醇 3000g，濾取了沉澱物。將所得到之沉澱物溶解於四氫呋喃 281.8g 中。向其中添加水 17.1g 和離子交換樹

脂 UP6040（AmberTec 公司製造）46.6g，攪拌了 4 小時。然後，過濾去除離子交換樹脂，將所得到之聚合物溶液添加到 5,600g 水中，得到了沉澱物。濾取沉澱物，在減壓下，在 45℃乾燥 24 小時，藉此得到了 45.1g 樹脂 2。

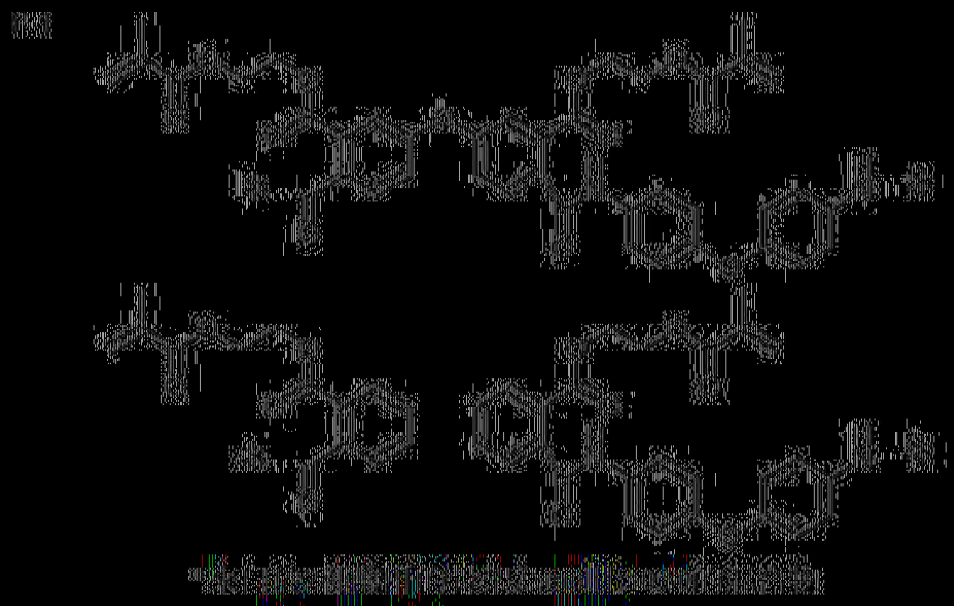
推測樹脂 2 的結構為由下述式（P-2）表示之結構。藉由凝膠滲透層析法（標準聚苯乙烯換算）測量樹脂 2 的分子量，結果重量平均分子量（Mw）為 20,000。又，藉由適當調整 4,4'-二胺基二苯醚的當量，分別合成了 Mw 為 5,000 之樹脂 2、Mw 為 10,000 之樹脂 2、Mw 為 30,000 之樹脂 2。

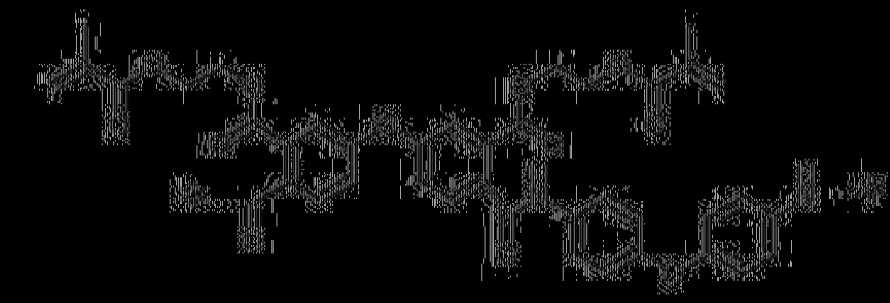
【0317】〔合成例 3～6：環化樹脂的前驅物（樹脂 3～樹脂 6）的合成〕

適當變更了所使用之化合物，除此以外，藉由與合成例 2 相同的方法合成了由下述式（P-3）～式（P-6）中的任一個表示之結構的樹脂 3～樹脂 6。

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

【0318】[化學式 40]



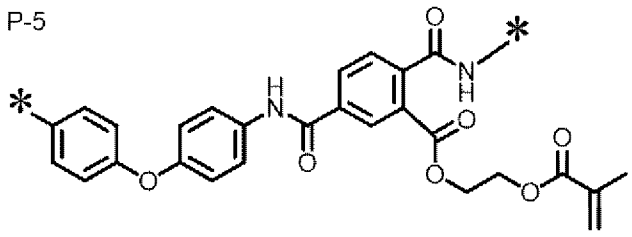




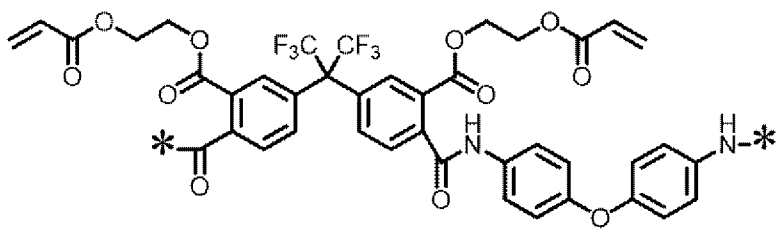


[化學式 41]

P-5



P-6



【0319】 ＜實施例及比較例＞

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

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

關於溶劑的含量（摻合量），使組成物的固體成分濃度成為表中的“固體成分濃度”的值（質量%），使各溶劑的含量相對於溶劑的總質量的比率（質量比）成為表中的“比率”欄中記載之比率。

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

又，表中，“-”的記載表示組成物不含有對應的成分。

【0320】 [表 1]

