



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202210557 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：110131349

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 24 日

(51) Int. Cl. :

*C08G73/10 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**H05K3/28 (2006.01)**H05K3/46 (2006.01)*

(30) 優先權：2020/09/07

日本

2020-149618

(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：嶋田和人 SHIMADA, KAZUTO (JP)；佐藤直樹 SATO, NAOKI (JP)；野崎敦靖

NOZAKI, ATSUYASU (JP)；青島俊榮 AOSHIMA, TOSHIHIDE (JP)；二橋亘

NIHASHI, WATARU (JP)

(74) 代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 146 頁

(54) 名稱

硬化物的製造方法、積層體的製造方法及電子元件的製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種即使在低溫下硬化之情況下，亦可以得到斷裂伸長率優異之硬化物之硬化物的製造方法、包含上述硬化物的製造方法之積層體的製造方法及包含上述硬化物的製造方法或上述積層體的製造方法之電子元件的製造方法。硬化物的製造方法包括：膜形成製程，將特定的感光性樹脂組成物適用於基材上而形成膜；曝光製程；顯影製程，基於包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種的化合物的顯影液來進行；以及加熱製程。其中，水的含量相對於上述顯影液的總質量為 50 質量%以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 硬化物的製造方法、積層體的製造方法及電子元件的製造方法

【中文】

本發明提供一種即使在低溫下硬化之情況下，亦可以得到斷裂伸長率優異之硬化物之硬化物的製造方法、包含上述硬化物的製造方法之積層體的製造方法及包含上述硬化物的製造方法或上述積層體的製造方法之電子元件的製造方法。硬化物的製造方法包括：膜形成製程，將特定的感光性樹脂組成物適用於基材上而形成膜；曝光製程；顯影製程，基於包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少1種的化合物的顯影液來進行；以及加熱製程。其中，水的含量相對於上述顯影液的總質量為50質量%以下。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化物的製造方法、積層體的製造方法及電子元件的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種硬化物的製造方法、感光性樹脂組成物、積層體的製造方法及電子元件的製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺等的樹脂的耐熱性及絕緣性等優異，因此適用於各種用途。作為上述用途並沒有特別限定，但是若舉出實際安裝用半導體器件為例，則可以舉出將包含該等樹脂之圖案用作絕緣膜或密封材料的材料或保護膜的情況等。又，包含該等樹脂之圖案亦可以用作撓性基板的基底膜或覆蓋膜等。

【0003】 例如，在上述用途中，聚醯亞胺等樹脂以包含聚醯亞胺前驅物之感光性樹脂組成物的形態進行使用。

將該種感光性樹脂組成物例如藉由塗佈等而適用於基材，之後，依據需要進行曝光、顯影、加熱等，從而能夠將聚醯亞胺前驅物被醯胺化的硬化物形成於基材上。

感光性樹脂組成物能夠藉由公知的塗佈方法等而適用，能夠藉由顯影而形成微細的圖案、複雜的形狀的圖案等，因此可以說硬化膜的設計自由度高等製造上的適應性優異。從除了聚醯亞胺等

所具有之高性能以外該種製造上的適應性優異之觀點考慮，越來越期待針對使用了包含聚醯亞胺前驅物之感光性樹脂組成物之硬化物的製造方法在產業上的應用開發。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中，記載有一種感光性聚醯亞胺前驅物用顯影液，其含有 (a) 鹼性化合物及 (b) 含有選自由醯胺類、酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類及烴類所組成之群組中的至少 1 種有機溶劑。

在專利文獻 2 中，記載有一種感光性聚醯亞胺前驅物用顯影液，其包括 (A) 鹼性化合物及/或鹼性水溶液、(B) 醇化合物、(C) 選自由 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、六亞甲基磷醯三胺 (hexamethylene phosphoric triamide)、 γ -丁內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-乙醯基- ϵ -己內醯胺、四亞甲基砷 (tetramethylene sulfone) 所組成之群組中的至少 1 種溶劑以及 (D) 酮化合物的混合溶劑，將 (A) 設為 2~15 重量份、將 (B) 設為 25~60 重量份、將 (C) 設為 25~60 重量份、將 (D) 設為 2~15 重量份，以總量成為 100 重量份的方式進行配合。

【0005】 [專利文獻 1] 日本特開平 11-233949 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 3-194559 號公報

【發明內容】

[發明要解決的問題]

【0006】 以往，將包含聚醯亞胺前驅物之感光性樹脂組成物適用於基材來形成膜，相對於膜進行曝光、顯影，之後藉由加熱使上述前驅物醯亞胺化，從而製造硬化物。藉由上述醯亞胺化，膜的機械特性（例如，斷裂伸長率）提高，模組中的可靠性提高。

在上述硬化物的製造中，期望提供一種即使在低溫下硬化的情況下，亦能夠得到斷裂伸長率優異之硬化物之硬化物的製造方法。

具體而言，例如，上述硬化物用作再配線層用的層間絕緣膜。

在此，上述絕緣膜所使用之基板從 8 英寸的晶圓尺寸發展到 12 英寸或面板級別的尺寸。又，為了設置銅配線等的配線，所積層的層數亦從 1 層逐漸增加到 2 層、3 層、4 層、5 層。

隨著該種製造時的基盤的大面積化、聚醯亞胺的層數的增加，晶圓或面板的翹曲變得顯著，期望在低溫（例如，在 240°C 以下，較佳為 200°C 以下，更佳為 180°C 以下）下進行上述的加熱。

然而，在低溫下進行上述加熱的情況下，有時上述醯亞胺化無法充分進行，上述膜的斷裂伸長率下降。

【0007】 目前為止，以即使在低溫進行加熱的情況下亦可以充分進行醯亞胺化為目的，嘗試向感光性樹脂組成物中導入鹼。

當將鹼直接添加到感光性樹脂組成物的情況下，即使在保存感光性樹脂組成物時，有時亦會進行聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化，組成物的黏度發生顯著變化。

當添加作為鹼的前驅物之光鹼產生劑的情況下，曝光時在曝

光部與產生促進負像形成之酸、自由基同時產生酸、作為自由基的阻礙劑的鹼，有時會伴隨降低靈敏度的弊端的情況。又，由於配方的原因，很難在組成物中大量添加鹼產生劑，加熱時的醯亞胺化促進的效果有限。

【0008】 本發明的目的在於提供一種即使在低溫下硬化的情況下，亦可以得到斷裂伸長率優異之硬化物之硬化物的製造方法、包括上述硬化物的製造方法之積層體的製造方法及包括上述硬化物的製造方法或上述積層體的製造方法之電子元件的製造方法。

[解決問題的方案]

【0009】 將本發明的代表性實施態樣的例子示於以下。

< 1 > 一種硬化物的製造方法，其係包括：

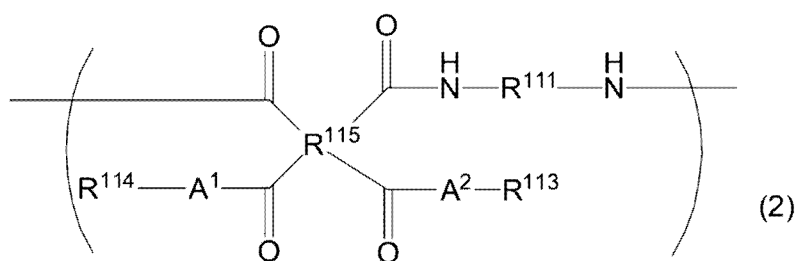
膜形成製程，將感光性樹脂組成物施用於基材上而形成膜，所述感光性樹脂組成物包含：具有下述式(2)所表示之重複單元的聚醯亞胺前驅物，以及光聚合起始劑；

曝光製程，選擇性地曝光上述膜；

顯影製程，藉由包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物之顯影液，對曝光後的上述膜進行顯影而形成圖案；以及

加熱製程，對藉由顯影得到之上述圖案進行加熱，

其中，水的含量相對於上述顯影液的總質量為 50 質量%以下。



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

< 2 > 如 < 1 > 所述之硬化物的製造方法，其中上述顯影液包含有機鹼作為上述鹼。

< 3 > 如 < 1 > 或 < 2 > 所述之硬化物的製造方法，其中上述加熱製程為如下製程：藉由加熱，並藉由選自由上述鹼及從上述鹼產生劑產生之鹼所組成之群組中的至少 1 種化合物的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化。

< 4 > 如 < 1 > 至 < 3 > 之任一項所述之硬化物的製造方法，其中上述加熱製程中之加熱的溫度為 $120 \sim 230^\circ\text{C}$ 。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 之任一項所述之硬化物的製造方法，其中上述顯影製程為如下製程：藉由噴霧對曝光後的上述膜供給或連續供給上述顯影液。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 之任一項所述之硬化物的製造方法，其中上述顯影製程中之顯影為負型顯影。

< 7 > 一種積層體的製造方法，其係重覆數次 < 1 > 至 < 6 > 之任一項所述之硬化物的製造方法。

< 8 > 如 < 7 > 所述之積層體的製造方法，其在上述進行複數

次硬化物的製造方法期間，還包括在硬化物上形成金屬層之金屬層形成製程。

< 9 > 一種電子元件的製造方法，包括 < 1 > 至 < 6 > 之任一項所述之硬化物的製造方法，或者 < 7 > 或 < 8 > 所述之積層體的製造方法。

[發明效果]

【0010】 依據本發明，提供一種即使在低溫下硬化之情況下，亦可以得到斷裂伸長率優異之硬化物之硬化物的製造方法、包含上述硬化物的製造方法之積層體的製造方法及包含上述硬化物的製造方法或上述積層體的製造方法之電子元件的製造方法。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的主要實施形態進行說明。然而，本發明並不限於所明示之實施形態。

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

在本說明書中，“製程”這一用語不僅表示獨立之製程，只要能夠實現該製程所預期之作用，則亦表示包括無法與其他製程明確區分之製程。

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

(未經取代的烷基)，而且還包括具有取代基之烷基(取代烷基)。

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

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

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

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

在本說明書中，除非另有說明，則重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)為使用凝膠滲透層析(GPC)法進行測定之值，並且被定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，關於重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)，例如能夠藉由使用 HLC-8220GPC (TOSOH CORPORATION 製造)，並將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000 (以上為 TOSOH CORPORATION

製造) 串聯連接而用作管柱來求出。

除非另有說明，則該等分子量為使用 THF (四氫呋喃) 作為洗滌液進行測定者。其中，在溶解性低的情況等 THF 不適合作為洗滌液的情況下，亦能夠使用 NMP (N-甲基-2-吡咯啉酮)。又，除非另有說明，則 GPC 測定中之檢測為使用 UV 線 (紫外線) 的波長 254nm 檢測器者。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，記載為“上”或“下”時，只要在所關注之複數層中成為基準之層的上側或下側存在其他層即可。亦即，亦可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步夾有第 3 層或第 3 要素，並且成為基準之層與上述其他層無需接觸。又，除非另有說明，則將對於基材逐漸堆疊層之方向稱為“上”，或者，在具有樹脂組成物層之情況下，將從基材朝向樹脂組成物層之方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。再者，該種上下方向的設定係為了便於說明本說明書，在實際態樣中，本說明書中之“上”方向亦可以與鉛垂朝上不同。

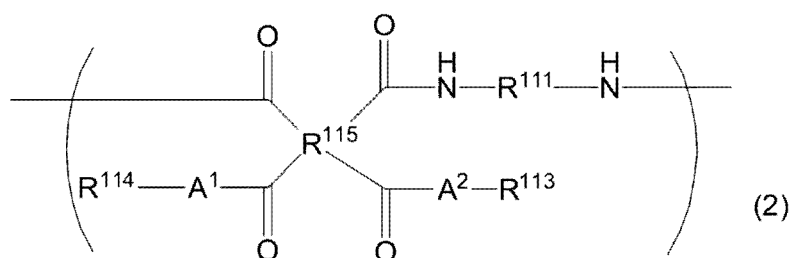
在本說明書中，除非另有說明，則作為組成物中所包含之各成分，組成物亦可以包含與該成分對應之 2 種以上的化合物。又，除非另有說明，則組成物中之各成分的含量表示與該成分對應之所有化合物的合計含量。

在本說明書中，除非另有說明，則溫度為 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。

【0012】（硬化物的製造方法）

本發明的硬化物的製造方法包括：膜形成製程，將包含具有下述式(2)所表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物（以下，亦稱為“特定樹脂”）以及光聚合起始劑的感光性樹脂組成物施用於基材上而形成膜；曝光製程，選擇性地曝光上述膜；顯影製程，藉由包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物之顯影液，對上述曝光後的膜進行顯影而形成圖案；以及加熱製程，對藉由上述顯影得到之圖案進行加熱。其中，水的含量相對於上述顯影液的總質量為 50 質量%以下。



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

【0013】 依據本發明的硬化物的製造方法，可以得到即使在低溫下硬化的情況下，斷裂伸長率亦優異之硬化物。

可以得到上述效果之機制雖尚不明確，但是推測為如下。

【0014】 在本發明的硬化物的製造方法中，作為顯影液，使用包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物的顯影液。

認為藉由使用該種顯影液，在顯影時，顯影液中所包含之鹼及鹼產生劑的至少一者滲透到藉由顯影得到之圖案。

推測藉由從上述顯影液遷移到圖案之鹼或鹼產生劑的至少一者的作用，上述的聚醯亞胺前驅物即使在低溫下亦容易進行醯亞胺化，在加熱時能夠實現大幅度的低溫化。

【0015】 在此，在專利文獻 1 及 2 中，並沒有記載如下內容：藉由使用包含具有上述式(2)所表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物及光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，以及包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物的顯影液，對上述曝光後的膜進行顯影而形成圖案。

以下，對本發明的硬化物的製造方法進行詳細說明。

【0016】 <膜形成製程>

本發明的硬化物的製造方法包括將感光性樹脂組成物適用於基材上而形成膜之膜形成製程。

關於本發明中所使用之感光性樹脂組成物（以下，簡稱為“樹脂組成物”。）的詳細內容將在後面進行敘述。

【0017】 [基材]

基材的種類能夠依據用途適當設定，但是並沒有特別限制，可以舉出矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金屬基材（例如，可以為由金屬形成之基材及例如藉由電鍍或蒸鍍等而形成金屬層之基材中的任一個）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜晶體管）陣列基材、模具基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。在本發明中，尤其半

導體製作基材為較佳，矽基材、Cu 基材及模具基材為更佳。

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

又，基材的形狀並沒有特別限定，可以為圓形，亦可以為矩形。

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

又，作為基材，例如可以使用板狀、較佳為面板狀的基材（基板）。

【0018】 又，在樹脂層（例如，包括硬化物之層）的表面或金屬層的表面適用樹脂組成物而形成膜之情況下，樹脂層或金屬層成為基材。

【0019】 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。

【0020】 作為所適用之方法，具體而言，可以例示浸塗法、氣刀塗佈法、簾式塗佈法、線棒塗佈法、凹版塗佈法、擠壓塗佈法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗佈法、噴墨法等。從膜的厚度的均勻性的觀點考慮，更佳為旋塗法、狹縫塗佈法、噴塗法或噴墨法，從膜的厚度的均勻性的觀點及生產率的觀點考慮，旋塗法及狹縫塗佈法為較佳。依據方法調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗佈條件，從而能夠得到所期望的厚度的膜。又，亦能夠依據基材的形狀適當選擇塗佈方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法、噴塗法、噴墨法等為較

佳，若為矩形基材，則狹縫塗佈法或噴塗法、噴墨法等為較佳。在為旋塗法的情況下，例如能夠以 500~3,500rpm 的轉速適用 10 秒鐘~3 分鐘左右。

又，亦能夠適用將藉由上述賦予方法預先賦予至偽支撐體上而形成之塗膜轉印到基材上之方法。

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

又，可以進行在基材的端部中去除多餘的膜的製程。在該種製程的例子中，可以舉出邊珠沖洗（EBR）、背面沖洗（Back rinse）等。

又，亦可以採用預濕製程，該預濕製程在將樹脂組成物塗佈於基材上之前，對基材塗佈各種溶劑以提高基材的潤濕性之後，塗佈樹脂組成物。

【0021】 <乾燥製程>

上述膜在膜形成製程（層形成製程）之後，為了去除溶劑，可以提供給乾燥所形成之膜（層）之製程（乾燥製程）中。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括乾燥製程，該乾燥製程乾燥藉由膜形成製程而形成之膜。

又，上述乾燥製程在膜形成製程之後且在曝光製程之前進行為較佳。

乾燥製程中之膜的乾燥溫度為 50~150°C 為較佳，70°C ~

130°C 為更佳，90°C ~ 110°C 為進一步較佳。又，亦可以藉由減壓來進行乾燥。作為乾燥時間，可以例示 30 秒鐘 ~ 20 分鐘，1 分鐘 ~ 10 分鐘為較佳，2 分鐘 ~ 7 分鐘為更佳。

【0022】 < 曝光製程 >

上述膜供於選擇性地曝光膜之曝光製程中。

亦即，本發明的硬化物的製造方法包括曝光製程，該曝光製程選擇性地曝光藉由膜形成製程而形成之膜。

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，在膜上形成經曝光之區域（曝光部）和未經曝光的區域（非曝光部）。

關於曝光量，只要能夠將本發明的樹脂組成物硬化，則並沒有特別限定，例如以在波長 365nm 下的曝光能量換算為 50 ~ 10,000mJ/cm² 為較佳，200 ~ 8,000mJ/cm² 為更佳。

