



(21)申請案號：111148745

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/00 (2019.01)**

B32B7/12 (2006.01)

C08L101/00 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/21 日本

2021-206759

(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：小泉孝德 KOIZUMI, TAKANORI (JP)；尾田和也 OOTA, KAZUYA (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：24 項 圖式數：0 共 187 頁

(54)名稱

積層體、器件、樹脂組成物、硬化物、硬化物之製造方法、積層體之製造方法及器件之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種積層體、具備上述積層體之器件、即使在暴露於高濕度條件後亦能夠獲得與金屬的密接性優異之硬化物之樹脂組成物、由上述樹脂組成物構成之硬化物及其製造方法、包含上述硬化物之積層體之製造方法及包含上述硬化物或積層體之器件之製造方法，該積層體具備：基材，具備金屬配線；及硬化物，將包含環化樹脂或其前驅物及光敏劑之膜進行硬化而成，上述硬化物的相對介電係數為 3.0 以下，上述硬化物與前述金屬配線中的至少一部分接觸。



【發明摘要】

【中文發明名稱】積層體、器件、樹脂組成物、硬化物、硬化物之製造方法、積層體之製造方法及器件之製造方法

【中文】

本發明提供一種積層體、具備上述積層體之器件、即使在暴露於高濕度條件後亦能夠獲得與金屬的密接性優異之硬化物之樹脂組成物、由上述樹脂組成物構成之硬化物及其製造方法、包含上述硬化物之積層體之製造方法及包含上述硬化物或積層體之器件之製造方法，該積層體具備：基材，具備金屬配線；及硬化物，將包含環化樹脂或其前驅物及光敏劑之膜進行硬化而成，上述硬化物的相對介電係數為3.0以下，上述硬化物與前述金屬配線中的至少一部分接觸。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】積層體、器件、樹脂組成物、硬化物、硬化物之製造方法、積層體之製造方法及器件之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種積層體、器件、樹脂組成物、硬化物、硬化物之製造方法、積層體之製造方法及器件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺等環化樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此可適用於各種用途。作為上述用途並沒有特別限定，但若以實際安裝用半導體器件為例，則可以舉出作為絕緣膜或密封材料的原材料或保護膜的利用。又，亦用作撓性基板的基底膜或覆蓋膜等。

【0003】 例如，在上述用途中，聚醯亞胺等環化樹脂以包含聚醯亞胺等環化樹脂及環化樹脂的前驅物中的至少一者之樹脂組成物的形態使用。

將這種樹脂組成物例如藉由塗佈等適用於基材而形成感光膜，然後，根據需要進行曝光、顯影、加熱等，藉此能夠設為將硬化物形成於基材上之積層體。

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

由於能夠藉由公知的塗佈方法等來適用樹脂組成物，因此可以說在製造上的適應性優異，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。從除了聚醯亞胺等環化樹脂所具有之高性能以外，這種製造上的適應性亦優異之觀點而言，上述樹脂組成物在產業上的應用展開愈來愈受到期待。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中，記載有包含感光性聚醯亞胺前驅物亦即 (A) 成分和具有特定結構的 (B) 成分之感光性樹脂組成物。

又，在專利文獻 2 中記載了含有氟系樹脂之聚醯亞胺前驅物溶液組成物，其特徵為至少包含：氟系樹脂的微粉；氟系樹脂的非水性分散體，至少包含含有氟基和親油性基之氟系添加劑，並且基於 Karl Fischer 方法的水分量為 5000ppm 以下；及聚醯亞胺前驅物溶液。

【0005】 [專利文獻 1]國際公開第 2017/033833 號

[專利文獻 2]日本特開 2016-210886 號公報

【0006】 在包含具備硬化物及金屬配線之基材之積層體中，要求提高金屬配線與硬化物的密接性。

尤其，將硬化物暴露於相對濕度為 90%RH 以上等的高濕度條件之後，有時導致金屬配線與硬化物的密接性下降。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的為提供一種即使在暴露於高濕度條件後，金屬配線與硬化物的密接性亦優異之積層體、具備上述積層體之器件、即使在暴露於高濕度條件後亦能夠獲得與金屬的密接性亦優異之硬化物之樹脂組成物、由上述樹脂組成物構成之硬化物、上述硬化物之製造方法、包含上述硬化物之積層體之製造方法及包含上述硬化物或積層體之器件之製造方

法。

【0008】 以下，示出本發明的代表性實施態樣的例子。

<1>一種積層體，其具備：

基材，具備金屬配線；及

硬化物，將包含環化樹脂或其前驅物及光敏劑之膜進行硬化而成，

上述硬化物的相對介電係數為 3.0 以下，

上述硬化物與上述金屬配線中的至少一部分接觸。

<2>如<1>所述之積層體，其中

上述膜進一步包含樹脂粒子。

<3>如<2>所述之積層體，其中

上述樹脂粒子為含有氟原子之樹脂粒子。

<4>如<1>至<3>之任一項所述之積層體，其中

上述膜進一步包含相對介電係數為 2.7 以下的樹脂。

<5>如<4>所述之積層體，其中

上述樹脂包含選自包括液晶聚合物及聚苯醚之群組中的至少一種樹脂。

<6>如<1>至<3>之任一項所述之積層體，其中

上述膜進一步包含無機粒子。

<7>如<6>所述之積層體，其中

上述無機粒子為中空二氧化矽粒子。

<8>如<1>至<7>之任一項所述之積層體，其中

上述光敏劑為光自由基聚合起始劑。

<9> 如<1>至<8>之任一項所述之積層體，其中

上述膜含有包含聚合性基及芳香族多環結構之化合物。

<10> 一種器件，其具備<1>至<9>之任一項所述之積層體。

<11> 一種樹脂組成物，其包含：

環化樹脂或其前驅物；及

光敏劑，

由樹脂組成物構成之膜的硬化後的相對介電係數為 3.0 以下。

<12> 如<11>所述之樹脂組成物，其進一步包含樹脂粒子。

<13> 如<12>所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂粒子為含有氟原子之樹脂粒子。

<14> 如<11>至<13>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述膜進一步包含相對介電係數為 2.7 以下的樹脂。

<15> 如<14>所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂包含選自包括液晶聚合物及聚苯醚之群組中的至少一種樹脂。

<16> 如<11>至<15>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述膜進一步包含無機粒子。

<17> 如<16>所述之樹脂組成物，其中

上述無機粒子為中空二氧化矽粒子。

<18> 如<11>至<17>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述光敏劑為光自由基聚合起始劑。

<19> 一種硬化物，其為將<11>至<18>之任一項所述之樹脂組成

物進行硬化而成之硬化物，且相對介電係數為 3.0 以下。

<20> 一種硬化物之製造方法，其包括：

膜形成步驟，將 <11> 至 <18> 之任一項所述之樹脂組成物適用於具備金屬配線之基材上而形成膜；及

硬化步驟，將上述膜進行硬化，

所獲得之硬化物的相對介電係數為 3.0 以下。

<21> 如 <20> 所述之硬化物之製造方法，其中

曝光步驟，在上述膜形成步驟與上述硬化步驟之間包括：將上述膜選擇性地曝光；及顯影步驟，使用顯影液將藉由曝光步驟而曝光之膜進行顯影以形成圖案。

<22> 如 <20> 或 <21> 所述之硬化物之製造方法，其中

藉由加熱而進行上述硬化步驟。

<23> 一種積層體之製造方法，其包括 <20> 至 <22> 之任一項所述之硬化物之製造方法作為步驟。

<24> 一種器件之製造方法，其包括 <20> 至 <22> 之任一項所述之硬化物之製造方法或 <23> 所述之積層體之製造方法作為步驟。

[發明效果]

【0009】 依本發明，提供一種即使在暴露於高濕度條件後，金屬配線與硬化物的密接性亦優異之積層體、具備上述積層體之器件、即使在暴露於高濕度條件後亦能夠獲得與金屬的密接性亦優異之硬化物之樹脂組成物、由上述樹脂組成物構成之硬化物、上述硬化物之製造方法、包含上述硬化物之積層體之製造方法及包含上述硬化物或積層體之器件之製造方法。

【實施方式】

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

在本說明書中使用“～”記號表示之數值範圍表示將記載於“～”的前後之數值分別作為下限值及上限值而包含之範圍。

在本說明書中“步驟”這一術語不僅表示獨立的步驟，只要能夠實現該步驟的所需作用，則亦表示包括無法與其他步驟明確區分之步驟。

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

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

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

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

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

在本說明書中，只要沒有特別敘述，則重量平均分子量 (M_w) 及數量平均分子量 (M_n) 為使用凝膠滲透層析 (GPC) 法測量之值，其被定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，重量平均分子量 (M_w) 及數量平均分子量 (M_n) 例如能夠藉由使用 HLC-8220GPC (TOSOH CORPORATION 製造) 並且作為管柱而將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000 (以上為 TOSOH CORPORATION 製造) 串聯連接使用來求出。該等分子量只要沒有特別說明，將使用 THF (四氫呋喃) 測量者作為洗提液。其中，當 THF 不適合作為洗提液時，例如溶解性低時等，亦能夠使用 NMP (N-甲基-2-吡咯啉酮)。又，只要沒有特別說明，GPC 測量中的檢測使用 UV 線 (紫外線) 的波長 254nm 檢測器。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，記載為“上”或“下”時，所關注的複數層中成為基準的層的上側或下側存在其他層即可。亦即，在成為基準的層與上述其他層之間可以進一步夾有第 3 層或第 3 要件，而成為基準的層與上述其他層無需接觸。又，只要沒有特別指定，則將對於基材逐漸堆疊層之方向稱為“上”，或者，當具有樹脂組成物層時，將從基材朝向樹脂組成物層之方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。另外，該種上下方向的設定是為了本說明書中的便利，在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦可以與鉛垂上朝向不同。

在本說明書中，只要沒有特別記載，則在組成物中，作為組成物中所包含之各成分，可以包含對應於該成分之 2 種以上的化合物。又，只要沒有特別記載，則組成物中的各成分的含量表示對應於該成分之所有化合物的合計含量。

在本說明書中，只要沒有特別說明，溫度為 23°C，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】 (積層體)

本發明的積層體具備：基材，具備金屬配線；及硬化物，將包含環化樹脂或其前驅物及光敏劑之膜進行硬化而成，上述硬化物的相對介電係數為 3.0 以下，上述硬化物與上述金屬配線中的至少一部分接觸。

【0012】 本發明的積層體即使在暴露於高濕度條件後，金屬配線與硬化物的密接性亦優異。

獲得上述效果之機制尚不明確，但可推斷如下。

物質的相對介電係數與材料的極性有很大關係，一般而言，具有若極性高則容易吸水之性質。

認為藉由將本發明的硬化物的相對介電係數設為 3.0 以下而硬化物的吸水性得到抑制，即使暴露於高濕度條件後，密接性亦優異。

又，本發明的積層體中所包含之硬化物為藉由將包含環化樹脂或其前驅物及光敏劑之膜進行硬化而成之硬化物。認為由於藉由上述膜包含光敏劑而在基於曝光、加熱的硬化製程中階段性地進行硬化反應，因此交聯單元與粒子等其他成分（例如，樹脂粒子、相對介電係數低的聚合物、無機

粒子等)容易分布均勻地分散,因此,大概由於不易形成水的滲透路徑及不易形成吸水性高的部分等原因,即使暴露於高濕度條件後,硬化物與金屬配線的密接性亦優異。

又,認為由於藉由包含光敏劑而在特定樹脂彼此之間、特定樹脂與聚合性化合物之間、聚合性化合物彼此之間形成交聯結構,因此耐化學性亦提高。

進而,從上述密接性優異之效果考慮,即使積層體暴露於高濕度條件後亦容易維持絕緣性。

【0013】 在此,例如,推測由專利文獻 1 中記載之感光性樹脂組成物獲得之硬化物的相對介電係數大於 3.0。認為這種硬化物的極性高且吸水性亦高。因此,認為在包含金屬配線及這種硬化物之積層體中,在暴露於高濕度條件後導致硬化物與金屬配線之間的密接性下降。

又,在專利文獻 2 中記載之含有氟樹脂之聚醯亞胺前驅物溶液組成物不包含光敏劑。推測在這種組成物中,由於硬化反應一次性地進行,因此在硬化物中發生成分的不均勻。其結果,認為在包含由金屬配線及這種組成物獲得之硬化物之積層體中,暴露於高濕度條件後導致密接性下降。

【0014】 以下,對本發明的積層體進行詳細說明。

【0015】 <具備金屬配線之基材>

本發明的積層體包含具備金屬配線之基材。

【0016】 [基材]

基材的種類能夠根據用途適當地規定,可以舉出矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、蒸

鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金屬基材（例如，可以為由金屬形成之基材及例如藉由電鍍或蒸鍍等形成有金屬層之基材中的任一者）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、模製（mold）基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等，並不受特別制約。在本發明中，尤其為半導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模製基材為更佳。

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

又，基材的形狀並不受特別限定，可以為圓形，亦可以為矩形。

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

又，作為基材，例如使用板狀、較佳為面板狀的基材（基板）。

又，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適用樹脂組成物而形成膜時，樹脂層或金屬層成為基材。

【0017】〔金屬配線〕

作為金屬配線中的金屬，包含選自包括錫（Sn）、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、鋁（Al）、鎢（W）、釩（V）、鈦（Ti）、鉻（Cr）、鈀（Pd）、鉑（Pt）、鈷（Co）、鎳（Ni）、鋅（Zn）、鈦（Ru）、銱（Ir）、銠（Rh）、鉛（Pb）、鉍（Bi）及銦（In）之群組中的至少一種金屬為更佳，包含選自包括銅、錫及鎳之群組中的至少一種金屬為更佳，包含銅為進一步較佳。在本說明書中，將包含金屬 X 或包含其金屬之合金中的至少一者統稱並簡單記載為“包

含金屬 X”。另外，合金可以包含除了在上述中例示以外的元素。例如，銅合金可以包含矽原子而形成卡遜合金。又，可以存在不可避免免地溶解之氧或在析出時混合存在之原料化合物的有機殘基等。

上述金屬配線可以為包含複數個不同構件而成之配線。

【0018】 作為金屬配線的厚度，在最厚的部分， $0.01\sim 50\mu\text{m}$ 為較佳， $1\sim 10\mu\text{m}$ 為更佳。

又，作為相鄰之金屬配線の間隔的最小值， $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 為較佳， $1\sim 20\mu\text{m}$ 為更佳。

【0019】 <硬化物>

本發明的積層體包含硬化物。

【0020】 [相對介電係數]

硬化物的相對介電係數為 3.0 以下，2.9 以下為較佳，2.8 以下為更佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，1.0 以上為較佳。

上述相對介電係數能夠藉由後述之實施例中記載之方法來測量。

【0021】 [損耗正切]

硬化物的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，只要為 0 以上即可。

損耗正切能夠藉由後述之實施例中記載之方法來測量。

【0022】 [體積電阻率]

硬化物可以具有電絕緣性，亦可以為半導體或具有導電性，但電絕緣性為較佳。電絕緣性及導電性的程度可以依據設計或目的而適當選擇。

硬化物的體積電阻率的下限為 $1.0\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上為較佳， $3.0\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$

以上為更佳， $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為特佳。又，體積電阻率的上限並沒有特別限定，例如， $1.0 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下為較佳。

【0023】 〔形狀、厚度〕

硬化物的形狀並沒有特別限定，只要依據用途來選自即可，薄膜狀為較佳。

又，亦能夠根據藉由樹脂組成物的圖案加工而在壁面上形成保護膜、形成用於導通之通孔（via hole）、調整阻抗或靜電電容或內部應力、賦予放熱功能等用途來選擇該硬化物的形狀。在本發明的積層體中，由於使用於硬化物的形成之上述膜包含光敏劑，因此能夠藉由後述之曝光步驟、顯影步驟等來容易進行上述圖案加工。

硬化物（由硬化物構成之膜）的膜厚為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上且 $150 \mu\text{m}$ 以下為較佳。

【0024】 〔硬化方法〕

上述膜的硬化為基於加熱者為較佳，加熱溫度在 $120^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 的範圍內為更佳，在 $140^\circ\text{C} \sim 380^\circ\text{C}$ 的範圍內為進一步較佳，在 $170^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 的範圍內為特佳。

關於加熱的詳細內容將在硬化物之製造方法中進行說明。

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

$$\text{收縮率}[\%] = 100 - (\text{硬化後的體積} \div \text{硬化前的體積}) \times 100$$

【0025】 〔硬化物的特性〕

從硬化物的機械特性的觀點考慮，硬化物包含聚醯亞胺時的醯亞胺化率為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為進一步較佳。醯亞胺化率藉由後述方法來測量。

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。斷裂伸長率的測量在 25°C、65%的相對濕度的環境下，藉由 JIS（Japanese Industrial Standards：日本工業標準）-K6251：2017 中記載的方法進行測量。

硬化物的玻璃轉移溫度(T_g)為 180°C以上為較佳，210°C以上為更佳，230°C以上為進一步較佳。玻璃轉移溫度的測量能夠使用 Universal Building Materials Co.,Ltd.製造之 Rheogel E4000 來進行。

【0026】〔膜〕

本發明的積層體中所包含之硬化物為將包含環化樹脂或其前驅物（亦稱為“特定樹脂”。）及光敏劑之膜進行硬化而成之硬化物。

上述膜為藉由從後述之本發明的樹脂組成物中將溶劑進行乾燥等而去除者為較佳。作為乾燥方法，可以舉出與後述的硬化物之製造方法中的乾燥步驟中的乾燥方法相同的方法，較佳態樣亦相同。其中，膜並不是將溶劑完全去除者，可以含有溶劑。作為膜中的溶劑的含量，例如，能夠設為相對於膜的總質量為 1 質量%以下。上述溶劑的較佳態樣與後述之樹脂組成物中的溶劑的較佳態樣相同。

關於膜中所包含之環化樹脂或其前驅物、光敏劑、其他成分的詳細內容，與後述本發明的樹脂組成物中的該等成分地詳細內容相同，較佳態樣亦相同。

上述膜中所包含之各成分的含量的較佳的範圍與後述之樹脂組成物中所包含之各成分的相對於樹脂組成物的總固體成分的含量的較佳的範圍相同。

例如，膜中的某成分的含量相對於從膜的總質量（其中，膜包含溶劑時去除溶劑的質量）中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量的較佳的範圍與某成分的含量相對於從後述之樹脂組成物中的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量的較佳的範圍相同。

又，在後述之樹脂組成物中，某成分的含量的較佳態樣記載為相對於特定樹脂的含量的比例之情況下，膜中的其成分的含量的較佳態樣成為與膜中所包含之特定樹脂的含量相同的比例。

關於樹脂組成物的較佳態樣及膜之製造方法的較佳態樣，如後所述。具體而言，膜為藉由後述膜形成步驟而形成之膜為較佳。

【0027】 上述膜（亦即，硬化前的膜）的相對介電係數為 3.0 以下為較佳，2.9 以下為更佳，2.8 以下為更佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，1.0 以上為較佳。

上述膜（亦即，硬化前的膜）的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，可以為 0。

上述相對介電係數及損耗正切分別設為藉由與後述之實施例中記載之硬化物中的測量方法相同的測量方法、測量條件來測量上述膜的相對介電係數及損耗正切而得之值。

【0028】 又，膜包含選自包括樹脂粒子、相對介電係數為 2.7 以下的樹脂及無機粒子之群組中的至少一種化合物為較佳。

又，膜包含選自包括樹脂粒子、相對介電係數為 2.7 以下的樹脂(以下，亦稱為“低介電樹脂”。)及無機粒子之群組中的至少一種化合物為較佳。

【0029】 認為由於藉由膜包含樹脂粒子而硬化物的極性下降、吸濕性、吸水性下降，因此能夠抑制可靠性試驗後(亦即，暴露於高濕度條件後)的密接性下降。又，認為樹脂粒子容易分散於特定樹脂、粒子本身的追隨性良好、亦能夠確保可靠性試驗下(亦即，高濕度條件下)與金屬配線的追隨性，對密接性有效。

又，認為由於這種良好的追隨性，即使在使用了樹脂粒子時之高溫條件下亦容易維持密接性。

【0030】 認為由於藉由膜包含低介電樹脂而硬化物的極性下降、吸濕性、吸水性下降，因此能夠抑制可靠性試驗後(亦即，暴露於高濕度條件後)的密接性下降。

【0031】 認為由於藉由膜包含無機粒子，並且藉由選擇無機粒子的材質、形狀、粒徑等而變得容易將線膨脹係數及彈性模數調整為與基材、金屬配線接近的值，因此能夠抑制可靠性試驗中(亦即，高濕度條件下)的基材、金屬配線與硬化物的應力之差。

【0032】 以下，對樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的詳細內容進行說明。

【0033】 -樹脂粒子-

上述膜進一步包含樹脂粒子為較佳。

從暴露於高濕度條件後的密接性等的觀點考慮，作為樹脂粒子，含有氟原子之樹脂粒子、聚苯乙烯樹脂粒子、中空聚合物樹脂粒子、或者以甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯等聚合性單體作為基底以使介電常數下降之粒子為較佳，含有氟原子之樹脂粒子為更佳。

作為含有氟原子之樹脂粒子中的含有氟原子之樹脂，並沒有特別限定，可以舉出聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、全氟烷氧基氟樹脂、四氟乙烯·丙烯共聚物、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物、乙烯·四氟乙烯共聚物、乙烯·三氟氯乙烯共聚物、四氟乙烯·三氟氯乙烯共聚物等。

又，可以使用由二氧化矽被覆含有氟原子之樹脂粒子者等。

作為聚苯乙烯樹脂粒子，並沒有特別限定，可以舉出非交聯聚苯乙烯粒子、交聯聚苯乙烯粒子、交聯甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物粒子、交聯丙烯酸-苯乙烯共聚物粒子等。

作為中空聚合物樹脂粒子，並沒有特別限定，例如，可以舉出中空聚合物結構的丙烯酸-苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醯胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。

作為藉由將甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯等聚合性單體作為基底而使介電常數下降之粒子，例如，可以舉出如 SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.的 Techpolymer 那樣的粒子。

【0034】 樹脂粒子的形狀並沒有特別限定，能夠沒有特別限制地使用纖維狀、板狀、鱗片狀、棒狀、球狀、軟管狀、彎曲板狀、針狀等者。

從降低相對介電係數的觀點考慮，樹脂粒子為選自包括中空粒子及多孔質粒子之群組中的至少一種樹脂粒子為較佳。

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

【0035】 從暴露於高濕度條件後的密接性等的觀點考慮，樹脂粒子的相對介電係數為 2.9 以下為較佳，2.8 以下為更佳，2.7 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，能夠設為 1.0 以上。

從暴露於高濕度條件後的密接性等的觀點考慮，樹脂粒子的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，可以為 0。

上述相對介電係數及損耗正切分別設為藉由與後述之實施例中記載之方法相同的測量方法、測量條件來測量形成樹脂粒子之化合物本身的相對介電係數及損耗正切而得之值。

【0036】 樹脂粒子的粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以下為較佳， $5\mu\text{m}$ 以下為更佳， $3\mu\text{m}$ 以下為進一步較佳。

又，樹脂粒子的粒徑為 $0.05\mu\text{m}$ 以上為較佳， $0.1\mu\text{m}$ 以上為更佳， $0.2\mu\text{m}$ 以上為進一步較佳。

上述粒徑藉由後述之實施例中記載之方法來算出。

【0037】 樹脂粒子可以包含混合有粒徑不同的至少 2 種粒子群組之顆粒狀混合物。某粒子群組的“粒徑”亦藉由與樹脂粒子的“粒徑”的情況相同的方法來求出。當設為這種構成時，由於在大粒子彼此之間填充小粒子而與僅包含單一直徑的樹脂粒子的情況相比，樹脂粒子彼此的間隔減小，進而接觸點增加，因此導熱性提高。例如，粒徑不同的 2 種粒子群組被混合之情況下，在包含該等粒子群組之樹脂粒子的粒度分布中，觀測到 2 個峰。

故，能夠藉由確認樹脂粒子的粒度分布的峰數來確認在樹脂粒子亦即粒子狀混合物中包含有幾種粒徑不同的粒子群組。

【0038】 樹脂粒子的粒度分布中的峰數存在複數個之情況下，在至少 2 個峰之間，峰值粒徑比（相當於峰頂點之粒徑彼此之比）為 1.5~50 為較佳。下限為 2 以上為較佳，4 以上為更佳。上限為 40 以下為較佳，20 以下為更佳。若上述峰值粒徑比在上述範圍內，則抑制大直徑樹脂粒子成為粗大粒子，並且小直徑樹脂粒子容易佔據大直徑樹脂粒子的間隙的空間。

又，在至少 2 個峰之間，粒度大的峰相對於粒度小的峰的峰強度比為 0.2~5.0 為較佳。下限為 0.2 以上為較佳，0.5 以上為更佳。上限為 5.0 以下為較佳，3.0 以下為更佳。

【0039】 樹脂粒子可以具有電絕緣性，亦可以為半導體或具有導電性，但從硬化物的絕緣性的觀點考慮，電絕緣性為較佳。電絕緣性及導電性的程度可以依據設計或目的而適當選擇。

樹脂粒子的體積電阻率的下限為 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為較佳， $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為更佳， $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為特佳。又，體積電阻率的上限並沒有特別限定，例如， $1.0 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下為較佳。

另一方面，半導體或導電性樹脂粒子之情況下，其樹脂粒子的體積電阻率的下限並沒有特別限定，為 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為較佳。又，體積電阻率的上限小於 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 為較佳。

【0040】 從在膜中沉降的觀點考慮，樹脂粒子的密度例如為 20.0g/cm^3 以下為較佳， 10.0g/cm^3 以下為更佳， 5.0g/cm^3 以下為進一步較佳。又，樹脂粒子的密度的下限並沒有特別限定，例如， 0.5g/cm^3 以上為較佳。

另外，樹脂粒子為多孔質或中空粒子等具有空隙部或孔洞部者之情況下，本說明書中樹脂粒子的密度表示構成樹脂粒子之成分中固體成分的密度。

【0041】 樹脂粒子的熱膨脹係數為 $10 \times 10^{-5}/K$ 以下為較佳， $3 \times 10^{-5}/K$ 以下為更佳。又，樹脂粒子的熱膨脹係數的下限並沒有特別限定，例如為 $0/K$ 以上為較佳。

【0042】 從暴露於高濕度條件後的密接性的觀點考慮，樹脂粒子相對於膜的總固體成分的含量為 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。上述含量的上限並沒有特別限定，70 質量%以下為較佳，60 質量%以下為更佳，50 質量%以下為進一步較佳。

如上所述，樹脂粒子能夠組合使用 1 種或 2 種以上，包含 2 種以上的樹脂粒子之情況下，該等的合計量在上述範圍內為較佳。

【0043】 -低介電樹脂-

上述膜進一步包含低介電樹脂為較佳。

低介電樹脂的相對介電係數為 2.7 以下，2.6 以下為較佳，2.5 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，能夠設為 1.0 以上。

從暴露於高濕度條件後的密接性等的觀點考慮，低介電樹脂的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，可以為 0。

上述相對介電係數及損耗正切分別設為藉由與後述之實施例中記載之方法測量形成低介電樹脂之化合物本身的相對介電係數及損耗正切而得之值。

【0044】 從暴露於高濕度條件後的密接性等觀點考慮，作為低介電樹

脂為選自包括液晶聚合物及聚苯醌之群組中的至少一種樹脂為較佳。

作為液晶聚合物，只要係顯示液晶性者，則並沒有特別限定，可以舉出液晶性聚酯等。

作為液晶性聚酯，可以舉出芳香族聚酯、聚酯醯胺、聚酯醚、聚酯碳酸酯、聚酯醯亞胺等。

作為芳香族聚酯，可以舉出藉由芳香族二羧酸與芳香族二醇、芳香族羥基羧酸等的聚合而獲得之芳香族聚酯。例如，可以舉出由對羥基苯甲酸（PHB）、對苯二甲酸及 4,4-二羥基聯苯合成之聚酯、由 PHB、對苯二甲酸及乙二醇合成之聚酯、由 PHB 及 2,6-羥基萘甲酸合成之聚酯等。該等聚酯只要結構相同，則合成方法並沒有特別限定。

【0045】 從暴露於高濕度條件後的密接性等的觀點考慮，低介電樹脂的相對介電係數為 2.9 以下為較佳，2.8 以下為更佳，2.7 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，能夠設為 1.0 以上。

從暴露於高濕度條件後的密接性等的觀點考慮，低介電樹脂的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，可以為 0。

上述相對介電係數及損耗正切能夠分別藉由與後述之實施例中記載之方法相同的測量方法、測量條件來測量而分別作為低介電樹脂本身的相對介電係數及損耗正切。

【0046】 低介電樹脂可以具有電絕緣性，亦可以為半導體或具有導電性，但從硬化物的絕緣性的觀點考慮，電絕緣性為較佳。電絕緣性及導電性的程度可以依據設計或目的而適當選擇。

低介電樹脂的體積電阻率的下限為 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為較佳， $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為更佳， $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為特佳。又，體積電阻率的上限並沒有特別限定，例如， $1.0 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下為較佳。

另一方面，半導體或導電性低介電樹脂之情況下，其低介電樹脂的體積電阻率的下限並沒有特別限定，為 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為較佳。又，體積電阻率的上限小於 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 為較佳。

【0047】 從在膜中沉降的的觀點考慮，低介電樹脂的密度例如為 20.0g/cm^3 以下為較佳， 10.0g/cm^3 以下為更佳， 5.0g/cm^3 以下為進一步較佳。又，低介電樹脂的密度的下限並沒有特別限定，例如為 0.5g/cm^3 以上為較佳。另外，低介電樹脂為多孔質或中空粒子等具有空隙部或孔洞部者之情況下，本說明書中低介電樹脂的密度表示構成低介電樹脂之成分中固體成分的密度。

【0048】 低介電樹脂的熱膨脹係數為 $10 \times 10^{-5}/\text{K}$ 以下為較佳， $3 \times 10^{-5}/\text{K}$ 以下為更佳。又，低介電樹脂的熱膨脹係數的下限並沒有特別限定，例如為 $0/\text{K}$ 以上為較佳。

