202311304

(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 202311304 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：111122448 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 06 月 16 日

(51)Int. Cl.： *C08F2/44 (2006.01)* *C08G73/12 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01) *G03F7/027 (2006.01)*
G03F7/038 (2006.01) *G03F7/20 (2006.01)*
G03F7/40 (2006.01) *H01L21/02 (2006.01)*
H01L21/768 (2006.01)

(30)優先權：2021/06/18 日本 2021-101336

(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：山下広祐 YAMASHITA, KOSUKE (JP) ；中村敦 NAKAMURA, ATSUSHI (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：20 項 圖式數：2 共 216 頁

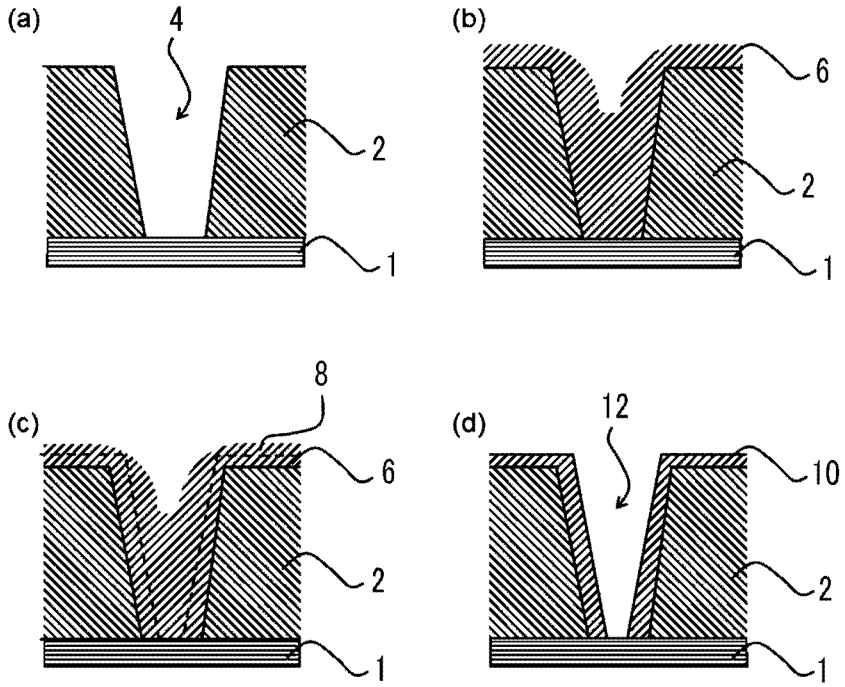
(54)名稱

永久膜之製造方法、積層體之製造方法及裝置之製造方法以及永久膜

(57)摘要

本發明提供一種永久膜之製造方法、包含上述永久膜之製造方法之積層體之製造方法及包含上述永久膜之製造方法或上述積層體之製造方法之裝置之製造方法以及藉由上述永久膜之製造方法而獲得之永久膜，該永久膜之製造方法包括使用第 1 樹脂組成物而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟、在上述第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟以及形成第 2 圖案之步驟，並且上述第 2 樹脂組成物包含填料。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:基材

2:第 1 圖案

4:圖案之間的區域

6:第 2 樹脂組成物層

8:第 2 樹脂組成物層被去除之區域

10:第 2 圖案

12:複合圖案的圖案之間的區域

【發明摘要】

【中文發明名稱】永久膜之製造方法、積層體之製造方法及裝置之製造方法以及永久膜

【中文】

本發明提供一種永久膜之製造方法、包含上述永久膜之製造方法之積層體之製造方法及包含上述永久膜之製造方法或上述積層體之製造方法之裝置之製造方法以及藉由上述永久膜之製造方法而獲得之永久膜，該永久膜之製造方法包括使用第1樹脂組成物而獲得具有第1圖案之基材之步驟、在上述第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟以及形成第 2 圖案之步驟，並且上述第 2 樹脂組成物包含填料。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

1:基材

2:第 1 圖案

4:圖案之間的區域

6:第 2 樹脂組成物層

8:第 2 樹脂組成物層被去除之區域

10:第 2 圖案

12:複合圖案的圖案之間的區域

【發明說明書】

【中文發明名稱】永久膜之製造方法、積層體之製造方法及裝置之製造方法以及永久膜

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種永久膜之製造方法、積層體之製造方法及裝置之製造方法以及永久膜。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著半導體元件等的微細化，正在探討各種在製造半導體元件時用於藉由微影等而形成圖案的樹脂組成物或使用上述樹脂組成物而形成圖案之方法等。

例如，在專利文獻 1 中，記載有一種含有填料之分散溶液，其特徵為，使用聚醯亞胺前驅物溶液組成物使填料分散於溶劑中。

在專利文獻 2 中，記載有一種方法，其在半導體基板上形成低介電係數有機層，其特徵為在初始硬化步驟的 0～3 個月之前執行之、用於從低介電係數有機層去除水的最終氮步驟，該方法包括：形成金屬相互連接結構作為下層之步驟；對上述低介電係數有機層執行上述初始效果步驟之步驟；及執行上述最後的氮步驟而從上述低介電係數有機層去除水之步驟。

【0003】 [專利文獻 1]國際公開第 2011/001949 號

[專利文獻 2]美國專利第 6403464 號說明書

【0004】 在製造裝置等時，在使用樹脂組成物形成圖案狀的永久膜時，

有時對所獲得之永久膜要求和與其接觸而形成之金屬的密接性優異。

【發明內容】

本發明的目的為，提供一種可以獲得在長時間之後與金屬的密接性優異之永久膜之永久膜之製造方法、包含上述永久膜之製造方法之積層體之製造方法及包含上述永久膜之製造方法或上述積層體之製造方法之裝置之製造方法以及藉由上述永久膜之製造方法而獲得之永久膜。

【0005】 將本發明的代表性實施態樣的例子示於以下。

＜1＞一種永久膜之製造方法，其係包括：

使用第 1 樹脂組成物，將第 1 樹脂組成物層形成於基材上而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟；

在具有上述第 1 圖案之基材上賦予第 2 樹脂組成物而在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟；及

去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接觸之第 2 圖案之步驟，

上述第 2 樹脂組成物包含填料。

＜2＞如＜1＞所述之永久膜之製造方法，其中，由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案中之圖案之間的區域窄於上述第 1 圖案中之圖案之間的區域。

＜3＞如＜1＞或＜2＞所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物中所包含之上述填料為選自包括二氧化矽、石英、玻璃、陶瓷、氟樹脂及液晶聚合物之群組中的至少 1 種填料。

<4>如<1>至<3>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物中所包含之上述填料為選自包括中空粒子及多孔質粒子之群組中的至少 1 種填料。

<5>如<1>至<4>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述填料的介電損耗正切為 0.01 以下。

<6>如<1>至<5>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 1 樹脂組成物為負型感光性樹脂組成物。

<7>如<1>至<6>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，獲得具有上述第 1 圖案之基材之步驟為選擇性地曝光上述第 1 樹脂組成物層之後，藉由溶劑顯影進行顯影之步驟。

<8>如<1>至<7>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，形成上述第 2 圖案之步驟為藉由溶劑顯影去除上述第 2 樹脂組成物層的一部分之步驟。

<9>如<1>至<8>之任一項所述之永久膜之製造方法，其係在形成上述第 2 樹脂組成物層之步驟之後且在形成上述第 2 圖案之步驟之前，進一步包括對上述第 1 圖案及上述第 2 樹脂組成物層進行加熱之步驟。

<10>如<1>至<9>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物包含熱聚合起始劑。

<11>如<1>至<10>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物包含具有聚合性基之樹脂。

<12>如<1>至<11>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅

物。

＜13＞如＜1＞至＜12＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物。

＜14＞如＜1＞至＜13＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物包含具有芳香族基之聚合性化合物作為聚合性化合物。

＜15＞如＜1＞至＜14＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，所獲得之永久膜包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑。

＜16＞如＜1＞至＜15＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 圖案的熱膨脹係數與第 1 圖案的熱膨脹係數之比例為 60%以下。

＜17＞如＜1＞至＜16＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 1 圖案包含孔圖案及溝槽圖案中的至少一者。

＜18＞一種積層體之製造方法，其係包括＜1＞至＜17＞之任一項所述之永久膜之製造方法。

＜19＞一種裝置之製造方法，其係包括＜1＞至＜17＞之任一項所述之永久膜之製造方法或＜18＞所述之積層體之製造方法。

＜20＞一種永久膜，其係藉由＜1＞至＜17＞之任一項所述之永久膜之製造方法而獲得。

[發明效果]

【0006】 依據本發明，提供一種可以獲得在長時間之後與金屬的密接性優異之永久膜之永久膜之製造方法、包含上述永久膜之製造方法之積層體之製造方法及包含上述永久膜之製造方法或上述積層體之製造方法之裝

置之製造方法以及藉由上述永久膜之製造方法而獲得之永久膜。

【圖式簡單說明】

【0007】 圖 1 係表示本發明的永久膜之製造方法的一例之概略圖。

圖 2 係用於偏壓 HAST 試驗中之試驗載具的概略剖面圖。

【實施方式】

【0008】 以下，對本發明的主要實施形態進行說明。然而，本發明並不限於所明示之實施形態。

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

在本說明書中，“步驟”這一用語不僅表示獨立之步驟，只要能夠實現該步驟所預期之作用，則亦表示包括無法與其他步驟明確區分之步驟。

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

在本說明書中，除非另有特別說明，則“曝光”不僅包括利用光之曝光，而且還包括利用電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為用於曝光之光，可以舉出水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光）、X 射線、電子束等光化射線或放射線。

在本說明書中，“（甲基）丙烯酸酯”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，總固體成分是指組成物的所有成分中除了溶劑以外之成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度為除了溶劑以外之其他成分相對於組成物的總質量之質量百分率。

在本說明書中，除非另有特別說明，則重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為使用凝膠滲透層析（GPC）法進行測定之值，並且被定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，關於重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn），例如能夠藉由使用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製），並將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000（以上為 TOSOH CORPORATION 製）串聯連接而用作管柱來求出。除非另有特別說明，則該等分子量為使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液進行測定者。其中，在溶解性低的情況等 THF 不適合作為洗提液的情況下，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，除非另有特別說明，則 GPC 測定中之檢測為使用 UV 線（紫外線）的波長 254nm 檢測器者。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，記載為“上”或“下”時，只要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，亦可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步夾有第 3 層或要素，

並且成為基準之層與上述其他層無需接觸。又，除非另有特別說明，則將對於基材逐漸堆疊層之方向稱為“上”，或者，在具有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”，將其相反方向稱為“下”。再者，該種上下方向的設定係為了便於說明本說明書，在實際態樣中，本說明書中之“上”方向亦可以與鉛直朝上不同。

在本說明書中，除非另有特別說明，則作為組成物中所包含之各成分，組成物亦可以包含與該成分對應之 2 種以上的化合物。又，除非另有特別說明，則組成物中之各成分的含量表示與該成分對應之所有化合物的合計含量。

在本說明書中，除非另有特別說明，則溫度為 23℃，氣壓為 101,325Pa（1 氣壓），相對濕度為 50%RH。

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0009】 （永久膜之製造方法）

本發明的永久膜之製造方法包括：使用第 1 樹脂組成物，將第 1 樹脂組成物層形成於基材上而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟；在具有上述第 1 圖案之基材上賦予第 2 樹脂組成物而在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟；及去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接觸之第 2 圖案之步驟，上述第 2 樹脂組成物包含填料。

【0010】 依據該種製造方法，至少與第 1 圖案接觸而形成包含填料之第 2 圖案。

認為與不包含填料之圖案相比，該包含填料之第 2 圖案的 CTE（熱膨

脹係數）更接近金屬（例如，Cu 電極）的 CTE。

如此，在藉由第 1 圖案及第 2 圖案而形成之複合圖案中，在第 1 圖案與金屬之間包含 CTE 接近金屬的第 2 圖案。其結果，推測為如下：由熱等引起之第 2 圖案的變形與金屬的變形的差異變小，因此即使經過長時間之後亦能夠抑制金屬與複合圖案的剝離。

其中，在本發明中，將即使經過長時間之後在金屬與圖案之間亦不易產生剝離的情況亦稱為“圖案的可靠性高”。

【0011】 又，認為在第 1 圖案不包含填料或者第 1 圖案中之填料的含有率小於第 2 圖案中之填料的含有率的情況下，第 1 圖案本身的伸長率比包含填料時的圖案增大。因此，認為在形成上述複合圖案並封裝時，第 1 圖案作為力學應力的緩和材料而發揮作用。亦即，例如在裝置中，能夠兼顧基於上述第 2 圖案之密接性的提高和基於上述第 1 圖案之力學應力的緩和這 2 種效果。

【0012】 進而，在使用樹脂組成物而形成例如半導體元件等裝置中所包括之圖案狀的永久膜時，存在欲使所獲得之圖案的形狀微細化（例如，欲形成微細的孔圖案或微細的溝槽圖案等）等要求。

以往，藉由將樹脂組成物以圖案狀進行曝光及顯影或在樹脂組成物上形成光阻圖案而將光阻圖案作為遮罩進行樹脂組成物的蝕刻等的方法來形成樹脂組成物的圖案，但是由於所使用之材料的特性、曝光中所使用之曝光波長的限制等，圖案的微細化存在極限。

在本發明中，例如亦能夠設為由第 1 圖案和第 2 圖案形成之複合圖案中之圖案之間的區域窄於第 1 圖案中之圖案之間的區域等態樣。依據該種

態樣，與僅形成第 1 圖案之情況相比，能夠形成圖案之間的尺寸小的微細的圖案。

亦即，依據上述態樣，例如能夠減小孔圖案、溝槽圖案等的極限尺寸。

又，除了上述圖案之間的尺寸變小以外，圖案本身的厚度亦能夠比僅形成第 1 圖案之情況增加。因此，亦能夠增大圖案的縱橫比。

【0013】 另外，隨著圖案的微細化、裝置的高積體化、高頻率化、小型化等，為了抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低、傳播延遲的降低等，要求永久膜（例如，層間絕緣膜）的低介電係數化。

在採用使用相對介電係數低的填料作為本發明中之第 2 樹脂組成物中之填料等態樣之情況下，亦能夠使永久膜（複合圖案）中之第 2 圖案低介電係數化。其結果，推測為如下：由於永久膜的介電係數變低，因此亦能夠實現傳播延遲的降低，並且藉由永久膜的低介電化，亦能夠抑制金屬離子從配線等中之金屬向永久膜的流入（遷移），從而亦能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低。

【0014】 另外，藉由使第 1 樹脂組成物包含具有聚合性基之樹脂，並且使第 2 樹脂組成物包含具有聚合性基之成分（具有聚合性基之樹脂、聚合性化合物等），亦能夠提高圖案的可靠性。在上述態樣中，認為使用包含相同的樹脂之樹脂組成物作為第 1 樹脂組成物和第 2 樹脂組成物亦有助於提高可靠性。

【0015】 其中，在專利文獻 1 及專利文獻 2 中，對如下態樣沒有記載：包括在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟、以及去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接

觸之第 2 圖案之步驟，上述第 2 樹脂組成物包含填料。

【0016】 將本發明的永久膜之製造方法的一例示於圖 1 中。

圖 1（a）示出在基材 1 上具有第 1 圖案 2 之基材的一例。

在圖 1（a）中，在基材 1 上形成有第 1 圖案 2，並且在 2 個第 1 圖案之間形成有圖案之間的區域 4（不存在圖案的區域）。

圖 1（b）示出在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中形成有第 2 樹脂組成物層之狀態的一例。

在圖 1（b）中，第 2 樹脂組成物層 6 形成於第 1 圖案 2 上及圖案之間的區域 4 中。

在圖 1（b）中，在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域這兩者中形成有第 2 樹脂組成物層，但是在本發明中，只要在第 1 圖案 2 上及第 1 圖案 2 之間的區域 4 中的至少一者中形成有第 2 樹脂組成物層即可。

圖 1（c）示出在去除示於圖 1（b）中之第 2 樹脂組成物層的一部分時，第 2 樹脂組成物層被去除之區域 8。存在於圖 1（c）中之虛線的外側（和第 2 樹脂組成物層 6 與第 1 圖案 2 接觸之一側相反的一側）之區域為被去除之區域 8。對去除方法將進行後述。

圖 1（d）示出第 2 樹脂組成物層的一部分被去除之狀態的一例。

圖 1（c）中之上述區域 8 被去除，在圖 1（d）中形成有由第 1 圖案 2 及第 2 圖案 10 形成之複合圖案。

在圖 1（d）中，為了方便，區分記載第 1 圖案 2 和第 2 圖案 10，但是它們可以藉由各圖案中所包含之成分的共價鍵等而形成為一體。

在如此形成之複合圖案的圖案之間的區域 12 或複合圖案上形成有金屬

層之情況下，金屬層與複合圖案中之第 2 圖案 10 接觸。該第 2 圖案 10 包含填料，因此認為與第 1 圖案 2 的 CTE 相比，第 2 圖案 10 的 CTE（熱膨脹係數）更接近金屬（例如，Cu 電極）的 CTE。

因此，如上所述，推測為如下：即使經過長時間之後亦能夠抑制金屬與複合圖案的剝離。

又，在該種態樣中，圖 1（d）中之複合圖案的圖案之間的區域 12 窄於圖 1（a）中之圖案之間的區域 4。

如此，依據本發明的永久膜之製造方法，與僅由第 1 圖案形成圖案之情況相比，亦能夠使圖案之間的區域變窄。亦即，能夠形成微細的圖案。

以下，對本發明的永久膜之製造方法中所包括之各步驟進行詳細說明。

【0017】 ＜第 1 圖案形成步驟＞

本發明的永久膜之製造方法包括使用第 1 樹脂組成物，將第 1 樹脂組成物層形成於基材上而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟（亦稱為“第 1 圖案形成步驟”。）。

對第 1 樹脂組成物的詳細內容將進行後述。

第 1 圖案形成步驟包括將第 1 樹脂組成物適用於基材上而形成第 1 樹脂組成物層之第 1 層形成步驟為較佳。

又，第 1 圖案形成步驟包括上述第 1 層形成步驟、選擇性地曝光藉由第 1 層形成步驟而形成之層之第 1 曝光步驟及使用顯影液對藉由第 1 曝光步驟進行曝光之層進行顯影而形成圖案之第 1 顯影步驟為更佳。

其中，獲得具有第 1 圖案之基材之步驟為選擇性地曝光上述第 1 樹脂

組成物層之後，藉由溶劑顯影進行顯影之步驟為較佳。溶劑顯影是指使用了後述包含有機溶劑之顯影液作為顯影液之顯影。

亦即，第 1 樹脂組成物層為供於曝光及顯影中之感光層為較佳，供於曝光及使用了包含有機溶劑之顯影液之顯影中之感光層為較佳。

又，第 1 樹脂組成物層可以為供於正型顯影中之感光層（以下，亦稱為“正型感光層”。），亦可以為供於負型顯影中之感光層，但是供於負型顯影中之感光層（以下，亦稱為“負型感光層”。）為更佳。

在本發明中，負型顯影是指藉由顯影而去除非曝光部之顯影，正型顯影是指藉由顯影而去除曝光部之顯影。

又，第 1 圖案形成步驟包括上述第 1 層形成步驟、上述第 1 曝光步驟、上述第 1 顯影步驟、以及對藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案進行加熱之第 1 加熱步驟及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行曝光之第 1 顯影後曝光步驟中的至少一者為特佳。

【0018】 又，第 1 圖案包含孔圖案（例如，Via 圖案）及溝槽圖案中的至少一者為較佳。

作為孔圖案，例如可以舉出直徑為 0.5～100μm 的孔圖案，直徑為 3～50μm 的孔圖案為較佳。又，孔的形狀並無特別限定，例如可以舉出從上面觀察之形狀為圓形之孔圖案。在為上述圓形之情況下，上述孔圖案的直徑表示上述圓的直徑，在上述形狀不是圓形的情況下，上述孔圖案的直徑表示從上面觀察孔圖案之形狀的等效圓直徑（在具有一定面積之形狀中，與其面積相同的面積的圓的直徑）。

作為溝槽圖案，例如可以舉出溝槽寬度 0.5～100μm 的溝槽圖案，溝槽

寬度為 3～50μm 的溝槽圖案為較佳。

作為第 1 圖案的厚度，1～50μm 為較佳，2～20μm 為更佳，3～15μm 為進一步較佳。

【0019】 〔第 1 層形成步驟〕

本發明的永久膜之製造方法包括將第 1 樹脂組成物適用於基材上而形成層之第 1 層形成步驟為較佳。

【0020】 -基材-

基材的種類能夠依據用途適當設定，但是並無特別限制，可以舉出矽、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例如藉由電鍍或蒸鍍等而形成金屬層之基材中的任一個）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜晶體管）陣列基材、模具基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。在本發明中，尤其半導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模具基材為更佳。

又，在該等基材的表面上可以設置有由六甲基二矽氮烷（HMDS）等製成之密接層和氧化層等層。

又，基材的形狀並無特別限定，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，例如可以使用板狀、較佳為面板狀的基材（基板）。

【0021】 又，在樹脂層（例如，由樹脂組成物的硬化物形成之層）的

表面或金屬層的表面上適用第 1 樹脂組成物而形成層之情況下，樹脂層或金屬層成為基材。

【0022】 作為將第 1 樹脂組成物適用於基材上之方法，塗佈為較佳。

【0023】 作為所適用之方法，具體而言，可以例示浸塗法、氣刀塗佈法、簾式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法、噴墨法等。從層的厚度的均勻性的觀點考慮，更佳為旋塗法、狹縫塗佈法、噴塗法或噴墨法，從層的厚度的均勻性的觀點及生產率的觀點考慮，旋塗法及狹縫塗佈法為較佳。依據方法調整第 1 樹脂組成物的固體成分濃度或塗佈條件，從而能夠獲得所期望的厚度的層。又，亦能夠依據基材的形狀適當選擇塗佈方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法、噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在為旋塗法的情況下，例如能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒鐘～3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將藉由上述賦予方法預先賦予至偽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，本發明中亦能夠較佳地使用日本特開 2006-023696 號公報的 0023 段、0036～0051 段或日本特開 2006-047592 號公報的 0096～0108 段中所記載的製作方法。

又，可以進行在基材的端部中去除多餘的層的步驟。在該種步驟的例子中，可以舉出邊珠沖洗（EBR）、背面沖洗（Back rinse）等。

又，亦可以採用預濕步驟，該預濕步驟在將第 1 樹脂組成物塗佈於基材上之前，對基材塗佈各種溶劑以提高基材的潤濕性之後，塗佈第 1 樹脂

組成物。

【0024】 〔第 1 乾燥步驟〕

上述第 1 樹脂組成物層在第 1 層形成步驟之後（將第 1 樹脂組成物適用於基材上之後），為了去除溶劑，可以供於乾燥所形成之層之步驟（第 1 乾燥步驟）中。

亦即，第 1 圖案形成步驟可以包括第 1 乾燥步驟，該第 1 乾燥步驟乾燥藉由第 1 層形成步驟而形成之第 1 樹脂組成物層。

又，上述第 1 乾燥步驟在第 1 層形成步驟之後且在第 1 曝光步驟之前進行為較佳。

第 1 乾燥步驟中之第 1 樹脂組成物層的乾燥溫度為 50～150℃為較佳，70℃～130℃為更佳，90℃～110℃為進一步較佳。又，亦可以藉由減壓來進行乾燥。作為乾燥時間，可以例示 30 秒鐘～20 分鐘，1 分鐘～10 分鐘為較佳，2 分鐘～7 分鐘為更佳。

【0025】 〔第 1 曝光步驟〕

本發明的永久膜之製造方法包括第 1 曝光步驟為較佳，該第 1 曝光步驟選擇性地曝光藉由第 1 層形成步驟而形成之第 1 樹脂組成物層。

選擇性地曝光表示對層的一部分進行曝光。又，藉由選擇性地曝光，在層上形成經曝光之區域（曝光部）和未經曝光的區域（非曝光部）。

關於曝光量，只要能夠對第 1 樹脂組成物進行感光，則並無特別規定，例如以在波長 365nm 下的曝光能量換算為 50～10,000mJ/cm^2 為較佳，200～8,000mJ/cm^2 為更佳。

【0026】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當設定，240～5

50nm 為較佳。

【0027】 關於曝光波長，若以與光源的關係進行說明，則可以舉出（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 雷射的第二諧波 532nm 且第三諧波 355nm 等。在該等之中，尤其基於高壓水銀燈之曝光為較佳，其中，基於 i 射線之曝光為較佳。藉此，可以獲得尤其高的曝光靈敏度。

又，曝光的方式並無特別限定，只要為曝光第 1 樹脂組成物層的至少一部分之方式即可，但是可以舉出使用了光罩之曝光、基於雷射直接成像法之曝光等。

【0028】 〔第 1 曝光後加熱步驟〕

上述第 1 樹脂組成物層可以供於在曝光後進行加熱之步驟（第 1 曝光後加熱步驟）中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 曝光後加熱步驟，該第 1 曝光後加熱步驟加熱藉由第 1 曝光步驟進行曝光之第 1 樹脂組成物層。

第 1 曝光後加熱步驟能夠在第 1 曝光步驟之後且在第 1 顯影步驟之前進行。

第 1 曝光後加熱步驟中之加熱溫度為 50℃～140℃為較佳，60℃～120℃為更佳。

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

關於第 1 曝光後加熱步驟中之升溫速度，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為 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過程中適當變更。

作為第 1 曝光後加熱步驟中之加熱機構，並無特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，藉由在加熱時使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流過等而在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0029】 〔第 1 顯影步驟〕

曝光後的第 1 樹脂組成物層可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之第 1 顯影步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 顯影步驟，該第 1 顯影步驟使用顯影液對藉由第 1 曝光步驟進行曝光之第 1 樹脂組成物層進行顯影而形成圖案。藉由進行顯影來去除層的曝光部及非曝光部中的一者，並形成圖案。

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

【0030】 -顯影液-

作為在第 1 顯影步驟中所使用之顯影液，可以舉出鹼性水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0031】 在顯影液為鹼性水溶液之情況下，作為鹼性水溶液能夠包含之鹼性化合物，可以舉出無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，TMAH（氫氧化四甲銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙銨（Tetrapropylammonium Hydroxide）、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，顯影液中之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。

【0032】 在顯影液包含有機溶劑之情況下，關於有機溶劑，作為酯類，例如可以較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例：烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例：3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例：2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸

乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可以較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可以較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等，以及作為環狀烴類，例如可以較佳地舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類、作為亞碸類，可以較佳地舉出二甲基亞碸以及作為醇類，可以較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等以及作為醯胺類，可以較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0033】 在顯影液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮之群組中的至少 1 種之顯影液為較佳，包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸之群組中的至少 1 種之顯影液為更佳，包含環戊酮之顯影液為最佳。

【0034】 在顯影液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑的含量相對於顯影液的總質量為 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，上述含量可以為 100 質量%。

【0035】 顯影液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0036】 -顯影液的供給方法-

關於顯影液的供給方法，只要能夠形成所期望的圖案，則並無特別限制，存在將形成有層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層供給顯影液以進行旋覆浸沒顯影或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類並無特別限制，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

從顯影液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點考慮，使用直式噴嘴供給顯影液之方法或使用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從顯影液向圖像部的滲透性的觀點考慮，使用噴霧噴嘴進行供給之方法為更佳。

又，可以採用在使用直式噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，在旋轉乾燥之後再次使用直式噴嘴連續供給之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液之步驟，亦可以反覆進行複數次該步驟。

又，作為顯影步驟中之顯影液的供給方法，能夠採用將顯影液連續地供給至基材之步驟、在基材上使顯影液保持大致靜止狀態之步驟、在基材上利用超聲波等使顯影液振動之步驟及組合了該等之步驟等。

【0037】 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並無特別規定，能夠較佳為在 10～45℃下進行，更較佳為在 18℃～30℃下進行。

【0038】 在顯影步驟中，在使用了顯影液之處理之後，可以進一步進

行使用沖洗液之圖案的清洗（沖洗）。又，可以採用與圖案接觸之顯影液沒有完全乾燥之前供給沖洗液等的方法。

【0039】 -沖洗液-

在顯影液為鹼性水溶液之情況下，作為沖洗液，例如能夠使用水。在顯影液為包含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包含之溶劑不同之溶劑（例如，水、與顯影液中所包含之有機溶劑不同之有機溶劑）。

【0040】 作為沖洗液包含有機溶劑時的有機溶劑，作為酯類，例如可以較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例：烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例：3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例：2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可以較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、

乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可以較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等，以及作為環狀烴類，例如可以較佳地舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類、作為亞碸類，可以較佳地舉出二甲基亞碸以及作為醇類，可以較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等以及作為醯胺類，可以較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0041】 在沖洗液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。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。

【0042】 在沖洗液包含有機溶劑之情況下，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，亦可以為沖洗液的 100 質量%為有機溶劑。

【0043】 沖洗液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0044】 -沖洗液的供給方法-

關於沖洗液的供給方法，只要能夠形成所期望的圖案，則並無特別限制，存在將基材浸漬於沖洗液中之方法、在基材上基於覆液式的供給、以

噴淋形式將沖洗液供給至基材之方法、藉由直式噴嘴等機構將沖洗液連續供給至基材之方法。

從沖洗液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點考慮，存在使用噴淋噴嘴、直式噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，使用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液向圖像部的滲透性的觀點考慮，使用噴霧噴嘴進行供給之方法為更佳。噴嘴的種類並無特別限制，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為藉由直式噴嘴將沖洗液供給或連續供給至上述顯影後的圖案中之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

又，作為沖洗步驟中之沖洗液的供給方法，能夠採用將沖洗液連續地供給至基材之步驟、在基材上使沖洗液保持大致靜止狀態之步驟、在基材上利用超聲波等使沖洗液振動之步驟及組合了該等之步驟等。

【0045】 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並無特別規定，能夠較佳為在 10～45℃下進行，更較佳為在 18℃～30℃下進行。

【0046】 〔第 1 加熱步驟〕

藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案（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而獲得之圖案進行加熱之第 1 加熱步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 加熱步驟，該第 1 加熱步驟對藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案進行加熱。

又，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 加熱步驟，該第 1 加熱

步驟對在不進行顯影步驟的狀態下藉由其他方法而獲得之圖案或藉由第 1 層形成步驟而獲得之第 1 樹脂組成物層進行加熱。

作為第 1 加熱步驟中之加熱溫度（最高加熱溫度），50～200℃為較佳，60～160℃為更佳，70～150℃為進一步較佳，80～140℃為更進一步較佳，90～120℃為特佳。

【0047】 關於第 1 加熱步驟中之加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～12℃/分鐘的升溫速度進行為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產率的同時，防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

另外，在為能夠急速加熱的烘箱的情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～8℃/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。

【0048】 加熱開始時的溫度為 20～120℃為較佳，20～100℃為更佳，20～80℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度是指開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，加熱開始時的溫度為顯影後（或沖洗後）的層的溫度，例如從比第 1 樹脂組成物中所包含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0049】 加熱時間（在最高加熱溫度下的加熱時間）為 30 秒鐘～120 分鐘為較佳，60 秒鐘～60 分鐘為更佳，90 秒鐘～30 分鐘為進一步較佳。

【0050】 加熱可以階段性地進行。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。

【0051】 在防止特定樹脂分解的方面而言，藉由在第 1 加熱步驟中使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流過且在減壓狀態下進行等而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。

作為第 1 加熱步驟中之加熱機構，並無特別限定，例如可以舉出加熱板、紅外線爐、電烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0052】 〔第 1 顯影後曝光步驟〕

代替上述第 1 加熱步驟或除了上述第 1 加熱步驟以外，藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案（在進行沖洗步驟之情況下為沖洗後的圖案）亦可以供於曝光顯影步驟之後的圖案之第 1 顯影後曝光步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 顯影後曝光步驟，該第 1 顯影後曝光步驟對藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案進行曝光。本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 加熱步驟及第 1 顯影後曝光步驟，亦可以僅包括第 1 加熱步驟及第 1 顯影後曝光步驟中的一者。

在第 1 顯影後曝光步驟中，例如能夠促進藉由光鹼產生劑的感光而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而進行酸分解性基的脫離之反應等。

在第 1 顯影後曝光步驟中，只要曝光在第 1 顯影步驟中所獲得之圖案的至少一部分即可，但是曝光上述圖案的全部為較佳。

第 1 顯影後曝光步驟中之曝光量以在感光性化合物顯示靈敏度之波長下之曝光能量換算為 50～20,000mJ/cm^2 為較佳，100～15,000mJ/cm^2 為更佳。

第1顯影後曝光步驟例如能夠使用上述第1曝光步驟中之光源來進行，使用寬頻帶光為較佳。

【0053】 〔基於蝕刻之圖案形成步驟〕

又，第 1 圖案形成步驟為如下步驟亦較佳：在上述第 1 層形成步驟之後，包括其他層形成步驟，並對藉由其他層形成步驟而獲得之層進行曝光和顯影等以使其圖案化之後，藉由將上述圖案作為遮罩進行蝕刻處理而形成第 1 圖案之步驟。

作為對藉由其他層形成步驟而獲得之層進行曝光和顯影等以使其圖案化之方法，可以舉出與上述第 1 曝光步驟、第 1 顯影步驟相同的方法。

關於蝕刻處理，能夠參考公知的方法來進行。

其中，上述蝕刻可以為乾式蝕刻，亦可以為濕式蝕刻，但是乾式蝕刻為較佳。

又，藉由上述蝕刻，用作上述遮罩之圖案可以殘存，亦可以去除，但是被去除為較佳。

【0054】 ＜第 2 層形成步驟＞

本發明的永久膜之製造方法包括在具有上述第1圖案之基材上賦予第2樹脂組成物，並在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟（第 2 層形成步驟）。

除了在具有第 1 圖案之基材上賦予第 2 樹脂組成物等觀點以外，第 2 層形成步驟能夠藉由與第 1 層形成步驟相同的方法來進行。又，可以包括與第 1 乾燥步驟相同的乾燥步驟作為第 2 乾燥步驟。

在第 2 層形成步驟中，第 2 樹脂組成物層例如能夠形成於基材及第 1

圖案的整個表面上。又，可以將第 2 樹脂組成物層僅形成於基材及第 1 圖案的一部分上。

在第 2 層形成步驟中所形成之第 2 樹脂組成物層的厚度（形成於第 1 圖案上之層的厚度）為 0.1～20μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0055】 ＜第 2 圖案形成步驟＞

本發明的永久膜之製造方法包括去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接觸之第 2 圖案之步驟。

第 2 圖案只要與第 1 圖案的至少一部分接觸即可，但是形成為至少覆蓋第 1 圖案的側面為較佳。又，可以在第 1 圖案的所有側面上形成第 2 圖案，亦可以僅在存在於第 1 圖案上之複數個側面中的一部分側面上形成第 2 圖案。

又，形成為至少覆蓋第 1 圖案的上表面為較佳。又，可以在第 1 圖案的所有上表面上形成第 2 圖案，亦可以僅在存在於第 1 圖案上之複數個上表面中的一部分上表面上形成第 2 圖案。

又，從提高縱橫比之觀點考慮，形成為覆蓋第 1 圖案的上表面及側面亦較佳。

在去除第 2 樹脂組成物層時，去除至暴露基材的一部分為止為較佳。亦即，第 2 樹脂組成物層被去除之區域至少包含不存在第 1 圖案的區域為較佳。

在本發明中，將由第 2 圖案及第 1 圖案形成之圖案亦稱為複合圖案。

【0056】 由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案中之圖案之間的區域窄於上述第 1 圖案中之圖案之間的區域為較佳。

複合圖案的形狀並無特別限定，例如可以舉出孔圖案（例如，Via圖案）、溝槽圖案等。

複合圖案的形狀除了圖案之間的區域變窄以外，與上述第 1 圖案的形狀相同為較佳。例如，在本發明中，除了藉由進行第 2 前加熱步驟及顯影步驟（依據需要，進行第 2 後加熱步驟）而使圖案之間的區域變窄以外，能夠形成與上述第 1 圖案的形狀相同的形狀之複合圖案。

例如，在第 1 圖案為孔圖案之情況下，複合圖案為直徑小於第 1 圖案的孔圖案為較佳。具體而言，作為孔圖案之複合圖案的直徑相對於作為孔圖案之第 1 圖案的直徑縮小 0.1μm 以上為較佳，縮小 0.3μm 以上為更佳，縮小 0.5μm 以上為進一步較佳。

在複合圖案為孔圖案之情況下，例如可以舉出直徑為 0.5～100μm 的孔圖案，直徑為 3～50μm 的孔圖案為較佳。關於孔圖案的直徑的定義，如上所述。

在第 1 圖案為溝槽圖案之情況下，複合圖案為溝槽寬度小於第 1 圖案的溝槽圖案為較佳。具體而言，作為溝槽圖案之複合圖案的溝槽寬度相對於作為溝槽圖案之第 1 圖案的溝槽寬度縮小 0.1μm 以上為較佳，縮小 0.3μm 以上為更佳，縮小 0.5μm 以上為進一步較佳。

在複合圖案為溝槽圖案之情況下，可以舉出溝槽寬度為 0.5～100μm 的溝槽圖案，溝槽寬度為 3～50μm 的溝槽圖案為較佳。

【0057】 〔第 2 曝光步驟〕

第 2 圖案形成步驟可以包括對第 2 樹脂組成物層進行曝光之第 2 曝光步驟。

在第 2 曝光步驟中，可以對第 2 樹脂組成物層的整個表面進行曝光，亦可以選擇性地曝光第 2 樹脂組成物層的一部分。

又，在第 2 曝光步驟中，除了第 2 樹脂組成物層以外，還可以對第 1 樹脂組成物層進行曝光。

其中，第 2 曝光步驟能夠藉由與第 1 曝光步驟相同的方法來進行。其中，第 1 曝光步驟中之“第 1 圖案形成步驟”、“第 1 樹脂組成物”等分別替換為“第 2 圖案形成步驟”、“第 2 樹脂組成物”等。

【0058】 〔第 2 顯影步驟〕

第 2 圖案形成步驟包括使用顯影液對第 2 樹脂組成物層進行顯影而形成圖案之第 2 顯影步驟為較佳。

第 2 顯影步驟可以在後述第 2 前加熱步驟之後進行。又，在第 2 圖案形成步驟包括上述第 2 曝光步驟之情況下，可以在上述第 2 曝光步驟之後進行。

其中，第 2 顯影步驟能夠藉由與第 1 顯影步驟相同的方法來進行。其中，第 1 顯影步驟中之“第 1 圖案形成步驟”、“第 1 樹脂組成物”等分別替換為“第 2 圖案形成步驟”、“第 2 樹脂組成物”等。

又，第 2 顯影步驟中之顯影時間為 1 分鐘～20 分鐘為較佳，2 分鐘～10 分鐘為更佳。

其中，形成第 2 圖案之步驟為藉由溶劑顯影去除上述第 2 樹脂組成物層的一部分之步驟為較佳。溶劑顯影是指使用了包含有機溶劑之顯影液作為顯影液之顯影。

作為第 2 顯影步驟中之顯影液及沖洗液，能夠使用第 1 顯影步驟中之

顯影液及沖洗步驟，較佳態樣亦相同。

【0059】 ＜第 2 前加熱步驟＞

本發明的永久膜之製造方法可以在形成上述第 2 樹脂組成物層之步驟之後且在形成上述第 2 圖案之步驟之前，包括對上述第 1 圖案及上述第 2 樹脂組成物層進行加熱之步驟（第 2 前加熱步驟）。

藉由第 2 前加熱步驟，例如能夠調整第 2 樹脂組成物層在第 2 顯影步驟中之顯影液中的溶解度，從而容易形成複合圖案。

第 2 前加熱步驟中之加熱例如能夠藉由與上述第 1 加熱步驟相同的方法來進行。

第 2 前加熱步驟中之加熱溫度及加熱時間只要依據第 2 樹脂組成物中所包含之成分、第 2 顯影步驟中所使用之顯影液等來決定即可。

例如，作為加熱溫度，80～180℃為較佳，90～170℃為更佳。

【0060】 ＜第 2 後加熱步驟＞

本發明的永久膜之製造方法在形成上述第 2 圖案之步驟之後，進一步包括加熱步驟（第 2 後加熱步驟）為較佳。

尤其，在第 1 樹脂組成物及第 2 樹脂組成物中的至少一者包含聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物之情況下，在第 2 後加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺、聚苯并噁唑等樹脂。

又，亦進行樹脂或除了樹脂以外的具有聚合性基之化合物中之未反應的聚合性基的交聯等。

作為第 2 後加熱步驟中之加熱溫度（最高加熱溫度），50～350℃為較

佳，150～250℃為進一步較佳，160～250℃為更進一步較佳，160～230℃為特佳。

【0061】 第 2 後加熱步驟藉由加熱促進上述第 1 樹脂組成物層及第 2 樹脂組成物層中的至少一者的上述聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0062】 關於第 2 後加熱步驟中之加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～12℃/分鐘的升溫速度進行為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產率的同時，防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

另外，在為能夠急速加熱的烘箱的情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～8℃/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。

【0063】 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。加熱開始時的溫度是指開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，加熱開始時的溫度為對第 2 樹脂組成物層進行顯影之後的溫度，例如從比本發明的第 1 樹脂組成物或第 2 樹脂組成物中所包含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0064】 加熱時間（在最高加熱溫度下的加熱時間）為 5～360 分鐘為較佳，10～300 分鐘為更佳，15～240 分鐘為進一步較佳。

【0065】 尤其，在形成多層積層體之情況下，從層間的密接性的觀點考慮，加熱溫度為 30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步

較佳，120℃以上為特佳。

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

【0066】 加熱可以階段性地進行。作為例子，可以進行如下步驟：從 25℃以 3℃/分鐘升溫至 120℃且在 120℃下保持 60 分鐘，並且從 120℃以 2℃/分鐘升溫至 180℃且在 180℃下保持 120 分鐘。又，如美國專利第 9159547 號說明書中所記載，一邊照射紫外線一邊進行處理亦較佳。藉由該種預處理步驟，能夠提高層的特性。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 2 個階段以上的步驟，例如可以在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，之後在 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。

【0067】 在防止特定樹脂分解的方面而言，藉由在第 2 後加熱步驟中使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流過且在減壓狀態下進行等而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。

作為第 2 後加熱步驟中之加熱機構，並無特別限定，例如可以舉出加熱板、紅外線爐、電烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0068】 〔第 2 後曝光步驟〕

又，代替第 2 後加熱步驟或除了第 2 後加熱步驟以外，還可以包括第 2 後曝光步驟。

第 2 後曝光步驟能夠藉由與上述第 1 顯影後曝光步驟相同的方法來進行。

【0069】 〔填料〕

第 2 樹脂組成物包含填料。因此，第 2 圖案包含填料為較佳。

關於填料的材質、物理性質等，與後述第 2 樹脂組成物中所使用之填料相同。

第 2 圖案中之填料的含量相對於第 2 圖案的體積為 1 體積%以上為較佳，10 體積%以上為更佳，20 體積%以上為特佳，30 體積%以上為最佳。

又，相對於第 2 圖案的體積為 90 體積%以下為更佳，80 體積%以下為進一步較佳，75 體積%以下為最佳。

又，第 2 圖案中的填料的含量相對於第 2 圖案的總質量為 10 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳。

上述含量的上限並無特別限定，但是 90 質量%以下為較佳，80 質量%以下為更佳，75 質量%以下為進一步較佳。

【0070】 ＜金屬層形成步驟＞

藉由第 2 圖案形成步驟而獲得之複合圖案（供於第 2 後加熱步驟中之圖案為較佳）可以供於在複合圖案上形成金屬層之金屬層形成步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法包括金屬層形成步驟為較佳，該金屬層形成步驟在所獲得之複合圖案（供於第 2 後加熱步驟中之圖案為較佳）上形成金屬層。

【0071】 作為金屬層，並無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示銅、鋁、鎳、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及包含該等金屬之

合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0072】 金屬層的形成方法並無特別限定，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 中所記載之方法。例如，可以考慮光微影、PVD（物理蒸鍍法）、CVD（化學氣相沉積法）、剝離、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及組合了該等之方法等。更具體而言，可以舉出組合了濺射、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合了光微影和電解電鍍之圖案化方法。作為電鍍的較佳態樣，可以舉出使用了硫酸銅或氰化銅電鍍液之電解電鍍。

【0073】 作為金屬層的厚度，最厚的壁厚的部分為 0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0074】 ＜永久膜＞

藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜（亦即，複合圖案）包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑為較佳。

其中，只要形成永久膜之第 1 圖案及第 2 圖案中的至少一者包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑即可，但是第 1 圖案及第 2 圖案這兩者均包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

其中，藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜包含聚醯亞胺為較佳。

此時，只要形成永久膜之第 1 圖案及第 2 圖案中的至少一者包含聚醯亞胺即可，但是第 1 圖案及第 2 圖案這兩者均包含聚醯亞胺之態樣亦為本

發明的較佳態樣之一。

【0075】 聚醯亞胺、聚苯并噁唑等環化樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此藉由使永久膜包含該種環化樹脂，能夠適用於各種用途中。作為上述用途並無特別限定，但是若舉出實際安裝用裝置為例，則可以舉出作為絕緣膜或密封材料的材料或保護膜的利用。又，亦可以用作撓性基板的基底膜或覆蓋膜等。

【0076】 又，藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之複合圖案的斷裂伸長率為 40%以上為較佳，50%以上為更佳，60%以上為進一步較佳。

【0077】 〔第 1 圖案〕

本發明之複合圖案(永久膜)中之第 1 圖案的膜厚為 1～50μm 為較佳，2～20μm 為更佳，3～15μm 為更佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案的熱膨脹係數為 2×10^{-6}～50×10^{-5}/K 為較佳，1×10^{-5}～30×10^{-5}/K 為更佳，2×10^{-5}～20×10^{-5}/K 為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數（亦即，使用第 1 樹脂組成物在下述條件 1 下測定之相對介電係數）為 4.0 以下為較佳，3.6 以下為更佳，3.3 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切為 0.1 以下為較佳，0.05 以下為更佳，0.01 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

關於該等物理性質，能夠從複合圖案獲取第 1 圖案來測定。又，在上述獲取較困難之情況下，可以藉由與在形成複合圖案時所使用之第 1 圖案

形成步驟相同的步驟僅將第 1 圖案形成於基材上來測定。

【0078】 〔第 2 圖案〕

本發明之複合圖案（永久膜）中之第 2 圖案的膜厚為 0.05～15μm 為較佳，0.1～5μm 為更佳，0.2～2μm 為更佳。

本發明之複合圖案中之第2圖案的熱膨脹係數為0～30×10^{-5}/K 為較佳，1×10^{-6}～20×10^{-5}/K 為更佳，1×10^{-5}～10×10^{-5}/K 為進一步較佳。

關於該等物理性質，能夠從複合圖案獲取第 2 圖案來測定。又，在上述獲取較困難之情況下，可以藉由與在形成複合圖案時所使用之第 2 圖案形成步驟相同的步驟僅將第 2 圖案形成於基材上來測定。

【0079】 〔第 1 圖案與第 2 圖案的關係〕

關於本發明之複合圖案中之第2圖案的膜厚與第1圖案的膜厚的比例，（第 2 圖案的膜厚）/（第 1 圖案的膜厚）所表示之值為 0.0001～1 為較佳，0.001～0.5 為更佳，0.01～0.1 為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案的膜厚與第 2 圖案的膜厚之差為 0～50μm 為較佳，0.01～20μm 為更佳，1～15μm 為進一步較佳。

又，第 1 圖案的膜厚和第 2 圖案的膜厚均可以大，但是第 2 圖案的膜厚小為較佳。

【0080】 本發明之複合圖案中之第2圖案的熱膨脹係數與第1圖案的熱膨脹係數之比例為 80%以下為較佳，60%以下為更佳，50%以下為進一步較佳，40%以下為特佳。

上述比例為由下述式計算出之值。

（第 2 圖案的熱膨脹係數）/（第 1 圖案的熱膨脹係數）×100

上述比例的下限並無特別限定，但是亦可以為 0%（低於測定極限）。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案的熱膨脹係數與第 2 圖案的熱膨脹係數之差為 0～50×10^{-5}/K 為較佳，1×10^{-6}～30×10^{-5}/K 為更佳，1×10^{-5}～20×10^{-5}/K 為進一步較佳。

又，第 1 圖案的熱膨脹係數和第 2 圖案的熱膨脹係數均可以大，但是第 1 圖案的熱膨脹係數大為較佳。

【0081】 關於本發明之第 2 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數與第 1 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數的比例，（第 2 圖案的相對介電係數）/（第 1 圖案的相對介電係數）所表示之值為 0.1～1 為較佳，0.3～0.9 為更佳，0.5～0.8 為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數與第 2 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數之差為 0～3.0 為較佳，0.1～2.0 為更佳，0.2～1.0 為進一步較佳。

又，第 1 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數和第 2 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數均可以大，但是第 1 圖案的相對介電係數大為較佳。

【0082】 關於本發明之第 2 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切與第 1 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切的比例，（第 2 圖案的介電損耗正切）/（第 1 圖案的介電損耗正切）所表示之值為 0.001～1 為較佳，0.005～0.5 為更佳，0.01～0.2 為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切與第 2 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切之差為 0～0.1 為較佳，0.0001～0.01 為更佳，0.001～0.005 為進一步較佳。

又，第 1 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切和第 2 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切均可以大，但是第 2 圖案的介電損耗正切小為較佳。

【0083】 ＜用途＞

作為能夠適用本發明的永久膜之製造方法或藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜的區域，可以舉出裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，亦可以舉出密封膜、基板材料（柔性印刷電路板的基底膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由對如上述實際安裝用途的絕緣膜進行蝕刻而形成圖案之情況等。關於該等用途，例如能夠參閱 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 技術圖書館“聚醯亞胺材料的基礎和開發”2011 年 11 月發行、日本聚醯亞胺/芳香族系高分子研究會/編“最新聚醯亞胺基礎和應用”NTS,2010 年 8 月等。

【0084】 又，本發明的永久膜之製造方法或藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、蝕刻成形組件的用途、電子尤其微電子中之保護漆及介電層的製造等中。

【0085】 （積層體及積層體之製造方法）

在本發明中，積層體是指具有複數層由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層之結構體。

積層體為包括 2 層以上的由永久膜形成之層之積層體，並且亦可以設為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所包括之 2 層以上的上述由永久膜形成之層中的至少 1 個為由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層，從抑制

永久膜的收縮或上述收縮所伴隨之永久膜的變形等之觀點考慮，上述積層體中所包括之所有由永久膜形成之層為由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層亦較佳。

【0086】 亦即，本發明的積層體之製造方法包括本發明的永久膜之製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的永久膜之製造方法之步驟為更佳。

【0087】 本發明的積層體包括 2 層以上的由永久膜形成之層，在上述由永久膜形成之層之間的任一個之間包括金屬層之態樣為較佳。關於上述金屬層，藉由上述金屬層形成步驟而形成為較佳。

亦即，本發明的積層體之製造方法在複數次進行之永久膜之製造方法之間，進一步包括在由永久膜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態樣如上所述。

作為上述積層體，例如可以舉出至少包含依次積層有第一個由永久膜形成之層、金屬層、第二個由永久膜形成之層這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者。

上述第一個由永久膜形成之層及上述第二個由永久膜形成之層均為由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層為較佳。用於形成上述第一個由永久膜形成之層之樹脂組成物和用於形成上述第二個由永久膜形成之層之樹脂組成物可以為組成相同的組成物，亦可以為組成不同之組成物。本發明的積層體中之金屬層可以較佳地用作再配線層等金屬配線。

【0088】 ＜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。

積層步驟為包括在複合圖案（永久膜）或金屬層的表面上再次依序進行（a）第 1 圖案形成步驟、（b）第 2 層形成步驟、（c）第 2 圖案形成步驟之一系列步驟。依據需要，可以進一步進行上述第 2 前加熱步驟、第 2 後加熱步驟等。

又，可以在（c）第 2 圖案形成步驟之後（較佳為，第 2 後加熱步驟之後）包括（d）金屬層形成步驟。在積層步驟中可以進一步適當包括上述乾燥步驟等，這是不言而喻的。

【0089】 在積層步驟之後，進一步進行積層步驟之情況下，可以在上述（a）第 1 圖案形成步驟之後、上述（c）第 2 圖案形成步驟之後（或者，第 2 後加熱步驟之後）或上述（d）金屬層形成步驟之後，進一步進行表面活性化處理步驟。作為表面活性化處理，可以例示電漿處理。對表面活性化處理的詳細內容將進行後述。

【0090】 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（永久膜）/金屬層/樹脂層（永久膜）/金屬層/樹脂層（永久膜）/金屬層，將樹脂層（永久膜）設為 2 層以上且 20 層以下之結構為較佳，並且設為 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、形狀及厚度等分別可以相同，亦可以不同。

【0091】 在本發明中，尤其藉由上述本發明的永久膜之製造方法以在設置金屬層之後進一步覆蓋上述金屬層之方式形成永久膜之態樣為較佳。具體而言，可以舉出依序反覆（a）第 1 圖案形成步驟、（b）第 2 層形成步驟、（c）第 2 圖案形成步驟、（d）金屬層形成步驟之態樣。藉由交替進行

積層藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜之積層步驟和金屬層形成步驟，能夠交替積層藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜和金屬層。

【0092】　（表面活性化處理步驟）

本發明的積層體之製造方法包括對上述金屬層及永久膜的至少一部分進行表面活性化處理之表面活性化處理步驟為較佳。

表面活性化處理步驟通常在金屬層形成步驟之後進行，但是亦可以在上述（c）第 2 圖案形成步驟之後（較佳為，第 2 後加熱步驟的後），對永久膜進行表面活性化處理步驟之後，進行金屬層形成步驟。

關於表面活性化處理，可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對永久膜的至少一部分進行，亦可以分別對金屬層及永久膜這兩者的至少一部分進行。對金屬層的至少一部分進行表面活性化處理為較佳，對金屬層中在表面上形成永久膜之區域的一部分或全部進行表面活性化處理為較佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於其表面上之永久膜的密接性。

又，對永久膜的一部分或全部亦進行表面活性化處理為較佳。如此，藉由對永久膜的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於經表面活性化處理之表面上之金屬層和永久膜的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等使永久膜硬化之情況下，不易受到表面處理之損壞，從而容易提高密接性。

作為表面活性化處理，具體而言，選自各種原料氣體（氧氣、氫氣、氬氣、氮氣、氮氣/氫氣混合氣體、氬氣/氧氣混合氣體等）的電漿處理、電

暈放電處理、基於 CF_4/O_2、NF_3/O_2、SF_6、NF_3、NF_3/O_2 之蝕刻處理、基於紫外線（UV）臭氧法之表面處理、浸漬於鹽酸水溶液中以去除氧化皮膜之後浸漬於包含具有至少 1 種胺基和硫醇基之化合物之有機表面處理劑中的浸漬處理、使用了刷子之機械粗面化處理，電漿處理為較佳，尤其使用氧氣作為原料氣體之氧氣電漿處理為較佳。在進行電暈放電處理之情況下，能量為 500～200,000J/m^2 為較佳，1000～100,000J/m^2 為更佳，10,000～50,000J/m^2 為最佳。

【0093】 （裝置之製造方法）

本發明還揭示包括本發明的永久膜之製造方法或本發明的積層體之製造方法之裝置之製造方法。

作為裝置，可以舉出半導體裝置、電子裝置等。

作為將藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜用於再配線層用層間絕緣膜的形成中之裝置的具體例，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，並將該等內容編入本說明書中。

【0094】 （第 1 樹脂組成物及第 2 樹脂組成物）

以下，對本發明之樹脂組成物中所包含之成分進行詳細說明。

第 1 樹脂組成物和第 2 樹脂組成物可以為相同的組成物，亦可以為組成不同之組成物。

尤其，第 2 樹脂組成物包含填料，但是作為第 1 樹脂組成物，採用不包含填料之組成物或第 1 樹脂組成物中之填料的含有率小於第 2 樹脂組成物中之填料的含有率的組成物亦較佳。依據該種態樣，如上所述，能夠兼

顧基於第 2 圖案之密接性的提高和基於第 1 圖案之力學應力的緩和這 2 種效果。

具體而言，能夠將填料相對於第 1 樹脂組成物的總固體成分之含量例如設為 5 質量%以下。上述含量為 3 質量%以下為較佳，1 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，可以為 0 質量%。

又，例如亦能夠將（填料相對於第 1 樹脂組成物的總固體成分之含量）/（填料相對於第 2 樹脂組成物的總固體成分之含量）所表示之比例設為 0.10 以下。上述比例為 0.06 以下為較佳，0.02 以下為更佳。上述比例的下限並無特別限定，但是亦可以為 0。

其中，從第 1 圖案與第 2 圖案的密接性的觀點考慮，亦能夠在第 1 樹脂組成物中含有填料。

【0095】 第 1 樹脂組成物為負型感光性樹脂組成物為較佳。

負型感光性樹脂組成物為負型感光層的形成中所使用之組成物。

其中，第 1 樹脂組成物包含樹脂和光聚合起始劑及光酸產生劑中的至少一者之組成物為較佳，包含樹脂和光聚合起始劑之組成物為更佳，包含樹脂、光聚合起始劑及聚合性化合物之樹脂為進一步較佳。

又，第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物為較佳。

對該等成分將進行後述。

【0096】 第 2 樹脂組成物為熱硬化性樹脂組成物為較佳。

又，第 2 樹脂組成物包含熱聚合起始劑為較佳。

第 2 樹脂組成物包含具有聚合性基之樹脂為較佳。其中，上述聚合性

基為能夠與第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂或聚合性化合物形成聚合的基團為較佳。例如，在第 1 樹脂組成物包含自由基聚合性化合物之情況下，第 2 樹脂組成物包含具有自由基聚合性基之樹脂為較佳。

又，第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物為較佳。

進而，從複合圖案中之第 1 圖案與第 2 圖案之間的密接性的觀點考慮，第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂和第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂為同種樹脂亦較佳。例如，可以舉出第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂和第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂均為聚醯亞胺前驅物之態樣等。認為在第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂和第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂均為聚醯亞胺前驅物之情況下，所獲得之永久膜的斷裂伸長率亦提高。

進而，第 2 樹脂組成物包含具有芳香族基之聚合性化合物作為聚合性化合物為較佳。依據該種態樣，第 2 圖案的相對介電係數降低，從而有時能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低、傳播延遲的降低等。

對該等成分將進行後述。

【0097】 第 2 樹脂組成物在下述條件 1 下之相對介電係數為 4.0 以下為較佳，3.5 以下為更佳，3.0 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

第 2 樹脂組成物在下述條件 1 下之介電損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

條件 1：將組成物以 15μm 的厚度塗佈於表面上形成有氧化膜（SiO_2）之矽晶圓上，在 100℃下乾燥 5 分鐘，在 230℃下加熱 180 分鐘以製作硬化膜，並測定將其浸漬於氟化氫中而製作之組成物的單獨膜的相對介電係數、介電損耗正切。

關於相對介電係數及介電損耗正切，能夠依據 JIS（Japanese Industrial Standards：日本工業標準）R 1641“精密陶瓷基板的微波介電特性的測定方法”來測定。

【0098】 以下，對第 1 樹脂組成物、第 2 樹脂組成物中所包含之成分進行詳細說明。

在以下說明中，在簡單記載為“樹脂組成物”之情況下，是指第 1 樹脂組成物及第 2 樹脂組成物這兩者。

又，在以下說明中，除非另有特別說明包含填料，則“總固體成分”的記載設為在第 2 樹脂組成物中替換為“除了填料以外的總固體成分”者。又，在第 1 樹脂組成物含有填料之情況下，亦同樣地設為替換為“除了填料以外的總固體成分”者。

【0099】 ＜填料＞

本發明之第 2 樹脂組成物包含填料。

本發明之第 1 樹脂組成物可以包含填料。

【0100】 填料可以為有機填料，亦可以為無機填料。

第 2 樹脂組成物中所包含之填料為選自包括二氧化矽、石英、玻璃、陶瓷、氟樹脂及液晶聚合物之群組中的至少 1 種填料為較佳。

作為二氧化矽，可以舉出熔融二氧化矽、沉降二氧化矽、煙霧狀二氧

化矽、膠體二氧化矽、合成二氧化矽等。

作為陶瓷，可以舉出氧化鋁、二氧化鋯、鈦酸鋇、羥基磷灰石、氮化矽、碳化矽、螢石、菱鎂礦（碳酸鎂）、鈣鈦礦（鈦酸鈣）、滑石、雲母、高嶺土、皂土、葉蠟石等。

作為氟樹脂，可以舉出聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、全氟烷氧基氟樹脂、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物等。

作為液晶聚合物，可以舉出芳香族聚酯等。

又，可以複合使用該等材料。例如，亦能夠使用由二氧化矽包覆氟樹脂粒子者等。

【0101】 填料的形狀並無特別限定，但是能夠無特別限制地使用纖維狀、板狀、鱗片狀、棒狀、球狀、管狀、彎曲板狀、針狀等者。

從降低介電係數的觀點考慮，填料為選自包括中空粒子及多孔質粒子之群組中的至少 1 種填料為較佳。

在填料為中空粒子或多孔質粒子之情況下，其孔隙率為 15～99.5%為較佳，30～98%為更佳，40～92%為進一步較佳。

【0102】 從抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等觀點考慮，填料的相對介電係數為 10 以下為較佳，1.0～5.0 為更佳，2.0～4.0 為進一步較佳。

從抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等觀點考慮，填料的介電損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，但是亦可以為 0。

關於上述相對介電係數及介電損耗正切，分別藉由 JIS（Japanese Industrial Standards）C 2138：2007 計算化合物本身。

【0103】 填料的粒徑為 1μm 以下為較佳，0.5μm 以下為更佳，0.2μm 以下為進一步較佳。

又，填料的體積平均粒徑為 0.002μm 以上為較佳，0.01μm 以上為更佳，0.02μm 以上為進一步較佳。

關於上述粒徑，藉由後述實施例中所記載的方法計算出。

【0104】 填料可以包含粒徑不同之至少 2 種粒子群組混合而成之粒狀混合物。關於某個粒子群組的“粒徑”，亦藉由與填料的“粒徑”的情況相同的方法來求出。若設為該種結構，則在大的粒子彼此之間埋入小的粒子，與僅包含單一直徑的填料之情況相比，填料彼此的間隔減少，進而接觸點增加，因此提高導熱性。例如，在粒徑不同之 2 種粒子群組混合而成之情況下，在包含該等粒子群組之填料的粒度分布中，觀測到 2 個峰值。因此，藉由確認填料的粒度分布中之峰值數，能夠確認在作為填料之粒狀混合物中包含幾種粒徑不同之粒子群組。

【0105】 在填料的粒度分布中之峰值數有複數個之情況下，在至少 2 個峰值之間，峰值粒徑比（相當於峰值頂點之粒徑彼此之比）為 1.5～50 為較佳。下限為 2 以上為較佳，4 以上為更佳。上限為 40 以下為較佳，20 以下為更佳。只要上述峰值比在上述範圍內，則抑制大直徑填料成為粗大粒子的同時，小直徑填料容易佔據大直徑填料的間隙的空間。

又，在至少 2 個峰值之間，粒度大的峰值與粒度小的峰值之峰值強度比為 0.2～5.0 為較佳。下限為 0.2 以上為較佳，0.5 以上為更佳。上限為 5.

0 以下為較佳，3.0 以下為更佳。

【0106】 填料可以為電絕緣性，亦可以為半導體或導電性，但是從永久膜的絕緣性的觀點考慮，電絕緣性為較佳。電絕緣性及導電性的程度依據設計或目的適當選擇。

填料的體積電阻率的下限為 $1.0\times10^{11}\Omega\cdot cm$ 以上為較佳，$3.0\times10^{11}\Omega\cdot cm$ 以上為更佳，$1.0\times10^{12}\Omega\cdot cm$ 以上為特佳。又，體積電阻率的上限並無特別限定，但是例如 $1.0\times10^{19}\Omega\cdot cm$ 以下為較佳。

另一方面，在半導體或導電性填料的情況下，該填料的體積電阻率的下限並無特別限定，但是 $1.0\times10^{-7}\Omega\cdot cm$ 以上為較佳。又，體積電阻率的上限未達 $1.0\times10^{11}\Omega\cdot cm$ 為較佳。

【0107】 從在組成物中沉降的觀點考慮，填料的密度例如為 $20.0g/cm^3$ 以下為較佳，$10.0g/cm^3$ 以下為更佳，$5.0g/cm^3$ 以下為進一步較佳。又，填料的密度的下限並無特別限定，但是例如 $0.5g/cm^3$ 以上為較佳。再者，在填料為多孔質或中空粒子等具有空隙部或空洞部者之情況下，在本說明書中，填料的密度表示構成填料之成分中的固體成分的密度。

【0108】 填料的熱膨脹係數為 $10\times10^{-5}/K$ 以下為較佳，$3\times10^{-5}/K$ 以下為更佳。又，填料的熱膨脹係數的下限並無特別限定，但是例如 0/K 以上為較佳。

【0109】 從即使經過長時間之後與金屬的密接性亦優異等觀點考慮，填料相對於第 2 樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量為 0.2 質量%以上為較佳，2.0 質量%以上為更佳，10 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並無特別限定，但是 80 質量%以下為較佳，70 質量%以下為更佳，

55 質量%以下為進一步較佳。

填料相對於第 1 樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量為 0 質量%以上為較佳，1.0 質量%以上為更佳，5 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並無特別限定，但是 50 質量%以下為較佳，30 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳。

其中，如上所述，亦能夠將填料相對於第 1 樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量設為小於填料相對於第 2 樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量的值。

【0110】 如上所述，填料能夠使用 1 種或組合使用 2 種以上，在填料包含 2 種以上之情況下，該等合計量在上述範圍內為較佳。

【0111】 ＜樹脂＞

本發明之樹脂組成物包含樹脂。

作為樹脂，可以舉出以下所示之環化樹脂及其前驅物（特定樹脂）以及其他樹脂。

【0112】 ＜特定樹脂＞

本發明之樹脂組成物包含選自包括環化樹脂及其前驅物之群組中的至少 1 種樹脂（特定樹脂）為較佳。

環化樹脂為在主鏈結構中包含醯亞胺環結構或噁唑環結構之樹脂為較佳。

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，可以舉出聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物是指因外部刺激產生化學結構的變化而成為環化樹

脂之樹脂，藉由熱產生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂為較佳，藉由熱產生閉環反應而形成環結構以成為環化樹脂之樹脂為更佳。

作為環化樹脂的前驅物，可以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，本發明之樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中的至少 1 種樹脂（特定樹脂）作為特定樹脂為較佳。

本發明之樹脂組成物包含聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂為較佳。

又，特定樹脂具有聚合性基為較佳，包含自由基聚合性基為更佳。

在特定樹脂具有自由基聚合性基之情況下，本發明之樹脂組成物包含後述自由基聚合起始劑為較佳，包含後述自由基聚合起始劑且包含後述自由基交聯劑為更佳。進而，依據需要，能夠包含後述敏化劑。由該種本發明之樹脂組成物例如形成負型感光層。

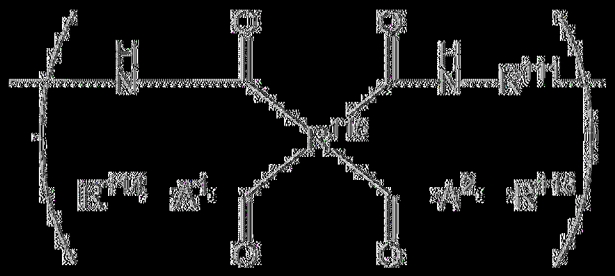
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

在特定樹脂具有酸分解性基之情況下，本發明之樹脂組成物包含後述光酸產生劑為較佳。由該種本發明之樹脂組成物例如形成作為化學增幅型之正型感光層或負型感光層。

【0113】　〔聚醯亞胺前驅物〕

本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物的其種類等並無特別規定，但是包含下述式（2）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 1]



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

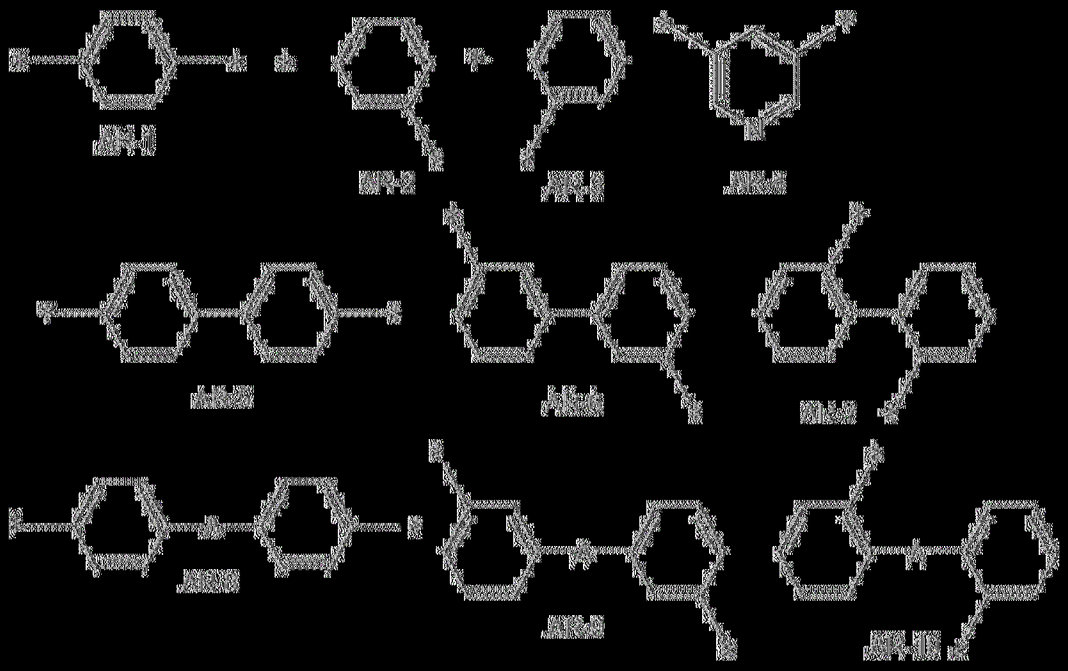
[0114] 式（2）中之A^1及A^2分別獨立地表示氧原子或NH，氧原子為較佳。

式（2）中之R^{111}表示2價的有機基。作為2價的有機基，可以例示包含直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基團，包括碳數2～20的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數3～20的環狀脂肪族基、碳數3～20的芳香族基或該等組合之基團為較佳，包含碳數6～20的芳香族基之基團為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基可以經鏈中的烴基包含雜原子之基團取代，並且上述環狀的脂肪族基及芳香族基可以經環員的烴基包含雜原子之基團取代。作為本發明的較佳的實施形態，可以例示Ar及Ar-L-Ar所表示之基團，特佳為Ar-L-Ar所表示之基團。其中，Ar分別獨立地為芳香族基，L為包括單鍵或可以經氟原子取代的碳數1～10的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或NHCO或上述中的2個以上的組合之基團。該等較佳範圍如上所述。

[0115] R^{111}衍生自二胺為較佳。作為聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可以舉出直鏈或支鏈的脂肪族、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，包含包括碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或該等組合之基團之二價為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基之二價為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基可以經鏈中的烯基包含雜原子之基團取代，並且上述環狀的脂肪族基及芳香族基可以經環上的烯基包含雜原子之基團取代。作為包含芳香族基之基團的例子，可以舉出下述。

[0116] [化學式 2]



式中，A 表示單鍵或 2 價的連接基，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數 1～10 的脂肪族烯基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO2-、-NHCO-或該等組合中之基團為較佳，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-C(=O)-、-S-或-SO2-中之基團為更佳，-CH2-、-O-、-S-、-SO2-、-C(CF3)2-或-C(CH3)2-為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

[0117] 作為二胺，具體而言，可以舉出選自 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’-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺或對苯二胺、二胺基甲苯、4,4’-二胺基聯苯或 3,3’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基二苯醚、3,3’-二胺基二苯醚、4,4’-二胺基二苯基甲烷或 3,3’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基二苯基碸或 3,3-二胺基二苯基碸、4,4’-二胺基二苯醚或 3,3’-二胺基二苯醚、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’-二胺基二苯基碸、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯基）苯、3,3’-二乙基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、9,9-雙（4-胺基苯基）-10-氫蒽、3,3’,4,4’-四胺基聯苯、3,3’,4,4’-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基

蒽醌、3,3-二羥基-4,4’-二胺基聯苯、9,9’-雙（4-胺基苯基）芴、4,4’-二甲基-3,3’-二胺基二苯基碸、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基枯烯及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、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、二胺苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、1,4-雙（4-胺基苯基）八氟丁烷、1,5-雙（4-胺基苯基）十氟戊烷、1,7-雙（4-胺基苯基）十四氟庚烷、2,2-雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-雙（三氟甲基）苯基]六氟丙烷、對雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、4,4’-雙（3-胺基-5-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、2,2-雙[4-（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）苯基]六氟丙烷、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基-2,2’-雙（三氟甲基）聯苯、2,2’,5,5’,6,6’-六氟聯甲苯胺及 4,4’-二胺基四聯苯中的至少 1 種二胺。

【0118】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030～0031 段中所記載的二胺（DA-1）～（DA-18）亦較佳。

【0119】 又，亦可以較佳地使用在主鏈上具有國際公開第 2017/038598 號的 0032～0034 段中所記載的 2 個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

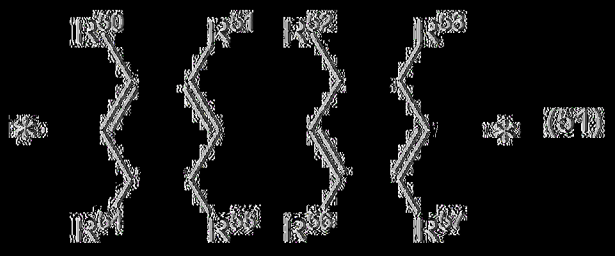
【0120】 從所獲得之有機膜的柔軟性的觀點考慮，R^{111} 由-Ar-L-Ar-

表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為任意可以經氟原子取代的碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO$_2$-或 NHCO 或上述中的 2 個以上的組合之基團。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以經氟原子取代的碳數 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。

[0121] 又，從 i 射線透射率的觀點考慮，R^{111} 為下述式（51）或式（61）所表示之 2 價的有機基為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得性的觀點考慮，式（61）所表示之 2 價的有機基為更佳。

式（51）

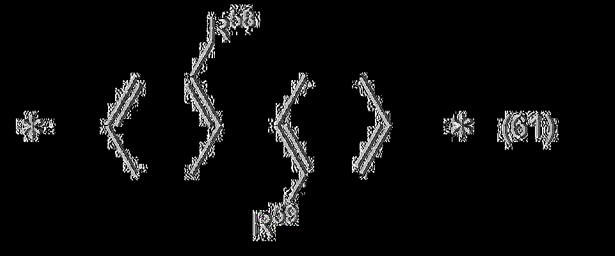
[化學式 3]



式（51）中，R^{50}～R^{57} 分別獨立地為氫原子、氟原子或 1 價的有機基，R^{50}～R^{57} 中的至少 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 價的有機基，可以舉出碳數 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 4]



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。

作為提供式（51）或式（61）的結構之二胺，可以舉出 2,2’-二甲基聯苯胺、2,2’-雙（三氟甲基）-4,4’-二胺基聯苯、2,2’-雙（氟）-4,4’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基八氟聯苯等。該等可以使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0122】 又，R^{111} 包含多環的芳香族環結構亦較佳。尤其，在第 2 樹脂組成物包含具有式（2）所表示之重複單元之樹脂之情況下，R^{111} 包含多環的芳香族環結構亦較佳。

依據該種態樣，能夠降低永久膜的相對介電係數，從而有時能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等。

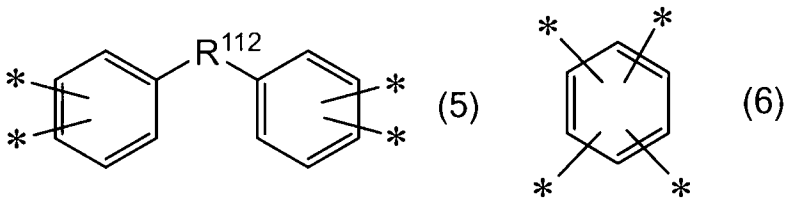
作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、聯三苯結構等多苯結構、萘環結構、菲環結構、蒽環結構、芘環結構、茀環結構、苊環結構等，但是並不限定於此。

在該等之中，R^{111} 包含多苯結構或茀環結構中的至少一者為較佳。

【0123】 式（2）中之 R^{115} 表示 4 價的有機基。作為 4 價的有機基，包含芳香環之 4 價的有機基為較佳，下述式（5）或式（6）所表示之基團為更佳。

式（5）或式（6）中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 5]



式（5）中，R^{112} 為單鍵或 2 價的連接基，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2- 及 -NHCO- 以及該等組合中之基團為較佳，選自單鍵、可以經氟原子取代的碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S- 及 -SO_2- 中之基團為更佳，選自包括 $-CH_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-C(CH_3)_2-$、-O-、-CO-、-S- 及 -SO_2- 之群組中的 2 價的基團為進一步較佳。

[0124] 又，R^{115} 包含多環的芳香族環結構亦較佳。依據該種態樣，能夠降低永久膜的相對介電係數，從而有時能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等。

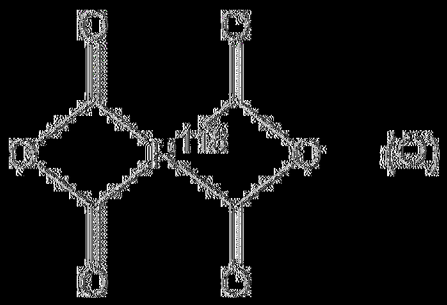
作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、聯三苯結構等多苯結構、萘環結構、菲環結構、蒽環結構、芘環結構、茀環結構、苊環結構等，但是並不限定於此。

在該等之中，R^{115} 包含多苯結構或茀環結構中的至少一者為較佳。

[0125] 關於 R^{115}，具體而言，可以舉出從四羧酸二酐去除酐基之後所殘存之四羧酸殘基等。作為與 R^{115} 對應之結構，聚醯亞胺前驅物可以僅包含 1 種四羧酸二酐殘基，亦可以包含 2 種以上。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式 6]



式（O）中，R^{115} 表示 4 價的有機基。R^{115} 的較佳範圍與式（2）中之 R

^{115}的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0126】 作為四羧酸二酐的具體例，可以舉出均苯四甲酸二酐（PMDA）、3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯基碸四羧酸二酐、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-苯四羧酸二酐及該等碳數 1～6 的烷基及碳數 1～6 的烷氧基衍生物。

【0127】 又，亦可以舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中所記載的四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）作為較佳例。