【0023】 曝光波長能夠在 190 ~ 1,000nm 的範圍內適當設定，240 ~ 550nm 為較佳。

【0024】 關於曝光波長，若以與光源的關係進行說明，則可以舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm etc.）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓水銀燈、g 射線（波長 436nm）、h 射線（波長 405nm）、i 射線（波長 365nm）、寬（g、h、i 射線的 3 波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、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 且第三諧波 355nm 等。關於本發明的樹脂組成物，尤其基於高壓水銀燈之曝光為較佳，其中，基於 i 射線之曝光為較佳。藉此，可以得到尤其高的曝光靈敏度。

又，曝光的方式並沒有特別限定，只要為曝光包括本發明的樹脂組成物之膜的至少一部分之方式即可，但是可以舉出使用了光罩之曝光、基於雷射直接成像法之曝光等。

【0025】 <曝光後加熱製程>

上述膜可以提供給在曝光後進行加熱之製程（曝光後加熱製程）中。

亦即，本發明的硬化物的製造方法可以包括曝光後加熱製程，該曝光後加熱製程加熱藉由曝光製程進行曝光之膜。

曝光後加熱製程能夠在曝光製程之後且在顯影製程之前進行。

曝光後加熱製程中之加熱溫度為 50°C ~ 140°C 為較佳，60°C ~ 120°C 為更佳。

曝光後加熱製程中之加熱時間為 30 秒鐘 ~ 300 分鐘為較佳，1 分鐘 ~ 10 分鐘為更佳。

關於曝光後加熱製程中之升溫速度，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為 1 ~ 12°C/分鐘為較佳，2 ~ 10°C/分鐘為更佳，3 ~ 10°C/分鐘為進一步較佳。

又，升溫速度可以在加熱過程中適當變更。

作為曝光後加熱製程中之加熱機構，並沒有特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

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

【0026】 < 顯影製程 >

本發明的硬化物的製造方法包括藉由包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物的顯影液，對上述曝光後的膜進行顯影而形成圖案。

藉由進行顯影，去除曝光部及非曝光部中的一個，並形成圖案。

其中，將藉由顯影製程去除非曝光部之顯影稱為負型顯影，將藉由顯影製程去除曝光部之顯影稱為正型顯影。

本發明的硬化物的製造方法中所包含之顯影製程中之顯影係負型顯影為較佳。

【0027】 [顯影液]

本發明的硬化物的製造方法中所使用之顯影液包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物，且水的含量相對於顯影液的總質量為 50 質量%以下。

當使用包含鹼及鹼產生劑的至少一者之顯影液的情況下，作為結果，得到了加熱後斷裂伸長率優異之硬化物。推測這是因為在加熱製程中，滲透到圖案之顯影液中的鹼促進醯亞胺化。

上述水的含量係 20 質量%以下為較佳，10 質量%以下為更佳，5 質量%以下為進一步較佳，2 質量%以下為特佳。

關於上述水的含量的下限，並沒有特別限定，可以為 0 質量%。

【0028】 -鹼-

顯影液至少包含鹼為較佳。

作為顯影液中所包含之鹼，從殘留在硬化後的膜時的可靠性（對硬化物進一步進行加熱時與基材的密接性）的觀點考慮，有機鹼為較佳。

又，作為鹼，具有胺基之鹼為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為較佳，但為了促進醯亞胺化反應，一級胺、二級胺、三級胺或銨鹽為較佳，二級胺、三級胺或銨鹽為更佳，二級胺或三級胺為最佳。

作為鹼，從硬化物的機械特性（斷裂伸長率）的觀點考慮，不容易殘留在硬化膜（得到之硬化物）中者為較佳，從醯亞胺化促進的觀點考慮，藉由氯化等，在加熱前，殘留量不容易減少者為較佳。

因此，鹼的沸點在常壓（101,325Pa）下，從 30°C 至 350°C 為較佳，80°C ~ 270°C 為更佳，100°C ~ 230°C 進一步較佳。

又，鹼的沸點比從顯影液中所包含之有機溶劑的沸點減去 20°C 之溫度高為較佳，比顯影液中所包含之有機溶劑的沸點高為更佳。

例如，當有機溶劑的沸點為 100°C 的情況下，所使用之鹼之沸點係 80°C 以上為較佳，沸點係 100°C 以上為更佳。

【0029】 作為顯影液中所包含之鹼的具體例，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙基胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲基胺、環己基二甲基胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-

二甲基苯胺、二苯基胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁胺、三丁胺、二環己胺、DBU（二氮雜雙環十一碳）、DABCO（1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙基胺、氫氧化四甲基銨、乙二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛基胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N',N'-四丁基-1,6-己烷二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙（2-甲氧基乙基）胺、哌啶、甲基哌啶、哌啶、托烷、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺基乙烷（dianilinoethane）、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基酚、己基苯胺、仲苯基二胺、苯基乙基胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯等。

【0030】 當包含鹼的情況下，鹼的含量相對於顯影液的總質量係 0.01~100 質量%為較佳，0.05~20 質量%為更佳，0.1~10 質量%進一步較佳。

又，當鹼在 10~30°C 中不為液體的情況下，鹼的含量係 0.05~20 質量%為較佳，0.1~10 質量%為更佳。

鹼可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。當在顯影液中同時使用 2 種以上的鹼的情況下，它們的合計含量在上述的範圍內為較佳。

【0031】 -鹼產生劑-

顯影液可以包含鹼產生劑。

作為鹼產生劑，可以舉出光鹼產生劑或熱鹼產生劑，熱鹼產生劑為較佳。

作為上述光鹼產生劑或熱鹼產生劑，例如，能夠無特別限制地

使用作為後述的感光性樹脂組成物中所包含之成分進行說明之光鹼產生劑或熱鹼產生劑。

【0032】 當包含鹼產生劑的情況下，鹼產生劑的含量相對於顯影液的總質量，係 0.1~50 質量%為較佳，0.2~20 質量%為更佳，0.3~10 質量%進一步較佳。

鹼產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。當在顯影液中同時使用 2 種以上的鹼產生劑的情況下，它們的合計含量在上述的範圍內為較佳。

【0033】 -溶劑-

關於顯影液，相對於顯影液的總質量包含 50 質量%以上之有機溶劑為較佳，包含 80 質量%以上為更佳。關於上述有機溶劑的含量上限，並沒有特別地限定，99.9 質量%以下為較佳，99.8 質量%以下為更佳，99.5 質量%以下為進一步較佳，99.0 質量%以下為特佳。

在本發明中，顯影液包含 ClogP 值為 -1~5 的有機溶劑為較佳，包含 ClogP 值為 0~3 的有機溶劑為更佳。關於 ClogP 值，能夠藉由 ChemBioDraw(化學生物圖)輸入結構式以作為計算值來求出。

【0034】 關於有機溶劑，作為酯類，例如可以較佳地舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯(例：烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯(例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧

基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-烷氧基丙酸烷基酯類(例：3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等(例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-烷氧基丙酸烷基酯類(例：2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等(例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-烷氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如，2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等，以及作為醚類，例如可以較佳地舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，以及作為酮類，例如可以較佳地舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等，以及作為芳香族烴類，例如可以較佳地舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等、作為亞砜類，可以較佳地舉出二甲基亞砜，以及作為醇類，可以較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等，以及作為醯胺類，可以較佳地舉出N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺等。

又，當上述的鹼（例如，有機鹼）在使用顯影液之環境中為液體的情況下，能夠將上述的鹼用作溶劑及鹼。

【0035】 在本發明中，上述的有機溶劑能夠使用 1 種，或能夠混合使用 2 種以上。在本發明中，特別是環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、環己酮為較佳，進一步環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷為更佳，具有環戊酮為最佳。

【0036】 顯影液還可以包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑和公知的消泡劑等。

【0037】 [顯影液的供給方法]

關於顯影液的供給方法，只要能夠形成所期望的圖案，則並沒有特別限制，存在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以進行旋覆浸沒顯影或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類並沒有特別限制，可以舉出直式噴嘴（straight nozzle）、噴淋噴嘴（shower nozzle），作為噴淋噴嘴的一種可以舉出噴霧噴嘴（spray nozzle）等。

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

又，可以採用在使用直式噴嘴連續供給顯影液之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液，在旋轉乾燥之後再次使用直式噴嘴連續

供給之後，旋轉基材以從基材上去除顯影液之製程，亦可以反覆進行複數次該製程。

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

在該等之中，顯影製程係藉由噴霧對前述曝光後的膜供給或連續供給顯影液之製程為較佳。

【0038】 作為顯影時間，10 秒鐘～10 分鐘為較佳，20 秒鐘～5 分鐘為更佳。關於顯影時的顯影液的溫度，並沒有特別限定，能夠較佳為在 10～45℃ 下進行，更較佳為在 18℃～30℃ 下進行。

【0039】 在顯影製程中，在使用了顯影液之處理之後，可以進一步進行使用沖洗液之圖案之清洗（沖洗）。又，可以採用與圖案接觸之顯影液沒有完全乾燥之前供給沖洗液等的方法。

作為沖洗液，例如能夠使用與顯影液中所包含之溶劑不同之溶劑（例如，與顯影液中所包含之有機溶劑不同之有機溶劑）。

又，沖洗液可以使用顯影液中所包含之溶劑。

沖洗液除了上述溶劑之外，還可以包含水。

又，沖洗液還可以包含選自由上述的顯影液中所包含之鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物。

關於沖洗時間，並沒有特別地限定，例如能夠設為 5 秒鐘～5 分鐘，10 秒鐘～2 分鐘為較佳。

【0040】 <加熱製程>

藉由顯影製程而得到之圖案（在進行沖洗製程之情況下為沖洗後的圖案）提供到加熱藉由上述顯影而得到之圖案之加熱製程中。

亦即，本發明的硬化物的製造方法包括加熱製程，該加熱製程加熱藉由顯影製程而得到之圖案。

又，本發明的硬化物的製造方法可以包括加熱製程，該加熱製程加熱在不進行顯影製程的狀態下藉由其他方法而得到之圖案或藉由膜形成製程而得到之膜。

在加熱製程中，使聚醯亞胺前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂或除了特定樹脂以外的交聯劑中之未反應的交聯性基團的交聯等。

作為加熱製程中之加熱溫度（最高加熱溫度）， $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 為較佳， $160\sim 250^{\circ}\text{C}$ 為更佳， $150\sim 230^{\circ}\text{C}$ 為進一步較佳。

【0041】 加熱製程係如下製程為較佳：藉由加熱，並藉由選自由上述鹼及從上述鹼產生劑產生之鹼所組成之群組中的至少 1 種化合物的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化。

【0042】 關於加熱製程中之加熱，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 $1\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度進行為較佳。上述升溫速度為 $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 為更佳， $3\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以上，能夠確保生產率，並且防止酸或溶劑的過度

揮發，藉由將升溫速度設為 $12^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 以下，能夠緩和硬化物的殘留應力。

另外，在為能夠急速加熱的烘箱的情況下，從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度以 $1\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{秒鐘}$ 的升溫速度進行為較佳， $2\sim 7^{\circ}\text{C}/\text{秒鐘}$ 為更佳， $3\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{秒鐘}$ 為進一步較佳。

【0043】 加熱開始時的溫度為 $20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 為較佳， $20^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 為更佳， $25^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 為進一步較佳。加熱開始時的溫度是指，開始加熱至最高加熱溫度之製程時的溫度。例如，在將本發明的樹脂組成物適用於基材上之後使其乾燥之情況下，為該乾燥後的膜(層)的溫度，例如從比本發明的樹脂組成物中所包含之溶劑的沸點低 $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度開始升溫為較佳。

【0044】 加熱時間(在最高加熱溫度下的加熱時間)為 $5\sim 360$ 分鐘為較佳， $10\sim 300$ 分鐘為更佳， $15\sim 240$ 分鐘為進一步較佳。

【0045】 尤其，在形成多層積層體之情況下，從圖案的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。

上述加熱溫度的上限係 350°C 以下為較佳， 250°C 以下為更佳， 230°C 以下為進一步較佳， 200°C 以下為特佳。

其原因雖尚不明確，但是認為其原因在於藉由設為該溫度而層間的特定樹脂的乙炔基彼此進行交聯反應。

【0046】 加熱可以階段性地進行。作為例子，可以進行如下製程：從 25°C 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 120°C 且在 120°C 下保持 60 分鐘，並且

從 120°C 以 2°C/分鐘升溫至 180°C 且在 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。藉由該種預處理製程，能夠提高膜的特性。預處理製程在 10 秒鐘～2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒鐘～30 分鐘為更佳。預處理可以為兩階段以上的製程，例如可以在 100～150°C 的範圍內進行第 1 階段的預處理製程，之後在 150～200°C 的範圍內進行第 2 階段的預處理製程。

進而，可以在加熱之後進行冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5°C/分鐘為較佳。

【0047】 在防止特定樹脂分解的方面而言，藉由在加熱製程中使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流過且在減壓下進行等而在低氧濃度的環境下進行為較佳。氧濃度為 50ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

作為加熱製程中之加熱機構，並沒有特別限定，但是例如可以舉出加熱板、紅外線爐、電烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0048】 <顯影後曝光製程>

本發明的硬化物的製造方法除上述加熱製程之外，還可以包括對顯影製程後的圖案進行曝光之顯影後曝光製程。

在顯影後曝光製程中，例如，作為後述的感光性化合物之光鹼產生劑等感光，聚醯亞胺前驅物的環化進行，從而得到硬化之圖案。

在顯影後曝光製程中，只要曝光在顯影製程中所得之圖案

的至少一部分即可，但是曝光上述圖案的全部為較佳。

顯影後曝光製程中之曝光量以在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。

顯影後曝光製程例如能夠使用上述曝光製程中之光源來進行，使用寬頻帶光為較佳。

【0049】 <金屬層形成製程>

藉由顯影製程而得到之圖案（提供給加熱製程之圖案為較佳）可以提供給在圖案上形成金屬層之金屬層形成製程中。

亦即，本發明的硬化物的製造方法包括金屬層形成製程為較佳，該金屬層形成製程在藉由顯影製程而得到之圖案（提供給加熱製程之圖案為較佳）上形成金屬層。

【0050】 作為金屬層，並沒有特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示銅、鋁、鎳、鈮、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。

【0051】 關於金屬層的形成方法，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、印刷及組合了該等之方法等。更具體而言，可以舉出組合了

濺射、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合了光微影和電解電鍍之圖案化方法。作為電鍍的較佳態樣，可以舉出使用了硫酸銅或氰化銅電鍍液之電解電鍍。

【0052】 作為金屬層的厚度，最厚的壁厚的部分為 0.01～50 μm 為較佳，1～10 μm 為更佳。

【0053】 <用途>

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

【0054】 又，本發明的硬化物的製造方法或本發明的硬化物亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、蝕刻成形組件的用途、電子尤其微電子中之保護漆及介電層的製造等中。

【0055】 （積層體及積層體的製造方法）

本發明的積層體是指具有複數層包括本發明的硬化物之層之結構體。

本發明的積層體為包括2層以上的包含硬化物之層之積層體，

並且亦可以設為積層 3 層以上而成之積層體。

上述積層體中所包括之 2 層以上的上述包括硬化物之層中的至少一個為包括本發明的硬化物之層，從抑制硬化物的收縮或上述收縮所伴隨之硬化物的變形等之觀點考慮，上述積層體中所包括之所有包括硬化物之層為包括本發明的硬化物之層亦較佳。

【0056】 亦即，本發明的積層體的製造方法包括本發明的硬化物的製造方法為較佳，包括重覆複數次本發明的積層體的製造方法之製程為更佳。

【0057】 本發明的積層體包含 2 層以上的包括硬化物之層，在任意上述包括硬化物之層中的任一層之間包含金屬層之態樣為較佳。關於上述金屬層，藉由上述金屬層形成製程而形成為較佳。

亦即，本發明的積層體的製造方法在複數次進行之硬化物的製造方法期間，還包括在包括硬化物之層上形成金屬層之金屬層形成製程為較佳。金屬層形成製程的較佳態樣如上所述。

作為上述積層體，例如可以舉出至少包含依次積層有第一個包括硬化物之層、金屬層、第二個包括硬化物之層這三個層之層結構之積層體作為較佳者。

上述第一個包括硬化物之層及上述第二個包括硬化物之層均為包括本發明的硬化物之層為較佳。用於形成上述第一個包括硬化膜之層之本發明的樹脂組成物和用於形成上述第二個包括硬化膜之層之本發明的樹脂組成物可以為組成相同的組成物，亦可以為組成不同之組成物。本發明的積層體中之金屬層可以較佳地用

作再配線層等金屬配線。

【0058】 <積層製程>

本發明的積層體的製造方法包括積層製程為較佳。

積層製程為包括在圖案(樹脂層)或金屬層的表面上再次依序進行(a)膜形成製程(層形成製程)、(b)曝光製程、(c)顯影製程、(d)加熱製程之一系列製程。其中，亦可以為重複(a)膜形成製程及(d)加熱製程之態樣。又，在(d)加熱製程之後，亦可以包括(e)金屬層形成製程。在積層製程中可以進一步適當包括上述乾燥製程等，這係毋庸置疑的。

【0059】 在積層製程之後進一步進行積層製程之情況下，可以在上述曝光製程之後，上述加熱製程之後或上述金屬層形成製程之後，進一步進行表面活化處理製程。作為表面活化處理，可以例示電漿處理。對表面活性化處理的詳細內容將進行後述。

【0060】 上述積層製程進行2~20次為較佳，進行2~9次為更佳。

例如，如樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層，將樹脂層設為2層以上且20層以下之構成為較佳，並且設為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、形狀及膜厚等可以分別相同，亦可以不同。

【0061】 在本發明中，尤其以在設置金屬層之後進一步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，可以舉出依次重複(a)膜形成製程、(b)曝光製程、(c)顯影製程、(d)加熱製程(e)金屬層形成製程之