			實施例 1	比較例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
組成	樹脂	種類	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	MR-1	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-2	I-2	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-2	B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-2	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	E-1	E-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	2.4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	E-2	E-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	0.9	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	NMP	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	45	45	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	EL	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	D	B	C	A	A	C	C	B	B	A	B	B	A	A	C
	耐藥品性		B	D	B	A	B	C	C	C	C	A	C	B	B	C	C	B
	銅基板密接性		A	C	A	A	B	A	B	B	B	A	B	A	A	A	A	B

【0321】 [表 2]

			實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-15	M-16	M-17	M-6	M-1/M-2	M-1/M-6	M-1/MR-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	1.5/1.5	1.5/1.5	1.5/1.5	6	1	0.5	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	—	—	—	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	—	—	—	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	A-1	—	—	—	—	—	—	A-1	A-2	A-3	—	—
		質量份	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	2	2	2	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	C	B	A	B	B	C	A	C	C	B	A	A	B	B
	耐藥品性		A	C	C	B	A	B	A	C	B	C	A	C	C	B	B
	銅基板密接性		A	B	B	A	A	B	B	A	B	B	A	A	B	A	A

【0322】 [表 3]

			實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
			31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
組成	樹脂	種類	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2/樹脂 3	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	30000	10000	5000	20000	20000	20000/20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	25	45	17/17	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-2	I-3	I-1/I-2	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.5	3	2	2	0.6/0.6	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.5
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	405	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	D	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	B	C	A	A	B	B	B	A	C	B	B	B	B	A
	耐藥品性		B	B	B	A	A	B	B	B	C	A	B	A	B	B	C
	銅基板密接性		A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0323】 [表 4]

			實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
			46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-2	B-3	B-4	B-1/B-2	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.05/0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-3	C-1/C-2	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	0.5	3	1	1	0.5/0.5	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3	D-4	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-3	E-4	E-5
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	2
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
評價	斷裂伸長率		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	耐藥品性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A
	銅基板密接性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0324】 [表 5]

			實施例 61	實施例 62	實施例 63	實施例 64	實施例 65	實施例 66	實施例 67	實施例 68	實施例 69	實施例 70	實施例 71	實施例 72	實施例 73
組成	樹脂	種類	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 2
		Mw	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
		質量份	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	特定化合物	種類	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	聚合性化合物	種類	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1	MX-1
		質量份	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	光聚合起始劑	種類	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
		質量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	鹼產生劑	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		質量份	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚合抑制劑	種類	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
		質量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	矽烷偶合劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	-	-	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1	1	1	1	1	-	-	1	1	1	1	1	1
	遷移抑制劑	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	-	-	-	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	添加劑	種類	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	NMP	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		比率	40	30	10	20	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		種類	DMSO	DMSO	DMSO	EL	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO
		比率	10	20	40	35	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	固體成分濃度		42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
程序	膜厚（μm）		20	20	20	20	20	20	20	30	10	20	20	20	20
	曝光波長（nm）		365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365	365
	曝光條件		M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
	顯影液		環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮	環戊酮
	顯影條件		負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負	負
	硬化溫度（℃）		230	230	230	230	230	230	230	230	230	200	180	160	IR
	硬化時間（min）		180	180	180	180	180	180	180	180	180	120	120	120	180
評價	斷裂伸長率		B	B	B	B	B	B	B	C	A	B	C	C	B
	耐藥品性		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B
	銅基板密接性		A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	B	B	A

【0325】 表中記載之各成分的詳細內容如下所述。

【0326】 〔樹脂〕

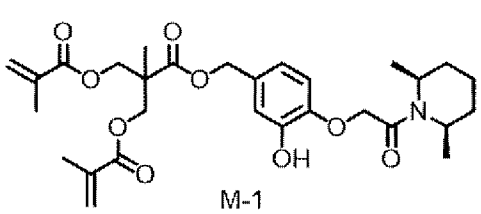
・樹脂 1～樹脂 6：藉由上述合成例得到之樹脂 1～樹脂 6

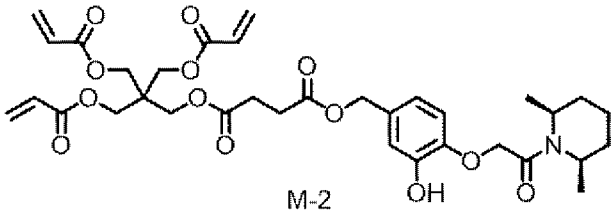
【0327】 〔特定化合物〕

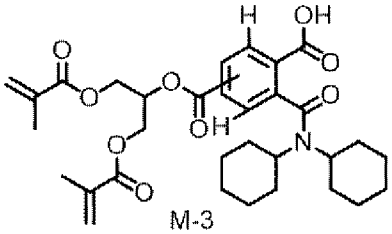
・M-1～M-17：下述結構的化合物。M-1～M-17 為對應於上述特定化合物之化合物。在本說明書中，與環結構的邊交叉之鍵表示取代環結構中的省略之氫原子中的任一個而與環結構鍵結。

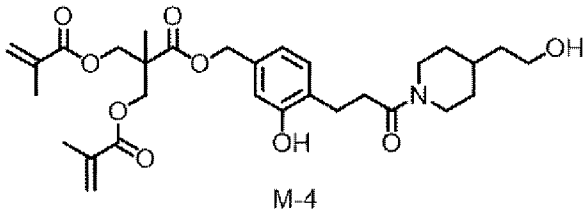
又，比較例 1 中使用之 MR-1 為聚合性化合物。

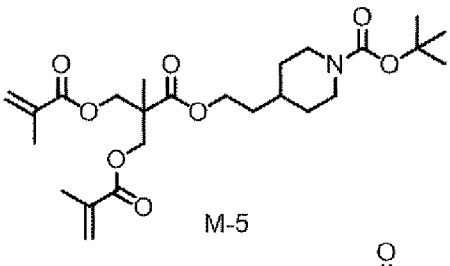
[化學式 42]

