202409208

(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 202409208 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112125125 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl.： *C08L101/00 (2006.01)* *B32B15/08 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *G03F7/004 (2006.01)*
H01L21/312 (2006.01)

(30)優先權：2022/07/08 日本 2022-110526

(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：北島峻輔 KITAJIMA, SHUNSUKE (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：15 項 圖式數：0 共 170 頁

(54)名稱

樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件

(57)摘要

一種樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括積層體的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件，其中，該樹脂組成物含有選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂及溶劑，並且相對於樹脂組成物的總質量之 N-甲基吡咯啶酮及 γ-丁內酯的各含量均為 0.1 質量%以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件

【中文】

一種樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括積層體的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件，其中，該樹脂組成物含有選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少1種樹脂及溶劑，並且相對於樹脂組成物的總質量之N-甲基吡咯啶酮及γ-丁內酯的各含量均為0.1質量%以下。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種樹脂組成物、硬化物、積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、半導體元件的製造方法及半導體元件。

【先前技術】

【0002】 如今，在各種領域中，正在利用由包含樹脂之樹脂組成物來製造之樹脂材料之技術。

例如，聚醯亞胺由於耐熱性及絕緣性等優異，因此適用於各種用途。作為上述用途，並無特別限定，若以安裝用半導體元件為例，則可以列舉作為絕緣膜、密封件的材料或保護膜的利用。又，亦可用作可撓性基板的基膜、覆蓋膜等。

【0003】 例如，在上述之用途中，聚醯亞胺以含有聚醯亞胺前驅物之樹脂組成物的形態被使用。

例如藉由塗布等將此種樹脂組成物適用於基材上形成感光膜，之後依據需要進行曝光、顯影、加熱等，藉此能夠在基材上形成硬化物。

聚醯亞胺前驅物例如藉由加熱而被環化，在硬化中成為聚醯亞胺。

樹脂組成物能夠藉由公知的塗布方法等適用，因此，可以說例如所適用之樹脂組成物的適用時的形狀、大小、適用位置等設計自由度高等製造上的

適應性優異。從除了聚醯亞胺所具有之高性能以外，此種製造上的適應性亦優異的觀點而言，上述樹脂組成物在產業上的應用拓展越發令人期待。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中記載有一種負型感光性樹脂組成物，其特徵為，含有以下成分：（A）選自由作為聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺及聚醯亞胺組成之群組中之至少 1 種樹脂：100 質量份；（B）特定結構的化合物；（C）感光劑：0.5～30 質量份；及（D）溶劑，並且（B）由化學式（b1）表示之化合物中，n=1～5 的化合物的合計未達 0.01 質量份。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2022-073737 號公報

【0006】 在上述樹脂組成物中，要求保管時的穩定性（經時穩定性）優異。具體而言，例如，要求在室溫下進行數週的保管之後，組成物的黏度不易變化。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的在於提供一種經時穩定性優異的樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括積層體的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件。

【0008】 以下，示出本發明的代表性實施態樣的例子。

＜1＞一種樹脂組成物，其含有：

選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂；及

溶劑，

相對於樹脂組成物的總質量之 N-甲基吡咯啶酮及 γ-丁內酯的各含量均為 0.1 質量%以下。

＜2＞如＜1＞所述之樹脂組成物，其含有 γ-戊內酯作為上述溶劑。

＜3＞一種樹脂組成物，其含有：

選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂；及

γ-戊內酯。

＜4＞如＜2＞或＜3＞所述之樹脂組成物，其中

上述 γ-戊內酯的含量相對於溶劑的總質量為 60 質量%以上。

＜5＞如＜1＞至＜4＞之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有二甲基亞碸作為上述溶劑。

＜6＞如＜1＞至＜5＞之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有聚合性化合物及光聚合起始劑。

＜7＞如＜1＞至＜6＞之任一項所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

＜8＞一種硬化物，其使＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

＜9＞一種積層體，其包含 2 層以上的由＜8＞所述之硬化物構成之層，且在由上述硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

＜10＞一種硬化物的製造方法，其包括將＜1＞至＜7＞之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

＜11＞如＜10＞所述之硬化物的製造方法，其包括：

曝光步驟，選擇性地對上述膜進行曝光；及

顯影步驟，使用顯影液對上述膜進行顯影而形成圖案。

＜12＞如＜10＞或＜11＞所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對上述膜進行加熱之加熱步驟。

＜13＞一種積層體的製造方法，其包括＜10＞至＜12＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜14＞一種半導體元件的製造方法，其包括＜10＞至＜12＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜15＞一種半導體元件，其包含＜8＞所述之硬化物或＜9＞所述之積層體。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，提供一種經時穩定性優異的樹脂組成物、使上述樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括積層體的製造方法之半導體元件的製造方法及包含上述硬化物或上述積層體之半導體元件。

【實施方式】

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

在本說明書中，使用“～”符號表示之數值範圍係指，包括記載於“～”的前後之數值分別作為下限值及上限值之範圍。

在本說明書中，“步驟”這一術語係指，不僅包括獨立的步驟，只要能夠達成該步驟的預期作用，則亦包括無法與其他步驟明確區分之步驟。

在本說明書中之基團（原子團）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記包括不具有取代基之基團（原子團）的同時亦包括具有取代基之基團（原子團）。例如，“烷基”不僅包括不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

在本說明書中，只要無特別說明，則“曝光”不僅包括利用光之曝光，亦包括利用電子束、離子束等粒子束之曝光。又，作為用於曝光之光，可以列舉水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X 射線、電子束等活性光線或放射線。

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

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

在本說明書中，總固體成分係指組成物的所有成分中除溶劑之外的成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度為除溶劑以外的其他成分相對於組成物的總質量的質量百分率。

在本說明書中，只要無特別說明，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為利用凝膠滲透層析（GPC）法測定之值，定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，例如，利用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION

製造），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 製造）串聯而用作管柱，藉此能夠求出重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）。只要無特別說明，該等分子量使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液進行測定。其中，溶解性較低的情況等，在 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，只要無特別說明，GPC 測定中的檢測使用波長 254nm 的 UV 射線（紫外線）檢測器。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，記載為“上”或“下”時，只要在所關注的複數層中成為基準之層的上側或下側存在其他層即可。亦即，可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步介入有第 3 層或要素，成為基準之層與上述其他層無需接觸。只要無特別說明，將對基材堆疊層之方向稱為“上”，或在存在樹脂組成物層時，將從基材朝向樹脂組成物層的方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。再者，這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，本說明書中的“上”方向亦有可能與鉛垂向上方向不同。

在本說明書中，只要無特別說明，組成物可以含有對應於該成分之 2 種以上的化合物作為組成物中所含之各成分。又，只要無特別說明，組成物中的各成分的含量係指對應於該成分之所有化合物的合計含量。

在本說明書中，只要無特別說明，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。

【0011】 （樹脂組成物）

本發明的第一態樣之樹脂組成物含有：選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂；及溶劑，相對於樹脂組成物的總質量之 N-甲基吡咯啶酮（亦記載為“N-甲基-2-吡咯啶酮”、“NMP”。）及 γ-丁內酯（亦記載為“GBL”。）的各含量均為 0.1 質量%以下。

【0012】 本發明的第二態樣之樹脂組成物含有：選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂；及 γ-戊內酯（GVL）。

【0013】 本發明中，除非另有限定，亦將第一態樣之樹脂組成物和第二態樣之樹脂組成物統稱為“樹脂組成物”。

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

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

又，本發明的樹脂組成物用於形成供於負型顯影之感光膜為較佳。

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

作為上述曝光方法、上述顯影液及上述顯影方法，例如，可使用在後述硬化物的製造方法的說明中的曝光步驟中說明之曝光方法、在顯影步驟中說明之顯影液及顯影方法。

【0015】 本發明的樹脂組成物的經時穩定性優異。

獲得上述效果之機理尚不明確，但推測如下。

【0016】 由於 NMP、GBL 的極性高，因此在樹脂中的溶解性亦高，使用該等溶劑而成之組成物趨於容易低黏度化。從上述低黏度化之舉動，認為，由於樹脂的聚合物鏈在溶液中處於鬆解的狀態或未凝集之狀態，因此在組成物中樹脂的主鏈（醯胺鍵等）的一部分分解時，更容易受到作為樹脂的分解物之鹼性分解物（具有胺基之分解物）對主鏈的分解攻擊。如此，在含有 NMP、GBL 等溶劑之樹脂組成物中，分解反應鏈被促進，因此推定為含有該等溶劑之樹脂組成物的經時穩定性低。

在本發明中，推測為，藉由採用 NMP 及 GBL 的含量低的結構或含有 GVL 作為溶劑之結構，上述樹脂的分解鏈得到抑制，因此組成物的經時穩定性提高。

又，特別是在樹脂組成物含有熱鹼產生劑之情況下，存在在極性高的溶劑中熱鹼產生劑的分解亦被促進，從而由產生自熱鹼產生劑之鹼導致樹脂分解之情況。認為，本發明的樹脂組成物藉由採用上述結構，亦可以抑制由此種熱鹼產生劑引起之樹脂的分解。

又，例如，在組成物含有有機鈦化合物等之情況下，存在由於鈦氧烷鍵的形成而使組成物增黏之情況。發現，此種增黏亦容易在 NMP、GBL 等極性高的溶劑中發生，但藉由使用 GVL 此種增黏會得到抑制。推測其原因在於，在極性低的溶劑中，有機鈦化合物的穩定性高且難以分解。

此外，亦發現，作為光聚合起始劑，在使用了酮肟起始劑（後述之 Irgacure OXE01 等）、肟起始劑（後述之 Irgacure OXE02 等）之情況下，該等起始劑亦會在水及鹼的存在下進行水解。依據本發明的樹脂組成物中的

結構，有時該等起始劑的分解亦得到抑制，亦可獲得曝光靈敏度的增大等效果。

【0017】 在此，在專利文獻 1 中，並未記載關於溶劑採用了如上所述的結構之組成物。

【0018】 以下，對本發明的組成物中所含之成分詳細地進行說明。

【0019】 ＜選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂＞

本發明的樹脂組成物含有選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂（以下，亦稱為“特定樹脂”。）。

聚醯亞胺前驅物係指因外部刺激產生化學結構的變化而成為聚醯亞胺之樹脂，因熱產生化學結構的變化而成為聚醯亞胺之樹脂為較佳，因熱產生閉環反應而形成環結構從而成為聚醯亞胺之樹脂為更佳。

聚醯亞胺係指在主鏈上含有複數個醯亞胺鍵（*-C(=O)-N(-*)-C(=O)-*）之樹脂，含有複數個具有醯亞胺鍵之重複單元之樹脂為較佳。

聚醯胺醯亞胺前驅物係指因外部刺激產生化學結構的變化而成為聚醯胺醯亞胺之樹脂，因熱產生化學結構的變化而成為聚醯胺醯亞胺之樹脂為較佳，因熱產生閉環反應而形成環結構從而成為聚醯胺醯亞胺之樹脂為更佳。

聚醯胺醯亞胺係指在主鏈上分別含有複數個醯亞胺鍵（*-C（=O）-N（-*）-C（=O）-*）及醯胺鍵（-NR^N-C（=O）-）之樹脂，含有複數個具有醯亞胺鍵及醯胺鍵之重複單元之樹脂為較佳。上述 R^N 表示氫原子或一價有機

基，氫原子或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳，氫原子為進一步較佳。

聚醯胺係指在主鏈上具有複數個醯胺鍵（-NR^N-C（=O）-）之樹脂，含有複數個具有醯胺鍵之重複單元之樹脂為較佳。上述 R^N 如上所述。

在本發明中，“主鏈”表示樹脂分子中相對最長的鍵結鏈，“側鏈”係指除其以外的鍵結鏈。

在該等中，樹脂組成物作為特定樹脂含有聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物為較佳，含有聚醯亞胺前驅物為更佳。

【0020】 特定樹脂具有聚合性基為較佳，含有自由基聚合性基為更佳。

當特定樹脂具有自由基聚合性基時，本發明的樹脂組成物含有自由基聚合起始劑為較佳，含有自由基聚合起始劑且含有自由基交聯劑為更佳。此外，依據需要，能夠含有增感劑。由此種樹脂組成物例如形成負型感光膜。

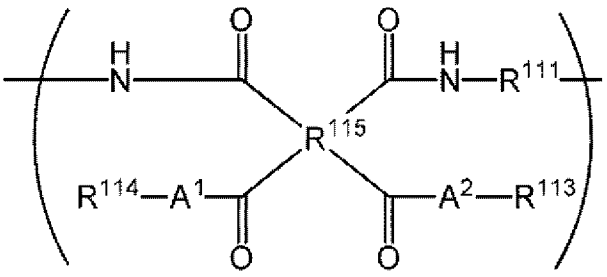
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

當特定樹脂具有酸分解性基時，樹脂組成物含有光酸產生劑為較佳。由此種樹脂組成物例如形成作為化學增幅型的正型感光膜或負型感光膜。

【0021】 〔聚醯亞胺前驅物〕

在本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物的其種類等並無特別限定，含有由下述式（2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 1]



(2)

式（2）中，A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NR^z-，R^{111} 表示二價有機基，R^{115} 表示四價有機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^z 表示氫原子或一價有機基。

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

R^z 表示氫原子或一價有機基，氫原子為較佳。

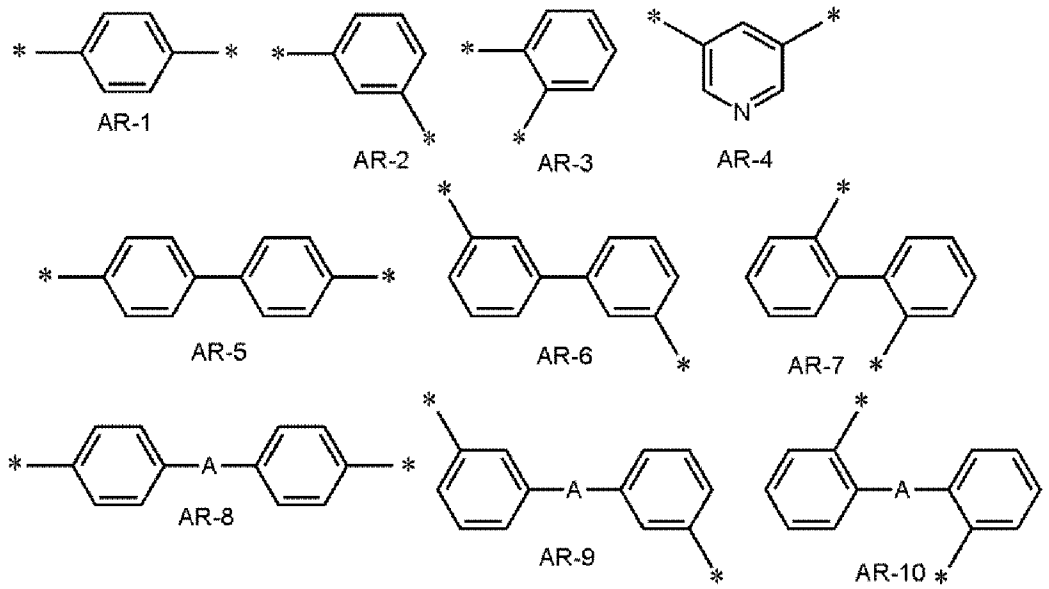
式（2）中的 R^{111} 表示二價有機基。作為二價有機基，可例示含有直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基團，碳數 2～20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 3～20 的芳香族基或由該等的組合構成之基團為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之基團為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被含有雜原子之基團取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被含有雜原子之基團取代。作為式（2）中的 R^{111} 的例子，可以列舉由-Ar-及-Ar-L-Ar-表示之基團，由-Ar-L-Ar-表示之基團為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為單鍵或可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-或者由上述 2 個以上的組合構成之基團。該等的較佳範圍如上所述。

【0023】 R^{111} 衍生自二胺為較佳。作為在聚醯亞胺前驅物的製造中使用之二胺，可以列舉直鏈或支鏈脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

具體而言，R^{111} 為含有碳數 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 的芳香族基或由該等的組合構成之基團之

二胺為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基之二胺為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被含有雜原子之基團取代，上述環狀脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被含有雜原子之基團取代。作為含有芳香族基之基團的例子，可以列舉下述基團。

【0024】 [化學式 2]



式中，A 表示單鍵或二價連結基，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-C（=O）-、-S-、-SO_2-、-NHCO-或該等的組合中之基團為較佳，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-C（=O）-、-S-或者-SO_2-中之基團為更佳，-CH_2-、-O-、-S-、-SO_2-、-C（CF_3）$_2$-或-C（CH_3）$_2$-為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0025】 作為二胺，具體而言，可以列舉 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-或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-、1,3-或 1,4-二胺基環己烷、1,2-、1,3-或 1,4-雙（胺甲基）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’-二甲基環已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’-或 3,3’-二胺基聯苯、4,4’-或 3,3-二胺基二苯醚、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯基碸、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯硫醚、4,4’-或 3,3’-二胺基二苯甲酮、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基聯苯、2,2’-二甲基-4,4’-二胺基聯苯、3,3’-二甲氧基-4,4’-二胺基聯苯、2,2-雙（4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、雙（3-胺基-4-羥基苯基）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-或 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、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、1,4-雙（4-胺基苯基）八氟丁烷、1,5-雙（4-胺基苯基）十氟戊烷、1,7-雙（4-胺基苯基）十四氟庚烷、2,2-雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-（4-胺基苯氧基）-3,5-雙（三氟甲基）苯基]六氟丙烷、對雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）苯、4,4'-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4'-雙（4-胺基-3-三氟甲基苯氧基）聯苯、4,4'-雙（4-胺基-2-三氟甲基苯氧基）二苯基碸、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'-六氟聯甲苯胺或 4,4'-二胺基四聯苯中之至少 1 種二胺。

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

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

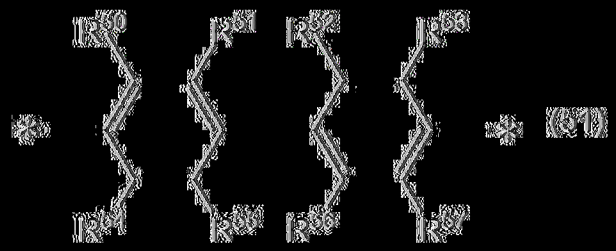
【0028】　從所獲得之有機膜的柔軟性的觀點而言，R^{111} 由-Ar-L-Ar-表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO_2-或-NHCO-或者由上述 2 個以上的組合構成之基團。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以被氟原子取代之碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-或-SO_2-為較佳。此處的脂肪族烴基為伸烷基為較佳。

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

式（61）表示之二價有機基為較佳。尤其，從i射線透射率、易獲得性的觀點而言，由式（61）表示之二價有機基為更佳。

式（51）

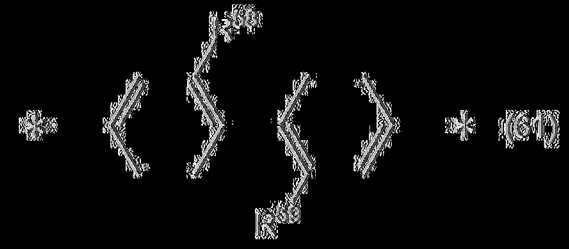
[化學式3]



式（51）中，R^{50}～R^{57}分別獨立地為氫原子、氟原子或一價有機基，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}的一價有機基，可以列舉碳數1～10（較佳為碳數1～6）的未經取代之烷基、碳數1～10（較佳為碳數1～6）的氟化烷基等。

[化學式4]



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

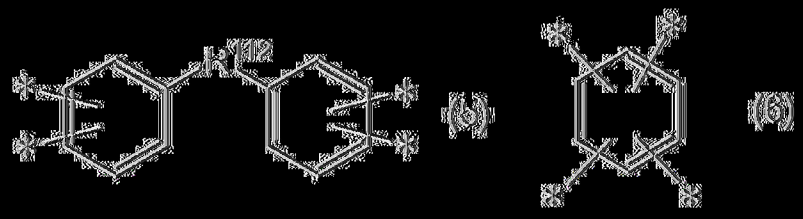
作為賦予式（51）或式（61）的結構之二胺，可以列舉2,2'-二甲基聯苯胺、2,2'-雙（三氟甲基）-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙（氟）-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基八氟聯苯等。該等可以使用1種或組合使用2種以上。

[0030] 式（2）中的R^{115}表示四價有機基。作為四價有機基，含有

芳香環之四價有機基為較佳，由下述式（5）或式（6）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]

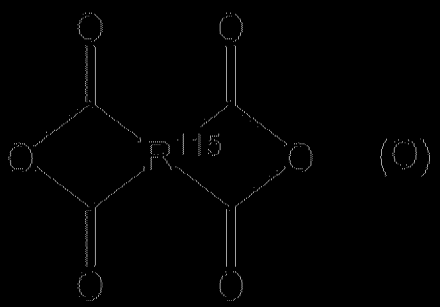


式（5）中，R^{112} 為單鍵或二價連結基，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、$-SO_2-$ 及 -NHCO-、以及該等的組合中之基團為較佳，單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S- 及 $-SO_2-$ 中之基團為更佳，選自由 $-CH_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-C(CH_3)_2-$、-O-、-CO-、-S- 及 $-SO_2-$ 組成之群組中之二價基團為進一步較佳。

[0031] 具體而言，R^{115} 可以列舉從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘存之四羧酸殘基等。作為對應於 R^{115} 之結構，聚醯亞胺前驅物可以僅含有 1 種四羧酸二酐殘基，亦可以含有 2 種以上的四羧酸二酐殘基。

四羧酸二酐由下述式（O）表示為較佳。

[化學式 6]



式（O）中，R^{115} 表示四價有機基。R^{115} 的含義與式（2）中的 R^{115} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0032】 作為四羧酸二酐的具體例，可以列舉焦蜜石酸二酐（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’-氧雙鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（2,3-二羧基苯基）丙烷二酐、2,2-雙（3,4-二羧基苯基）六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2’,3,3’-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-苝四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙（2,3-二羧基苯基）乙烷二酐、1,1-雙（3,4-二羧基苯基）乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐以及該等的碳數 1～6 的烷基及碳數 1～6 的烷氧基衍生物。

【0033】 又，作為較佳例，亦可以列舉國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中記載之四羧酸二酐（DAA-1）～（DAA-5）。

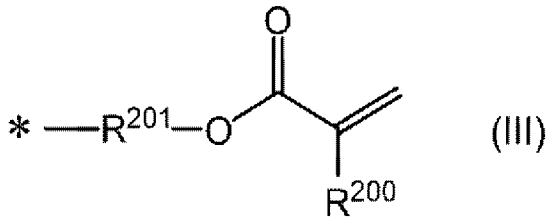
【0034】 式（2）中，亦可以為 R^{111} 及 R^{115} 中的至少一者具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111}，可以列舉雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0035】 式（2）中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。作為一價有機基，含有直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者含有聚合性基為較佳，兩者均含有聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者含有 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基，係能夠藉由熱、自由基等的作用進行交聯反應之基團，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以列舉具有乙烯性不飽

和鍵之基團、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁烷基、苯并噁唑基、封端異氰酸酯基、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，可以列舉乙烯基、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、由下述式（III）表示之基團等，由下述式（III）表示之基團為較佳。

【0036】 [化學式 7]



(III)

【0037】 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。

R^{201} 的較佳例可以列舉乙烯基、丙烯基、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-丁烷二基、1,3-丁烷二基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、聚伸烷氧基，乙烯基、丙烯基等伸烷基、$-CH_2CH(OH)CH_2-$、環已基、聚伸烷氧基為更佳，乙烯基、丙烯基等伸烷基或聚伸烷氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷氧基係指 2 個以上的伸烷氧基直接鍵結之基團。

聚伸烷氧基中所含之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同或不同。

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

上述伸烷基的碳數（當伸烷基具有取代基時，包括取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2～10 為更佳，2～6 為更佳，2～5 為進一步較佳，2～4 為更進一步較佳，2 或 3 為更進一步較佳，2 為尤佳。

又，上述伸烷基可以具有取代基。作為較佳之取代基，可以列舉烷基、芳基、鹵素原子等。

又，聚伸烷氧基中所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而言，聚乙烯氧基、聚丙烯氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結之基團為較佳，聚乙烯氧基或聚丙烯氧基為更佳，聚乙烯氧基為進一步較佳。在上述複數個乙烯氧基與複數個丙烯氧基鍵結而成之基團中，乙烯氧基和丙烯氧基可以無規排列，亦可以形成嵌段來排列，亦可以排列成交替等圖案狀。該等基團中的乙烯氧基等的重複數的較佳態樣如上所述。

【0038】 式（2）中，當 R^{113} 為氫原子時或 R^{114} 為氫原子時，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。作為此種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以列舉 N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯酸酯。

【0039】 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，只要藉由酸的作用分解而產生酚性羥基、羧基等鹼溶性基，則並無特別限定，縮醛基、縮酮基、矽基、矽基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可以列舉三級丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫哌喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基矽基、三級丁氧基羰基甲基、三甲基矽基醚基等。從曝光靈敏度的觀點而言，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

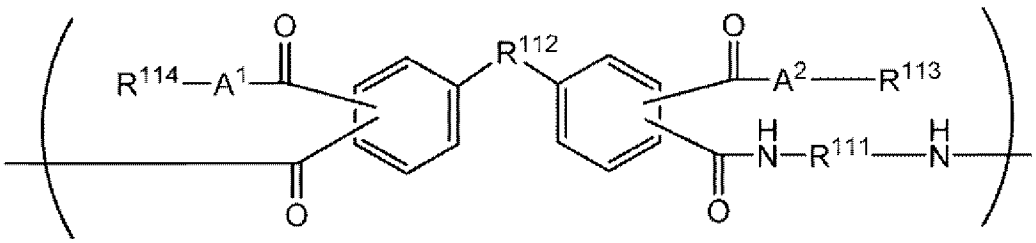
【0040】 聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0041】 又，以提高與基板的密接性為目的，聚醯亞胺前驅物可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺，可以列舉雙（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。

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

式（2-A）

[化學式 8]



式（2-A）中，A^1 及 A^2 表示氧原子，R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示二價有

機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者為含有聚合性基之基團，兩者均為含有聚合性基之基團為較佳。

在本說明書中，與環結構的邊鍵結之結構表示可以取代與環結構的環員直接鍵結之氫原子中的任意氫原子。

在本說明書中，直接鍵結係指不經由連結基而鍵結。

【0043】 A^1、A^2、R^{111}、R^{113} 及 R^{114} 的含義分別獨立地與式（2）中的 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} 的含義與式（5）中的 R^{112} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0044】 聚醯亞胺前驅物可以含有 1 種由式（2）表示之重複單元，亦可以含有 2 種以上的由式（2）表示之重複單元。又，可以含有由式（2）表示之重複單元的結構異構物。聚醯亞胺前驅物除了含有由上述式（2）表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。

【0045】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以列舉由式（2）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%為尤佳。上述合計含量的上限並無特別限定，除了末端以外的聚醯亞胺中的所有重複單元可以為由式（2）表示之重複單元。

【0046】 聚醯亞胺前驅物的數量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳，10,000～50,000 為更佳，15,000～40,000 為進一步較佳。聚醯亞胺前驅物的數量平均分子量（Mn）為 2,000～40,000 為較佳，3,000～30,000 為更佳，4,000～20,000 為進一步較佳。

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，但例如為 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，分子量的分散度為藉由重量平均分子量/數量平均分子量計算之值。

又，當樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂時，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 種樹脂而計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0047】 〔聚醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯亞胺可以為鹼溶性聚醯亞胺，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，鹼溶性聚醯亞胺係指，在 23℃下，在 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液中溶解 0.1g 以上之聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點而言，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受特別限定，但 100g 以下為較佳。

從所獲得之有機膜的膜強度及絕緣性的觀點而言，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。

【0048】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有氟原子亦較佳。

氟原子例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳，包含在後述之由式（4）表示

之重複單元中的 R^{132} 或後述之由式（4）所表示之重複單元中的 R^{131} 中作為氟化烷基為更佳。

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

【0049】 -矽原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯亞胺具有矽原子亦較佳。

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

上述矽原子或上述有機改質(聚)矽氧烷結構亦可以包含在聚醯亞胺的側鏈中，但包含在聚醯亞胺的主鏈中為較佳。

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

【0050】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，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，亦可以在側鏈具有乙烯性不飽和鍵，但在側鏈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。

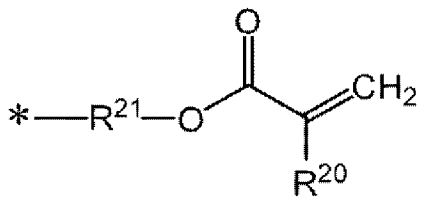
乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的 R^{132} 或 R^{131} 中為較佳，包含在 R^{132} 或 R^{131} 中作為具有乙烯性不飽和鍵之基團為更佳。

在該等中，乙烯性不飽和鍵包含在後述之由式（4）表示之重複單元中

的 R^{131} 中為較佳，包含在 R^{131} 中作為具有乙烯性不飽和鍵之基團為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可以列舉乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等直接鍵結於芳香環且可以經取代之具有乙烯基之基團、（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯氧基、由下述式（IV）表示之基團等。

【0051】 [化學式 9]



(IV)

【0052】 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。

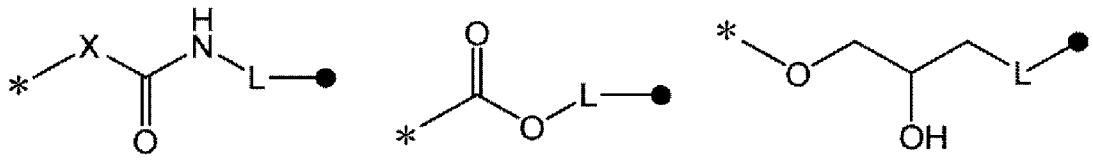
【0053】 式（IV）中，R^{21} 表示碳數 2～12 的伸烷基、-O-CH_2CH（OH）CH_2-、-C（=O）O-、-O（C=O）NH-、碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基（伸烷基的碳數為 2～12 為較佳，2～6 為更佳，2 或 3 為尤佳，伸烷氧基的重複數為 1～12 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為尤佳）或將該等組合 2 個以上而成之基團。