【0049】 從暴露於高濕度條件後的密接性的觀點考慮，低介電樹脂相對於膜的總固體成分的含量為 1 質量%以上為較佳，5 質量%以上為更佳，10 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並沒有特別限定，70 質量%以下為較佳，60 質量%以下為更佳，50 質量%以下為進一步較佳。

低介電樹脂能夠組合使用 1 種或 2 種以上，包含 2 種以上的低介電樹脂之情況下，該等的合計量在上述範圍內為較佳。

【0050】 -無機粒子-

上述膜進一步包含無機粒子為較佳。

作為無機粒子，可以舉出由二氧化矽、石英、玻璃或陶瓷構成之粒子。

作為二氧化矽，可以舉出熔融二氧化矽、沉澱二氧化矽、煙霧狀二氧化矽、膠體二氧化矽、合成二氧化矽等。

作為陶瓷，可以舉出氧化鋁、氧化鋯、鈦酸鋇、羥磷灰石、氮化矽、碳化矽、螢石、菱鎂礦（碳酸鎂）、鈣鈦礦（鈦酸鈣）、滑石、雲母、高嶺土、皂土、焦鐵氧體等。

在該等之中，作為無機粒子，二氧化矽粒子為較佳，中空二氧化矽粒子為更佳。

【0051】 無機粒子的形狀並沒有特別限定，能夠沒有特別限制地使用纖維狀、板狀、鱗片狀、棒狀、球狀、軟管狀、彎曲板狀、針狀等者。

從降低相對介電係數的觀點考慮，無機粒子選自包括中空粒子及多孔質粒子之群組中的至少一種無機粒子為較佳，中空粒子為更佳。

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

【0052】 無機粒子的相對介電係數、損耗正切及體積電阻率的較佳範圍與上述樹脂粒子的相對介電係數、損耗正切及體積電阻率的較佳範圍相同。

上述相對介電係數及損耗正切能夠藉由與後述之實施例中記載之方法相同的測量方法、測量條件來測量而分別作為形成無機粒子之化合物本身的相對介電係數及損耗正切。

【0053】 無機粒子的粒徑為 1 μm 以下為較佳，0.5 μm 以下為更佳，

0.3 μm 以下為進一步較佳。

又，無機粒子的粒徑為 0.01 μm 以上為較佳，0.03 μm 以上為更佳，0.05 μm 以上為進一步較佳。

上述粒徑藉由後述之實施例中記載之方法來算出。

【0054】 無機粒子可以包含混合有粒徑不同的至少 2 種粒子群組之顆粒狀混合物。某粒子群組的“粒徑”亦藉由與無機粒子的“粒徑”的情況相同的方法來求出。當設為這種構成時，由於在大粒子彼此之間填充小粒子而與僅包含單一直徑的無機粒子的情況相比，無機粒子彼此的間隔減小，進而接觸點增加，因此導熱性提高。例如，粒徑不同的 2 種粒子群組被混合之情況下，在包含該等粒子群組之無機粒子的粒度分布中，觀測到 2 個峰。故，能夠藉由確認無機粒子的粒度分布的峰數來確認在無機粒子亦即粒子狀混合物中包含有幾種粒徑不同的粒子群組。

【0055】 無機粒子的粒度分布中的峰數存在複數個之情況下，在至少 2 個峰之間，峰值粒徑比（相當於峰頂點之粒徑彼此之比）為 1.5~50 為較佳。下限為 2 以上為較佳，4 以上為更佳。上限為 40 以下為較佳，20 以下為更佳。若上述峰值粒徑比在上述範圍內，則抑制大直徑無機粒子成為粗大粒子，並且小直徑無機粒子容易佔據大直徑無機粒子的間隙的空間。

又，在至少 2 個峰之間，粒度大的峰相對於粒度小的峰的峰強度比為 0.2~5.0 為較佳。下限為 0.2 以上為較佳，0.5 以上為更佳。上限為 5.0 以下為較佳，3.0 以下為更佳。

【0056】 無機粒子可以具有電絕緣性，亦可以為半導體或具有導電性，但從硬化物的絕緣性的觀點考慮，電絕緣性為較佳。電絕緣性及導電性的

程度可以依據設計或目的而適當選擇。

無機粒子的體積電阻率的下限為 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為較佳， $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為更佳， $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為特佳。又，體積電阻率的上限並沒有特別限定，例如， $1.0 \times 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下為較佳。

另一方面，半導體或導電性無機粒子之情況下，其無機粒子的體積電阻率的下限並沒有特別限定，為 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上為較佳。又，體積電阻率的上限小於 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 為較佳。

【0057】 從在膜中沉降的觀點考慮，無機粒子的密度例如為 20.0g/cm^3 以下為較佳， 10.0g/cm^3 以下為更佳， 5.0g/cm^3 以下為進一步較佳。又，無機粒子的密度的下限並沒有特別限定，例如， 0.5g/cm^3 以上為較佳。另外，無機粒子為多孔質或中空粒子等具有空隙部或孔洞部者之情況下，本說明書中無機粒子的密度表示構成無機粒子之成分中固體成分的密度。

【0058】 無機粒子的熱膨脹係數為 $10 \times 10^{-5}/\text{K}$ 以下為較佳， $3 \times 10^{-5}/\text{K}$ 以下為更佳。又，無機粒子的熱膨脹係數的下限並沒有特別限定，例如， $0/\text{K}$ 以上為較佳。

【0059】 從暴露於高濕度條件後的密接性的觀點考慮，無機粒子相對於膜的總固體成分的含量為 0.2 質量%以上為較佳，2.0 質量%以上為更佳，10 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並沒有特別限定，80 質量%以下為較佳，70 質量%以下為更佳，55 質量%以下為進一步較佳。

如上所述，無機粒子能夠組合使用 1 種或 2 種以上，包含 2 種以上的無機粒子之情況下，該等的合計量在上述範圍內為較佳。

【0060】 <硬化物與金屬配線>

在積層體中，積層體中所包含之硬化物與金屬配線至少一部分接觸。

積層體可以進一步具有不與金屬配線接觸之硬化物，亦可以進一步具有不與硬化物接觸之金屬配線。又，所有的金屬配線可以與硬化物接觸。

又，金屬配線藉由硬化物而被覆之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

基材具備複數個金屬配線之情況下，其金屬配線彼此藉由硬化物絕緣亦較佳。

又，在積層體中，基材中的不存在金屬配線的區域中，基材與硬化物接觸亦為本發明的較佳態樣之一。

【0061】 積層體可以分別僅具有 1 個硬化物及金屬配線，亦可以具有 2 個以上。

例如，可以舉出至少包括依序積層有基材、第一硬化物、金屬層、第二硬化物這 4 個層之層結構之積層體等。

在此，上述基材為具備金屬配線之基材，第 1 硬化物可以為上述相對介電係數為 3.0 以下的硬化物，上述第 1 硬化物及金屬層為具備金屬配線之基材，第 2 硬化物可以為上述相對介電係數為 3.0 以下的硬化物（在該情況下，能夠將第 1 硬化物及金屬層設為“作為金屬配線而具備金屬層之基材”），亦可以為其兩者。

在上述態樣中，金屬層可較佳地用作再配線層等金屬配線。

例如，如具備金屬配線之基材/硬化物/金屬層/硬化物/金屬層/硬化物/金屬層那樣，將樹脂層設為 2 層以上且 20 層以下的構成亦較佳，設為 2 層以上且 9 層以下的構成亦為更佳。上述各層的組成、形狀、膜厚等分別可以相同，亦可以不同。在上述硬化物中，只要至少一個為相對介電係數為

3.0 以下的硬化物即可，其全部可以為相對介電係數為 3.0 以下的硬化物。

認為只要全部為相對介電係數為 3.0 以下的硬化物的態樣，則即使在暴露於高濕度條件後，亦能夠獲得金屬配線與硬化物之間的密接性及金屬層與硬化物之間的密接性均優異的積層體。

【0062】 （器件及其製造方法）

又，本發明還揭示包含本發明的積層體之器件。

又，本發明還揭示包含本發明的硬化物之製造方法或本發明的積層體之製造方法之半導體器件之製造方法。

關於本發明的硬化物之製造方法及本發明的積層體之製造方法的詳細內容，如後所述。

作為將本發明的樹脂組成物用於再配線層用層間絕緣膜的形成之半導體器件的具體例，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，該等內容被編入到本說明書中。

【0063】 （樹脂組成物）

本發明的樹脂組成物包含環化樹脂或其前驅物和光敏劑，由樹脂組成物構成之膜的硬化後的相對介電係數為 3.0 以下。

上述相對介電係數為 2.9 以下為較佳，2.8 以下為更佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，1.0 以上為較佳。

由樹脂組成物構成之膜的硬化後的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，可以為 0。

由樹脂組成物構成之膜的硬化後的相對介電係數及損耗正切藉由以下

方法來測量。

將樹脂組成物以 20 μm 的厚度塗佈於表面形成有氧化膜 (SiO_2) 之矽晶圓上，在 100°C 下乾燥 5 分鐘、在 230°C 下加熱 180 分鐘而製作硬化膜，測量藉由浸漬於氟化氫以剝離硬化膜而獲得之組成物的單獨膜的相對介電係數、損耗正切。

上述單獨膜的相對介電係數及損耗正切能夠依據後述的實施例中記載的方法來測量。

【0064】 又，由樹脂組成物構成的膜的硬化前的相對介電係數為 3.0 以下為較佳，2.9 以下為更佳，2.8 以下為更佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，1.0 以上為較佳。

由樹脂組成物構成的膜的硬化前的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，可以為 0。

由樹脂組成物構成的膜的硬化前的相對介電係數及損耗正切藉由以下方法來測量。

將樹脂組成物以 20 μm 的厚度塗佈於表面形成有氧化膜 (SiO_2) 之矽晶圓上，在 100°C 下乾燥 5 分鐘而形成膜。測量上述膜的相對介電係數、損耗正切。

上述相對介電係數及損耗正切分別設為藉由與後述之實施例中記載之硬化物中的測量方法相同的測量方法、測量條件來測量上述硬化前的膜的相對介電係數及損耗正切而得之值。

【0065】 本發明的樹脂組成物包含選自包括樹脂粒子、相對介電係數

為 2.7 以下的樹脂（低介電樹脂）及無機粒子之群組中的至少一種化合物為較佳。

樹脂粒子、相對介電係數為 2.7 以下的樹脂及無機粒子的較佳態樣與上述膜中所包含之樹脂粒子、相對介電係數為 2.7 以下的樹脂及無機粒子的較佳態樣相同。

又，樹脂粒子、相對介電係數為 2.7 以下的樹脂及無機粒子的較佳含量與在上述膜中所包含之樹脂粒子、相對介電係數為 2.7 以下的樹脂及無機粒子的較佳含量中，將“膜的總固體成分”的記載換作“樹脂組成物的總固體成分”者相同。

【0066】 <特定樹脂>

本發明的樹脂組成物包含選自包括環化樹脂及其前驅物之群組中的至少一種樹脂（特定樹脂）。

環化樹脂為在主鏈結構中包含醯亞胺環結構或吡啶環結構之樹脂為較佳。

在本發明中，主鏈表示在樹脂分子中相對最長的鍵結鏈。

作為環化樹脂，可以舉出聚醯亞胺、聚苯并吡啶、聚醯胺醯亞胺等。

環化樹脂的前驅物係指藉由外部刺激而化學結構發生變化以成為環化樹脂之樹脂，藉由熱量而化學結構發生變化以成為環化樹脂之樹脂為較佳，藉由熱量而發生閉環反應而形成環結構以成為環化樹脂之樹脂為更佳。

作為環化樹脂的前驅物，可以舉出聚醯亞胺前驅物、聚苯并吡啶前驅物、聚醯胺醯亞胺前驅物等。

亦即，本發明的樹脂組成物作為特定樹脂而包含選自包括聚醯亞胺、

聚醯亞胺前驅物、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑前驅物、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺醯亞胺前驅物之群組中的至少一種樹脂（特定樹脂）為較佳。

本發明的樹脂組成物作為特定樹脂而包含聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物為較佳。

又，特定樹脂具有聚合性基為較佳，包含自由基聚合性基為更佳。

特定樹脂具有自由基聚合性基之情況下，本發明的樹脂組成物包含後述的自由基聚合起始劑為較佳，包含後述的自由基聚合起始劑並且包含後述的自由基交聯劑為更佳。此外，能夠依據需要而包含後述的敏化劑。由這種本發明的樹脂組成物例如形成負型感光膜。

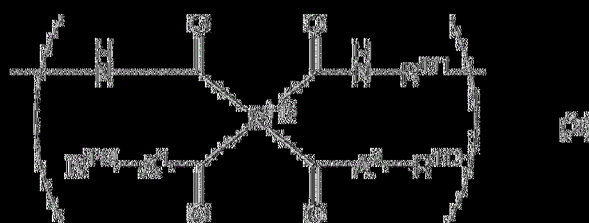
又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

特定樹脂具有酸分解性基之情況下，本發明的樹脂組成物包含後述光酸產生劑為較佳。由這種本發明的樹脂組成物例如形成化學增幅型的正型感光膜或負型感光膜。

[(0067)] [聚醯亞胺前驅物]

關於本發明中使用之聚醯亞胺前驅物，其種類等並沒有特別規定，但包含下述式(2)所表示之重複單元為較佳。

[化學式 1]



式(2)中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氫原子或 NO_2 ， R^{111} 表示2價的有機基團， R^{115} 表示4價的有機基團， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或

1 價的有機基團。

【0068】 式(2)中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NH-，氧原子為較佳。

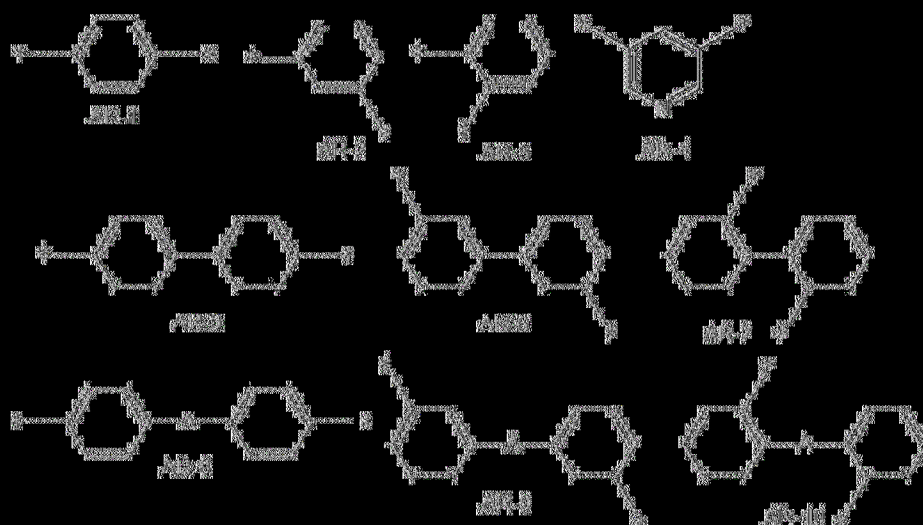
式(2)中的 R^{111} 表示 2 價的有機基團。作為 2 價的有機基團，可以例示出包含直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基之基團，碳數 2~20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀的脂肪族基、碳數 3~20 的芳香族基或由該等的組合構成之基團為較佳，包含碳數 6~20 的芳香族基之基團為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被包含雜原子之基團取代，上述環狀的脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被包含雜原子之基團取代。作為本發明的較佳實施形態，可以例示出-Ar-及-Ar-L-Ar-所表示之基團，特佳為-Ar-L-Ar-所表示之基團。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為單鍵、或可以被氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或由上述中的 2 個以上的組合構成之基團。該等的較佳範圍如上所述。

【0069】 R^{111} 衍生自二胺為較佳。作為聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可以舉出直鏈或支鏈脂肪族、環狀脂肪族或芳香族二胺等。二胺可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

具體而言，包含碳數 2~20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀的脂肪族基、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，包含碳數 6~20 的芳香族基之二胺為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基的鏈中的烴基可以被包含雜原子之基團取代，上述環狀的脂肪族基及芳香族基的環員的烴基可以被包含雜原子之基團取代。作為包含芳香

族基之基的例子，可以舉出如下。

[(00/0)] [化學式2]



式中，A 表示單鍵或 2 價的连接基，為單鍵或選自可以被氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族羥基、-O-、-C(O)-、-S-、-SO₂-、-NICO 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 的仲烷基、-O-、-C(O)-、-S 或 SO₂ 中之基團為更佳，-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂ 或 -C(CH₃)₂ 為進一步較佳。

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

[(00/1)] 作為二胺，具體而言，可以舉出選自 1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷或 1,6-二胺基己烷；1,2-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(胺基甲基)環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(3-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷或其氟爾酮二胺；間苯二胺或對苯二胺、1,2-二胺基甲苯、4,4'-或 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-或 3,3'-二胺基二苯甲烷、4,4'-或 3,3'-二胺基二苯酮、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)砒、雙(4-胺基-3-羥基苯基)砒、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]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砒、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'-二胺基二苯砒、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'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)-10-氫蒽、3,3',4,4'-四胺基聯苯、3,3',4,4'-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙(4-胺基苯基)蒽、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯砒、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、2,4-或2,5-二胺基異丙苯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙胍吡、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、2,7-二胺基蒽、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、1,3-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)

-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟三吡啶或4,4'-二胺基對聯四苯中的至少一種二胺。

【0072】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030~0031 段中所記載之二胺(DA-1)~(DA-18)亦較佳。

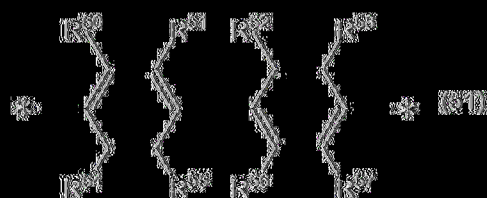
【0073】 又，亦可以較佳地使用國際公開第 2017/038598 號的 0032~0034 段中所記載之在主鏈中具有 2 個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

【0074】 從所獲得之有機膜的柔軟性的觀點考慮， R^{111} 由 -Ar-L-Ar- 表示為較佳。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為可以被氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或由上述中的 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-SO₂-為較佳。此處的脂肪族烴基為伸烷基為較佳。

【0075】 又，從 i 射線透射率的觀點考慮， R^{111} 為下述式 (51) 或式 (61) 所表示之 2 價的有機基團為較佳。尤其，從 i 射線透射率、易獲得性的觀點考慮，式 (61) 所表示之 2 價的有機基團為更佳。

式 (51)

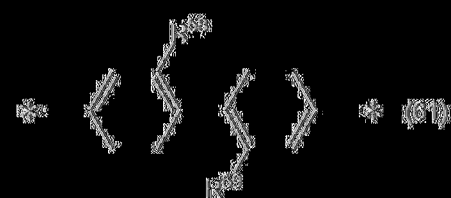
[化學式 3]



式(51)中， $R^{50} \sim R^{51}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或1價的有機基團， $R^{50} \sim R^{51}$ 中的至少一個為氫原子、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 $R^{50} \sim R^{51}$ 的1價的有機基團，可以舉出碳數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。

作為提供式(51)或(61)的結構之二胺，可以舉出2,2'-二胺基聯苯胺、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種或者組合使用2種以上。

[(00/6)] 又， R^{111} 包含多環的芳香族環結構亦較佳。

依據這種態樣，能夠降低硬化物的相對介電係數，有時能夠抑制暴露於高濕度條件後的密接性下降。

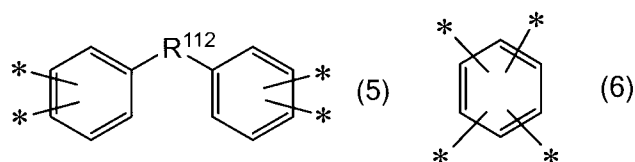
作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、三聯苯結構等聚苯結構、萘環結構、菲環結構、蒽環結構、嵌二萘環結構、芘環結構、蒾環結構、仲苯基醯結構等，但並不限定於此。

在該等之中， R^{111} 包含聚苯結構或萸環結構中的至少一者為較佳。

【0077】 式 (2) 中的 R^{115} 表示 4 價的有機基團。作為 4 價的有機基團，包含芳香環之 4 價的有機基團為較佳，下述式 (5) 或式 (6) 所表示之基團為更佳。

式 (5) 或式 (6) 中，* 分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 5]



式 (5) 中， R^{112} 為單鍵或 2 價的連接基，單鍵或可以被氟原子取代之碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-及-NHCO-以及選自該等的組合中之基團為較佳，單鍵、選自可以被氟原子取代之碳數 1~3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中之基團為更佳，選自包括-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-之群組中的 2 價的基團為進一步較佳。

【0078】 又， R^{115} 包含多環的芳香族環結構亦較佳。依據這種態樣，能夠降低硬化物的相對介電係數，有時能夠抑制暴露於高濕度條件後的密接性下降。

作為多環的芳香族環結構，可以舉出聯苯結構、三聯苯結構等聚苯結構、萘環結構、菲環結構、蔥環結構、嵌二萘環結構、萸環結構、茱環結構、伸苯基醚結構等，但並不限定於此。

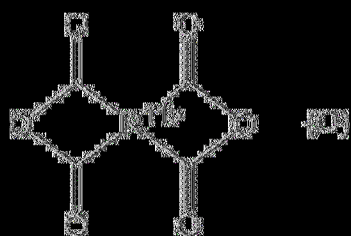
在該等之中， R^{115} 包含聚苯結構或萸環結構中的至少一者為較佳。

【0079】 具體而言， R^{115} 可以舉出從四羧酸二酐中去除酐基之後殘存之四羧酸殘基等。聚醯亞胺前驅物中作為對應於 R^{115} 之結構，可以僅包含 1

種四羧酸二酐殘基，亦可以包含2種以上。

四羧酸二酐由下述式 (O) 表示為較佳。

[化學式 6]



式 (O) 中， R^{115} 表示 4 價的有機基團。 R^{115} 與式 (2) 中的 R^{115} 同義，較佳範圍亦相同。

[(0080)] 作為四羧酸二酐的具體例，可以舉出均苯四甲酸二酐 (PMDA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲烷四羧酸二酐、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'-氨基二鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-菲四羧酸二酐、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。

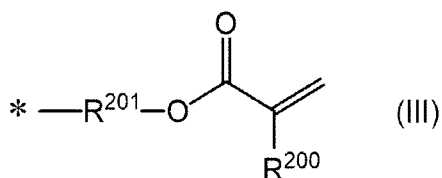
[(0081)] 又，作為較佳例，亦可以舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中所揭示之四羧酸二酐 (DAA-1) ~ (DAA-5)。

【0082】 在式(2)中， R^{111} 與 R^{115} 中的至少一者亦能夠具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111} ，可以舉出雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0083】 式(2)中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價的有機基團。作為 1 價的有機基團，包含直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又， R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基為較佳，兩者包含聚合性基為更佳。 R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基，為能夠藉由熱、自由基等的作用而進行交聯反應之基團，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團、烷氧基甲基、羥基甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧環丁烷基、苯并呋啶基、嵌段異氰酸酯基、胺基。作為聚醯亞胺前驅物所具有之自由基聚合性基，具有乙烯性不飽和鍵之基團為較佳。

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

【0084】 [化學式 7]



【0085】 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、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、伸

環烷基或聚伸烷基氧基。

較佳的 R^{201} 的例子可以舉出伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基等伸烷基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、聚伸烷基氧基，伸乙基、伸丙基等伸烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、環己基、聚伸烷基氧基為更佳，伸乙基、伸丙基等伸烷基或聚伸烷基氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷基氧基係指 2 個以上的伸烷基氧基直接鍵結而成之基團。聚伸烷基氧基中所包含之複數個伸烷基氧基中的伸烷基分別可以相同亦可以不同。

聚伸烷基氧基包含不同伸烷基的複數種伸烷基氧基之情況下，聚伸烷基氧基中的伸烷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（伸烷基具有取代基之情況下，包括取代基的碳數）為 2 以上為較佳，2~10 為更佳，2~6 為更佳，2~5 為進一步較佳，2~4 為進一步較佳，2 或 3 為特佳，2 為最佳。

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

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

作為聚伸烷基氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點考慮，聚伸乙氧基、聚伸丙氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或由複數個伸乙氧基和複數個伸丙氧基鍵結而成之基團為較佳，聚伸乙氧基或聚伸丙氧基為更佳，聚伸

乙氧基為進一步較佳。在由上述複數個伸乙氧基和複數個伸丙氧基鍵結而成之基團中，伸乙氧基和伸丙氧基可以無規排列，亦可以形成嵌段而排列，亦可以排列成交替等圖案狀。該等基團中的伸乙氧基等的重複數的較佳態樣如上所述。

【0086】 式(2)中， R^{113} 為氫原子時或者 R^{114} 為氫原子之情況下，聚醯亞胺前驅物可以與具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物形成共軛鹼。作為該種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以舉出甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基丙酯。

【0087】 式(2)中， R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要為在酸的作用下分解而產生酚性羥基、羧基等鹼溶性基者，則並沒有特別限定，縮醛基、縮酮基、甲矽烷基、甲矽烷基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點考慮，縮醛基或縮酮基為更佳。

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

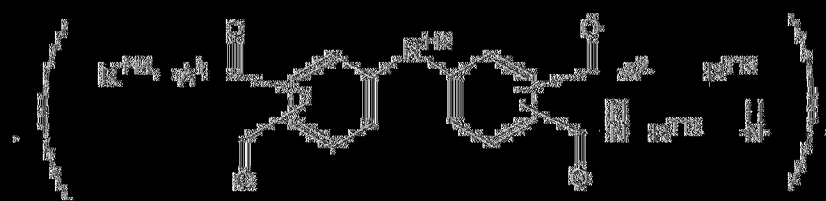
【0088】 又，聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為較佳。

【0089】 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，可以舉出使用雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷等態樣。

[(0090)] 式(2)所表示之重複單元為式(2.A)所表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物中的至少一種為具有式(2.A)所表示之重複單元之前驅物為較佳。聚醯亞胺前驅物藉由包含式(2.A)所表示之重複單元而能夠進一步擴大曝光寬容度的寬度。

式(2.A)

[化學式 8]



式(2.A)中， A^1 及 A^2 表示氧原子， R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示2價的有機基團， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氧原子或1價的有機基團， R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者為包含聚合性基之基團，兩者為包含聚合性基之基團為較佳。

[(0091)] A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地與式(2)中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 同義，較佳範圍亦相同。

R^{112} 與式(5)中的 R^{112} 同義，較佳範圍亦相同。

[(0092)] 聚醯亞胺前驅物可以包含1種式(2)所表示之重複單元，亦可以包含2種以上。又，亦可以包含式(2)所表示之重複單元的結構異構物。又，聚醯亞胺前驅物除了上述式(2)的重複單元以外，當然亦可以包含其他種類之重複單元。

[(0093)] 作為本發明中的聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式(2)所表示之重複單元的含量為所有重複單元的50莫耳%以上之態樣。上

述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，大於 90 莫耳%為特佳。上述合計含量的上限並沒有特別限定，除了末端的聚醯亞胺前驅物的所有的重複單元可以為式 (2) 所表示之重複單元。

【0094】 聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 5,000~100,000，更佳為 10,000~50,000，進一步較佳為 15,000~40,000。又，數量平均分子量 (M_n) 較佳為 2,000~40,000，更佳為 3,000~30,000，進一步較佳為 4,000~20,000。

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

在本說明書中，分子量的分散度係由重量平均分子量/數量平均分子量算出之值。

又，樹脂組成物包含作為特定樹脂之複數種聚醯亞胺前驅物之情況下，至少一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 種樹脂而算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0095】 [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之聚醯亞胺。

在本說明書中，鹼溶性聚醯亞胺係指相對於 100g 的 2.38 質量%四甲基

鉍水溶液在 23°C 下溶解 0.1g 以上之聚醯亞胺，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上之聚醯亞胺為較佳，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沒有特別限定，100g 以下為較佳。

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

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

【0096】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有氟原子亦較佳。

氟原子例如包含於後述之式(4)所表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之式(4)所表示之重複單元中的 R^{131} 中為較佳，作為氟化烷基而包含於後述之式(4)所表示之重複單元中的 R^{132} 或後述之式(4)所表示之重複單元中的 R^{131} 中為更佳。

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

【0097】 -矽原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有矽原子亦較佳。

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

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

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

【0098】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯亞胺具有乙烯性不飽和鍵為較佳。

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

上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

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

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

作為具有乙烯性不飽和鍵之基團，可以舉出乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基等直接鍵結於芳香環且可以被取代之具有乙烯基之基團、(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯醯氧基、下述式(IV)所表示之基團等。

【0099】 [化學式 9]

結之氧原子的鍵結部位。

式(R1)~(R3)中，L中的碳數2~12的伸烷基或碳數2~30的(聚)伸烷氧基的較佳態樣與上述的R²¹中的碳數2~12的伸烷基或碳數2~30的(聚)伸烷氧基的較佳態樣相同。

在式(R1)中，X為氧原子為較佳。

式(R1)~(R3)中，*與式(IV)中的*同義，較佳態樣亦相同。

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

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

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

【0103】 式(IV)中，*表示與其他結構的鍵結部位，與聚醯亞胺的主鏈的鍵結部位為較佳。

【0104】 乙烯性不飽和鍵的量相對於聚醯亞胺的總質量為0.0001~0.1mol/g為較佳，0.0005~0.05mol/g為更佳。

【0105】 -除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基-

聚醯亞胺可以具有除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基。

作為除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基，可以舉出環氧

基、氧環丁烷基等環狀醚基、甲氧基甲基等烷氧基甲基、羥甲基等。

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

除了具有乙烯性不飽和鍵之基團以外的聚合性基的量相對於聚醯亞胺的總質量為 $0.0001\sim 0.1\text{mol/g}$ 為較佳， $0.001\sim 0.05\text{mol/g}$ 為更佳。

【0106】 -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} 中所說明之酸分解性基相同，較佳態樣亦相同。