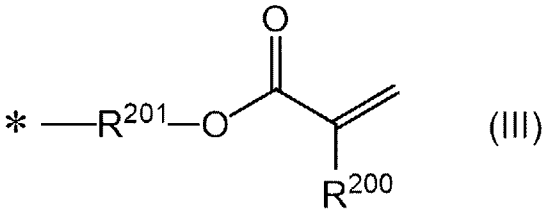
【0128】 式（2）中，R^{111} 和 R^{115} 中的至少一者亦能夠具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111}，可以舉出雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0129】 式（2）中之 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價的有機基。作為 1 價的有機基，包含直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基為較佳，兩者包含聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基為能夠藉由熱、自由基等的作用而進行交聯反應

的基團，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧環丁烷基、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團為較佳。

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

【0130】 [化學式 7]



(III)

【0131】 式（III）中，R^{200} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

式（III）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

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

較佳的 R^{201} 的例子可以舉出伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、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，聚伸烷氧基是指伸烷氧基直接鍵結 2 個以上之基團。聚伸烷氧基中所包含之複數個伸烷氧基中之伸烷基分別可以相同，亦可以不同。

在聚伸烷氧基包含伸烷基不同之複數種伸烷氧基之情況下，聚伸烷氧基中之伸烷氧基的排列可以為無規排列，亦可以為具有嵌段之排列，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，包含取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～6 為更佳，2～5 為進一步較佳，2～4 為更進一步較佳，2 或 3 為特佳，2 為最佳。

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

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

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點考慮，聚乙烯氧基、聚伸丙氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或複數個乙烯氧基與複數個伸丙氧基鍵結而獲得之基團為較佳，聚乙烯氧基或聚伸丙氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個伸丙氧基鍵結而獲得之基團中，乙烯氧基與伸丙氧基可以無規排列，亦可以形成嵌段而排列，還可以排列成交替等圖案狀。該等基團中之乙烯氧基等重複數個較佳態樣如上所述。

【0132】 式（2）中，在 R^{113} 為氫原子之情況或在 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

鋶鹽。作為該種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以舉出甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基丙酯。

【0133】 式（2）中，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要為在酸的作用下分解而產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基者，則並無特別限定，但是縮醛基、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考慮，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可以舉出第三丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基甲矽烷基、第三丁氧基羰基甲基、三甲基甲矽烷基醚基等。從曝光靈敏度的觀點考慮，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

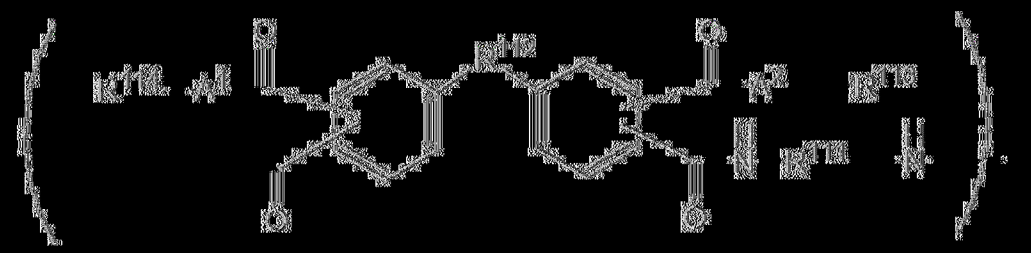
【0134】 又，聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0135】 又，為了提高與基板的密接性，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，可以舉出使用雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等之態樣。

【0136】 式（2）所表示之重複單元為式（2-A）所表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物中的至少 1 種為具有式（2-A）所表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由使聚醯亞胺前驅物包含式（2-A）所表示之重複單元，能夠進一步加大曝光寬容度的寬度。

式（2-A）

[化學式 8]



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

[0137] A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及 R^{114}分別獨立地與式（2）中之 A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及 R^{114}的含義相同，較佳範圍亦相同。

R^{112}與式（5）中之 R^{112}的含義相同，較佳範圍亦相同。

[0138] 聚醯亞胺前驅物可以包含 1 種式（2）所表示之重複單元，亦可以包含 2 種以上。又，亦可以包含式（2）所表示之重複單元的結構異構物。又，聚醯亞胺前驅物除了上述式（2）的重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元，這是不言而喻的。

[0139] 作為本發明中之聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式（2）所表示之重複單元的含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為特佳。上述含量的上限值無特別限定，除了末端以外的聚醯亞胺前驅物中之所有重複單元亦可以為式（2）所表示之重複單元。

[0140] 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為 5,000～100,000，更佳為 10,000～50,000，進一步較佳為 15,000～40,000。又，數量

平均分子量（Mn）較佳為 2,000～40,000，更佳為 3,000～30,000，進一步較佳為 4,000～20,000。

上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 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，分子量的分散度為利用重量平均分子量/數量平均分子量計算出之值。

又，在樹脂組成物包含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度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 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0141】 〔聚醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯亞胺，亦可以為可溶於以有機溶劑為主成分之顯影液中之聚醯亞胺。

在本說明書中，鹼可溶性聚醯亞胺是指相對於 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液在 23℃下溶解 0.1g 以上之聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上之聚醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上之聚醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並無特別限定，但是 100g 以下為較佳。

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

在本說明書中，“主鏈”是指在構成樹脂之高分子化合物的分子中相對最長的鏈結鏈，“側鏈”是指除此以外的鏈結鏈。

【0142】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有氟原子亦較佳。

氟原子例如包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R132 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R131 中為較佳，作為氟化烷基而包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R132 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R131 中為更佳。

氟原子的量相對於聚醯亞胺的總質量為 5 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0143】 -矽原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有矽原子亦較佳。

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

又，上述矽原子或上述有機改質（聚）矽氧烷結構亦可以包含於聚醯亞胺的側鏈上，但是包含於聚醯亞胺的主鏈上為較佳。

矽原子的量相對於聚醯亞胺的總質量為 1 質量%以上為較佳，20 質量%以下為更佳。

【0144】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

聚醯亞胺可以在主鏈末端具有乙烯性不飽和鍵，亦可以在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵，但是在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

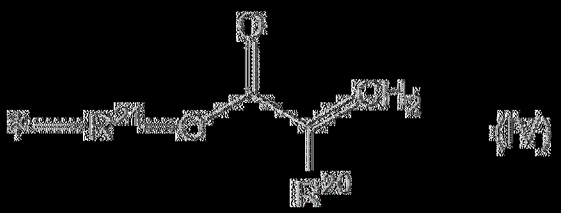
上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{132} 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之其團而包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{132} 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為更佳。

在該等之中，乙烯性不飽和鍵包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之其團而包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之其團，可以舉出乙烯其、烯內其、乙烯其苯其等與芳香環直接鍵結且可以經取代之具有乙烯其之其團、（甲其）內烯醯其、（甲其）內烯醯氧其、下述式（IV）所表示之其團等。

[0145] [化學式 9]



[0146] 式（IV）中，R^{20} 表示氫原子、甲其、乙其或溴甲其，氫原子或甲其為較佳。

[0147] 式（IV）中，R^{21} 表示碳數 2～12 的伸烷其、-O-CH_2CH（O

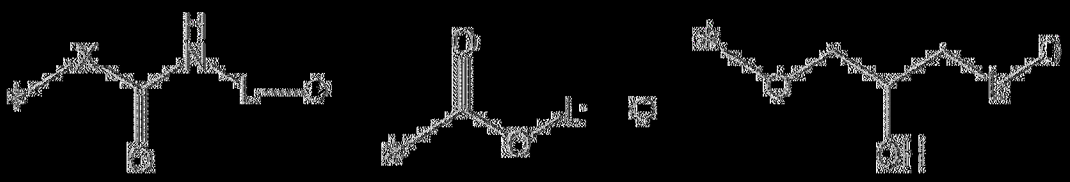
H）CH_2、-C（=O）O-、-O（C=O）NH-、碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基（伸烷基的碳數為 2～12 為較佳，2～6 為更佳，2 或 3 為特佳；重複數為 1～12 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為特佳）或將該等中的 2 個以上組合而成之基團。

又，作為上述碳數 2～12 的伸烷基，可以為直鏈狀、支鏈鎖狀、環狀或由該等組合表示之伸烷基中的任一個。

作為上述碳數 2～12 的伸烷基，碳數 2～8 的伸烷基為較佳，碳數 2～4 的伸烷基為更佳。

[0148] 在該等之中，R^{21} 為下述式（R1）～式（R3）中的任一個所表示之基團為較佳，式（R1）所表示之基團為更佳。

[化學式 10]



式（R1）～（R3）中，L 表示單鍵或碳數 2～12 的伸烷基、碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基或將該等中的 2 個以上鍵結而成之基團，X 表示氧原子或硫原子，*表示與其他結構的鍵結部位，o表示與式（IV）中的 R^{21} 所鍵結之氧原子的鍵結部位。

式（R1）～（R3）中，L 中之碳數 2～12 的伸烷基或碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基的較佳態樣與上述的 R^{21} 中之碳數 2～12 的伸烷基或碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基的較佳態樣相同。

式（R1）中，X 為氧原子為較佳。

式（R1）～（R3）中，*與式（IV）中的*的含義相同，較佳態樣亦相同。

式（R1）所表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有異氰酸酯基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸 2-異氰酸酯基乙酯等）進行反應而獲得。

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

式（R3）所表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有環氧丙基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸縮水甘油酯等）進行反應而獲得。

【0149】 式（IV）中，*表示與其他結構的鍵結部位，與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0150】 乙烯性不飽和鍵的量相對於聚醯亞胺的總質量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.0005～0.05mol/g 為更佳。

【0151】 -除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基-

聚醯亞胺可以具有除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基。

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

除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基例如包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳。

除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基的量相對於聚醯亞胺

的總質量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0152】 -極性轉換基-

聚醯亞胺可以具有酸分解性基等極性轉換基。聚醯亞胺中之酸分解性基與在上述式（2）中之 R^{113} 及 R^{114} 中所說明之酸分解性基相同，較佳態樣亦相同。

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

【0153】 -酸值-

在將聚醯亞胺供於鹼顯影之情況下，從提高顯影性之觀點考慮，聚醯亞胺的酸值為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。

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

又，在將聚醯亞胺供於使用了以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影（例如，後述“溶劑顯影”）之情況下，聚醯亞胺的酸值為 1～35mgKOH/g 為較佳，2～30mgKOH/g 為更佳，5～20mgKOH/g 為進一步較佳。

上述酸值藉由公知的方法進行測定，例如藉由 JIS K 0070：1992 中所記載的方法進行測定。

又，作為聚醯亞胺中所包含之酸基，從兼顧保存穩定性及顯影性之觀點考慮，pKa 為 0～10 的酸基為較佳，3～8 的酸基為更佳。

pKa 為考慮到從酸中釋放氫離子之解離反應而將其平衡常數 Ka 用其負的常用對數 pKa 表示者。在本說明書中，除非另有特別說明，則 pKa 設為

其於 ACD/ChemSketch（註冊商標）之計算值。又，可以參閱日本化學會編“修訂第 5 版 化學手冊 基礎版”中所揭示的值。

或者，在酸基例如為磷酸等多元酸之情況下，上述 pKa 為第一解離常數。

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

[0154] 酚性羥基

從使基於鹼顯影液之顯影速度成為適當者之觀點考慮，紫醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

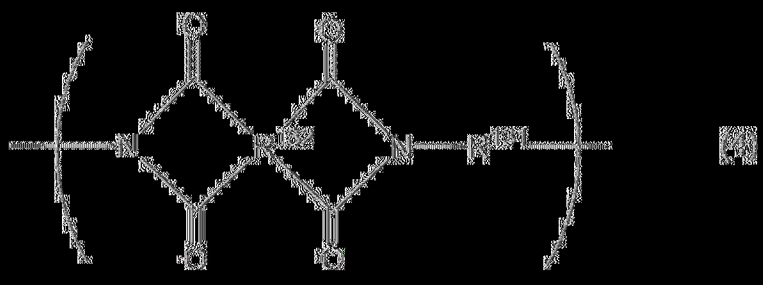
紫醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈上具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{132} 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳。

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

[0155] 作為本發明中所使用之紫醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構之高分子化合物，則並無特別限定，但是包含下述式（4）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 11]

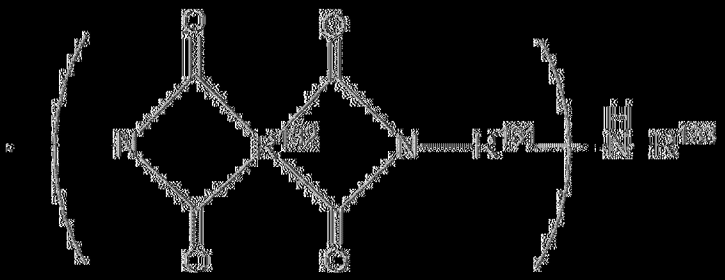


式（4）中，R^{131}表示2價的有機基，R^{132}表示4價的有機基。

在具有聚合性基之情況下，聚合性基可以位於R^{131}及R^{132}中的至少一者上，如下述式（4-1）或式（4-2）所示，亦可以位於聚醯亞胺的末端。

式（4-1）

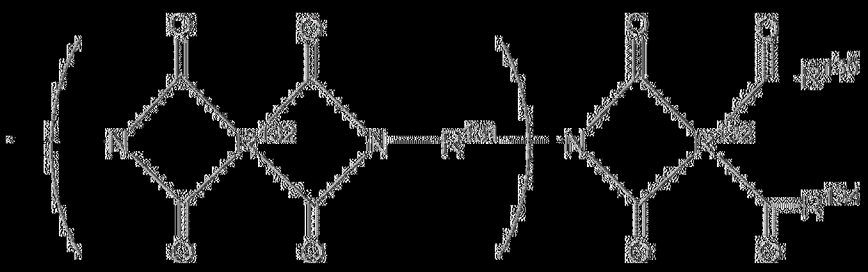
[化學式12]



式（4-1）中，R^{133}為聚合性基，其他基團與式（4）的含義相同。

式（4-2）

[化學式13]



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

[0156] 作為聚合性基，可以舉出下述包含乙烯性不飽和鍵之基團或下述除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的交聯性基。

R^{131}表示2價的有機基。作為2價的有機基，可以例示與式（2）中之R^{111}相同者，較佳範圍亦相同。

又，作為R^{131}，可以舉出去除二胺的胺基之後殘存之二胺殘基。作為二胺，可以舉出脂肪族、環式脂肪族或芳香族二胺等。作為具體例，可以舉

出聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{111} 的例子。

【0157】 在更有效地抑制煅燒時產生翹曲之觀點上，R^{131} 為在主鏈上具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺殘基為較佳。更佳為在一分子中合計包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺殘基，進一步較佳為上述二胺且不包含芳香環之二胺殘基。

【0158】 作為在一分子中合計包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺，可以舉出 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為產品名稱，HUNTSMAN 公司製）、1-（2-（2-（2-胺基丙氧基）乙氧基）丙氧基）丙烷-2-胺、1-（1-（1-（2-胺基丙氧基）丙烷-2-基）氧基）丙烷-2-胺等，但是並不限定於該等。

【0159】 R^{132} 表示 4 價的有機基。作為 4 價的有機基，可以例示與式（2）中之 R^{115} 相同者，較佳範圍亦相同。

例如，作為 R^{115} 而例示之 4 價的有機基的 4 個鍵結子與上述式（4）中的 4 個-C（=O）-部分鍵結而形成縮合環。

【0160】 又，R^{132} 可以舉出從四羧酸二酐中去除酐基之後殘存之四羧酸殘基等。作為具體例，可以舉出聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{115} 的例子。從有機膜的強度的觀點考慮，R^{132} 為具有 1～4 個芳香環之芳香族二胺殘基為較佳。

【0161】 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者具有 OH 基亦較佳。更具體而言，作為 R^{131}，可以舉出 2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、2,2-雙（3-胺基-

4-羥基苯基）六氟丙烷、上述（DA-1）～（DA-18）作為較佳例，作為 R^{13} ^{2}，可以舉出上述（DAA-1）～（DAA-5）作為更佳例。

【0162】 又，聚醯亞胺在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺中的氟原子的含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0163】 又，為了提高與基板的密接性，聚醯亞胺可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以舉出雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等。

【0164】 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，藉由單胺、酸酐、單羧酸、單氯化物化合物、單活性酯化合物等封端劑密封聚醯亞胺的主鏈末端為較佳。在該等之中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，藉由使複數種封端劑進行反應，可以導入複數個不同之末端基。

【0165】 -醯亞胺化率（閉環率）-

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

更佳。

上述醯亞胺化率的上限並無特別限定，只要為 100%以下即可。

上述醯亞胺化率例如藉由下述方法來進行測定。

測定聚醯亞胺的紅外吸收光譜，求出作為源自醯亞胺結構之吸收峰值之 1377cm^{-1} 左右的峰值強度 P1。接著，將該聚醯亞胺在 350℃下進行 1 小時的熱處理之後，再次測定紅外吸收光譜，求出 1377cm^{-1} 左右的峰值強度 P2。使用所獲得之峰值強度 P1、P2，依據下述式能夠求出聚醯亞胺的醯亞胺化率。

醯亞胺化率（%）=（峰值強度 P1/峰值強度 P2）×100

【0166】 聚醯亞胺可以全部都含有包含 1 種 R^{131} 或 R^{132} 之上述式(4)所表示之重複單元，亦可以含有包含 2 個以上的不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式（4）所表示之重複單元。又，聚醯亞胺除了上述式（4）所表示之重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，例如可以舉出上述式（2）所表示之重複單元等。

【0167】 聚醯亞胺例如能夠利用如下方法來進行合成：在低溫下使四羧酸二酐與二胺（將一部分取代為單胺之封端劑）進行反應之方法；在低溫下使四羧酸二酐（將一部分取代為酸酐或單氯化物化合物或單活性酯化合物之封端劑）與二胺進行反應之方法；藉由四羧酸二酐和醇來獲得二酯，然後使其與二胺（將一部分取代為單胺之封端劑）在縮合劑的存在下進行反應之方法；利用藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯，然後使其餘的二羧酸進行氯化物化，並使其與二胺（將一部分取代為單胺之封端劑）進行反應之方法等方法獲得聚醯亞胺前驅物，並且使用已知的醯亞胺化反應法使其完

全醯亞胺化之方法；或者，在中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法；以及藉由混合完全醯亞胺化之聚合物和該聚醯亞胺前驅物而導入一部分醯亞胺結構之方法。又，亦能夠適用其他公知的聚醯亞胺的合成方法。

【0168】 聚醯亞胺的重量平均分子量(Mw)較佳為 5,000～100,000，更佳為 10,000～50,000，進一步較佳為 15,000～40,000。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性(例如，斷裂伸長率）優異之有機膜，重量平均分子量為 15,000 以上為特佳。

又，聚醯亞胺的數量平均分子量（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。

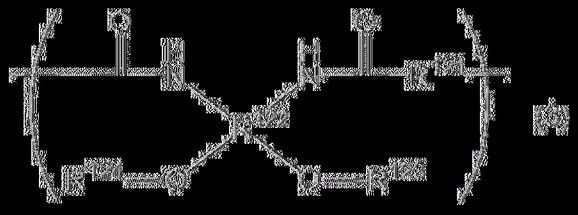
上述聚醯亞胺的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種聚醯亞胺作為特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯亞胺的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0169】 〔聚苯并噁唑前驅物〕

關於本發明中所使用之聚苯并噁唑前驅物的結構等，並無特別規定，但是較佳為包含下述式（3）所表示之重複單元。

[化學式 14]



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

[0170] 式（3）中，R^{123}及R^{124}分別與式（2）中之R^{113}的含義相同，較佳範圍亦相同。亦即，至少一者為聚合性基為較佳。

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

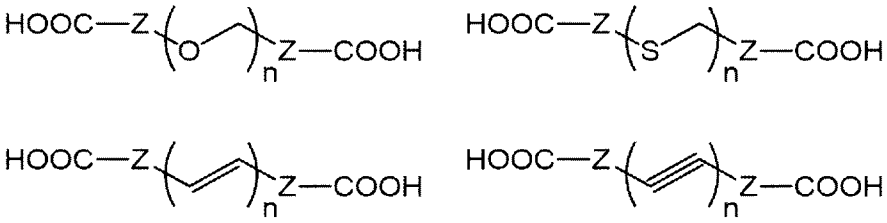
[0171] 作為二羧酸殘基，包含脂肪族基之二羧酸及包含芳香族基之二羧酸殘基為較佳，包含芳香族基之二羧酸殘基為更佳。

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

作為包含直鏈的脂肪族基之二羧酸，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、丁二酸、四氟丁二酸、甲基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、二甲基甲基丁二酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3

-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸（diglycolic acid）以及下述式所表示之二羧酸等。

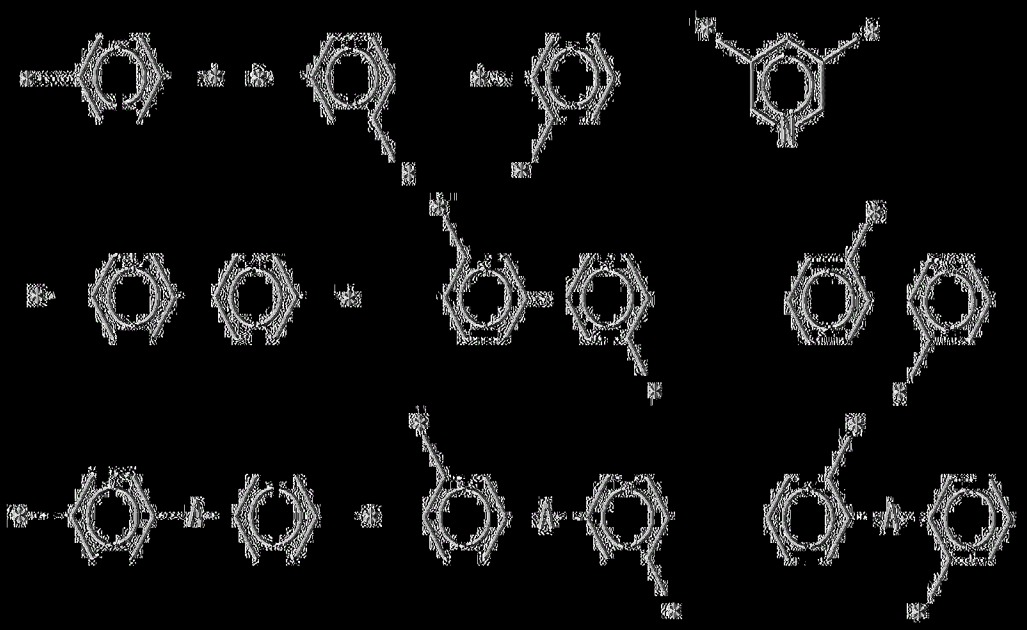
【0172】 [化學式 15]



（式中，Z 為碳數 1～6 的烴基，n 為 1～6 的整數。）

【0173】 作為包含芳香族基之二羧酸，以下具有芳香族基之二羧酸為較佳，以下僅包括具有芳香族基之基團和 2 個-COOH 之二羧酸為更佳。

【0174】 [化學式 16]



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

[0175] 作為包含芳香族基之二羧酸的具體例，可以舉出 4,4’-羰基二苯甲酸及 4,4’-二羧基二苯醚、鄰苯二甲酸。

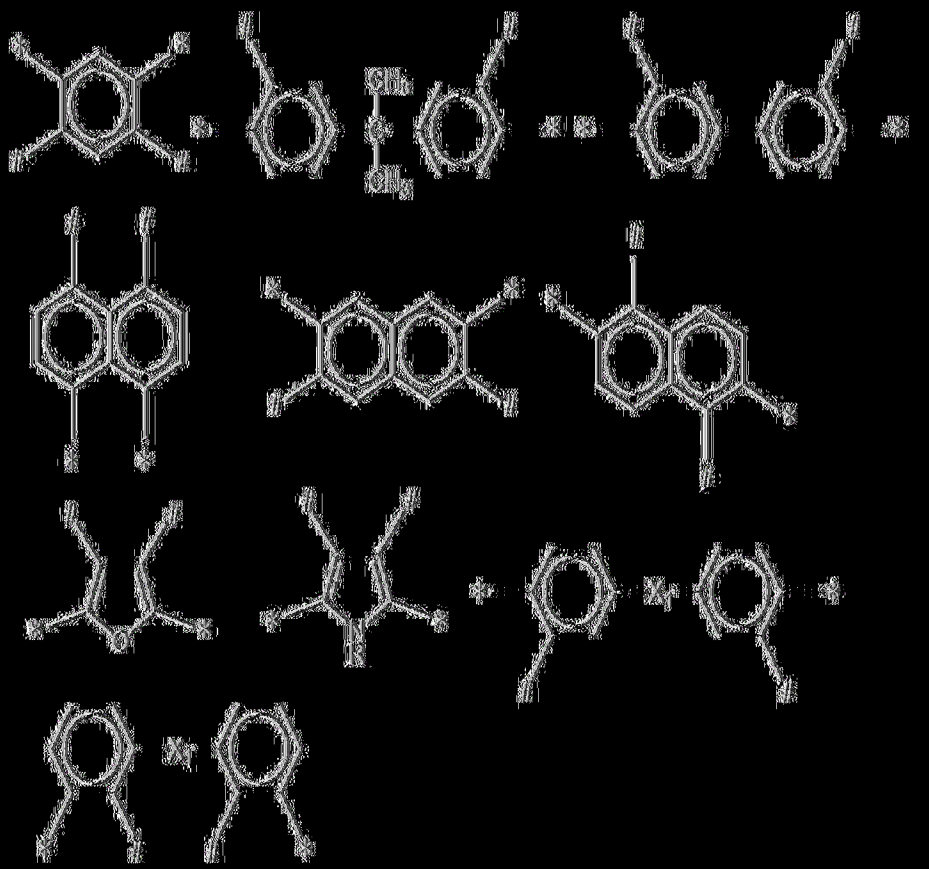
[0176] 式（3）中，R^{122} 表示 4 價的有機基。作為 4 價的有機基，與上述式（2）中之 R^{115} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

R^{122} 為源自雙胺基苯酚衍生物之基團亦較佳，作為源自雙胺基苯酚衍生物之基團，例如可以舉出 3,3’-二胺基-4,4’-二羥基聯苯、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基聯苯、3,3’-二胺基-4,4’-二羥基二苯碸、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基二苯碸、雙（3-胺基-4-羥基苯基）甲烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（4-胺基-3-羥基苯基）六氟丙烷、雙（4-胺基-3-羥基苯基）甲烷、2,2-雙（4-胺基-3-羥基苯基）丙烷、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基二苯甲酮、3,3’-二胺基-4,4’-二羥基二苯甲酮、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基二苯醚、3,3’-二胺基-4,4’-二羥基二苯醚、1,4-二胺基-2,

5-甲基苯、1,3-二胺基-2,4-二甲基苯、1,3-二胺基-4,6-二甲基苯等。該等雙胺基苯酚可以單獨使用或者混合使用。

[0177] 在雙胺基苯酚衍生物中，下述具有芳香族基之雙胺基苯酚衍生物為較佳。

[0178] [化學式17]

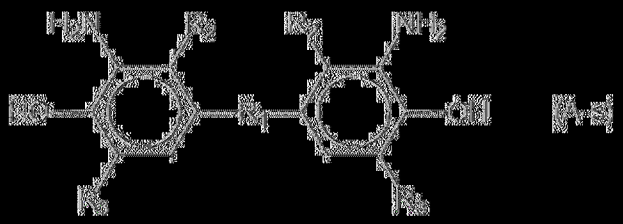


式中，X_1表示-O-、-S-、-C（CF_3）$_2$-、-CH_2-、-SO_2-、-NHCO-，*及#分別表示與其他結構的鍵結部位。R表示氫原子或1價的取代基，氫原子或烷基為較佳，氫原子或烷基為更佳。又，R^{122}為上述式所表示之結構亦較佳。在R^{122}為上述式所表示之結構之情況下，在共計4個*及#中，任意2個為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位，其他2個為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位為較佳，2個*為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位且2個#為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子

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

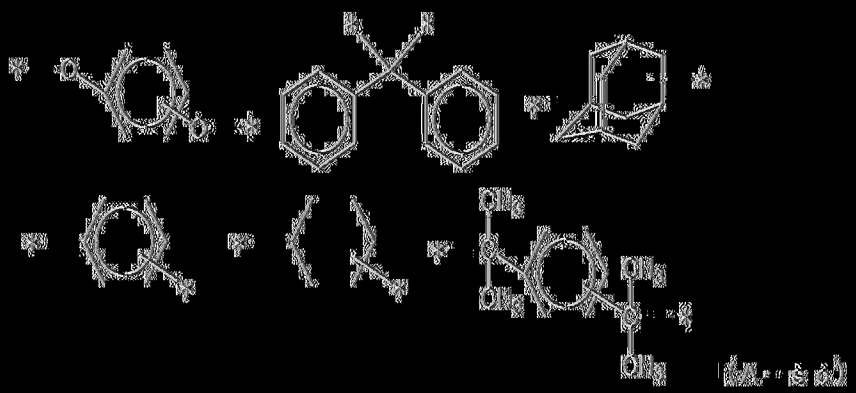
[0179] 雙胺基苯酚衍生物為式（A-s）所表示之化合物亦較佳。

[化學式 18]



[0180] 式（A-s）中，R_1 為選自氫原子、伸烷基、取代伸烷基、-O-、-S-、-SO_2-、-CO-、-NHCO-、單鍵或下述式（A-sc）之群組中的有機基。R_2 為氫原子、烷基、烯基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。R_3 為氫原子、直鏈或支鏈烷基、烯基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。

[0181] [化學式 19]



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

[0182] 上述式（A-s）中，認為在酚性羥基的鄰位亦即在 R_3 上亦具

有取代基會使醯胺鍵的羰基碳與羥基的距離更靠近，在進一步提高在低溫下硬化時成為高環化率之效果之方面而言為特佳。

【0183】 又，上述式（A-s）中，R_2 為烷基且 R_3 為烷基時能夠維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時為高環化率之效果，因此為較佳。

【0184】 又，上述式（A-s）中，R_1 為伸烷基或取代伸烷基為進一步較佳。作為 R_1 之伸烷基及取代伸烷基的具體例，可以舉出碳數 1～8 的直鏈狀或支鏈狀烷基，其中，在一邊維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時為高環化率之效果一邊能夠獲得對溶劑具有充分的溶解性之平衡優異之聚苯并噁唑前驅物之方面而言，$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$為更佳。

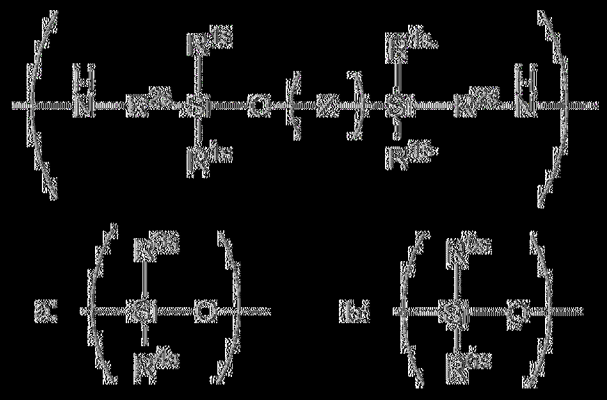
【0185】 作為上述式(A-s)所表示之雙胺基苯酚衍生物之製造方法，例如能夠參閱日本特開 2013-256506 號公報的 0085～0094 段及實施例 1（0189～0190 段），並將該等內容編入本說明書中。

【0186】 作為上述式（A-s）所表示之雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可以舉出日本特開2013-256506號公報的0070～0080段中所記載者，並將該等內容編入本說明書中。當然，並不限定於該等，這是不言而喻的。

【0187】 聚苯并噁唑前驅物除了上述式（3）的重複單元以外，還可以包含其他種類的重複造單元。

在能夠抑制伴隨閉環而產生翹曲之方面而言，聚苯并噁唑前驅物包含下述式（SL）所表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元為較佳。

【0188】 [化學式 20]



式（SL）中，Z具有a結構和b結構，R^{1s}為氫原子或碳數1～10的烴基，R^{2s}為碳數1～10的烴基，R^{3s}、R^{4s}、R^{5s}、R^{6s}中的至少1個為芳香族基，其餘為氫原子或碳數1～30的有機基，其分別可以相同亦可以不同。a結構及b結構的紫合可以為嵌段紫合，亦可以為無規紫合。關於Z部分的莫耳%，a結構為5～95莫耳%、b結構為95～5莫耳%，a+b為100莫耳%。

[0189] 式（SL）中，作為較佳的Z，可以舉出b結構中的R^{5s}及R^{6s}為苯基者。又，式（SL）所示之結構的分子量為400～4,000為較佳，500～3,000為更佳。藉由將上述分子量設在上述範圍內，能夠更有效地減小紫苯并噁唑前驅物在脫水閉環後的彈性模數，能夠兼顧能夠抑制翹曲之效果和提高溶劑溶解性之效果。

[0190] 在包含式（SL）所表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元之情況下，進一步包含從四羧酸二酐中去除酐基之後殘存之四羧酸殘基作為重複單元亦較佳。作為該種四羧酸殘基的例子，可以舉出式（2）中的R^{115}的例子。

[0191] 紫苯并噁唑前驅物的重量平均分子量（Mw）例如較佳為18,000～30,000，更佳為20,000～29,000，進一步較佳為22,000～28,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為7,200～14,000，更佳為8,000～12,000，進一

步較佳為 9,200～11,200。

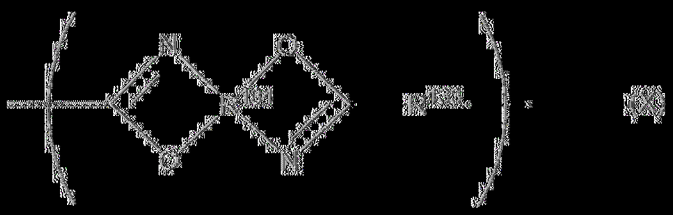
上述紫苯并㗁唑前驅物的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。紫苯并㗁唑前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如 2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為更進一步較佳，2.2 以下為又更進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種紫苯并㗁唑前驅物作為特定樹脂之情況下，至少 1 種紫苯并㗁唑前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種紫苯并㗁唑前驅物作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

[(0192)]　〔紫苯并㗁唑〕

作為紫苯并㗁唑，只要為具有苯并㗁唑環之高分子化合物，則並無特別限定，但以下述式（X）所表示之化合物為較佳，由下述式（X）表示且具有聚合性基之化合物為更佳。作為上述聚合性基，自由基聚合性基為較佳。又，亦可以為由下述式（X）表示且具有酸分解性基等極性轉換基之化合物。

[化學式 21]



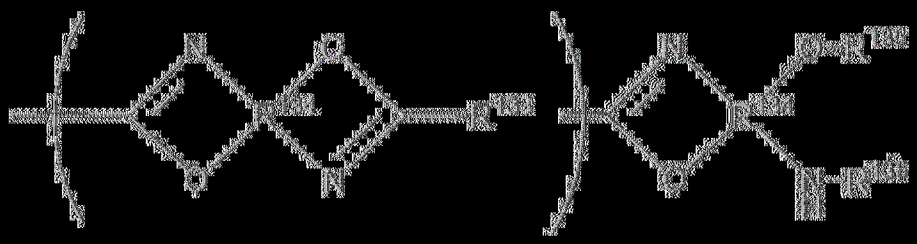
式（X）中，R^{133}表示 2 價的有機基，R^{134}表示 4 價的有機基。

在具有聚合性基或酸分解性基等極性轉換基之情況下，聚合性基或酸

分解性基等極性轉換基可以位於 R^{133} 及 R^{134} 中的至少一者上，如下述式（X-1）或式（X-2）所示，亦可以位於紫苯并噁唑的末端。

式（X-1）

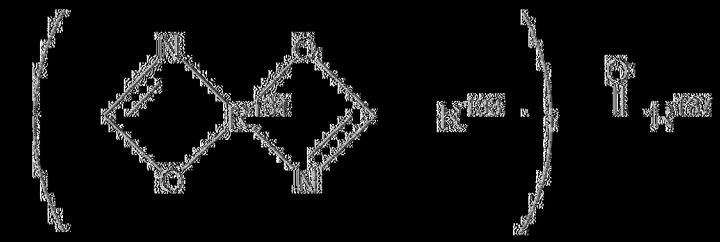
[化學式 22]



式（X-1）中，R^{135} 及 R^{136} 中的至少一者為紫合性基或酸分解性基等極性轉換基，在不是紫合性基或酸分解性基等極性轉換基之情況下為有機基，其他基則與式（X）的含義相同。

式（X-2）

[化學式 23]



式（X-2）中，R^{137} 為紫合性基或酸分解性基等極性轉換基，其他為取代基，其他基則與式（X）的含義相同。

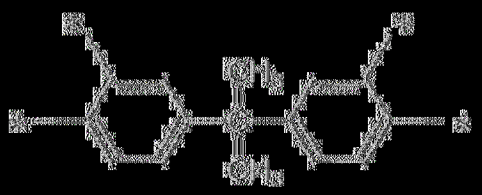
[0193] 紫合性基或酸分解性基等極性轉換基與在上述紫離型酸前驅物所具有之紫合性基中敘述之紫合性基的含義相同。

[0194] R^{133} 表示 2 價的有機基。作為 2 價的有機基，可以舉出脂肪族基或芳香族基。作為具體例，可以舉出紫苯并噁唑前驅物的式（3）中的 R^{121} 的例子。又，其較佳例與 R^{121} 相同。

[0195] R^{131}表示4價的有機基。作為4價的有機基，可以舉出紫苯并㗁唑前驅物的式（3）中的R^{122}的例子。又，其較佳例與R^{122}相同。

例如，作為R^{122}而例示之4價的有機基的4個鍵結手與上述式（X）中的氮原子、氧原子鍵結而形成縮合環。例如，在R^{131}為下述有機基之情況下，形成下述結構。下述結構中，*分別表示與式（X）中的氮原子或氧原子的鍵結部位。

[化學式24]



[0196] 紫苯并㗁唑的㗁唑化率為85%以上為較佳，90%以上為更佳。上限值無特別限定，可以為100%。藉由㗁唑化率為85%以上，由藉由加熱而㗁唑化時所產生之閉環反應之膜收縮減少，從而能夠更有效地抑制產生翹曲。

上述㗁唑化率例如藉由下述方法來進行測定。

測定紫苯并㗁唑的紅外吸收光譜，求出作為源自前驅物的醯胺結構之吸收峰值之1650cm^{-1}左右的峰值強度Q1。接著，以在1490cm^{-1}左右發現之芳香環的吸收強度進行標準化。將該紫苯并㗁唑在350℃下進行1小時的熱處理之後，再次測定紅外吸收光譜，求出1650cm^{-1}左右的峰值強度Q2，並且以在1490cm^{-1}左右發現之芳香環的吸收強度進行標準化。使用所獲得之峰值強度Q1、Q2的標準值，依據下述式能夠求出紫苯并㗁唑的㗁唑化率。

㗁唑化率（%）＝（峰值強度Q1的標準值/峰值強度Q2的標準值）×100

【0197】 聚苯并噁唑可以全部都含有包含 1 種 R^{131} 或 R^{132} 之上述式（X）的重複單元，亦可以含有包含 2 個以上的不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式（X）的重複單元。又，聚苯并噁唑除了上述式（X）的重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元。

【0198】 關於聚苯并噁唑，例如藉由使雙胺基苯酚衍生物與包含 R^{133} 之二羧酸或選自上述二羧酸的二羧酸二氯化物（dicarboxylic acid dichloride）及二羧酸衍生物等中之化合物進行反應而獲得聚苯并噁唑前驅物，並利用已知的噁唑化反應法使其噁唑化而獲得。

另外，在二羧酸的情況下，為了提高反應產率等，可以使用使 1-羥基-1,2,3-苯并三唑等預先反應而獲得之活性酯型二羧酸衍生物。

【0199】 聚苯并噁唑的重量平均分子量（Mw）為 5,000～70,000 為較佳，8,000～50,000 為更佳，10,000～30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。又，在含有 2 種以上的聚苯并噁唑之情況下，至少 1 種聚苯并噁唑的重量平均分子量在上述範圍內為較佳。

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

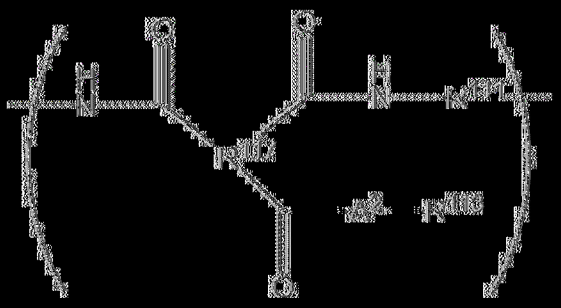
上述聚苯并噁唑的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。聚苯并噁唑的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如 2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為進一步較佳，2.2 以下為更進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種紫苯并㗁唑作為特定樹脂之情況下，至少 1 種紫苯并㗁唑的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種紫苯并㗁唑作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

[0200]　〔紫醯胺醯亞胺前驅物〕

紫醯胺醯亞胺前驅物包含下述式（PAI-2）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 25]



(PAI-2)

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

[0201]　式（PAI-2）中，R^{117} 可以例示直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳族基團或者單鍵或藉由連接基將該等連接 2 個以上而獲得之基團，碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團為更佳。

作為上述連接基，-O-、-S-、-C（=O）-、-S（=O）$_2$-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為較佳，-O-、-S-、伸

烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為更佳。

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

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1～20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1～10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1～4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中之鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化伸烷基可以具有氫原子，亦可以使所有氫原子經鹵素原子取代，但是所有氫原子經鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化伸烷基的例子，可以舉出（二三氟甲基）亞甲基等。

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

【0202】　又，R^{117} 從至少 1 個羧基可以被鹵化的三羧酸化合物衍生為較佳。作為上述鹵化，氯化為較佳。

在本發明中，將具有 3 個羧基之化合物稱為三羧酸化合物。

上述三羧酸化合物的 3 個羧基中的 2 個羧基可以被酸酐化。

作為用於聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中之可以被鹵化的三羧酸化合物，可以舉出支鏈狀的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族的三羧酸化合物等。

該等三羧酸化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

【0203】　具體而言，作為三羧酸化合物，包含碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團之三羧酸化合物為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉

由連接基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團之三羧酸化合物為更佳。

[0204] 又，作為三羧酸化合物的具體例，可以舉出雙鍵、-O-、-CH_2-、-C（CH_3）$_2$-、-C（CF_3）$_2$-、-SO_2-或伸苯基連接 1,2,3-丙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、2,3,6-萘三羧酸、鄰苯三甲酸（或者，鄰苯三甲酸酐）與苯甲酸之化合物等。

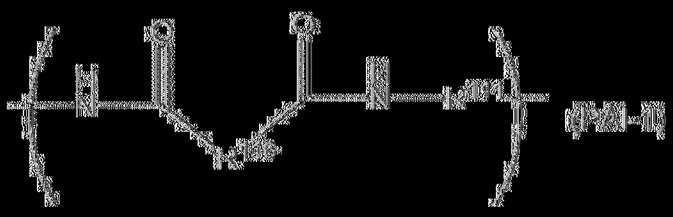
該等化合物可以為 2 個羧基被酐化之化合物（例如，偏苯三甲酸酐），亦可以為至少 1 個羧基被醯亞胺化之化合物（例如，偏苯三酸酐醯亞胺）。

[0205] 式（PAI-2）中，R^{111}、A^2、R^{113}分別與上述式（2）中之 R^{111}、A^2、R^{113}的含義相同，較佳態樣亦相同。

[0206] 聚醯胺醯亞胺前驅物可以進一步包含其他重複單元。

作為其他重複單元，可以舉出上述式（2）所表示之重複單元、下述式（PAI-1）所表示之重複單元等。

[化學式 26]



[0207] 式（PAI-1）中，R^{116}表示 2 價的有機基，R^{111}表示 2 價的有機基。

式（PAI-1）中，R^{116}可以例示直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳族基團或者單鍵或藉由連接基將該等連接 2 個以上而獲得之基團，碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂

肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團為更佳。

作為上述連接基，-O-、-S-、-C（=O）-、-S（=O）$_2$-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為更佳。

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

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1～20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1～10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1～4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中之鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化伸烷基可以具有氫原子，亦可以使所有氫原子經鹵素原子取代，但是所有氫原子經鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化伸烷基的例子，可以舉出（二三氟甲基）亞甲基等。

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

【0208】　又，R^{116} 從二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物衍生為較佳。

在本發明中，將具有 2 個羧基之化合物稱為二羧酸化合物，且將具有 2 個被鹵化之羧基之化合物稱為二羧酸二鹵化物。

二羧酸二鹵化物中之羧基只要被鹵化即可，例如被氯化為較佳。亦即，二羧酸二鹵化物為二羧酸二氯化物化合物為較佳。

作為用於聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中之可以被鹵化的二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物，可以舉出直鏈狀或支鏈狀的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物等。

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

【0209】 具體而言，作為二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物，包含碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物為更佳。

【0210】 又，作為二羧酸化合物的具體例，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸、

鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4’-聯苯羧酸、4,4’-聯苯羧酸、4,4’-二羧基二苯醚、二苯甲酮-4,4’-二羧酸等。

作為二羧酸二鹵化物的具體例，可以舉出將上述二羧酸化合物的具體例中之 2 個羧基進行鹵化而形成之結構的化合物。

【0211】 式（PAI-1）中，R^{111} 與上述式（2）中之 R^{111} 的含義相同，較佳態樣亦相同。

【0212】 又，聚醯胺醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯胺醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0213】 又，為了提高與基板的密接性，聚醯胺醯亞胺前驅物可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以舉出使用雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等之態樣。

【0214】 作為本發明中之聚醯胺醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式（PAI-2）所表示之重複單元、式（PAI-1）所表示之重複單元及式（2）所表示之重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為特佳。上述合計含量的上限並無特別限定，除了末端以外的聚醯胺醯亞胺前驅物中之所有重複單元可以為式（PAI-2）所表示之重複單元、式（PAI-1）所表示之重複單元及式（2）所表示之重複單元中的任一個。

又，作為本發明中之聚醯胺醯亞胺前驅物的另一實施形態，可以舉出式（PAI-2）所表示之重複單元及式（PAI-1）所表示之重複單元的合計含量

為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為特佳。上述合計含量的上限並無特別限定，除了末端以外的聚醯胺醯亞胺前驅物中之所有重複單元可以為式（PAI-2）所表示之重複單元或式（PAI-1）所表示之重複單元中的任一個。

【0215】 聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為 2,000～500,000，更佳為 5,000～100,000，進一步較佳為 10,000～50,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為 800～250,000，更佳為 2,000～50,000，進一步較佳為 4,000～25,000。

聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。又，在樹脂組成物包含複數種聚醯胺醯亞胺前驅物作為特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯胺醯亞胺前驅物作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0216】 〔聚醯胺醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯胺醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯胺醯亞胺，亦可以為可溶於以有機溶劑為主成分之顯影液中之聚醯胺醯亞胺。

在本說明書中，鹼可溶性聚醯胺醯亞胺是指相對於 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液在 23℃下溶解 0.1g 以上之聚醯胺醯亞胺，從圖案形成性的

觀點考慮，溶解 0.5g 以上之聚醯胺醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上之聚醯胺醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並無特別限定，但是 100g 以下為較佳。

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

【0217】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺具有氟原子為較佳。

氟原子例如包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為較佳，作為氟化烷基包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為更佳。

氟原子的量相對於聚醯胺醯亞胺的總質量為 5 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0218】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺可以具有乙烯性不飽和鍵。

聚醯胺醯亞胺可以在主鏈末端具有乙烯性不飽和鍵，亦可以在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵，但是在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之基團包含於後述式（PAI-3）所

表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為更佳。

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

【0219】 乙烯性不飽和鍵的量相對於聚醯胺醯亞胺的總質量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0220】 -除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基-

聚醯胺醯亞胺可以具有除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基。

作為聚醯胺醯亞胺中之除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基，可以舉出與上述聚醯亞胺中之除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基相同的基團。

除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基例如包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{111} 中為較佳。

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

【0221】 -極性轉換基-

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

【0222】 -酸值-

在將聚醯胺醯亞胺供於鹼顯影之情況下，從提高顯影性之觀點考慮，聚醯胺醯亞胺的酸值為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。

又，上述酸值為 500mgKOH/g 以下為較佳，400mgKOH/g 以下為更佳，

200mgKOH/g 以下為進一步較佳。

又，在將聚醯胺醯亞胺供於使用了以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影（例如，後述“溶劑顯影”）之情況下，聚醯胺醯亞胺的酸值為 2～35mgKOH/g 為較佳，3～30mgKOH/g 為更佳，5～20mgKOH/g 為進一步較佳。

上述酸值藉由公知的方法進行測定，例如藉由 JIS K 0070：1992 中所記載的方法進行測定。

又，作為聚醯胺醯亞胺中所包含之酸基，可以舉出與上述聚醯亞胺中之酸基相同的基團，較佳態樣亦相同。

【0223】 -酚性羥基-

從使基於鹼顯影液之顯影速度成為適當者之觀點考慮，聚醯胺醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

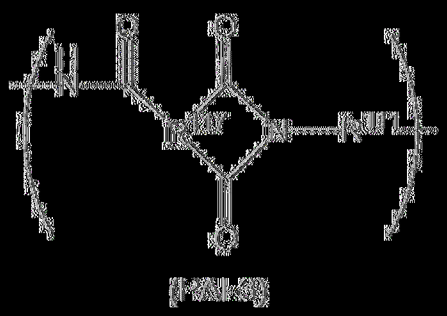
聚醯胺醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈上具有酚性羥基。

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

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

【0224】 作為本發明中所使用之聚醯胺醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構及醯胺鍵之高分子化合物，則並無特別限定，但是包含下述式（PAI-3）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 27]



[PAI-3]

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

在具有聚合性基之情況下，聚合性基可以位於R^{111}及R^{117}中的至少一者上，亦可以位於紫醌被醌亞胺的末端。

[0225] 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，用單胺、酸酐、單羧酸、單氯化物化合物、單活性酯化合物等封端劑將封紫醌被醌亞胺的主鏈末端為較佳。封端劑的較佳態樣與上述紫醌亞胺中之封端劑的較佳態樣相同。

[0226] <醌亞胺化率（閉環率）>

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點考慮，紫醌被醌亞胺的醌亞胺化率（亦稱為“閉環率”）為70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為更佳。

上述醌亞胺化率的上限並無特別限定，只要為100%以下即可。

上述醌亞胺化率藉由與上述紫醌亞胺的閉環率相同的方法進行測定。

[0227] 紫醌被醌亞胺可以全部都含有包含1種R111或R117之上述式（PAI-3）所表示之重複單元，亦可以含有包含2個以上的不同種類的R131或R132之上述式（PAI-3）所表示之重複單元。又，紫醌被醌亞胺除了上述式（PAI-3）所表示之重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單

元。作為其他種類的重複單元，可以舉出上述式（PAI-1）或式（PAI-2）所表示之重複單元等。

【0228】 聚醯胺醯亞胺例如能夠利用如下方法來進行合成：藉由公知的方法而獲得聚醯胺醯亞胺前驅物，並且使用已知的醯亞胺化反應法使其完全醯亞胺化之方法；或者，在中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法；以及藉由混合完全醯亞胺化之聚合物和該聚醯胺醯亞胺前驅物而導入一部分醯亞胺結構之方法。

【0229】 聚醯胺醯亞胺的重量平均分子量（Mw）為 5,000～70,000 為較佳，8,000～50,000 為更佳，10,000～30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。

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

聚醯胺醯亞胺的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯胺醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種聚醯胺醯亞胺作為特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯胺醯亞胺的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯胺醯亞胺作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0230】 〔聚醯亞胺前驅物等之製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等例如能夠利用如下方法而獲得：在低溫下使四羧酸

二酐和二胺進行反應之方法、在低溫下使四羧酸二酐和二胺進行反應而獲得聚醯胺酸並使用縮合劑或烷化劑使其酯化之方法、藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，之後在二胺和縮合劑的存在下使其進行反應之方法、藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，之後使用鹵化劑使其餘的二羧酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方法等。在上述製造方法中，藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，之後使用鹵化劑使其餘的二羧酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可以舉出二環己基碳二醯亞胺、二異丙基碳二醯亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀醯亞胺基碳酸酯（Disuccinimidyl carbonate）、三氟乙酸酐等。

作為上述烷化劑，可以舉出 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，可以舉出硫醯氯、草醯氯、氧氯化磷等。

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，在進行反應時，使用有機溶劑為較佳。有機溶劑可以為 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，但是可以例示吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、丙酸乙酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、γ-丁內酯等。

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

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

【0231】 -封端劑-

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，為了進一步提高保存穩定性，密封殘存於聚醯亞胺前驅物等樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物或胺基為較佳。在密封殘存於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物時，作為封端劑，可以舉出一元醇、酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性的觀點考慮，使用一元醇、酚類或單胺為更佳。作為一元醇的較佳化合物，可以舉出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等一級醇、異丙醇、2-丁醇、環己醇、環戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等二級醇、第三丁醇、金剛烷醇等三級醇。作為酚類的較佳化合物，可以舉出酚、甲氧基苯酚、甲基酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羥基苯乙烯等酚類等。又，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，藉由使複數種封端劑進行反應，可以導入複數個不同之末端基。

又，在密封樹脂末端的胺基時，能夠用具有能夠與胺基進行反應的官能基之化合物進行密封。對胺基之較佳的密封劑為羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等為較佳，羧酸酐、羧酸氯化物為更佳。作為羧酸酐的較佳化合物，可以舉出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降莰烯-2,3-二羧酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳化合物，可以舉出乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、三甲基乙醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂酸醯氯、苯甲醯氯等。

【0232】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括使固體析出之步驟。具體而言，依據需要過濾出在反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物之後，向水、脂肪族低級醇或其混合液等的不良溶劑投入所獲得之聚合物成分，使聚合物成分析出以作為固體析出並使其乾燥，從而能夠獲得聚醯亞胺前驅物等。為了提高純化度，可以重複將聚醯亞胺前驅物等再溶解、再沉澱、乾燥等的操作。進而，可以包括使用離子交換樹脂來去除離子性雜質之步驟。

【0233】 〔含量〕

本發明之樹脂組成物中之特定樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為更進一步較佳。又，本發明之樹脂組成物中之樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為更進一步較佳，95 質量%以下為又更進一步較佳。

本發明之樹脂組成物可以僅包含 1 種特定樹脂，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0234】　又，本發明之樹脂組成物包含至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明之樹脂組成物可以合計包含 2 種以上的特定樹脂和後述其他樹脂，亦可以包含 2 種以上的特定樹脂，但是包含 2 種以上的特定樹脂為較佳。

在本發明之樹脂組成物包含 2 種以上的特定樹脂之情況下，例如包含為聚醯亞胺前驅物且源自二酐的結構（上述式（2）中所述之 R^{115}）不同之 2 種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0235】　＜其他樹脂＞

本發明之樹脂組成物可以包含與特定樹脂不同之其他樹脂（以下，亦簡稱為“其他樹脂”）作為樹脂。

又，亦能夠設為包含特定樹脂和其他樹脂之態樣。

作為其他樹脂，可以舉出酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、包含聚矽氧烷、矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯酸醯胺樹脂、胺酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

例如，藉由進一步加入（甲基）丙烯酸樹脂，可以獲得塗佈性優異之樹脂組成物，並且可以獲得耐溶劑性優異之圖案（硬化物）。

例如，代替後述聚合性化合物或除了後述聚合性化合物以外，將重量平均分子量為 20,000 以下的聚合性基值高的（例如，樹脂 1g 中之聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）（甲基）丙烯酸樹脂添加至樹脂組成物中，從而能夠提高樹脂組成物的塗佈性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等。

【0236】 在本發明之樹脂組成物包含其他樹脂之情況下，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 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%以上為更進一步較佳，5 質量%以上為又更進一步較佳，10 質量%以上為再更進一步較佳。

在本發明之樹脂組成物不包含特定樹脂之情況下，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為更進一步較佳。又，本發明之樹脂組成物中之樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為更進一步較佳，95 質量%以下為又更進一步較佳。

又，在本發明之樹脂組成物包含特定樹脂和其他樹脂之情況下，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 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%以下為更進一步較佳，50 質量%以下為又更進一步較佳，亦能夠設為 40 質量%以下，進一步設為 30 質量%以下。

又，作為本發明之樹脂組成物的較佳的一態樣，亦能夠設為包含特定樹脂且其他樹脂的含量為低含量之態樣。在上述態樣中，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 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%以下為更進一步較佳，1 質量%以下為又更進一步較佳。上述含量的下限並無特別限定，只要為 0 質量%以上即可。

本發明之樹脂組成物可以僅包含 1 種其他樹脂，亦可以包含 2 種以上。

在包含 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0237】 在該等之中，本發明之樹脂組成物包含選自包括特定樹脂、酚樹脂及環氧樹脂之群組中的至少 1 種樹脂為較佳。

作為酚樹脂，可以為可溶酚醛樹脂型、酚醛清漆型中的任一個，具體而言，可以舉出甲酚酚醛清漆樹脂、鄰苯二酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚酚醛清漆樹脂、氫醌酚醛清漆、鄰苯二酚間苯二酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚氫醌酚醛清漆樹脂等。

作為環氧樹脂，並無特別限定，但是可以舉出酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、縮水甘油醚型環氧樹脂、三酚甲烷型環氧樹脂、三酚丙烷型環氧樹脂、烷基改質三酚甲烷型環氧樹脂、含三吡核的環氧樹脂、二環戊二烯改質酚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、具有伸苯基骨架及亞聯苯基骨架中的至少任一個之酚醛芳烷基型環氧樹脂、具有伸苯基骨架及亞聯苯基骨架中的至少任一個之萘酚芳烷基（naphthol aralkyl）型環氧樹脂等的芳烷基型環氧樹脂以及脂肪族環氧樹脂等。

【0238】 ＜聚合性化合物＞

本發明之樹脂組成物包含聚合性化合物為較佳。

作為聚合性化合物，可以舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0239】 又，本發明之樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）包含含有芳香族多環結構之化合物亦較佳。

在第 2 樹脂組成物上配置有配線（銅等），從而與配線直接接觸之第 2 樹脂組成物自身具有如提高配線的電性能的特性為較佳，例如成為低介電

係數之第 2 樹脂組成物為較佳。因此，第 2 樹脂組成物中所包含之化合物為包含茀骨架、聚苯骨架等芳香族多環結構、4,4’-二胺基-2,2’-雙（三氟甲基）聯苯、4,4’-（六氟亞異丙基）二鄰苯二甲酸酐等含氟單體或源自二甲基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷、二苯基矽氧烷等之矽氧烷基之、由其自身形成了膜時的相對介電係數具有低於 3.0 的相對介電係數者為較佳，2.8 以下為更佳，2.6 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

由上述化合物形成了膜時的介電損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

藉此，第 2 樹脂組成物包含含有聚合性基及芳香族多環結構之化合物為較佳，包含具有聚合性基及茀骨架之化合物為更佳。

其中，上述化合物的介電係數小於第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂和/或其前驅物的介電係數為較佳。

具體而言，由上述樹脂形成了膜時的介電係數與由上述化合物形成了膜時的相對介電係數之差為 0.2 以上為較佳，0.4 以上為進一步較佳。

【0240】 作為具有芳香族基之聚合性化合物中之芳香族基，可以為單環，亦可以為多環，但是多環為較佳，縮合環為更佳。

作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、聯三苯結構等多苯結構、萘環結構、菲環結構、蒽環結構、苊環結構、茀環結構、芘環結構等，但是並不限定於此。

【0241】 〔自由基交聯劑〕

本發明之樹脂組成物包含自由基交聯劑為較佳。

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

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

【0242】 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，但是具有 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，從所獲得之圖案(硬化物)的膜強度的觀點考慮，本發明之樹脂組成物包含具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物和上述具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

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

【0244】 作為自由基交聯劑的具體例，可以舉出不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等)或其

酯類、醯胺類，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類。又，亦可以較佳地使用具有羥基或胺基、氫硫基等親和性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物、與單官能或多官能羧酸的脫水縮合反應物等。又，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的加成反應物以及具有鹵素基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦較佳。又，作為另一例，亦能夠使用替換成不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等之化合物群組來代替上述不飽和羧酸。作為具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0113～0122 段的記載，並將該等內容編入本說明書中。

【0245】 又，自由基交聯劑為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。作為其例，可以舉出聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（丙烯醯氧基丙基）醚、三（丙烯醯氧基乙基）異三聚氰酸酯、丙三醇或三羥甲基乙烷等在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷之後進行（甲基）丙烯酸酯化而獲得之化合物、如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特公昭 50-006034 號公報、日本特開昭 51-037193 號各公報中所記載之（甲基）丙烯酸胺酯類、日本特開昭 48-064183 號、日本特公昭 49-043191 號、日本特公昭 52-030490 號各公報中所記載之聚酯丙烯酸酯類，作

為環氧樹脂與（甲基）丙烯酸的反應產物之環氧丙烯酸酯類等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及該等混合物。又，日本特開 2008-292970 號公報的 0254～0257 段中所記載的化合物亦較佳。又，亦可以舉出使（甲基）丙烯酸環氧丙酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和鍵之化合物與多官能羧酸進行反應而獲得之多官能（甲基）丙烯酸酯等。

【0246】 又，作為除了上述以外的較佳的自由基交聯劑物，亦能夠使用日本特開 2010-160418 號公報、日本特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號公報等中所記載之具有茀環且具有 2 個以上的含有乙烯性不飽和鍵之基團之化合物或卡多（cardo）樹脂。

【0247】 進而，作為其他例，亦可以舉出日本特公昭 46-043946 號公報、日本特公平 01-040337 號公報、日本特公平 01-040336 號公報中所記載的特定的不飽和化合物或日本特開平 02-025493 號公報中所記載的乙烯基膦酸系化合物等。又，亦能夠使用日本特開昭 61-022048 號公報中所記載的包含全氟烷基之化合物。進而，亦能夠使用在“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20、No.7、300～308 頁（1984 年）中作為光聚合性單體及寡聚物所介紹者。

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

【0249】 又，在日本特開平 10-062986 號公報中，作為式（1）及式（2）而與其具體例一同記載的如下化合物亦能夠用作自由基交聯劑，該化合物為在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷之後進行（甲基）丙烯酸酯

化而獲得之化合物。

【0250】 進而，亦能夠使用日本特開 2015-187211 號公報的 0104～0131 段中所記載的化合物作為自由基交聯劑，並將該等內容編入本說明書中。

【0251】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-330（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製））、二新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-320（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、A-TMMT（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製））、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-310（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製））、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、A-DPH（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製））及該等（甲基）丙烯醯基經由乙二醇殘基或丙二醇殘基鍵結之結構為較佳。亦能夠使用該等寡聚物類型。

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

I-600（以上，Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製）、BLEMMER PME400（NOF CORPORATION 製）等。

【0253】 作為自由基交聯劑，如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 號公報中所記載之胺酯丙烯酸酯類、日本特公昭 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 號公報中所記載的具有環氧乙烷系骨架之胺酯化合物類亦較佳。進而，作為自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 01-105238 號公報中所記載之在分子內具有胺基結構或硫化物結構之化合物。

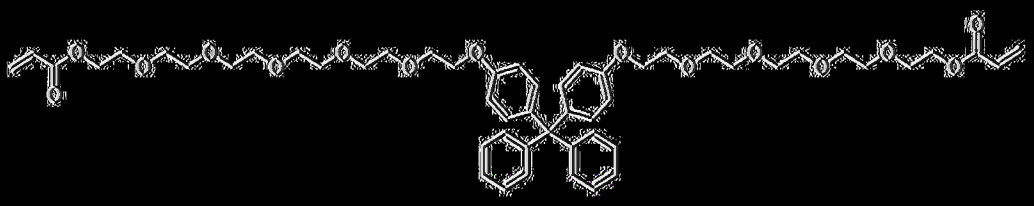
【0254】 自由基交聯劑可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯劑。具有酸基之自由基交聯劑為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑為更佳。特佳為在使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物為新戊四醇或二新戊四醇之化合物。作為市售品，例如作為 TOAGOSEI CO.,Ltd.製的多元酸改質丙烯酸類寡聚物，可以舉出 M-510、M-520 等。

【0255】 其中，如上所述，本發明之樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）包含具有芳香族多環結構之聚合性化合物作為聚合性化合物亦較佳。

作為具有芳香族多環結構之自由基交聯劑，例如可以舉出 1,3-二乙烯基

萘、芴、9,9-雙[4-(2-(丙烯醯氧基)乙氧基)苯基]-9H-芴、9,9-雙[4-(2-(2-(丙烯醯氧基)乙氧基)乙氧基)苯基]-9H-芴、下述結構的化合物等。

[化學式 28]



[0256] 作為市售品，例如可以舉出 Osaka Gas Chemicals Co.,LTD. 製、OGSOL CG-500、EA-0200、EA-300、GA-2800、GA-5000、GA-5060P、EA-F5710、EA-HR033 等。

[0257] 具有酸基之自由基交聯劑的較佳酸值為 0.1～300mgKOH/g，特佳為 1～100mgKOH/g。只要自由基交聯劑的酸值在上述範圍內，則製造上的操作性優異，進而顯影性優異。又，紫合性良好。關於上述酸值，依據 JIS K 0070：1992 的滴定來測定。

[0258] 從圖案的解析性和膜的伸縮性的觀點考慮，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、異三聚氰酸改質二甲基丙烯酸酯、具有其他胺酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等依據需要能夠混合使用 2 種以上。

再者，例如 PEG200 二丙烯酸酯是指為聚乙二醇二丙烯酸酯且聚乙二醇鏈的式量為 200 左右者。

關於本發明之樹脂組成物，從伴隨圖案（硬化物）的彈性模數控制而抑制翹曲的觀點考慮，能夠較佳地使用單官能自由基交聯劑作為自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可以較佳地使用正丁基（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。

除此以外，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，可以舉出鄰苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等烯丙基化合物類。

【0259】 在含有自由基交聯劑之情況下，其含量相對於本發明之樹脂

組成物的總固體成分超過 0 質量%且 60 質量%以下為較佳。下限為 5 質量%以上為更佳。上限為 50 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。

【0260】 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，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0261】 〔其他交聯劑〕

本發明之樹脂組成物包含與上述自由基交聯劑不同之其他交聯劑亦較佳。

在本發明中，其他交聯劑是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而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產物之間形成共價鍵之反應之基團之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產物之間形成共價鍵之反應之基團之化合物為較佳。

上述酸或鹼為在曝光步驟中從光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團之化合物為較佳，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團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，例如可以舉出具有使甲醛或甲醛和醇與三聚氰胺、甘脲、脲、伸烷基脲、苯并胍胺等含有胺基之化合物進行反應而經醯氧基甲基、羥甲基或烷氧基甲基取代上述胺基的氫原子之結構之化合物。該等化合物之製造方法並無特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造的化合

物相同之結構之化合物即可。又，亦可以為該等化合物的羥甲基彼此自縮合而成之寡聚物。

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

在該等之中，本發明之樹脂組成物包含選自包括脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中的至少 1 種化合物為較佳，包含選自包括後述甘脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中的至少 1 種化合物為更佳。

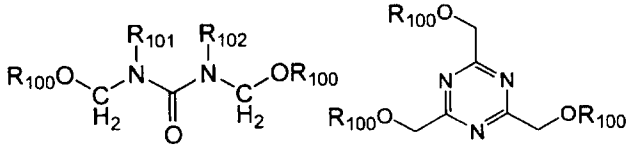
【0262】 作為含有本發明中之烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少 1 個之化合物，可以舉出烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基或下述脲結構的氮原子上或三吡上取代之化合物作為結構例。

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。

【0263】 [化學式 29]

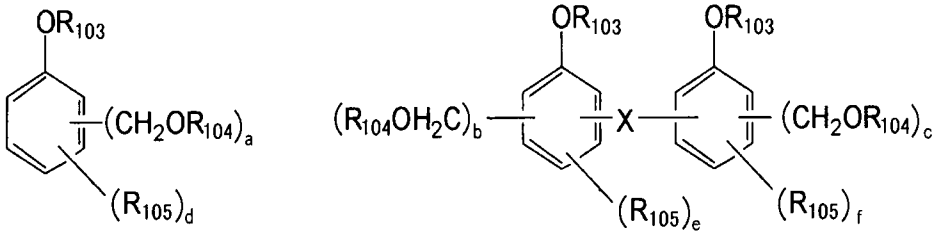


【0264】 R_{100} 表示烷基或醯基。

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

【0265】 作為烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基上取代之化合物，例如可以舉出下述通式的各種化合物。

【0266】 [化學式 30]



【0267】 式中，X 表示單鍵或 2 價的有機基，每個 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進行分解而產生鹼可溶性基之基團（例如，藉由酸的作用進行脫離之基團、-C（R^4）$_2$COOR^5 所表示之基團（R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～4 的烷基，R^5 表示藉由酸的作用進行脫離之基團。））。

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

關於藉由酸的作用進行分解而產生鹼可溶性基之基團、藉由酸的作用進行脫離之基團、-C（R^4）$_2$COOR^5 所表示之基團中之 R^5，例如可以舉出-C（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、-C（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、-C（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等。

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

作為上述烷基，碳數 1～10 的烷基為較佳，碳數 1～5 的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一個。

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。

上述芳烷基是指經烷基取代之芳基，該等烷基及芳基的較佳態樣與上述烷基及芳基的較佳態樣相同。

上述烯基為碳數 3～20 的烯基為較佳，碳數 3～16 的烯基為更佳。

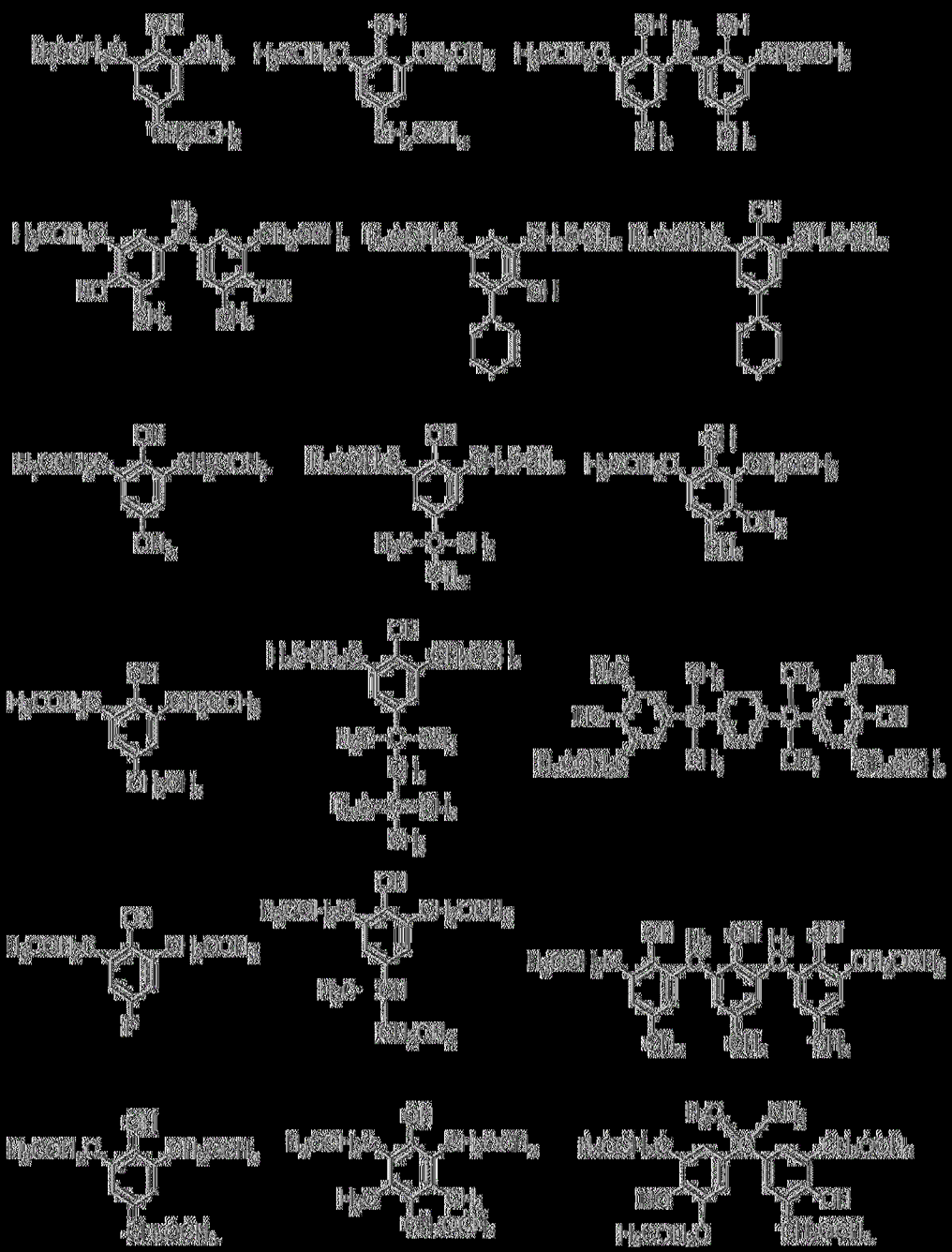
又，該等基團在可以獲得本發明的效果之範圍內還可以具有公知的取代基。

【0268】 R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

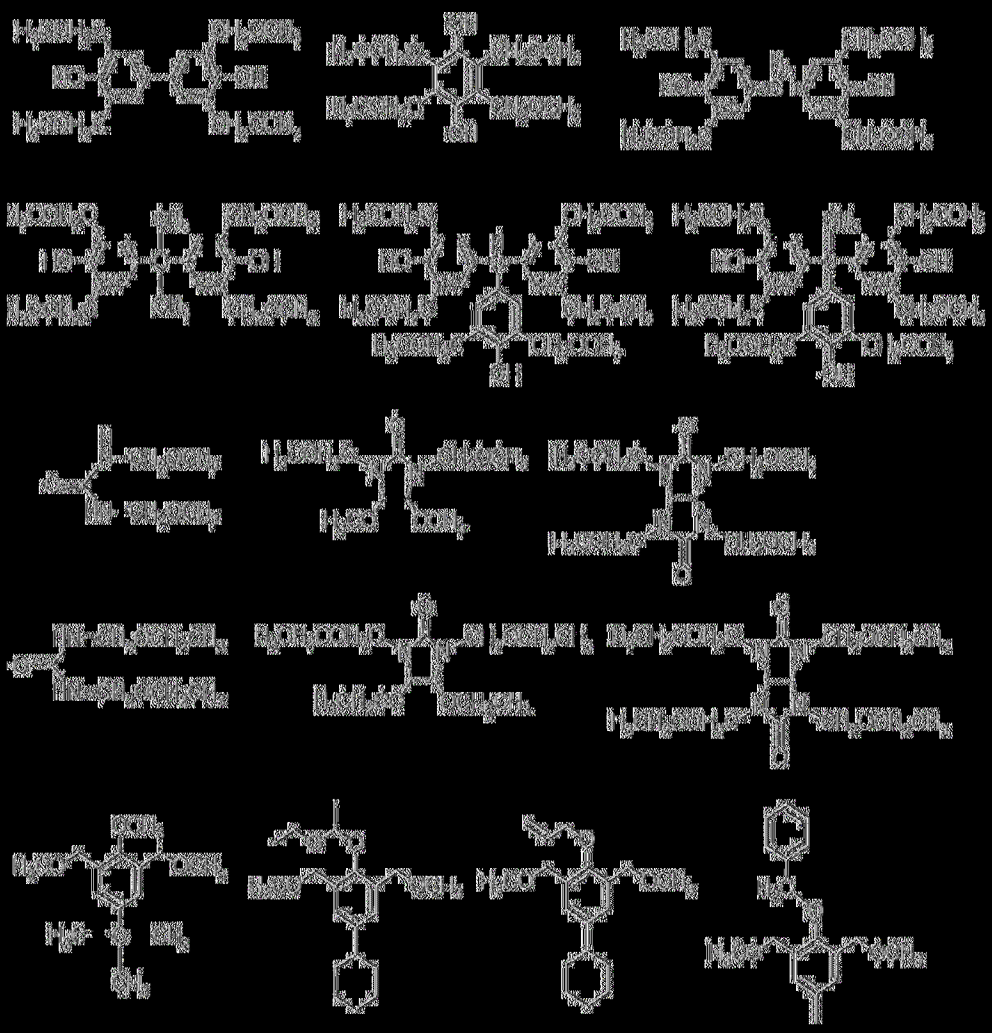
【0269】 作為藉由酸的作用進行分解而產生鹼可溶性基之基團或藉由酸的作用進行脫離之基團，較佳為三級烷基酯基、縮醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。進一步較佳為三級烷基酯基、縮醛基。

【0270】 作為具有烷氧基甲基之化合物，具體而言，可以舉出以下結構。關於具有醯氧基甲基之化合物，可以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，可以舉出以下各種化合物，但是並不限定於該等。

[0271] 化學式 31



[0272] 化學式 32



[0273] 關於含有烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少1個之化合物，可以使用市售者，亦可以使用藉由公知的方法合成者。

從耐熱性的觀點考慮，烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香環或雜環上取代之化合物為較佳。

[0274] 作為環氧氧基系交聯劑的具體例，可以舉出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺等。

[0275] 作為脲系交聯劑的具體例，例如可以舉出單羥甲基化甘脲、二羥甲基化甘脲、三羥甲基化甘脲、四羥甲基化甘脲、單甲氧基甲基化甘脲、二甲氧基甲基化甘脲、三甲氧基甲基化甘脲、四甲氧基甲基化甘脲、

單乙氧基甲基化甘脲、二乙氧基甲基化甘脲、三乙氧基甲基化甘脲、四乙氧基甲基化甘脲、單丙氧基甲基化甘脲、二丙氧基甲基化甘脲、三丙氧基甲基化甘脲、四丙氧基甲基化甘脲、單丁氧基甲基化甘脲、二丁氧基甲基化甘脲、三丁氧基甲基化甘脲或四丁氧基甲基化甘脲等甘脲系交聯劑；

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

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

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

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

【0276】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如可以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。

【0277】 除此以外，作為具有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團之化合物，亦可以較佳地使用在芳香環（較佳為苯環）上直接鍵結有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團之化合物。

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

【0278】 作為其他交聯劑，亦可以使用市售品，作為較佳的市售品，可以舉出 46DMOC、46DMOEP（以上為 ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）、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-MB

PC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上為 Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製）、NIKARAC（註冊商標，以下相同）MX-290、NIKARAC MX-280、NIKARAC MX-270、NIKARAC MX-279、NIKARAC MW-100LM、NIKARAC MX-750LM（以上為 Sanwa Chemical Co.,Ltd.製）等。