作為上述碳數 2～12 的伸烷基，可以為直鏈狀、支鏈狀、環狀或由該等的組合表示之伸烷基中的任一種。

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。

【0054】 在該等中，R^{21} 為由下述式（R1）～式（R3）中的任一個表示之基團為較佳，由式（R1）表示之基團為更佳。

[化學式 10]



(R1)　　(R2)　　(R3)

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

式（R1）～（R3）中，作為 L 的碳數 2～12 的伸烷基或碳數 2～30 的（聚）伸烷氧基的較佳態樣與作為式（IV）的 R^{21} 的碳數 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，*的含義與式（IV）中的*含義相同，較佳態樣亦相同。

由式（R1）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-異氰酸乙酯等）進行反應而獲得。

由式（R2）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-羥基乙酯等）進行反應而獲得。

由式（R3）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縮水甘油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。

【0055】 式（IV）中，*表示與其他結構的鍵結部位，*為與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0056】 相對於聚醯亞胺的總質量之乙烯性不飽和鍵的量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.0005～0.05mol/g 為更佳。

【0057】 -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，可以列舉環氧基、氧雜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在後述之由式（4）表示之重複單元中的 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相對於聚醯亞胺的總質量之量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0058】 -極性轉換基-

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

極性變換基例如包含在後述之由式(4)表示之重複單元中的 R^{131}、R^{132}、聚醯亞胺的末端等中。

【0059】 -酸值-

當將聚醯亞胺供於鹼顯影時，從提高顯影性之觀點而言，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。

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。

當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，“溶劑顯影”）時，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 中記載之方法進行測定。

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

pKa 係考慮到從酸釋放氫離子之解離反應而用其負常用對數 pKa 來表示其平衡常數 Ka 者。在本說明書中，只要無特別說明，將 pKa 設為基於 ACD/ChemSketch（註冊商標）之計算值。pKa 亦可以參閱日本化學會編“第五修訂版 化學手冊 基礎版”中刊登之值。

當酸基例如為磷酸等多價酸時，上述 pKa 為第一解離常數。

作為此種酸基，聚醯亞胺含有選自由羧基及酚性羥基組成之群組中之至少 1 種為較佳，含有酚性羥基為更佳。

【0060】 -酚性羥基-

從使利用鹼顯影液之顯影速度成為適當之觀點而言，聚醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

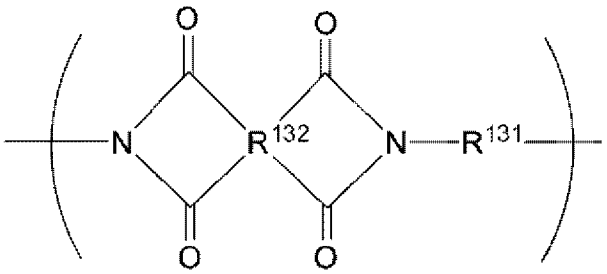
聚醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含在後述之由式（4）表示之重複單元中的 R^{132} 或 R^{131} 中為較佳。

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

【0061】 作為在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，但含有由下述式（4）表示之重複單元為較佳。

[化學式 11]



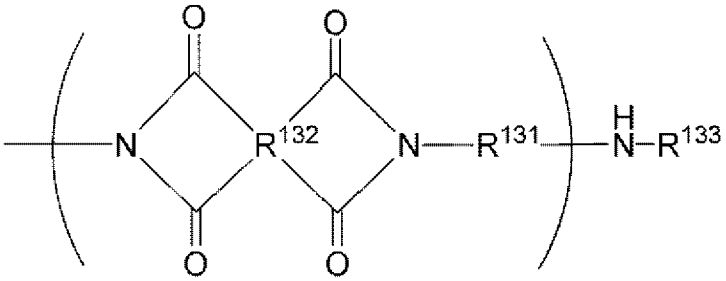
(4)

式（4）中，R^{131} 表示二價有機基，R^{132} 表示四價有機基。

當具有聚合性基時，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）

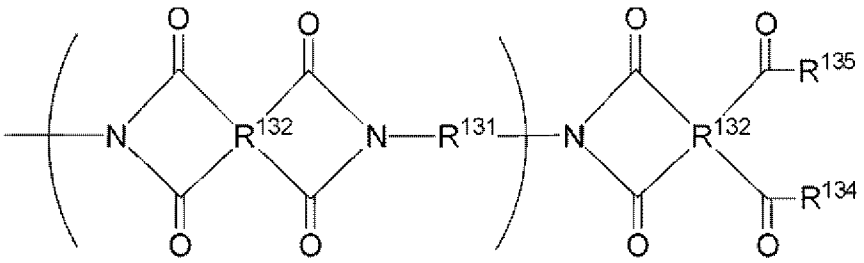
[化學式 12]



式（4-1）中，R^{133} 為聚合性基，其他基團的含義與式（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，當並非為聚合性基時為有機基，其他基團的含義與式（4）的含義相同。

【0062】 作為聚合性基，可以列舉含有上述乙烯性不飽和鍵之基團或除了具有上述乙烯性不飽和鍵之基團以外的交聯性基。

R^{131} 表示二價有機基。作為二價有機基，可以例示與式（2）中的 R^{111} 相同者，較佳範圍亦相同。

作為 R^{131}，可以列舉去除二胺的胺基之後殘存之二胺殘基。作為二胺，可以列舉脂肪族、環式脂肪族或芳香族二胺等。作為具體例，可以列舉聚醯亞胺前驅物的式（2）中的 R^{111} 的例子。

【0063】 從更有效地抑制煅燒時產生翹曲之觀點而言，R^{131} 較佳為在主鏈上具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺殘基。更佳為在一分子中合計含有 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含芳香環之二胺殘基。

【0064】 作為在 1 分子中合計含有 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺，可以列舉 JEFFAMINE（註冊商標）KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為商品名，HUNTSMAN 公司製造）、1-（2-（2-（2-胺基丙氧基）乙氧基）丙氧基）丙烷-2-胺、1-（1-（1-（2-胺基丙氧基）丙烷-2-基）氧基）丙烷-2-胺等，但並不限定於該等。

【0065】 R^{132} 表示四價有機基。作為四價有機基，可以例示與式（2）中的 R^{115} 相同者，較佳範圍亦相同。

例如，作為 R^{115} 而例示之四價有機基的 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。

【0066】 R^{132} 可以列舉從四羧酸二酐去除酸酐基之後殘存之四羧酸殘基等。作為具體例，可以列舉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而言，R^{132} 為具有 1～4 個芳香環之芳香族二胺殘基為較佳。

【0067】 在 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}，可以列舉 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^{132}，可以列舉上述（DAA-1）～（DAA-5）作為更佳例。

【0068】 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，20 質量%以下為更佳。

【0069】 以提高與基板的密接性為目的，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，可以列舉雙（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。

【0070】 為了提高樹脂組成物的保存穩定性，聚醯亞胺的主鏈末端用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑進行封端為較佳。在該等中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可以列舉苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-

胺萘、1-羥基-6-胺萘、1-羥基-5-胺萘、1-羥基-4-胺萘、2-羥基-7-胺萘、2-羥基-6-胺萘、2-羥基-5-胺萘、1-羧基-7-胺萘、1-羧基-6-胺萘、1-羧基-5-胺萘、2-羧基-7-胺萘、2-羧基-6-胺萘、2-羧基-5-胺萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

【0071】 -醯亞胺化率（閉環率）-

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點而言，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，100%以下即可。

例如可藉由下述方法測定上述醯亞胺化率。

測定聚醯亞胺的紅外吸收光譜，求出作為源自醯亞胺結構之吸收峰之 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P1。接著，將該聚醯亞胺在 350℃下熱處理 1 小時之後，再度測定紅外吸收光譜，求出 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P2。利用所獲得之峰強度 P1、P2，並依據下述式能夠求出聚醯亞胺的醯亞胺化率。

醯亞胺化率（%）=（峰強度 P1/峰強度 P2）×100

【0072】 聚醯亞胺可以含有由所有重複單元的 R^{131} 及 R^{132} 的組合相同的上述式(4)表示之重複單元，亦可以含有由包含 2 種以上的 R^{131} 及 R^{132} 的組合不同的上述式(4)表示之重複單元。聚醯亞胺除了含有由上述式(4)

表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，例如，可以列舉由上述式（2）表示之重複單元等。

【0073】 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醯氯化合物或單活性酯化合物封端劑）與二胺進行反應之方法；藉由四羧酸二酐和醇獲得二酯，然後使其與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）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醯氯化，並使其與二胺（將一部分取代為單胺封端劑）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。

【0074】 聚醯亞胺的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳，10,000～50,000 為更佳，15,000～40,000 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（例如，斷裂伸長率）優異的有機膜，重量平均分子量為 15,000 以上為尤佳。

聚醯亞胺的數量平均分子量（Mn）為 2,000～40,000 為較佳，3,000～30,000 為更佳，4,000～20,000 為進一步較佳。

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，

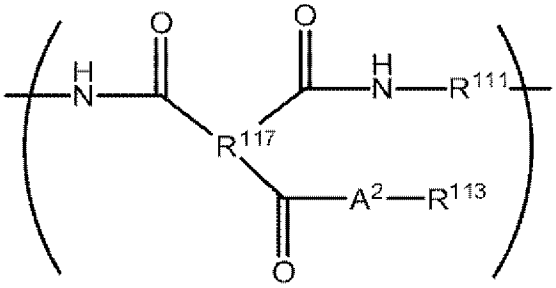
但例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

當樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺作為特定樹脂時，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。將上述複數種聚醯亞胺作為 1 種樹脂計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0075】 〔聚醯胺醯亞胺前驅物〕

聚醯胺醯亞胺前驅物含有由下述式（PAI-2）表示之重複單元為較佳。

[化學式 14]



(PAI-2)

式（PAI-2）中，R^{117} 表示三價有機基，R^{111} 表示二價有機基，A^2 表示氧原子或-NH-，R^{113} 表示氫原子或一價有機基。

【0076】 式（PAI-2）中，R^{117} 可例示直鏈狀或支鏈狀脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基或者藉由單鍵或者連結基將該等連結 2 個以上而成之基團，碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將該等組合 2 個以上而成之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而成之基團為更佳。

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

烷基、伸芳基或將該等鍵結 2 個以上而成之連結基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等鍵結 2 個以上而成之連結基為更佳。

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

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1～20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1～10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1～4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中的鹵素原子，可以列舉氟原子、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，亦可以所有氫原子被鹵素原子取代，但所有氫原子被鹵素原子取代為較佳。作為較佳之鹵化伸烷基的例子，可以列舉（二三氟甲基）亞甲基等。

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

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

在本發明中，將具有 3 個羧基之化合物稱為三羧酸化合物。

上述三羧酸化合物的 3 個羧基中的 2 個羧基可以被酸酐化。

作為在聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中所使用之可以被鹵化之三羧酸化合物，可以列舉支鏈狀脂肪族、環狀脂肪族或芳香族三羧酸化合物等。

該等三羧酸化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

【0078】　具體而言，作為三羧酸化合物，含有碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將該等組合 2 個以上而成之基團之三

羧酸化合物為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而成之基團之三羧酸化合物為更佳。

【0079】 又，作為三羧酸化合物的具體例，可以列舉 1,2,3-丙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸、檸檬酸、偏苯三甲酸、2,3,6-萘三羧酸、鄰苯二甲酸（或鄰苯二甲酸酐）與苯甲酸藉由單鍵、-O-、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-SO_2-$或伸苯基連結而成之化合物等。

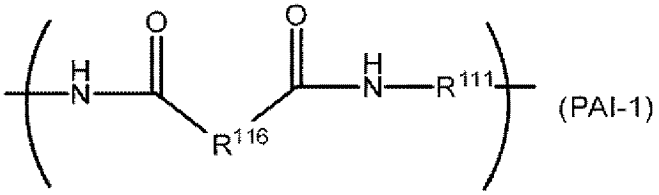
該等化合物可以為 2 個羧基酐化而成之化合物（例如，偏苯三甲酸酐），亦可以為至少 1 個羧基鹵化而成之化合物（例如，氯化偏苯三甲酸酐）。

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

【0081】 聚醯胺醯亞胺前驅物可以進一步含有其他重複單元。

作為其他重複單元，可以列舉由上述式（2）表示之重複單元、由下述式（PAI-1）表示之重複單元等。

[化學式 15]



(PAI-1)

【0082】 式（PAI-1）中，R^{116}表示二價有機基，R^{111}表示二價有機基。

式（PAI-1）中，R^{116}可例示直鏈狀或支鏈狀脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基或者藉由單鍵或者連結基將該等連結 2 個以上而成之基團，碳數 2～20 的直鏈脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈脂肪族基、碳數 3～20 的環狀脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將該

等組合 2 個以上而成之基團為較佳，碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而成之基團為更佳。

作為上述連結基，-O-、-S-、-C（=O）-、-S（=O）$_2$-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等鍵結 2 個以上而成之連結基為較佳，-O-、-S-、伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或將該等鍵結 2 個以上而成之連結基為更佳。

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

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1～20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1～10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1～4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中的鹵素原子，可以列舉氟原子、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，亦可以所有氫原子被鹵素原子取代，但所有氫原子被鹵素原子取代為較佳。作為較佳之鹵化伸烷基的例子，可以列舉（二三氟甲基）亞甲基等。

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

【0083】　又，R^{116} 衍生自二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物為較佳。

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

二羧酸二鹵化物化合物中的羧基可以被鹵化，但例如被氯化為較佳。亦即，二羧酸二鹵化物化合物為二羧酸二氯化物化合物為較佳。

作為聚醯胺醯亞胺前驅物的製造中所使用之可以被鹵化之二羧酸化合

物或二羧酸二鹵化物化合物，可以列舉直鏈狀或支鏈狀的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物等。

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

【0084】 具體而言，作為二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物，含有碳數 2～20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將該等組合 2 個以上而成之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物為較佳，含有碳數 6～20 的芳香族基或藉由單鍵或者連結基將碳數 6～20 的芳香族基組合 2 個以上而成之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物化合物為更佳。

【0085】 又，作為二羧酸化合物的具體例，可以列舉丙二酸、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）、

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

作為二羧酸二鹵化物化合物的具體例，可以列舉將上述二羧酸化合物的具體例中的 2 個羧基鹵化而成之結構的化合物。

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

【0087】 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，又，20 質量%以下為較佳。

【0088】 又，以提高與基板的密接性為目的，聚醯胺醯亞胺前驅物可以與具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚。具體而言，作為二胺成分，可以列舉使用雙（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。

【0089】 作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的一實施形態，可以列舉含有由式（PAI-2）表示之重複單元、由式（PAI-1）表示之重複單元及由式（2）表示之重複單元之態樣。上述重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上為較佳，70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為尤佳。上述合計含量的上限並無特別限定，為 100 莫耳%以下。除了末端以外的聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（PAI-2）表示之重複單元、由式（PAI-1）表示之重複單元及由式（2）表示之重複單元中的任一種。

又，作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的另一實施形態，可以列舉含

有由式（PAI-2）表示之重複單元及由式（PAI-1）表示之重複單元之態樣。上述重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上為較佳，70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，超過 90 莫耳%為尤佳。上述合計含量的上限並無特別限定，為 100 莫耳%以下。除了末端之聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以為由式（PAI-2）表示之重複單元或由式（PAI-1）表示之重複單元中的任一種。

【0090】 聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量（Mw）為 2,000～500,000 為較佳，5,000～100,000 為更佳，10,000～50,000 為進一步較佳。又，數量平均分子量（Mn）為 800～250,000 為較佳，2,000～50,000 為更佳，4,000～25,000 為進一步較佳。

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，但例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。當樹脂組成物含有複數種聚醯亞胺前驅物作為特定樹脂時，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 種樹脂而計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0091】 〔聚醯胺醯亞胺〕

本發明中所使用之聚醯胺醯亞胺可以為鹼溶性聚醯胺醯亞胺，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，鹼溶性聚醯胺醯亞胺係指，在 100g 的 2.38 質量%四甲

基銨水溶液中，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而言，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受特別限定，但 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而言，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。

【0092】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，聚醯胺醯亞胺具有氟原子為較佳。

氟原子例如包含在後述之由式(PAI-3)表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 中為較佳，作為氟化烷基包含在後述之由式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 中為更佳。

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

【0093】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點而言，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，亦可以在側鏈具有乙烯性不飽和鍵，在側鏈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在後述之由式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 中為較佳，作為具有乙烯性不飽和鍵基團包含在後述之由式(PAI-3)

表示之重複單元中的 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的聚醯亞胺中的具有乙烯性不飽和鍵之基團的較佳態樣相同。

【0094】 相對於聚醯胺醯亞胺的總質量之乙烯性不飽和鍵的量為 0.0001～0.1mol/g 為較佳，0.001～0.05mol/g 為更佳。

【0095】 -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的除了乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基，可以列舉與上述聚醯亞胺中的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在後述之由式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{111} 中為較佳。

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

【0096】 -極性轉換基-

聚醯胺醯亞胺可以具有酸分解性基等極性變換基。聚醯胺醯亞胺中的酸分解性基與在上述式(２)中的 R^{113} 及 R^{114} 中進行說明之酸分解性基相同，較佳態樣亦相同。

【0097】 -酸值-

當將聚醯胺醯亞胺供於鹼顯影時，從提高顯影性之觀點而言，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，當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，“溶劑顯影”）時，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 中記載之方法進行測定。

又，作為聚醯胺醯亞胺中所含之酸基，可以列舉與上述聚醯亞胺中的酸基相同的基團，較佳態樣亦相同。

【0098】 -酚性羥基-

從使利用鹼顯影液之顯影速度成為適當之觀點而言，聚醯胺醯亞胺具有酚性羥基為較佳。

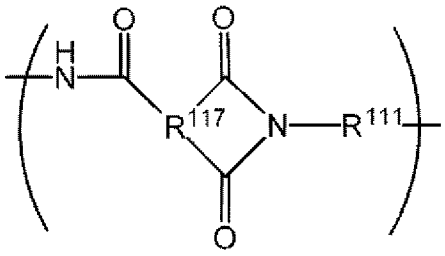
聚醯胺醯亞胺可以在主鏈末端具有酚性羥基，亦可以在側鏈具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含在後述之由式（PAI-3）表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 中為較佳。

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

【0099】 作為在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，但含有由下述式（PAI-3）表示之重複單元為較佳。

[化學式 16]



(PAI-3)

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

當具有聚合性基時，聚合性基可以位於 R^{111} 及 R^{117} 中的至少一者上，亦可以位於聚醯胺醯亞胺的末端。

【0100】 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，對聚醯胺醯亞胺，用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑封端其主鏈末端為較佳。封端劑的較佳態樣與上述聚醯亞胺中的封端劑的較佳態樣相同。

【0101】 -醯亞胺化率（閉環率）-

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點而言，聚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，100%以下即可。

上述醯亞胺化率藉由與上述聚醯亞胺的閉環率相同的方法進行測定。

【0102】 聚醯胺醯亞胺可以含有由 R^{111} 及 R^{117} 的組合相同的上述式（PAI-3）表示之重複單元，亦可以含有由包含 2 種以上的 R^{111} 及 R^{117} 的組合不同的上述式（PAI-3）表示之重複單元。又，聚醯胺醯亞胺除了含有由上述式（PAI-3）表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。

作為其他種類的重複單元，可以列舉由上述式（PAI-1）或式（PAI-2）表示之重複單元等。

【0103】 聚醯胺醯亞胺例如能夠利用如下方法來合成：藉由公知的方法獲得聚醯胺醯亞胺前驅物，並使用已知的醯亞胺化反應法使其完全醯亞胺化之方法、或在途中停止醯亞胺化反應，並導入一部分醯亞胺結構之方法、以及藉由將完全醯亞胺化之聚合物與該聚醯胺醯亞胺前驅物混合來導入一部分醯亞胺結構之方法。

【0104】 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的有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為尤佳。

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

醯胺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。聚醯胺醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，但例如為 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，當樹脂組成物含有複數種聚醯胺醯亞胺作為特定樹脂時，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 種樹脂計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

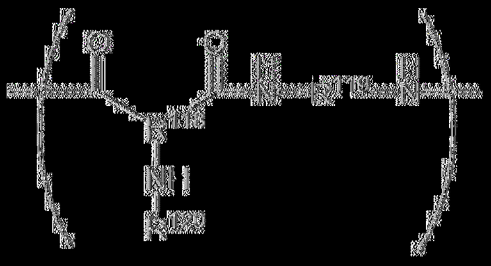
【0105】 〔聚醯胺〕

聚醯胺含有由上述式（PAI-1）表示之重複單元為較佳。

紫醌胺中所含之由式（PAL-1）表示之重複單元的較佳態樣與紫醌胺醚型胺前驅物中所含之由式（PAL-1）表示之重複單元的較佳態樣相同。

[0106] 又，紫醌胺含有由下述式（PA-1）表示之重複單元亦較佳。

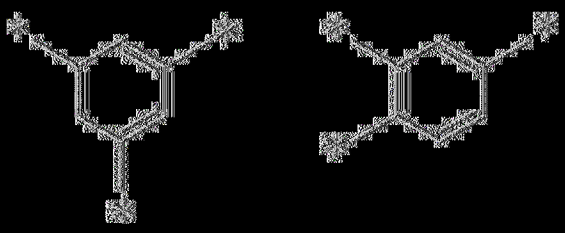
[化學式 17]



式（PA-1）中，R^{118}為一價有機基，R^{119}為一價有機基，R^{120}表示氫原子或一價有機基。

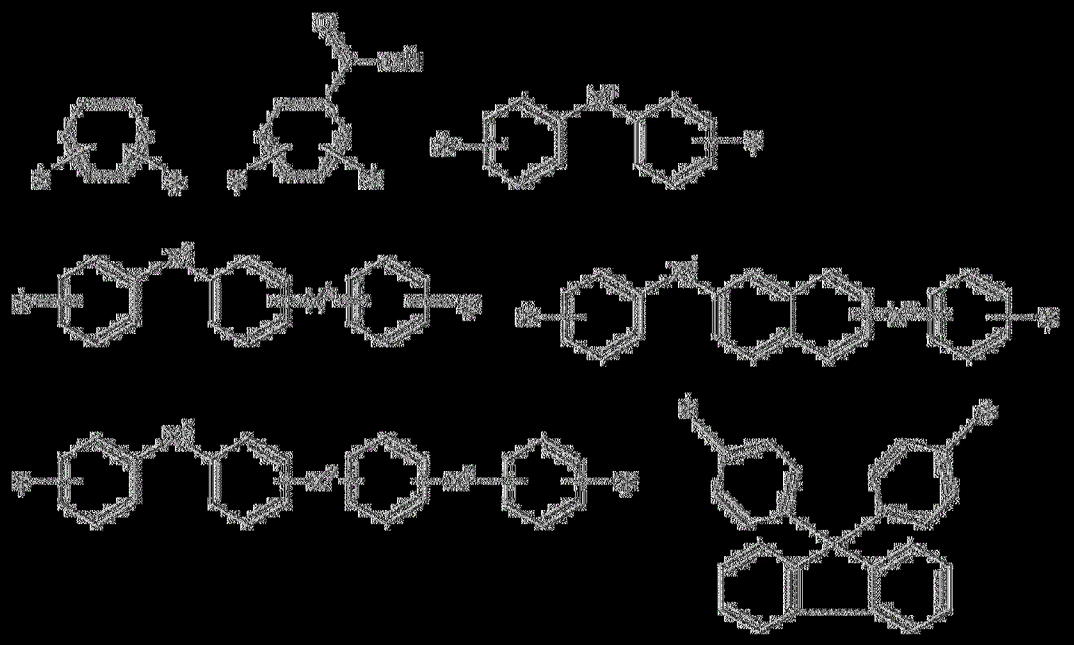
[0107] 式（PA-1）中，作為R^{118}，可以列舉與下述式（PAL-2）中的R^{117}相同的基團。又，可以尤佳地列舉下述結構。在下述結構中，*分別表示與式（PA-1）中的2個羰基及氮原子的鍵結部位。

[化學式 18]



[0108] 式（PA-1）中，作為R^{119}，可以列舉與下述式（PAL-2）中的R^{111}相同的基團。又，可以尤佳地列舉下述結構。在下述結構中，*分別表示與式（PA-1）中的2個氮原子的鍵結部位。又，下述結構中的環結構中的氫原子可以被取代。作為取代基，可以列舉烷基（較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基）、羥基等。

[化學式 19]



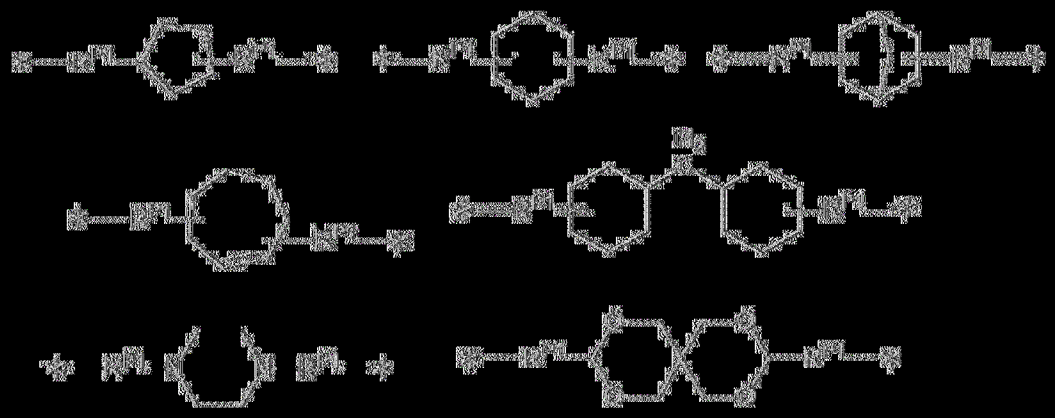
上述結構中，X^1～X^8分別獨立地表示單鍵、-O-、-C(=O)-、-S(=O)$_2$-、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、-C(CH$_3$)(Ph)-或1,1-環丙烷。又，Ph表示苯基。

X^2、X^3、X^4、X^5、X^6及X^8為-O-為較佳。

X^7為單鍵、-O-、-S(=O)$_2$-、$-C(CH_3)_2-$或$-C(CF_3)_2-$為較佳。

[0109] 又，R^{119}為下述結構亦較佳。下述結構中，R^{P1}分別獨立地表示單鍵或伸烷基，*分別表示與式(PA-1)中的2個氧原子的鍵結部位。R^{P1}分別獨立地為單鍵或碳數2～6的伸烷基為更佳。又，下述結構中的環結構中的氫原子可以被取代。作為取代基，可以列舉烷基(較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基等)。

[化學式20]



[0110] 又，R^{119} 為下述結構亦較佳。下述結構中，R^{P2} 分別獨立地表示伸烷基，R^{P3} 分別獨立地表示、伸烷基，n1 表示 1～10 的整數，R^{P4} 表示伸烷基，R^{P5} 分別獨立地表示伸烷基，R^{P6} 分別獨立地表示烷基或苯基，n2 表示 1～40 的整數，*分別表示與式（PA-1）中的 2 個氧原子的鍵結部位。

R^{P2} 分別獨立地為碳數 2～20 的伸烷基為較佳，2～12 的伸烷基為更佳。

R^{P3} 分別獨立地為碳數 2～6 的伸烷基為較佳，伸乙基或伸內基為更佳，伸乙基為進一步較佳。

n1 為 1～5 的整數為較佳，1～3 的整數為更佳。

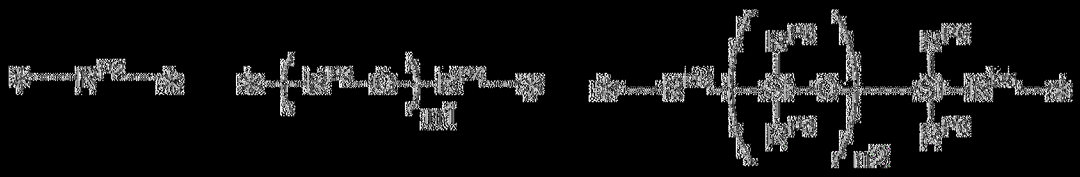
R^{P4} 分別獨立地為碳數 2～6 的伸烷基為較佳，伸乙基或伸內基為更佳，伸乙基為進一步較佳。

R^{P5} 分別獨立地為碳數 2～10 的伸烷基為較佳，碳數 2～6 的伸烷基為更佳，伸乙基、伸內基或[illegible]伸內基為進一步較佳，[illegible]伸內基為尤佳。

R^{P6} 分別獨立地為碳數 1～10 的烷基或苯基為較佳，碳數 1～4 的烷基或苯基為更佳，甲基或苯基為進一步較佳。

n2 為 1～20 的整數為更佳。

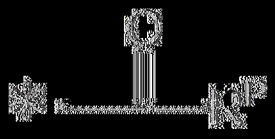
[化學式 21]



[0111] 式（PA-1）中，R^{120}為一價有機基為較佳，含有自由基聚合性基之基團為更佳，由下述式（PR-1）表示之基團為進一步較佳。

作為R^{120}中所含之自由基聚合性基，具有乙烯性不飽和鍵之基團為較佳，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）丙烯醯胺基或（甲基）丙烯醯氧基為更佳，乙烯基苯基、（甲基）丙烯醯胺基或（甲基）丙烯醯氧基為進一步較佳。

[化學式 22]



[式(PR-1)]

式（PR-1）中，R^P表示具有自由基聚合性基之基團，*表示與式（PA-1）中的氮原子的鍵結部位。

[0112] 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，對聚醯胺，用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑封端其主鏈末端為較佳。封端劑的較佳態樣與上述聚醯亞胺中的封端劑的較佳態樣相同。

[0113] 聚醯胺可以含有由R^{118}、R^{119}及R^{120}的組合相同的上述式（PA-1）表示之重複單元，亦可以含有由包含2種以上的R^{118}、R^{119}及R^{120}的組合不同的上述式（PA-1）表示之重複單元。又，聚醯胺除了含有由上述式（PA-1）表示之重複單元以外，亦可以含有其他種類的重複單元。作為其