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

【0107】 -酸值-

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

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

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

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

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

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

又，酸基例如為磷酸等多元酸之情況下，上述 pKa 為第一解離常數。

作為該種酸基，聚醯亞胺包含選自包括羧基及酚性羥基之群組中的至少一種為較佳，包含酚性羥基為更佳。

【0108】 -酚性羥基-

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

聚醯亞胺可以在主鏈末端中具有酚性羥基，亦可以在側鏈中具有酚性羥基。

酚性羥基例如包含於後述之式（4）所表示之重複單元中的 R¹³² 或後述之式（4）所表示之重複單元中的 R¹³¹ 中為較佳。

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

【0109】 作為本發明中使用之聚醯亞胺，只要為具有醯亞胺結構之高分子化合物，則並沒有特別限定，包含下述式（4）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 11]

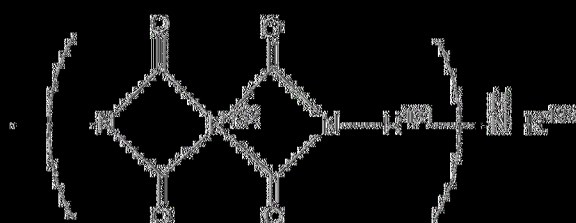


式(4)中， R^{131} 表示2價的有機基團， R^{132} 表示4價的有機基團。

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

式(4-1)

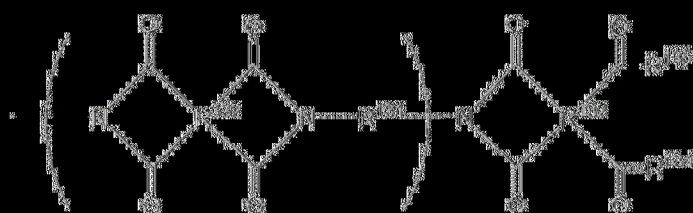
[化學式12]



式(4-1)中， R^{133} 為聚合性基，其他基團與式(4)同義。

式(4-2)

[化學式13]



R^{134} 及 R^{135} 中的至少一者為聚合性基，不是聚合性基時為有機基團，其他基團與式(4)同義。

〔0110〕 作為聚合性基，可以舉出包含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團。

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

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

【0111】 在更有效地抑制煅燒時產生翹曲之觀點上， R^{131} 為在主鏈中具有至少 2 個伸烷基二醇單元之二胺殘基為較佳。更佳為在 1 個分子中合計包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺殘基，進一步較佳為上述二胺，其為不包含芳香環之二胺殘基。

【0112】 作為在 1 個分子中合計包含 2 個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈中的任一者或兩者之二胺，可以舉出 JEFFAMINE (註冊商標) KH-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000 (以上為產品名稱，HUNTSMAN 公司製造)、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。

【0113】 R^{132} 表示 4 價的有機基團。作為 4 價的有機基團，可以例示出與式 (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 4 價的有機基團的 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。

【0114】 又， R^{132} 可以舉出從四羧酸二酐中去除酞基之後殘存之四羧酸殘基等。作為具體例，可以舉出聚醯亞胺前驅物的式 (2) 中的 R^{115} 的例子。從有機膜的強度的觀點考慮， R^{132} 為具有 1~4 個芳香環之芳香族二胺殘基為較佳。

【0115】 在 R^{131} 和 R^{132} 中的至少一者中具有 OH 基亦較佳。更具體而

言，作為 R¹³¹，作為較佳例可以舉出 2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、上述(DA-1)～(DA-18)，作為 R¹³²，作為更佳例可以舉出上述(DAA-1)～(DAA-5)。

【0116】 又，聚醯亞胺在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺中的氟原子的含量為 10 質量%以上為較佳，又，20 質量%以下為更佳。

【0117】 又，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，可以舉出雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷等。

【0118】 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，聚醯亞胺的主鏈末端藉由單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等藉由封端劑密封為較佳。在該等之中，使用單胺為更佳，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘓啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，藉由使複數種封端劑進行反應，可以導入複數個不同的末端基。

【0119】 -醯亞胺化率(閉環率) -

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

上述醯亞胺化率的上限並沒有特別限定，只要為 100%以下即可。

上述醯亞胺化率例如藉由下述方法來進行測量。

測量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°C 下熱處理 1 小時之後，再次測量紅外吸收光譜，求出 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P2。使用所獲得之峰強度 P1、P2，依據下述式能夠求出聚醯亞胺的醯亞胺化率。

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

【0120】 聚醯亞胺可以全部都含有包含 1 種 R^{131} 或 R^{132} 之上述式(4)所表示之重複單元，亦可以含有包含 2 個以上的不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式(4)所表示之重複單元。又，聚醯亞胺除了上述式(4)所表示之重複單元以外，亦可以包含其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，例如，可以舉出上述式(2)所表示之重複單元等。

【0121】 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來獲得二酯，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，然後使剩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。

【0122】 聚醯亞胺的重量平均分子量(M_w)較佳為 5,000~100,000，更佳為 10,000~50,000，進一步較佳為 15,000~40,000。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性(例如，斷裂伸長率)優異之有機膜，重量平均分子量為 15,000 以上為特佳。

又，聚醯亞胺的數量平均分子量(M_n)較佳為 2,000~40,000，更佳為 3,000~30,000，進一步較佳為 4,000~20,000。

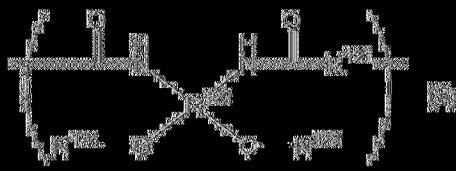
上述聚醯亞胺的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺的分子量的分散度的上限值並沒有特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

又，樹脂組成物作為特定樹脂而包含複數種聚醯亞胺之情況下，至少一種聚醯亞胺的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺作為 1 種樹脂而算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0123】 [聚苯并呋啶前驅物]

關於本發明中所使用之聚苯并呋啶前驅物，其結構等並沒有特別規定，較佳為包含下述式(3)所表示之重複單元。

[化學式 14]



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

〔0124〕 式(3)中， R^{123} 及 R^{124} 分別與式(2)中的 R^{113} 同義，較佳範圍亦相同。亦即，至少一者為聚合性基為較佳。

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

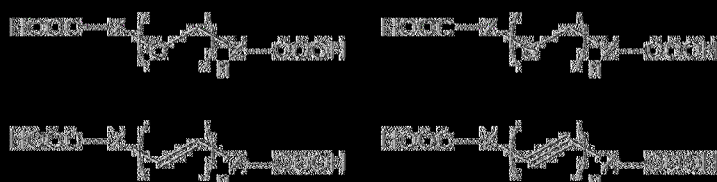
〔0125〕 作為二羧酸殘基，包含脂肪族基之二羧酸及包含芳香族基之二羧酸殘基為較佳，包含芳香族基之二羧酸殘基為更佳。

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

作為包含直鏈脂肪族基之二羧酸，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、丁二酸、四氫丁二酸、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、六氫戊二酸、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、八氫己二酸、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、十一烷二酸、十二烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二乙醇酸 (diglycolic acid) 以及下述式所表示之二羧酸等。

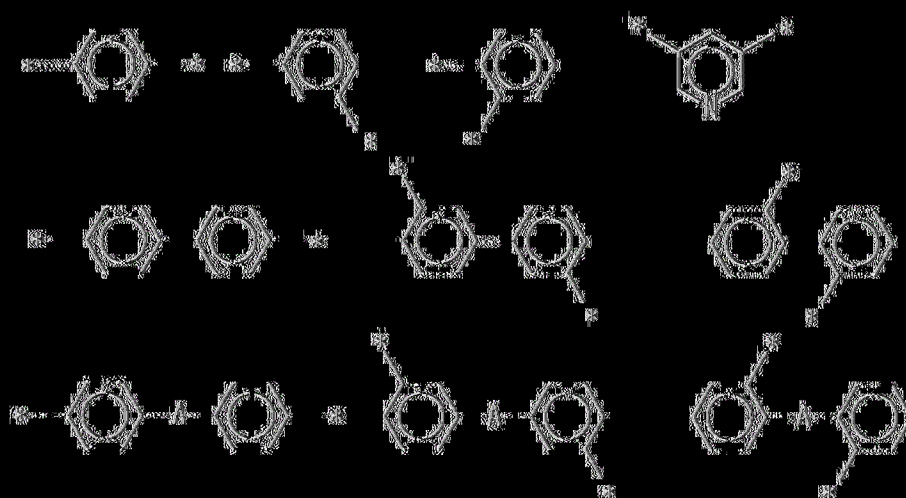
〔0126〕 [化學式 15]



(式中，n 為碳數 1~6 的整數，m 為 1~6 的整數。)

〔0127〕 作為包含芳香族基之二羧酸，以下的具有芳香族基之二羧酸為較佳，以下的僅由具有芳香族基之基團和 2 個 -COOH 構成之二羧酸為更佳。

〔0128〕 [化學式 16]



式中，A 表示選自包括 -CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-N(CO)-、-C-

(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-之群組中的 2 價的基團，*分別獨立地表示與其他結構的鍵結部位。

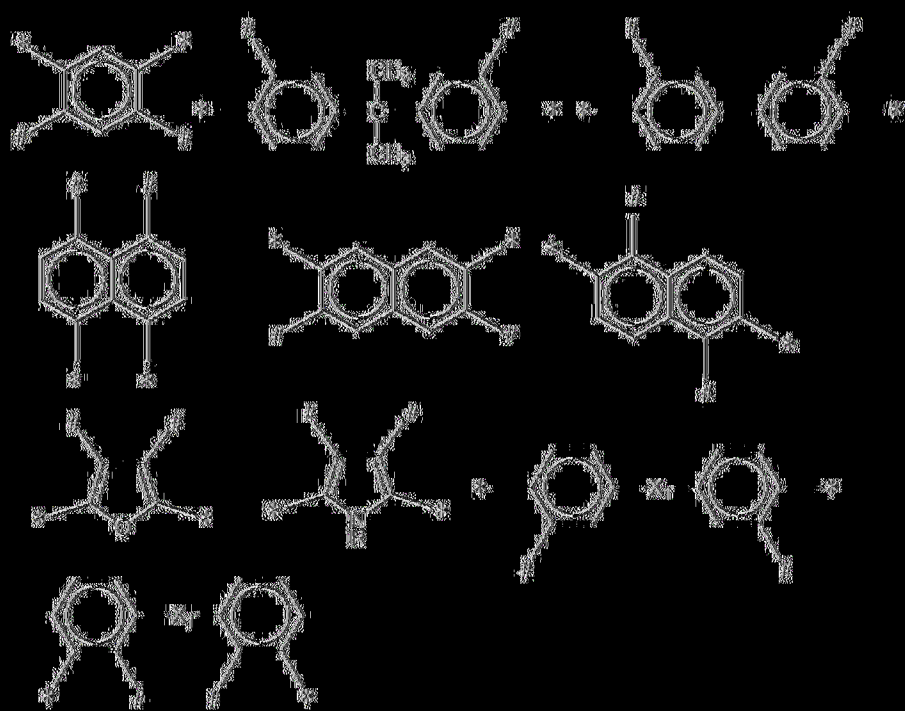
【0129】 作為包含芳香族基之二羧酸的具體例，可以舉出 4,4'-羰基二苯甲酸及 4,4'-二羧基二苯醚、對苯二甲酸。

【0130】 式(3)中，R¹²²表示 4 價的有機基團。作為 4 價的有機基團，與上述式(2)中的 R¹¹⁵同義，較佳範圍亦相同。

又，R¹²²為源自雙胺基苯酚衍生物之基團亦較佳，作為源自雙胺基苯酚衍生物之基團，例如可以舉出 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯砜、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯砜、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷、雙(4-胺基-3-羥基苯基)甲烷、2,2-雙(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯醚、1,4-二胺基-2,5-二羥基苯、1,3-二胺基-2,4-二羥基苯、1,3-二胺基-4,6-二羥基苯等。該等雙胺基苯酚可以單獨使用或者混合使用。

【0131】 在雙胺基苯酚衍生物中，下述具有芳香族基之雙胺基苯酚衍生物為較佳。

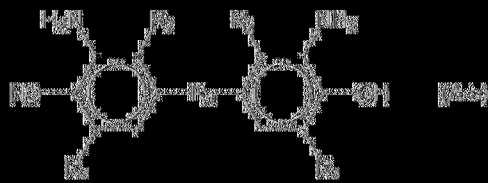
【0132】 [化學式 17]



式中， X_1 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ ，* 及 # 分別表示與其他結構的鍵結部位。R 表示氫原子或 1 價的取代基，氫原子或烷基為較佳，氫原子或烷基為更佳。又， R^{122} 為由上述式表示之結構亦較佳。 R^{122} 為由上述式表示之結構之情況下，在共計 4 個 * 及 # 中，任意 2 個為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位且其他 2 個為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位為較佳，2 個 * 為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位且 2 個 # 為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位，或者 2 個 * 為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位且 2 個 # 為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位為更佳，2 個 * 為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位且 2 個 # 為與式 (3) 中的 R^{122} 所鍵結之氮原子的鍵結部位為進一步較佳。

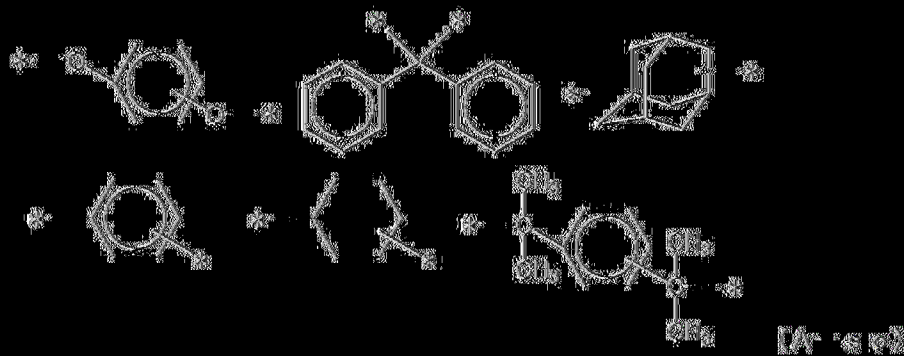
〔0133〕 雙胺基苯酚衍生物為式 (A-s) 所表示之化合物亦較佳。

〔化學式 18〕



〔0134〕 式(A-s)中， R_1 為鹵原子、仲烷基、取代仲烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NICO-$ 、單鍵或選自下述式(A-sc)的群組中之有機基團。 R_2 為鹵原子、烷基、烷氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。 R_3 為鹵原子、直鏈或支鏈烷基、烷氧基、醯氧基、環狀烷基中的任一個，其可以相同亦可以不同。

〔0135〕 [化學式 19]



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

〔0136〕 上述式(A-s)中，認為在胺性基基的鄰位亦即 R_3 上亦具有取代基會使醯胺鍵的羰基碳與胺基的距離更靠近，在低溫下硬化時成為高環化率之效果進一步獲得提高之觀點上為特佳。

〔0137〕 又，上述式(A-s)中， R_2 為烷基且 R_3 為烷基時能夠維持對i射線的高透明性和在低溫下硬化時為高環化率這樣的效果，因此為較佳。

〔0138〕 又，上述式(A-s)中， R_1 為仲烷基或取代仲烷基為進一步較佳。作為 R_1 之仲烷基及取代仲烷基的具體例，可以舉出碳數1~8的直鏈狀或支鏈狀烷基，其中，在維持對i射線的高透明性和在低溫下硬化時為

高環化率這樣的效果，並且能夠獲得對溶劑具有充分的溶解性之平衡優異之聚苯并噁唑前驅物之觀點上， $\cdot\text{CCl}_2$ 、 $\cdot\text{CCl}(\text{CCl}_3)$ 、 $\cdot\text{C}(\text{CCl}_3)_2$ 為更佳。

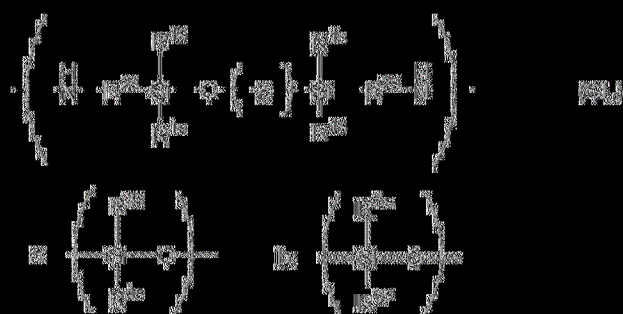
〔0139〕 作為上述式(A-s)所表示之雙胺基苯酚衍生物之製造方法，例如能夠參閱日本特開 2013-256506 號公報的 0085~0094 段及實施例 1 (0189~0190 段)，該等內容被編入到本說明書中。

〔0140〕 作為上述式(A-s)所表示之雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可以舉出日本特開 2013-256506 號公報的 0070~0080 段中所記載者，該等內容被編入到本說明書中。當然並不限定於該等。

〔0141〕 聚苯并噁唑前驅物除了上述式(3)的重複單元以外，亦可以包含其他種類之重複單元。

在能夠抑制伴隨閉環而產生翹曲之觀點上，聚苯并噁唑前驅物包含下述式(SL)所表示之二胺殘基作為其他種類之重複單元為更佳。

〔0142〕 [化學式 20]



式(SL)中， $\%$ 具有 a 結構和 b 結構， R^{1s} 為氮原子或碳數 1~10 的烷基， R^{2s} 為碳數 1~10 的烷基， R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} 中的至少一個為芳香族基，其餘為氮原子或碳數 1~30 的有機基團，其分別可以相同亦可以不同。a 結構及 b 結構的聚合可以為階段聚合，亦可以為無規聚合。關於 $\%$ 部分的莫耳%，a 結構為 5~95 莫耳%、b 結構為 95~5 莫耳%，a+b 為 100 莫耳%。

【0143】 式 (SL) 中，作為較佳的 Z，可以舉出 b 結構中的 R^{5s} 及 R^{6s} 為苯基者。又，式 (SL) 所示之結構的分子量為 400~4,000 為較佳，500~3,000 為更佳。藉由將上述分子量設在上述範圍內，能夠更有效地減小聚苯并呋啶前驅物的脫水閉環後的彈性模數，能夠兼顧可抑制翹曲之效果和提高溶劑溶解性之效果。

【0144】 包含式 (SL) 所表示之二胺殘基作為其他種類的重複單元之情況下，進一步包含從四羧酸二酐中去除酐基之後殘存之四羧酸殘基作為重複單元亦較佳。作為該種四羧酸殘基的例子，可以舉出式 (2) 中的 R¹¹⁵ 的例子。

【0145】 例如，聚苯并呋啶前驅物的重量平均分子量 (Mw) 較佳為 18,000~30,000，更佳為 20,000~29,000，進一步較佳為 22,000~28,000。又，數量平均分子量 (Mn) 較佳為 7,200~14,000，更佳為 8,000~12,000，進一步較佳為 9,200~11,200。

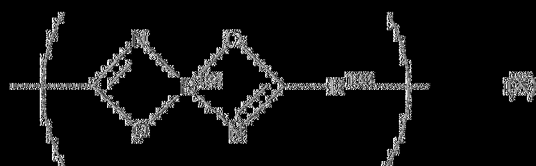
上述聚苯并呋啶前驅物的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。聚苯并呋啶前驅物的分子量的分散度的上限值並沒有特別規定，例如，2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為進一步較佳，2.2 以下為更進一步較佳。

又，樹脂組成物作為特定樹脂而包含複數種聚苯并呋啶前驅物之情況下，至少一種聚苯并呋啶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，將上述複數種聚苯并呋啶前驅物作為 1 種樹脂而算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

〔0146〕〔聚苯并噁唑〕

作為聚苯并噁唑，只要為具有苯并噁唑環之高分子化合物，則沒有特別限定，下述式(X)所表示之化合物為較佳，下述式(X)所表示且具有聚合性基之化合物為更佳。作為上述聚合性基，自由基聚合性基為較佳。又，亦可以為下述式(X)所表示且具有酸分解性基等極性轉換基之化合物。

〔化學式 21〕



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

具有聚合性基或酸分解性基等極性轉換基之情況下，聚合性基或酸分解性基等極性轉換基可以位於 R^{133} 及 R^{134} 中的至少一者上，如下述式(X-1)或式(X-2)所示，亦可以位於聚苯并噁唑的末端。

式(X-1)

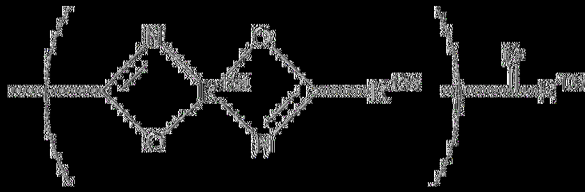
〔化學式 22〕



式(X-1)中， R^{135} 及 R^{136} 中的至少一者係聚合性基或酸分解性基等極性轉換基，當不是聚合性基或酸分解性基等極性轉換基時係有機基團，其他基團與式(X)同義。

式(X-2)

〔化學式 23〕



式 (X.2) 中， R^{137} 為聚合性基或酸分解性基等極性轉換基，其他為取代基，其他基團與式 (X) 同義。

〔0147〕 聚合性基或酸分解性基等極性轉換基與在上述聚醯亞胺前驅物所具有之聚合性基中敘述之聚合性基同義。

〔0148〕 R^{133} 表示 2 價的有機基團。作為 2 價的有機基團，可以舉出脂肪族基或芳香族基。作為具體例，可以舉出聚苯并噁唑前驅物的式 (3) 中的 R^{121} 的例子。又，其較佳例與 R^{121} 相同。

〔0149〕 R^{134} 表示 4 價的有機基團。作為 4 價的有機基團，可以舉出聚苯并噁唑前驅物的式 (3) 中的 R^{122} 的例子。又，其較佳例與 R^{122} 相同。

例如，作為 R^{122} 而例示之 4 價的有機基團的 4 個鍵結子與上述式 (X) 中的氮原子、氧原子鍵結而形成縮合環。例如， R^{134} 為下述有機基團之情況下，形成下述結構。下述結構中，* 分別表示式 (X) 中的與氮原子或氧原子的鍵結部位。

〔化學式 24〕



〔0150〕 聚苯并噁唑的噁唑化率為 85% 以上為較佳，90% 以上為更佳。上限並沒有特別限定，可以為 100%。藉由噁唑化率為 85% 以上，依據藉由加熱而噁唑化時所產生之閉環所引起之膜收縮減少，能夠更有效地抑制產

生翹曲。

上述噁唑化率例如藉由下述方法來測量。

測量聚苯并噁唑的紅外吸收光譜，求出源自前驅物的醯胺結構之吸收峰亦即 1650cm^{-1} 附近的峰強度 $Q1$ 。接著，以在 1490cm^{-1} 附近觀察到之芳香環的吸收強度來進行標準化。在 350°C 下對其聚苯并噁唑進行 1 小時熱處理之後，再次測量紅外吸收光譜，求出 1650cm^{-1} 附近的峰強度 $Q2$ ，並且以 1490cm^{-1} 附近觀察到之芳香環的吸收強度進行標準化。能夠使用所獲得之峰強度 $Q1$ 、 $Q2$ 的標準值，並且基於下述式來求出聚苯并噁唑的噁唑化率。

$$\text{噁唑化率}(\%) = (\text{峰強度 } Q1 \text{ 的標準值} / \text{峰強度 } Q2 \text{ 的標準值}) \times 100$$

【0151】 聚苯并噁唑可以全部都含有包含一種 R^{131} 或 R^{132} 之上述式 (X) 的重複單元，亦可以含有包含 2 個以上的不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式 (X) 的重複單元。又，聚苯并噁唑除了上述式 (X) 的重複單元以外，亦可以包含其他種類的重複單元。

【0152】 聚苯并噁唑例如藉由使雙胺基苯酚衍生物與包含 R^{133} 之二羧酸或選自上述二羧酸的二羧酸二醯氯 (dicarboxylic acid dichloride) 及二羧酸衍生物等中之化合物進行反應而獲得聚苯并噁唑前驅物，並利用已知的噁唑化反應法使其噁唑化而獲得。

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

【0153】 聚苯并噁唑的重量平均分子量 (M_w) 為 5,000~70,000 為較佳，8,000~50,000 為更佳，10,000~30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械

特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。又，含有 2 種以上的聚苯并噁唑之情況下，至少一種聚苯并噁唑的重量平均分子量在上述範圍內為較佳。

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

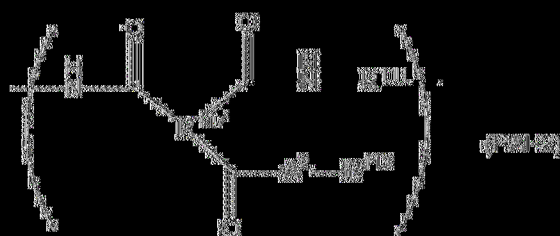
上述聚苯并噁唑的分子量的分散度為 1.4 以上為較佳，1.5 以上為更佳，1.6 以上為進一步較佳。聚苯并噁唑的分子量的分散度的上限值並沒有特別規定，例如 2.6 以下為較佳，2.5 以下為更佳，2.4 以下為進一步較佳，2.3 以下為進一步較佳，2.2 以下為更進一步較佳。

又，樹脂組成物作為特定樹脂而包含複數種聚苯并噁唑之情況下，至少一種聚苯并噁唑的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚苯并噁唑作為 1 種樹脂而算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

〔0154〕 [聚醯胺醯亞胺前驅物]

聚醯胺醯亞胺前驅物包含下述式 (PAI-2) 所表示之重複單元為較佳。

〔化學式 25〕



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

〔0155〕 式 (PAI-2) 中，例示出 R^{117} 為直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、

環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基或藉由單鍵或連接基而將該等連接 2 種以上而成之基團，碳數 2~20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基或藉由單鍵或連接基而將該等組合 2 種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連接基而將碳數 6~20 的芳香族基組合 2 種以上而成之基團為更佳。

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

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

作為上述鹵化伸烷基，碳數 1~20 的鹵化伸烷基為較佳，碳數 1~10 的鹵化伸烷基為更佳，碳數 1~4 的鹵化伸烷基為更佳。又，作為上述鹵化伸烷基中的鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化伸烷基可以具有氫原子，所有的氫原子亦可以被鹵素原子取代，但所有的氫原子被鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化伸烷基的例子，可以舉出（二三氟甲基）亞甲基等。

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

【0156】 又，R¹¹⁷ 中至少一個羧基衍生自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，可以舉出支鏈狀脂肪族、環狀脂肪族或芳香族的三羧酸化合物等。

該等三羧酸化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

【0157】 具體而言，作為三羧酸化合物，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 的芳香族基或包含藉由單鍵或連接基而將該等組合 2 種以上而成之基團之三羧酸化合物為較佳，碳數 6~20 芳香族基或包含藉由單鍵或連接基而將碳數 6~20 的芳香族基組合 2 種以上而成之基團之三羧酸化合物為更佳。

【0158】 又，作為三羧酸化合物的具體例，可以舉出 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-萘三甲酸、鄰苯二甲酸（或者鄰苯二甲酸酐）與苯甲酸藉由單鍵、-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-或伸苯基連接而成之化合物等。

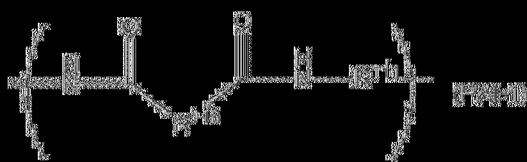
該等化合物可以為 2 個羧基被酸酐化而成之化合物（例如，偏苯三酸酐），亦可以為至少一個羧基被鹵化而成之化合物（例如，氯化偏苯三酸酐）。

【0159】 式 (PAI-2) 中，R¹¹¹、A²、R¹¹³ 分別與上述式 (2) 中的 R¹¹¹、A²、R¹¹³ 同義，較佳態樣亦相同。

【0160】 聚醯胺醯亞胺前驅物可以進一步包含其他重複單元。

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

[化學式 26]



(0161) 式 (PAI-1) 中， R^{116} 表示 2 價的有機基團， R^{111} 表示 2 價的有機基團。

式 (PAI-1) 中，例示出 R^{116} 為直鏈狀或支鏈狀的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基、雜芳香族基或藉由單鍵或連接基而將該等連接 2 種以上而成之基團，碳數 2~20 的直鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基或藉由單鍵或連接基而將該等組合 2 種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連接基而將碳數 6~20 的芳香族基組合 2 種以上而成之基團為更佳。

作為上述連接基， $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、仲烷基、鹵化仲烷基、仲芳基或將該等鍵結 2 種以上而成之連接基為較佳， $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、仲烷基、鹵化仲烷基、仲芳基或將該等鍵結 2 種以上而成之連接基為更佳。

作為上述仲烷基，碳數 1~20 的仲烷基為較佳，碳數 1~10 的仲烷基為更佳，碳數 1~4 的仲烷基為進一步較佳。

作為上述鹵化仲烷基，碳數 1~20 的鹵化仲烷基為較佳，碳數 1~10 的鹵化仲烷基為更佳，碳數 1~4 的鹵化仲烷基為更佳。又，作為上述鹵化仲烷基中的鹵素原子，可以舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，氟原子為較佳。上述鹵化仲烷基可以具有氟原子，所有的氟原子亦可以被鹵素原子取代，但所有的氟原子被鹵素原子取代為較佳。作為較佳的鹵化仲烷基的例子，可以舉出 (2-三氟甲基) 亞丙基等。

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。

【0162】 又， R^{116} 衍生自二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物為較佳。

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。

二羧酸二鹵化物中的羧基只要被鹵化即可，例如，被氯化為較佳。亦即，二羧酸二鹵化物為二羧酸二氯化物為較佳。

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

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

【0163】 具體而言，作為二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物，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 的芳香族基或包含藉由單鍵或連接基而將該等組合 2 種以上而成之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物為較佳，碳數 6~20 的芳香族基或包含藉由單鍵或連接基而將碳數 6~20 的芳香族基組合 2 種以上而成之基團之二羧酸化合物或二羧酸二鹵化物為更佳。

【0164】 又，作為二羧酸化合物的具體例，可以舉出丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、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、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-聯苯羧酸、4,4'-二羧基二苯醚、二苯甲酮-4,4'-二羧酸等。