【0279】 又，本發明之樹脂組成物包含選自包括環氧化合物、氧環丁烷化合物及苯并噁呯化合物之群組中的至少 1 種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0280】 -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，並且不會產生由交聯引起之脫水反應，因此不易引起膜收縮。因此，含有環氧化合物對抑制本發明之樹脂組成物的低溫硬化及翹曲係有效的。

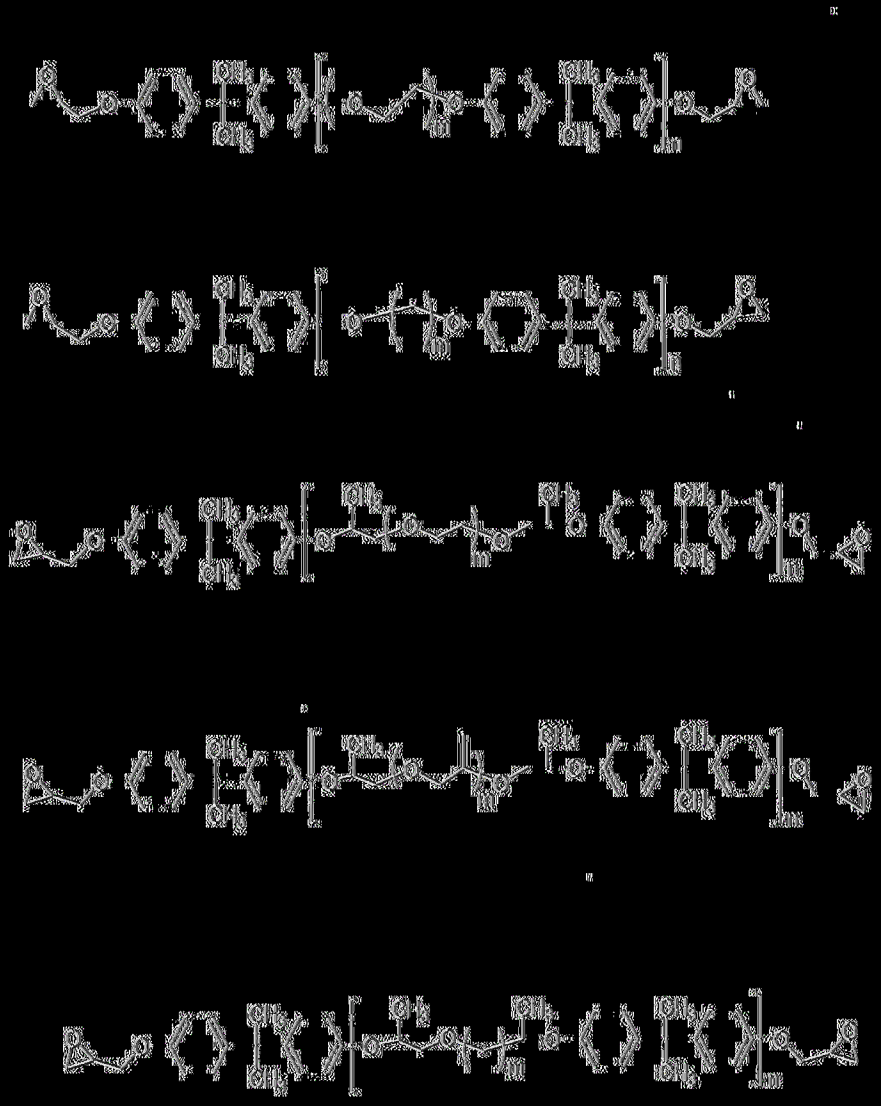
【0281】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步下降，並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基表示環氧乙烷的重複單元數為 2 以上者，重複單元數為 2～15 為較佳。

【0282】 作為環氧化合物的例子，可以舉出雙酚 A 型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、六亞甲基二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇烴型環氧樹脂；

聚丙二醇二縮水甘油醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂；聚甲基（縮水甘油氧基丙基）矽氧烷等環氧環氧基之矽酮等，但是並不限定於該等。具體而言，可以舉出 EPICLON（註冊商標）850-S、EPICLON（註冊商標）HP-4032、EPICLON（註冊商標）HP-7200、EPICLON（註冊商標）HP-820、EPICLON（註冊商標）HP-4700、EPICLON（註冊商標）HP-4770、EPICLON（註冊商標）EXA-830LVP、EPICLON（註冊商標）EXA-8183、EPICLON（註冊商標）EXA-8169、EPICLON（註冊商標）N-660、EPICLON（註冊商標）N-665-EXP-S、EPICLON（註冊商標）N-740（以上為產品名稱，DIC CORPORATION 製）、Rika Resin（註冊商標）BEO-20E、Rika Resin（註冊商標）BEO-60E、Rika Resin（註冊商標）HBE-100、Rika Resin（註冊商標）DME-100、Rika Resin（註冊商標）L-200（產品名稱，New Japan Chemical Co.,Ltd.）、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S（以上為產品名稱，ADEKA CORPORATION 製）、CELLOXIDE（註冊商標）2021P、CELLOXIDE（註冊商標）2081、CELLOXIDE（註冊商標）2000、EHPE3150、EPOLEAD（註冊商標）GT401、EPOLEAD（註冊商標）PB4700、EPOLEAD（註冊商標）PB3600（以上為產品名稱，Daicel Corporation 製）、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S（以上為產品名稱，Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、DENACOL EX-614B、EX-313、EX-512、EX-321L、EX-612、EX-614、EX-622、EX-314、EX-421、EX-521、EX-411（以上，N

agase Chemtex Corporation 製）等。又，亦可以較佳地使用以下化合物。

[0283] [化學式 33]



[0284] 式中，n 為 1～5 的整數、m 為 1～20 的整數。

[0285] 在上述結構之中，從兼顧耐熱性和伸長率的提高之觀點考慮，n 為 1～2、m 為 3～7 為較佳。

[0286] 其中，如上所述，本發明之樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）包含具有芳香族多環結構之聚合性化合物作為聚合性化合物亦較佳。

作為具有芳香族多環結構之環氧化合物，例如可以舉出下述結構的化

合物。

[化學式 34]



【0287】 -氧雜環丁烷化合物（具有氧環丁烷基之化合物）-

作為氧雜環丁烷化合物，可以舉出在一分子中具有 2 個以上的氧雜環丁烷環之化合物、3-乙基-3-羥甲氧雜環丁烷、1,4-雙｛[（3-乙基-3-氧環丁烷基）甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-（2-乙基已基甲基）氧雜環丁烷、1,4-苯二羧酸-雙[（3-乙基-3-氧環丁烷基）甲基]酯等。作為具體的例子，能夠較佳地使用 TOAGOSEI CO.,LTD.製的 ARON OXETANE 系列（例如，OXT-121、OXT-221），該等可以單獨使用或混合使用 2 種以上。

【0288】 -苯并噁咁化合物（具有苯并噁唑基之化合物）-

由於由開環加成反應引起交聯反應，苯并噁咁化合物在硬化時不產生脫氣，從而進一步減少熱收縮以抑制產生翹曲，因此為較佳。

【0289】 作為苯并噁咁化合物的較佳例，可以舉出 P-d 型苯并噁咁、F-a 型苯并噁咁、（以上為產品名稱，Shikoku Chemicals Corporation 製）、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并噁咁加成物、酚醛清漆型二氫苯并噁咁化合物。該等可以單獨使用或者混合使用 2 種以上。

【0290】 其他交聯劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為 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。

【0291】 〔聚合起始劑〕

本發明之樹脂組成物包含能夠藉由光和/或熱而開始聚合之聚合起始劑為較佳。尤其，包含光聚合起始劑為較佳。

光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑，並無特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之光自由基聚合起始劑為較佳。又，亦可以為與光激勵之敏化劑產生某些作用而生成活性自由基之活性劑。

【0292】 光自由基聚合起始劑至少含有 1 種在波長約 240～800nm（較佳為 330～500nm）的範圍內至少具有約 50L/mol^{-1}/cm^{-1} 莫耳吸光係數之化合物為較佳。關於化合物的莫耳吸光係數，能夠使用公知的方法來測定。例如，使用紫外可見分光光度計（Varian Medical Systems, Inc.製 Cary-5 spectrophotometer），並使用乙酸乙酯溶劑在 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0293】 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，可以舉出鹵化烴衍生物（例如具有三𠯿骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、

鐵芳烴錯合物等。關於該等詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，並將該內容編入本說明書中。又，可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中所記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3，2019 中所記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中所記載的光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中所記載的光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中所記載的光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中所記載的光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中所記載的過氧化物系起始劑，並將該等內容亦編入本說明書中。

【0294】 作為酮化合物，例如可以例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。在市售品中，亦可以較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）。

【0295】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化合物。更具體而言，例如能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中所記載的胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中所記載的醯基氧化膦系起始劑，並將該內容編入本說明書中。

【0296】 作為 α-羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上為 IGM Resins B.V.公司製）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（產品名稱：均為 BASF 公司

製）。

【0297】 作為α-胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（產品名稱：均為 BASF 公司製）。

【0298】 作為胺基苯乙酮系起始劑，亦能夠使用極大吸收波長與 365 nm 或 405nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0299】 作為醯基氧化膦系起始劑，可以舉出 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等。又，能夠使用 Omnirad 819、Omnirad TPO（以上為 IGM Resins B.V.公司製）、IRGACURE-819 或 IRGACURE-TPO（產品名稱：均為 BASF 公司製）。

【0300】 作為茂金屬化合物，可以例示 IRGACURE-784、IRGACURE-784EG（均為 BASF 公司製）、Keycure VIS 813（King Brother Chem 公司製）等。

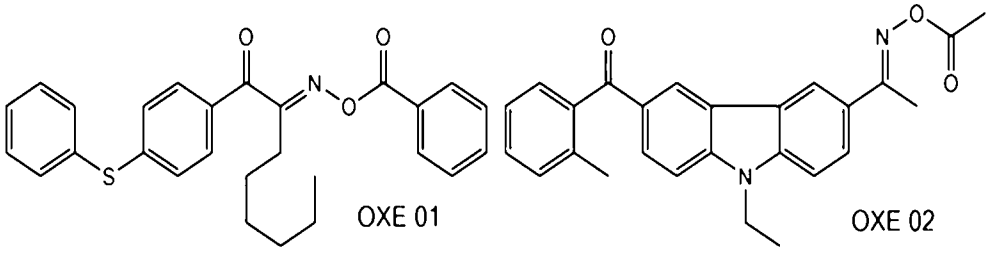
【0301】 作為光自由基聚合起始劑，可以更佳地舉出肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠更有效地提高曝光寬容度。肟化合物的曝光寬容度（曝光餘量）較廣，並且亦作為光硬化促進劑而起作用，因此為特佳。

【0302】 作為肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2001-233842 號公報中所記載的化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載的化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，pp.1653-1660）中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，pp.156-162）

中所記載的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年，pp.202-232）中所記載的化合物、日本特開 2000-066385 號公報中所記載的化合物、日本特表 2004-534797 號公報中所記載的化合物、日本特開 2017-019766 號公報中所記載的化合物、日本專利第 6065596 號公報中所記載的化合物、國際公開第 2015/152153 號中所記載的化合物、國際公開第 2017/051680 號中所記載的化合物、日本特開 2017-198865 號公報中所記載的化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0038 段中所記載的化合物、國際公開第 2013/167515 號中所記載的化合物等，並將該內容編入本說明書中。

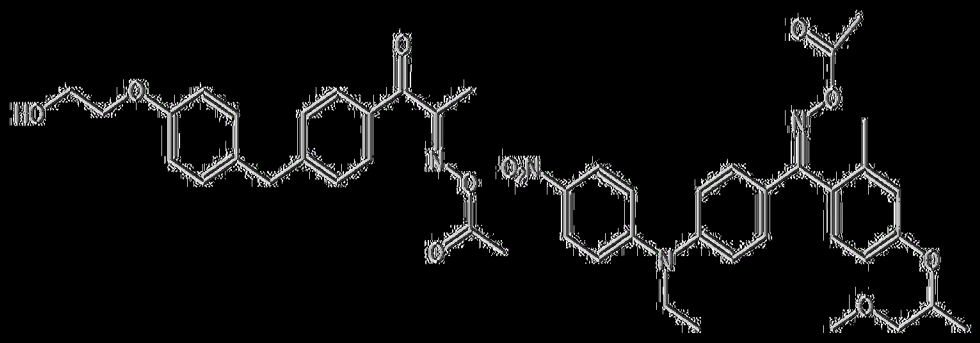
【0303】 作為較佳的肟化合物，例如可以舉出下述結構的化合物、3-（苯甲醯氧基（亞胺基））丁烷-2-酮、3-（乙醯氧基（亞胺基））丁烷-2-酮、3-（丙醯氧基（亞胺基））丁烷-2-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））戊烷-3-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙烷-1-酮、2-（苯甲醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙烷-1-酮、3-（（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基）丁烷-2-酮及 2-（乙氧基羰氧基（亞胺基））-1-苯基丙烷-1-酮等。在本發明之樹脂組成物中，尤其使用肟化合物（肟系的光自由基聚合起始劑）作為光自由基聚合起始劑為較佳。肟系光自由基聚合起始劑在分子內具有>C=N-O-C（=O）-的連接基。

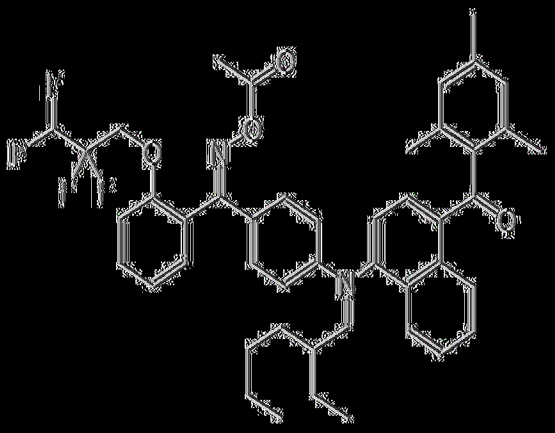
【0304】 [化學式 35]

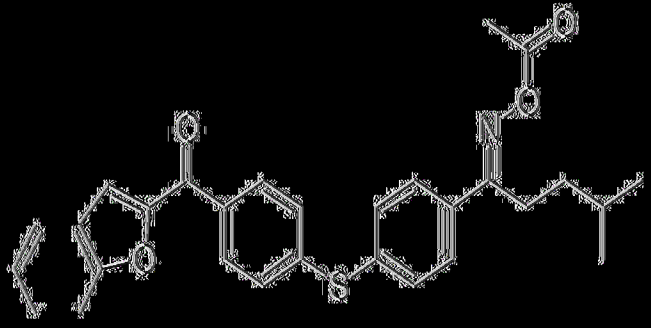


【0305】 在市售品中，亦可以較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為BASF公司製）、ADEKA OPTOMER N-1919（ADEKA CORPORATION製、日本特開 2012-014052 號公報中所記載的光自由基聚合起始劑 2）。又，亦能夠使用 TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., LTD.製）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製）。又，能夠使用 DFI-091（DAITO CHEMIX Co.,Ltd.製）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA 製）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式 36]







[0306] 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有肟環之肟化合物。作為具有肟環之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2014-137466 號公報中所記載的化合物、日本專利 06636081 號中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

[0307] 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用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。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出國際公開第 2013/083505 號中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

[0308] 又，亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為該種肟化合物

的具體例，可以舉出日本特開 2010-262028 號公報中所記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中所記載之化合物 24、36～40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中所記載之化合物（C-3）等，並將該內容編入本說明書中。

【0309】 作為光聚合起始劑，能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物設為二聚體亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-114249 號公報的 0031～0047 段、日本特開 2014-137466 號公報的 0008～0012 段、0070～0079 段中所記載之化合物、日本專利 4223071 號公報的 0007～0025 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。又，作為具有硝基之肟化合物，亦可以舉出 ADEKA ARKLS NCI-831（ADEKA CORPORATION 製）。

【0310】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有苯并呋喃骨架之肟化合物。作為具體例，可以舉出國際公開第 2015/036910 號中所記載之 OE-01～OE-75。

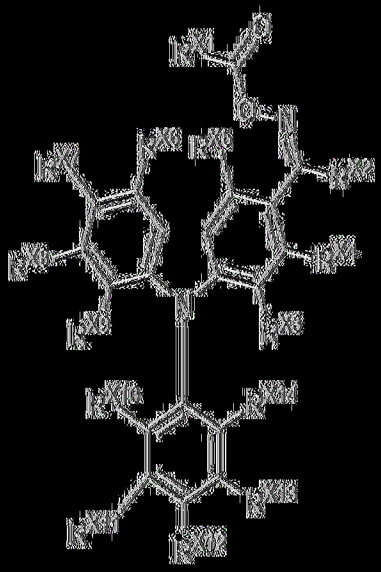
【0311】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用在咔唑骨架上鍵結有具有羥基之取代基之肟化合物。作為該種光聚合起始劑，可以舉出國際公開第 2019/088055 號中所記載之化合物等，並將該內容編入本說明書中。

【0312】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有在芳香族環上導入有拉電子基團之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物 OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基團，可以舉出醯基、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之膜等理由考慮，醯基為更佳，

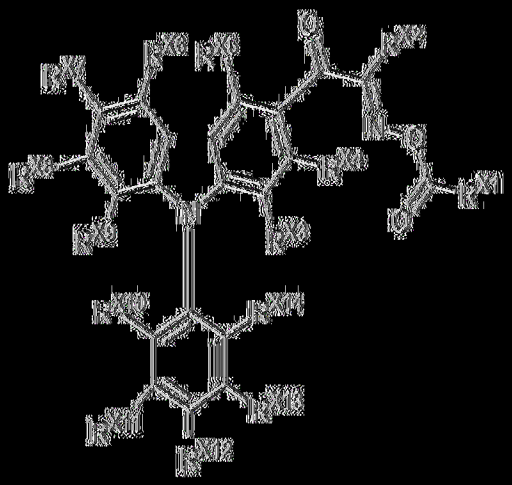
苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基硫基、芳基硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基硫基或胺基為進一步較佳。

[0313] 肟化合物OX為選自式(OX1)所表示之化合物及式(OX2)所表示之化合物中的至少1種為較佳，式(OX2)所表示之化合物為更佳。

[化學式37]



(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、烷基胺磺醯基、芳基胺磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、醯氧基、胺基、吡咯醯基、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、烷基胺磺醯基、芳基胺磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、醯氧基或胺基，

R^{X3}～R^{X14}分別獨立地表示氫原子或取代基；

其中，R^{X10}～R^{X14}中的至少1個為拉電子基團。

【0314】 在上述式中，R^{X12}為拉電子基團，R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14}為氫原子為較佳。

【0315】 作為肟化合物OX的具體例，可以舉出日本專利第4600600號公報的0083～0105段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0316】 作為最佳的肟化合物，可以舉出日本特開2007-269779號公報中所示之具有特定取代基之肟化合物或日本特開 2009-191061 號公報中所示之具有硫芳基之肟化合物等，並將該內容編入本說明書中。

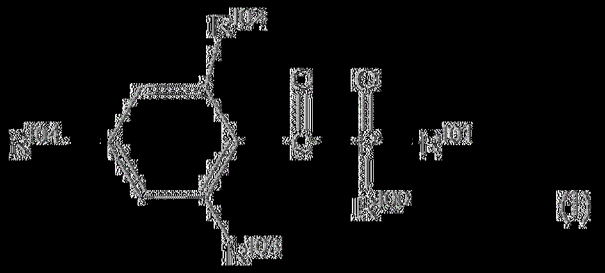
【0317】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑為選自包括三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物之群組中的化合物為較佳。

【0318】 進一步較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，選自包括三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物之群組中的至少 1 種化合物為更進一步較佳，使用茂金屬化合物或肟化合物為又更進一步較佳。

【0319】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用二苯甲酮、N,N'-四甲

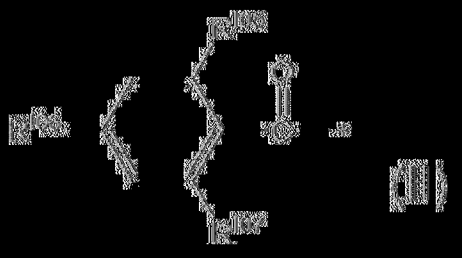
基4,4'-二胺基二苯甲酮（米其勒酮（Michler's ketone））等N,N'-四烷基4,4'-二胺基二苯甲酮，2-羥基2-甲基丙基1-（4-嗎啉基苯基）-丁酮-1,2-甲基-1-[4-（甲硫基）苯基]-2-嗎啉基丙酮-1等芳香族酮、烷基蒽醌等與芳香環縮環而形成之醌類、安息香烷基醚等安息香醚化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、下基二甲基縮酮等下基衍生物等。又，亦能夠使用下述式（I）所表示之化合物。

[0320] [化學式 38]



[0321] 式（I）中，R^{100}為碳數1～20的烷基、藉由1個以上的氧原子而中斷之碳數2～20的烷基、碳數1～12的烷氧基或苯基或碳數1～20的烷基、碳數1～12的烷氧基、鹵素原子、環戊基、環己基、碳數2～12的烯基、經藉由1個以上的氧原子而中斷之碳數2～18的烷基及碳數1～4的烷基中的至少1個取代的苯基或聯苯基，R^{101}為式（II）所表示之基則或為與R^{100}相同的基團，R^{102}～R^{104}分別獨立地為碳數1～12的烷基、碳數1～12的烷氧基或鹵素原子。

[0322] [化學式 39]



[0323] 式中，R^{105}～R^{107}與上述式（I）的R^{102}～R^{104}相同。

【0324】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0325】 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。藉由使用該種光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可以獲得良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性降低而在溶劑等中的溶解性提高，變得難以經時析出，從而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，可以舉出日本特表 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 段中所記載之肟化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中所記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中所記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中所記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中所記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中所記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中所記載之肟酯光起始劑等，並將該內容編入本說明書中。

【0326】 在包含光聚合起始劑之情況下，其含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為 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%，更進一步較佳為 1.0～10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。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。

再者，光聚合起始劑有時亦作為熱聚合起始劑而發揮功能，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之交聯。

【0327】 〔敏化劑〕

樹脂組成物可以包括敏化劑。敏化劑吸收特定的活性放射線而成為電子激勵狀態。成為電子激勵狀態之敏化劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸，從而產生電子轉移、能量轉移、發熱等作用。藉此，熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑引起化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

作為能夠使用的敏化劑，能夠使用二苯甲酮系、米其勒酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、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、□山□星系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系等化合物。

作為敏化劑，例如可以舉出米其勒酮、4,4’-雙（二乙胺基）二苯甲酮、2,5-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環戊烷、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環己酮、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）-4-甲基環己酮、4,4’-雙（二甲基胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙胺基）查耳酮、對二甲基胺基苯亞烯丙基二氫茚酮、對二甲基胺基亞苄基二氫茚酮、2-（對二甲基胺基苯基亞聯苯基）-苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯基亞乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯基亞乙烯基）異萘并噻唑、1,3-雙（4’-二甲基胺基亞苄基）丙酮、1,3-雙（4’-二乙胺基亞苄基）丙酮、3,3’-羰基-雙（7-二乙胺基香豆素）、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、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-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素（7-（二乙胺基）香豆素-3-羧酸乙酯）、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-嗎啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）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、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。

又，可以使用其他敏化色素。

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

【0328】 在樹脂組成物包含敏化劑之情況下，敏化劑的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 0.01～20 質量%為較佳，0.1～15 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳。敏化劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

【0329】 〔鏈轉移劑〕

本發明之樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。關於鏈轉移劑，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，例如可以使用在分子內具有 -S-S-、$-SO_2-S-$、-N-O-、SH、PH、SiH 及 GeH 之化合物群組、具有用於 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成鏈轉移聚合）聚合之硫羰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（Xanthate）化合物等。該等對低活性自由基供給氫而生成自由基或者在被氧化之後可以藉由去質子來生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0330】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0331】 在本發明之樹脂組成物具有鏈轉移劑之情況下，鏈轉移劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分 100 質量份為 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。鏈轉移劑可以為僅 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。

【0332】 ＜熱聚合起始劑＞

本發明之樹脂組成物包含熱聚合起始劑亦較佳。

尤其，藉由使第 2 樹脂組成物包含熱聚合起始劑，例如在上述第 2 前加熱步驟或上述第 2 後加熱步驟中，能夠促進聚合性化合物的聚合。

作為熱聚合起始劑，能夠依據聚合性化合物的種類來選擇，但是熱自由基聚合起始劑為較佳。熱自由基聚合起始劑為藉由熱的能量而產生自由基並開始或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。

又，有時上述光聚合起始劑亦具有藉由熱而開始聚合之功能，有時能夠作為熱聚合起始劑而添加。

【0333】 作為熱聚合起始劑，可以舉出公知的偶氮系化合物、公知的過氧化物系化合物等。作為偶氮系化合物，可以舉出偶氮雙系化合物。偶氮系化合物可以為具有氰基之化合物，亦可以為不具有氰基的化合物。作

為過氧化物系化合物，可以舉出酮過氧化物、過氧化縮醛（Peroxy acetal）、氫過氧化物、二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化二碳酸酯、過氧化酯等。

作為熱聚合起始劑，亦能夠使用市售品，可以舉出 FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製的 V-40、V-601、VF-096、NOF CORPORATION 製的 PERHEXYL O、PERHEXYL D、PERHEXYL I、PERHEXA 25O、PERHEXA 25Z、PERCUMYL D、PERCUMYL D-40、PERCUMYL D-40 MB、PERCUMYL H、PERCUMYL P、PERCUMYL ND 等。

又，作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可以舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074～0118 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0334】 作為樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）中之熱聚合起始劑的含量，相對於第 2 樹脂組成物的總固體成分為 0.05 質量%以上且 10 質量%以下為較佳，0.1 質量%以上且 10 質量%以下為更佳，0.1 質量%以上且 5 質量%以下為進一步較佳，0.5 質量%以上且 3 質量%以下為特佳。

樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）可以單獨包含 1 種熱聚合起始劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0335】 〔光酸產生劑〕

本發明之樹脂組成物包含光酸產生劑為較佳。

光酸產生劑表示藉由 200nm～900nm 的光照射而產生布忍斯特酸及路易斯酸中的至少一者之化合物。所照射之光較佳為波長 300nm～450nm 的

光，更佳為 330nm～420nm 的光。在單獨使用光酸產生劑或與敏化劑的同時使用時，能夠藉由感光而產生酸的光酸產生劑為較佳。

作為所產生之酸的例子，可以較佳地舉出鹵化氫、羧酸、磺酸、亞磺酸、硫代亞磺酸、磷酸、磷酸單酯、磷酸二酯、硼衍生物、磷衍生物、銻衍生物、過氧化鹵素、磺酸醯胺等。

【0336】 作為本發明之樹脂組成物中所使用之光酸產生劑，例如可以舉出醌二疊氮化合物、肟磺酸鹽化合物、有機鹵化化合物、有機硼酸鹽化合物、二磺酸化合物、鎓鹽化合物等。

從靈敏度、保存穩定性的觀點考慮，有機鹵素化合物、肟磺酸鹽化合物、鎓鹽化合物為較佳，從所形成之膜的機械特性等之觀點考慮，肟酯為較佳。

【0337】 作為醌二疊氮化合物，可以舉出醌二疊氮的磺酸酯鍵於 1 價或多元的羥基化合物而獲得者，醌二疊氮的磺酸磺醯胺鍵於 1 價或多元的胺化合物而獲得者，醌二疊氮的磺酸酯鍵和/或磺醯胺鍵於聚羥基聚胺化合物而獲得者等。該等聚羥基化合物、聚胺基化合物、聚羥基聚胺基化合物的所有官能基可以未經醌二疊氮取代，但是進行平均而官能基整體的 40 莫耳%以上經醌二疊氮取代為較佳。藉由含有該種醌二疊氮化合物，能夠獲得對作為通常的紫外線之水銀燈的 i 射線（波長 365nm）、h 射線（波長 405nm）、g 射線（波長 436nm）進行感光之樹脂組成物。

【0338】 作為羥基化合物，具體而言，可以舉出酚、三羥基二苯甲酮、4 甲氧基苯酚、異丙醇、辛醇、第三丁醇、環己醇、萘酚、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-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、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羥甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（以上為產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上為產品名稱，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）、2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚、萘酚、四羥基二苯甲酮、沒食子酸甲基酯、雙酚A、雙酚 E、亞甲基雙酚、BisP-AP（產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、酚醛清漆樹脂等，但是並不限定於該等。

【0339】 作為胺基化合物，具體而言，可以舉出苯胺、甲基苯胺、二乙胺、丁胺、1,4-伸苯基二胺、1,3-伸苯基二胺、4,4’-二胺基二苯醚、4,4’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基二苯基碸、4,4’-二胺基二苯醚等，但是並不限定於該等。

【0340】 又，作為聚羥基聚胺基化合物，具體而言，可以舉出 2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、3,3’-二羥基聯苯胺等，但是並不限定於該等。

【0341】 在該等之中，包含酚化合物及與 4-萘醌二疊氮磺醯基的酯作為醌二疊氮化合物為較佳。藉此，能夠獲得對 i 射線曝光之更高的靈敏度

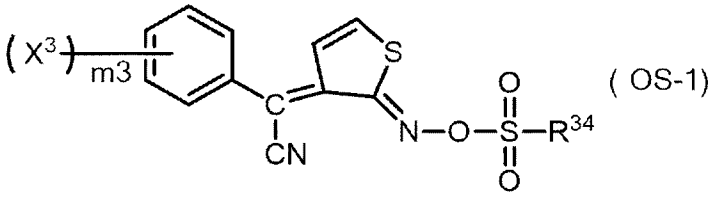
和更高的解析度。

【0342】 本發明之樹脂組成物中所使用之醌二疊氮化合物的含量相對於樹脂 100 質量份為 1～50 質量份為較佳，10～40 質量份為更佳。藉由將醌二疊氮化合物的含量設在該範圍內，可以獲得曝光部和未曝光部的對比度，從而能夠實現更高靈敏度化，因此為較佳。進而，可以依據需要添加敏化劑等。

【0343】 光酸產生劑為包含肟磺酸鹽基之化合物（以下，亦簡稱為“肟磺酸鹽化合物”）為較佳。

肟磺酸鹽化合物只要具有肟磺酸鹽基，則並無特別限制，但是下述式（OS-1）、後述式（OS-103）、式（OS-104）或式（OS-105）所表示之肟磺酸鹽化合物為較佳。

【0344】 [化學式 40]



(OS-1)

【0345】 式（OS-1）中，X^3 表示烷基、烷氧基或鹵素原子。在存在複數個 X^3 之情況下，分別可以相同，亦可以不同。上述 X^3 中之烷基及烷氧基可以具有取代基。作為上述 X^3 中之烷基，碳數 1～4 的直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳。作為上述 X^3 中之烷氧基，碳數 1～4 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基為較佳。作為上述 X^3 中之鹵素原子，氯原子或氟原子為較佳。

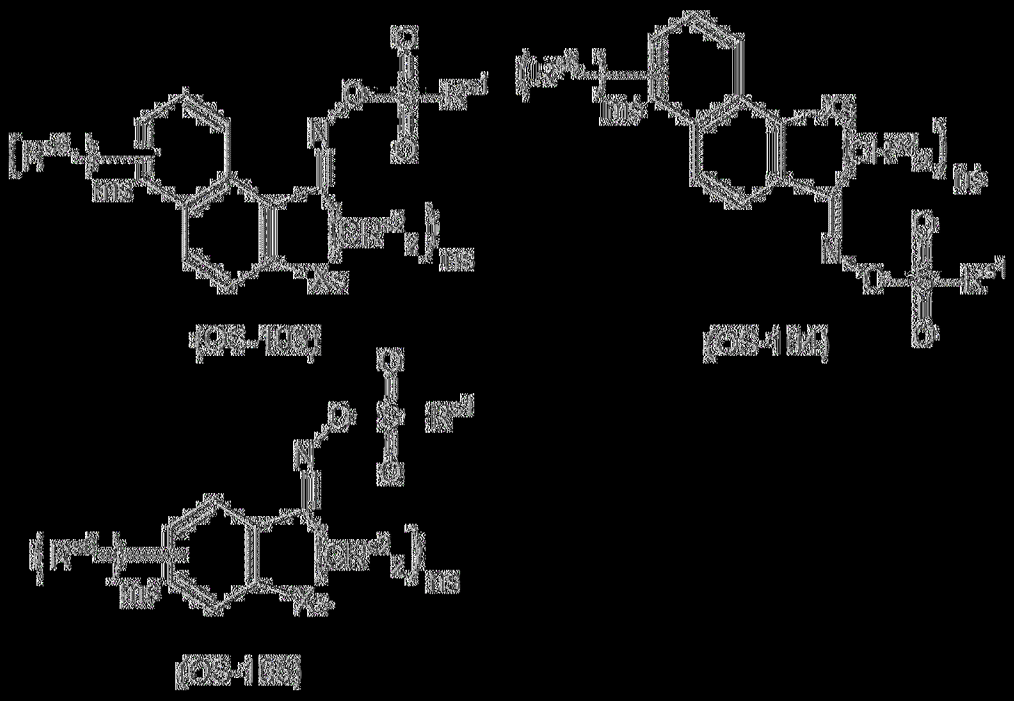
式（OS-1）中，m3 表示 0～3 的整數，0 或 1 為較佳。在 m3 為 2 或 3 時，複數個 X^3 可以相同亦可以不同。

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

[0346] 式（OS-1）中，m3 為 3，X^3為甲基，X^3的取代位置為鄰位，R^{34}為碳數 1～10 的直鏈狀烷基、2,7-二甲基-2-氧代降莰基甲基或對甲苯基的化合物為特佳。

[0347] 作為式（OS-1）所表示之肟磺酸鹽化合物的具體例，可以例示日本特開 2011-209692 號公報的 0064～0068 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0158～0167 段中所記載之以下化合物，並將該等內容編入本說明書中。

[0348] [化學式 41]



【0349】 式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s1} 表示烷基、芳基或雜芳基，有時存在複數個之 R^{s2} 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或鹵素原子，有時存在複數個之 R^{s6} 分別獨立地表示鹵素原子、烷基、烷氧基、磺酸基、胺基磺醯基或烷氧基磺醯基，Xs 表示 O 或 S，ns 表示 1 或 2，ms 表示 0～6 的整數。

式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s1} 所表示之烷基（碳數 1～30 為較佳）、芳基（碳數 6～30 為較佳）或雜芳基（碳數 4～30 為較佳）在可以獲得本發明的效果之範圍內可以具有公知的取代基。

【0350】 式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s2} 為氫原子、烷基（碳數 1～12 為較佳）或芳基（碳數 6～30 為較佳）為較佳，氫原子或烷基為更佳。在化合物中有時存在 2 個以上之 R^{s2} 中，1 個或 2 個為烷基、芳基或鹵素原子為較佳，1 個為烷基、芳基或鹵素原子為更佳，1 個為烷基且其餘為氫原子為特佳。R^{s2} 所表示之烷基或芳基在可以獲得本發明的效果之範圍內可以具有公知的取代基。

式（OS-103）、式（OS-104）或式（OS-105）中，Xs 表示 O 或 S，O 為較佳。上述式（OS-103）～（OS-105）中，包含 Xs 作為環員之環為 5 員環或 6 員環。

【0351】 式（OS-103）～式（OS-105）中，ns 表示 1 或 2，在 Xs 為 O 之情況下，ns 為 1 為較佳，並且在 Xs 為 S 之情況下，ns 為 2 為較佳。

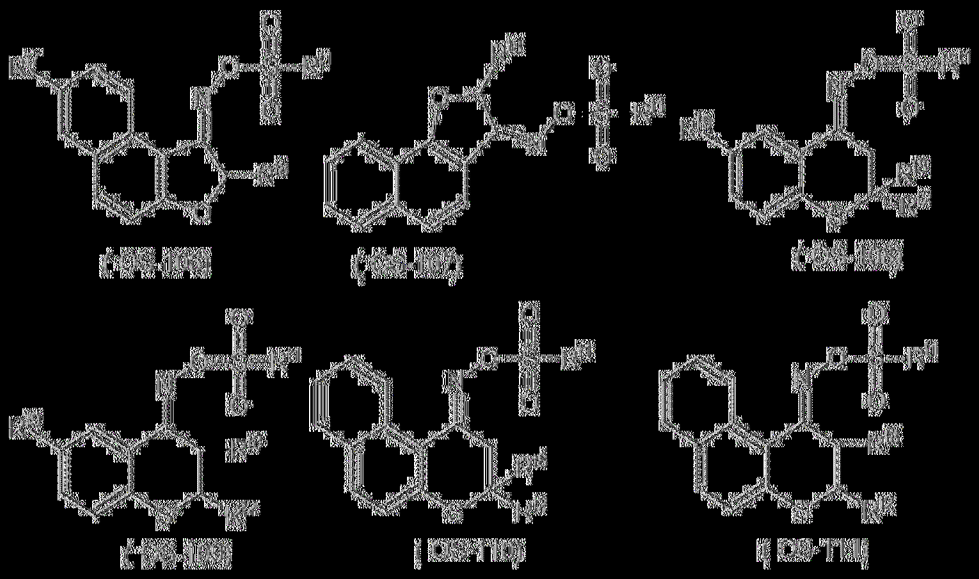
式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s6} 所表示之烷基（碳數 1～30 為較佳）及烷氧基（碳數 1～30 為較佳）可以具有取代基。

式（OS-103）～式（OS-105）中，ms 表示 0～6 的整數，0～2 的整數

為較佳，0 或 1 為更佳，0 為特佳。

[0352] 又，上述式(OS-103)所表示之化合物為下述式(OS-106)、式（OS-110）或式（OS-111）所表示之化合物為特佳，上述式（OS-104）所表示之化合物為下述式（OS-107）所表示之化合物為特佳，上述式（OS-105）所表示之化合物為下述式（OS-108）或式（OS-109）所表示之化合物為特佳。

[化學式 42]



[0353] 式（OS-106）～式（OS-111）中，R^{17} 表示烷基、芳基或雜芳基，$R^{17'}$ 表示氫原子或溴原子，R^{18} 表示氫原子、碳數 1～8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氰苯基，R^{19} 表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基，R^{20} 表示氫原子或甲基。

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

[0354] 式（OS-106）～式（OS-111）中，R^{18} 表示氫原子、碳數 1～8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氰

苯基，碳數 1～8 的烷基、鹵素原子或苯基為較佳，碳數 1～8 的烷基為更佳，碳數 1～6 的烷基為進一步較佳，甲基為特佳。

[0355] 式（OS-106）～式（OS-111）中，R^{09}表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基，氫原子為較佳。

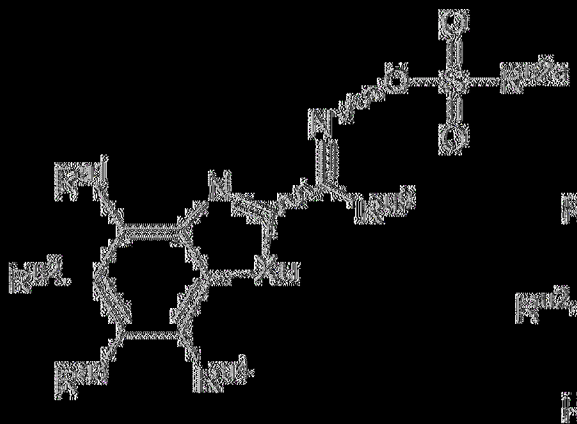
R^{10}表示氫原子或甲基，氫原子為較佳。

又，在上述肟磺酸鹽化合物中，關於肟的立體結構（E，Z），可以為其中任一者，亦可以為混合物。

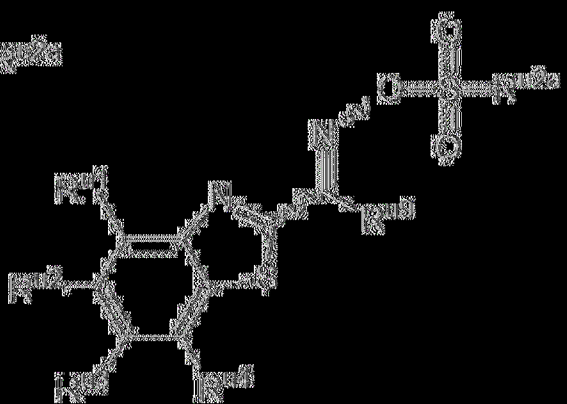
作為上述式（OS-103）～式（OS-105）所表示之肟磺酸鹽化合物的具體例，可以例示日本特開 2011-209692 號公報的 0088～0095 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0168～0194 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。

[0356] 作為包含至少 1 個肟磺酸鹽基之肟磺酸鹽化合物的較佳的其他態樣，可以舉出下述式（OS-101）、式（OS-102）所表示之化合物。

[0357] [化學式 43]



式（OS-101）



式（OS-102）

[0358] 式（OS-101）或式（OS-102）中，R^{09}表示氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧羰基、醯基、胺甲醯基、胺磺醯基、磺基、氰基、芳

基或雜芳基。R^{u9} 為氰基或芳基之態樣為更佳，R^{u9} 為氰基、苯基或萘基之態樣為進一步較佳。

式（OS-101）或式（OS-102）中，R^{u2a} 表示烷基或芳基。

式（OS-101）或式（OS-102）中，Xu 表示-O-、-S-、-NH-、-NR^{u5}-、-CH_2-、-CR^{u6}H-或 $CR^{u6}R^{u7}$-，R^{u5}～R^{u7} 分別獨立地表示烷基或芳基。

【0359】 式（OS-101）或式（OS-102）中，R^{u1}～R^{u4} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、胺基、烷氧羰基、烷基羰基、芳基羰基、醯胺基、磺基、氰基或芳基。R^{u1}～R^{u4} 中的 2 個分別可以相互鍵結而形成環。此時，環可以進行縮環而與苯環一同形成縮合環。作為 R^{u1}～R^{u4}，氫原子、鹵素原子或烷基為較佳，並且 R^{u1}～R^{u4} 中的至少 2 個相互鍵結而形成芳基之態樣亦較佳。其中，R^{u1}～R^{u4} 均為氫原子之態樣為較佳。上述取代基均還可以具有取代基。

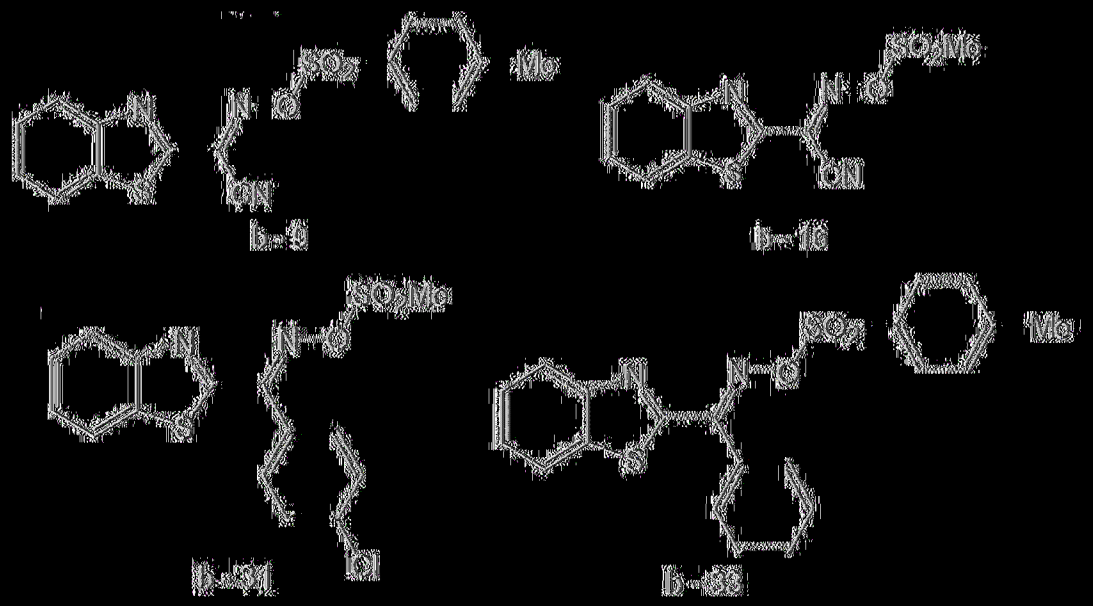
【0360】 上述式（OS-101）所表示之化合物為式（OS-102）所表示之化合物為更佳。

又，在上述肟磺酸鹽化合物中，關於肟或苯并噻唑環的立體結構（E，Z 等），分別可以為其中任一者，亦可以為混合物。

作為式（OS-101）所表示之化合物的具體例，可以例示日本特開 2011-209692 號公報的 0102～0106 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0195～0207 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。

在上述化合物之中，下述 b-9、b-16、b-31、b-33 為較佳。

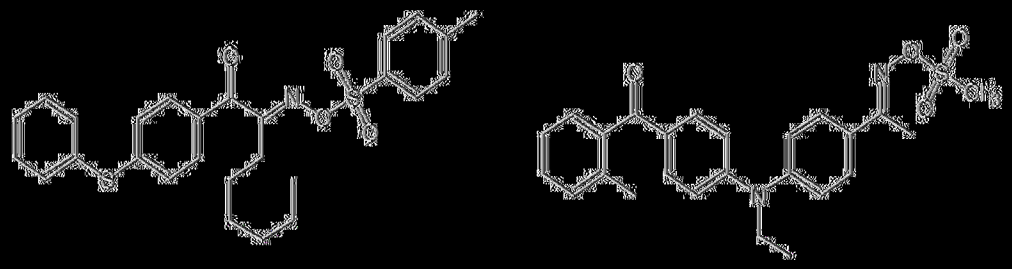
[化學式 44]



作為市售品，可以舉出 WPAG-336（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、WPAG-443（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、MBZ-101（Midori Kagaku Co.,Ltd.製）等。

[0361] 又，亦可以舉出下述結構式所表示之化合物作為較佳例。

[化學式 45]



[0362] 作為有機鹵化化合物，具體而言，可以舉出若林等“Bull Chem.Soc Japan”42、2924（1969）、美國專利第 3，905，815 號說明書、日本特公昭 46-4605 號、日本特開昭 48-36281 號公報、日本特開昭 55-32070 號公報、日本特開昭 60-239736 號公報、日本特開昭 61-169835 號公報、日本特開昭 61-169837 號公報、日本特開昭 62-58241 號公報、日本特開昭 62-212401 號公報、日本特開昭 63-70243 號公報、日本特開昭 63-298339 號公

報、M.P.Hutt“Jurnal of Heterocyclic Chemistry”1（No3），（1970）等中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。尤其，可以舉出經三鹵甲基取代之噁唑化合物：S-三哄化合物作為較佳例。

更佳地，可以舉出至少 1 個單、二或三鹵素取代甲基與 s-三哄環鍵結而成之 s-三哄衍生物，具體而言，例如可以舉出 2,4,6-三（單氯甲基）-s-三哄、2,4,6-三（二氯甲基）-s-三哄、2,4,6-三（三氯甲基）-s-三哄、2-甲基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-正丙基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（α,α,β-三氯乙基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苯基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對甲氧基苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（3,4-環氧苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對氯苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-〔1-（對甲氧基苯基）-2,4-丁二烯基〕-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苯乙烯基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對甲氧基苯乙烯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對異丙氧基苯乙烯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對甲苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（4-萘氧基萘基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苯硫基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苄硫基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2,4,6-三（二溴甲基）-s-三哄、2,4,6-三（三溴甲基）-s-三哄、2-甲基-4,6-雙（三溴甲基）-s-三哄、2-甲氧基-4,6-雙（三溴甲基）-s-三哄等。

【0363】 作為有機硼酸鹽化合物，例如可以舉出日本特開昭 62-143044 號公報、日本特開昭 62-150242 號公報、日本特開平 9-188685 號公報、日本特開平 9-188686 號公報、日本特開平 9-188710 號公報、日本特開 2000-131837 號公報、日本特開 2002-107916 號公報、日本專利第 2764769 號

公報、日本特開 2002-116539 號公報等及 Kunz，Martin“Rad Tech'98.Proceeding April 19-22，1998，Chicago”等中所記載之有機硼酸鹽、日本特開平 6-157623 號公報、日本特開平 6-175564 號公報、日本特開平 6-175561 號公報中所記載的有機硼銃錯合物或有機硼氧代銃錯合物、日本特開平 6-175554 號公報、日本特開平 6-175553 號公報中所記載的有機硼鏻錯合物、日本特開平 9-188710 號公報中所記載的有機硼鏻錯合物、日本特開平 6-348011 號公報、日本特開平 7-128785 號公報、日本特開平 7-140589 號公報、日本特開平 7-306527 號公報、日本特開平 7-292014 號公報等有機硼過渡金屬配位錯合物等作為具體例，並將該等內容編入本說明書中。

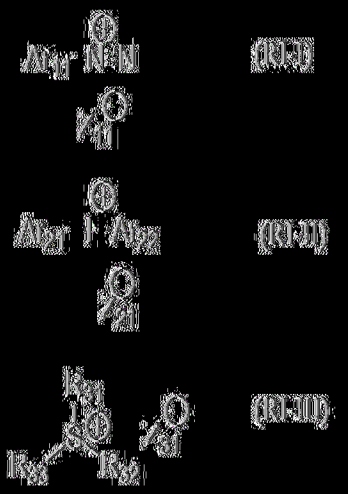
【0364】 作為二碸化合物，可以舉出日本特開昭 61-166544 號公報、日本專利申請 2001-132318 公報等中所記載之化合物及重氮二碸化合物。

【0365】 作為上述鎓鹽化合物，例如可以舉出 S.I.Schlesinger，Photogr.Sci.Eng.，18，387（1974）、T.S.Bal et al，Polymer，21,423（1980）中所記載的重氮鹽、美國專利第 4,069,055 號說明書、日本特開平 4-365049 號公報等中所記載的銨鹽、美國專利第 4,069,055 號、美國專利第 4,069,056 號的各說明書中所記載的鏻鹽、歐洲專利第 104,143 號、美國專利第 339,049 號、美國專利第 410,201 號的各說明書、日本特開平 2-150848 號、日本特開平 2-296514 號公報中所記載的鏻鹽、歐洲專利第 370,693 號、歐洲專利第 390,214 號、歐洲專利第 233,567 號、歐洲專利第 297,443 號、歐洲專利第 297,442 號、美國專利第 4,933,377 號、美國專利第 161,811 號、美國專利第 410,201 號、美國專利第 339,049 號、美國專利第 4,760,013 號、美國專利第 4,734,444 號、美國專利第 2,833,827 號、德國專利第 2,904,626 號、

德國專利第 3,604,580 號、德國專利第 3,604,581 號的各說明書中所記載的銃鹽、J.V.Crivello et al，Macromolecules，10（6），1307（1977）、J.V.Crivello et al，J.Polymer Sci.，Polymer Chem.Ed.，17，1047（1979）中所記載的鉮鹽、C.S.Wen et al，Tch，Proc.Conf.Rad.Curing ASIA，p478 Tokyo，Oct（1988）中所記載的鉮鹽、吡啶鎓鹽等鎓鹽等，並將該等內容編入本說明書中。

[0366] 作為鎓鹽，可以舉出下述通式（RI-I）～（RI-III）所表示之鎓鹽。

[化學式 46]



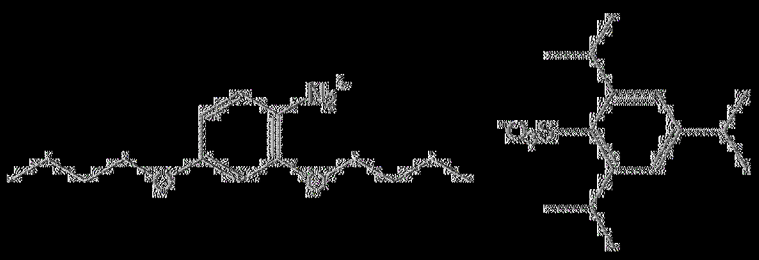
式（RI-I）中，Ar_{11} 表示可以具有 1～6 個取代基之碳數 20 以下的芳基，作為較佳的取代基，可以舉出碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的烯基、碳數 2～12 的炔基、碳數 6～12 的芳基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1～12 的烷基胺基、碳數 2～12 的二烷基胺基、烷基的碳數為 1～12 的烷基醯胺基或芳基的碳數為 6～20 的芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、硫醚基、碳數 1～12 的硫代烷基、碳數 1～12 的硫代芳基。Z_{11}^- 表示 1 價的陰離子，其為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離

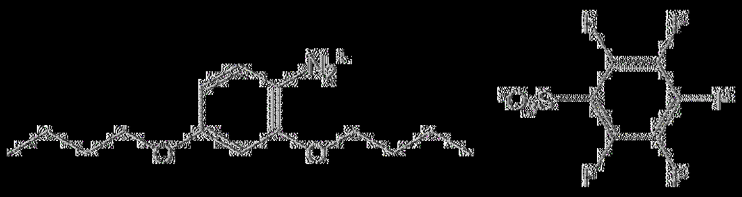
子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性的方面考慮，過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子為較佳。式（RI-II）中，Ar_{21}、Ar_{22} 各自獨立地表示可以具有 1～6 個取代基的碳數 1～20 的芳基，作為較佳的取代基，可以舉出碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的烯基、碳數 2～12 的炔基、碳數 1～12 的芳基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1～12 的單烷基胺基、烷基的碳數分別獨立地為 1～12 的二烷基胺基、烷基的碳數為碳數 1～12 的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數 1～12 的硫代烷基、碳數 1～12 的硫代芳基。Z21-表示 1 價的陰離子，其為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性、反應性的方面考慮，過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、羧酸離子為較佳。式（RI-III）中，R_{31}、R_{32}、R_{33} 各自獨立地表示可以具有 1～6 個取代基之碳數 6～20 的芳基或烷基、烯基、炔基，較佳地，從反應性、穩定性的方面考慮，芳基為較佳。作為較佳的取代基，可以舉出碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的烯基、碳數 2～12 的炔基、碳數 1～12 的芳基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1～12 的單烷基胺基、烷基的碳數為碳數 1～12 的二烷基胺基、烷基的碳數為分別獨立具有碳數 1～12 的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數 1～12 的硫代烷基、碳數 1～12 的硫代芳基。Z_{31}^- 表示 1 價的陰離子，其為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定

性、反應性的方面考慮，過氯酸離子、六氟磷酸鎓離子、四氟硼酸鎓離子、磺酸離子、雙磺酸離子、羧酸離子為較佳。

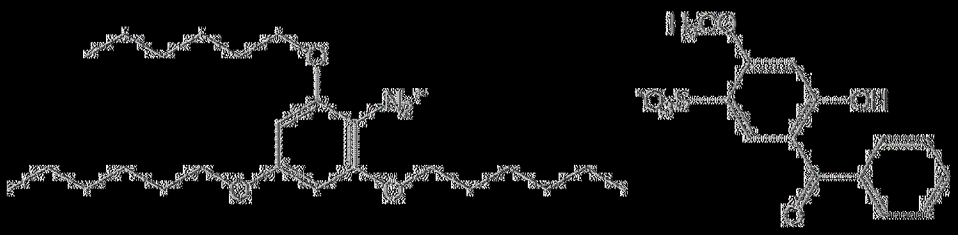
[0367] 作為較佳的光酸產生劑的具體例，可以舉出以下者。

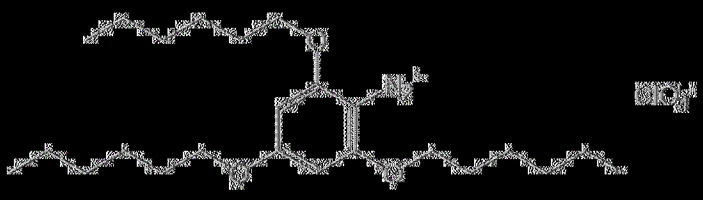
[化學式47]

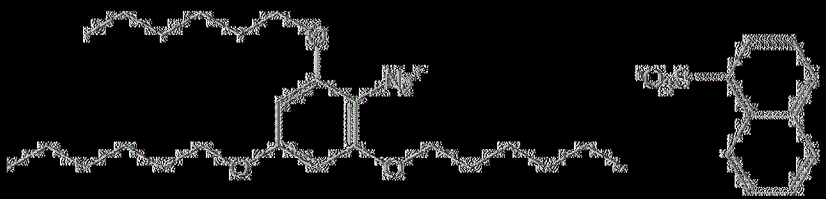




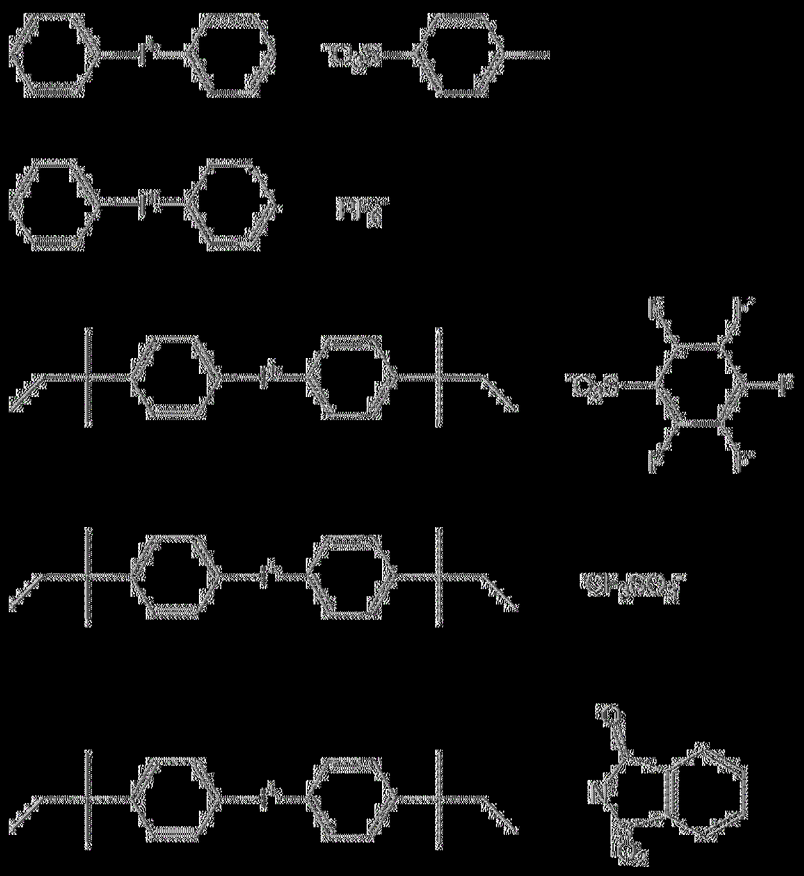




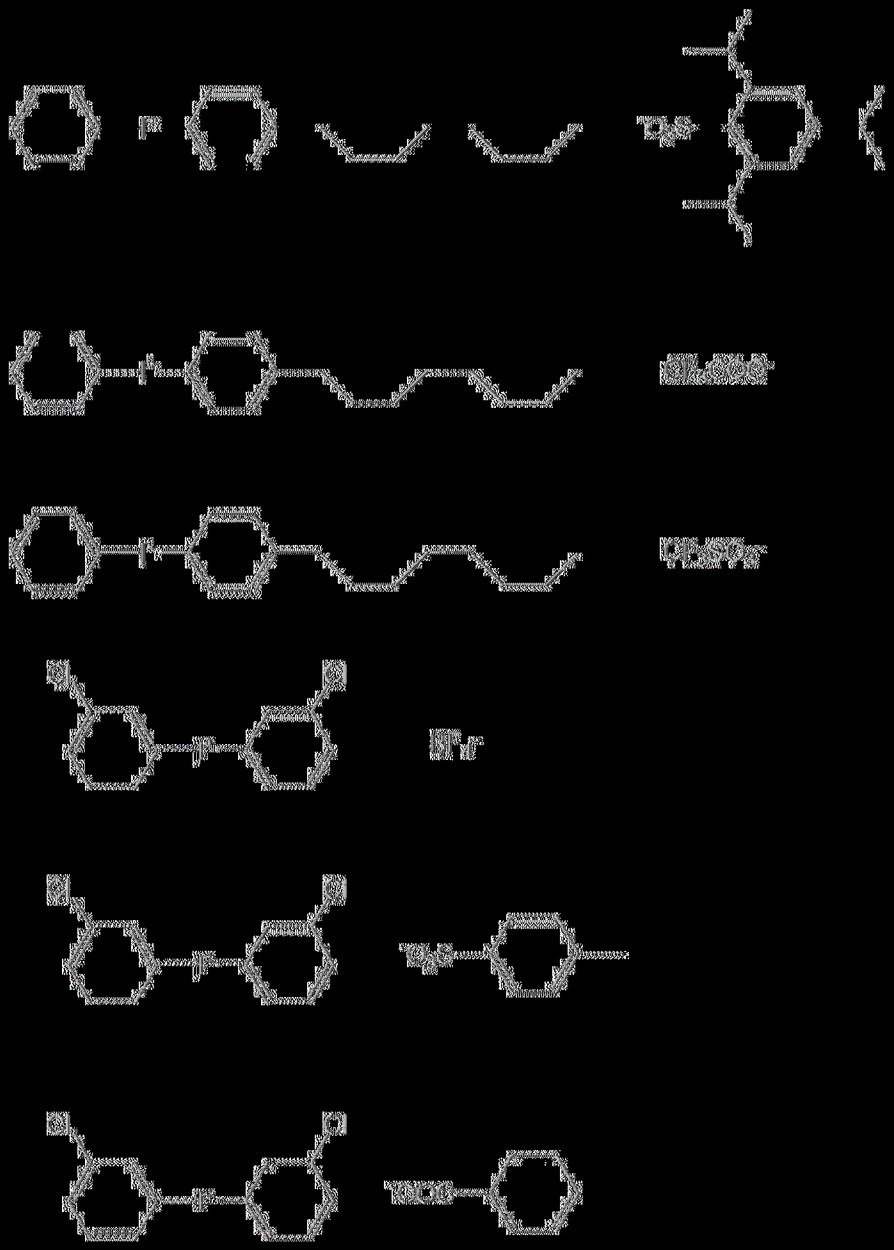




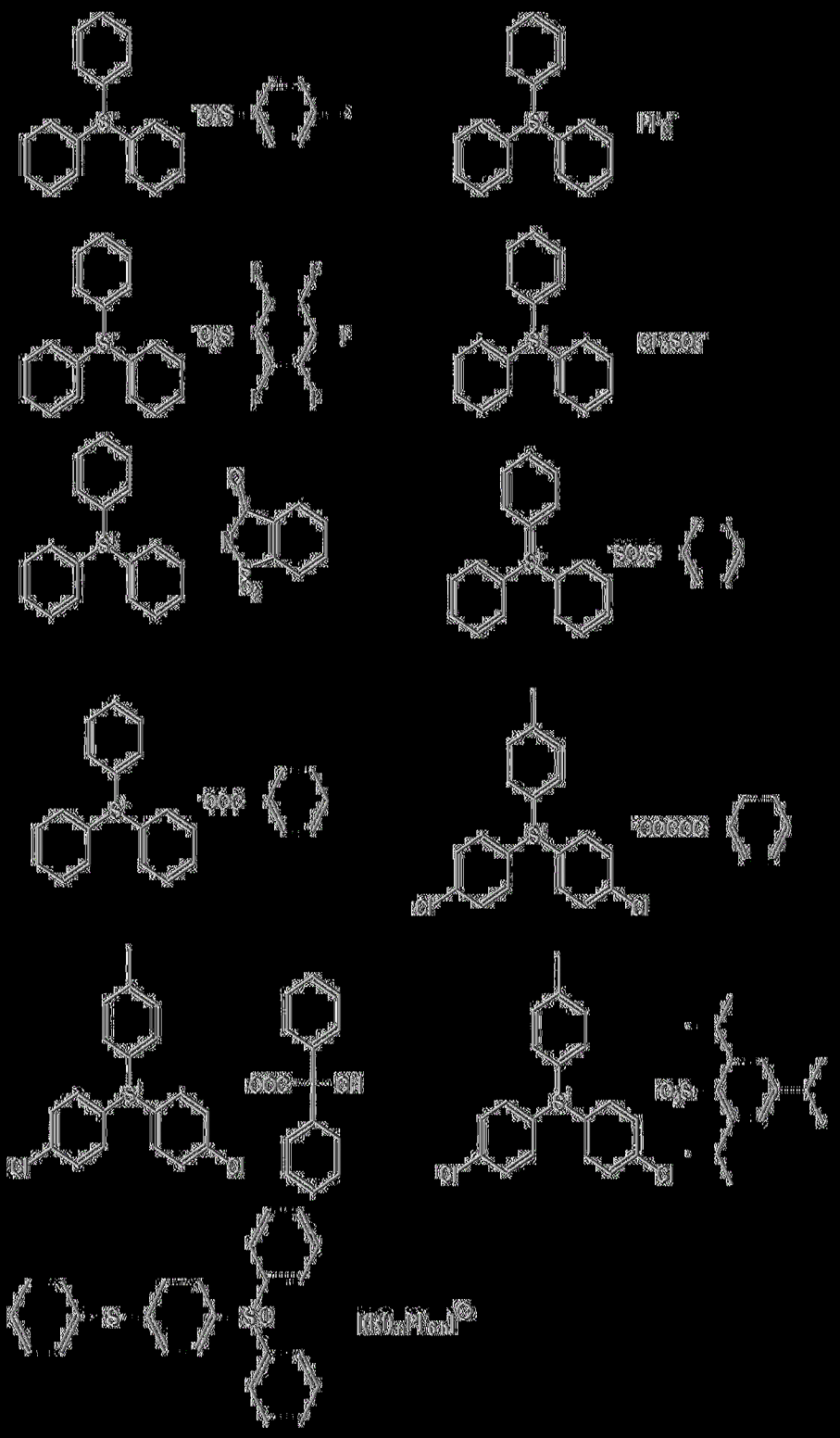
[化學式 48]



[化學式 49]



[化學式 50]



上述式中，Rf表示全氟烷基。

[0368] 光酸產生劑相對於樹脂組成物的總固體成分使用0.1～20質量%為較佳，使用0.5～18質量%為更佳，使用0.5～10質量%為進一步較佳，使用0.5～3質量%為更進一步較佳，使用0.5～1.2質量%為又更進一

步較佳。

光酸產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用複數種。在組合使用複數種的情況下，該等合計量在上述範圍內為較佳。

又，為了對所期望的光源賦予感光性，與敏化劑同時使用亦較佳。

【0369】 ＜鹼產生劑＞

本發明之樹脂組成物可以包含鹼產生劑。其中，鹼產生劑為能夠藉由物理或化學作用而產生鹼之化合物。作為對本發明之樹脂組成物來說較佳的鹼產生劑，可以舉出熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

尤其，在樹脂組成物包含環化樹脂的前驅物之情況下，樹脂組成物包含鹼產生劑為較佳。藉由使樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如藉由加熱而能夠促進前驅物的環化反應，成為硬化物的機械特性或耐藥品性良好者，例如作為半導體封裝中所包含之再配線層用層間絕緣膜的性能變得良好。

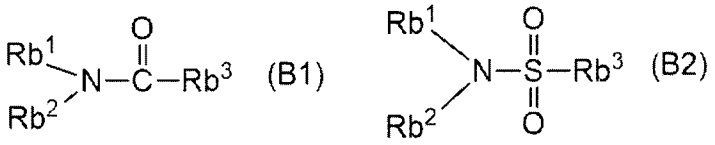
作為鹼產生劑，可以為離子型鹼產生劑，亦可以為非離子型鹼產生劑。作為從鹼產生劑產生之鹼，例如可以舉出二級胺、三級胺。

對本發明之鹼產生劑並無特別限制，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，例如能夠使用胺甲醯基肟化合物、胺甲醯基羥胺化合物、胺甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺基甲酸酯化合物、苄胺基甲酸酯化合物、硝基苄胺基甲酸酯化合物、磺酸醯胺化合物、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的具體的化合物，可以舉出式（B1）、式（B2）

或式（B3）所表示之化合物。

[化學式 51]



【0370】 式（B1）及式（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 分別獨立地為不具有三級胺結構的有機基、鹵素原子或氫原子。其中，Rb^1 及 Rb^2 不會同時成為氫原子。又，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 均不具有羧基。再者，在本說明書中，三級胺結構是指 3 價的氮原子的 3 個鍵結鍵均與烴系碳原子進行共價鍵之結構。因此，在所鍵結之碳原子為形成羰基之碳原子之情況亦即在與氮原子一同形成醯胺基之情況下，並不限於此。

【0371】 式（B1）、式（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 中的至少 1 個包含環狀結構為較佳，至少 2 個包含環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任一個，單環或 2 個單環縮合而成之縮合環為較佳。單環為 5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為更佳。單環為環己烷環及苯環為較佳，環己烷環為更佳。

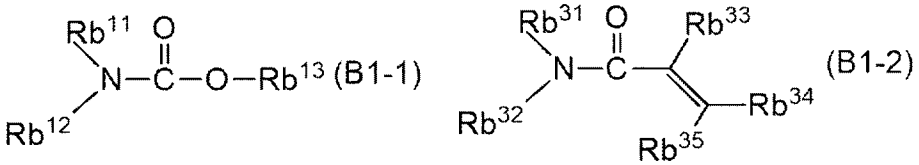
【0372】 更具體而言，Rb^1 及 Rb^2 為氫原子、烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）或芳烷基（碳數 7～25 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）為較佳。該等基團可以在發揮本發明的效果之範圍內具有取代基。Rb^1 與 Rb^2 可以相互鍵結而形成環。作為所形成之環，4～7 員的含氮雜環為較佳。尤其，Rb^1 及 Rb^2 為可以具有取代基之直鏈、支鏈或

環狀的烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）為較佳，可以具有取代基之環烷基（碳數 3～24 為較佳，3～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）為更佳，可以具有取代基之環己基為進一步較佳。

【0373】 作為 Rb^3，可以舉出烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～12 為更佳，2～6 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）、芳烯基（碳數 8～24 為較佳，8～20 為更佳，8～16 為進一步較佳）、烷氧基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳氧基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）或芳烷氧基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）。其中，環烷基（碳數 3～24 為較佳，3～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳烯基、芳烷氧基為較佳。Rb^3 在發揮本發明的效果之範圍內還可以具有取代基。

【0374】 式（B1）所表示之化合物為下述式（B1-1）或下述式（B1-2）所表示之化合物為較佳。

[化學式 52]



【0375】 式中，Rb^{11} 及 Rb^{12} 和 Rb^{31} 及 Rb^{32} 分別與式（B1）中之 Rb^1 及 Rb^2 的含義相同。

Rb^{13} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳

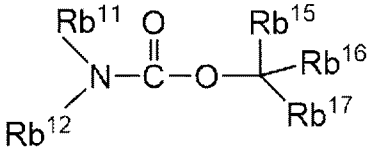
數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），在發揮本發明的效果之範圍內可以具有取代基。其中，Rb^{13} 為芳烷基為較佳。

【0376】 Rb^{33} 及 Rb^{34} 分別獨立地為氫原子、烷基（碳數 1～12 為較佳，1～8 為更佳，1～3 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～12 為較佳，2～8 為更佳，2～3 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～11 為進一步較佳），氫原子為較佳。

【0377】 Rb^{35} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，3～8 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～12 為較佳，2～10 為更佳，3～8 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），芳基為較佳。

【0378】 又，式（B1-1）所表示之化合物為式（B1-1a）所表示之化合物亦較佳。

[化學式 53]



(B1-1a)

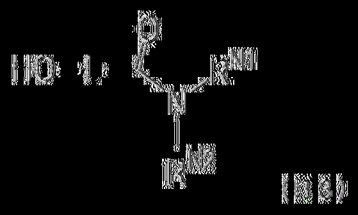
【0379】 Rb^{11} 及 Rb^{12} 與式（B1-1）中之 Rb^{11} 及 Rb^{12} 的含義相同。

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

子或甲基為較佳。

Rb^{17} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，3～8 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～12 為較佳，2～10 為更佳，3～8 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），其中，芳基為較佳。

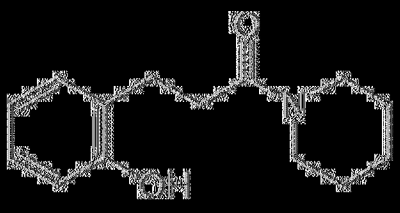
[0380] [化學式 54]



[0381] 在式（B3）中，L 表示烴基，該烴基為在連接相鄰之氧原子和碳原子之連接鏈的路徑上具有飽和烴基之 2 價的烴基，並且連接鏈的路徑上的原子數為 3 個以上。又，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基。

[0382] 在本說明書中，“連接鏈”是指在連接連接對象的 2 個原子或連接原子群組之間之路徑上的原子鏈中以最短（最小原子數）的方式連接該等連接對象者。例如，在下述式所表示之化合物中，L 由伸苯基伸乙基構成，並且具有伸乙基作為飽和烴基，連接鏈由 4 個碳原子構成，連接鏈的路徑上的原子數（亦即，為構成連接鏈之原子的數量，以下，亦稱為“連接鏈長度”或“連接鏈的長度”。）為 4 個。

[化學式 55]

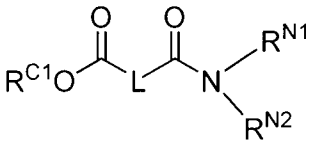


[0383] 式（B3）之 L 中的碳數（亦包含除了連接鏈中的碳原子以

外的碳原子）為 3～24 為較佳。上限為 12 以下為更佳，10 以下為進一步較佳，8 以下為特佳。下限為 4 以上為更佳。從快速進行上述分子內環化反應之觀點考慮，L 的連接鏈長度的上限為 12 以下為較佳，8 以下為更佳，6 以下為進一步較佳，5 以下為特佳。尤其，L 的連接鏈長度為 4 或 5 為較佳，4 為最佳。作為鹼產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以舉出國際公開第 2020/066416 號的 0102～0168 段中所記載的化合物、國際公開第 2018/038002 號的 0143～0177 段中所記載的化合物。

【0384】 又，鹼產生劑包含下述式（N1）所表示之化合物亦較佳。

[化學式 56]



（N1）

【0385】 式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基，R^{C1} 表示氫原子或保護基，L 表示 2 價的連接基。

【0386】 L 為 2 價的連接基，2 價的有機基為較佳。連接基的連接鏈長度為 1 以上為較佳，2 以上為更佳。作為上限，12 以下為較佳，8 以下為更佳，5 以下為進一步較佳。連接鏈長度為在式中的 2 個羰基之間成為最短路程之原子排列中存在之原子的數量。

【0387】 式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳），烴基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，1～10 為進一步較佳）為較佳，具體而言，可以舉出脂肪族烴基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，1～10 為進一步較佳）

或芳香族烴基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳），脂肪族烴基為較佳。若作為 R^{N1} 及 R^{N2} 使用脂肪族烴基，則所產生之鹼的鹼性高，因此為較佳。再者，脂肪族烴基及芳香族烴基可以具有取代基，並且脂肪族烴基及芳香族烴基可以在脂肪族烴鏈中或芳香環中，取代基中具有氧原子。尤其，可以例示脂肪族烴基在烴鏈中具有氧原子之態樣。

【0388】 作為構成 R^{N1} 及 R^{N2} 之脂肪族烴基，可以舉出直鏈或支鏈的鏈狀烷基、環狀烷基、與鏈狀烷基和環狀烷基的組合有關之基團、在鏈中具有氧原子之烷基。直鏈或支鏈的鏈狀烷基為碳數 1～24 者為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳。關於直鏈或支鏈的鏈狀烷基，例如可以舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二烷基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、第三戊基、異己基等。

環狀烷基為碳數 3～12 者為較佳，3～6 為更佳。關於環狀烷基，例如可以舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環辛基等。

與鏈狀烷基和環狀烷基的組合有關之基團為碳數 4～24 者為較佳，4～18 為更佳，4～12 為進一步較佳。關於與鏈狀烷基和環狀烷基的組合有關之基團，例如可以舉出環己基甲基、環己基乙基、環己基丙基、甲基環己基甲基、乙基環己基乙基等。

在鏈中具有氧原子之烷基為碳數 2～12 者為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。在鏈中具有氧原子之烷基可以為鏈狀，亦可以為環狀，並且可以為直鏈，亦可以為支鏈。

其中，從提高後述分解生成鹼的沸點之觀點考慮，R^{N1} 及 R^{N2} 為碳數 5

～12 的烷基為較佳。其中，在重視與金屬（例如銅）的層積層時的密接性之配方中，具有環狀的烷基之基團或碳數 1～8 的烷基為較佳。

【0389】 R^{N1} 及 R^{N2} 可以相互連接而形成環狀結構。在形成環狀結構時，可以在鏈中具有氧原子等。又，R^{N1} 及 R^{N2} 所形成之環狀結構可以為單環，亦可以為縮合環，但是單環為較佳。作為所形成之環狀結構，式（N1）中的含有氮原子之 5 員環或 6 員環為較佳，例如可以舉出吡咯環、咪唑環、吡唑環、吡咯啉環、吡咯啶環、咪唑啶環、吡唑啶環、哌啶環、哌咔環、嗎啉環等，可以較佳地舉出吡咯啉環、吡咯啶環、哌啶環、哌咔環、嗎啉環。

【0390】 R^{C1} 表示氫原子或保護基，氫原子為較佳。

【0391】 作為保護基，藉由酸或鹼的作用進行分解之保護基為較佳，可以較佳地舉出用酸進行分解之保護基。

【0392】 作為保護基的具體例，可以舉出鏈狀或環狀的烷基或在鏈中具有氧原子之鏈狀或環狀的烷基。作為鏈狀或環狀的烷基，可以舉出甲基、乙基、異丙基、第三丁基、環己基等。作為在鏈中具有氧原子之鏈狀的烷基，具體而言，可以舉出烷基氧基烷基，更具體而言，可以舉出甲氧基甲（MOM）基、乙氧基乙（EE）基等。作為在鏈中具有氧原子之環狀的烷基，可以舉出環氧基、環氧丙基、氧環丁烷基、四氫呋喃基、四氫吡喃（THP）基等。

【0393】 作為構成 L 之 2 價的連接基，並無特別規定，但是烴基為較佳，脂肪族烴基為更佳。烴基可以具有取代基，並且亦可以在烴鏈中具有除了碳原子以外的種類的原子。更具體而言，可以在鏈中具有氧原子的 2

價的烴連接基為較佳，可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香族烴基或與可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基和 2 價的芳香族烴基的組合有關之基團為更佳，可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基為進一步較佳。該等基團不具有氧原子為較佳。

2 價的烴連接基為碳數 1～24 者為較佳，2～12 為更佳，2～6 為進一步較佳。2 價的脂肪族烴基為碳數 1～12 者為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。2 價的芳香族烴基為碳數 6～22 者為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。與 2 價的脂肪族烴基和 2 價的芳香族烴基的組合有關之基團（例如，伸芳基烷基）為碳數 7～22 者為較佳，7～18 為更佳，7～10 為進一步較佳。

