



(21) 申請案號：111112728

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 01 日

(51) Int. Cl. :

C08G65/48 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08L71/12 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C08K5/3415 (2006.01)

C08K5/3417 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L23/12 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30) 優先權：2021/04/02 日本

2021-063607

2021/04/02 日本

2021-063606

(71) 申請人：日商 JSR 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：多田羅了嗣 TATARA, RYOUJI (JP)；伊東宏和 ITOU, HIROKAZU (JP)；小川卓 OGAWA, TAKU (JP)；中藤慎也 NAKAFUJI, SHIN-YA (JP)；穴吹翔馬 ANABUKI, SHOUMA (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

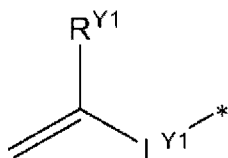
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 66 頁

(54) 名稱

絕緣膜形成用感放射線性組成物、具有圖案的樹脂膜及其製造方法、及半導體電路基板

(57) 摘要

一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：多官能化合物 (A)，選自多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 及多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 中的至少一種；聚合物 (B)，具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 的苯乙烯基反應的基 Y；及光聚合起始劑 (C)，並且所述聚合物 (B) 為具有特定的重複結構單元的聚合物，所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示。



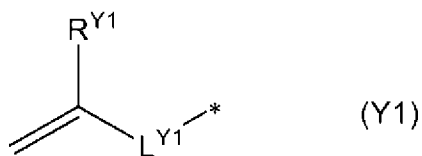
(Y1)

【發明摘要】

【中文發明名稱】絕緣膜形成用感放射線性組成物、具有圖案的樹脂膜及半導體電路基板

【中文】

一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：多官能化合物（A），選自多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）及多官能苯乙烯基化合物（A-2）中的至少一種；聚合物（B），具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）的馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物（A-2）的苯乙烯基反應的基 Y；及光聚合起始劑（C），並且所述聚合物（B）為具有特定的重複結構單元的聚合物，所述基 Y 由下述式（Y1）表示。



【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】絕緣膜形成用感放射線性組成物、具有圖案的樹脂膜及半導體電路基板

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種絕緣膜形成用感放射線性組成物、具有圖案的樹脂膜及半導體電路基板。

【先前技術】

【0002】隨著近年來的資訊終端機機器的高性能化或網路技術的飛躍性進步，資訊通訊領域中處理的電訊號的面向高速化或大容量化的高頻化不斷發展。在此種機器中所使用的半導體電路基板中，正在進行用以減低於傳輸高頻的電訊號並加以處理的方面成為課題的傳輸損失的應對。

【0003】作為針對此種課題的對策，對半導體電路基板中所使用的絕緣膜要求在高頻區域中具有低介電常數且低介電損耗角正切（例如，參照專利文獻 1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】[專利文獻 1]日本專利特開 2020-29504 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 為了半導體電路基板的高密度化或高性能化，提出了使用矽中介層的封裝技術、使用模製基板的扇出型的封裝技術等。然而，在此種基板材料與絕緣膜中，由於其熱線膨脹係數不同，因此存在因半導體電路基板的製造步驟或資訊終端機機器的使用環境中的溫度變化等而容易產生翹曲變形的情況。在絕緣膜的伸長性小的情況下，有無法耐受翹曲變形而產生絕緣膜的破損的問題。另外，要求在設想了資訊終端機機器的使用環境的環境負荷試驗（例如，壓力鍋測試（**pressure cooker test**，**PCT**）試驗）中，亦可維持伸長性的高可靠性。

【0006】 進而，半導體電路基板中所使用的絕緣膜被用於精細間距的電極墊間或配線間。因此，在用以形成具有圖案的絕緣膜等樹脂膜（以下亦稱為「圖案化樹脂膜」）的組成物中，需要能夠藉由曝光及顯影來進行圖案化的光微影性。

【0007】 本發明是解決所述問題的發明，目的在於：提供一種能夠形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的樹脂膜，且具有光微影性的絕緣膜形成用感放射線性組成物；提供一種介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜及其製造方法；以及提供一種包含介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜的半導體電路基板。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明人們為解決所述課題而進行了努力研究。結果發

現，藉由包含特定的多官能化合物、特定的聚合物及光聚合起始劑的絕緣膜形成用感放射線性組成物而可解決所述課題，從而完成了本發明。以下示出本發明的態樣例。

【0009】 [1] 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

多官能化合物 (A)，選自多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 及多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 中的至少一種；

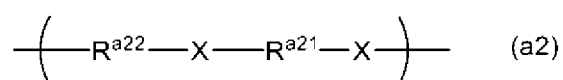
聚合物 (B)，具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 的苯乙烯基反應的基 Y；及

光聚合起始劑 (C)，並且

所述聚合物 (B) 為具有下述式 (a2) 所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示。

【0010】 [化 1]



[式 (a2) 中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

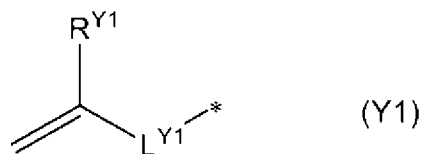
R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的

官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]

【0011】 [化 2]



[式 (Y1) 中， R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、 $-C(O)O-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]

【0012】 [2] 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)；

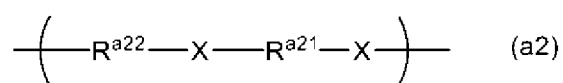
聚合物 (B)，具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基反應的基 Y；及

光聚合起始劑 (C)，

所述聚合物 (B) 為具有下述式 (a2) 所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示。

【0013】 [化 3]



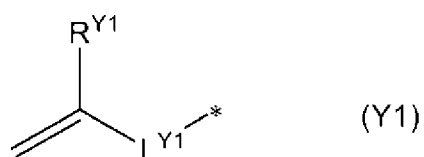
[式 (a2) 中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]

【0014】 [化 4]



[式 (Y1) 中，R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基，L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]

【0015】 [3] 如項[2]所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，更含有多官能苯乙烯基化合物（A-2）。

【0016】 [4] 如項[1]至項[3]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）具有三個以上的馬來醯亞胺基。

[5] 如項[1]至項[4]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）具有酚性羥基。

【0017】 [6] 如項[1]至項[5]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物（B）為聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯並噁唑、聚苯並噁唑前驅物或聚苯醚。

[7] 如項[1]至項[6]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物（B）在其末端具有所述基 Y。

【0018】 [8] 如項[1]至項[7]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a21} 為伸芳基。

[9] 如項[1]至項[8]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a22} 為自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基或伸芳基。

【0019】 [10] 一種具有圖案的樹脂膜的製造方法，包括：步驟（1），在基板上形成如項[1]至項[9]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物的塗膜；步驟（2），對所述塗膜進行選擇性曝光；以及步驟（3），利用含有有機溶媒的顯影液對所述曝光後的

塗膜進行顯影。

【0020】 [11] 一種具有圖案的樹脂膜，是使如項[1]至項[9]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物硬化而成。

[12] 一種半導體電路基板，包含如項[11]所述的具有圖案的樹脂膜。

[發明的效果]

【0021】 根據本發明，可提供一種能夠形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的樹脂膜，且具有光微影性的絕緣膜形成用感放射線性組成物；另外，可提供一種介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜及其製造方法，以及包含介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜的半導體電路基板。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0022】 以下，對本發明進行詳細說明。

[絕緣膜形成用感放射線性組成物]

本發明的絕緣膜形成用感放射線性組成物（以下，亦簡稱為「本發明的組成物」）含有：多官能化合物（A），選自多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）及多官能苯乙烯基化合物（A-2）中的至少一種；聚合物（B），具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物（A）的

馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 的苯乙烯基反應的基 Y；及光聚合起始劑 (C)。

【0023】 <多官能化合物 (A)>

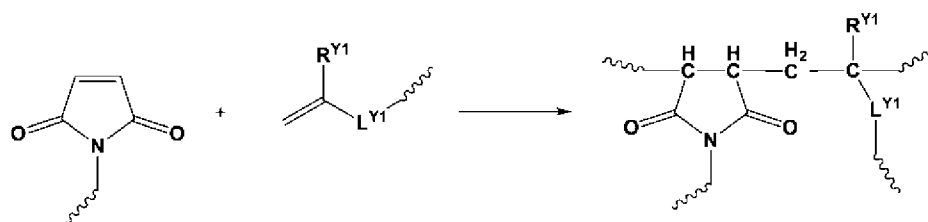
本發明中所使用的多官能化合物 (A) 為選自多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 及多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 中的至少一種。

【0024】 《多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)》

本發明中所使用的多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 為在分子內具有兩個以上、較佳為三個以上的馬來醯亞胺基的化合物，馬來醯亞胺基數的上限較佳為 10，更佳為 4。

【0025】 馬來醯亞胺基為於光交聯或熱交聯時等直接作用於後述的基 Y 的基，例如認為進行以下的反應。

【0026】 [化 5]

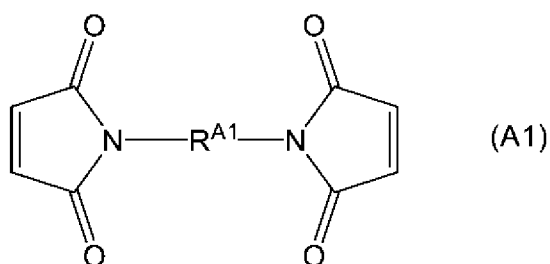


【0027】 因此，藉由本發明的組成物含有多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，例如可於曝光時以消耗聚合物 (B) 的基 Y 的形式形成交聯結構，可獲得可靠性高的硬化膜。

【0028】 作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，例如可列舉式

(A1) 所表示的化合物 (以下亦稱為「交聯性馬來醯亞胺化合物 (A1)」)。藉由使用交聯性馬來醯亞胺化合物 (A1)，由本發明的組成物形成的硬化膜可進一步發揮所述伸長性或可靠性的提高效果。

【0029】 [化 6]



【0030】 式 (A1) 中， R^{A1} 為有機基，作為有機基，例如可列舉：烷烴二基、伸芳基等含芳香環的基、伸環烷基等含脂環的基、源自不飽和脂肪酸獲得的二聚酸的基。

【0031】 烷烴二基的碳數通常為 1~20，較佳為 2~10。

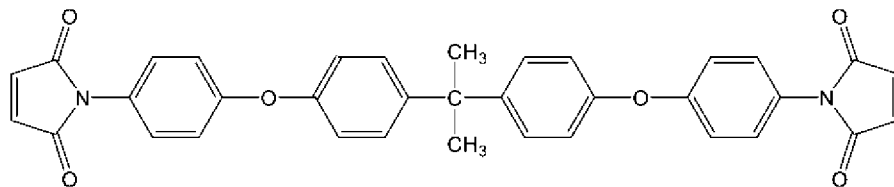
作為含芳香環的基及含脂環的基，例如除碳數 6~20 的伸芳基及碳數 3~20 的伸環烷基以外，亦可列舉 $-Z-X^{A1}-Z-$ 所表示的基、 $-Z-O-Z-X^{A1}-Z-O-Z-$ 所表示的基、 $-R^{A2}-Z-R^{A2}-$ 所表示的基。Z 為苯環或環己烷環，可分別獨立地具有一個或兩個以上的碳數 1~10 的烷基及碳數 1~6 的烷氧基等取代基。 X^{A1} 為直接鍵、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、碳數 1~10 的烷烴二基或碳數 3~20 的含脂環的基。 R^{A2} 為碳數 1~10 的烷烴二基。

【0032】 作為烷烴二基，可列舉：亞甲基、乙烷二基、丙烷二基、己烷二基、辛烷二基、壬烷二基、癸烷二基等。作為伸芳基，可列舉：伸苯基、甲基伸苯基、第三丁基伸苯基、伸萘基等。作為伸環烷基，可列舉：環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等。作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基等。作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基等。作為脂環，可列舉環己烷環、三環癸烷環等。

【0033】 作為交聯性馬來醯亞胺化合物 (A1) 的具體例，例如可列舉：N,N'-伸乙基雙馬來醯亞胺、N,N'-六亞甲基雙馬來醯亞胺、N,N'-(2,2,4-三甲基己烷)雙馬來醯亞胺 (大和化成工業 (股) 製造的「BMI-TMH」)、N,N'-對伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-間伸苯基雙馬來醯亞胺 (大和化成工業 (股) 製造的「BMI-3000」)、N,N'-4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺 (大和化成工業 (股) 製造的「BMI-7000」)、N,N'-2,4-甲伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-2,6-甲伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-對伸二甲苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-間伸二甲苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-(1,3-二亞甲基環己烷)雙馬來醯亞胺、N,N'-(1,4-二亞甲基環己烷)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-伸聯苯基)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺 (大和化成工業 (股) 製造的「BMI-1000」)、N,N'-(3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺 (大和化成工業 (股) 製造的「BMI-5100」)、N,N'-(4,4'-二環己基甲烷)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-二苯基氧基)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-二苯基碲)雙馬來醯亞胺及下述式所表示的化合物 (大和化成工業 (股) 製造的

「BMI-4000」)。

【0034】 [化 7]



【0035】 作為交聯性馬來醯亞胺化合物 (A1) 的其他具體例，可列舉：雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]甲烷、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]辛烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]癸烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]環己烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-三環-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷。

【0036】 所述例示化合物中的苯環及環己烷環中的至少一個氫原子可分別獨立地經 C₁₋₁₀ 烷基取代。作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基。

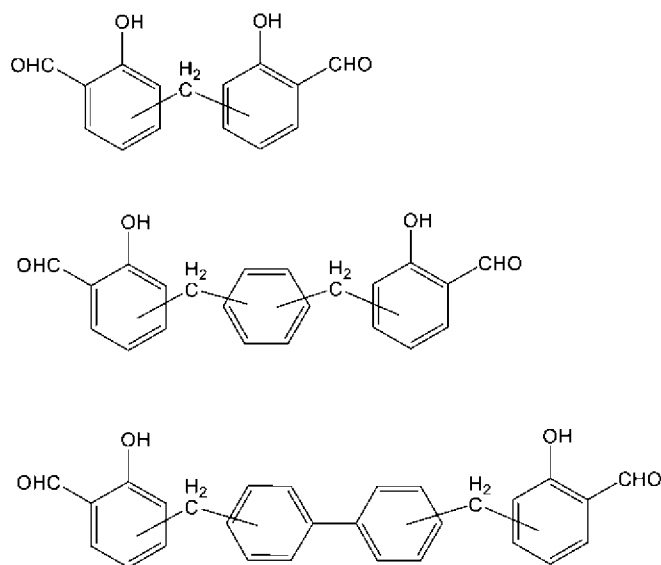
【0037】 除此以外，亦可使用聚氧伸烷基二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物。例如可列舉：聚氧乙烯二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物、聚氧丙烯二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物、聚氧丁烯二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物。

【0038】 作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，亦可使用國際公

開第 2019/167359 號中記載的式 (0) 所表示的化合物，且是至少兩個 R^{1A} 為可具有取代基的碳數 4~30 的馬來醯亞胺基的多官能馬來醯亞胺化合物。另外，亦可使用利用國際公開第 2019/167359 號的 [0207]~[0255] 等中記載的方法而獲得的各種多官能馬來醯亞胺化合物。

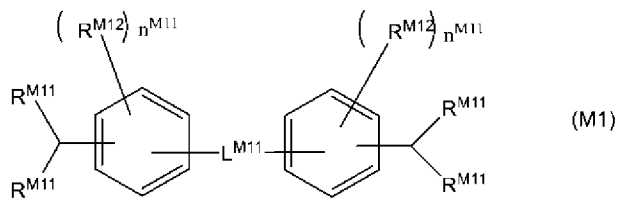
【0039】 作為國際公開第 2019/167359 號中記載的方法中所使用的醛類，例如可使用如下所示的具有酚性羥基的二醛化合物。藉此，可獲得具有酚性羥基的多官能馬來醯亞胺化合物。

【0040】 [化 8]



【0041】 作為包含利用國際公開第 2019/167359 號中記載的方法而獲得的、具有酚性羥基的多官能馬來醯亞胺化合物的多官能馬來醯亞胺 (A-1)，例如可列舉下述式 (M1) 所表示的化合物 (A-M1) 或該化合物 (A-M1) 的多聚體。

【0042】 [化 9]



【0043】 式 (M1) 中， R^{M11} 分別獨立地表示羥基或具有馬來醯亞胺基的一價有機基，

R^{M12} 表示羥基、烷氧基或硫醇基，

L^{M11} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、二價含芳香環的基或將該些組合而成的基，

n^{M11} 表示 1~4 的整數，

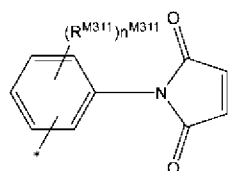
存在多個的 R^{M11} 中的兩個以上為具有馬來醯亞胺基的一價有機基。

【0044】 作為所述碳數 1~5 的烷烴二基，例如可列舉：亞甲基、乙烷二基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基。

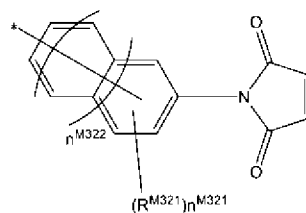
作為所述二價含芳香環的基，可列舉與作為所述式 (A1) 中的含芳香環的基而例示的基相同的基。

【0045】 作為所述具有馬來醯亞胺基的一價有機基，例如可列舉下述式 (M31) ~ 式 (M33) 所表示的基。

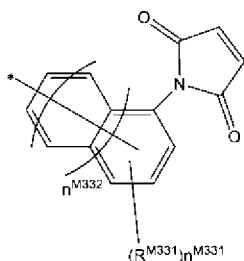
【0046】 [化 10]



(M31)



(M32)



(M33)

【0047】 式 (M31)、式 (M32) 及式 (M33) 中，*表示與所述式 (M1) 中的 R^{M11} 所鍵結的碳原子的鍵結。

【0048】 式 (M31) 中， R^{M311} 表示碳數 1~5 的烷基、碳數 1~5 的烷氧基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 3~10 的環烷氧基、碳數 6~15 的芳基、碳數 6~15 的芳氧基或羥基， n^{M311} 表示 0~4 的整數。

【0049】 式 (M32) 中， R^{M321} 表示碳數 1~5 的烷基、碳數 1~5 的烷氧基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 3~10 的環烷氧基、碳數 6~15 的芳基、碳數 6~15 的芳氧基或羥基， n^{M321} 表示 0~4 的整數， n^{M322} 表示 0 或 1。

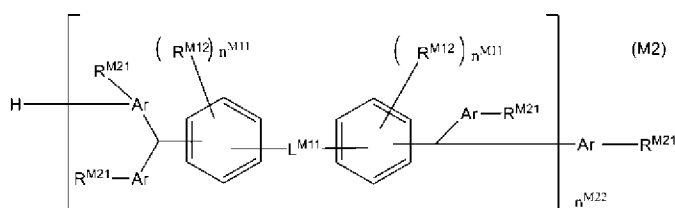
【0050】 式 (M33) 中， R^{M331} 表示碳數 1~5 的烷基、碳數 1~5 的烷氧基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 3~10 的環烷氧基、碳數 6~15 的芳基、碳數 6~15 的芳氧基或羥基， n^{M331} 表示 0~4 的整數， n^{M332} 表示 0 或 1。

【0051】 作為所述式 (M31) 所表示的基，例如可列舉：N-苯基

馬來醯亞胺基、3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基、3-甲氧基-4-馬來醯亞胺苯基、3-苯基-4-馬來醯亞胺苯基。

【0052】 作為所述化合物 (A-M1) 的多聚體，例如可列舉下述式 (M2) 所表示的化合物 (A-M2)。

【0053】 [化 11]



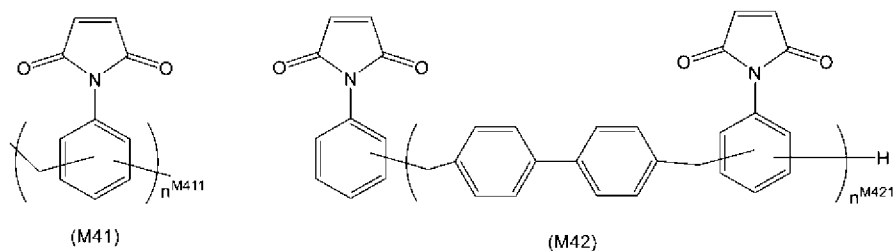
【0054】 式 (M2) 中， R^{M21} 分別獨立地表示氫原子或馬來醯亞胺基，

R^{M12} 、 L^{M11} 及 n^{M11} 與式 (M1) 中的 R^{M12} 、 L^{M11} 及 n^{M11} 為相同含義， n^{M22} 表示 1~10 的整數，

存在多個的 R^{M21} 中的兩個以上為馬來醯亞胺基。

【0055】 作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，亦可使用市售品。作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的市售品，例如可列舉：下述式 (M41) 所表示的大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-2000」及「BMI-2300」；下述式 (M42) 所表示的日本化藥股份有限公司製造的「MIR-3000」、日本化藥股份有限公司製造的「MIR-5000」；信越化學工業股份有限公司製造的「SLK-3000」、「SLK-6895」、「SLK-1500」、「SLK-2500」及「SLK-6100」等。

【0056】 [化 12]



【0057】 所述式 (M41) 中的 n^{M411} 表示重複單元數，在 BMI-2000 的情況下為 $n^{M411} \cong 2$ ，在 BMI-2300 的情況下為 $n^{M411} \cong 2 \sim 5$ 。另外，所述式 (M42) 中的 n^{M421} 表示重複單元數，在 MIR-3000 的情況下為 $n^{M421} \cong 2 \sim 5$ 。

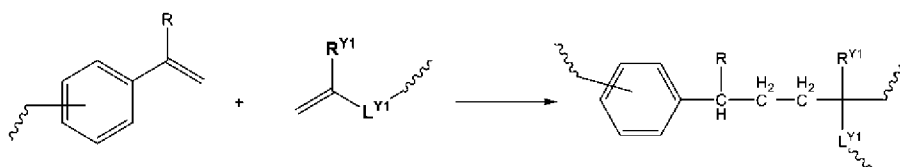
【0058】 多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 可使用一種，或者可併用兩種以上來使用。

【0059】 《多官能苯乙烯基化合物 (A-2)》

本發明中所使用的多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 為在分子內具有兩個以上、較佳為三個以上的苯乙烯基的化合物，苯乙烯基數的上限較佳為 10，更佳為 4。

【0060】 苯乙烯基為於光交聯或熱交聯時等直接作用於後述的基 Y 的基，例如認為進行以下的反應。

【0061】 [化 13]