態樣或依次重複 (a) 膜形成製程、(d) 加熱製程、(e) 金屬層形成製程之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層 (樹脂層) 之積層製程和金屬層形成製程，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層 (樹脂層) 和金屬層。

【0062】 (表面活性化處理製程)

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

表面活性化處理製程通常在金屬層形成製程之後進行，但是亦可以在上述顯影製程之後，對樹脂組成物層進行表面活性化處理製程之後進行金屬層形成製程。

關於表面活性化處理，可以僅對金屬層的至少一部分進行，亦可以僅對曝光後的樹脂組成物層的至少一部分進行，亦可以分別對金屬層及曝光後的樹脂組成物層這兩者的至少一部分進行。對金屬層的至少一部分進行表面活性化處理為較佳，對金屬層中在表面上形成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較佳。如此，藉由對金屬層的表面進行表面活性化處理，能夠提高與設置於其表面上之樹脂組成物層 (膜) 的密接性。

又，對曝光後的樹脂組成物層 (樹脂層) 的一部分或全部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上之金屬層和樹脂層的密接性。尤其，在進行負型顯影之情況等使樹

脂組成物層硬化之情況下，不易受到表面處理之損壞，從而容易提高密接性。

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

【0063】（電子元件的製造方法）

本發明亦揭示包括本發明的硬化物的製造方法或本發明的積層體的製造方法之電子元件的製造方法。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中之電子元件的具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0213～0218 段的記載及圖 1 的記載，並將該等內容編入本說明書中。

【0064】（感光性樹脂組成物）

感光性樹脂組成物為本發明的硬化物的製造方法、本發明的積層體的製造方法、或本發明的電子元件的製造方法中所使用之感光性樹脂組成物。

本發明的感光性樹脂組成物包含具有式(2)所表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物及光聚合起始劑。

以下，對本發明的感光性樹脂組成物中所包含之各成分的詳細內容進行說明。

【0065】 < 特定樹脂 >

感光性樹脂組成物包含具有式(2)所表示之重複單元之聚醯亞胺前驅物（特定樹脂）。

又，特定樹脂具有自由基聚合性基為較佳。

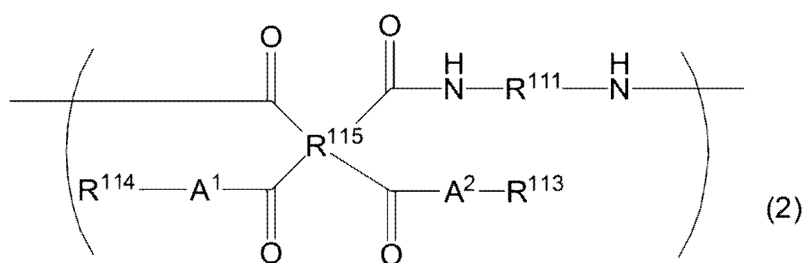
當特定樹脂具有自由基聚合性基的情況下，感光性樹脂組成物包含後述之光自由基聚合起始劑作為光聚合起始劑為較佳，包含後述之光自由基聚合起始劑且包含後述之自由基交聯劑為更佳，包含後述之光自由基聚合起始劑、包含後述之自由基交聯劑且包含後述之增感劑為進一步較佳。由該種感光性樹脂組成物例如形成負型感光層。

又，特定樹脂可以具有酸分解性基等極性轉換基。

當特定樹脂具有酸分解性基的情況下，感光性樹脂組成物包含後述之光酸產生劑為較佳。由該種感光性樹脂組成物例如形成作為化學增幅型的正型感光層或負型感光層。

【0066】〔聚醯亞胺前驅物〕

本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物包含下述式(2)所表示之重複單元。



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

【0067】 式(2)中之 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NH-，氧原子為較佳。

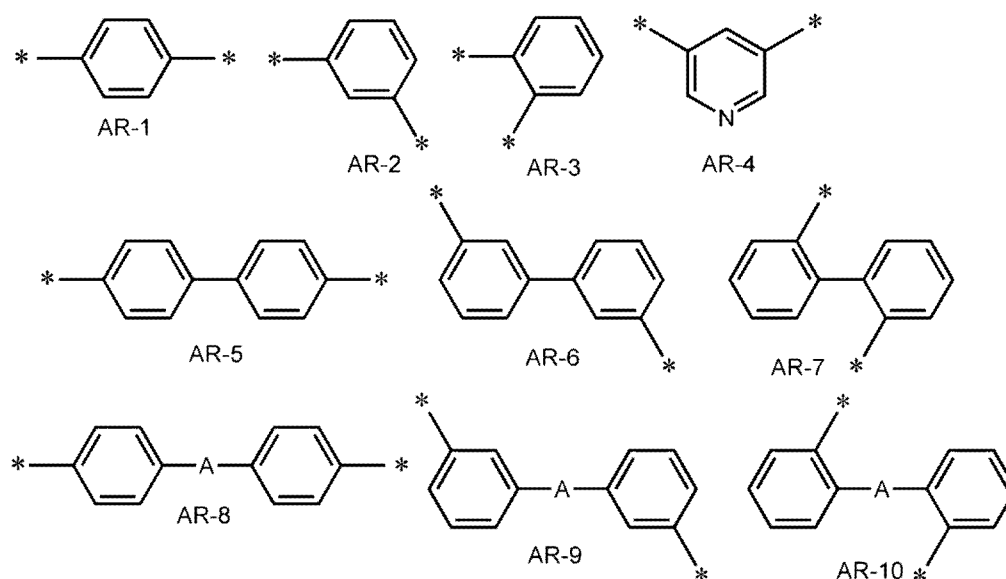
式(2)中之 R^{111} 表示 2 價的有機基團。作為 2 價的有機基團，可以例示包含直鏈或支鏈的脂肪族基、環狀脂肪族基及芳香族基之基團，包含碳數 2~20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀脂肪族基、碳數 3~20 的芳香族基或該等組合之基團為較佳，包含碳數 6~20 的芳香族基之基團為更佳。上述直鏈或支鏈的脂肪族基可以經鏈中的烴基包含雜原子之基團取代，並且上述環狀的脂肪族基及芳香族基可以經環員的烴基包含雜原子之基團取代。作為本發明的較佳的實施形態，可以例示-Ar-及-Ar-L-Ar-所表示之基團，特佳為-Ar-L-Ar-所表示之基團。其中，Ar 分別獨立地為芳香族基，L 為包括單鍵、或可以經氟原子取代的碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或-NHCO-或上述中的兩個以上的組合之基團。該等較佳範圍如上所述。

【0068】 R^{111} 衍生自二胺為較佳。作為聚醯亞胺前驅物的製造中所使用之二胺，可以舉出直鏈或支鏈的脂肪族、環狀脂肪族或芳香族

二胺等。二胺可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

具體而言，包括包含碳數 2~20 的直鏈或支鏈的脂肪族基、碳數 3~20 的環狀脂肪族基、碳數 3~20 的芳香族基或該等組合之基團之二胺為較佳，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可以經鏈中的烴基包含雜原子之基團取代，並且上述環狀的脂肪族基及芳香族基可以經環員的烴基包含雜原子之基團取代。作為包含芳香族基之基團的例子，可以舉出下述。

【0069】



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

式中，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0070】 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、1,4-二胺基丁烷及 1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺基環己烷、1,2-雙（胺基甲基）環己烷、1,3-雙（胺基甲基）環己烷或 1,4-雙（胺基甲基）環己烷、雙-（4-胺基環己基）甲烷、雙-（3-胺基環己基）甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺或對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯或 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜及 3,3-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯醚及 3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮或 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙（4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（4-胺基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）丙烷、2,2-雙（3-羥基-4-胺基苯基）六氟丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）丙烷、2,2-雙（3-胺基-4-羥基苯基）六氟丙烷、雙（3-胺基-4-羥基苯基）砜、雙（4-胺基-3-羥基苯基）砜、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]砜、雙[4-（3-胺基苯氧基）苯基]砜、雙[4-（2-胺基苯氧基）苯基]砜、1,4-雙（4-胺基苯氧基）苯、9,10-雙（4-胺基苯基）蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基砜、1,3-雙（4-胺基苯氧基）苯、1,3-雙（3-

胺基苯氧基) 苯、1,3-雙(4-胺基苯基) 苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基八氟聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基) 苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基) 苯基]六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)-10-氫蒽、3,3',4,4'-四胺基聯苯、3,3',4,4'-四胺基二苯醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙(4-胺基苯基) 萘、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基砒、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,4-二胺基枯烯及 2,5-二胺基枯烯、2,5-二甲基-對苯二胺、乙醯胍胺、2,3,5,6-四甲基-對苯二胺、2,4,6-三甲基-間苯二胺、雙(3-胺基丙基) 四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基) 八甲基五矽氧烷、2,7-二胺基萘、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) 二苯基砒、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基) 二苯基砒、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基) 苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、

4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及 4,4'-二胺基四聯苯中的至少 1 種二胺。

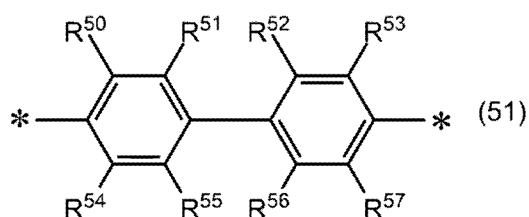
【0071】 又，國際公開第 2017/038598 號的 0030~0031 段中所記載的二胺 (DA-1) ~ (DA-18) 亦較佳。

【0072】 又，亦可以較佳地使用在主鏈上具有國際公開第 2017/038598 號的 0032~0034 段中所記載的兩個以上的伸烷基二醇單元之二胺。

【0073】 從所得到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 為包括可以經氟原子取代的碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-或 -NHCO-或上述中的兩個以上的組合之基團。Ar 為伸苯基為較佳，L 為可以經氟原子取代的碳數 1 或 2 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-或-SO₂-為較佳。此處的脂肪族烴基為伸烷基為較佳。

【0074】 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、易得到性的觀點考慮，式 (61) 所表示之 2 價的有機基團為更佳。

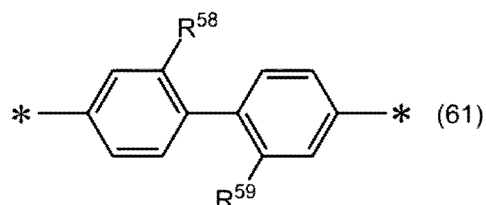
式 (51)



在式 (51) 中， $R^{50} \sim R^{57}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子或 1 價

的有機基， $R^{50} \sim R^{57}$ 中的至少一個為氟原子、甲基或三氟甲基，* 分別獨立地表示與式(2)中的氮原子的鍵結部位。

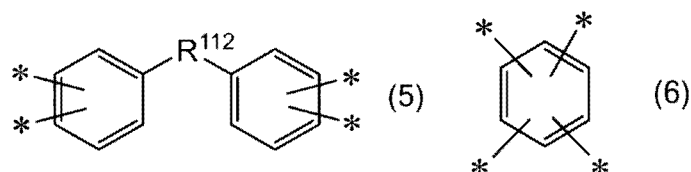
作為 $R^{50} \sim R^{57}$ 的 1 價的有機基團，可以舉出碳數 1~10 (較佳為碳數 1~6) 的未經取代的烷基、碳數 1~10 (較佳為碳數 1~6) 的氟化烷基等。



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

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

【0075】 式(2)中之 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。

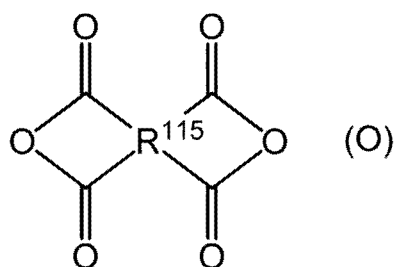


式(5)中， R^{112} 為單鍵或 2 價的連結基，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數 1~10 的脂肪族烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-及

-NHCO-以及該等組合中之基團為較佳，選自單鍵或可以經氟原子取代的碳數 1~3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中之基團為更佳，選自由-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-所組成之群組中的 2 價的基團為進一步較佳。

【0076】 關於 R¹¹⁵，具體而言，可以舉出從四羧酸二酐去除酐基之後所殘留之四羧酸殘基等。聚醯亞胺前驅物作為對應於 R¹¹⁵ 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。



式 (O) 中，R¹¹⁵ 表示 4 價的有機基團。R¹¹⁵ 的較佳範圍與式 (2) 中之 R¹¹⁵ 的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0077】 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'-二苯基砜四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基甲烷四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'氧代二鄰苯二甲酸二酐、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

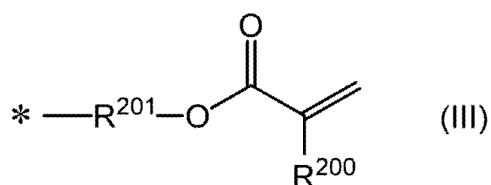
基四羧酸二酐、3,4,9,10-茈四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,8,9,10-菲四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐及該等碳數 1~6 的烷基及碳數 1~6 的烷氧基衍生物。

【0078】 又，亦可以舉出國際公開第 2017/038598 號的 0038 段中所記載的四羧酸二酐 (DAA-1) ~ (DAA-5) 作為較佳例。

【0079】 式(2)中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示 1 價的有機基。作為 1 價的有機基，包含直鏈或支鏈烷基、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} 的至少一者包含 2 個以上的聚合性基為較佳。作為聚合性基為能夠藉由熱、自由基等的作用而進行交聯反應的基團，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以舉出具有乙烯性不飽和鍵之基團、烷氧基甲基、羥甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁基、苯并呋啶基、嵌段異氰酸酯基、胺基。作為聚醯亞胺前驅物等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合之芳香環之基團（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。

【0080】



【0081】 在式 (III) 中， R^{200} 表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

式 (III) 中，*表示與其他結構的鍵結部位。

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

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

在本發明中，聚伸烷氧基是指直接鍵結兩個以上的伸烷氧基而得到之基團。聚伸烷氧基中所包含之複數個伸烷氧基中之伸烷基可以分別相同，亦可以不同。

【0082】 在式(2)中， R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要為在酸的作用下分解而產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基者，則並沒有特別限定，但是縮醛基、縮酮基、甲矽烷基、甲矽烷基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點考慮，縮醛基或縮酮基為更佳。

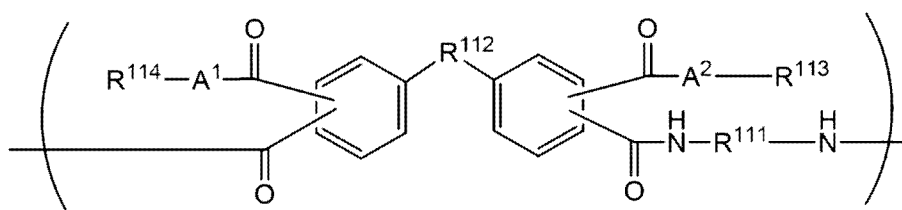
作為酸分解性基的具體例，可以舉出第三丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基甲矽烷基、第三丁氧基羰基甲基、三甲基甲矽烷基醚基等。從曝光靈敏度的觀點考慮，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

【0083】 又，聚醯亞胺前驅物在結構中具有氟原子亦較佳。聚醯亞胺前驅物中的氟原子含量為 10 質量%以上為較佳，並且 20 質量%以下為較佳。

【0084】 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)八甲基五矽氧烷等之態樣。

【0085】 式(2)所表示之重複單元為式(2-A)所表示之重複單元為較佳。亦即，本發明中所使用之聚醯亞胺前驅物中的至少 1 種為具有式(2-A)所表示之重複單元之前驅物為較佳。藉由聚醯亞胺前驅物包含式(2-A)所表示之重複單元，能夠進一步加寬曝光寬容度的寬度。

式(2-A)



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} 分別獨立地表示氫原子或 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。

【0086】 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地與式(2)中之 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

R^{112} 與式(5)中之 R^{112} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0087】 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，亦可以包含其他種類之重複單元，這是不言而喻的。

【0088】 作為本發明中之聚醯亞胺前驅物的一實施形態，可以舉出式(2)所表示之重複單元的含量為所有重複單元的 50 莫耳%以上的態樣。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，超過 90 莫耳%為特佳。關於上述合計含量的上限，沒有特別限定，除了末端之聚醯亞胺前驅物中的所有重複單元可以係式(2)所表示之重複單元。

【0089】 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 3,000 ~ 50,000，更佳為 5,000 ~ 30,000，進一步較佳為 8,000 ~ 20,000。

上述聚醯亞胺前驅物的分子量的分散度為 1.8 以上為較佳，2.0 以上為更佳，2.2 以上為進一步較佳。關於聚醯亞胺前驅物的

分子量的分散度的上限值，並沒有特別地限定，例如，7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

在本說明書中，分子量的分散度為利用重量平均分子量/數量平均分子量計算出之值。

又，當樹脂組成物作為特定樹脂包含複數種聚醯亞胺前驅物之情況下，至少 1 種聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺前驅物作為一個樹脂計算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0090】〔聚醯亞胺前驅物等的製造方法〕

關於聚醯亞胺前驅物，例如能夠利用如下方法來得到：在低溫中使四羧酸二酐和二胺進行反應之方法、在低溫中使四羧酸二酐和二胺進行反應來得到聚醯胺酸並且使用縮合劑或烷化劑進行酯化之方法、藉由四羧酸二酐及醇得到二酯之後在縮合劑的存在下與二胺進行反應之方法、藉由四羧酸二酐及醇得到二酯之後使用鹵化劑酸鹵化剩餘的二羧酸並且與二胺進行反應之方法等。上述製造方法中，藉由四羧酸二酐及醇得到二酯之後使用鹵化劑酸鹵化剩餘的二羧酸並且與二胺進行反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可以舉出二環己基碳化二醯亞胺、二異丙基碳化二醯亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二羥基喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀醯亞胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