【0394】 作為連接基 L，具體而言，直鏈或支鏈的鏈狀伸烷基、環狀伸烷基、與鏈狀伸烷基和環狀伸烷基的組合有關之基團、在鏈中具有氧原子之伸烷基、直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基、環狀的伸烯基、伸芳基、伸芳基伸烷基為較佳。

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

環狀伸烷基為碳數 3～12 者為較佳，3～6 為更佳。

與鏈狀伸烷基和環狀伸烷基的組合有關之基團為碳數 4～24 者為較佳，4～12 為更佳，4～6 為進一步較佳。

在鏈中具有氧原子之伸烷基可以為鏈狀，亦可以為環狀，並且可以為直鏈，亦可以為支鏈。在鏈中具有氧原子之伸烷基為碳數 1～12 者為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

【0395】 直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基為碳數 2～12 者為較佳，2～6 為更佳，2～3 為進一步較佳。直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基的 C=C 鍵的數量為 1～10 者為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

環狀的伸烯基為碳數 3～12 者為較佳，3～6 為更佳。環狀的伸烯基的 C=C 鍵的數量為 1～6 為較佳，1～4 為更佳，1～2 為進一步較佳。

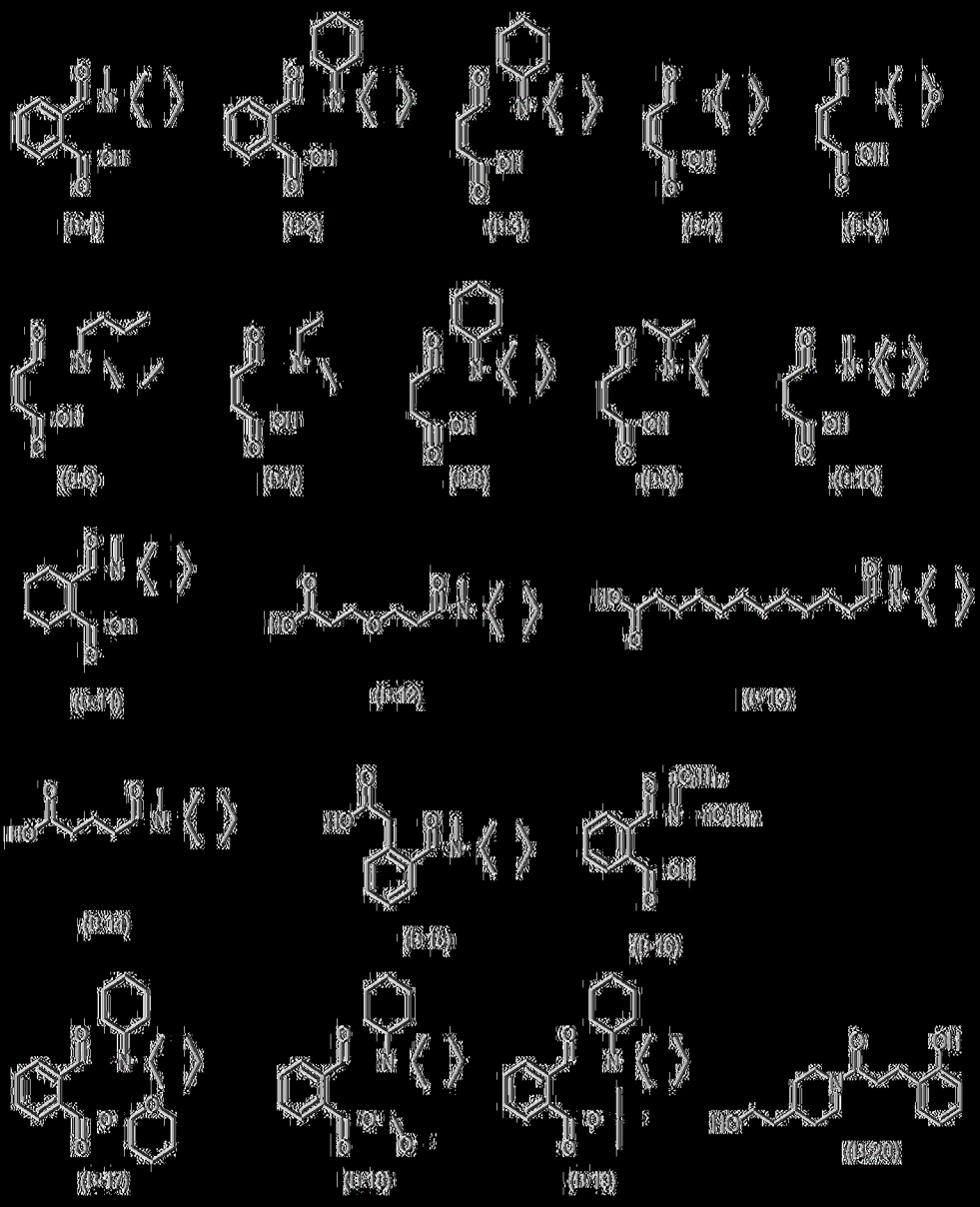
伸芳基為碳數 6～22 者為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。

伸芳基伸烷基為碳數 7～23 者為較佳，7～19 為更佳，7～11 為進一步較佳。

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

【0396】 作為鹼產生劑，可以舉出下述例，但是本發明並不僅由此做限定性解釋。

【0397】 [化學式 57]

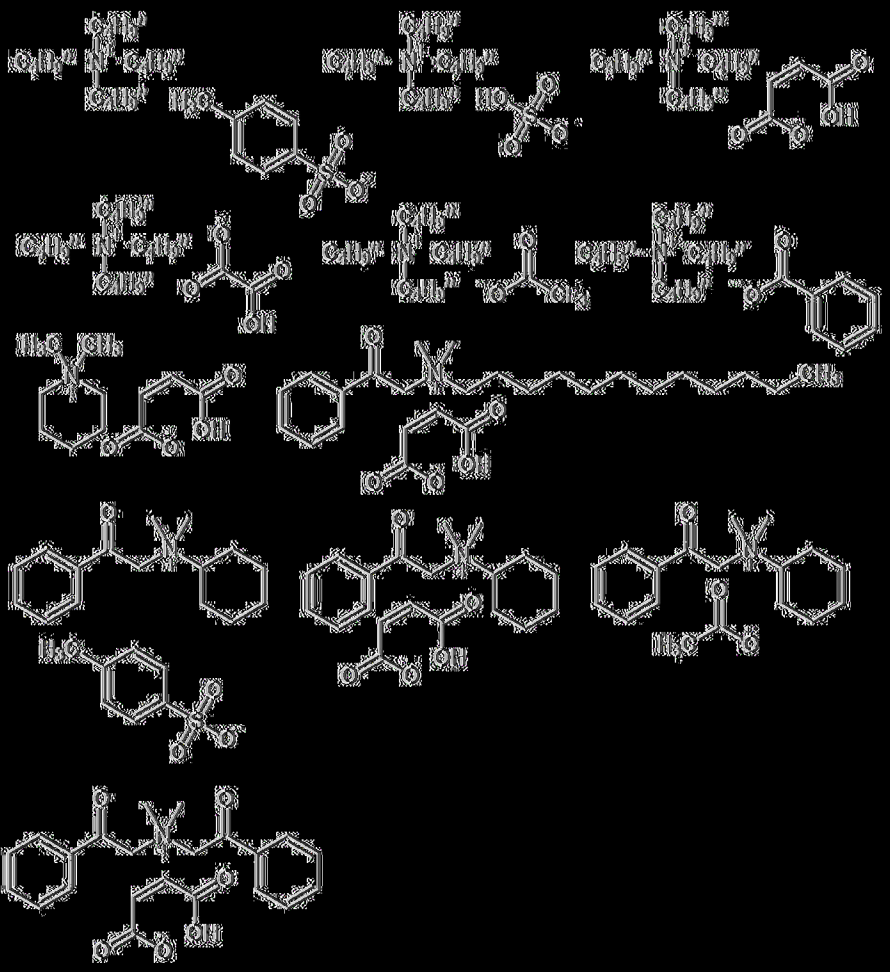


[0398] 非離子型熱酸產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

[0399] 作為離子型酸產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以舉出國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中所記載的化合物。

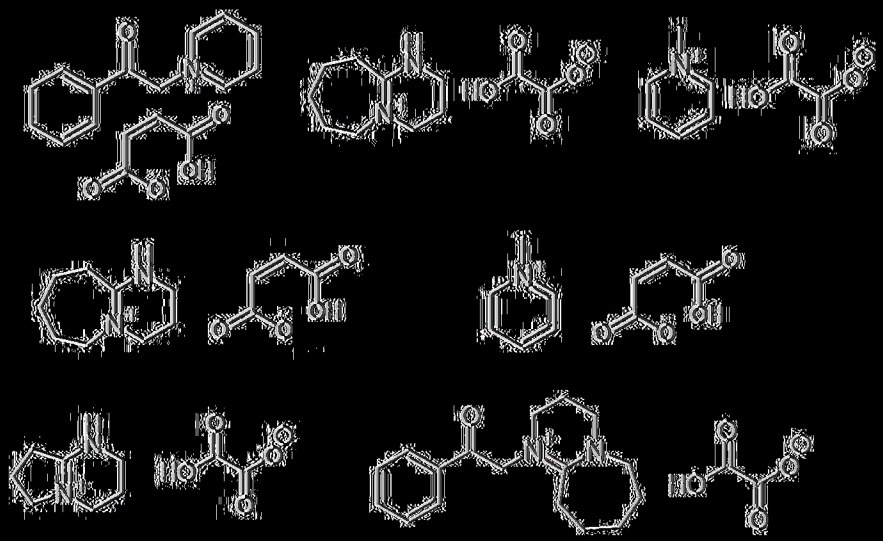
[0400] 作為鹼的具體例，可以舉出以下化合物，但是本發明並不限定於該等。

[化學式 58]



[0401] 作為酸擴散控制劑的具體例，可以舉出以下化合物，但是本發明並不限定於該等。

[化學式 59]



[0402] 在本發明之樹脂組成物包含酸產生劑之情況下，酸產生劑的

含量相對於本發明之樹脂組成物中的樹脂100質量份為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質量份以下為更進一步較佳，可以為5質量份以下，亦可以為4質量份以下。

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

【0403】　＜溶劑＞

本發明之樹脂組成物包含溶劑為較佳。

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

【0404】　作為酯類，例如可以舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如，烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-

甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作為較佳者。

【0405】 作為醚類，例如可以舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲基醚、丙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作為較佳者。

【0406】 作為酮類，例如可以舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡聚糖酮、二氫葡聚糖酮等作為較佳者。

【0407】 作為環狀烴類，例如可以舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0408】 作為亞碸類，例如可以舉出二甲基亞碸作為較佳者。

【0409】 作為醯胺類，可以舉出 N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-環己酯-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲醯基嗎啉、N-乙醯基嗎啉等作為較佳者。

【0410】 作為脲類，可以舉出 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪

唑啶酮等作為較佳者。

【0411】 作為醇類，可以舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲基醚、丙二醇單丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲基醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單乙二醇單苄醚、乙二醇單乙二醇單苯基醚、甲基苯基甲醇、正戊醇、甲基戊醇及雙丙酮醇等。

【0412】 關於溶劑，從塗佈面性狀的改善等觀點考慮，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0413】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啶酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡聚糖酮、二氫葡聚糖酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。同時使用二甲基亞碸和 γ-丁內酯或同時使用 N-甲基-2-吡咯啶酮和乳酸乙酯為特佳。

【0414】 從塗佈性的觀點考慮，將溶劑的含量設為本發明之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%為更進一步較佳。關於溶劑含量，只要依據塗膜的所期望厚度和塗佈方法進行調節即可。

【0415】 本發明之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。

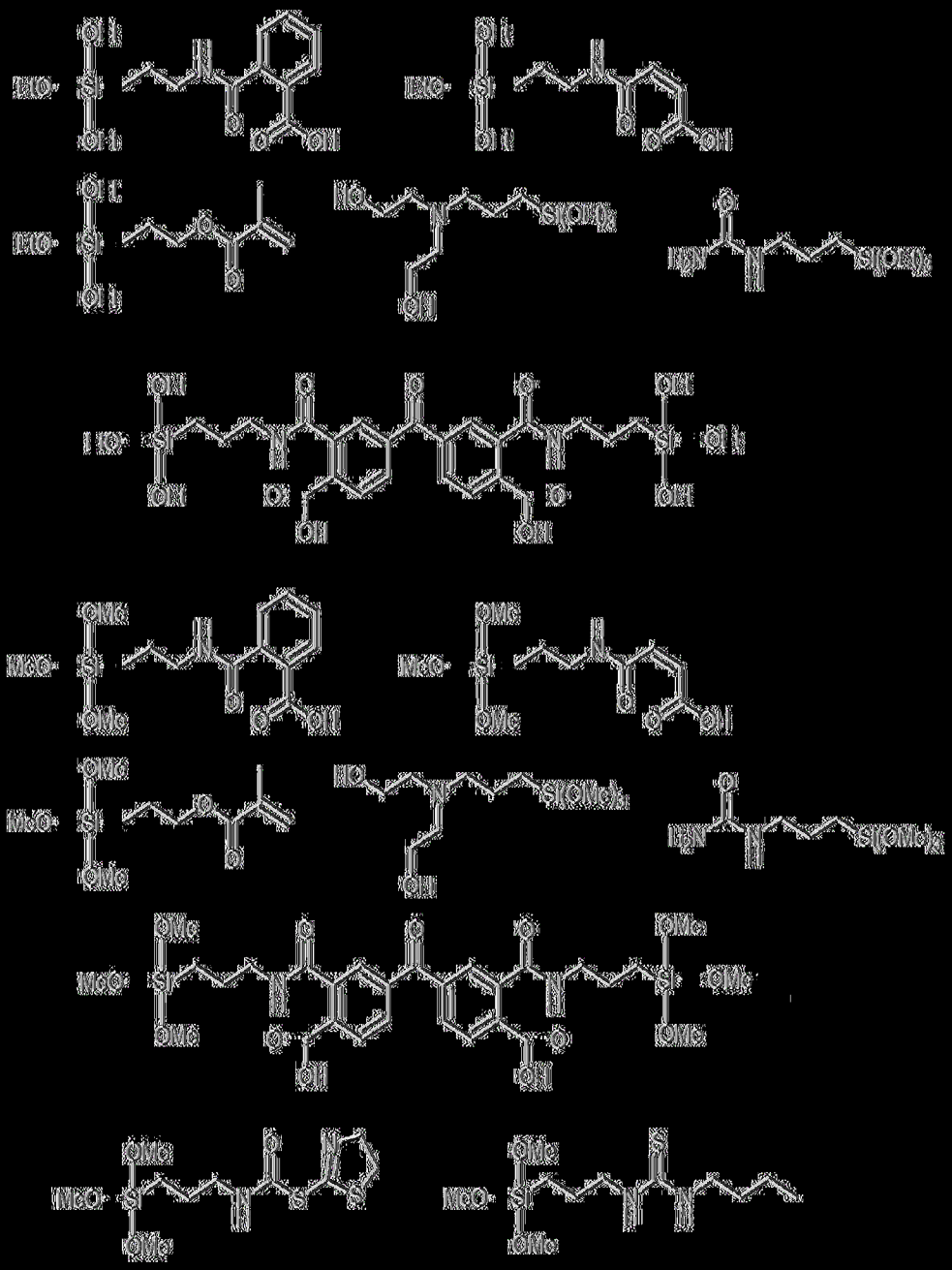
【0416】 ＜金屬接著性改良劑＞

本發明之樹脂組成物包含用於提高與電極或配線等中所使用之金屬材料的接著性之金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可以舉出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之化合物、磷酸衍生物化合物、β 酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0417】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如可以舉出國際公開第 2015/199219 號的 0167 段中所記載的化合物、日本特開 2014-191002 號公報的 0062～0073 段中所記載的化合物、國際公開第 2011/080992 號的 0063～0071 段中所記載的化合物、日本特開 2014-191252 號公報的 0060～0061 段中所記載的化合物、日本特開 2014-041264 號公報的 0045～0052 段中所記載的化合物、國際公開第 2014/097594 號的 0055 段中所記載的化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中所記載，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。

【0418】 [化學式 60]



[0419] 作為其他矽烷偶合劑，例如可以舉出乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙

基）-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基甲矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三-（三甲氧基甲矽烷基丙基）異氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基甲矽烷基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0420】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如可以舉出鋁三（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。

【0421】 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 段中所記載的化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中所記載的硫化物系化合物，並將該等內容編入本說明書中。

【0422】 金屬接著性改良劑的含量相對於特定樹脂 100 質量份，較佳為 0.01～30 質量份，更佳為在 0.1～10 質量份的範圍內，進一步較佳為在 0.5～5 質量份的範圍內。藉由設為上述下限值以上，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為僅 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。

【0423】 ＜遷移抑制劑＞

本發明之樹脂組成物進一步包含遷移抑制劑為較佳。藉由包含遷移抑

制劑，能夠有效地抑制源自金屬層（金屬配線）的金屬離子轉移至膜內。

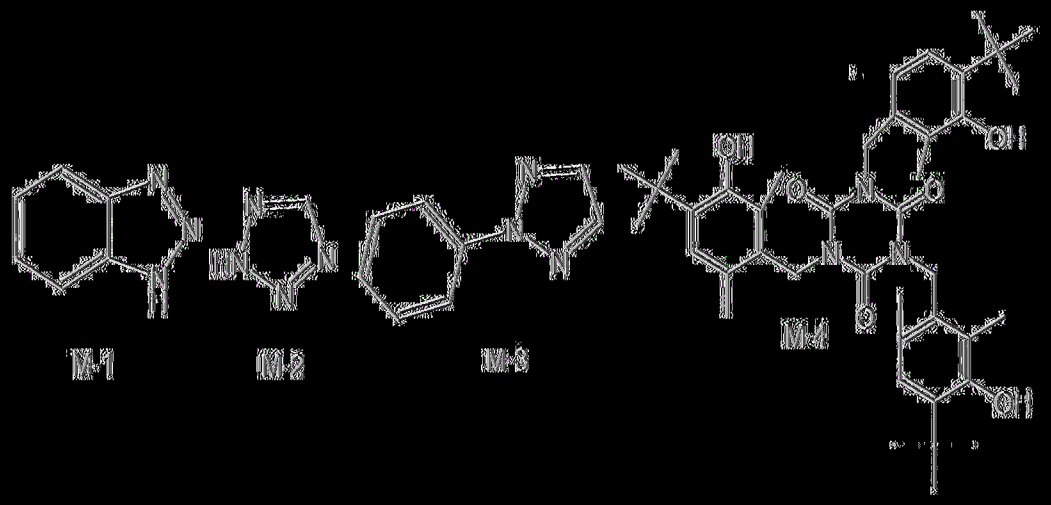
【0424】 作為遷移抑制劑，並無特別限制，但是可以舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒咿環、嘧啶環、吡咿環、噠啶環、噠咿環、嗎啉環、2H-吡喃環及 6H-吡喃環、三咿環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基-1H-四唑等四唑系化合物。

【0425】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0426】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中所記載的防鏽劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073～0076 段中所記載的化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中所記載的化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114 段、0116 段及 0118 段中所記載的化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中所記載的化合物等，並將該等內容編入本說明書中。

【0427】 作為遷移抑制劑的具體例，可以舉出下述化合物。

【0428】 [化學式 61]



[0429] 在本發明之樹脂組成物具有遷移抑制劑之情況下，遷移抑制劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

[0430] 遷移抑制劑可以為僅 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。

[0431] ＜紫外抑制劑＞

本發明之樹脂組成物包含紫外抑制劑為較佳。作為紫外抑制劑，可以舉出酚系化合物、胺系化合物、胺基系化合物、N-氧自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亞硝基系化合物、雜芳香環系化合物、金屬化合物等。

[0432] 作為紫外抑制劑的具體的化合物，例如較佳地使用對氫醌、鄰氫醌、甲氧基氫醌、鄰甲氧基酚、對甲氧基酚、二-第三丁基對甲酚、五倍子酚、對-第三丁基鄰苯二酚、1,4-苯醌、二苯基對苯醌、4,4'-硫代雙（3-甲基-6-第三丁基酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-第三丁基酚）、N-亞硝基苯基羥基胺第一銨鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、N-亞硝基二苯胺、N-苯基萘胺、伸乙基二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞

硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-（N-乙基-N-磺基丙基胺）酚、N-亞硝基-N-（1-萘基）羥胺銨鹽、雙（4-羥基-3,5-第三丁基）苯基甲烷、1,3,5-三（4-第三丁基-3-羥基）-2,6-二甲基苄基）-1,3,5-三吩-2,4,6-（1H，3H，5H）-三酮、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、吩噻吩、啡噁吩、1,1-二苯基-2-吡咯肼、二丁基二硫代碳酸銅（II）、硝基苯、N-亞硝基-N-苯基羥胺鋁鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、TAOBN（1,4,4-三甲基-2，3-二氮雜雙環[3.2.2]-壬-2-烯-N,N-二羰基）等。又，亦能夠使用日本特開 2015-127817 號公報的 0060 段中所記載的聚合抑制劑及國際公開第 2015/125469 號的 0031～0046 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0433】 在本發明之樹脂組成物包含聚合抑制劑之情況下，聚合抑制劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為 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。

【0434】 聚合抑制劑可以為僅 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。

【0435】 ＜酸捕捉劑＞

為了減少因從曝光至加熱為止的經時而引起之性能變化，本發明之樹脂組成物含有酸捕捉劑為較佳。其中，酸捕捉劑是指藉由存在於系統中而能夠捕捉產生酸之化合物，酸度低且 pKa 高的化合物為較佳。作為酸捕捉劑，具有胺基之化合物為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽為較佳，二級胺、三級胺、銨鹽為更佳。

作為酸捕捉劑，可以較佳地舉出具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、鎓結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物、具有羥基和/或醚鍵之烷基胺衍生物、具有羥基和/或醚鍵之苯胺衍生物等。在具有鎓結構之情況下，酸捕捉劑為具有選自銨、重氮、鏻、銃、鏻、吡啶鎓等中之陽離子和酸度比由酸產生劑所產生之酸更低的酸的陰離子之鹽為較佳。

【0436】 作為具有咪唑結構之酸捕捉劑，可以舉出咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。作為具有二氮雜雙環結構之酸捕捉劑，可以舉出 1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一碳-7-烯等。作為具有鎓結構之酸捕捉劑，可以舉出氫氧化四丁基銨、氫氧化三芳基銃、氫氧化苯甲醯甲基銃、具有 2-氧代烷基之銃氫氧化物、具體而言氫氧化三苯基銃、氫氧化三（第三丁基苯基）銃、氫氧化雙（第三丁基苯基）鏻、氫氧化苯甲醯甲基噻吩鎓、氫氧化 2-氧代丙基噻吩鎓等。作為具有三烷基胺結構之酸捕捉劑，可以舉出三（正丁基）胺、三（正辛基）胺等。作為具有苯胺結構之酸捕捉劑，可以舉出 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。作為具有吡啶結構之酸捕捉劑，可以舉出吡啶、4-甲基吡啶等。作為具有羥基和/或醚鍵之烷基胺衍生物，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三（甲氧基乙氧基乙基）胺等。作為具有羥基和/或醚鍵之苯胺衍生物，可以舉出 N,N-雙（羥乙基）苯胺等。

【0437】 作為較佳的酸捕捉劑的具體例，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲基胺、環己基二甲基胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、

吡啶、丁胺、異丁胺、二丁胺、三丁胺、二環己胺、DBU（二氮雜雙環十一碳）、DABCO（1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲銨、乙二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛基胺、N-乙基乙二胺、N,N—二乙基乙二胺、N,N,N',N'-四丁基-1,6-己烷二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙（2-甲氧基乙基）胺、哌啶、甲基哌啶、哌啡、托烷、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺基乙烷（dianilinoethane）、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基酚、己基苯胺、仲苯基二胺、苯基乙基胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、胍、胺基吡咯啶、吡唑、吡唑啉、胺基嗎啉、胺基烷基□啉等。

【0438】　該等酸捕捉劑可以單獨使用 1 種，可以組合使用 2 種以上。

本發明之組成物可以含有酸捕捉劑，亦可以不含有酸捕捉劑，但是在含有之情況下，酸捕捉劑的含量以組成物的總固體成分為基準，通常為 0.001～10 質量%，較佳為 0.01～5 質量%。

【0439】　酸產生劑與酸捕捉劑的使用比例為酸產生劑/酸捕捉劑（莫耳比）=2.5～300 為較佳。亦即，從靈敏度、解析度的觀點考慮，莫耳比為 2.5 以上為較佳，從抑制由浮雕圖案隨著曝光後至加熱處理為止的經時變厚而引起之解析度的降低的觀點考慮，300 以下為較佳。酸產生劑/酸捕捉劑（莫耳比）更佳為 5.0～200，進一步較佳為 7.0～150。

【0440】　＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物在可以獲得本發明的效果之範圍內依據需要能夠配合各種的添加物、例如界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、抗凝聚劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。藉由適當含有該等

成分，能夠調整膜物理性質等性質。關於該等成分，例如能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（所對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載及日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104 段、0107～0109 段等的記載，並將該等內容編入本說明書中。在配合該等添加劑之情況下，將其合計配合量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0441】 〔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，亦可以為陰離子型界面活性劑。

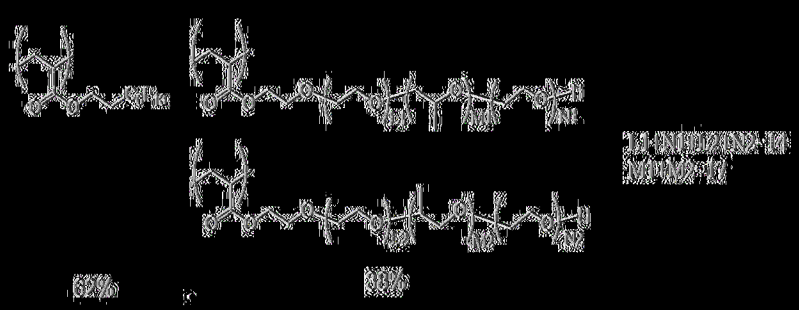
【0442】 藉由在本發明的樹脂組成物中含有界面活性劑，進一步提高作為塗佈液進行製備時的液體特性（尤其，流動性），從而能夠進一步改善塗佈厚的均勻性或省液性。亦即，在使用適用了含有界面活性劑之組成物之塗佈液而形成膜之情況下，被塗佈面與塗佈液的界面張力降低而改善對被塗佈面的潤濕性，從而提高對被塗佈面的塗佈性。因此，能夠更佳地進行厚度不均勻小的均勻厚度的膜形成。

【0443】 作為氟系界面活性劑，例如可以舉出 MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K（以上為 DIC CORPORATION 製）、Fluorad FC430、Fluor

ad FC431、Fluorad FC171、Novell FC4430、Novell FC4432（以上為 3M Japan Limited 製）、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40（以上為 ASAHI GLASS CO.,LTD. 製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA Solutions Inc. 製）等。氟系界面活性劑亦能夠使用日本特開 2015-117327 號公報的 0015～0158 段中所記載的化合物、日本特開 2011-132503 號公報的 0117～0132 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。亦能夠使用該段落化合物作為氟系界面活性劑，作為具體例，例如可以舉出日本特開 2011-89090 號公報中所記載之化合物，並將該等內容編入本說明書中。

氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用含氟高分子化合物，該含氟高分子化合物包含源自具有氟原子之（甲基）丙烯酸酯化合物之重複單元和源自具有 2 個以上（較佳為 5 個以上）的伸烷氧基（較佳為乙烯氧基、丙烯氧基）之（甲基）丙烯酸酯化合物之重複單元，亦可以例示下述化合物作為本發明中所使用之氟系界面活性劑。

[化學式 62]



[0444] 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，5,000～30,000 為更佳。

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

【0445】 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%。在塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的方面而言，氟含有率在該範圍內的氟系界面活性劑係有效的，在組成物中之溶解性亦良好。

【0446】 作為矽酮系界面活性劑，例如可以舉出 Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400（以上為 Dow Corning Toray Co.,Ltd.製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上為 Momentive performance Materials Inc.製）、KP341、KF6001、KF6002（以上為 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上為 BYK Chemie GmbH 製）等。

【0447】 作為烴系界面活性劑，例如可以舉出 PIONIN A-76、Newkalgen FS-3PG、PIONIN B-709、PIONIN B-811-N、PIONIN D-1004、PIONIN D-3104、PIONIN D-3605、PIONIN D-6112、PIONIN D-2104-D、PIONIN D-212、PIONIN D-931、PIONIN D-941、PIONIN D-951、PIONIN E-5310、PIONIN P-1050-B、PIONIN P-1028-P、PIONIN P-4050-T 等（以

上為 TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD.製）等。

【0448】 作為非離子型界面活性劑，可以例示甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該等乙氧基化物及丙氧基化物（例如，甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等。作為市售品，可以舉出 Pluronic（註冊商標）L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF 公司製）、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1（BASF 公司製）、Solsperse 20000（Lubrizol Japan Ltd.製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315（TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD 製）、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440（Nissin Chemical co.,ltd.製）等。

【0449】 作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可以舉出有機矽氧烷聚合物 KP341（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）、（甲基）丙烯酸系（共）聚合物 Polyflow No.75、No.77、No.90、No.95（KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.製）、W001（Yusho Co.,Ltd.製）等。

【0450】 作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可以舉出 W004、W005、W017（Yusho Co.,Ltd.製）、SANDET BL（SANYO KASEI Co.Ltd.製）等。

【0451】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

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

【0452】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止因氧引起的聚合阻礙，可以在本發明之樹脂組成物中添加如二十二酸或二十二酸醯胺的高級脂肪酸衍生物，從而使其在塗佈後的乾燥過程中不均勻地存在於本發明之樹脂組成物的表面上。

【0453】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0454】 在本發明之樹脂組成物具有高級脂肪酸衍生物之情況下，高級脂肪酸衍生物的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為0.1～10質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。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。

【0455】 〔紫外線吸收劑〕

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

作為水楊酸酯系紫外線吸收劑的例子，可以舉出水楊酸苯酯、水楊酸對辛基苯酯、水楊酸對第三丁基苯酯等，作為二苯甲酮系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2,2’-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2’-二羥基-4,4’-二甲氧基二苯甲酮、2,2’,4,4’-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮等。又，作為苯并三唑系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-（2’-羥基-3’,5’-二-第三丁基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-第三丁基-5’-甲基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-第三戊基-5’-異丁基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-異丁基-5’-甲基苯基）

-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-異丁基-5’-丙基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’,5’-二-第三丁基苯基）苯并三唑、2-（2’-羥基-5’-甲基苯基）苯并三唑、2-[2’-羥基-5’-（1,1,3,3-四甲基）苯基]苯并三唑等。

【0456】 作為取代丙烯腈系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯等。進而，作為三哄系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-[4-[（2-羥基-3-十二烷氧基丙基）氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三哄、2-[4-[（2-羥基-3-十三烷氧基丙基）氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三哄、2-（2,4-二羥基苯基）-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三哄等單（羥基苯基）三哄化合物；2,4-雙（2-羥基-4-丙氧基苯基）-6-（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三哄、2,4-雙（2-羥基-3-甲基-4-丙氧基苯基）-6-（4-甲基苯基）-1,3,5-三哄、2,4-雙（2-羥基-3-甲基-4-己氧基苯基）-6-（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三哄等雙（羥基苯基）三哄化合物；2,4-雙（2-羥基-4-丁氧基苯基）-6-（2,4-二丁氧基苯基）-1,3,5-三哄、2,4,6-三（2-羥基-4-辛氧基苯基）-1,3,5-三哄、2,4,6-三[2-羥基-4-（3-丁氧基-2-羥基丙氧基）苯基]-1,3,5-三哄等三（羥基苯基）三哄化合物等。

【0457】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑，亦可以不包含紫外線吸收劑，但是在包含之情況下，紫外線吸收劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0458】 〔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。由於樹脂組成物含有有機鈦化合物，因此即使在低溫下進行硬化之情況下亦能夠形成耐藥品性優異之樹脂層。

【0459】 作為能夠使用的有機鈦化合物，可以舉出有機基經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結者。

將有機鈦化合物的具體例示於以下I）～VII）中：

I）鈦螯合化合物：其中，樹脂組成物的保存穩定性優異，並且可以獲得良好的硬化圖案，從而具有 2 個以上的烷氧基之鈦螯合化合物為更佳。具體的例子為二異丙醇雙（三乙醇胺）鈦、二（正丁醇）雙（2,4-戊二酮）鈦、二異丙醇雙（2,4-戊二酮）鈦、二異丙醇雙（四甲基庚二酮）鈦、二異丙醇雙（乙醯乙酸乙酯）鈦等。

II）四烷氧基鈦化合物：例如為四（正丁醇）鈦、四乙醇鈦、四（2-乙基己醇）鈦、四異丁醇鈦、四異丙醇鈦、四甲醇鈦、四甲氧基丙醇鈦、四甲基苯氧化鈦、四（正壬醇）鈦、四（正丙醇）鈦、四硬脂醇鈦、四[雙｛2,2-（烯丙氧基甲基）丁醇｝]鈦等。

III）二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦等。

IV）單烷氧基鈦化合物：例如為三（二辛基磷酸酯）異丙醇鈦、三（十二烷苯基磺酸酯）異丙醇鈦等。

V）氧化鈦化合物：例如為氧化鈦雙（戊二酮）、氧化鈦雙（四甲基庚

二酮）、酞菁氧化鈦等。

VI）四乙醯丙酮鈦化合物：例如為四乙醯丙酮鈦等。

VII）鈦酸酯偶合劑：例如為異丙基三十二烷基苯磺醯鈦酸鹽等。

【0460】 其中，作為有機鈦化合物，從發揮更良好的耐藥品性之觀點考慮，選自包括上述 I）鈦螯合化合物、II）四烷氧基鈦化合物及 III）二茂鈦化合物之群組中的至少 1 種化合物為較佳。尤其，二異丙醇雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、四（正丁醇）鈦及雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦為較佳。

【0461】 在配合有機鈦化合物之情況下，其配合量相對於特定樹脂 100 質量份為 0.05～10 質量份為較佳，更較佳為 0.1～2 質量份。在配合量為 0.05 質量份以上之情況下，所獲得之硬化圖案更有效地顯現出良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，在配合量為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

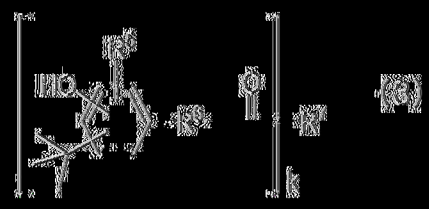
【0462】 〔抗氧化劑〕

本發明的組成物可以包含抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑作為添加劑，能夠提高硬化後的膜的伸長特性和與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可以舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物及硫醚化合物等。作為酚化合物，能夠使用作為酚系抗氧化劑已知之任意的酚化合物。作為較佳的酚化合物，可以舉出受阻酚化合物。在與酚性羥基相鄰之部位（鄰位）上具有取代基之化合物為較佳。作為上述取代基，碳數 1～22 的經取代或未經取代的烷基為較佳。又，抗氧化劑為在相同分子內具有酚基及亞磷酸酯基之化合物亦較佳。又，抗氧化劑亦能夠較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化

劑，可以舉出 2-[2-[2,4,8,10-四（1,1-二甲基乙基）二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚烯-6-基]氧基]乙基]胺、2-[2-（4,6,9,11-四第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚烯-2-基）氧基]乙基]胺及亞磷酸乙基雙（2,4-二第三丁基-6-甲基苯基）等。作為抗氧化劑的市售品，例如可以舉出 Adekastab AO-20、Adekastab AO-30、Adekastab AO-40、Adekastab AO-50、Adekastab AO-50F、Adekastab AO-60、Adekastab AO-60G、Adekastab AO-80 及 Adekastab AO-330（以上為 ADEKA CORPORATION 製）等。又，抗氧化劑亦能夠使用日本專利第 6268967 號公報的 0023～0048 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。又，本發明的組成物依據需要可以含有濟佳的抗氧化劑。作為濟佳的抗氧化劑，可以舉出發揮抗氧化劑作用之部位被保護基保護之化合物，且為藉由在 100～250℃下進行加熱或在酸/鹼觸媒存在下在 80～200℃下進行加熱以使保護基脫離而發揮抗氧化劑作用之化合物。作為濟佳的抗氧化劑，可以舉出國際公開第 2014/021023 號、國際公開第 2017/030005 號及日本特開 2017-008219 號公報中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。作為濟佳的抗氧化劑的市售品，可以舉出 ADEKA ARKLS GPA-5001（ADEKA CORPORATION 製）等。

作為較佳的抗氧化劑的例子，可以舉出 2,2'-硫代雙（4-甲基-6-第三丁基酚）、2,6-二-第三丁基酚及式（3）所表示之化合物。

[0463] [化學式 63]



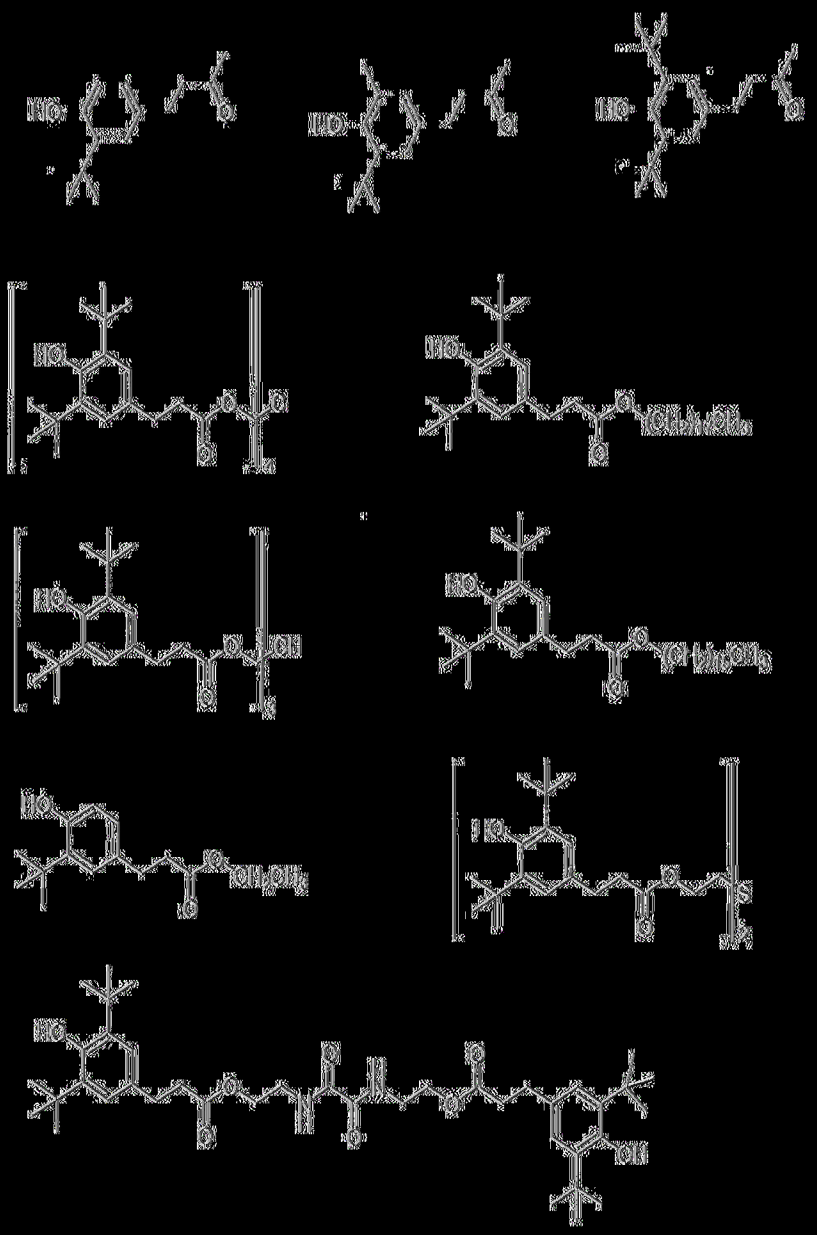
【0464】 通式（3）中，R^5表示氫原子或碳數2以上（較佳為碳數2～10）的烷基，R^6表示碳數2以上（較佳為碳數2～10）的伸烷基。R^7表示碳數2以上（較佳為碳數2～10）的伸烷基、包含氧原子及氮原子中的至少任一個之1～4價的有機基。k表示1～4的整數。

【0465】 式（3）所表示之化合物抑制樹脂所具有之脂肪族基和酚性羥基的氧化劣化。又，能夠藉由對金屬材料的防鏽作用來抑制金屬氧化。

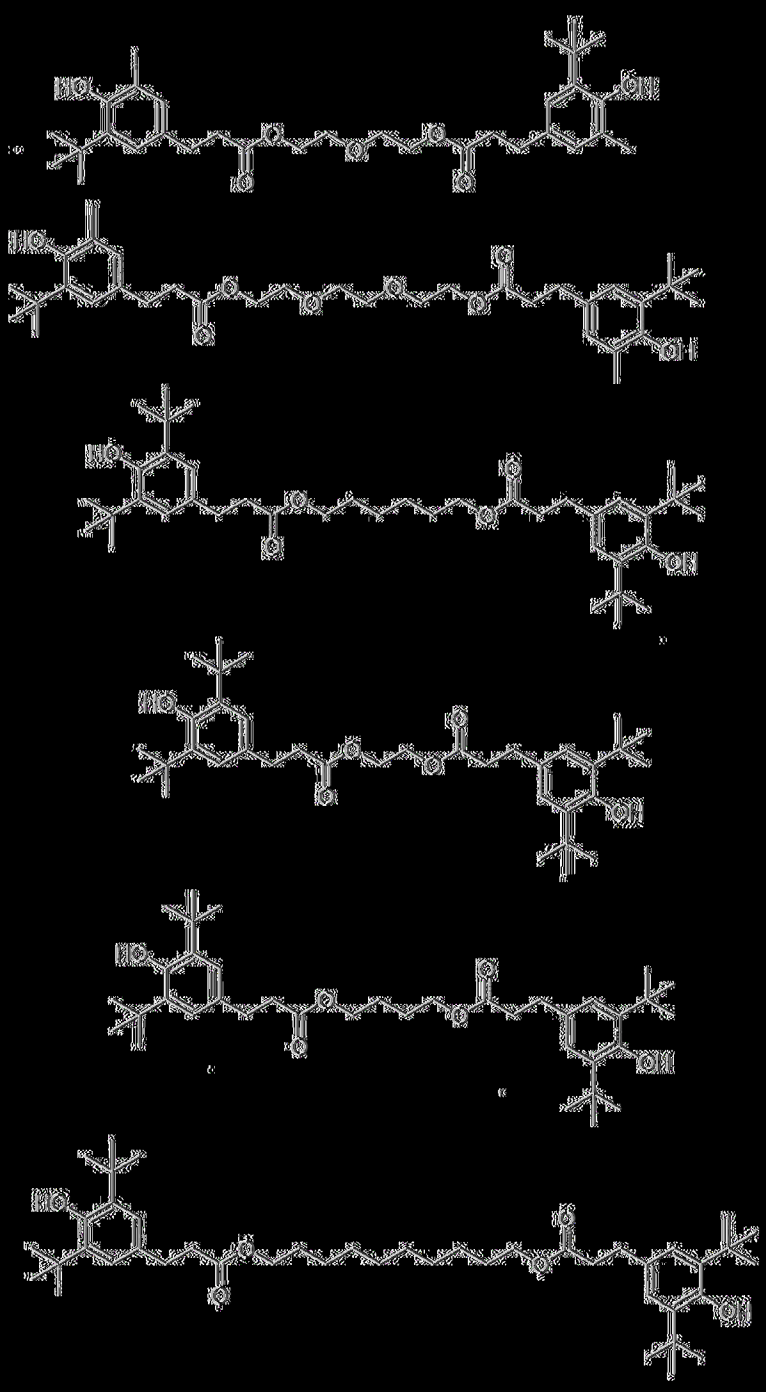
【0466】 能夠同時作用於樹脂和金屬材料，因此k為2～4的整數為更佳。作為R7，可以舉出烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲矽烷基、烷氧基甲矽烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基、-O-、-NH-、-NHNH-、組合了該等者等，還可以具有取代基。其中，從在顯影液中的溶解性和金屬密接性的觀點考慮，具有烷基醚基、-NH-為較佳，從與樹脂的相互作用和金屬錯合物形成時之金屬密接性的觀點考慮，-NH-為更佳。

【0467】 關於通式（3）所表示之化合物，作為例子，可以舉出以下者，但是並不限於下述結構。

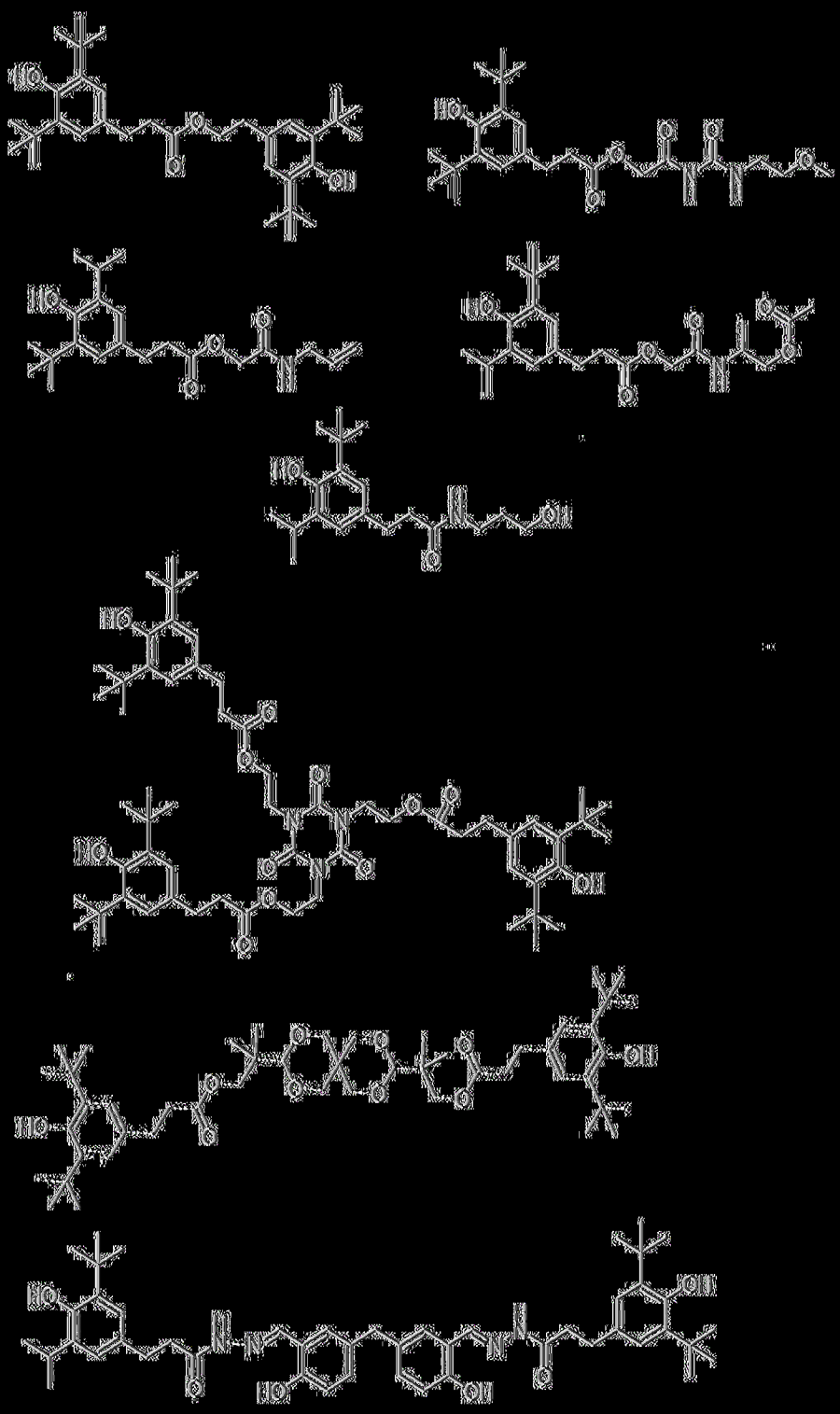
【0468】 [化學式64]



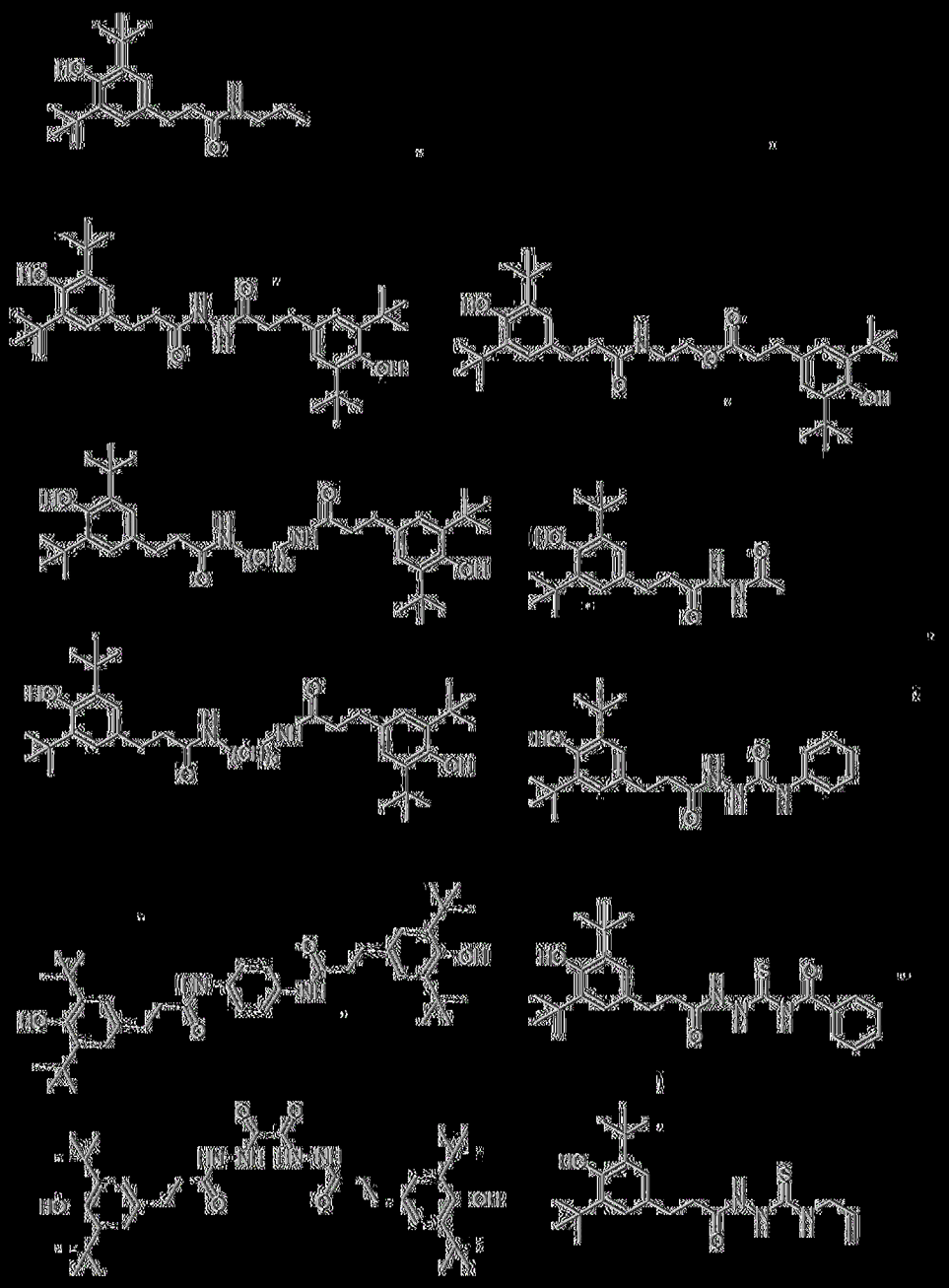
[0469] [化學式 65]



[0470] 用[化學式 66]



[0471] [化學式 67]



[0472] 抗氧化劑的添加量相對於特定樹脂 100 質量份為 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，亦容易獲得提高伸長特性或對金屬材料之密接性的效果，並且藉由將添加量設為 10 質量份以下，例如藉由與光敏劑的相互作用來提高樹脂組成物的感敏度。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，該等合計量在上述範圍內為較佳。

【0473】 〔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，可以舉出聚丙烯酸鈉等。

【0474】 在本發明中，抗凝聚劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含抗凝聚劑，亦可以不包含抗凝聚劑，但是在包含之情況下，抗凝聚劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0475】 〔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，可以舉出 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（以上為產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上為產品名稱，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）等。

【0476】 在本發明中，酚系化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含酚系化合物，亦可以不包含酚系化合物，但是在包含之情況下，酚系化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0477】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可以舉出矽氧烷樹脂、將（甲基）丙烯酸進行共聚而獲得之（甲基）丙烯酸聚合物、酚醛清漆樹脂、甲酚樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂及該等共聚物等。其他高分子化合物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。

【0478】 在本發明中，其他高分子化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含其他高分子化合物，亦可以不包含其他高分子化合物，但是在包含之情況下，其他高分子化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0479】 ＜樹脂組成物的特性＞

關於本發明之樹脂組成物的黏度，能夠藉由樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗佈膜厚的觀點考慮，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。只要在上述範圍內，則容易獲得均勻性高的塗佈膜。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要之膜厚進行塗佈，若為 12,000mm^2/s 以下，則可以獲得塗佈表面形態優異之塗膜。

【0480】 ＜關於樹脂組成物的含有物質的限制＞

本發明之樹脂組成物的含水率未達 2.0 質量%為較佳，未達 1.5 質量%為更佳，未達 1.0 質量%為進一步較佳。只要未達 2.0%，則提高樹脂組成物的保存穩定性。

作為維持水分的含量之方法，可以舉出調整保管條件中之濕度及降低保管時的收容容器的孔隙率等。

【0481】 從絕緣性的觀點考慮，本發明之樹脂組成物的金屬含量未達5質量ppm（parts per million（百萬分率））為較佳，未達1質量ppm為更佳，未達0.5質量ppm為進一步較佳。作為金屬，可以舉出鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、銅、鉻、鎳等，但是作為有機化合物與金屬的錯合物而包含之金屬除外。在包含複數個金屬之情況下，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0482】 又，作為減少意外包含於本發明之樹脂組成物中之金屬雜質之方法，可以舉出如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明之樹脂組成物之原料；對構成本發明之樹脂組成物之原料進行過濾器過濾；將聚四氟乙烯等內襯於裝置內以在盡可能抑制污染之條件下進行蒸餾。

【0483】 若考慮本發明之樹脂組成物作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點考慮，鹵素原子的含量未達500質量ppm為較佳，未達300質量ppm為更佳，未達200質量ppm為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者未達5質量ppm為較佳，未達1質量ppm為更佳，未達0.5質量ppm為進一步較佳。作為鹵素原子，可以舉出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯離子及溴離子的合計分別在上述範圍內為較佳。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可以較佳地舉出離子交換處理等。

【0484】 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，為了抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中，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。作為該種容器，例如可以舉出日本特開 2015-123351 號公報中所記載的容器。

【0485】 （永久膜）

本發明的永久膜為藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜。

永久膜的形態並無特別限定，能夠依據用途選擇薄膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，永久膜為薄膜狀為較佳。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，形成用於導通的穴（Beer hall）、調整阻抗或靜電容量或者內部應力、賦予放熱功能等用途選擇該永久膜的形狀。該永久膜的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm 以下為較佳。

將本發明之樹脂組成物進行硬化時的收縮率為 50%以下為較佳，45%以下為更佳，40%以下為進一步較佳。其中，收縮率是指樹脂組成物的硬化前後的體積變化的百分率，並且能夠藉由下述式來進行計算。

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0486】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

在本發明之樹脂組成物包含聚醯亞胺前驅物之情況下，本發明之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。只要為 70%以上，則有時成為機械特性優異之硬化物。

本發明之樹脂組成物的硬化物為將本發明之樹脂組成物硬化而成之硬化物。本發明之樹脂組成物例如藉由上述第 2 前加熱步驟等進行硬化為較佳。

本發明之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。

本發明之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。

[實施例]

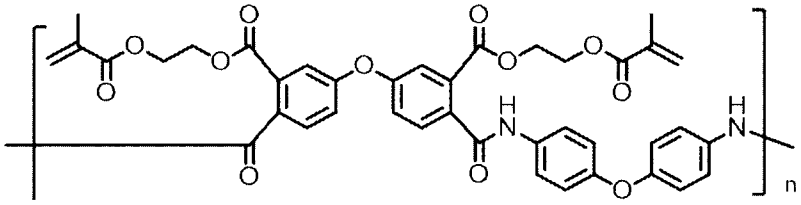
【0487】 以下，舉出實施例對本發明進行更具體的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當地進行變更。從而，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。除非另有特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

【0488】 ＜合成例 1：聚合物 P-1 的合成＞

混合 20.0g（64.5 毫莫耳）的 4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐（在 140℃下乾燥 12 小時而獲得）、16.8g（129 毫莫耳）的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、0.05g 的氫醌、20.4g（258 毫莫耳）的吡啶及 100g 的二甘醇二甲醚，並在 60℃的溫度下攪拌 18 小時，從而製造了 4,4’-氧二鄰苯二甲酸和甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。接著，將所獲得之二酯藉由 $SOCl_2$ 氯化之後，將使 4,4’-二胺基二苯醚溶解於 N-甲基吡咯啶酮中而獲得之溶液調整在-5～0℃的溫度範圍內的同時，經 2 小時滴加到反應混合物中。在使反應混合物在 0℃下反應 1 小時之後，加入 70g 的乙醇，並在室溫下攪拌 1 小時。接著，使聚醯亞胺前驅物在 5 升的水中沉澱，並將水-聚醯亞胺前驅物混合物以 5,000rpm 的速度攪拌了 15 分鐘。藉由過濾而獲取聚醯亞胺前驅物，在 4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並再次進行了過濾。接著，在減壓狀態下，將所獲得之聚醯亞胺前驅物乾燥了 2 天。所獲得之聚醯亞胺前驅物（聚合物 P-1）的重量平均分子量為 18,000。

聚合物 P-1 為下述結構的樹脂。

[化學式 68]



【0489】 ＜合成例 2：聚合物 P-2 的合成＞

將 4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐（ODPA）7.76g（25 毫莫耳）及 3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐 6.23g（25 毫莫耳）加入反應容器中，並加入了甲基丙烯酸 2-羥乙酯（HEMA）13.4g 及 γ—丁內酯 100ml。在室溫下一邊攪拌一邊加入吡啶 7.91g，從而獲得了反應混合物。基於反應之發熱結束之後，冷卻至室溫，並進一步靜置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，將二環己基碳二醯亞胺（DCC）20.6g（99.9 毫莫耳）溶解於 γ-丁內酯 30ml 中而獲得之溶液一邊攪拌一邊經 40 分鐘加入到反應混合物中。接著，一邊攪拌一邊經 60 分鐘加入了將 4,4’-二胺基二苯醚（DADPE）9.3g（46 毫莫耳）懸浮於 γ-丁內酯 350ml 中之懸浮液。

進而，在室溫下攪拌 2 小時之後，加入乙醇 3ml 並攪拌了 1 小時。之後，加入了 γ-丁內酯 100ml。藉由過濾而去除在反應混合物中所產生之沉澱物，從而獲得了反應液。

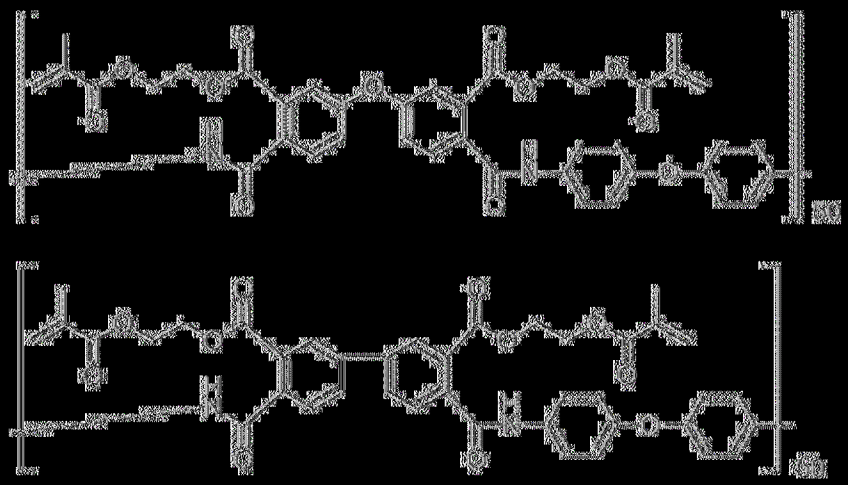
將所獲得之反應液加入 3 升的乙醇中，從而生成由粗聚合物形成之沉澱物。濾取所生成之粗聚合物並將其溶解於四氫呋喃 200ml 中，從而獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加到 3 升的水中以使聚合物沉澱，並濾取所獲得之沉澱物之後進行真空乾燥，從而獲得了粉末狀的聚

合物 P-2。

測定該紫合物的重占平均分子量（Mw），其結果，為 23,000。

紫合物 P-2 為下述結構的樹脂。括號的下標表示各重複單元的莫耳比。

[化學式 69]



[0490] ＜第 1 樹脂組成物的製備＞

混合下述表中所記載的成分，從而獲得了第 1 樹脂組成物（第 1 組成物 A 或第 1 組成物 B）。

具體而言，表中所記載的成分的含量設為表中所記載的量（質量份）。又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

[0491] [表 1]

		第 1 組成物 A	第 1 組成物 B
樹脂	P-1	36.79	--
	P-2	--	36.79
紫合性化合物	B-1	5.53	5.53
	B-2	--	--
	B-3	--	--
	B-4	--	--
	B-5	--	--
紫合起始劑	C-1	1.29	1.29
	C-2	--	--
金屬接著性改良劑	D-2	--	--
	D-3	0.73	0.73
遷移抑制劑	E-1	0.12	0.12
紫合抑制劑	F-1	0.1	0.1
鹼產生劑	H-1	1.03	1.03

溶劑	J-1	43.53	43.53
	J-2	10.88	10.88
合計（質量份）		100	100

[0492] 表中所記載的縮寫所表示之成分的詳細內容如下。

〔樹脂〕

·P-1～P-2：如上述合成之 P-1～P-2

[0493] 〔紫外性化合物〕

·B-1：四乙二醇二甲基丙烯酸酯

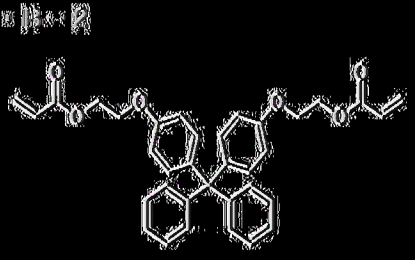
·B-2：下述結構的化合物

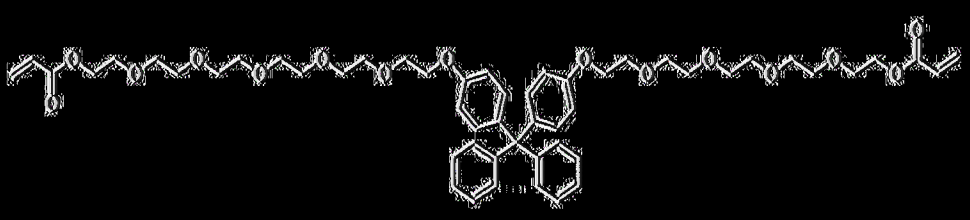
·B-3：：下述結構的化合物

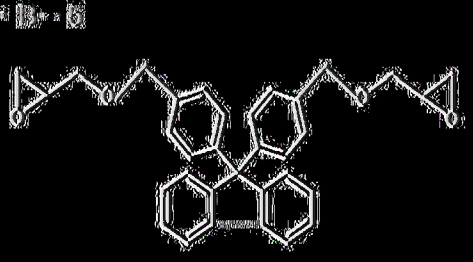
·B-4：1,3-二乙烯基苯

·B-5：下述結構的化合物

[0494] [化學式 70]







[0495] 〔紫外起始劑〕

·C-1：Irgacure OXE-01（BASF 公司製）

·C-2：PERCUMYL D（NOF CORPORATION.製）

【0496】〔金屬接著性改良劑〕

·D-2：3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷

·D-3：N-[3-（三乙氧基甲矽烷基）丙基]順丁烯二醯胺酸

【0497】〔遷移抑制劑〕

·E-1：5-胺基四唑

【0498】〔聚合抑制劑〕

·F-1：2MeHQ（甲氧基氫醌）

【0499】〔鹼產生劑〕

·H-1：1-[4-（2-羥乙基）-1-哌啶基（Piperidinyl）]-3-（2-羥基苯基）-1-丙酮

【0500】〔溶劑〕

·J-1：GBL（γ-丁內酯）

·J-2：DMSO（二甲基亞碸）

【0501】＜第 2 樹脂組成物的製備＞

在各實施例中，分別混合下述表中所記載的成分，從而獲得了第 2 樹脂組成物。

具體而言，表中所記載的成分的含量設為表中所記載的量（質量份）。又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0502】 [表 2]

			實施例 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	實施例 16	實施例 17	實施例 18
第2樹脂組成物的組成	樹脂	P-1	9.24	12.80	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	7.74	7.14	9.24	14.24
		P-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		B-2	8.50	10.10	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	-	-	4.25	4.00	3.80	-	13.50
		B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	-	4.25	-	-	-	-
		B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	-	-	-	-	-
		B-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	-
	聚合起始劑	C-1	-	-	-	0.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		C-2	0.90	1.50	0.90	-	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	金屬接著性改良劑	D-2	0.27	0.45	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
		D-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	遷移抑制劑	E-1	0.06	0.10	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	聚合抑制劑	F-1	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	鹼產生劑	H-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.80	-	-
	溶劑	J-1	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		J-2	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	填料	K-1	11	5	11	11	-	-	-	-	9	5.5	11	11	11	11	17	17	11	-
		K-2	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-3	-	-	-	-	-	11	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-4	-	-	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-5	-	-	-	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-6	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	合計（質量份）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
第1樹脂組成物			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
第1加熱步驟			A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
旋塗條件			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
第2曝光步驟			A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評價	收縮判定		A	A	B	B	A	A	B	A	A	A	B	A	B	A	A	A	B	A
	偏壓 HAST 試驗		A	A	-	-	A	B	B	B	A	A	B	B	B	A	B	B	A	A
	CTE		A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	C
	HTS 試驗後的晶片剪切強度		A	A	-	-	A	A	A	A	A	A	A	-	A	A	B	A	A	A

【0503】 表中所記載的縮寫所表示之成分中除了上述以外的成分的詳細內容如下。

〔填料〕

·K-1：二氧化矽奈米粒子 IX-3 系列（NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.製）、粒徑：50nm

·K-2：中空二氧化矽奈米粒子 SiliNax（Nittetsu Mining Co.,Ltd.製）、粒徑：100nm

·K-3：PTFE（聚四氟乙烯）奈米粒子 Microdispers-200（Techno Chemical Corporation.製）、粒徑：200～300nm

·K-4：奈米中空聚合物粒子（sansui co.,ltd.製）、粒徑：82nm

·K-5：多孔質二氧化矽 SUNSPHERE H-31（AGC Si-Tech.Co.,Ltd.）、粒徑：3μm

·K-6：IXTPLAS-A2（TOAGOSEI CO.,LTD.製）、粒徑：200nm

【0504】 關於填料的粒徑，針對 200 個粒子，藉由顯微鏡觀察測定一次粒徑，並作為其算術平均值計算出。

關於填料的孔隙率，拍攝粒子的電子顯微鏡截面圖像，針對 200 個粒子計算空隙部分的面積相對於空隙部分的面積與粒子的面積之和之比例，並作為其算術平均值計算出。

【0505】 〔評價〕

＜圖案收縮的評價＞

在各實施例中，藉由旋塗法（2500rpm、60 秒）將在表的“第 1 樹脂組成物”的一欄中所記載的組成物（記載為“A”者為第 1 組成物 A，記載為“B”

者為第 1 組成物 B）適用於矽晶圓（基材）上，在加熱板上在 100℃下乾燥 5 分鐘，從而形成了膜厚 10μm 的第 1 樹脂組成物層。

之後，使用高壓水銀燈，經由形成有直徑 5μm 的圓狀的遮罩部之孔圖案用遮罩對上述第 1 樹脂組成物層進行了曝光。照射量設為 400mJ/cm^2。

曝光後，使用環戊酮作為顯影液對第 1 樹脂組成物層顯影 40 秒鐘，用 PGMEA 進行沖洗，從而獲得了圖案。

之後，在表的“第 1 加熱步驟”的一欄中記載為“A”之例中，將上述沖洗後的圖案在 120℃下加熱 3 分鐘，並設為第 1 樹脂組成物的圖案。

在表的“第 1 加熱步驟”的一欄中記載為“B”之例中，將上述沖洗後的圖案在 180℃下加熱 3 分鐘，並設為第 1 樹脂組成物的圖案。

在第 1 樹脂組成物的圖案形成之後，使用截面 SEM（基於掃描式電子顯微鏡之截面觀察）測定了第 1 樹脂組成物的圖案中之頂部的圖案寬度。將其圖案寬度設為 D1。

之後，藉由旋塗法在具有第 1 圖案之矽晶圓上賦予第 2 樹脂組成物，並在加熱板上在 130℃下乾燥 5 分鐘，從而在第 1 樹脂組成物的圖案上及第 1 樹脂組成物的圖案之間的區域中形成了第 2 樹脂組成物層。在表的“旋塗條件”的一欄中記載為“A”之例中，旋塗時的轉速設為 1,000rpm，在記載為“B”之例中，旋塗時的轉速設為 2,000rpm。

之後，在表的“第 2 曝光步驟”的一欄中記載為“A”之例中，用環戊酮對第 2 樹脂組成物層顯影 40 秒鐘，用 PGMEA 進行沖洗，並在氮氣烘箱內在 230℃下加熱 180 分鐘（第 2 後加熱步驟），從而獲得了由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案。

在表的“第 2 曝光步驟”的一欄中記載為“B”之例中，使用高壓水銀燈對上述第 2 樹脂組成物的層進行了整面曝光。照射量設為 100mJ/cm^2。上述曝光後，用環戊酮顯影 40 秒鐘，用 PGMEA 進行沖洗，並使用氮氣烘箱在 230℃下加熱 180 分鐘（第 2 後加熱步驟），從而獲得了由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案。

將上述複合圖案中之頂部的圖案寬度設為 D2。將 D2-D1 為 0.5μm 以上的情況設為“判定 A”，將 0.2μm 以上且未達 0.5μm 的情況設為“判定 B”，將未達 0.2μm 的情況設為“判定 C”。評價結果記載於下述表的“收縮判定”的一欄中。可以說 D2-D1 越大，越能夠形成微細的圖案。

【0506】 ＜偏壓 HAST（Highly Accelerated Stress Test）試驗＞

關於偏壓 HAST，使用如圖 2 所示那樣簡單的試驗載具來執行。

圖 2 係用於偏壓 HAST 試驗中之試驗載具的概略剖面圖。

試驗載具 100 在 Si 晶圓（矽晶圓）102 上依序積層 SiO_2 層 104、被圖案化之 Ti 層 106 及被圖案化之 10μm L/S（線與空間）的梳齒型 Cu 配線 108 而構成，Cu 配線 108 藉由塗佈第 2 樹脂組成物 110 並進行軟性烘烤（130℃、5 分鐘）而覆蓋。Cu 配線的間隔 d1 設為 10μm，Cu 配線的高度 h1 設為 4μm，Cu 配線的寬度 d2 設為 10μm。又，SiO_2 層 104 的厚度設為 1μm，Ti 層 106 的厚度設為 0.1μm。接著，塗佈第 1 樹脂組成物 112 並進行軟性烘烤（100℃、5 分鐘）之後，使用高壓水銀燈以照射量 400mJ/cm^2 進行了曝光處理。最後，作為最終硬化步驟，將試驗載具 100 在 240℃下處理了 30 分鐘。關於偏壓 HAST，使用 HIRAYAMASEISAKUJYO Co.,Ltd 製烘箱在 130℃/85%RH（相對濕度）/96h 的條件下實施。在 HAST 試驗期間施加之

電壓設為 50V。

按照下述評價基準進行評價，評價結果記載於表的“偏壓 HAST 試驗”的一欄中。又，在評價結果的一欄中記載為“-”之例中，未進行偏壓 HAST 試驗。可以說電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間越長，越能夠抑制永久膜的電阻的增加。

〔評價基準〕

A：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間超過 96 小時。

B：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間為 40 小時以上且未達 96 小時。

C：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間為 10 小時以上且未達 40 小時。

D：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間未達 10 小時。

【0507】 ＜熱膨脹係數（CTE）的評價＞

將各實施例中所使用之第 2 樹脂組成物以所獲得之硬化膜的膜厚成為 1 μm 之厚度塗佈於石英基板上，在 100℃下乾燥 5 分鐘，並在 230℃下加熱了 180 分鐘。關於加熱後所獲得之硬化膜，在 50～200℃的範圍內，使用 J. A.Woollam 公司製變溫光譜橢偏儀測定膜厚方向的熱膨脹係數（CTE 值）。同樣地，測定了藉由分別將第 1 組成物 A 和第 1 組成物 B 以上述厚度塗佈於基板上，在 100℃下乾燥 5 分鐘，並在 230℃下加熱 180 分鐘而獲得之各硬化膜在 50～200℃的範圍內之熱膨脹係數（CTE-C）。藉由下述式計算各組成物的相對 CTE 值（%），並以下述 3 個階段進行了評價。在表的“第 1 樹脂組成物”的一欄中記載為“A”之例中，使用了利用第 1 組成物 A 測定之

CTE-C 的值，在記載為“B”之例中，使用了利用第 1 組成物 B 測定之 CTE-C 的值。評價結果記載於表的“CTE”的一欄中。

相對 CTE 值（％）=各第 2 樹脂組成物的 CTE 值/CTE-C×100

-評價基準-

A：相對 CTE 值為 60%以下。

B：相對 CTE 值超過 60%且為 80%以下。

C：相對 CTE 值超過 80%。

【0508】 ＜剝離的評價＞

藉由旋塗法在 Cu 基板上賦予第 2 樹脂組成物，並在加熱板上在 100℃下乾燥了 5 分鐘。將上述第 2 樹脂組成物層在 230℃下加熱 180 分鐘之後進行蝕刻，從而形成了 100μm 見方、高度 10μm、膜厚 4.0μm 的第 2 圖案。在上述第 2 圖案中，測定了 HTS 試驗（200℃、48 小時）前後的晶片剪切強度。關於剪切強度，使用通用黏結強度試驗機（DAGE4000 DAGE 公司製）來測定。

依據所獲得之結果，按照下述式計算出剪切強度之比。

剪切強度之比（％）=HTS 試驗後的剪切強度/HTS 試驗前的剪切強度×100

HTS 表示 High Temperature Storage Test（高溫保存試驗），可以說上述剪切強度之比越大，可靠性試驗後的密接性越優異，亦即，在長時間之後密接性優異，不易產生剝離。

按照下述評價基準進行評價，評價結果記載於表的“HTS 試驗後的剪切強度”的一欄中。

-評價基準-

A：剪切強度之比為 1.0 以上。

B：剪切強度之比為 0.5 以上且未達 1.0。

C：剪切強度之比未達 0.5。

【0509】 依據以上結果可知，依據本發明的實施例之永久膜之製造方法，能夠形成即使在長時間之後密接性亦優異之圖案。

【符號說明】

【0510】

1:基材

2:第 1 圖案

4:圖案之間的區域

6:第 2 樹脂組成物層

8:第 2 樹脂組成物層被去除之區域

10:第 2 圖案

12:複合圖案的圖案之間的區域

100:試驗載具

102:Si 晶圓

104:SiO_2 層

106:Ti 層

108:Cu 配線

110:第 2 樹脂組成物

112:第 1 樹脂組成物

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種永久膜之製造方法，其係包括：

使用第 1 樹脂組成物，將第 1 樹脂組成物層形成於基材上而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟；

在具有前述第 1 圖案之基材上賦予第 2 樹脂組成物而在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟；及

去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接觸之第 2 圖案之步驟，

前述第 2 樹脂組成物包含填料。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之永久膜之製造方法，其中

由前述第 1 圖案及前述第 2 圖案形成之複合圖案中之圖案之間的區域窄於前述第 1 圖案中之圖案之間的區域。

【請求項 3】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 2 樹脂組成物中所包含之前述填料為選自包括二氧化矽、石英、玻璃、陶瓷、氟樹脂及液晶聚合物之群組中的至少 1 種填料。

【請求項 4】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 2 樹脂組成物中所包含之前述填料為選自包括中空粒子及多孔質粒子之群組中的至少 1 種填料。

【請求項 5】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述填料的介電損耗正切為 0.01 以下。

【請求項 6】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 1 樹脂組成物為負型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

獲得具有前述第 1 圖案之基材之步驟為選擇性地曝光前述第 1 樹脂組成物層之後，藉由溶劑顯影進行顯影之步驟。

【請求項 8】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

形成前述第 2 圖案之步驟為藉由溶劑顯影去除前述第 2 樹脂組成物層的一部分之步驟。

【請求項 9】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其係在形成前述第 2 樹脂組成物層之步驟之後且在形成前述第 2 圖案之步驟之前，進一步包括對前述第 1 圖案及前述第 2 樹脂組成物層進行加熱之步驟。

【請求項 10】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 2 樹脂組成物包含熱聚合起始劑。

【請求項 11】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 2 樹脂組成物包含具有聚合性基之樹脂。

【請求項 12】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物。

【請求項 13】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物。

【請求項 14】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 2 樹脂組成物包含具有芳香族基之聚合性化合物作為聚合性化合物。

【請求項 15】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

所獲得之永久膜包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑。

【請求項 16】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 2 圖案的熱膨脹係數與第 1 圖案的熱膨脹係數之比例為 60%以下。