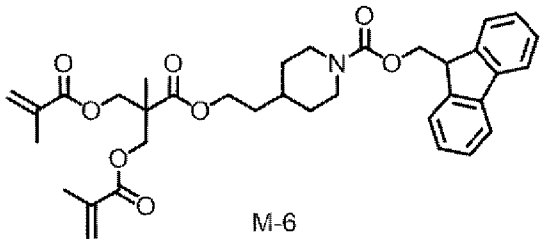

M-1

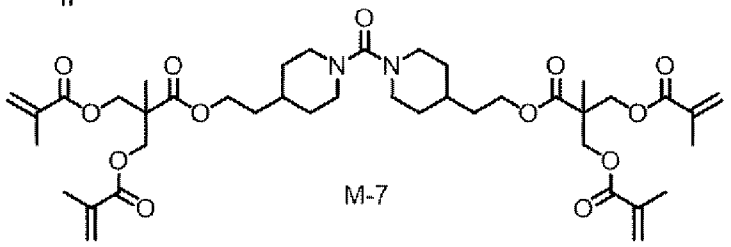

M-2

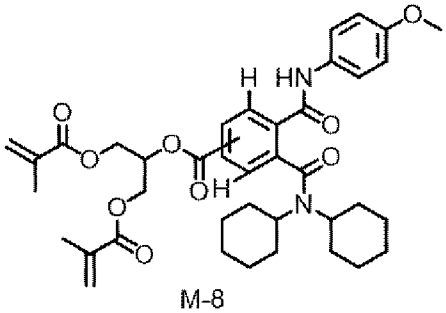

M-3

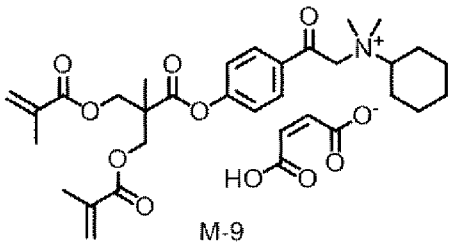

M-4

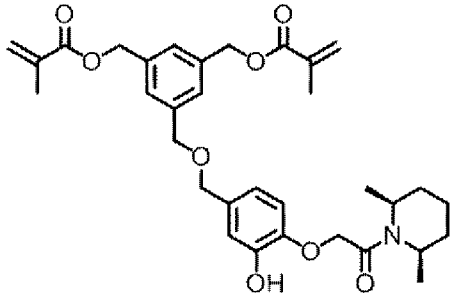

M-5

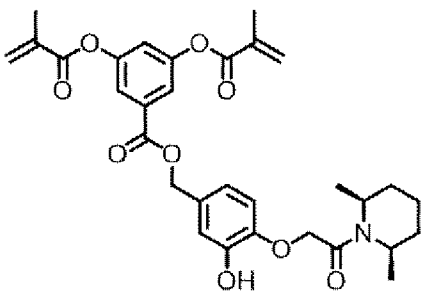

M-6


M-7

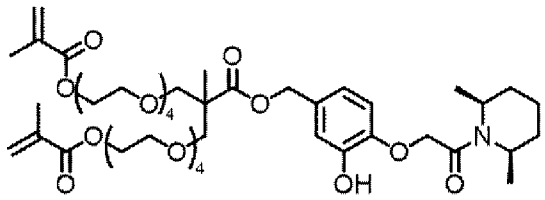

M-8


M-9

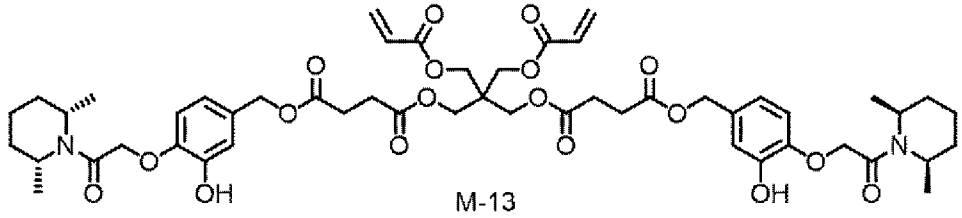

M-10


M-11

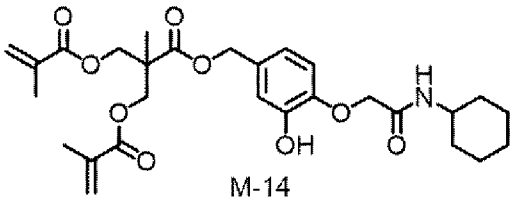
[化學式 43]