作為上述烷化劑，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、氯氧化磷等。

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

作為有機溶劑，能夠根據原料適當確定，可以例示出吡啶、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的製造方法中，進行反應時，添加鹼性化合物為較佳。鹼性化合物可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。

鹼性化合物能夠根據原料適當確定，可例示出三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二吡雙環[5.4.0]十一碳-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0091】 -封端劑-

製造聚醯亞胺前驅物等時，為了更加提高保存穩定性，需要在聚醯亞胺前驅物等的樹脂末端密封殘留之羧酸酐、酸酐衍生物或者胺基。密封殘留於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物時，作為封端劑，可以舉出單醇、苯酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性考慮，使用單醇、苯酚類或單胺為更佳。又，尤其從反應性、膜的穩定性考慮，醇類、苯酚類為較佳，醇類為更佳。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、

十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇等一級醇、異丙醇、2-丁醇、環己醇、環戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等二級醇、第三丁醇、金剛烷醇等三級醇。作為酚類的較佳化合物，可以舉出酚、甲氧基酚、甲基酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羥基苯乙烯等酚類等。又，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、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-4,6-二羥基嘓啉、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

又，密封樹脂末端的胺基時，能夠用具有能夠與胺基反應的官能基之化合物進行密封。對胺基的較佳封端劑為羧酸酐、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。作為羧酸酐的較佳之化合物，可以舉出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降莖冰片烯-2,3-二羧酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳化合物，可以舉出乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯

醯氯、新戊醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂醯、苯甲醯氯等。

【0092】 -固體析出-

在製造聚醯亞胺前驅物等時，可以包括使固體析出之製程。具體而言，根據需要對反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物進行過濾之後，將所得到之聚合物成分投入於水、脂肪族低級醇或其混合液等的不良溶劑中，析出聚合物成分，藉此以固體形式析出，使其乾燥，藉此能夠得到聚醯亞胺前驅物等。為了提高純化度，可以對聚醯亞胺前驅物等反覆進行再溶解、再沉澱析出、乾燥等的操作。另外，亦可以包括使用離子交換樹脂去除離子性雜質之製程。

【0093】 [含量]

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

本發明的樹脂組成物可以僅包含一種特定樹脂，亦可以包含兩種以上。當包含 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0094】 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合計包含 2 種以上特定樹脂和後述的其他樹脂，亦可以包含 2 種以上特定樹脂，但包含 2 種以上特定樹脂為較佳。

當本發明的樹脂組成物包含 2 種以上特定樹脂的情況下，例如，包含聚醯亞胺前驅物且源自二酐的結構（上述的式(2)所述之 R^{115} ）不同的 2 種以上的聚醯亞胺前驅物為較佳。

【0095】 <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之其他樹脂（以下，亦簡稱為“其他樹脂”）。

作為其他樹脂，可以舉出聚醯胺醯亞胺、聚醯胺醯亞胺前驅物、酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、包含聚矽氧烷、矽氧烷結構之樹脂、（甲基）丙烯酸樹脂、（甲基）丙烯酸醯胺樹脂、胺甲酸乙酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、聚醚樹脂、聚酯樹脂等。

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

例如，代替後述聚合性化合物或除了後述聚合性化合物以外，將重量平均分子量為 50,000 以下的聚合性基值高的（例如，樹脂 1g 中之聚合性基的含有莫耳量為 1×10^{-3} 莫耳/g 以上）（甲基）丙烯酸樹脂添加至樹脂組成物中，從而能夠提高樹脂組成物的塗佈性、圖案（硬化物）的耐溶劑性等。

【0096】 當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樹脂組成物的總固體成分超過 0 質量%即可，0.1

質量%以上為較佳，0.5 質量%以上為更佳。

又，本發明的樹脂組成物中之、其他樹脂的含量相對於樹脂組成物的總固體成分係 30 質量%以下為較佳，20 質量%以下為更佳，10 質量%以下進一步較佳。

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。當包含 2 種以上之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0097】 [光聚合起始劑]

感光性樹脂組成物包含光聚合起始劑。

光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑，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選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之光自由基聚合起始劑為較佳。又，亦可以為與光激勵之增感劑產生某些作用而生成活性自由基之活性劑。

【0098】 光自由基聚合起始劑至少含有 1 種在波長約 240~800nm（較佳為 330~500nm）的範圍內至少具有約 $50\text{L}/\text{mol}^{-1}/\text{cm}^{-1}$ 莫耳吸光係數之化合物為較佳。關於化合物的莫耳吸光係數，能夠使用公知的方法來測定。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian Medical Systems, Inc.製造 Cary-5 spectrophotometer），並使用乙酸乙酯溶劑在 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0099】 作為光自由基聚合起始劑，能夠任意使用公知的化合物。例如，可以舉出鹵化烴衍生物（例如具有三吡啶骨架之化合物、具有

嘔二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等)、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、脞衍生物等脞化合物、有機過氧化物、硫化化合物、酮化合物、芳香族鎊鹽、酮脞醚、胺基苯乙酮等 α -胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α -羥基酮化合物、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。關於該等詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，並將該內容編入本說明書中。又，可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中所記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p, vol.19, No.3, 2019 中所記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中所記載之光聚合起始劑、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。

【0100】 作為酮化合物，例如可以例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。市售品中，亦可以較佳地使用 KAYACURE DETX-S (Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造)。

【0101】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化

合物。更具體而言，例如能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中所記載的胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中所記載的醯基氧化膦系起始劑，並將該內容編入本說明書中。

【0102】 作為 α -羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（產品名稱：均為 IGM Resins 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）。

【0103】 作為 α -胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上，IGM Resins 公司製造）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（產品名稱：均為 BASF 公司製造）。

【0104】 作為胺基苯乙酮系起始劑，亦能夠使用吸收極大波長與 365nm 或 405nm 等波長光源匹配之日本特開 2009-191179 號公報中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0105】 作為醯基氧化膦系起始劑，可以舉出 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等。又，能夠使用 Omnirad 819、Omnirad TPO（以上，IGM Resins B.V. 公司製造）、IRGACURE-819 或 IRGACURE-TPO（產品名稱：均為 BASF 公司製造）。

【0106】 作為茂金屬化合物，可以例示出 IRGACURE-784、IRGACURE-784EG（均為 BASF 公司製造）、Keycure VIS 813（King Brother Chem 公司製造）等。

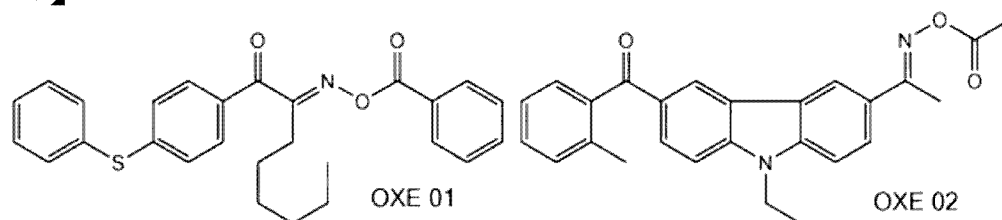
【0107】 作為光自由基聚合起始劑，可以更佳地舉出脞化合物。藉由使用脞化合物，能夠更有效地提高曝光寬容度。脞化合物的曝光寬容度（曝光餘量）較廣，並且亦作為光硬化促進劑而起作用，因此為特佳。

【0108】 作為脞化合物的具體例，可以舉出日本特開 2001-233842 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.1653-1660）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.156-162）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年、pp.202-232）中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合物、日本特開 2017-198865 號公報中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025~0038 段中記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中記載之化合物等，並將該內容編入本說明書中。

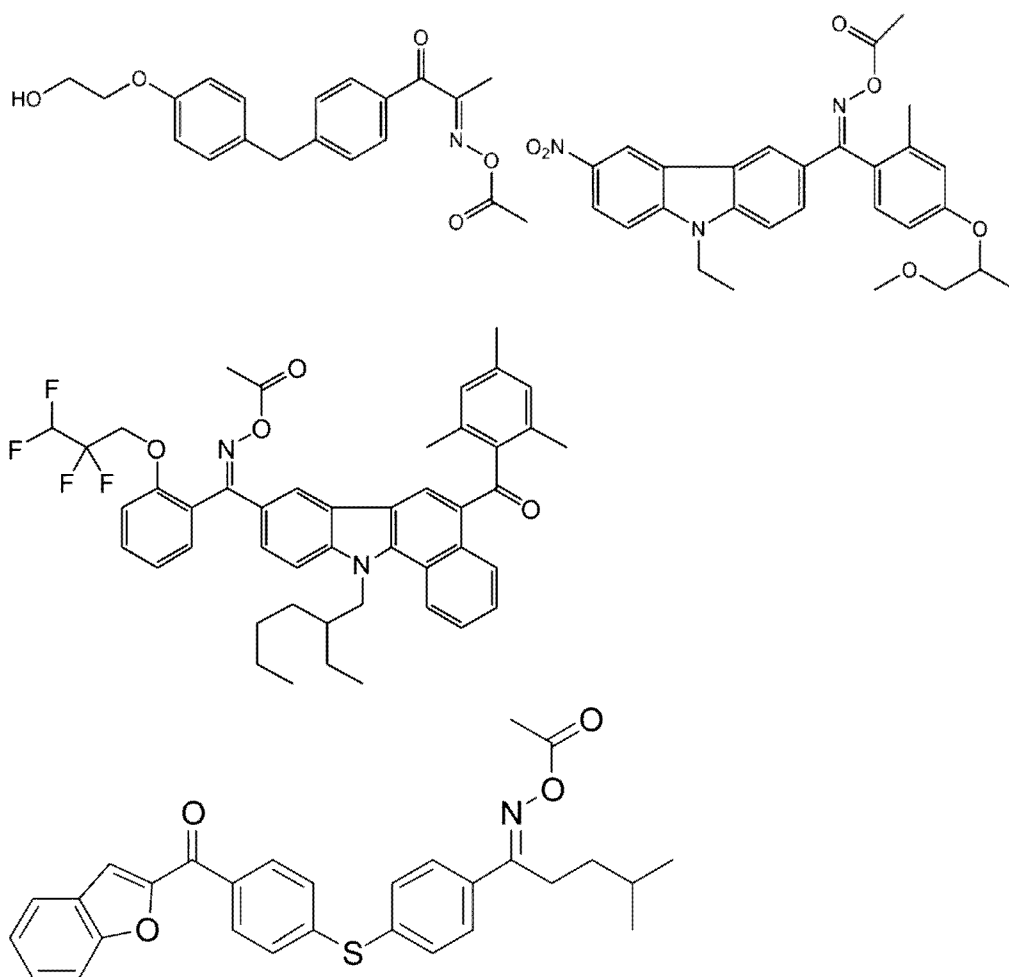
【0109】 作為較佳的脞化合物，例如可以舉出下述結構的化合物、3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、

3-(4-甲磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。在本發明的樹脂組成物中，尤其作為光自由基聚合起始劑而使用肟化合物（肟系光自由基聚合起始劑）為較佳。肟系光自由基聚合起始劑在分子內具有 $>C=N-O-C(=O)-$ 所表示之連接基。

【0110】



【0111】 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 號公報中所記載的光自由基聚合起始劑 2）。又，亦能夠使用 TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO., LTD. 製造）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）。又，能夠使用 DFI-091（Daito Chemix Corporation 製造）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA 製造）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。



【0112】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有萸環之肟化合物。作為具有萸環之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2014-137466 號公報中所記載之化合物、日本特開 06636081 號中所記載之化合物，該內容被編入到本發明中。

【0113】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用具有咪唑環中的至少一個苯環成為萸環之骨架之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出國際公開第 2013/083505 號中所記載之化合物，該內容被編入到本發明中。

【0114】 又，亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2010-262028 號公報中所記載之

化合物、日本特表 2014-500852 號公報的 0345 段中所記載之化合物 24、36~40、日本特開 2013-164471 號公報的 0101 段中所記載之化合物 (C-3) 等，該內容被編入到本發明中。

【0115】 作為光聚合起始劑，能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物作為二聚體亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-114249 號公報的 0031~0047 段、日本特開 2014-137466 號公報的 0008~0012 段、0070~0079 段中所記載之化合物、日本專利 4223071 號公報的 0007~0025 段中所記載之化合物，該內容被編入到本發明中。又，作為具有硝基之肟化合物，還可以舉出 ADEKA ARKLS NCI-831 (ADEKA CORPORATION 製造)。

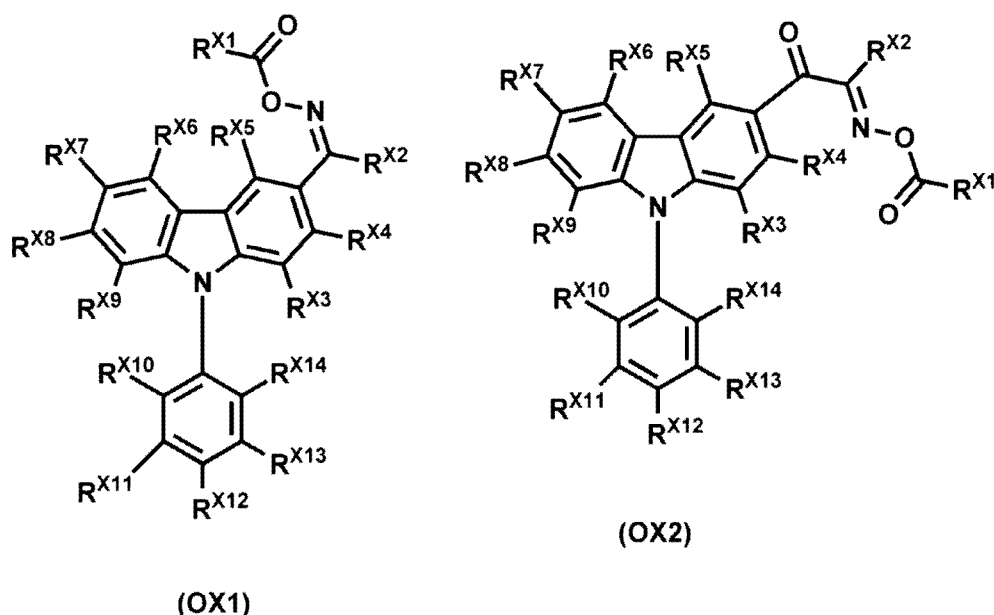
【0116】 作為自由基光聚合起始劑，還能夠使用具有苯并咪喃骨架之肟化合物。作為具體例，可以舉出國際公開第 2015/036910 號中所記載之 OE-01~OE-75。

【0117】 作為光自由基聚合起始劑，還能夠使用在咪唑骨架中具有羥基之取代基所鍵結之肟化合物。作為這種光聚合起始劑，可以舉出國際公開第 2019/088055 號中所記載之化合物等，該內容被編入到本發明中。

【0118】 作為光聚合起始劑，能夠使用具有在芳香族環中導入拉電子基團之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物 (以下，還稱為肟化合物 OX)。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基團，可以舉出醯基、硝基、三氟甲基、烷基亞磺醯基、芳基亞磺醯基、烷基磺醯

基、芳基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異之膜的理由考慮，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰基、硝基、羥基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烯基、烷基硫烷基 (alkyl sulfanyl)、芳基硫烷基 (aryl sulfanyl)、醯基或胺基為較佳，烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基或胺基為更佳，烷氧基、烷基硫烷基或胺基為進一步較佳。

【0119】 𧄸化合物 OX 係選自式(OX1)所表示之化合物及式(OX2)所表示之化合物之至少 1 種為較佳，式(OX2)所表示之化合物為更佳。



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、烷基硫烷基、芳基硫烷基、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、磷醯基、胺基甲醯基或胺磺醯基，

R^{X2} 表示烷基、烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、雜環基、雜環氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、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， $R^{X10} \sim R^{X14}$ 中至少一個為拉電子基團。

【0120】 在上述式中， R^{X12} 為拉電子基團， R^{X10} 、 R^{X11} 、 R^{X13} 、 R^{X14} 為氫原子為較佳。

【0121】 作為脞化合物 OX 的具體例，可以舉出日本專利第 4600600 號公報的 0083~0105 段所記載之化合物，該內容被編入到本發明中。

【0122】 作為最佳的脞化合物，可以舉出日本特開 2007-269779 號公報中所示之具有特定取代基之脞化合物或日本特開 2009-191061 號公報中所示之具有硫芳基之脞化合物等，該內容被編入到本發明中。

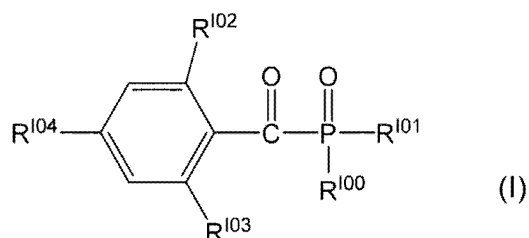
【0123】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑為選自由三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚體、鎊鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯基-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物所組成之群組中的化合物為較佳。

【0124】 進一步較佳的光自由基聚合起始劑為三鹵甲基三吡化合

物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚體、鎊鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自由三鹵甲基三吡化合物、 α -胺基酮化合物、茂金屬化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物所組成之群組中的至少 1 種化合物為更進一步較佳，使用茂金屬化合物或脞化合物為又更進一步較佳。

【0125】 又，光自由基聚合起始劑亦能夠使用二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(米其勒酮(Michler's ketone))等 N,N'-四烷基-4,4'-二胺基二苯甲酮，2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙酮-1 等芳香族酮、烷基蒽醌等與芳香環縮環而形成之醯類、安息香烷基醯等安息香醯化合物、安息香、烷基安息香等安息香化合物、苄基二甲基縮酮等苄基衍生物等。又，亦能夠使用下述式(I)所表示之化合物。