作為二羧酸二鹵化物的具體例，可以舉出在上述二羧酸化合物的具體例中的將 2 個羧基鹵化而成之結構的化合物。

【0165】 式 (PAI-1) 中， R^{111} 與上述式 (2) 中的 R^{111} 同義，較佳態樣亦相同。

【0166】 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。

【0167】 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，可以舉出使用雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷等態樣。

【0168】 作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式 (PAI-2) 所表示之重複單元、式 (PAI-1) 所表示之重複單元及式 (2)

所表示之重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上的態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，大於 90 莫耳%為特佳。上述合計含量的上限並沒有特別限定，除了末端的聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有的重複單元可以為式 (PAI-2) 所表示之重複單元、式 (PAI-1) 所表示之重複單元及式 (2) 所表示之重複單元中的任一種。

又，作為本發明中的聚醯胺醯亞胺前驅物的另一實施形態，可以舉出式 (PAI-2) 所表示之重複單元及式 (PAI-1) 所表示之重複單元的合計含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上之態樣。上述合計含量為 70 莫耳%以上為更佳，90 莫耳%以上為進一步較佳，大於 90 莫耳%為特佳。上述合計含量的上限並沒有特別限定，除了末端的聚醯胺醯亞胺前驅物中的所有的重複單元可以為式 (PAI-2) 所表示之重複單元或式 (PAI-1) 所表示之重複單元中的任一種。

【0169】 聚醯胺醯亞胺前驅物的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 2,000 ~ 500,000，更佳為 5,000 ~ 100,000，進一步較佳為 10,000 ~ 50,000。又，數量平均分子量 (M_n) 較佳為 800 ~ 250,000，更佳為 2,000 ~ 50,000，進一步較佳為 4,000 ~ 25,000。

聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯胺醯亞胺前驅物的分子量的分散度的上限值並沒有特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。又，樹脂組成物作為特定樹脂而包含複數種聚醯胺醯亞胺前驅物之情況下，至少一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 種樹脂而算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0170】 〔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之聚醯胺醯亞胺。

在本說明書中，鹼溶性聚醯胺醯亞胺為指相對於 100g 的 2.38 質量%四甲基銨水溶液在 23°C 下溶解 0.1g 以上之聚醯胺醯亞胺，從圖案形成性的觀點考慮，溶解 0.5g 以上之聚醯胺醯亞胺為較佳，溶解 1.0g 以上之聚醯胺醯亞胺為進一步較佳。上述溶解量的上限並沒有特別限定，100g 以下為較佳。

又，從所獲得之有機膜的膜強度及絕緣性的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺在主鏈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。

【0171】 -氟原子-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺具有氟原子為較佳。

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

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

【0172】 -乙烯性不飽和鍵-

從所獲得之有機膜的膜強度的觀點考慮，聚醯胺醯亞胺可以具有乙烯性不飽和鍵。

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

上述乙烯性不飽和鍵具有自由基聚合性為較佳。

乙烯性不飽和鍵包含於後述之式 (PAI-3) 所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之基團而包含於後述之式 (PAI-3) 所表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 為更佳。

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

【0173】 乙烯性不飽和鍵的量相對於聚醯胺醯亞胺的總質量為 $0.0001 \sim 0.1 \text{ mol/g}$ 為較佳， $0.001 \sim 0.05 \text{ mol/g}$ 為更佳。

【0174】 -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，可以舉出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於後述之式 (PAI-3) 所表示之重複單元中的 R^{111} 為較佳。

乙烯性不飽和鍵以外的聚合性基相對於聚醯胺醯亞胺的總質量之量，為 $0.05 \sim 10 \text{ mol/g}$ 為較佳， $0.1 \sim 5 \text{ mol/g}$ 為更佳。

【0175】 -極性轉換基-

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

【0176】 -酸值-

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

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

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

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

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

【0177】 -酚性羥基-

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

聚醯胺醯亞胺可以在主鏈末端中具有酚性羥基，亦可以在側鏈中具有酚性羥基。

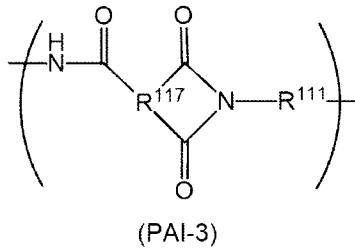
酚性羥基例如包含於後述之式（PAI-3）所表示之重複單元中的 R^{117} 或 R^{111} 為較佳。

酚性羥基相對於聚醯胺醯亞胺的總質量之量，為 0.1～30mol/g 為較佳，

1~20mol/g 為更佳。

【0178】 作為本發明中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，則並沒有特別限定，包含下述式 (PAI-3) 所表示之重複單元為較佳。

[化學式 27]



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

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

【0179】 又，為了提高樹脂組成物的保存穩定性，用單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑密封聚醯胺醯亞胺的主鏈末端為較佳。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。

【0180】 -醯亞胺化率 (閉環率) -

從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點考慮，聚醯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沒有特別限定，只要為 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來測量。

【0181】 聚醯胺醯亞胺可以全部都含有包含 1 種 R^{111} 或 R^{117} 之上述式 (PAI-3) 所表示之重複單元，亦可以含有包含 2 個以上的不同種類的 R^{131} 或 R^{132} 之上述式 (PAI-3) 所表示之重複單元。又，聚醯胺醯亞胺除了上述式 (PAI-3) 所表示之重複單元以外，亦可以包含其他種類的重複單元。作為其他種類的重複單元，可以舉出上述式 (PAI-1) 或式 (PAI-2) 所表示之重複單元等。

【0182】 聚醯胺醯亞胺例如能夠利用如下方法來合成，該方法係藉由公知的方法獲得聚醯胺醯亞胺前驅物，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並導入局部醯亞胺結構之方法、進而將經完全醯亞胺化之聚合物和其聚醯胺醯亞胺前驅物進行混合而導入局部醯亞胺結構之方法。

【0183】 聚醯胺醯亞胺的重量平均分子量 (M_w) 為 5,000~70,000 為較佳，8,000~50,000 為更佳，10,000~30,000 為進一步較佳。藉由將重量平均分子量設為 5,000 以上，能夠提高硬化後的膜的耐折性。為了獲得機械特性優異之有機膜，重量平均分子量為 20,000 以上為特佳。

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

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

又，樹脂組成物作為特定樹脂而包含複數種聚醯胺醯亞胺之情況下，至少一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 種樹脂而算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0184】〔聚醯亞胺前驅物等之製造方法〕

聚醯亞胺前驅物等例如能夠利用如下方法來獲得，該方法係在低溫中使四羧酸二酐與二胺反應之方法、在低溫中使四羧酸二酐與二胺反應而獲得聚醯胺酸，並且使用縮合劑或烷基化劑進行酯化之方法、藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，然後在二胺和縮合劑的存在下進行反應之方法、藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，然後使用鹵化劑將剩餘的二羧酸進行酸鹵化並使其與二胺反應之方法等。在上述製造方法中，藉由四羧酸二酐和醇而獲得二酯，然後使用鹵化劑將剩餘的二羧酸進行酸鹵化並使其與二胺反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如，可以舉出二環己基碳二亞胺、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，可以舉出 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二乙基縮醛、N,N-二烷基甲醯胺二烷基縮醛、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

作為上述鹵化劑，可以舉出亞硫醯氯、草醯氯、氯化磷醯等。

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

作為有機溶劑，能夠依據原料而適當規定，例示出吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘二甲醚）、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、丙酸乙酯、二甲

基乙醯胺、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、 γ -丁內酯等。

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，在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而適當規定，例示出三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烷基-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0185】 -封端劑-

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，為了進一步提高保存穩定性，將聚醯亞胺前驅物等樹脂末端殘留之羧酸酐、酸酐衍生物或胺基進行密封為較佳。在將殘留於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物進行密封時，作為封端劑，可以舉出單醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性之觀點考慮，使用單醇、酚類或單胺為更佳。作為單醇的較佳化合物，可以舉出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二烷醇、苯甲醇、2-苯乙醇、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，可以舉出苯酚、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，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基

苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、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，藉由使複數種封端劑進行反應，可以導入複數個不同的末端基。

又，在封端密封樹脂末端的胺基時，能夠使用具有能夠與胺基反應之官能基之化合物進行密封。對胺基的較佳的封端劑為羧酸酐、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。作為羧酸酐的較佳的化合物，可以舉出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、鄰苯二甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降莖烯-2,3-二羧酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳的化合物，可以舉出乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、新戊醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、肉桂醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂醯氯、苯甲醯氯等。

【0186】 -固體析出-

在聚醯亞胺前驅物等之製造方法中，可以包括使固體析出之步驟。具體而言，能夠依據需要濾出在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的不良溶劑中投入所獲得之聚合物成分，並且析出聚合物成分，使固體析出並乾燥，從而獲得聚醯亞胺前驅物等。為了提高純化度，可以重複進行將聚醯亞胺前驅物等進行再溶解、再沉澱析出、乾燥等操作。另外，可以包括使用離子交換樹脂來去除離子性雜質之步驟。

【0187】 [含量]

本發明的樹脂組成物中的特定樹脂的含量相對於從樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量

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，本發明的樹脂組成物中的樹脂的含量相對於從樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 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%以下為進而更進一步較佳。

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

【0188】 又，本發明的樹脂組成物包含至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以包含合計 2 種以上的特定樹脂和後述之其他樹脂，亦可以包含 2 種以上的特定樹脂，但包含 2 種以上的特定樹脂為較佳。

本發明的樹脂組成物包含 2 種以上的特定樹脂之情況下，例如，包含聚醯亞胺前驅物亦即源自二酐之結構（上述式（2）所示之 R^{115} ）不同的 2 種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0189】 <其他樹脂>

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

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

例如，藉由進一步加入（甲基）丙烯酸樹脂，可獲得塗佈性優異之樹

脂組成物，又，可獲得耐溶劑性優異之圖案（硬化物）。

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

【0190】 本發明的樹脂組成物包含其他樹脂之情況下，其他樹脂的含量相對於從樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 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。

又，本發明的樹脂組成物中的其他樹脂的含量相對於從樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 80 質量%以下為較佳，75 質量%以下為更佳，70 質量%以下為進一步較佳，60 質量%以下為進一步較佳，50 質量%以下為更進一步較佳。

又，作為本發明的樹脂組成物的較佳的一態樣，亦能夠設為其他樹脂的含量為低含量的態樣。又，上述態樣中的其他樹脂的含量相對於從樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳，5 質量%以下為進一步較佳，1 質量%以下為更進一步較佳。上述含量的下限並沒有特別限定，只要為 0 質量%以上即可。

本發明的樹脂組成物可以僅包含 1 種其他樹脂，亦可以包含 2 種以上。包含 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍為較佳。

【0191】 <介電常數調整用化合物>

又，本發明的樹脂組成物包含介電常數調整用化合物亦較佳。

依據這種態樣，能夠降低從本發明的樹脂組成物中獲得之硬化物的相對介電係數。

作為介電常數調整用化合物，可以舉出包含芳香族多環結構之化合物、具有氟原子之化合物或包含矽氧烷基之化合物等。

作為包含芳香族多環結構之化合物，可以舉出萸骨架、聚伸苯基骨架等包含芳香族多環結構之化合物等。

作為具有氟原子之化合物，可以舉出 4,4'-二胺基-2,2'-雙（三氟甲基）聯苯、4,4'-（六氟異丙基）二鄰苯二甲酸酐等。

作為具有矽氧烷基之化合物，可以舉出源自二甲基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷、二苯基矽氧烷等包含矽氧烷基之化合物等。

介電常數調整用化合物為具有在由其本身形成膜時的相對介電係數低於 3.0 的相對介電係數者為較佳，2.8 以下為更佳，2.6 以下為進一步較佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，只要為 0 以上即可。

由上述化合物形成膜時的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，只要為 0 以上即可。

在該等之中，本發明的樹脂組成物含有包含聚合性基及芳香族多環結構之化合物為較佳，包含具有聚合性基及萸骨架之化合物為更佳。

在此，上述化合物的相對介電係數低於樹脂組成物中所包含之特定樹脂的相對介電係數為較佳。

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

【0192】 作為具有芳香族基之化合物中的芳香族基，可以為單環，亦可以為多環，但多環為較佳，縮合環為更佳。

作為芳香族多環結構，可以舉出聯苯結構、三聯苯結構等聚苯結構、萘環結構、菲環結構、蔥環結構、嵌二萘環結構、蒽環結構、芴環結構等，但並不限定於此。

【0193】 <聚合性化合物>

本發明的樹脂組成物包含聚合性化合物為較佳。

作為聚合性化合物，可以舉出自由基交聯劑或其他交聯劑。

【0194】 [自由基交聯劑]

本發明的樹脂組成物包含自由基交聯劑為較佳。

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

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

【0195】 自由基交聯劑為具有 1 個以上乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，但具有 2 個以上乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳。自由基交聯劑亦可以具有 3 個以上乙烯性不飽和鍵。

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

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

【0196】 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。

【0197】 作為自由基交聯劑的具體例，可以舉出不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、鄰苯二甲酸等）或其酯類、醯胺類，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類。又，還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，亦可以較佳地使用具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的加成反應物、以及具有鹵代基（halogeno group）或甲苯磺醯氧基（tosyloxy group）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。又，作為另一例，亦能夠使用代替上述不飽和羧酸而替換為不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯苯衍生物、乙烯醚、烯丙醚等之化合物群組。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，

該等內容被編入到本說明書中。

【0198】 又，自由基交聯劑係在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物亦較佳。作為在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物，可以舉出國際公開第 2021/112189 號公報的 0203 段中記載之化合物等。該內容被編入到本說明書中。

【0199】 作為除了上述以外的較佳的自由基交聯劑，可以舉出國際公開第 2021/112189 號公報的 0204~0208 段中記載之自由基聚合性化合物等。該內容被編入到本說明書中。

【0200】 作為自由基交聯劑，二新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-330（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造））、二新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品為 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（作為市售品為 KAYARAD D-310（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造））、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD DPHA；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、A-DPH（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）及該等的（甲基）丙烯酸基經由乙二醇殘基或丙二醇殘基鍵結之結構為較佳。亦能夠使用該等寡聚物類型。

【0201】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可以舉出 Sartomer Company, Inc.製造之作為具有 4 個乙烯氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯之 SR-494、作為具有 4 個乙烯氧基鏈之 2 官能甲基丙烯酸酯的 Sartomer Company, Inc.製造之 SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造之作為具有 6 個烯氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有 3 個異丁烯氧基鏈之 3

官能丙烯酸酯的 TPA-330、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140 (Nippon Paper Industries Co.,Ltd.製造)、NK Ester M-40G、NK Ester 4G、NK Ester M-9300、NK Ester A-9300、UA-7200 (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 Kyoisha chemical Co.,Ltd.製造)、BLEMMER PME400 (NOF CORPORATION 製造) 等。

【0202】 作為自由基交聯劑，如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 號公報中所記載之胺基甲酸酯丙烯酸酯類、或日本特公昭 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 號公報中所記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物類亦較佳。進而，作為自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 01-105238 號公報中所記載之在分子內具有胺基結構或硫化物結構之化合物。

【0203】 自由基交聯劑亦可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯劑。具有酸基之自由基交聯劑為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑為更佳。特佳為，在使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物為新戊四醇或二新戊四醇的化合物。作為市售品，例如，作為 TOAGOSEI CO.LTD.製多元酸改質丙烯酸類寡聚物，可以舉出

M-510、M-520 等。

【0204】 具有酸基之自由基交聯劑的較佳酸值為 0.1~300mgKOH/g，特佳為 1~100mgKOH/g。若自由基交聯劑的酸值在上述範圍內，則製造上的操作性優異，進而，顯影性優異。又，聚合性良好。上述酸值依據 JIS K 0070：1992 的記載進行測量。

【0205】 從圖案的解析性和膜的伸縮性的觀點考慮，樹脂組成物使用 2 官能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、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6 己二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO (環氧乙烷) 加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO (環氧丙烷) 加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO 加成物二甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異氰脲酸 EO 改質二丙烯酸酯、異氰脲酸改質二甲基丙烯酸酯、以及具有胺甲酸乙酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺甲酸乙酯鍵之 2 官能的甲基丙烯酸酯。該等依據需要能夠混合使用 2 種以上。

另外，例如 PEG200 二丙烯酸酯為指聚乙二醇二丙烯酸酯且聚乙二醇鏈的式量為 200 左右者。

在本發明的樹脂組成物中，從抑制伴隨圖案（硬化物）的彈性模數控制之翹曲之觀點考慮，能夠較佳地使用單官能自由基交聯劑作為自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可以較佳地使用（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）丙烯酸縮水甘油酯、聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇單（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸衍生物、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺等 N-乙基化合物類、烯丙基縮水甘油醚等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物亦較佳。

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

【0206】 在含有自由基交聯劑之情況下，其含量相對於從本發明的樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為大於 0 質量% 且 60 質量% 以下為較佳。下限為 5 質量% 以上為更佳。上限為 50 質量% 以下為更佳，30 質量% 以下為進一步較佳。

【0207】 自由基交聯劑可以單獨使用 1 種，但亦可以混合使用 2 種以上。同時使用 2 種以上時，其合計量成為上述範圍為較佳。

【0208】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物包含與上述自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

在本發明中，其他交聯劑係指上述自由基交聯劑以外的交聯劑，在分

子內具有複數個藉由上述光酸產生劑或光鹼產生劑的感光而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產物之間形成共價鍵之反應之基團之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用而促進在與組成物中的其他化合物或其反應產物之間形成共價鍵之反應之基團之化合物為更佳。

上述酸或鹼為在曝光步驟中由光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基之群組中的至少一種基團之化合物為較佳，具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基之群組中的至少一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，例如可以舉出具有使甲醛或甲醛和醇與三聚氰胺、甘脲、脲、伸烷基脲、苯并胍胺等含有胺基之化合物進行反應而用醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基或烷氧基甲基取代了上述胺基的氫原子之結構之化合物。該等化合物之製造方法並沒有特別限定，只要為具有與藉由上述方法製造的化合物相同結構之化合物即可。又，亦可以為該等化合物的羥甲基彼此自縮合而成之寡聚物。

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

在該等之中，本發明的樹脂組成物包含選自包括脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中的至少一種化合物為較佳，包含選自包括後述之甘脲

系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑之群組中的至少一種化合物為更佳。

〔0209〕 作為本發明中的含有烷氧基甲基及鹼氧基甲基中的至少一個之化合物，作為結構例能夠舉出烷氧基甲基或鹼氧基甲基在芳香族基或下述脈絡結構的氮原子上或三唑上直接取代之化合物。

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

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

上述化合物的分子量較佳為 1500 以下，180~1200 為更佳。

〔0210〕 [化學式 28]



〔0211〕 R_{100} 表示烷基或鹼基。

R_{101} 及 R_{102} 分別獨立地表示一價的有機基團，可以相互鍵結而形成環。

〔0212〕 作為烷氧基甲基或鹼氧基甲基直接被芳香族基取代之化合物，例如能夠舉出如下述通式那樣的化合物。

〔0213〕 [化學式 29]



〔0214〕 式中，X 表示單鍵或 2 價的有機基團，每個 R_{101} 分別獨立地表示烷基或鹼基， R_{103} 表示氮原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基或羧基的

作用而分解並生成鹼溶性基之基團（例如，藉由酸的作用而脫離之基團、 $-\text{C}(\text{R}^4)_2\text{COOR}^5$ 所表示之基團（ R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~4 的烷基， R^5 表示藉由酸的作用而脫離之基團。))。

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。

關於藉由酸的作用而分解並產生鹼溶性基之基團、藉由酸的作用而脫離之基團、 $-\text{C}(\text{R}^4)_2\text{COOR}^5$ 所表示之基團中的 R^5 ，例如能夠舉出 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})(\text{OR}_{39})$ 等。

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

作為上述烷基，碳數 1~10 的烷基為較佳，碳數 1~5 的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一種。

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 的芳烷基為更佳。

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。

又，該等基團可以在可獲得本發明的效果之範圍內進一步具有公知的

取代基。

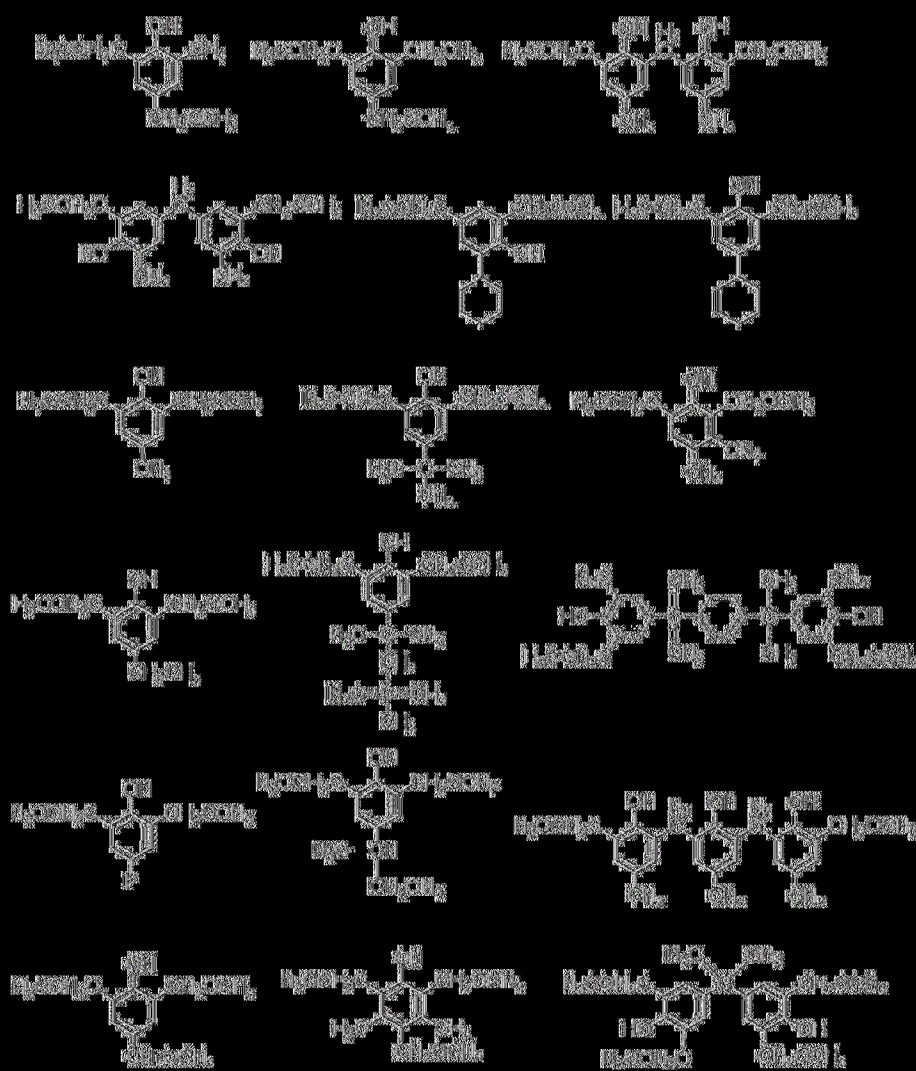
【0215】 R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0216】 作為藉由酸的作用而分解並產生鹼溶性基之基團或藉由酸的作用而脫離之基團，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。

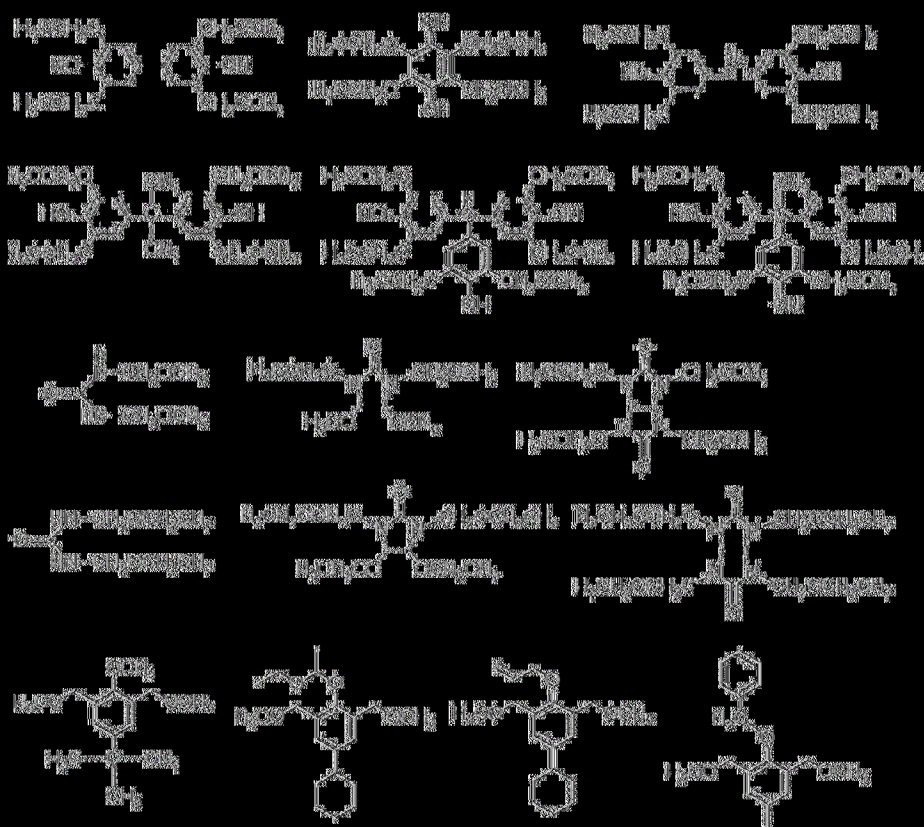
【0217】 又，作為具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基之群組中的至少一種基團之化合物，具有選自包括脲鍵及胺基甲酸酯鍵之群組中的至少一者的基團之化合物亦較佳。上述化合物的較佳態樣除了聚合性基不是自由基聚合性基而是選自包括醯氧基甲基、羥甲基、羥乙基及烷氧基甲基之群組中的至少一種基團以外，與上述交聯劑 U 的較佳態樣相同。

【0218】 作為具有選自包括醯氧基甲基、羥甲基及羥乙基之群組中的至少一種基團之化合物，能夠具體舉出以下結構。具有醯氧基甲基之化合物能夠舉出將下述化合物的烷氧基甲基變更為醯氧基甲基之化合物。作為在分子內具有烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物，能夠舉出如以下那樣的化合物，但並不限定於該等。

【0219】 [化學式 30]



[(0220)] [化學式 31]



[(0221)] [化學式 32]



[(0222)] 含有烷氧基甲基及鹼氧基甲基中的至少一個之化合物可以使用市售者，亦可以使用藉由公知的方法合成者。

在耐熱性的觀點上，烷氧基甲基或鹼氧基甲基在芳香環或三嗪環上直接取代之化合物為較佳。

[(0223)] 作為三聚氰胺系交聯劑的具體例，可以舉出六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺等。

[(0224)] 作為脲系交聯劑的具體例，例如可以舉出二噻經甲基化脲、三噻經甲基化脲、三噻經甲基化脲、四噻經甲基化脲、單甲氧基甲基化脲、二甲氧基甲基化脲、三甲氧基甲基化脲、四甲氧基甲基化脲、

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

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

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

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

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

【0225】 作為苯并胍胺系交聯劑的具體例，例如可以舉出單羥甲基化苯并胍胺、二羥甲基化苯并胍胺、三羥甲基化苯并胍胺、四羥甲基化苯并胍胺、單甲氧基甲基化苯并胍胺、二甲氧基甲基化苯并胍胺、三甲氧基甲基化苯并胍胺、四甲氧基甲基化苯并胍胺、單乙氧基甲基化苯并胍胺、二乙氧基甲基化苯并胍胺、三乙氧基甲基化苯并胍胺、四乙氧基甲基化苯并胍胺、單丙氧基甲基化苯并胍胺、二丙氧基甲基化苯并胍胺、三丙氧基甲

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

【0226】 此外，作為具有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少一種基團之化合物，亦可以較佳地使用在芳香環（較佳為苯環）上直接鍵結有選自包括羥甲基及烷氧基甲基之群組中的至少一種基團之化合物。

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

【0227】 作為其他交聯劑，亦可以使用市售品，作為較佳的市售品，可以舉出 46DMOC、46DMOEP（以上為 ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）、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)、NIKARAC(註冊商標,以下相同)MX-290、NIKARAC MX-280、NIKARAC MX-270、NIKARAC MX-279、NIKARAC MW-100LM、NIKARAC MX-750LM(以上為 Sanwa Chemical Co.,Ltd.製造)等。

【0228】 又,本發明的樹脂組成物包含選自包括環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并吡啶化合物之群組中的至少一種化合物作為其他交聯劑亦較佳。

【0229】 -環氧化合物(具有環氧基之化合物)-

作為環氧化合物,在 1 個分子中具有 2 個以上的環氧基之化合物為較佳。環氧基在 200°C以下進行交聯反應,且不產生源自交聯之脫水反應,因此不易產生膜收縮。因此,含有環氧化合物對於本發明的樹脂組成物的低溫硬化及翹曲的抑制是有效的。

【0230】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此,彈性模數進一步下降,並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基表示環氧乙烷的重複單元數為 2 以上者,重複單元數為 2~15 為較佳。

【0231】 作為環氧化合物的例子,能夠舉出雙酚 A 型環氧樹脂;雙酚 F 型環氧樹脂;丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、六亞甲基二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇型環氧樹脂;聚丙二醇二縮水甘油醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂;聚甲基(縮水甘油氧