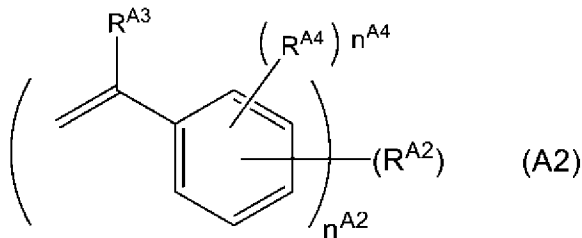


所述式中的 R 表示氫原子、碳數 1~5 的烴基。

【0062】 因此，藉由本發明的組成物含有多官能苯乙烯基化合物 (A-2)，例如可於曝光時以消耗聚合物 (B) 的基 Y 的形式形成交聯結構，可獲得可靠性高的硬化膜。

【0063】 作為多官能苯乙烯基化合物 (A-2)，例如可列舉式 (A2) 所表示的化合物 (以下亦稱為「交聯性苯乙烯基化合物 (A2)」)。藉由使用交聯性苯乙烯基化合物 (A2)，由本發明的組成物形成的硬化膜可進一步發揮所述伸長性或可靠性的提高效果。

【0064】 [化 14]



【0065】 式 (A2) 中， n^{A2} 為 2 以上、較佳為 2~10、更佳為 2~6 的整數， R^{A2} 為自有機化合物去除 n^{A2} 個氫原子後的 n^{A2} 價有機基。作為所述有機基，例如可列舉自脂肪族烴化合物、芳香族烴化合物、雜環化合物及該些的兩種以上的化合物經單鍵、-O-、-S-、-SO₂-、-NR^{N1}-、-CO-、-COO-、-CONH-連結而成的化合物去除 n^{A2} 個氫原子後的基。 R^{N1} 為氫原子或自所述有機化合物去除一個氫原子後的基。 R^{A3} 為氫原子或碳數 1~5 的烴基。 R^{A4} 為碳數 1

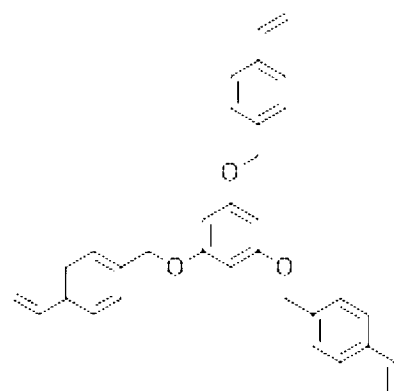
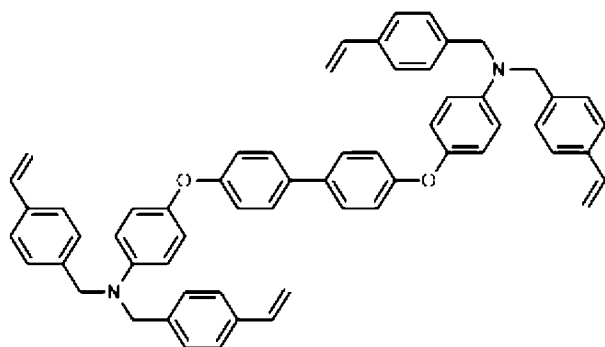
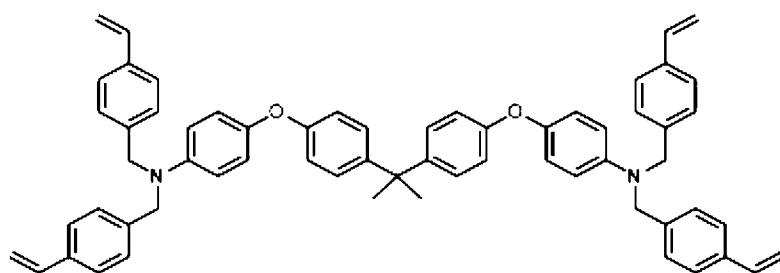
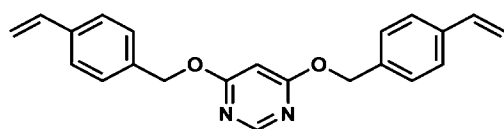
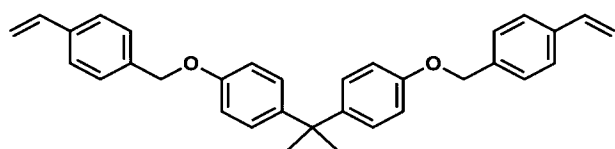
~10 的烷基。 n^{A4} 為 0~4 的整數。再者，於在一分子中具有多個 R^{A3} 、 R^{A4} 及 R^{N1} 的情況下，各基可分別相同，亦可不同。

【0066】 脂肪族烴化合物的碳數通常為 1~20，較佳為 2~10。

作為芳香環烴化合物，例如為苯、萘、蒽、芴等碳數 6~20 的芳香族烴化合物。作為雜環化合物，可列舉：吡咯、咪唑、吡啶、嘧啶、三嗪、噻嗪、吡嗪等含氮雜環、呋喃、吡喃等含氧雜環、噻吩、噻噸等含硫雜環、包含多個雜原子的噁唑、噁唑啉等。

【0067】 作為多環能苯乙炔基化合物 (A2) 的具體例，例如可列舉二乙炔基苯及下述式所表示的化合物。

【0068】 [化 15]



【0069】 所述例示化合物中的苯環中的至少一個氫原子可分別獨立地經碳數 1~10 的烷基取代。作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基。

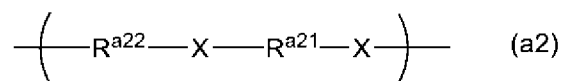
【0070】 多官能苯乙炔基化合物 (A-2) 可使用一種，或者可併用兩種以上來使用。另外，多官能苯乙炔基化合物 (A-2) 亦較佳為與多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 併用。藉由併用多官能苯乙炔基化合物 (A-2) 與多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，殘膜率 (圖案狀薄膜適當殘存的比率) 提高。

【0071】 在本發明的組成物中，相對於聚合物 (B) 100 質量份，多官能化合物 (A) 的含量的合計通常為 0.1 質量份～200 質量份，較佳為 1 質量份～100 質量份，更佳為 5 質量份～50 質量份。若多官能化合物 (A) 的含量處於所述範圍內，則由本發明的組成物獲得的硬化膜的光微影性、耐化學品性與抗龜裂性的兼顧優異。

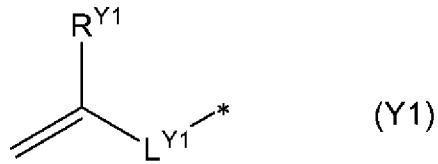
【0072】 < 聚合物 (B) >

本發明中所使用的聚合物 (B) 為具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基或所述多官能苯乙炔基化合物 (A-2) 的苯乙炔基反應的基 Y (以下有時稱為「反應性基 Y」) 且具有下述式 (a2) 所表示的重複結構單元 (以下亦稱為「重複結構單元 (a2)」) 的聚合物，所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示。聚合物 (B) 可為具有一種重複結構單元 (a2) 的聚合物，亦可為具有兩種以上的重複結構單元 (a2) 的聚合物。

【0073】 [化 16]



【0074】 [化 17]



【0075】 式 (a2) 及式 (Y1) 中的各符號的含義如下所述。

【0076】 《X》

式 (a2) 中的兩個 X 分別獨立地表示氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-。該些中，就可使用本發明的組成物來形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異的圖案化樹脂膜，聚合物(B)在有機溶媒中的溶解性或保存穩定性優異而言，較佳為氧原子、醯胺鍵及-NH-C(O)-NH-。

【0077】 《R^{a21} 及 R^{a22}》

式 (a2) 中，R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基（以下亦稱為「二價取代烴基」）。R^{a21} 可具有所述基 Y。

【0078】 式 (a2) 中，R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基（二價取代烴基）或含雜環的基。R^{a22} 可具有所述基 Y。

【0079】 作為 R^{a21}，較佳為二價烴基，作為 R^{a22}，較佳為不具有所述反應性基的含雜環的基或二價烴基，更佳為不具有所述反應

性基的含雜環的基。若為此種態樣，則聚合物(B)的短軸方向(與聚合物(B)的主鏈方向垂直的方向)上的偶極矩變小，可使用本發明的組成物來形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異的圖案化樹脂膜，因此較佳。

【0080】 (二價烴基)

作為 R^{a21} 及 R^{a22} 中的二價烴基，例如可列舉：烷烴二基、含脂環的烴基、含芳香環的烴基，就可使用本發明的組成物來形成耐熱性優異的圖案化樹脂膜而言，該些中，較佳為含芳香環的烴基。再者，具有脂環及芳香環兩者的烴基分類為含芳香環的烴基。

【0081】 烷烴二基的碳數通常為 1~30，較佳為 1~20。作為烷烴二基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、己烷-1,6-二基、辛烷-1,8-二基、癸烷-1,10-二基等直鏈狀烷烴二基；在所述例示的直鏈狀烷烴二基中加成一一個或多個包含碳數 1~4 的烷基的側鏈而成的分支鏈狀烷烴二基。

【0082】 含脂環的烴基的碳數通常為 3~30，較佳為 5~20。作為所述脂環、即脂肪族烴環，例如可列舉：環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、環庚烷環、環癸烷環等單環型脂肪族烴環；降冰片烷環、降冰片烯環、金剛烷環、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷環、三環[5.2.1.0^{2,6}]庚烷環等多環型脂肪族烴環。含脂環的烴基可具有所述脂肪族烴環來作為例如一價基(例如環烷基)或作為二價基(例如環烷烴二基)；例如可列舉烷烴二基中的至少一個氫原子被一價脂肪族烴環取代的基、二價脂肪族烴環與烷烴二基連結而成的基。

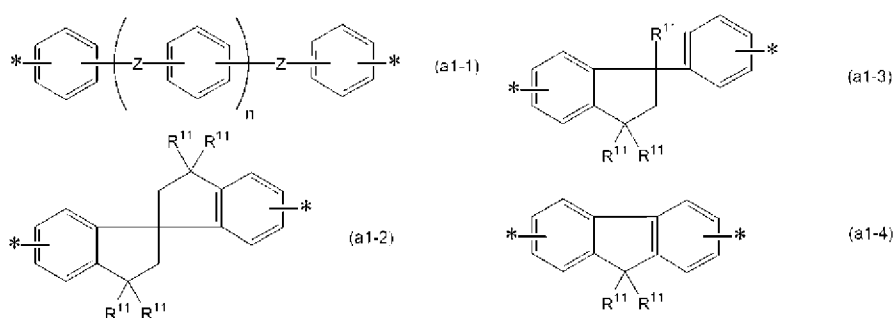
【0083】 作為含芳香環的烴基，例如可列舉伸芳基、 $-R^3-Ar-R^3-$ 所表示的二價基。所述式中，Ar 為伸芳基； R^3 分別獨立地為烷烴二基（該烷烴二基的碳數通常為 1~6）。

【0084】 在本說明書中，伸芳基是指具有一個以上的芳香環、即芳香族烴基且兩個鍵結鍵處於所述芳香族烴環的二價烴基。在伸芳基具有多個芳香族烴環的情況下，所述兩個鍵結鍵可存在於同一芳香族烴環中，亦可存在於不同的芳香族烴環中。

【0085】 作為伸芳基中所含的芳香族烴環，例如可列舉：苯環；萘環、蔥環、稠四苯環、稠五苯環等苯並稠環。伸芳基的碳數較佳為 6~50，更佳為 6~30。

【0086】 作為伸芳基，例如可列舉：伸苯基、萘二基、蔥二基、稠四苯二基、稠五苯二基、下述式 (a1-1) ~ 式 (a1-4) 所表示的二價基。該些基中所含的各芳香族烴環（例如：苯環）可具有一個以上的取代基，作為所述取代基，例如可列舉：碳數 1~30 的烷基、環烷基、芳基、芳烷基。在芳香族烴環具有兩個以上的取代基的情況下，各個取代基可相同，亦可不同。

【0087】 [化 18]



式 (a1-1) ~ 式 (a1-4) 中的*為鍵結鍵。

【0088】 式 (a1-1) 中，Z 分別獨立地為單鍵、或碳數 1~20 的二價烴基；較佳為碳數 1~20 的二價烴基。n 為 0~3 的整數。作為所述碳數 1~20 的二價烴基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、1,1-二甲基甲烷-1,1-二基、癸烷-1,1-二基等烷烴二基；二苯基亞甲基等芳基取代烷烴二基；環己烷-1,1-二基、3,3,5-三甲基環己烷-1,1-二基等環烷烴二基；伸苯基、伸苄基。

【0089】 式 (a1-2) ~ 式 (a1-4) 中，R¹¹ 分別獨立地為氫原子或烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基。

【0090】 (二價取代烴基)

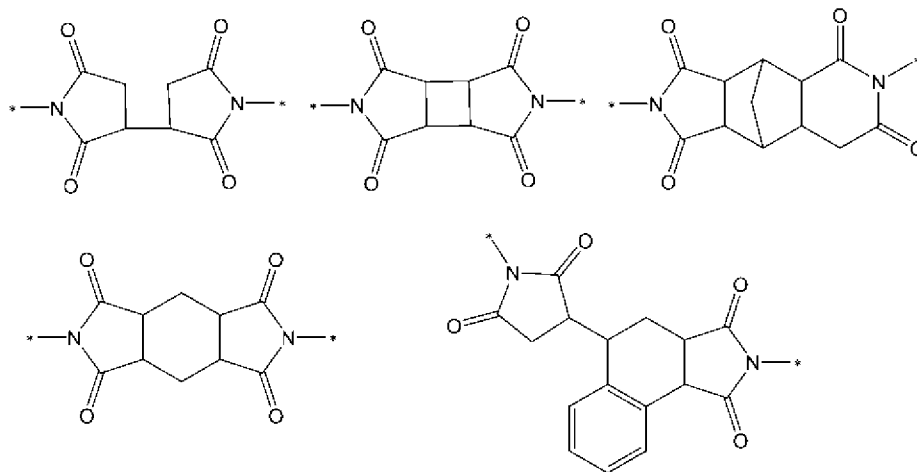
R^{a21} 及 R^{a22} 中的二價取代烴基是在所述二價烴基中導入了除所述反應性基及雜環以外的官能基的基。作為所述官能基，例如可列舉選自鹵素原子、硝基、氰基、烯丙基及乙烯基，且為所述反應性基以外的基。另外，就低介電特性的觀點而言，較佳為所述官能基不為烴基等極性高的官能基。

【0091】 (含雜環的基)

作為 R^{a22} 中的含雜環的基，例如可列舉：環狀醯亞胺基、具有環狀醯亞胺基在脂環式烴基中縮環而成的結構的含脂環式醯亞胺環的基、含雜芳香環的基及具有環狀醯亞胺基在芳香環中縮環而成的結構的含芳香族醯亞胺環的基。作為所述環狀醯亞胺基、具有環狀醯亞胺基在脂環式烴基中縮環而成的結構的含脂環式醯

亞胺環的基，例如可列舉下述式所表示的基。

【0092】 [化 19]



所述式中，*為鍵結鍵。

【0093】 作為所述雜芳香環，例如可列舉：嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、吡啶環、吡咯環、吡唑環等含 N 的芳香環；呋喃環等含 O 的芳香環；噻吩環等含 S 的芳香環；苯並噁唑環、異噁唑環等含 N 及 O 的芳香環；異噻唑環等含 N 及 S 的芳香環。作為所述含芳香族醯亞胺環的基，例如可列舉鄰苯二甲醯亞胺基。

【0094】 所述雜環可具有一個以上、例如一個～兩個鍵結於雜環的取代基，作為所述取代基，例如可列舉選自鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯丙基及乙烯基等碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基、以及氰基中，且為所述反應性基以外的基。另外，就低介電特性的觀點而言，較佳為所述官能基不為烴基等極性高的官能基。所述烴基及鹵化烴基的碳數較佳為 1

~3。在雜環具有兩個以上的取代基的情況下，各個取代基可相同，亦可不同。

【0095】 所述含雜芳香環的基中，就可使用本發明的組成物來形成低介電常數且低介電損耗角正切優異的圖案化樹脂膜而言，較佳為含苯並噁唑環的基、含芳香族醯亞胺環的基、自嘧啶、吡嗪或噻嗪去除兩個氫原子後的二價基，更佳為自嘧啶、吡嗪或噻嗪去除兩個氫原子後的二價基，特佳為自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基。

【0096】 《R^{Y1}》

式(Y1)中，R^{Y1}表示氫原子或碳數1~5的烷基。作為碳數1~5的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、3-戊基。

【0097】 R^{Y1}較佳為氫原子、甲基或乙基，更佳為氫原子或甲基。

【0098】 《L^{Y1}》

式(Y1)中，L^{Y1}表示單鍵、碳數1~5的烷烴二基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-或將該些組合而成的基。作為碳數1~5的烷烴二基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基。

【0099】 L^{Y1}較佳為單鍵、亞甲基、伸乙基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-、-C(O)O-(CH₂)_y-、-C(O)O-(CH₂)_y-OC(O)-或-C(O)O-(CH₂)_y-NH-C(O)-NH-(y表示1~3的整數)，更佳為單鍵、-C(O)O-(CH₂)₂-OC(O)-或-C(O)O-(CH₂)₂-NH-C(O)-NH-。

【0100】 式 (Y1) 中，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鏈結的位置。

【0101】 《較佳結構》

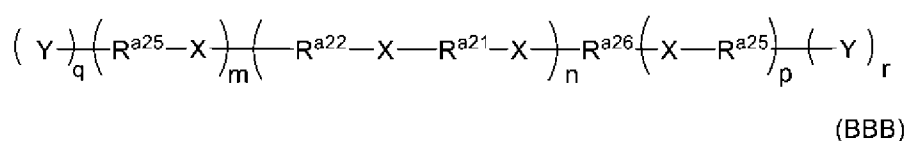
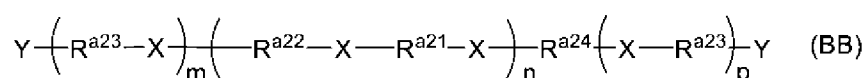
在所述式 (a2) 中，所述 R^{a21} 較佳為含芳香環的烴基，更佳為伸芳基。另外，在所述式 (a2) 中，所述 R^{a22} 較佳為含芳香環的烴基或含雜環的基，更佳為伸芳基或自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基。

【0102】 若聚合物 (B) 具有所述較佳結構，則可使用本發明的組成物來形成低介電常數且低介電損耗角正切優異的圖案化樹脂膜。

【0103】 作為聚合物 (B) 的較佳態樣，可列舉：聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯並噁唑、聚苯並噁唑前驅物及聚苯醚。

【0104】 就可使用本發明的組成物來形成伸長性優異的圖案化樹脂膜而言，聚合物 (B) 較佳為在聚合物鏈末端具有所述基 Y 的直鏈狀聚合物、特別是下述式 (BB) 所表示的直鏈狀聚合物。

【0105】 [化 20]



【0106】 式 (BB) 中， R^{a21} 、 R^{a22} 、 X 與式 (a2) 中的同一符號為相同含義， R^{a23} 及 R^{a24} 分別與 R^{a21} 及 R^{a22} 為相同含義。 Y 是指所述反應性基 Y 。 n 表示 () 內的結構為重複結構單元，即重複結構單元 (a2) 是以 $\dots-R^{a22}-X-R^{a21}-X-R^{a22}-X-R^{a21}-X-\dots$ 的方式鍵結。重複結構單元 (a2) 可為一種，亦可為兩種以上。 m 及 p 各自獨立地表示 0 或 1 以上的整數，較佳為 0 或 1~10 的整數，更佳為 0 或 1~5 的整數。再者，例如，在 p 為 2 以上的整數的情況下， $-(X-R^{a23})_p-$ 是以 $-X-R^{a23}-X-R^{a23}-\dots$ 的方式鍵結， p 表示 () 內的結構為重複結構單元，該重複結構單元可為一種，亦可為兩種以上。在 m 為 2 以上的情況下，亦相同。

式 (BBB) 中， R^{a21} 、 R^{a22} 及 X 與式 (a2) 中的同一符號為相同含義， Y 、 n 、 m 及 p 與式 (BB) 中的同一符號為相同含義。 R^{a25} 及 R^{a26} 分別與 R^{a21} 及 R^{a22} 為相同含義，在反應性基 Y 鍵結的情況下，取與反應性基 Y 的數量相應的價數。 q 及 r 各自獨立地為 2 以上的整數，較佳為表示 2~8 的整數，更佳為表示 2~4 的整數。

【0107】 《聚合物 (B) 的結構》

在聚合物 (B) 中，重複結構單元 (a2) 的含有比例在聚合物 (B) 100 質量%中通常為 30 質量%以上，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。若為此種態樣，則本發明的組成物的解析性優異，由本發明的組成物獲得的樹脂膜具有介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異的傾向。重複結構單元 (a2) 的含有比例可利用碳譜核磁共振 (^{13}C -Nuclear

Magnetic Resonance, ^{13}C -NMR) 進行測定。

【0108】 關於聚合物 (B) 中所含的基 Y, 可藉由將基質輔助雷射脫附離子化 (matrix-assisted laser desorption ionization) 法、三維核磁共振法及滴定法等組合來進行其定性分析、或定量分析。

【0109】 就本發明的組成物的解析性、由本發明的組成物獲得的樹脂膜的伸長性的觀點而言, 聚合物(B)的藉由凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography, GPC)法測定的重量平均分子量(Mw)以聚苯乙烯換算計通常為 1,000 ~ 200,000, 較佳為 2,000 ~ 100,000, 進而佳為 5,000 ~ 100,000。Mw 的測定方法的詳細內容如實施例中所記載般。

【0110】 聚合物 (B) 可使用一種, 亦可併用兩種以上。本發明的組成物的固體成分 100 質量%中的聚合物 (B) 的含有比例的下限值通常為 20 質量%, 較佳為 40 質量%, 更佳為 60 質量%; 上限值通常為 99 質量%, 較佳為 95 質量%。若聚合物 (B) 的含有比例處於所述下限值以上或所述上限值以下, 則有獲得能夠形成解析度高的圖案化樹脂膜的絕緣膜形成用感放射線性組成物的傾向。再者, 所述固體成分是指本發明的組成物中可包含的除後述的有機溶媒 (E) 以外的全部成分。