他種類的重複單元，可以列舉由上述式（PAI-1）表示之重複單元等。

【0114】 聚醯胺例如藉由下述方法來合成，但合成方法並不限定於此。

使被胺基取代之二價羧酸與和胺基反應之化合物進行反應而獲得用有機基（較佳為具有自由基聚合性基之基團）封端上述二價羧酸中的胺基之化合物（以下，亦稱為“封端體”。）。

作為與上述胺基反應之化合物，可以列舉醯氯、異氰酸酯或環氧化合物等。亦即，藉由將具有自由基聚合性基之該等化合物用作與上述胺基反應之化合物，能夠獲得具有自由基聚合性基之封端體。

然後，藉由使上述封端劑與二胺聚縮合（polycondensation），能夠獲得聚醯胺。作為二胺，能夠使用在上述式（PA-1）中的 R^{119} 的兩端鍵結有胺基之化合物。

【0115】 聚醯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的有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為尤佳。

又，聚醯胺的數量平均分子量（Mn）為 800～250,000 為較佳，2,000～50,000 為更佳，4,000～25,000 為進一步較佳。

聚醯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。聚醯胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，但例如為 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，當樹脂組成物含有複數種聚醯胺作為特定樹脂時，至少 1 種聚醯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作為 1 種樹脂計算之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0116】 〔聚醯亞胺前驅物等的製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等例如能夠利用如下方法獲得：在低溫下使四羧酸二酐與二胺反應之方法、在低溫下使四羧酸二酐與二胺反應來獲得聚醯胺酸並用縮合劑或烷基化劑使其酯化之方法、藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後使其在二胺及縮合劑的存在下反應之方法、藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後用鹵化劑鹵化剩餘的二羧酸並使其與二胺反應之方法等。在上述製造方法中，藉由四羧酸二酐與醇獲得二酯之後用鹵化劑鹵化剩餘的二羧酸並使其與二胺反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可以列舉二環己碳二亞胺、二異丙基碳二亞胺、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'-二琥珀醯亞胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

作為上述烷基化劑，可以列舉 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，可以列舉亞硫醯氯、草醯氯、磷醯氯等。

在聚醯亞胺前驅物等的製造方法中，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，能夠依據原料適當確定，可例示吡啶、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的製造方法中，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確定，可例示三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二吖雙環[5.4.0]十一-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0117】 -封端劑-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，為了進一步提高保存穩定性，對殘存於聚醯亞胺前驅物等樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物或胺基進行封端為較佳。對殘存於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物進行封端時，作為封端劑，可以列舉單醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性而言，使用單醇、酚類、單胺為更佳。作為單醇的較佳化合物，可以列舉甲醇、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、三級丁醇、金剛烷醇等三級醇。作為酚類的較佳化合物，可以列舉苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、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，可以列舉苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺萘、1-羥基-6-胺萘、1-羥基-5-胺萘、1-羥基-4-胺萘、2-羥基-7-胺萘、2-羥基-6-胺萘、2-羥基-5-胺萘、1-羧基-7-胺萘、1-羧基-6-胺萘、1-羧基-5-胺萘、2-羧基-7-胺萘、2-羧基-6-胺萘、2-羧基-5-胺萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以

上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

又，對樹脂末端的胺基進行封端時，能夠用具有可與胺基反應之官能基之化合物進行封端。對胺基較佳之封端劑為羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等為較佳，羧酸酐、羧酸氯化物為更佳。作為羧酸酐的較佳化合物，可以列舉乙酸酐、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，可以列舉乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、新戊醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂醯氯、苯甲醯氯等。

【0118】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括析出固體之步驟。具體而言，依據需要濾取反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物之後，在水、脂肪族低級醇或其混合液等不良溶劑中投入所獲得之聚合物成分並析出聚合物成分，藉此使其以固體析出並進行乾燥而能夠獲得聚醯亞胺前驅物等。為了提高純化度，可以對聚醯亞胺前驅物等反覆進行再溶解、再沉澱析出、乾燥等操作。亦可以進一步包括使用離子交換樹脂去除離子性雜質之步驟。

【0119】 〔含量〕

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

步較佳，95 質量%以下為再進一步較佳。

本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種特定樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂。當含有 2 種以上的特定樹脂時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0120】 本發明的樹脂組成物含有至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以合計含有 2 種以上的特定樹脂和後述之其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的特定樹脂，但含有 2 種以上的特定樹脂為較佳。

當本發明的樹脂組成物含有 2 種以上的特定樹脂時，例如，含有作為聚醯亞胺前驅物的、源自二酐的結構（上述式（2）中的 R^{115}）不同的 2 種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0121】 ＜其他樹脂＞

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

作為其他樹脂，可以列舉酚醛樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、聚矽氧烷、含有矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯醯胺樹脂、胺酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

例如，藉由進一步添加（甲基）丙烯酸樹脂，可獲得塗布性優異的樹脂組成物，又，可獲得耐溶劑性優異的圖案（硬化物）。

例如，藉由在樹脂組成物中添加（甲基）丙烯酸樹脂來代替後述之聚合性化合物或者除了後述之聚合性化合物以外亦添加（甲基）丙烯酸樹脂，能夠提高樹脂組成物的塗布性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等，該（甲基）丙烯酸樹脂的重量平均分子量為 20,000 以下且聚合性基值高（例如，樹脂 1g

中的聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）。

【0122】 當本發明的樹脂組成物含有其他樹脂時，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 0.01 質量%以上為較佳，0.05 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為進一步較佳，5 質量%以上為更進一步較佳，10 質量%以上為再進一步較佳。

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

作為本發明的樹脂組成物的較佳一態樣，亦能夠設定為其他樹脂的含量低的態樣。在上述態樣中，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳，5 質量%以下為更進一步較佳，1 質量%以下為再進一步較佳。上述含量的下限並無特別限定，0 質量%以上即可。

本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種其他樹脂，亦可以含有 2 種以上的其他樹脂。當含有 2 種以上的特定樹脂時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0123】 ＜溶劑＞

本發明的樹脂組成物含有溶劑。

在此，在本發明的第一態樣中，相對於樹脂組成物的總質量之 N-甲基吡咯啶酮及 γ-丁內酯的各含量均為 0.1 質量%以下。

在本發明的第二態樣中，相對於樹脂組成物的總質量之 N-甲基吡咯啶酮及 γ-丁內酯的各含量均為 0.1 質量%以下為較佳。

【0124】 相對於本發明的樹脂組成物的總質量之 N-甲基吡咯啶酮的

含量為 0.05 質量%以下為較佳，0.01 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，0 質量%以上即可。

相對於本發明的樹脂組成物的總質量之 γ-丁內酯的含量為 0.05 質量%以下為較佳，0.01 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，0 質量%以上即可。

【0125】 在本發明的第一態樣中，樹脂組成物含有 γ-戊內酯作為上述溶劑為較佳。

在本發明的第二態樣中，樹脂組成物含有 γ-戊內酯作為上述溶劑。

【0126】 相對於本發明的樹脂組成物中所含之溶劑的總質量之 γ-戊內酯的含量為 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為進一步較佳，75 質量%以上為尤佳，80 質量%以上為最佳。上述含量的上限並無特別限定，100 質量%以下即可。又，考慮到特定樹脂等的樹脂組成物中所含之成分的溶解度，亦能夠設為 90 質量%以下等。

【0127】 作為溶劑，進一步含有二甲基亞碸之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

藉由含有二甲基亞碸，有時能夠使特定樹脂等的樹脂組成物中所含之成分的溶解度增大。

相對於本發明的樹脂組成物中所含之溶劑的總質量之二甲基亞碸的含量為 5 質量%以上為較佳，10 質量%以上為更佳，15 質量%以上為進一步較佳。作為上限，例如，50 質量%以下為較佳，40 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳，25 質量%以下為進一步較佳，20 質量%以下為尤佳。

又，當本發明的樹脂組成物含有 γ-戊內酯及二甲基亞碸時，相對於 γ-戊內酯及二甲基亞碸的合計量之 γ-戊內酯的含量為 60～95 質量%為較佳，70～90 質量%為更佳。

當本發明的樹脂組成物含有 γ-戊內酯及二甲基亞碸時，相對於樹脂組成物中所含之溶劑的總質量之 γ-戊內酯及二甲基亞碸的合計量為 80 質量%以上為較佳，90 質量%以上為更佳。上述含量的上限並無特別限定，100 質量%以下即可。

【0128】 又，本發明的樹脂組成物可以進一步含有與上述之 γ-戊內酯及二甲基亞碸不同的其他溶劑。

作為其他溶劑，可以列舉酯類、醚類、酮類、環狀烴類、亞碸類、醯胺類、脲類、醇類等化合物。

【0129】 作為酯類，例如，可以列舉乙酸乙酯、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、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-側氧丁酸甲酯、2-側氧丁酸乙酯、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。

【0130】 作為醚類，例如，可以列舉乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、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、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、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、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作為較佳者。

【0131】 作為酮類，例如，可以列舉甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡萄糖酮（levoglucosenone）、二氫左旋葡萄糖酮等作為較佳者。

【0132】 作為環狀烴類，例如，可以列舉甲苯、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。

【0133】 作為醯胺類，可以列舉 N-乙基-2-吡咯啶酮、N-環己基-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□啉、N-乙醯基□啉等作為較佳者。

【0134】 作為脲類，可以列舉 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮等作為較佳者。

【0135】 作為醇類，可以列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單苄醚、乙二醇單苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

【0136】 從塗布性的觀點而言，溶劑的含量設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5～80 質量%之量為較佳，設為總固體成分濃度成為 5～75 質量%之量為更佳，設為總固體成分濃度成為 10～70 質量%之量為進一步較佳，設為總固體成分濃度成為 20～70 質量%之量為更進一步較佳。溶劑含量依據塗膜所需的厚度和塗布方法調節即可。當含有 2 種以上的溶劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0137】 ＜聚合性化合物及光聚合起始劑＞

本發明的樹脂組成物含有聚合性化合物及光聚合起始劑為較佳。

依據此種態樣，例如，能夠將本發明的樹脂組成物用作負型感光性樹脂組成物。

以下，對各化合物的較佳態樣的詳細內容進行記載。

【0138】 ＜聚合性化合物＞

本發明的樹脂組成物含有聚合性化合物為較佳。

作為聚合性化合物，可以列舉自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0139】 〔自由基交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有自由基交聯劑為較佳。

自由基交聯劑為具有自由基聚合性基之化合物。作為自由基聚合性基，

含有乙烯性不飽和鍵之基團為較佳。作為含有上述乙烯性不飽和鍵之基團，可以列舉乙烯基、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。

在該等中，(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基苯基為較佳，從反應性的觀點而言，(甲基)丙烯醯基為更佳。

【0140】 自由基交聯劑為具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳。自由基交聯劑可以具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵。

作為具有 2 個以上的上述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 個乙烯性不飽和鍵之化合物為進一步較佳。

從所獲得之圖案(硬化物)的膜強度的觀點而言，本發明的樹脂組成物含有具有 2 個乙烯性不飽和鍵之化合物和具有 3 個以上的上述乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

【0141】 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。

【0142】 作為自由基交聯劑的具體例，可以列舉不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、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類及不飽和羧酸與多價胺化合物的醯胺類。又，亦可較佳地使用具有羥基、胺基、氫硫基等親核性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的

加成反應物、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，進而具有鹵素基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦較佳。又，作為其他例，亦能夠替代上述不飽和羧酸而使用被不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚取代之化合物群組。作為具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0113～0122 段的記載，該內容被編入本說明書中。

【0143】 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。作為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物，可以列舉國際公開第 2021/112189 號公報的 0203 段中記載之化合物等。該內容被編入本說明書中。

【0144】 作為上述以外的較佳之自由基交聯劑，可以列舉國際公開第 2021/112189 號公報的 0204～0208 段中記載之自由基聚合性化合物等。該內容被編入本說明書中。

【0145】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-330（Nippon Kayaku Co., Ltd.）製造）、二新戊四醇四丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-320（Nippon Kayaku Co., Ltd.）製造）、A-TMMT（Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.）製造）、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD D-310（Nippon Kayaku Co., Ltd.）製造）、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（市售品為 KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co., Ltd.）製造）、A-DPH（Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.製造）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。亦能夠使用該等的寡聚物類型。

【0146】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可以列舉具有 4 個乙烯氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯 SR-494、具有 4 個乙烯氧基鏈之 2 官能甲基丙烯酸酯 SR-209、231、239（以上為 Sartomer Company,Inc 製造）、具有 6 個伸戊氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯 DPCA-60、具有 3 個異伸丁氧基鏈之 3 官能丙烯酸酯 TPA-330（以上為 Nippon Kayaku Co., Ltd.製造）、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（以上為 NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.製造）、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、UA-7200（以上為 Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.製造）、DPHA-40H（Nippon Kayaku Co., Ltd.製造）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（以上為 Kyoeisha chemical Co., Ltd.製造）、BLEMMER PME400（NOF CORPORATION.製造）等。

【0147】 作為自由基交聯劑，日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 號公報中記載之胺基甲酸酯丙烯酸酯類、日本特公昭 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 號公報中記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物類亦較佳。作為自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 01-105238 號公報中記載之在分子內具有胺基結構、硫醚結構之化合物。

【0148】 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，使脂肪族多羥基化合物的未反應羥基與非芳香族羧酸酐反應而使其具有酸基之自由基交聯劑為更佳。尤佳為如下化合物：使脂肪族多羥基化合物的未反應羥基與非芳香族羧酸酐反應而使其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。作為市售品，例如，可以列舉 TOAGOSEI CO., LTD.製多元酸改質丙烯酸寡聚物 M-510、M-520 等。

【0149】 具有酸基之自由基交聯劑的酸值為 0.1～300mgKOH/g 為較佳，1～100mgKOH/g 為更佳。自由基交聯劑的酸值只要在上述範圍內，則製造上的操作性優異且顯影性優異。又，聚合性良好。上述酸值按照 JIS K 0070:1992 的記載進行測定。

【0150】 作為自由基交聯劑，具有選自由脲鍵及胺基甲酸酯鍵組成之群組中之至少 1 者之自由基交聯劑（以下，亦稱為“交聯劑 U”。）亦較佳。

在本發明中，脲鍵係指由*-NR^N-C（=O）-NR^N-*表示之鍵，R^N 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。

在本發明中，胺基甲酸酯鍵係指由*-O-C（=O）-NR^N-*表示之鍵，R^N 表示氫原子或一價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。

藉由樹脂組成物含有交聯劑 U，有時會提高耐藥品性、解析度等。

可獲得上述效果之機理尚不明確，但認為，例如，藉由加熱等進行硬化時交聯劑 U 的一部分熱分解，藉此產生胺等，上述胺等促進聚醯亞胺前驅物等環化樹脂的前驅物的環化。

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

個以上的脲鍵，亦可以不具有脲鍵而具有 2 個以上的胺基甲酸酯鍵。

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

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

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

【0151】 交聯劑 U 中的自由基聚合性基並無特別限定，可以列舉乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基、順丁烯二醯亞胺基等，（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基或順丁烯二醯亞胺基為較佳，（甲基）丙烯醯氧基為更佳。

當交聯劑 U 具有 2 個以上的自由基聚合性基時，各自由基聚合性基的結構可以相同，亦可以不同。

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

交聯劑 U 中的自由基聚合性基值（自由基聚合性基每 1 莫耳的化合物的質量）為 150～400g/mol 為較佳。

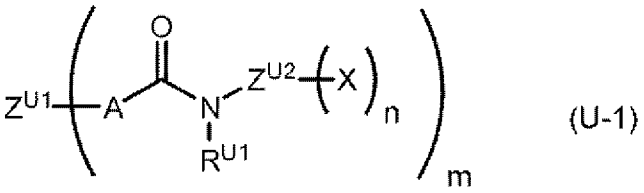
從硬化物的耐藥品性的觀點而言，上述自由基聚合性基值的下限為 200g/mol 以上為更佳，210g/mol 以上為進一步較佳，220g/mol 以上為更進一步較佳，230g/mol 以上為再進一步較佳，240g/mol 以上為更進一步較佳，250g/mol 以上為尤佳。

從顯影性的觀點而言，上述自由基聚合性基值的上限為 350g/mol 以下為更佳，330g/mol 以下為進一步較佳，300g/mol 以下為尤佳。

其中，交聯劑 U 的聚合性基值為 210～400g/mol 為較佳，220～400g/mol 為更佳。

【0152】 交聯劑 U 例如具有由下述式（U-1）表示之結構為較佳。

[化學式 23]



(U-1)

式（U-1）中，R^{U1} 為氫原子或一價有機基，A 為-O-或-NR^N-，R^N 為氫原子或一價有機基，Z^{U1} 為 m 價有機基，Z^{U2} 為 n+1 價有機基，X 為自由基聚合性基，n 為 1 以上的整數，m 為 1 以上的整數。

【0153】 R^{U1} 為氫原子、烷基或芳香族烴基為較佳，氫原子為更佳。

R^N 為氫原子、烷基或芳香族烴基為較佳，氫原子為更佳。

Z^{U1} 為烴基、-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-、-NR^N-或者由該等的 2 個以上鍵結而成之基團為較佳，烴基或烴基與選自由-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-及-NR^N-組成之群組中之至少 1 種基團鍵結而成之基團為更佳。

作為上述烴基，碳數 20 以下的烴基為較佳，18 以下的烴基為更佳，16 以下的烴基為進一步較佳。作為上述烴基，可以列舉飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的鍵表示之基團等。R^N 表示氫原子或一價有機基，氫原子或烴基為較佳，氫原子或烷基為更佳，氫原子或甲基為進一步較佳。

Z^{U2} 為烴基、-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-、-NR^N-或者由該等的 2

個以上鍵結而成之基團為較佳，烴基或烴基與選自由-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-及-NR^N-組成之群組中之至少 1 種基團鍵結而成之基團為更佳。

作為上述烴基，可以列舉與在 Z^{U1} 中列舉者相同者，較佳態樣亦相同。

X 並無特別限定，可以列舉乙烯基、烯丙基、（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基、順丁烯二醯亞胺基等，（甲基）丙烯醯氧基、（甲基）丙烯醯胺基、乙烯基苯基或順丁烯二醯亞胺基為較佳，（甲基）丙烯醯氧基為更佳。

n 為 1～10 的整數為較佳，1～4 的整數為更佳，1 或 2 為進一步較佳，1 為尤佳。

m 為 1～10 的整數為較佳，1～4 的整數為更佳，1 或 2 為進一步較佳。

【0154】 交聯劑 U 具有羥基、伸烷氧基、醯胺基及氰基中的至少 1 種亦較佳。

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

從所獲得之硬化膜的耐藥品性的觀點而言，作為伸烷氧基，碳數 2～20 的伸烷氧基為較佳，碳數 2～10 的伸烷氧基為更佳，碳數 2～4 的伸烷氧基為進一步較佳，乙烯基或丙烯基為更進一步較佳，乙烯基為尤佳。

伸烷氧基可以包含在交聯劑 U 中作為聚伸烷氧基。此時的伸烷氧基的重複數為 2～10 為較佳，2～6 為更佳。

醯胺基係指由-C（=O）-NR^N-表示之鍵。R^N 如上所述。當交聯劑 U 具有醯胺基時，交聯劑 U 能夠含有例如作為由 R-C（=O）-NR^N-*表示之基團或由*-C（=O）-NR^N-R 表示之基團。R 表示氫原子或一價取代基，氫原子

或烴基為較佳，氫原子、烷基或芳香族烴基為更佳。

交聯劑 U 可以在分子內具有 2 個以上的選自由羥基、伸烷氧基（其中，構成聚伸烷氧基時為聚伸烷氧基）、醯胺基及氰基組成之群組中之結構，但在分子內僅具有 1 個之態樣亦較佳。

上述羥基、伸烷氧基及氰基可以存在於交聯劑 U 的任意位置，但從耐藥品性的觀點而言，關於交聯劑 U，選自由上述羥基、伸烷氧基、氰基組成之群組中之至少 1 個與交聯劑 U 中所含之至少 1 個自由基聚合性基經由含有脲鍵或胺基甲酸酯鍵之連結基（以下，亦稱為“連結基 L2-1”。）連結亦較佳。

尤其，當交聯劑 U 僅含有 1 個自由基聚合性基時，交聯劑 U 中所含之自由基聚合性基與選自由羥基、伸烷氧基、醯胺基及氰基組成之群組中之至少 1 個經由含有脲鍵或胺基甲酸酯鍵之連結基（以下，亦稱為“連結基 L2-2”。）連結為較佳。

當交聯劑 U 含有伸烷氧基（其中，構成聚伸烷氧基時為聚伸烷氧基）且具有上述連結基 L2-1 或上述連結基 L2-2 時，鍵結於與伸烷氧基（其中，構成聚伸烷氧基時為聚伸烷氧基）的連結基 L2-1 或連結基 L2-2 相反的一側之結構並無特別限定，但由烴基、自由基聚合性基或該等的組合表示之基團為較佳。作為上述烴基，碳數 20 以下的烴基為較佳，18 以下的烴基為更佳，16 以下的烴基為進一步較佳。作為上述烴基，可以列舉飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的鍵表示之基團等。又，自由基聚合性基的較佳態樣與上述交聯劑 U 中的自由基聚合性基的較佳態樣相同。

當交聯劑 U 含有醯胺基且具有上述連結基 L2-1 或上述連結基 L2-2 時，

鍵結於與醯胺基的連結基 L2-1 或連結基 L2-2 相反的一側之結構並無特別限定，但由烴基、自由基聚合性基或該等的組合表示之基團為較佳。作為上述烴基，碳數 20 以下的烴基為較佳，18 以下的烴基為更佳，16 以下的烴基為進一步較佳。又，作為上述烴基，可以列舉飽和脂肪族烴基、芳香族烴基或由該等的鍵表示之基團等。自由基聚合性基的較佳態樣與上述交聯劑 U 中的自由基聚合性基的較佳態樣相同。又，在上述態樣中，醯胺基的碳原子側可以與連結基 L2-1 或連結基 L2-2 鍵結，醯胺基的氮原子側可以與連結基 L2-1 或連結基 L2-2 鍵結。

在該等中，從與基材的密接性、耐藥品性及抑制 Cu 空隙的觀點而言，交聯劑 U 具有羥基為較佳。

【0155】 從與特定樹脂的相容性等觀點而言，交聯劑 U 含有芳香族基為較佳。

上述芳香族基與交聯劑 U 中所含之脲鍵或胺基甲酸酯鍵直接鍵結為較佳。當交聯劑 U 含有 2 個以上的脲鍵或胺基甲酸酯鍵時，脲鍵或胺基甲酸酯鍵中的 1 個與芳香族基直接鍵結為較佳。

芳香族基可以為芳香族烴基或芳香族雜環基，亦可以為該等形成縮合環之結構，芳香族烴基為較佳。

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

作為上述芳香族雜環基，5 員環或 6 員環的芳香族雜環基為較佳。作為此種芳香族雜環基中的芳香族雜環，可以列舉吡咯、咪唑、三唑、四唑、吡

唑、呋喃、噻吩、噁唑、異噁唑、噻唑、吡啶、吡咿、嘧啶、嗒咿、三咿等。該等環例如可以進一步與其他環縮合，如吲哚、苯并咪唑。

作為上述芳香族雜環基中所含之雜原子，氮原子、氧原子或硫原子為較佳。

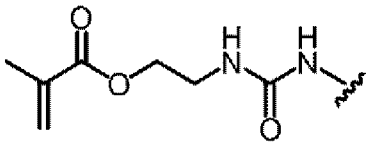
上述芳香族基例如包含在如下連結基中為較佳：連結 2 個以上的自由基聚合性基且含有脲鍵或胺基甲酸酯鍵之連結基；或連結選自由上述羥基、伸烷氧基、醯胺基及氰基組成之群組中之至少 1 個與交聯劑 U 中所含之至少 1 個自由基聚合性基之連結基。

【0156】 交聯劑 U 中的脲鍵或胺基甲酸酯鍵與自由基聚合性基之間的原子數（連結鏈長）並無特別限定，30 以下為較佳，2～20 為更佳，2～10 為進一步較佳。

當交聯劑 U 含有共計 2 個以上的脲鍵或胺基甲酸酯鍵時、當含有 2 個以上的自由基聚合性基時、或者當含有 2 個以上的脲鍵或者胺基甲酸酯鍵且含有 2 個以上的自由基聚合性基時，脲鍵或胺基甲酸酯鍵與自由基聚合性基之間的原子數（連結鏈長）中最小原子數在上述範圍內即可。

在本說明書中，“脲鍵或胺基甲酸酯鍵與聚合性基之間的原子數（連結鏈長）”係指在連接作為連結對象的 2 個原子或原子群之間之路徑上的原子鏈中，以最短（最小原子數）路徑連結該等連結對象者。例如，在由下述式表示之結構中，脲鍵與自由基聚合性基（甲基丙烯醯氧基）之間的原子數（連結鏈長）為 2。

[化學式 24]



【0157】 〔對稱軸〕

交聯劑 U 為不具有對稱軸之結構的化合物亦較佳。

交聯劑 U 不具有對稱軸係指其為左右非對稱的化合物，不具有因旋轉化合物整體而產生與原來分子相同的分子之軸。又，在紙面上標記交聯劑 U 的結構式時，交聯劑 U 不具有對稱軸係指交聯劑 U 的結構式無法標記為具有對稱軸之形態。

認為，藉由交聯劑 U 不具有對稱軸，在組成物膜中交聯劑 U 彼此的凝聚得到抑制。

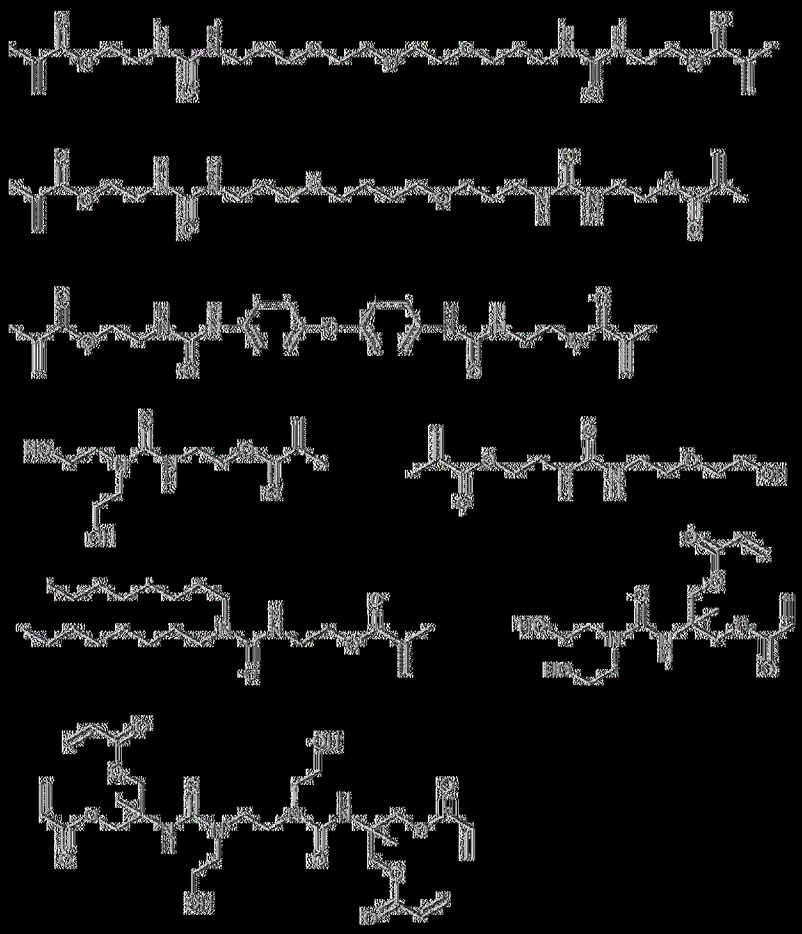
【0158】 〔分子量〕

交聯劑 U 的分子量為 100～2,000 為較佳，150～1500 為更佳，200～900 為進一步較佳。

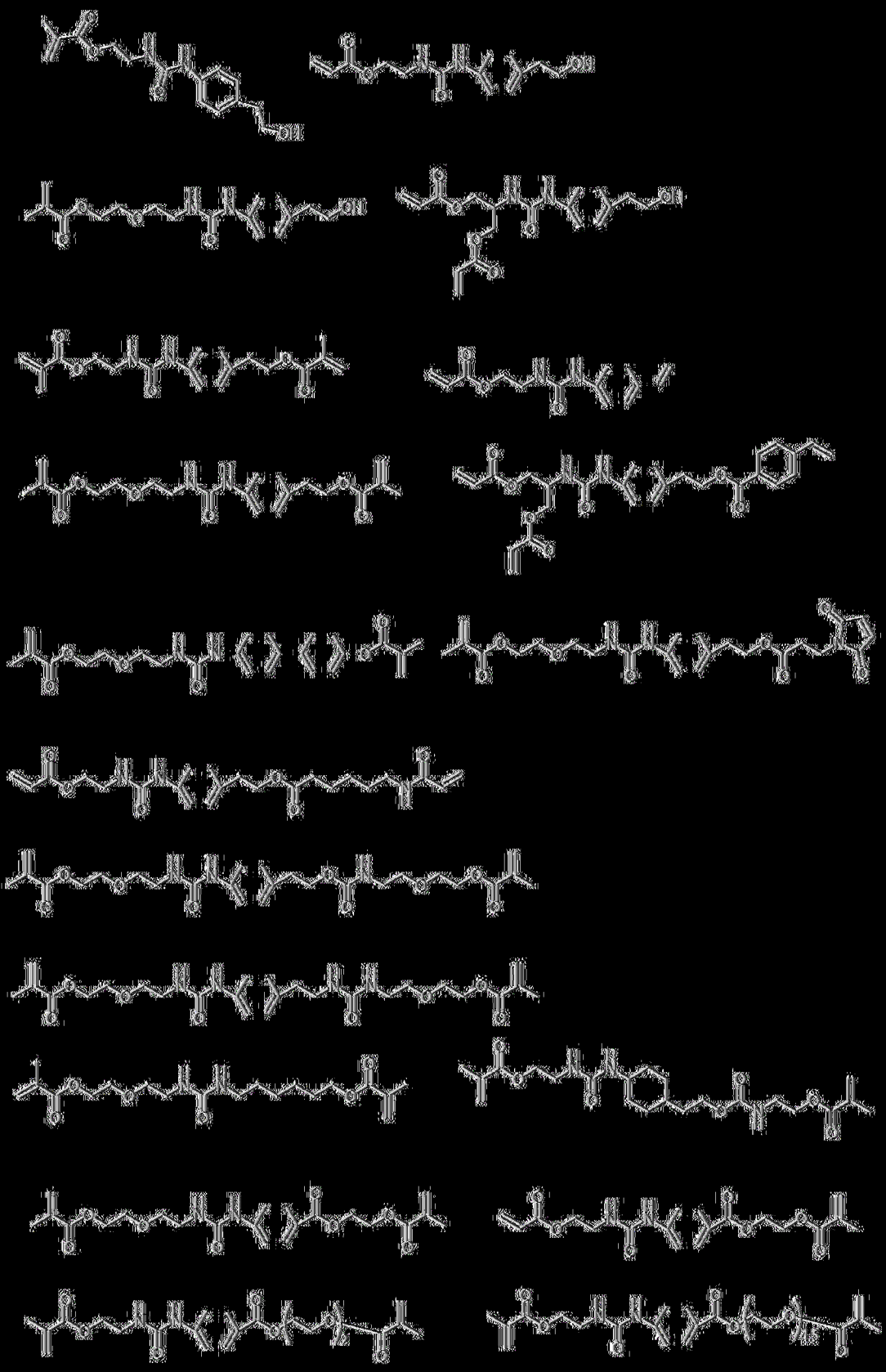
【0159】 交聯劑 U 的製造方法並無特別限定，例如，能夠藉由使具有自由基聚合性化合物和異氰酸酯基之化合物與具有羥基或胺基中的至少一者之化合物進行反應來獲得。