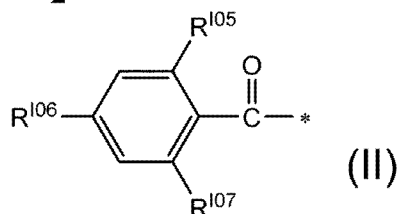
【0126】



【0127】 式(I)中， R^{100} 為碳數 1~20 的烷基、被 1 個以上的氧原子中斷之碳數 2~20 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基、苯基、或碳數 1~20 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基、鹵素原子、環戊基、環己基、碳數 2~12 的烯基、被 1 個以上的氧原子中斷之碳數 2~

18 的烷基及經碳數 1~4 的烷基中的至少一個取代之苯基或聯苯基， R^{101} 為式 (II) 所表示之基團或為與 R^{100} 相同之基團， $R^{102} \sim R^{104}$ 各自獨立地為碳數 1~12 的烷基、碳數 1~12 的烷氧基或鹵素原子。

【0128】



【0129】 式中， $R^{105} \sim R^{107}$ 與上述式 (I) 的 $R^{102} \sim R^{104}$ 相同。

【0130】 又，光自由基聚合起始劑能夠使用國際公開第 2015/125469 號的 0048~0055 段所記載的化合物，該內容被編入到本發明中。

【0131】 作為光自由基聚合起始劑，亦可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用該種光自由基聚合起始劑，由光自由基聚合起始劑的 1 個分子產生 2 個以上的自由基，因此可得到良好的靈敏度。又，當使用不對稱結構的化合物之情況下，結晶性降低而對溶劑等的溶解性提高，並且變得不易經時析出，能夠提高樹脂組成物的經時穩定性。作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可以舉出日本特表 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 段中所記載之脞化合物的二聚體、

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 段中所記載之脞酯類光起始劑、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 號公報中所記載之脞酯光起始劑等，該內容被編入到本發明中。

【0132】 其含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分為 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%，更進一步較佳為 1.0~10 質量%。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。當含有 2 種以上的光聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

另外，由於有時光聚合起始劑亦作為熱聚合起始劑而發揮功能，因此有時藉由烘箱或加熱板等的加熱進而進行基於光聚合起始劑之交聯。

【0133】 [增感劑]

樹脂組成物亦可以包含增感劑。增感劑吸收特定的活性放射線而成為電子激勵狀態。成為電子激發狀態之增感劑與熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑等接觸，而產生電子轉移、能量轉移、發熱等作用。藉此，熱自由基聚合起始劑、光自由基聚合起始劑發生化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

作為能夠使用之增感劑，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、𪗇𪗇𪗇系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系等的化合物。

作為增感劑，例如，可以舉出米其勒酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苄基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙胺基)查耳酮、對二甲基胺基苯亞烯丙基二氫茚酮、對二甲基胺基亞苄基二氫茚酮、2-(對二甲基胺基苯基亞聯苯基)-苯并噻啞、2-(對二甲基胺基苯基亞乙烯基)苯并噻啞、2-(對二甲基胺基苯基亞乙烯基)異萘并噻啞、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-巯基苯并咪啞、1-苯基-5-巯基四啞、2-巯基苯并噻啞、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯并噻啞、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)萘并(1,2-

d) 噻唑、2-(對二甲基胺基苯甲醯基) 苯乙烯、二苯基乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。

又，亦可以使用其他增感色素。

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

【0134】 當樹脂組成物包含增感劑之情況下，增感劑的含量相對於樹脂組成物的總固體成分為 0.01~20 質量%為較佳，0.1~15 質量%為更佳，0.5~10 質量%為進一步較佳。增感劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

【0135】 [鏈轉移劑]

本發明的樹脂組成物可以具有鏈轉移劑。關於鏈轉移劑，例如在《高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science, Japan）編，2005 年）683-684 頁中被定義。作為鏈轉移劑，例如可以使用在分子內具有 -S-S-、-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。該等對低活性自由基供給氫而生成自由基或者在被氧化之後可以藉由去質子來生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0136】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152~0153 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0137】 在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本發明的樹脂組成物的總固體成分 100 質量份為 0.01~20 質量份為較佳，0.1~10 質量份為更佳，0.5~5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。在鏈轉移劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0138】 < 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。

【0139】 作為酯類，例如可以舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如，烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯等（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯））、2-烷氧基-2-甲基丙酸甲

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

【0140】 作為醚類, 例如可以舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲基醚、丙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作為較佳者。

【0141】 作為酮類, 例如可以舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡聚糖酮、二氫葡聚糖酮等作為較佳者。

【0142】 作為環狀烴類, 例如可以舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0143】 作為亞砷類, 例如可以舉出二甲基亞砷作為較佳者。

【0144】 作為醯胺類, 可以舉出 N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-環己酯-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-乙醯基嗎啉等作為較佳者。

【0145】 作為脲類，可以舉出 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等作為較佳者。

【0146】 作為醇類，可以舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲基醚、丙二醇單丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲基醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單乙二醇單苄醚、乙二醇單乙二醇單苯基醚、甲基苯基甲醇、正戊醇、甲基戊醇及雙丙酮醇等。

【0147】 關於溶劑，從塗佈面性狀的改善等觀點考慮，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0148】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、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、左旋葡聚糖酮、二氫葡聚糖酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。同時使用二甲基亞砷和 γ -丁內酯或同時使用 N-甲基-2-吡咯啉酮和乳酸乙酯為特佳。

【0149】 從塗佈性的觀點考慮，將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，設為成為 5~75 質量%之量為更佳，設為成為 10~70 質量%之量為進一步較佳，設為成為 20~70 質量%為更進一步較佳。關於溶劑含量，只要依據塗膜的所期望厚度和塗佈方法進行調節即可。

【0150】 本發明的樹脂組成物可以僅含有 1 種溶劑，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上的溶劑之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0151】 < 熱酸產生劑 >

感光性樹脂組成物可以包含熱酸產生劑。

熱酸產生劑具有如下效果：藉由加熱而產生酸來促進選自具有羥甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基之化合物、環氧化合物、氧環丁烷化合物及苯并噁吡啶化合物中的至少 1 種化合物的交聯反應。

【0152】 熱酸產生劑的熱分解開始溫度為 50°C ~ 270°C 為較佳，50°C ~ 250°C 為更佳。又，若選擇一種在將組成物塗佈於基板上之後進行乾燥（預烘烤：約 70~140°C）時不產生酸，而在之後的曝光、顯影中圖案化之後進行最終加熱（硬化：約 100~400°C）時產生酸者作為熱酸產生劑，則能夠抑制顯影時的靈敏度下降，因此為較佳。

關於熱分解開始溫度，在將熱酸產生劑在耐壓膠囊中以 5°C/分鐘加熱至 500°C 之情況下，作為溫度最低的發熱峰的峰值溫度而求出。

作為測定熱分解開始溫度時使用之設備，可以舉出 Q2000(TA

Instruments.製造)等。

【0153】 從熱酸產生劑產生之酸為強酸為較佳，例如對甲苯磺酸、苯磺酸等芳磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸等烷磺酸或三氟甲磺酸等鹵烷磺酸等為較佳。作為該種熱酸產生劑的例子，可以舉出日本特開 2013-072935 號公報的 0055 段中所記載者。

【0154】 其中，從在硬化物(硬化膜)中殘留得少且不易降低硬化物(硬化膜)物理性質之觀點考慮，產生碳數 1~4 的烷磺酸或碳數 1~4 的鹵烷磺酸者為更佳，作為熱酸產生劑，甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銻鹽、甲磺酸(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銻鹽、甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銻鹽、甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銻鹽、甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銻鹽、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銻鹽、三氟甲磺酸(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銻鹽、三氟甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銻鹽、三氟甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銻鹽、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銻鹽、3-(5-(((丙磺醯基)氧基)亞胺基)噻吩-2(5H)-亞基)-2-(鄰甲苯基)丙腈、2,2-雙(3-(甲磺醯基胺基)-4-羥基苯基)六氟丙烷為較佳。

【0155】 又，作為熱酸產生劑，日本特開 2013-167742 號公報的 0059 段中所記載的化合物亦較佳。

【0156】 熱酸產生劑的含量相對於樹脂 100 質量份係 0.01 質量份以上為較佳，0.1 質量份以上為更佳。藉由含有 0.01 質量份以上來

促進交聯反應，因此能夠進一步提高硬化物（硬化膜）的機械特性及耐溶劑性。又，從硬化物（硬化膜）的電絕緣性的觀點考慮，20 質量份以下為較佳，15 質量份以下為更佳，10 質量份以下為進一步較佳。

【0157】 < 鹼產生劑 >

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

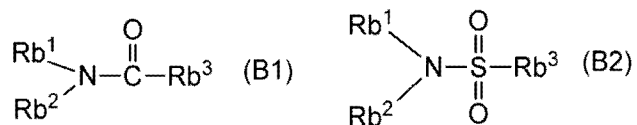
尤其，在樹脂組成物包含環化樹脂的前驅物之情況下，樹脂組成物包含鹼產生劑為較佳。藉由使樹脂組成物含有熱鹼產生劑，例如藉由加熱而能夠促進前驅物的環化反應，成為硬化物的機械特性或耐藥品性良好者，例如作為半導體封裝中所包含之再配線層用層間絕緣膜的性能變得良好。

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

對本發明之鹼產生劑並沒有特別限制，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肟化合物、胺甲醯基羥胺化合物、胺甲酸化合物、甲醯胺化合物、乙醯胺化合物、胺基甲酸酯化合物、苄胺基甲酸酯化合物、硝基苄胺基甲酸酯化合物、磺酸醯胺化合物、咪唑衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、吡啶衍生物化合物、 α -胺基苯乙酮衍生物化合物、四級銨鹽衍生物化合物、吡啶鎘鹽、 α -內酯環衍生物化合物、胺醯亞胺化合物、鄰苯二

甲醯亞胺衍生物化合物、醯氧基亞胺基化合物等。

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



【0158】 式 (B1) 及式 (B2) 中， Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 分別獨立地為不具有三級胺結構的有機基團、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 均不具有羧基。再者，在本說明書中，三級胺結構是指 3 價的氮原子的三個鍵結均與烴系碳原子進行共價鍵之結構。因此，在所鍵結之碳原子為形成羰基之碳原子之情況亦即在與氮原子一同形成醯胺基之情況下，並不限於此。

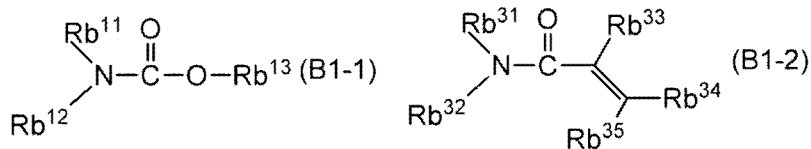
【0159】 式 (B1)、式 (B2) 中， Rb^1 、 Rb^2 及 Rb^3 中的至少一個包含環狀結構為較佳，至少兩個包含環狀結構為更佳。作為環狀結構，可以為單環及縮合環中的任一個，單環或兩個單環縮合而成之縮合環為較佳。單環為 5 員環或 6 員環為較佳，6 員環為較佳。單環為環己烷環及苯環為較佳，環己烷環為更佳。

【0160】 更具體而言， Rb^1 及 Rb^2 為氫原子、烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）或芳烷基（碳數 7~25 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳）為較佳。該等基

團可以在發揮本發明的效果之範圍內具有取代基。 Rb^1 與 Rb^2 可以相互鍵結而形成環。作為所形成之環，4~7 員的含氮雜環為較佳。尤其， Rb^1 及 Rb^2 為可以具有取代基之直鏈、支鏈或環狀的烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）為較佳，可以具有取代基之環烷基（碳數 3~24 為較佳，3~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）為更佳，可以具有取代基之環己基為進一步較佳。

【0161】 作為 Rb^3 ，可以舉出烷基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~12 為更佳，2~6 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳）、芳烯基（碳數 8~24 為較佳，8~20 為更佳，8~16 為進一步較佳）、烷氧基（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳氧基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳）或芳烷氧基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳）。其中，環烷基（碳數 3~24 為較佳，3~18 為更佳，3~12 為進一步較佳）、芳烯基、芳烷氧基為較佳。 Rb^3 在發揮本發明的效果之範圍內還可以具有取代基。

【0162】 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。



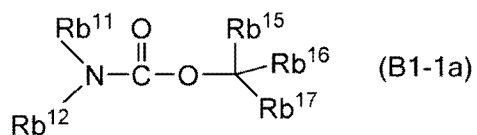
【0163】 式中， Rb^{11} 及 Rb^{12} 和 Rb^{31} 及 Rb^{32} 分別與式 (B1) 中之 Rb^1 及 Rb^2 的含義相同。

Rb^{13} 為烷基 (碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳)、烯基 (碳數 2~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳)、芳基 (碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳)、芳烷基 (碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳)，在發揮本發明的效果之範圍內可以具有取代基。其中， Rb^{13} 為芳烷基為較佳。

【0164】 Rb^{33} 及 Rb^{34} 分別獨立地為氫原子、烷基 (碳數 1~12 為較佳，1~8 為更佳，1~3 為進一步較佳)、烯基 (碳數 2~12 為較佳，2~8 為更佳，2~3 為進一步較佳)、芳基 (碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳)、芳烷基 (碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳)，氫原子為較佳。

【0165】 Rb^{35} 為烷基 (碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，3~8 為進一步較佳)、烯基 (碳數 2~12 為較佳，2~10 為更佳，3~8 為進一步較佳)、芳基 (碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳)、芳烷基 (碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳)，芳基為較佳。

【0166】 又，式 (B1-1) 所表示之化合物為式 (B1-1a) 所表示之化合物亦較佳。

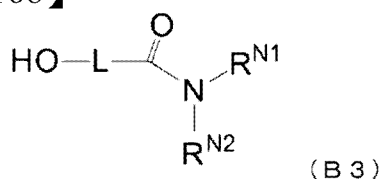


【0167】 Rb¹¹ 及 Rb¹² 與式 (B1-1) 中之 Rb¹¹ 及 Rb¹² 的含義相同。

Rb¹⁵ 及 Rb¹⁶ 為氫原子、烷基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳），氫原子或甲基為較佳。

Rb¹⁷ 為烷基（碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，3~8 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，2~10 為更佳，3~8 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~12 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~12 為進一步較佳），其中，芳基為較佳。

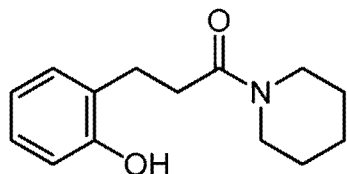
【0168】



【0169】 在式 (B3) 中，L 表示烴基，該烴基為在連接相鄰之氧原子和碳原子之連接鏈的路徑上具有飽和烴基之 2 價的烴基，並且連接鏈的路徑上的原子數為 3 個以上。又，R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基團。

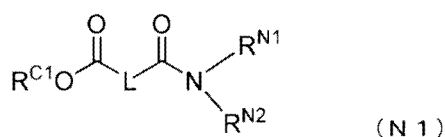
【0170】 在本說明書中，“連接鏈”是指，在連接連接對象的兩個原子或連接原子群組之間之路徑上的原子鏈中以最短（最小原子數）

的方式連接該等連接對象者。例如，在下述式所表示之化合物中，L 由伸苯基伸乙基構成，並且具有伸乙基作為飽和烴基，連接鏈由四個碳原子構成，連接鏈的路徑上的原子數（亦即，為構成連接鏈之原子的數量，以下，亦稱為“連接鏈長度”或“連接鏈的長度”。）為 4 個。



【0171】式（B3）之 L 中的碳數（亦包含除了連接鏈中的碳原子以外的碳原子）為 3~24 為較佳。上限為 12 以下為更佳，10 以下為進一步較佳，8 以下為特佳。下限為 4 以上為更佳。從快速進行上述分子內環化反應之觀點考慮，L 的連接鏈長度的上限為 12 以下為較佳，8 以下為更佳，6 以下為進一步較佳，5 以下為特佳。尤其，L 的連接鏈長度為 4 或 5 為較佳，4 為最佳。作為鹼產生劑的具體的較佳化合物，例如亦可以舉出國際公開第 2020/066416 號的 0102~0168 段中所記載的化合物、國際公開第 2018/038002 號的 0143~0177 段中所記載的化合物。

【0172】又，鹼產生劑包含下述式（N1）所表示之化合物亦較佳。



【0173】式（N1）中， R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基團， R^{C1} 表示氫原子或保護基，L 表示 2 價的連接基。

【0174】L 為 2 價的連接基，2 價的有機基團為較佳。連接基的連

接鏈長度為 1 以上為較佳，2 以上為更佳。作為上限，12 以下為較佳，8 以下為更佳，5 以下為進一步較佳。連接鏈長度為在式中的兩個羰基之間成為最短路程之原子排列中存在之原子的數量。

【0175】 式 (N1) 中， R^{N1} 及 R^{N2} 分別獨立地表示 1 價的有機基團（碳數 1~24 為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳），烴基（碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，1~10 為進一步較佳）為較佳，具體而言，可以舉出脂肪族烴基（碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，1~10 為進一步較佳）或芳香族烴基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳），脂肪族烴基為較佳。若作為 R^{N1} 及 R^{N2} 使用脂肪族烴基，則所產生之鹼的鹼性高，因此為較佳。再者，脂肪族烴基及芳香族烴基可以具有取代基，並且脂肪族烴基及芳香族烴基可以在脂肪族烴鏈中或芳香環中、取代基中具有氧原子。尤其，可以例示脂肪族烴基在烴鏈中具有氧原子之態樣。