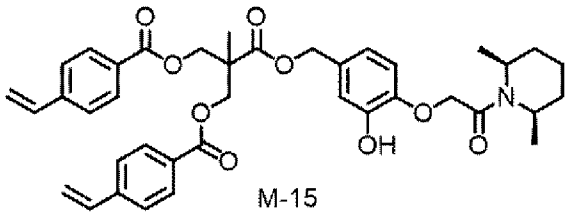
M-12



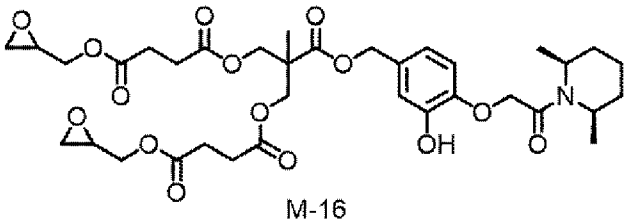
M-13



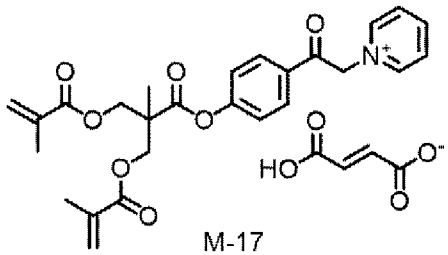
M-14



M-15



M-16



M-17

【0328】 -M-2 的合成-

在燒瓶中，在 0°C攪拌順式-2,6-二甲基哌啶 22.4g （198.2 mmol）、二氯甲烷 187.6g （0.7M（mol/L））後，向其中滴加了溴乙醯溴 20.0g （99.1 mmol）。滴加結束後，將溶液升溫至室溫，在室溫下攪拌 2 小時後，向水 250mL 中添加反應溶液。攪拌 15 分鐘後，分液回收有機層，用水 100mL 分液洗淨了 2 次。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 21.6g 固體的 M-2-A（產率 93%）。M-2-A 不進一步純化，使用於下一步反應。M-2-A 的物性值如下。

^{1}H-NMR（400MHz，DMSO-d6）δ=4.51（bs，1H），4.30-3.91（m，3H），1.84-1.73（m，1H），1.73-1.47（m，4H），1.46-1.39（m，1H），1.39-1.06（m，

6H）·

在燒瓶中，在室溫下攪拌香草醇 24.9g （161.7 mmol）、乙腈 253.0g（0.5M）後，向其中添加了碳酸鉀 26.8g（194.0 mmol）。在添加 M-2-A 37.9g（161.7 mmol）後，將溶液升溫至 75℃，升溫後攪拌了 6 小時。在空冷至室溫後，藉由減壓過濾去除固體，減壓蒸餾去除濾液，藉此得到了固體的粗純化體。添加並溶解乙酸乙酯 500mL 後，用 1N（1mol/L） HCl 水溶液 240mL 分液洗淨 1 次，進一步用水 240mL 對有機層進行了 3 次分液洗淨。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了油狀的粗純化體。藉由矽膠管柱層析法進行純化（己烷/乙酸乙酯洗提液=1/1），減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 26.5g 固體的 M-2-B（產率 53%）。M-2-B 的物性值如下。

^{1}H-NMR （ 400MHz,DMSO-d6 ） δ=6.93 （ d,1H,J=1.2Hz ） ,6.81-6.76（m,2H）,5.07（t,1H,J=5.8Hz）,4.81（bs,1H）,4.65（bs,1H）,4.53（bs,1H）,4.41（d,2H,J=5.7Hz）,4.13（bs,1H）,3.76（s,3H）,1.86-1.75（m,1H）,1.75-1.48（m,4H）,1.47-1.40（m,1H）,1.40-1.04（m,6H）.

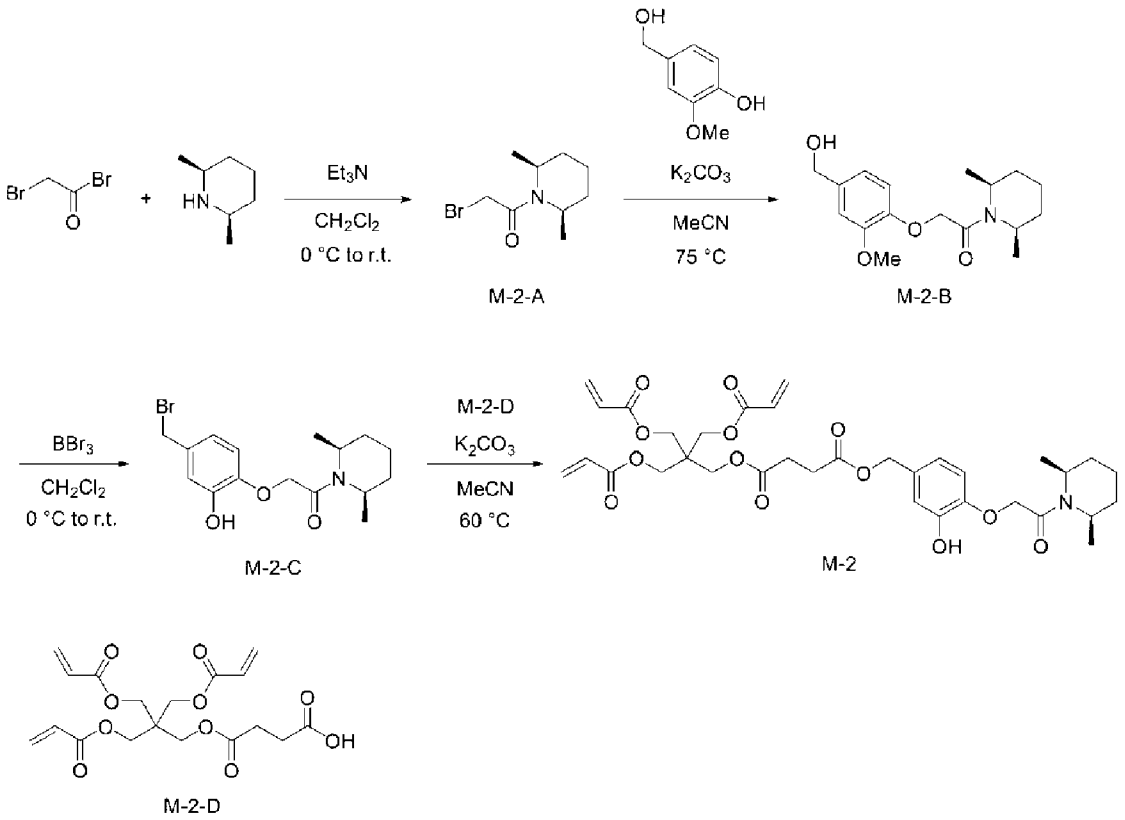
在燒瓶中，在 0℃攪拌 M-2-B 12.0g（39.0 mmol）、二氯甲烷 51.7g（1M）後，向其中滴加三溴化硼的二氯甲烷溶液 156mL （1M、156.0 mmol）。滴加後，將溶液升溫至室溫，升溫後攪拌了 3 小時。向水 500mL 中添加反應溶液，添加甲醇 47.0g 後，攪拌了 1 小時。添加二氯甲烷 250g，藉由分液回收有機層，用水 200mL 分液洗淨了 2 次。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 13.6g 固體的 M-2-C（產率 98%）。M-2-C 的物性值如下。