【請求項 17】

如請求項 1 或請求項 2 所述之永久膜之製造方法，其中

前述第 1 圖案包含孔圖案及溝槽圖案中的至少一者。

【請求項 18】

一種積層體之製造方法，其係包括請求項 1 至請求項 17 之任一項所述之永久膜之製造方法。

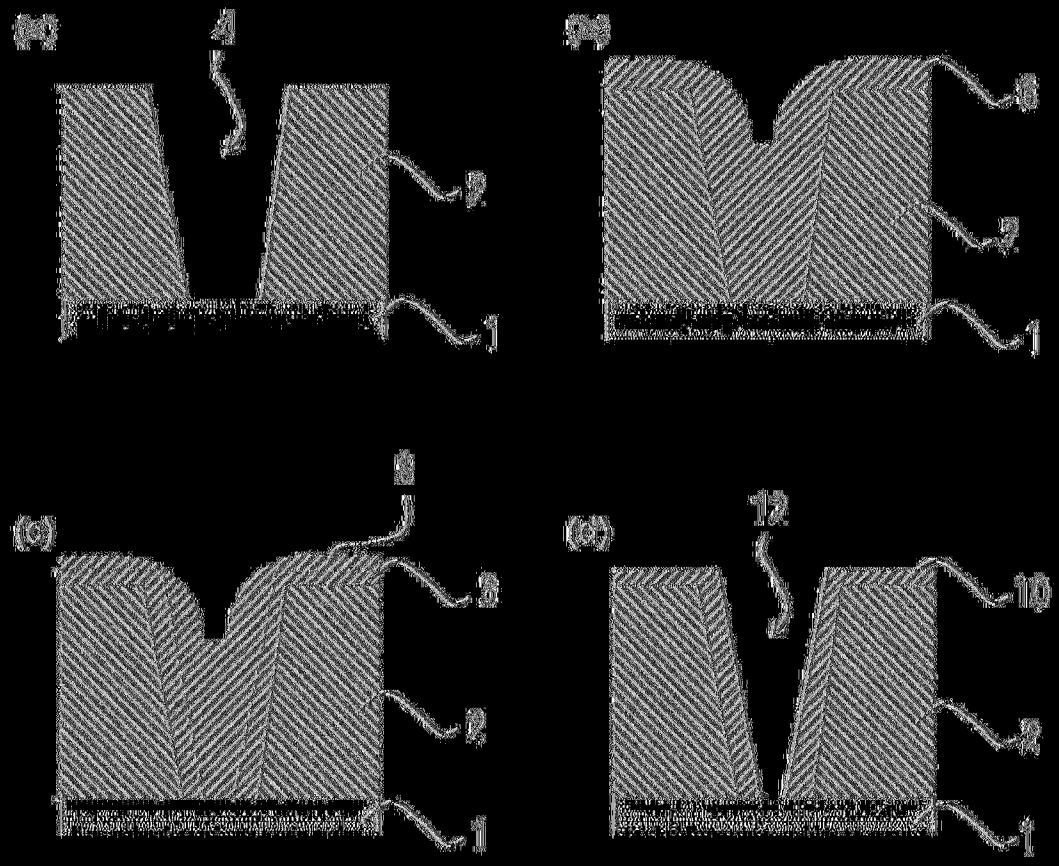
【請求項 19】

一種裝置之製造方法，其係包括請求項 1 至請求項 17 之任一項所述之永久膜之製造方法或請求項 18 所述之積層體之製造方法。

【請求項 20】

一種永久膜，其係藉由請求項 1 至請求項 17 之任一項所述之永久膜之製造方法而獲得。

【發明圖式】



【圖1】

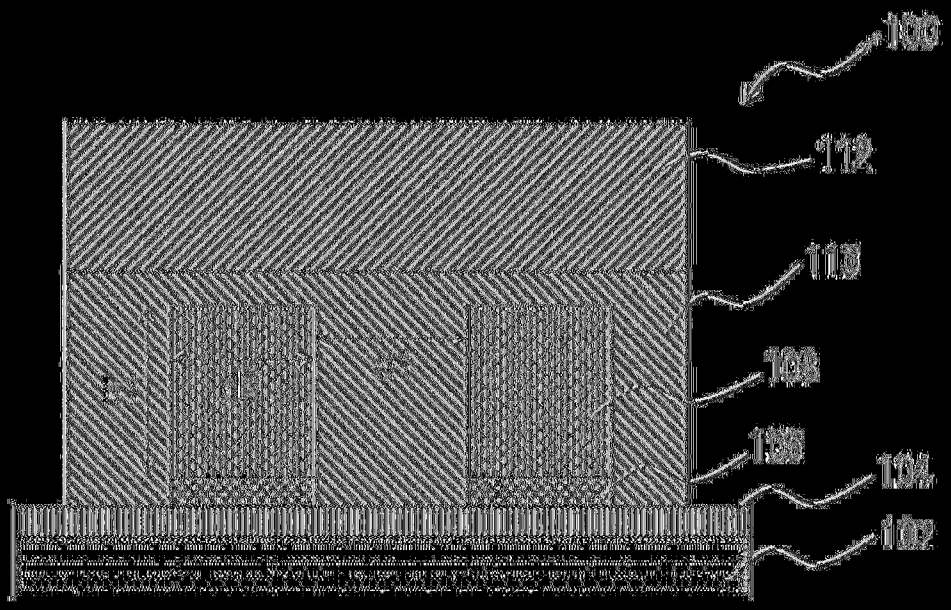


圖2

【發明說明書】

【中文發明名稱】永久膜之製造方法、積層體之製造方法及裝置之製造方法以及永久膜

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種永久膜之製造方法、積層體之製造方法及裝置之製造方法以及永久膜。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著半導體元件等的微細化，正在探討各種在製造半導體元件時用於藉由微影等而形成圖案的樹脂組成物或使用上述樹脂組成物而形成圖案之方法等。

例如，在專利文獻 1 中，記載有一種含有填料之分散溶液，其特徵為，使用聚醯亞胺前驅物溶液組成物使填料分散於溶劑中。

在專利文獻 2 中，記載有一種方法，其在半導體基板上形成低介電係數有機層，其特徵為在初始硬化步驟的 0～3 個月之前執行之、用於從低介電係數有機層去除水的最終氮步驟，該方法包括：形成金屬相互連接結構作為下層之步驟；對上述低介電係數有機層執行上述初始效果步驟之步驟；及執行上述最後的氮步驟而從上述低介電係數有機層去除水之步驟。

【0003】 [專利文獻 1]國際公開第 2011/001949 號

[專利文獻 2]美國專利第 6403464 號說明書

【0004】 在製造裝置等時，在使用樹脂組成物形成圖案狀的永久膜時，

有時對所獲得之永久膜要求和與其接觸而形成之金屬的密接性優異。

【發明內容】

本發明的目的為，提供一種可以獲得在長時間之後與金屬的密接性優異之永久膜之永久膜之製造方法、包含上述永久膜之製造方法之積層體之製造方法及包含上述永久膜之製造方法或上述積層體之製造方法之裝置之製造方法以及藉由上述永久膜之製造方法而獲得之永久膜。

【0005】 將本發明的代表性實施態樣的例子示於以下。

＜1＞一種永久膜之製造方法，其係包括：

使用第 1 樹脂組成物，將第 1 樹脂組成物層形成於基材上而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟；

在具有上述第 1 圖案之基材上賦予第 2 樹脂組成物而在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟；及

去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接觸之第 2 圖案之步驟，

上述第 2 樹脂組成物包含填料。

＜2＞如＜1＞所述之永久膜之製造方法，其中，由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案中之圖案之間的區域窄於上述第 1 圖案中之圖案之間的區域。

＜3＞如＜1＞或＜2＞所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物中所包含之上述填料為選自包括二氧化矽、石英、玻璃、陶瓷、氟樹脂及液晶聚合物之群組中的至少 1 種填料。

<4>如<1>至<3>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物中所包含之上述填料為選自包括中空粒子及多孔質粒子之群組中的至少 1 種填料。

<5>如<1>至<4>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述填料的介電損耗正切為 0.01 以下。

<6>如<1>至<5>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 1 樹脂組成物為負型感光性樹脂組成物。

<7>如<1>至<6>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，獲得具有上述第 1 圖案之基材之步驟為選擇性地曝光上述第 1 樹脂組成物層之後，藉由溶劑顯影進行顯影之步驟。

<8>如<1>至<7>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，形成上述第 2 圖案之步驟為藉由溶劑顯影去除上述第 2 樹脂組成物層的一部分之步驟。

<9>如<1>至<8>之任一項所述之永久膜之製造方法，其係在形成上述第 2 樹脂組成物層之步驟之後且在形成上述第 2 圖案之步驟之前，進一步包括對上述第 1 圖案及上述第 2 樹脂組成物層進行加熱之步驟。

<10>如<1>至<9>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物包含熱聚合起始劑。

<11>如<1>至<10>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物包含具有聚合性基之樹脂。

<12>如<1>至<11>之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅

物。

＜13＞如＜1＞至＜12＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物。

＜14＞如＜1＞至＜13＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 樹脂組成物包含具有芳香族基之聚合性化合物作為聚合性化合物。

＜15＞如＜1＞至＜14＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，所獲得之永久膜包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑。

＜16＞如＜1＞至＜15＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 2 圖案的熱膨脹係數與第 1 圖案的熱膨脹係數之比例為 60%以下。

＜17＞如＜1＞至＜16＞之任一項所述之永久膜之製造方法，其中，上述第 1 圖案包含孔圖案及溝槽圖案中的至少一者。

＜18＞一種積層體之製造方法，其係包括＜1＞至＜17＞之任一項所述之永久膜之製造方法。

＜19＞一種裝置之製造方法，其係包括＜1＞至＜17＞之任一項所述之永久膜之製造方法或＜18＞所述之積層體之製造方法。

＜20＞一種永久膜，其係藉由＜1＞至＜17＞之任一項所述之永久膜之製造方法而獲得。

[發明效果]

【0006】 依據本發明，提供一種可以獲得在長時間之後與金屬的密接性優異之永久膜之永久膜之製造方法、包含上述永久膜之製造方法之積層體之製造方法及包含上述永久膜之製造方法或上述積層體之製造方法之裝

置之製造方法以及藉由上述永久膜之製造方法而獲得之永久膜。

【圖式簡單說明】

【0007】 圖 1 係表示本發明的永久膜之製造方法的一例之概略圖。

圖 2 係用於偏壓 HAST 試驗中之試驗載具的概略剖面圖。

【實施方式】

【0008】 以下，對本發明的主要實施形態進行說明。然而，本發明並不限於所明示之實施形態。

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

在本說明書中，“步驟”這一用語不僅表示獨立之步驟，只要能夠實現該步驟所預期之作用，則亦表示包括無法與其他步驟明確區分之步驟。

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

在本說明書中，除非另有特別說明，則“曝光”不僅包括利用光之曝光，而且還包括利用電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為用於曝光之光，可以舉出水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光）、X 射線、電子束等光化射線或放射線。

在本說明書中，“（甲基）丙烯酸酯”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，總固體成分是指組成物的所有成分中除了溶劑以外之成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度為除了溶劑以外之其他成分相對於組成物的總質量之質量百分率。

在本說明書中，除非另有特別說明，則重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為使用凝膠滲透層析（GPC）法進行測定之值，並且被定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，關於重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn），例如能夠藉由使用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製），並將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000（以上為 TOSOH CORPORATION 製）串聯連接而用作管柱來求出。除非另有特別說明，則該等分子量為使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液進行測定者。其中，在溶解性低的情況等 THF 不適合作為洗提液的情況下，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，除非另有特別說明，則 GPC 測定中之檢測為使用 UV 線（紫外線）的波長 254nm 檢測器者。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，記載為“上”或“下”時，只要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，亦可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步夾有第 3 層或要素，

並且成為基準之層與上述其他層無需接觸。又，除非另有特別說明，則將對於基材逐漸堆疊層之方向稱為“上”，或者，在具有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”，將其相反方向稱為“下”。再者，該種上下方向的設定係為了便於說明本說明書，在實際態樣中，本說明書中之“上”方向亦可以與鉛直朝上不同。

在本說明書中，除非另有特別說明，則作為組成物中所包含之各成分，組成物亦可以包含與該成分對應之 2 種以上的化合物。又，除非另有特別說明，則組成物中之各成分的含量表示與該成分對應之所有化合物的合計含量。

在本說明書中，除非另有特別說明，則溫度為 23℃，氣壓為 101,325Pa（1 氣壓），相對濕度為 50%RH。

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0009】 （永久膜之製造方法）

本發明的永久膜之製造方法包括：使用第 1 樹脂組成物，將第 1 樹脂組成物層形成於基材上而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟；在具有上述第 1 圖案之基材上賦予第 2 樹脂組成物而在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟；及去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接觸之第 2 圖案之步驟，上述第 2 樹脂組成物包含填料。

【0010】 依據該種製造方法，至少與第 1 圖案接觸而形成包含填料之第 2 圖案。

認為與不包含填料之圖案相比，該包含填料之第 2 圖案的 CTE（熱膨

脹係數）更接近金屬（例如，Cu 電極）的 CTE。

如此，在藉由第 1 圖案及第 2 圖案而形成之複合圖案中，在第 1 圖案與金屬之間包含 CTE 接近金屬的第 2 圖案。其結果，推測為如下：由熱等引起之第 2 圖案的變形與金屬的變形的差異變小，因此即使經過長時間之後亦能夠抑制金屬與複合圖案的剝離。

其中，在本發明中，將即使經過長時間之後在金屬與圖案之間亦不易產生剝離的情況亦稱為“圖案的可靠性高”。

【0011】 又，認為在第 1 圖案不包含填料或者第 1 圖案中之填料的含有率小於第 2 圖案中之填料的含有率的情況下，第 1 圖案本身的伸長率比包含填料時的圖案增大。因此，認為在形成上述複合圖案並封裝時，第 1 圖案作為力學應力的緩和材料而發揮作用。亦即，例如在裝置中，能夠兼顧基於上述第 2 圖案之密接性的提高和基於上述第 1 圖案之力學應力的緩和這 2 種效果。

【0012】 進而，在使用樹脂組成物而形成例如半導體元件等裝置中所包括之圖案狀的永久膜時，存在欲使所獲得之圖案的形狀微細化（例如，欲形成微細的孔圖案或微細的溝槽圖案等）等要求。

以往，藉由將樹脂組成物以圖案狀進行曝光及顯影或在樹脂組成物上形成光阻圖案而將光阻圖案作為遮罩進行樹脂組成物的蝕刻等的方法來形成樹脂組成物的圖案，但是由於所使用之材料的特性、曝光中所使用之曝光波長的限制等，圖案的微細化存在極限。

在本發明中，例如亦能夠設為由第 1 圖案和第 2 圖案形成之複合圖案中之圖案之間的區域窄於第 1 圖案中之圖案之間的區域等態樣。依據該種

態樣，與僅形成第 1 圖案之情況相比，能夠形成圖案之間的尺寸小的微細的圖案。

亦即，依據上述態樣，例如能夠減小孔圖案、溝槽圖案等的極限尺寸。

又，除了上述圖案之間的尺寸變小以外，圖案本身的厚度亦能夠比僅形成第 1 圖案之情況增加。因此，亦能夠增大圖案的縱橫比。

【0013】 另外，隨著圖案的微細化、裝置的高積體化、高頻率化、小型化等，為了抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低、傳播延遲的降低等，要求永久膜（例如，層間絕緣膜）的低介電係數化。

在採用使用相對介電係數低的填料作為本發明中之第 2 樹脂組成物中之填料等態樣之情況下，亦能夠使永久膜（複合圖案）中之第 2 圖案低介電係數化。其結果，推測為如下：由於永久膜的介電係數變低，因此亦能夠實現傳播延遲的降低，並且藉由永久膜的低介電化，亦能夠抑制金屬離子從配線等中之金屬向永久膜的流入（遷移），從而亦能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低。

【0014】 另外，藉由使第 1 樹脂組成物包含具有聚合性基之樹脂，並且使第 2 樹脂組成物包含具有聚合性基之成分（具有聚合性基之樹脂、聚合性化合物等），亦能夠提高圖案的可靠性。在上述態樣中，認為使用包含相同的樹脂之樹脂組成物作為第 1 樹脂組成物和第 2 樹脂組成物亦有助於提高可靠性。

【0015】 其中，在專利文獻 1 及專利文獻 2 中，對如下態樣沒有記載：包括在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟、以及去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接

觸之第 2 圖案之步驟，上述第 2 樹脂組成物包含填料。

【0016】 將本發明的永久膜之製造方法的一例示於圖 1 中。

圖 1（a）示出在基材 1 上具有第 1 圖案 2 之基材的一例。

在圖 1（a）中，在基材 1 上形成有第 1 圖案 2，並且在 2 個第 1 圖案之間形成有圖案之間的區域 4（不存在圖案的區域）。

圖 1（b）示出在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中形成有第 2 樹脂組成物層之狀態的一例。

在圖 1（b）中，第 2 樹脂組成物層 6 形成於第 1 圖案 2 上及圖案之間的區域 4 中。

在圖 1（b）中，在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域這兩者中形成有第 2 樹脂組成物層，但是在本發明中，只要在第 1 圖案 2 上及第 1 圖案 2 之間的區域 4 中的至少一者中形成有第 2 樹脂組成物層即可。

圖 1（c）示出在去除示於圖 1（b）中之第 2 樹脂組成物層的一部分時，第 2 樹脂組成物層被去除之區域 8。存在於圖 1（c）中之虛線的外側（和第 2 樹脂組成物層 6 與第 1 圖案 2 接觸之一側相反的一側）之區域為被去除之區域 8。對去除方法將進行後述。

圖 1（d）示出第 2 樹脂組成物層的一部分被去除之狀態的一例。

圖 1（c）中之上述區域 8 被去除，在圖 1（d）中形成有由第 1 圖案 2 及第 2 圖案 10 形成之複合圖案。

在圖 1（d）中，為了方便，區分記載第 1 圖案 2 和第 2 圖案 10，但是它們可以藉由各圖案中所包含之成分的共價鍵等而形成為一體。

在如此形成之複合圖案的圖案之間的區域 12 或複合圖案上形成有金屬

層之情況下，金屬層與複合圖案中之第 2 圖案 10 接觸。該第 2 圖案 10 包含填料，因此認為與第 1 圖案 2 的 CTE 相比，第 2 圖案 10 的 CTE（熱膨脹係數）更接近金屬（例如，Cu 電極）的 CTE。

因此，如上所述，推測為如下：即使經過長時間之後亦能夠抑制金屬與複合圖案的剝離。

又，在該種態樣中，圖 1（d）中之複合圖案的圖案之間的區域 12 窄於圖 1（a）中之圖案之間的區域 4。

如此，依據本發明的永久膜之製造方法，與僅由第 1 圖案形成圖案之情況相比，亦能夠使圖案之間的區域變窄。亦即，能夠形成微細的圖案。

以下，對本發明的永久膜之製造方法中所包括之各步驟進行詳細說明。

【0017】 ＜第 1 圖案形成步驟＞

本發明的永久膜之製造方法包括使用第 1 樹脂組成物，將第 1 樹脂組成物層形成於基材上而獲得具有第 1 圖案之基材之步驟（亦稱為“第 1 圖案形成步驟”。）。

對第 1 樹脂組成物的詳細內容將進行後述。

第 1 圖案形成步驟包括將第 1 樹脂組成物適用於基材上而形成第 1 樹脂組成物層之第 1 層形成步驟為較佳。

又，第 1 圖案形成步驟包括上述第 1 層形成步驟、選擇性地曝光藉由第 1 層形成步驟而形成之層之第 1 曝光步驟及使用顯影液對藉由第 1 曝光步驟進行曝光之層進行顯影而形成圖案之第 1 顯影步驟為更佳。

其中，獲得具有第 1 圖案之基材之步驟為選擇性地曝光上述第 1 樹脂

組成物層之後，藉由溶劑顯影進行顯影之步驟為較佳。溶劑顯影是指使用了後述包含有機溶劑之顯影液作為顯影液之顯影。

亦即，第 1 樹脂組成物層為供於曝光及顯影中之感光層為較佳，供於曝光及使用了包含有機溶劑之顯影液之顯影中之感光層為較佳。

又，第 1 樹脂組成物層可以為供於正型顯影中之感光層（以下，亦稱為“正型感光層”。），亦可以為供於負型顯影中之感光層，但是供於負型顯影中之感光層（以下，亦稱為“負型感光層”。）為更佳。

在本發明中，負型顯影是指藉由顯影而去除非曝光部之顯影，正型顯影是指藉由顯影而去除曝光部之顯影。

又，第 1 圖案形成步驟包括上述第 1 層形成步驟、上述第 1 曝光步驟、上述第 1 顯影步驟、以及對藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案進行加熱之第 1 加熱步驟及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行曝光之第 1 顯影後曝光步驟中的至少一者為特佳。

【0018】 又，第 1 圖案包含孔圖案（例如，Via 圖案）及溝槽圖案中的至少一者為較佳。

作為孔圖案，例如可以舉出直徑為 0.5～100μm 的孔圖案，直徑為 3～50μm 的孔圖案為較佳。又，孔的形狀並無特別限定，例如可以舉出從上面觀察之形狀為圓形之孔圖案。在為上述圓形之情況下，上述孔圖案的直徑表示上述圓的直徑，在上述形狀不是圓形的情況下，上述孔圖案的直徑表示從上面觀察孔圖案之形狀的等效圓直徑（在具有一定面積之形狀中，與其面積相同的面積的圓的直徑）。

作為溝槽圖案，例如可以舉出溝槽寬度 0.5～100μm 的溝槽圖案，溝槽

寬度為 3～50μm 的溝槽圖案為較佳。

作為第 1 圖案的厚度，1～50μm 為較佳，2～20μm 為更佳，3～15μm 為進一步較佳。

【0019】 〔第 1 層形成步驟〕

本發明的永久膜之製造方法包括將第 1 樹脂組成物適用於基材上而形成層之第 1 層形成步驟為較佳。

【0020】 -基材-

基材的種類能夠依據用途適當設定，但是並無特別限制，可以舉出矽、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例如藉由電鍍或蒸鍍等而形成金屬層之基材中的任一個）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜晶體管）陣列基材、模具基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。在本發明中，尤其半導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模具基材為更佳。

又，在該等基材的表面上可以設置有由六甲基二矽氮烷（HMDS）等製成之密接層和氧化層等層。

又，基材的形狀並無特別限定，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，例如可以使用板狀、較佳為面板狀的基材（基板）。

【0021】 又，在樹脂層（例如，由樹脂組成物的硬化物形成之層）的

表面或金屬層的表面上適用第 1 樹脂組成物而形成層之情況下，樹脂層或金屬層成為基材。

【0022】 作為將第 1 樹脂組成物適用於基材上之方法，塗佈為較佳。

【0023】 作為所適用之方法，具體而言，可以例示浸塗法、氣刀塗佈法、簾式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法、噴墨法等。從層的厚度的均勻性的觀點考慮，更佳為旋塗法、狹縫塗佈法、噴塗法或噴墨法，從層的厚度的均勻性的觀點及生產率的觀點考慮，旋塗法及狹縫塗佈法為較佳。依據方法調整第 1 樹脂組成物的固體成分濃度或塗佈條件，從而能夠獲得所期望的厚度的層。又，亦能夠依據基材的形狀適當選擇塗佈方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法、噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在為旋塗法的情況下，例如能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒鐘～3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將藉由上述賦予方法預先賦予至偽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，本發明中亦能夠較佳地使用日本特開 2006-023696 號公報的 0023 段、0036～0051 段或日本特開 2006-047592 號公報的 0096～0108 段中所記載的製作方法。

又，可以進行在基材的端部中去除多餘的層的步驟。在該種步驟的例子中，可以舉出邊珠沖洗（EBR）、背面沖洗（Back rinse）等。

又，亦可以採用預濕步驟，該預濕步驟在將第 1 樹脂組成物塗佈於基材上之前，對基材塗佈各種溶劑以提高基材的潤濕性之後，塗佈第 1 樹脂

組成物。

【0024】 〔第 1 乾燥步驟〕

上述第 1 樹脂組成物層在第 1 層形成步驟之後（將第 1 樹脂組成物適用於基材上之後），為了去除溶劑，可以供於乾燥所形成之層之步驟（第 1 乾燥步驟）中。

亦即，第 1 圖案形成步驟可以包括第 1 乾燥步驟，該第 1 乾燥步驟乾燥藉由第 1 層形成步驟而形成之第 1 樹脂組成物層。

又，上述第 1 乾燥步驟在第 1 層形成步驟之後且在第 1 曝光步驟之前進行為較佳。

第 1 乾燥步驟中之第 1 樹脂組成物層的乾燥溫度為 50～150℃為較佳，70℃～130℃為更佳，90℃～110℃為進一步較佳。又，亦可以藉由減壓來進行乾燥。作為乾燥時間，可以例示 30 秒鐘～20 分鐘，1 分鐘～10 分鐘為較佳，2 分鐘～7 分鐘為更佳。

【0025】 〔第 1 曝光步驟〕

本發明的永久膜之製造方法包括第 1 曝光步驟為較佳，該第 1 曝光步驟選擇性地曝光藉由第 1 層形成步驟而形成之第 1 樹脂組成物層。

選擇性地曝光表示對層的一部分進行曝光。又，藉由選擇性地曝光，在層上形成經曝光之區域（曝光部）和未經曝光的區域（非曝光部）。

關於曝光量，只要能夠對第 1 樹脂組成物進行感光，則並無特別規定，例如以在波長 365nm 下的曝光能量換算為 50～10,000mJ/cm^2 為較佳，200～8,000mJ/cm^2 為更佳。

【0026】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當設定，240～5

50nm 為較佳。

【0027】 關於曝光波長，若以與光源的關係進行說明，則可以舉出（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 雷射的第二諧波 532nm 且第三諧波 355nm 等。在該等之中，尤其基於高壓水銀燈之曝光為較佳，其中，基於 i 射線之曝光為較佳。藉此，可以獲得尤其高的曝光靈敏度。

又，曝光的方式並無特別限定，只要為曝光第 1 樹脂組成物層的至少一部分之方式即可，但是可以舉出使用了光罩之曝光、基於雷射直接成像法之曝光等。

【0028】 〔第 1 曝光後加熱步驟〕

上述第 1 樹脂組成物層可以供於在曝光後進行加熱之步驟（第 1 曝光後加熱步驟）中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 曝光後加熱步驟，該第 1 曝光後加熱步驟加熱藉由第 1 曝光步驟進行曝光之第 1 樹脂組成物層。

第 1 曝光後加熱步驟能夠在第 1 曝光步驟之後且在第 1 顯影步驟之前進行。

第 1 曝光後加熱步驟中之加熱溫度為 50℃～140℃為較佳，60℃～120℃為更佳。

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

關於第 1 曝光後加熱步驟中之升溫速度，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為 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過程中適當變更。

作為第 1 曝光後加熱步驟中之加熱機構，並無特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，藉由在加熱時使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流過等而在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0029】 〔第 1 顯影步驟〕

曝光後的第 1 樹脂組成物層可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之第 1 顯影步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 顯影步驟，該第 1 顯影步驟使用顯影液對藉由第 1 曝光步驟進行曝光之第 1 樹脂組成物層進行顯影而形成圖案。藉由進行顯影來去除層的曝光部及非曝光部中的一者，並形成圖案。

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

【0030】 -顯影液-

作為在第 1 顯影步驟中所使用之顯影液，可以舉出鹼性水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0031】 在顯影液為鹼性水溶液之情況下，作為鹼性水溶液能夠包含之鹼性化合物，可以舉出無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，TMAH（氫氧化四甲銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丁胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙銨（Tetrapropylammonium Hydroxide）、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，顯影液中之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。

【0032】 在顯影液包含有機溶劑之情況下，關於有機溶劑，作為酯類，例如可以較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例：烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例：3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例：2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸

乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可以較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可以較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等，以及作為環狀烴類，例如可以較佳地舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類、作為亞碸類，可以較佳地舉出二甲基亞碸以及作為醇類，可以較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等以及作為醯胺類，可以較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0033】 在顯影液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮之群組中的至少 1 種之顯影液為較佳，包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸之群組中的至少 1 種之顯影液為更佳，包含環戊酮之顯影液為最佳。

【0034】 在顯影液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑的含量相對於顯影液的總質量為 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，上述含量可以為 100 質量%。

【0035】 顯影液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0036】 -顯影液的供給方法-

關於顯影液的供給方法，只要能夠形成所期望的圖案，則並無特別限制，存在將形成有層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層供給顯影液以進行旋覆浸沒顯影或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類並無特別限制，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

從顯影液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點考慮，使用直式噴嘴供給顯影液之方法或使用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從顯影液向圖像部的滲透性的觀點考慮，使用噴霧噴嘴進行供給之方法為更佳。

又，可以採用在使用直式噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，在旋轉乾燥之後再次使用直式噴嘴連續供給之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液之步驟，亦可以反覆進行複數次該步驟。

又，作為顯影步驟中之顯影液的供給方法，能夠採用將顯影液連續地供給至基材之步驟、在基材上使顯影液保持大致靜止狀態之步驟、在基材上利用超聲波等使顯影液振動之步驟及組合了該等之步驟等。

【0037】 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並無特別規定，能夠較佳為在 10～45℃下進行，更較佳為在 18℃～30℃下進行。

【0038】 在顯影步驟中，在使用了顯影液之處理之後，可以進一步進

行使用沖洗液之圖案的清洗（沖洗）。又，可以採用與圖案接觸之顯影液沒有完全乾燥之前供給沖洗液等的方法。

【0039】 -沖洗液-

在顯影液為鹼性水溶液之情況下，作為沖洗液，例如能夠使用水。在顯影液為包含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包含之溶劑不同之溶劑（例如，水、與顯影液中所包含之有機溶劑不同之有機溶劑）。

【0040】 作為沖洗液包含有機溶劑時的有機溶劑，作為酯類，例如可以較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例：烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例：3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例：2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可以較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、

乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚（PGME）、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可以較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等，以及作為環狀烴類，例如可以較佳地舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類、作為亞碸類，可以較佳地舉出二甲基亞碸以及作為醇類，可以較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等以及作為醯胺類，可以較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0041】 在沖洗液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。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。

【0042】 在沖洗液包含有機溶劑之情況下，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，亦可以為沖洗液的 100 質量%為有機溶劑。

【0043】 沖洗液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0044】 -沖洗液的供給方法-

關於沖洗液的供給方法，只要能夠形成所期望的圖案，則並無特別限制，存在將基材浸漬於沖洗液中之方法、在基材上基於覆液式的供給、以

噴淋形式將沖洗液供給至基材之方法、藉由直式噴嘴等機構將沖洗液連續供給至基材之方法。

從沖洗液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點考慮，存在使用噴淋噴嘴、直式噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，使用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液向圖像部的滲透性的觀點考慮，使用噴霧噴嘴進行供給之方法為更佳。噴嘴的種類並無特別限制，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為藉由直式噴嘴將沖洗液供給或連續供給至上述顯影後的圖案中之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

又，作為沖洗步驟中之沖洗液的供給方法，能夠採用將沖洗液連續地供給至基材之步驟、在基材上使沖洗液保持大致靜止狀態之步驟、在基材上利用超聲波等使沖洗液振動之步驟及組合了該等之步驟等。

【0045】 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並無特別規定，能夠較佳為在 10～45℃下進行，更較佳為在 18℃～30℃下進行。

【0046】 〔第 1 加熱步驟〕

藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案（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而獲得之圖案進行加熱之第 1 加熱步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 加熱步驟，該第 1 加熱步驟對藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案進行加熱。

又，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 加熱步驟，該第 1 加熱

步驟對在不進行顯影步驟的狀態下藉由其他方法而獲得之圖案或藉由第 1 層形成步驟而獲得之第 1 樹脂組成物層進行加熱。

作為第 1 加熱步驟中之加熱溫度（最高加熱溫度），50～200℃為較佳，60～160℃為更佳，70～150℃為進一步較佳，80～140℃為更進一步較佳，90～120℃為特佳。

【0047】 關於第 1 加熱步驟中之加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～12℃/分鐘的升溫速度進行為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產率的同時，防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

另外，在為能夠急速加熱的烘箱的情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～8℃/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。

【0048】 加熱開始時的溫度為 20～120℃為較佳，20～100℃為更佳，20～80℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度是指開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，加熱開始時的溫度為顯影後（或沖洗後）的層的溫度，例如從比第 1 樹脂組成物中所包含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0049】 加熱時間（在最高加熱溫度下的加熱時間）為 30 秒鐘～120 分鐘為較佳，60 秒鐘～60 分鐘為更佳，90 秒鐘～30 分鐘為進一步較佳。

【0050】 加熱可以階段性地進行。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。

【0051】 在防止特定樹脂分解的方面而言，藉由在第 1 加熱步驟中使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流過且在減壓狀態下進行等而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。

作為第 1 加熱步驟中之加熱機構，並無特別限定，例如可以舉出加熱板、紅外線爐、電烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0052】 〔第 1 顯影後曝光步驟〕

代替上述第 1 加熱步驟或除了上述第 1 加熱步驟以外，藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案（在進行沖洗步驟之情況下為沖洗後的圖案）亦可以供於曝光顯影步驟之後的圖案之第 1 顯影後曝光步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 顯影後曝光步驟，該第 1 顯影後曝光步驟對藉由第 1 顯影步驟而獲得之圖案進行曝光。本發明的永久膜之製造方法可以包括第 1 加熱步驟及第 1 顯影後曝光步驟，亦可以僅包括第 1 加熱步驟及第 1 顯影後曝光步驟中的一者。

在第 1 顯影後曝光步驟中，例如能夠促進藉由光鹼產生劑的感光而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而進行酸分解性基的脫離之反應等。

在第 1 顯影後曝光步驟中，只要曝光在第 1 顯影步驟中所獲得之圖案的至少一部分即可，但是曝光上述圖案的全部為較佳。

第 1 顯影後曝光步驟中之曝光量以在感光性化合物顯示靈敏度之波長下之曝光能量換算為 50～20,000mJ/cm^2 為較佳，100～15,000mJ/cm^2 為更佳。

第1顯影後曝光步驟例如能夠使用上述第1曝光步驟中之光源來進行，使用寬頻帶光為較佳。

【0053】 〔基於蝕刻之圖案形成步驟〕

又，第 1 圖案形成步驟為如下步驟亦較佳：在上述第 1 層形成步驟之後，包括其他層形成步驟，並對藉由其他層形成步驟而獲得之層進行曝光和顯影等以使其圖案化之後，藉由將上述圖案作為遮罩進行蝕刻處理而形成第 1 圖案之步驟。

作為對藉由其他層形成步驟而獲得之層進行曝光和顯影等以使其圖案化之方法，可以舉出與上述第 1 曝光步驟、第 1 顯影步驟相同的方法。

關於蝕刻處理，能夠參考公知的方法來進行。

其中，上述蝕刻可以為乾式蝕刻，亦可以為濕式蝕刻，但是乾式蝕刻為較佳。

又，藉由上述蝕刻，用作上述遮罩之圖案可以殘存，亦可以去除，但是被去除為較佳。

【0054】 ＜第 2 層形成步驟＞

本發明的永久膜之製造方法包括在具有上述第1圖案之基材上賦予第2樹脂組成物，並在第 1 圖案上及第 1 圖案之間的區域中的至少一者中形成第 2 樹脂組成物層之步驟（第 2 層形成步驟）。

除了在具有第 1 圖案之基材上賦予第 2 樹脂組成物等觀點以外，第 2 層形成步驟能夠藉由與第 1 層形成步驟相同的方法來進行。又，可以包括與第 1 乾燥步驟相同的乾燥步驟作為第 2 乾燥步驟。

在第 2 層形成步驟中，第 2 樹脂組成物層例如能夠形成於基材及第 1

圖案的整個表面上。又，可以將第 2 樹脂組成物層僅形成於基材及第 1 圖案的一部分上。

在第 2 層形成步驟中所形成之第 2 樹脂組成物層的厚度（形成於第 1 圖案上之層的厚度）為 0.1～20μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0055】 ＜第 2 圖案形成步驟＞

本發明的永久膜之製造方法包括去除第 2 樹脂組成物層的一部分而形成與第 1 圖案接觸之第 2 圖案之步驟。

第 2 圖案只要與第 1 圖案的至少一部分接觸即可，但是形成為至少覆蓋第 1 圖案的側面為較佳。又，可以在第 1 圖案的所有側面上形成第 2 圖案，亦可以僅在存在於第 1 圖案上之複數個側面中的一部分側面上形成第 2 圖案。

又，形成為至少覆蓋第 1 圖案的上表面為較佳。又，可以在第 1 圖案的所有上表面上形成第 2 圖案，亦可以僅在存在於第 1 圖案上之複數個上表面中的一部分上表面上形成第 2 圖案。

又，從提高縱橫比之觀點考慮，形成為覆蓋第 1 圖案的上表面及側面亦較佳。

在去除第 2 樹脂組成物層時，去除至暴露基材的一部分為止為較佳。亦即，第 2 樹脂組成物層被去除之區域至少包含不存在第 1 圖案的區域為較佳。

在本發明中，將由第 2 圖案及第 1 圖案形成之圖案亦稱為複合圖案。

【0056】 由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案中之圖案之間的區域窄於上述第 1 圖案中之圖案之間的區域為較佳。

複合圖案的形狀並無特別限定，例如可以舉出孔圖案（例如，Via圖案）、溝槽圖案等。

複合圖案的形狀除了圖案之間的區域變窄以外，與上述第 1 圖案的形狀相同為較佳。例如，在本發明中，除了藉由進行第 2 前加熱步驟及顯影步驟（依據需要，進行第 2 後加熱步驟）而使圖案之間的區域變窄以外，能夠形成與上述第 1 圖案的形狀相同的形狀之複合圖案。

例如，在第 1 圖案為孔圖案之情況下，複合圖案為直徑小於第 1 圖案的孔圖案為較佳。具體而言，作為孔圖案之複合圖案的直徑相對於作為孔圖案之第 1 圖案的直徑縮小 0.1μm 以上為較佳，縮小 0.3μm 以上為更佳，縮小 0.5μm 以上為進一步較佳。

在複合圖案為孔圖案之情況下，例如可以舉出直徑為 0.5～100μm 的孔圖案，直徑為 3～50μm 的孔圖案為較佳。關於孔圖案的直徑的定義，如上所述。

在第 1 圖案為溝槽圖案之情況下，複合圖案為溝槽寬度小於第 1 圖案的溝槽圖案為較佳。具體而言，作為溝槽圖案之複合圖案的溝槽寬度相對於作為溝槽圖案之第 1 圖案的溝槽寬度縮小 0.1μm 以上為較佳，縮小 0.3μm 以上為更佳，縮小 0.5μm 以上為進一步較佳。

在複合圖案為溝槽圖案之情況下，可以舉出溝槽寬度為 0.5～100μm 的溝槽圖案，溝槽寬度為 3～50μm 的溝槽圖案為較佳。

【0057】 〔第 2 曝光步驟〕

第 2 圖案形成步驟可以包括對第 2 樹脂組成物層進行曝光之第 2 曝光步驟。

在第 2 曝光步驟中，可以對第 2 樹脂組成物層的整個表面進行曝光，亦可以選擇性地曝光第 2 樹脂組成物層的一部分。

又，在第 2 曝光步驟中，除了第 2 樹脂組成物層以外，還可以對第 1 樹脂組成物層進行曝光。

其中，第 2 曝光步驟能夠藉由與第 1 曝光步驟相同的方法來進行。其中，第 1 曝光步驟中之“第 1 圖案形成步驟”、“第 1 樹脂組成物”等分別替換為“第 2 圖案形成步驟”、“第 2 樹脂組成物”等。

【0058】 〔第 2 顯影步驟〕

第 2 圖案形成步驟包括使用顯影液對第 2 樹脂組成物層進行顯影而形成圖案之第 2 顯影步驟為較佳。

第 2 顯影步驟可以在後述第 2 前加熱步驟之後進行。又，在第 2 圖案形成步驟包括上述第 2 曝光步驟之情況下，可以在上述第 2 曝光步驟之後進行。

其中，第 2 顯影步驟能夠藉由與第 1 顯影步驟相同的方法來進行。其中，第 1 顯影步驟中之“第 1 圖案形成步驟”、“第 1 樹脂組成物”等分別替換為“第 2 圖案形成步驟”、“第 2 樹脂組成物”等。

又，第 2 顯影步驟中之顯影時間為 1 分鐘～20 分鐘為較佳，2 分鐘～10 分鐘為更佳。

其中，形成第 2 圖案之步驟為藉由溶劑顯影去除上述第 2 樹脂組成物層的一部分之步驟為較佳。溶劑顯影是指使用了包含有機溶劑之顯影液作為顯影液之顯影。

作為第 2 顯影步驟中之顯影液及沖洗液，能夠使用第 1 顯影步驟中之

顯影液及沖洗液，較佳態樣亦相同。

【0059】 ＜第 2 前加熱步驟＞

本發明的永久膜之製造方法可以在形成上述第 2 樹脂組成物層之步驟之後且在形成上述第 2 圖案之步驟之前，包括對上述第 1 圖案及上述第 2 樹脂組成物層進行加熱之步驟（第 2 前加熱步驟）。

藉由第 2 前加熱步驟，例如能夠調整第 2 樹脂組成物層在第 2 顯影步驟中之顯影液中的溶解度，從而容易形成複合圖案。

第 2 前加熱步驟中之加熱例如能夠藉由與上述第 1 加熱步驟相同的方法來進行。

第 2 前加熱步驟中之加熱溫度及加熱時間只要依據第 2 樹脂組成物中所包含之成分、第 2 顯影步驟中所使用之顯影液等來決定即可。

例如，作為加熱溫度，80～180℃為較佳，90～170℃為更佳。

【0060】 ＜第 2 後加熱步驟＞

本發明的永久膜之製造方法在形成上述第 2 圖案之步驟之後，進一步包括加熱步驟（第 2 後加熱步驟）為較佳。

尤其，在第 1 樹脂組成物及第 2 樹脂組成物中的至少一者包含聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物之情況下，在第 2 後加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺、聚苯并噁唑等樹脂。

又，亦進行樹脂或除了樹脂以外的具有聚合性基之化合物中之未反應的聚合性基的交聯等。

作為第 2 後加熱步驟中之加熱溫度（最高加熱溫度），50～350℃為較

佳，150～250℃為進一步較佳，160～250℃為更進一步較佳，160～230℃為特佳。

【0061】 第2後加熱步驟藉由加熱促進上述第1樹脂組成物層及第2樹脂組成物層中的至少一者的上述聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0062】 關於第2後加熱步驟中之加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 1～12℃/分鐘的升溫速度進行為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產率的同時，防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

另外，在為能夠急速加熱的烘箱的情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以1～8℃/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。

【0063】 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。加熱開始時的溫度是指開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，加熱開始時的溫度為對第 2 樹脂組成物層進行顯影之後的溫度，例如從比本發明的第 1 樹脂組成物或第 2 樹脂組成物中所包含之溶劑的沸點低30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0064】 加熱時間（在最高加熱溫度下的加熱時間）為5～360分鐘為較佳，10～300分鐘為更佳，15～240分鐘為進一步較佳。

【0065】 尤其，在形成多層積層體之情況下，從層間的密接性的觀點考慮，加熱溫度為30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步

較佳，120℃以上為特佳。

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

【0066】 加熱可以階段性地進行。作為例子，可以進行如下步驟：從 25℃以 3℃/分鐘升溫至 120℃且在 120℃下保持 60 分鐘，並且從 120℃以 2℃/分鐘升溫至 180℃且在 180℃下保持 120 分鐘。又，如美國專利第 9159547 號說明書中所記載，一邊照射紫外線一邊進行處理亦較佳。藉由該種預處理步驟，能夠提高層的特性。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 2 個階段以上的步驟，例如可以在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，之後在 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。

【0067】 在防止特定樹脂分解的方面而言，藉由在第 2 後加熱步驟中使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流過且在減壓狀態下進行等而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。

作為第 2 後加熱步驟中之加熱機構，並無特別限定，例如可以舉出加熱板、紅外線爐、電烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0068】 〔第 2 後曝光步驟〕

又，代替第 2 後加熱步驟或除了第 2 後加熱步驟以外，還可以包括第 2 後曝光步驟。

第 2 後曝光步驟能夠藉由與上述第 1 顯影後曝光步驟相同的方法來進行。

【0069】 〔填料〕

第 2 樹脂組成物包含填料。因此，第 2 圖案包含填料為較佳。

關於填料的材質、物理性質等，與後述第 2 樹脂組成物中所使用之填料相同。

第 2 圖案中之填料的含量相對於第 2 圖案的體積為 1 體積%以上為較佳，10 體積%以上為更佳，20 體積%以上為特佳，30 體積%以上為最佳。

又，相對於第 2 圖案的體積為 90 體積%以下為更佳，80 體積%以下為進一步較佳，75 體積%以下為最佳。

又，第 2 圖案中的填料的含量相對於第 2 圖案的總質量為 10 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳。

上述含量的上限並無特別限定，但是 90 質量%以下為較佳，80 質量%以下為更佳，75 質量%以下為進一步較佳。

【0070】 ＜金屬層形成步驟＞

藉由第 2 圖案形成步驟而獲得之複合圖案（供於第 2 後加熱步驟中之圖案為較佳）可以供於在複合圖案上形成金屬層之金屬層形成步驟中。

亦即，本發明的永久膜之製造方法包括金屬層形成步驟為較佳，該金屬層形成步驟在所獲得之複合圖案（供於第 2 後加熱步驟中之圖案為較佳）上形成金屬層。

【0071】 作為金屬層，並無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示銅、鋁、鎳、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及包含該等金屬之

合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0072】 金屬層的形成方法並無特別限定，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 中所記載之方法。例如，可以考慮光微影、PVD（物理蒸鍍法）、CVD（化學氣相沉積法）、剝離、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及組合了該等之方法等。更具體而言，可以舉出組合了濺射、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合了光微影和電解電鍍之圖案化方法。作為電鍍的較佳態樣，可以舉出使用了硫酸銅或氰化銅電鍍液之電解電鍍。

【0073】 作為金屬層的厚度，最厚的壁厚的部分為 0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0074】 ＜永久膜＞

藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜（亦即，複合圖案）包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑為較佳。

其中，只要形成永久膜之第 1 圖案及第 2 圖案中的至少一者包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑即可，但是第 1 圖案及第 2 圖案這兩者均包含聚醯亞胺或聚苯并噁唑之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

其中，藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜包含聚醯亞胺為較佳。

此時，只要形成永久膜之第 1 圖案及第 2 圖案中的至少一者包含聚醯亞胺即可，但是第 1 圖案及第 2 圖案這兩者均包含聚醯亞胺之態樣亦為本

發明的較佳態樣之一。

【0075】 聚醯亞胺、聚苯并噁唑等環化樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此藉由使永久膜包含該種環化樹脂，能夠適用於各種用途中。作為上述用途並無特別限定，但是若舉出實際安裝用裝置為例，則可以舉出作為絕緣膜或密封材料的材料或保護膜的利用。又，亦可以用作撓性基板的基底膜或覆蓋膜等。

【0076】 又，藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之複合圖案的斷裂伸長率為 40%以上為較佳，50%以上為更佳，60%以上為進一步較佳。

【0077】 〔第 1 圖案〕

本發明之複合圖案(永久膜)中之第 1 圖案的膜厚為 1～50μm 為較佳，2～20μm 為更佳，3～15μm 為更佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案的熱膨脹係數為 2×10^{-6}～50×10^{-5}/K 為較佳，1×10^{-5}～30×10^{-5}/K 為更佳，2×10^{-5}～20×10^{-5}/K 為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案在下述條件 1 下之相對介電係數（亦即，使用第 1 樹脂組成物在下述條件 1 下測定之相對介電係數）為 4.0 以下為較佳，3.6 以下為更佳，3.3 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切為 0.1 以下為較佳，0.05 以下為更佳，0.01 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

關於該等物理性質，能夠從複合圖案獲取第 1 圖案來測定。又，在上述獲取較困難之情況下，可以藉由與在形成複合圖案時所使用之第 1 圖案

形成步驟相同的步驟僅將第 1 圖案形成於基材上來測定。

【0078】 〔第 2 圖案〕

本發明之複合圖案（永久膜）中之第 2 圖案的膜厚為 0.05～15μm 為較佳，0.1～5μm 為更佳，0.2～2μm 為更佳。

本發明之複合圖案中之第2圖案的熱膨脹係數為0～30×10^{-5}/K 為較佳，1×10^{-6}～20×10^{-5}/K 為更佳，1×10^{-5}～10×10^{-5}/K 為進一步較佳。

關於該等物理性質，能夠從複合圖案獲取第 2 圖案來測定。又，在上述獲取較困難之情況下，可以藉由與在形成複合圖案時所使用之第 2 圖案形成步驟相同的步驟僅將第 2 圖案形成於基材上來測定。

【0079】 〔第 1 圖案與第 2 圖案的關係〕

關於本發明之複合圖案中之第2圖案的膜厚與第1圖案的膜厚的比例，（第 2 圖案的膜厚）/（第 1 圖案的膜厚）所表示之值為 0.0001～1 為較佳，0.001～0.5 為更佳，0.01～0.1 為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第 1 圖案的膜厚與第 2 圖案的膜厚之差為 0～50μm 為較佳，0.01～20μm 為更佳，1～15μm 為進一步較佳。

又，第 1 圖案的膜厚和第 2 圖案的膜厚均可以大，但是第 2 圖案的膜厚小為較佳。

【0080】 本發明之複合圖案中之第2圖案的熱膨脹係數與第1圖案的熱膨脹係數之比例為 80%以下為較佳，60%以下為更佳，50%以下為進一步較佳，40%以下為特佳。

上述比例為由下述式計算出之值。

（第 2 圖案的熱膨脹係數）/（第 1 圖案的熱膨脹係數）×100

上述比例的下限並無特別限定，但是亦可以為0%（低於測定極限）。

本發明之複合圖案中之第1圖案的熱膨脹係數與第2圖案的熱膨脹係數之差為0～50×10^{-5}/K為較佳，1×10^{-6}～30×10^{-5}/K為更佳，1×10^{-5}～20×10^{-5}/K為進一步較佳。

又，第1圖案的熱膨脹係數和第2圖案的熱膨脹係數均可以大，但是第1圖案的熱膨脹係數大為較佳。

【0081】 關於本發明之第2圖案在下述條件1下之相對介電係數與第1圖案在下述條件1下之相對介電係數的比例，（第2圖案的相對介電係數）/（第1圖案的相對介電係數）所表示之值為0.1～1為較佳，0.3～0.9為更佳，0.5～0.8為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第1圖案在下述條件1下之相對介電係數與第2圖案在下述條件1下之相對介電係數之差為0～3.0為較佳，0.1～2.0為更佳，0.2～1.0為進一步較佳。

又，第1圖案在下述條件1下之相對介電係數和第2圖案在下述條件1下之相對介電係數均可以大，但是第1圖案的相對介電係數大為較佳。

【0082】 關於本發明之第2圖案在下述條件1下之介電損耗正切與第1圖案在下述條件1下之介電損耗正切的比例，（第2圖案的介電損耗正切）/（第1圖案的介電損耗正切）所表示之值為0.001～1為較佳，0.005～0.5為更佳，0.01～0.2為進一步較佳。

本發明之複合圖案中之第1圖案在下述條件1下之介電損耗正切與第2圖案在下述條件1下之介電損耗正切之差為0～0.1為較佳，0.0001～0.01為更佳，0.001～0.005為進一步較佳。

又，第 1 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切和第 2 圖案在下述條件 1 下之介電損耗正切均可以大，但是第 2 圖案的介電損耗正切小為較佳。

【0083】 ＜用途＞

作為能夠適用本發明的永久膜之製造方法或藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜的區域，可以舉出裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，亦可以舉出密封膜、基板材料（柔性印刷電路板的基底膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由對如上述實際安裝用途的絕緣膜進行蝕刻而形成圖案之情況等。關於該等用途，例如能夠參閱 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 技術圖書館“聚醯亞胺材料的基礎和開發”2011 年 11 月發行、日本聚醯亞胺/芳香族系高分子研究會/編“最新聚醯亞胺基礎和應用”NTS,2010 年 8 月等。

【0084】 又，本發明的永久膜之製造方法或藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、蝕刻成形組件的用途、電子尤其微電子中之保護漆及介電層的製造等中。

【0085】 （積層體及積層體之製造方法）

在本發明中，積層體是指具有複數層由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層之結構體。

積層體為包括 2 層以上的由永久膜形成之層之積層體，並且亦可以設為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所包括之 2 層以上的上述由永久膜形成之層中的至少 1 個為由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層，從抑制

永久膜的收縮或上述收縮所伴隨之永久膜的變形等之觀點考慮，上述積層體中所包括之所有由永久膜形成之層為由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層亦較佳。

【0086】 亦即，本發明的積層體之製造方法包括本發明的永久膜之製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的永久膜之製造方法之步驟為更佳。

【0087】 本發明的積層體包括 2 層以上的由永久膜形成之層，在上述由永久膜形成之層之間的任一個之間包括金屬層之態樣為較佳。關於上述金屬層，藉由上述金屬層形成步驟而形成為較佳。

亦即，本發明的積層體之製造方法在複數次進行之永久膜之製造方法之間，進一步包括在由永久膜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態樣如上所述。

作為上述積層體，例如可以舉出至少包含依次積層有第一個由永久膜形成之層、金屬層、第二個由永久膜形成之層這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者。

上述第一個由永久膜形成之層及上述第二個由永久膜形成之層均為由藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜形成之層為較佳。用於形成上述第一個由永久膜形成之層之樹脂組成物和用於形成上述第二個由永久膜形成之層之樹脂組成物可以為組成相同的組成物，亦可以為組成不同之組成物。本發明的積層體中之金屬層可以較佳地用作再配線層等金屬配線。

【0088】 ＜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。

積層步驟為包括在複合圖案（永久膜）或金屬層的表面上再次依序進行（a）第 1 圖案形成步驟、（b）第 2 層形成步驟、（c）第 2 圖案形成步驟之一系列步驟。依據需要，可以進一步進行上述第 2 前加熱步驟、第 2 後加熱步驟等。

又，可以在（c）第 2 圖案形成步驟之後（較佳為，第 2 後加熱步驟之後）包括（d）金屬層形成步驟。在積層步驟中可以進一步適當包括上述乾燥步驟等，這是不言而喻的。

【0089】 在積層步驟之後，進一步進行積層步驟之情況下，可以在上述（a）第 1 圖案形成步驟之後、上述（c）第 2 圖案形成步驟之後（或者，第 2 後加熱步驟之後）或上述（d）金屬層形成步驟之後，進一步進行表面活性化處理步驟。作為表面活性化處理，可以例示電漿處理。對表面活性化處理的詳細內容將進行後述。

【0090】 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（永久膜）/金屬層/樹脂層（永久膜）/金屬層/樹脂層（永久膜）/金屬層，將樹脂層（永久膜）設為 2 層以上且 20 層以下之結構為較佳，並且設為 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、形狀及厚度等分別可以相同，亦可以不同。

【0091】 在本發明中，尤其藉由上述本發明的永久膜之製造方法以在設置金屬層之後進一步覆蓋上述金屬層之方式形成永久膜之態樣為較佳。具體而言，可以舉出依序反覆（a）第 1 圖案形成步驟、（b）第 2 層形成步驟、（c）第 2 圖案形成步驟、（d）金屬層形成步驟之態樣。藉由交替進行

積層藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜之積層步驟和金屬層形成步驟，能夠交替積層藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜和金屬層。

【0092】 （表面活性化處理步驟）

本發明的積層體之製造方法包括對上述金屬層及永久膜的至少一部分進行表面活性化處理之表面活性化處理步驟為較佳。

表面活性化處理步驟通常在金屬層形成步驟之後進行，但是亦可以在上述（c）第 2 圖案形成步驟之後（較佳為，第 2 後加熱步驟的後），對永久膜進行表面活性化處理步驟之後，進行金屬層形成步驟。

關於表面活性化處理，可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對永久膜的至少一部分進行，亦可以分別對金屬層及永久膜這兩者的至少一部分進行。對金屬層的至少一部分進行表面活性化處理為較佳，對金屬層中在表面上形成永久膜之區域的一部分或全部進行表面活性化處理為較佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於其表面上之永久膜的密接性。

又，對永久膜的一部分或全部亦進行表面活性化處理為較佳。如此，藉由對永久膜的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於經表面活性化處理之表面上之金屬層和永久膜的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等使永久膜硬化之情況下，不易受到表面處理之損壞，從而容易提高密接性。

作為表面活性化處理，具體而言，選自各種原料氣體（氧氣、氫氣、氬氣、氮氣、氮氣/氫氣混合氣體、氬氣/氧氣混合氣體等）的電漿處理、電

暈放電處理、基於 CF_4/O_2、NF_3/O_2、SF_6、NF_3、NF_3/O_2 之蝕刻處理、基於紫外線（UV）臭氧法之表面處理、浸漬於鹽酸水溶液中以去除氧化皮膜之後浸漬於包含具有至少 1 種胺基和硫醇基之化合物之有機表面處理劑中的浸漬處理、使用了刷子之機械粗面化處理，電漿處理為較佳，尤其使用氧氣作為原料氣體之氧氣電漿處理為較佳。在進行電暈放電處理之情況下，能量為 500～200,000J/m^2 為較佳，1000～100,000J/m^2 為更佳，10,000～50,000J/m^2 為最佳。

【0093】 （裝置之製造方法）

本發明還揭示包括本發明的永久膜之製造方法或本發明的積層體之製造方法之裝置之製造方法。

作為裝置，可以舉出半導體裝置、電子裝置等。

作為將藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜用於再配線層用層間絕緣膜的形成中之裝置的具體例，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，並將該等內容編入本說明書中。

【0094】 （第 1 樹脂組成物及第 2 樹脂組成物）

以下，對本發明之樹脂組成物中所包含之成分進行詳細說明。

第 1 樹脂組成物和第 2 樹脂組成物可以為相同的組成物，亦可以為組成不同之組成物。

尤其，第 2 樹脂組成物包含填料，但是作為第 1 樹脂組成物，採用不包含填料之組成物或第 1 樹脂組成物中之填料的含有率小於第 2 樹脂組成物中之填料的含有率的組成物亦較佳。依據該種態樣，如上所述，能夠兼

顧基於第 2 圖案之密接性的提高和基於第 1 圖案之力學應力的緩和這 2 種效果。

具體而言，能夠將填料相對於第 1 樹脂組成物的總固體成分之含量例如設為 5 質量%以下。上述含量為 3 質量%以下為較佳，1 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，可以為 0 質量%。

又，例如亦能夠將（填料相對於第 1 樹脂組成物的總固體成分之含量）/（填料相對於第 2 樹脂組成物的總固體成分之含量）所表示之比例設為 0.10 以下。上述比例為 0.06 以下為較佳，0.02 以下為更佳。上述比例的下限並無特別限定，但是亦可以為 0。

其中，從第 1 圖案與第 2 圖案的密接性的觀點考慮，亦能夠在第 1 樹脂組成物中含有填料。

【0095】 第 1 樹脂組成物為負型感光性樹脂組成物為較佳。

負型感光性樹脂組成物為負型感光層的形成中所使用之組成物。

其中，第 1 樹脂組成物包含樹脂和光聚合起始劑及光酸產生劑中的至少一者之組成物為較佳，包含樹脂和光聚合起始劑之組成物為更佳，包含樹脂、光聚合起始劑及聚合性化合物之樹脂為進一步較佳。

又，第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物為較佳。

對該等成分將進行後述。

【0096】 第 2 樹脂組成物為熱硬化性樹脂組成物為較佳。

又，第 2 樹脂組成物包含熱聚合起始劑為較佳。

第 2 樹脂組成物包含具有聚合性基之樹脂為較佳。其中，上述聚合性

基為能夠與第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂或聚合性化合物形成聚合的基團為較佳。例如，在第 1 樹脂組成物包含自由基聚合性化合物之情況下，第 2 樹脂組成物包含具有自由基聚合性基之樹脂為較佳。

又，第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂為聚醯亞胺前驅物或聚苯并噁唑前驅物為較佳。

進而，從複合圖案中之第 1 圖案與第 2 圖案之間的密接性的觀點考慮，第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂和第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂為同種樹脂亦較佳。例如，可以舉出第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂和第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂均為聚醯亞胺前驅物之態樣等。認為在第 1 樹脂組成物中所包含之樹脂和第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂均為聚醯亞胺前驅物之情況下，所獲得之永久膜的斷裂伸長率亦提高。

進而，第 2 樹脂組成物包含具有芳香族基之聚合性化合物作為聚合性化合物為較佳。依據該種態樣，第 2 圖案的相對介電係數降低，從而有時能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低、傳播延遲的降低等。

對該等成分將進行後述。

【0097】 第 2 樹脂組成物在下述條件 1 下之相對介電係數為 4.0 以下為較佳，3.5 以下為更佳，3.0 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

第 2 樹脂組成物在下述條件 1 下之介電損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

條件 1：將組成物以 15μm 的厚度塗佈於表面上形成有氧化膜（SiO_2）之矽晶圓上，在 100℃下乾燥 5 分鐘，在 230℃下加熱 180 分鐘以製作硬化膜，並測定將其浸漬於氟化氫中而製作之組成物的單獨膜的相對介電係數、介電損耗正切。

關於相對介電係數及介電損耗正切，能夠依據 JIS（Japanese Industrial Standards：日本工業標準）R 1641“精密陶瓷基板的微波介電特性的測定方法”來測定。

【0098】 以下，對第 1 樹脂組成物、第 2 樹脂組成物中所包含之成分進行詳細說明。

在以下說明中，在簡單記載為“樹脂組成物”之情況下，是指第 1 樹脂組成物及第 2 樹脂組成物這兩者。

又，在以下說明中，除非另有特別說明包含填料，則“總固體成分”的記載設為在第 2 樹脂組成物中替換為“除了填料以外的總固體成分”者。又，在第 1 樹脂組成物含有填料之情況下，亦同樣地設為替換為“除了填料以外的總固體成分”者。

【0099】 ＜填料＞

本發明之第 2 樹脂組成物包含填料。

本發明之第 1 樹脂組成物可以包含填料。

【0100】 填料可以為有機填料，亦可以為無機填料。

第 2 樹脂組成物中所包含之填料為選自包括二氧化矽、石英、玻璃、陶瓷、氟樹脂及液晶聚合物之群組中的至少 1 種填料為較佳。

作為二氧化矽，可以舉出熔融二氧化矽、沉降二氧化矽、煙霧狀二氧

化矽、膠體二氧化矽、合成二氧化矽等。

作為陶瓷，可以舉出氧化鋁、二氧化鋯、鈦酸鋇、羥基磷灰石、氮化矽、碳化矽、螢石、菱鎂礦（碳酸鎂）、鈣鈦礦（鈦酸鈣）、滑石、雲母、高嶺土、皂土、葉蠟石等。

作為氟樹脂，可以舉出聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、全氟烷氧基氟樹脂、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物等。

作為液晶聚合物，可以舉出芳香族聚酯等。

又，可以複合使用該等材料。例如，亦能夠使用由二氧化矽包覆氟樹脂粒子者等。

【0101】 填料的形狀並無特別限定，但是能夠無特別限制地使用纖維狀、板狀、鱗片狀、棒狀、球狀、管狀、彎曲板狀、針狀等者。

從降低介電係數的觀點考慮，填料為選自包括中空粒子及多孔質粒子之群組中的至少 1 種填料為較佳。

在填料為中空粒子或多孔質粒子之情況下，其孔隙率為 15～99.5%為較佳，30～98%為更佳，40～92%為進一步較佳。

【0102】 從抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等觀點考慮，填料的相對介電係數為 10 以下為較佳，1.0～5.0 為更佳，2.0～4.0 為進一步較佳。

從抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等觀點考慮，填料的介電損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，但是亦可以為 0。

關於上述相對介電係數及介電損耗正切，分別藉由 JIS（Japanese Industrial Standards）C 2138：2007 計算化合物本身。

【0103】 填料的粒徑為 1μm 以下為較佳，0.5μm 以下為更佳，0.2μm 以下為進一步較佳。

又，填料的體積平均粒徑為 0.002μm 以上為較佳，0.01μm 以上為更佳，0.02μm 以上為進一步較佳。

關於上述粒徑，藉由後述實施例中所記載的方法計算出。

【0104】 填料可以包含粒徑不同之至少 2 種粒子群組混合而成之粒狀混合物。關於某個粒子群組的“粒徑”，亦藉由與填料的“粒徑”的情況相同的方法來求出。若設為該種結構，則在大的粒子彼此之間埋入小的粒子，與僅包含單一直徑的填料之情況相比，填料彼此的間隔減少，進而接觸點增加，因此提高導熱性。例如，在粒徑不同之 2 種粒子群組混合而成之情況下，在包含該等粒子群組之填料的粒度分布中，觀測到 2 個峰值。因此，藉由確認填料的粒度分布中之峰值數，能夠確認在作為填料之粒狀混合物中包含幾種粒徑不同之粒子群組。

【0105】 在填料的粒度分布中之峰值數有複數個之情況下，在至少 2 個峰值之間，峰值粒徑比（相當於峰值頂點之粒徑彼此之比）為 1.5～50 為較佳。下限為 2 以上為較佳，4 以上為更佳。上限為 40 以下為較佳，20 以下為更佳。只要上述峰值比在上述範圍內，則抑制大直徑填料成為粗大粒子的同時，小直徑填料容易佔據大直徑填料的間隙的空間。

又，在至少 2 個峰值之間，粒度大的峰值與粒度小的峰值之峰值強度比為 0.2～5.0 為較佳。下限為 0.2 以上為較佳，0.5 以上為更佳。上限為 5.

0 以下為較佳，3.0 以下為更佳。

【0106】 填料可以為電絕緣性，亦可以為半導體或導電性，但是從永久膜的絕緣性的觀點考慮，電絕緣性為較佳。電絕緣性及導電性的程度依據設計或目的適當選擇。

填料的體積電阻率的下限為 $1.0\times10^{11}\Omega\cdot cm$ 以上為較佳，$3.0\times10^{11}\Omega\cdot cm$ 以上為更佳，$1.0\times10^{12}\Omega\cdot cm$ 以上為特佳。又，體積電阻率的上限並無特別限定，但是例如 $1.0\times10^{19}\Omega\cdot cm$ 以下為較佳。

另一方面，在半導體或導電性填料的情況下，該填料的體積電阻率的下限並無特別限定，但是 $1.0\times10^{-7}\Omega\cdot cm$ 以上為較佳。又，體積電阻率的上限未達 $1.0\times10^{11}\Omega\cdot cm$ 為較佳。

【0107】 從在組成物中沉降的觀點考慮，填料的密度例如為 $20.0g/cm^3$ 以下為較佳，$10.0g/cm^3$ 以下為更佳，$5.0g/cm^3$ 以下為進一步較佳。又，填料的密度的下限並無特別限定，但是例如 $0.5g/cm^3$ 以上為較佳。再者，在填料為多孔質或中空粒子等具有空隙部或空洞部者之情況下，在本說明書中，填料的密度表示構成填料之成分中的固體成分的密度。

【0108】 填料的熱膨脹係數為 $10\times10^{-5}/K$ 以下為較佳，$3\times10^{-5}/K$ 以下為更佳。又，填料的熱膨脹係數的下限並無特別限定，但是例如 0/K 以上為較佳。

【0109】 從即使經過長時間之後與金屬的密接性亦優異等觀點考慮，填料相對於第 2 樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量為 0.2 質量%以上為較佳，2.0 質量%以上為更佳，10 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並無特別限定，但是 80 質量%以下為較佳，70 質量%以下為更佳，

55 質量%以下為進一步較佳。

填料相對於第1樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量為0質量%以上為較佳，1.0 質量%以上為更佳，5 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並無特別限定，但是 50 質量%以下為較佳，30 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳。

其中，如上所述，亦能夠將填料相對於第 1 樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量設為小於填料相對於第 2 樹脂組成物的包含填料之總固體成分之含量的值。

【0110】 如上所述，填料能夠使用 1 種或組合使用 2 種以上，在填料包含 2 種以上之情況下，該等合計量在上述範圍內為較佳。

【0111】 ＜樹脂＞

本發明之樹脂組成物包含樹脂。

作為樹脂，可以舉出以下所示之環化樹脂及其前驅物（特定樹脂）以及其他樹脂。

【0112】 ＜特定樹脂＞

本發明之樹脂組成物包含選自包括環化樹脂及其前驅物之群組中的至少 1 種樹脂（特定樹脂）為較佳。

環化樹脂為在主鏈結構中包含醯亞胺環結構或噁唑環結構之樹脂為較佳。

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，可以舉出聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物是指因外部刺激產生化學結構的變化而成為環化樹

脂之樹脂，藉由熱產生化學結構的變化而成為環化樹脂之樹脂為較佳，藉由熱產生閉環反應而形成環結構以成為環化樹脂之樹脂為更佳。

作為環化樹脂的前驅物，可以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，本發明之樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中的至少 1 種樹脂（特定樹脂）作為特定樹脂為較佳。

本發明之樹脂組成物包含聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂為較佳。

又，特定樹脂具有聚合性基為較佳，包含自由基聚合性基為更佳。

在特定樹脂具有自由基聚合性基之情況下，本發明之樹脂組成物包含後述自由基聚合起始劑為較佳，包含後述自由基聚合起始劑且包含後述自由基交聯劑為更佳。進而，依據需要，能夠包含後述敏化劑。由該種本發明之樹脂組成物例如形成負型感光層。

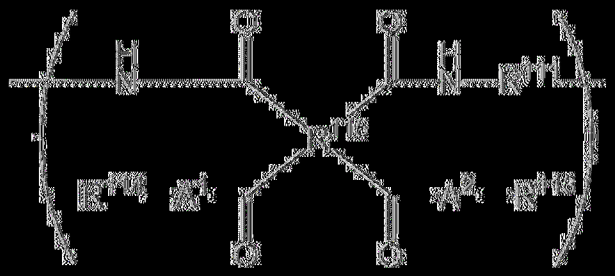
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

在特定樹脂具有酸分解性基之情況下，本發明之樹脂組成物包含後述光酸產生劑為較佳。由該種本發明之樹脂組成物例如形成作為化學增幅型之正型感光層或負型感光層。

【0113】 〔聚醯亞胺前驅物〕

本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物的其種類等並無特別規定，但是包含下述式（2）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 1]



式（2）中，A^1及A^2分別獨立地表示氫原子或NH$_2$，R^{111}表示2價的有機基，R^{115}表示4價的有機基，R^{113}及R^{114}分別獨立地表示氫原子或1價的有機基。

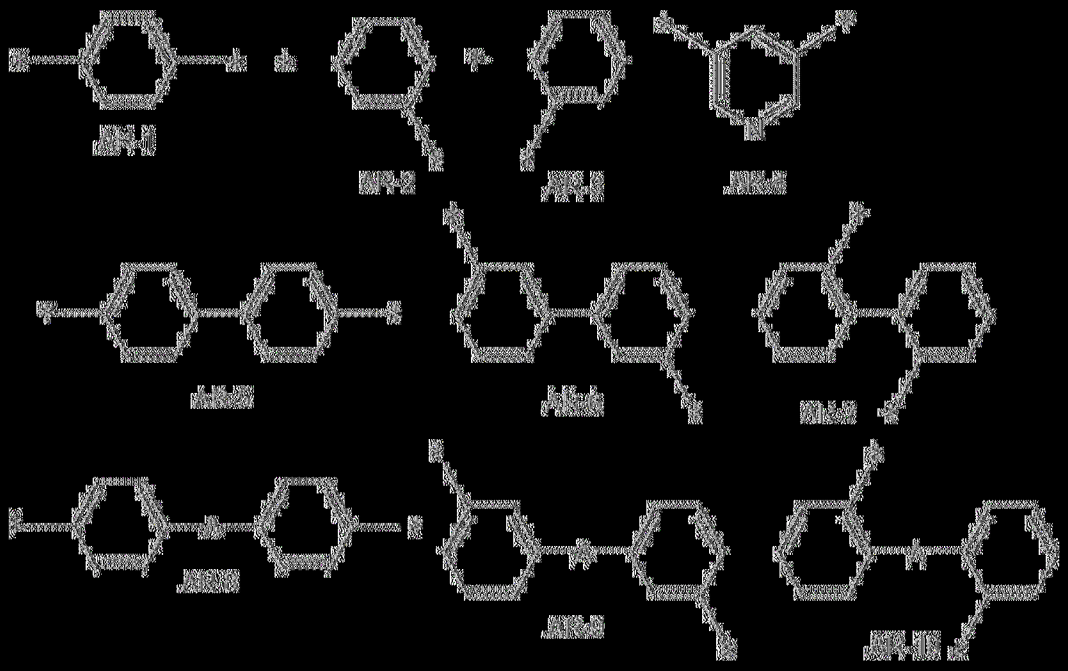
[0114] 式（2）中之A^1及A^2分別獨立地表示氫原子或NH$_2$，氫原子為較佳。

式（2）中之R^{111}表示2價的有機基。作為2價的有機基，可以例示包含直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基團，包括碳數2～20的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數3～20的環狀脂肪族基、碳數3～20的芳香族基或該等組合之基團為較佳，包含碳數6～20的芳香族基之基團為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基可以經鏈中的烴基包含雜原子之基團取代，並且上述環狀的脂肪族基及芳香族基可以經環員的烴基包含雜原子之基團取代。作為本發明的較佳的實施形態，可以例示Ar-L-Ar所表示之基團，特佳為Ar-L-Ar所表示之基團。其中，Ar分別獨立地為芳香族基，L為包括單鍵或可以經氟原子取代的碳數1～10的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO$_2$-或NHCO或上述中的2個以上的組合之基團。該等較佳範圍如上所述。

[0115] R^{111}衍生自二胺為較佳。作為聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可以舉出直鏈或支鏈的脂肪族、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，包含包括碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或該等組合之基團之二價為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基之二價為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基可以經鏈中的烴基包含雜原子之基團取代，並且上述環狀的脂肪族基及芳香族基可以經環上的烴基包含雜原子之基團取代。作為包含芳香族基之基團的例子，可以舉出下述。

[0116] [化學式 2]



式中，A 表示單鍵或 2 價的連接基，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO2-、-NHCO-或該等組合中之基團為較佳，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-C(=O)-、-S-或-SO2-中之基團為更佳，-CH2-、-O-、-S-、-SO2-、-C(CF3)2-或-C(CH3)2-為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

[0117] 作為二胺，具體而言，可以舉出選自 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’-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺或對苯二胺、二胺基甲苯、4,4’-二胺基聯苯或 3,3’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基二苯醚、3,3’-二胺基二苯醚、4,4’-二胺基二苯基甲烷或 3,3’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基二苯基碸或 3,3-二胺基二苯基碸、4,4’-二胺基二苯醚或 3,3’-二胺基二苯醚、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’-二胺基二苯基碸、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（3-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（4-胺基苯基）苯、3,3’-二乙基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、9,9-雙（4-胺基苯基）-10-氫蒽、3,3’,4,4’-四胺基聯苯、3,3’,4,4’-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基

蒽醌、3,3-二羥基-4,4’-二胺基聯苯、9,9’-雙（4-胺基苯基）芴、4,4’-二甲基-3,3’-二胺基二苯基碸、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基枯烯及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、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、二胺苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、1,4-雙（4-胺基苯基）八氟丁烷、1,5-雙（4-胺基苯基）十氟戊烷、1,7-雙（4-胺基苯基）十四氟庚烷、2,2-雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-雙（三氟甲基）苯基]六氟丙烷、對雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4’-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、4,4’-雙（3-胺基-5-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、2,2-雙[4-（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）苯基]六氟丙烷、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基-2,2’-雙（三氟甲基）聯苯、2,2’,5,5’,6,6’-六氟聯甲苯胺及 4,4’-二胺基四聯苯中的至少 1 種二胺。

【0118】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030～0031 段中所記載的二胺（DA-1）～（DA-18）亦較佳。

【0119】 又，亦可以較佳地使用在主鏈上具有國際公開第 2017/038598 號的 0032～0034 段中所記載的 2 個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

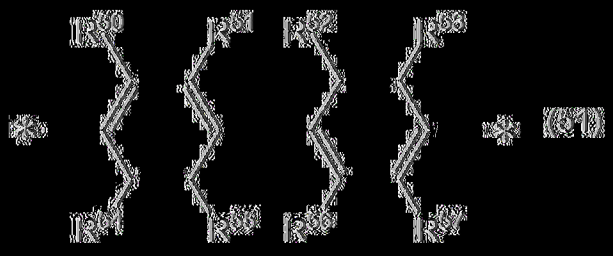
【0120】 從所獲得之有機膜的柔軟性的觀點考慮，R^{111} 由-Ar-L-Ar-

表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為也可以經氟原子取代的碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO$_2$-或 NHCO 或上述中的 2 個以上的組合之基團。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以經氟原子取代的碳數 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。

[0121] 又，從 i 射線透射率的觀點考慮，R^{111} 為下述式（51）或式（61）所表示之 2 價的有機基為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得性的觀點考慮，式（61）所表示之 2 價的有機基為更佳。

式（51）

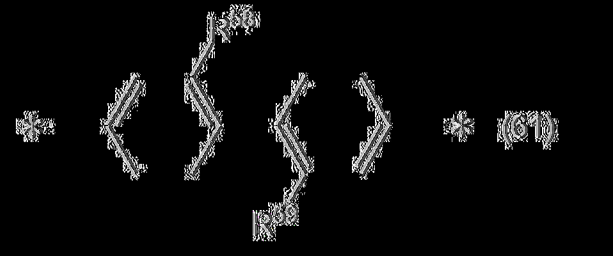
[化學式 3]



式（51）中，R^{50}～R^{57} 分別獨立地為氫原子、氟原子或 1 價的有機基，R^{50}～R^{57} 中的至少 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 價的有機基，可以舉出碳數 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 4]



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。

作為提供式（51）或式（61）的結構之二胺，可以舉出 2,2’-二甲基聯苯胺、2,2’-雙（三氟甲基）-4,4’-二胺基聯苯、2,2’-雙（氟）-4,4’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基八氟聯苯等。該等可以使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0122】 又，R^{111}包含多環的芳香族環結構亦較佳。尤其，在第 2 樹脂組成物包含具有式（2）所表示之重複單元之樹脂之情況下，R^{111}包含多環的芳香族環結構亦較佳。

依據該種態樣，能夠降低永久膜的相對介電係數，從而有時能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等。

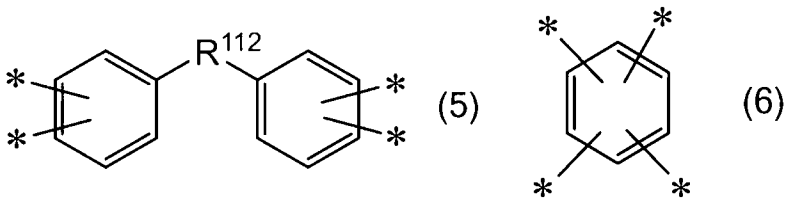
作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、聯三苯結構等多苯結構、萘環結構、菲環結構、蒽環結構、芘環結構、茀環結構、苊環結構等，但是並不限定於此。

在該等之中，R^{111}包含多苯結構或茀環結構中的至少一者為較佳。

【0123】 式（2）中之R^{115}表示 4 價的有機基。作為 4 價的有機基，包含芳香環之 4 價的有機基為較佳，下述式（5）或式（6）所表示之基團為更佳。