基丙基) 矽氧烷等含有環氧基之矽酮等，但並不限定於該等。具體而言，可以舉出 EPICLON (註冊商標) 850-S、EPICLON (註冊商標) HP-4032、EPICLON (註冊商標) HP-7200、EPICLON (註冊商標) HP-820、EPICLON (註冊商標) HP-4700、EPICLON (註冊商標) HP-4770、EPICLON (註冊商標) EXA-830LVP、EPICLON (註冊商標) EXA-8183、EPICLON (註冊商標) EXA-8169、EPICLON (註冊商標) N-660、EPICLON (註冊商標) N-665-EXP-S、EPICLON (註冊商標) N-740 (以上為產品名稱，DIC Corporation 製造)、Rika Resin (註冊商標) BEO-20E、Rika Resin (註冊商標) BEO-60E、Rika Resin (註冊商標) HBE-100、Rika Resin (註冊商標) DME-100、Rika Resin (註冊商標) L-200 (產品名稱，New Japan Chemical Co.,Ltd.製造)、EP-4003S、EP-4000S、EP-4088S、EP-3950S (以上為產品名稱，ADEKA CORPORATION 製造)、CELLOXIDE (註冊商標) 2021P、CELLOXIDE(註冊商標)2081、CELLOXIDE(註冊商標)2000、EHPE3150、EPOLEAD (註冊商標) GT401、EPOLEAD (註冊商標) PB4700、EPOLEAD (註冊商標) PB3600(以上為產品名稱，Daicel Corporation 製造)、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 (以上為產品名稱，Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造) 等。又，亦可以較佳地使用以下化合物。

【0232】 [化學式 33]



[(0233)] 式中，n 為 1~5 的整數，m 為 1~20 的整數。

[(0234)] 在上述結構中，從兼顧提高耐熱性和伸長率之觀點考慮，n 為 1~2，且 m 為 3~7 為較佳。

[(0235)] 氧雜環丁烷化合物（具有氧雜環丁基之化合物）。

作為氧雜環丁烷化合物，能夠舉出在一分子中只有 2 個以上的氧雜環丁烷環之化合物、3-乙基-3-經甲氧雜環丁烷、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基苯、3-乙基-3-(2-乙基[1,1-基]甲基)氧雜環丁烷、1,4-苯二羧酸-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]醞等。作為具體例，能夠較佳地使用 TOAGOSHI CO.,LTD.製造之 ARON OXETANE 系列（例如，OXET-121、OXET-221），該等可以單獨使用或者混合 2 種以上。

[(0236)] 苯并噁吩化合物（具有苯并噁吩基之化合物）。

苯并呔啶化合物由於由開環加成反應引起之交聯反應而在硬化時不產生脫氣，且進一步減少熱收縮而抑制產生翹曲，因此為較佳。

【0237】 作為苯并呔啶化合物的較佳例，可以舉出 P-d 型苯并呔啶、F-a 型苯并呔啶(以上為產品名稱，SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION 製造)、多羥基苯乙烯樹脂的苯并呔啶加成物、苯酚酚醛清漆型二氫苯并呔啶化合物。該等可以單獨使用，或者可以混合 2 種以上。

【0238】 其他交聯劑的含量相對於從本發明的樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.1~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳，0.5~15 質量%為進一步較佳，1.0~10 質量%為特佳。其他交聯劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上其他交聯劑時，其合計在上述範圍內為較佳。

【0239】 <光敏劑>

本發明的樹脂組成物包含光敏劑。作為光敏劑，可以舉出光聚合起始劑、光酸產生劑等，但包含光聚合起始劑為較佳，包含光自由基聚合起始劑為更佳。

【0240】 [聚合起始劑]

本發明的樹脂組成物包含能夠藉由光及/或熱而引發聚合之聚合起始劑為較佳。尤其包含光聚合起始劑為較佳。

光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑並沒有特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當地選擇。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，可以為與經光激發之敏化劑產生一些作用並生成活性自由基之

活性劑。

【0241】 光自由基聚合起始劑含有至少一種在波長約 240~800nm (較佳為 330~500nm) 的範圍內具有至少約 $50\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的莫耳吸光係數之化合物為較佳。化合物的莫耳吸光係數能夠使用公知的方法進行測量。例如,藉由紫外可見分光光度計(Varian 公司製造 Cary-5 spectrophotometer), 並使用乙酸乙酯溶劑而於 0.01g/L 的濃度下進行測量為較佳。

【0242】 作為光自由基聚合起始劑,能夠任意地使用公知的化合物。例如,可以舉出鹵化烴衍生物(例如,具有三吡啶骨架之化合物、具有嘔二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等)、醯基氧化磷等醯基磷化合物、六芳基聯咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化物、酮化合物、芳香族鎊鹽、酮脲醚、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,該內容編入本說明書中。又,可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065~0111 段、日本專利第 6301489 號公報中所記載之化合物、MATERIAL STAGE 37~60p, vol.19, No.3, 2019 中所記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中所記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中所記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中所記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中所記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中所記載之過氧化物系起始劑,該等內容亦被編入到本說明書中。

【0243】 作為酮化合物，例如，可以例示出日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，該內容編入本說明書中。在市售品中，亦可以較佳地使用 KAYACURE DETX-S (Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造)。

【0244】 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磷化合物。更具體而言，例如能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中所記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中所記載之醯基氧化磷系起始劑，該內容被編入到本說明書中。

【0245】 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(產品名稱:均為 BASF 公司製造)。

【0246】 作為 α -胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG (以上為 IGM Resins B.V.公司製造)、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379(產品名稱:均為 BASF 公司製造)。

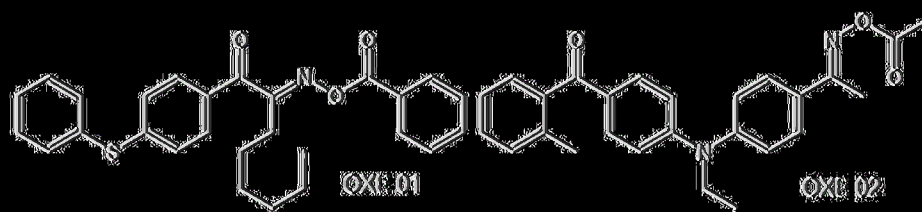
【0247】 作為胺基苯乙酮系起始劑、醯基磷氧化物系起始劑、茂金屬化合物，例如，亦能夠較佳地使用國際公開第 2021/112189 號的 0161~0163 段中記載之化合物。該內容被編入到本說明書中。

【0248】 作為光自由基聚合起始劑，可以更佳地舉出脞化合物。藉由使用脞化合物，能夠進一步有效地提高曝光寬容度。脞化合物中，曝光寬容度(曝光餘量)較廣，且還作為光硬化促進劑而發揮功能，因此特佳。

【0249】 作為脞化化合物的具體例，可以舉出日本特開 2001-233842 號公報中所記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載之化合物、J.C.S.Perkin II (1979 年，第 1653-1660 頁) 中所記載之化合物、J.C.S.Perkin II (1979 年，第 156-162 頁) 中所記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995 年，第 202-232 頁) 中所記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中所記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中所記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中所記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中所記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中所記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中所記載之化合物、日本特開 2017-198865 號公報中所記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025~0038 段中所記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中所記載之化合物等，該內容被編入到本說明書中。

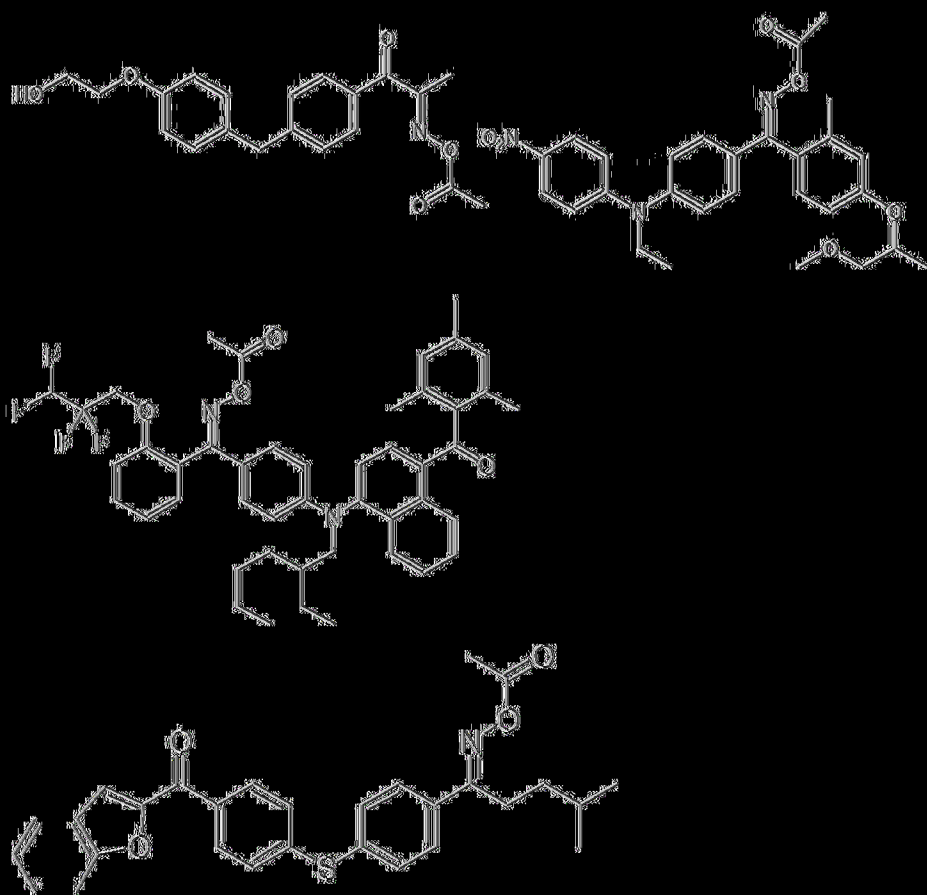
【0250】 作為較佳的脞化合物，例如，可以舉出下述結構的化合物或 3-(苯甲醯氧基 (亞胺基)) 丁烷-2-酮、3-(乙醯氧基 (亞胺基)) 丁烷-2-酮、3-(丙醯氧基 (亞胺基)) 丁烷-2-酮、2-(乙醯氧基 (亞胺基)) 戊烷-3-酮、2-(乙醯氧基 (亞胺基)) -1-苯基丙烷-1-酮、2-(苯甲醯氧基 (亞胺基)) -1-苯基丙烷-1-酮、3-((4-甲苄磺醯氧基) 亞胺基) 丁烷-2-酮及 2-(乙氧基羰氧基 (亞胺基)) -1-苯基丙烷-1-酮等。在樹脂組成物中，尤其使用脞化合物 (脞系的光自由基聚合起始劑) 作為光自由基聚合起始劑為較佳。脞系的光自由基聚合起始劑在分子內具有 $>C=N-O-C(=O)-$ 的連接基。

【0251】 [化學式 34]



〔0252〕 在市售品中，亦可以較佳地使用 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為 BASF 公司製造）、Adeka Optomer N-1919（ADEKA CORPORATION 製造，日本特開 2012-014052 號公報中所記載之光自由基聚合起始劑 2）。又，亦能夠使用 TER-PBG-304、TER-PBG-305（Changzhou Irony New Electronic Materials CO.,LTD.製造）、ADEKA ARKIS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKIS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）。又，能夠使用 DIF-091（DAIICHI CHEMIX Co.,Ltd.製造）、SpeedCure PDO（SARL'OMER ARKEMA 製造）。又，亦能夠使用下述結構的衍生物。

〔化學式 35〕



〔0253〕 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 段中記載之具有菲環之肟化合物、具有咪唑環中的至少一個苯環成為萘環之骨架之肟化合物、具有氮原子之肟化合物。該等內容被編入到本說明書中。

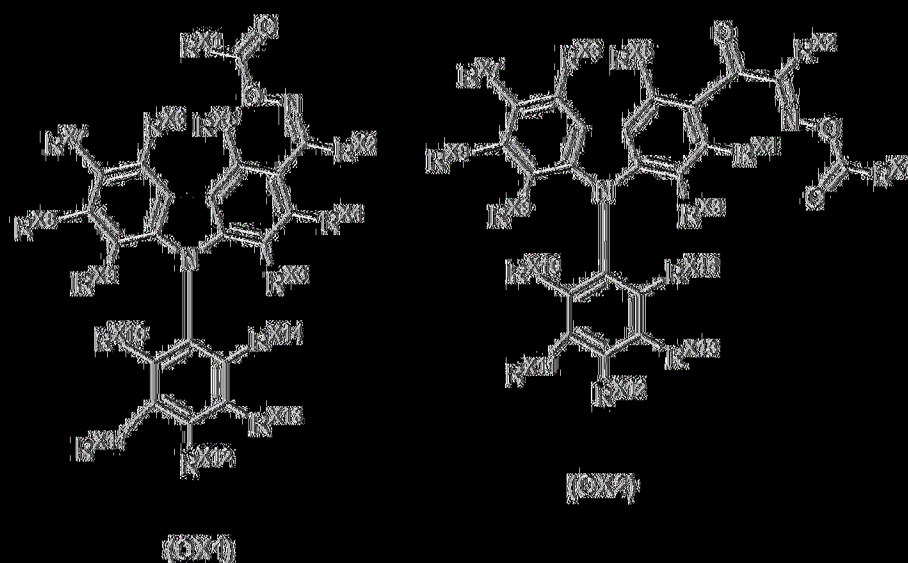
〔0254〕 又，作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有國際公開第 2021/020359 號的 0208~0210 段中記載之具有硝基之肟化合物、具有苯并咪唑骨架之肟化合物、具有鹼基之取代基鍵結於咪唑骨架之肟化合物。該等內容被編入到本說明書中。

〔0255〕 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有向芳香族環中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，可以舉出醯基、硝基、三

氫甲基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、氫基，較佳為醯基及硝基，出於容易形成耐光性優異之膜之原因，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、氫基、硝基、羧基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基硫基、芳基硫基、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、烷基硫基、芳基硫基或胺基為更佳，烷氧基、烷基硫基或胺基為進一步較佳。

〔0256〕 此化合物 OX 為選自式(OX1)所表示之化合物及式(OX2)所表示之化合物中的至少一種為較佳，式(OX2)所表示之化合物為更佳。

〔化學式 36〕



式中， R^{X1} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基硫基、芳基硫基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯基、醯氧基、胺基、亞磷醯基 (phosphinoyl group)、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

基氫硫基、芳基氫硫基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、醯氧基或胺基，

$R^{X3} \sim R^{X14}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

其中， $R^{X10} \sim R^{X14}$ 中的至少一個為拉電子基團。

【0257】 上述式中， R^{X12} 為拉電子基團，且 R^{X10} 、 R^{X11} 、 R^{X13} 、 R^{X14} 為氫原子為較佳。

【0258】 作為肟化合物 OX 的具體例，可以舉出日本專利第 4600600 號公報的 0083~0105 段中所記載之化合物，該內容被編入到本說明書中。

【0259】 作為最佳之肟化合物，可以舉出日本特開 2007-269779 號公報所示之具有特定取代基之肟化合物或日本特開 2009-191061 號公報所示之具有硫代芳基之肟化合物等，該內容被編入到本說明書中。

【0260】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑為選自包括三鹵甲基三吡啶化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎘鹽化合物、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-本-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物之群組中的化合物為較佳。

【0261】 進一步較佳之光自由基聚合起始劑為三鹵甲基三吡啶化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎘鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自包括三鹵甲基三吡啶化合物、 α -胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、二苯甲酮化合物之群組中的至少一種化合物為進一步較

佳，使用茂金屬化合物或胍化合物為更進一步較佳。

【0262】 又，作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0175～0179 段中記載之化合物。該內容被編入到本說明書中。

【0263】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048～0055 段中所記載之化合物，該內容被編入到本說明書中。

【0264】 作為光自由基聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用這樣的光自由基聚合起始劑，由於光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可獲得良好的靈敏度。又，使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性下降而在溶劑等中之溶解性獲得提高，因此難以經時析出，從而能夠提高樹脂組成物的經時穩定性。作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可以舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中所記載之胍化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中所記載之化合物 (E) 及化合物 (G)、國際公開第 2016/034963 號中所記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中所記載之胍酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中所記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中所記載之光聚合起始劑 (A)、日本專利第 6469669 號公報中所記載之胍酯光起始劑等，該內容被編入到本說明書中。

【0265】 包含光聚合起始劑之情況下，其含量相對於從本發明的樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%，進而更進一步較佳為 1.0~10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上光聚合起始劑時，其合計量在上述範圍內為較佳。

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

【0266】 [敏化劑]

樹脂組成物可以包含敏化劑。敏化劑吸收特定的光化射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態之敏化劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸而產生電子轉移、能量轉移、發熱等作用。藉此，熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑發生化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

作為能夠使用之敏化劑，能夠使用二苯甲酮系、米其勒酮系、香豆素系、吡啶偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蔥醌系、蔥系、蔥吡啶酮 (anthrapyridone) 系、亞苄基 (benzylidene) 系、氧雜菁 (oxonol) 系、吡啶并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吡系、吡咯并吡啶次甲基偶氮系、吡啶系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系等的化合物。

作為敏化劑，例如可以舉出米其勒酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苄基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查

耳酮、4,4'-雙(二乙胺基)查耳酮、對二甲基胺基苯亞烯丙基(cinnamylidene)二氫茛酮、對二甲基胺基亞苄基二氫茛酮、2-(對二甲基胺基苯基亞聯苯基)-苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基亞乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基亞乙烯基)異萘并噻唑、1,3-雙(4'-二甲基胺基亞苄基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙胺基亞苄基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素(7-(二乙胺基)香豆素-3-羧酸乙酯)、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-嗎啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙炔基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(對二甲基胺基苯甲醯基)苯乙炔、二苯基乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。

又，亦可以使用其他敏化色素。

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

【0267】 樹脂組成物包含敏化劑之情況下，敏化劑的含量相對於從樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為、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。敏化劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

【0268】〔鏈轉移劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在《高分子詞典》第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science, Japan）編，2005年）683-684頁中被定義。作為鏈轉移劑，例如可以使用在分子內具有-S-S-、-SO₂-S-、-N-O-、SH、PH、SiH及GeH之化合物群組、RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成斷裂鏈轉移聚合）聚合中所使用之具有硫代羰基硫基之二硫代苯甲酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代胺基甲酸酯、黃原酸酯化合物等。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基，或者經氧化之後，藉由去質子而可生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0269】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第2015/199219號的0152～0153段中所記載之化合物，該內容被編入到本說明書中。

【0270】 本發明的樹脂組成物具有鏈轉移劑之情況下，鏈轉移劑的含量相對於從本發明的樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量100質量份為0.01～20質量份為較佳，0.1～10質量份為更佳，0.5～5質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以為僅1種，亦可以為2種以上。鏈轉移劑為2種以上時，其合計在上述範圍為較佳。

【0271】〔光酸產生劑〕

本發明的樹脂組成物包含光酸產生劑為較佳。

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

光，更佳為 330nm~420nm 的光。當單獨使用光酸產生劑或與敏化劑併用時，為能夠感光而產生酸之光酸產生劑為較佳。

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

【0272】 作為用於本發明的樹脂組成物中之光酸產生劑，例如可以舉出醯二疊氮化合物、胍磺酸鹽化合物、有機鹵化化合物、有機硼酸鹽化合物、二碲化合物、銻鹽化合物等。

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

【0273】 作為醯二疊氮化合物，可以舉出醯二疊氮的磺酸以酯鍵結於 1 價或多價的羥基化合物者、醯二疊氮的磺酸以磺醯胺鍵結於 1 價或多價的胺基化合物者、醯二疊氮的磺酸以酯鍵結及/或以磺醯胺鍵結於多羥基多胺基化合物者等。該等多羥基化合物、多胺基化合物、多羥基多胺基化合物的所有官能基可以不被醯二疊氮取代，但以平均計官能基整體的 40 莫耳% 以上被醯二疊氮取代為較佳。藉由含有這種醯二疊氮化合物，能夠獲得對作為通常的紫外線之水銀燈的 i 射線（波長 365nm）、h 射線（波長 405nm）、g 射線（波長 436nm）感光之樹脂組成物。

【0274】 作為羥基化合物，具體而言，能夠舉出苯酚、三羥基二苯甲酮、4-甲氧基苯酚、異丙醇、辛醇、三級丁醇、環己醇、萘酚、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、

BisP-OCHP、亞甲基三-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羥甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（以上為產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製造）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上為產品名稱，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）、2,6-二甲氧基甲基-4-三級丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚、萘酚、四羥基二苯甲酮、沒食子酸甲酯、雙酚 A、雙酚 E、亞甲基雙酚、BisP-AP（產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd. 製造）、酚醛清漆樹脂等，但並不限定於該等。

【0275】 作為胺基化合物，具體而言，能夠舉出苯胺、甲基苯胺、二乙胺、丁胺、1,4-伸苯基二胺、1,3-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯硫醚等，但並不限定於該等。

【0276】 又，作為多羥基多胺基化合物，具體而言，能夠舉出 2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、3,3'-二羥基聯苯胺等，但並不限定於該等。

【0277】 在該等之中，作為醌二疊氮化合物，包含酚化合物及與 4-萘醌二疊氮磺醯基的酯為較佳。藉此，能夠獲得對 i 射線曝光之更高的靈敏度和更高的解析度。

〔0278〕 用於本發明的樹脂組成物中之醯二胺化合物的含量相對於樹脂 100 質量份，為 1~50 質量份為較佳，10~40 質量份為更佳。藉由將醯二胺化合物的含量設在該範圍內，可獲得曝光部與未曝光部的對比度，從而能夠實現更高的靈敏度化。另外，依據需要可以添加敏化劑等。

〔0279〕 光酸產生劑為包含肱磺酸鹽基之化合物(以下，亦簡稱爲“肱磺酸鹽化合物”)為較佳。

肱磺酸鹽化合物只要具有肱磺酸鹽基，則沒有特別限制，但下述式(OS-1)、後述之式(OS-103)、式(OS-104)或式(OS-105)所表示之肱磺酸鹽化合物為較佳。

〔0280〕 [化學式 37]



〔0281〕 式(OS-1)中， X^3 表示烷基、烷氧基或鹵素原子。在存在複數個 X^3 之情況下，可以各自相同，亦可以不同。上述 X^3 中的烷基及烷氧基可以具有取代基。作為上述 X^3 中的烷基，碳數1~4的直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳。作為上述 X^3 中的烷氧基，碳數1~4的直鏈狀或支鏈狀烷氧基為較佳。作為上述 X^3 中的鹵素原子，氟原子或氯原子為較佳。

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

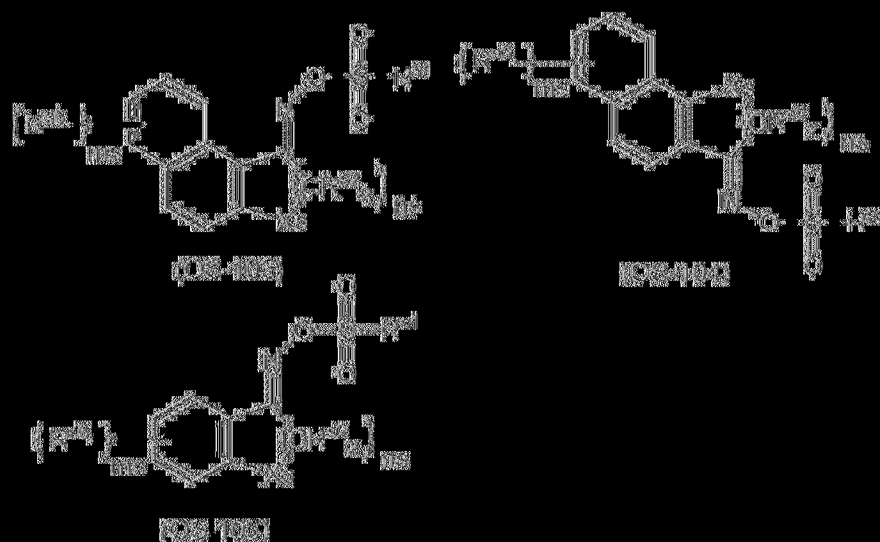
式(OS-1)中， R^{34} 表示烷基或芳基，碳數1~10的烷基、碳數1~10的烷氧基、碳數1~5的鹵化烷基、碳數1~5的鹵化烷氧基、可以被W取代之苯基、可以被W取代之萘基或可以被W取代之蔥基為較佳。W表示

鹵素原子、氬基、硝基、碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 1~5 的鹵化烷基或碳數 1~5 的鹵化烷氧基、碳數 6~20 的芳基、碳數 6~20 的鹵化芳基。

[(0282)] 式 (OS-1) 中, m_3 為 3、 X^3 為甲基、 X^3 的取代位置為鄰位、 R^{34} 為碳數 1~10 的直鏈狀烷基、1,1-二甲基-2-羧代降埃基甲基或對甲苯基的化合物為特佳。

[(0283)] 作為式 (OS-1) 所表示之膦酸鹽化合物的具體例, 可以例示出日本特開 2011-209692 號公報的 0064~0068 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0158~0167 段中所記載之以下的化合物, 該等內容被編入到本說明書中。

[(0284)] [化學式 38]



[(0285)] 式 (OS-103)~式 (OS-105) 中, R^{s1} 表示烷基、芳基或雜芳基, 有時存在複數個之 R^{s2} 分別獨立地表示鹵素原子、烷基、芳基或鹵素原子, 有時存在複數個之 R^{s6} 分別獨立地表示鹵素原子、烷基、烷氧基、磺酸基、胺基磺酸基或烷氧基磺酸基, X_s 表示 O 或 S, m_s 表示 1 或 2, m_{ms} 表示

0~6 的整數。

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

【0286】 式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中, R^{s2} 為氫原子、烷基 (碳數 1~12 為較佳) 或芳基 (碳數 6~30 為較佳) 為較佳, 氫原子或烷基為更佳。有時在化合物中存在 2 個以上之 R^{s2} 中 1 個或 2 個為烷基、芳基或鹵素原子為較佳, 1 個為烷基、芳基或鹵素原子為更佳, 1 個為烷基且剩餘部分為氫原子為特佳。 R^{s2} 所表示之烷基或芳基可以在可獲得本發明的效果之範圍內具有公知的取代基。

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

【0287】 式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中, n_s 表示 1 或 2, X_s 為 O 之情況下, n_s 為 1 為較佳, 又, X_s 為 S 之情況下, n_s 為 2 為較佳。

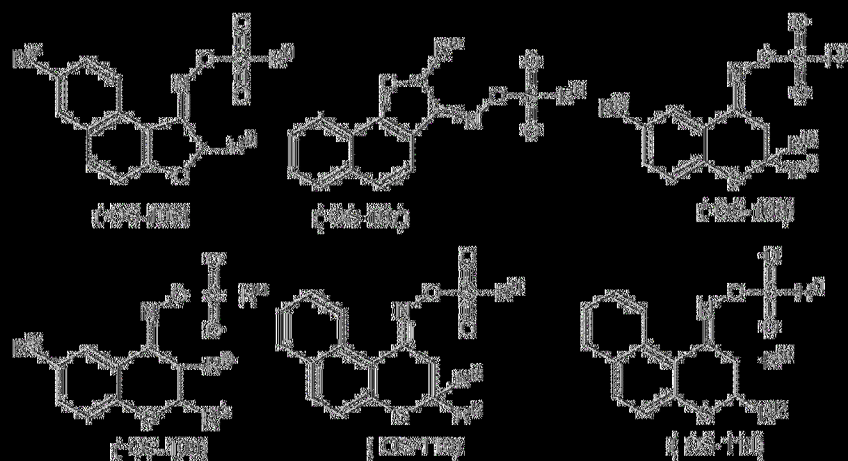
式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中, R^{s6} 所表示之烷基 (碳數 1~30 為較佳) 及烷氧基 (碳數 1~30 為較佳) 可以具有取代基。

式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 中, m_s 表示 0~6 的整數, 0~2 的整數為較佳, 0 或 1 為更佳, 0 為特佳。

【0288】 又, 上述式 (OS-103) 所表示之化合物為下述式 (OS-106)、式 (OS-110) 或式 (OS-111) 所表示之化合物為特佳, 上述式 (OS-104) 所表示之化合物為下述式 (OS-107) 所表示之化合物為特佳, 上述式 (OS-105)

所表示之化合物為下述式 (OS-108) 或式 (OS-109) 所表示之化合物為特佳。

[化學式 39]



(0289) 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R¹ 表示烷基、芳基或雜芳基, R² 表示氟原子或溴原子, R³ 表示氟原子、碳數 1~8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基, R⁴ 表示氟原子、鹵素原子、甲基或甲氧基, R⁵ 表示氟原子或甲基。

式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R² 表示氟原子或溴原子, 氟原子為較佳。

(0290) 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R³ 表示氟原子、碳數 1~8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基, 碳數 1~8 的烷基、鹵素原子或苯基為較佳, 碳數 1~8 的烷基為更佳, 碳數 1~6 的烷基為進一步較佳, 甲基為特佳。

(0291) 式 (OS-106) ~ 式 (OS-111) 中, R⁴ 表示氟原子、鹵素原子、甲基或甲氧基, 氟原子為較佳。

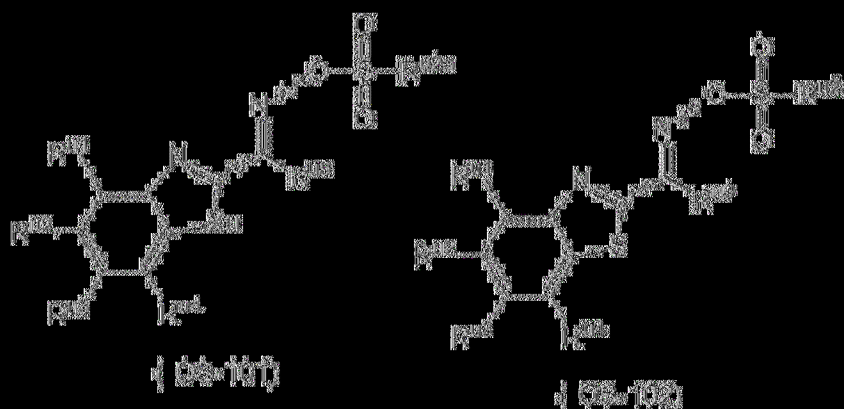
R⁵ 表示氟原子或甲基, 氟原子為較佳。

又，在上述肌磺酸鹽化合物中，關於肌的立體結構 (B, %)，可以為其中任一者，亦可以為混合物。

作為上述式 (OS-103) ~ 式 (OS-105) 所表示之肌磺酸鹽化合物的具體例，可以例示出日本特開 2011-209692 號公報的 0088~0095 段、日本特開 2015-194674 號公報的 0168~0194 段中所記載之化合物，該等內容被編入到本說明書中。