【0176】 作為構成 R^{N1} 及 R^{N2} 之脂肪族烴基，可以舉出直鏈或支鏈的鏈狀烷基、環狀烷基、與鏈狀烷基和環狀烷基的組合有關之基團、在鏈中具有氧原子之烷基。直鏈或支鏈的鏈狀烷基為碳數 1~24 者為較佳，2~18 為更佳，3~12 為進一步較佳。關於直鏈或支鏈的鏈狀烷基，例如可以舉出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二烷基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、第三戊基、異己基等。

環狀烷基為碳數 3~12 者為較佳，3~6 為更佳。關於環狀烷

基，例如可以舉出環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環辛基等。

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

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

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

【0177】 R^{N1} 及 R^{N2} 可以相互連接而形成環狀結構。在形成環狀結構時，可以在鏈中具有氧原子等。又， R^{N1} 及 R^{N2} 所形成之環狀結構可以為單環，亦可以為縮合環，但是單環為較佳。作為所形成之環狀結構，式 (N1) 中的含有氮原子之 5 員環或 6 員環為較佳，例如可以舉出吡咯環、咪唑環、吡啶環、吡咯啉環、吡咯啉環、咪唑啉環、吡啶啉環、哌啶環、哌啶啉環、嗎啉環等，可以較佳地舉出吡咯啉環、吡啶啉環、哌啶啉環、哌啶啉環、嗎啉環。

【0178】 R^{C1} 表示氫原子或保護基，氫原子為較佳。

【0179】 作為保護基，藉由酸或鹼的作用進行分解之保護基為較佳，可以較佳地舉出用酸進行分解之保護基。

【0180】 作為保護基的具體例，可以舉出鏈狀或環狀的烷基或在鏈中具有氧原子之鏈狀或環狀的烷基。作為鏈狀或環狀的烷基，可以舉出甲基、乙基、異丙基、第三丁基、環己基等。作為在鏈中具有氧原子之鏈狀的烷基，具體而言，可以舉出烷基氧基烷基，更具體而言，可以舉出甲氧基甲（MOM）基、乙氧基乙（EE）基等。作為在鏈中具有氧原子之環狀的烷基，可以舉出環氧基、縮水甘油基、氧雜環丁基、四氫呋喃基、四氫吡喃（THP）基等。

【0181】 作為構成 L 之 2 價的連接基，並沒有特別限定，但是烴基為較佳，脂肪族烴基為更佳。烴基可以具有取代基，並且亦可以在烴鏈中具有除了碳原子以外的種類的原子。更具體而言，可以在鏈中具有氧原子的 2 價的烴連接基為較佳，可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基、2 價的芳香族烴基或與可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基和 2 價的芳香族烴基的組合有關之基團為更佳，可以在鏈中具有氧原子的 2 價的脂肪族烴基為進一步較佳。該等基團不具有氧原子為較佳。

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

【0182】 作為連接基 L，具體而言，直鏈或支鏈的鏈狀伸烷基、環

狀伸烷基、與鏈狀伸烷基和環狀伸烷基的組合有關之基團、在鏈中具有氧原子之伸烷基、直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基、環狀的伸烯基、伸芳基、伸芳基伸烷基為較佳。

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

環狀伸烷基為碳數 3~12 者為較佳，3~6 為更佳。

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

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

【0183】 直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基為碳數 2~12 者為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳。直鏈或支鏈的鏈狀的伸烯基的 C=C 鍵的數量為 1~10 者為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳。

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

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

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

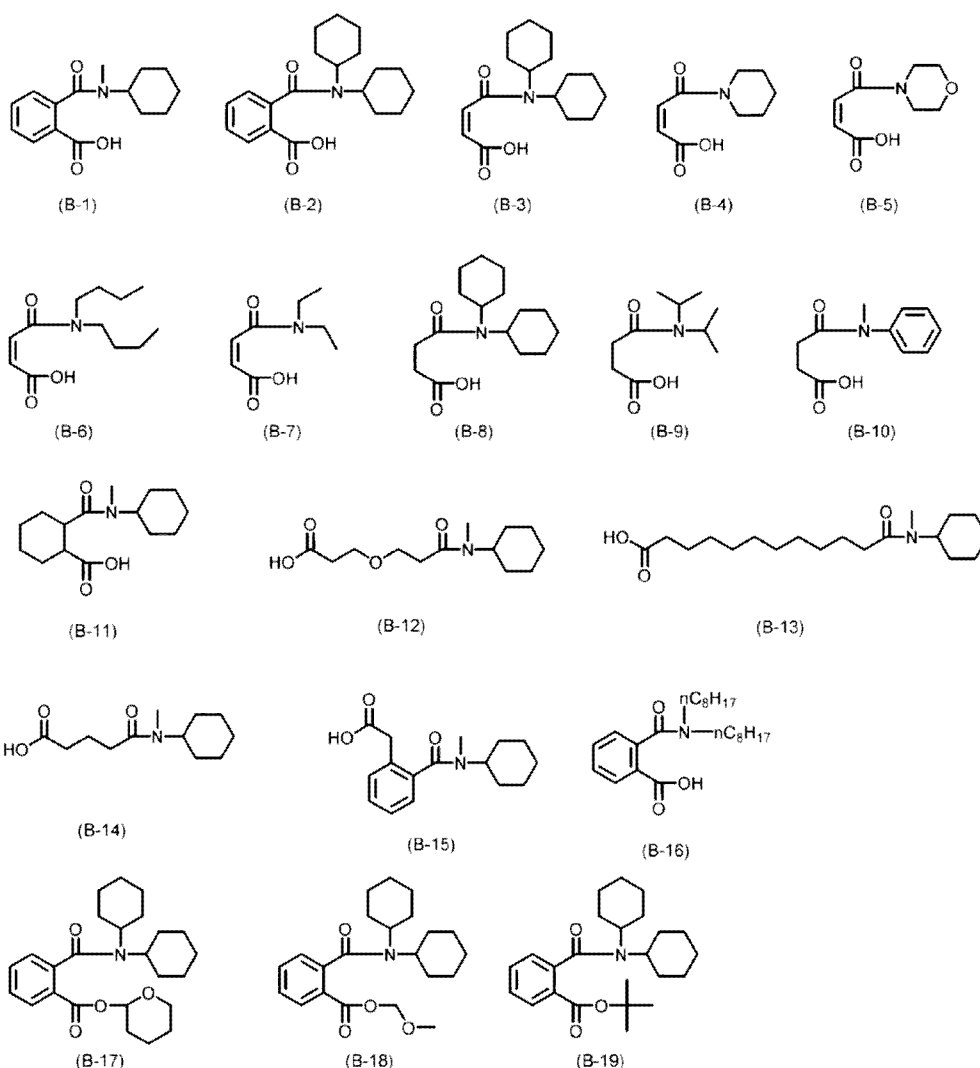
其中，鏈狀伸烷基、環狀伸烷基、在鏈中具有氧原子之伸烷基、

鏈狀的伸烯基、伸芳基、伸芳基、伸烷基為較佳，1,2-

伸乙基、丙烷二基（尤其 1,3-丙烷二基）、環己烷二基（尤其 1,2-環己烷二基）、伸烯基（尤其順式伸烯基）、伸苯基（1,2-伸苯基）、伸苯基亞甲基（尤其 1,2-伸苯基亞甲基）、氧伸乙基（尤其 1,2-乙烯氧基-1,2-伸乙基）為更佳。

【0184】 作為鹼產生劑，可以舉出下述例，但是本發明並不僅由此做限定性解釋。

【0185】

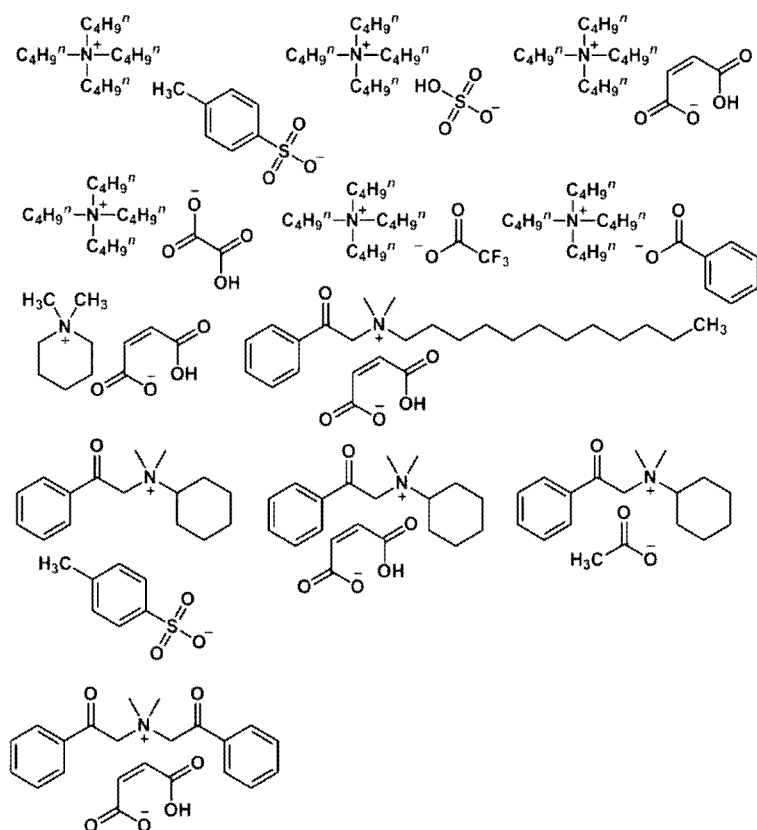


【0186】 非離子型熱鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以

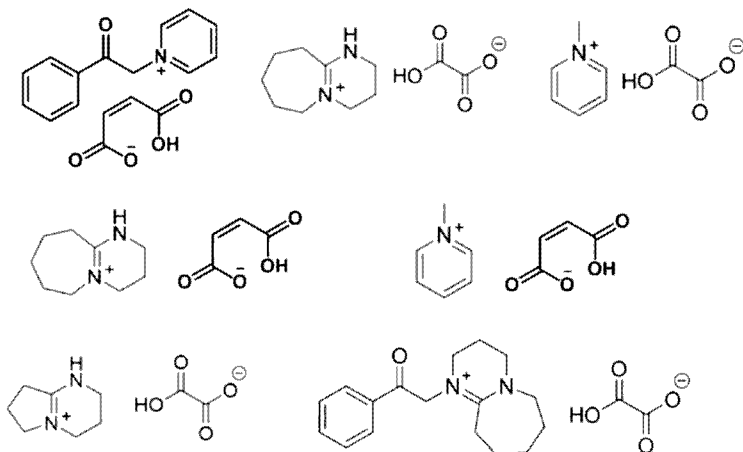
下為更佳，500 以下為進一步較佳。作為下限，100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

【0187】 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 段中所記載的化合物。

【0188】 作為銨鹽的具體例，可以舉出以下化合物，但是本發明並不限定於該等。



【0189】 作為亞銨鹽的具體例，可以舉出以下化合物，但是本發明並不限定於該等。



【0190】 在本發明的樹脂組成物包含鹼產生劑之情況下，鹼產生劑的含量相對於本發明的樹脂組成物中的樹脂 100 質量份為 0.1～50 質量份為較佳。下限為 0.3 質量份以上為更佳，0.5 質量份以上為進一步較佳。上限為 30 質量份以下為更佳，20 質量份以下為進一步較佳，10 質量份以下為更進一步較佳，可以為 5 質量份以下，亦可以為 4 質量份以下。

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

【0191】 < 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。

【0192】 [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。

【0193】 自由基交聯劑為具有一個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，但是具有兩個以上之化合物為更佳。自由基交聯劑可以具有三個以上的乙烯性不飽和鍵。

作為上述具有兩個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物，具有 2~15 個乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，具有 2~10 個乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳，具有 2~6 個之化合物為進一步較佳。

又，從所得到之圖案(硬化物)的膜強度的觀點考慮，本發明的樹脂組成物包含具有兩個乙烯性不飽和鍵之化合物和上述具有三個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物亦較佳。

【0194】 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。

【0195】 作為自由基交聯劑的具體例，可以舉出不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等)或其酯類、醯胺類，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類。又，亦可以較佳地使用具有羥基或胺基、氫硫基等親和性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官

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

【0196】 又，自由基交聯劑為在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物亦較佳。作為其例，可以舉出聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三(丙烯醯氧基乙基)異三聚氰酸酯、甘油或三羥甲基乙烷等。在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷之後進行(甲基)丙烯酸酯化而得到之化合物、如日本特公昭 48-041708 號公報、日本特公昭 50-006034 號公報、日本特開昭 51-037193 號各公報中所記載之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯類、日本特開昭 48-064183 號、日本特公昭 49-043191 號、日本特公昭 52-030490 號各公報中所記載之聚酯丙

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

【0197】 又，作為除了上述以外的較佳的自由基交聯劑物，亦能夠使用日本特開 2010-160418 號公報、日本特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號公報等中所記載之具有萸環且具有兩個以上的含有乙烯性不飽和鍵的基團之化合物或卡多（cardo）樹脂。

【0198】 進而，作為其他例，亦可以舉出日本特公昭 46-043946 號公報、日本特公平 01-040337 號公報、日本特公平 01-040336 號公報中所記載的特定的不飽和化合物或日本特開平 02-025493 號公報中所記載的乙烯基膦酸系化合物等。又，亦能夠使用日本特開昭 61-022048 號公報中所記載的包含全氟烷基之化合物。進而，亦能夠使用在“Journal of the Adhesion Society of Japan”vol.20、No.7、300～308 頁（1984 年）中作為光聚合性單體及寡聚物所介紹者。

【0199】 除了上述以外，亦能夠較佳地使用日本特開 2015-034964 號公報的 0048～0051 段中所記載的化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0087～0131 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。

【0200】 又，在日本特開平 10-062986 號公報中，作為式(1)及式(2)而與其具體例一同記載的如下化合物亦能夠用作自由基交聯劑，該化合物為在多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷之後進行(甲基)丙烯酸酯化而得到之化合物。

【0201】 進而，亦能夠使用日本特開 2015-187211 號公報的 0104～0131 段中所記載的化合物作為自由基交聯劑，並將該等內容編入本說明書中。

【0202】 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(甲基)丙烯酸醯基經由乙二醇殘基或丙二醇殘基鍵結之結構為較佳。亦能夠使用該等寡聚物類型。

【0203】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可以舉出 Sartomer Company, Inc 製造的作為具有四個伸乙氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯之 SR-494、作為具有四個乙烯氧基鏈之 2 官能丙烯酸甲酯之 Sartomer Company, Inc 製造的 SR-209、231、239、Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造的作為具有六個伸戊氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯之

DPCA-60、作為具有三個異伸丁氧基鏈之 3 官能丙烯酸酯之 TPA-330、胺甲酸乙酯寡聚物 UAS-10、UAB-140 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.製造)、NK 酯 M-40G、NK 酯 4G、NK 酯 M-9300、NK 酯 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(Kyoisha chemical Co.,Ltd. 製造)、BLEMMER PME400 (NOF CORPORATION 製造) 等。

【0204】 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甲酸乙酯丙烯酸酯類、日本特公昭 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 號公報中所記載的具有環氧乙烷系骨架之胺甲酸乙酯化合物類亦較佳。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。

【0205】 自由基交聯劑可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯劑。具有酸基之自由基交聯劑為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑為更佳。特佳為在使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基進行反應而具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物為新

戊四醇或二新戊四醇之化合物。作為市售品，例如作為 TOAGOSEI CO.,Ltd.製造的多元酸改質丙烯酸類寡聚物，可以舉出 M-510、M-520 等。

【0206】 具有酸基之自由基交聯劑的較佳酸值為 0.1 ~ 300mgKOH/g，特佳為 1~100mgKOH/g。只要自由基交聯劑的酸值在上述範圍內，則製造上的操作性優異，進而顯影性優異。又，聚合性良好。關於上述酸值，依據 JIS K 0070：1992 的記載來測定。

【0207】 從圖案的解像性和膜的伸縮性的觀點考慮，樹脂組成物使用 2 官能的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。

作為具體的化合物，能夠使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG（聚乙二醇）200 二丙烯酸酯、PEG200 二甲基丙烯酸酯、PEG600 二丙烯酸酯、PEG600 二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6 己二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO（環氧乙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO（環氧丙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、2 羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異三聚氰酸 EO 改質二丙烯酸酯、異三聚氰酸改質二甲基丙烯酸酯、具有其他胺甲酸乙酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺甲酸乙酯鍵之 2

官能甲基丙烯酸酯。該等依據需要能夠混合使用 2 種以上。

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

關於本發明的樹脂組成物，從伴隨圖案（硬化物）的彈性模數控制而抑制翹曲的觀點考慮，能夠較佳地使用單官能自由基交聯劑作為自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可以較佳地使用正丁基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、2-羥乙基（甲基）丙烯酸酯、丁氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、卡必醇（甲基）丙烯酸酯、環己基（甲基）丙烯酸酯、苄基（甲基）丙烯酸酯、苯氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、環氧丙基（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇單（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯啉酮、N-乙烯基己內醯胺等 N-乙烯基化合物類、烯基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100°C 以上的沸點之化合物亦較佳。

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

【0208】 在含有自由基交聯劑之情況下，其含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分超過 0 質量%且 60 質量%以下為較佳。下限為 5 質量%以上為更佳。上限為 50 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。

【0209】 自由基交聯劑可以單獨使用 1 種，亦可以混合使用 2 種

以上。在同時使用 2 種以上之情況下，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0210】〔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之其他交聯劑亦較佳。