【0160】 以下示出交聯劑 U 的具體例，但交聯劑 U 並不限定於此。

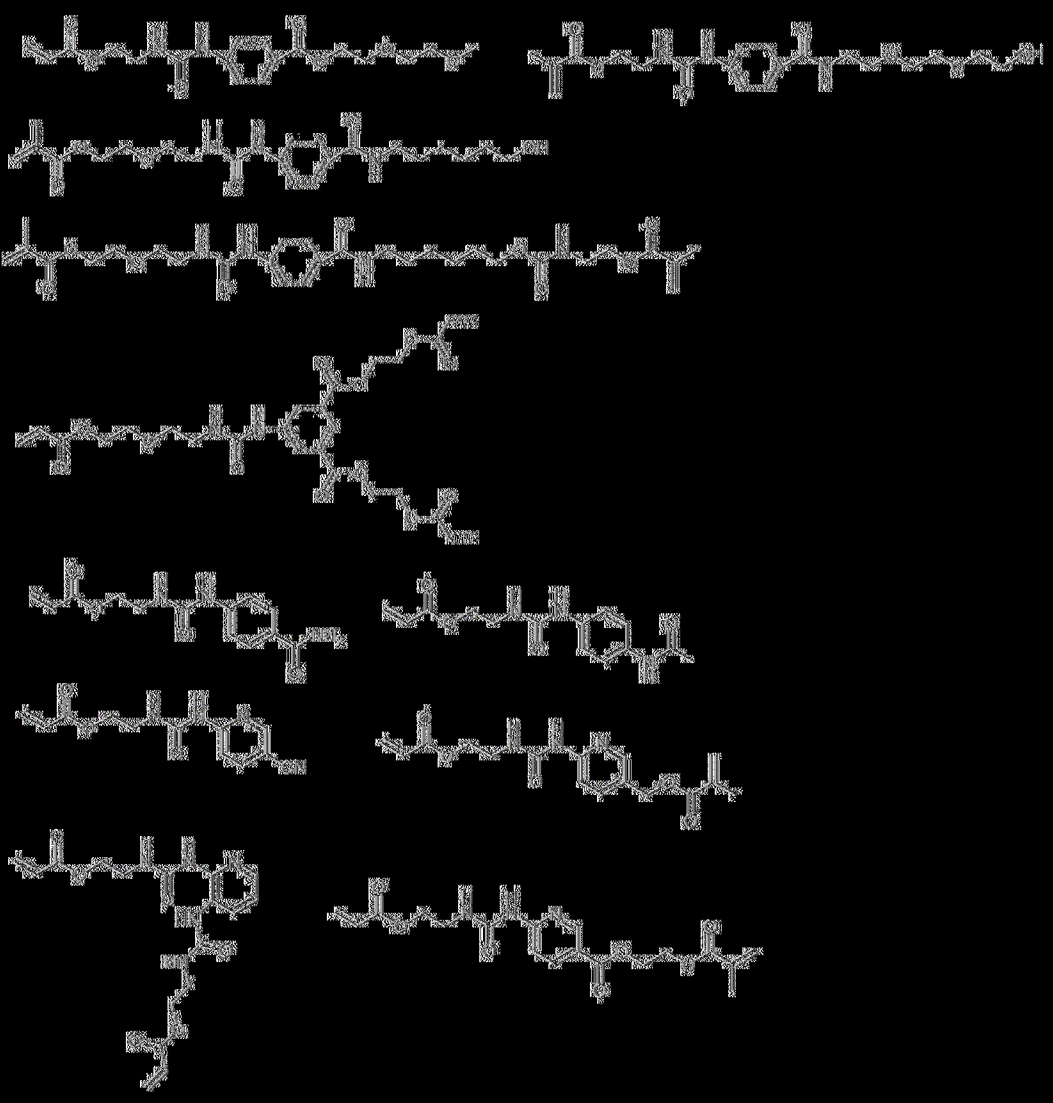
[化學式 25]



[化學式 26]



[化學式 27]



[0161] 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點而言，樹脂組成物使用2官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。

作為具體化合物，能夠使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、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、三丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、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 加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO 加成物二甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二甲基丙烯酸酯、其他具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能甲基丙烯酸酯。該等可以依據需要混合使用 2 種以上。

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

從抑制圖案（硬化物）的翹曲的觀點而言，本發明的樹脂組成物能夠將單官能自由基交聯劑較佳地用作自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可較佳地使用（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸 2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸丁氧基乙酯、（甲基）丙烯酸卡必醇酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、單（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯、單（甲基）丙烯酸聚丙二醇酯等（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、烯丙基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100 ℃以上的沸點之化合物亦較佳。

此外，作為 2 官能以上的自由基交聯劑，可以列舉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。

【0162】 當含有自由基交聯劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，自由基交聯劑的含量超過 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。

【0163】 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。當併用 2 種以上時，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0164】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物含有與上述之自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

其他交聯劑係指上述之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生成物之間形成共價鍵之）反應之基團之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用促進（在與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之）反應之基團之化合物為更佳。

上述酸或鹼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，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基組成之群組中之至少 1 種基團之化合物為較佳，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基組成之群組中之至少 1 種基團直接鍵結於氮原子之結構之化合物為更佳。

作為其他交聯劑，例如可以列舉具有如下結構之化合物：使三聚氰胺、乙炔脲、脲、伸烷基脲、苯并胍胺等含胺基化合物與甲醛進行反應或使甲醛與醇進行反應並用醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基或烷氧基甲基取代上述胺基的氫原子之結構。該等化合物的製造方法並無特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造之化合物相同結構之化合物即可。可以為該等化合物的羥甲

其彼此可縮合而成之寡聚物。

作為上述含胺基化合物，將使用二烷氧胺之交聯劑稱為二烷氧胺系交聯劑，將使用乙炔脲、脲或伸烷基脲之交聯劑稱為脲系交聯劑，將使用伸烷基脲之交聯劑稱為伸烷基脲系交聯劑，將使用苯并胍胺之交聯劑稱為苯并胍胺系交聯劑。

在該等中，本發明的樹脂組成物含有選自由脲系交聯劑及二烷氧胺系交聯劑組成之群組中之至少 1 種化合物為較佳，含有選自由後述乙炔脲系交聯劑及二烷氧胺系交聯劑組成之群組中之至少 1 種化合物為更佳。

[0165] 作為本發明中的含有烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少一者之化合物，能夠列舉烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基、下述脲結構的氮原子上或二聚氰胺取代而成之化合物作為結構例。

關於上述化合物所具有之烷氧基甲基或醯氧基甲基，碳數 2～5 為較佳，碳數 2 或 3 為更佳，碳數 2 為進一步較佳。

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

上述化合物的分子量為 1500 以下為較佳，180～1200 為更佳。

[0166] 作為式 28]

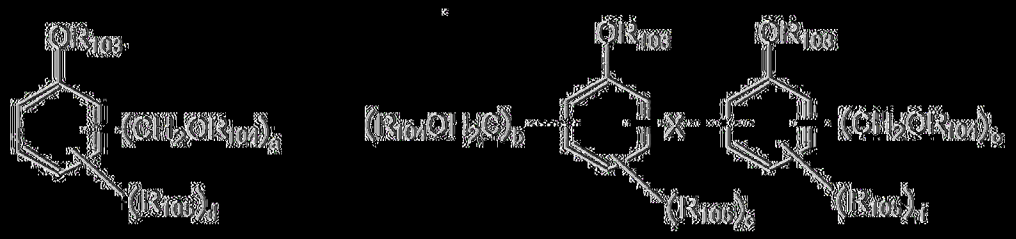


[0167] R_{100} 表示烷基或醯基。

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

[0168] 作為烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基上取代而成之化合物，例如能夠列舉如下述通式之類的化合物。

[0169] [化學式 29]



[0170] 式中，X 表示單鍵或 2 價有機基，各 R_{104} 分別獨立地表示烷基或醯基，R_{103} 表示氫原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基或藉由酸的作用分解並生成鹼溶性基之基團（例如，藉由酸的作用脫離之基團、由 $-C(R^4)_2COOR^5$ 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。

關於藉由酸的作用分解並生成鹼溶性基之基團、藉由酸的作用脫離之基團、由 $-C(R^4)_2COOR^5$ 表示之基團中的 R^5，例如，能夠列舉 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$、$-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$、$-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

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

作為上述烷基，碳數 1～10 的烷基為較佳，碳數 1～5 的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一種。

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 的烷基為更佳。

上述芳烷基係指被烷基取代之芳基，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。

該等基團可以進一步具有公知的取代基。

【0171】 R_{01} 及 R_{02} 各自獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

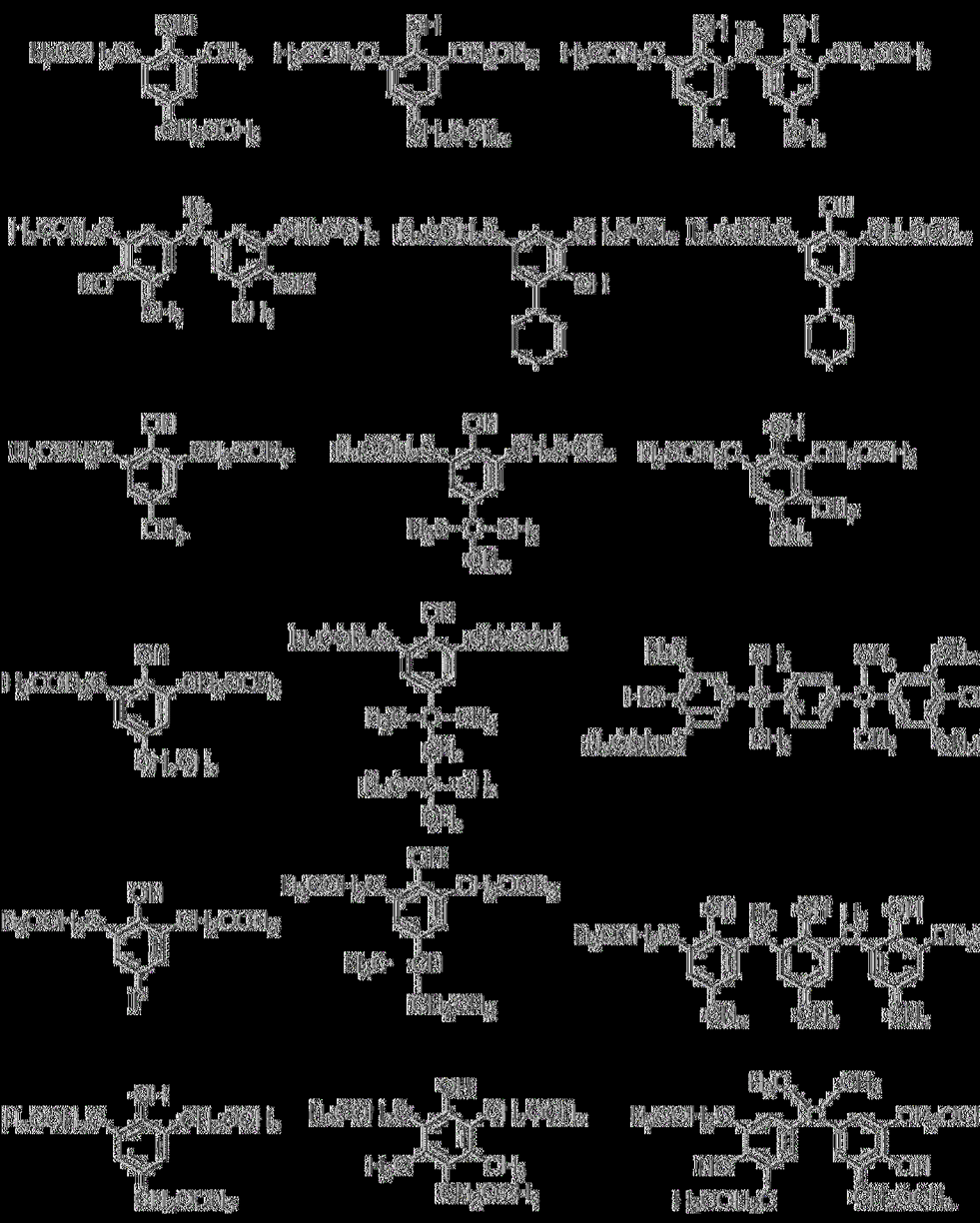
【0172】 作為藉由酸的作用分解並生成鹼溶性基之基團或藉由酸的作用脫離之基團，較佳為三級烷基酯基、縮醛基、枯基酯基、烯醇酯基等。進一步較佳為三級烷基酯基、縮醛基。

【0173】 又，作為具有選自由醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基組成之群組中之至少 1 種基團之化合物，具有選自由脲鍵及胺基甲酸酯鍵組成之群組中之至少 1 種基團之化合物亦較佳。上述化合物的較佳態樣除了聚合性基為選自由醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基組成之群組中之至少 1 種基團而不是自由基聚合性基以外，與上述交聯劑 U 的較佳態樣相同。

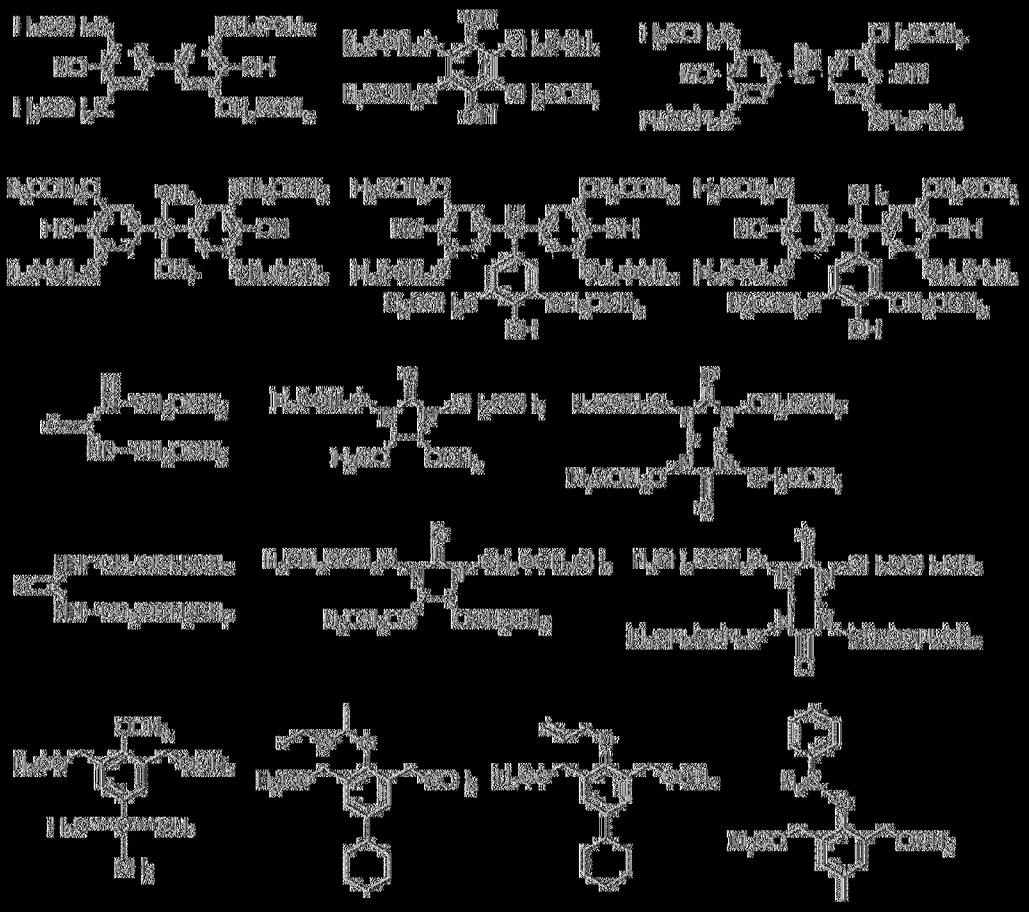
【0174】 作為具有選自由醯氧基甲基、羥甲基及羥乙基組成之群組中之至少 1 種基團之化合物，具體而言，能夠列舉以下結構。具有醯氧基甲基之化合物能夠列舉將下述化合物的烷氧基甲基變更為醯氧基甲基之化合物。

作為在分子內具有烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物，能夠列舉以下化合物，但並不限定於該等。

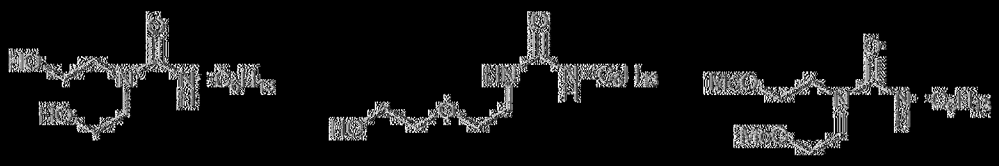
[0175] [化學式 30]



[0176] [化學式 31]



[0177] [化學式 32]



[0178] 含有烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少一者之化合物可以使用市售品，亦可以使用藉由公知的方法合成者。

從耐熱性的觀點而言，烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香環、雜環上取代而成之化合物為較佳。

[0179] 作為二聚氧胺系交聯劑的具體例，可以列舉六甲氧基甲基二聚氧胺、六乙氧基甲基二聚氧胺、六丙氧基甲基二聚氧胺、六丁氧基甲基二聚氧胺等。

[0180] 作為脲系交聯劑的具體例，例如，可以列舉單羥甲基化乙炔

脲、二羥甲基化乙炔脲、三羥甲基化乙炔脲、四羥甲基化乙炔脲、單甲氧基甲基化乙炔脲、二甲氧基甲基化乙炔脲、三甲氧基甲基化乙炔脲、四甲氧基甲基化乙炔脲、單乙氧基甲基化乙炔脲、二乙氧基甲基化乙炔脲、三乙氧基甲基化乙炔脲、四乙氧基甲基化乙炔脲、單丙氧基甲基化乙炔脲、二丙氧基甲基化乙炔脲、三丙氧基甲基化乙炔脲、四丙氧基甲基化乙炔脲、單丁氧基甲基化乙炔脲、二丁氧基甲基化乙炔脲、三丁氧基甲基化乙炔脲或四丁氧基甲基化乙炔脲等乙炔脲系交聯劑、

雙甲氧基甲基脲、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、

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

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

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。

【0181】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如，可以列舉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。

【0182】 此外，作為具有選自由羥甲基及烷氧基甲基組成之群組中之至少 1 種基團之化合物，亦可較佳地使用選自由羥甲基及烷氧基甲基組成之群組中之至少 1 種基團直接鍵結於芳香環（較佳為苯環）之化合物。

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

【0183】 作為其他交聯劑，可以使用市售品，作為較佳之市售品，可以列舉 46DMOC、46DMOEP（以上為 ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、

DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上為 Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造）、NIKALAC（註冊商標，以下相同）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上為 SANWA CHEMICAL CO., LTD 製造）等。

【0184】 本發明的樹脂組成物含有選自由環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并噁咔化合物組成之群組中之至少 1 種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0185】 -環氧化合物（具有環氧基之化合物）-

作為環氧化合物，在一分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物為較佳。環氧基在 200℃以下進行交聯反應且不會因交聯而引發脫水反應，因此不易引起膜收縮。因此，藉由含有環氧化合物，可有效地抑制樹脂組成物的低溫硬化及翹曲。

【0186】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步降低且能夠抑制翹曲。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。

【0187】 作為環氧化合物的例子，可以列舉雙酚 A 型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；丙二醇二環氧丙醚、新戊二醇二環氧丙醚、乙二醇二環氧丙醚、丁二醇二環氧丙醚、己二醇二環氧丙醚、三羥甲基丙烷三環氧丙醚

等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇烴型環氧樹脂；聚丙二醇二環氧丙醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂；聚甲基（環氧丙氧基丙基）矽氧烷等含有環氧基之聚矽氧等，但並不限定於該等。具體而言，可以列舉 EPICLON（註冊商標，以下相同）850-S、EPICLONHP-4032、EPICLONHP-7200、EPICLON HP-820、EPICLON HP-4700、EPICLON HP-4770、EPICLON EXA-830LVP、EPICLON EXA-8183、EPICLON EXA-8169、EPICLON N-660、EPICLON N-665-EXP-S、EPICLON N-740（以上為商品名，DIC Corporation 製造）、RIKARESIN （註冊商標，以下相同）BEO-20E、RIKARESIN BEO-60E、RIKARESIN HBE-100、RIKARESIN DME-100、RIKARESIN L-200（以上為商品名，New Japan Chemical Co., Ltd.製造）、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S（以上為商品名，ADEKA CORPORATION 製造）、CELLOXIDE（註冊商標，以下相同）2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2000、EHPE3150、EPOLEAD（註冊商標，以下相同）GT401、EPOLEAD PB4700、EPOLEAD PB3600（以上為商品名，Daicel Corporation 製造）、NC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-3100、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、CER-1020、EPPN-201、BREN-S、BREN-10S（以上為商品名，Nippon Kayaku Co., Ltd. 製造）等。又，亦可較佳地使用以下化合物。

【0188】 [化學式 33]











[0189] 式中，n 為 1～5 的整數，m 為 1～20 的整數。

[0190] 在上述結構中，從兼顧耐熱性及提高鹼可溶性的方面而言，n 為 1～2，m 為 3～7 為較佳。

[0191] 「氧雜環」烷化合物（具有「氧雜環」烷基之化合物）

作為「氧雜環」烷化合物，能夠列舉在一分子中具有 2 個以上的「氧雜環」烷環之化合物、3-乙基-3-羥甲基「氧雜環」烷、1,4-雙[（3-乙基-3-「氧雜環」烷基）甲氧基甲基]苯、3-乙基-3-（2-乙基己氧甲基）「氧雜環」烷、1,4-苯二羧酸雙[（3-乙基-3-「氧雜環」烷基）甲基]酯等。作為具體例，能夠較佳地使用 TOAGOSEI CO., LTD.製 ARON OXETANE 系列（例如，OXT-121、

OXT-221），該等可以單獨使用，或者亦可以混合 2 種以上。

【0192】 -苯并噁呯化合物（具有苯并噁唑基之化合物）-

苯并噁呯化合物因開環加成反應所引起之交聯反應而在硬化時不發生脫氣，進而減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此較佳。

【0193】 作為苯并噁呯化合物的較佳例子，可以列舉 P-d 型苯并噁呯、F-a 型苯并噁呯（以上為商品名，Shikoku Chemicals Corporation 製造）、多羥基苯乙烯樹脂的苯并噁呯加成物、苯酚酚醛清漆型二氫苯并噁呯化合物。該等可以單獨使用，或者可以混合 2 種以上。

【0194】 相對於樹脂組成物的總固體成分，其他交聯劑的含量為 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，0.5～15 質量%為進一步較佳，1.0～10 質量%為尤佳。其他交聯劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上的其他交聯劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0195】 〔聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物含有聚合起始劑為較佳。聚合起始劑可以為熱聚合起始劑亦可以為光聚合起始劑，但含有光聚合起始劑為尤佳。

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，亦可以為與被光激發之增感劑作用並生成活性自由基之活性劑。

【0196】 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。化合物的莫耳吸光係數能夠利用公知的方法測定。例如，

藉由紫外可見分光光度計（Varian 公司製 Cary-5 spectrophotometer），使用乙酸乙酯溶劑，在 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0197】 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，可以列舉鹵化烴衍生物（例如具有三哄骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。關於該等的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，該內容被編入本說明書中。又，可以列舉日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3,2019 中記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中記載之過氧化物系起始劑，該等內容被編入本說明書中。

【0198】 作為酮化合物，例如，可例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。在市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co., Ltd.製造）。

【0199】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化合物。更具體

而言，例如，能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中記載之醯基氧化膦系起始劑，該內容被編入本說明書中。

【0200】 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.公司製造）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（以上為 BASF 公司製造）。

【0201】 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.製造）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（以上為 BASF 公司製造）。

【0202】 作為胺基苯乙酮系起始劑、醯基氧化膦系起始劑、茂金屬化合物，例如，亦能夠較佳地使用國際公開第 2021/112189 號的 0161～0163 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。

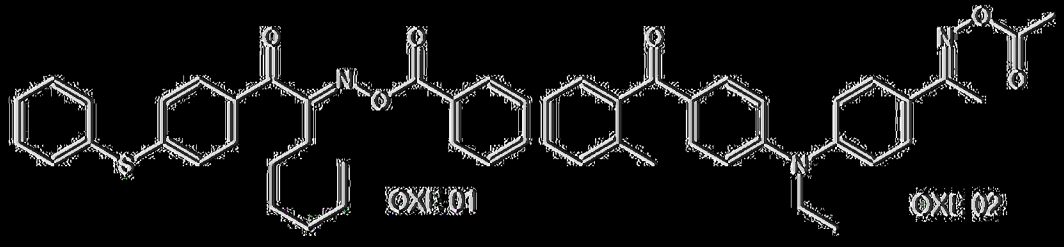
【0203】 作為光自由基聚合起始劑，可更佳地列舉肟化合物。藉由使用肟化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。肟化合物的曝光寬容度（曝光餘裕度）較廣且亦起到作為光硬化促進劑的作用，因此尤佳。

【0204】 作為肟化合物的具體例，可以列舉日本特開 2001-233842 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，第 1653-1660 頁）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，第 156-162 頁）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年，第

202-232頁）中記載之化合物、日本特開2000-066385號公報中記載之化合物、日本特表2004-534797號公報中記載之化合物、日本特開2017-019766號公報中記載之化合物、日本專利第6065596號公報中記載之化合物、國際公開第2015/152153號中記載之化合物、國際公開第2017/051680號中記載之化合物、日本特開2017-198865號公報中記載之化合物、國際公開第2017/164127號的0025～0038段中記載之化合物、國際公開第2013/167515號中記載之化合物等，該內容被編入本說明書中。

[0205] 作為較佳之肟化合物，例如可以列舉下述結構的化合物、3-（苯甲醯氧基亞胺基）丁-2-酮、3-（乙醯氧基亞胺基）丁-2-酮、3-（內醯氧基亞胺基）丁-2-酮、2-（乙醯氧基亞胺基）戊-3-酮、2-（乙醯氧基亞胺基）-1-苯基丙-1-酮、2-（苯甲醯氧基亞胺基）-1-苯基丙-1-酮、3-（(4-甲苯磺醯氧基）亞胺基）丁-2-酮及2-（乙氧羰氧基亞胺基）-1-苯基丙-1-酮及2-（乙氧羰氧基亞胺基）-1-苯基丙-1-酮等。在樹脂組成物中，尤其較佳地使用肟化合物作為光自由基聚合起始劑。作為光自由基聚合起始劑的肟化合物在分子內具有連結基>C=N-O-C(=O)-。