【0111】 《聚合物 (B) 的製造方法》

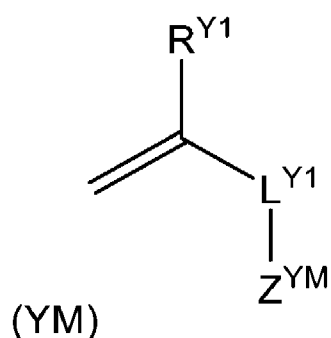
聚合物 (B) 例如可藉由縮聚來製造。更具體而言, 在 X 為氧原子的情況下, 可使用作為單量體的雙酚化合物、二鹵素化合物及作為聚合觸媒的鹼金屬化合物來製造, 在 X 為硫原子的情況

下，可使用作為單量體的二硫醇（bisthiol）化合物、二鹵素化合物及作為聚合觸媒的鹼金屬化合物來製造，在 X 為醯胺鍵的情況下，可使用二胺化合物、酸二酐及酸二氯化物作為單量體來製造。作為反應性基 Y 改質劑，例如可列舉在分子內具有一個與所述單量體的縮聚時進行反應的官能基相同的官能基且具有一個以上的基 Y 的化合物。

【0112】 以下，作為聚合物（B）的一例，對在式（a2）中 X 為氧原子且具有 α -甲基苯乙烯基作為反應性基 Y 的聚合物（B11）進行說明。例如可至少對具有兩個酚性羥基的酚化合物（bb1）、具有兩個鹵素原子的鹵素化合物（bb2）及具有酚性羥基與 α -甲基苯乙烯基各一個的反應性基 Y 改質劑（bb3）進行聚合而獲得聚合物（B11）。

作為所述反應性基 Y 改質劑，可由下述式（YM）表示。

【0113】 [化 21]



【0114】 式（YM）中，R^{Y1} 及 L^{Y1} 與式（Y1）中的 R^{Y1} 及 L^{Y1} 為相同含義，Z^{YM} 只要是可與所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端

所具有的官能基反應的基，則並無特別限定，例如，在聚合物（B）的末端為胺基的情況下，可列舉異氰酸酯基、酸酐基、氯原子，在所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端為酚性羥基的情況下，可列舉氯原子，在所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端為羧基或酸酐基的情況下，可列舉胺基、羥基，在所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端為氯化雜芳香環的情況下，可列舉羥基、胺基。

【0115】 在聚合物（B11）的合成中，例如在鹼金屬化合物的存在下，在適當的聚合溶媒中使酚化合物（bb1）、鹵素化合物（bb2）及反應性基 Y 改質劑（bb3）聚合。相對於鹵素化合物（bb2）100 莫耳，酚化合物（bb1）的使用量通常小於 100 莫耳，較佳為 90.0 莫耳～99.9 莫耳。相對於鹵素化合物（bb2）100 莫耳，反應性基 Y 改質劑（bb3）的使用量通常小於 50 莫耳，較佳為 0.1 莫耳～20.0 莫耳。

【0116】 作為鹼金屬化合物，例如可列舉鋰、鈉及鉀等鹼金屬的碳酸鹽、碳酸氫鹽及氫氧化物。該些中，較佳為碳酸鹽及氫氧化物，更佳為碳酸鉀、碳酸鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈉。

【0117】 對於在式（a2）中 X 為氧原子以外的聚合物（B），例如可藉由公知的縮聚來製造。

【0118】 <光聚合起始劑（C）>

本發明的組成物含有光聚合起始劑（C）。光聚合起始劑（C）為藉由可見光線、紫外線、遠紫外線、電子束、X 射線等放射線的曝光而產生促進聚合物（B）中的所述基 Y 與多官能馬來醯亞胺

化合物 (A) 的交聯反應的活性種的化合物。光聚合起始劑 (C) 可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0119】 認為藉由對由本發明的組成物形成的塗膜進行曝光處理，促進聚合物(B)中的所述基 Y 與多官能馬來醯亞胺化合物(A) 的交聯反應，在曝光部形成交聯結構，從而在顯影液中的溶解性降低。

【0120】 作為光聚合起始劑 (C)，較佳為藉由光照射而產生自由基的感光性自由基聚合起始劑，例如可列舉：肟系化合物、有機鹵化化合物、氧基二唑 (oxydiazole) 化合物、羰基化合物、縮酮化合物、安息香化合物、吡啶化合物、有機過氧化化合物、偶氮化合物、香豆素化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、六芳基聯咪唑化合物、有機硼酸化合物、二磺酸化合物、鎘鹽化合物、醯基膦(氧化物)化合物。該些中，就感度的方面而言，較佳為肟系化合物、特別是具有肟酯結構的光自由基聚合起始劑。

【0121】 在具有肟酯結構的光自由基聚合起始劑中可存在由肟的雙鍵引起的幾何異構物，但該些不加以區別，任一者均包含於光自由基聚合起始劑 (C) 中。

【0122】 作為具有肟酯結構的光自由基聚合起始劑，例如可列舉 WO2010/146883 號公報、日本專利特開 2011-132215 號公報、日本專利特表 2008-506749 號公報、日本專利特表 2009-519904 號公報及日本專利特表 2009-519991 號公報中所記載的光自由基聚合起始劑。

【0123】 作為具有脞酯結構的光自由基聚合起始劑的具體例，可列舉：N-苯甲醯氧基-1-(4-苯基巯基苯基)丁烷-1-酮-2-亞胺、N-乙氧基羰氧基-1-苯基丙烷-1-酮-2-亞胺、N-苯甲醯氧基-1-(4-苯基巯基苯基)辛烷-1-酮-2-亞胺、N-乙醯氧基-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]乙烷-1-亞胺及 N-乙醯氧基-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(3,3-二甲基-2,4-二氧雜環戊基甲基氧基)苯甲醯基}-9H-吡啶-3-基]乙烷-1-亞胺、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)等。

【0124】 該些光聚合起始劑（C）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。相對於本發明的組成物中的聚合物（B）100 質量份，光聚合起始劑（C）的含量的下限值通常為 0.01 質量份，較佳為 0.1 質量份，更佳為 0.5 質量份；上限值通常為 30 質量份，較佳為 20 質量份，更佳為 10 質量份。若光聚合起始劑（C）的含量為所述下限值以上，則曝光部的硬化變得充分，圖案化樹脂膜的耐熱性容易提高。若光聚合起始劑（C）的含量為所述上限值以下，則相對於曝光中所使用的光的透明性不會降低，容易獲得解析度高的圖案化樹脂膜。

【0125】 <界面活性劑（D）>

就提高塗佈性、消泡性、調平性等的觀點而言，本發明的組成物亦可含有界面活性劑（D）。作為界面活性劑，並無特別限定，可使用公知的陰離子系界面活性劑、氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑。

【0126】 作為市售的界面活性劑，例如可列舉：以 BM-1000、BM-1100（BM 化工公司製造）、美佳法（Megafac）F142D、美佳法（Megafac）F172、美佳法（Megafac）F173、美佳法（Megafac）F183（大日本油墨化學工業（股）製造）、弗洛德（Fluorad）FC-135、弗洛德（Fluorad）FC-170C、弗洛德（Fluorad）FC-430、弗洛德（Fluorad）FC-431（住友 3M（股）製造）、沙福隆（Surflon）S-112、沙福隆（Surflon）S-113、沙福隆（Surflon）S-131、沙福隆（Surflon）S-141、沙福隆（Surflon）S-145（旭硝子（股）製造）、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428（東麗矽酮（股）製造）、NBX-15（奈奧斯（NEOS）（股）製造）等名稱市售的氟系界面活性劑；以 KL-245、KL-270（共榮社化學（股）製造）、SH28PA（東麗道康寧公司製造）等名稱市售的矽酮系界面活性劑；以非離子 S-6、非離子 0-4、普老農（Pronon）201、普老農（Pronon）204（日本油脂（股）製造）、愛慕根（Emulgen）A-60、愛慕根（Emulgen）A-90、愛慕根（Emulgen）A-500（花王（股）製造）、KL-600（共榮社化學（股）製造）等名稱市售的非離子系界面活性劑等。

【0127】 界面活性劑（D）可使用一種，亦可併用兩種以上。相對於所述聚合物（B）100 質量份，界面活性劑（D）較佳為 5 質量份以下，更佳為以 0.01 質量份～2 質量份的範圍使用。

【0128】 <有機溶媒（E）>

本發明的組成物亦可含有有機溶媒（E）。藉由使用有機溶媒（E），可提高本發明的組成物的操作性，或者可調節黏度或保存

穩定性。

【0129】 有機溶媒（E）只要是能夠使多官能馬來醯亞胺化合物（A）、聚合物（B）及光聚合起始劑（C）等各成分溶解或分散的有機溶媒，則並無特別限定。作為有機溶媒（E），例如可列舉：酮溶媒、醇溶媒、醚溶媒、酯溶媒、醯胺溶媒、烴溶媒。

【0130】 作為酮溶媒，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基-正丙基酮、甲基-正丁基酮、二乙基酮、甲基-異丁基酮、2-庚酮（甲基戊基酮）、乙基-正丁基酮、甲基-正己基酮、二-異丁基酮、三甲基壬酮等鏈狀酮溶媒；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮溶媒；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮。

【0131】 作為醇溶媒，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1~18 的脂肪族單醇溶媒；環己醇等碳數 3~18 的脂環式單醇溶媒；1,2-丙二醇等碳數 2~18 的多元醇溶媒；丙二醇單甲醚等碳數 3~19 的多元醇部分醚溶媒。

【0132】 作為醚溶媒，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚溶媒；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚溶媒；二苯醚、苯甲醚等含芳香環的醚溶媒。

【0133】 作為酯溶媒，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯溶媒；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯溶媒；丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯溶媒；草酸二乙酯等多元羧酸二酯溶媒； γ -丁內酯、 δ -戊內酯等內酯溶媒；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯溶媒。

【0134】 作為醯胺溶媒，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等環狀醯胺溶媒；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺溶媒。

【0135】 作為烴溶媒，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5~12 的脂肪族烴溶媒；甲苯、二甲苯等碳數 6~16 的芳香族烴溶媒。

【0136】 作為有機溶媒（E），較佳為選自酮溶媒、酯溶媒及醯胺溶媒中的至少一種。

【0137】 本發明的組成物可含有一種或兩種以上的有機溶媒（E）。本發明的組成物中的有機溶媒（E）的含量是使該組成物的固體成分濃度通常成為 10 質量%~50 質量%的量。

【0138】 <其他成分>

本發明的組成物不僅含有所述各成分，在不損害本發明的目的及特性的範圍內，亦可含有其他成分。作為其他成分，例如可列舉：多官能馬來醯亞胺化合物（A）以外的交聯劑；聚合物（B）以外的聚合物；低分子酚化合物、密接助劑、交聯微粒子、調平劑、增感劑、無機填料及猝滅劑等添加劑。

【0139】 <絕緣膜形成用感放射線性組成物的製造方法>

本發明的組成物可藉由將構成本發明的組成物的各成分均勻混合來製造。另外，為了除去異物，亦可在將所述各成分均勻混合後，利用過濾器對所獲得的混合物進行過濾。

【0140】 <絕緣膜形成用感放射線性組成物的特性>

使本發明的組成物硬化而成的圖案化樹脂膜的伸長性優異。推測其理由如下。認為聚合物（**B**）實質上僅在聚合物鏈末端具有所述反應性基，因此，若對本發明的組成物進行交聯處理，則以聚合物（**B**）中的聚合物鏈進行鏈延長的方式發生交聯，因此交聯密度低，另一方面，認為聚合物鏈彼此大量纏繞，因此認為產生聚合物鏈彼此的緩慢的相互作用。因此，推測可提高所獲得的圖案化樹脂膜的伸長性。

【0141】 另外，由本發明的組成物獲得的圖案化樹脂膜具有低介電常數及低介電損耗角正切。為了獲得此種低介電特性，較佳為所使用的聚合物的重複結構單元中的短軸方向（與聚合物的主鏈方向垂直的方向）的偶極矩小，就該觀點而言，聚合物（**B**）較佳。進而，如上所述，由於主要在聚合物（**B**）的聚合物鏈末端而非重複結構單元（**a2**）中發生交聯，故推測經由圖案化樹脂膜的形成而所述偶極矩的變化小。

【0142】 包含本發明的組成物的塗膜如後所述般可利用含有有機溶媒的顯影液進行顯影。在使用含有鹼性化合物的水溶液作為顯影液的情況下，為了對聚合物賦予鹼顯影性，有時在聚合物的重複結構單元中導入酚性羥基等具有吸濕性的極性高的官能基，在該情況下，聚合物中的所述極性高的官能基的導入量成為大量，因此認為介電常數或介電損耗角正切變高。在本發明中，為了形成圖案化樹脂膜，可使用含有有機溶媒的顯影液，因此可減少所述極性高的官能基向聚合物中的導入量，因此可達成低介電

常數及低介電損耗角正切。

【0143】 [具有圖案的樹脂膜的製造方法]

本發明的具有圖案的樹脂膜（圖案化樹脂膜）的製造方法具有：步驟（1），在基板上形成本發明的組成物的塗膜；步驟（2），對所述塗膜進行選擇性曝光；以及步驟（3），利用含有有機溶媒的顯影液對曝光後的所述塗膜進行顯影。

【0144】 <步驟（1）>

在步驟（1）中，通常以最終獲得的圖案化樹脂膜的厚度例如為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 的方式，將本發明的組成物塗佈於基板上。使用烘箱或加熱板，將所述組成物塗佈後的基板通常在 $50^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 下加熱 10 秒 \sim 360 秒。如此般在基板上形成包含本發明的組成物的塗膜。

【0145】 作為基板，例如可列舉：矽晶圓、化合物半導體晶圓、帶金屬薄膜的晶圓、玻璃基板、石英基板、陶瓷基板、鋁基板、以及於該些基板的表面具有半導體晶片的基板。作為塗佈方法，例如可列舉：浸漬法、噴霧法、棒塗法、輥塗法、旋塗法、簾塗法、凹板印刷法、絲網法、噴墨法。

【0146】 <步驟（2）>

在步驟（2）中，例如使用接觸式對準機（**contact aligner**）、步進機或掃描儀，對所述塗膜進行選擇性曝光。所謂「選擇性」，具體而言是指介隔形成有規定的遮罩圖案的光罩。

【0147】 作為曝光光，可列舉紫外線、可見光線等，通常使用波

長 200 nm~500 nm 的光（例如：i 射線（365 nm））。藉由曝光的照射量根據本發明的組成物中的各成分的種類、調配比例及塗膜的厚度等而不同，但曝光量通常為 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ 。

【0148】 另外，為了使交聯反應充分進行，較佳為在曝光後進行加熱處理（曝光後烘烤）。曝光後的加熱處理的條件根據本發明的組成物中的各成分的含量及塗膜的厚度等而不同，通常是在 $70^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、較佳為 $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 下進行 1 分鐘~60 分鐘左右。

【0149】 <步驟（3）>

在步驟（3）中，利用含有有機溶媒的顯影液對所述曝光後的塗膜進行顯影，將非曝光部溶解・去除，藉此在基板上形成所希望的圖案化樹脂膜。作為顯影方法，例如可列舉：噴淋顯影法、噴霧顯影法、浸漬顯影法、覆液顯影法。顯影條件通常是在 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 下進行 1 分鐘~10 分鐘左右。

【0150】 顯影液含有一種或兩種以上的有機溶媒。作為顯影液，例如可列舉：酮溶媒、醇溶媒、醚溶媒、酯溶媒、醯胺溶媒、烴溶媒等有機溶媒；或者含有該有機溶媒的液體。該些有機溶媒的具體例可列舉作為有機溶媒（E）而例示的化合物。該些中，較佳為選自酮溶媒、酯溶媒及醯胺溶媒中的至少一種。作為顯影液中的有機溶媒以外的成分，例如可列舉水、矽油及界面活性劑。

【0151】 顯影液中的有機溶媒的含有比例較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。

【0152】 再者，使用含有有機溶媒的顯影液，對所述曝光後的塗膜進行顯影而形成圖案化樹脂膜後，可利用水等清洗所述圖案化樹脂膜，並進行乾燥。

【0153】 作為圖案化樹脂膜中的圖案的形狀，只要是具有凹凸結構的形狀則並無特別限定，例如可列舉：線與空間圖案、點圖案、孔圖案、格子圖案。

【0154】 <步驟（4）>

本發明的圖案化樹脂膜的製造方法在步驟（3）後，為了充分表現出作為絕緣膜的特性，視需要可具有藉由加熱處理（後烘烤）使所述圖案化樹脂膜充分硬化的步驟（4）。硬化條件並無特別限定，對應於圖案化樹脂膜的用途而例如於 100°C~250°C的溫度下加熱 30 分鐘~10 小時左右。

【0155】 藉由本發明的製造方法而獲得的圖案化樹脂膜可較佳地用作半導體電路基板所具有的絕緣膜（例如：表面保護膜、層間絕緣膜、平坦化膜）。

【0156】 [半導體電路基板]

藉由使用本發明的組成物，可製造包含所述具有圖案的樹脂膜（圖案化樹脂膜）的半導體電路基板。所述半導體電路基板具有由所述本發明的組成物形成的圖案化樹脂膜，較佳為具有表面保護膜、層間絕緣膜及平坦化膜等圖案化絕緣膜，因此作為高頻電路基板有用。

[實施例]

【0157】 以下，基於實施例對本發明進行更具體說明，但本發明並不受該些實施例的任何限定。在以下的實施例等的記載中，只要未特別提及，則「份」是以「質量份」的含義使用。

【0158】 < 聚合物 (B) 的合成 >

關於下述合成例中所獲得的聚合物 (B) 的重量平均分子量 (Mw)，在下述條件下利用凝膠滲透層析法來測定。

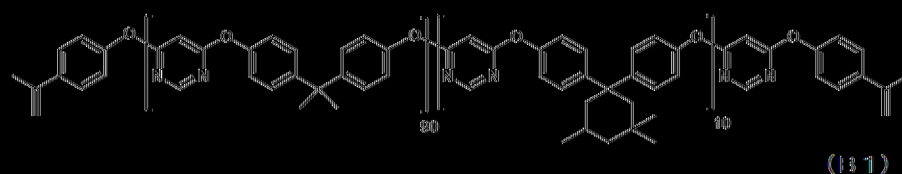
- 管柱：產品名「TSKgel α -M」(東曹公司製造)
- 溶媒：N-甲基-2-吡咯啉酮
- 溫度：40°C
- 檢測方法：折射率法
- 標準物質：聚苯乙烯
- GPC 裝置：東曹製造、裝置名「HLC-8320-GPC」

【0159】 [合成例 1] 聚合物 (B1) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為鹵素化合物的 177.65 mmol 的 4,6-二氯嘧啶、作為酚化合物的 153.00 mmol 的雙酚 A、17.00 mmol 的 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、作為反應性基 Y 改質劑的 17.00 mmol 的 4-羥基- α -甲基苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 239.83 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於鹵素化合物、酚化合物及反應性基 Y 改質劑的合計量 1 mmol 為 0.5 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 130°C 下加熱 6 小時，自迪恩-斯塔克 (Dean-Stark) 管中隨時除去加熱時生成的水。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進

行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B1)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B1) 進行了分析，結果明確為具有式 (B1) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B1) 的重量平均分子量 (M_w) 為 14,000。

(0160) [化 22]



(0161) [合成例 2] 聚合物 (B2) 的合成

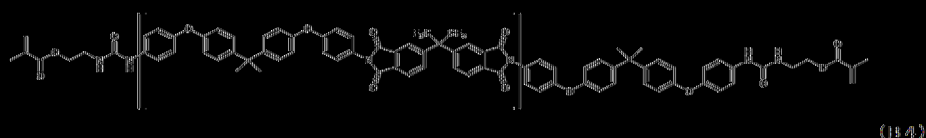
在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 153.46 mmol 的 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、作為二胺的 170.52 mmol 的 2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時後，進而在 180°C 下加熱 4 小時。加入作為反應性基 Y 改質劑的 170.52 mmol 的異氰酸 3-異丙烯基- α,α -二甲基苯酯，將燒瓶的內含物在 70°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B2)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B2) 進行了分析，結果明確為具有式 (B2) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B2)



(0165) [合成例 4] 聚合物 (B4) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 162.23 mmol 的 4,4'-((六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、作為二胺的 175.39 mmol 的 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時後，進而在 180°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為反應性基 Y 改質劑的 105.23 mmol 的甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B4)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B4) 進行了分析，結果明確為具有式 (B4) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B4) 的重量平均分子量 (Mw) 為 27,000。

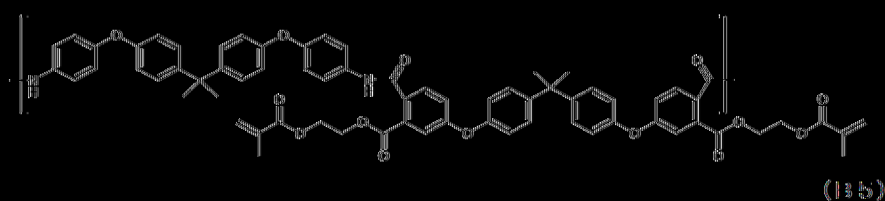
(0166) [例 25]



(0167) [合成例 5] 聚合物 (B5) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 173.04 mmol 的 4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐、作為反應性基團改質劑的 346.07 mmol 的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、作為鹼的吡啶 346.07 mmol、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮（相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g）。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為二胺的 181.69 mmol 的 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷後，於冰浴冷卻下，加入 346.07 mmol 的二環己基碳二醯亞胺（dicyclohexyl carbodiimide, DCC），將燒瓶的內含物在室溫下攪拌 4 小時。對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物（B5）。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物（B5）進行了分析，結果明確為具有式（B5）所表示的結構的聚合物。聚合物（B5）的重量平均分子量（Mw）為 20,000。

〔0168〕 [例 2.6]



〔0169〕 [合成例 6] 聚合物（B6）的合成

在四口燒瓶中，放入作為鹵素化合物的 171.56 mmol 的 4,6-

三氮嘧啶、作為酚化合物的 150.00 mmol 的雙酚 A、37.50 mmol 的 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、作為鹼金屬化合物的 231.61 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於鹵素化合物、酚化合物及反應性基 Y 改質劑的合計量 1 mmol 為 0.5 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 130°C 下加熱 6 小時，自迪恩-斯塔克 (Dean-Stark) 管中隨時除去加熱時生成的水。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為反應性基 Y 改質劑的 150.00 mmol 的 4-(羥甲基)苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 150.00 mmol 的碳酸鉀，將燒瓶的內含物在 80°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B6)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B6) 進行了分析，結果明確為具有式 (B6) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B6) 的重量平均分子量 (Mw) 為 12,000。