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

上述酸或鹼為在曝光製程中從光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基所組成之群組中的至少 1 種基團之化合物為較佳，具有選自由醯氧基甲基、羥甲基及烷氧基甲基所組成之群組中的至少 1 種基團與氮原子直接鍵結之結構之化合物為更佳。

作為其他交聯劑，例如可以舉出具有使甲醛或甲醛和醇與三聚氰胺、甘脲、脲、伸烷基脲、苯并胍胺等含有胺基之化合物進行反應而經醯氧基甲基、羥甲基或烷氧基甲基取代上述胺基的氮原子之結構之化合物。該等化合物的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之結構之化合物即可。

又，亦可以為該等化合物的羥甲基彼此自縮合而成之寡聚物。

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

在該等之中，本發明的樹脂組成物包含選自由脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑所組成之群組中的至少 1 種化合物為較佳，包含選自由後述甘脲系交聯劑及三聚氰胺系交聯劑所組成之群組中的至少 1 種化合物為更佳。

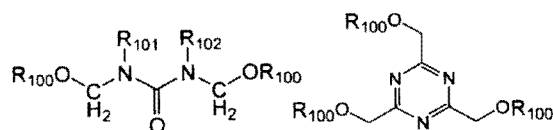
【0211】 作為含有本發明中之烷氧基甲基及醯氧基甲基中的至少一個之化合物，可以舉出烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基或下述脲結構的氮原子上或三吡上取代之化合物作為結構例。

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

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

上述化合物的分子量較佳為 1500 以下，180~1200 為較佳。

【0212】



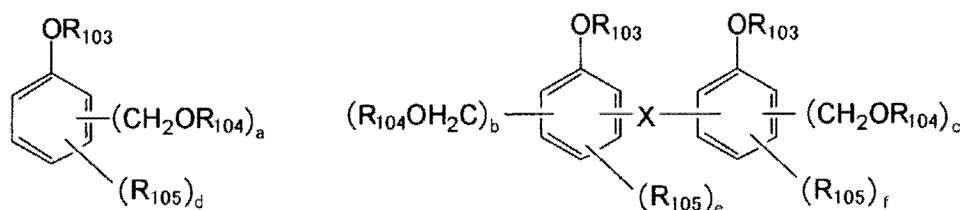
【0213】 R₁₀₀ 表示烷基或醯基。

R₁₀₁ 及 R₁₀₂ 分別獨立地表示 1 價的有機基團，並且可以相互

鍵結而形成環。

【0214】 作為烷氧基甲基或醯氧基甲基直接在芳香族基上取代之化合物，例如可以舉出下述通式的各種化合物。

【0215】



【0216】 式中，X 表示單鍵或 2 價的有機基團，每個 R_{104} 分別獨立地表示烷基或醯基， R_{103} 表示氫原子、烷基、烯基、芳基、芳烷基或藉由酸的作用進行分解而產生鹼可溶性基之基團（例如，藉由酸的作用進行脫離之基團、 $-C(R^4)_2COOR^5$ 所表示之基團（ R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~4 的烷基， R^5 表示藉由酸的作用進行脫離之基團。))。

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

關於藉由酸的作用進行分解而產生鹼可溶性基之基團、藉由酸的作用進行脫離之基團、 $-C(R^4)_2COOR^5$ 所表示之基團中之 R^5 ，例如可以舉出 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等。

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

作為上述烷基，碳數 1~10 的烷基為較佳，碳數 1~5 的烷基為更佳。

上述烷基可以為直鏈狀、支鏈狀中的任一個。

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

上述環烷基可以為單環結構，亦可以為縮合環等多環結構。

上述芳基為碳數 6~30 的芳香族烴基為較佳，苯基為更佳。

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

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

上述烯基為碳數 3~20 的烯基為較佳，碳數 3~16 的烯基為更佳。

又，該等基團在可以得到本發明的效果之範圍內還可以具有公知的取代基。

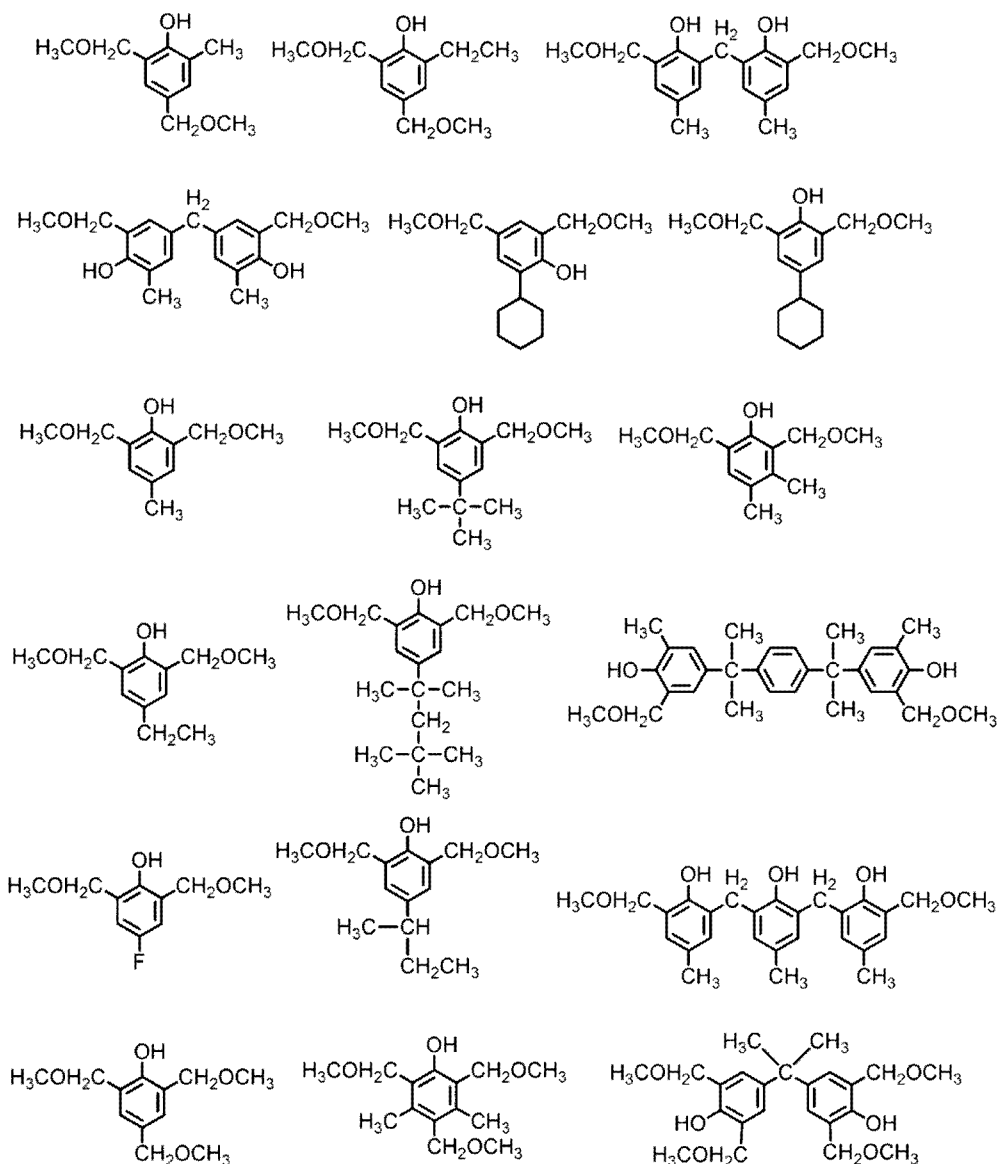
【0217】 R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、芳烷基或烯基。

【0218】 作為該等基團，較佳為三級烷基酯基、縮醛酯基、枯基酯基、烯醇酯基等。進一步較佳為三級烷基酯基、縮醛酯基。

【0219】 作為具有烷氧基甲基之化合物，具體而言，可以舉出以下結構。關於具有醯氧基甲基之化合物，可以舉出將下述化合物的烷氧基甲基變更為醯氧基甲基之化合物。作為在分子內具有烷氧基

甲基或醯氧基甲基之化合物，可以舉出以下各種化合物，但是並不限定於該等。

【0220】



【0221】

甘脲、三甲氧基甲基化甘脲、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聚合性化合物；

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

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

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

【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由環氧化合物、氧環丁烷化合物及苯并噁吡啶化合物所組成之群組中的至少 1 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，在一分子中具有兩個以上的環氧基之化合物為較佳。環氧基在 200℃ 以下進行交聯反應，並且不會產生由交聯引起之脫水反應，因此不易引起膜收縮。因此，含有環氧化合物對抑制本發明的樹脂組成物的低溫硬化及翹曲係有效的。

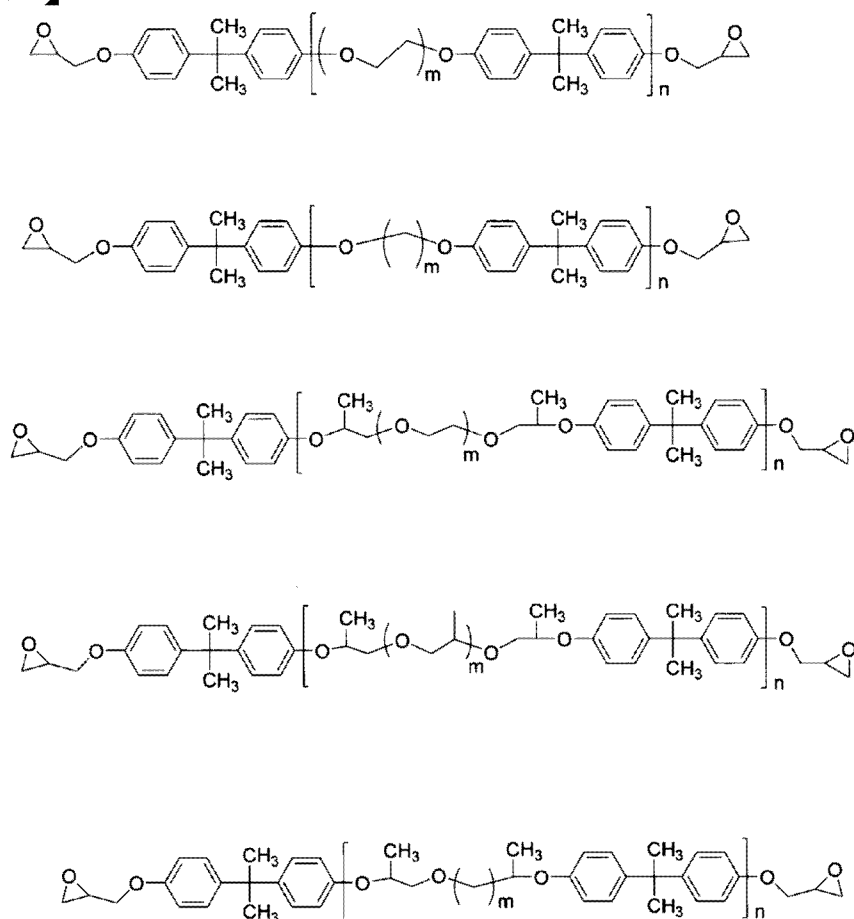
【0230】 環氧化合物含有聚環氧乙烷基為較佳。藉此，彈性模數進一步下降，並且能夠抑制翹曲。聚環氧乙烷基表示環氧乙烷的重複單元數為 2 以上者，重複單元數為 2~15 為較佳。

【0231】 作為環氧化合物的例子，可以舉出雙酚 A 型環氧樹脂；

雙酚 F 型環氧樹脂；丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、六亞甲基二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚等伸烷基二醇型環氧樹脂或多元醇烴型環氧樹脂；聚丙二醇二縮水甘油醚等聚伸烷基二醇型環氧樹脂；聚甲基（縮水甘油氧基丙基）矽氧烷等環氧環氧基之矽酮等，但是並不限定於該等。具體而言，可以舉出 EPICLON（註冊商標）850-S、EPICLON（註冊商標）HP-4032、EPICLON（註冊商標）HP-7200、EPICLON（註冊商標）HP-820、EPICLON（註冊商標）HP-4700、EPICLON（註冊商標）HP-4770、EPICLON（註冊商標）EXA-830LVP、EPICLON（註冊商標）EXA-8183、EPICLON（註冊商標）EXA-8169、EPICLON（註冊商標）N-660、EPICLON（註冊商標）N-665-EXP-S、EPICLON（註冊商標）N-740（以上為產品名稱，DIC CORPORATION 製造）、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.）、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】



【0233】 式中，n 為 1~5 的整數、m 為 1~20 的整數。

【0234】 在上述結構之中，從兼顧耐熱性和伸長率的提高之觀點考慮，n 為 1~2、m 為 3~7 為較佳。

【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，可以舉出在一分子中具有兩個以上

的氧雜環丁烷環之化合物、3-乙基-3-羥甲氧雜環丁烷、1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-(2-乙基己基甲基)氧雜環丁烷、1,4-苯二羧酸-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]酯等。作為具體的例子，能夠較佳地使用 TOAGOSEI CO.,LTD.製造的 ARON OXETANE 系列（例如，OXT-121、OXT-221），該等可以單獨使用或混合使用 2 種以上。

【0236】 -苯并呔啶化合物（具有苯并呔啶基之化合物）-

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

【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）、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并呔啶加成物、酚醛清漆型二氫苯并呔啶化合物。該等可以單獨使用或者混合使用 2 種以上。

【0238】 其他交聯劑的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分為 0.1~30 質量%為較佳，0.1~20 質量%為更佳，0.5~15 質量%為進一步較佳，1.0~10 質量%為特佳。其他交聯劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上的其他交聯劑之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0239】 <金屬接著性改良劑>

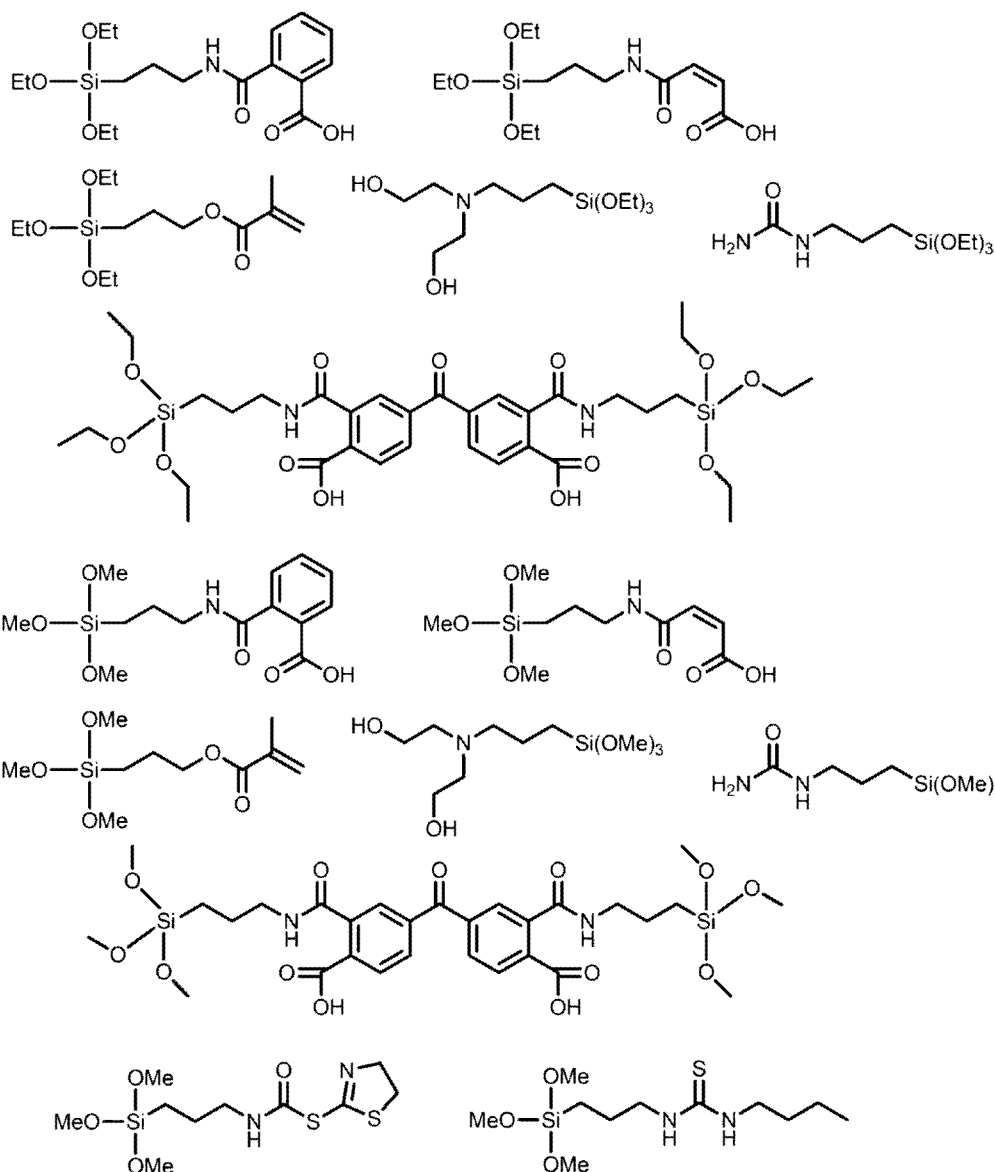
本發明的樹脂組成物包含用於提高與電極或配線等中所使用

之金屬材料的接著性之金屬接著性改良劑為較佳。作為金屬接著性改良劑，可以舉出具有烷氧基甲矽烷基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲之化合物、磷酸衍生物化合物、 β 酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0240】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如可以舉出國際公開第 2015/199219 號的 0167 段中所記載的化合物、日本特開 2014-191002 號公報的 0062～0073 段中所記載的化合物、國際公開第 2011/080992 號的 0063～0071 段中所記載的化合物、日本特開 2014-191252 號公報的 0060～0061 段中所記載的化合物、日本特開 2014-041264 號公報的 0045～0052 段中所記載的化合物、國際公開第 2014/097594 號的 0055 段中所記載的化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中所記載，使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。又，矽烷偶合劑使用下述化合物亦較佳。以下式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基。