^{1}H-NMR（400MHz,$CDCl_3$）δ=9.95（s,1H）,7.01（d,1H,J=2.2Hz）,6.94（d,1H,J=8.2Hz）,6.82（dd,1H,J=8.2,2.2Hz）,4.75（b,3H,J=7.6Hz）,4.42（s,2H）,3.75（bs,1H）,1.88-1.77（m,1H）,1.77-1.57（m,4H）,1.56-1.49（m,1H）,1.41-1.15（m,6H）.

在燒瓶中加入 TEMPO（2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基）0.037mg、M-2-C 30.0g （16.8 mmol）、M-2-D 6.7g （16.8 mmol）、乙腈 41.9g （0.2M），在室溫下攪拌後，向其中添加碳酸鉀 3.5g（25.3 mmol）。將溶液升溫至 60℃，升溫後攪拌了 6 小時。在空冷至室溫後，藉由減壓過濾去除固體，減壓蒸餾去除濾液，藉此得到了油狀的粗純化體。添加並溶解乙酸乙酯 200g 後，用將碳酸氫鈉 2.1g 溶解於水 200mL 中而得之水溶液分液洗淨 2 次，進一步用水 200mL 對有機層進行了 1 次分液洗淨。用硫酸鈉對有機層進行乾燥，減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了油狀的粗純化體。藉由矽膠管柱層析法進行純化（己烷/乙酸乙酯洗提液=2/1，目標產物為己烷/乙酸乙酯=1/1，Rf=0.38），減壓蒸餾去除溶劑，藉此得到了 3.7g 油狀的 M-2（產率 33%）。M-2 的物性值如下。

^{1}H-NMR（400MHz,DMSO-d6）δ=9.58（s,1H）,6.87（d,1H,J=8.2Hz）,6.79（d,1H,J=2.0Hz）,6.72（dd,1H,J=8.2,2.0Hz）,6.35（dd,3H,J=17.2,1.4Hz）,6.16（dd,3H,J=17.3,10.4Hz）,5.97（dd,3H,J=10.4,1.4Hz）,5.05-4.83（m,3H）,4.83-4.63（m,1H）,4.55（bs,1H）,4.23（s,6H）,4.18（s,2H）,4.03（bs,1H）,2.59（s,4H）,1.85-1.71（m,1H）,1.71-1.48（m,4H）,1.48-1.37（m,1H）,1.37-1.06（m,6H）.

[化學式 44]



【0329】 -M-1、M-3～M-17 的合成-

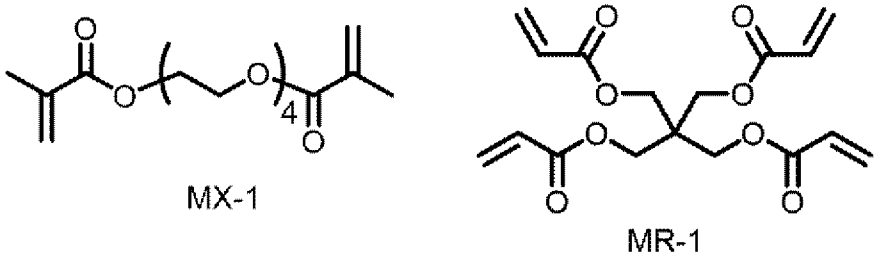
藉由與上述 M-2 的合成相同的方法，合成了 M-1、M-3～M-17。

【0330】 〔聚合性化合物〕

・MX-1：下述結構的化合物。括弧的下標表示重複數。

・MR-1：下述結構的化合物

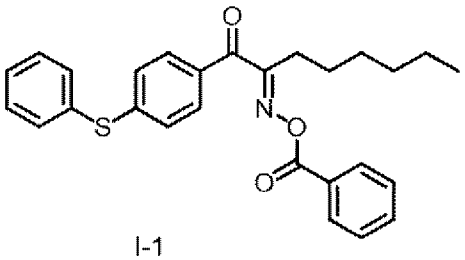
[化學式 45]

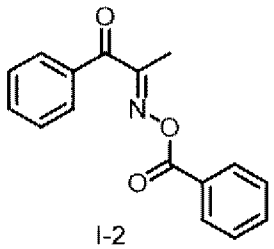


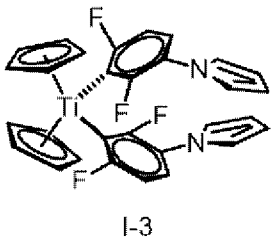
【0331】 〔光聚合起始劑〕

・I-1～I-5：下述結構的化合物

[化學式 46]