〔0292〕 作為包含至少一個肌磺酸鹽基之肌磺酸鹽化合物的較佳的其他態樣，可以舉出下述式 (OS-101)、式 (OS-102) 所表示之化合物。

〔0293〕 [化學式 40]



〔0294〕 式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中， R^{10} 表示氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷硫基羰基、酰基、胺甲酰基、胺磺酰基、磺基、氧基、芳基或雜芳基。 R^{10} 為氧基或芳基之態樣為更佳， R^{10} 為氧基、苯基或萘基之態樣為進一步較佳。

式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中， R^{10a} 表示烯基或芳基。

式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中， X_{11} 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^{16})-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR^{16}H-$ 或 $-CR^{16}R^{17}-$ ， $R^{16} \sim R^{17}$ 分別獨立地表示烷基或芳基。

〔0295〕 式 (OS-101) 或式 (OS-102) 中， $R^{11} \sim R^{14}$ 分別獨立地表示

氮原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、胺基、烷氧基羰基、烷基羰基、芳基羰基、醯胺基、磺基、氬基或芳基。 $R^{01} \sim R^{04}$ 中的2個可以各自相互鍵結而形成環。此時，環可以縮合而與苯環一起形成縮合環。作為 $R^{01} \sim R^{04}$ ，氮原子、鹵素原子或烷基為較佳，又， $R^{01} \sim R^{04}$ 中的至少2個相互鍵結而形成芳基之態樣亦較佳。其中， $R^{01} \sim R^{04}$ 均為氮原子的態樣為較佳。上述取代基均可以進一步具有取代基。

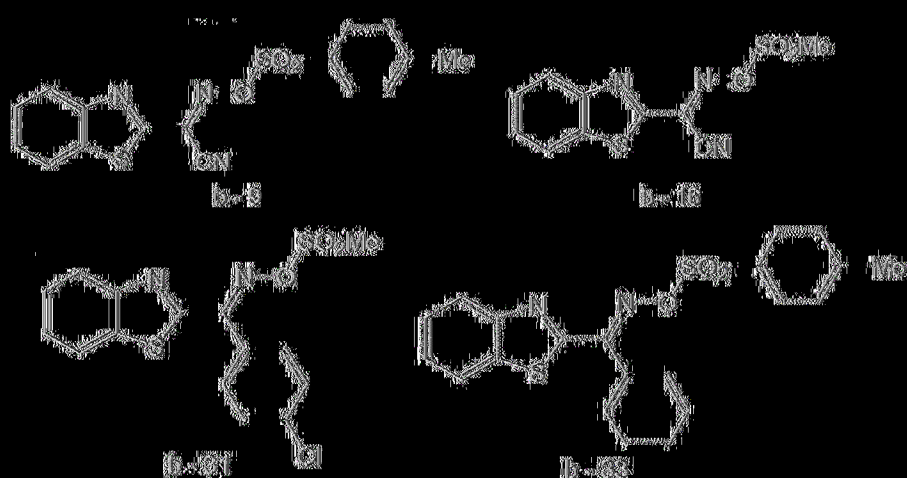
〔0296〕 上述式(OS-101)所表示之化合物為式(OS-102)所表示之化合物為更佳。

又，在上述的磺酸鹽化合物中，關於於吡或苯并噁唑環的立體結構(13，%等)，分別可以為其中任一者，亦可以為混合物。

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

在上述化合物之中，下述b-9、b-16、b-31、b-33為較佳。

〔化學式41〕



作為市售品，能夠舉出 WPAG-336 (FUJIFILM Wako Pure Chemical

Corporation 製造)、WPAG-443 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製造)、MBZ-101 (Midori Kagaku Co., Ltd. 製造) 等。

〔0297〕 又，作為較佳例，亦可以舉出下述結構式所表示之化合物。

〔化學式 42〕



〔0298〕 作為有機鹵化化合物，例如，可以舉出日本特開 2015-087409 號公報的 0042~0043 段中記載之化合物。該內容被編入到本說明書中。

〔0299〕 光酸產生劑相對於從樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.1~20 質量%為較佳，使用 0.5~18 質量%為更佳，使用 0.5~10 質量%為進一步較佳，使用 0.5~3 質量%為更進一步較佳，使用 0.5~1.2 質量%為進而更進一步較佳。

光酸產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以以複數種的組合使用。複數種的組合之情況下，該等的合計量在上述範圍內為較佳。

又，為了賦予對所期望的光源之感光性，與敏化劑作用亦較佳。

〔0300〕 <鹼產生劑>

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

尤其，樹脂組成物包含環化樹脂的前驅物之情況下，樹脂組成物包含

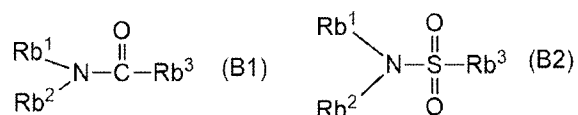
鹼產生劑為較佳。藉由樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如能夠藉由加熱來促進前驅物的環化反應，從而成為硬化物的機械特性或耐化學性良好者，例如作為半導體封裝中所包含之重新配線層用層間絕緣膜的性能變得良好。

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

關於本發明之鹼產生劑並沒有特別限制，能夠使用公知的鹼產生劑。作為公知的鹼產生劑，例如能夠使用胺甲醯基脲化合物、胺甲醯基脛胺化合物、胺甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺甲酸酯化合物、苄基胺甲酸酯化合物、硝基苄基胺甲酸酯化合物、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、吡啶鎊鹽、 α -內酯環衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、鄰苯二甲醯亞胺衍生物化合物、醯氧基亞胺基化合物等。

作為非離子型鹼產生劑的具體化合物，可以舉出式 (B1)、式 (B2) 或式 (B3) 所表示之化合物。

[化學式 43]



【0301】 式 (B1) 及式 (B2) 中， Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 分別獨立地為不具有三級胺結構之有機基團、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。另外，在本說明書中，三級胺結構為指 3 價的氮原子的 3 個鍵結鍵均與烴系的碳原子共價鍵

結之結構。故，鍵結之碳原子為構成羰基之碳原子之情況下，亦即，與氮原子一同形成醯胺基時，則不限於此。

【0302】 式 (B1)、(B2) 中，關於 Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 ，該等中至少一個包含環狀結構為較佳，至少 2 個包含環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任一種，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。

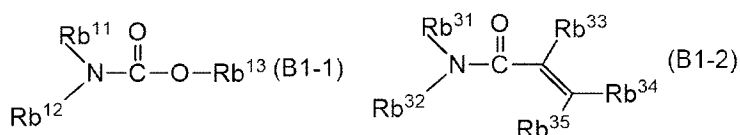
【0303】 更具體而言， Rb^1 及 Rb^2 為氫原子、烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）或芳基烷基（碳數 7~25 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳）為較佳。該等基團在發揮本發明的效果之範圍內可以具有取代基。 Rb^1 與 Rb^2 可以相互鍵結而形成環。作為所形成之環，4~7 員的含氮雜環為較佳。 Rb^1 及 Rb^2 尤其為可以具有取代基之直鏈、支鏈或環狀的烷基（碳數 1~24 為較佳，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。

【0304】 作為 Rb^3 ，可以舉出烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~12 為更佳，2~6 為進一步較佳）、芳基烷基（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）

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 在發揮本發明的效果之範圍內可以進一步具有取代基。

【0305】 式(B1)所表示之化合物為下述式(B1-1)或下述式(B1-2)所表示之化合物為較佳。

[化學式 44]



【0306】 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)、芳基烷基(碳數 7~23 為較佳, 7~19 為更佳, 7~12 為進一步較佳), 在發揮本發明的效果之範圍內可以具有取代基。其中, Rb^{13} 為芳基烷基為較佳。

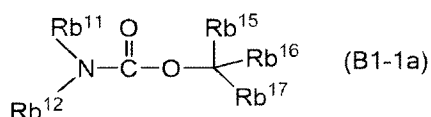
【0307】 Rb^{33} 及 Rb^{34} 分別獨立地為氫原子、烷基(碳數 1~12 為較佳, 1~8 為更佳, 1~3 為進一步較佳)、烯基(碳數 2~12 為較佳, 2~8 為更佳, 2~3 為進一步較佳)、芳基(碳數 6~22 為較佳, 6~18 為更佳, 6~10 為進一步較佳)、芳基烷基(碳數 7~23 為較佳, 7~19 為更佳, 7~

11 為進一步較佳)，氫原子為較佳。

【0308】 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）、芳基烷基（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。

【0309】 式 (B1-1) 所表示之化合物為式 (B1-1a) 所表示之化合物亦較佳。

[化學式 45]



【0310】 Rb^{11} 及 Rb^{12} 與式 (B1-1) 中的 Rb^{11} 及 Rb^{12} 同義。

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）、芳基烷基（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）、芳基烷基（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。

【0311】 [化學式 46]



〔0312〕 式 (B3) 中，L 表示在連接相鄰之氧原子和碳原子之連接鏈的路徑上具有飽和烴基的 2 價的烴基且連接鏈的路徑上的原子數為 3 以上的烴基。又， R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基團。

〔0313〕 在本說明書中，“連接鏈”係指連結連接對象的 2 個原子或原子組之間之路徑上的原子鏈中以最短（最小原子數）路徑連接該等連接對象者。例如，下述式所表示之化合物中，L 由仲苯基仲乙基構成，且具有仲乙基作為飽和烴基，連接鏈由 4 個碳原子構成，連接鏈的路徑上的原子數（亦即，構成連接鏈之原子的數量，以下亦稱為“連接鏈長”或“連接鏈的長度”）為 4。

〔化學式 4〕



〔0314〕 式 (B3) 中的 L 中的碳數（亦包括連接鏈中的碳原子以外的碳原子）為 3~24 為較佳。上限為 12 以下為更佳，10 以下為進一步較佳，8 以下為特佳。下限為 4 以上為更佳。從迅速進行上述分子內環化反應之觀點考慮，L 的連接鏈長的上限為 12 以下為較佳，8 以下為更佳，6 以下為進一步較佳，5 以下為特佳。尤其，L 的連接鏈長為 4 或 5 為較佳，4 為最佳。作為鹼產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以舉出國際公開第 2020/066416 號的 0102~0168 段中所記載之化合物、國際公開第 2018/038002 號的 0143~0177 段中所記載之化合物。

更佳，3~12 為進一步較佳。直鏈或支鏈的鏈狀烷基例如可以舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、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。

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

鏈狀烷基與環狀烷基的組合相關之基團為碳數 4~24 者為較佳，4~18 為更佳，4~12 為進一步較佳。鏈狀烷基與環狀烷基的組合相關之基團例如可以舉出環己基甲基、環己基乙基、環己基丙基、甲基環己基甲基、乙基環己基乙基等。

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

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

【0320】 R^{N1} 及 R^{N2} 可以相互連接而形成環狀結構。形成環狀結構之情況下，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，例如可以舉出吡咯環、咪唑環、吡啶環、吡咯啉環、吡啶啉環、咪唑啉環、吡啶環、哌啶環、哌啉環、嗎啉環等，可以較佳地舉出吡咯啉環、吡啶啉環、哌啶環、哌啉環、嗎啉環。

【0321】 R^{Cl} 表示氫原子或保護基，氫原子為較佳。

【0322】 作為保護基，藉由酸或鹼的作用而分解之保護基為較佳，可以較佳地舉出藉由酸而分解之保護基。

【0323】 作為保護基的具體例，可以舉出鏈狀或環狀的烷基或在鏈中具有氧原子之鏈狀或環狀的烷基。作為鏈狀或環狀的烷基，可以舉出甲基、乙基、異丙基、第三丁基、環己基等。作為在鏈中具有氧原子之鏈狀的烷基，具體而言，可以舉出烷氧基烷基，進一步具體而言，可以舉出甲氧基甲基（MOM）基團、乙氧基乙基（EE）基團等。作為在鏈中具有氧原子之環狀的烷基，可以舉出環氧基、縮水甘油基、氧雜環丁基、四氫呋喃基、四氫吡喃（THP）基等。

【0324】 作為構成 L 之 2 價的連接基並沒有特別規定，但烴基為較佳，脂肪族烴基為更佳。烴基可以具有取代基，又，可以在烴鏈中具有碳原子以外的種類的原子。更具體而言，可以在鏈中具有氧原子之 2 價的烴連接基為較佳，可以在鏈中具有氧原子之 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香族烴基或可以在鏈中具有氧原子之 2 價的脂肪族烴基與 2 價的芳香族烴基的組合相關之基團為更佳，可以在鏈中具有氧原子之 2 價的脂肪族烴基為進一步較佳。該等基不具有氧原子為較佳。

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

進一步較佳。

【0325】 作為連接基 L，具體而言，直鏈或支鏈的鏈狀伸烷基、環狀伸烷基、鏈狀伸烷基與環狀伸烷基的組合相關之基團、在鏈中具有氧原子之伸烷基、直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基、環狀的伸烯基、伸芳基、伸芳基伸烷基為較佳。

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

環狀伸烷基為碳數 3~12 者為較佳，3~6 為更佳。

鏈狀伸烷基與環狀伸烷基的組合相關之基團為碳數 4~24 者為較佳，4~12 為更佳，4~6 為進一步較佳。

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

【0326】 直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基為碳數 2~12 者為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳。直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基的 C=C 鍵的數量為 1~10 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳。

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

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

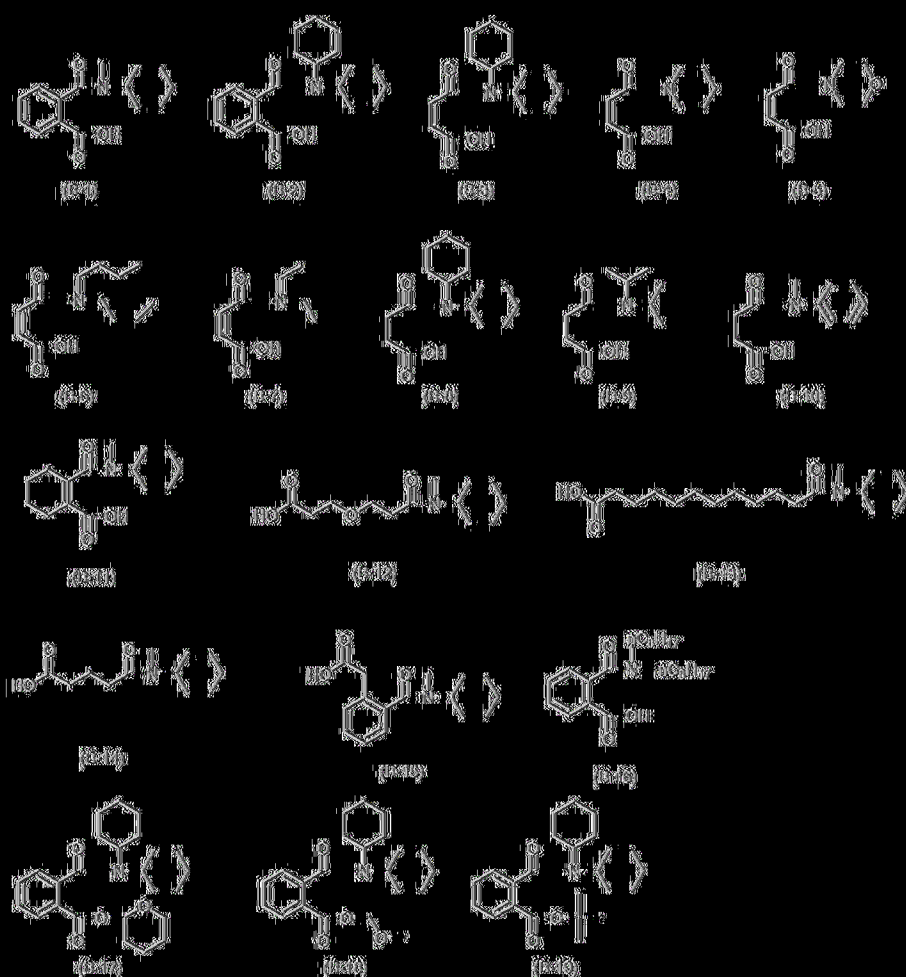
伸芳基伸烷基為碳數 7~23 者為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳。

其中，鏈狀伸烷基、環狀伸烷基、在鏈中具有氧原子之伸烷基、鏈狀

的仲烯基、仲芳基、仲芳基仲烷基為較佳，1,2-仲乙基、丙二基（尤其是1,3-丙二基）、環己二基（尤其是1,2-環己二基）、仲乙烯基（尤其是順式仲乙烯基）、仲苯基（1,2-仲苯基）、仲苯基亞甲基（尤其是1,2-仲苯基亞甲基）、仲乙氧基仲乙基（尤其是1,2-仲乙氧基-1,2-仲乙基）為更佳。

〔0327〕 作為鹼產生劑，可以舉出下述例子，但本發明不應解釋為受其限定。

〔0328〕 [化學式 49]

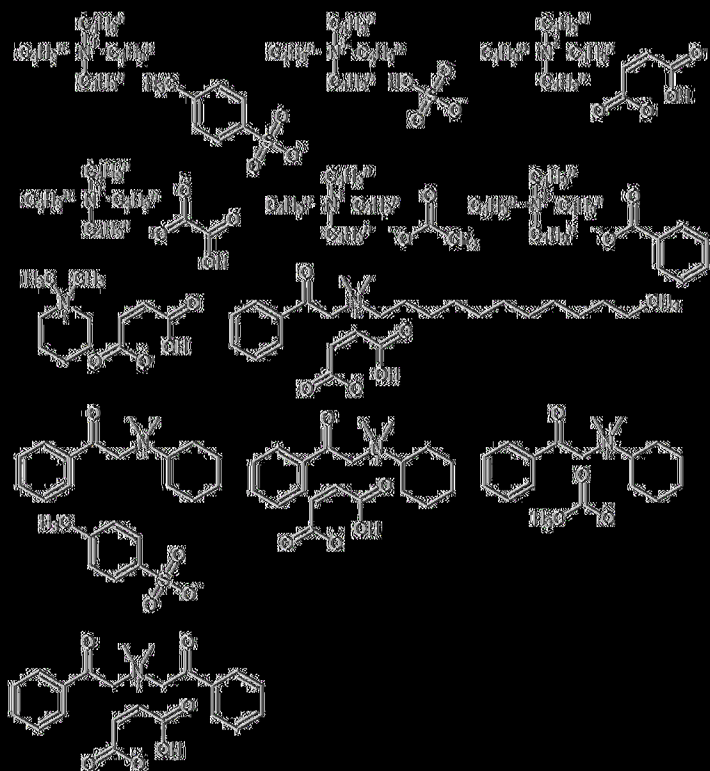


〔0329〕 非離子型鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

〔0330〕 作為離子型鹼產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以舉出國際公開第 2018/038002 號的 0148~0163 段中所記載之化合物。

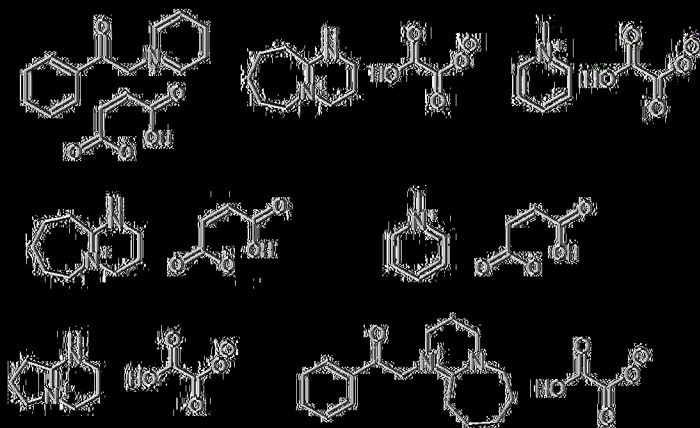
〔0331〕 作為銨鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於該等。

〔化學式 50〕



〔0332〕 作為亞胺鎧 (Iminium) 鹽的具體例，能夠舉出以下化合物，但本發明並不限定於該等。

〔化學式 51〕



【0333】 本發明的樹脂組成物包含鹼產生劑之情況下，相對於本發明的樹脂組成物中的樹脂 100 質量份，鹼產生劑的含量，為 0.1~50 質量份為較佳。下限為 0.3 質量份以上為更佳，0.5 質量份以上為進一步較佳。上限為 30 質量份以下為更佳，20 質量份以下為進一步較佳，10 質量份以下為進一步較佳，亦可以為 5 質量份以下，亦可以為 4 質量份以下。

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

【0334】 <溶劑>

本發明的樹脂組成物包含溶劑為較佳。

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

【0335】 作為酯類，作為較佳者例如可以舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如，烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等）、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等）、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-

乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如, 2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯等。

【0336】 作為醚類,作為較佳者例如可以舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、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。

【0337】 作為酮類,作為較佳者例如可以舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡萄糖酮、二氫左旋葡萄糖酮等。

【0338】 作為環狀烴類,作為較佳者例如可以舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類。

【0339】 作為亞砷類,例如,可以舉出二甲基亞砷作為較佳者。

【0340】 作為醯胺類,作為較佳者可以舉出 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、N-甲醯基嗎啉、N-乙醯基嗎啉等。

【0341】 作為脲類，作為較佳者可以舉出 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。

【0342】 作為醇類，可以舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲醚、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、乙二醇單苄基醚、乙二醇單苯基醚、甲基苯基甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

【0343】 從塗佈面性狀的改進等觀點考慮，溶劑為混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0344】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮、二氫左旋葡萄糖酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。併用二甲基亞砷和 γ -丁內酯或併用 N-甲基-2-吡咯啉酮和乳酸乙酯為特佳。

【0345】 從塗佈性的觀點考慮，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，設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度成為 5~75 質量%之量為更佳，設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度成為 10~70 質量%之量為進一步較佳，使本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度成為 20~70 質量%為進一步較佳。溶劑含量依據

塗膜的所需厚度和塗佈方法調節即可。

【0346】 本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種溶劑，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上溶劑時，其合計在上述範圍為較佳。

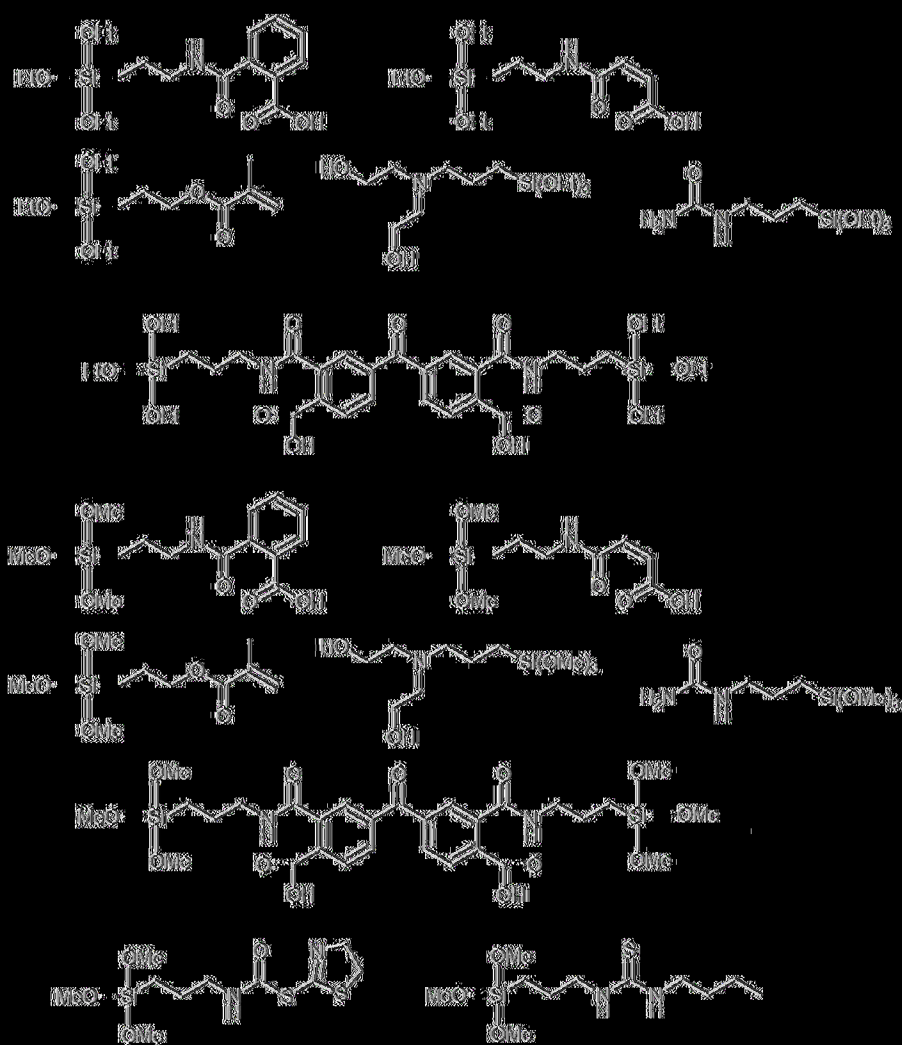
【0347】 <金屬接著性改善劑>

本發明的樹脂組成物包含用於提高與用於電極或配線等中之金屬材料的接著性之金屬接著性改善劑為較佳。作為金屬接著性改善劑，可以舉出具有烷氧基甲矽烷基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫基脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β 酮酸酯 (keto ester) 化合物、胺基化合物等。

【0348】 [矽烷偶合劑]

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

【0349】 [化學式 52]



〔0350〕 作為其他矽烷偶合劑，例如可以舉出乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、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三甲氧基矽烷、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甲氧基矽烷、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甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙基醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基甲矽烷基-N-(1,3-二甲基丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、

三-（三甲氧基甲矽烷基丙基）異氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基甲矽烷基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用 1 種或者組合使用 2 種以上。

【0351】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑，例如能夠舉出三（乙醯乙酸乙酯）鋁、三（乙醯丙酮）鋁、乙醯乙酸乙酯鋁二異丙酯等。

【0352】 又，作為其他金屬接著性改善劑，亦能夠使用日本特開 2014-186186 號公報的 0046～0049 段中所記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中所記載之硫化物系化合物，該等內容被編入到本說明書中。

【0353】 相對於特定樹脂 100 質量份，金屬接著性改善劑的含量較佳為 0.01～30 質量份，更佳為在 0.1～10 質量份的範圍內，進一步較佳為在 0.5～5 質量份的範圍內。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改善劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。使用 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0354】 <遷移抑制劑>

本發明的樹脂組成物進一步包含遷移抑制劑為較佳。藉由包含遷移抑制劑，能夠有效地抑制源自金屬層（金屬配線）之金屬離子向膜內移動。

【0355】 作為遷移抑制劑，並沒有特別限制，可以舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡唑環、異嘔唑環、

【0362】 <聚合抑制劑>

本發明的樹脂組成物包含聚合抑制劑為較佳。作為聚合抑制劑，可以舉出酚系化合物、醌系化合物、胺基系化合物、N-氧基自由基化合物系化合物、硝基系化合物、亞硝基系化合物、雜芳香環系化合物、金屬化合物等。

【0363】 作為聚合抑制劑的具體的化合物，可以舉出國際公開第2021/112189 的 0310 段中記載之化合物、對氫醌、鄰氫醌、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、吩嗪等。該內容被編入到本說明書中。

【0364】 本發明的樹脂組成物具有聚合抑制劑之情況下，聚合抑制劑的含量相對於從本發明的樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 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。

【0365】 聚合抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。聚合抑制劑為 2 種以上時，其合計在上述範圍為較佳。

【0366】 <酸捕捉劑>

為了減少從曝光至加熱為止經時所引起之性能變化，本發明的樹脂組成物含有酸捕捉劑為較佳。在此，酸捕捉劑係指藉由存在於體系中而能夠捕捉產生酸之化合物，酸性度低且 pKa 高的化合物為較佳。作為酸捕捉劑，具有胺基之化合物為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為更佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽為進一步較佳，二級胺、三級胺、銨鹽為更進一步較佳。

作為酸捕捉劑，能夠較佳地舉出具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、鎘

結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物、具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物、具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物等。具有鎘結構之情況下，酸捕捉劑為具有選自銨、重氮、鏷、銻、鎘、磷、吡啶鎘等中之陽離子和酸性度比酸產生劑所產生之酸低的酸的陰離子之鹽為較佳。

【0367】 作為具有咪唑結構之酸捕捉劑，可以舉出咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。作為具有二氮雜雙環結構之酸捕捉劑，可以舉出 1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一-7-烯等。作為具有鎘結構之酸捕捉劑，可以舉出氫氧化四丁基銨、氫氧化三芳基銻、氫氧化苯甲醯甲基銻、具有 2-氧代烷基之氫氧化銻，具體而言，可以舉出氫氧化三苯基銻、氫氧化三（三級丁基苯基）銻、氫氧化雙（三級丁基苯基）鏷、氫氧化苯甲醯甲基噻吩鎘、氫氧化 2-氧代丙基噻吩鎘等。作為具有三烷基胺結構之酸捕捉劑，能夠舉出三（正丁基）胺、三（正辛基）胺等。作為具有苯胺結構之酸捕捉劑，能夠舉出 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。作為具有吡啶結構之酸捕捉劑，能夠舉出吡啶、4-甲基吡啶等。作為具有羥基及/或醚鍵之烷基胺衍生物，能夠舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三（甲氧基乙氧基乙基）胺等。作為具有羥基及/或醚鍵之苯胺衍生物，能夠舉出 N,N-雙（羥基乙基）苯胺等。

【0368】 作為較佳的酸捕捉劑的具體例，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己基胺、環己基甲基胺、環己基二甲基胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁胺、三丁胺、二環己基胺、DBU（二氮雜雙環

十一烯)、DABCO (1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷)、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲基銨、乙二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己基胺、N-甲基二環己基胺、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-己烷二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙(2-甲氧基乙基)胺、哌啶、甲基哌啶、哌啶、莨菪烷、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺基乙烷、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基苯酚、己基苯胺、仲苯基二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、胍、胺基吡咯啶、吡啶、吡啶啉、胺基嗎啉、胺基烷基嗎啉等。