[(0170)] [化 27]

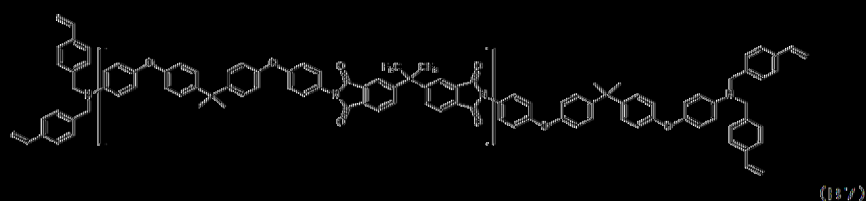


[(0171)] [合成例 7] 聚合物 (B7) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 162.23 mmol 的 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、作為二胺的 175.39 mmol 的 2,2-雙

[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、作為聚合溶媒的 *N*-甲基-2-吡咯啉酮（相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g）。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時後，進而在 180°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為反應性基 Y 改質劑的 420.94 mmol 的 4-(氨甲基)苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 420.94 mmol 的碳酸鉀，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B7)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B7) 進行了分析，結果明確為具有式 (B7) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B7) 的重量平均分子量 (Mw) 為 19,000。

[(0172)] [例 28]

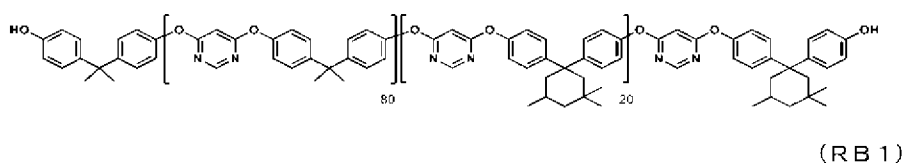


[(0173)] [合成例 8] 聚合物 (RB1) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為鹵素化合物的 171.56 mmol 的 4,6-二氯嘧啶、作為酚化合物的 150.00 mmol 的雙酚 A、37.50 mmol 的 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、作為鹼金屬化合物的

231.61 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮（相對於鹵素化合物、酚化合物及反應性基 Y 改質劑的合計量 1 mmol 為 0.5 g）。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 130°C 下加熱 6 小時，自迪恩-斯塔克（Dean-Stark）管中隨時除去加熱時生成的水。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物（RB1）。藉由 $^{13}\text{C-NMR}$ 等對所獲得的聚合物（RB1）進行了分析，結果明確為具有式（RB1）所表示的結構的聚合物。聚合物（RB1）的重量平均分子量（Mw）為 12,000。

【0174】 [化 29]



【0175】 將合成例 1～合成例 8 中使用的單體的種類及量以及所獲得的聚合物的重量平均分子量（Mw）示於下述表 1 中。

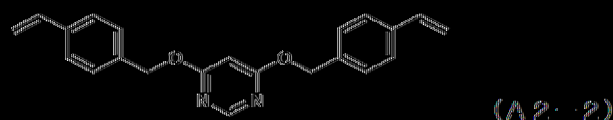
【0176】 [表 1]

聚醚	聚合物	鹵素化合物		酚化合物		反應性基 Y 改質劑		Mw
		種類	量	種類	量	種類	量	
合成例 1	(B1)	4,6-二氯嘧啶	177.65 mmol	雙酚 A	153.00 mmol	4-羥基- α -甲基苯乙烯	17.00 mmol	14,000
				1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三 甲基環己烷	17.00 mmol			
合成例 6	(B6)	4,6-二氯嘧啶	171.56 mmol	雙酚 A	150.00 mmol	4-(氯甲基)苯乙烯	150.00 mmol	12,000
				1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三 甲基環己烷	37.50 mmol			
合成例 8	(RB1)	4,6-二氯嘧啶	171.56 mmol	雙酚 A	150.00 mmol	-	-	12,000
				1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三 甲基環己烷	37.50 mmol			

聚醯亞胺 (前驅物)	聚合物	酸二酐		二胺		反應性基 Y 改質劑		Mw
		種類	量	種類	量	種類	量	
合成例 2	(B2)	4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰 苯二甲酸酐	153.46 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	170.52 mmol	異氰酸 3-異丙烯基- α,α - 二甲基苄酯	170.52 mmol	24,000
合成例 3	(B3)	均苯四甲酸酐	157.31 mmol	4,4'-二胺基二苯基醚	174.79 mmol	異氰酸 3-異丙烯基- α,α - 二甲基苄酯	174.79 mmol	21,000
合成例 4	(B4)	4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰 苯二甲酸酐	162.23 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	175.39 mmol	甲基丙烯酸 2-異氰酸基 乙酯	105.23 mmol	27,000
合成例 5	(B5)	4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯 氧基)二鄰苯二甲酸酐	173.04 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	181.69 mmol	甲基丙烯酸 2-羥基乙酯	346.07 mmol	20,000
合成例 7	(B7)	4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰 苯二甲酸酐	162.23 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	175.39 mmol	4-(氯甲基)苯乙烯	420.94 mmol	19,000

加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得多官能苯乙烯基化合物 (A2-2)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的化合物 (A2-2) 進行了分析，結果明確為具有式 (A2-2) 所表示的結構的聚合物。

〔0180〕 [化 31]



〔0181〕 <感放射線性組成物的製造>

〔實施例及比較例〕

對於下述表 2-1~表 2-3 (以下，將該些歸納稱為「表 2」) 所示的多官能馬來醯亞胺化合物、多官能苯乙烯基化合物、聚合物、光聚合起始劑及其他成分，以表 2 所示的量，使用表 2 所示的有機溶媒進行均勻混合，使得成為表 2 所示的固體成分濃度，從而製造實施例 1~實施例 16 及比較例 1~比較例 5 的感放射線性組成物。對所獲得的感放射線性組成物進行下述評價。將結果示於表 2 中。

〔0182〕 《解析性》

將所述感放射線性組成物旋塗於 6 吋的矽晶圓上，其後，使用加熱板在 110°C 下加熱 5 分鐘，製作塗膜 (膜厚: 10 μm)。繼而，

使用對準機（蘇斯微技術（Suss Microtec）公司製造、型號「MA-150」），利用來自高壓水銀燈的紫外線，介隔光罩而以波長 365 nm 的曝光量成為 500 mJ/cm² 的方式對塗膜進行曝光。繼而，使用顯影液（環戊酮），在 23°C 下進行 3 分鐘浸漬顯影。使用烘箱，在氮氣環境下，以表 2 所示的加熱條件（硬化溫度、硬化時間）對顯影後的塗膜進行加熱，製造具有圖案的樹脂膜。利用電子顯微鏡對所製造的具有圖案的樹脂膜進行觀察，按照以下的基準進行評價。

○：可形成縱 50 μm、橫 50 μm 的四方圖案。

×：無法形成縱 50 μm、橫 50 μm 的四方圖案。

【0183】 《伸長率》

將所述感放射線性組成物塗佈於帶脫模材的基板上，其後，使用烘箱在 110°C 下加熱 5 分鐘，製作塗膜。繼而，使用對準機（蘇斯微技術（Suss Microtec）公司製造、型號「MA-150」），以波長 365 nm 的曝光量成為 500 mJ/cm² 的方式對塗膜的整個面照射來自高壓水銀燈的紫外線。繼而，使用烘箱，在氮氣環境下以表 2 所示的加熱條件（硬化溫度、硬化時間）進行加熱。

【0184】 自帶脫模材的基板將藉由後烘烤的加熱後的塗膜剝離，獲得厚度 15 μm 的樹脂膜。將所獲得的樹脂膜切割成縱 5 cm×橫 0.5 cm 的長條狀。利用拉伸壓縮試驗機（產品名「SDWS-0201 型」、今田製作所（股）製造），測定長條狀的樹脂膜的拉伸斷裂伸長率（%）。測定條件為：卡盤距離=2.5 cm、拉伸速度=5 mm/

分鐘、測定溫度=23°C。將 5 次測定值的平均值設為「伸長率（初始值）」，按照下述基準進行評價。

○：伸長率為 20%以上

△：伸長率為 10%以上

×：伸長率小於 10%或無法測定

【0185】 針對所述製作的拉伸試驗片，在大氣下實施 3 次回焊(最高溫度 260°C)後，暴露於 130°C/85%RH/96 hr 的環境中。與伸長率（初始值）同樣地測定暴露後的試驗片的拉伸伸長率，並設為「伸長率（PCT 試驗後）」。

【0186】 根據所述測定的伸長率（初始值）與伸長率（PCT 試驗後）並利用下述式來算出「伸長率維持率」，按照下述基準進行評價。

「伸長率（PCT 試驗後）」 / 「伸長率（初始值）」 ×100=伸長率維持率（%）

○：維持率為 70%以上

△：維持率為 50%以上

×：維持率小於 50%或無法測定

【0187】 《介電特性》

將所述感放射線性組成物塗佈於帶脫模材的基板上，其後，使用烘箱在 110°C下加熱 5 分鐘，製作塗膜。繼而，使用對準機（蘇

斯微技術 (Suss Microtec) 公司製造、型號「MA-150」), 以波長 365 nm 的曝光量成為 500 mJ/cm² 的方式對塗膜的整個面照射來自高壓水銀燈的紫外線。繼而, 使用烘箱, 在氮氣環境下以表 2 所示的加熱條件 (硬化溫度、硬化時間) 進行加熱。

【0188】 自帶脫模材的基板將藉由後烘烤的加熱後的塗膜剝離, 獲得厚度 10 μm 的樹脂膜。在 23°C、相對濕度 50%RH 的條件下, 使用介電特性測定裝置 (關東電子應用開發公司製造的 10 GHz 用空腔諧振器), 藉由空腔諧振器擾動法來測定所獲得的樹脂膜的 10 GHz 下的相對介電常數 (ϵ_r) 及介電損耗角正切 ($\tan\delta$)。

【0189】 [表 2-1]

成分		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
多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) (質量份)	A1-1	20	-	-	-	-	-	-	-
	A1-2	-	20	-	-	-	-	20	-
	A1-3	-	-	20	-	-	-	-	20
	A1-4	-	-	-	20	20	20	-	-
多官能苯乙烯基化合物 (A-2) (質量份)	A2-1	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2-2	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合物 (B) (質量份)	B1	100	100	100	100	-	-	-	-
	B2	-	-	-	-	100	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	100	-	-
	B4	-	-	-	-	-	-	100	-
	B5	-	-	-	-	-	-	-	100
	B6	-	-	-	-	-	-	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	-	-
	RB1	-	-	-	-	-	-	-	-
RB2	-	-	-	-	-	-	-	-	
光聚合起始劑 (C) (質量份)	C1	3	3	3	3	3	3	3	3
界面活性劑 (D) (質量份)	D1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
其他成分 (質量份)	F1	-	-	-	-	-	-	-	-
	F2	-	-	-	-	-	-	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑 (溶劑組成、質量%)	E1	100	100	100	100	-	-	-	-
	E2	-	-	-	-	100	100	100	100
固體成分濃度 (質量%)		37	36	37	37	37	37	37	37
硬化溫度		230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C
硬化時間		4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr
解析性		○	○	○	○	○	○	○	○
伸長率 (初始值)		○	○	○	○	○	○	○	△
伸長率維持率		○	○	○	○	○	○	○	○
相對介電常數 @10 GHz		2.8	2.9	2.8	2.8	2.9	3.1	2.9	3.0
介電損耗角正切 @10 GHz		0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.008	0.004	0.008

【0190】 [表 2-2]

成分		實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) (質量份)	A1-1	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1-2	-	5	5	15	10	-	15	15
	A1-3	5	-	-	-	-	-	-	-
	A1-4	-	-	-	-	-	-	-	-
多官能苯乙烯基化合物 (A-2) (質量份)	A2-1	-	10	10	-	5	15	-	-
	A2-2	-	-	-	-	-	-	-	5
聚合物 (B) (質量份)	B1	-	100	-	-	-	-	-	-
	B2	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-	-	-	100
	B5	100	-	-	-	-	-	-	-
	B6	-	-	100	100	100	100	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	100	-
	RB1	-	-	-	-	-	-	-	-
	RB2	-	-	-	-	-	-	-	-
光聚合起始劑 (C) (質量份)	C1	3	3	3	3	3	3	3	3
界面活性劑 (D) (質量份)	D1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
其他成分 (質量份)	F1	-	-	-	-	-	-	-	-
	F2	-	-	-	-	-	-	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑 (溶劑組成、質量%)	E1	-	100	100	100	100	100	-	-
	E2	100	-	-	-	-	-	100	100
固體成分濃度 (質量%)		37	37	37	37	37	37	37	37
硬化溫度		230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C
硬化時間		4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr
解析性		○	○	○	○	○	○	○	○
伸長率 (初始值)		○	○	○	○	○	○	○	○
伸長率維持率		○	○	○	○	○	○	○	○
相對介電常數 @10 GHz		3.0	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	2.9
介電損耗角正切 @10 GHz		0.007	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.007	0.006

【0191】 [表 2-3]

成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) (質量份)	A1-1	-	-	-	-	-
	A1-2	-	20	20	-	-
	A1-3	-	-	-	-	-
	A1-4	-	-	-	-	-
多官能苯乙烯基化合物 (A-2) (質量份)	A2-1	-	-	-	-	-
	A2-2	-	-	-	-	-
聚合物 (B) (質量份)	B1	-	-	-	100	100
	B2	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-
	B4	-	-	100	-	-
	B5	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-
	B7	-	-	-	-	-
	RB1	100	-	-	-	-
RB2	-	100	-	-	-	
光聚合起始劑 (C) (質量份)	C1	-	3	-	3	-
界面活性劑 (D) (質量份)	D1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
其他成分 (質量份)	F1	-	-	-	15	15
	F2	20	-	-	-	-
	F3	3	-	-	-	-
	F4	0.5	-	-	-	-
溶劑 (溶劑組成、質量%)	E1	100	100	-	100	100
	E2	-	-	100	-	-
固體成分濃度 (質量%)		38	37	37	37	37
硬化溫度		230°C	230°C	230°C	230°C	230°C
硬化時間		4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr
解析性		○	×	×	○	×
伸長率 (初始值)		○	×	×	×	×
伸長率維持率		×	×	×	×	×
相對介電常數@10 GHz		2.8	-	-	2.8	-
介電損耗角正切@10 GHz		0.006	-	-	0.007	-

【0192】 表 2 中的各成分如下所述。

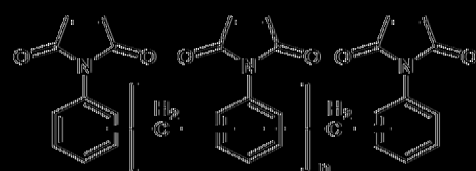
(A1-1)：下述式 (A1-1) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-2000」)

(A1-2)：下述式 (A1-2) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-2300」)

(A1-3)：下述式 (A1-3) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-4000」)

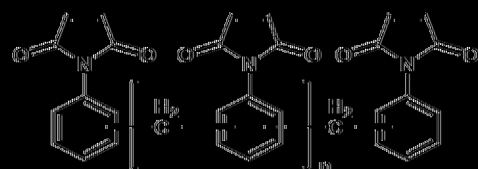
(A1-4): 下述式 (A1-4) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (日本化藥股份有限公司製造的「MICR-3000」)

(0193) [化 32]



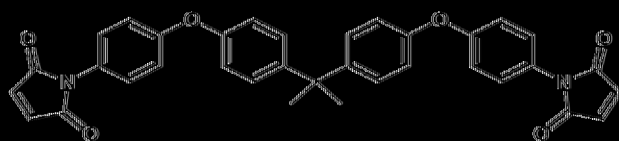
$n: 2$

(A1-1)



$n: 2 \sim 5$

(A1-2)



(A1-3)



$n: 2 \sim 5$

(A1-4)

(0194) (A2-1): 合成例 9 中合成的多官能苯乙烯基化合物 (A2-1)

(A2-2): 合成例 10 中合成的多官能苯乙烯基化合物 (A2-2)

(0195) (B1): 合成例 1 中聚合而成的聚合物 (B1)

(B2): 合成例 2 中聚合而成的聚合物 (B2)

(B3): 合成例 3 中聚合而成的聚合物 (B3)

(B4): 合成例 4 中聚合而成的聚合物 (B4)

(B5): 合成例 5 中聚合而成的聚合物 (B5)

(B6): 合成例 6 中聚合而成的聚合物 (B6)

(B7): 合成例 7 中聚合而成的聚合物 (B7)

(RB1): 合成例 8 中聚合而成的聚合物 (RB1)

(RB2): 包含間甲酚/對甲酚=60/40 (莫耳比) 的甲酚酚醛清漆樹脂 (Mw=6,500)

【0196】 (C1): 巴斯夫 (BASF) 股份有限公司製造的「豔佳固 (Irgacure) OXE02」

(D1): 氟系界面活性劑 (奈奧斯 (NEOS) 股份有限公司製造的「NBX-15」)

(E1): 環己酮

(E2): γ -丁內酯

【0197】 (F1): 多官能丙烯酸酯 (新中村化學股份有限公司製造的「NK 酯 A-9300」)

(F2): 六甲氧基甲基化三聚氰胺 (三井化學股份有限公司製造的「塞梅爾 (CYMEL) 300」)

(F3): 下述所示的光酸產生劑

(F4): 1,2,3-苯並三唑

【0198】 [化 33]

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

多官能化合物（A），選自多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）及多官能苯乙炔基化合物（A-2）中的至少一種；

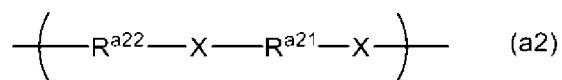
聚合物（B），具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）的馬來醯亞胺基或多官能苯乙炔基化合物（A-2）的苯乙炔基反應的基 Y；及

光聚合起始劑（C），並且

所述聚合物（B）為具有下述式（a2）所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式（Y1）表示；

[化 1]



[式（a2）中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

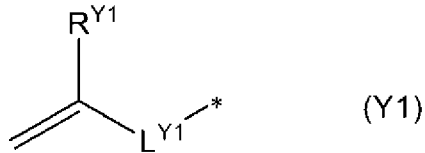
R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的

官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]

[化 2]



[式 (Y1) 中， R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、 $-C(O)O-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]。

【請求項2】 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)；

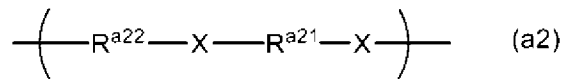
聚合物 (B)，具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基反應的基 Y；及

光聚合起始劑 (C)，並且

所述聚合物 (B) 為具有下述式 (a2) 所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示；

[化 3]



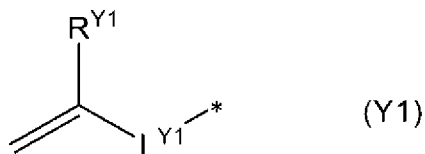
[式 (a2) 中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]

[化 4]



[式 (Y1) 中，R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基，L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]。

【請求項3】 如請求項 2 所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，更含有多官能苯乙烯基化合物 (A-2)。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）具有三個以上的馬來醯亞胺基。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）具有酚性羥基。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物（B）為聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯並噁唑、聚苯並噁唑前驅物或聚苯醚。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物（B）在其末端具有所述基 Y。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a21} 為伸芳基。

【請求項9】 如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a22} 為自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基或伸芳基。

【請求項10】 一種具有圖案的樹脂膜的製造方法，包括：步驟（1），在基板上形成如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物的塗膜；步驟（2），對所述塗膜進行選擇性曝光；以及步驟（3），利用含有有機溶媒的顯影液對所述曝光後的塗膜進行顯影。

【請求項11】 一種具有圖案的樹脂膜，是使如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物硬化而成。

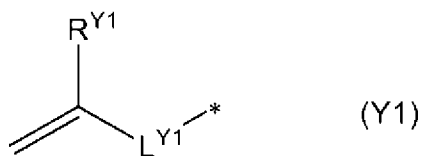
【請求項12】 一種半導體電路基板，包含如請求項 11 所述的具有圖案的樹脂膜。

【發明摘要】

【中文發明名稱】絕緣膜形成用感放射線性組成物、具有圖案的樹脂膜及其製造方法、及半導體電路基板

【中文】

一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：多官能化合物（A），選自多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）及多官能苯乙烯基化合物（A-2）中的至少一種；聚合物（B），具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）的馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物（A-2）的苯乙烯基反應的基 Y；及光聚合起始劑（C），並且所述聚合物（B）為具有特定的重複結構單元的聚合物，所述基 Y 由下述式（Y1）表示。



【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】絕緣膜形成用感放射線性組成物、具有圖案的樹脂膜及其製造方法、及半導體電路基板

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種絕緣膜形成用感放射線性組成物、具有圖案的樹脂膜及半導體電路基板。

【先前技術】

【0002】隨著近年來的資訊終端機機器的高性能化或網路技術的飛躍性進步，資訊通訊領域中處理的電訊號的面向高速化或大容量化的高頻化不斷發展。在此種機器中所使用的半導體電路基板中，正在進行用以減低於傳輸高頻的電訊號並加以處理的方面成為課題的傳輸損失的應對。

【0003】作為針對此種課題的對策，對半導體電路基板中所使用的絕緣膜要求在高頻區域中具有低介電常數且低介電損耗角正切（例如，參照專利文獻 1）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】[專利文獻 1]日本專利特開 2020-29504 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 為了半導體電路基板的高密度化或高性能化，提出了使用矽中介層的封裝技術、使用模製基板的扇出型的封裝技術等。然而，在此種基板材料與絕緣膜中，由於其熱線膨脹係數不同，因此存在因半導體電路基板的製造步驟或資訊終端機機器的使用環境中的溫度變化等而容易產生翹曲變形的情況。在絕緣膜的伸長性小的情況下，有無法耐受翹曲變形而產生絕緣膜的破損的問題。另外，要求在設想了資訊終端機機器的使用環境的環境負荷試驗（例如，壓力鍋測試（**pressure cooker test**，**PCT**）試驗）中，亦可維持伸長性的高可靠性。

【0006】 進而，半導體電路基板中所使用的絕緣膜被用於精細間距的電極墊間或配線間。因此，在用以形成具有圖案的絕緣膜等樹脂膜（以下亦稱為「圖案化樹脂膜」）的組成物中，需要能夠藉由曝光及顯影來進行圖案化的光微影性。

【0007】 本發明是解決所述問題的發明，目的在於：提供一種能夠形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的樹脂膜，且具有光微影性的絕緣膜形成用感放射線性組成物；提供一種介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜及其製造方法；以及提供一種包含介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜的半導體電路基板。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明人們為解決所述課題而進行了努力研究。結果發