I-1

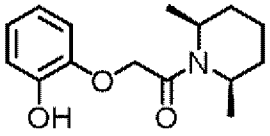

I-2

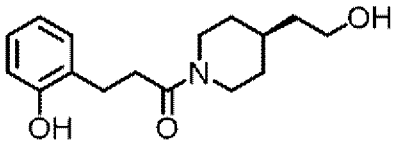

I-3

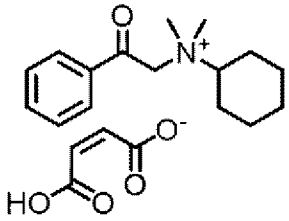
【0332】 〔鹼產生劑〕

・A-1～A-3：下述結構的化合物

[化學式 47]


A-1

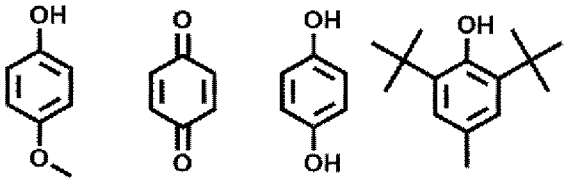

A-2


A-3

【0333】 〔聚合抑制劑〕

・B-1～B-4：下述結構的化合物

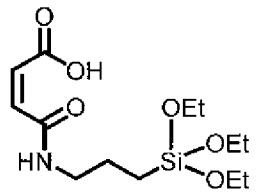
[化學式 48]


B-1 B-2 B-3 B-4

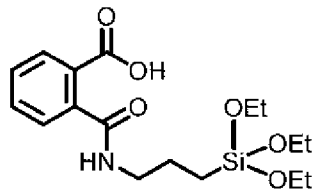
【0334】 〔矽烷偶合劑（金屬接著性改良劑）〕

・C-1～C-3：下述結構的化合物。下述式中，Et 表示乙基。

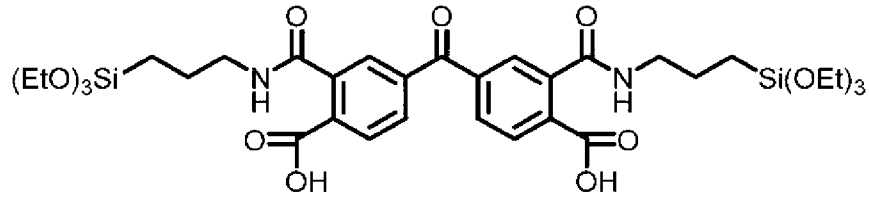
[化學式 49]



C-1



C-2

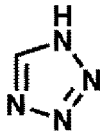


C-3

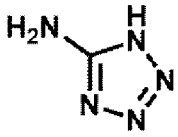
【0335】 〔遷移抑制劑〕

・D-1～D-4：下述結構的化合物

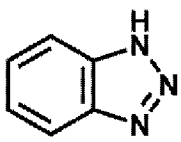
[化學式 50]



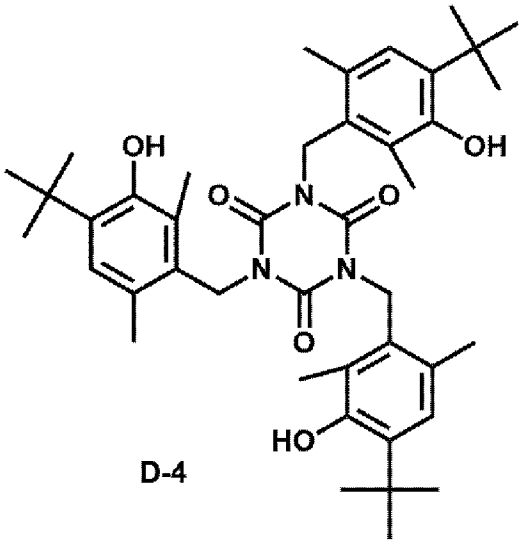
D-1



D-2



D-3

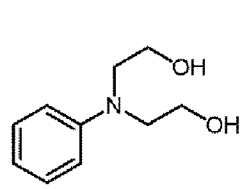


D-4

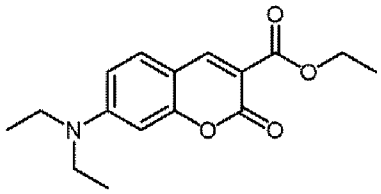
【0336】 〔添加劑〕

・E-1～E-6：下述結構的化合物

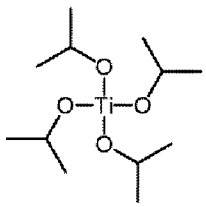
[化學式 51]



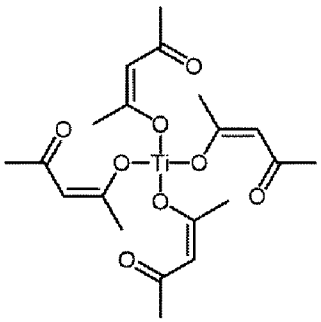
E-1



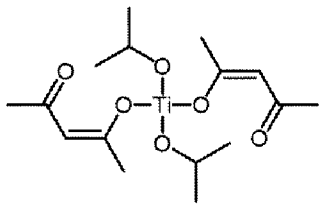
E-2



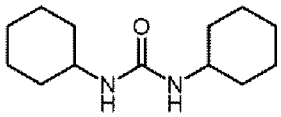
E-3



E-4



E-5



E-6

【0337】 〔溶劑〕

・NMP：N-甲基-2-吡咯啶酮

・EL：乳酸乙酯

・DMSO：二甲基亞碸

・GBL：γ-丁內酯

【0338】 ＜評價＞

【0339】 〔斷裂伸長率的評價〕

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

將所得到之形成有樹脂層之矽晶圓在加熱板上，在 100°C乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上得到了表的“膜厚（μm）”欄中記載之厚度且均勻的厚度的樹脂組成物層。