式（5）或式（6）中，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 5]



式（5）中，R^{112}為單鍵或2價的連接基，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數1～10的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-及-NHCO-以及該等組合中之基團為較佳，選自單鍵、可以經氟原子取代的碳數1～3的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-中之基團為更佳，選自包括-CH_2-、-$C(CF_3)_2$-、-$C(CH_3)_2$-、-O-、-CO-、-S-及-SO_2-之群組中的2價的基團為進一步較佳。

[0124] 又，R^{115}包含多環的芳香族環結構亦較佳。依據該種態樣，能夠降低永久膜的相對介電係數，從而有時能夠實現抑制配線的電阻的增大、抑制永久膜的電阻的降低等。

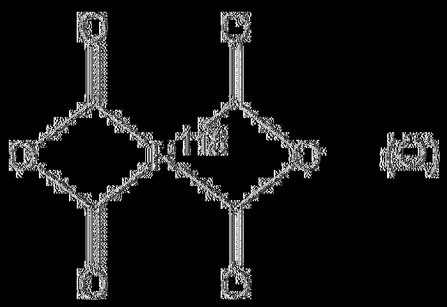
作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、聯三苯結構等多苯結構、萘環結構、菲環結構、蒽環結構、芘環結構、茀環結構、苊環結構等，但是並不限定於此。

在該等之中，R^{115}包含多苯結構或茀環結構中的至少一者為較佳。

[0125] 關於R^{115}，具體而言，可以舉出從四羧酸二酐去除酐基之後所殘存之四羧酸殘基等。作為與R^{115}對應之結構，聚醯亞胺前驅物可以僅包含1種四羧酸二酐殘基，亦可以包含2種以上。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式6]



式（O）中，R^{115}表示4價的有機基。R^{115}的較佳範圍與式（2）中之R

^{115}的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0126】 作為四羧酸二酐的具體例，可以舉出均苯四甲酸二酐（PMDA）、3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯基碸四羧酸二酐、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-苯四羧酸二酐及該等碳數 1～6 的烷基及碳數 1～6 的烷氧基衍生物。

【0127】 又，亦可以舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中所記載的四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）作為較佳例。

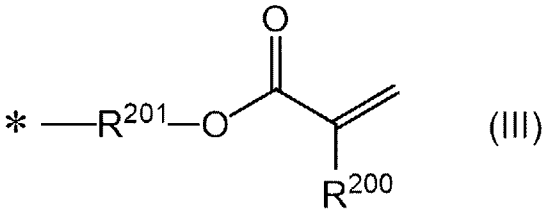
【0128】 式（2）中，R^{111} 和 R^{115} 中的至少一者亦能夠具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111}，可以舉出雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0129】 式（2）中之 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價的有機基。作為 1 價的有機基，包含直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基為較佳，兩者包含聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基為能夠藉由熱、自由基等的作用而進行交聯反應

的基團，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧環丁烷基、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團為較佳。

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

【0130】 [化學式 7]



(III)

【0131】 式（III）中，R^{200} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

式（III）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

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

較佳的 R^{201} 的例子可以舉出伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、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，聚伸烷氧基是指伸烷氧基直接鍵結 2 個以上之基團。聚伸烷氧基中所包含之複數個伸烷氧基中之伸烷基分別可以相同，亦可以不同。

在聚伸烷氧基包含伸烷基不同之複數種伸烷氧基之情況下，聚伸烷氧基中之伸烷氧基的排列可以為無規排列，亦可以為具有嵌段之排列，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，包含取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～6 為更佳，2～5 為進一步較佳，2～4 為更進一步較佳，2 或 3 為特佳，2 為最佳。

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

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

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點考慮，聚乙烯氧基、聚伸丙氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或複數個乙烯氧基與複數個伸丙氧基鍵結而獲得之基團為較佳，聚乙烯氧基或聚伸丙氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個伸丙氧基鍵結而獲得之基團中，乙烯氧基與伸丙氧基可以無規排列，亦可以形成嵌段而排列，還可以排列成交替等圖案狀。該等基團中之乙烯氧基等重複數個較佳態樣如上所述。

【0132】 式（2）中，在 R^{113} 為氫原子之情況或在 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。作為該種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以舉出甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基丙酯。

【0133】 式（2）中，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要為在酸的作用下分解而產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基者，則並無特別限定，但是縮醛基、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考慮，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可以舉出第三丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基甲矽烷基、第三丁氧基羰基甲基、三甲基甲矽烷基醚基等。從曝光靈敏度的觀點考慮，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

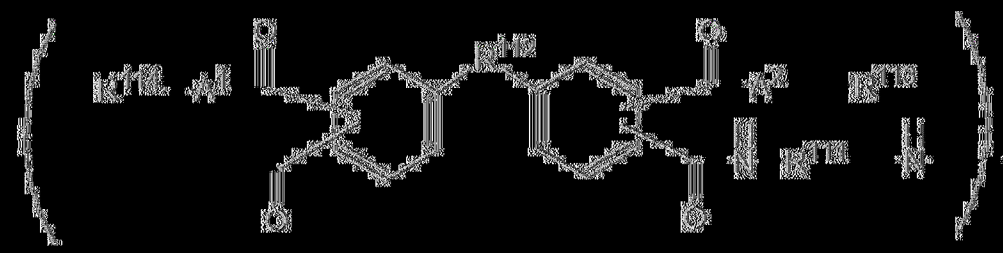
【0134】 又，聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0135】 又，為了提高與基板的密接性，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，可以舉出使用雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等之態樣。

【0136】 式（2）所表示之重複單元為式（2-A）所表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物中的至少 1 種為具有式（2-A）所表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由使聚醯亞胺前驅物包含式（2-A）所表示之重複單元，能夠進一步加大曝光寬容度的寬度。

式（2-A）

[化學式 8]



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

[0137] A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及 R^{114}分別獨立地與式（2）中之 A^1、A^2、R^{111}、R^{113}及 R^{114}的含義相同，較佳範圍亦相同。

R^{112}與式（5）中之 R^{112}的含義相同，較佳範圍亦相同。

[0138] 聚醯亞胺前驅物可以包含 1 種式（2）所表示之重複單元，亦可以包含 2 種以上。又，亦可以包含式（2）所表示之重複單元的結構異構物。又，聚醯亞胺前驅物除了上述式（2）的重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元，這是不言而喻的。

[0139] 作為本發明中之聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式（2）所表示之重複單元的含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為特佳。上述含量的上限值無特別限定，除了末端以外的聚醯亞胺前驅物中之所有重複單元亦可以為式（2）所表示之重複單元。

[0140] 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為 5,000～100,000，更佳為 10,000～50,000，進一步較佳為 15,000～40,000。又，數量

平均分子量（Mn）較佳為 2,000～40,000，更佳為 3,000～30,000，進一步較佳為 4,000～20,000。

上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 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，分子量的分散度為利用重量平均分子量/數量平均分子量計算出之值。

又，在樹脂組成物包含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度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 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0141】 〔聚醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯亞胺，亦可以為可溶於以有機溶劑為主成分之顯影液中之聚醯亞胺。

在本說明書中，鹼可溶性聚醯亞胺是指相對於 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液在 23℃下溶解 0.1g 以上之聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上之聚醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上之聚醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並無特別限定，但是 100g 以下為較佳。

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

在本說明書中，“主鏈”是指在構成樹脂之高分子化合物的分子中相對最長的鏈結鏈，“側鏈”是指除此以外的鏈結鏈。

【0142】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有氟原子亦較佳。

氟原子例如包含於後述式(4)所表示之重複單元中之R^{132}或後述式(4)所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳，作為氟化烷基而包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{132} 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為更佳。

氟原子的量相對於聚醯亞胺的總質量為 5 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0143】 -矽原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有矽原子亦較佳。

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

又，上述矽原子或上述有機改質（聚）矽氧烷結構亦可以包含於聚醯亞胺的側鏈上，但是包含於聚醯亞胺的主鏈上為較佳。

矽原子的量相對於聚醯亞胺的總質量為 1 質量%以上為較佳，20 質量%以下為更佳。

【0144】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

聚醯亞胺可以在主鏈末端具有乙烯性不飽和鍵，亦可以在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵，但是在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

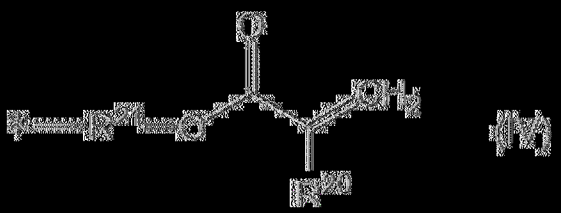
上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{132} 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之其間而包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{132} 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為更佳。

在該等之中，乙烯性不飽和鍵包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之其間而包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之其間，可以舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等與芳香環直接鍵結且可以經取代之具有乙烯基之其間、（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯氧基、下述式（IV）所表示之其間等。

[0145] [化學式 9]



[0146] 式（IV）中，R^{20} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

[0147] 式（IV）中，R^{21} 表示碳數 2～12 的伸烷基、$-O-CH_2CH$（O

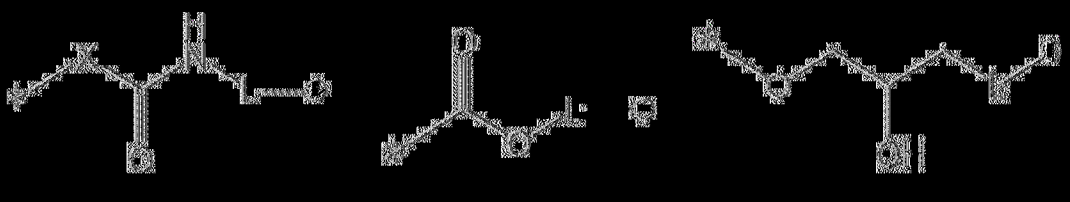
H）CH_2、-C（=O）O-、-O（C=O）NH-、碳數2～30的（聚）伸烷氧基（伸烷基的碳數為2～12為較佳，2～6為更佳，2或3為特佳；重複數為1～12為較佳，1～6為更佳，1～3為特佳）或將該等中的2個以上組合而成之基團。

又，作為上述碳數2～12的伸烷基，可以為直鏈狀、支鏈鎖狀、環狀或由該等組合表示之伸烷基中的任一個。

作為上述碳數2～12的伸烷基，碳數2～8的伸烷基為較佳，碳數2～4的伸烷基為更佳。

[0148] 在該等之中，R^{21}為下述式（R1）～式（R3）中的任一個所表示之基團為較佳，式（R1）所表示之基團為更佳。

[化學式10]



式（R1）～（R3）中，L表示單鍵或碳數2～12的伸烷基、碳數2～30的（聚）伸烷氧基或將該等中的2個以上鍵結而成之基團，X表示氧原子或硫原子，*表示與其他結構的鍵結部位，o表示與式（IV）中的R^{21}所鍵結之氧原子的鍵結部位。

式（R1）～（R3）中，L中之碳數2～12的伸烷基或碳數2～30的（聚）伸烷氧基的較佳態樣與上述的R^{21}中之碳數2～12的伸烷基或碳數2～30的（聚）伸烷氧基的較佳態樣相同。

式（R1）中，X為氧原子為較佳。

式（R1）～（R3）中，*與式（IV）中的*的含義相同，較佳態樣亦相同。

式（R1）所表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有異氰酸酯基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸 2-異氰酸酯基乙酯等）進行反應而獲得。

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

式（R3）所表示之結構例如藉由使具有酚性羥基等羥基之聚醯亞胺與具有環氧丙基及乙烯性不飽和鍵之化合物（例如，甲基丙烯酸縮水甘油酯等）進行反應而獲得。

【0149】 式（IV）中，*表示與其他結構的鍵結部位，與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0150】 乙烯性不飽和鍵的量相對於聚醯亞胺的總質量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.0005～0.05mol/g 為更佳。

【0151】 -除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基-

聚醯亞胺可以具有除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基。

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

除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基例如包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳。

除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基的量相對於聚醯亞胺

的總質量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0152】 -極性轉換基-

聚醯亞胺可以具有酸分解性基等極性轉換基。聚醯亞胺中之酸分解性基與在上述式（2）中之 R^{113} 及 R^{114} 中所說明之酸分解性基相同，較佳態樣亦相同。

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

【0153】 -酸值-

在將聚醯亞胺供於鹼顯影之情況下，從提高顯影性之觀點考慮，聚醯亞胺的酸值為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。

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

又，在將聚醯亞胺供於使用了以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影（例如，後述“溶劑顯影”）之情況下，聚醯亞胺的酸值為 1～35mgKOH/g 為較佳，2～30mgKOH/g 為更佳，5～20mgKOH/g 為進一步較佳。

上述酸值藉由公知的方法進行測定，例如藉由 JIS K 0070：1992 中所記載的方法進行測定。

又，作為聚醯亞胺中所包含之酸基，從兼顧保存穩定性及顯影性之觀點考慮，pKa 為 0～10 的酸基為較佳，3～8 的酸基為更佳。

pKa 為考慮到從酸中釋放氫離子之解離反應而將其平衡常數 Ka 用其負的常用對數 pKa 表示者。在本說明書中，除非另有特別說明，則 pKa 設為

其於 ACD/ChemSketch（註冊商標）之計算值。又，可以參閱日本化學會編“修訂第 5 版 化學手冊 基礎版”中所揭示的值。

或者，在酸基例如為磷酸等多元酸之情況下，上述 pKa 為第一解離常數。

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

〔0154〕 -酚性羥基-

從使基於鹼顯影液之顯影速度成為適當者之觀點考慮，聚醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

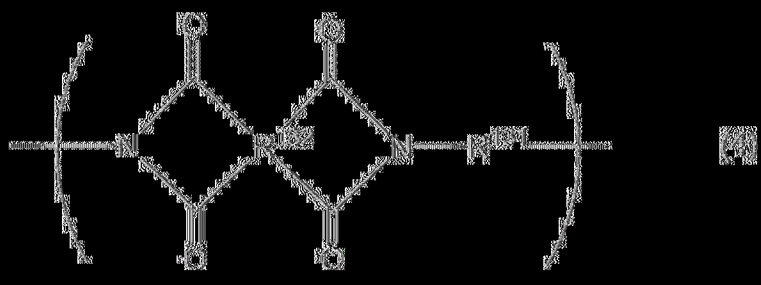
聚醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈上具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含於後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{132} 或後述式（4）所表示之重複單元中之 R^{131} 中為較佳。

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

〔0155〕 作為本發明中所使用之聚醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構之高分子化合物，則並無特別限定，但是包含下述式（4）所表示之重複單元為較佳。

〔化學式 11〕

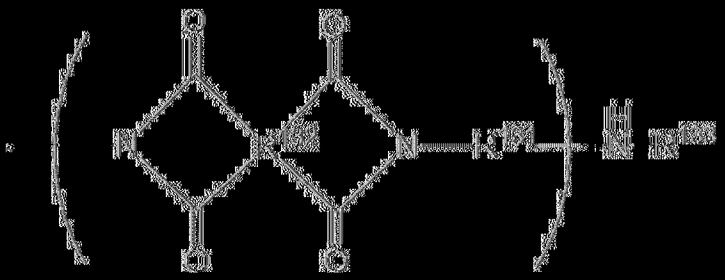


式（4）中，R^{131}表示2價的有機基，R^{132}表示4價的有機基。

在具有聚合性基之情況下，聚合性基可以位於R^{131}及R^{132}中的至少一者上，如下述式（4-1）或式（4-2）所示，亦可以位於聚醯亞胺的末端。

式（4-1）

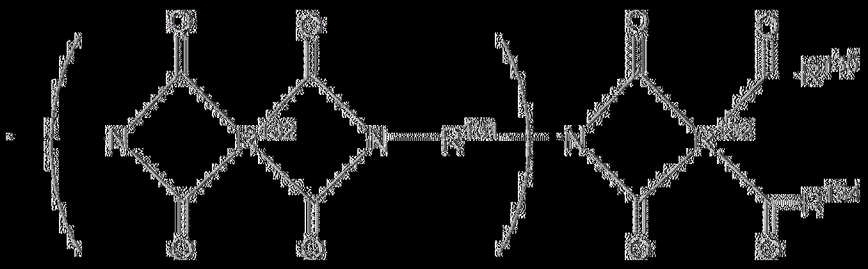
[化學式12]



式（4-1）中，R^{133}為聚合性基，其他基團與式（4）的含義相同。

式（4-2）

[化學式13]



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

[0156] 作為聚合性基，可以舉出下述包含乙烯性不飽和鍵之基團或下述除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的交聯性基。

R^{131}表示2價的有機基。作為2價的有機基，可以例示與式（2）中之R^{111}相同者，較佳範圍亦相同。

又，作為R^{131}，可以舉出去除二胺的胺基之後殘存之二胺殘基。作為二胺，可以舉出脂肪族、環式脂肪族或芳香族二胺等。作為具體例，可以舉

出聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{111} 的例子。

【0157】 在更有效地抑制煅燒時產生翹曲之觀點上，R^{131} 為在主鏈上具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺殘基為較佳。更佳為在一分子中合計包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺殘基，進一步較佳為上述二胺且不包含芳香環之二胺殘基。

【0158】 作為在一分子中合計包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺，可以舉出 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為產品名稱，HUNTSMAN 公司製）、1-（2-（2-（2-胺基丙氧基）乙氧基）丙氧基）丙烷-2-胺、1-（1-（1-（2-胺基丙氧基）丙烷-2-基）氧基）丙烷-2-胺等，但是並不限定於該等。

【0159】 R^{132} 表示 4 價的有機基。作為 4 價的有機基，可以例示與式（2）中之 R^{115} 相同者，較佳範圍亦相同。

例如，作為 R^{115} 而例示之 4 價的有機基的 4 個鍵結子與上述式（4）中的 4 個-C（=O）-部分鍵結而形成縮合環。

【0160】 又，R^{132} 可以舉出從四羧酸二酐中去除酐基之後殘存之四羧酸殘基等。作為具體例，可以舉出聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{115} 的例子。從有機膜的強度的觀點考慮，R^{132} 為具有 1～4 個芳香環之芳香族二胺殘基為較佳。

【0161】 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者具有 OH 基亦較佳。更具體而言，作為 R^{131}，可以舉出 2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、2,2-雙（3-胺基-

4-羥基苯基）六氟丙烷、上述（DA-1）～（DA-18）作為較佳例，作為 R^{13} ^{2}，可以舉出上述（DAA-1）～（DAA-5）作為更佳例。

【0162】 又，聚醯亞胺在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺中的氟原子的含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0163】 又，為了提高與基板的密接性，聚醯亞胺可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以舉出雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等。

【0164】 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，藉由單胺、酸酐、單羧酸、單氯化物化合物、單活性酯化合物等封端劑密封聚醯亞胺的主鏈末端為較佳。在該等之中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，藉由使複數種封端劑進行反應，可以導入複數個不同之末端基。

【0165】 -醯亞胺化率（閉環率）-

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

更佳。

上述醯亞胺化率的上限並無特別限定，只要為100%以下即可。

上述醯亞胺化率例如藉由下述方法來進行測定。

測定聚醯亞胺的紅外吸收光譜，求出作為源自醯亞胺結構之吸收峰值之1377cm^{-1}左右的峰值強度P1。接著，將該聚醯亞胺在350℃下進行1小時的熱處理之後，再次測定紅外吸收光譜，求出1377cm^{-1}左右的峰值強度P2。使用所獲得之峰值強度P1、P2，依據下述式能夠求出聚醯亞胺的醯亞胺化率。

醯亞胺化率（%）=（峰值強度P1/峰值強度P2）×100

【0166】 聚醯亞胺可以全部都含有包含1種R^{131}或R^{132}之上述式(4)所表示之重複單元，亦可以含有包含2個以上的不同種類的R^{131}或R^{132}之上述式（4）所表示之重複單元。又，聚醯亞胺除了上述式（4）所表示之重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，例如可以舉出上述式（2）所表示之重複單元等。

【0167】 聚醯亞胺例如能夠利用如下方法來進行合成：在低溫下使四羧酸二酐與二胺（將一部分取代為單胺之封端劑）進行反應之方法；在低溫下使四羧酸二酐（將一部分取代為酸酐或單氯化物化合物或單活性酯化合物之封端劑）與二胺進行反應之方法；藉由四羧酸二酐和醇來獲得二酯，然後使其與二胺（將一部分取代為單胺之封端劑）在縮合劑的存在下進行反應之方法；利用藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯，然後使其餘的二羧酸進行氯化物化，並使其與二胺（將一部分取代為單胺之封端劑）進行反應之方法等方法獲得聚醯亞胺前驅物，並且使用已知的醯亞胺化反應法使其完

全醯亞胺化之方法；或者，在中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法；以及藉由混合完全醯亞胺化之聚合物和該聚醯亞胺前驅物而導入一部分醯亞胺結構之方法。又，亦能夠適用其他公知的聚醯亞胺的合成方法。

【0168】 聚醯亞胺的重量平均分子量(Mw)較佳為5,000～100,000，更佳為10,000～50,000，進一步較佳為15,000～40,000。藉由將重量平均分子量設為5,000以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性(例如，斷裂伸長率）優異之有機膜，重量平均分子量為15,000以上為特佳。

又，聚醯亞胺的數量平均分子量（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。

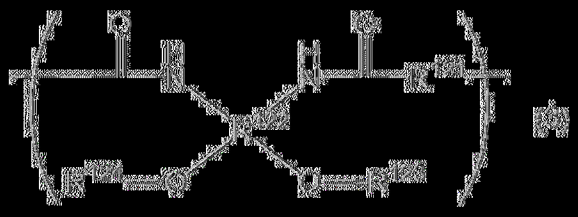
上述聚醯亞胺的分子量的分散度為1.5以上為較佳，1.8以上為更佳，2.0以上為進一步較佳。聚醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為7.0以下為較佳，6.5以下為更佳，6.0以下為進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種聚醯亞胺作為特定樹脂之情況下，至少1種聚醯亞胺的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺作為1個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0169】 〔聚苯并噁唑前驅物〕

關於本發明中所使用之聚苯并噁唑前驅物的結構等，並無特別規定，但是較佳為包含下述式（3）所表示之重複單元。

[化學式14]



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

[0170] 式（3）中，R^{123}及R^{124}分別與式（2）中之R^{113}的含義相同，較佳範圍亦相同。亦即，至少一者為聚合性基為較佳。

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

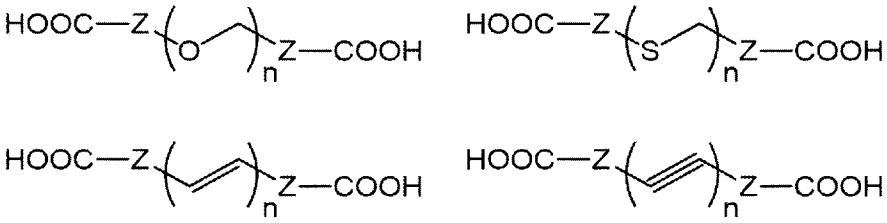
[0171] 作為二羧酸殘基，包含脂肪族基之二羧酸及包含芳香族基之二羧酸殘基為較佳，包含芳香族基之二羧酸殘基為更佳。

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

作為包含直鏈的脂肪族基之二羧酸，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、丁二酸、四氟丁二酸、甲基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁二酸、二甲基甲基丁二酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3

-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸（diglycolic acid）以及下述式所表示之二羧酸等。

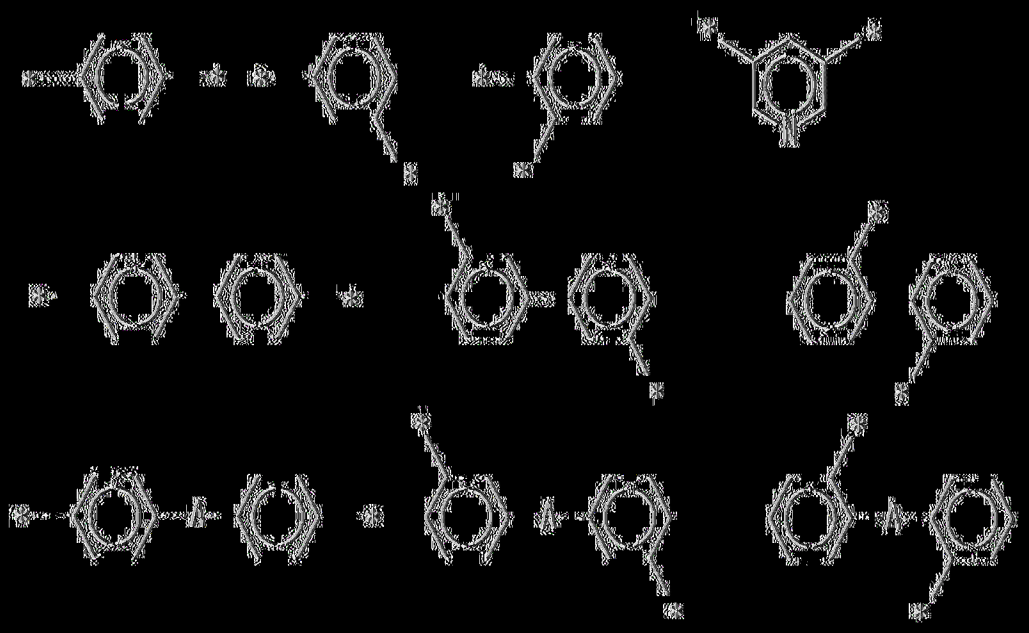
【0172】 [化學式 15]



（式中，Z 為碳數 1～6 的烴基，n 為 1～6 的整數。）

【0173】 作為包含芳香族基之二羧酸，以下具有芳香族基之二羧酸為較佳，以下僅包括具有芳香族基之基團和 2 個-COOH 之二羧酸為更佳。

【0174】 [化學式 16]



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

[0175] 作為包含芳香族基之二羧酸的具體例，可以舉出 4,4’-羰基二苯甲酸及 4,4’-二羧基二苯醚、鄰苯二甲酸。

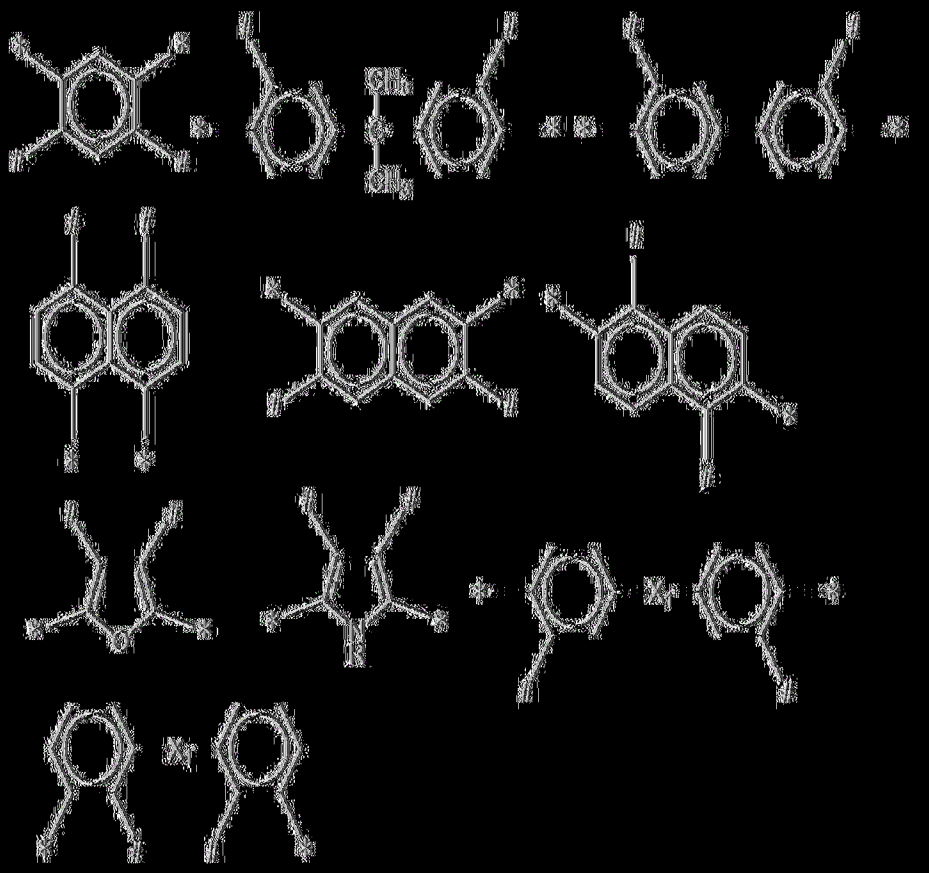
[0176] 式（3）中，R^{122} 表示 4 價的有機基。作為 4 價的有機基，與上述式（2）中之 R^{115} 的含義相同，較佳範例亦相同。

R^{122} 為源自雙胺基苯酚衍生物之基團亦較佳，作為源自雙胺基苯酚衍生物之基團，例如可以舉出 3,3’-二胺基-4,4’-二羥基聯苯、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基聯苯、3,3’-二胺基-4,4’-二羥基二苯碸、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基二苯碸、雙（3-胺基-4-羥基苯基）甲烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（4-胺基-3-羥基苯基）六氟丙烷、雙（4-胺基-3-羥基苯基）甲烷、2,2-雙（4-胺基-3-羥基苯基）丙烷、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基二苯甲酮、3,3’-二胺基-4,4’-二羥基二苯甲酮、4,4’-二胺基-3,3’-二羥基二苯醚、3,3’-二胺基-4,4’-二羥基二苯醚、1,4-二胺基-2,

5-二羥基苯、1,3-二胺基2,4-二羥基苯、1,3-二胺基4,6-二羥基苯等。該等雙胺基苯酚可以單獨使用或者混合使用。

[0177] 在雙胺基苯酚衍生物中，下述具有芳香族基之雙胺基苯酚衍生物為較佳。

[0178] [化學式17]

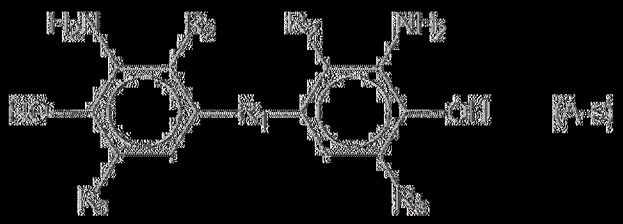


式中，X_1表示-O-、-S-、-C（CF_3）$_2$-、-CH_2-、-SO_2-、-NHCO-，*及#分別表示與其他結構的鍵結部位。R表示氫原子或1價的取代基，氫原子或烷基為較佳，氫原子或烷基為更佳。又，R^{122}為上述式所表示之結構亦較佳。在R^{122}為上述式所表示之結構之情況下，在共計4個*及#中，任意2個為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位且其他2個為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位為較佳，2個*為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子的鍵結部位且2個#為與式（3）中的R^{122}所鍵結之氧原子

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

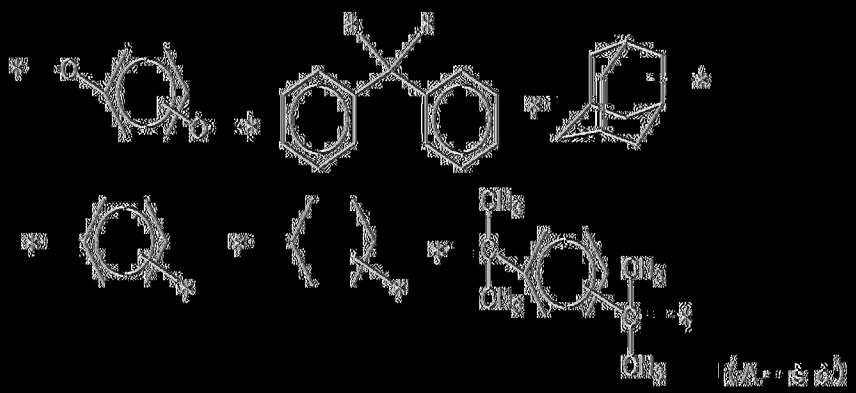
[0179] 雙胺基苯酚衍生物為式（A-s）所表示之化合物亦較佳。

[化學式 18]



[0180] 式（A-s）中，R_1 為選自氫原子、伸烷基、取代伸烷基、-O-、-S-、-SO_2-、-CO-、-NHCO-、單鍵或下述式（A-sc）之群組中的有機基。R_2 為氫原子、烷基、烯氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。R_3 為氫原子、直鏈或支鏈烷基、烯氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。

[0181] [化學式 19]



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

[0182] 上述式（A-s）中，認為在酚性羥基的鄰位亦即在 R_3 上亦具

有取代基會使醯胺鍵的羰基碳與羥基的距離更靠近，在進一步提高在低溫下硬化時成為高環化率之效果之方面而言為特佳。

【0183】 又，上述式（A-s）中，R_2 為烷基且 R_3 為烷基時能夠維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時為高環化率之效果，因此為較佳。

【0184】 又，上述式（A-s）中，R_1 為伸烷基或取代伸烷基為進一步較佳。作為 R_1 之伸烷基及取代伸烷基的具體例，可以舉出碳數 1～8 的直鏈狀或支鏈狀烷基，其中，在一邊維持對 i 射線的高透明性和在低溫下硬化時為高環化率之效果一邊能夠獲得對溶劑具有充分的溶解性之平衡優異之聚苯并噁唑前驅物之方面而言，$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$為更佳。

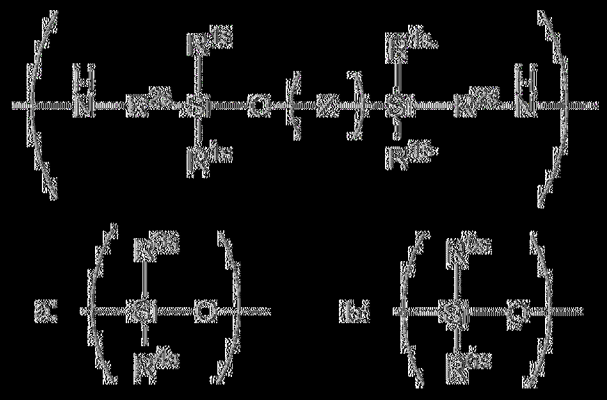
【0185】 作為上述式(A-s)所表示之雙胺基苯酚衍生物之製造方法，例如能夠參閱日本特開 2013-256506 號公報的 0085～0094 段及實施例 1（0189～0190 段），並將該等內容編入本說明書中。

【0186】 作為上述式（A-s）所表示之雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可以舉出日本特開2013-256506號公報的0070～0080段中所記載者，並將該等內容編入本說明書中。當然，並不限定於該等，這是不言而喻的。

【0187】 聚苯并噁唑前驅物除了上述式（3）的重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元。

在能夠抑制伴隨閉環而產生翹曲之方面而言，聚苯并噁唑前驅物包含下述式（SL）所表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元為較佳。

【0188】 [化學式 20]



式（SL）中，Z具有a結構和b結構，R^{1s}為氫原子或碳數1～10的烴基，R^{2s}為碳數1～10的烴基，R^{3s}、R^{4s}、R^{5s}、R^{6s}中的至少1個為芳香族基，其餘為氫原子或碳數1～30的有機基，其分別可以相同亦可以不同。a結構及b結構的紫合可以為嵌段紫合，亦可以為無規紫合。關於Z部分的莫耳%，a結構為5～95莫耳%、b結構為95～5莫耳%，a+b為100莫耳%。

[0189] 式（SL）中，作為較佳的Z，可以舉出b結構中的R^{5s}及R^{6s}為苯基者。又，式（SL）所示之結構的分子量為400～4,000為較佳，500～3,000為更佳。藉由將上述分子量設在上述範圍內，能夠更有效地減小紫苯并噁唑前驅物在脫水閉環後的彈性模數，能夠兼顧能夠抑制翹曲之效果和提高溶劑溶解性之效果。

[0190] 在包含式（SL）所表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元之情況下，進一步包含從四羧酸二酐中去除酐基之後殘存之四羧酸殘基作為重複單元亦較佳。作為該種四羧酸殘基的例子，可以舉出式（2）中的R^{115}的例子。

[0191] 紫苯并噁唑前驅物的重量平均分子量（Mw）例如較佳為18,000～30,000，更佳為20,000～29,000，進一步較佳為22,000～28,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為7,200～14,000，更佳為8,000～12,000，進一

步較佳為 9,200～11,200。

上述紫苯并㗁唑前驅物的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。紫苯并㗁唑前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如 2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為更進一步較佳，2.2 以下為又更進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種紫苯并㗁唑前驅物作為特定樹脂之情況下，至少 1 種紫苯并㗁唑前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種紫苯并㗁唑前驅物作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

[(0192)]　〔紫苯并㗁唑〕

作為紫苯并㗁唑，只要為具有苯并㗁唑環之高分子化合物，則並無特別限定，但是下述式（X）所表示之化合物為較佳，由下述式（X）表示且具有聚合性基之化合物為更佳。作為上述聚合性基，自由基聚合性基為較佳。又，亦可以為由下述式（X）表示且具有酸分解性基等極性轉換基之化合物。

[化學式 21]



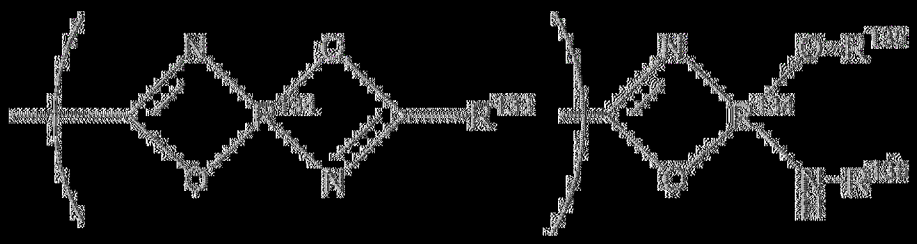
式（X）中，R^{133}表示 2 價的有機基，R^{134}表示 4 價的有機基。

在具有聚合性基或酸分解性基等極性轉換基之情況下，聚合性基或酸

分解性基等極性轉換基可以位於 R^{133} 及 R^{134} 中的至少一者上，如下述式（X-1）或式（X-2）所示，亦可以位於紫苯并噁唑的末端。

式（X-1）

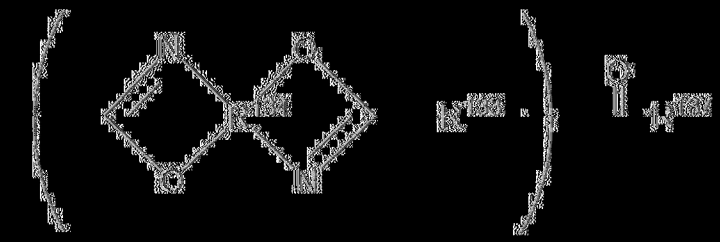
[化學式 22]



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

式（X-2）

[化學式 23]



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

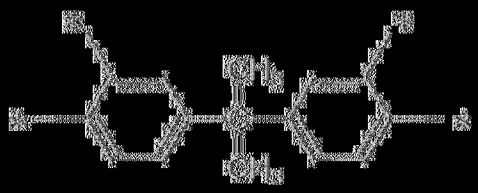
[0193] 紫合性基或酸分解性基等極性轉換基與在上述紫離型被前驅物所具有之紫合性基中敘述之紫合性基的含義相同。

[0194] R^{133} 表示 2 價的有機基。作為 2 價的有機基，可以舉出脂肪族基或芳香族基。作為具體例，可以舉出紫苯并噁唑前驅物的式（3）中的 R^{121} 的例子。又，其較佳例與 R^{121} 相同。

[0195] R^{131}表示4價的有機基。作為4價的有機基，可以舉出紫蘇并吲哚前驅物的式（3）中的R^{122}的例子。又，其較佳例與R^{122}相同。

例如，作為R^{122}而例示之4價的有機基的4個鍵結手與上述式（X）中的氮原子、氧原子鍵結而形成縮合環。例如，在R^{131}為下述有機基之情況下，形成下述結構。下述結構中，*分別表示與式（X）中的氮原子或氧原子的鍵結部位。

[化學式24]



[0196] 紫蘇并吲哚的吲哚化率為85%以上為較佳，90%以上為更佳。上限值無特別限定，可以為100%。藉由吲哚化率為85%以上，由藉由加熱而吲哚化時所產生之閉環引退之膜收縮減少，從而能夠更有效地抑制產生翹曲。

上述吲哚化率例如藉由下述方法來進行測定。

測定紫蘇并吲哚的紅外吸收光譜，求出作為源自前驅物的醯胺結構之吸收峰值之1650cm^{-1}左右的峰值強度Q1。接著，以在1490cm^{-1}左右發現之芳香環的吸收強度進行標準化。將該紫蘇并吲哚在350℃下進行1小時的熱處理之後，再次測定紅外吸收光譜，求出1650cm^{-1}左右的峰值強度Q2，並且以在1490cm^{-1}左右發現之芳香環的吸收強度進行標準化。使用所獲得之峰值強度Q1、Q2的標準值，依據下述式能夠求出紫蘇并吲哚的吲哚化率。

吲哚化率（%）=（峰值強度Q1的標準值/峰值強度Q2的標準值）×100

【0197】 聚苯并噁唑可以全部都含有包含 1 種 R^{131} 或 R^{132} 之上述式（X）的重複單元，亦可以含有包含 2 個以上的不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式（X）的重複單元。又，聚苯并噁唑除了上述式（X）的重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元。

【0198】 關於聚苯并噁唑，例如藉由使雙胺基苯酚衍生物與包含 R^{133} 之二羧酸或選自上述二羧酸的二羧酸二氯化物（dicarboxylic acid dichloride）及二羧酸衍生物等中之化合物進行反應而獲得聚苯并噁唑前驅物，並利用已知的噁唑化反應法使其噁唑化而獲得。

另外，在二羧酸的情況下，為了提高反應產率等，可以使用使 1-羥基-1,2,3-苯并三唑等預先反應而獲得之活性酯型二羧酸衍生物。

【0199】 聚苯并噁唑的重量平均分子量（Mw）為 5,000～70,000 為較佳，8,000～50,000 為更佳，10,000～30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。又，在含有 2 種以上的聚苯并噁唑之情況下，至少 1 種聚苯并噁唑的重量平均分子量在上述範圍內為較佳。

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

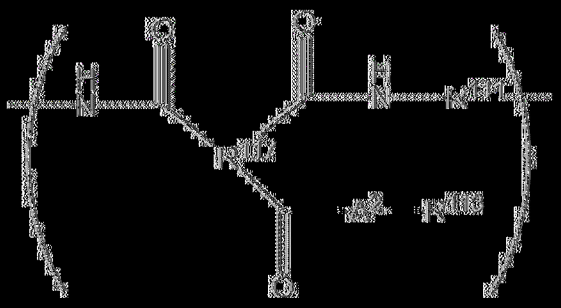
上述聚苯并噁唑的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。聚苯并噁唑的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如 2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為進一步較佳，2.2 以下為更進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種紫苯并㗁唑作為特定樹脂之情況下，至少 1 種紫苯并㗁唑的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種紫苯并㗁唑作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

[0200] 〔紫醯胺醯亞胺前驅物〕

紫醯胺醯亞胺前驅物包含下述式（PAI-2）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 25]



(PAI-2)

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

[0201] 式（PAI-2）中，R^{117}可以例示直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳族基團或者單鍵或藉由連接基將該等連接 2 個以上而獲得之基團，碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團為更佳。

作為上述連接基，-O-、-S-、-C（=O）-、-S（=O）$_2$-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為較佳，-O-、-S-、伸

烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為更佳。

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

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1～20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1～10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1～4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中之鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化伸烷基可以具有氫原子，亦可以使所有氫原子經鹵素原子取代，但是所有氫原子經鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化伸烷基的例子，可以舉出（二三氟甲基）亞甲基等。

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

【0202】 又，R^{117} 從至少 1 個羧基可以被鹵化的三羧酸化合物衍生為較佳。作為上述鹵化，氯化為較佳。

在本發明中，將具有 3 個羧基之化合物稱為三羧酸化合物。

上述三羧酸化合物的 3 個羧基中的 2 個羧基可以被酸酐化。

作為用於聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中之可以被鹵化的三羧酸化合物，可以舉出支鏈狀的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族的三羧酸化合物等。

該等三羧酸化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

【0203】 具體而言，作為三羧酸化合物，包含碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團之三羧酸化合物為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉

由連接其將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團之二羧酸化合物為更佳。

[0204] 又，作為二羧酸化合物的具體例，可以舉出雙單鍵、-O-、-CH_2-、-C（CH_3）$_2$-、-C（CF_3）$_2$-、-SO_2-或伸苯基連接 1,2,3-丙烷二羧酸、1,3,5-戊烷二羧酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、2,3,6-萘二羧酸、鄰苯二甲酸（或者，鄰苯二甲酸酐）與苯甲酸之化合物等。

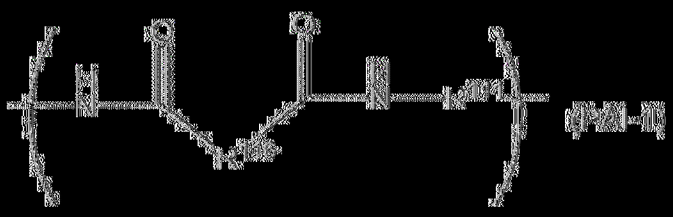
該等化合物可以為 2 個羧基被酐化之化合物（例如，偏苯三甲酸酐），亦可以為至少 1 個羧基被醯化之化合物（例如，偏苯三酸酐醯氯）。

[0205] 式（PAI-2）中，R^{111}、A^2、R^{113}分別與上述式（2）中之 R^{111}、A^2、R^{113}的含義相同，較佳態樣亦相同。

[0206] 聚醯胺醯亞胺前驅物可以進一步包含其他重複單元。

作為其他重複單元，可以舉出上述式（2）所表示之重複單元、下述式（PAI-1）所表示之重複單元等。

[化學式 26]



[0207] 式（PAI-1）中，R^{116}表示 2 價的有機基，R^{111}表示 2 價的有機基。

式（PAI-1）中，R^{116}可以例示直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳族基團或者單鍵或將該等連接 2 個以上而獲得之基團，碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂

肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團為更佳。

作為上述連接基，-O-、-S-、-C（=O）-、-S（=O）$_2$-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或該等鍵結 2 個以上而形成之連接基為更佳。

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

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1～20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1～10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1～4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中之鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化伸烷基可以具有氫原子，亦可以使所有氫原子經鹵素原子取代，但是所有氫原子經鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化伸烷基的例子，可以舉出（二三氟甲基）亞甲基等。

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

【0208】 又，R^{116} 從二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物衍生為較佳。

在本發明中，將具有 2 個羧基之化合物稱為二羧酸化合物，且將具有 2 個被鹵化之羧基之化合物稱為二羧酸二鹵化物。

二羧酸二鹵化物中之羧基只要被鹵化即可，例如被氯化為較佳。亦即，二羧酸二鹵化物為二羧酸二氯化物化合物為較佳。

作為用於聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中之可以被鹵化的二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物，可以舉出直鏈狀或支鏈狀的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物等。

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

【0209】 具體而言，作為二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物，包含碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將該等組合 2 個以上而獲得之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物為較佳，包含碳數 6～20 的芳香族基或者單鍵或藉由連接基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而獲得之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物為更佳。

【0210】 又，作為二羧酸化合物的具體例，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、琥珀酸、四氟琥珀酸、甲基琥珀酸、2,2-二甲基琥珀酸、2,3-二甲基琥珀酸、二甲基甲基琥珀酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸、

鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4’-聯苯羧酸、4,4’-聯苯羧酸、4,4’-二羧基二苯醚、二苯甲酮-4,4’-二羧酸等。

作為二羧酸二鹵化物的具體例，可以舉出將上述二羧酸化合物的具體例中之 2 個羧基進行鹵化而形成之結構的化合物。

【0211】 式（PAI-1）中，R^{111} 與上述式（2）中之 R^{111} 的含義相同，較佳態樣亦相同。

【0212】 又，聚醯胺醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯胺醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0213】 又，為了提高與基板的密接性，聚醯胺醯亞胺前驅物可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以舉出使用雙（3-胺基丙基）四甲基二矽氧烷、雙（對胺基苯基）八甲基五矽氧烷等之態樣。

【0214】 作為本發明中之聚醯胺醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式（PAI-2）所表示之重複單元、式（PAI-1）所表示之重複單元及式（2）所表示之重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為特佳。上述合計含量的上限並無特別限定，除了末端以外的聚醯胺醯亞胺前驅物中之所有重複單元可以為式（PAI-2）所表示之重複單元、式（PAI-1）所表示之重複單元及式（2）所表示之重複單元中的任一個。

又，作為本發明中之聚醯胺醯亞胺前驅物的另一實施形態，可以舉出式（PAI-2）所表示之重複單元及式（PAI-1）所表示之重複單元的合計含量

為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為特佳。上述合計含量的上限並無特別限定，除了末端以外的聚醯胺醯亞胺前驅物中之所有重複單元可以為式（PAI-2）所表示之重複單元或式（PAI-1）所表示之重複單元中的任一個。

【0215】 聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）較佳為 2,000～500,000，更佳為 5,000～100,000，進一步較佳為 10,000～50,000。又，數量平均分子量（Mn）較佳為 800～250,000，更佳為 2,000～50,000，進一步較佳為 4,000～25,000。

聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。又，在樹脂組成物包含複數種聚醯胺醯亞胺前驅物作為特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯胺醯亞胺前驅物作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0216】 〔聚醯胺醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯胺醯亞胺可以為鹼可溶性聚醯胺醯亞胺，亦可以為可溶於以有機溶劑為主成分之顯影液中之聚醯胺醯亞胺。

在本說明書中，鹼可溶性聚醯胺醯亞胺是指相對於 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液在 23℃下溶解 0.1g 以上之聚醯胺醯亞胺，從圖案形成性的

觀點考慮，溶解 0.5g 以上之聚醯胺醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上之聚醯胺醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並無特別限定，但是 100g 以下為較佳。

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

【0217】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺具有氟原子為較佳。

氟原子例如包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為較佳，作為氟化烷基包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為更佳。

氟原子的量相對於聚醯胺醯亞胺的總質量為 5 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0218】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺可以具有乙烯性不飽和鍵。

聚醯胺醯亞胺可以在主鏈末端具有乙烯性不飽和鍵，亦可以在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵，但是在側鏈上具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵之基團包含於後述式（PAI-3）所

表示之重複單元中之 R^{117} 或 R^{111} 中為更佳。

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

【0219】 乙烯性不飽和鍵的量相對於聚醯胺醯亞胺的總質量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0220】 -除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基-

聚醯胺醯亞胺可以具有除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基。

作為聚醯胺醯亞胺中之除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基，可以舉出與上述聚醯亞胺中之除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基相同的基團。

除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基例如包含於後述式（PAI-3）所表示之重複單元中之 R^{111} 中為較佳。

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

【0221】 -極性轉換基-

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

【0222】 -酸值-

在將聚醯胺醯亞胺供於鹼顯影之情況下，從提高顯影性之觀點考慮，聚醯胺醯亞胺的酸值為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。

又，上述酸值為 500mgKOH/g 以下為較佳，400mgKOH/g 以下為更佳，

200mgKOH/g 以下為進一步較佳。

又，在將聚醯胺醯亞胺供於使用了以有機溶劑為主成分之顯影液之顯影（例如，後述“溶劑顯影”）之情況下，聚醯胺醯亞胺的酸值為 2～35mgKOH/g 為較佳，3～30mgKOH/g 為更佳，5～20mgKOH/g 為進一步較佳。

上述酸值藉由公知的方法進行測定，例如藉由 JIS K 0070：1992 中所記載的方法進行測定。

又，作為聚醯胺醯亞胺中所包含之酸基，可以舉出與上述聚醯亞胺中之酸基相同的基團，較佳態樣亦相同。

【0223】 -酚性羥基-

從使基於鹼顯影液之顯影速度成為適當者之觀點考慮，聚醯胺醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

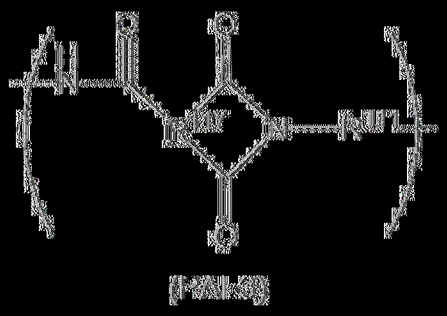
聚醯胺醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈上具有酚性羥基。

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

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

【0224】 作為本發明中所使用之聚醯胺醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構及醯胺鍵之高分子化合物，則並無特別限定，但是包含下述式（PAI-3）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 27]



[式(PAI-3)]

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

在具有聚合性基之情況下，聚合性基可以位於R^{111}及R^{117}中的至少一者上，亦可以位於紫醯胺醯亞胺的末端。

[0225] 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，用單胺、酸酐、單羧酸、單氯化物化合物、單活性酯化合物等封端劑將紫醯胺醯亞胺的主鏈末端為較佳。封端劑的較佳態樣與上述紫醯亞胺中之封端劑的較佳態樣相同。

[0226] ·醯亞胺化率（閉環率）·

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

上述醯亞胺化率的上限並無特別限定，只要為100%以下即可。

上述醯亞胺化率藉由與上述紫醯亞胺的閉環率相同的方法進行測定。

[0227] 紫醯胺醯亞胺可以全部都含有包含1種R^{111}或R^{117}之上述式（PAI-3）所表示之重複單元，亦可以含有包含2個以上的不同種類的R^{131}或R^{132}之上述式（PAI-3）所表示之重複單元。又，紫醯胺醯亞胺除了上述式（PAI-3）所表示之重複單元以外，還可以包含其他種類的重複單元。作

為其他種類的重複單元，可以舉出上述式（PAI-1）或式（PAI-2）所表示之重複單元等。

【0228】 聚醯胺醯亞胺例如能夠利用如下方法來進行合成：藉由公知的方法而獲得聚醯胺醯亞胺前驅物，並且使用已知的醯亞胺化反應法使其完全醯亞胺化之方法；或者，在中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法；以及藉由混合完全醯亞胺化之聚合物和該聚醯胺醯亞胺前驅物而導入一部分醯亞胺結構之方法。

【0229】 聚醯胺醯亞胺的重量平均分子量（Mw）為 5,000～70,000 為較佳，8,000～50,000 為更佳，10,000～30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。

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

聚醯胺醯亞胺的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯胺醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

又，在樹脂組成物包含複數種聚醯胺醯亞胺作為特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯胺醯亞胺的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯胺醯亞胺作為 1 個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0230】 〔聚醯亞胺前驅物等之製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等例如能夠利用如下方法而獲得：在低溫下使四羧酸

二酐和二胺進行反應之方法、在低溫下使四羧酸二酐和二胺進行反應而獲得聚醯胺酸並使用縮合劑或烷化劑使其酯化之方法、藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，之後在二胺和縮合劑的存在下使其進行反應之方法、藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，之後使用鹵化劑使其餘的二羧酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方法等。在上述製造方法中，藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，之後使用鹵化劑使其餘的二羧酸鹵化，並使其與二胺進行反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可以舉出二環己基碳二醯亞胺、二異丙基碳二醯亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀醯亞胺基碳酸酯（Disuccinimidyl carbonate）、三氟乙酸酐等。

作為上述烷化劑，可以舉出 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，可以舉出硫醯氯、草醯氯、氧氯化磷等。

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，在進行反應時，使用有機溶劑為較佳。有機溶劑可以為 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，但是可以例示吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、丙酸乙酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、γ-丁內酯等。

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

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

【0231】 -封端劑-

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，為了進一步提高保存穩定性，密封殘存於聚醯亞胺前驅物等樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物或胺基為較佳。在密封殘存於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物時，作為封端劑，可以舉出一元醇、酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性的觀點考慮，使用一元醇、酚類或單胺為更佳。作為一元醇的較佳化合物，可以舉出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等一級醇、異丙醇、2-丁醇、環己醇、環戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等二級醇、第三丁醇、金剛烷醇等三級醇。作為酚類的較佳化合物，可以舉出酚、甲氧基苯酚、甲基酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羥基苯乙烯等酚類等。又，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，藉由使複數種封端劑進行反應，可以導入複數個不同之末端基。

又，在密封樹脂末端的胺基時，能夠用具有能夠與胺基進行反應的官能基之化合物進行密封。對胺基之較佳的密封劑為羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等為較佳，羧酸酐、羧酸氯化物為更佳。作為羧酸酐的較佳化合物，可以舉出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降莰烯-2,3-二羧酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳化合物，可以舉出乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、三甲基乙醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂酸醯氯、苯甲醯氯等。

【0232】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括使固體析出之步驟。具體而言，依據需要過濾出在反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物之後，向水、脂肪族低級醇或其混合液等的不良溶劑投入所獲得之聚合物成分，使聚合物成分析出以作為固體析出並使其乾燥，從而能夠獲得聚醯亞胺前驅物等。為了提高純化度，可以重複將聚醯亞胺前驅物等再溶解、再沉澱、乾燥等的操作。進而，可以包括使用離子交換樹脂來去除離子性雜質之步驟。

【0233】 〔含量〕

本發明之樹脂組成物中之特定樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為更進一步較佳。又，本發明之樹脂組成物中之樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為更進一步較佳，95 質量%以下為又更進一步較佳。

本發明之樹脂組成物可以僅包含 1 種特定樹脂，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0234】 又，本發明之樹脂組成物包含至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明之樹脂組成物可以合計包含 2 種以上的特定樹脂和後述其他樹脂，亦可以包含 2 種以上的特定樹脂，但是包含 2 種以上的特定樹脂為較佳。

在本發明之樹脂組成物包含 2 種以上的特定樹脂之情況下，例如包含為聚醯亞胺前驅物且源自二酐的結構（上述式（2）中所述之 R^{115}）不同之 2 種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0235】 ＜其他樹脂＞

本發明之樹脂組成物可以包含與特定樹脂不同之其他樹脂（以下，亦簡稱為“其他樹脂”）作為樹脂。

又，亦能夠設為包含特定樹脂和其他樹脂之態樣。

作為其他樹脂，可以舉出酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、包含聚矽氧烷、矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯酸醯胺樹脂、胺酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

例如，藉由進一步加入（甲基）丙烯酸樹脂，可以獲得塗佈性優異之樹脂組成物，並且可以獲得耐溶劑性優異之圖案（硬化物）。

例如，代替後述聚合性化合物或除了後述聚合性化合物以外，將重量平均分子量為 20,000 以下的聚合性基值高的（例如，樹脂 1g 中之聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）（甲基）丙烯酸樹脂添加至樹脂組成物中，從而能夠提高樹脂組成物的塗佈性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等。

【0236】 在本發明之樹脂組成物包含其他樹脂之情況下，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 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%以上為更進一步較佳，5 質量%以上為又更進一步較佳，10 質量%以上為再更進一步較佳。

在本發明之樹脂組成物不包含特定樹脂之情況下，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為更進一步較佳。又，本發明之樹脂組成物中之樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 99.5 質量%以下為較佳，99 質量%以下為更佳，98 質量%以下為進一步較佳，97 質量%以下為更進一步較佳，95 質量%以下為又更進一步較佳。

又，在本發明之樹脂組成物包含特定樹脂和其他樹脂之情況下，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 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%以下為更進一步較佳，50 質量%以下為又更進一步較佳，亦能夠設為 40 質量%以下，進一步設為 30 質量%以下。

又，作為本發明之樹脂組成物的較佳的一態樣，亦能夠設為包含特定樹脂且其他樹脂的含量為低含量之態樣。在上述態樣中，其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 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%以下為更進一步較佳，1 質量%以下為又更進一步較佳。上述含量的下限並無特別限定，只要為 0 質量%以上即可。

本發明之樹脂組成物可以僅包含 1 種其他樹脂，亦可以包含 2 種以上。

在包含 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0237】 在該等之中，本發明之樹脂組成物包含選自包括特定樹脂、酚樹脂及環氧樹脂之群組中的至少 1 種樹脂為較佳。

作為酚樹脂，可以為可溶酚醛樹脂型、酚醛清漆型中的任一個，具體而言，可以舉出甲酚酚醛清漆樹脂、鄰苯二酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚酚醛清漆樹脂、氫醌酚醛清漆、鄰苯二酚間苯二酚酚醛清漆樹脂、間苯二酚氫醌酚醛清漆樹脂等。

作為環氧樹脂，並無特別限定，但是可以舉出酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、縮水甘油醚型環氧樹脂、三酚甲烷型環氧樹脂、三酚丙烷型環氧樹脂、烷基改質三酚甲烷型環氧樹脂、含三咔核的環氧樹脂、二環戊二烯改質酚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、具有伸苯基骨架及亞聯苯基骨架中的至少任一個之酚醛芳烷基型環氧樹脂、具有伸苯基骨架及亞聯苯基骨架中的至少任一個之萘酚芳烷基（naphthol aralkyl）型環氧樹脂等的芳烷基型環氧樹脂以及脂肪族環氧樹脂等。

【0238】 ＜聚合性化合物＞

本發明之樹脂組成物包含聚合性化合物為較佳。

作為聚合性化合物，可以舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0239】 又，本發明之樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）包含含有芳香族多環結構之化合物亦較佳。

在第 2 樹脂組成物上配置有配線（銅等），從而與配線直接接觸之第 2 樹脂組成物自身具有如提高配線的電性能的特性為較佳，例如成為低介電

係數之第 2 樹脂組成物為較佳。因此，第 2 樹脂組成物中所包含之化合物為包含茀骨架、聚苯骨架等芳香族多環結構、4,4’-二胺基-2,2’-雙（三氟甲基）聯苯、4,4’-（六氟亞異丙基）二鄰苯二甲酸酐等含氟單體或源自二甲基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷、二苯基矽氧烷等之矽氧烷基之、由其自身形成了膜時的相對介電係數具有低於 3.0 的相對介電係數者為較佳，2.8 以下為更佳，2.6 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

由上述化合物形成了膜時的介電損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述介電損耗正切的下限並無特別限定，只要為 0 以上即可。

藉此，第 2 樹脂組成物包含含有聚合性基及芳香族多環結構之化合物為較佳，包含具有聚合性基及茀骨架之化合物為更佳。

其中，上述化合物的介電係數小於第 2 樹脂組成物中所包含之樹脂和/或其前驅物的介電係數為較佳。

具體而言，由上述樹脂形成了膜時的介電係數與由上述化合物形成了膜時的相對介電係數之差為 0.2 以上為較佳，0.4 以上為進一步較佳。

【0240】 作為具有芳香族基之聚合性化合物中之芳香族基，可以為單環，亦可以為多環，但是多環為較佳，縮合環為更佳。

作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、聯三苯結構等多苯結構、萘環結構、菲環結構、蒽環結構、苊環結構、茀環結構、芘環結構等，但是並不限定於此。

【0241】 〔自由基交聯劑〕

本發明之樹脂組成物包含自由基交聯劑為較佳。

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

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

【0242】 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，但是具有 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，從所獲得之圖案(硬化物)的膜強度的觀點考慮，本發明之樹脂組成物包含具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物和上述具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

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

【0244】 作為自由基交聯劑的具體例，可以舉出不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等)或其

酯類、醯胺類，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類。又，亦可以較佳地使用具有羥基或胺基、氫硫基等親和性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物、與單官能或多官能羧酸的脫水縮合反應物等。又，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的加成反應物以及具有鹵素基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦較佳。又，作為另一例，亦能夠使用替換成不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等之化合物群組來代替上述不飽和羧酸。作為具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0113～0122 段的記載，並將該等內容編入本說明書中。

【0245】 又，自由基交聯劑為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。作為其例，可以舉出聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（丙烯醯氧基丙基）醚、三（丙烯醯氧基乙基）異三聚氰酸酯、丙三醇或三羥甲基乙烷等在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷之後進行（甲基）丙烯酸酯化而獲得之化合物、如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特公昭 50-006034 號公報、日本特開昭 51-037193 號各公報中所記載之（甲基）丙烯酸胺酯類、日本特開昭 48-064183 號、日本特公昭 49-043191 號、日本特公昭 52-030490 號各公報中所記載之聚酯丙烯酸酯類，作

為環氧樹脂與（甲基）丙烯酸的反應產物之環氧丙烯酸酯類等多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及該等混合物。又，日本特開 2008-292970 號公報的 0254～0257 段中所記載的化合物亦較佳。又，亦可以舉出使（甲基）丙烯酸環氧丙酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和鍵之化合物與多官能羧酸進行反應而獲得之多官能（甲基）丙烯酸酯等。

【0246】 又，作為除了上述以外的較佳的自由基交聯劑物，亦能夠使用日本特開 2010-160418 號公報、日本特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號公報等中所記載之具有茀環且具有 2 個以上的含有乙烯性不飽和鍵之基團之化合物或卡多（cardo）樹脂。

【0247】 進而，作為其他例，亦可以舉出日本特公昭 46-043946 號公報、日本特公平 01-040337 號公報、日本特公平 01-040336 號公報中所記載的特定的不飽和化合物或日本特開平 02-025493 號公報中所記載的乙烯基膦酸系化合物等。又，亦能夠使用日本特開昭 61-022048 號公報中所記載的包含全氟烷基之化合物。進而，亦能夠使用在“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20、No.7、300～308 頁（1984 年）中作為光聚合性單體及寡聚物所介紹者。

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

【0249】 又，在日本特開平 10-062986 號公報中，作為式（1）及式（2）而與其具體例一同記載的如下化合物亦能夠用作自由基交聯劑，該化合物為在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷之後進行（甲基）丙烯酸酯

化而獲得之化合物。

【0250】 進而，亦能夠使用日本特開 2015-187211 號公報的 0104～0131 段中所記載的化合物作為自由基交聯劑，並將該等內容編入本說明書中。

【0251】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-330（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製））、二新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-320（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、A-TMMT（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製））、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-310（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製））、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、A-DPH（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製））及該等（甲基）丙烯醯基經由乙二醇殘基或丙二醇殘基鍵結之結構為較佳。亦能夠使用該等寡聚物類型。

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

I-600（以上，Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製）、BLEMMER PME400（NOF CORPORATION 製）等。

【0253】 作為自由基交聯劑，如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 號公報中所記載之胺酯丙烯酸酯類、日本特公昭 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 號公報中所記載的具有環氧乙烷系骨架之胺酯化合物類亦較佳。進而，作為自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 01-105238 號公報中所記載之在分子內具有胺基結構或硫化物結構之化合物。

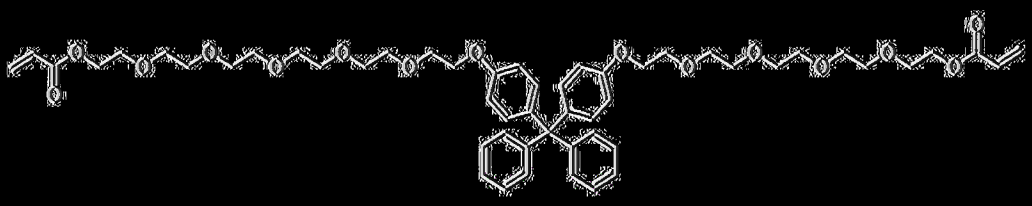
【0254】 自由基交聯劑可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯劑。具有酸基之自由基交聯劑為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑為更佳。特佳為在使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物為新戊四醇或二新戊四醇之化合物。作為市售品，例如作為 TOAGOSEI CO.,Ltd.製的多元酸改質丙烯酸類寡聚物，可以舉出 M-510、M-520 等。

【0255】 其中，如上所述，本發明之樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）包含具有芳香族多環結構之聚合性化合物作為聚合性化合物亦較佳。

作為具有芳香族多環結構之自由基交聯劑，例如可以舉出 1,3-二乙烯基

萘、芴、9,9-雙[4-(2-(丙烯醯氧基)乙氧基)苯基]-9H-芴、9,9-雙[4-(2-(2-(丙烯醯氧基)乙氧基)乙氧基)苯基]-9H-芴、下述結構的化合物等。

[化學式 28]



[0256] 作為市售品，例如可以舉出 Osaka Gas Chemicals Co.,LTD. 製、OGSOL CG-500、EA-0200、EA-300、GA-2800、GA-5000、GA-5060P、EA-F5710、EA-HR033 等。

[0257] 具有酸基之自由基交聯劑的較佳酸值為 0.1～300mgKOH/g，特佳為 1～100mgKOH/g。只要自由基交聯劑的酸值在上述範圍內，則製造上的操作性優異，進而顯影性優異。又，紫合性良好。關於上述酸值，依據 JIS K 0070：1992 的滴定來測定。

[0258] 從圖案的解析性和膜的伸縮性的觀點考慮，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（紫乙二醇）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、紫四乙二醇二丙烯酸酯、紫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、二羥甲基二環癸烷二丙烯酸酯、二羥甲基二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、異三聚氰酸改質二甲基丙烯酸酯、具有其他胺酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等依據需要能夠混合使用 2 種以上。

再者，例如 PEG200 二丙烯酸酯是指為聚乙二醇二丙烯酸酯且聚乙二醇鏈的式量為 200 左右者。

關於本發明之樹脂組成物，從伴隨圖案（硬化物）的彈性模數控制而抑制翹曲的觀點考慮，能夠較佳地使用單官能自由基交聯劑作為自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可以較佳地使用正丁基（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。

除此以外，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，可以舉出鄰苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等烯丙基化合物類。

【0259】 在含有自由基交聯劑之情況下，其含量相對於本發明之樹脂

組成物的總固體成分超過 0 質量%且 60 質量%以下為較佳。下限為 5 質量%以上為更佳。上限為 50 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。

【0260】 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，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0261】 〔其他交聯劑〕

本發明之樹脂組成物包含與上述自由基交聯劑不同之其他交聯劑亦較佳。

在本發明中，其他交聯劑是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而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產物之間形成共價鍵之反應之基團之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產物之間形成共價鍵之反應之基團之化合物為較佳。

上述酸或鹼為在曝光步驟中從光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團之化合物為較佳，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團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，例如可以舉出具有使甲醛或甲醛和醇與三聚氰胺、甘脲、脲、伸烷基脲、苯并胍胺等含有胺基之化合物進行反應而經醯氧基甲基、羥甲基或烷氧基甲基取代上述胺基的氫原子之結構之化合物。該等化合物之製造方法並無特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造的化合

物相同之結構之化合物即可。又，亦可以為該等化合物的羥甲基彼此自縮合而成之寡聚物。

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

在該等之中，本發明之樹脂組成物包含選自包括脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中的至少 1 種化合物為較佳，包含選自包括後述甘脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中的至少 1 種化合物為更佳。

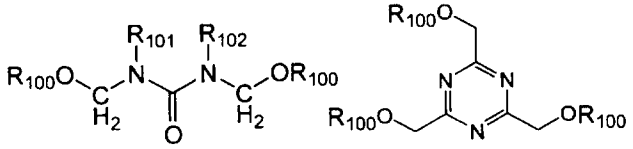
【0262】 作為含有本發明中之烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少 1 個之化合物，可以舉出烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基或下述脲結構的氮原子上或三吡上取代之化合物作為結構例。

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。

【0263】 [化學式 29]

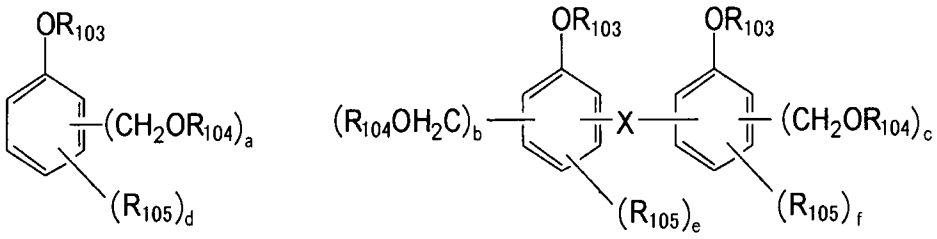


【0264】 R_{100} 表示烷基或醯基。

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

【0265】 作為烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基上取代之化合物，例如可以舉出下述通式的各種化合物。

【0266】 [化學式 30]



【0267】 式中，X 表示單鍵或 2 價的有機基，每個 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進行分解而產生鹼可溶性基之基團（例如，藉由酸的作用進行脫離之基團、-C（R^4）$_2$COOR^5 所表示之基團（R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～4 的烷基，R^5 表示藉由酸的作用進行脫離之基團。））。

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

關於藉由酸的作用進行分解而產生鹼可溶性基之基團、藉由酸的作用進行脫離之基團、-C（R^4）$_2$COOR^5 所表示之基團中之 R^5，例如可以舉出-C（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、-C（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、-C（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等。

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

作為上述烷基，碳數 1～10 的烷基為較佳，碳數 1～5 的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一個。

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。

上述芳烷基是指經烷基取代之芳基，該等烷基及芳基的較佳態樣與上述烷基及芳基的較佳態樣相同。

上述烯基為碳數 3～20 的烯基為較佳，碳數 3～16 的烯基為更佳。

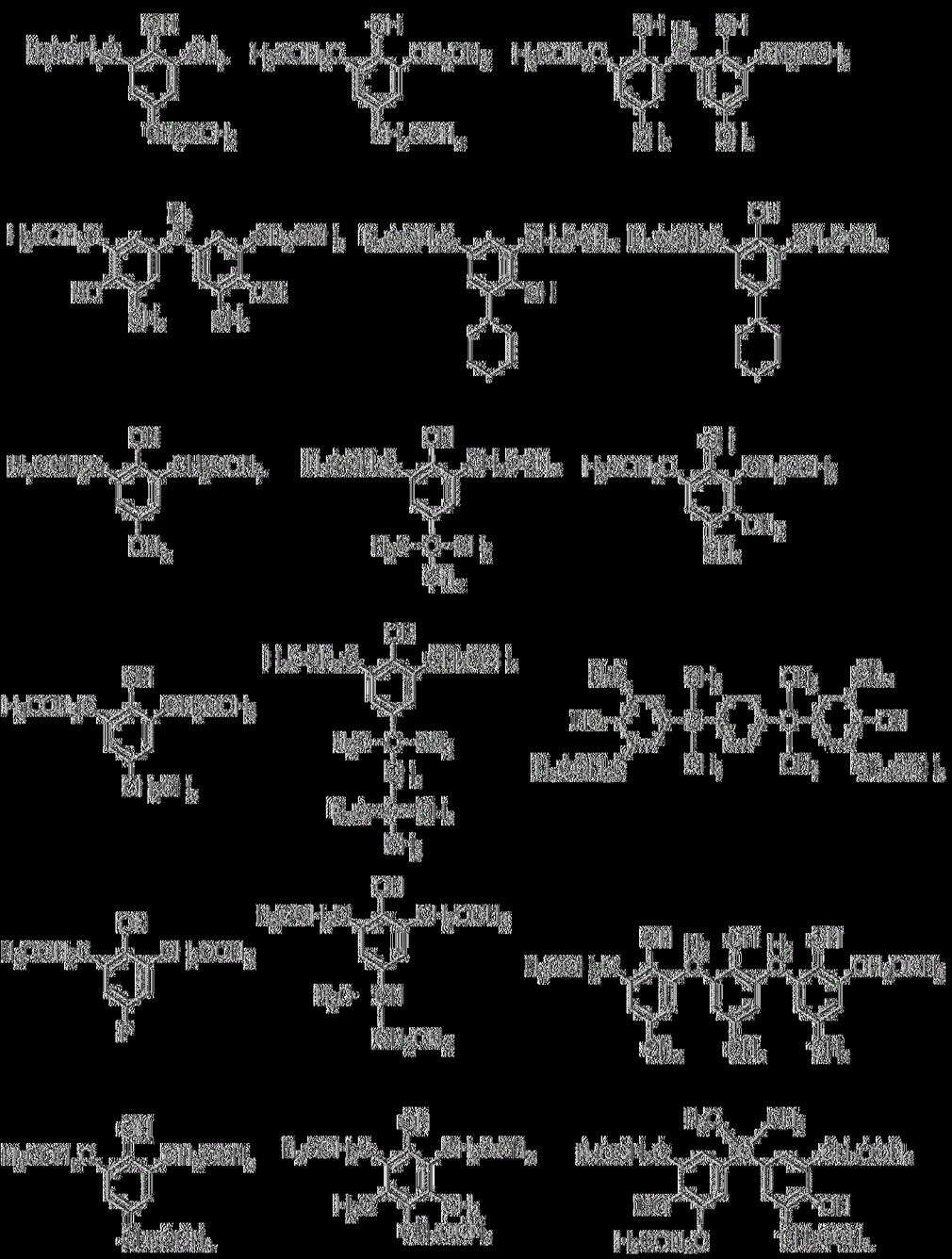
又，該等基團在可以獲得本發明的效果之範圍內還可以具有公知的取代基。

【0268】 R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

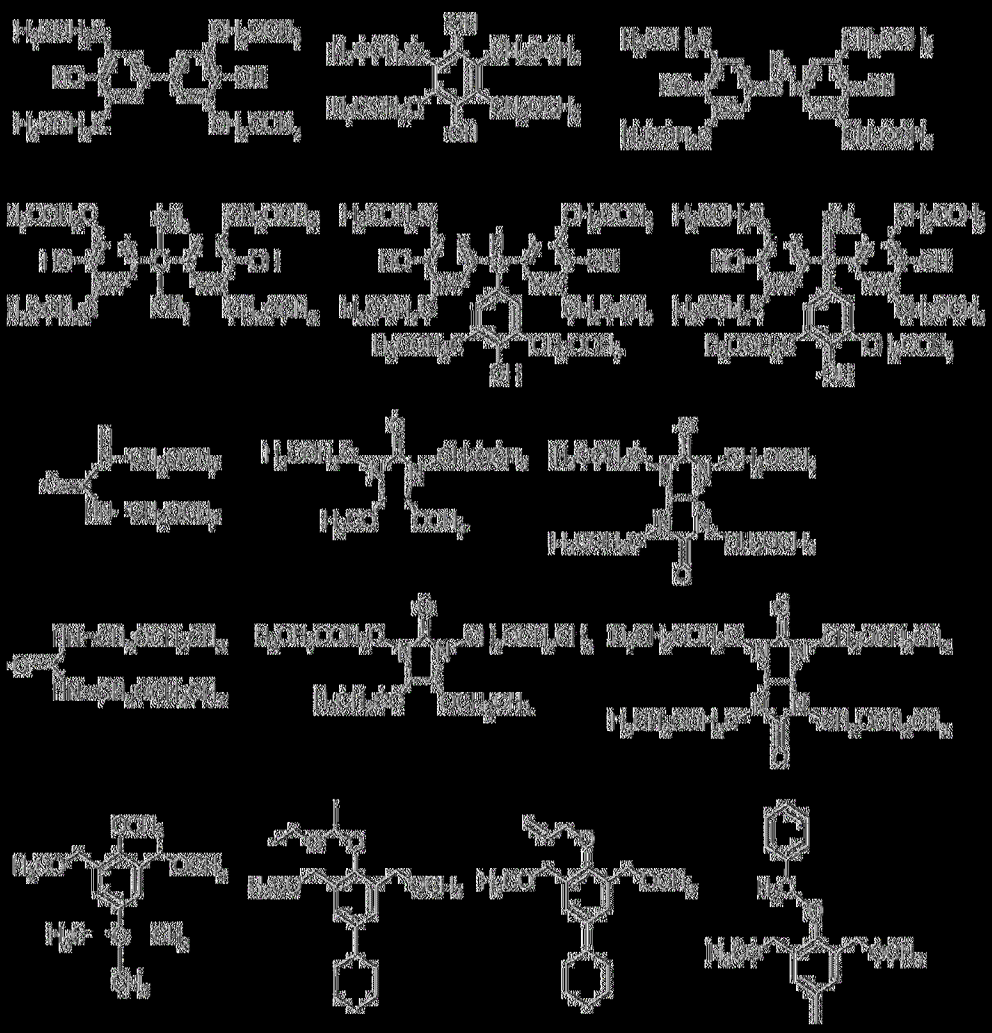
【0269】 作為藉由酸的作用進行分解而產生鹼可溶性基之基團或藉由酸的作用進行脫離之基團，較佳為三級烷基酯基、縮醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。進一步較佳為三級烷基酯基、縮醛基。