現，藉由包含特定的多官能化合物、特定的聚合物及光聚合起始劑的絕緣膜形成用感放射線性組成物而可解決所述課題，從而完成了本發明。以下示出本發明的態樣例。

【0009】 [1] 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

多官能化合物（A），選自多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）及多官能苯乙烯基化合物（A-2）中的至少一種；

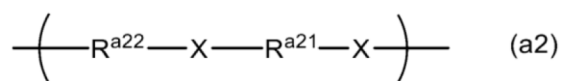
聚合物（B），具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）的馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物（A-2）的苯乙烯基反應的基 Y；及

光聚合起始劑（C），並且

所述聚合物（B）為具有下述式（a2）所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式（Y1）表示。

【0010】 [化 1]



[式（a2）中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

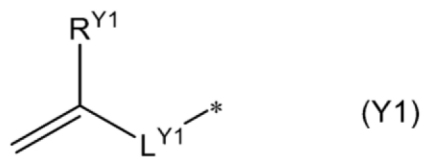
R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的

官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]

【0011】 [化 2]



[式 (Y1) 中， R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、 $-C(O)O-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]

【0012】 [2] 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)；

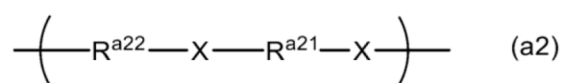
聚合物 (B)，具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基反應的基 Y；及

光聚合起始劑 (C)，

所述聚合物 (B) 為具有下述式 (a2) 所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示。

【0013】 [化 3]



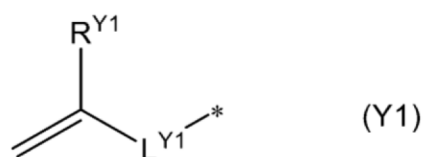
[式 (a2) 中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]

【0014】 [化 4]



[式 (Y1) 中，R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基，L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]

【0015】 [3] 如項[2]所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，更含有多官能苯乙烯基化合物（A-2）。

【0016】 [4] 如項[1]至項[3]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）具有三個以上的馬來醯亞胺基。

[5] 如項[1]至項[4]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）具有酚性羥基。

【0017】 [6] 如項[1]至項[5]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物（B）為聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯並噁唑、聚苯並噁唑前驅物或聚苯醚。

[7] 如項[1]至項[6]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物（B）在其末端具有所述基 Y。

【0018】 [8] 如項[1]至項[7]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a21} 為伸芳基。

[9] 如項[1]至項[8]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a22} 為自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基或伸芳基。

【0019】 [10] 一種具有圖案的樹脂膜的製造方法，包括：步驟（1），在基板上形成如項[1]至項[9]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物的塗膜；步驟（2），對所述塗膜進行選擇性曝光；以及步驟（3），利用含有有機溶媒的顯影液對所述曝光後的

塗膜進行顯影。

【0020】 [11] 一種具有圖案的樹脂膜，是使如項[1]至項[9]中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物硬化而成。

[12] 一種半導體電路基板，包含如項[11]所述的具有圖案的樹脂膜。

[發明的效果]

【0021】 根據本發明，可提供一種能夠形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的樹脂膜，且具有光微影性的絕緣膜形成用感放射線性組成物；另外，可提供一種介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜及其製造方法，以及包含介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異並且具有高的可靠性的圖案化樹脂膜的半導體電路基板。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0022】 以下，對本發明進行詳細說明。

[絕緣膜形成用感放射線性組成物]

本發明的絕緣膜形成用感放射線性組成物（以下，亦簡稱為「本發明的組成物」）含有：多官能化合物（A），選自多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）及多官能苯乙烯基化合物（A-2）中的至少一種；聚合物（B），具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）

的馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 的苯乙烯基反應的基 Y；及光聚合起始劑 (C)。

【0023】 <多官能化合物 (A)>

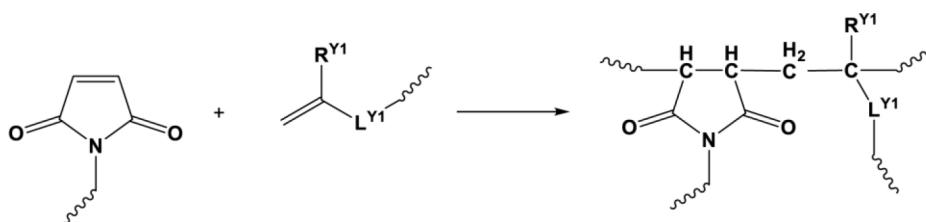
本發明中所使用的多官能化合物 (A) 為選自多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 及多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 中的至少一種。

【0024】 《多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)》

本發明中所使用的多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 為在分子內具有兩個以上、較佳為三個以上的馬來醯亞胺基的化合物，馬來醯亞胺基數的上限較佳為 10，更佳為 4。

【0025】 馬來醯亞胺基為於光交聯或熱交聯時等直接作用於後述的基 Y 的基，例如認為進行以下的反應。

【0026】 [化 5]

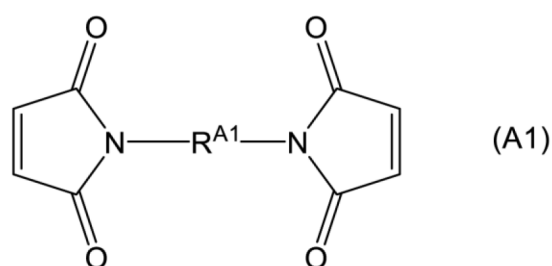


【0027】 因此，藉由本發明的組成物含有多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，例如可於曝光時以消耗聚合物 (B) 的基 Y 的形式形成交聯結構，可獲得可靠性高的硬化膜。

【0028】 作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，例如可列舉式

(A1) 所表示的化合物 (以下亦稱為「交聯性馬來醯亞胺化合物 (A1)」)。藉由使用交聯性馬來醯亞胺化合物 (A1)，由本發明的組成物形成的硬化膜可進一步發揮所述伸長性或可靠性的提高效果。

【0029】 [化 6]



【0030】 式 (A1) 中， R^{A1} 為有機基，作為有機基，例如可列舉：烷烴二基、伸芳基等含芳香環的基、伸環烷基等含脂環的基、源自不飽和脂肪酸獲得的二聚酸的基。

【0031】 烷烴二基的碳數通常為 1~20，較佳為 2~10。

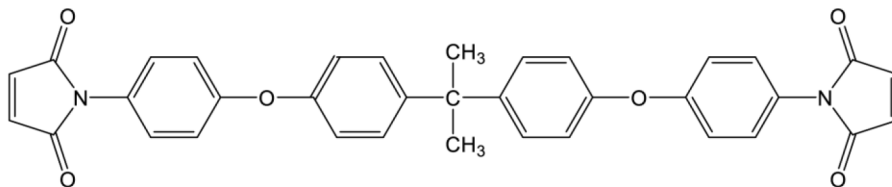
作為含芳香環的基及含脂環的基，例如除碳數 6~20 的伸芳基及碳數 3~20 的伸環烷基以外，亦可列舉 -Z- X^{A1} -Z- 所表示的基、-Z-O-Z- X^{A1} -Z-O-Z- 所表示的基、- R^{A2} -Z- R^{A2} - 所表示的基。Z 為苯環或環己烷環，可分別獨立地具有一個或兩個以上的碳數 1~10 的烷基及碳數 1~6 的烷氧基等取代基。 X^{A1} 為直接鍵、-O-、-SO₂-、碳數 1~10 的烷烴二基或碳數 3~20 的含脂環的基。 R^{A2} 為碳數 1~10 的烷烴二基。

【0032】 作為烷烴二基，可列舉：亞甲基、乙烷二基、丙烷二基、己烷二基、辛烷二基、壬烷二基、癸烷二基等。作為伸芳基，可列舉：伸苯基、甲基伸苯基、第三丁基伸苯基、伸萘基等。作為伸環烷基，可列舉：環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等。作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基等。作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基等。作為脂環，可列舉環己烷環、三環癸烷環等。

【0033】 作為交聯性馬來醯亞胺化合物（A1）的具體例，例如可列舉：N,N'-伸乙基雙馬來醯亞胺、N,N'-六亞甲基雙馬來醯亞胺、N,N'-(2,2,4-三甲基己烷)雙馬來醯亞胺（大和化成工業（股）製造的「BMI-TMH」）、N,N'-對伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-間伸苯基雙馬來醯亞胺（大和化成工業（股）製造的「BMI-3000」）、N,N'-4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺（大和化成工業（股）製造的「BMI-7000」）、N,N'-2,4-甲伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-2,6-甲伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-對伸二甲苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-間伸二甲苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-(1,3-二亞甲基環己烷)雙馬來醯亞胺、N,N'-(1,4-二亞甲基環己烷)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-伸聯苯基)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺（大和化成工業（股）製造的「BMI-1000」）、N,N'-(3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺（大和化成工業（股）製造的「BMI-5100」）、N,N'-(4,4'-二環己基甲烷)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-二苯基氧基)雙馬來醯亞胺、N,N'-(4,4'-二苯基碲)雙馬來醯亞胺及下述式所表示的化合物（大和化成工業（股）製造的

「BMI-4000」)。

【0034】 [化 7]



【0035】 作為交聯性馬來醯亞胺化合物 (A1) 的其他具體例，可列舉：雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]甲烷、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]辛烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]癸烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]環己烷、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-三環-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷。

【0036】 所述例示化合物中的苯環及環己烷環中的至少一個氫原子可分別獨立地經 C₁₋₁₀ 烷基取代。作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基。

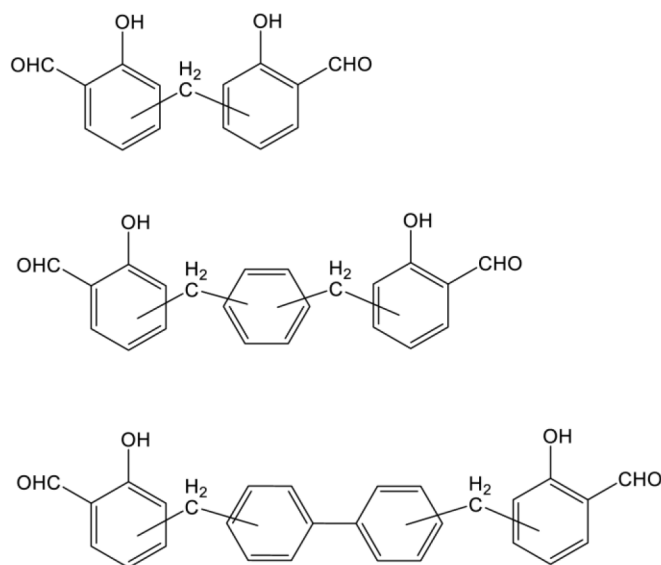
【0037】 除此以外，亦可使用聚氧伸烷基二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物。例如可列舉：聚氧乙烯二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物、聚氧丙烯二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物、聚氧丁烯二胺的兩末端經馬來酸酐密封的雙馬來醯亞胺化合物。

【0038】 作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，亦可使用國際公

開第 2019/167359 號中記載的式 (0) 所表示的化合物，且是至少兩個 R^{1A} 為可具有取代基的碳數 4~30 的馬來醯亞胺基的多官能馬來醯亞胺化合物。另外，亦可使用利用國際公開第 2019/167359 號的 [0207]~[0255] 等中記載的方法而獲得的各種多官能馬來醯亞胺化合物。

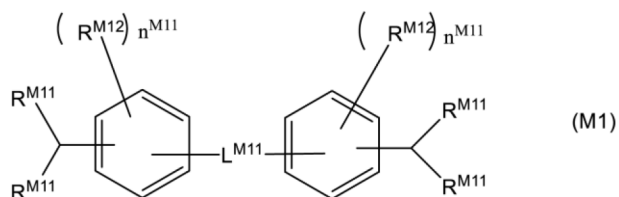
【0039】 作為國際公開第 2019/167359 號中記載的方法中所使用的醛類，例如可使用如下所示的具有酚性羥基的二醛化合物。藉此，可獲得具有酚性羥基的多官能馬來醯亞胺化合物。

【0040】 [化 8]



【0041】 作為包含利用國際公開第 2019/167359 號中記載的方法而獲得的、具有酚性羥基的多官能馬來醯亞胺化合物的多官能馬來醯亞胺 (A-1)，例如可列舉下述式 (M1) 所表示的化合物 (A-M1) 或該化合物 (A-M1) 的多聚體。

【0042】 [化 9]



【0043】 式 (M1) 中， R^{M11} 分別獨立地表示羥基或具有馬來醯亞胺基的一價有機基，

R^{M12} 表示羥基、烷氧基或硫醇基，

L^{M11} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、二價含芳香環的基或將該些組合而成的基，

n^{M11} 表示 1~4 的整數，

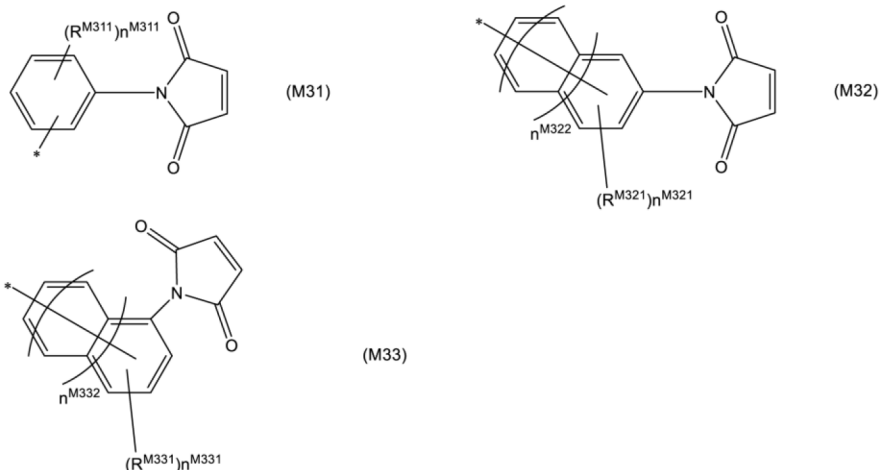
存在多個的 R^{M11} 中的兩個以上為具有馬來醯亞胺基的一價有機基。

【0044】 作為所述碳數 1~5 的烷烴二基，例如可列舉：亞甲基、乙烷二基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基。

作為所述二價含芳香環的基，可列舉與作為所述式 (A1) 中的含芳香環的基而例示的基相同的基。

【0045】 作為所述具有馬來醯亞胺基的一價有機基，例如可列舉下述式 (M31) ~ 式 (M33) 所表示的基。

【0046】 [化 10]



【0047】 式 (M31)、式 (M32) 及式 (M33) 中，*表示與所述式 (M1) 中的 R^{M11} 所鍵結的碳原子的鍵結。

【0048】 式 (M31) 中， R^{M311} 表示碳數 1~5 的烷基、碳數 1~5 的烷氧基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 3~10 的環烷氧基、碳數 6~15 的芳基、碳數 6~15 的芳氧基或羥基， n^{M311} 表示 0~4 的整數。

【0049】 式 (M32) 中， R^{M321} 表示碳數 1~5 的烷基、碳數 1~5 的烷氧基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 3~10 的環烷氧基、碳數 6~15 的芳基、碳數 6~15 的芳氧基或羥基， n^{M321} 表示 0~4 的整數， n^{M322} 表示 0 或 1。

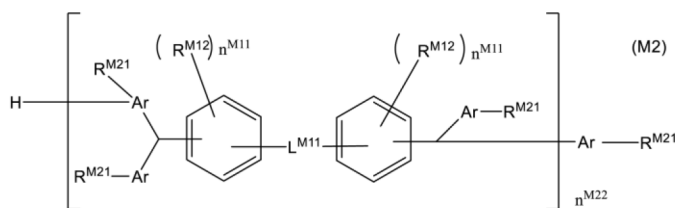
【0050】 式 (M33) 中， R^{M331} 表示碳數 1~5 的烷基、碳數 1~5 的烷氧基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 3~10 的環烷氧基、碳數 6~15 的芳基、碳數 6~15 的芳氧基或羥基， n^{M331} 表示 0~4 的整數， n^{M332} 表示 0 或 1。

【0051】 作為所述式 (M31) 所表示的基，例如可列舉：N-苯基

馬來醯亞胺基、3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基、3-甲氧基-4-馬來醯亞胺苯基、3-苯基-4-馬來醯亞胺苯基。

【0052】 作為所述化合物 (A-M1) 的多聚體，例如可列舉下述式 (M2) 所表示的化合物 (A-M2)。

【0053】 [化 11]



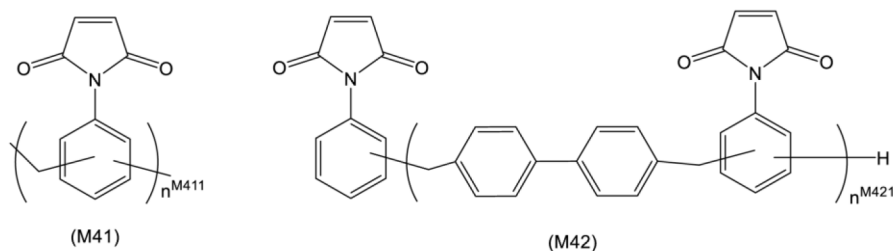
【0054】 式 (M2) 中， R^{M21} 分別獨立地表示氫原子或馬來醯亞胺基，

R^{M12} 、 L^{M11} 及 n^{M11} 與式 (M1) 中的 R^{M12} 、 L^{M11} 及 n^{M11} 為相同含義， n^{M22} 表示 1~10 的整數，

存在多個的 R^{M21} 中的兩個以上為馬來醯亞胺基。

【0055】 作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，亦可使用市售品。作為多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的市售品，例如可列舉：下述式 (M41) 所表示的大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-2000」及「BMI-2300」；下述式 (M42) 所表示的日本化藥股份有限公司製造的「MIR-3000」、日本化藥股份有限公司製造的「MIR-5000」；信越化學工業股份有限公司製造的「SLK-3000」、「SLK-6895」、「SLK-1500」、「SLK-2500」及「SLK-6100」等。

【0056】 [化 12]



【0057】 所述式 (M41) 中的 n^{M411} 表示重複單元數，在 BMI-2000 的情況下為 $n^{M411} \cong 2$ ，在 BMI-2300 的情況下為 $n^{M411} \cong 2 \sim 5$ 。另外，所述式 (M42) 中的 n^{M421} 表示重複單元數，在 MIR-3000 的情況下為 $n^{M421} \cong 2 \sim 5$ 。

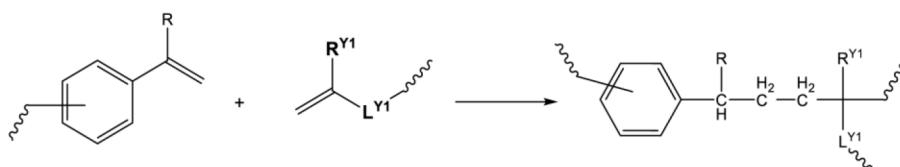
【0058】 多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 可使用一種，或者可併用兩種以上來使用。

【0059】 《多官能苯乙烯基化合物 (A-2)》

本發明中所使用的多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 為在分子內具有兩個以上、較佳為三個以上的苯乙烯基的化合物，苯乙烯基數的上限較佳為 10，更佳為 4。

【0060】 苯乙烯基為於光交聯或熱交聯時等直接作用於後述的基 Y 的基，例如認為進行以下的反應。

【0061】 [化 13]

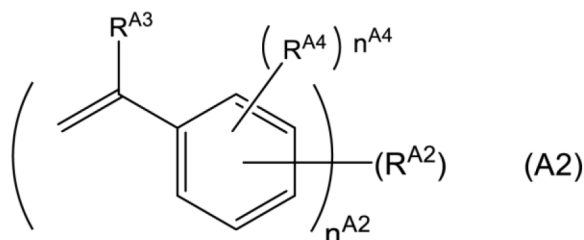


所述式中的 R 表示氫原子、碳數 1~5 的烴基。

【0062】 因此，藉由本發明的組成物含有多官能苯乙炔基化合物 (A-2)，例如可於曝光時以消耗聚合物 (B) 的基 Y 的形式形成交聯結構，可獲得可靠性高的硬化膜。

【0063】 作為多官能苯乙炔基化合物 (A-2)，例如可列舉式 (A2) 所表示的化合物 (以下亦稱為「交聯性苯乙炔基化合物 (A2)」)。藉由使用交聯性苯乙炔基化合物 (A2)，由本發明的組成物形成的硬化膜可進一步發揮所述伸長性或可靠性的提高效果。

【0064】 [化 14]



【0065】 式 (A2) 中， n^{A2} 為 2 以上、較佳為 2~10、更佳為 2~6 的整數， R^{A2} 為自有機化合物去除 n^{A2} 個氫原子後的 n^{A2} 價有機基。作為所述有機基，例如可列舉自脂肪族烴化合物、芳香族烴化合物、雜環化合物及該些的兩種以上的化合物經單鍵、-O-、-S-、-SO₂-、-NR^{N1}-、-CO-、-COO-、-CONH-連結而成的化合物去除 n^{A2} 個氫原子後的基。 R^{N1} 為氫原子或自所述有機化合物去除一個氫原子後的基。 R^{A3} 為氫原子或碳數 1~5 的烴基。 R^{A4} 為碳數 1