【0369】 該等酸捕捉劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明之組成物可以含有酸捕捉劑，亦可以不含有，在含有之情況下，酸捕捉劑的含量以從組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為基準，通常為 0.001~10 質量%，較佳為 0.01~5 質量%。

【0370】 酸產生劑與酸捕捉劑的使用比例為酸產生劑/酸捕捉劑(莫耳比)=2.5~300 為較佳。亦即，從靈敏度、解析度的觀點考慮，莫耳比為 2.5 以上為較佳，從抑制曝光後加熱處理為止浮雕圖案的經時變粗所引起之解析度的下降之觀點考慮，300 以下為較佳。酸產生劑/酸捕捉劑(莫耳比)更佳為 5.0~200，進一步較佳為 7.0~150。

【0371】 <其他添加劑>

本發明的樹脂組成物能夠在可獲得本發明的效果之範圍內依據需要配合各種添加物，例如界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、抗凝聚劑、酚系化合

物、其他高分子化合物、塑化劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。藉由適當含有該等成分，能夠調整膜物理性質等性質。關於該等成分，例如，能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（所對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101~0104、0107~0109 段等的記載，該等內容被編入到本說明書中。配合該等添加劑之情況下，其合計配合量設為從本發明的樹脂組成物的固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量的 3 質量%以下為較佳。

【0372】 〔界面活性劑〕

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

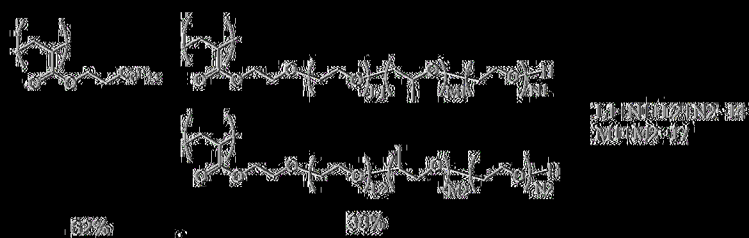
【0373】 藉由在本發明的感光性樹脂組成物中含有界面活性劑，製備成塗佈液時的溶液特性（尤其是流動性）進一步獲得提高，從而能夠進一步改善塗佈厚度的均勻性或省液性。亦即，當使用適用含有界面活性劑之組成物之塗佈液來形成膜時，被塗佈面與塗佈液的界面張力下降而對被塗佈面之潤濕性獲得改善，從而對被塗佈面之塗佈性獲得提高。因此，能夠更佳地形成厚度不均小的厚度均勻的膜。

【0374】 作為氟系界面活性劑，可以舉出國際公開第 2021/112189 號的 0328 段中記載之化合物。該內容被編入到本說明書中。

氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用包含源自具有氟原子之（甲基）丙烯酸酯化合物之重複單元和源自具有 2 個以上（較佳為 5 個以上）伸烷氧

基（較佳為仲乙氧基、仲丙氧基）之（甲基）丙烯酸酯化合物之重複單元之含氟高分子化合物，下述化合物亦可以作為本發明中使用之氟系界面活性劑而例示。

[化學式 54]



[(0375)] 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000~50,000，5,000~30,000 為更佳。

關於氟系界面活性劑，亦能夠將在側鏈中具有乙烯性不飽和基之含氟聚合物用作氟系界面活性劑。作為具體例，可以舉出日本特開 2010-164965 號公報的 0050~0090 段及 0289~0295 段中所記載之化合物，該內容被編入到本說明書中。又，作為市售品，例如可以舉出 DIC Corporation 製造之 MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K 等。

[(0376)] 氟系界面活性劑中的氟含有率為 3~40 質量%為較佳，更佳為 5~30 質量%，特佳為 7~25 質量%。氟含有率在該範圍內之氟系界面活性劑在塗佈膜的厚度均勻性和省液性的觀點上有效果，在組成物中的溶解性亦良好。

[(0377)] 作為矽酮系界面活性劑、羧系界面活性劑、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，可以分別舉出國際公開第 2021/112189 號的 0329~0334 段中記載之化合物。該等內容被編入到本說明書中。

【0378】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合 2 種以上。

界面活性劑的含量相對於從組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.001~2.0 質量% 為較佳，0.005~1.0 質量% 為更佳。

【0379】 〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止由氧引起之聚合阻礙，本發明的樹脂組成物可以添加如二十二酸或二十二酸醯胺那樣的高級脂肪酸衍生物而在塗佈後的乾燥過程中偏在於本發明的樹脂組成物的表面。

【0380】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中所記載之化合物，該內容被編入到本說明書中。

【0381】 本發明的樹脂組成物具有高級脂肪酸衍生物之情況下，高級脂肪酸衍生物的含量相對於從本發明的樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.1~10 質量% 為較佳。高級脂肪酸衍生物可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。高級脂肪酸衍生物為 2 種以上時，其合計在上述範圍為較佳。

【0382】 〔熱聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物可以包含熱聚合起始劑，尤其可以包含熱自由基聚合起始劑。熱自由基聚合起始劑係藉由熱能而產生自由基來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，上述光聚合起始劑亦有時具有藉由熱而引發聚合之功能，從而有時能夠作為熱聚合起始劑而添加。

【0383】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可以舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074~0118 段中所記載之化合物，該內容被編入到本說明書中。

【0384】 包含熱聚合起始劑之情況下，其含量相對於從本發明的樹脂組成物的總固體成分中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%。熱聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上熱聚合起始劑時，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0385】 [無機粒子]

本發明的樹脂組成物可以包含無機粒子。作為無機粒子，具體而言，能夠包含碳酸鈣、磷酸鈣、二氧化矽、高嶺土、滑石、二氧化鈦、氧化鋁、硫酸鋇、氟化鈣、氟化鋰、沸石、硫化鋁、玻璃等。

【0386】 作為上述無機粒子的平均粒徑為 0.01~2.0 μm 為較佳，0.02~1.5 μm 為更佳，0.03~1.0 μm 為進一步較佳，0.04~0.5 μm 為特佳。

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

當難以進行上述測量時，亦能夠利用離心沉降透光法、X 射線透射法、雷射繞射·散射法進行測量。

【0387】 [紫外線吸收劑]

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑。作為紫外線吸收劑，能夠使用水楊酸酯系、二苯甲酮系、苯并三唑系、取代丙烯酸腈系、三吡啶系等紫外

線吸收劑。

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

【0388】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑，亦可以不包含，包含之情況下，紫外線吸收劑的含量相對於從本發明的組成物的總固體成分質量中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.001 質量%以上 1 質量%以下為較佳，0.01 質量%以上 0.1 質量%以下為更佳。

【0389】 [有機鈦化合物]

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

【0390】 作為能夠使用之有機鈦化合物，可以舉出在鈦原子上經由共價鍵或離子鍵鍵結有有機基團者。

將有機鈦化合物的具體例示於以下的 I)～VII)：

I) 鈦螯合化合物：其中，從樹脂組成物的保存穩定性良好、可獲得良好的硬化圖案之角度考慮，具有 2 個以上烷氧基之鈦螯合化合物為更佳。具體例為雙(三乙醇胺)二異丙氧基鈦、雙(2,4-戊二酸酯)二(正丁氧基)鈦、雙(2,4-戊二酸酯)二異丙氧基鈦、雙(四甲基庚二酸酯)二異丙氧基鈦、雙(乙醯乙酸乙酯)二異丙氧基鈦等。

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、四硬脂醯氧基鈦、四[雙{2,2-(烯丙氧基甲基)丁氧基}]鈦等。

III) 二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟苯基)鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦等。

IV) 單烷氧基鈦化合物：例如為三(二辛基磷酸酯)異丙氧基鈦、三(十二基苯磺酸酯)異丙氧基鈦等。

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

VI) 四乙醯丙酮鈦化合物：例如為四乙醯丙酮鈦等。

VII) 鈦酸酯偶合劑：例如為異丙基三(十二烷基)苯磺醯基鈦酸酯等。

【0391】 其中，作為有機鈦化合物，從發揮更良好的耐化學性之觀點考慮，選自包括上述 I) 鈦螯合化合物、II) 四烷氧基鈦化合物及 III) 二茂鈦化合物之群組中的至少一種化合物為較佳。尤其，雙(乙基乙醯乙酸酯)二異丙氧基鈦、四(正丁氧基)鈦及雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦為較佳。

【0392】 配合有機鈦化合物之情況下，其配合量相對於特定樹脂 100 質量份為 0.05~10 質量份為較佳，更佳為 0.1~2 質量份。配合量為 0.05 質量份以上之情況下，所獲得之硬化圖案更有效地顯現良好的耐熱性及耐化學性，另一方面，為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

【0393】 [抗氧化劑]

本發明的組成物可以包含抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑作為添加劑，能夠提高硬化後的膜的伸長率特性或與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可以舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作為抗氧化劑的具體例，可以舉出國際公開第 2021/112189 號的 0348~0357 段中記載之化合物。該內容被編入到本說明書中。

【0394】 抗氧化劑的添加量相對於特定樹脂 100 質量份，為 0.1~10 質量份為較佳，0.5~5 質量份為更佳。藉由將添加量設為 0.1 質量份以上，在高溫高濕環境下亦可容易獲得伸長率特性或提高對金屬材料之密接性之效果，又，藉由設為 10 質量份以下，例如在與光敏劑之相互作用下樹脂組成物的靈敏度獲得提高。抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，該等的合計量成為上述範圍為較佳。

【0395】 〔抗凝聚劑〕

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

【0396】 在本發明中，抗凝聚劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含抗凝聚劑，亦可以不包含，包含之情況下，抗凝聚劑的含量相對於從本發明的組成物的總固體成分質量中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.01 質量%以上 10 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上 5 質量%以下為更佳。

【0397】 〔酚系化合物〕

本實施形態的樹脂組成物依據需要可以含有酚系化合物。作為酚系化

合物，可以舉出 Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亞甲基三-FR-CR、BisRS-26X（以上為產品名稱，Honshu Chemical Industry Co.,Ltd.製造）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上為產品名稱，ASAHI YUKIZAI CORPORATION 製造）等。

【0398】 在本發明中，酚系化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含苯酚系化合物，亦可以不包含，包含之情況下，苯酚系化合物的含量相對於從本發明的組成物的總固體成分質量中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為 0.01 質量%以上 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上 20 質量%以下為更佳。

【0399】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可以舉出矽氧烷樹脂、使（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。其他高分子化合物亦可以為導入有羥甲基、烷氧基甲基、環氧基等交聯基之改質體。

【0400】 在本發明中，其他高分子化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含其他高分子化合物，亦可以不包含，包含之情況下，其他高分子化合物的含量相對於從本發明的組成物的總固體成分質量中去除了樹脂粒子、低介電樹脂及無機粒子的所含質量而得之質量為

0.01 質量%以上 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上 20 質量%以下為更佳。

【0401】 <樹脂組成物的特性>

本發明的樹脂組成物的黏度能夠利用樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗佈膜厚的觀點考慮， $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 為較佳， $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$ 為更佳， $3,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 為進一步較佳。若在上述範圍內，則容易獲得均勻性高的塗佈膜。當 $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下時，例如難以作為再配線用絕緣膜而所需之膜厚進行塗佈，當 $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上時，塗佈面狀有可能變差。

【0402】 <關於樹脂組成物的含有物質之限制>

本發明的樹脂組成物的含水率小於 2.0 質量%為較佳，小於 1.5 質量%為更佳，小於 1.0 質量%為進一步較佳。當 2.0%以上時，樹脂組成物的保存穩定性有可能受損。

作為維持水分的含量之方法，可以舉出調整保管條件中的濕度、降低保管時的收容容器的孔隙率等。

【0403】 從絕緣性的觀點考慮，本發明的樹脂組成物的金屬含量小於 5 質量 ppm (parts per million: 百萬分率) 為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為金屬，可以舉出鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、銅、鉻、鎳等，但以有機化合物與金屬的錯合物的形式包含之金屬除外。包含複數種金屬時，該等金屬的合計在上述範圍為較佳。

【0404】 又，作為減少無意包含於本發明的樹脂組成物中之金屬雜質之方法，能夠舉出如下等方法：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；在裝置內用聚四氟乙烯等進行加襯（lining）而在盡可能抑制污染之條件下進行蒸餾。

【0405】 在本發明的樹脂組成物中，若考慮作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點考慮，鹵素原子的含量小於 500 質量 ppm 為較佳，小於 300 質量 ppm 為更佳，小於 200 質量 ppm 為進一步較佳。其中，以鹵素離子的狀態存在者小於 5 質量 ppm 為較佳，小於 1 質量 ppm 為更佳，小於 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為鹵素原子，可以舉出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯離子及溴離子的合計分別在上述範圍為較佳。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可較佳地舉出離子交換處理等。

【0406】 作為本發明的樹脂組成物的收容容器，能夠使用以往公知的收容容器。又，作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中為目的，使用將容器內壁由 6 種 6 層的樹脂構成之多層瓶或用 6 種樹脂製成 7 層結構之瓶亦較佳。作為這種容器，例如，可以舉出日本特開 2015-123351 號公報中所記載之容器。

【0407】 <樹脂組成物的硬化物>

藉由使本發明的樹脂組成物硬化，能夠獲得該樹脂組成物的硬化物。

本發明的硬化物為藉由將本發明的樹脂組成物進行硬化而成之硬化物，並且為相對介電係數為 3.0 以下的硬化物。

【0408】 此外，本發明的樹脂組成物的硬化物的形狀、厚度、硬化方法、收縮率、醯亞胺化率、斷裂伸長率、玻璃轉移溫度等物理性質的較佳態樣與上述本發明的積層體中的硬化物的物理性質的較佳態樣相同。

【0409】 <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進行製備。混合方法並沒有特別限定，能夠藉由以往公知的方法來進行。

混合能夠採用基於攪拌葉片之混合、基於球磨機之混合、使罐本身旋轉之混合等。

混合中的溫度為 10~30°C 為較佳，15~25°C 為更佳。

【0410】 又，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。過濾器孔徑例如可以舉出 5 μm 以下的態樣，1 μm 以下為較佳，0.5 μm 以下為更佳，0.1 μm 以下為進一步較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。當過濾器的材質為聚乙烯時，HDPE（高密度聚乙烯）為更佳。過濾器可以使用利用有機溶劑預先進行了洗淨者。在過濾器過濾步驟中，可以將複數種過濾器串聯或並聯連接使用。當使用複數種過濾器時，可以將孔徑或材質不同的過濾器組合使用。作為連接態樣，例如可以舉出將作為第 1 段的孔徑 1 μm 的 HDPE 過濾器和作為第 2 段的孔徑 0.2 μm 的 HDPE 過濾器串聯連接之態樣。又，各種材料可以過濾複數次。過濾複數次時，可以為循環過濾。又，可以在加壓之後進行過濾。當藉由加壓來進行過濾時，加壓壓力例如可以舉出 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下的態樣，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為較佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為進一步較佳。

除了使用過濾器之過濾以外，還可以進行使用吸附材料之雜質去除處理。亦可以將過濾器過濾和使用吸附材料之雜質去除處理進行組合。作為吸附材料，能夠使用公知的吸附材料。例如，可以舉出矽膠、沸石等無機

系吸附材料、活性碳等有機系吸附材料。

進而，在使用過濾器之過濾之後，可以將填充於瓶中之樹脂組成物置於減壓下實施脫氣步驟。

【0411】（硬化物之製造方法）

本發明的硬化物之製造方法包括將樹脂組成物適用於具備金屬配線之基材上而形成膜之膜形成步驟及將上述膜進行硬化之硬化步驟為較佳。

又，藉由本發明的硬化物之製造方法而獲得之硬化物的相對介電係數為 3.0 以下，2.9 以下為較佳，2.8 以下為更佳。上述相對介電係數的下限並沒有特別限定，能夠設為 1.0 以上。

從暴露於高濕度條件後的密接性等的觀點考慮，樹脂粒子的損耗正切為 0.01 以下為較佳，0.005 以下為更佳，0.002 以下為進一步較佳。上述損耗正切的下限並沒有特別限定，可以為 0。

又，本發明的硬化物之製造方法包括在上述膜形成步驟與上述硬化步驟之間，對藉由膜形成步驟而形成之上述膜選擇性地進行曝光之曝光步驟及使用顯影液對藉由曝光步驟而曝光之膜進行顯影而形成圖案之顯影步驟為更佳。

本發明的硬化物之製造方法包括上述膜形成步驟、上述曝光步驟、上述顯影步驟，以及對藉由顯影步驟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個步驟為特佳。

又，藉由加熱進行上述硬化步驟亦較佳。

以下，對各步驟的詳細內容進行說明。

【0412】 <膜形成步驟>

本發明的樹脂組成物能夠用於適用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

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

作為基材，可以舉出具備上述本發明的積層體中說明之金屬配線之基材。

【0413】 作為將本發明的樹脂組成物適用於基材上之方法，塗佈為較佳。

【0414】 作為所適用之方法，具體而言，可以例示出浸塗法、氣刀塗佈法、簾塗法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠出塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法、噴墨法等。從膜厚度的均勻性的觀點考慮，更佳為旋塗法、狹縫塗佈法、噴塗法或噴墨法，從膜厚度的均勻性的觀點及生產性的觀點考慮，旋塗法及狹縫塗佈法為較佳。藉由依據方法調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗佈條件，能夠獲得所期望的厚度的膜。又，能夠依基材的形狀適當選擇塗佈方法，只要為晶圓等圓形基材，則旋塗法、噴塗法、噴墨法等為較佳，且只要為矩形基材，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法之情況下，例如能夠以 500~3,500rpm 的轉速適用 10 秒~3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將藉由上述賦予方法預先在偽支撐體上賦予而形成之塗膜轉印在基材上之方法。

關於轉印方法，在本發明中亦能夠較佳地使用日本特開 2006-023696 號公報的 0023、0036~0051 段或日本特開 2006-047592 號公報的 0096~

0108 段中所記載之製作方法。

又，可以進行去除基材的端部上的多餘的膜之步驟。這種步驟的例子可以舉出邊緣珠狀殘餘物沖洗（EBR）、背面沖洗（back rinse）等。

又，亦可以採用如下預濕步驟：在將樹脂組成物塗佈於基材之前，對基材塗佈各種溶劑，提高基材的潤濕性之後，塗佈樹脂組成物。

【0415】 <乾燥步驟>

上述膜可以在膜形成步驟（層形成步驟）之後供於為了去除溶劑而對所形成之膜（層）進行乾燥之步驟（乾燥步驟）。

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

又，上述乾燥步驟在膜形成步驟之後且曝光步驟之前進行為較佳。

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

【0416】 <曝光步驟>

上述膜可以供給到對膜選擇性地曝光之曝光步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法可以包括對藉由膜形成步驟而形成之膜選擇性地進行曝光之曝光步驟。

選擇性地曝光表示對膜的一部分進行曝光。又，藉由選擇性地曝光，膜上會形成經曝光之區域（曝光部）和未曝光之區域（非曝光部）。

曝光量只要能夠使本發明的樹脂組成物硬化，則沒有特別規定，例如

以在波長 365nm 下之曝光能量換算，為 50~10,000mJ/cm² 為較佳，200~8,000mJ/cm² 為更佳。

【0417】 曝光波長能夠在 190~1,000nm 的範圍內適當設定，240~550nm 為較佳。

【0418】 若以與光源的關係來說明曝光波長，則可以舉出 (1) 半導體雷射 (波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等)、(2) 金屬鹵化物燈、(3) 高壓水銀燈、g 射線 (波長 436nm)、h 射線 (波長 405nm)、i 射線 (波長 365nm)、寬頻帶 (g、h、i 射線這 3 種波長)、(4) 準分子雷射、KrF 準分子雷射 (波長 248nm)、ArF 準分子雷射 (波長 193nm)、F₂ 準分子雷射 (波長 157nm)、(5) 極紫外線；EUV (波長 13.6nm)、(6) 電子束、(7) YAG 雷射的第二諧波 532nm、三級諧波 355nm 等。對於本發明的樹脂組成物，尤其為基於高壓水銀燈之曝光為較佳，其中基於 i 射線之曝光為較佳。藉此，尤其可獲得高的曝光靈敏度。

又，曝光的方式並不受特別限定，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，可以舉出使用光罩之曝光、基於雷射直接成像 (laser direct imaging) 法之曝光等。

【0419】 <曝光後加熱步驟>

上述膜可以供於曝光後加熱之步驟 (曝光後加熱步驟)。

亦即，本發明的硬化物之製造方法可以包括對藉由曝光步驟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°C~140°C 為較佳，60°C~120°C 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。

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

又，升溫速度可以在加熱中途適當地變更。

作為曝光後加熱步驟中的加熱機構並不受特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，在加熱時，藉由流放氮、氬、氫等非活性氣體等而在低氧濃度的氣氛中進行亦為較佳。

【0420】 <顯影步驟>

曝光後的上述膜可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法可以包括使用顯影液對藉由曝光步驟而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，藉由顯影步驟去除膜的曝光部之顯影稱為正型顯影。

【0421】 [顯影液]

作為在顯影步驟中使用之顯影液，可以舉出鹼水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0422】 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，可以舉出無機鹼類、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、乙基胺、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、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨、氫氧化二甲基雙（2-羥基乙基）銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三甲基苄基銨、吡咯、哌啶，更佳為 TMAH。例如，當使用 TMAH 時，顯影液中的鹼性化合物的含量在顯影液總質量中為 0.01~10 質量%為較佳，0.1~5 質量%為更佳，0.3~3 質量%為進一步較佳。

【0423】 顯影液包含有機溶劑之情況下，作為有機溶劑，能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0387 段中記載之化合物。該內容被編入到本說明書中。又，還可以較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等作為醇類、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺等作為醯胺類。

【0424】 當顯影液包含有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或者混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其包含選自包括環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砜、N-甲基-2-吡咯啉酮及環己酮之群組中之至少一種之顯影液為較佳，包含選自包括環戊酮、 γ -丁內酯及二甲基亞砜之群組中之至少一種之顯影液為更佳，包含環戊酮之顯影液為最佳。

【0425】 當顯影液包含有機溶劑時，有機溶劑相對於顯影液的總質量的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為特佳。又，上述含量亦可以為 100 質量%。

【0426】 顯影液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0427】 [顯影液的供給方法]

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

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

又，可以採用用直式噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材而從基材上去除顯影液，在進行旋轉乾燥之後，再次用直式噴嘴連續供給之後，旋轉基材而從基材上去除顯影液之步驟，並且可以反覆進行複數次該步驟。

又，作為顯影步驟中的顯影液的供給方法，能夠採用將顯影液連續地持續供給到基材之步驟、在基材上以大致靜止狀態保持顯影液之步驟、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。

【0428】 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沒有特別規定，能夠在較佳為 10～45°C、更佳為 18°C～30°C 下進行。

【0429】 在顯影步驟中，在使用顯影液之處理之後，可以進一步進行基於沖洗液之圖案的清洗（沖洗）。又，可以採用在接觸到圖案上之顯影液未完全乾燥之期間供給沖洗液等方法。

【0430】 〔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。當顯影液為包含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包含之溶劑不同的溶劑（例如，水、與顯影液中所包含之有機溶劑不同的有機溶劑）。

【0431】 作為沖洗液包含有機溶劑時，可以舉出與上述顯影液包含有機溶劑時例示之有機溶劑相同的有機溶劑。

又，沖洗液中所包含之有機溶劑為不同於顯影液中所包含之有機溶劑之有機溶劑為較佳，圖案的溶解度比顯影液中所包含之有機溶劑小的有機溶劑為更佳。

【0432】 當沖洗液包含有機溶劑時，有機溶劑能夠使用 1 種或者混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其為環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、環己酮、PGMEA、PGME 為較佳，環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、PGMEA、PGME 為更佳，環己酮、PGMEA 為進一步較佳。

【0433】 當沖洗液為包含有機溶劑時，沖洗液中 50 質量%以上為有機溶劑為較佳，70 質量%以上為有機溶劑為更佳，90 質量%以上為有機溶劑為進一步較佳。又，在沖洗液中，亦可以 100 質量%為有機溶劑。

【0434】 又，沖洗液可以包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。

並沒有特別限定，顯影液包含有機溶劑之情況下，沖洗液包含有機溶

劑及鹼之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

【0435】 作為鹼性化合物的具體例，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己基胺、環己基甲基胺、環己基二甲基胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁胺、三丁胺、二環己基胺、DBU（二氮雜雙環十一烯）、DABCO（1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨、乙二胺、丁二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己基胺、N-甲基二環己基胺、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-己烷二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙（2-甲氧基乙基）胺、哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、哌啶、莨菪烷、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺基乙烷、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-丙二胺等。

【0436】 鹼產生劑的較佳態樣與上述組成物中所包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。

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

【0437】 沖洗液包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之情況下，相當於鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之化合物的含量相對於沖洗液的總質量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並沒有特別限定，例如為 0.1 質量%以上為較佳。

又，鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者在使用沖洗液之環境中為固

體之情況下，相當於鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之化合物的含量相對於沖洗液的總固體成分為 70~100 質量%亦較佳。

沖洗液包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之情況下，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。鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0438】 沖洗液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0439】 〔沖洗液的供給方法〕

只要能夠形成所期望的圖案，則沖洗液的供給方法沒有特別限制，有將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由盛液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、利用直式噴嘴等機構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考慮，有用噴淋噴嘴、直式噴嘴、噴霧噴嘴等供給沖洗液之方法，用噴霧噴嘴連續供給之方法為較佳，從沖洗液向圖像部之滲透性的觀點考慮，用噴霧噴嘴供給之方法為更佳。噴嘴的種類並沒有特別限制，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

亦即，沖洗步驟為利用直式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，利用噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

又，作為沖洗步驟中的沖洗液的供給方法，能夠採用將沖洗液連續地持續供給到基材之步驟、在基材上以大致靜止之狀態保持沖洗液之步驟、

用超音波等使沖洗液在基材上振動之步驟及將該等組合之步驟等。

【0440】 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沒有特別規定，能夠在較佳為 10～45°C、更佳為 18°C～30°C 下進行。

【0441】 在顯影步驟中，在使用了顯影液之處理後或基於沖洗液的圖案的清洗後可以包含使處理液與圖案接觸之步驟。又，可以採用在接觸到圖案上之顯影液或沖洗液未完全乾燥之期間供給處理液等方法。

【0442】 作為上述處理液，可以舉出包含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及鹼性化合物和鹼產生劑中的至少一者的較佳態樣相同。

又，向圖案供給處理液的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。

【0443】 處理液中的相當於鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者的化合物的含量相對於處理液的總質量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並沒有特別限定，例如為 0.1 質量%以上為較佳。

又，鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者在使用處理液之環境下為固體之情況下，相當於鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之化合物的含量相對於處理液的總固體成分為 70～100 質量%亦較佳。

處理液包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之情況下，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。

鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0444】 <加熱步驟>

藉由顯影步驟而獲得之圖案（當進行沖洗步驟時為沖洗後的圖案）可以供給到對藉由上述顯影而獲得之圖案進行加熱之加熱步驟。

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

又，本發明的硬化物之製造方法亦可以包括對未進行顯影步驟而利用其他方法獲得之圖案或藉由膜形成步驟而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進行環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，還進行特定樹脂或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°C為較佳，150~350°C為更佳，150~250°C為進一步較佳，160~250°C為進一步較佳，160~230°C為特佳。

【0445】 加熱步驟為在藉由加熱並由上述鹼產生劑產生之鹼等的作用下，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。

【0446】 從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為止，加熱步驟中的加熱以 1~12°C/分鐘的升溫速度進行為較佳。上述升溫速度為 2~10°C/分鐘為更佳，3~10°C/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1°C/分鐘以上，能夠確保生產性，同時防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速

度設為 12°C/分鐘鐘以下，能夠減輕硬化物的殘餘應力。

而且，在能夠快速加熱之烘箱之情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為止以 1~8°C/秒的升溫速度進行為較佳，2~7°C/秒為更佳，3~6°C/秒為進一步較佳。

【0447】 加熱開始時的溫度為 20°C~150°C為較佳，20°C~130°C為更佳，25°C~120°C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進行乾燥之情況下，係指該乾燥後的膜（層）的溫度，例如從比本發明的樹脂組成物中所包含之溶劑的沸點低 30~200°C的溫度升溫為較佳。

【0448】 加熱時間（在最高加熱溫度下的加熱時間）為 5~360 分鐘為較佳，10~300 分鐘為更佳，15~240 分鐘為進一步較佳。

【0449】 尤其，當形成多層的積層體時，從層間的密接性的觀點考慮，加熱溫度為 30°C以上為較佳，80°C以上為更佳，100°C以上為進一步較佳，120°C以上為特佳。

作為上述加熱溫度的上限，350°C以下為較佳，250°C以下為更佳，240°C以下為進一步較佳。

【0450】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行如下步驟：從 25°C至 120°C為止以 3°C/分鐘鐘升溫，在 120°C下保持 60 分鐘，從 120°C至 180°C為止以 2°C/分鐘鐘升溫，在 180°C下保持 120 分鐘。又，如美國專利第 9159547 號說明書中所記載，一邊照射紫外線一邊進行處理亦較佳。藉由該種預處理步驟，能夠提高膜的特性。以 10 秒~2 小時左右的短時間進

行預處理步驟即可，15 秒～30 分鐘為更佳。預處理亦可以設為 2 個階段以上的步驟，例如可以在 100～150°C 的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，然後，在 150～200°C 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，作為該情況下的冷卻速度，1～5°C/分鐘鐘為較佳。

【0451】 在防止特定樹脂的分解之觀點上，藉由在減壓下流放氮、氦、氬等非活性氣體等而在低氧濃度的氣氛中進行加熱步驟為較佳。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機構並沒有特別限定，例如可以舉出加熱板、紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0452】 <顯影後曝光步驟>

藉由顯影步驟而獲得之圖案（當進行沖洗步驟時為沖洗後的圖案）可以代替上述加熱步驟或除了上述加熱步驟以外，供給到對顯影步驟後的圖案進行曝光之顯影後曝光步驟。

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

在顯影後曝光步驟中，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、或藉由光酸產生劑的感光進行酸分解性基的脫離之反應等。