【0270】 作為具有烷氧基甲基之化合物，具體而言，可以舉出以下結構。關於具有醯氧基甲基之化合物，可以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，可以舉出以下各種化合物，但是並不限定於該等。

[0271] 化學式 31



[0272] 化學式 32



[0273] 關於含有烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少1個之化合物，可以使用市售者，亦可以使用藉由公知的方法合成者。

從耐熱性的觀點考慮，烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香環或雜環上取代之化合物為較佳。

[0274] 作為環氧氧基系交聯劑的具體例，可以舉出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基甲基三聚氰胺等。

[0275] 作為脲系交聯劑的具體例，例如可以舉出單羥甲基化甘脲、二羥甲基化甘脲、三羥甲基化甘脲、四羥甲基化甘脲、單甲氧基甲基化甘脲、二甲氧基甲基化甘脲、三甲氧基甲基化甘脲、四甲氧基甲基化甘脲、

單乙氧基甲基化甘脲、二乙氧基甲基化甘脲、三乙氧基甲基化甘脲、四乙氧基甲基化甘脲、單丙氧基甲基化甘脲、二丙氧基甲基化甘脲、三丙氧基甲基化甘脲、四丙氧基甲基化甘脲、單丁氧基甲基化甘脲、二丁氧基甲基化甘脲、三丁氧基甲基化甘脲或四丁氧基甲基化甘脲等甘脲系交聯劑；

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

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

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

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

【0276】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如可以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。

【0277】 除此以外，作為具有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團之化合物，亦可以較佳地使用在芳香環（較佳為苯環）上直接鍵結有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少 1 種基團之化合物。

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

【0278】 作為其他交聯劑，亦可以使用市售品，作為較佳的市售品，可以舉出 46DMOC、46DMOEP（以上為 ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）、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-MB

PC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上為 Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製）、NIKARAC（註冊商標，以下相同）MX-290、NIKARAC MX-280、NIKARAC MX-270、NIKARAC MX-279、NIKARAC MW-100LM、NIKARAC MX-750LM（以上為 Sanwa Chemical Co.,Ltd.製）等。

【0279】 又，本發明之樹脂組成物包含選自包括環氧化合物、氧環丁烷化合物及苯并噁呯化合物之群組中的至少 1 種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0280】 -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，並且不會產生由交聯引起之脫水反應，因此不易引起膜收縮。因此，含有環氧化合物對抑制本發明之樹脂組成物的低溫硬化及翹曲係有效的。

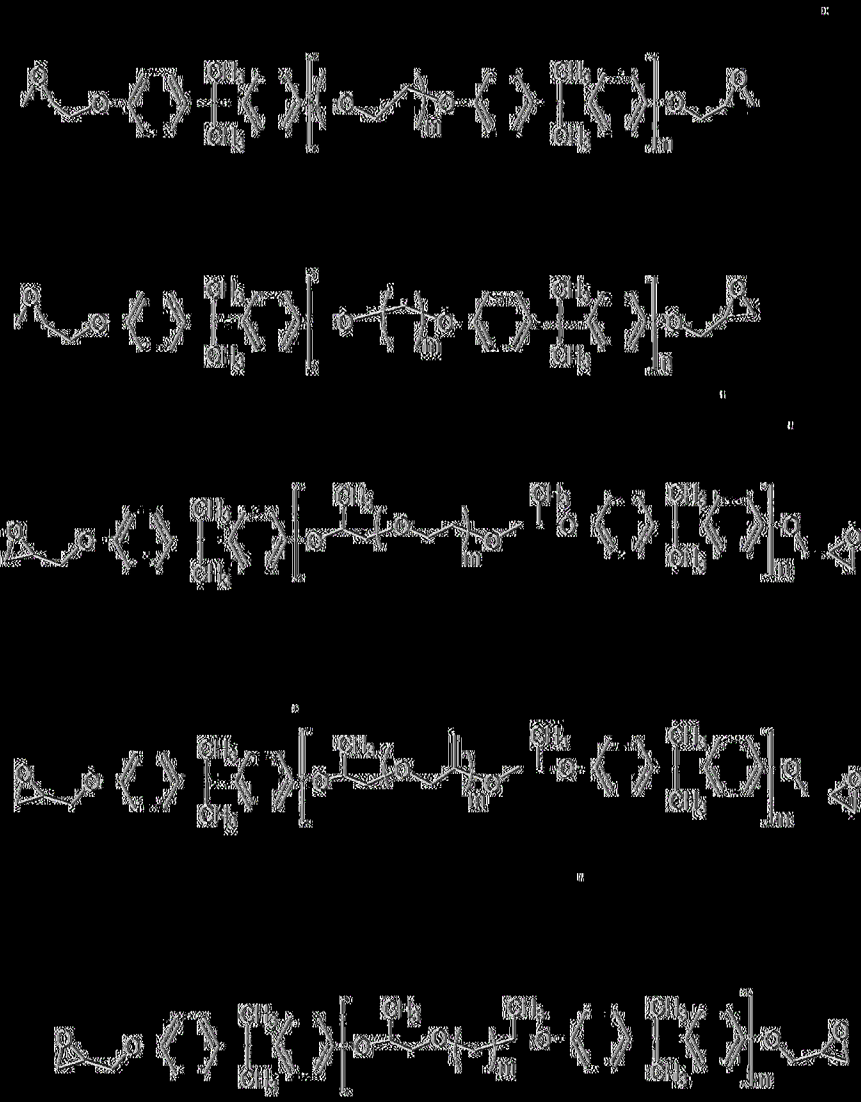
【0281】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步下降，並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基表示環氧乙烷的重複單元數為 2 以上者，重複單元數為 2～15 為較佳。

【0282】 作為環氧化合物的例子，可以舉出雙酚 A 型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、六亞甲基二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇烴型環氧樹脂；

聚丙二醇二縮水甘油醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂；聚甲基（縮水甘油氧基丙基）矽氧烷等環氧環氧基之矽酮等，但是並不限定於該等。具體而言，可以舉出 EPICLON（註冊商標）850-S、EPICLON（註冊商標）HP-4032、EPICLON（註冊商標）HP-7200、EPICLON（註冊商標）HP-820、EPICLON（註冊商標）HP-4700、EPICLON（註冊商標）HP-4770、EPICLON（註冊商標）EXA-830LVP、EPICLON（註冊商標）EXA-8183、EPICLON（註冊商標）EXA-8169、EPICLON（註冊商標）N-660、EPICLON（註冊商標）N-665-EXP-S、EPICLON（註冊商標）N-740（以上為產品名稱，DIC CORPORATION 製）、Rika Resin（註冊商標）BEO-20E、Rika Resin（註冊商標）BEO-60E、Rika Resin（註冊商標）HBE-100、Rika Resin（註冊商標）DME-100、Rika Resin（註冊商標）L-200（產品名稱，New Japan Chemical Co.,Ltd.）、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S（以上為產品名稱，ADEKA CORPORATION 製）、CELLOXIDE（註冊商標）2021P、CELLOXIDE（註冊商標）2081、CELLOXIDE（註冊商標）2000、EHPE3150、EPOLEAD（註冊商標）GT401、EPOLEAD（註冊商標）PB4700、EPOLEAD（註冊商標）PB3600（以上為產品名稱，Daicel Corporation 製）、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S（以上為產品名稱，Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）、DENACOL EX-614B、EX-313、EX-512、EX-321L、EX-612、EX-614、EX-622、EX-314、EX-421、EX-521、EX-411（以上，N

agase Chemtex Corporation 製）等。又，亦可以較佳地使用以下化合物。

[0283] [化學式 33]



[0284] 式中，n 為 1～5 的整數、m 為 1～20 的整數。

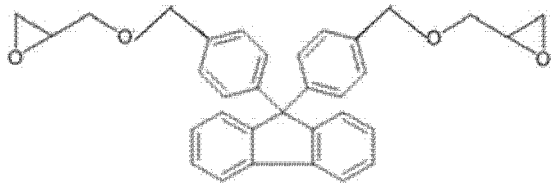
[0285] 在上述結構之中，從兼顧耐熱性和伸長率的提高之觀點考慮，n 為 1～2、m 為 3～7 為較佳。

[0286] 其中，如上所述，本發明之樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）包含具有芳香族多環結構之聚合性化合物作為聚合性化合物亦較佳。

作為具有芳香族多環結構之環氧化合物，例如可以舉出下述結構的化

合物。

[化學式 34]



【0287】 -氧雜環丁烷化合物（具有氧環丁烷基之化合物）-

作為氧雜環丁烷化合物，可以舉出在一分子中具有 2 個以上的氧雜環丁烷環之化合物、3-乙基-3-羥甲氧雜環丁烷、1,4-雙｛[（3-乙基-3-氧環丁烷基）甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-（2-乙基已基甲基）氧雜環丁烷、1,4-苯二羧酸-雙[（3-乙基-3-氧環丁烷基）甲基]酯等。作為具體的例子，能夠較佳地使用 TOAGOSEI CO.,LTD.製的 ARON OXETANE 系列（例如，OXT-121、OXT-221），該等可以單獨使用或混合使用 2 種以上。

【0288】 -苯并噁吩化合物（具有苯并噁唑基之化合物）-

由於由開環加成反應引起交聯反應，苯并噁吩化合物在硬化時不產生脫氣，從而進一步減少熱收縮以抑制產生翹曲，因此為較佳。

【0289】 作為苯并噁吩化合物的較佳例，可以舉出 P-d 型苯并噁吩、F-a 型苯并噁吩、（以上為產品名稱，Shikoku Chemicals Corporation 製）、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并噁吩加成物、酚醛清漆型二氫苯并噁吩化合物。該等可以單獨使用或者混合使用 2 種以上。

【0290】 其他交聯劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為 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。

【0291】 〔聚合起始劑〕

本發明之樹脂組成物包含能夠藉由光和/或熱而開始聚合之聚合起始劑為較佳。尤其，包含光聚合起始劑為較佳。

光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑，並無特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之光自由基聚合起始劑為較佳。又，亦可以為與光激勵之敏化劑產生某些作用而生成活性自由基之活性劑。

【0292】 光自由基聚合起始劑至少含有 1 種在波長約 240～800nm（較佳為 330～500nm）的範圍內至少具有約 50L/mol^{-1}/cm^{-1} 莫耳吸光係數之化合物為較佳。關於化合物的莫耳吸光係數，能夠使用公知的方法來測定。例如，使用紫外可見分光光度計（Varian Medical Systems, Inc.製 Cary-5 spectrophotometer），並使用乙酸乙酯溶劑在 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0293】 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，可以舉出鹵化烴衍生物（例如具有三𠯿骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、

鐵芳烴錯合物等。關於該等詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，並將該內容編入本說明書中。又，可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中所記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3，2019 中所記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中所記載的光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中所記載的光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中所記載的光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中所記載的光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中所記載的過氧化物系起始劑，並將該等內容亦編入本說明書中。

【0294】 作為酮化合物，例如可以例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。在市售品中，亦可以較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）。

【0295】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化合物。更具體而言，例如能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中所記載的胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中所記載的醯基氧化膦系起始劑，並將該內容編入本說明書中。

【0296】 作為 α-羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上為 IGM Resins B.V.公司製）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（產品名稱：均為 BASF 公司

製）。

【0297】 作為α-胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（產品名稱：均為 BASF 公司製）。

【0298】 作為胺基苯乙酮系起始劑，亦能夠使用極大吸收波長與 365 nm 或 405nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0299】 作為醯基氧化膦系起始劑，可以舉出 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等。又，能夠使用 Omnirad 819、Omnirad TPO（以上為 IGM Resins B.V.公司製）、IRGACURE-819 或 IRGACURE-TPO（產品名稱：均為 BASF 公司製）。

【0300】 作為茂金屬化合物，可以例示 IRGACURE-784、IRGACURE-784EG（均為 BASF 公司製）、Keycure VIS 813（King Brother Chem 公司製）等。

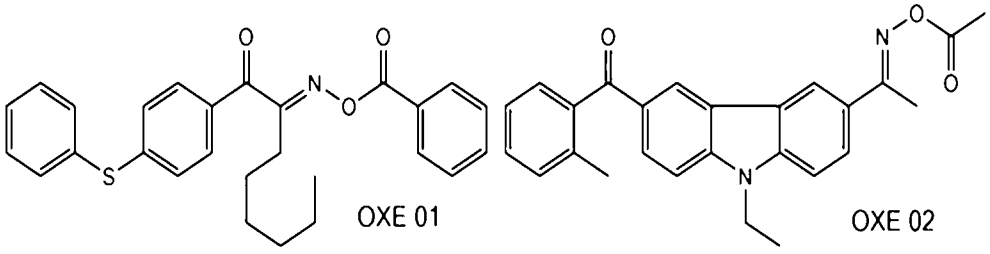
【0301】 作為光自由基聚合起始劑，可以更佳地舉出肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠更有效地提高曝光寬容度。肟化合物的曝光寬容度（曝光餘量）較廣，並且亦作為光硬化促進劑而起作用，因此為特佳。

【0302】 作為肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2001-233842 號公報中所記載的化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載的化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，pp.1653-1660）中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，pp.156-162）

中所記載的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995年，pp.202-232）中所記載的化合物、日本特開2000-066385號公報中所記載的化合物、日本特表2004-534797號公報中所記載的化合物、日本特開2017-019766號公報中所記載的化合物、日本專利第6065596號公報中所記載的化合物、國際公開第2015/152153號中所記載的化合物、國際公開第2017/051680號中所記載的化合物、日本特開2017-198865號公報中所記載的化合物、國際公開第2017/164127號的0025～0038段中所記載的化合物、國際公開第2013/167515號中所記載的化合物等，並將該內容編入本說明書中。

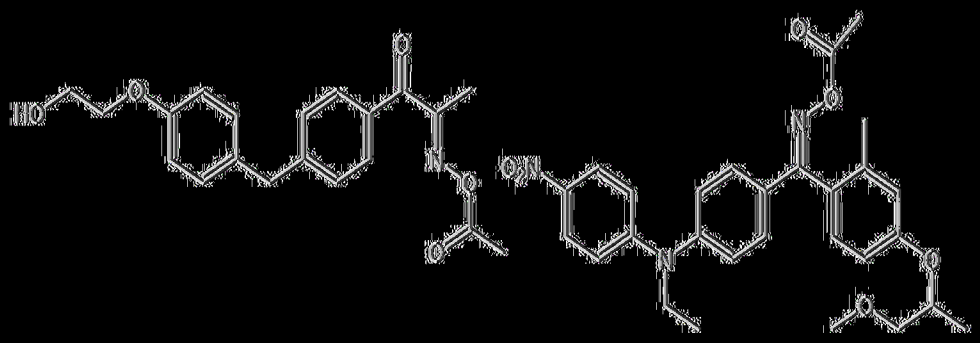
【0303】 作為較佳的肟化合物，例如可以舉出下述結構的化合物、3-（苯甲醯氧基（亞胺基））丁烷-2-酮、3-（乙醯氧基（亞胺基））丁烷-2-酮、3-（丙醯氧基（亞胺基））丁烷-2-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））戊烷-3-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙烷-1-酮、2-（苯甲醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙烷-1-酮、3-（（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基）丁烷-2-酮及2-（乙氧基羰氧基（亞胺基））-1-苯基丙烷-1-酮等。在本發明之樹脂組成物中，尤其使用肟化合物（肟系的光自由基聚合起始劑）作為光自由基聚合起始劑為較佳。肟系光自由基聚合起始劑在分子內具有>C=N-O-C（=O）-的連接基。

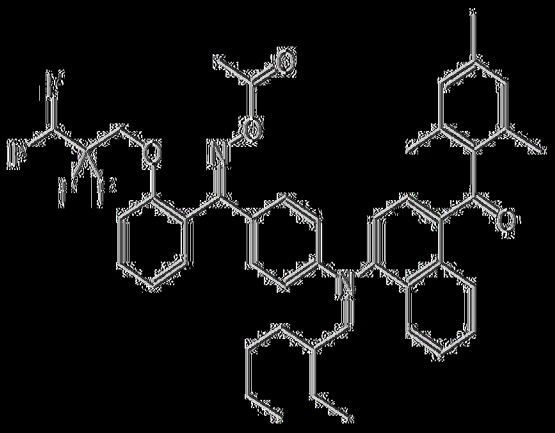
【0304】 [化學式35]

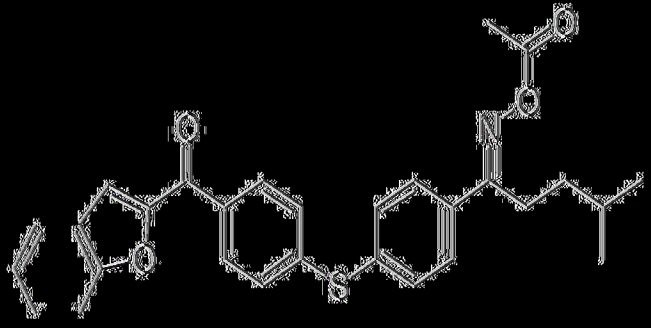


【0305】 在市售品中，亦可以較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為BASF公司製）、ADEKA OPTOMER N-1919（ADEKA CORPORATION製、日本特開 2012-014052 號公報中所記載的光自由基聚合起始劑 2）。又，亦能夠使用 TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., LTD.製）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製）。又，能夠使用 DFI-091（DAITO CHEMIX Co.,Ltd.製）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA 製）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式 36]







[0306] 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有肟環之肟化合物。作為具有肟環之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2014-137466 號公報中所記載的化合物、日本專利 06636081 號中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

[0307] 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用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。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出國際公開第 2013/083505 號中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

[0308] 又，亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為該種肟化合物

的具體例，可以舉出日本特開 2010-262028 號公報中所記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中所記載之化合物 24、36～40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中所記載之化合物（C-3）等，並將該內容編入本說明書中。

【0309】 作為光聚合起始劑，能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物設為二聚體亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-114249 號公報的 0031～0047 段、日本特開 2014-137466 號公報的 0008～0012 段、0070～0079 段中所記載之化合物、日本專利 4223071 號公報的 0007～0025 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。又，作為具有硝基之肟化合物，亦可以舉出 ADEKA ARKLS NCI-831（ADEKA CORPORATION 製）。

【0310】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有苯并呋喃骨架之肟化合物。作為具體例，可以舉出國際公開第 2015/036910 號中所記載之 OE-01～OE-75。

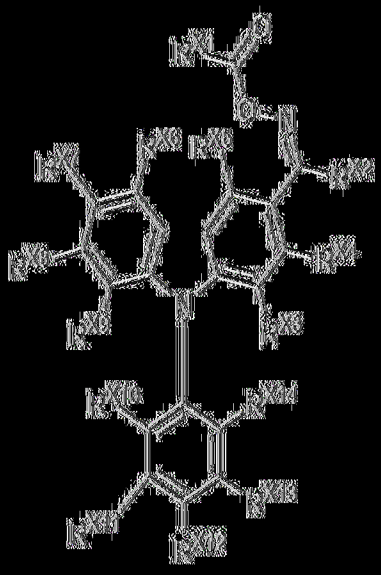
【0311】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用在咔唑骨架上鍵結有具有羥基之取代基之肟化合物。作為該種光聚合起始劑，可以舉出國際公開第 2019/088055 號中所記載之化合物等，並將該內容編入本說明書中。

【0312】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有在芳香族環上導入有拉電子基團之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物 OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基團，可以舉出醯基、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之膜等理由考慮，醯基為更佳，

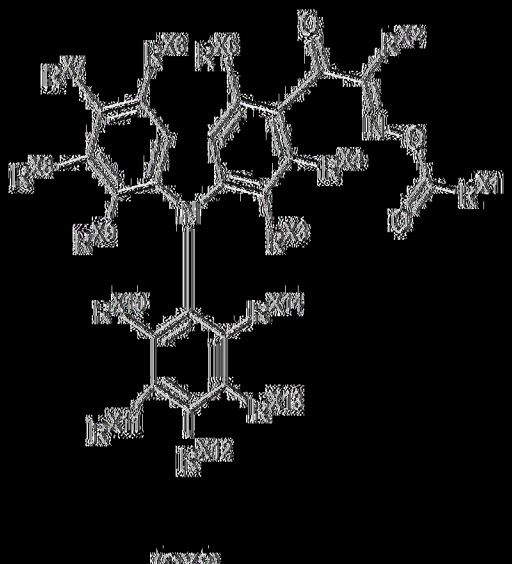
苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基硫基、芳基硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基硫基或胺基為進一步較佳。

[0313] 肟化合物OX為選自式(OX1)所表示之化合物及式(OX2)所表示之化合物中的至少1種為較佳，式(OX2)所表示之化合物為更佳。

[化學式37]



(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、亞膦醯基、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、醯基、醯氧基或胺基，

R^{X3}～R^{X14}分別獨立地表示氫原子或取代基；

其中，R^{X10}～R^{X14}中的至少1個為拉電子基團。

【0314】 在上述式中，R^{X12}為拉電子基團，R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14}為氫原子為較佳。

【0315】 作為肟化合物OX的具體例，可以舉出日本專利第4600600號公報的0083～0105段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0316】 作為最佳的肟化合物，可以舉出日本特開2007-269779號公報中所示之具有特定取代基之肟化合物或日本特開 2009-191061 號公報中所示之具有硫芳基之肟化合物等，並將該內容編入本說明書中。

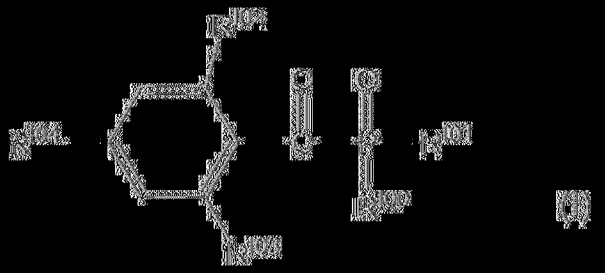
【0317】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑為選自包括三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物之群組中的化合物為較佳。

【0318】 進一步較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，選自包括三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物之群組中的至少 1 種化合物為更進一步較佳，使用茂金屬化合物或肟化合物為又更進一步較佳。

【0319】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用二苯甲酮、N,N'-四甲

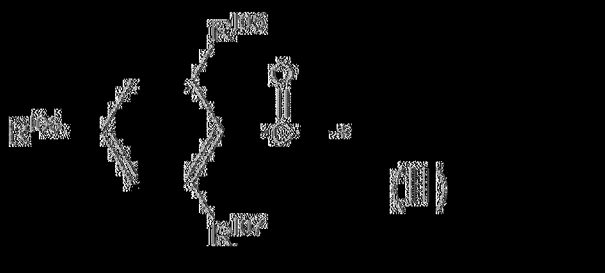
基4,4'-二胺基二苯甲酮（米其勒酮（Michler's ketone））等N,N'-四烷基4,4'-二胺基二苯甲酮，2-羥基2-甲基胺基-1-（4-嗎啉基苯基）-丁酮-1,2-甲基-1-[4-（甲硫基）苯基]-2-嗎啉基丙酮-1等芳香族酮、烷基蒽醌等與芳香環縮環而形成之醌類、安息香烷基醚等安息香醚化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、二苯基乙醇酮等二苯基衍生物等。又，亦能夠使用下述式（I）所表示之化合物。

[0320] [化學式38]



[0321] 式（I）中，R^{100}為碳數1～20的烷基、藉由1個以上的氧原子而中斷之碳數2～20的烷基、碳數1～12的烷氧基或苯基或碳數1～20的烷基、碳數1～12的烷氧基、鹵素原子、環己基、環戊基、碳數2～12的烯基、經藉由1個以上的氧原子而中斷之碳數2～18的烷基及碳數1～4的烷基中的至少1個取代的苯基或聯苯基，R^{101}為式（II）所表示之基團或為與R^{100}相同的基團，R^{102}～R^{104}分別獨立地為碳數1～12的烷基、碳數1～12的烷氧基或鹵素原子。

[0322] [化學式39]



[0323] 式中，R^{105}～R^{107}與上述式（I）的R^{102}～R^{104}相同。

【0324】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0325】 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。藉由使用該種光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可以獲得良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性降低而在溶劑等中的溶解性提高，變得難以經時析出，從而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，可以舉出日本特表 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 段中所記載之肟化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中所記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中所記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中所記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中所記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中所記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中所記載之肟酯光起始劑等，並將該內容編入本說明書中。

【0326】 在包含光聚合起始劑之情況下，其含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為 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%，更進一步較佳為 1.0～10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。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。

再者，光聚合起始劑有時亦作為熱聚合起始劑而發揮功能，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之交聯。

【0327】 〔敏化劑〕

樹脂組成物可以包括敏化劑。敏化劑吸收特定的活性放射線而成為電子激勵狀態。成為電子激勵狀態之敏化劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸，從而產生電子轉移、能量轉移、發熱等作用。藉此，熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑引起化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

作為能夠使用的敏化劑，能夠使用二苯甲酮系、米其勒酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、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、□山□星系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系等化合物。

作為敏化劑，例如可以舉出米其勒酮、4,4’-雙（二乙胺基）二苯甲酮、2,5-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環戊烷、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）環己酮、2,6-雙（4’-二乙胺基亞苄基）-4-甲基環己酮、4,4’-雙（二甲基胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙胺基）查耳酮、對二甲基胺基苯亞烯丙基二氫茚酮、對二甲基胺基亞苄基二氫茚酮、2-（對二甲基胺基苯基亞聯苯基）-苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯基亞乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯基亞乙烯基）異萘并噻唑、1,3-雙（4’-二甲基胺基亞苄基）丙酮、1,3-雙（4’-二乙胺基亞苄基）丙酮、3,3’-羰基-雙（7-二乙胺基香豆素）、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、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-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素（7-（二乙胺基）香豆素-3-羧酸乙酯）、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-嗎啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-（對二甲基胺基苯乙烯基）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、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。

又，可以使用其他敏化色素。

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

【0328】 在樹脂組成物包含敏化劑之情況下，敏化劑的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 0.01～20 質量%為較佳，0.1～15 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳。敏化劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

【0329】 〔鏈轉移劑〕

本發明之樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。關於鏈轉移劑，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，例如可以使用在分子內具有 -S-S-、$-SO_2-S-$、-N-O-、SH、PH、SiH 及 GeH 之化合物群組、具有用於 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成鏈轉移聚合）聚合之硫羰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（Xanthate）化合物等。該等對低活性自由基供給氫而生成自由基或者在被氧化之後可以藉由去質子來生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0330】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0331】 在本發明之樹脂組成物具有鏈轉移劑之情況下，鏈轉移劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分 100 質量份為 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。鏈轉移劑可以為僅 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。

【0332】 ＜熱聚合起始劑＞

本發明之樹脂組成物包含熱聚合起始劑亦較佳。

尤其，藉由使第 2 樹脂組成物包含熱聚合起始劑，例如在上述第 2 前加熱步驟或上述第 2 後加熱步驟中，能夠促進聚合性化合物的聚合。

作為熱聚合起始劑，能夠依據聚合性化合物的種類來選擇，但是熱自由基聚合起始劑為較佳。熱自由基聚合起始劑為藉由熱的能量而產生自由基並開始或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。

又，有時上述光聚合起始劑亦具有藉由熱而開始聚合之功能，有時能夠作為熱聚合起始劑而添加。

【0333】 作為熱聚合起始劑，可以舉出公知的偶氮系化合物、公知的過氧化物系化合物等。作為偶氮系化合物，可以舉出偶氮雙系化合物。偶氮系化合物可以為具有氰基之化合物，亦可以為不具有氰基的化合物。作

為過氧化物系化合物，可以舉出酮過氧化物、過氧化縮醛（Peroxy acetal）、氫過氧化物、二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化二碳酸酯、過氧化酯等。

作為熱聚合起始劑，亦能夠使用市售品，可以舉出 FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製的 V-40、V-601、VF-096、NOF CORPORATION 製的 PERHEXYL O、PERHEXYL D、PERHEXYL I、PERHEXA 25O、PERHEXA 25Z、PERCUMYL D、PERCUMYL D-40、PERCUMYL D-40 MB、PERCUMYL H、PERCUMYL P、PERCUMYL ND 等。

又，作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可以舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074～0118 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0334】 作為樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）中之熱聚合起始劑的含量，相對於第 2 樹脂組成物的總固體成分為 0.05 質量%以上且 10 質量%以下為較佳，0.1 質量%以上且 10 質量%以下為更佳，0.1 質量%以上且 5 質量%以下為進一步較佳，0.5 質量%以上且 3 質量%以下為特佳。

樹脂組成物（尤其，第 2 樹脂組成物）可以單獨包含 1 種熱聚合起始劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0335】 〔光酸產生劑〕

本發明之樹脂組成物包含光酸產生劑為較佳。

光酸產生劑表示藉由 200nm～900nm 的光照射而產生布忍斯特酸及路易斯酸中的至少一者之化合物。所照射之光較佳為波長 300nm～450nm 的

光，更佳為 330nm～420nm 的光。在單獨使用光酸產生劑或與敏化劑的同時使用時，能夠藉由感光而產生酸的光酸產生劑為較佳。

作為所產生之酸的例子，可以較佳地舉出鹵化氫、羧酸、磺酸、亞磺酸、硫代亞磺酸、磷酸、磷酸單酯、磷酸二酯、硼衍生物、磷衍生物、銻衍生物、過氧化鹵素、磺酸醯胺等。

【0336】 作為本發明之樹脂組成物中所使用之光酸產生劑，例如可以舉出醌二疊氮化合物、肟磺酸鹽化合物、有機鹵化化合物、有機硼酸鹽化合物、二磺酸化合物、鎓鹽化合物等。

從靈敏度、保存穩定性的觀點考慮，有機鹵素化合物、肟磺酸鹽化合物、鎓鹽化合物為較佳，從所形成之膜的機械特性等之觀點考慮，肟酯為較佳。

【0337】 作為醌二疊氮化合物，可以舉出醌二疊氮的磺酸酯鍵於 1 價或多元的羥基化合物而獲得者，醌二疊氮的磺酸磺醯胺鍵於 1 價或多元的胺化合物而獲得者，醌二疊氮的磺酸酯鍵和/或磺醯胺鍵於聚羥基聚胺化合物而獲得者等。該等聚羥基化合物、聚胺基化合物、聚羥基聚胺基化合物的所有官能基可以未經醌二疊氮取代，但是進行平均而官能基整體的 40 莫耳%以上經醌二疊氮取代為較佳。藉由含有該種醌二疊氮化合物，能夠獲得對作為通常的紫外線之水銀燈的 i 射線（波長 365nm）、h 射線（波長 405nm）、g 射線（波長 436nm）進行感光之樹脂組成物。

【0338】 作為羥基化合物，具體而言，可以舉出酚、三羥基二苯甲酮、4 甲氧基苯酚、異丙醇、辛醇、第三丁醇、環己醇、萘酚、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-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、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羥甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（以上為產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上為產品名稱，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）、2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚、萘酚、四羥基二苯甲酮、沒食子酸甲基酯、雙酚A、雙酚 E、亞甲基雙酚、BisP-AP（產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、酚醛清漆樹脂等，但是並不限定於該等。

【0339】 作為胺基化合物，具體而言，可以舉出苯胺、甲基苯胺、二乙胺、丁胺、1,4-伸苯基二胺、1,3-伸苯基二胺、4,4’-二胺基二苯醚、4,4’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基二苯基碸、4,4’-二胺基二苯醚等，但是並不限定於該等。

【0340】 又，作為聚羥基聚胺基化合物，具體而言，可以舉出 2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、3,3’-二羥基聯苯胺等，但是並不限定於該等。

【0341】 在該等之中，包含酚化合物及與 4-萘醌二疊氮磺醯基的酯作為醌二疊氮化合物為較佳。藉此，能夠獲得對 i 射線曝光之更高的靈敏度

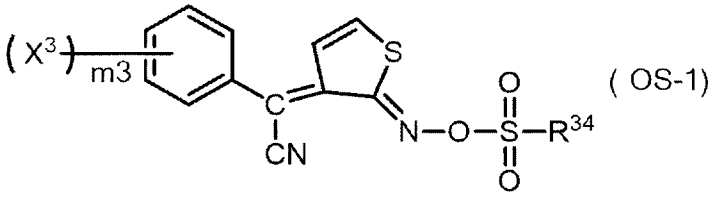
和更高的解析度。

【0342】 本發明之樹脂組成物中所使用之醌二疊氮化合物的含量相對於樹脂 100 質量份為 1～50 質量份為較佳，10～40 質量份為更佳。藉由將醌二疊氮化合物的含量設在該範圍內，可以獲得曝光部和未曝光部的對比度，從而能夠實現更高靈敏度化，因此為較佳。進而，可以依據需要添加敏化劑等。

【0343】 光酸產生劑為包含肟磺酸鹽基之化合物(以下，亦簡稱為“肟磺酸鹽化合物”）為較佳。

肟磺酸鹽化合物只要具有肟磺酸鹽基，則並無特別限制，但是下述式（OS-1）、後述式（OS-103）、式（OS-104）或式（OS-105）所表示之肟磺酸鹽化合物為較佳。

【0344】 [化學式 40]



【0345】 式（OS-1）中，X^3 表示烷基、烷氧基或鹵素原子。在存在複數個 X^3 之情況下，分別可以相同，亦可以不同。上述 X^3 中之烷基及烷氧基可以具有取代基。作為上述 X^3 中之烷基，碳數 1～4 的直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳。作為上述 X^3 中之烷氧基，碳數 1～4 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基為較佳。作為上述 X^3 中之鹵素原子，氯原子或氟原子為較佳。

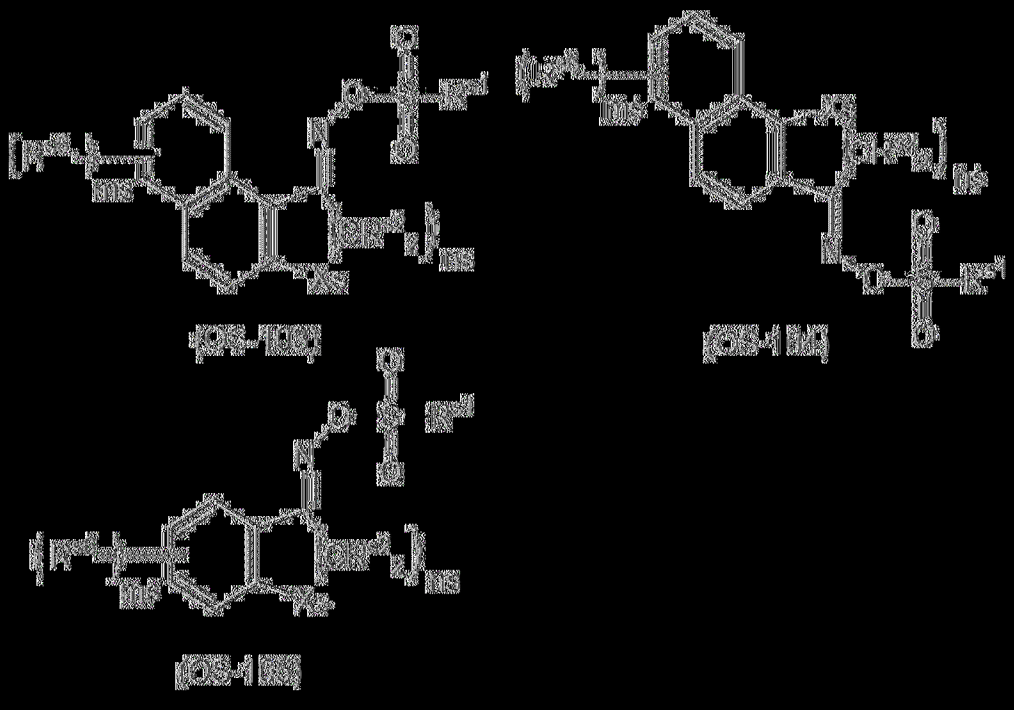
式（OS-1）中，m3 表示 0～3 的整數，0 或 1 為較佳。在 m3 為 2 或 3 時，複數個 X^3 可以相同亦可以不同。

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

〔0346〕　式（OS-1）中，m3為3，X^3為甲基，X^3的取代位置為鄰位，R^{34}為碳數1～10的直鏈狀烷基、7,7-二甲基-2-氧代降莰基甲基或對甲苯基的化合物為特佳。

〔0347〕　作為式（OS-1）所表示之肟磺酸鹽化合物的具體例，可以例示日本特開2011-209692號公報的0064～0068段、日本特開2015-194674號公報的0158～0167段中所記載之以下化合物，並將該等內容編入本說明書中。

〔0348〕　[化學式41]



【0349】 式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s1} 表示烷基、芳基或雜芳基，有時存在複數個之 R^{s2} 分別獨立地表示氫原子、烷基、芳基或鹵素原子，有時存在複數個之 R^{s6} 分別獨立地表示鹵素原子、烷基、烷氧基、磺酸基、胺基磺醯基或烷氧基磺醯基，Xs 表示 O 或 S，ns 表示 1 或 2，ms 表示 0～6 的整數。

式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s1} 所表示之烷基（碳數 1～30 為較佳）、芳基（碳數 6～30 為較佳）或雜芳基（碳數 4～30 為較佳）在可以獲得本發明的效果之範圍內可以具有公知的取代基。

【0350】 式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s2} 為氫原子、烷基（碳數 1～12 為較佳）或芳基（碳數 6～30 為較佳）為較佳，氫原子或烷基為更佳。在化合物中有時存在 2 個以上之 R^{s2} 中，1 個或 2 個為烷基、芳基或鹵素原子為較佳，1 個為烷基、芳基或鹵素原子為更佳，1 個為烷基且其餘為氫原子為特佳。R^{s2} 所表示之烷基或芳基在可以獲得本發明的效果之範圍內可以具有公知的取代基。

式（OS-103）、式（OS-104）或式（OS-105）中，Xs 表示 O 或 S，O 為較佳。上述式（OS-103）～（OS-105）中，包含 Xs 作為環員之環為 5 員環或 6 員環。

【0351】 式（OS-103）～式（OS-105）中，ns 表示 1 或 2，在 Xs 為 O 之情況下，ns 為 1 為較佳，並且在 Xs 為 S 之情況下，ns 為 2 為較佳。

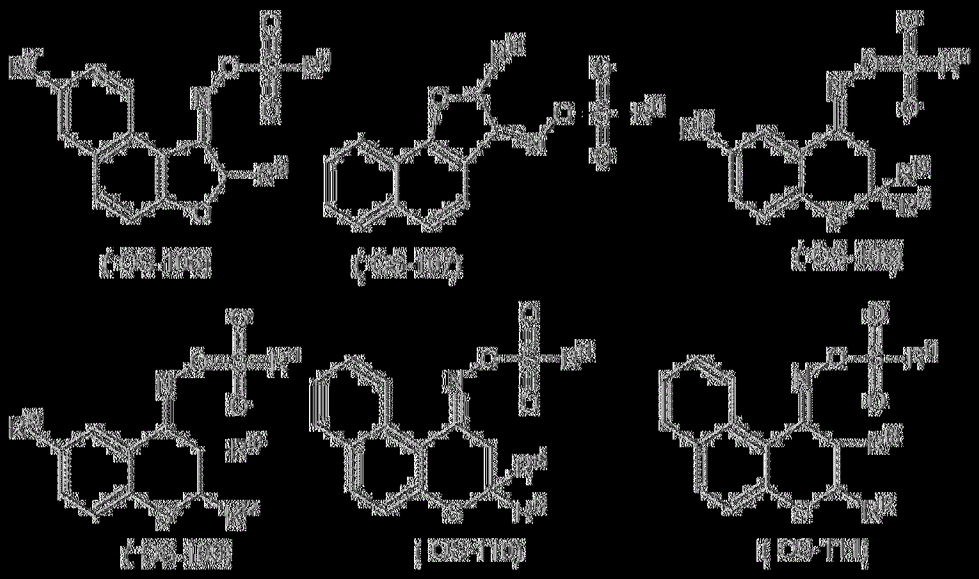
式（OS-103）～式（OS-105）中，R^{s6} 所表示之烷基（碳數 1～30 為較佳）及烷氧基（碳數 1～30 為較佳）可以具有取代基。

式（OS-103）～式（OS-105）中，ms 表示 0～6 的整數，0～2 的整數

為較佳，0或1為更佳，0為特佳。

[0352] 又，上述式(OS-103)所表示之化合物為下述式(OS-106)、式（OS-110）或式（OS-111）所表示之化合物為特佳，上述式（OS-104）所表示之化合物為下述式（OS-107）所表示之化合物為特佳，上述式（OS-105）所表示之化合物為下述式（OS-108）或式（OS-109）所表示之化合物為特佳。

[化學式42]



[0353] 式（OS-106）～式（OS-111）中，R^{17}表示烷基、芳基或雜芳基，$R^{17'}$表示氫原子或溴原子，R^{18}表示氫原子、碳數1～8的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氰苯基，R^{19}表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基，R^{20}表示氫原子或甲基。

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

[0354] 式（OS-106）～式（OS-111）中，R^{18}表示氫原子、碳數1～8的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氰

苯基，碳數 1～8 的烷基、鹵素原子或苯基為較佳，碳數 1～8 的烷基為更佳，碳數 1～6 的烷基為進一步較佳，甲基為特佳。

[0355] 式（OS-106）～式（OS-111）中，R^{19}表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基，氫原子為較佳。

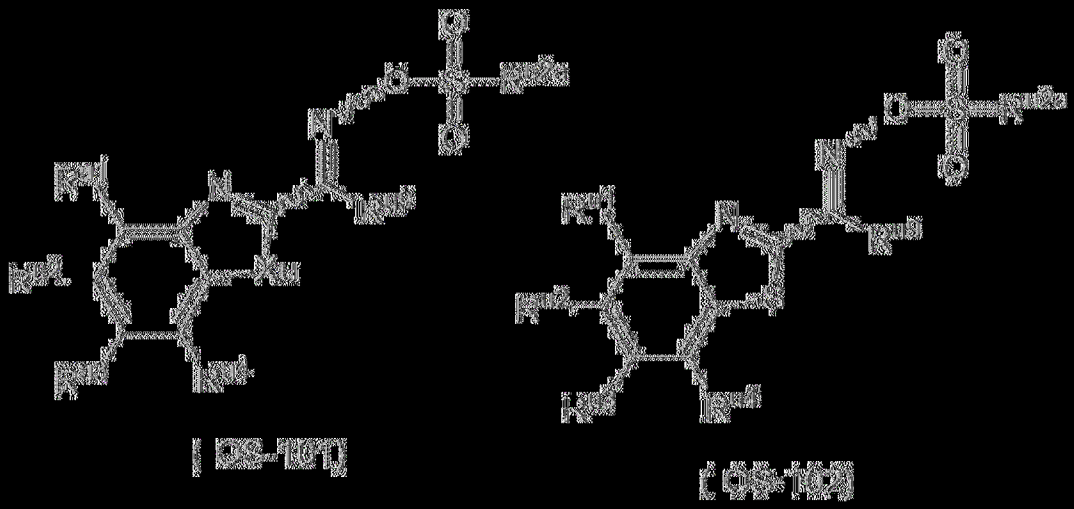
R^{20}表示氫原子或甲基，氫原子為較佳。

又，在上述肟磺酸鹽化合物中，關於肟的立體結構（E，Z），可以為其中任一者，亦可以為混合物。

作為上述式（OS-103）～式（OS-105）所表示之肟磺酸鹽化合物的具體例，可以例示日本特開 2011-209692 號公報的 0088～0095 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0168～0194 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。

[0356] 作為包含至少 1 個肟磺酸鹽基之肟磺酸鹽化合物的較佳的其他態樣，可以舉出下述式（OS-101）、式（OS-102）所表示之化合物。

[0357] [化學式 43]



[式（OS-101）] [式（OS-102）]

[0358] 式（OS-101）或式（OS-102）中，R^{101}表示氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧羰基、醯基、胺甲醯基、胺磺醯基、磺基、氰基、芳

基或雜芳基。R^{u9} 為氰基或芳基之態樣為更佳，R^{u9} 為氰基、苯基或萘基之態樣為進一步較佳。

式（OS-101）或式（OS-102）中，R^{u2a} 表示烷基或芳基。

式（OS-101）或式（OS-102）中，Xu 表示-O-、-S-、-NH-、-NR^{u5}-、-CH_2-、-$CR^{u6}H$-或 $CR^{u6}R^{u7}$-，R^{u5}～R^{u7} 分別獨立地表示烷基或芳基。

【0359】 式（OS-101）或式（OS-102）中，R^{u1}～R^{u4} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、胺基、烷氧羰基、烷基羰基、芳基羰基、醯胺基、磺基、氰基或芳基。R^{u1}～R^{u4} 中的 2 個分別可以相互鍵結而形成環。此時，環可以進行縮環而與苯環一同形成縮合環。作為 R^{u1}～R^{u4}，氫原子、鹵素原子或烷基為較佳，並且 R^{u1}～R^{u4} 中的至少 2 個相互鍵結而形成芳基之態樣亦較佳。其中，R^{u1}～R^{u4} 均為氫原子之態樣為較佳。上述取代基均還可以具有取代基。

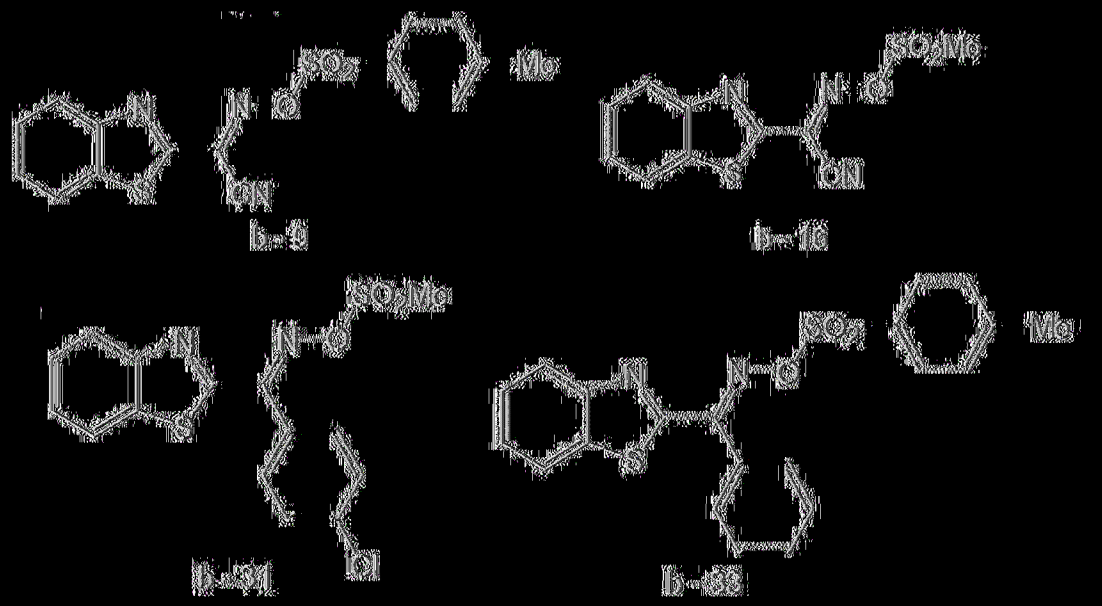
【0360】 上述式（OS-101）所表示之化合物為式（OS-102）所表示之化合物為更佳。

又，在上述肟磺酸鹽化合物中，關於肟或苯并噻唑環的立體結構（E，Z 等），分別可以為其中任一者，亦可以為混合物。

作為式（OS-101）所表示之化合物的具體例，可以例示日本特開 2011-209692 號公報的 0102～0106 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0195～0207 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。

在上述化合物之中，下述 b-9、b-16、b-31、b-33 為較佳。

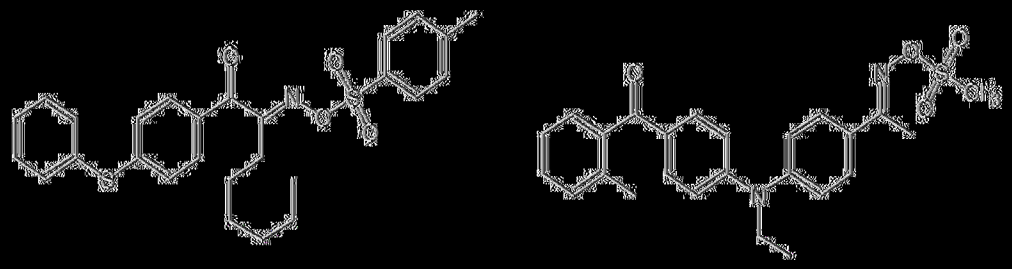
[化學式 44]



作為市售品，可以舉出 WPAG-336（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、WPAG-443（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、MBZ-101（Midori Kagaku Co.,Ltd.製）等。

[0361] 又，亦可以舉出下述結構式所表示之化合物作為較佳例。

[化學式 45]



[0362] 作為有機鹵化化合物，具體而言，可以舉出若林等“Bull Chem.Soc Japan”42、2924（1969）、美國專利第 3，905，815 號說明書、日本特公昭 46-4605 號、日本特開昭 48-36281 號公報、日本特開昭 55-32070 號公報、日本特開昭 60-239736 號公報、日本特開昭 61-169835 號公報、日本特開昭 61-169837 號公報、日本特開昭 62-58241 號公報、日本特開昭 62-212401 號公報、日本特開昭 63-70243 號公報、日本特開昭 63-298339 號公

報、M.P.Hutt“Jurnal of Heterocyclic Chemistry”1（No3），（1970）等中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。尤其，可以舉出經三鹵甲基取代之噁唑化合物：S-三哄化合物作為較佳例。

更佳地，可以舉出至少 1 個單、二或三鹵素取代甲基與 s-三哄環鍵結而成之 s-三哄衍生物，具體而言，例如可以舉出 2,4,6-三（單氯甲基）-s-三哄、2,4,6-三（二氯甲基）-s-三哄、2,4,6-三（三氯甲基）-s-三哄、2-甲基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-正丙基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（α,α,β-三氯乙基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苯基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對甲氧基苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（3,4-環氧苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對氯苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-〔1-（對甲氧基苯基）-2,4-丁二烯基〕-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苯乙烯基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對甲氧基苯乙烯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對異丙氧基苯乙烯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（對甲苯基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-（4-萘氧基萘基）-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苯硫基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2-苄硫基-4,6-雙（三氯甲基）-s-三哄、2,4,6-三（二溴甲基）-s-三哄、2,4,6-三（三溴甲基）-s-三哄、2-甲基-4,6-雙（三溴甲基）-s-三哄、2-甲氧基-4,6-雙（三溴甲基）-s-三哄等。

【0363】 作為有機硼酸鹽化合物，例如可以舉出日本特開昭 62-143044 號公報、日本特開昭 62-150242 號公報、日本特開平 9-188685 號公報、日本特開平 9-188686 號公報、日本特開平 9-188710 號公報、日本特開 2000-131837 號公報、日本特開 2002-107916 號公報、日本專利第 2764769 號

公報、日本特開 2002-116539 號公報等及 Kunz，Martin“Rad Tech'98.Proceeding April 19-22，1998，Chicago”等中所記載之有機硼酸鹽、日本特開平 6-157623 號公報、日本特開平 6-175564 號公報、日本特開平 6-175561 號公報中所記載的有機硼銃錯合物或有機硼氧代銃錯合物、日本特開平 6-175554 號公報、日本特開平 6-175553 號公報中所記載的有機硼鏻錯合物、日本特開平 9-188710 號公報中所記載的有機硼鏻錯合物、日本特開平 6-348011 號公報、日本特開平 7-128785 號公報、日本特開平 7-140589 號公報、日本特開平 7-306527 號公報、日本特開平 7-292014 號公報等有機硼過渡金屬配位錯合物等作為具體例，並將該等內容編入本說明書中。

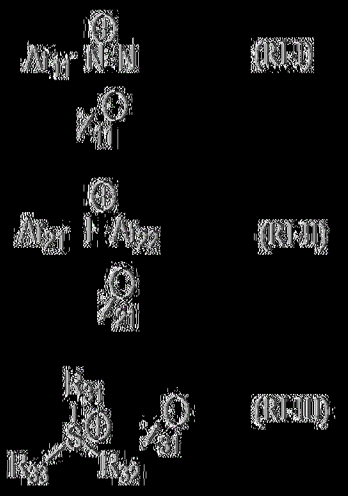
【0364】 作為二碸化合物，可以舉出日本特開昭 61-166544 號公報、日本專利申請 2001-132318 公報等中所記載之化合物及重氮二碸化合物。

【0365】 作為上述鎓鹽化合物，例如可以舉出 S.I.Schlesinger，Photogr.Sci.Eng.，18，387（1974）、T.S.Bal et al，Polymer，21,423（1980）中所記載的重氮鹽、美國專利第 4,069,055 號說明書、日本特開平 4-365049 號公報等中所記載的銨鹽、美國專利第 4,069,055 號、美國專利第 4,069,056 號的各說明書中所記載的鏻鹽、歐洲專利第 104,143 號、美國專利第 339,049 號、美國專利第 410,201 號的各說明書、日本特開平 2-150848 號、日本特開平 2-296514 號公報中所記載的鏻鹽、歐洲專利第 370,693 號、歐洲專利第 390,214 號、歐洲專利第 233,567 號、歐洲專利第 297,443 號、歐洲專利第 297,442 號、美國專利第 4,933,377 號、美國專利第 161,811 號、美國專利第 410,201 號、美國專利第 339,049 號、美國專利第 4,760,013 號、美國專利第 4,734,444 號、美國專利第 2,833,827 號、德國專利第 2,904,626 號、

德國專利第 3,604,580 號、德國專利第 3,604,581 號的各說明書中所記載的銨鹽、J.V.Crivello et al，Macromolecules，10（6），1307（1977）、J.V.Crivello et al，J.Polymer Sci.，Polymer Chem.Ed.，17，1047（1979）中所記載的鋶鹽、C.S.Wen et al，Tch，Proc.Conf.Rad.Curing ASIA，p478 Tokyo，Oct（1988）中所記載的鋶鹽、吡啶鎓鹽等鎓鹽等，並將該等內容編入本說明書中。

[0366] 作為鎓鹽，可以舉出下述通式（RI-I）～（RI-III）所表示之鎓鹽。

[化學式 46]



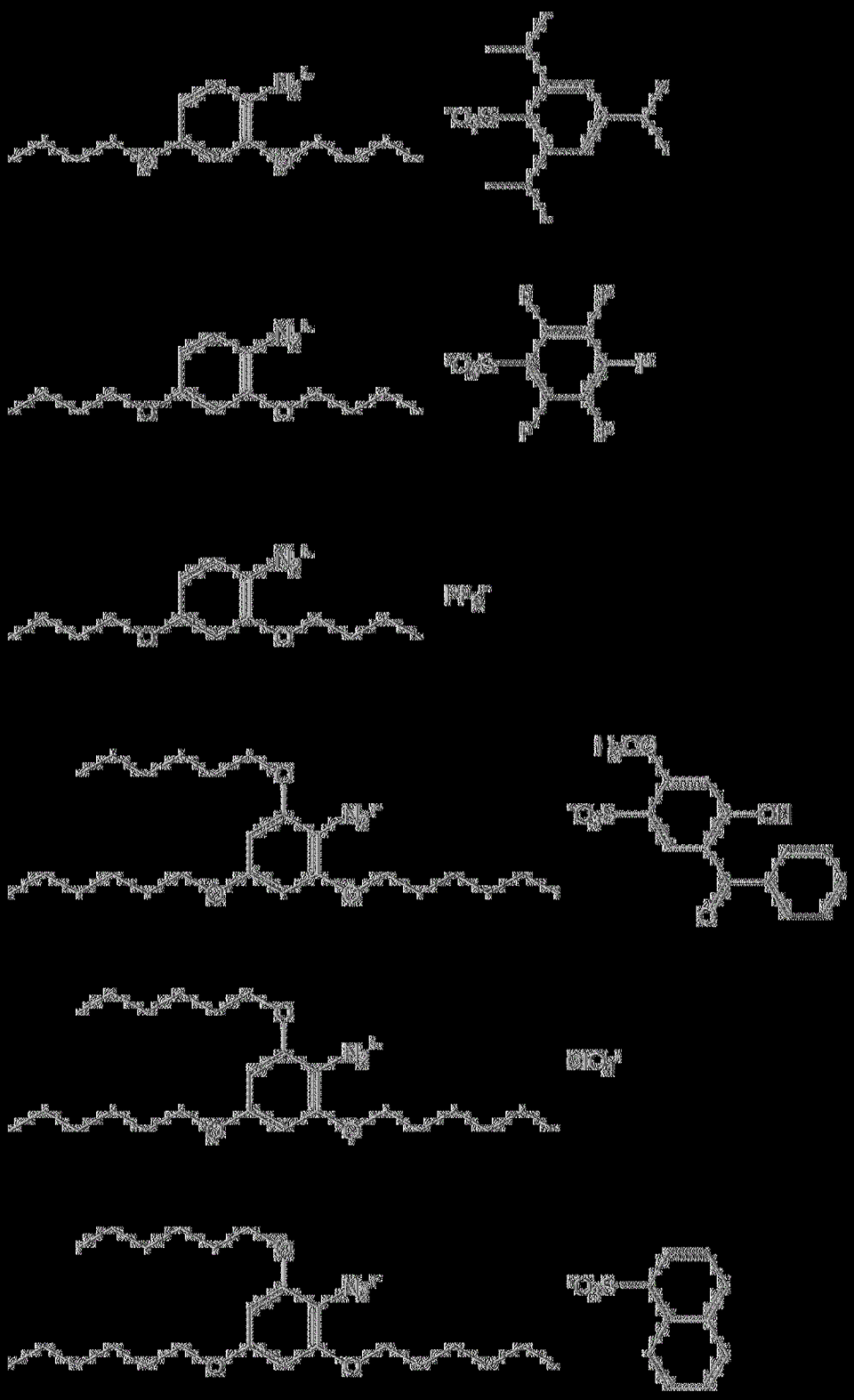
式（RI-I）中，Ar_{11} 表示可以具有 1～6 個取代基之碳數 20 以下的芳基，作為較佳的取代基，可以舉出碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的烯基、碳數 2～12 的炔基、碳數 6～12 的芳基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1～12 的烷基胺基、碳數 2～12 的二烷基胺基、烷基的碳數為 1～12 的烷基醯胺基或芳基的碳數為 6～20 的芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、硫醚基、碳數 1～12 的硫代烷基、碳數 1～12 的硫代芳基。Z_{11}^- 表示 1 價的陰離子，其為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離

子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性的方面考慮，過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子為較佳。式（RI-II）中，Ar_{21}、Ar_{22} 各自獨立地表示可以具有 1～6 個取代基的碳數 1～20 的芳基，作為較佳的取代基，可以舉出碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的烯基、碳數 2～12 的炔基、碳數 1～12 的芳基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1～12 的單烷基胺基、烷基的碳數分別獨立地為 1～12 的二烷基胺基、烷基的碳數為 1～12 的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數 1～12 的硫代烷基、碳數 1～12 的硫代芳基。Z_{21}^-表示 1 價的陰離子，其為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性、反應性的方面考慮，過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、羧酸離子為較佳。式（RI-III）中，R_{31}、R_{32}、R_{33} 各自獨立地表示可以具有 1～6 個取代基之碳數 6～20 的芳基或烷基、烯基、炔基，較佳地，從反應性、穩定性的方面考慮，芳基為較佳。作為較佳的取代基，可以舉出碳數 1～12 的烷基、碳數 2～12 的烯基、碳數 2～12 的炔基、碳數 1～12 的芳基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的芳氧基、鹵素原子、碳數 1～12 的單烷基胺基、烷基的碳數為 1～12 的二烷基胺基、烷基的碳數為 1～12 的烷基醯胺基或芳基醯胺基、羰基、羧基、氰基、磺醯基、碳數 1～12 的硫代烷基、碳數 1～12 的硫代芳基。Z_{31}^-表示 1 價的陰離子，其為鹵素離子、過氯酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、亞磺酸離子、硫代磺酸離子、硫酸離子，從穩定性、反應性的方面考慮，過氯

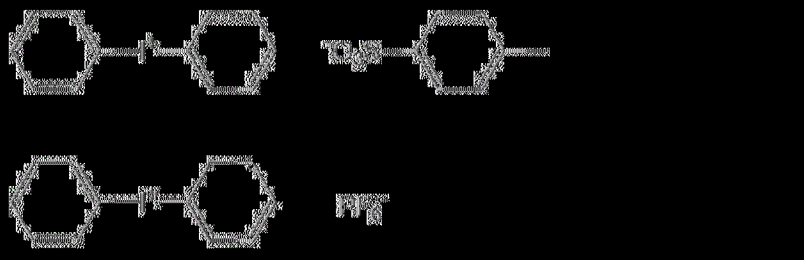
酸離子、六氟磷酸鹽離子、四氟硼酸鹽離子、磺酸離子、雙磺酸離子、羧酸離子為較佳。

[0367] 作為較佳的光酸產生劑的具體例，可以舉出以下者。

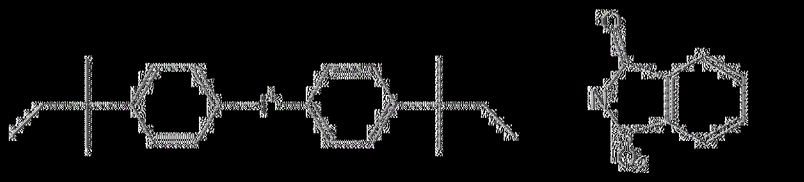
[化學式47]

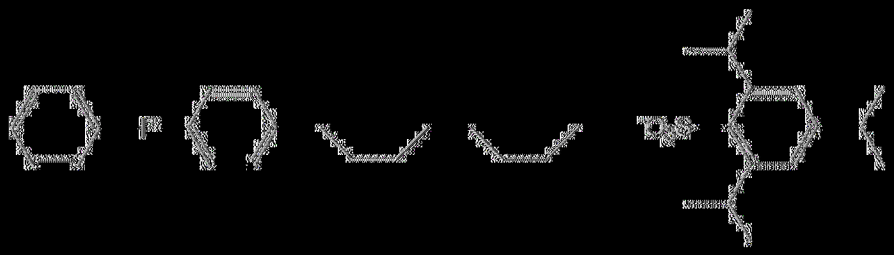


[化學式48]



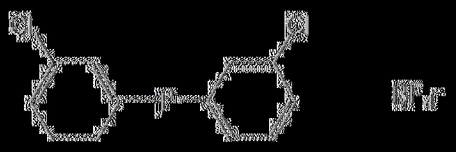
[化學式49]

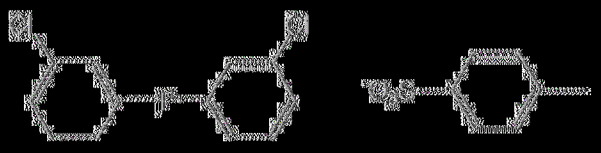






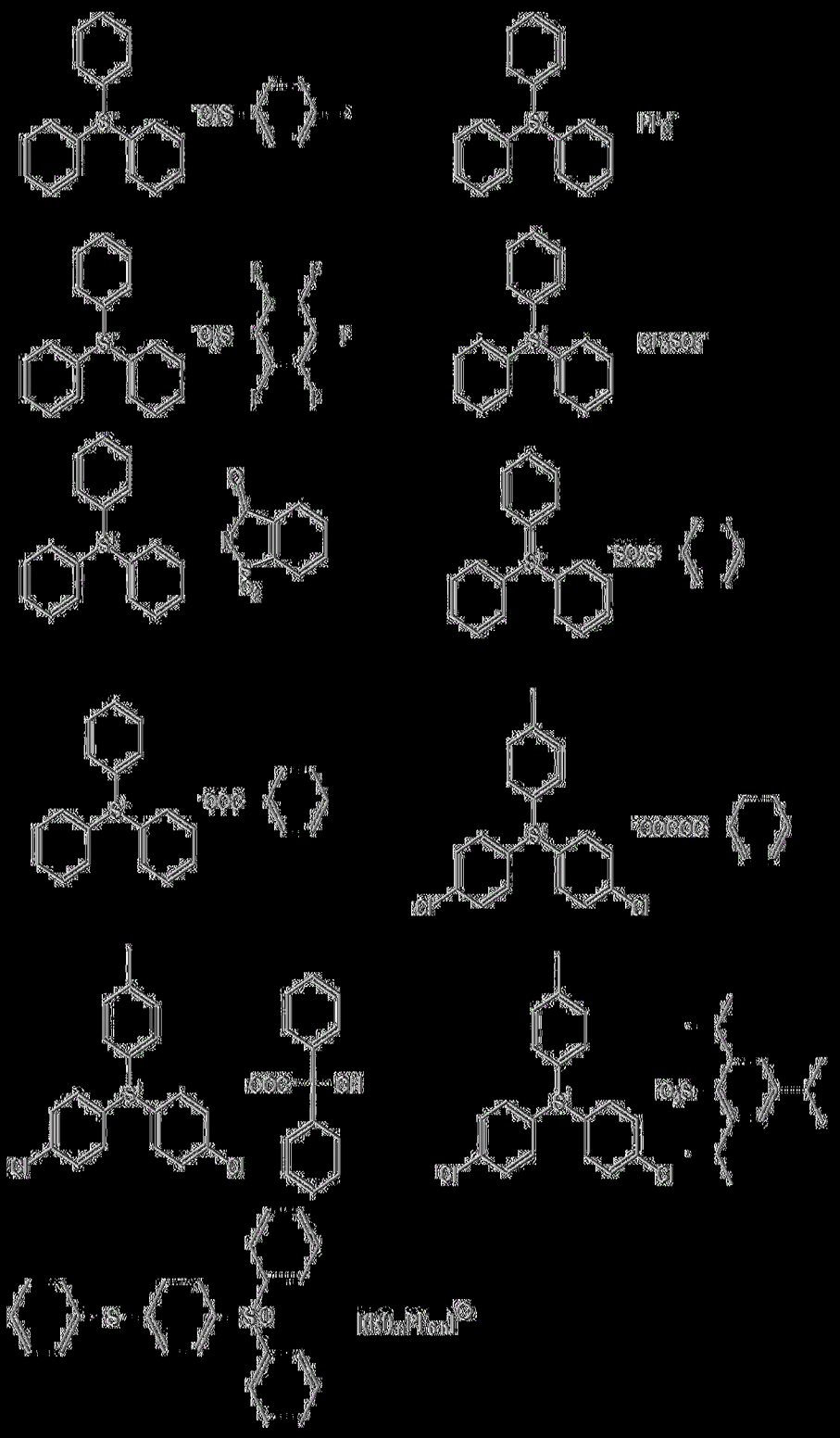








[化學式 50]



上述式中，Rf表示全氟烷基。

[0368] 光酸產生劑相對於樹脂組成物的總固體成分使用0.1～20質量%為較佳，使用0.5～18質量%為更佳，使用0.5～10質量%為進一步較佳，使用0.5～3質量%為更進一步較佳，使用0.5～1.2質量%為又更進一

步較佳。

光酸產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用複數種。在組合使用複數種的情況下，該等合計量在上述範圍內為較佳。

又，為了對所期望的光源賦予感光性，與敏化劑同時使用亦較佳。

【0369】 ＜鹼產生劑＞

本發明之樹脂組成物可以包含鹼產生劑。其中，鹼產生劑為能夠藉由物理或化學作用而產生鹼之化合物。作為對本發明之樹脂組成物來說較佳的鹼產生劑，可以舉出熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

尤其，在樹脂組成物包含環化樹脂的前驅物之情況下，樹脂組成物包含鹼產生劑為較佳。藉由使樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如藉由加熱而能夠促進前驅物的環化反應，成為硬化物的機械特性或耐藥品性良好者，例如作為半導體封裝中所包含之再配線層用層間絕緣膜的性能變得良好。

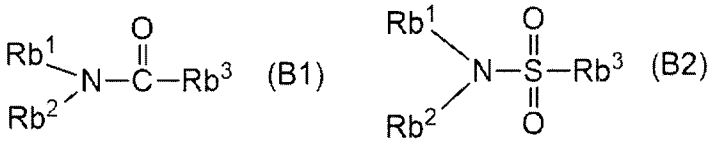
作為鹼產生劑，可以為離子型鹼產生劑，亦可以為非離子型鹼產生劑。作為從鹼產生劑產生之鹼，例如可以舉出二級胺、三級胺。

對本發明之鹼產生劑並無特別限制，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，例如能夠使用胺甲醯基肟化合物、胺甲醯基羥胺化合物、胺甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺基甲酸酯化合物、苄胺基甲酸酯化合物、硝基苄胺基甲酸酯化合物、磺酸醯胺化合物、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的具體的化合物，可以舉出式（B1）、式（B2）

或式（B3）所表示之化合物。

[化學式 51]



【0370】 式（B1）及式（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 分別獨立地為不具有三級胺結構的有機基、鹵素原子或氫原子。其中，Rb^1 及 Rb^2 不會同時成為氫原子。又，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 均不具有羧基。再者，在本說明書中，三級胺結構是指 3 價的氮原子的 3 個鍵結鍵均與烴系碳原子進行共價鍵之結構。因此，在所鍵結之碳原子為形成羰基之碳原子之情況亦即在與氮原子一同形成醯胺基之情況下，並不限於此。

【0371】 式（B1）、式（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 中的至少 1 個包含環狀結構為較佳，至少 2 個包含環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任一個，單環或 2 個單環縮合而成之縮合環為較佳。單環為 5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為更佳。單環為環己烷環及苯環為較佳，環己烷環為更佳。

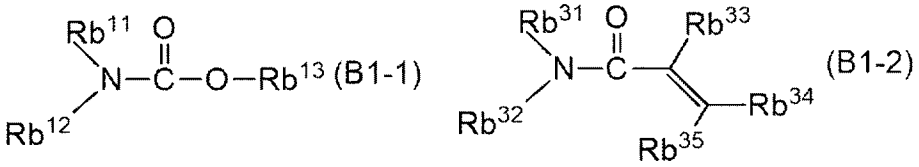
【0372】 更具體而言，Rb^1 及 Rb^2 為氫原子、烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）或芳烷基（碳數 7～25 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）為較佳。該等基團可以在發揮本發明的效果之範圍內具有取代基。Rb^1 與 Rb^2 可以相互鍵結而形成環。作為所形成之環，4～7 員的含氮雜環為較佳。尤其，Rb^1 及 Rb^2 為可以具有取代基之直鏈、支鏈或

環狀的烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）為較佳，可以具有取代基之環烷基（碳數 3～24 為較佳，3～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）為更佳，可以具有取代基之環己基為進一步較佳。

【0373】 作為 Rb^3，可以舉出烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～12 為更佳，2～6 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）、芳烯基（碳數 8～24 為較佳，8～20 為更佳，8～16 為進一步較佳）、烷氧基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳氧基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）或芳烷氧基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）。其中，環烷基（碳數 3～24 為較佳，3～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳烯基、芳烷氧基為較佳。Rb^3 在發揮本發明的效果之範圍內還可以具有取代基。

【0374】 式（B1）所表示之化合物為下述式（B1-1）或下述式（B1-2）所表示之化合物為較佳。

[化學式 52]



【0375】 式中，Rb^{11} 及 Rb^{12} 和 Rb^{31} 及 Rb^{32} 分別與式（B1）中之 Rb^1 及 Rb^2 的含義相同。

Rb^{13} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳

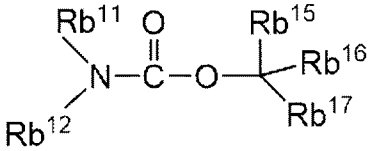
數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），在發揮本發明的效果之範圍內可以具有取代基。其中，Rb^{13} 為芳烷基為較佳。

【0376】 Rb^{33} 及 Rb^{34} 分別獨立地為氫原子、烷基（碳數 1～12 為較佳，1～8 為更佳，1～3 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～12 為較佳，2～8 為更佳，2～3 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～11 為進一步較佳），氫原子為較佳。

【0377】 Rb^{35} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，3～8 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～12 為較佳，2～10 為更佳，3～8 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），芳基為較佳。

【0378】 又，式（B1-1）所表示之化合物為式（B1-1a）所表示之化合物亦較佳。

[化學式 53]



(B1-1a)

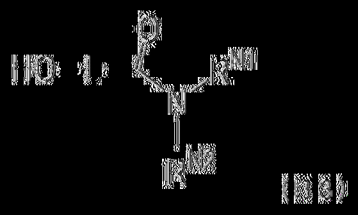
【0379】 Rb^{11} 及 Rb^{12} 與式（B1-1）中之 Rb^{11} 及 Rb^{12} 的含義相同。

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

子或甲基為較佳。

Rb^{17} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，3～8 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～12 為較佳，2～10 為更佳，3～8 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），其中，芳基為較佳。

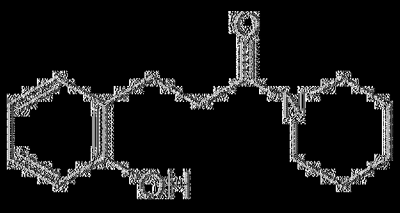
[0380] [化學式 54]



[0381] 在式（B3）中，L 表示烴基，該烴基為在連接相鄰之氧原子和碳原子之連接鏈的路徑上具有飽和烴基之 2 價的烴基，並且連接鏈的路徑上的原子數為 3 個以上。又，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基。

[0382] 在本說明書中，“連接鏈”是指在連接連接對象的 2 個原子或連接原子群組之間之路徑上的原子鏈中以最短（最小原子數）的方式連接該等連接對象者。例如，在下述式所表示之化合物中，L 由伸苯基伸乙基構成，並且具有伸乙基作為飽和烴基，連接鏈由 4 個碳原子構成，連接鏈的路徑上的原子數（亦即，為構成連接鏈之原子的數量，以下，亦稱為“連接鏈長度”或“連接鏈的長度”。）為 4 個。

[化學式 55]

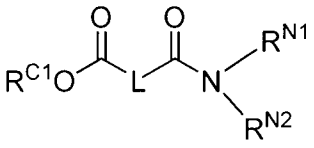


[0383] 式（B3）之 L 中的碳數（亦包含除了連接鏈中的碳原子以

外的碳原子）為 3～24 為較佳。上限為 12 以下為更佳，10 以下為進一步較佳，8 以下為特佳。下限為 4 以上為更佳。從快速進行上述分子內環化反應之觀點考慮，L 的連接鏈長度的上限為 12 以下為較佳，8 以下為更佳，6 以下為進一步較佳，5 以下為特佳。尤其，L 的連接鏈長度為 4 或 5 為較佳，4 為最佳。作為鹼產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以舉出國際公開第 2020/066416 號的 0102～0168 段中所記載的化合物、國際公開第 2018/038002 號的 0143～0177 段中所記載的化合物。

【0384】 又，鹼產生劑包含下述式（N1）所表示之化合物亦較佳。

[化學式 56]



（N1）

【0385】 式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基，R^{C1} 表示氫原子或保護基，L 表示 2 價的連接基。

【0386】 L 為 2 價的連接基，2 價的有機基為較佳。連接基的連接鏈長度為 1 以上為較佳，2 以上為更佳。作為上限，12 以下為較佳，8 以下為更佳，5 以下為進一步較佳。連接鏈長度為在式中的 2 個羰基之間成為最短路程之原子排列中存在之原子的數量。

【0387】 式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳），烴基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，1～10 為進一步較佳）為較佳，具體而言，可以舉出脂肪族烴基（碳數 1～24 為較佳，1～12 為更佳，1～10 為進一步較佳）

或芳香族烴基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳），脂肪族烴基為較佳。若作為 R^{N1} 及 R^{N2} 使用脂肪族烴基，則所產生之鹼的鹼性高，因此為較佳。再者，脂肪族烴基及芳香族烴基可以具有取代基，並且脂肪族烴基及芳香族烴基可以在脂肪族烴鏈中或芳香環中，取代基中具有氧原子。尤其，可以例示脂肪族烴基在烴鏈中具有氧原子之態樣。

【0388】 作為構成 R^{N1} 及 R^{N2} 之脂肪族烴基，可以舉出直鏈或支鏈的鏈狀烷基、環狀烷基、與鏈狀烷基和環狀烷基的組合有關之基團、在鏈中具有氧原子之烷基。直鏈或支鏈的鏈狀烷基為碳數 1～24 者為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳。關於直鏈或支鏈的鏈狀烷基，例如可以舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二烷基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、第三戊基、異己基等。

環狀烷基為碳數 3～12 者為較佳，3～6 為更佳。關於環狀烷基，例如可以舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環辛基等。

與鏈狀烷基和環狀烷基的組合有關之基團為碳數 4～24 者為較佳，4～18 為更佳，4～12 為進一步較佳。關於與鏈狀烷基和環狀烷基的組合有關之基團，例如可以舉出環己基甲基、環己基乙基、環己基丙基、甲基環己基甲基、乙基環己基乙基等。

在鏈中具有氧原子之烷基為碳數 2～12 者為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。在鏈中具有氧原子之烷基可以為鏈狀，亦可以為環狀，並且可以為直鏈，亦可以為支鏈。

其中，從提高後述分解生成鹼的沸點之觀點考慮，R^{N1} 及 R^{N2} 為碳數 5

～12 的烷基為較佳。其中，在重視與金屬（例如銅）的層積層時的密接性之配方中，具有環狀的烷基之基團或碳數 1～8 的烷基為較佳。

【0389】 R^{N1} 及 R^{N2} 可以相互連接而形成環狀結構。在形成環狀結構時，可以在鏈中具有氧原子等。又，R^{N1} 及 R^{N2} 所形成之環狀結構可以為單環，亦可以為縮合環，但是單環為較佳。作為所形成之環狀結構，式（N1）中的含有氮原子之 5 員環或 6 員環為較佳，例如可以舉出吡咯環、咪唑環、吡唑環、吡咯啉環、吡咯啶環、咪唑啶環、吡唑啶環、哌啶環、哌咔環、嗎啉環等，可以較佳地舉出吡咯啉環、吡咯啶環、哌啶環、哌咔環、嗎啉環。