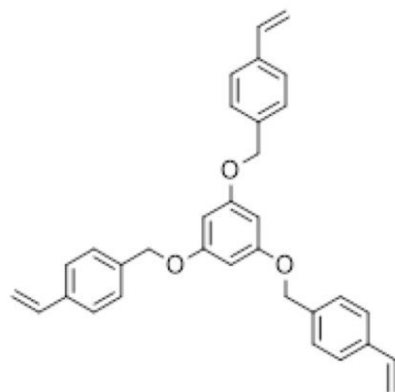
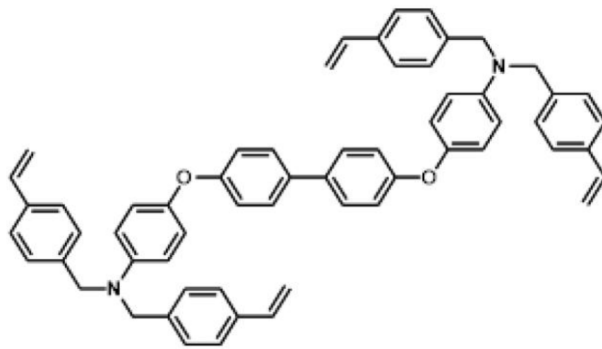
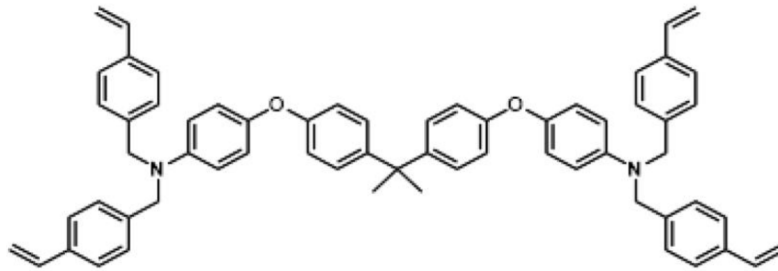
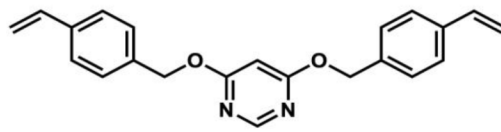
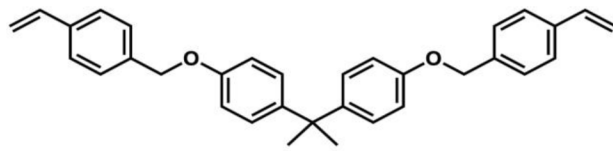
~10 的烷基。 n^{A4} 為 0~4 的整數。再者，於在一分子中具有多個 R^{A3} 、 R^{A4} 及 R^{N1} 的情況下，各基可分別相同，亦可不同。

【0066】 脂肪族烴化合物的碳數通常為 1~20，較佳為 2~10。

作為芳香環烴化合物，例如為苯、萘、蒽、芴等碳數 6~20 的芳香族烴化合物。作為雜環化合物，可列舉：吡咯、咪唑、吡啶、嘧啶、三嗪、噻嗪、吡嗪等含氮雜環、呋喃、吡喃等含氧雜環、噻吩、噻噸等含硫雜環、包含多個雜原子的噁唑、噁唑啉等。

【0067】 作為多官能苯乙烯基化合物 (A2) 的具體例，例如可列舉二乙烯基苯及下述式所表示的化合物。

【0068】 [化 15]



【0069】 所述例示化合物中的苯環中的至少一個氫原子可分別獨立地經碳數 1~10 的烷基取代。作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基。

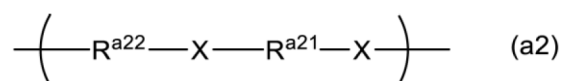
【0070】 多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 可使用一種，或者可併用兩種以上來使用。另外，多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 亦較佳為與多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 併用。藉由併用多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 與多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)，殘膜率 (圖案狀薄膜適當殘存的比率) 提高。

【0071】 在本發明的組成物中，相對於聚合物 (B) 100 質量份，多官能化合物 (A) 的含量的合計通常為 0.1 質量份～200 質量份，較佳為 1 質量份～100 質量份，更佳為 5 質量份～50 質量份。若多官能化合物 (A) 的含量處於所述範圍內，則由本發明的組成物獲得的硬化膜的光微影性、耐化學品性與抗龜裂性的兼顧優異。

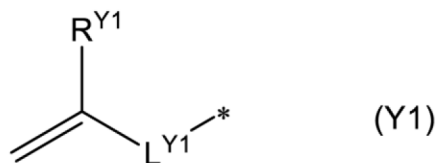
【0072】 < 聚合物 (B) >

本發明中所使用的聚合物 (B) 為具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基或所述多官能苯乙烯基化合物 (A-2) 的苯乙烯基反應的基 Y (以下有時稱為「反應性基 Y」) 且具有下述式 (a2) 所表示的重複結構單元 (以下亦稱為「重複結構單元 (a2)」) 的聚合物，所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示。聚合物 (B) 可為具有一種重複結構單元 (a2) 的聚合物，亦可為具有兩種以上的重複結構單元 (a2) 的聚合物。

【0073】 [化 16]



【0074】 [化 17]



【0075】 式 (a2) 及式 (Y1) 中的各符號的含義如下所述。

【0076】 《X》

式 (a2) 中的兩個 X 分別獨立地表示氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-。該些中，就可使用本發明的組成物來形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異的圖案化樹脂膜，聚合物(B)在有機溶媒中的溶解性或保存穩定性優異而言，較佳為氧原子、醯胺鍵及-NH-C(O)-NH-。

【0077】 《R^{a21} 及 R^{a22}》

式 (a2) 中，R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基（以下亦稱為「二價取代烴基」）。R^{a21} 可具有所述基 Y。

【0078】 式 (a2) 中，R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基（二價取代烴基）或含雜環的基。R^{a22} 可具有所述基 Y。

【0079】 作為 R^{a21}，較佳為二價烴基，作為 R^{a22}，較佳為不具有所述反應性基的含雜環的基或二價烴基，更佳為不具有所述反應

性基的含雜環的基。若為此種態樣，則聚合物(B)的短軸方向(與聚合物(B)的主鏈方向垂直的方向)上的偶極矩變小，可使用本發明的組成物來形成介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異的圖案化樹脂膜，因此較佳。

【0080】 (二價烴基)

作為 R^{a21} 及 R^{a22} 中的二價烴基，例如可列舉：烷烴二基、含脂環的烴基、含芳香環的烴基，就可使用本發明的組成物來形成耐熱性優異的圖案化樹脂膜而言，該些中，較佳為含芳香環的烴基。再者，具有脂環及芳香環兩者的烴基分類為含芳香環的烴基。

【0081】 烷烴二基的碳數通常為 1~30，較佳為 1~20。作為烷烴二基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、己烷-1,6-二基、辛烷-1,8-二基、癸烷-1,10-二基等直鏈狀烷烴二基；在所述例示的直鏈狀烷烴二基中加成一一個或多個包含碳數 1~4 的烷基的側鏈而成的分支鏈狀烷烴二基。

【0082】 含脂環的烴基的碳數通常為 3~30，較佳為 5~20。作為所述脂環、即脂肪族烴環，例如可列舉：環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、環庚烷環、環癸烷環等單環型脂肪族烴環；降冰片烷環、降冰片烯環、金剛烷環、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷環、三環[5.2.1.0^{2,6}]庚烷環等多環型脂肪族烴環。含脂環的烴基可具有所述脂肪族烴環來作為例如一價基(例如環烷基)或作為二價基(例如環烷烴二基)；例如可列舉烷烴二基中的至少一個氫原子被一價脂肪族烴環取代的基、二價脂肪族烴環與烷烴二基連結而成的基。

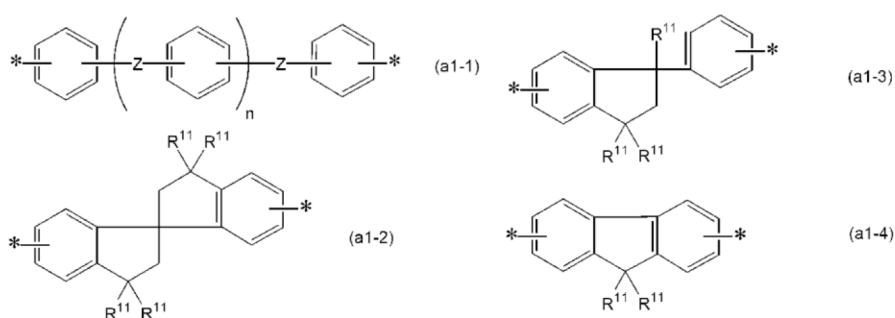
【0083】 作為含芳香環的烴基，例如可列舉伸芳基、 $-R^3-Ar-R^3-$ 所表示的二價基。所述式中，Ar 為伸芳基； R^3 分別獨立地為烷烴二基（該烷烴二基的碳數通常為 1~6）。

【0084】 在本說明書中，伸芳基是指具有一個以上的芳香環、即芳香族烴基且兩個鍵結鍵處於所述芳香族烴環的二價烴基。在伸芳基具有多個芳香族烴環的情況下，所述兩個鍵結鍵可存在於同一芳香族烴環中，亦可存在於不同的芳香族烴環中。

【0085】 作為伸芳基中所含的芳香族烴環，例如可列舉：苯環；萘環、蔥環、稠四苯環、稠五苯環等苯並稠環。伸芳基的碳數較佳為 6~50，更佳為 6~30。

【0086】 作為伸芳基，例如可列舉：伸苯基、萘二基、蔥二基、稠四苯二基、稠五苯二基、下述式 (a1-1) ~ 式 (a1-4) 所表示的二價基。該些基中所含的各芳香族烴環（例如：苯環）可具有一個以上的取代基，作為所述取代基，例如可列舉：碳數 1~30 的烷基、環烷基、芳基、芳烷基。在芳香族烴環具有兩個以上的取代基的情況下，各個取代基可相同，亦可不同。

【0087】 [化 18]



式 (a1-1) ~ 式 (a1-4) 中的*為鍵結鍵。

【0088】 式 (a1-1) 中，Z 分別獨立地為單鍵、或碳數 1~20 的二價烴基；較佳為碳數 1~20 的二價烴基。n 為 0~3 的整數。作為所述碳數 1~20 的二價烴基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、1,1-二甲基甲烷-1,1-二基、癸烷-1,1-二基等烷烴二基；二苯基亞甲基等芳基取代烷烴二基；環己烷-1,1-二基、3,3,5-三甲基環己烷-1,1-二基等環烷烴二基；伸苯基、伸苻基。

【0089】 式 (a1-2) ~ 式 (a1-4) 中，R¹¹ 分別獨立地為氫原子或烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基。

【0090】 (二價取代烴基)

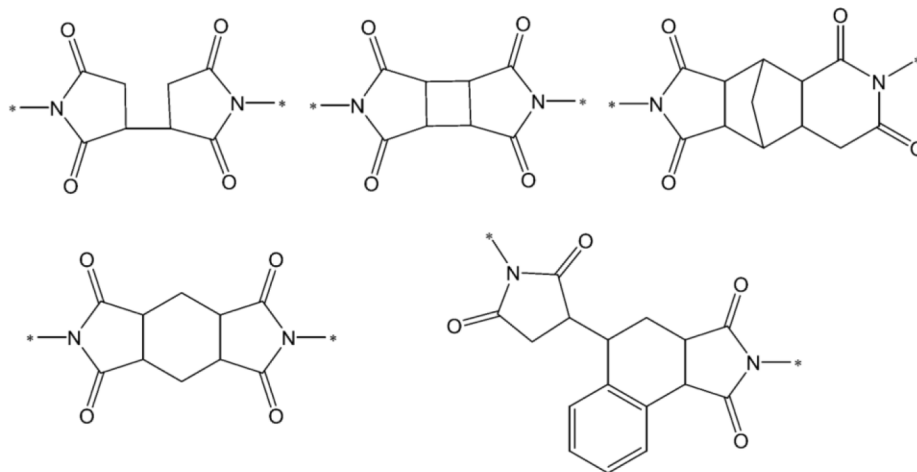
R^{a21} 及 R^{a22} 中的二價取代烴基是在所述二價烴基中導入了除所述反應性基及雜環以外的官能基的基。作為所述官能基，例如可列舉選自鹵素原子、硝基、氰基、烯丙基及乙烯基，且為所述反應性基以外的基。另外，就低介電特性的觀點而言，較佳為所述官能基不為烴基等極性高的官能基。

【0091】 (含雜環的基)

作為 R^{a22} 中的含雜環的基，例如可列舉：環狀醯亞胺基、具有環狀醯亞胺基在脂環式烴基中縮環而成的結構的含脂環式醯亞胺環的基、含雜芳香環的基及具有環狀醯亞胺基在芳香環中縮環而成的結構的含芳香族醯亞胺環的基。作為所述環狀醯亞胺基、具有環狀醯亞胺基在脂環式烴基中縮環而成的結構的含脂環式醯

亞胺環的基，例如可列舉下述式所表示的基。

【0092】 [化 19]



所述式中，*為鍵結鍵。

【0093】 作為所述雜芳香環，例如可列舉：嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、吡啶環、吡咯環、吡唑環等含 N 的芳香環；呋喃環等含 O 的芳香環；噻吩環等含 S 的芳香環；苯並噁唑環、異噁唑環等含 N 及 O 的芳香環；異噻唑環等含 N 及 S 的芳香環。作為所述含芳香族醯亞胺環的基，例如可列舉鄰苯二甲醯亞胺基。

【0094】 所述雜環可具有一個以上、例如一個～兩個鍵結於雜環的取代基，作為所述取代基，例如可列舉選自鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯丙基及乙烯基等碳數 1～20 的一價烴基、碳數 1～20 的一價鹵化烴基、硝基、以及氰基中，且為所述反應性基以外的基。另外，就低介電特性的觀點而言，較佳為所述官能基不為烴基等極性高的官能基。所述烴基及鹵化烴基的碳數較佳為 1

~3。在雜環具有兩個以上的取代基的情況下，各個取代基可相同，亦可不同。

【0095】 所述含雜芳香環的基中，就可使用本發明的組成物來形成低介電常數且低介電損耗角正切優異的圖案化樹脂膜而言，較佳為含苯並噁唑環的基、含芳香族醯亞胺環的基、自嘧啶、吡嗪或噻嗪去除兩個氫原子後的二價基，更佳為自嘧啶、吡嗪或噻嗪去除兩個氫原子後的二價基，特佳為自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基。

【0096】 《R^{Y1}》

式(Y1)中，R^{Y1}表示氫原子或碳數1~5的烷基。作為碳數1~5的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第二戊基、3-戊基。

【0097】 R^{Y1}較佳為氫原子、甲基或乙基，更佳為氫原子或甲基。

【0098】 《L^{Y1}》

式(Y1)中，L^{Y1}表示單鍵、碳數1~5的烷烴二基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-或將該些組合而成的基。作為碳數1~5的烷烴二基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基。

【0099】 L^{Y1}較佳為單鍵、亞甲基、伸乙基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-、-C(O)O-(CH₂)_y-、-C(O)O-(CH₂)_y-OC(O)-或-C(O)O-(CH₂)_y-NH-C(O)-NH-(y表示1~3的整數)，更佳為單鍵、-C(O)O-(CH₂)₂-OC(O)-或-C(O)O-(CH₂)₂-NH-C(O)-NH-。

【0100】 式 (Y1) 中，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鏈結的位置。

【0101】 《較佳結構》

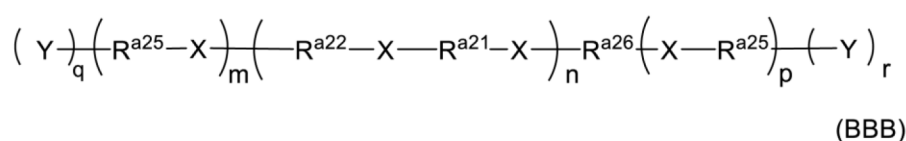
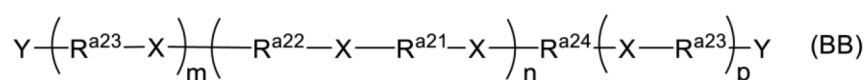
在所述式 (a2) 中，所述 R^{a21} 較佳為含芳香環的烴基，更佳為伸芳基。另外，在所述式 (a2) 中，所述 R^{a22} 較佳為含芳香環的烴基或含雜環的基，更佳為伸芳基或自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基。

【0102】 若聚合物 (B) 具有所述較佳結構，則可使用本發明的組成物來形成低介電常數且低介電損耗角正切優異的圖案化樹脂膜。

【0103】 作為聚合物 (B) 的較佳態樣，可列舉：聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯並噁唑、聚苯並噁唑前驅物及聚苯醚。

【0104】 就可使用本發明的組成物來形成伸長性優異的圖案化樹脂膜而言，聚合物 (B) 較佳為在聚合物鏈末端具有所述基 Y 的直鏈狀聚合物、特別是下述式 (BB) 所表示的直鏈狀聚合物。

【0105】 [化 20]



【0106】 式 (BB) 中， R^{a21} 、 R^{a22} 、 X 與式 (a2) 中的同一符號為相同含義， R^{a23} 及 R^{a24} 分別與 R^{a21} 及 R^{a22} 為相同含義。 Y 是指所述反應性基 Y 。 n 表示 () 內的結構為重複結構單元，即重複結構單元 (a2) 是以 $\dots-R^{a22}-X-R^{a21}-X-R^{a22}-X-R^{a21}-X-\dots$ 的方式鍵結。重複結構單元 (a2) 可為一種，亦可為兩種以上。 m 及 p 各自獨立地表示 0 或 1 以上的整數，較佳為 0 或 1~10 的整數，更佳為 0 或 1~5 的整數。再者，例如，在 p 為 2 以上的整數的情況下， $-(X-R^{a23})_p-$ 是以 $-X-R^{a23}-X-R^{a23}-\dots$ 的方式鍵結， p 表示 () 內的結構為重複結構單元，該重複結構單元可為一種，亦可為兩種以上。在 m 為 2 以上的情況下，亦相同。

式 (BBB) 中， R^{a21} 、 R^{a22} 及 X 與式 (a2) 中的同一符號為相同含義， Y 、 n 、 m 及 p 與式 (BB) 中的同一符號為相同含義。 R^{a25} 及 R^{a26} 分別與 R^{a21} 及 R^{a22} 為相同含義，在反應性基 Y 鍵結的情況下，取與反應性基 Y 的數量相應的價數。 q 及 r 各自獨立地為 2 以上的整數，較佳為表示 2~8 的整數，更佳為表示 2~4 的整數。

【0107】 《聚合物 (B) 的結構》

在聚合物 (B) 中，重複結構單元 (a2) 的含有比例在聚合物 (B) 100 質量%中通常為 30 質量%以上，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。若為此種態樣，則本發明的組成物的解析性優異，由本發明的組成物獲得的樹脂膜具有介電常數低且介電損耗角正切低、伸長性優異的傾向。重複結構單元 (a2) 的含有比例可利用碳譜核磁共振 (^{13}C -Nuclear

Magnetic Resonance， ^{13}C -NMR）進行測定。

【0108】 關於聚合物（B）中所含的基 Y，可藉由將基質輔助雷射脫附離子化（matrix-assisted laser desorption ionization）法、三維核磁共振法及滴定法等組合來進行其定性分析、或定量分析。

【0109】 就本發明的組成物的解析性、由本發明的組成物獲得的樹脂膜的伸長性的觀點而言，聚合物（B）的藉由凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）法測定的重量平均分子量（Mw）以聚苯乙烯換算計通常為 1,000～200,000，較佳為 2,000～100,000，進而佳為 5,000～100,000。Mw 的測定方法的詳細內容如實施例中所記載般。

【0110】 聚合物（B）可使用一種，亦可併用兩種以上。本發明的組成物的固體成分 100 質量%中的聚合物（B）的含有比例的下限值通常為 20 質量%，較佳為 40 質量%，更佳為 60 質量%；上限值通常為 99 質量%，較佳為 95 質量%。若聚合物（B）的含有比例處於所述下限值以上或所述上限值以下，則有獲得能夠形成解析度高的圖案化樹脂膜的絕緣膜形成用感放射線性組成物的傾向。再者，所述固體成分是指本發明的組成物中可包含的除後述的有機溶媒（E）以外的全部成分。

【0111】 《聚合物（B）的製造方法》

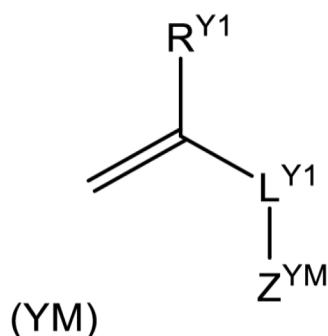
聚合物（B）例如可藉由縮聚來製造。更具體而言，在 X 為氧原子的情況下，可使用作為單量體的雙酚化合物、二鹵素化合物及作為聚合觸媒的鹼金屬化合物來製造，在 X 為硫原子的情況

下，可使用作為單量體的二硫醇（bisthiol）化合物、二鹵素化合物及作為聚合觸媒的鹼金屬化合物來製造，在 X 為醯胺鍵的情況下，可使用二胺化合物、酸二酐及酸二氯化物作為單量體來製造。作為反應性基 Y 改質劑，例如可列舉在分子內具有一個與所述單量體的縮聚時進行反應的官能基相同的官能基且具有一個以上的基 Y 的化合物。

【0112】 以下，作為聚合物（B）的一例，對在式（a2）中 X 為氧原子且具有 α -甲基苯乙烯基作為反應性基 Y 的聚合物（B11）進行說明。例如可至少對具有兩個酚性羥基的酚化合物（bb1）、具有兩個鹵素原子的鹵素化合物（bb2）及具有酚性羥基與 α -甲基苯乙烯基各一個的反應性基 Y 改質劑（bb3）進行聚合而獲得聚合物（B11）。

作為所述反應性基 Y 改質劑，可由下述式（YM）表示。

【0113】 [化 21]



【0114】 式（YM）中，R^{Y1} 及 L^{Y1} 與式（Y1）中的 R^{Y1} 及 L^{Y1} 為相同含義，Z^{YM} 只要是可與所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端

所具有的官能基反應的基，則並無特別限定，例如，在聚合物（B）的末端為胺基的情況下，可列舉異氰酸酯基、酸酐基、氯原子，在所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端為酚性羥基的情況下，可列舉氯原子，在所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端為羧基或酸酐基的情況下，可列舉胺基、羥基，在所述聚合物（B）的主鏈或側鏈的末端為氯化雜芳香環的情況下，可列舉羥基、胺基。

【0115】 在聚合物（B11）的合成中，例如在鹼金屬化合物的存在下，在適當的聚合溶媒中使酚化合物（bb1）、鹵素化合物（bb2）及反應性基 Y 改質劑（bb3）聚合。相對於鹵素化合物（bb2）100 莫耳，酚化合物（bb1）的使用量通常小於 100 莫耳，較佳為 90.0 莫耳～99.9 莫耳。相對於鹵素化合物（bb2）100 莫耳，反應性基 Y 改質劑（bb3）的使用量通常小於 50 莫耳，較佳為 0.1 莫耳～20.0 莫耳。

【0116】 作為鹼金屬化合物，例如可列舉鋰、鈉及鉀等鹼金屬的碳酸鹽、碳酸氫鹽及氫氧化物。該些中，較佳為碳酸鹽及氫氧化物，更佳為碳酸鉀、碳酸鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈉。

【0117】 對於在式（a2）中 X 為氧原子以外的聚合物（B），例如可藉由公知的縮聚來製造。

【0118】 <光聚合起始劑（C）>

本發明的組成物含有光聚合起始劑（C）。光聚合起始劑（C）為藉由可見光線、紫外線、遠紫外線、電子束、X 射線等放射線的曝光而產生促進聚合物（B）中的所述基 Y 與多官能化合物（A）