在顯影後曝光步驟中，只要在顯影步驟中所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。

顯影後曝光步驟中的曝光量以感光性化合物具有靈敏度之波長下之曝光能量換算，為 $50\sim 20,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為較佳， $100\sim 15,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為更佳。

顯影後曝光步驟例如能夠使用上述曝光步驟中的光源來進行，使用寬帶光為較佳。

【0453】 <金屬層形成步驟>

藉由顯影步驟而獲得之圖案（供於加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一個步驟者為較佳）可以供給到在圖案上形成金屬層之金屬層形成步驟。

亦即，本發明的硬化物之製造方法包括在藉由顯影步驟而獲得之圖案（供給到加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一個步驟者為較佳）上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。

【0454】 作為金屬層並沒有特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示出銅、鋁、鎳、鈇、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。

【0455】 金屬層的形成方法並沒有特別限定，能夠適用現有的方法。例如，能夠使用日本特開 2007-157879 號公報、日本特表 2001-521288 號公報、日本特開 2004-214501 號公報、日本特開 2004-101850 號公報、美國專利第 7888181B2、美國專利第 9177926B2 中所記載之方法。例如，可以考慮光微影、PVD（物理蒸鍍法）、CVD（化學氣相沉積法）、剝離、電解電鍍、無電解電鍍、蝕刻、印刷及將該等組合之方法等。更具體而言，可以舉出將濺射、光微影及蝕刻組合之圖案化方法、將光微影和電解電鍍組合

之圖案化方法。作為電鍍的較佳態樣，可以舉出使用硫酸銅或氰化銅電鍍液之電解電鍍。

【0456】 作為金屬層的厚度，最厚部分為 0.01~50 μm 為較佳，1~10 μm 為更佳。

【0457】 <用途>

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

【0458】 又，本發明的硬化物之製造方法或本發明的硬化物亦能夠用於膠板印刷版或絲網印刷版等印刷版的製造、在成形組件的蝕刻中的使用、電子學、尤其是微電子學中的保護漆及介電層的製造等。

【0459】 （積層體之製造方法）

本發明的積層體之製造方法包括本發明的硬化物之製造方法作為步驟為較佳，包括反覆進行複數次本發明的硬化物之製造方法為更佳。

【0460】 本發明的積層體為包含 2 層以上由硬化物構成之層且在任一由上述硬化物構成之層彼此之間包含金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成步驟形成為較佳。

亦即，本發明的積層體之製造方法在進行複數次之硬化物之製造方法之間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。

【0461】 <積層步驟>

本發明的積層體之製造方法包括積層步驟為較佳。

積層步驟為包括在圖案(樹脂層)或金屬層的表面上再次依序進行(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個步驟之一連串的步驟。其中，亦可以為反覆進行(a)膜形成步驟及(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一個步驟之態樣。又，亦可以在(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一個步驟之後包括(e)金屬層形成步驟。當然，在積層步驟中可以進一步適當地包括上述乾燥步驟等。

【0462】 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、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性化處理步驟。作為表面活化處理，可例示電漿處理。關於表面活性化處理的詳細內容，如後所述。

【0463】 上述積層步驟進行2~20次為較佳，進行2~9次為更佳。

例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層那樣，將樹脂層設為2層以上且20層以下的構成為較佳，設為2層以上且9層以下之構成為進一步較佳。

上述各層的組成、形狀、膜厚等分別可以相同，亦可以不同。

【0464】 在本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步以覆蓋上述金

屬層之方式形成上述本發明的樹脂組成物的硬化物（樹脂層）之態樣為較佳。具體而言，可以舉出以（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個步驟、（e）金屬層形成步驟的順序反覆進行之態樣、或以（a）膜形成步驟、（d）加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一個步驟、（e）金屬層形成步驟的順序反覆進行之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）之積層步驟和金屬層形成步驟，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層（樹脂層）和金屬層。

【0465】（表面活性化處理步驟）

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

表面活性化處理步驟通常在金屬層形成步驟之後進行，但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性化處理步驟之後進行金屬層形成步驟。

表面活性化處理可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對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分別進行。對金屬層的至少一部分進行表面活性化處理為較佳，對金屬層中的在表面上形成有樹脂組成物層之區域的一部分或全部進行表面活性化處理為更佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於該表面之樹脂組成物層（膜）之密接性。

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

理，能夠提高與設置於經表面活性化處理之表面之金屬層或樹脂層之密接性。尤其，當進行負型顯影時等樹脂組成物層已被硬化時，不易受到由表面處理引起之損傷，密接性容易獲得提高。

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

[實施例]

【0466】 以下，舉出實施例對本發明進行進一步詳細的說明。以下的實施例中所示出之材料、使用量、比例、處理內容、處理步驟等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當進行變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。只要無特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

【0467】 [合成例]

<合成例 1：聚合物 A1 的合成>

將 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐 (ODPA) 46.96g 放入到分離式燒瓶中，並放入甲基丙烯酸 2-羥乙酯 (HEMA) 39.69g 和 γ -丁內酯 136.83g，在室溫下進行攪拌，並且一邊攪拌一邊加入吡啶 24.66g，得到了反應混合物。由反應產生之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，並在室溫下放置了 16 小時。

接著，在冰冷下，將二環己基碳二亞胺 (DCC) 62.46g 溶解於 γ -丁內酯 61.57g 而成之溶液一邊進行攪拌一邊歷時 40 分鐘加入到反應混合物中，接著，將 4,4'-二胺基二苯醚 (DADPE) 27.42g 懸浮於 γ -丁內酯 119.73g 而成者一邊進行攪拌一邊歷時 60 分鐘進行了加入。進一步在室溫下攪拌 2 小時之後，加入乙醇 7.17g，並攪拌 1 小時，接著，加入了 γ -丁內酯 136.83g。藉由過濾而去除在反應混合物中產生之沉澱物而獲得了反應液。

將所獲得之反應液加入到 716.21g 的乙醇中，生成了由粗聚合物構成之沉澱物。濾出所生成之粗聚合物，將其溶解於四氫呋喃 403.49g 中，獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 的水中，使聚合物沉澱，並濾出所獲得之沉澱物之後，進行真空乾燥，獲得了粉末狀的聚合物（聚醯亞胺前驅物）A1。藉由凝膠滲透層析（標準聚苯乙烯換算）測量了聚合物 A1 的分子量，其結果，重量平均分子量（Mw）為 20,000。

【0468】 <合成例 2：聚合物 A2 的合成>

在聚合物 A1 的合成中，除了使用等莫耳量的 4,4'-聯苯二甲酸二酐（BPDA）來代替 ODPA 以外，藉由與 A1 的合成相同的方法合成了聚合物 A2。聚合物 A2 的 Mw 為 20,000。

【0469】 <合成例 3：聚合物 A3 的合成>

將 20.0g（64.5 毫莫耳）的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐（在 140°C 下乾燥了 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 的二甘二甲醚進行混合，在 60°C 的溫度下攪拌 18 小時而製造了 4,4'-氧代二鄰苯二甲酸和甲基丙烯酸-2-羥乙酯的二酯。接著，將反應混合物冷卻至 -5°C，一邊將溫度保持為 -5±2°C 一邊經 2 小時加入了 16.12g（135.5 毫莫耳）的 SOCl₂。接著，將在 100mL 的 N-甲基吡咯啉酮中溶解了 11.32g（60.0 毫莫耳）的 4,4'-二胺基二苯醚之溶液調整到 -5~0°C 的溫度範圍內，並且經 2 小時滴加到反應混合物中。在 0°C 下，使反應混合物反應 1 小時之後，加入乙醇 70g，在室溫下攪拌了 1 小時。

接著，在 5 升的水中使聚醯亞胺前驅物沉澱，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。過濾聚醯亞胺前驅物並去除，在

4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並在此過濾。接著，在減壓下將所獲得之聚醯亞胺前驅物在 45°C 下乾燥 2 天而獲得了聚合物 A3。

測量了該聚合物 A3 的重量平均分子量 (Mw)，結果為 22,000。

【0470】 <合成例 4：聚合物 A4 的合成>

將偏苯三酸酐 29.08g 放入到分離式燒瓶中，並放入甲基丙烯酸 2-羥乙酯 (HEMA) 19.85g 和 γ -丁內酯 136.83g，在室溫下進行攪拌，並且一邊攪拌一邊加入吡啶 24.66g，得到了反應混合物。由反應產生之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，並在室溫下放置了 16 小時。

接著，在冰冷下，將二環己基碳二亞胺 (DCC) 62.46g 溶解於 γ -丁內酯 61.57g 而成之溶液一邊進行攪拌一邊歷時 40 分鐘加入到反應混合物中，接著，將 4,4'-二胺基二苯醚 (DADPE) 27.42g 懸浮於 γ -丁內酯 119.73g 而成者一邊進行攪拌一邊歷時 60 分鐘進行了加入。進一步在室溫下攪拌 2 小時之後，加入乙醇 7.17g，並攪拌 1 小時，接著，加入了 γ -丁內酯 136.83g。藉由過濾而去除在反應混合物中產生之沉澱物而獲得了反應液。

將所獲得之反應液加入到 716.21g 的乙醇中，生成了由粗聚合物構成之沉澱物。濾出所生成之粗聚合物，將其溶解於四氫呋喃 403.49g 中，獲得了粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加到 8470.26g 的水中，使聚合物沉澱，並濾出所獲得之沉澱物之後，進行真空乾燥，獲得了粉末狀的聚合物 (聚醯胺醯亞胺前驅物) A4。測量了該聚合物 A4 的重量平均分子量 (Mw)，結果為 20,000。

【0471】 <合成例 5：聚合物 A5 的合成>

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管之三口燒瓶中添加 27.55g (0.160mol)

的 1,4-環己烷二羧酸（順式、反式混合物、Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd. 製造）和 64.28g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP），在室溫下滴加了亞硫醯氯 38.07g（0.320mol）。滴加結束後，在室溫下攪拌 1 小時，藉由在減壓下，蒸餾去除過量的亞硫醯氯而獲得了 1,4-環己烷二甲醯二氯（順式、反式混合物）作為 30 質量%NMP 溶液。

在具備溫度計、攪拌機、氮氣導入管之三口燒瓶中添加了 73.25g（0.200mol）的六氟-2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷（Bis-AP-AF、Central Glass Co., Ltd.製造）、31.64g（0.400mol）的吡啶及 293g 的 NMP。將其在室溫下攪拌，接著用乾冰/甲醇浴冷卻至-15°C。一邊將反應溫度維持在-5°C~-15°C，一邊向該溶液滴加了 30.11g（0.144mol）的 1,4-環己烷二甲醯二氯的 30 質量%NMP 溶液和 3.83g（0.016mol）的癸二醯氯（Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製造）、96.25g 的 NMP 的混合溶液。在結束滴加後，在室溫下將所獲得之混合物攪拌了 16 小時。

接著，在冰/甲醇浴中將該反應液冷卻至-5°C以下，一邊將反應溫度維持在-0°C以下，一邊滴加了丁醯氯（Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.製造）9.59g（0.090mol）和 34.5g 的 NMP 的混合液。在滴加結束後，進一步攪拌了 16 小時。

用 550g 的 NMP 稀釋該反應液並投入到劇烈攪拌之 4L 的脫離子水/甲醇（80/20 體積比）混合物中，藉由過濾來回收所析出之白色粉體，而且藉由脫離子水進行了清洗。在真空下，使聚合物在 50°C下乾燥 2 天，獲得了樹脂 A5。

【0472】 <實施例及比較例>

在各實施例中，分別混合下述表中“組成”欄所記載之成分而得到了各樹脂組成物。又，在各比較例中，分別混合下述表中“組成”欄所記載之成分而得到了各比較用組成物。

具體而言，表中所記載之除了溶劑以外的各成分的含量設為表的各欄中記載之量（質量份）。其中，表中記載之除了溶劑以外的各成分的量表示其成分的固體成分的量。又，表中記載之值作為質量比，溶劑的含量調整為固體成分濃度成為表中記載之值。

將所獲得之樹脂組成物及比較用組成物使用細孔的寬度為 $0.5\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯製過濾器進行了加壓過濾。

又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0473】 [表 1]

		比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14		
組成	環化樹脂或其 前驅物	A1	15.08	10.10	9.80	9.05	9.05	9.80	9.80	-	10.56	9.05	7.54	-	-	9.80	9.80	9.80	
		A2	15.08	10.10	9.80	9.05	9.05	9.80	9.80	-	10.56	9.05	7.54	-	-	9.80	9.80	9.80	
		A3	-	-	-	-	-	-	-	18.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.4	-	-	-	-
		A5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23.2	-	-	-
	低介電樹脂	B1	-	-	-	6.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		B2	-	-	-	-	6.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂粒子	C1	-	-	-	-	-	-	10.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		C2	-	10.56	10.56	-	-	-	-	10.15	9.05	12.06	15.08	11.6	5.8	-	-	-	10.56
		C3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.56	-	-	-
	無機粒子	D1	-	-	-	-	-	10.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		D2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.56	-	-
	聚合性化合物	E1	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	4.43	2.41	2.41	2.41	4.43	4.43	2.41	2.41	-	
		E2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.41
	光敏劑	F1	0.60	-	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	1.03	0.60	0.60	0.60	1.03	1.03	0.60	0.60	0.60	
	金屬接著性改 善劑	G1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-	0.15	0.15	0.15	-	-	0.15	0.15	0.15	
		G2	-	-	-	-	-	-	-	0.59	-	-	-	0.59	0.59	-	-	-	
		G3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	-	0.15	0.15	0.15	-	-	0.15	0.15	0.15	
	遷移抑制劑	H1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1	0.1	-	-	-	
	聚合抑制劑	I1	-	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-	-	0.04	0.04	-	-	-	
		I2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	0.02	0.02	0.02	-	-	0.02	0.02	0.02	
	添加劑	J1	-	-	-	-	-	-	-	0.71	-	-	-	0.71	-	-	-	-	
		J2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	-	1.2	1.2	1.2	-	-	1.2	1.2	1.2	
	溶劑	L1	-	-	-	-	-	-	-	51.28	-	-	-	51.28	51.28	-	-	-	
		L2	-	-	-	-	-	-	-	12.82	-	-	-	12.82	12.82	-	-	-	
		L3	52.3	52.3	52.3	52.27	52.27	52.27	52.3	-	52.3	52.3	52.3	-	-	52.3	52.27	52.3	
		L4	13.1	13.1	13.1	13.07	13.07	13.07	13.1	-	13.1	13.1	13.1	-	-	13.1	13.07	13.1	
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.3	100.0	100.0	100.0		
固體成分濃度 (質量 %)		34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7	35.9	34.7	34.7	34.7	35.9	35.2	34.7	34.7	34.7		
製程	固化溫度	220°C	220°C	230°C	230°C	230°C	230°C	220°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	350°C	220°C	230°C	230°C		
	固化時間	2h	2h	3h	3h	3h	3h	2h	3h	3h	3h	3h	3h	1h	2h	3h	3h		
評價	相對介電係數 (28GHz)	3.30	2.89	2.88	2.98	2.97	2.90	2.85	2.80	2.94	2.81	2.90	2.89	2.90	2.84	2.96	2.85		
	bHAST 評價	D	C	B	C	C	B	B	A	C	A	B	B	B	B	B	B		
	耐化學性	B	C	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	A	B	
	冷凝循環試驗	D	D	B	B	C	B	B	A	C	A	B	B	B	B	B	C	B	

【0474】 表中記載之各成分的詳細內容如下。

【0475】 〔環化樹脂或其前驅物〕

·A1～A5：在上述合成了 A1～A5

【0476】 〔低介電樹脂〕

·B1：Noryl（註冊商標） SA9000（含有交聯基之聚苯醚樹脂、SABIC 公司製造）

·B2：Noryl（註冊商標） SA90（聚苯醚樹脂、SABIC 公司製造）

【0477】 〔樹脂粒子〕

以下，只要沒有特別說明，則使用奈米粒度儀 UPA 粒度分析儀(UPA-EX150；NIKKISO CO.,LTD.製造)，作為體積平均粒徑而測量了粒徑。

·C1：Microdispers-200(含有氟原子之粒子 TECHNO CHEMICAL corp 製造)
粒徑 200～300nm

·C2：PTFE MPT-N8（含有氟原子之粒子、MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.製造）粒徑 200nm

·C3：Fluon+（註冊商標） EA-2000 PW10（AGC Inc.製造）粒徑 2～3 μ m

【0478】 〔無機粒子〕

·D1：Silinax SP-PN(b)(中空二氧化矽粒子、Nittetsu Mining Co., Ltd.製造)
粒徑 100nm

·D2：DMAC-ST（Nissan Chemical Corporation 製造）粒徑 12nm

【0479】 〔聚合性化合物〕

·E1：SR209（四乙二醇二甲基丙烯酸酯、SARTOMER 公司製造）

·H2：OGSOL BA-0300（具有雜環之2官能丙烯酸酯、Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.製造）

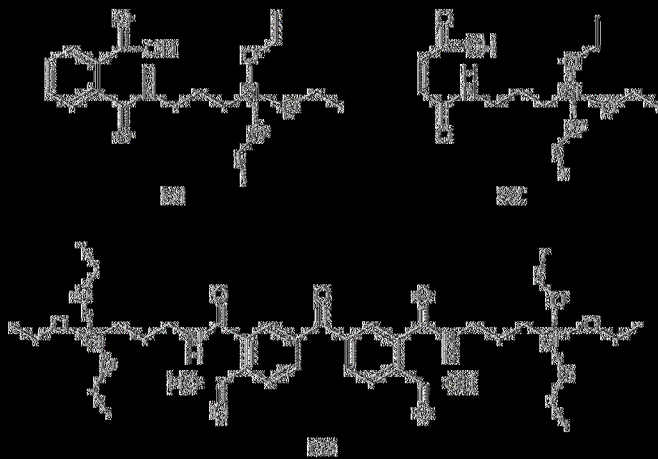
〔0480〕〔光敏劑〕

·H1：IRGACURE OXE 01（BASF 公司製造）

〔0481〕〔金屬接著性改善劑〕

·G1～G3：下述結構的化合物

〔化學式 55〕



〔0482〕〔遷移抑制劑〕

·H1：SALTZ（5-胺基吡嗪）

〔0483〕〔聚合抑制劑〕

·H1：MEHQ（4-甲氧基苯酚）

·H2：2-亞硝基-1-萘酚

〔0484〕〔添加劑〕

·J1：下述結構的化合物

·J2：N-苯基二乙醇胺

[化學式 56]



[(0485)] [溶劑]

·L1 : GBL (γ-丁內酯)

·L2 : DMSO (二甲基亞砜)

·L3 : NMP (N-甲基吡咯啉)

·L4 : EL (乳酸乙酯)

[(0486)] <評價>

〔硬化物之製作方法〕

藉由旋塗法將在各實施例及比較例中製備之樹脂組成物及比較用組成物分別適用於矽晶圓上，形成了樹脂組成物層。在加熱板上，將塗佈形成有上述樹脂組成物層之矽晶圓在 100°C 下乾燥 5 分鐘，從而在矽晶圓上形成了 20 μm 的均勻厚度的樹脂組成物層。在矽晶圓上的樹脂組成物層上設置帶狀樣品評價用光罩，照射了 400 mJ/cm² 的寬帶光。使用環戊酮顯影所獲得之矽晶圓上的樹脂組成物層，用 PGMEA 進行了沖洗。然後，用 JEKKT THERMO SYSTEMS CORPORATION 製造之 Clean oven CLE-2，在 N₂ 環境下以 5°C/min 的升溫速度進行加熱，將表中“固化溫度”的欄中記載之溫度維持“固化時間”欄中記載之時間，獲得了硬化物。

將上述硬化物浸漬於 3 質量% 氫氟酸溶液，從矽晶圓剝離了硬化物。

[(0487)] [相對介電係數的測量]

在各實施例或比較例中，使用 PNA-L 網絡分析儀 N5230A (KEYSIGHT TECHNOLOGIES, Inc. 公司製造) 及分裂圓柱諧振器 CR-728 (KANTO Electronic Application and Development Inc. 製造)，藉由諧振器法，在 24°C、頻率 28GHz 的條件下測量了在硬化物之製作方法中製作之硬化物的相對介電係數 (ϵ) 及損耗正切 ($\tan\delta$)。測量結果記載於表中“相對介電係數 (28GHz)”的欄中。

【0488】 又，在各樹脂組成物中，將樹脂組成物塗佈於以 20 μm 的厚度在表面形成氧化膜 (SiO_2) 之矽晶圓上，在 100°C 下乾燥 5 分鐘，在 230°C 下加熱 180 分鐘而製作了硬化膜。測量了將上述硬化膜浸漬於氟化氫並剝離而獲取之組成物的單獨膜的相對介電係數、損耗正切，結果為與表 1 中記載之硬化物的相對介電係數相同的值。

【0489】 [耐化學性的評價]

在各實施例或比較例中，將在硬化物之製作方法中製作之硬化物在抗蝕劑剝離液 (MS6310) 加熱至 75°C 而得之者中浸漬 15 分鐘，用流水清洗 1 分鐘，並進行了風乾。然後，基於浸漬於抗蝕劑剝離液前後的膜厚的殘留率 (%)，評價了耐化學性。

上述殘留率 (%) 為由下述式表示之值。

殘留率 (%) = 浸漬於抗蝕劑剝離液後的硬化物的膜厚 (μm) / 浸漬於抗蝕劑剝離液前的硬化物的膜厚 (μm) $\times 100$

依據下述評價基準進行評價，並將評價結果記載於表的“耐化學性”的欄中。殘留率越大，則視為硬化物的耐化學性越優異。

-評價基準-

A：上述殘留率大於 70%。

B：上述殘留率大於 60%且 70%以下。

C：上述殘留率為 60%以下。

【0490】 [可靠性評價基板製作方法]

藉由旋塗法將各實施例及比較例中製備之樹脂組成物及比較用組成物分別適用於 WALTERS CO., LTD.製造之 TEG (test elementary group：測試初級群組) 基板 SIPOS-TEG SI06 的表面，在 100°C下乾燥了 300 秒鐘。膜厚設為所獲得之硬化物的膜厚成為 10 μ m 之膜厚。然後，載置 TEG 基板評價用光罩，照射了 400mJ/cm²的寬帶光。曝光後，使用環戊酮進行顯影，用 PGMEA 沖洗，接著，使用 JTEKT THERMO SYSTEMS CORPORATION 製造之 Clean oven CLH-2，在 N₂ 環境下，以 5°C/min 的升溫速度進行加熱，將表中“固化溫度”欄中記載之溫度維持“固化時間”欄中記載之時間，製作了可靠性評價基板。

【0491】 [bHAST 評價]

在各實施例及比較例中，分別使用具備 J-RAS Inc.製造之電化學遷移測試儀 ECM-100 之 HIRAYAMA Manufacturing Corporation 製造之 HATS 裝置 PC-422R8D，並且使用上述可靠性評價基板，在 130°C、85%RH (相對濕度)、10V、96h 的條件下以 N=100 實施了 HAST 試驗。按照下述基準評價試驗後的故障率 (亦即，N=100 個結果中，產生遷移且電阻成為 1M Ω 以下者的比例)，將評價結果記載於表的“bHAST 評價”欄中。故障率越小，則視為即使積層體暴露於高濕度條件後亦越維持絕緣性。

-評價基準-

- A：上述故障率為 1%以下。
- B：上述故障率大於 1%且 10%以下。
- C：上述故障率大於 10%且 20%以下。
- D：上述故障率大於 20%。

【0492】〔 冷凝循環試驗 〕

在各實施例及比較例中，分別使用 ESPEC CORP.製造之 DCTH-71-A/W，並且使用上述可靠性評價基板，以-5°C、60min→35°C、90%RH、60min 的條件作為 1 循環，實施了 1000 個循環的試驗（該 1000 次循環的試驗亦稱為“冷凝循環試驗”）。冷凝循環試驗後使用 xyztec 公司製造之多功能強度測試儀，實施了芯片剪切測試。

在冷凝循環試驗前後比較了芯片剪切試驗結果。具體而言，藉由下述式算出密接力的降低率（%），以下述評價基準進行了評價。評價結果記載於表中“冷凝循環試驗”欄中。上述降低率越小，則即使硬化物在暴露於高濕度條件後亦視為密接性越優異。

$$\text{密接力的降低率（\%）} = \{ (\text{試驗前的密接力}) - (\text{冷凝循環後的密接力}) \} / (\text{試驗前的密接力}) \times 100$$

-評價基準-

- A：上述降低率為 5%以下。
- B：上述降低率大於 5%且 10%以下。
- C：上述降低率大於 10%且 15%以下。
- D：上述降低率大於 15%。

【0493】 從以上結果可知，本發明的積層體即使暴露於高濕度條件後亦維持硬化物與金屬配線之間的密接性。又，可知依據本發明的樹脂組成物，即使暴露於高濕度條件後亦獲得維持與金屬的密接性之硬化物。

比較例 1 中的比較用組成物的相對介電係數大於 3.0。在這種態樣中，可知在暴露於高濕度條件後，積層體中的硬化物與金屬配線之間的密接性大幅度下降。又，可知由比較例 1 中的比較用組成物獲得之硬化物在暴露於高濕度條件後，與金屬的密接性大幅度下降。

比較例 2 中的比較用組成物不包含光敏劑。在這種態樣中，可知在暴露於高濕度條件後，積層體中的硬化物與金屬配線之間的密接性大幅度下降。又，可知比較例 2 中的比較用組成物獲得之硬化物在暴露於高濕度條件後，與金屬的密接性大幅度下降。

【0494】 <實施例 101>

藉由旋塗法，將在實施例 1 中所使用之樹脂組成物以層狀適用於表面上形成有銅薄層之樹脂基材的銅薄層的表面，並在 100°C 下乾燥 4 分鐘而形成膜厚 20 μm 的樹脂組成物層之後，使用步進機（Nikon Co.,Ltd.製造，NSR1505 i6）進行了曝光。經由遮罩（圖案為 1:1 線與空間，線寬為 10 μm 的二元遮罩），在波長 365nm 下進行了曝光。曝光後，在 100°C 下加熱了 4 分鐘。上述加熱後，在環己酮中顯影 2 分鐘，並且用 PGMEA 沖洗 30 秒鐘，獲得了層的圖案。

接著，在氮氣氛圍下，以 10°C/分鐘的升溫速度進行升溫，達到 230°C 之後，在 230°C 維持 3 小時，藉此形成了再配線層用層間絕緣膜。該再配線層用層間絕緣膜的絕緣性優異。

又，使用該等再配線層用層間絕緣膜製造了半導體器件之結果，確認到正常工作。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種積層體，其具備：
基材，具備金屬配線；以及
硬化物，將包含環化樹脂或其前驅物及光敏劑之膜進行硬化而成，
前述硬化物的相對介電係數為 3.0 以下，
前述硬化物與前述金屬配線中的至少一部分接觸。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之積層體，其中
前述膜進一步包含樹脂粒子。

【請求項 3】

如請求項 2 所述之積層體，其中
前述樹脂粒子為含有氟原子之樹脂粒子。

【請求項 4】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之積層體，其中
前述膜進一步包含相對介電係數為 2.7 以下的樹脂。

【請求項 5】

如請求項 4 所述之積層體，其中
前述樹脂包含選自包括液晶聚合物及聚苯醯之群組中的至少一種樹脂。

【請求項 6】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之積層體，其中

前述膜進一步包含無機粒子。

【請求項 7】

如請求項 6 所述之積層體，其中
前述無機粒子為中空二氧化矽粒子。

【請求項 8】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之積層體，其中
前述光敏劑為光自由基聚合起始劑。

【請求項 9】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之積層體，其中
前述膜含有包含聚合性基及芳香族多環結構之化合物。

【請求項 10】

一種器件，其具備如請求項 1 至請求項 9 之任一項所述之積層體。

【請求項 11】

一種樹脂組成物，其包含：
環化樹脂或其前驅物；以及
光敏劑，
由樹脂組成物構成的膜的硬化後的相對介電係數為 3.0 以下。

【請求項 12】

如請求項 11 所述之樹脂組成物，其進一步包含樹脂粒子。

【請求項 13】

如請求項 12 所述之樹脂組成物，其中
前述樹脂粒子為含有氟原子之樹脂粒子。

【請求項 14】

如請求項 11 至請求項 13 之任一項所述之樹脂組成物，其中
前述膜進一步包含相對介電係數為 2.7 以下的樹脂。

【請求項 15】

如請求項 14 所述之樹脂組成物，其中
前述樹脂包含選自包括液晶聚合物及聚苯醚之群組中的至少一種樹脂。

【請求項 16】

如請求項 11 至請求項 13 之任一項所述之樹脂組成物，其中
前述膜進一步包含無機粒子。

【請求項 17】

如請求項 16 所述之樹脂組成物，其中
前述無機粒子為中空二氧化矽粒子。

【請求項 18】

如請求項 11 至請求項 13 之任一項所述之樹脂組成物，其中
前述光敏劑為光自由基聚合起始劑。

【請求項 19】

一種硬化物，其為藉由將如請求項 11 至請求項 18 之任一項所述之樹脂組成物進行硬化而成之硬化物，且相對介電係數為 3.0 以下。

【請求項 20】

一種硬化物之製造方法，其包括：

膜形成步驟，將如請求項 11 至請求項 18 之任一項所述之樹脂組成物

適用於具備金屬配線之基材上而形成膜；以及

硬化步驟，將前述膜進行硬化，

所獲得之硬化物的相對介電係數為 3.0 以下。

【請求項 21】

如請求項 20 所述之硬化物之製造方法，其中

在前述膜形成步驟與前述硬化步驟之間包括：曝光步驟，將前述膜選擇性地曝光；以及顯影步驟，使用顯影液將藉由曝光步驟而曝光之膜進行顯影以形成圖案。

【請求項 22】

如請求項 20 所述之硬化物之製造方法，其中

藉由加熱而進行前述硬化步驟。

【請求項 23】

一種積層體之製造方法，其包括如請求項 20 所述之硬化物之製造方法作為步驟。

【請求項 24】

一種器件之製造方法，其包括如請求項 20 所述之硬化物之製造方法作為步驟。