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

行曝光。

在曝光條件欄中記載有“M”之例子中，使用步進機作為光源進行了曝光。

在曝光條件欄中記載有“D”之例子中，使用直接曝光裝置（ADTEC DE-6UH III）作為光源進行了曝光。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，將上述曝光後的樹脂組成物層在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”欄中記載之溫度後，在表的“硬化時間（min）”期間維持上述溫度。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），將各例中得到之樹脂膜在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到 230℃後，在表的“硬化時間（min）”期間維持上述溫度。

將硬化後的樹脂組成物層（硬化物）浸漬於 4.9 質量%氫氟酸水溶液中，從矽晶圓剝離了硬化物。使用沖裁機對剝離之硬化物進行沖裁，製作了試樣寬度 3mm、試樣長度 30mm 的試驗片。使用拉伸試驗機（Tensilon），在十字頭速度 300mm/分鐘、25℃、65%RH（相對濕度）的環境下，遵照 JIS-K6251 測量了所得到之試驗片的長度方向的伸長率。測量實施各 5 次，使用 5 次測量中的試驗片斷裂時的伸長率（斷裂伸長率）的算術平均值作為指標值。

評價按照下述評價基準進行，將評價結果記載於表的“斷裂伸長率”欄中。可以說指標值愈大，硬化物的膜強度愈優異。

-評價基準-

A：上述指標值為 65%以上。

B：上述指標值為 60%以上且小於 65%。

C：上述指標值為 55%以上且小於 60%。

D：上述指標值小於 55%。

【0340】〔耐藥品性的評價〕

在各實施例或比較例中，藉由旋塗法將所製備之樹脂組成物或比較用組成物塗布於矽晶圓上。將上述矽晶圓在加熱板上，在 100℃乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上形成了表的“膜厚（μm）”欄中記載之厚度且均勻的厚度的樹脂組成物層。

在顯影條件中記載為“負”，曝光條件中記載為“M”之例子中，使用步進機對矽晶圓上的樹脂組成物層進行了曝光。不使用光罩，而使用表中的“曝光波長（nm）”中記載之波長的光對感光膜的整個面進行了曝光。曝光量為 500mJ/cm^2。

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

在顯影條件中記載有“正”之例子中，未進行曝光。

接著，在“硬化溫度（℃）”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，將各實施例或比較例中得到之樹脂膜（樹脂組成物層）在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”中記載之溫度後，在“硬化時間（min）”中記載之時間維持該溫度，形成了硬化膜。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），將各例中得到之樹脂膜在氮氣環境

下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到 230℃後，在“硬化時間（min）”中記載之時間維持該溫度，形成了硬化膜。

將所得到之硬化膜在下述條件下浸漬於下述藥品中，計算了溶解速度。

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

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

對於所得到之溶解速度的值，按照下述評價基準進行評價，將評價結果記載於“耐藥品性”欄中。可以說溶解速度愈小，耐藥品性愈優異。

-評價基準-

A：溶解速度小於 250nm/分鐘。

B：溶解速度為 250nm/分鐘以上且小於 500nm/分鐘。

C：溶解速度為 500nm/分鐘以上且小於 750nm/分鐘。

D：溶解速度為 750nm/分鐘以上。

【0341】 〔與銅基板的密接性的評價〕

藉由旋塗法將在各實施例及比較例中製備之樹脂組成物或比較用組成物分別以層狀適用於銅基板上，形成了樹脂組成物層或比較用組成物層。在加熱板上將所得到之形成有樹脂組成物層或比較用組成物層之銅基板在 100℃乾燥 5 分鐘，在銅基板上形成了表的“膜厚（μm）”欄中記載之膜厚且厚度均勻的樹脂組成物層或比較用組成物層。以 500mJ/cm^2 的曝光能量，在表的“顯影條件”欄中記載為“負”之例子中使用形成有 100μm 見方的正方形的非遮罩部之光罩，在表的“顯影條件”欄中記載為“正”之例子中使用形成有

100μm 見方的正方形的遮罩部之光罩，藉由表的“曝光波長（nm）”欄中記載之曝光波長（nm）的光對銅基板上的樹脂組成物層或比較用組成物層進行了曝光。

在曝光條件欄中記載有“M”之例子中，使用步進機作為光源進行了曝光。

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

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

在“硬化溫度”欄中記載有數值之例子中，使用加熱板，將上述曝光後的樹脂組成物層在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到表的“硬化溫度（℃）”欄中記載之溫度後，在表的“硬化時間（min）”的時間維持上述溫度。

在“硬化溫度（℃）”欄中記載有“IR”之例子中，使用紅外線燈加熱裝置（ADVANCE RIKO, Inc.製造，RTP-6），將各實施例中得到之樹脂膜在氮氣環境下以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，在達到 230℃後，在表的“硬化時間（min）”的時間維持上述溫度。

對於銅基板上的 100μm 見方的正方形的樹脂層，在 25℃、65%相對濕度（RH）的環境下，使用黏結強度試驗機（XYZTEC 公司製造，CondorSigma）測量了剪切力，按照下述評價基準進行了評價。將評價結果記載於表的“銅基板密接性”欄中。可以說，剪切力愈大，硬化膜的金屬密接性（銅密接性）