的交聯反應的活性種的化合物。光聚合起始劑（C）可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0119】 認為藉由對由本發明的組成物形成的塗膜進行曝光處理，促進聚合物（B）中的所述基 Y 與多官能化合物（A）的交聯反應，在曝光部形成交聯結構，從而在顯影液中的溶解性降低。

【0120】 作為光聚合起始劑（C），較佳為藉由光照射而產生自由基的感光性自由基聚合起始劑，例如可列舉：肟系化合物、有機鹵化化合物、氧基二唑（oxydiazole）化合物、羰基化合物、縮酮化合物、安息香化合物、吡啶化合物、有機過氧化化合物、偶氮化合物、香豆素化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、六芳基聯咪唑化合物、有機硼酸化合物、二磺酸化合物、鎘鹽化合物、醯基膦(氧化物)化合物。該些中，就感度的方面而言，較佳為肟系化合物、特別是具有肟酯結構的光自由基聚合起始劑。

【0121】 在具有肟酯結構的光自由基聚合起始劑中可存在由肟的雙鍵引起的幾何異構物，但該些不加以區別，任一者均包含於光聚合起始劑（C）中。

【0122】 作為具有肟酯結構的光自由基聚合起始劑，例如可列舉 WO2010/146883 號公報、日本專利特開 2011-132215 號公報、日本專利特表 2008-506749 號公報、日本專利特表 2009-519904 號公報及日本專利特表 2009-519991 號公報中所記載的光自由基聚合起始劑。

【0123】 作為具有肟酯結構的光自由基聚合起始劑的具體例，可

列舉：N-苯甲醯氧基-1-(4-苯基巰基苯基)丁烷-1-酮-2-亞胺、N-乙氧基羰氧基-1-苯基丙烷-1-酮-2-亞胺、N-苯甲醯氧基-1-(4-苯基巰基苯基)辛烷-1-酮-2-亞胺、N-乙醯氧基-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咪唑-3-基]乙烷-1-亞胺及 N-乙醯氧基-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(3,3-二甲基-2,4-二氧雜環戊基甲基氧基)苯甲醯基}-9H-咪唑-3-基]乙烷-1-亞胺、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(O-乙醯基肟)等。

【0124】 該些光聚合起始劑（C）可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。相對於本發明的組成物中的聚合物（B）100 質量份，光聚合起始劑（C）的含量的下限值通常為 0.01 質量份，較佳為 0.1 質量份，更佳為 0.5 質量份；上限值通常為 30 質量份，較佳為 20 質量份，更佳為 10 質量份。若光聚合起始劑（C）的含量為所述下限值以上，則曝光部的硬化變得充分，圖案化樹脂膜的耐熱性容易提高。若光聚合起始劑（C）的含量為所述上限值以下，則相對於曝光中所使用的光的透明性不會降低，容易獲得解析度高的圖案化樹脂膜。

【0125】 <界面活性劑（D）>

就提高塗佈性、消泡性、調平性等的觀點而言，本發明的組成物亦可含有界面活性劑（D）。作為界面活性劑，並無特別限定，可使用公知的陰離子系界面活性劑、氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑。

【0126】 作為市售的界面活性劑，例如可列舉：以 BM-1000、

BM-1100 (BM 化工公司製造)、美佳法 (Megafac) F142D、美佳法 (Megafac) F172、美佳法 (Megafac) F173、美佳法 (Megafac) F183(大日本油墨化學工業(股)製造)、弗洛德 (Fluorad) FC-135、弗洛德 (Fluorad) FC-170C、弗洛德 (Fluorad) FC-430、弗洛德 (Fluorad) FC-431(住友 3M(股)製造)、沙福隆 (Surflon) S-112、沙福隆 (Surflon) S-113、沙福隆 (Surflon) S-131、沙福隆 (Surflon) S-141、沙福隆 (Surflon) S-145 (旭硝子 (股) 製造)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428(東麗矽酮(股)製造)、NBX-15 (奈奧斯 (NEOS) (股) 製造) 等名稱市售的氟系界面活性劑；以 KL-245、KL-270 (共榮社化學 (股) 製造)、SH28PA (東麗道康寧公司製造) 等名稱市售的矽酮系界面活性劑；以非離子 S-6、非離子 0-4、普老農 (Pronon) 201、普老農 (Pronon) 204 (日本油脂 (股) 製造)、愛慕根 (Emulgen) A-60、愛慕根 (Emulgen) A-90、愛慕根 (Emulgen) A-500 (花王 (股) 製造)、KL-600 (共榮社化學 (股) 製造) 等名稱市售的非離子系界面活性劑等。

【0127】 界面活性劑 (D) 可使用一種，亦可併用兩種以上。相對於所述聚合物 (B) 100 質量份，界面活性劑 (D) 較佳為 5 質量份以下，更佳為以 0.01 質量份～2 質量份的範圍使用。

【0128】 <有機溶媒 (E)>

本發明的組成物亦可含有有機溶媒 (E)。藉由使用有機溶媒 (E)，可提高本發明的組成物的操作性，或者可調節黏度或保存穩定性。

【0129】 有機溶媒 (E) 只要是能夠使多官能化合物 (A)、聚合物 (B) 及光聚合起始劑 (C) 等各成分溶解或分散的有機溶媒，則並無特別限定。作為有機溶媒 (E)，例如可列舉：酮溶媒、醇溶媒、醚溶媒、酯溶媒、醯胺溶媒、烴溶媒。

【0130】 作為酮溶媒，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基-正丙基酮、甲基-正丁基酮、二乙基酮、甲基-異丁基酮、2-庚酮 (甲基戊基酮)、乙基-正丁基酮、甲基-正己基酮、二-異丁基酮、三甲基壬酮等鏈狀酮溶媒；環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮等環狀酮溶媒；2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮。

【0131】 作為醇溶媒，例如可列舉：4-甲基-2-戊醇、正己醇等碳數 1~18 的脂肪族單醇溶媒；環己醇等碳數 3~18 的脂環式單醇溶媒；1,2-丙二醇等碳數 2~18 的多元醇溶媒；丙二醇單甲醚等碳數 3~19 的多元醇部分醚溶媒。

【0132】 作為醚溶媒，例如可列舉：二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、二異戊醚、二己醚、二庚醚等二烷基醚溶媒；四氫呋喃、四氫吡喃等環狀醚溶媒；二苯醚、苯甲醚等含芳香環的醚溶媒。

【0133】 作為酯溶媒，例如可列舉：乙酸正丁酯、乳酸乙酯等單羧酸酯溶媒；丙二醇乙酸酯等多元醇羧酸酯溶媒；丙二醇單甲基醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯溶媒；草酸二乙酯等多元羧酸二酯溶媒； γ -丁內酯、 δ -戊內酯等內酯溶媒；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯溶媒。

【0134】 作為醯胺溶媒，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啉酮、

N-甲基-2-吡咯啉酮等環狀醯胺溶媒；N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺等鏈狀醯胺溶媒。

【0135】 作為烴溶媒，例如可列舉：正戊烷、正己烷等碳數 5~12 的脂肪族烴溶媒；甲苯、二甲苯等碳數 6~16 的芳香族烴溶媒。

【0136】 作為有機溶媒（E），較佳為選自酮溶媒、酯溶媒及醯胺溶媒中的至少一種。

【0137】 本發明的組成物可含有一種或兩種以上的有機溶媒（E）。本發明的組成物中的有機溶媒（E）的含量是使該組成物的固體成分濃度通常成為 10 質量%~50 質量%的量。

【0138】 <其他成分>

本發明的組成物不僅含有所述各成分，在不損害本發明的目的及特性的範圍內，亦可含有其他成分。作為其他成分，例如可列舉：多官能化合物（A）以外的交聯劑；聚合物（B）以外的聚合物；低分子酚化合物、密接助劑、交聯微粒子、調平劑、增感劑、無機填料及猝滅劑等添加劑。

【0139】 <絕緣膜形成用感放射線性組成物的製造方法>

本發明的組成物可藉由將構成本發明的組成物的各成分均勻混合來製造。另外，為了除去異物，亦可在將所述各成分均勻混合後，利用過濾器對所獲得的混合物進行過濾。

【0140】 <絕緣膜形成用感放射線性組成物的特性>

使本發明的組成物硬化而成的圖案化樹脂膜的伸長性優異。

推測其理由如下。認為聚合物（B）實質上僅在聚合物鏈末端具有所述反應性基，因此，若對本發明的組成物進行交聯處理，則以聚合物（B）中的聚合物鏈進行鏈延長的方式發生交聯，因此交聯密度低，另一方面，認為聚合物鏈彼此大量纏繞，因此認為產生聚合物鏈彼此的緩慢的相互作用。因此，推測可提高所獲得的圖案化樹脂膜的伸長性。

【0141】 另外，由本發明的組成物獲得的圖案化樹脂膜具有低介電常數及低介電損耗角正切。為了獲得此種低介電特性，較佳為所使用的聚合物的重複結構單元中的短軸方向（與聚合物的主鏈方向垂直的方向）的偶極矩小，就該觀點而言，聚合物（B）較佳。進而，如上所述，由於主要在聚合物（B）的聚合物鏈末端而非重複結構單元（a2）中發生交聯，故推測經由圖案化樹脂膜的形成而所述偶極矩的變化小。

【0142】 包含本發明的組成物的塗膜如後所述般可利用含有有機溶媒的顯影液進行顯影。在使用含有鹼性化合物的水溶液作為顯影液的情況下，為了對聚合物賦予鹼顯影性，有時在聚合物的重複結構單元中導入酚性羥基等具有吸濕性的極性高的官能基，在該情況下，聚合物中的所述極性高的官能基的導入量成為大量，因此認為介電常數或介電損耗角正切變高。在本發明中，為了形成圖案化樹脂膜，可使用含有有機溶媒的顯影液，因此可減少所述極性高的官能基向聚合物中的導入量，因此可達成低介電常數及低介電損耗角正切。

【0143】 [具有圖案的樹脂膜的製造方法]

本發明的具有圖案的樹脂膜（圖案化樹脂膜）的製造方法具有：步驟（1），在基板上形成本發明的組成物的塗膜；步驟（2），對所述塗膜進行選擇性曝光；以及步驟（3），利用含有有機溶媒的顯影液對曝光後的所述塗膜進行顯影。

【0144】 <步驟（1）>

在步驟（1）中，通常以最終獲得的圖案化樹脂膜的厚度例如為 0.1 μm ~ 100 μm 的方式，將本發明的組成物塗佈於基板上。使用烘箱或加熱板，將所述組成物塗佈後的基板通常在 50°C ~ 140°C 下加熱 10 秒 ~ 360 秒。如此般在基板上形成包含本發明的組成物的塗膜。

【0145】 作為基板，例如可列舉：矽晶圓、化合物半導體晶圓、帶金屬薄膜的晶圓、玻璃基板、石英基板、陶瓷基板、鋁基板、以及於該些基板的表面具有半導體晶片的基板。作為塗佈方法，例如可列舉：浸漬法、噴霧法、棒塗法、輥塗法、旋塗法、簾塗法、凹板印刷法、絲網法、噴墨法。

【0146】 <步驟（2）>

在步驟（2）中，例如使用接觸式對準機（contact aligner）、步進機或掃描儀，對所述塗膜進行選擇性曝光。所謂「選擇性」，具體而言是指介隔形成有規定的遮罩圖案的光罩。

【0147】 作為曝光光，可列舉紫外線、可見光線等，通常使用波長 200 nm ~ 500 nm 的光（例如：i 射線（365 nm））。藉由曝光的

照射量根據本發明的組成物中的各成分的種類、調配比例及塗膜的厚度等而不同，但曝光量通常為 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ 。

【0148】 另外，為了使交聯反應充分進行，較佳為在曝光後進行加熱處理（曝光後烘烤）。曝光後的加熱處理的條件根據本發明的組成物中的各成分的含量及塗膜的厚度等而不同，通常是在 $70^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、較佳為 $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 下進行 1 分鐘～60 分鐘左右。

【0149】 <步驟（3）>

在步驟（3）中，利用含有有機溶媒的顯影液對所述曝光後的塗膜進行顯影，將非曝光部溶解・去除，藉此在基板上形成所希望的圖案化樹脂膜。作為顯影方法，例如可列舉：噴淋顯影法、噴霧顯影法、浸漬顯影法、覆液顯影法。顯影條件通常是在 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 下進行 1 分鐘～10 分鐘左右。

【0150】 顯影液含有一種或兩種以上的有機溶媒。作為顯影液，例如可列舉：酮溶媒、醇溶媒、醚溶媒、酯溶媒、醯胺溶媒、烴溶媒等有機溶媒；或者含有該有機溶媒的液體。該些有機溶媒的具體例可列舉作為有機溶媒（E）而例示的化合物。該些中，較佳為選自酮溶媒、酯溶媒及醯胺溶媒中的至少一種。作為顯影液中的有機溶媒以外的成分，例如可列舉水、矽油及界面活性劑。

【0151】 顯影液中的有機溶媒的含有比例較佳為 80 質量%以上，更佳為 90 質量%以上，進而佳為 95 質量%以上，特佳為 99 質量%以上。

【0152】 再者，使用含有有機溶媒的顯影液，對所述曝光後的塗

膜進行顯影而形成圖案化樹脂膜後，可利用水等清洗所述圖案化樹脂膜，並進行乾燥。

【0153】 作為圖案化樹脂膜中的圖案的形狀，只要是具有凹凸結構的形狀則並無特別限定，例如可列舉：線與空間圖案、點圖案、孔圖案、格子圖案。

【0154】 <步驟（4）>

本發明的圖案化樹脂膜的製造方法在步驟（3）後，為了充分表現出作為絕緣膜的特性，視需要可具有藉由加熱處理（後烘烤）使所述圖案化樹脂膜充分硬化的步驟（4）。硬化條件並無特別限定，對應於圖案化樹脂膜的用途而例如於 100°C～250°C的溫度下加熱 30 分鐘～10 小時左右。

【0155】 藉由本發明的製造方法而獲得的圖案化樹脂膜可較佳地用作半導體電路基板所具有的絕緣膜（例如：表面保護膜、層間絕緣膜、平坦化膜）。

【0156】 [半導體電路基板]

藉由使用本發明的組成物，可製造包含所述具有圖案的樹脂膜（圖案化樹脂膜）的半導體電路基板。所述半導體電路基板具有由所述本發明的組成物形成的圖案化樹脂膜，較佳為具有表面保護膜、層間絕緣膜及平坦化膜等圖案化絕緣膜，因此作為高頻電路基板有用。

[實施例]

【0157】 以下，基於實施例對本發明進行更具體說明，但本發明

並不受該些實施例的任何限定。在以下的實施例等的記載中，只要未特別提及，則「份」是以「質量份」的含義使用。

【0158】 < 聚合物 (B) 的合成 >

關於下述合成例中所獲得的聚合物 (B) 的重量平均分子量 (M_w)，在下述條件下利用凝膠滲透層析法來測定。

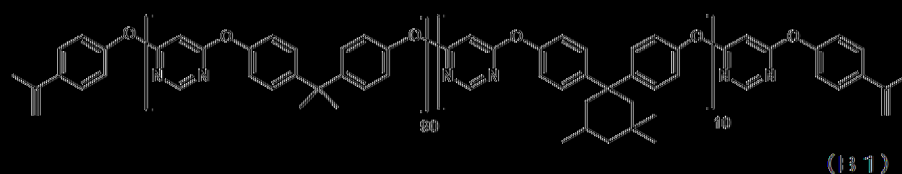
- 管柱：產品名「TSKgel α -M」(東曹公司製造)
- 溶媒：N-甲基-2-吡咯啉酮
- 溫度：40°C
- 檢測方法：折射率法
- 標準物質：聚苯乙烯
- GPC 裝置：東曹製造、裝置名「HLC-8320-GPC」

【0159】 [合成例 1] 聚合物 (B1) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為鹵素化合物的 177.65 mmol 的 4,6-二氯嘧啶、作為酚化合物的 153.00 mmol 的雙酚 A、17.00 mmol 的 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、作為反應性基 Y 改質劑的 17.00 mmol 的 4-羥基- α -甲基苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 239.83 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於鹵素化合物、酚化合物及反應性基 Y 改質劑的合計量 1 mmol 為 0.5 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 130°C 下加熱 6 小時，自迪恩-斯塔克 (Dean-Stark) 管中隨時除去加熱時生成的水。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體

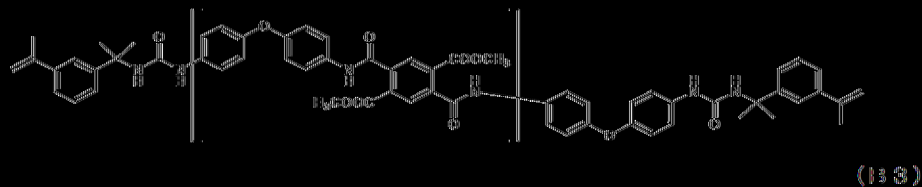
物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B1)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B1) 進行了分析，結果明確為具有式 (B1) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B1) 的重量平均分子量 (Mw) 為 14,000。

〔0160〕 [例 2.2]



〔0161〕 [合成例 2] 聚合物 (B2) 的合成

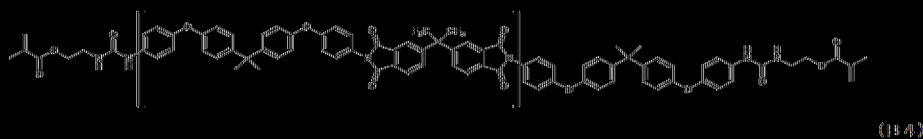
在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 153.46 mmol 的 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、作為二胺的 170.52 mmol 的 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時後，進而在 180°C 下加熱 4 小時。加入作為反應性基 Y 改質劑的 170.52 mmol 的異氰酸 3-異丙烯基- α,α -二甲基苯酯，將燒瓶的內含物在 70°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B2)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B2) 進行了分析，結果明確為具有式 (B2) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B2) 的重量平均分子量 (Mw) 為 24,000。



(0165) [合成例 4] 聚合物 (B4) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 162.23 mmol 的 4,4'-二(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、作為二胺的 175.39 mmol 的 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時後，進而在 180°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為反應性基 Y 改質劑的 105.23 mmol 的甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B4)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B4) 進行了分析，結果明確為具有式 (B4) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B4) 的重量平均分子量 (Mw) 為 27,000。

(0166) [例 25]

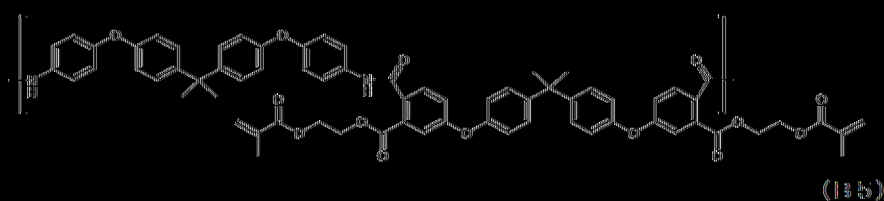


(0167) [合成例 5] 聚合物 (B5) 的合成

第44頁，共 60 頁(發明說明書)

在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 173.04 mmol 的 4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐、作為反應性基團改質劑的 346.07 mmol 的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、作為鹼的吡啶 346.07 mmol、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮（相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g）。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為二胺的 181.69 mmol 的 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷後，於冰浴冷卻下，加入 346.07 mmol 的二環己基碳二醯亞胺（dicyclohexyl carbodiimide, DCC），將燒瓶的內含物在室溫下攪拌 4 小時。對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物（B5）。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物（B5）進行了分析，結果明確為具有式（B5）所表示的結構的聚合物。聚合物（B5）的重量平均分子量（Mw）為 20,000。

〔0168〕 [化: 2.6]

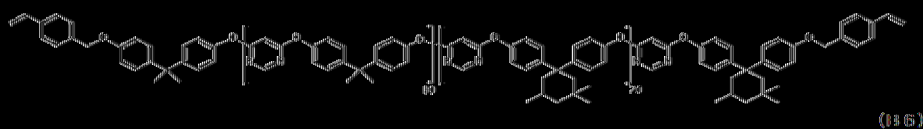


〔0169〕 [合成例 6] 聚合物（B6）的合成

在四口燒瓶中，放入作為鹵素化合物的 171.56 mmol 的 4,6-

三氮嘧啶、作為酚化合物的 150.00 mmol 的雙酚 A、37.50 mmol 的 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、作為鹼金屬化合物的 231.61 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (相對於鹵素化合物、酚化合物及反應性基 Y 改質劑的合計量 1 mmol 為 0.5 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 130°C 下加熱 6 小時，自迪恩-斯塔克 (Dean-Stark) 管中隨時除去加熱時生成的水。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為反應性基 Y 改質劑的 150.00 mmol 的 4-(羥甲基)苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 150.00 mmol 的碳酸鉀，將燒瓶的內含物在 80°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B6)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的聚合物 (B6) 進行了分析，結果明確為具有式 (B6) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B6) 的重量平均分子量 (Mw) 為 12,000。

[(0170)] [化: 2/1]

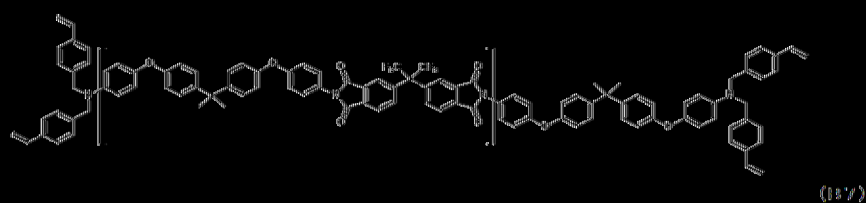


[(0171)] [合成例 7] 聚合物 (B7) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為酸酐的 162.23 mmol 的 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、作為二胺的 175.39 mmol 的 2,2-雙

[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、作為聚合溶媒的 *N*-甲基-2-吡咯啉酮（相對於酸酐、二胺的合計量 1 mmol 為 2.0 g）。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時後，進而在 180°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，加入作為反應性基 Y 改質劑的 420.94 mmol 的 4-(氨甲基)苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 420.94 mmol 的碳酸鉀，將燒瓶的內含物在 40°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物 (B7)。藉由 ¹³C-NMCR 等對所獲得的聚合物 (B7) 進行了分析，結果明確為具有式 (B7) 所表示的結構的聚合物。聚合物 (B7) 的重量平均分子量 (M_w) 為 19,000。