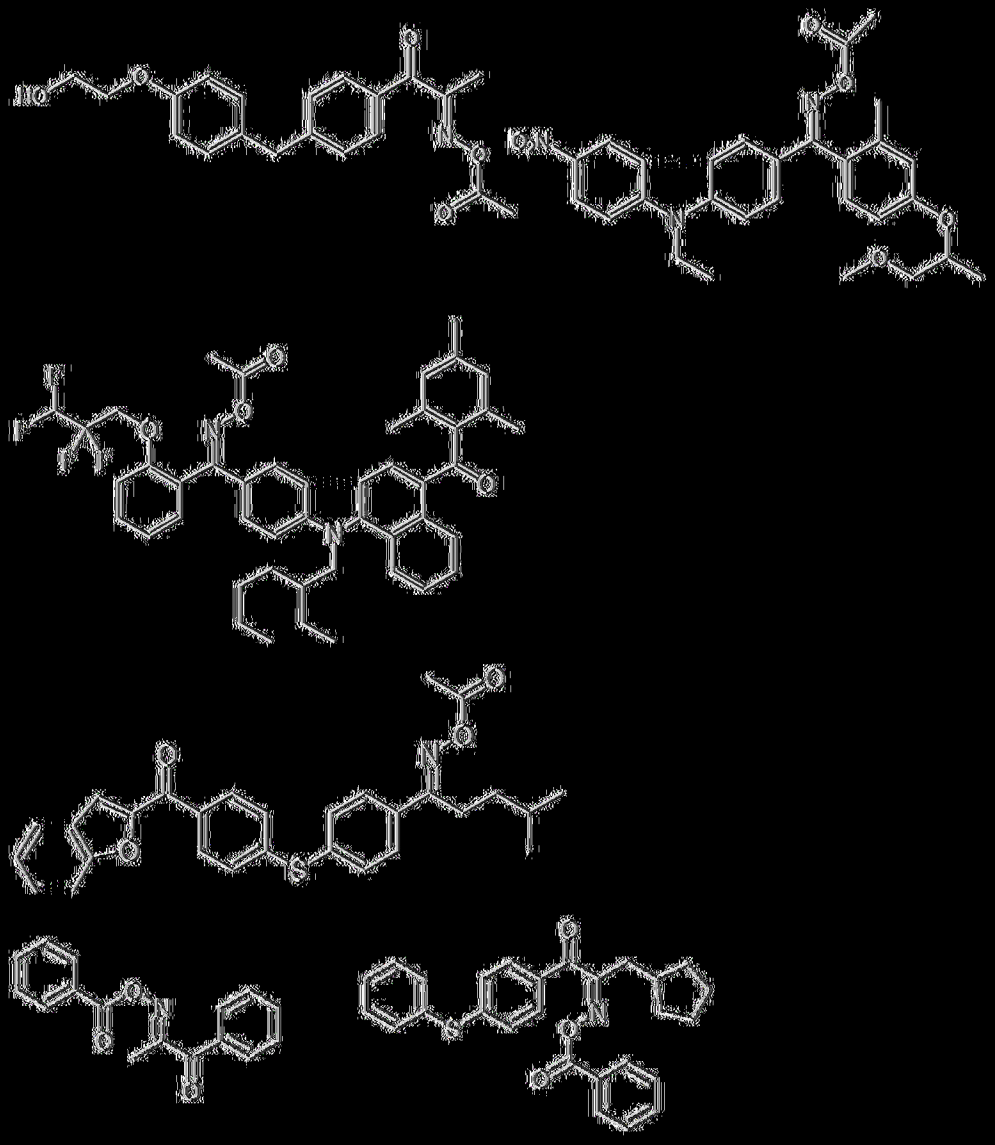
[0206] [化學式34]



[0207] 作為肟化合物的市售品，可以列舉IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為BASF公司製造）、Adeka OptomerN-1919（ADEKA CORPORATION製、[

本特開2012-014052號公報中記載之光自由基聚合起始劑2）、TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., LTD.製造）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831及ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION製造）、DFI-091（Daito Chemix Corporation製造）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA製造）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式35]



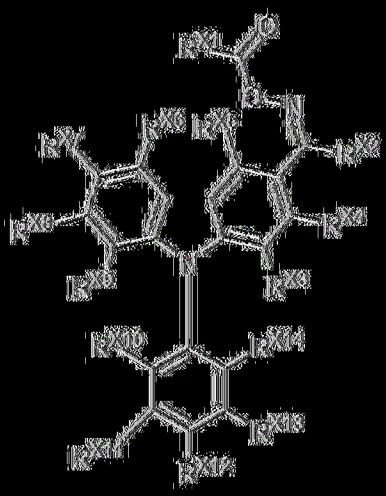
[0208] 作為光自由基聚合起始劑，例如，亦能夠使用國際公開第2021/112189號的0169～0171段中記載之具有咔唑環之肟化合物、具有吡啶環的至少1個苯環成為萘環之骨架之肟化合物、具有氟原子之肟化合物。

又，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0208～0210 段中記載之具有硝基之肟化合物、具有苯并呋喃骨架之肟化合物、在咔唑骨架中鍵結有具有羥基之取代基之肟化合物。該等內容被編入本說明書中。

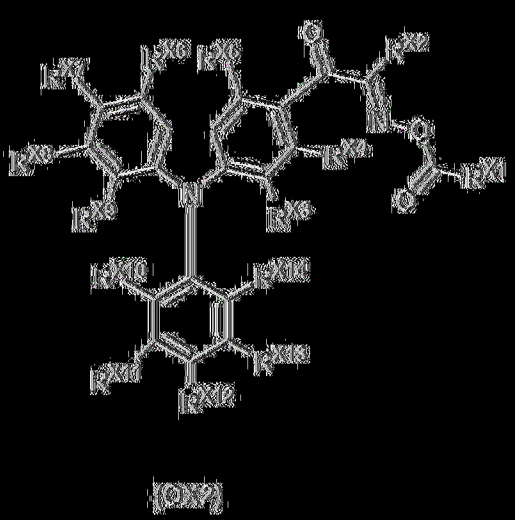
【0209】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有對芳香族環導入了拉電子基團之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物 OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基團，可以列舉醯基、硝基、三氟甲基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異的膜的理由而言，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基氫硫基、芳基氫硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基氫硫基、芳基氫硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基氫硫基或胺基為進一步較佳。

【0210】 肟化合物 OX 為選自由式（OX1）表示之化合物及由式（OX2）表示之化合物中之至少 1 種為較佳，由式（OX2）表示之化合物為更佳。

[化學式 36]



(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、烷基氧硫基、芳基氧硫基、烷基硫硫基、芳基硫硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、醯氧基、胺基、膦醯基、胺甲醯基或胺磺醯基，

R^{X2}表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基氧硫基、芳基氧硫基、烷基硫硫基、芳基硫硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯氧基或胺基，

R^{X3}～R^{X14}分別獨立地表示氫原子或取代基。

其中，R^{X10}～R^{X14}中的至少一者為拉電子基團。

〔0211〕　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。

〔0212〕　作為肟化合物 OX 的具體例，可以列舉日本專利第 4600600 號公報的 0083～0105 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

〔0213〕　作為尤佳之肟化合物，可以列舉日本特開 2007-269779 號公報中示出之具有特定取代基之肟化合物、日本特開 2009-191061 號公報中所示出之具有硫芳基之肟化合物等，該內容被編入本說明書中。

【0214】 從曝光靈敏度的觀點而言，光自由基聚合起始劑為選自由三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物組成之群組中之化合物為較佳。

【0215】 又，光自由基聚合起始劑為三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎓鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自由三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為更佳，使用茂金屬化合物或肟化合物為進一步較佳。

【0216】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0175～0179 段中記載之化合物、國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0217】 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。藉由使用此類光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的一分子產生 2 個以上的自由基，因此可獲得良好的靈敏度。又，在使用了非對稱結構的化合物的情況下，結晶性下降而在溶劑等中的溶解性變高，隨時間的經過變得不易析出，藉此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，可以列舉日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第

2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中記載之肟化合物的二聚物、日本特表 2013-522445 號公報中記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中記載之肟酯光起始劑等，該內容被編入本說明書中。

【0218】 當樹脂組成物含有光聚合起始劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，0.5～15 質量%為進一步較佳，1.0～10 質量%為更進一步較佳。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上的光聚合起始劑時，合計量在上述範圍內為較佳。

再者，由於光聚合起始劑有時亦會作為熱聚合起始劑發揮作用，因此有時會藉由烘箱、加熱板等的加熱來進一步促進利用光聚合起始劑之交聯。

【0219】 〔增感劑〕

樹脂組成物可以含有增感劑。增感劑吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態之增感劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸而產生電子轉移、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。

作為能夠使用之增感劑，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、三苯甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、苯亞甲基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻𠯿系、吡咯并吡唑偶氮次甲基系、□山□星系、酞菁系、苯并哌喃系、靛藍系等化合物。

作為增感劑，例如，可以列舉米其勒酮、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（二甲胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙胺基）查耳酮、對二甲胺基苯亞烯丙基二氫茚酮、對二甲胺基苯亞甲基二氫茚酮、2-（對二甲胺基苯基聯苯）-苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）異萘基噻唑、1,3-雙（4’-二甲胺基亞苄基）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-7-二甲胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素（7-（二乙胺基）香豆素-3-羧酸乙酯）、N-苯基-N’-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-□啉基二苯甲酮、二甲胺基苯甲酸異戊酯、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-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噁唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）萘（1,2-d）噻唑、2-（對二甲胺基苯甲醯基）苯乙烯、二苯乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3’,4’-二甲基乙醯苯胺等。

又，亦可以使用其他增感色素。

關於增感色素的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的

0161～0163 段的記載，該內容被編入本說明書中。

【0220】 當樹脂組成物含有增感劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，增感劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.1～15 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳。增感劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

【0221】 〔鏈轉移劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science，Japan）編，2005 年）683-684 頁中有定義。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、用於 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成碎斷鏈轉移）聚合之具有硫代羰基硫基之二硫苯甲酸酯、三硫碳酸酯、二硫胺甲酸酯、黃原酸酯化合物等。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基，或者可藉由經氧化之後去質子而生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0222】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0223】 當樹脂組成物具有鏈轉移劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的含量為 0.01～20 質量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當鏈轉移劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0224】 ＜鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物可以含有鹼產生劑。在此，鹼產生劑係指能夠藉由物理作用或化學作用產生鹼之化合物。作為較佳鹼產生劑，可以列舉熱鹼產

生劑及光鹼產生劑。

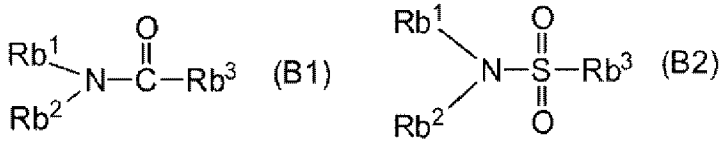
尤其，當樹脂組成物含有環化樹脂的前驅物時，樹脂組成物含有鹼產生劑為較佳。藉由樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如能夠藉由加熱來促進前驅物的環化反應，從而成為硬化物的機械特性或耐藥品性良好者，例如作為半導體封裝體中所含之再配線層用層間絕緣膜的性能變得良好。

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，可以列舉二級胺、三級胺。

鹼產生劑並無特別限定，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，例如，可以列舉胺甲醯基肟化合物、胺甲醯基羥基胺化合物、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、苄基胺基甲酸酯化合物、硝基苄基胺基甲酸酯化合物、磺醯胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、吡啶衍生物化合物、α-胺基苯乙酮衍生物化合物、四級銨鹽衍生物化合物、吡啶鎓鹽、α-內酯環衍生物化合物、胺基醯亞胺化合物、鄰苯二甲醯亞胺衍生物化合物、醯氧基亞胺化合物等。

作為非離子型鹼產生劑的具體化合物，可以列舉由式（B1）、式（B2）或式（B3）表示之化合物。

[化學式 37]



【0225】 式（B1）及式（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 分別獨立地表示不具有三級胺結構之有機基、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 不會均具有羧基。再者，在本說明書中

三級胺結構係指三價氮原子的 3 個鍵結鍵均與烴基的碳原子共價鍵結之結構。因此，當與三價氮原子鍵結之碳原子為構成羰基之碳原子時，亦即與氮原子形成醯胺基時，並非為三級胺結構。

【0226】 式（B1）及（B2）中，Rb^1、Rb^2 及 Rb^3 中的至少 1 個含有環狀結構為較佳，至少 2 個含有環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任一種，單環或由 2 個單環縮合而成之縮合環為較佳。單環為 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。

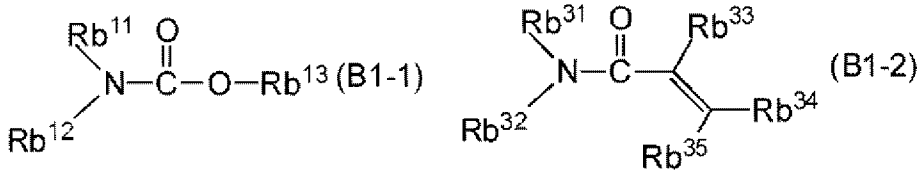
【0227】 更具體而言，Rb^1 及 Rb^2 為氫原子、烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）或芳烷基（碳數 7～25 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）為較佳。該等基團可以具有取代基。Rb^1 與 Rb^2 可以彼此鍵結而形成環。作為所形成之環，4～7 員的含氮雜環為較佳。Rb^1 及 Rb^2 為可以具有取代基之直鏈、支鏈或環狀的烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）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。

【0228】 作為 Rb^3，可以列舉烷基（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）、芳基烯基（碳數 8～24 為較佳，8～20 為更佳，8～16 為進一步較佳）、烷氧基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳氧基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）或芳基烷氧基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳）。其中，環烷基（碳數 3～24 為較佳，3～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基烯基、芳基烷氧基為較佳。Rb^3 可以進一步具有取代基。

【0229】 由式（B1）表示之化合物為由下述式（B1-1）或下述式（B1-2）表示之化合物為較佳。

[化學式 38]



【0230】 式中，Rb^{11} 及 Rb^{12} 以及 Rb^{31} 及 Rb^{32} 分別與式（B1）中的 Rb^1 及 Rb^2 相同。

Rb^{13} 為烷基（碳數 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～12 為進一步較佳），可以具有取代基。其中，Rb^{13} 為芳烷基為較佳。

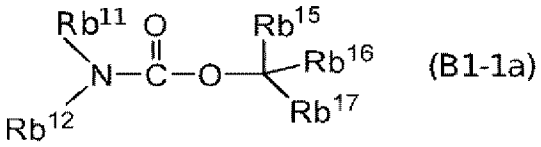
【0231】 Rb^{33} 及 Rb^{34} 分別獨立地為氫原子、烷基（碳數 1～12 為較佳，1～8 為更佳，1～3 為進一步較佳）、烯基（碳數 2～12 為較佳，2～8 為更佳，2～3 為進一步較佳）、芳基（碳數 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～11

為進一步較佳），氫原子為較佳。

【0232】 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。

【0233】 由式（B1-1）表示之化合物為由式（B1-1a）表示之化合物為較佳。

[化學式 39]



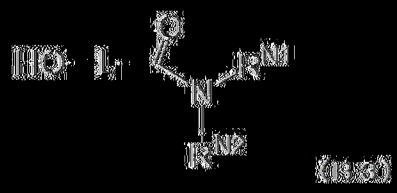
(B1-1a)

【0234】 Rb^{11} 及 Rb^{12} 的含義與式（B1-1）中的 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。

【0235】 [化學式 40]

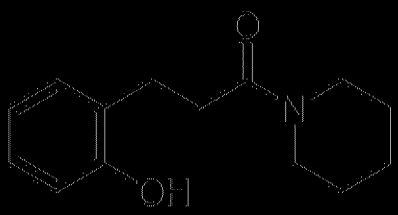


(B3)

[0236] 式（B3）中，L表示在連結相鄰之氧原子和碳原子之連結鏈的路徑上具有飽和烴基且連接鏈的路徑上的原子數為3以上的二價烴基。又，R^{N1}及R^{N2}分別獨立地表示一價有機基。

[0237] 在本說明書中，“連結鏈”係指在連接作為連結對象的2個原子或原子群之間之路徑上的原子鏈中，以最短（最小原子數）路徑連結該等連結對象者。例如，在由下述式表示之化合物中，L由伸苯基伸乙基構成，且具有伸乙基作為飽和烴基，連結鏈由4個碳原子構成，連結鏈的路徑上的原子數（亦即，構成連結鏈之原子的數量，以下亦稱為“連結鏈長”或“連結鏈的長度”。）為4。

[化學式41]



[0238] 式（B3）中的L中的碳數（亦包括連結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以下為尤佳。下限為4以上為更佳。從使上述分子內環化反應迅速進行之觀點而言，L的連結鏈長的上限為12以下為較佳，8以下為更佳，6以下為進一步較佳，5以下為尤佳。尤其，L的連結鏈長為4或5為較佳，4為最佳。作為酸產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以列舉國際公開第2020/066416號的0102～0168段中記載之化合物、國際公開第2018/038002

號的 0143～0177 段中記載之化合物。

[0239]　又，鹼產生劑包含由下述式（N1）表示之化合物亦較佳。

[化學式 42]



(N1)

[0240]　式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示一價有機基，R^{C1} 表示氫原子或保護基，L 表示二價連結基。

[0241]　L 為二價連結基，二價有機基為較佳。連結基的連結鏈長為 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。連結鏈長係指原子排列中所存在之原子的數量，該原子排列在式中的 2 個基之間成為最短路程。

[0242]　式（N1）中，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示一價有機基（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，能夠列舉脂肪族烴基（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。若使用脂肪族烴基作為 R^{N1} 及 R^{N2}，則所產生之鹼的鹼性高，因此較佳。另外，脂肪族烴基及芳香族烴基可以具有取代基，又，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，可以例示出脂肪族烴基在烴鏈中具有氧原子之態樣。

[0243]　作為構成 R^{N1} 及 R^{N2} 之脂肪族烴基，可以列舉直鏈或支鏈的

鏈狀烷基、環狀烷基、含有鏈狀烷基與環狀烷基的組合之基團、在鏈中具有氧原子之烷基。直鏈或支鏈的鏈狀烷基的碳數為 1～24 為較佳，2～18 為更佳，3～12 為進一步較佳。直鏈或支鏈的鏈狀烷基例如可以列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、異戊基、新戊基、三級戊基、異己基等。

環狀烷基的碳數為 3～12 為較佳，3～6 為更佳。環狀烷基例如可以列舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環辛基等。

含有鏈狀烷基與環狀烷基的組合之基團的碳數為 4～24 為較佳，4～18 為更佳，4～12 為進一步較佳。含有鏈狀烷基與環狀烷基的組合之基團例如可以列舉環己基甲基、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的碳數為 2～12 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，亦可以為直鏈或支鏈。

其中，從提高後述之分解生成鹼的沸點之觀點而言，R^{N1} 及 R^{N2} 為碳數 5～12 的烷基為較佳。但是，在重視與金屬（例如銅）的層積層時的密接性之配方中，具有環狀烷基之基團或碳數 1～8 的烷基為較佳。

【0244】 R^{N1} 與 R^{N2} 可以彼此連結而形成環狀結構。環狀結構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，可以列舉吡咯環、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、哌呯環、嗎啉環等，可以較佳地列舉吡咯啉環、吡咯啶環、哌啶環、哌呯環、嗎啉環。

【0245】 R^{C1} 表示氫原子或保護基，氫原子為較佳。

作為保護基，藉由酸或鹼的作用而分解之保護基為較佳，可較佳地列舉藉由酸而分解之保護基。

作為保護基的具體例，可以列舉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，可以列舉甲基、乙基、異丙基、三級丁基、環己基等。作為在鏈中具有氧原子之鏈狀的烷基，可以列舉烷氧基烷基，甲氧基甲基 （MOM）基團、乙氧基乙基 （EE）基團等為較佳。作為在鏈中具有氧原子之環狀的烷基，可以列舉環氧基、縮水甘油基、氧雜環丁烷基、四氫呋喃基、四氫吡喃（THP）基等。

【0246】 式（N1）中，構成 L 之二價連結基並無特別限定，烴基為較佳，脂肪族烴基為更佳。烴基可以具有取代基，亦可以在烴鏈中具有碳原子以外的原子。二價連結基為可以在鏈中具有氧原子之二價烴連結基為更佳，可以在鏈中具有氧原子之二價脂肪族烴基、二價芳香族烴基或包含可以在鏈中具有氧原子之二價脂肪族烴基與二價芳香族烴基的組合之基團為進一步較佳，可以在鏈中具有氧原子之二價脂肪族烴基為更進一步較佳。該等基團可以不具有氧原子。

二價烴連結基的碳數為 1～24 為較佳，2～12 為更佳，2～6 為進一步較佳。二價脂肪族烴基的碳數為 1～12 為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。二價芳香族烴基的碳數為 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。含有二價脂肪族烴基與二價芳香族烴基的組合之基團（例如，

伸芳烷基）的碳數為 7～22 為較佳，7～18 為更佳，7～10 為進一步較佳。

【0247】 具體而言，連結基 L 為直鏈或支鏈的鏈狀伸烷基、環狀伸烷基、含有鏈狀伸烷基與環狀伸烷基的組合之基團、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的碳數為 1～12 為較佳，2～6 為更佳，2～4 為進一步較佳。

環狀伸烷基的碳數為 3～12 為較佳，3～6 為更佳。

含有鏈狀伸烷基與環狀伸烷基的組合之基團的碳數為 4～24 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或環狀，亦可以為直鏈或支鏈。在鏈中具有氧原子之伸烷基的碳數為 1～12 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

【0248】 直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基的碳數為 2～12 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 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳。

環狀的伸烯基的碳數為 3～12 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。

伸芳基的碳數為 6～22 為較佳，6～18 為更佳，6～10 為進一步較佳。

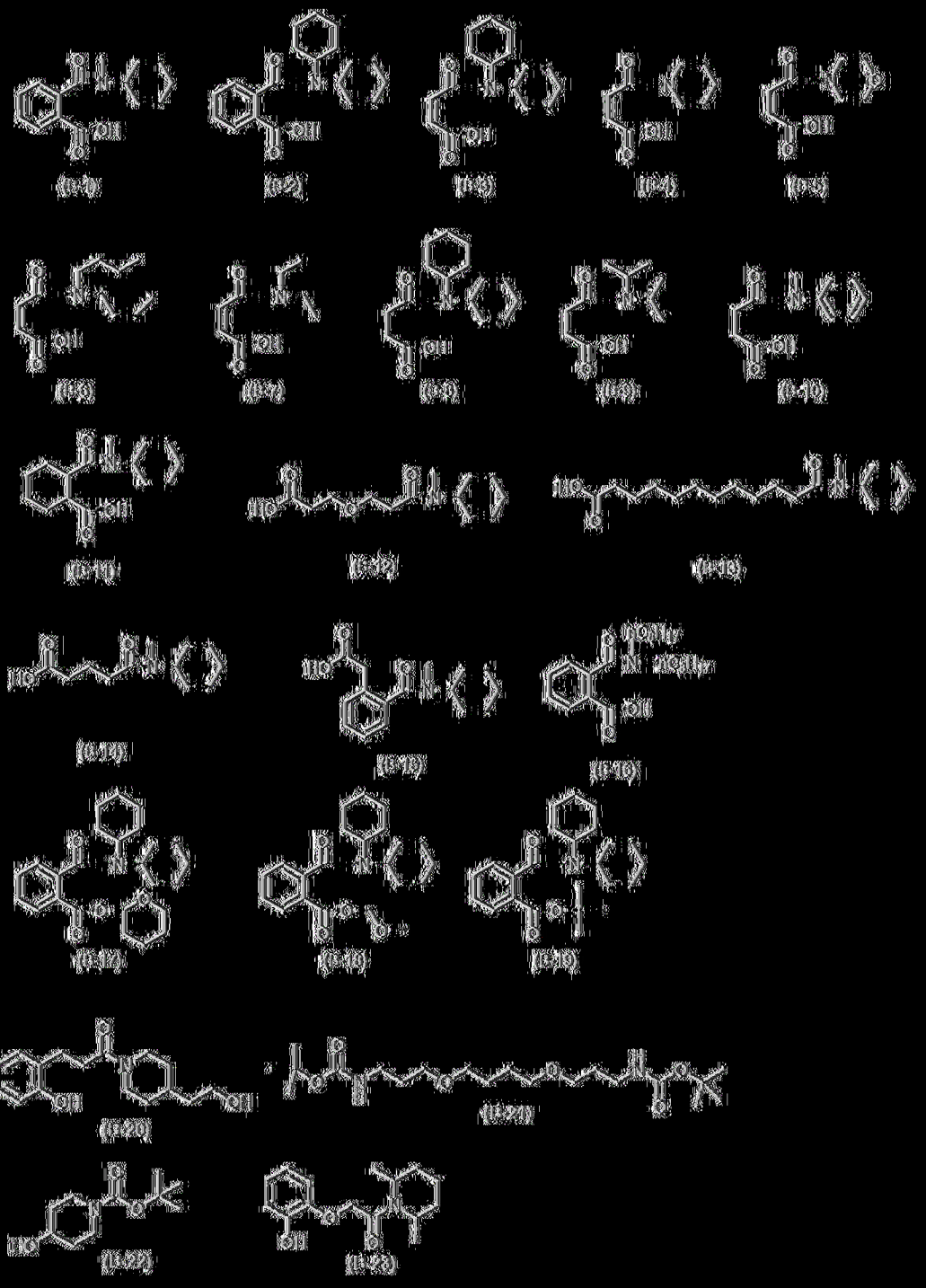
伸芳基伸烷基的碳數為 7～23 為較佳，7～19 為更佳，7～11 為進一步較佳。

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-2-基（尤其是1,3-丙-2-基）、環己-2-基（尤其是1,2-環己-2-基）、伸乙烯基（尤其是順式伸乙烯基）、伸苯基（1,2-伸苯基）、伸苯基亞甲基（尤其是1,2-伸苯基亞甲基）、伸乙氧基伸乙基（尤其是1,2-伸乙氧基-1,2-伸乙基）為更佳。

[0249] 作為驗產生劑，可以列舉下述化合物，但並不限定於該等。

[0250] [化學式43]

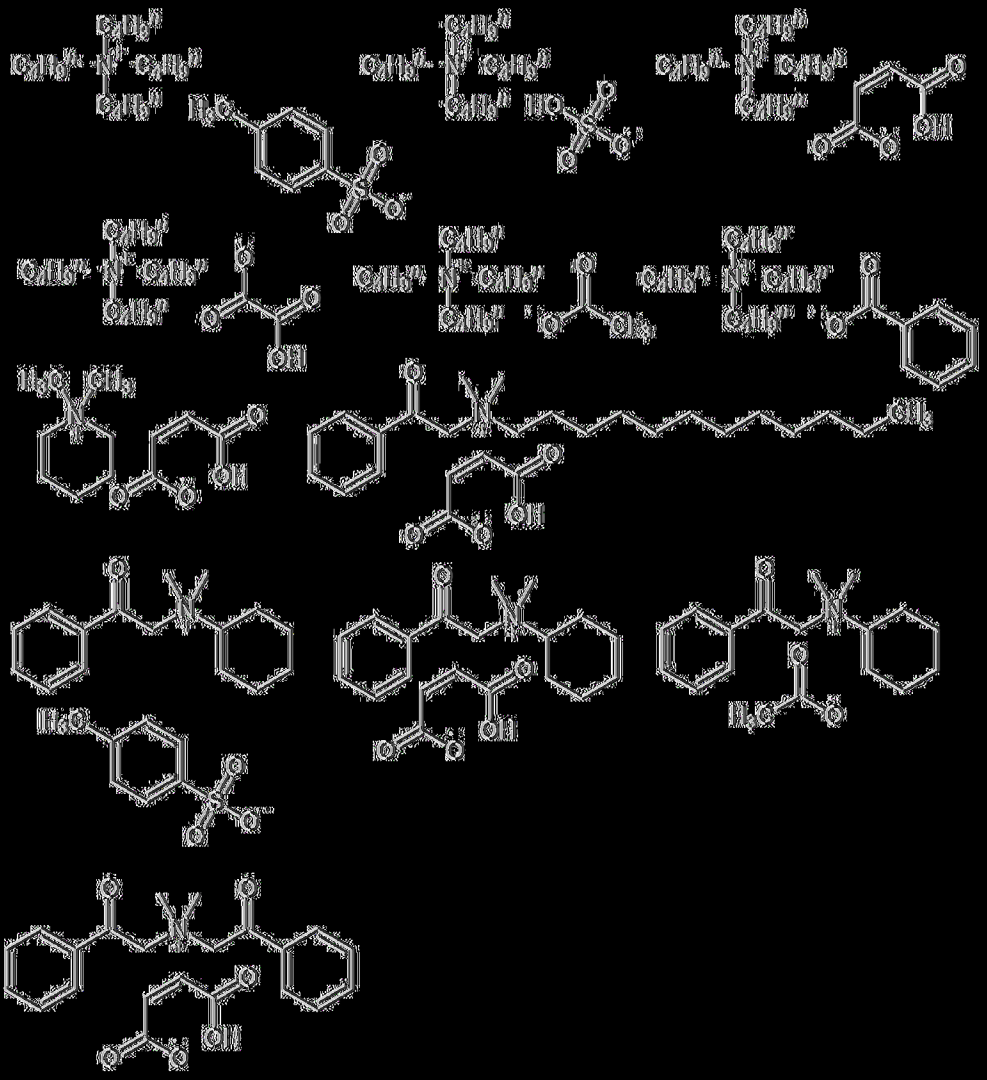


[0251] 非離子型鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。下限為 100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

[0252] 作為離子型鹼產生劑的具體地較佳化合物，例如，可以列舉國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中記載之化合物。

[0253] 作為鹼的具體例，可以列舉下述化合物，但並不限定於該等。

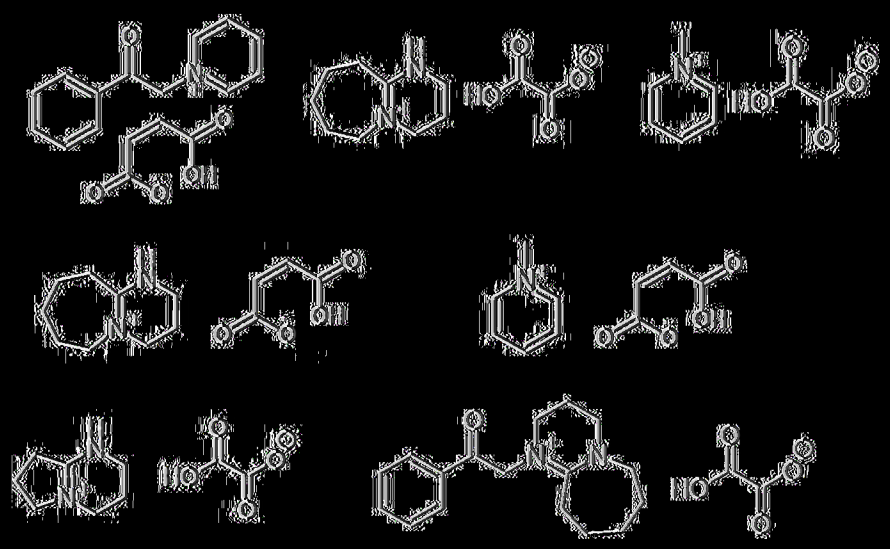
[化學式 44]