【0390】 R^{C1} 表示氫原子或保護基，氫原子為較佳。

【0391】 作為保護基，藉由酸或鹼的作用進行分解之保護基為較佳，可以較佳地舉出用酸進行分解之保護基。

【0392】 作為保護基的具體例，可以舉出鏈狀或環狀的烷基或在鏈中具有氧原子之鏈狀或環狀的烷基。作為鏈狀或環狀的烷基，可以舉出甲基、乙基、異丙基、第三丁基、環己基等。作為在鏈中具有氧原子之鏈狀的烷基，具體而言，可以舉出烷基氧基烷基，更具體而言，可以舉出甲氧基甲（MOM）基、乙氧基乙（EE）基等。作為在鏈中具有氧原子之環狀的烷基，可以舉出環氧基、環氧丙基、氧環丁烷基、四氫呋喃基、四氫吡喃（THP）基等。

【0393】 作為構成 L 之 2 價的連接基，並無特別規定，但是烴基為較佳，脂肪族烴基為更佳。烴基可以具有取代基，並且亦可以在烴鏈中具有除了碳原子以外的種類的原子。更具體而言，可以在鏈中具有氧原子的 2

價的烴連接基為較佳，可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香族烴基或與可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基和 2 價的芳香族烴基的組合有關之基團為更佳，可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基為進一步較佳。該等基團不具有氧原子為較佳。

2 價的烴連接基為碳數 1～24 者為較佳，2～12 為更佳，2～6 為進一步較佳。2 價的脂肪族烴基為碳數 1～12 者為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。2 價的芳香族烴基為碳數 6～22 者為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。與 2 價的脂肪族烴基和 2 價的芳香族烴基的組合有關之基團（例如，伸芳基烷基）為碳數 7～22 者為較佳，7～18 為更佳，7～10 為進一步較佳。

【0394】 作為連接基 L，具體而言，直鏈或支鏈的鏈狀伸烷基、環狀伸烷基、與鏈狀伸烷基和環狀伸烷基的組合有關之基團、在鏈中具有氧原子之伸烷基、直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基、環狀的伸烯基、伸芳基、伸芳基伸烷基為較佳。

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

環狀伸烷基為碳數 3～12 者為較佳，3～6 為更佳。

與鏈狀伸烷基和環狀伸烷基的組合有關之基團為碳數 4～24 者為較佳，4～12 為更佳，4～6 為進一步較佳。

在鏈中具有氧原子之伸烷基可以為鏈狀，亦可以為環狀，並且可以為直鏈，亦可以為支鏈。在鏈中具有氧原子之伸烷基為碳數 1～12 者為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

【0395】 直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基為碳數 2～12 者為較佳，2～6 為更佳，2～3 為進一步較佳。直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基的 C=C 鍵的數量為 1～10 者為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

環狀的伸烯基為碳數 3～12 者為較佳，3～6 為更佳。環狀的伸烯基的 C=C 鍵的數量為 1～6 為較佳，1～4 為更佳，1～2 為進一步較佳。

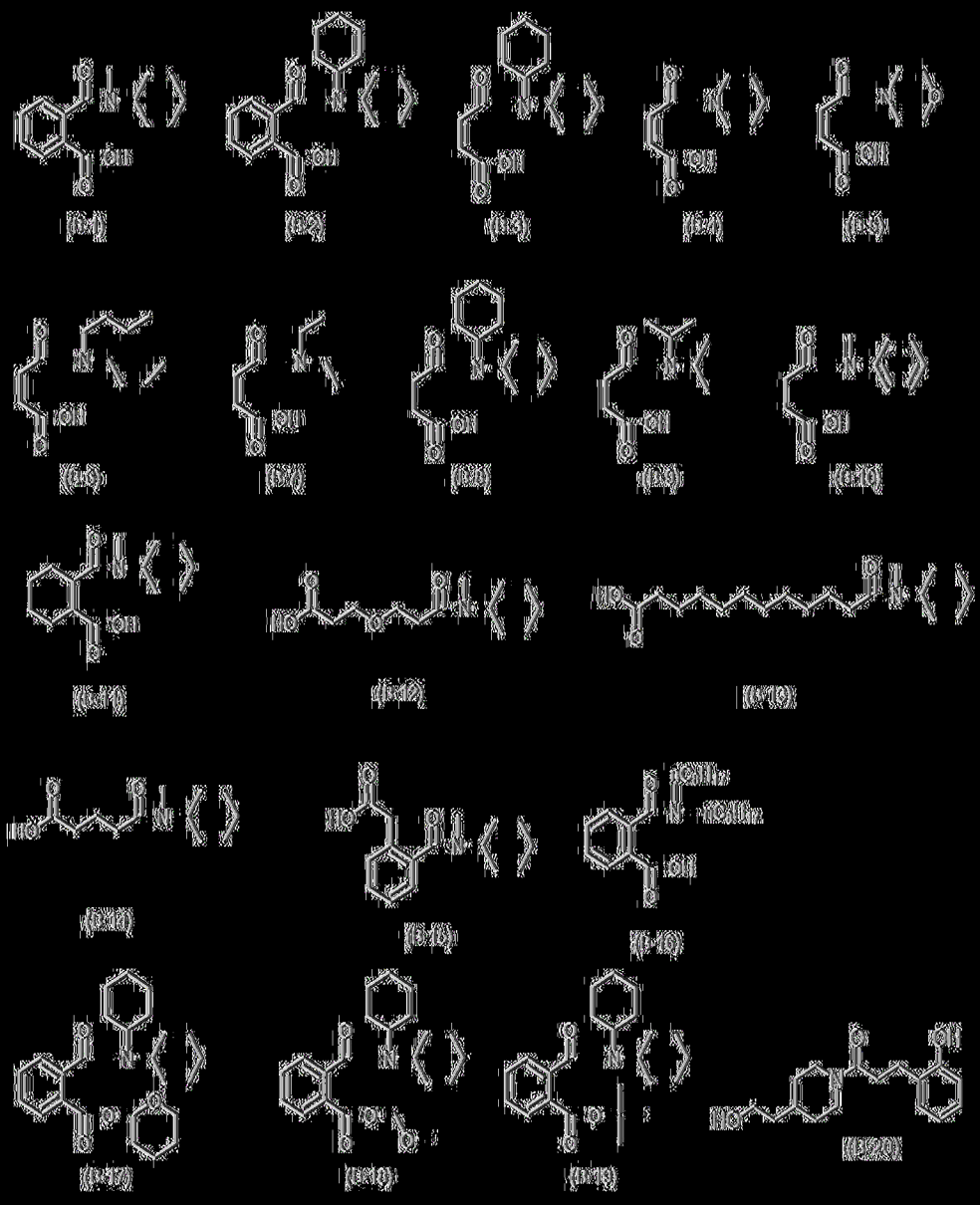
伸芳基為碳數 6～22 者為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。

伸芳基伸烷基為碳數 7～23 者為較佳，7～19 為更佳，7～11 為進一步較佳。

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

【0396】 作為鹼產生劑，可以舉出下述例，但是本發明並不僅由此做限定性解釋。

【0397】 [化學式 57]

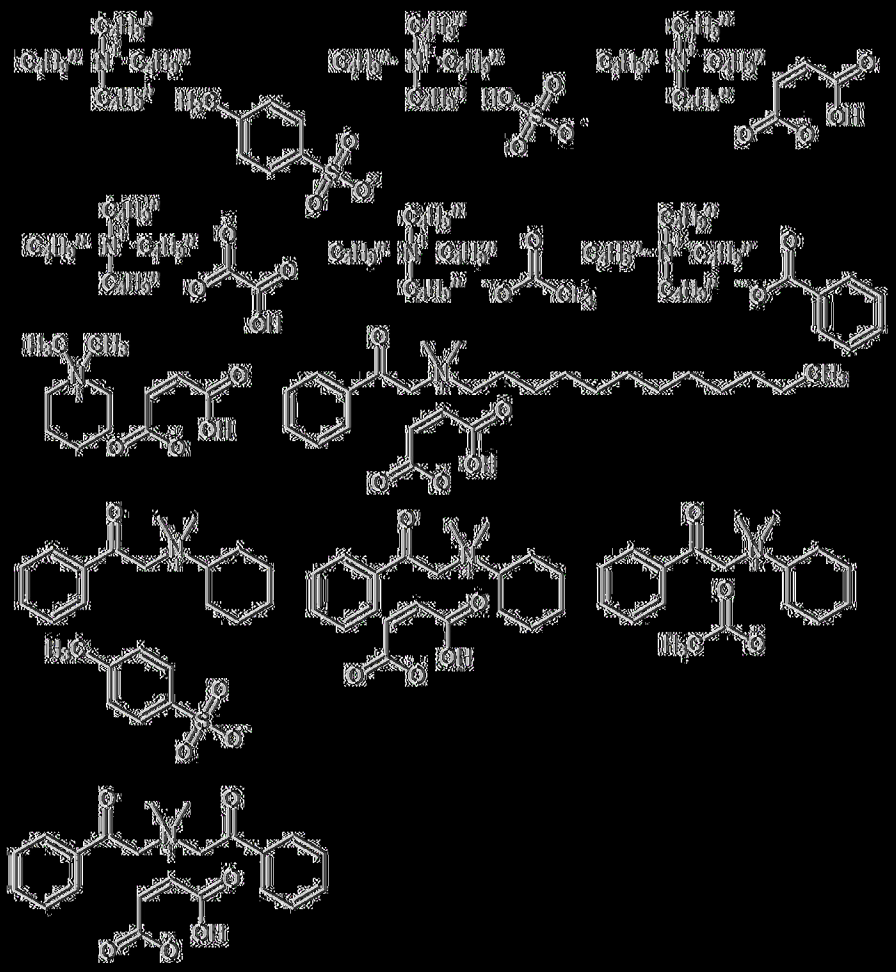


[0398] 非離子型熱酸產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

[0399] 作為離子型酸產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以舉出國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中所記載的化合物。

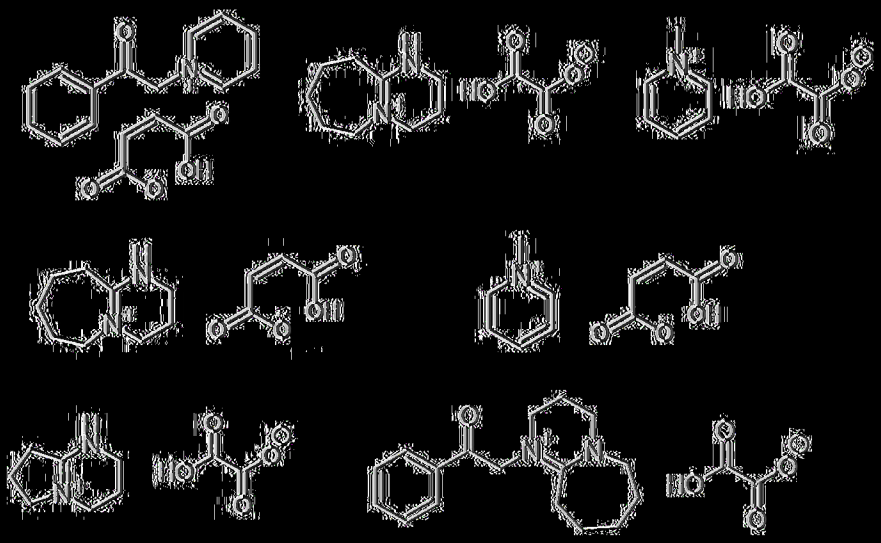
[0400] 作為鹼的具體例，可以舉出以下化合物，但是本發明並不限定於該等。

[化學式 58]



[0401] 作為更佳態樣的具體例，可以舉出以下化合物，但本發明並不限定於該等。

[化學式 59]



[0402] 在本發明之樹脂組成物包含鹼產生劑之情況下，鹼產生劑的

含量相對於本發明之樹脂組成物中的樹脂100質量份為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質量份以下為更進一步較佳，可以為5質量份以下，亦可以為4質量份以下。

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

【0403】 ＜溶劑＞

本發明之樹脂組成物包含溶劑為較佳。

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

【0404】 作為酯類，例如可以舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如，烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-

甲基丙酸乙酯（例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等）、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等作為較佳者。

【0405】 作為醚類，例如可以舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲基醚、丙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作為較佳者。

【0406】 作為酮類，例如可以舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡聚糖酮、二氫葡聚糖酮等作為較佳者。

【0407】 作為環狀烴類，例如可以舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0408】 作為亞碸類，例如可以舉出二甲基亞碸作為較佳者。

【0409】 作為醯胺類，可以舉出 N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-環己酯-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲醯基嗎啉、N-乙醯基嗎啉等作為較佳者。

【0410】 作為脲類，可以舉出 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪

唑啶酮等作為較佳者。

【0411】 作為醇類，可以舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲基醚、丙二醇單丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲基醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單乙二醇單苄醚、乙二醇單乙二醇單苯基醚、甲基苯基甲醇、正戊醇、甲基戊醇及雙丙酮醇等。

【0412】 關於溶劑，從塗佈面性狀的改善等觀點考慮，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0413】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啶酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡聚糖酮、二氫葡聚糖酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。同時使用二甲基亞碸和 γ-丁內酯或同時使用 N-甲基-2-吡咯啶酮和乳酸乙酯為特佳。

【0414】 從塗佈性的觀點考慮，將溶劑的含量設為本發明之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%為更進一步較佳。關於溶劑含量，只要依據塗膜的所期望厚度和塗佈方法進行調節即可。

【0415】 本發明之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。

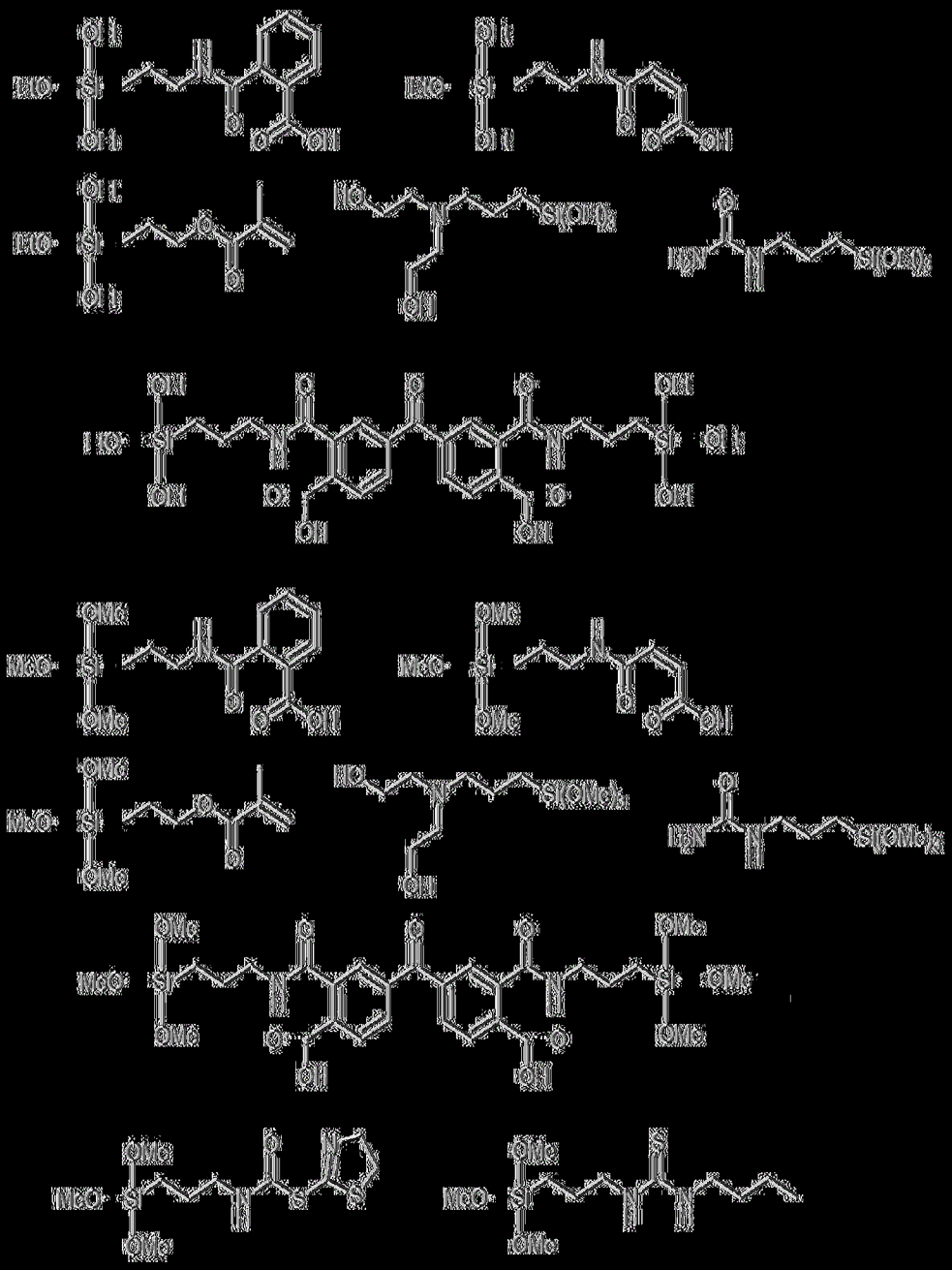
【0416】 ＜金屬接著性改良劑＞

本發明之樹脂組成物包含用於提高與電極或配線等中所使用之金屬材料的接著性之金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可以舉出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之化合物、磷酸衍生物化合物、β 酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0417】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如可以舉出國際公開第 2015/199219 號的 0167 段中所記載的化合物、日本特開 2014-191002 號公報的 0062～0073 段中所記載的化合物、國際公開第 2011/080992 號的 0063～0071 段中所記載的化合物、日本特開 2014-191252 號公報的 0060～0061 段中所記載的化合物、日本特開 2014-041264 號公報的 0045～0052 段中所記載的化合物、國際公開第 2014/097594 號的 0055 段中所記載的化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中所記載，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。

【0418】 [化學式 60]



[0419] 作為其他矽烷偶合劑，例如可以舉出乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙

基）-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-（胺基乙基）-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基甲矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三-（三甲氧基甲矽烷基丙基）異氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基甲矽烷基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0420】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如可以舉出鋁三（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。

【0421】 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 段中所記載的化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中所記載的硫化物系化合物，並將該等內容編入本說明書中。

【0422】 金屬接著性改良劑的含量相對於特定樹脂 100 質量份，較佳為 0.01～30 質量份，更佳為在 0.1～10 質量份的範圍內，進一步較佳為在 0.5～5 質量份的範圍內。藉由設為上述下限值以上，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為僅 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。

【0423】 ＜遷移抑制劑＞

本發明之樹脂組成物進一步包含遷移抑制劑為較佳。藉由包含遷移抑

制劑，能夠有效地抑制源自金屬層（金屬配線）的金屬離子轉移至膜內。

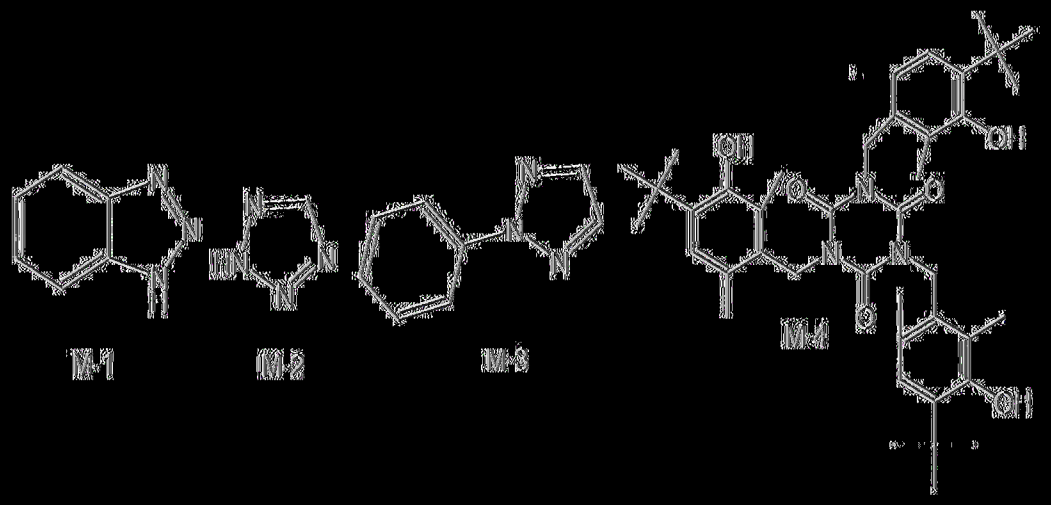
【0424】 作為遷移抑制劑，並無特別限制，但是可以舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒咿環、嘧啶環、吡咿環、噠啶環、噠咿環、嗎啉環、2H-吡喃環及 6H-吡喃環、三咿環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基-1H-四唑等四唑系化合物。

【0425】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0426】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中所記載的防鏽劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073～0076 段中所記載的化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中所記載的化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114 段、0116 段及 0118 段中所記載的化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中所記載的化合物等，並將該等內容編入本說明書中。

【0427】 作為遷移抑制劑的具體例，可以舉出下述化合物。

【0428】 [化學式 61]



[0429] 在本發明之樹脂組成物具有遷移抑制劑之情況下，遷移抑制劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為0.01～5.0質量%為較佳，0.05～2.0質量%為更佳，0.1～1.0質量%為進一步較佳。

[0430] 遷移抑制劑可以為僅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。

[0431] ＜紫外抑制劑＞

本發明之樹脂組成物包含紫外抑制劑為較佳。作為紫外抑制劑，可以舉出酚系化合物、醌系化合物、胺基系化合物、N-氧自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亞硝基系化合物、雜芳香環系化合物、金屬化合物等。

[0432] 作為紫外抑制劑的具體的化合物，例如較佳地使用對氫醌、鄰氫醌、甲氧基氫醌、鄰甲氧基酚、對甲氧基酚、2-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、對-第三丁基鄰苯二酚、1,4-苯醌、2-苯基-對苯醌、4,4'-硫代雙（3-甲基-6-第三丁基酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-第三丁基酚）、N-亞硝基苯基羥基胺第一銨鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、N-亞硝基二苯胺、N-苯基萘胺、伸乙基二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞

硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-（N-乙基-N-磺基丙基胺）酚、N-亞硝基-N-（1-萘基）羥胺銨鹽、雙（4-羥基-3,5-第三丁基）苯基甲烷、1,3,5-三（4-第三丁基-3-羥基）-2,6-二甲基苄基）-1,3,5-三吩-2,4,6-（1H，3H，5H）-三酮、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、吩噻吩、啡噁吩、1,1-二苯基-2-吡咯肼、二丁基二硫代碳酸銅（II）、硝基苯、N-亞硝基-N-苯基羥胺鋁鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、TAOBN（1,4,4-三甲基-2，3-二氮雜雙環[3.2.2]-壬-2-烯-N,N-二羰基）等。又，亦能夠使用日本特開 2015-127817 號公報的 0060 段中所記載的聚合抑制劑及國際公開第 2015/125469 號的 0031～0046 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0433】 在本發明之樹脂組成物包含聚合抑制劑之情況下，聚合抑制劑的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為 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。

【0434】 聚合抑制劑可以為僅 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。

【0435】 ＜酸捕捉劑＞

為了減少因從曝光至加熱為止的經時而引起之性能變化，本發明之樹脂組成物含有酸捕捉劑為較佳。其中，酸捕捉劑是指藉由存在於系統中而能夠捕捉產生酸之化合物，酸度低且 pKa 高的化合物為較佳。作為酸捕捉劑，具有胺基之化合物為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽為較佳，二級胺、三級胺、銨鹽為更佳。

作為酸捕捉劑，可以較佳地舉出具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、鎓結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物、具有羥基和/或醚鍵之烷基胺衍生物、具有羥基和/或醚鍵之苯胺衍生物等。在具有鎓結構之情況下，酸捕捉劑為具有選自銨、重氮、鏻、銃、鏻、吡啶鎓等中之陽離子和酸度比由酸產生劑所產生之酸更低的酸的陰離子之鹽為較佳。

【0436】 作為具有咪唑結構之酸捕捉劑，可以舉出咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。作為具有二氮雜雙環結構之酸捕捉劑，可以舉出 1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一碳-7-烯等。作為具有鎓結構之酸捕捉劑，可以舉出氫氧化四丁基銨、氫氧化三芳基銃、氫氧化苯甲醯甲基銃、具有 2-氧代烷基之銃氫氧化物、具體而言氫氧化三苯基銃、氫氧化三（第三丁基苯基）銃、氫氧化雙（第三丁基苯基）鏻、氫氧化苯甲醯甲基噻吩鎓、氫氧化 2-氧代丙基噻吩鎓等。作為具有三烷基胺結構之酸捕捉劑，可以舉出三（正丁基）胺、三（正辛基）胺等。作為具有苯胺結構之酸捕捉劑，可以舉出 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。作為具有吡啶結構之酸捕捉劑，可以舉出吡啶、4-甲基吡啶等。作為具有羥基和/或醚鍵之烷基胺衍生物，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三（甲氧基乙氧基乙基）胺等。作為具有羥基和/或醚鍵之苯胺衍生物，可以舉出 N,N-雙（羥乙基）苯胺等。

【0437】 作為較佳的酸捕捉劑的具體例，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲基胺、環己基二甲基胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、

吡啶、丁胺、異丁胺、二丁胺、三丁胺、二環己胺、DBU（二氮雜雙環十一碳）、DABCO（1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲銨、乙二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛基胺、N-乙基乙二胺、N,N—二乙基乙二胺、N,N,N’,N’-四丁基-1,6-己烷二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙（2-甲氧基乙基）胺、哌啶、甲基哌啶、哌咔、托烷、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺基乙烷（dianilinoethane）、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基酚、己基苯胺、仲苯基二胺、苯基乙基胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、胍、胺基吡咯啶、吡唑、吡唑啉、胺基嗎啉、胺基烷基□啉等。

【0438】 該等酸捕捉劑可以單獨使用 1 種，可以組合使用 2 種以上。

本發明之組成物可以含有酸捕捉劑，亦可以不含有酸捕捉劑，但是在含有之情況下，酸捕捉劑的含量以組成物的總固體成分為基準，通常為 0.001～10 質量%，較佳為 0.01～5 質量%。

【0439】 酸產生劑與酸捕捉劑的使用比例為酸產生劑/酸捕捉劑（莫耳比）=2.5～300 為較佳。亦即，從靈敏度、解析度的觀點考慮，莫耳比為 2.5 以上為較佳，從抑制由浮雕圖案隨著曝光後至加熱處理為止的經時變厚而引起之解析度的降低的觀點考慮，300 以下為較佳。酸產生劑/酸捕捉劑（莫耳比）更佳為 5.0～200，進一步較佳為 7.0～150。

【0440】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物在可以獲得本發明的效果之範圍內依據需要能夠配合各種的添加物、例如界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、抗凝聚劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。藉由適當含有該等

成分，能夠調整膜物理性質等性質。關於該等成分，例如能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（所對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載及日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104 段、0107～0109 段等的記載，並將該等內容編入本說明書中。在配合該等添加劑之情況下，將其合計配合量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0441】 〔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，亦可以為陰離子型界面活性劑。

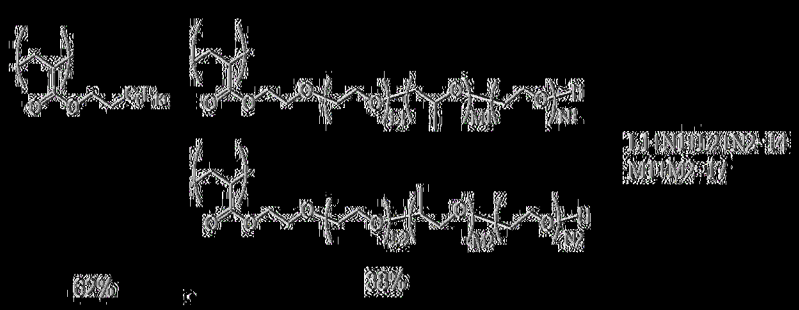
【0442】 藉由在本發明的樹脂組成物中含有界面活性劑，進一步提高作為塗佈液進行製備時的液體特性（尤其，流動性），從而能夠進一步改善塗佈厚的均勻性或省液性。亦即，在使用適用了含有界面活性劑之組成物之塗佈液而形成膜之情況下，被塗佈面與塗佈液的界面張力降低而改善對被塗佈面的潤濕性，從而提高對被塗佈面的塗佈性。因此，能夠更佳地進行厚度不均勻小的均勻厚度的膜形成。

【0443】 作為氟系界面活性劑，例如可以舉出 MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K（以上為 DIC CORPORATION 製）、Fluorad FC430、Fluor

ad FC431、Fluorad FC171、Novell FC4430、Novell FC4432（以上為 3M Japan Limited 製）、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40（以上為 ASAHI GLASS CO.,LTD. 製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA Solutions Inc. 製）等。氟系界面活性劑亦能夠使用日本特開 2015-117327 號公報的 0015～0158 段中所記載的化合物、日本特開 2011-132503 號公報的 0117～0132 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。亦能夠使用該段落化合物作為氟系界面活性劑，作為具體例，例如可以舉出日本特開 2011-89090 號公報中所記載之化合物，並將該等內容編入本說明書中。

氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用含氟高分子化合物，該含氟高分子化合物包含源自具有氟原子之（甲基）丙烯酸酯化合物之重複單元和源自具有 2 個以上（較佳為 5 個以上）的伸烷氧基（較佳為乙烯氧基、丙烯氧基）之（甲基）丙烯酸酯化合物之重複單元，亦可以例示下述化合物作為本發明中所使用之氟系界面活性劑。

[化學式 62]



[0444] 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，5,000～30,000 為更佳。

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

【0445】 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%。在塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的方面而言，氟含有率在該範圍內的氟系界面活性劑係有效的，在組成物中之溶解性亦良好。

【0446】 作為矽酮系界面活性劑，例如可以舉出 Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400（以上為 Dow Corning Toray Co.,Ltd.製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上為 Momentive performance Materials Inc.製）、KP341、KF6001、KF6002（以上為 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上為 BYK Chemie GmbH 製）等。

【0447】 作為烴系界面活性劑，例如可以舉出 PIONIN A-76、Newkalgen FS-3PG、PIONIN B-709、PIONIN B-811-N、PIONIN D-1004、PIONIN D-3104、PIONIN D-3605、PIONIN D-6112、PIONIN D-2104-D、PIONIN D-212、PIONIN D-931、PIONIN D-941、PIONIN D-951、PIONIN E-5310、PIONIN P-1050-B、PIONIN P-1028-P、PIONIN P-4050-T 等（以

上為 TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD.製）等。

【0448】 作為非離子型界面活性劑，可以例示甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該等乙氧基化物及丙氧基化物（例如，甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等。作為市售品，可以舉出 Pluronic（註冊商標）L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF 公司製）、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1（BASF 公司製）、Solsperse 20000（Lubrizol Japan Ltd.製）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製）、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315（TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD 製）、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440（Nissin Chemical co.,ltd.製）等。

【0449】 作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可以舉出有機矽氧烷聚合物 KP341（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）、（甲基）丙烯酸系（共）聚合物 Polyflow No.75、No.77、No.90、No.95（KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.製）、W001（Yusho Co.,Ltd.製）等。

【0450】 作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可以舉出 W004、W005、W017（Yusho Co.,Ltd.製）、SANDET BL（SANYO KASEI Co.Ltd.製）等。

【0451】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

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

【0452】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止因氧引起的聚合阻礙，可以在本發明之樹脂組成物中添加如二十二酸或二十二酸醯胺的高級脂肪酸衍生物，從而使其在塗佈後的乾燥過程中不均勻地存在於本發明之樹脂組成物的表面上。

【0453】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0454】 在本發明之樹脂組成物具有高級脂肪酸衍生物之情況下，高級脂肪酸衍生物的含量相對於本發明之樹脂組成物的總固體成分為0.1～10質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。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。

【0455】 〔紫外線吸收劑〕

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑。作為紫外線吸收劑，能夠使用水楊酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系、三吩系等紫外線吸收劑。

作為水楊酸酯系紫外線吸收劑的例子，可以舉出水楊酸苯酯、水楊酸對辛基苯酯、水楊酸對第三丁基苯酯等，作為二苯甲酮系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2,2’-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2’-二羥基-4,4’-二甲氧基二苯甲酮、2,2’,4,4’-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮等。又，作為苯并三唑系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-（2’-羥基-3’,5’-二-第三丁基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-第三丁基-5’-甲基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-第三戊基-5’-異丁基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-異丁基-5’-甲基苯基）

-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’-異丁基-5’-丙基苯基）-5-氯苯并三唑、2-（2’-羥基-3’,5’-二-第三丁基苯基）苯并三唑、2-（2’-羥基-5’-甲基苯基）苯并三唑、2-[2’-羥基-5’-（1,1,3,3-四甲基）苯基]苯并三唑等。

【0456】 作為取代丙烯腈系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯等。進而，作為三吩系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-[4-[（2-羥基-3-十二烷氧基丙基）氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩、2-[4-[（2-羥基-3-十三烷氧基丙基）氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩、2-（2,4-二羥基苯基）-4,6-雙（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩等單（羥基苯基）三吩化合物；2,4-雙（2-羥基-4-丙氧基苯基）-6-（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩、2,4-雙（2-羥基-3-甲基-4-丙氧基苯基）-6-（4-甲基苯基）-1,3,5-三吩、2,4-雙（2-羥基-3-甲基-4-己氧基苯基）-6-（2,4-二甲基苯基）-1,3,5-三吩等雙（羥基苯基）三吩化合物；2,4-雙（2-羥基-4-丁氧基苯基）-6-（2,4-二丁氧基苯基）-1,3,5-三吩、2,4,6-三（2-羥基-4-辛氧基苯基）-1,3,5-三吩、2,4,6-三[2-羥基-4-（3-丁氧基-2-羥基丙氧基）苯基]-1,3,5-三吩等三（羥基苯基）三吩化合物等。

【0457】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑，亦可以不包含紫外線吸收劑，但是在包含之情況下，紫外線吸收劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0458】 〔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。由於樹脂組成物含有有機鈦化合物，因此即使在低溫下進行硬化之情況下亦能夠形成耐藥品性優異之樹脂層。

【0459】 作為能夠使用的有機鈦化合物，可以舉出有機基經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結者。

將有機鈦化合物的具體例示於以下I）～VII）中：

I）鈦螯合化合物：其中，樹脂組成物的保存穩定性優異，並且可以獲得良好的硬化圖案，從而具有 2 個以上的烷氧基之鈦螯合化合物為更佳。具體的例子為二異丙醇雙（三乙醇胺）鈦、二（正丁醇）雙（2,4-戊二酮）鈦、二異丙醇雙（2,4-戊二酮）鈦、二異丙醇雙（四甲基庚二酮）鈦、二異丙醇雙（乙醯乙酸乙酯）鈦等。

II）四烷氧基鈦化合物：例如為四（正丁醇）鈦、四乙醇鈦、四（2-乙基己醇）鈦、四異丁醇鈦、四異丙醇鈦、四甲醇鈦、四甲氧基丙醇鈦、四甲基苯氧化鈦、四（正壬醇）鈦、四（正丙醇）鈦、四硬脂醇鈦、四[雙｛2,2-（烯丙氧基甲基）丁醇｝]鈦等。

III）二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦等。

IV）單烷氧基鈦化合物：例如為三（二辛基磷酸酯）異丙醇鈦、三（十二烷苯基磺酸酯）異丙醇鈦等。

V）氧化鈦化合物：例如為氧化鈦雙（戊二酮）、氧化鈦雙（四甲基庚

二酮）、酞菁氧化鈦等。

VI）四乙醯丙酮鈦化合物：例如為四乙醯丙酮鈦等。

VII）鈦酸酯偶合劑：例如為異丙基三十二烷基苯磺醯鈦酸鹽等。

【0460】 其中，作為有機鈦化合物，從發揮更良好的耐藥品性之觀點考慮，選自包括上述 I）鈦螯合化合物、II）四烷氧基鈦化合物及 III）二茂鈦化合物之群組中的至少 1 種化合物為較佳。尤其，二異丙醇雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、四（正丁醇）鈦及雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦為較佳。

【0461】 在配合有機鈦化合物之情況下，其配合量相對於特定樹脂 100 質量份為 0.05～10 質量份為較佳，更較佳為 0.1～2 質量份。在配合量為 0.05 質量份以上之情況下，所獲得之硬化圖案更有效地顯現出良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，在配合量為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

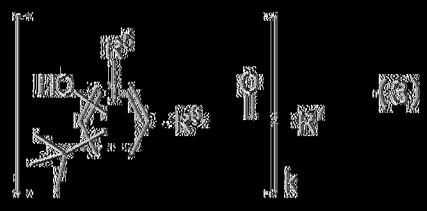
【0462】 〔抗氧化劑〕

本發明的組成物可以包含抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑作為添加劑，能夠提高硬化後的膜的伸長特性和與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可以舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物及硫醚化合物等。作為酚化合物，能夠使用作為酚系抗氧化劑已知之任意的酚化合物。作為較佳的酚化合物，可以舉出受阻酚化合物。在與酚性羥基相鄰之部位（鄰位）上具有取代基之化合物為較佳。作為上述取代基，碳數 1～22 的經取代或未經取代的烷基為較佳。又，抗氧化劑為在相同分子內具有酚基及亞磷酸酯基之化合物亦較佳。又，抗氧化劑亦能夠較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化

劑，可以舉出 3-[2-[2,4,8,10-四（1,1-二甲基乙基）-12H-苯并[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚烯-6-基]氧基]乙基]胺、3-[2-（4,6,9,11-四第三丁基-12H-苯并[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚烯-2-基）氧基]乙基]胺及亞磷酸乙基雙（2,4-二第三丁基-6-甲基苯基）等。作為抗氧化劑的市售品，例如可以舉出 Adekastab AO-20、Adekastab AO-30、Adekastab AO-40、Adekastab AO-50、Adekastab AO-50F、Adekastab AO-60、Adekastab AO-60G、Adekastab AO-80 及 Adekastab AO-330（以上為 ADEKA CORPORATION 製）等。又，抗氧化劑亦能夠使用日本專利第 6268967 號公報的 0023～0048 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。又，本發明的組成物依據需要可以含有濟佳的抗氧化劑。作為濟佳的抗氧化劑，可以舉出發揮抗氧化劑作用之部位被保護基保護之化合物，且為藉由在 100～250℃下進行加熱或在酸/鹼觸媒存在下在 80～200℃下進行加熱以使保護基脫離而發揮抗氧化劑作用之化合物。作為濟佳的抗氧化劑，可以舉出國際公開第 2014/021023 號、國際公開第 2017/030005 號及日本特開 2017-008219 號公報中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。作為濟佳的抗氧化劑的市售品，可以舉出 ADEKA ARKLS GPA-5001（ADEKA CORPORATION 製）等。

作為較佳的抗氧化劑的例子，可以舉出 2,2'-硫代雙（4-甲基-6-第三丁基酚）、2,6-二-第三丁基酚及式（3）所表示之化合物。

[0463] [化學式 63]



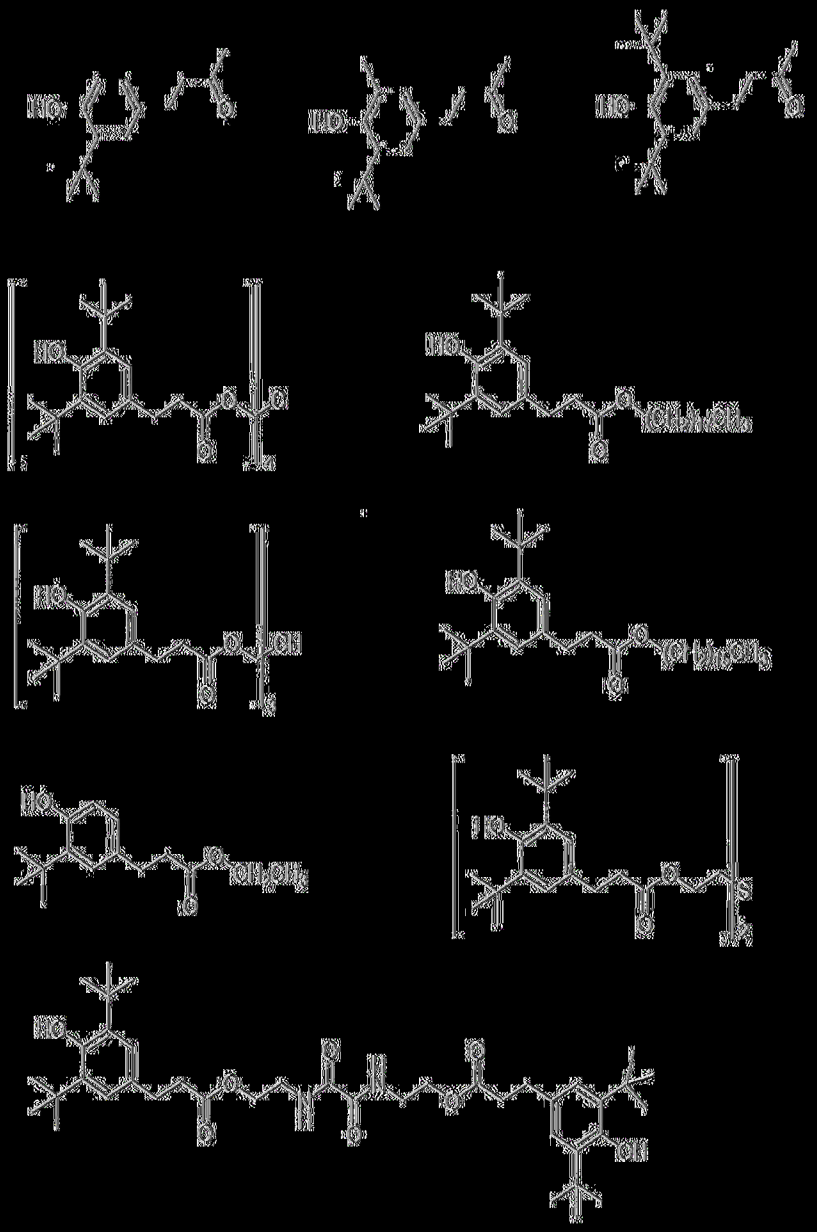
【0464】 通式（3）中，R^5表示氫原子或碳數2以上（較佳為碳數2～10）的烷基，R^6表示碳數2以上（較佳為碳數2～10）的伸烷基。R^7表示碳數2以上（較佳為碳數2～10）的伸烷基、包含氧原子及氮原子中的至少任一個之1～4價的有機基。k表示1～4的整數。

【0465】 式（3）所表示之化合物抑制樹脂所具有之脂肪族基和酚性羥基的氧化劣化。又，能夠藉由對金屬材料的防鏽作用來抑制金屬氧化。

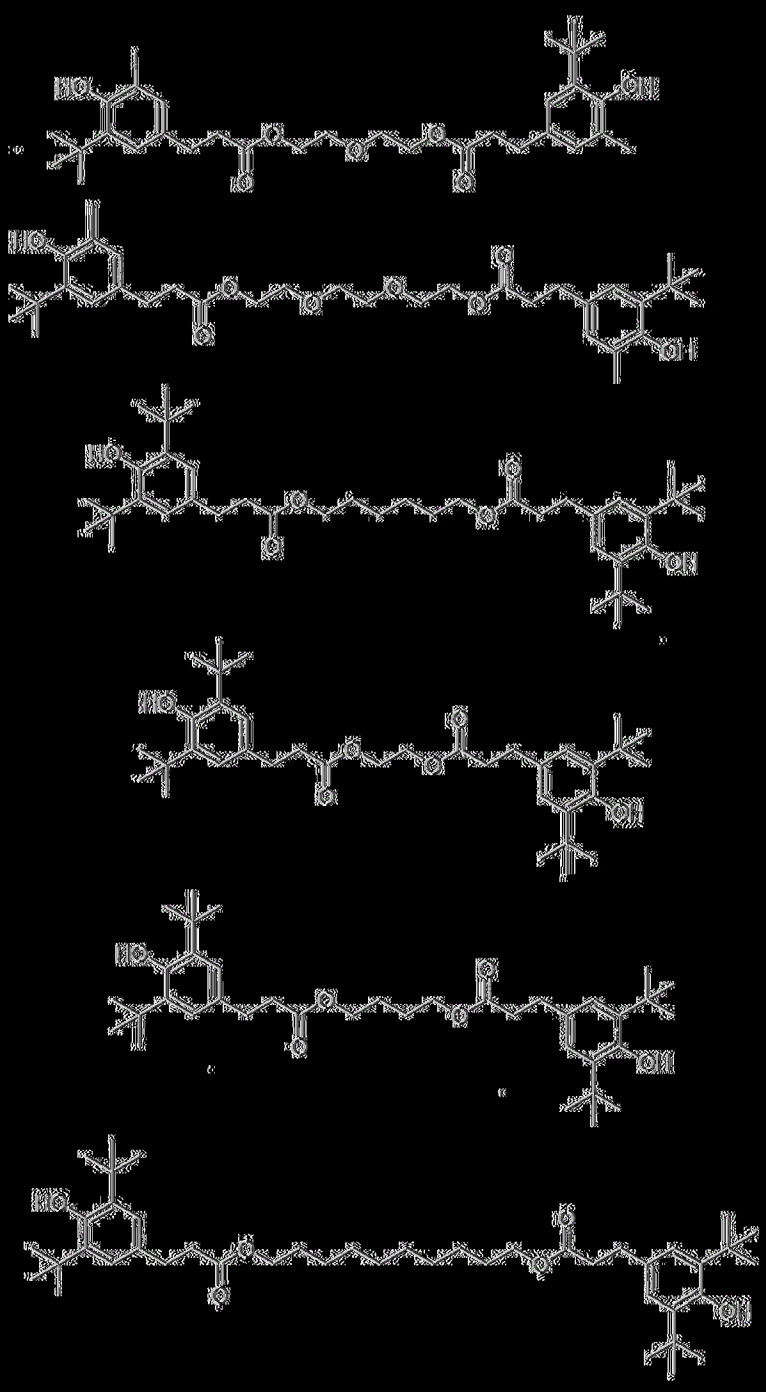
【0466】 能夠同時作用於樹脂和金屬材料，因此k為2～4的整數為更佳。作為R^7，可以舉出烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲矽烷基、烷氧基甲矽烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基、-O-、-NH-、-NHNH-、組合了該等者等，還可以具有取代基。其中，從在顯影液中的溶解性和金屬密接性的觀點考慮，具有烷基醚基、-NH-為較佳，從與樹脂的相互作用和金屬錯合物形成時之金屬密接性的觀點考慮，-NH-為更佳。

【0467】 關於通式（3）所表示之化合物，作為例子，可以舉出以下者，但是並不限於下述結構。

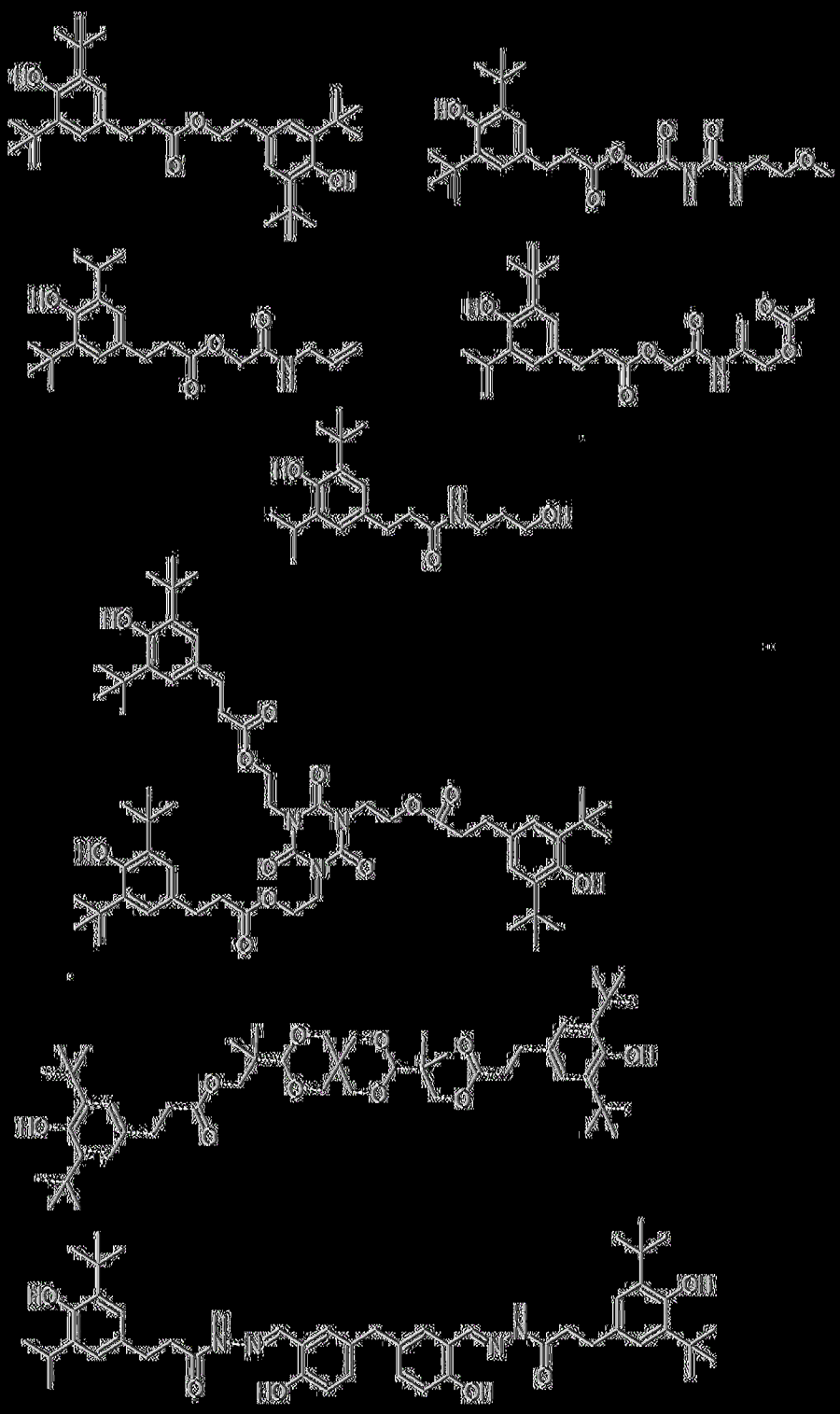
【0468】 [化學式64]



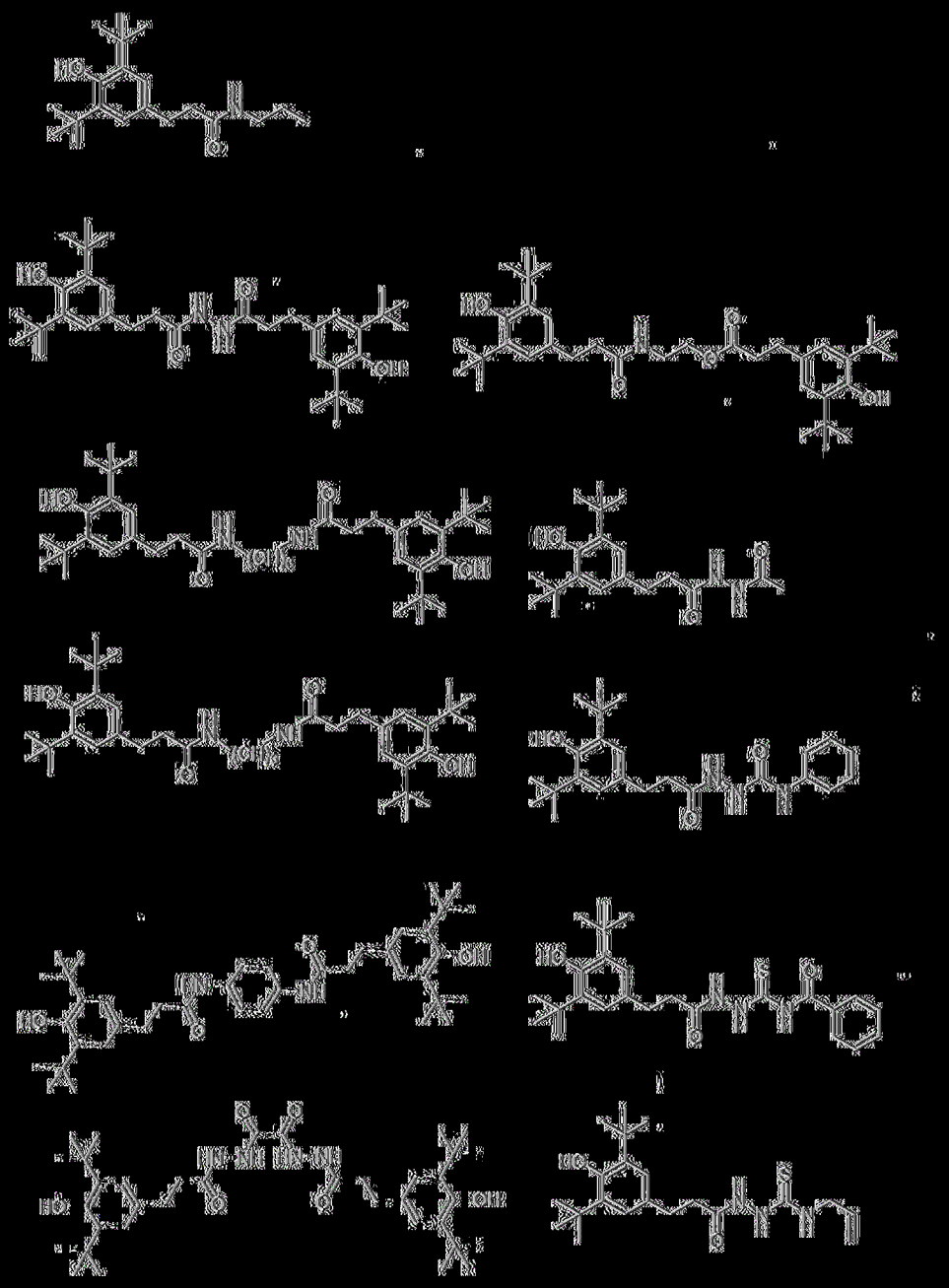
[0469] [化學式 65]



[0470] 以學式 66]



[0471] [化學式 67]



[0472] 抗氧化劑的添加量相對於特定樹脂100質量份為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，亦容易獲得提高伸長特性或對金屬材料之密接性的效果，並且藉由將添加量設為10質量份以下，例如藉由與光敏劑的相互作用來提高樹脂組成物的感光度。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，該等合計量在上述範圍內為較佳。

【0473】 〔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，可以舉出聚丙烯酸鈉等。

【0474】 在本發明中，抗凝聚劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含抗凝聚劑，亦可以不包含抗凝聚劑，但是在包含之情況下，抗凝聚劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0475】 〔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，可以舉出 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（以上為產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上為產品名稱，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製）等。

【0476】 在本發明中，酚系化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含酚系化合物，亦可以不包含酚系化合物，但是在包含之情況下，酚系化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0477】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可以舉出矽氧烷樹脂、將（甲基）丙烯酸進行共聚而獲得之（甲基）丙烯酸聚合物、酚醛清漆樹脂、甲酚樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂及該等共聚物等。其他高分子化合物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。

【0478】 在本發明中，其他高分子化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含其他高分子化合物，亦可以不包含其他高分子化合物，但是在包含之情況下，其他高分子化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 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。

【0479】 ＜樹脂組成物的特性＞

關於本發明之樹脂組成物的黏度，能夠藉由樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗佈膜厚的觀點考慮，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。只要在上述範圍內，則容易獲得均勻性高的塗佈膜。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要之膜厚進行塗佈，若為 12,000mm^2/s 以下，則可以獲得塗佈表面形態優異之塗膜。

【0480】 ＜關於樹脂組成物的含有物質的限制＞

本發明之樹脂組成物的含水率未達 2.0 質量%為較佳，未達 1.5 質量%為更佳，未達 1.0 質量%為進一步較佳。只要未達 2.0%，則提高樹脂組成物的保存穩定性。

作為維持水分的含量之方法，可以舉出調整保管條件中之濕度及降低保管時的收容容器的孔隙率等。

【0481】 從絕緣性的觀點考慮，本發明之樹脂組成物的金屬含量未達5質量ppm（parts per million（百萬分率））為較佳，未達1質量ppm為更佳，未達0.5質量ppm為進一步較佳。作為金屬，可以舉出鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、銅、鉻、鎳等，但是作為有機化合物與金屬的錯合物而包含之金屬除外。在包含複數個金屬之情況下，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0482】 又，作為減少意外包含於本發明之樹脂組成物中之金屬雜質之方法，可以舉出如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明之樹脂組成物之原料；對構成本發明之樹脂組成物之原料進行過濾器過濾；將聚四氟乙烯等內襯於裝置內以在盡可能抑制污染之條件下進行蒸餾。

【0483】 若考慮本發明之樹脂組成物作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點考慮，鹵素原子的含量未達500質量ppm為較佳，未達300質量ppm為更佳，未達200質量ppm為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者未達5質量ppm為較佳，未達1質量ppm為更佳，未達0.5質量ppm為進一步較佳。作為鹵素原子，可以舉出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯離子及溴離子的合計分別在上述範圍內為較佳。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可以較佳地舉出離子交換處理等。

【0484】 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，為了抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中，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。作為該種容器，例如可以舉出日本特開 2015-123351 號公報中所記載的容器。

【0485】 （永久膜）

本發明的永久膜為藉由本發明的永久膜之製造方法而獲得之永久膜。

永久膜的形態並無特別限定，能夠依據用途選擇薄膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，永久膜為薄膜狀為較佳。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，形成用於導通的穴（Beer hall）、調整阻抗或靜電容量或者內部應力、賦予放熱功能等用途選擇該永久膜的形狀。該永久膜的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm 以下為較佳。

將本發明之樹脂組成物進行硬化時的收縮率為 50%以下為較佳，45%以下為更佳，40%以下為進一步較佳。其中，收縮率是指樹脂組成物的硬化前後的體積變化的百分率，並且能夠藉由下述式來進行計算。

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0486】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

在本發明之樹脂組成物包含聚醯亞胺前驅物之情況下，本發明之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。只要為 70%以上，則有時成為機械特性優異之硬化物。

本發明之樹脂組成物的硬化物為將本發明之樹脂組成物硬化而成之硬化物。本發明之樹脂組成物例如藉由上述第 2 前加熱步驟等進行硬化為較佳。

本發明之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。

本發明之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。

[實施例]

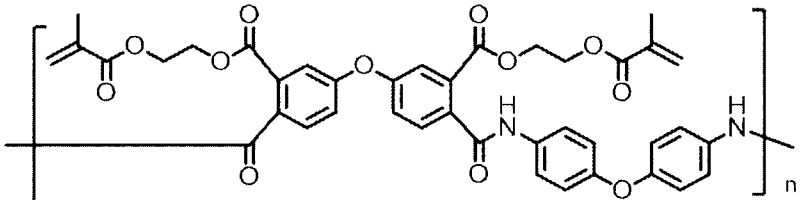
【0487】 以下，舉出實施例對本發明進行更具體的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當地進行變更。從而，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。除非另有特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

【0488】 ＜合成例 1：聚合物 P-1 的合成＞

混合 20.0g（64.5 毫莫耳）的 4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐（在 140℃下乾燥 12 小時而獲得）、16.8g（129 毫莫耳）的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、0.05g 的氫醌、20.4g（258 毫莫耳）的吡啶及 100g 的二甘醇二甲醚，並在 60℃的溫度下攪拌 18 小時，從而製造了 4,4’-氧二鄰苯二甲酸和甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。接著，將所獲得之二酯藉由 $SOCl_2$ 氯化之後，將使 4,4’-二胺基二苯醚溶解於 N-甲基吡咯啶酮中而獲得之溶液調整在-5～0℃的溫度範圍內的同時，經 2 小時滴加到反應混合物中。在使反應混合物在 0℃下反應 1 小時之後，加入 70g 的乙醇，並在室溫下攪拌 1 小時。接著，使聚醯亞胺前驅物在 5 升的水中沉澱，並將水-聚醯亞胺前驅物混合物以 5,000rpm 的速度攪拌了 15 分鐘。藉由過濾而獲取聚醯亞胺前驅物，在 4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並再次進行了過濾。接著，在減壓狀態下，將所獲得之聚醯亞胺前驅物乾燥了 2 天。所獲得之聚醯亞胺前驅物（聚合物 P-1）的重量平均分子量為 18,000。

聚合物 P-1 為下述結構的樹脂。

[化學式 68]



【0489】 ＜合成例 2：聚合物 P-2 的合成＞

將 4,4’-氧二鄰苯二甲酸二酐（ODPA）7.76g（25 毫莫耳）及 3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐 6.23g（25 毫莫耳）加入反應容器中，並加入了甲基丙烯酸 2-羥乙酯（HEMA）13.4g 及 γ—丁內酯 100ml。在室溫下一邊攪拌一邊加入吡啶 7.91g，從而獲得了反應混合物。基於反應之發熱結束之後，冷卻至室溫，並進一步靜置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，將二環己基碳二醯亞胺（DCC）20.6g（99.9 毫莫耳）溶解於 γ-丁內酯 30ml 中而獲得之溶液一邊攪拌一邊經 40 分鐘加入到反應混合物中。接著，一邊攪拌一邊經 60 分鐘加入了將 4,4’-二胺基二苯醚（DADPE）9.3g（46 毫莫耳）懸浮於 γ-丁內酯 350ml 中之懸浮液。

進而，在室溫下攪拌 2 小時之後，加入乙醇 3ml 並攪拌了 1 小時。之後，加入了 γ-丁內酯 100ml。藉由過濾而去除在反應混合物中所產生之沉澱物，從而獲得了反應液。

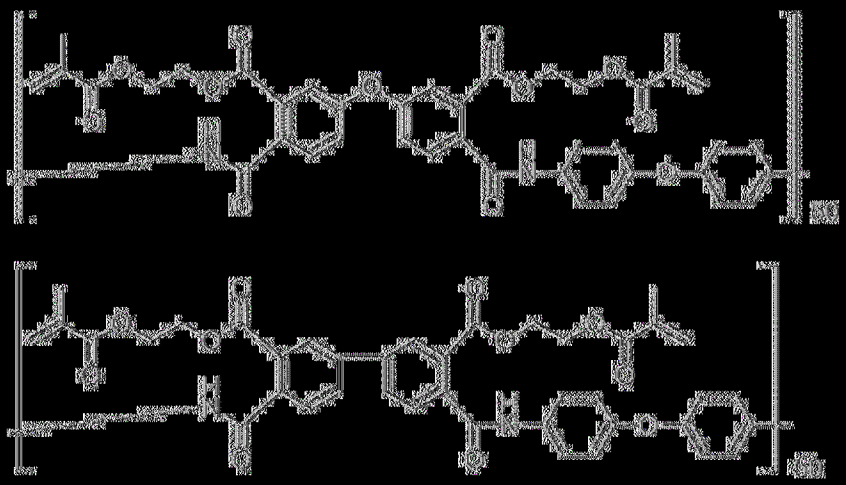
將所獲得之反應液加入 3 升的乙醇中，從而生成由粗聚合物形成之沉澱物。濾取所生成之粗聚合物並將其溶解於四氫呋喃 200ml 中，從而獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加到 3 升的水中以使聚合物沉澱，並濾取所獲得之沉澱物之後進行真空乾燥，從而獲得了粉末狀的聚

合物P-2。

測定該紫合物的重量平均分子量（Mw），其結果，為23,000。

紫合物P-2為下述結構的樹脂。括號的下標表示各重複單元的莫耳比。

[化學式69]



[0490]　＜第1樹脂組成物的製備＞

混合下述表中所記載的成分，從而獲得了第1樹脂組成物（第1組成物A或第1組成物B）。

具體而言，表中所記載的成分的含量設為表中所記載的量（質量份）。又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

[0491]　[表1]

		第1組成物A	第1組成物B
樹脂	P-1	36.79	--
	P-2	--	36.79
紫合性化合物	B-1	5.53	5.53
	B-2	--	--
	B-3	--	--
	B-4	--	--
	B-5	--	--
紫合起始劑	C-1	1.29	1.29
	C-2	--	--
金屬接著性改良劑	D-2	--	--
	D-3	0.73	0.73
遷移抑制劑	E-1	0.12	0.12
紫合抑制劑	F-1	0.1	0.1
鹼產生劑	H-1	1.03	1.03

溶劑	J-1	43.53	43.53
	J-2	10.88	10.88
合計（質量份）		100	100

[0492] 表中所記載的縮寫所表示之成分的詳細內容如下。

〔樹脂〕

·P-1～P-2：如上述合成之P-1～P-2

[0493] 〔紫外性化合物〕

·B-1：四乙二醇二甲基丙烯酸酯

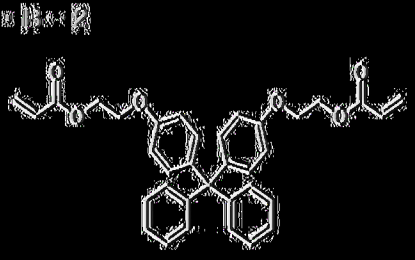
·B-2：下述結構的化合物

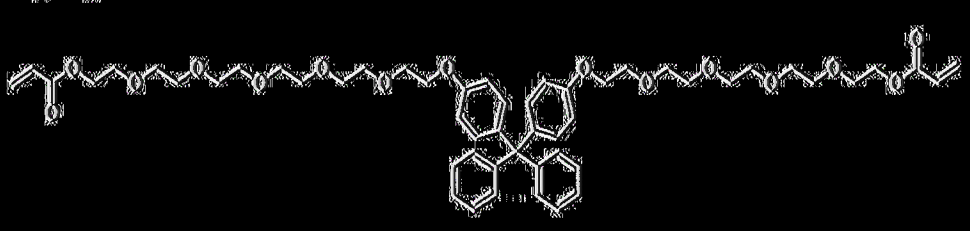
·B-3：：下述結構的化合物

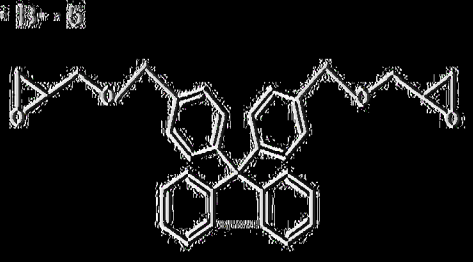
·B-4：1,3-二乙烯基苯

·B-5：下述結構的化合物

[0494] [化學式70]







[0495] 〔紫外起始劑〕

·C-1：Irgacure OXE-01（BASF 公司製）

·C-2：PERCUMYL D（NOF CORPORATION.製）

【0496】 〔金屬接著性改良劑〕

·D-2：3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷

·D-3：N-[3-（三乙氧基甲矽烷基）丙基]順丁烯二醯胺酸

【0497】 〔遷移抑制劑〕

·E-1：5-胺基四唑

【0498】 〔聚合抑制劑〕

·F-1：2MeHQ（甲氧基氫醌）

【0499】 〔鹼產生劑〕

·H-1：1-[4-（2-羥乙基）-1-哌啶基（Piperidinyl）]-3-（2-羥基苯基）-1-丙酮

【0500】 〔溶劑〕

·J-1：GBL（γ-丁內酯）

·J-2：DMSO（二甲基亞碸）

【0501】 ＜第 2 樹脂組成物的製備＞

在各實施例中，分別混合下述表中所記載的成分，從而獲得了第 2 樹脂組成物。

具體而言，表中所記載的成分的含量設為表中所記載的量（質量份）。又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0502】 [表 2]

			實施例 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	實施例 16	實施例 17	實施例 18
第2樹脂組成物的組成	樹脂	P-1	9.24	12.80	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	9.24	7.74	7.14	9.24	14.24
		P-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		B-2	8.50	10.10	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	-	-	4.25	4.00	3.80	-	13.50
		B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	-	4.25	-	-	-	-
		B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	-	-	-	-	-
		B-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	-
	聚合起始劑	C-1	-	-	-	0.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		C-2	0.90	1.50	0.90	-	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	金屬接著性改良劑	D-2	0.27	0.45	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
		D-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	遷移抑制劑	E-1	0.06	0.10	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	聚合抑制劑	F-1	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	鹼產生劑	H-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.80	-	-
	溶劑	J-1	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		J-2	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	填料	K-1	11	5	11	11	-	-	-	-	9	5.5	11	11	11	11	17	17	11	-
		K-2	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-3	-	-	-	-	-	11	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-4	-	-	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-5	-	-	-	-	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		K-6	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	合計（質量份）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
第1樹脂組成物			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
第1加熱步驟			A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
旋塗條件			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
第2曝光步驟			A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評價	收縮判定		A	A	B	B	A	A	B	A	A	A	B	A	B	A	A	A	B	A
	偏壓 HAST 試驗		A	A	-	-	A	B	B	B	A	A	B	B	B	A	B	B	A	A
	CTE		A	B	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	C
	HTS 試驗後的晶片剪切強度		A	A	-	-	A	A	A	A	A	A	A	-	A	A	B	A	A	A

【0503】 表中所記載的縮寫所表示之成分中除了上述以外的成分的詳細內容如下。

〔填料〕

·K-1：二氧化矽奈米粒子 IX-3 系列（NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.製）、粒徑：50nm

·K-2：中空二氧化矽奈米粒子 SiliNax（Nittetsu Mining Co.,Ltd.製）、粒徑：100nm

·K-3：PTFE（聚四氟乙烯）奈米粒子 Microdispers-200（Techno Chemical Corporation.製）、粒徑：200～300nm

·K-4：奈米中空聚合物粒子（sansui co.,ltd.製）、粒徑：82nm

·K-5：多孔質二氧化矽 SUNSPHERE H-31（AGC Si-Tech.Co.,Ltd.）、粒徑：3μm

·K-6：IXTPLAS-A2（TOAGOSEI CO.,LTD.製）、粒徑：200nm

【0504】 關於填料的粒徑，針對 200 個粒子，藉由顯微鏡觀察測定一次粒徑，並作為其算術平均值計算出。

關於填料的孔隙率，拍攝粒子的電子顯微鏡截面圖像，針對 200 個粒子計算空隙部分的面積相對於空隙部分的面積與粒子的面積之和之比例，並作為其算術平均值計算出。

【0505】 〔評價〕

＜圖案收縮的評價＞

在各實施例中，藉由旋塗法（2500rpm、60 秒）將在表的“第 1 樹脂組成物”的一欄中所記載的組成物（記載為“A”者為第 1 組成物 A，記載為“B”

者為第 1 組成物 B）適用於矽晶圓（基材）上，在加熱板上在 100℃下乾燥 5 分鐘，從而形成了膜厚 10μm 的第 1 樹脂組成物層。

之後，使用高壓水銀燈，經由形成有直徑 5μm 的圓狀的遮罩部之孔圖案用遮罩對上述第 1 樹脂組成物層進行了曝光。照射量設為 400mJ/cm^2。

曝光後，使用環戊酮作為顯影液對第 1 樹脂組成物層顯影 40 秒鐘，用 PGMEA 進行沖洗，從而獲得了圖案。

之後，在表的“第 1 加熱步驟”的一欄中記載為“A”之例中，將上述沖洗後的圖案在 120℃下加熱 3 分鐘，並設為第 1 樹脂組成物的圖案。

在表的“第 1 加熱步驟”的一欄中記載為“B”之例中，將上述沖洗後的圖案在 180℃下加熱 3 分鐘，並設為第 1 樹脂組成物的圖案。

在第 1 樹脂組成物的圖案形成之後，使用截面 SEM（基於掃描式電子顯微鏡之截面觀察）測定了第 1 樹脂組成物的圖案中之頂部的圖案寬度。將其圖案寬度設為 D1。

之後，藉由旋塗法在具有第 1 圖案之矽晶圓上賦予第 2 樹脂組成物，並在加熱板上在 130℃下乾燥 5 分鐘，從而在第 1 樹脂組成物的圖案上及第 1 樹脂組成物的圖案之間的區域中形成了第 2 樹脂組成物層。在表的“旋塗條件”的一欄中記載為“A”之例中，旋塗時的轉速設為 1,000rpm，在記載為“B”之例中，旋塗時的轉速設為 2,000rpm。

之後，在表的“第 2 曝光步驟”的一欄中記載為“A”之例中，用環戊酮對第 2 樹脂組成物層顯影 40 秒鐘，用 PGMEA 進行沖洗，並在氮氣烘箱內在 230℃下加熱 180 分鐘（第 2 後加熱步驟），從而獲得了由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案。

在表的“第 2 曝光步驟”的一欄中記載為“B”之例中，使用高壓水銀燈對上述第 2 樹脂組成物的層進行了整面曝光。照射量設為 100mJ/cm^2。上述曝光後，用環戊酮顯影 40 秒鐘，用 PGMEA 進行沖洗，並使用氮氣烘箱在 230℃下加熱 180 分鐘（第 2 後加熱步驟），從而獲得了由上述第 1 圖案及上述第 2 圖案形成之複合圖案。

將上述複合圖案中之頂部的圖案寬度設為 D2。將 D2-D1 為 0.5μm 以上的情況設為“判定 A”，將 0.2μm 以上且未達 0.5μm 的情況設為“判定 B”，將未達 0.2μm 的情況設為“判定 C”。評價結果記載於下述表的“收縮判定”的一欄中。可以說 D2-D1 越大，越能夠形成微細的圖案。

【0506】 ＜偏壓 HAST（Highly Accelerated Stress Test）試驗＞

關於偏壓 HAST，使用如圖 2 所示那樣簡單的試驗載具來執行。

圖 2 係用於偏壓 HAST 試驗中之試驗載具的概略剖面圖。

試驗載具 100 在 Si 晶圓（矽晶圓）102 上依序積層 SiO_2 層 104、被圖案化之 Ti 層 106 及被圖案化之 10μm L/S（線與空間）的梳齒型 Cu 配線 108 而構成，Cu 配線 108 藉由塗佈第 2 樹脂組成物 110 並進行軟性烘烤（130℃、5 分鐘）而覆蓋。Cu 配線的間隔 d1 設為 10μm，Cu 配線的高度 h1 設為 4μm，Cu 配線的寬度 d2 設為 10μm。又，SiO_2 層 104 的厚度設為 1μm，Ti 層 106 的厚度設為 0.1μm。接著，塗佈第 1 樹脂組成物 112 並進行軟性烘烤（100℃、5 分鐘）之後，使用高壓水銀燈以照射量 400mJ/cm^2 進行了曝光處理。最後，作為最終硬化步驟，將試驗載具 100 在 240℃下處理了 30 分鐘。關於偏壓 HAST，使用 HIRAYAMASEISAKUJYO Co.,Ltd 製烘箱在 130℃/85%RH（相對濕度）/96h 的條件下實施。在 HAST 試驗期間施加之

電壓設為 50V。

按照下述評價基準進行評價，評價結果記載於表的“偏壓 HAST 試驗”的一欄中。又，在評價結果的一欄中記載為“-”之例中，未進行偏壓 HAST 試驗。可以說電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間越長，越能夠抑制永久膜的電阻的增加。

〔評價基準〕

A：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間超過 96 小時。

B：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間為 40 小時以上且未達 96 小時。

C：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間為 10 小時以上且未達 40 小時。

D：電阻值成為 $1.0\times10^6\Omega$ 以下為止的時間未達 10 小時。

【0507】 ＜熱膨脹係數（CTE）的評價＞

將各實施例中所使用之第 2 樹脂組成物以所獲得之硬化膜的膜厚成為 1 μm 之厚度塗佈於石英基板上，在 100℃下乾燥 5 分鐘，並在 230℃下加熱了 180 分鐘。關於加熱後所獲得之硬化膜，在 50～200℃的範圍內，使用 J. A.Woollam 公司製變溫光譜橢偏儀測定膜厚方向的熱膨脹係數（CTE 值）。同樣地，測定了藉由分別將第 1 組成物 A 和第 1 組成物 B 以上述厚度塗佈於基板上，在 100℃下乾燥 5 分鐘，並在 230℃下加熱 180 分鐘而獲得之各硬化膜在 50～200℃的範圍內之熱膨脹係數（CTE-C）。藉由下述式計算各組成物的相對 CTE 值（%），並以下述 3 個階段進行了評價。在表的“第 1 樹脂組成物”的一欄中記載為“A”之例中，使用了利用第 1 組成物 A 測定之

CTE-C 的值，在記載為“B”之例中，使用了利用第 1 組成物 B 測定之 CTE-C 的值。評價結果記載於表的“CTE”的一欄中。

相對 CTE 值（％）=各第 2 樹脂組成物的 CTE 值/CTE-C×100

-評價基準-

A：相對 CTE 值為 60%以下。

B：相對 CTE 值超過 60%且為 80%以下。

C：相對 CTE 值超過 80%。

【0508】 ＜剝離的評價＞

藉由旋塗法在 Cu 基板上賦予第 2 樹脂組成物，並在加熱板上在 100℃下乾燥了 5 分鐘。將上述第 2 樹脂組成物層在 230℃下加熱 180 分鐘之後進行蝕刻，從而形成了 100μm 見方、高度 10μm、膜厚 4.0μm 的第 2 圖案。在上述第 2 圖案中，測定了 HTS 試驗（200℃、48 小時）前後的晶片剪切強度。關於剪切強度，使用通用黏結強度試驗機（DAGE4000 DAGE 公司製）來測定。

依據所獲得之結果，按照下述式計算出剪切強度之比。

剪切強度之比（％）=HTS 試驗後的剪切強度/HTS 試驗前的剪切強度×100

HTS 表示 High Temperature Storage Test（高溫保存試驗），可以說上述剪切強度之比越大，可靠性試驗後的密接性越優異，亦即，在長時間之後密接性優異，不易產生剝離。

按照下述評價基準進行評價，評價結果記載於表的“HTS 試驗後的剪切強度”的一欄中。

-評價基準-

A：剪切強度之比為 1.0 以上。

B：剪切強度之比為 0.5 以上且未達 1.0。

C：剪切強度之比未達 0.5。

【0509】 依據以上結果可知，依據本發明的實施例之永久膜之製造方法，能夠形成即使在長時間之後密接性亦優異之圖案。

【符號說明】

【0510】

1:基材

2:第 1 圖案

4:圖案之間的區域

6:第 2 樹脂組成物層

8:第 2 樹脂組成物層被去除之區域

10:第 2 圖案

12:複合圖案的圖案之間的區域

100:試驗載具

102:Si 晶圓

104:SiO_2 層

106:Ti 層

108:Cu 配線

110:第 2 樹脂組成物

112:第 1 樹脂組成物