愈優異。

-評價基準-

A：剪切力大於 30gf。

B：剪切力大於 25gf 且為 30gf 以下。

C：剪切力為 25gf 以下。

又，1gf 為 0.00980665N。

【0342】 由以上結果可知，由本發明的樹脂組成物形成之硬化物的斷裂伸長率優異。

比較例 1 之比較用組成物不含有特定化合物。可知關於這樣的比較用組成物，所得到之硬化物的斷裂伸長率差。

【0343】 ＜實施例 101＞

藉由旋塗法將在實施例 1 中使用之樹脂組成物以層狀適用於表面形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層的表面上，在 100℃乾燥 5 分鐘，形成膜厚 20μm 的感光膜後，使用步進機（Nikon Corporation 製造，NSR1505 i6）進行了曝光。經由遮罩（圖案為 1:1 線和空間，且線寬度為 10μm 之二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。上述曝光後，用環戊酮顯影 2 分鐘，用 PGMEA 沖洗 30 秒鐘，得到了層的圖案。

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

又，使用該再配線層用層間絕緣膜製造半導體元件時，確認到毫無問題地動作。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

鹼產生劑，具有藉由光、熱、酸及鹼的至少一種的作用產生鹼性化合物之結構、以及 2 個以上的聚合性基；及

光聚合起始劑。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑含有選自由醯胺基、胺甲酸酯基、脲基及四級銨基組成的群組中之至少一個以上的基。

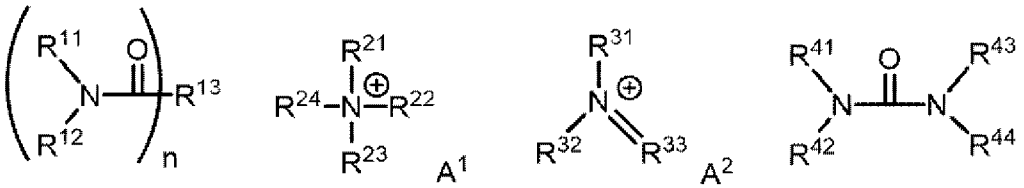
【請求項 3】

一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（1-1）～式（1-4）中的任一個表示之鹼產生劑；及

光聚合起始劑，



(1-1)　(1-2)　(1-3)　(1-4)

式（1-1）中，R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{11} 及 R^{12} 可以鍵結而形成環結構，n 表示 1 以上的整數，R^{13} 表示 1 價有機基，滿足下述條件 1 及條件 2 的至少 1 個，

條件 1：n 個 R^{11} 及 n 個 R^{12} 具有合計 2 個以上的聚合性基

條件 2：R^{13} 具有合計 2 個以上的聚合性基

式（1-2）中，R^{21}～R^{24} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{21}～R^{24} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{21}～R^{24} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^1 表示相對陰離子，

式（1-3）中，R^{31}～R^{33} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{31}～R^{33} 具有合計 2 個以上的聚合性基，R^{31}～R^{33} 的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，A^2 表示相對陰離子，

式（1-4）中，R^{41}、R^{42}、R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^{41} 及 R^{42} 可以鍵結而形成環結構，R^{43} 及 R^{44} 可以鍵結而形成環結構，R^{41}～R^{44} 具有合計 2 個以上的聚合性基。

【請求項 4】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

由前述鹼產生劑產生之鹼性化合物不具有聚合性基。

【請求項 5】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑中所含有之聚合性基為加成聚合性的聚合性基或開環聚合性的聚合性基。

【請求項 6】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑中所含有之聚合性基為具有乙烯性不飽和鍵之基。

【請求項 7】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑中所含有之聚合性基為（甲基）丙烯醯氧基。

【請求項 8】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述鹼產生劑為非離子性化合物。

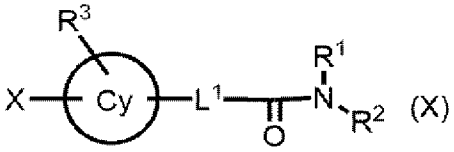
【請求項 9】

一種樹脂組成物，其含有：

環化樹脂的前驅物；

由下述式（X）表示之化合物；及

光聚合起始劑，



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。

【請求項 10】

如請求項 1 至請求項 3、及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述環化樹脂的前驅物為聚醯亞胺前驅物。

【請求項 11】

如請求項 1 至請求項 3、及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物，其中

前述環化樹脂的前驅物具有聚合性基。

【請求項 12】

如請求項 1 至請求項 3、及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 13】

一種硬化物，其使請求項 1 至請求項 3、及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

【請求項 14】

一種積層體，其包含 2 層以上的由請求項 13 所述之硬化物形成之層，且在由前述硬化物形成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

【請求項 15】

一種硬化物之製造方法，其包括將請求項 1 至請求項 3、及請求項 9 之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上來形成膜之膜形成步驟。

【請求項 16】

如請求項 15 所述之硬化物之製造方法，其包括選擇性地對前述膜進行曝光之曝光步驟及使用顯影液對前述膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

【請求項 17】

如請求項 15 所述之硬化物之製造方法，其包括在 50℃～450℃對前述膜進行加熱之加熱步驟。

【請求項 18】

一種積層體之製造方法，其包括請求項 15 所述之硬化物之製造方法。

【請求項 19】

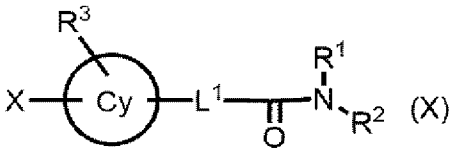
一種半導體元件之製造方法，其包括請求項 15 所述之硬化物之製造方法。

【請求項 20】

一種半導體元件，其包含請求項 13 所述之硬化物。

【請求項 21】

一種化合物，其由下述式（X）表示，



式（X）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示 1 價有機基，R^1 及 R^2 可以鍵結而形成環結構，L^1 表示 2 價連結基，X 表示羥基或羧基，Cy 表示環結構，R^3 表示含有具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之基之結構。