[0254] 作為酸的具體例，可以列舉下述化合物，但並不限定於

該等。

[化學式 45]



[0255] 當樹脂組成物含有鹼產生劑時，相對於樹脂組成物中的樹脂100質量份，鹼產生劑的含量為0.1～50質量份為較佳。下限為0.3質量份以上為更佳，0.5質量份以上為進一步較佳。上限為30質量份以下為更佳，20質量份以下為進一步較佳，10質量份以下為進一步較佳，5質量份以下為更進一步較佳，4質量份以下為尤佳。

鹼產生劑能夠使用1種或2種以上。當使用2種以上時，合計量在上述範圍內為較佳。

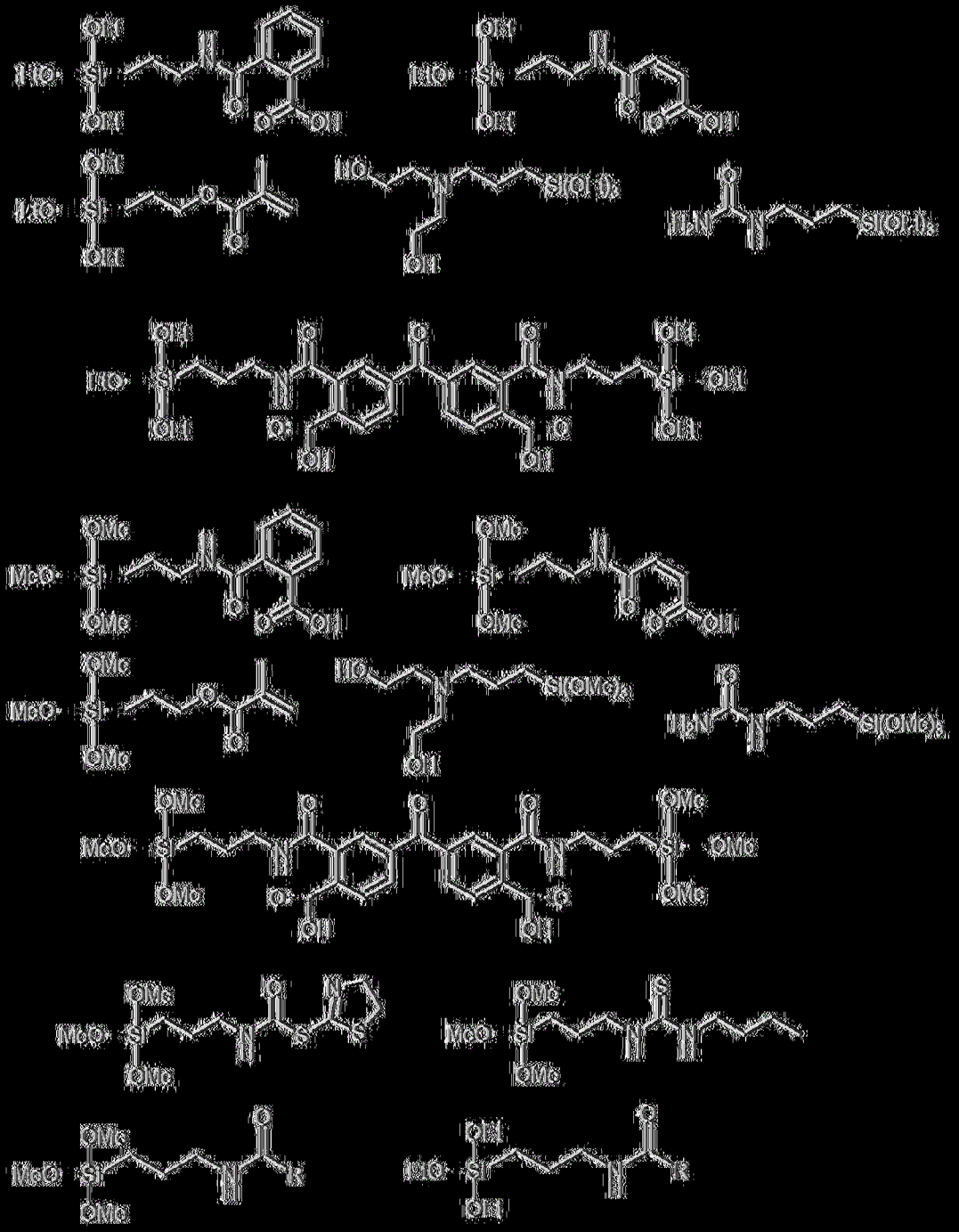
[0256] ＜金屬接著性改良劑＞

從提高與在半導體或配線等中所使用之金屬材料的接著性之觀點而言，本發明的樹脂組成物含有金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可以列舉具有烷氧矽基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有脲鍵結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β-酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0257】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如，可以列舉國際公開第 2021/112189 號的 0316 段中記載之化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中記載，使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。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。又，下述 R 可以列舉源自封端異氰酸酯基中的封端劑的結構。作為封端劑，依據脫離溫度選擇即可，可以列舉醇化合物、酚化合物、吡唑化合物、三唑化合物、內醯胺化合物、活性亞甲基化合物等。例如，從欲將脫離溫度設為 160～180℃的觀點而言，己內醯胺等為較佳。作為此種化合物的市售品，可以列舉 X-12-1293（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）等。

【0258】 [化學式 46]



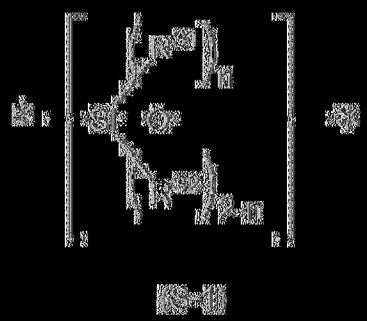
[0259] 作為其他矽烷偶合劑，例如，可以列舉乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯

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、3-三乙氧基矽基-N-（1,3-二甲基亞丁基）丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三-（三甲氧基矽基丙基）異氰脲酸酯、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用1種或組合使用2種以上。

又，作為矽烷偶合劑，亦能夠使用具有複數個烷氧基矽基之寡聚物類型的化合物。

作為此種寡聚物類型的化合物，可以列舉含有由下述式（S-1）表示之重複單元之化合物等。

[化學式47]



式（S-1）中，R^{S1}表示一價有機基，R^{S2}表示氫原子、羥基或烷氧基，n表示0～2的整數。

R^{S1}具有含有聚合性基之結構為較佳。作為聚合性基，可以列舉具有乙烯性不飽和鍵之基團、環氧基、氧雜環丁烷基、苯并噁唑基、封端異氰酸酯基、胺基等。作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可以列舉乙烯基、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）丙烯醯氧基等，乙烯基苯基、（甲基）丙烯醯胺基或（甲基）丙烯醯氧基為較佳，乙烯基苯基或（甲基）丙烯醯氧基為更佳，（甲基）丙烯醯氧基為進一步較佳。

R^{S2} 為烷氧基為較佳，甲氧基或乙氧基為更佳。

n 表示 0～2 的整數，1 為較佳。

在此，寡聚物類型的化合物中所含之複數個由式（S-1）表示之重複單元的結構分別可以相同。

在此，在寡聚物類型的化合物中所含之複數個由式（S-1）表示之重複單元中，在至少 1 個中 n 為 1 或 2 為較佳，在至少 2 個中 n 為 1 或 2 為更佳，在至少 2 個中 n 為 1 為進一步較佳。

作為此種寡聚物類型的化合物，能夠使用市售品，作為市售品，例如，可以列舉 KR-513（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）。

【0260】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如，能夠列舉三（乙醯乙酸乙酯）鋁、三（乙醯丙酮）鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙酯鋁等。

【0261】 作為其他金屬接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 2014-186186 號公報的 0046～0049 段中記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中記載之硫醚系化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0262】 相對於特定樹脂 100 質量份，金屬接著性改良劑的含量為 0.01～30 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。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為

上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改良劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當使用 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0263】 ＜遷移抑制劑＞

本發明的樹脂組成物進一步含有遷移抑制劑為較佳。藉由含有遷移抑制劑，例如，在將樹脂組成物適用於金屬層（或金屬配線）而形成膜時，能夠有效地抑制源自金屬層（或金屬配線）之金屬離子向膜內移動。

【0264】 作為遷移抑制劑，並無特別限制，可以列舉具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒咿環、嘧啶環、吡咿環、哌啶環、哌咿環、□啉環、2H-哌喃環及 6H-哌喃環、三咿環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基-1H-四唑等四唑系化合物。

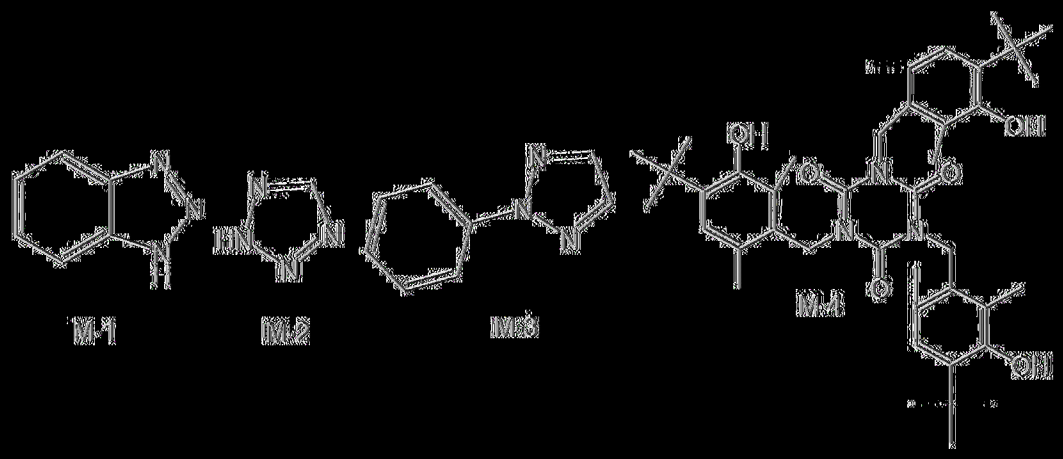
【0265】 作為遷移抑制劑，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0266】 作為其他遷移抑制劑，例如，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中記載之防銹劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073～0076 段中記載之化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中記載之化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114、0116 及 0118 段中記載之化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中記載之化合物等，該內容被

編入本說明書中。

[0267] 作為遷移抑制劑的具體例，可以列舉下述化合物。

[0268] [化學式 48]



[0269] 當本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，遷移抑制劑的含量為 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

[0270] 遷移抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當遷移抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

[0271] ＜紫外抑制劑＞

本發明的樹脂組成物含有紫外抑制劑為較佳。作為紫外抑制劑，可以列舉酚系化合物、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。

[0272] 作為紫外抑制劑的具體的化合物，可以列舉國際公開第 2021/112189 的 0310 段中記載之化合物、對氫醌、鄰氫醌、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基、咔唑唑、1,4,4-三甲基-2,3-二氮雜雙環[3.2.2]壬-2-烯-N,N-二氧化物等。該內容被編入本說明書中。

[0273] 當本發明的樹脂組成物具有紫外抑制劑時，相對於樹脂組成物

物的總固體成分，聚合抑制劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.02～15 質量%為更佳，0.05～10 質量%為進一步較佳。

【0274】 聚合抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當聚合抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0275】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物可以依據需要在獲得本發明的效果之範圍內含有各種添加物，例如，界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、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）、具有吡啶環之化合物、二環己基脲、二異丙基脲等脲化合物等。藉由適當地含有該等成分，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（對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104、0107～0109 段等的記載，該等內容被編入本說明書中。當摻合該等添加劑時，將其合計含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。

【0276】 〔界面活性劑〕

作為界面活性劑，能夠使用氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑、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。

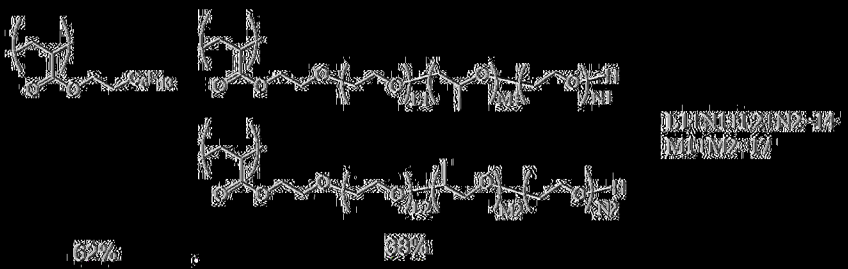
【0277】 藉由在本發明的感光性樹脂組成物中含有界面活性劑，能夠進一步提高製備塗布液組成物時的液體特性（尤其流動性），並且能夠進一

步改善塗布厚度的均勻性或省液性。亦即，使用含有界面活性劑之塗布液來形成膜時，被塗布面與塗布液之間的界面張力下降，藉此改善對被塗布面的潤濕性，並提高對被塗布面的塗布性。因此，能夠進一步較佳地形成厚度不均少的均勻的膜。

[0278] 作為氟系界面活性劑，可以列舉國際公開第 2021/112189 號的 0328 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

作為氟系界面活性劑，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含有：源自具有氟原子之（甲基）丙烯酸酯化合物之重複單元；及源自具有 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，例如，可以列舉下述化合物。

[化學式 49]



[0279] 上述化合物的重量平均分子量為 3,000～50,000 為較佳，5,000～30,000 為更佳。

關於氟系界面活性劑，亦能夠將在側鏈具有乙烯性不飽和基之含氟紫合物用作氟系界面活性劑。作為具體例，可以列舉日本特開 2010-164965 號公報的 0050～0090 段及 0289～0295 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。又，作為市售品，例如可以列舉 DIC Corporation 製 MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K 等。

【0280】 氟系界面活性劑中的含氟率為 3～40 質量%為較佳，5～30 質量%為更佳，7～25 質量%為尤佳。在塗布膜的厚度均勻性、省液性的觀點上，含氟率在該範圍內之氟系界面活性劑為有效，在組成物中的溶解性亦良好。

【0281】 作為聚矽氧系界面活性劑、烴系界面活性劑、非離子型界面活性劑、陽離子型界面活性劑、陰離子型界面活性劑，分別可以列舉國際公開第 2021/112189 號的 0329～0334 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0282】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合使用 2 種類以上。

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

【0283】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止因氧導致之聚合阻礙，本發明的樹脂組成物中可以添加二十二酸或二十二酸醯胺之類的高級脂肪酸衍生物而使其在塗布後的乾燥過程中偏在於本發明的樹脂組成物的表面。

【0284】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0285】 當樹脂組成物具有高級脂肪酸衍生物時，相對於樹脂組成物的總固體成分，高級脂肪酸衍生物的含量為 0.1～10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。當高級脂肪酸衍生物為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0286】 〔熱聚合起始劑〕

作為熱聚合起始劑，例如，可以列舉熱自由基聚合起始劑。熱自由基聚合起始劑係藉由熱能而產生自由基，並引發或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，亦能夠進行樹脂及聚合性化合物的聚合反應，因此能夠進一步提高耐溶劑性。又，有時光聚合起始劑亦具有藉由熱而引發聚合之功能，有時能夠作為熱聚合起始劑而添加。

【0287】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可以列舉日本特開2008-063554 號公報的 0074～0118 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0288】 當樹脂組成物含有熱聚合起始劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，0.5～15 質量%為進一步較佳。熱聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上的熱聚合起始劑時，合計量在上述範圍內為較佳。

【0289】 〔無機粒子〕

作為無機粒子，具體而言，可以列舉碳酸鈣、磷酸鈣、二氧化矽、高嶺土、滑石、二氧化鈦、氧化鋁、硫酸鋇、氟化鈣、氟化鋰、沸石、硫化鉬、玻璃等。

【0290】 無機粒子的平均粒徑為 0.01～2.0μm 為較佳，0.02～1.5μm 為更佳，0.03～1.0μm 為進一步較佳，0.04～0.5μm 為尤佳。

無機粒子的上述平均粒徑為一次粒徑，並且為體積平均粒徑。體積平均粒徑例如能夠藉由基於 Nanotrac WAVE II EX-150（NIKKISO CO., LTD.製造）之動態光散射法測定。

當難以進行上述測定時，亦能夠藉由離心沉降透光法、X 射線透射法、

雷射繞射/散射法測定。

【0291】 〔紫外線吸收劑〕

作為紫外線吸收劑，可以列舉水楊酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯腈系、三吡系等紫外線吸收劑。

作為紫外線吸收劑的具體例，可以列舉國際公開第 2021/112189 號的 0341～0342 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0292】 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。

當樹脂組成物含有紫外線吸收劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分質量，紫外線吸收劑的含量為 0.001 質量%以上且 1 質量%以下為較佳，0.01 質量%以上且 0.1 質量%以下為更佳。

【0293】 〔有機鈦化合物〕

藉由樹脂組成物含有有機鈦化合物，即使在低溫下硬化，亦能夠形成耐藥品性優異的樹脂層。

【0294】 作為能夠使用之有機鈦化合物，可以列舉有機基經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結者。

在以下 I）～VII）中示出有機鈦化合物的具體例。

I）螯合鈦化合物：從樹脂組成物的保存穩定性優異且可獲得良好的硬化圖案的方面而言，具有 2 個以上的烷氧基之螯合鈦化合物為更佳。具體例為雙（三乙醇胺）二異丙氧基鈦、二（正丁氧基）雙（2,4-戊二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（2,4-戊二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（四甲基庚二酸酯）鈦、二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦等。

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

III）二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯三甲氧基鈦、雙（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（磷酸二辛酯）異丙氧基鈦、三（苯磺酸十二酯）異丙氧基鈦等。

V）氧化鈦化合物：例如為雙（戊二酸酯）氧化鈦、雙（四甲基庚二酸酯）氧化鈦、酞菁氧化鈦等。

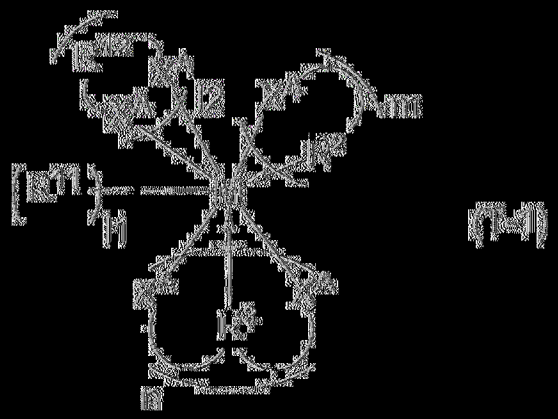
VI）四乙醯丙酮鈦化合物：例如為四乙醯丙酮鈦等。

VII）鈦酸酯偶合劑：例如為異丙基三十二基苯磺醯基鈦酸酯等。

【0295】 其中，作為有機鈦化合物，從更良好的耐藥品性的觀點而言，選自由上述I）螯合鈦化合物、II）四烷氧基鈦化合物及III）二茂鈦化合物組成之群組中之至少1種化合物為較佳。尤其，二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、四（正丁氧基）鈦及雙（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。

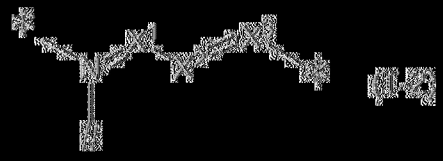
【0296】 又，作為有機鈦化合物或代替有機鈦化合物，含有由下述式（T-1）表示之化合物亦較佳。

[化學式50]



式（E-1）中，M 為鈦、鉿或鈧，l1 為 0～2 的整數，l2 為 0 或 1，l1+l2×2 為 0～2 的整數，m 為 0～4 的整數，n 為 0～2 的整數，l1+l2+m+n×2=4，R^{11} 分別獨立地為經取代或未經取代之環戊二烯基、經取代或未經取代之烷氧基或經取代或未經取代之苯氧基，R^{12} 為經取代或未經取代之烷基，R^2 各自獨立地為含有由下述式（E-2）表示之結構之基團，R^3 各自獨立地為含有由下述式（E-2）表示之結構之基團，X^分別獨立地為氧原子或硫原子。

[化學式 51]



式（E-2）中，X^1～X^3 分別獨立地表示 C（*）或 N（*），*分別表示與其他結構的鍵結部位，#表示與含鹵原子的鍵結部位。

[0297] 式（E-1）中，從組成物的保存穩定性的觀點而言，M 較佳為鈦。

式（E-1）中，l1 及 l2 為 0 的態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

式（E-1）中，m 為 2 或 4 為較佳，2 為更佳。

式（E-1）中，n 為 1 或 2 為較佳，1 為更佳。

在此，式（E-1）中，l1 及 l2 為 0，m 為 0、2 或 4 亦較佳。

【0298】 式（T-1）中，從特定金屬錯合物的穩定性的觀點而言，R^{11}為經取代或未經取代之環戊二烯配位體為較佳。

又，R^{11}中的環戊二烯基、烷氧基及苯氧基可以被取代，但未經取代之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

【0299】 式（T-1）中，R^{12}為碳數1～20的烴基為較佳，碳數2～10的烴基為更佳。

作為R^{12}中的烴基，可以為脂肪族烴基、芳香族烴基中的任一種，芳香族烴基為較佳。

作為脂肪族烴基，可以為飽和脂肪族烴基，亦可以為不飽和脂肪族烴基，但飽和脂肪族烴基為較佳。

作為芳香族烴基，碳數6～20的芳香族烴基為較佳，碳數6～10的芳香族烴基為更佳，伸苯基為進一步較佳。

作為R^{12}中的取代基，一價取代基為較佳，可以列舉鹵素原子等。又，當R^{12}為芳香族烴基時，可以具有烷基作為取代基。

在該等中，式（T-1）中，R^{12}為未經取代之伸苯基為較佳。又，R^{12}中的伸苯基為1,2-伸苯基為較佳。

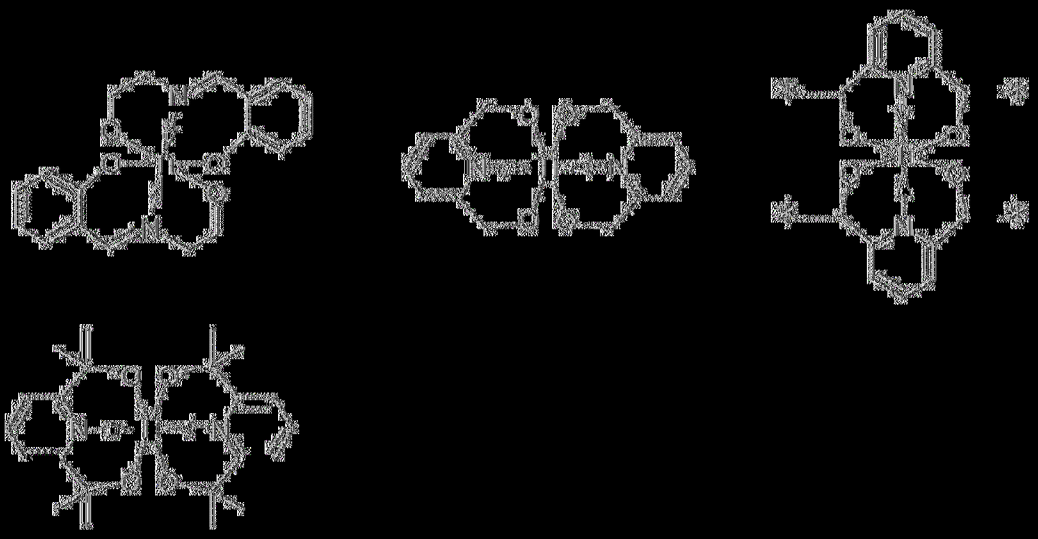
【0300】 式（T-1）中，m為2以上，當含有2個以上的R^2時，該2個以上的R^2的結構可以分別相同，亦可以不同。

式（T-1）中，n為2以上，當含有2個以上的R^3時，該2個以上的R^3的結構可以分別相同，亦可以不同。

【0301】 式（T-2）中，X^1～X^3分別獨立地表示-C（-*）=或-N=，至少1個表示-C（-*）=為較佳，至少2個表示-C（-*）=為更佳。

〔0302〕　作為由式（E1）表示之化合物的具體例，可以列舉下述結構的化合物，但並不限定於此。

[化學式 52]



〔0303〕　當含有有機鈦化合物時，相對於特定樹脂 100 質量份，其含量為 0.05～10 質量份為較佳，0.1～2 質量份為更佳。當含量為 0.05 質量份以上時，所獲得之硬化圖案的耐熱性及耐藥品性更良好，當為 10 質量份以下時，組成物的保存穩定性更優異。

〔0304〕　〔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拉伸率特性或與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可以列舉酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作為抗氧化劑的具體例，可以列舉國際公開第 2021/112189 號的 0348～0357 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

〔0305〕　相對於特定樹脂 100 質量份，抗氧化劑的含量為 0.1～10 質量份為較佳，0.5～5 質量份為更佳。藉由將添加量設為 0.1 質量份以上，即使在高溫高濕環境下，亦容易獲得拉伸率特性或提高對金屬材料的密接性之效果，又，藉由設為 10 質量份以下，例如，利用與感光劑的相互作用，

樹脂組成物的靈敏度得到提高。抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。當使用 2 種以上時，該等的合計量在上述範圍內為較佳。

【0306】 〔抗凝聚劑〕

作為抗凝聚劑，可以列舉聚丙烯酸鈉等。

【0307】 可以單獨使用 1 種抗凝聚劑，亦可以組合使用 2 種以上。

當樹脂組成物含有抗凝聚劑時，相對於樹脂組成物的總固體成分質量，抗凝聚劑的含量為 0.01 質量%以上且 10 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 5 質量%以下為更佳。

【0308】 〔酚系化合物〕

作為酚系化合物，可以列舉 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、Methylene Tris-FR-CR、BisRS-26X（以上為商品名，Honshu Chemical Industry Co., Ltd.製造）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上為商品名，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）等。

【0309】 酚系化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

當樹脂組成物含有酚系化合物時，相對於樹脂組成物的總固體成分質量，酚系化合物的含量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0310】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可以列舉矽氧烷樹脂、與（甲基）丙烯酸共聚而成之（甲基）丙烯酸聚合物、酚醛清漆樹脂、可溶酚醛樹脂、多羥基苯乙

烯樹脂及該等的共聚物等。其他高分子化合物可以為導入了羥甲基、烷氧基甲基、環氧基等交聯基之改質體。

【0311】 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。

當樹脂組成物含有其他高分子化合物時，相對於樹脂組成物的總固體成分質量，其他高分子化合物的含量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0312】 〔具有吡啶環之化合物〕

樹脂組成物可以進一步含有具有吡啶環之化合物。

作為具有吡啶環之化合物，可以列舉吡啶、2-羥基吡啶、3-羥基吡啶、4-羥基吡啶、2-乙醯基吡啶、3-乙醯基吡啶、4-乙醯基吡啶、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-（胺甲基）吡啶、3-（胺甲基）吡啶、4-（胺甲基）吡啶、2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、2-巰基吡啶、3-巰基吡啶、4-巰基吡啶等，但並不限定於該等。

【0313】 具有吡啶環之化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

當樹脂組成物含有具有吡啶環之化合物時，相對於樹脂組成物的總固體成分質量，其他高分子化合物的含量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0314】 ＜樹脂組成物的特性＞

本發明的樹脂組成物的黏度能夠依據樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗布膜厚的觀點而言，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。只要在上述範圍內，則容易獲得均勻性高的塗布膜。例如，若為 1,000mm^2/s 以上，則容易以作為再配線用絕緣膜所需的膜厚塗布，若為 12,000mm^2/s 以下，則可獲得塗布面狀優異的塗膜。

【0315】 ＜對樹脂組成物含有物質的限制＞

本發明的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。若未達 2.0%，則樹脂組成物的保存穩定性得到提高。

作為維持含水量之方法，可以列舉調整保管條件下的濕度、降低保管時的收容容器的孔隙率等。

【0316】 從絕緣性的觀點而言，本發明的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，可以列舉鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、銅、鉻、鎳等，但作為有機化合物與金屬的錯合物來包含之金屬除外。當包含複數種金屬時，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0317】 又，作為減少意外地包含在本發明的樹脂組成物中的金屬雜質之方法，能夠列舉如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明的樹脂組成物之原料，對構成本發明的樹脂組成物之原料進行過濾器過濾，用聚四氟乙烯等對裝置內進行內襯而在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾等。

【0318】 關於本發明的樹脂組成物，若考慮作為半導體材料的用途，

則從配線腐蝕性的觀點而言，鹵素原子的含量未達 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，可以列舉氯原子及溴原子。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。

作為調整鹵素原子的含量之方法，可較佳地列舉離子交換處理等。

【0319】 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。作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中為目的，使用由 6 種 6 層樹脂構成容器內壁之多層瓶、以 6 種樹脂形成 7 層結構之瓶亦較佳。作為此種容器，例如，可以列舉日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0320】 ＜樹脂組成物的硬化物＞

藉由硬化本發明的樹脂組成物，能夠獲得樹脂組成物的硬化物。

本發明的硬化物為使樹脂組成物硬化而成之硬化物。

樹脂組成物的硬化藉由加熱來進行為較佳，加熱溫度為 120℃～400℃為更佳，140℃～380℃為進一步較佳，170℃～350℃為尤佳。樹脂組成物的硬化物的形態並無特別限定，能夠依據用途選擇膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，硬化物為膜狀為較佳。藉由樹脂組成物的圖案加工，亦能夠依據在壁面形成保護膜、形成導通用通孔、調整阻抗、靜電電容或內部應力、賦予散熱功能等用途來選擇硬化物的形狀。硬化物（由硬化物構成之膜）的膜厚為 0.5μm 以上且 150μm 以下為較佳。

硬化本發明的樹脂組成物時的收縮率為 50%以下為較佳，45%以下為

更佳，40%以下為進一步較佳。在此，收縮率係指樹脂組成物的硬化前後的體積變化的百分率，能夠由下述式計算。

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0321】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