[(0172)] [化: 28]

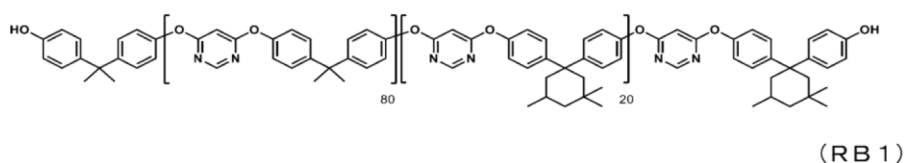


[(0173)] [合成例 8] 聚合物 (RB1) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為鹵素化合物的 171.56 mmol 的 4,6-二氯嘧啶、作為酚化合物的 150.00 mmol 的雙酚 A、37.50 mmol 的 1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、作為鹼金屬化合物的

231.61 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉酮（相對於鹵素化合物、酚化合物及反應性基 Y 改質劑的合計量 1 mmol 為 0.5 g）。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 130°C 下加熱 6 小時，自迪恩-斯塔克（Dean-Stark）管中隨時除去加熱時生成的水。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得聚合物（RB1）。藉由 $^{13}\text{C-NMR}$ 等對所獲得的聚合物（RB1）進行了分析，結果明確為具有式（RB1）所表示的結構的聚合物。聚合物（RB1）的重量平均分子量（Mw）為 12,000。

【0174】 [化 29]



【0175】 將合成例 1～合成例 8 中使用的單體的種類及量以及所獲得的聚合物的重量平均分子量（Mw）示於下述表 1 中。

【0176】 [表 1]

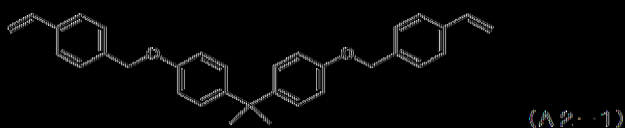
聚醚	聚合物	鹵素化合物		酚化合物		反應性基 Y 改質劑		Mw
		種類	量	種類	量	種類	量	
合成例 1	(B1)	4,6-二氯嘧啶	177.65 mmol	雙酚 A	153.00 mmol	4-羥基- α -甲基苯乙烯	17.00 mmol	14,000
				1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三 甲基環己烷	17.00 mmol			
合成例 6	(B6)	4,6-二氯嘧啶	171.56 mmol	雙酚 A	150.00 mmol	4-(氯甲基)苯乙烯	150.00 mmol	12,000
				1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三 甲基環己烷	37.50 mmol			
合成例 8	(RB1)	4,6-二氯嘧啶	171.56 mmol	雙酚 A	150.00 mmol	-	-	12,000
				1,1-雙(4-羥基苯基)-3,3,5-三 甲基環己烷	37.50 mmol			

聚醯亞胺 (前驅物)	聚合物	酸二酐		二胺		反應性基 Y 改質劑		Mw
		種類	量	種類	量	種類	量	
合成例 2	(B2)	4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰 苯二甲酸酐	153.46 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	170.52 mmol	異氰酸 3-異丙烯基- α,α - 二甲基苄酯	170.52 mmol	24,000
合成例 3	(B3)	均苯四甲酸酐	157.31 mmol	4,4'-二胺基二苯基醚	174.79 mmol	異氰酸 3-異丙烯基- α,α - 二甲基苄酯	174.79 mmol	21,000
合成例 4	(B4)	4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰 苯二甲酸酐	162.23 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	175.39 mmol	甲基丙烯酸 2-異氰酸基 乙酯	105.23 mmol	27,000
合成例 5	(B5)	4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯 氧基)二鄰苯二甲酸酐	173.04 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	181.69 mmol	甲基丙烯酸 2-羥基乙酯	346.07 mmol	20,000
合成例 7	(B7)	4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰 苯二甲酸酐	162.23 mmol	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	175.39 mmol	4-(氯甲基)苯乙烯	420.94 mmol	19,000

[0177] [合成例 9]多官能苯乙烯基化合物 (A2-1) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為酚化合物的 157.69 mmol 的雙酚 A、作為鹵素化合物的 946.17 mmol 的 4-(氯甲基)苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 946.17 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉 (相對於鹵素化合物、酚化合物的合計量 1 mmol 為 0.5 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 80°C 下加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得多官能苯乙烯基化合物 (A2-1)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的化合物 (A2-1) 進行了分析，結果明確為具有式 (A2-1) 所表示的結構的聚合物。

[0178] [化 30]

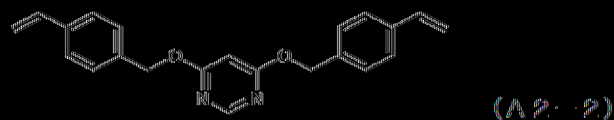


[0179] [合成例 10]多官能苯乙烯基化合物 (A2-2) 的合成

在四口燒瓶中，放入作為酚化合物的 151.66 mmol 的 4,6-二羥基嘧啶、作為鹵素化合物的 909.98 mmol 的 4-(氯甲基)苯乙烯、作為鹼金屬化合物的 909.98 mmol 的碳酸鉀、作為聚合溶媒的 N-甲基-2-吡咯啉 (相對於鹵素化合物、酚化合物的合計量 1 mmol 為 0.5 g)。對燒瓶內進行氮氣置換後，將燒瓶的內含物在 80°C 下

加熱 4 小時。將燒瓶的內含物冷卻至室溫後，對所析出的固體物進行過濾分離，向濾液中加入甲醇，利用甲醇來清洗所析出的固體物，並將該些固體物加以乾燥，獲得多官能苯乙烯基化合物 (A2-2)。藉由 ^{13}C -NMR 等對所獲得的化合物 (A2-2) 進行了分析，結果明確為具有式 (A2-2) 所表示的結構的聚合物。

〔0180〕 〔化 31〕



〔0181〕 <感放射線性組成物的製造>

〔實施例及比較例〕

對於下述表 2.1~表 2.3 (以下，將該些歸納稱為「表 2.1) 所示的多官能馬來醯亞胺化合物、多官能苯乙烯基化合物、聚合物、光聚合起始劑及其他成分，以表 2 所示的量，使用表 2 所示的有機溶媒進行均勻混合，使得成為表 2 所示的固體成分濃度，從而製造實施例 1~實施例 16 及比較例 1~比較例 5 的感放射線性組成物。對所獲得的感放射線性組成物進行下述評價。將結果示於表 2 中。

〔0182〕 《解析性》

將所述感放射線性組成物旋塗於 6 吋的矽晶圓上，其後，使用加熱板在 110°C 下加熱 5 分鐘，製作塗膜 (膜厚: 10 μm)。繼而，

使用對準機（蘇斯微技術（Suss Microtec）公司製造、型號「MA-150」），利用來自高壓水銀燈的紫外線，介隔光罩而以波長 365 nm 的曝光量成為 500 mJ/cm² 的方式對塗膜進行曝光。繼而，使用顯影液（環戊酮），在 23°C 下進行 3 分鐘浸漬顯影。使用烘箱，在氮氣環境下，以表 2 所示的加熱條件（硬化溫度、硬化時間）對顯影後的塗膜進行加熱，製造具有圖案的樹脂膜。利用電子顯微鏡對所製造的具有圖案的樹脂膜進行觀察，按照以下的基準進行評價。

○：可形成縱 50 μm、橫 50 μm 的四方圖案。

×：無法形成縱 50 μm、橫 50 μm 的四方圖案。

【0183】 《伸長率》

將所述感放射線性組成物塗佈於帶脫模材的基板上，其後，使用烘箱在 110°C 下加熱 5 分鐘，製作塗膜。繼而，使用對準機（蘇斯微技術（Suss Microtec）公司製造、型號「MA-150」），以波長 365 nm 的曝光量成為 500 mJ/cm² 的方式對塗膜的整個面照射來自高壓水銀燈的紫外線。繼而，使用烘箱，在氮氣環境下以表 2 所示的加熱條件（硬化溫度、硬化時間）進行加熱。

【0184】 自帶脫模材的基板將藉由後烘烤的加熱後的塗膜剝離，獲得厚度 15 μm 的樹脂膜。將所獲得的樹脂膜切割成縱 5 cm×橫 0.5 cm 的長條狀。利用拉伸壓縮試驗機（產品名「SDWS-0201 型」、今田製作所（股）製造），測定長條狀的樹脂膜的拉伸斷裂伸長率（%）。測定條件為：卡盤距離=2.5 cm、拉伸速度=5 mm/

分鐘、測定溫度=23°C。將 5 次測定值的平均值設為「伸長率（初始值）」，按照下述基準進行評價。

○：伸長率為 20%以上

△：伸長率為 10%以上

×：伸長率小於 10%或無法測定

【0185】 針對所述製作的拉伸試驗片，在大氣下實施 3 次回焊(最高溫度 260°C)後，暴露於 130°C/85%RH/96 hr 的環境中。與伸長率（初始值）同樣地測定暴露後的試驗片的拉伸伸長率，並設為「伸長率（PCT 試驗後）」。

【0186】 根據所述測定的伸長率（初始值）與伸長率（PCT 試驗後）並利用下述式來算出「伸長率維持率」，按照下述基準進行評價。

「伸長率（PCT 試驗後）」 / 「伸長率（初始值）」 × 100 = 伸長率維持率（%）

○：維持率為 70%以上

△：維持率為 50%以上

×：維持率小於 50%或無法測定

【0187】 《介電特性》

將所述感放射線性組成物塗佈於帶脫模材的基板上，其後，使用烘箱在 110°C 下加熱 5 分鐘，製作塗膜。繼而，使用對準機（蘇

斯微技術 (Suss Microtec) 公司製造、型號「MA-150」), 以波長 365 nm 的曝光量成為 500 mJ/cm² 的方式對塗膜的整個面照射來自高壓水銀燈的紫外線。繼而, 使用烘箱, 在氮氣環境下以表 2 所示的加熱條件 (硬化溫度、硬化時間) 進行加熱。

【0188】 自帶脫模材的基板將藉由後烘烤的加熱後的塗膜剝離, 獲得厚度 10 μm 的樹脂膜。在 23°C、相對濕度 50%RH 的條件下, 使用介電特性測定裝置 (關東電子應用開發公司製造的 10 GHz 用空腔諧振器), 藉由空腔諧振器擾動法來測定所獲得的樹脂膜的 10 GHz 下的相對介電常數 (ϵ_r) 及介電損耗角正切 ($\tan\delta$)。

【0189】 [表 2-1]

成分		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
多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) (質量份)	A1-1	20	-	-	-	-	-	-	-
	A1-2	-	20	-	-	-	-	20	-
	A1-3	-	-	20	-	-	-	-	20
	A1-4	-	-	-	20	20	20	-	-
多官能苯乙烯基化合物 (A-2) (質量份)	A2-1	-	-	-	-	-	-	-	-
	A2-2	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合物 (B) (質量份)	B1	100	100	100	100	-	-	-	-
	B2	-	-	-	-	100	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	100	-	-
	B4	-	-	-	-	-	-	100	-
	B5	-	-	-	-	-	-	-	100
	B6	-	-	-	-	-	-	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	-	-
	RB1	-	-	-	-	-	-	-	-
RB2	-	-	-	-	-	-	-	-	
光聚合起始劑 (C) (質量份)	C1	3	3	3	3	3	3	3	3
界面活性劑 (D) (質量份)	D1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
其他成分 (質量份)	F1	-	-	-	-	-	-	-	-
	F2	-	-	-	-	-	-	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑 (溶劑組成、質量%)	E1	100	100	100	100	-	-	-	-
	E2	-	-	-	-	100	100	100	100
固體成分濃度 (質量%)		37	36	37	37	37	37	37	37
硬化溫度		230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C
硬化時間		4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr
解析性		○	○	○	○	○	○	○	○
伸長率 (初始值)		○	○	○	○	○	○	○	△
伸長率維持率		○	○	○	○	○	○	○	○
相對介電常數 @10 GHz		2.8	2.9	2.8	2.8	2.9	3.1	2.9	3.0
介電損耗角正切 @10 GHz		0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.008	0.004	0.008

【0190】 [表 2-2]

成分		實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) (質量份)	A1-1	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1-2	-	5	5	15	10	-	15	15
	A1-3	5	-	-	-	-	-	-	-
	A1-4	-	-	-	-	-	-	-	-
多官能苯乙烯基化合物 (A-2) (質量份)	A2-1	-	10	10	-	5	15	-	-
	A2-2	-	-	-	-	-	-	-	5
聚合物 (B) (質量份)	B1	-	100	-	-	-	-	-	-
	B2	-	-	-	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-	-	-	-
	B4	-	-	-	-	-	-	-	100
	B5	100	-	-	-	-	-	-	-
	B6	-	-	100	100	100	100	-	-
	B7	-	-	-	-	-	-	100	-
	RB1	-	-	-	-	-	-	-	-
RB2	-	-	-	-	-	-	-	-	
光聚合起始劑 (C) (質量份)	C1	3	3	3	3	3	3	3	3
界面活性劑 (D) (質量份)	D1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
其他成分 (質量份)	F1	-	-	-	-	-	-	-	-
	F2	-	-	-	-	-	-	-	-
	F3	-	-	-	-	-	-	-	-
	F4	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑 (溶劑組成、質量%)	E1	-	100	100	100	100	100	-	-
	E2	100	-	-	-	-	-	100	100
固體成分濃度 (質量%)		37	37	37	37	37	37	37	37
硬化溫度		230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C	230°C
硬化時間		4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr
解析性		○	○	○	○	○	○	○	○
伸長率 (初始值)		○	○	○	○	○	○	○	○
伸長率維持率		○	○	○	○	○	○	○	○
相對介電常數 @10 GHz		3.0	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	2.9
介電損耗角正切 @10 GHz		0.007	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.007	0.006

【0191】 [表 2-3]

成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) (質量份)	A1-1	-	-	-	-	-
	A1-2	-	20	20	-	-
	A1-3	-	-	-	-	-
	A1-4	-	-	-	-	-
多官能苯乙烯基化合物 (A-2) (質量份)	A2-1	-	-	-	-	-
	A2-2	-	-	-	-	-
聚合物 (B) (質量份)	B1	-	-	-	100	100
	B2	-	-	-	-	-
	B3	-	-	-	-	-
	B4	-	-	100	-	-
	B5	-	-	-	-	-
	B6	-	-	-	-	-
	B7	-	-	-	-	-
	RB1	100	-	-	-	-
RB2	-	100	-	-	-	
光聚合起始劑 (C) (質量份)	C1	-	3	-	3	-
界面活性劑 (D) (質量份)	D1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
其他成分 (質量份)	F1	-	-	-	15	15
	F2	20	-	-	-	-
	F3	3	-	-	-	-
	F4	0.5	-	-	-	-
溶劑 (溶劑組成、質量%)	E1	100	100	-	100	100
	E2	-	-	100	-	-
固體成分濃度 (質量%)		38	37	37	37	37
硬化溫度		230°C	230°C	230°C	230°C	230°C
硬化時間		4 hr	4 hr	4 hr	4 hr	4 hr
解析性		○	×	×	○	×
伸長率 (初始值)		○	×	×	×	×
伸長率維持率		×	×	×	×	×
相對介電常數@10 GHz		2.8	-	-	2.8	-
介電損耗角正切@10 GHz		0.006	-	-	0.007	-

【0192】 表 2 中的各成分如下所述。

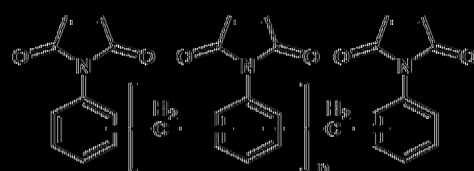
(A1-1)：下述式 (A1-1) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-2000」)

(A1-2)：下述式 (A1-2) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-2300」)

(A1-3)：下述式 (A1-3) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (大和化成工業股份有限公司製造的「BMI-4000」)

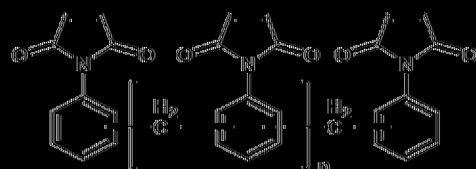
(A1.4): 下述式 (A1.4) 所表示的多官能馬來醯亞胺化合物 (日本化藥股份有限公司製造的「MICR-3000」)

(0193) [化 32]



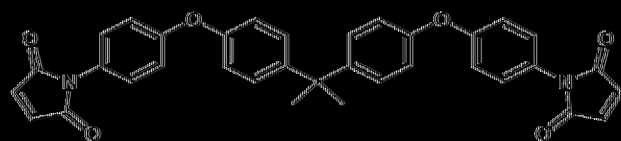
$n: 2$

(A1.1)



$n: 2 \sim 5$

(A1.2)



(A1.3)



$n: 2 \sim 5$

(A1.4)

(0194) (A2.1): 合成例 9 中合成的多官能苯乙烯基化合物 (A2.1)

(A2.2): 合成例 10 中合成的多官能苯乙烯基化合物 (A2.2)

(0195) (B1): 合成例 1 中聚合而成的聚合物 (B1)

(B2): 合成例 2 中聚合而成的聚合物 (B2)

(B3): 合成例 3 中聚合而成的聚合物 (B3)

(B4)：合成例 4 中聚合而成的聚合物 (B4)

(B5)：合成例 5 中聚合而成的聚合物 (B5)

(B6)：合成例 6 中聚合而成的聚合物 (B6)

(B7)：合成例 7 中聚合而成的聚合物 (B7)

(RB1)：合成例 8 中聚合而成的聚合物 (RB1)

(RB2)：包含間甲酚/對甲酚=60/40 (莫耳比) 的甲酚酚醛清漆樹脂 (Mw=6,500)

【0196】 (C1)：巴斯夫 (BASF) 股份有限公司製造的「豔佳固 (Irgacure) OXE02」

(D1)：氟系界面活性劑 (奈奧斯 (NEOS) 股份有限公司製造的「NBX-15」)

(E1)：環己酮

(E2)： γ -丁內酯

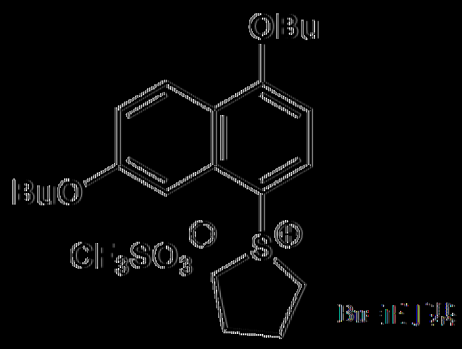
【0197】 (F1)：多官能丙烯酸酯 (新中村化學股份有限公司製造的「NK 酯 A-9300」)

(F2)：六甲氧基甲基化三聚氰胺 (三井化學股份有限公司製造的「塞梅爾 (CYMEL) 300」)

(F3)：下述所示的光酸產生劑

(F4)：1,2,3-苯並三唑

【0198】 [化 33]



(符號說明)

(0199)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

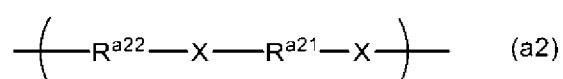
多官能化合物（A），選自多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）及多官能苯乙烯基化合物（A-2）中的至少一種；

聚合物（B），具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物（A-1）的馬來醯亞胺基或多官能苯乙烯基化合物（A-2）的苯乙烯基反應的基 Y；及

光聚合起始劑（C），並且

所述聚合物（B）為具有下述式（a2）所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式（Y1）表示；

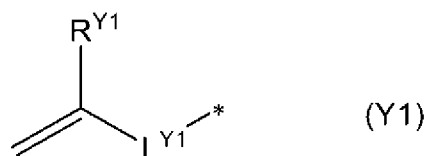


[式（a2）中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]



[式 (Y1) 中， R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、 $-C(O)O-$ 、 $-NH-C(O)-NH-$ 或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]。

【請求項2】 一種絕緣膜形成用感放射線性組成物，含有：

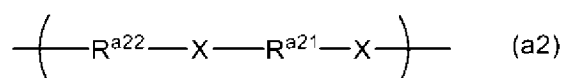
多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)；

聚合物 (B)，具有與所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 的馬來醯亞胺基反應的基 Y；及

光聚合起始劑 (C)，並且

所述聚合物 (B) 為具有下述式 (a2) 所表示的重複結構單元的聚合物，

所述基 Y 由下述式 (Y1) 表示；

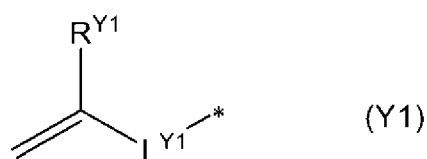


[式 (a2) 中，兩個 X 分別獨立地表示單鍵、氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，且至少一個 X 為氧原子、硫原子、醯胺鍵、-NH-C(O)-NH-或-SO₂-，

R^{a21} 表示二價烴基或所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基，

R^{a22} 表示二價烴基、所述二價烴基中的氫原子經雜環以外的官能基取代而成的二價基或含雜環的基，

R^{a21} 及 R^{a22} 可具有所述基 Y]



[式 (Y1) 中，R^{Y1} 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基，L^{Y1} 表示單鍵、碳數 1~5 的烷烴二基、-C(O)O-、-NH-C(O)-NH-或將該些組合而成的基，*表示與構成聚合物 (B) 的主鏈或側鏈鍵結的位置]。

【請求項3】 如請求項 2 所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，更含有多官能苯乙烯基化合物 (A-2)。

【請求項4】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1)

具有三個以上的馬來醯亞胺基。

【請求項5】 如請求項 1 至請求項 4 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述多官能馬來醯亞胺化合物 (A-1) 具有酚性羥基。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物 (B) 為聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物、聚苯並噁唑、聚苯並噁唑前驅物或聚苯醚。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述聚合物 (B) 在其末端具有所述基 Y。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a21} 為伸芳基。

【請求項9】 如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物，其中，所述 R^{a22} 為自嘧啶去除兩個氫原子後的二價基或伸芳基。

【請求項10】 一種具有圖案的樹脂膜的製造方法，包括：步驟 (1)，在基板上形成如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物的塗膜；步驟 (2)，對所述塗膜進行選擇性曝光；以及步驟 (3)，利用含有有機溶媒的顯影液對所述曝光後的塗膜進行顯影。

【請求項11】 一種具有圖案的樹脂膜，是使如請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的絕緣膜形成用感放射線性組成物硬化而成。

【請求項12】 一種半導體電路基板，包含如請求項 11 所述的具有圖案的樹脂膜。