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

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

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

【0322】 ＜樹脂組成物的製備＞

本發明的樹脂組成物能夠藉由混合上述各成分來製備。混合方法並無特別限定，能夠藉由以往公知的方法來進行。

作為混合方法，可以列舉利用攪拌葉片之混合、利用球磨機之混合、使罐旋轉之混合等。

混合中的溫度為 10～30℃為較佳，15～25℃為更佳。

【0323】 以去除本發明的樹脂組成物中的灰塵或微粒等異物為目的，進行使用過濾器之過濾為較佳。關於過濾器孔徑，例如 5μm 以下為較佳，1μm 以下為更佳，0.5μm 以下為進一步較佳，0.1μm 以下為更進一步較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。當過濾器的材質為聚乙烯時，HDPE（高密度聚乙烯）為更佳。過濾器可以使用用有機溶劑預先洗

淨者。在過濾器的過濾步驟中，可以將複數種過濾器串聯或並聯連接而使用。當使用複數種過濾器時，可以組合使用孔徑或材質不同的過濾器。作為連接態樣，例如，可以列舉如下態樣：將孔徑 1μm 的 HDPE 過濾器作為第一段，將孔徑 0.2μm 的 HDPE 過濾器作為第二段，將兩者串聯連接。又，可以將各種材料過濾複數次。過濾複數次時，可以為循環過濾。又，可以進行加壓過濾。當藉由加壓來進行過濾時，所加壓之壓力為 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下為較佳，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為進一步較佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為更進一步較佳。

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

可以在用過濾器進行過濾之後，實施將填充於瓶中的樹脂組成物放置於減壓下進行脫氣之步驟。

【0324】 （硬化物的製造方法）

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

硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、選擇性地對藉由膜形成步驟而形成之膜進行曝光之曝光步驟、及使用顯影液對藉由曝光步驟曝光之膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟為更佳。

硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、上述曝光步驟、上述顯影步驟、以及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行加熱之加熱步驟及對藉由顯影步驟

而獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟中的至少一者為尤佳。

又，硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟及加熱上述膜之步驟亦較佳。

以下，對各步驟的詳細內容進行說明。

【0325】 ＜膜形成步驟＞

本發明的樹脂組成物能夠在適用於基材上而形成膜之膜形成步驟中使用。

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

【0326】 〔基材〕

基材的種類能夠依據用途適當確定，並無特別限定。作為基材，可以列舉矽、氮化矽、聚矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作用基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、沉積膜、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鍍覆、沉積等形成有金屬層之基材中的任一種）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、模製基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。基材尤其為半導體製作用基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模製基材為更佳。

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

基材的形狀並無特別限定，可以為圓形形狀，亦可以為矩形形狀。

關於基材的尺寸，若為圓形形狀，則例如直徑為 100～450mm 為較佳，200～450mm 為更佳。若為矩形形狀，則例如短邊的長度為 100～1000mm

為較佳，200～700mm 為更佳。

作為基材，例如可以使用板狀，較佳為使用面板狀基材（基板）。

【0327】 當在樹脂層（例如，由硬化物構成之層）的表面或金屬層的表面上適用樹脂組成物而形成膜時，樹脂層或金屬層成為基材。

【0328】 作為將樹脂組成物適用於基材上之方法，塗布為較佳。

作為所適用之方法，具體而言，可以列舉浸塗法、氣刀塗布法、簾塗法、線棒塗布法、凹版塗布法、擠壓塗布法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗布法及噴墨法等。從膜厚度的均勻性的觀點而言，旋塗法、狹縫塗布法、噴塗法或噴墨法為較佳，從膜厚度的均勻性的觀點及生產性的觀點而言，旋塗法及狹縫塗布法為更佳。依據所適用之方法來調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗布條件，藉此能夠獲得所需厚度的膜。又，亦能夠依據基材的形狀適當選擇塗布方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法或噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗布法、噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法的情況下，例如，能夠以 500～3,500rpm 的轉速適用 10 秒～3 分鐘左右。

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

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

又，亦可以進行在基材的端部去除多餘膜之步驟。關於此種步驟的例子，可以列舉邊珠沖洗（edge bead rinse：EBR）、背面沖洗等。

亦可以採用如下預濕步驟：在將樹脂組成物塗布於基材之前，在基材上

塗布各種溶劑以提高基材的潤濕性之後塗布樹脂組成物。

【0329】 ＜乾燥步驟＞

在膜形成步驟（層形成步驟）之後，為了去除溶劑，上述膜可以供於對所形成之膜（層）進行乾燥之步驟（乾燥步驟）。

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

上述乾燥步驟在膜形成步驟之後且曝光步驟之前進行為較佳。

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

【0330】 ＜曝光步驟＞

上述膜可以供於選擇性地對膜進行曝光之曝光步驟。

硬化物的製造方法可以包括選擇性地對藉由膜形成步驟形成之膜進行曝光之曝光步驟。

選擇性曝光係指對膜的一部分進行曝光。又，藉由選擇性曝光，在膜上形成經曝光之區域（曝光部）及未曝光之區域（非曝光部）。

曝光量只要能夠硬化本發明的樹脂組成物，則並無特別限定，例如，以波長 365nm 處的曝光能量換算計，50～10,000mJ/cm^2 為較佳，200～8,000mJ/cm^2 為更佳。

【0331】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當確定，240～550nm 為較佳。

【0332】 關於曝光波長，若以與光源的關係來說，則可以列舉（1）

半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓汞燈、g 射線（波長 436nm）、h 射線（波長 405nm）、i 射線（波長 365nm）、寬波長（g、h、i 射線 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。關於本發明的樹脂組成物，尤其利用高壓水銀燈之曝光為較佳，從曝光靈敏度的觀點而言，利用 i 射線之曝光為更佳。

曝光的方式並無特別限定，只要為由本發明的樹脂組成物構成之膜的至少一部分被曝光之方式即可，可以列舉使用了光罩之曝光、利用雷射直接成像法之曝光等。

【0333】　＜曝光後加熱步驟＞

上述膜可以供於在曝光後進行加熱之步驟（曝光後加熱步驟）。

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

曝光後加熱步驟能夠在曝光步驟之後且顯影步驟之前進行。

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

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

曝光後加熱步驟中的升溫速度從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為 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。

作為曝光後加熱步驟中的加熱方法，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，在加熱時，藉由流通氮、氦、氬等惰性氣體，在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0334】 ＜顯影步驟＞

曝光後的上述膜可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

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

藉由進行顯影，去除膜的曝光部及非曝光部中的一者而形成圖案。

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

【0335】 〔顯影液〕

作為在顯影步驟中使用之顯影液，可以列舉鹼水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0336】 當顯影液為鹼水溶液時，作為鹼水溶液能夠包含之鹼性化合物，可以列舉無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，較佳為 TMAH（氫氧化四甲基銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、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、氫氧化四丙基胺、氫氧化四丁基胺、氫氧化四戊基胺、氫氧化四己基胺、氫氧化四辛基胺、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨、

氫氧化二甲基雙（2-羥基乙基）銨、氫氧化三甲基苯基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨、吡咯、哌啶，更佳為 TMAH。在顯影液總量中，顯影液中的鹼性化合物的含量為 0.01～10 質量%為較佳，0.1～5 質量%為更佳，0.3～3 質量%為進一步較佳。

【0337】 當顯影液含有有機溶劑時，作為有機溶劑，能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0387 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。又，作為醇類，亦可較佳地列舉甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等，作為醯胺類，亦可較佳地列舉 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0338】 又，當顯影液含有有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其含有選自由環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮組成之群組中之至少 1 種之顯影液為較佳，含有選自由環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸組成之群組中之至少 1 種之顯影液為更佳，含有環戊酮之顯影液為尤佳。

【0339】 當顯影液含有有機溶劑時，相對於顯影液的總質量之有機溶劑的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為尤佳。又，上述含量亦可以為 100 質量%。

【0340】 當顯影液含有有機溶劑時，顯影液可以進一步含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。藉由顯影液中的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者滲透到圖案中，有時圖案的斷裂伸長率等性能得到提高。

【0341】 作為鹼性化合物，從殘存於硬化後的膜時的可靠性（進一步加熱硬化物時與基材的密接性）的觀點而言，有機鹼為較佳。

作為鹼性化合物，具有胺基之鹼性化合物為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為較佳，為了促進醯亞胺化反應，一級胺、二級胺、三級胺或銨鹽為較佳，二級胺、三級胺或銨鹽為更佳，二級胺或三級胺為進一步較佳，三級胺為尤佳。

作為鹼性化合物，從硬化物的機械特性（斷裂伸長率）的觀點而言，不易殘存於硬化膜（所獲得之硬化物）中者為較佳，從促進環化的觀點而言，殘存量在加熱前不易因氣化等減少者為較佳。

因此，鹼性化合物的沸點在常壓（101,325Pa）下為 30℃～350℃為較佳，80℃～270℃為更佳，100℃～230℃為進一步較佳。

鹼性化合物的沸點比從顯影液中所含之有機溶劑的沸點減去 20℃而得之溫度高為較佳，比顯影液中所含之有機溶劑的沸點高為更佳。

例如，有機溶劑的沸點為 100℃時，所使用之鹼的沸點為 80℃以上為較佳，沸點為 100℃以上為更佳。

顯影液可以僅含有 1 種鹼性化合物，亦可以含有 2 種以上。

【0342】 作為鹼性化合物的具體例，可以列舉乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲胺、環己基二甲胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁基胺、三丁胺、二環己胺、DBU（二吖雙環十一碳烯）、DABCO（1,4-二吖雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨、乙二胺、丁二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛胺、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、

二甲基哌啶、哌啉、莨菪烷（tropane）、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺乙烷、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基苯酚、己基苯胺、伸苯基二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、N,N,N,N-四甲基乙二胺、N,N,N,N-四甲基-1,3-丙二胺、N-[3-（二甲胺基）丙基]乙醯胺、N-[3-（二甲胺基）丙基]丙烯醯胺、N-[3-（二甲胺基）丙基]甲基丙烯醯胺、N-甲基-N-（2-甲基胺基丙基）乙醯胺等。

【0343】 鹼產生劑的較佳態樣與上述組成物中所含之鹼產生劑的較佳態樣相同。尤其，鹼產生劑為熱鹼產生劑為較佳。

【0344】 當顯影液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，相對於顯影液的總質量，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為10質量%以下為較佳，5質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如，0.1質量%以上為較佳。

當鹼性化合物或鹼產生劑在使用顯影液之環境下為固體時，相對於顯影液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

顯影液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為2種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0345】 顯影液可以進一步含有其他成分。

作為其他成分，例如，可以列舉公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0346】 〔顯影液的供給方法〕

只要能夠形成所需圖案，則顯影液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將形成有膜之基材浸漬於顯影液中之方法、使用噴嘴對形成於基材上之

膜供給顯影液之旋覆浸沒顯影或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類並無特別限制，可以列舉直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

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

又，可以採用如下步驟：用直噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，旋轉乾燥後再度用直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，亦可以將該步驟重複複數次。

作為顯影步驟中的顯影液的供給方法，可以列舉：向基材連續供給顯影液之步驟、在基材上使顯影液以大致靜止狀態保持之步驟、利用超音波等使顯影液在基材上振動之步驟及將該等組合之步驟等。

【0347】 作為顯影時間，10 秒～10 分鐘為較佳，20 秒～5 分鐘為更佳。顯影時的顯影液的溫度並無特別限定，10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0348】 在顯影步驟中，可以在使用顯影液進行處理之後進一步進行利用沖洗液之圖案的洗淨（沖洗）。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液未完全乾燥之前供給沖洗液等方法。

【0349】 〔沖洗液〕

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

【0350】 作為在沖洗液含有有機溶劑時的有機溶劑，可以列舉與在上

述顯影液含有有機溶劑時所例示之有機溶劑相同的有機溶劑。

沖洗液中所含之有機溶劑為與顯影液中所含之有機溶劑不同的有機溶劑為較佳，與顯影液中所含之有機溶劑相比，圖案的溶解度小的有機溶劑為更佳。

【0351】 當沖洗液含有有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。有機溶劑為環戊酮、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。

【0352】 當沖洗液含有有機溶劑時，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，90 質量%以上為進一步較佳。又，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑可以為 100 質量%。

【0353】 沖洗液可以含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。

雖然並無特別限定，但當顯影液含有有機溶劑時，沖洗液含有有機溶劑、鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

作為沖洗液中所含之鹼性化合物及鹼產生劑，可以列舉當上述顯影液含有有機溶劑時可以含有之鹼性化合物及作為鹼產生劑所例示之化合物，較佳態樣亦相同。

關於沖洗液中所含之鹼性化合物及鹼產生劑，考慮在沖洗液中的溶劑中的溶解度等來選擇即可。

【0354】 當沖洗液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，相對於沖洗液的總質量，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如，0.1 質量%以上

為較佳。

當鹼性化合物或鹼產生劑在使用沖洗液之環境下為固體時，相對於沖洗液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

當沖洗液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，沖洗液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0355】 沖洗液可以進一步含有其他成分。

作為其他成分，例如，可以列舉公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0356】 〔沖洗液的供給方法〕

只要能夠形成所需圖案，則沖洗液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由液堆向基材供給沖洗液之方法、藉由噴淋向基材供給沖洗液之方法、藉由直噴嘴等手段向基材上連續供給沖洗液之方法。

從沖洗液的滲透性、非圖像部的去除性、製造上的效率的觀點而言，有利用噴淋噴嘴、直噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，利用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液對圖像部的滲透性的觀點而言，利用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類並無特別限制，可以列舉直噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為利用直噴嘴對上述曝光後的膜供給或連續供給沖洗液之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

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

【0357】 作為沖洗時間，10 秒～10 分鐘為較佳，20 秒～5 分鐘為更佳。沖洗時的沖洗液的溫度並無特別限定，10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0358】 在顯影步驟中，使用顯影液進行處理之後或使用沖洗液洗淨圖案之後，可以包括使處理液與圖案接觸之步驟。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液或沖洗液未完全乾燥之前供給處理液等方法。

【0359】 作為上述處理液，可以列舉含有水及有機溶劑中的至少一者和鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之處理液。

上述有機溶劑、以及鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者的較佳態樣與上述沖洗液中使用之有機溶劑、以及鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者的較佳態樣相同。

處理液向圖案的供給方法能夠使用與上述沖洗液的供給方法相同的方法，較佳態樣亦相同。

【0360】 相對於處理液的總質量，處理液中的鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如 0.1 質量%以上為較佳。

又，當鹼性化合物或鹼產生劑在使用處理液之環境下為固體時，相對於處理液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質量%亦較佳。

當處理液含有鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者時，處理液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0361】 ＜加熱步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（在進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）可以供於對藉由上述顯影獲得之圖案進行加熱之加熱步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由顯影步驟獲得之圖案進行加熱之加熱步驟。

又，本發明的硬化物的製造方法亦可以包括對未進行顯影步驟而藉由其他方法來獲得之圖案或藉由膜形成步驟獲得之膜進行加熱之加熱步驟。

在加熱步驟中，聚醯亞胺前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂或除了特定樹脂以外的交聯劑中的未反應的交聯性基的交聯等。

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

【0362】 加熱步驟為藉由加熱並利用由上述鹼產生劑產生之鹼等的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0363】 加熱步驟中的加熱以 1～12℃/分鐘的升溫速度從加熱開始時的溫度進行至最高加熱溫度為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠

確保生產性，並且防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

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

【0364】 加熱開始時的溫度為 20℃～150℃為較佳，20℃～130℃為更佳，25℃～120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指開始進行加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，將本發明的樹脂組成物適用於基材上之後使其乾燥的情況下為該乾燥後的膜（層）的溫度，例如，使其從比樹脂組成物中所含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0365】 加熱時間（最高加熱溫度下的加熱時間）為 5～360 分鐘為較佳，10～300 分鐘為更佳，15～240 分鐘為進一步較佳。

【0366】 尤其，在形成多層積層體之情況下，從層間密接性的觀點而言，加熱溫度為 30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步較佳，120℃以上為尤佳。

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。

【0367】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行如下步驟：以 3℃/分鐘從 25℃升溫至 120℃且在 120℃下保持 60 分鐘，以 2℃/分鐘從 120℃升溫至 180℃且在 180℃下保持 120 分鐘。又，如美國專利第 9159547 號說明書中記載，一邊照射紫外線一邊進行處理亦較佳。藉由此種預處理步驟能夠提高膜的特性。預處理步驟在 10 秒～2 小時左右的短時間內進行即可，

15 秒～30 分鐘為更佳。預處理步驟可以設為 2 階段以上的步驟，例如，可以為在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，然後在 150～200℃的範圍內進行第 2 階段的預處理步驟。

進而，可以在加熱之後進行冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5℃/分鐘為較佳。

【0368】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂的分解的觀點而言，藉由使氮、氦、氬等惰性氣體流過、在減壓下進行等，在低氧濃度的環境下進行為較佳。氧濃度為 50ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

作為加熱步驟中的加熱手段，並無特別限定，例如，可以列舉加熱板、紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0369】 ＜顯影後曝光步驟＞

藉由顯影步驟獲得之圖案（在進行沖洗步驟的情況下為沖洗後的圖案）亦可以代替上述加熱步驟或除了上述加熱步驟以外，亦供於對顯影步驟之後的圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括對藉由顯影步驟獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。本發明的硬化物的製造方法可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟，亦可以包括加熱步驟及顯影後曝光步驟中的任一者。

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

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

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

關於顯影後曝光步驟，例如能夠使用上述曝光步驟中的光源進行，使用寬頻光為較佳。

【0370】 ＜金屬層形成步驟＞

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

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

【0371】 作為金屬層，並無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可例示銅、鋁、鎳、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及包含該等金屬之合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0372】 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 中記載之方法。例如，可考慮光微影、PVD（物理沉積法）、CVD（化學氣相沈積法）、剝離（lift off）、電鍍、無電鍍、蝕刻、印刷及組合該等之方法等。更具體而言，可以列舉組合濺鍍、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合光微影與電鍍之圖案化方法。作為鍍覆的較

佳態樣，可以列舉使用了硫酸銅鍍液或氰化銅鍍液之電鍍。

【0373】 作為金屬層的厚度，以最厚的部分計，0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0374】 ＜用途＞

作為能夠適用本發明的硬化物的製造方法或硬化物之領域，可以列舉電子裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可以列舉密封膜、基板材料（柔性印刷電路板的基膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由蝕刻在上述之類的安裝用途的絕緣膜上形成圖案之情況等。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。

【0375】 本發明的硬化物的製造方法或本發明的硬化物亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、對成形部件的蝕刻的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等。

【0376】 （積層體及積層體的製造方法）

本發明的積層體係指具有複數層由本發明的硬化物構成之層之結構體。

積層體為包含 2 層以上的由硬化物構成之層之積層體，亦可以為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所含之 2 層以上的由上述硬化物構成之層中，至少 1 層為由本發明的硬化物構成之層，從抑制硬化物的收縮或伴隨上述收縮之硬化物的變形等之觀點而言，上述積層體中所含之由硬化物構成之層全部為

由本發明的硬化物構成之層亦較佳。

【0377】 亦即，本發明的積層體的製造方法包括本發明的硬化物的製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的硬化物的製造方法之步驟為更佳。

【0378】 本發明的積層體包含 2 層以上的由硬化物構成之層，且在由上述硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成步驟形成為較佳。

亦即，本發明的積層體的製造方法在進行複數次硬化物的製造方法之間進一步包括在由硬化物構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，可以列舉至少包含依序積層有由第一硬化物構成之層、金屬層、由第二硬化物構成之層這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者。

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

【0379】 ＜積層步驟＞

本發明的積層體的製造方法包括積層步驟為較佳。

積層步驟為包括在圖案（樹脂層）或金屬層的表面，再度依序進行（a）膜形成步驟（層形成步驟）、（b）曝光步驟、（c）顯影步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之一系列的步驟。其中，可以為重複（a）

膜形成步驟、(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之態樣。又，可以在(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者之後包括(e)金屬層形成步驟。積層步驟中當然可以適當地進一步包括上述乾燥步驟等。

【0380】 當在積層步驟之後進一步進行積層步驟時，可以在上述曝光步驟之後，且在上述加熱步驟之後或上述金屬層形成步驟之後進一步進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，可以例示電漿處理。關於表面活化處理的詳細內容，留待後述。

【0381】 上述積層步驟進行 2～20 次為較佳，進行 2～9 次為更佳。

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

上述各層的組成、形狀、膜厚等可以相同，亦可以不同。

【0382】 在本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步形成上述本發明的樹脂組成物的硬化物(樹脂層)以覆蓋上述金屬層之態樣為較佳。具體而言，可以列舉以(a)膜形成步驟、(b)曝光步驟、(c)顯影步驟、(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、(e)金屬層形成步驟的順序重複之態樣、或者以(a)膜形成步驟、(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、(e)金屬層形成步驟的順序重複之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層(樹脂層)之積層步驟與金屬層形成步驟，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層(樹脂層)與金屬層。

【0383】 (表面活化處理步驟)

本發明的積層體的製造方法包括對上述金屬層及樹脂組成物層的至少

一部分進行表面活化處理之表面活化處理步驟為較佳。

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

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

表面活化處理亦對曝光後的樹脂組成物層（樹脂層）的一部分或全部進行為較佳。如此，藉由對樹脂組成物層的表面進行表面活化處理，能夠提高與設置於經表面活化處理之表面之金屬層、樹脂層的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等樹脂組成物層被硬化之情況下，不易因表面處理而受損，從而容易提高密接性。

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

【0384】　（半導體元件及其製造方法）

本發明亦揭示了包含本發明的硬化物或積層體之半導體元件。

又，本發明亦揭示了包括本發明的硬化物的製造方法或積層體的製造方法之半導體元件的製造方法。

作為將本發明的樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜之半導體

元件的具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，該等內容被編入本說明書中。

[實施例]

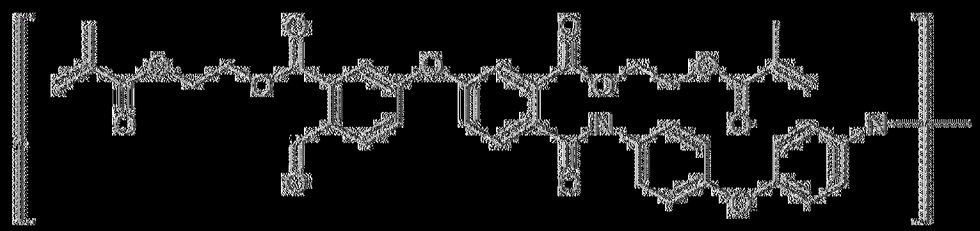
[(0385)]　以下，列舉實施例對本發明進一步具體地進行說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等，只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。只要無特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

[(0386)]　＜樹脂的合成＞

〔合成例 1：聚合物 P-1 的合成〕

將 20.0g（64.5 毫莫耳）的 4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐（在 140℃乾燥了 12 小時）、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、100g 的丁內酯加以混合，在 60℃的溫度下攪拌 18 小時而製造了 4,4’-氧二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸 2-羥乙酯的二酯。接著，將所獲得之二酯用 $SOCl_2$ 氯化之後，與後述之合成例 2 同樣地，向反應混合物中滴加使 4,4’-二胺基二苯醚溶解於 N-甲基吡咯烷酮中而得之溶液，然後，精製及乾燥了所獲得之反應混合物。該聚醯亞胺前驅物（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 53]



[(0387)]　〔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。藉由在室溫下一邊攪拌一邊加入吡啶 7.91g 而獲得了反應混合物。由反應產生之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，並進一步靜置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，一邊攪拌一邊耗時 40 分鐘向反應混合物中加入了將二環已基碳二亞胺（DCC）20.6g（99.9 毫莫耳）溶解於 γ-丁內酯 30ml 中而得之溶液。繼而，一邊攪拌一邊耗時 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 中而得之懸浮液。

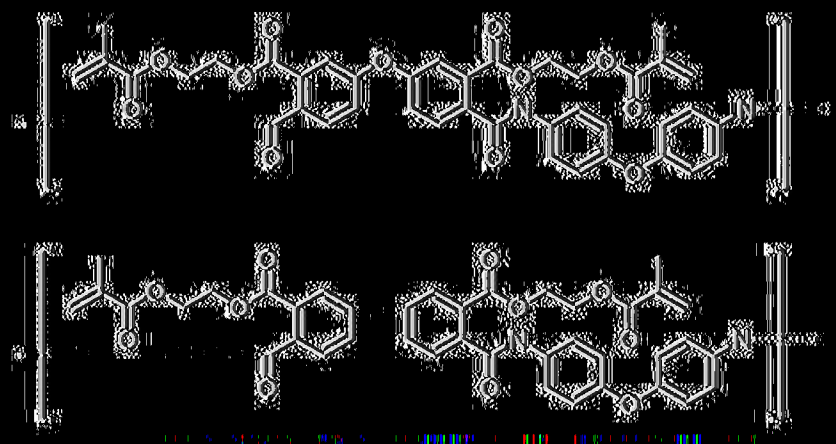
進而，在室溫攪拌 2 小時後，加入乙醇 3ml 並攪拌了 1 小時。然後，加入了 γ-丁內酯 100ml。藉由過濾去除反應混合物中所生成之沉澱物，藉此獲得了反應液。

將所獲得之反應液加入到 3 升乙醇中，生成了由粗聚合物構成之沉澱物。濾取所生成之粗聚合物，將其溶解於四氫呋喃 200ml 中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 升水中而使聚合物沉澱，濾取所獲得之沉澱物後進行真空乾燥，藉此獲得了粉末狀的聚合物 P-2。

測定該聚合物的重量平均分子量（Mw）之結果為 23,000。

聚合物 P-2 為下述結構的樹脂。

[化學式 54]



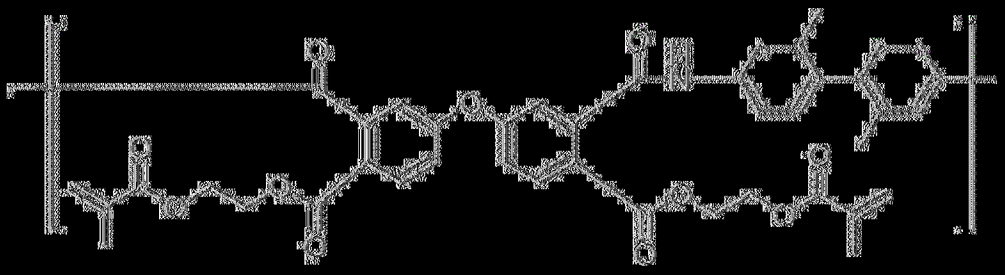
※環狀部分為聚合物主鏈之部分結構且n為50-92之整數

[0388]　〔合成例3：聚合物P-3的合成〕

將20.0g（64.5毫莫耳）的4,4’-氧二鄰苯二甲酸酐（在140℃乾燥了12小時）、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、100g的二乙二醇二甲醚進行混合，在60℃的溫度下攪拌18小時而製造了4,4’-氧二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸2-羥乙酯的二酯。接著，冷卻反應混合物，並耗時2小時加入了16.12g（135.5毫莫耳）的$SOCl_2$。接著，一邊將使12.74g（60.0毫莫耳）的2,2’-二甲基聯苯-4,4’-二胺溶解於100mL的N-甲基吡咯烷酮中而得之溶液調整至-5～0℃的溫度範圍內，一邊耗時2小時將其滴加至反應混合物中。使反應混合物在0℃下反應1小時之後，加入70g的乙醇，並在室溫下攪拌了1小時。接著，使聚醯亞胺前驅物在5升水中沉澱，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。過濾去除聚醯亞胺前驅物，在4升水中再度攪拌30分鐘而再度進行了過濾。接著，將所獲得之聚醯亞胺前驅物在減壓下乾燥了兩天。該聚醯亞胺前驅物（聚合物P-3）的重量平均分子量為29,000。

聚合物P-3為下述結構的樹脂。

[化學式 55]



[(0389)]　＜實施例及比較例＞

在各實施例中，分別混合下述表中記載之成分而獲得了各組成物。又，在比較例中，混合下述表中記載之成分而獲得了比較用組成物。

具體而言，將組成物中的各成分的含量（摻合量）設為表的各欄中記載之量（質量份）。

使用細孔直徑為 0.45μm 的聚四氟乙烯製過濾器，對所獲得之組成物及比較用組成物進行了加壓過濾。

又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0390】 [表 1]

材料種類	成分	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6	組成物7	組成物8	組成物9
聚醯亞胺前驅物	P-1	29.01	28.89	28.00	29.00	29.01	29.01	17.77	17.77	28.00
	P-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合性化合物	B-1	4.42	4.36	-	-	4.42	4.42	2.71	2.71	-
	B-2	-	-	-	4.45	-	-	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-7	-	-	4.35	-	-	-	-	-	-
	B-8	-	-	-	-	-	-	-	-	4.35
光聚合起始劑	C-1	1.04	-	1.02	0.83	1.04	1.04	0.63	0.63	1.02
	C-2	-	1.02	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合抑制劑	D-1	0.04	-	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.04
	D-2	-	0.16	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
矽烷偶合劑	E-1	0.57	0.58	0.58	0.59	0.57	0.57	0.36	0.36	0.58
	E-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
遷移抑制劑	F-1	0.11	0.10	0.12	0.12	0.11	0.11	0.06	0.06	0.12
	F-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	F-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	F-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱鹼產生劑	G-1	0.72	0.81	-	0.73	0.72	-	0.44	0.44	-
	G-2	-	-	1.03	-	-	-	-	-	1.03
	G-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	G-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	G-5	-	-	-	-	-	0.72	-	-	-
其他添加劑	H-1	-	-	-	0.83	-	-	-	-	-
	H-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-8	-	—	-	-	-	-	-	-	-
	H-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑	I-1	12.81	12.80	12.97	12.68	12.76	12.76	15.60	-	12.97
	I-2	51.28	51.20	51.89	50.73	51.23	51.23	62.41	78.01	51.89
	cI-1	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下
	cI-2	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.10	0.10	0.01以下	0.01以下	0.01以下
	I-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0391】 [表 2]

材料種類	成分	組成物10	組成物11	組成物12	組成物13	組成物14	組成物15	組成物16	組成物17	組成物18
聚醯亞胺前驅物	P-1	27.80	27.80	27.80	27.80	29.01	29.01	-	-	-
	P-2	-	-	-	-	-	-	29.01	29.01	29.01
	P-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合性化合物	B-1	-	-	-	-	4.42	4.42	4.22	-	-
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	4.22	-
	B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	4.22
	B-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-8	4.35	4.35	4.35	4.35	-	-	-	-	-
光聚合起始劑	C-1	1.02	1.02	1.02	1.02	1.04	1.04	-	-	-
	C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	-	-	-	-	-	-	1.04	1.04	1.04
	C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合抑制劑	D-1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	-	-	-
	D-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-	0.04	0.04	0.04
	D-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
矽烷偶合劑	E-1	0.58	0.58	0.58	0.58	-	-	-	-	-
	E-2	-	-	-	-	-	-	0.57	0.57	0.57
	E-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-5	-	-	-	-	0.57	-	-	-	-
	E-6	-	-	-	-	-	0.57	-	-	-
遷移抑制劑	F-1	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	-	-	-
	F-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	F-3	-	-	-	-	-	-	0.11	0.11	0.11
	F-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱鹼產生劑	G-1	-	-	-	-	0.72	0.72	-	-	-
	G-2	1.03	1.03	1.03	1.03	-	-	-	-	-
	G-3	-	-	-	-	-	-	0.72	0.72	0.72
	G-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	G-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
其他添加劑	H-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-2	-	-	-	-	-	-	0.20	0.20	0.20
	H-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-4	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-5	-	0.20	-	-	-	-	-	-	-
	H-6	-	-	0.20	-	-	-	-	-	-
	H-7	-	-	-	0.20	-	-	-	-	-
	H-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑	I-1	12.97	12.97	12.97	12.97	12.81	12.81	12.81	12.81	12.81
	I-2	51.89	51.89	51.89	51.89	51.28	51.28	51.28	51.28	51.28
	cI-1	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下
	cI-2	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下
	I-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0392】 [表 3]

材料種類	成分	組成物19	組成物20	組成物21	組成物22	組成物23	組成物24	組成物25	組成物26	組成物27
聚醯亞胺前驅物	P-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-2	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01	29.73	-
	P-3	-	-	-	-	-	-	-	-	29.01
聚合性化合物	B-1	2.11	2.11	-	-	-	-	-	4.22	-
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-3	2.11	2.11	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22	-	-
	B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.22
	B-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
光聚合起始劑	C-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	1.04	1.04	-	-	1.04	1.04	1.04	1.04	-
	C-4	-	-	1.04	-	-	-	-	-	-
	C-5	-	-	-	1.04	-	-	-	-	-
	C -6	-	-	-	-	-	-	-	-	1.04
	C-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合抑制劑	D-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	-
	D-5	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04
矽烷偶合劑	E-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-2	0.57	-	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	-
	E-3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.57
	E-4	-	0.57	-	-	-	-	-	-	-
	E-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	E-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
遷移抑制劑	F-1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11
	F-2	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-
	F-3	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	-	-	0.11	-
	F-4	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-
熱鹼產生劑	G-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	G-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	G-3	0.72	0.72	0.72	0.72	-	-	-	-	-
	G-4	-	-	-	-	0.72	0.72	0.72	-	-
	G-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
其他添加劑	H-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	-
	H-3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20
	H-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H-9	-	-	-	-	-	-	-	-	0.72
溶劑	I-1	12.81	12.81	12.81	12.81	12.81	12.81	12.81	12.81	12.81
	I-2	51.28	51.28	51.28	51.28	51.28	51.28	51.28	51.28	51.28
	cI-1	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下
	cI-2	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下
	I-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0393】 [表 4]

材料種類	成分	組成物28	組成物29	組成物30	組成物31	組成物32	比較用組成物1	比較用組成物2
聚醯亞胺前驅物	P-1	-	-	-	-	-	-	-
	P-2	-	-	-	29.01	28.91	29.01	29.01
	P-3	29.01	29.01	29.01	-	-	-	-
聚合性化合物	B-1	-	-	-	4.22	2.11	4.22	4.22
	B-2	-	-	-	—	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	2.11	-	-
	B-4	-	-	-	-	-	-	-
	B-5	-	2.11	4.22	-	-	-	-
	B-6	4.22	2.11	-	-	-	-	-
	B-7	-	-	-	-	-	-	-
	B-8	-	-	-	-	-	-	-
光聚合起始劑	C-1	-	-	-	-	-	-	-
	C-2	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	-	-	-	1.04	1.04	1.04	1.04
	C-4	-	-	-	-	-	-	-
	C-5	-	-	-	-	-	-	-
	C-6	1.04	-	-	-	-	-	-
	C-7	-	1.04	-	-	-	-	-
聚合抑制劑	D-1	-	-	-	-	-	-	-
	D-2	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	0.04	0.04	0.04	0.04
	D-5	0.04	0.04	0.04	-	-	-	-
矽烷偶合劑	E-1	-	-	-	-	-	-	-
	E-2	-	-	-	0.57	-	0.57	0.57
	E-3	0.57	0.57	0.57	-	-	-	-
	E-4	-	-	-	-	0.57	-	-
	E-5	-	-	-	-	-	-	-
	E-6	-	-	-	-	-	-	-
遷移抑制劑	F-1	0.11	0.11	0.11	-	-	-	-
	F-2	-	-	-	-	-	-	-
	F-3	-	-	-	0.11	0.11	0.11	0.11
	F-4	-	-	-	-	-	-	-
熱鹼產生劑	G-1	-	-	-	-	-	-	-
	G-2	-	-	-	-	-	-	-
	G-3	-	-	-	0.72	0.72	0.72	0.72
	G-4	-	-	-	-	-	-	-
	G-6	-	-	-	-	-	-	-
其他添加劑	H-1	-	-	-	-	-	-	-
	H-2	-	-	-	0.20	0.20	0.20	0.20
	H-3	0.20	0.20	1.24	-	-	-	-
	H-4	-	-	-	-	-	-	-
	H-5	-	-	-	-	-	-	-
	H-6	-	-	-	-	-	-	-
	H-7	-	-	-	-	-	-	-
	H-8	-	-	-	-	0.10	-	-
	H-9	0.72	0.72	0.72	-	-	-	-
溶劑	I-1	12.81	12.81	12.81	32.05	12.81	-	12.81
	I-2	51.28	51.28	51.28	32.05	51.28	-	-
	cI-1	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	51.28
	c1-2	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.01以下	51.28	0.01以下
	I-3	-	-	-	-	-	12.81	-

[0394] 表中記載之各成分的詳細內容如下。

[0395] 〔紫醚丙烯前驅物〕

・P-1～P-3：藉由上述合成例而獲得之紫化物P-1～紫化物P-3

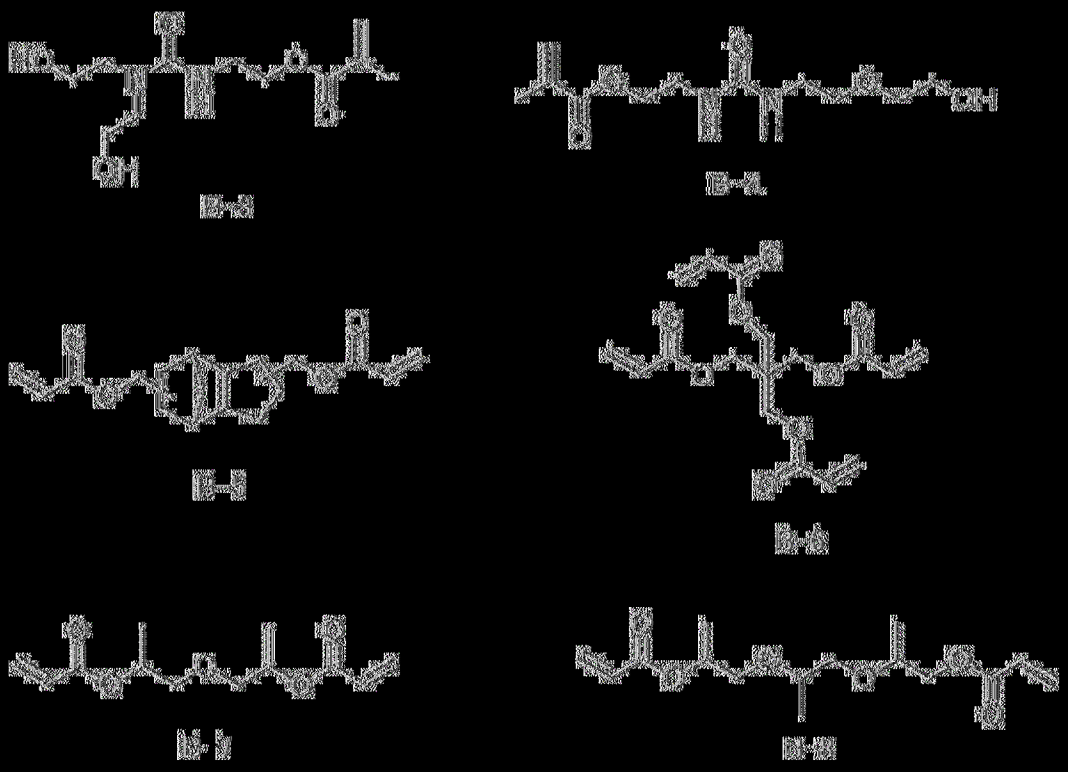
[0396] 〔紫化性化合物〕

・B-1：SR-209（Sartomer Company,Inc製造）

・B-2：KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co., Ltd.製造）

・B-3～B-8：下述結構的化合物

[化學式56]



[0397] 〔光紫合起始劑〕

・C-1：Irgacure OXE01

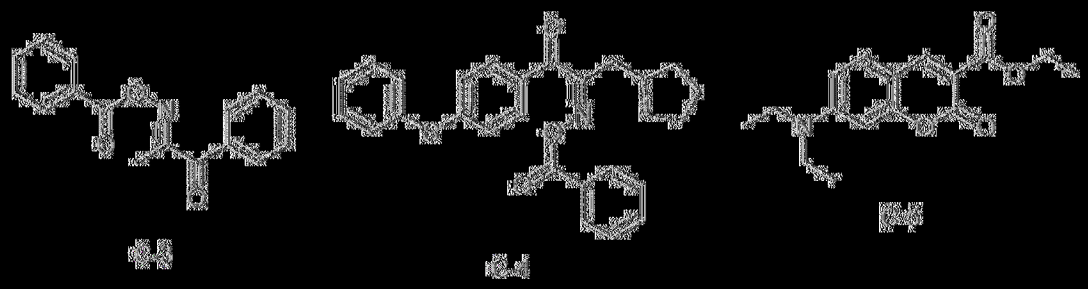
・C-2：Irgacure 784

・C-3～C-5：下述結構的化合物

・C-6：Irgacure OXE02

・C-7：NCI-930

[化學式 57]



[0398]　〔紫外抑制劑〕

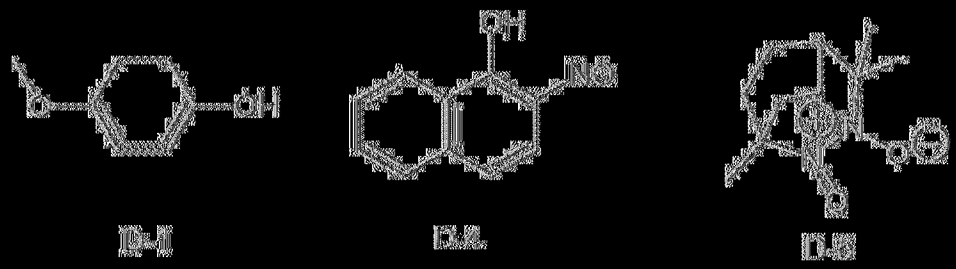
・D-1：下述結構的化合物

・D-2：TEMPO、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基

・D-3：POLYSTOP-7300P（Hakuto Co., Ltd.製造）

・D-4～D-5：下述結構的化合物

[化學式 58]



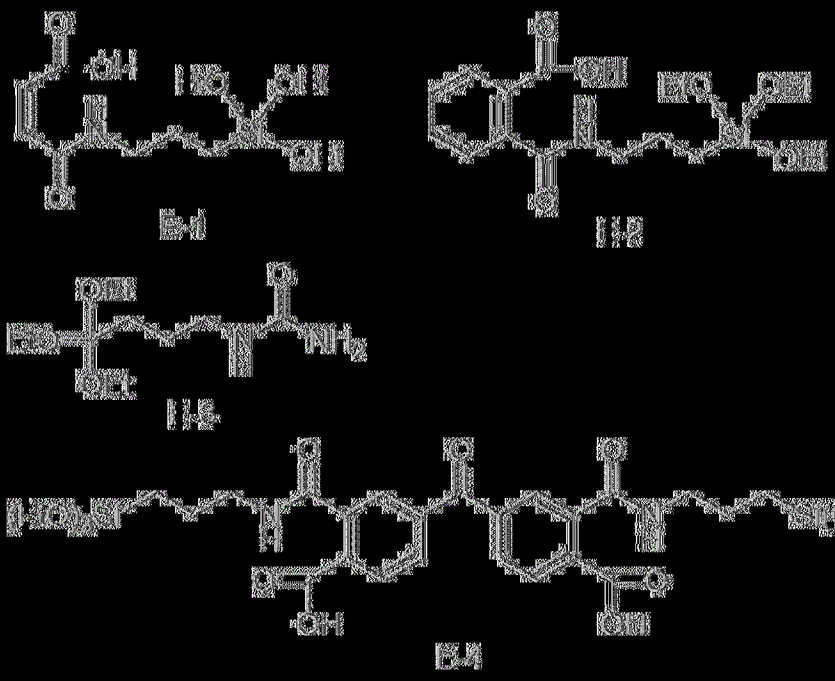
[0399]　〔矽烷偶合劑〕

・E-1～E-4：下述結構的化合物，Et表示乙基

・E-5：X-12-1293（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）

・E-6：KR-513（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）

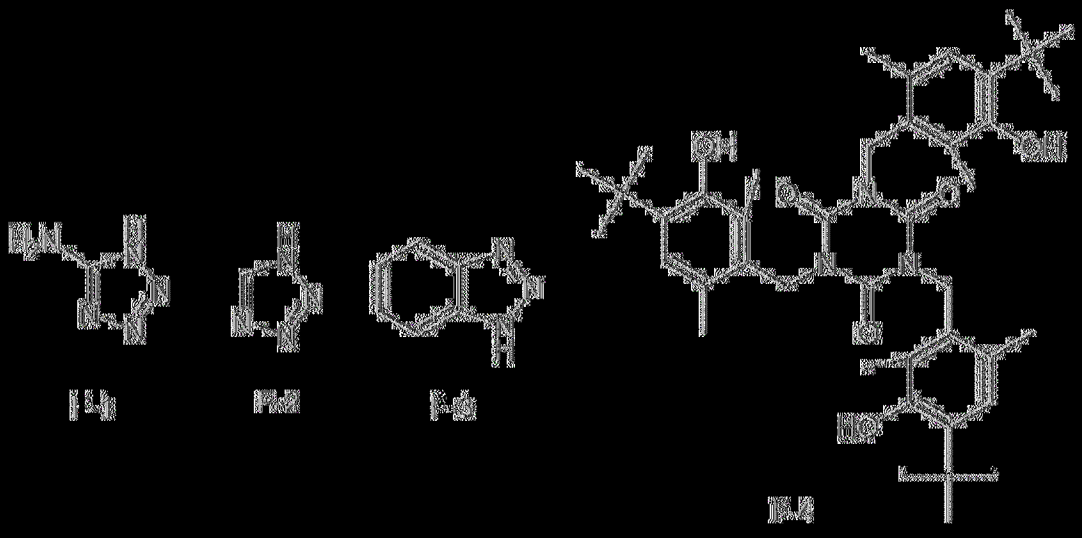
[化學式 59]



[0400] 〔遷移抑制劑〕

・E-1～E-4：下述結構的化合物

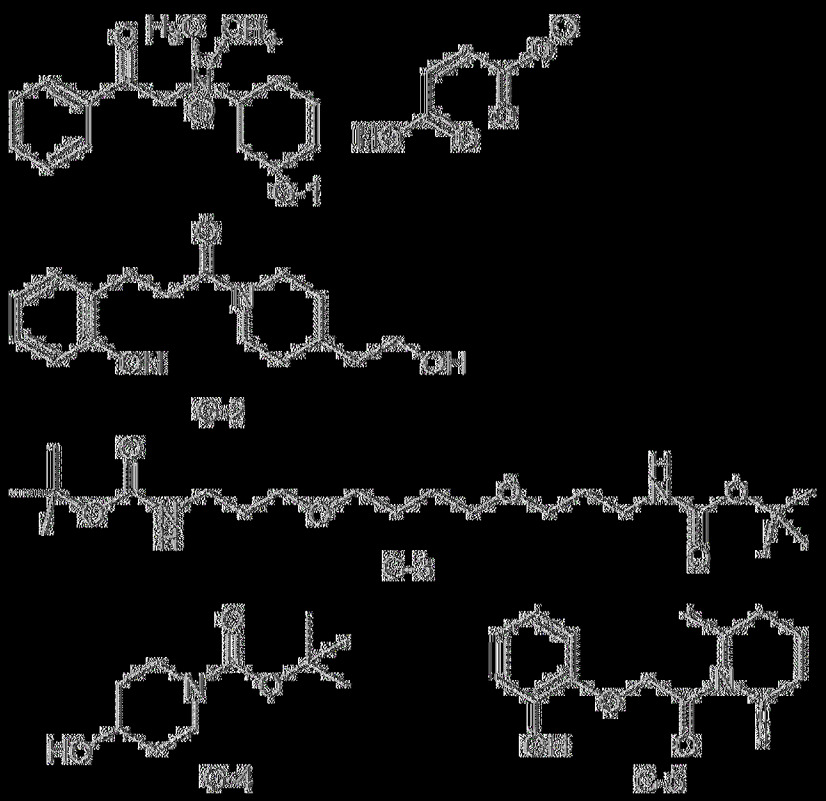
[化學式 60]



[0401] 〔熱酸產生劑〕

・G-1～G-5：下述結構的化合物

[化學式 61]



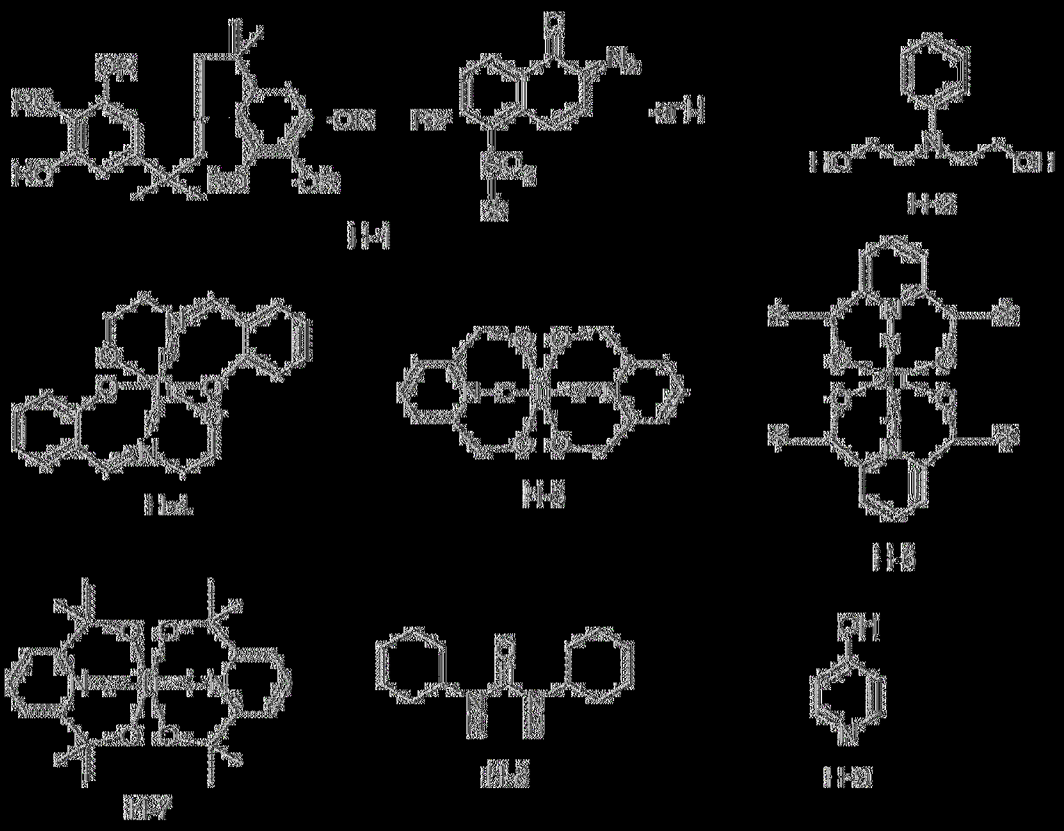
[0402]　〔其他添加劑〕

・H-1～H-2：下述結構的化合物，H-1 中的*表示與 R 所鍵結之氧原子的鍵結部位。

・H-3：PERCUMYL D（NOF CORPORATION 製造）

・H-4～H-9：下述結構的化合物，H-6 中的*表示與由其他式 H-6 表示之結構的鍵結部位。

[化學式 62]



[0403]　〔溶劑〕

・E-1：DMSO（二甲基亞碸）

・E-2：γ-戊內酯

・cE-1：GBL（γ-丁內酯）

・cE-2：NMP（N-甲基-2-吡咯烷酮）

・E-3：EL（乳酸乙酯）

[0404]　＜評價＞

〔經時穩定性的評價〕

在除了實施例 7 及 8 以外的各實施例及比較例中，分別製作各組成物或比較用組成物之後，在 23℃下經過 1 天之後，在 8inch 矽晶圓上，使用 CLEAN TRACK ACT 8（Tokyo Electron Limited 製造）旋轉塗佈法實施了組成物的塗布。

將塗布有組成物之矽晶圓在加熱板上並在 100℃下乾燥 5 分鐘，測定了在矽晶圓上所形成之樹脂組成物層的膜厚，並將其設定為初始膜厚（膜厚 A）。具體而言，將使用觸針式膜厚計 DEKTAK（Bluker 製造）在基板的長軸方向上以等間隔計測 20 個點的樹脂組成物膜的膜厚而得之平均值規定為膜厚。

另一方面，將上述中所製作之組成物或比較用組成物在 23℃下靜置 4 週後，測定以與上述相同的轉速在 8inch 晶圓上塗布時的膜厚（膜厚 B），依據膜厚變動值（膜厚 A-膜厚 B 的絕對值），並按照以下評價基準實施了樹脂組成物的經時穩定性的評價。

在實施例 7 及 8 中，製作組成物之後，在 23℃下經過 1 天之後，在 550×650mm×0.7mm 厚度玻璃基板上，使用 LC-R400G（SCREEN 公司製造）並藉由狹縫塗布法在噴嘴寬度 596mm、塗布速度 5mm/秒鐘的條件下塗布組成物之後，在 20Pa/6 分鐘的條件下實施了減壓乾燥。將塗布有組成物之玻璃基板在加熱板上並在 110℃下乾燥 5 分鐘，測定了在玻璃基板上所形成之樹脂組成物層的膜厚，並將其設定為初始膜厚。另一方面，將上述中所製作之組成物在 23℃下靜置 4 週後，測定以與上述相同的條件塗布於玻璃基板上時的膜厚，依據膜厚變動值，並按照以下基準實施了組成物的經時穩定性的評價。膜厚的測定方法及膜厚變動值的算出方法設為與除了實施例 7 及 8 以外的實施例相同的方法。

將評價結果記載於表的“經時穩定性”欄中。

-評價基準-

A：膜厚變動值為 0.5μm 以下。

B：0.5μm＜膜厚變動值＜1.5μm。

C：膜厚變動值為 1.5μm 以上。

【0405】 〔膜厚均勻性的評價〕

使用觸針式膜厚計 DEKTAK（Bluker 製造）測定由上述在 23℃下經過 1 天後的組成物或比較用組成物所形成之上述樹脂組成物層的中心部分及距外周 2cm 部分的膜厚，算出膜的中心部分的膜厚（FTcenter）與距外周 2cm 部分的膜厚（FTedge）之比（FTcenter/FTedge），並按照以下評價基準評價了膜厚均勻性。將評價結果記載於表的“膜厚均勻性”欄中。

-評價基準-

A：0.9＜FTcenter/FTedge＜1.1。

B：0.9≥FTcenter/FTedge 或 1.1≤FTcenter/FTedge。

【0406】 [表 5]

實施例	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
組成物	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6	組成物7	組成物8	組成物9
經時穩定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
膜厚均勻性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例	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
組成物	組成物10	組成物11	組成物12	組成物13	組成物14	組成物15	組成物16	組成物17	組成物18
經時穩定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
膜厚均勻性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	實施例27
組成物	組成物19	組成物20	組成物21	組成物22	組成物23	組成物24	組成物25	組成物26	組成物27
經時穩定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
膜厚均勻性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例	實施例28	實施例29	實施例30	實施例31	實施例32	比較例1	比較例2		
組成物	組成物28	組成物29	組成物30	組成物31	組成物32	比較用組成物1	比較用組成物2		
經時穩定性	A	A	A	B	A	C	C		
膜厚均勻性	A	A	A	A	A	B	B		

【0407】 由以上結果可知，本發明的組成物的經時穩定性優異。

比較例 1 之比較用組成物中，γ-丁內酯的含量超過 0.1 質量%。比較例 2 之比較用組成物中，N-甲基-2-吡咯啶酮的含量超過 0.1 質量%。可知，關於此類比較用組成物，經時穩定性差。

【0408】 〔圖案內的膜厚均勻性的評價〕

將組成物 1～32 及比較用組成物 1～2 分別塗布於表面形成有氧化銅膜之 8 英吋晶圓上，並在 100℃下烘烤 5 分鐘，烘烤後獲得了 10μm 膜厚的塗布膜。然後，使用 EVG 對準器，隔著形成有 12 個縱 5cm、橫 0.4cm 的曝光部之遮罩，用寬頻光將曝光量設為 400mJ/cm^2 而對上述塗布膜進行曝光，並用環戊酮進行顯影旋覆浸沒 30 秒鐘，並且將 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）作為沖洗液旋覆浸沒 25 秒鐘後實施旋轉乾燥而獲得了圖案。繼而，在圖案上旋覆浸沒後述處理液 A1，並等候 60 秒，並且進行旋轉乾燥後，在

100℃下烘烤 5 分鐘而去除了處理液。然後，使用觸針式膜厚計 DEKTAK（Bluker 製造）對上述圖案上的中心部分及外周的膜厚進行評價，算出膜的中心部分的膜厚（FTcenter）與距外周 2cm 部分的膜厚（FTedge）之比（FTcenter/FTedge），並按照以下基準實施了塗布性評價。關於圖案內的膜厚均勻性，在 0.9＜FTcenter/FTedge＜1.1 情況下評價為“A”，在其他情況下評價為“B”。

在使用了組成物 1～32 中的任一個之情況下，對於所有例子，上述圖案內的膜厚均勻性的評價均為 A。在使用了比較用組成物 1～2 之情況下，上述圖案內的膜厚均勻性的評價均為 B。

【0409】 -處理液 A1 的製備-

混合以下記載之成分，並藉由 Nihon Pall Ltd.製 HDPE（高密度聚乙烯）孔徑 10nm 進行過濾而製備了處理液 A1。

PGMEA/N-[3-（二甲胺基）丙基]甲基丙烯醯胺/γ-戊內酯=90.3/4.75/5.0

【0410】 ＜實施例 101＞

藉由旋塗法將在實施例 1 中所使用之組成物 1 以層狀適用於表面形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層表面上，在 100℃下乾燥 5 分鐘而形成膜厚 20μm 的感光膜之後，使用步進機（Nikon Corporation 製造，NSR1505 i6）進行了曝光。隔著遮罩（圖案為 1:1 線與空間，線寬為 10μm 的二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。上述曝光後，用環戊酮顯影 2 分鐘，並且用 PGMEA 沖洗 30 秒鐘而獲得了層的圖案。

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

絕緣膜的絕緣性優異。

又，使用該再配線層用層間絕緣膜製造半導體元件之結果，確認到正常工作。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種樹脂組成物，其含有：

選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂；及

溶劑，

相對於樹脂組成物的總質量之 N-甲基吡咯啶酮及 γ-丁內酯的各含量均為 0.1 質量%以下。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之樹脂組成物，其含有 γ-戊內酯作為前述溶劑。

【請求項 3】

一種樹脂組成物，其含有：

選自由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺組成之群組中之至少 1 種樹脂；及

γ-戊內酯。

【請求項 4】

如請求項 2 或請求項 3 所述之樹脂組成物，其中

前述 γ-戊內酯的含量相對於溶劑的總質量為 60 質量%以上。

【請求項 5】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有二甲基亞碸作為前述溶劑。

【請求項 6】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之樹脂組成物，其進一步含有聚合性化合物及光聚合起始劑。

【請求項 7】

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

【請求項 8】

一種硬化物，其使請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

【請求項 9】

一種積層體，其包含 2 層以上的由請求項 8 所述之硬化物構成之層，且在前述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

【請求項 10】

一種硬化物的製造方法，其包括將請求項 1 至請求項 7 之任一項所述之樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

【請求項 11】

如請求項 10 所述之硬化物的製造方法，其包括：

曝光步驟，選擇性地對前述膜進行曝光；及

顯影步驟，使用顯影液對前述膜進行顯影而形成圖案。

【請求項 12】

如請求項 10 所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對前述膜進行加熱之加熱步驟。

【請求項 13】

一種積層體的製造方法，其包括請求項 10 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 14】

一種半導體元件的製造方法，其包括請求項 10 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 15】

一種半導體元件，其包含請求項 8 所述之硬化物。