【0241】



【0242】 作為其他矽烷偶合劑，例如可以舉出乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)

-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基甲矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、三-(三甲氧基甲矽烷基丙基)異氰脲酸酯、3-脲基丙基三烷氧基矽烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基甲矽烷基丙基琥珀酸酐。該等能夠單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。

【0243】 [鋁系接著助劑]

作為鋁系接著助劑，例如可以舉出鋁三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮)鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙醇鋁等。

【0244】 又，作為其他金屬接著性改良劑，亦能夠使用日本特開 2014-186186 號的 0046~0049 段中所記載的化合物、日本特開 2013-072935 號的 0032~0043 段中所記載的硫化物系化合物，並將該等內容編入本說明書中。

【0245】 金屬接著性改良劑的含量相對於特定樹脂 100 質量份，較佳為 0.1~30 質量份，更佳為在 0.3~10 質量份的範圍內，進一步較佳為在 0.5~5 質量份的範圍內。藉由設為上述下限值以上，圖案與金屬層的接著性變得良好，藉由設為上述上限值以下，圖案的耐熱性、機械特性變得良好。金屬接著性改良劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0246】 < 遷移抑制劑 >

本發明的樹脂組成物還包含遷移抑制劑為較佳。藉由包含遷移抑制劑，能夠有效地抑制源自金屬層（金屬配線）的金屬離子轉移至膜內。

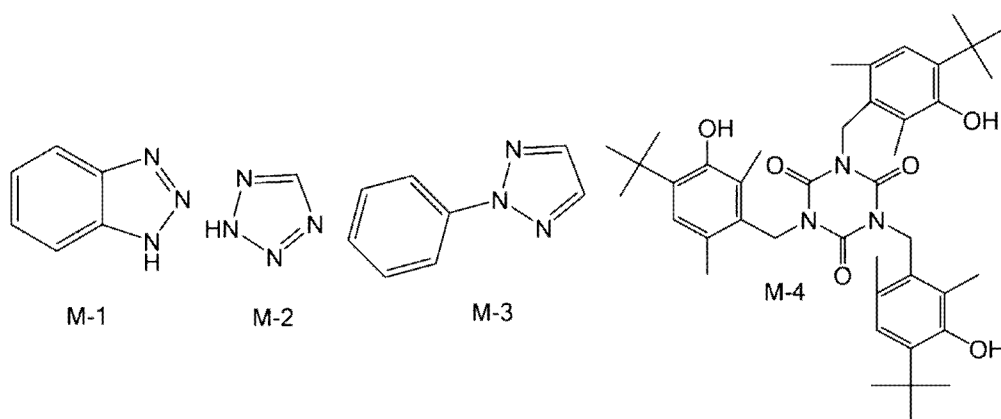
【0247】 作為遷移抑制劑，並沒有特別限制，可以舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡唑環、異嘔唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡吡環、哌啶環、哌吡環、嗎啉環、2H-吡喃環及 6H-吡喃環、三吡環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基—1H-四唑等四唑系化合物。

【0248】 或者，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0249】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中所記載的防鏽劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073~0076 段中所記載的化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中所記載的化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114 段、0116 段及 0118 段中所記載的化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中所記載的化合物等，並將該等內容編入本說明書中。

【0250】 作為遷移抑制劑的具體例，可以舉出下述化合物。

【0251】



【0252】 在本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑之情況下，遷移抑制劑的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分為 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

【0253】 遷移抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。在遷移抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0254】 < 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。

【0255】 作為聚合抑制劑的具體的化合物，例如較佳地使用對氫醌、鄰氫醌、鄰甲氧基酚、對甲氧基酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、對-第三丁基鄰苯二酚、1,4-苯醌、二苯基-對苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、N-亞硝基苯基羥基胺第一銻鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁

鹽、N-亞硝基二苯胺、N-苯基萘胺、伸乙基二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺基丙基胺)酚、N-亞硝基-N-(1-萘基)羥胺銨鹽、雙(4-羥基-3,5-第三丁基)苯基甲烷、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基)-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-三酮、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基自由基、啡噻吡啶、啡啶吡啶、1,1-二苯基-2-吡咯肼、二丁基二硫代碳酸銅(II)、硝基苯、N-亞硝基-N-苯基羥胺鋁鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽等。又，亦能夠使用日本特開 2015-127817 號公報的 0060 段中所記載的聚合抑制劑及國際公開第 2015/125469 號的 0031~0046 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0256】 在本發明的樹脂組成物包含聚合抑制劑之情況下，聚合抑制劑的含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分為 0.01~20 質量%為較佳 0.02~15 質量%為更佳，0.05~10 質量%為進一步較佳。

【0257】 聚合抑制劑可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。在聚合抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0258】 <酸捕捉劑>

為了減少因從曝光至加熱為止的經時而引起之性能變化，本發明的樹脂組成物含有酸捕捉劑為較佳。其中，酸捕捉劑是指藉由存在於系統中而能夠捕捉產生酸之化合物，酸度低且 pKa 高的化

合物為較佳。作為酸捕捉劑，具有胺基之化合物為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽、三級醯胺等為較佳，一級胺、二級胺、三級胺、銨鹽為較佳，二級胺、三級胺、銨鹽為更佳。

作為酸捕捉劑，可以較佳地舉出具有咪唑結構、二氮雜雙環結構、鎘結構、三烷基胺結構、苯胺結構或吡啶結構之化合物、具有羥基和/或醚鍵之烷基胺衍生物、具有羥基和/或醚鍵之苯胺衍生物等。在具有鎘結構之情況下，酸捕捉劑為具有選自銨、重氮、鏷、銻、鎘、鎘、吡啶鎘等中之陽離子和酸度比由酸產生劑所產生之酸更低的酸的陰離子之鹽為較佳。

【0259】 作為具有咪唑結構之酸捕捉劑，可以舉出咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑等。

作為具有二氮雜雙環結構之酸捕捉劑，可以舉出 1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]壬-5-烯、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一碳-7-烯等。作為具有鎘結構之酸捕捉劑，可以舉出氧化四丁基銨、氫氧化三芳基銻、氫氧化苯甲醯甲基銻、具有 2-氧代烷基之銻氫氧化物、具體而言氫氧化三苯基銻、氫氧化三（第三丁基苯基）銻、氫氧化雙（第三丁基苯基）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，可以舉出三（正丁基）胺、三（正辛基）胺等。作為具有苯胺結構之酸捕捉劑，可以舉出 2,6-二異丙基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二己基苯胺等。

作為具有吡啶結構之酸捕捉劑，可以舉出吡啶、4-甲基吡啶等。

作為具有羥基和/或醚鍵之烷基胺衍生物，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、三(甲氧基乙氧基乙基)胺等。作為具有羥基和/或醚鍵之苯胺衍生物，可以舉出 N,N-雙(羥乙基)苯胺等。

【0260】 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、乙基胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲基胺、環己基二甲基胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁胺、三丁胺、二環己胺、DBU (二氮雜雙環十一碳)、DABCO (1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷)、N,N-二異丙基乙基胺、氫氧化四甲基銨、乙二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛基胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N',N'-四丁基-1,6-己烷二胺、精三胺、二胺基環己烷、雙(2-甲氧基乙基)胺、哌啶、甲基哌啶、哌啶、托烷、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺基乙烷 (dianilinoethane)、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基酚、己基苯胺、伸苯基二胺、苯基乙基胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、胍、胺基吡咯啶、吡啶、吡啶啉、胺基嗎啉、胺基烷基咪啉等。

【0261】 該等酸捕捉劑可以單獨使用 1 種，可以組合使用 2 種以上。

本發明之組成物可以含有酸捕捉劑，亦可以不含有酸捕捉劑，但是在含有之情況下，酸捕捉劑的含量以組成物的總固體成分為基準，通常為 0.001~10 質量%，較佳為 0.01~5 質量%。

【0262】 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、解像度的觀點考慮，莫耳比為 2.5 以上為較佳，從抑制由浮雕圖案隨著曝光後至加熱處理為止的經時變厚而引起之解像度的降低的觀點考慮，300 以下為較佳。酸產生劑/酸捕捉劑（莫耳比）更佳為 5.0~200，進一步較佳為 7.0~150。

【0263】 <其他添加劑>

本發明的樹脂組成物在可以得到本發明的效果之範圍內依據需要能夠配合各種的添加物、例如界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、抗凝聚劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。藉由適當含有該等成分，能夠調整膜物理性質等性質。關於該等成分，例如能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（所對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載及日本特開 2008-250074 號公報的 0101~0104 段、0107~0109 段等的記載，並將該等內容編入本說明書中。在配合該等添加劑之情況下，將其合計配合量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0264】〔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

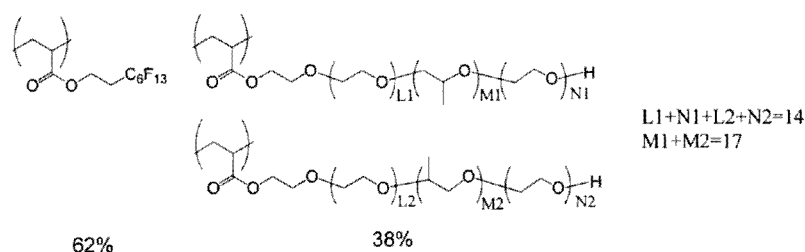
型界面活性劑，亦可以為陽離子型界面活性劑，亦可以為陰離子型界面活性劑。

【0265】藉由在本發明的感光性樹脂組成物中含有界面活性劑，進一步提高作為塗佈液進行製備時的液體特性（尤其，流動性），從而能夠進一步改善塗佈厚的均勻性或省液性。亦即，在使用適用了含有界面活性劑之組成物之塗佈液而形成膜之情況下，被塗佈面與塗佈液的界面張力降低而改善對被塗佈面的潤濕性，從而提高對被塗佈面的塗佈性。因此，能夠更佳地進行厚度不均勻小的均勻厚度的膜形成。

【0266】作為氟系界面活性劑，例如可以舉出 MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、RS-72-K（以上為 DIC CORPORATION 製造）、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171、Novell FC4430、Novell FC4432（以上為 3M Japan Limited 製造）、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S-393、Surflon KH-40（以上為 ASAHI GLASS CO.,LTD.製造）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA Solutions Inc.製造）等。氟系界面活性劑亦能

夠使用日本特開 2015-117327 號公報的 0015～0158 段中所記載的化合物、日本特開 2011-132503 號公報的 0117～0132 段中所記載的化合物，並將該等內容編入本說明書中。亦能夠使用嵌段聚合物作為氟系界面活性劑，作為具體例，例如可以舉出日本特開 2011-89090 號公報中所記載之化合物，並將該等內容編入本說明書中。

氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用含氟高分子化合物，該含氟高分子化合物包含來自具有氟原子之(甲基)丙烯酸酯化合物之重複單元和來自具有兩個以上(較佳為 5 個以上)的伸烷氧基(較佳為乙烯氧基、丙烯氧基)之(甲基)丙烯酸酯化合物之重複單元，亦可以例示下述化合物作為本發明中所使用之氟系界面活性劑。



【0267】 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，5,000～30,000 為更佳。

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

【0268】 氟系界面活性劑中的氟含有率為 3～40 質量%為較佳，更

佳為 5~30 質量%，特佳為 7~25 質量%。在塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的方面而言，氟含有率在該範圍內的氟系界面活性劑係有效的，在組成物中之溶解性亦良好。

【0269】 作為矽酮系界面活性劑，例如可以舉出 Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400（以上為 Dow Corning Toray Co.,Ltd.製造）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上為 Momentive performance Materials Inc.製造）、KP-341、KF6001、KF6002（以上為 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）、BYK307、BYK323、BYK330（以上為 BYK Chemie GmbH 製造）等。

【0270】 作為烴系界面活性劑，例如可以舉出 PIONIN A-76、Newkalgen FS-3PG、PIONIN B-709、PIONIN B-811-N、PIONIN D-1004、PIONIN D-3104、PIONIN D-3605、PIONIN D-6112、PIONIN D-2104-D、PIONIN D-212、PIONIN D-931、PIONIN D-941、PIONIN D-951、PIONIN E-5310、PIONIN P-1050-B、PIONIN P-1028-P、PIONIN P-4050-T 等（以上為 TAKEMOTO OIL&FAT CO.,LTD.製造）等。

【0271】 作為非離子型界面活性劑，可以例示甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該等乙氧基化物及丙氧基化物（例如，甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂

基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等。作為市售品，可以舉出 Pluronic（註冊商標）L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF 公司製造）、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1（BASF 公司製造）、Solsperse 20000（Lubrizol Japan Ltd.製造）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製造）、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315（TAKEMOTO OIL & FAT CO.,LTD 製造）、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440（Nissin Chemical co.,ltd.製造）等。

【0272】 作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可以舉出有機矽氧烷聚合物 KP341（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）、（甲基）丙烯酸系（共）聚合物 Polyflow No.75、No.77、No.90、No.95（KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.製造）、W001（Yusho Co.,Ltd.製造）等。

【0273】 作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可以舉出 W004、W005、W017（Yusho Co.,Ltd.製造）、SANDET BL（SANYO KASEI Co.Ltd.製造）等。

【0274】 界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

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

【0275】〔高級脂肪酸衍生物〕

為了防止因氧引起的聚合阻礙，可以在本發明的樹脂組成物中添加如二十二酸或二十二酸醯胺的高級脂肪酸衍生物，從而使其在塗佈後的乾燥過程中不均勻地存在於本發明的樹脂組成物的表面上。

【0276】 又，高級脂肪酸衍生物亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0155 段中所記載的化合物，並將該內容編入本說明書中。

【0277】 在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本發明的樹脂組成物的總固體成分為 0.1~10 質量%為較佳。高級脂肪酸衍生物可以為僅 1 種，亦可以為 2 種以上。在高級脂肪酸衍生物為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0278】 [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為藉由熱的能量而產生自由基並起始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，亦能夠使樹脂及聚合性化合物進行聚合反應，因此能夠進一步提高耐溶劑性。又，有時上述之光聚合起始劑亦具有藉由熱量開始聚合之功能，有時能夠作為聚合起始劑而添加。

【0279】 具體而言，作為熱聚合起始劑，可以舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074~0118 段中所記載之化合物，並將該內容編

入本說明書中。

【0280】 在包含熱聚合起始劑之情況下，其含量相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分為 0.1~30 質量%為較佳，更佳為 0.1~20 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%。熱聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。在含有 2 種以上的熱聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0281】 [無機粒子]

本發明的樹脂組成物可以包含無機微粒。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。

【0282】 作為上述無機粒子的平均粒徑，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。

微粒的上述平均粒徑為一次粒徑，並且為體積平均粒徑。關於體積平均粒徑，能夠藉由基於 Nanotracs WAVE II EX-150 (Nikkiso Co., Ltd.製造) 之動態光散射法進行測定。

在難以進行上述測定之情況下，亦能夠藉由離心沉降透光法、X 射線透射法、雷射繞射/散射法進行測定。

【0283】 [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。

作為水楊酸酯系紫外線吸收劑的例子，可以舉出水楊酸苯酯、水楊酸對辛基苯酯、水楊酸對第三丁基苯酯等，作為二苯甲酮系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-辛氧基二苯甲酮等。又，作為苯并三唑系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-(2'-羥基-3',5'-二-第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-第三丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-第三戊基-5'-異丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-異丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-異丁基-5'-丙基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二-第三丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基)苯基]苯并三唑等。

【0284】 作為取代丙烯酸腈系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己酯等。進而，作為三吡啶系紫外線吸收劑的例子，可以舉出 2-[4-[(2-羥基-3-十二烷氧基丙基)氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡啶、2-[4-[(2-羥基-3-十三烷氧基丙基)氧基]-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡啶、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡啶等單(羥基苯基)三吡啶化合物；2,4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡啶、2,4-雙(2-羥基-3-甲基-4-丙氧基苯基)-6-(4-甲基苯基)-

1,3,5-三吡、2,4-雙(2-羥基-3-甲基-4-己氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡等雙(羥基苯基)三吡化合物；2,4-雙(2-羥基-4-丁氧基苯基)-6-(2,4-二丁氧基苯基)-1,3,5-三吡、2,4,6-三(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三吡、2,4,6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基丙氧基)苯基]-1,3,5-三吡等三(羥基苯基)三吡化合物等。

【0285】 在本發明中，上述各種紫外線吸收劑可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含紫外線吸收劑，亦可以不包含紫外線吸收劑，但是在包含之情況下，紫外線吸收劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 0.001 質量%以上且 1 質量%以下為較佳，0.01 質量%以上且 0.1 質量%以下為更佳。

【0286】 [有機鈦化合物]

本實施形態的樹脂組成物可以含有有機鈦化合物。由於樹脂組成物含有有機鈦化合物，因此即使在低溫下進行硬化之情況下亦能夠形成耐藥品性優異之樹脂層。

【0287】 作為能夠使用的有機鈦化合物，可以舉出有機基團經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結者。

將有機鈦化合物的具體例示於以下 I) ~ VII) 中：

I) 鈦螯合化合物：其中，樹脂組成物的保存穩定性優異，並且可以得到良好的硬化圖案，從而具有兩個以上的烷氧基之鈦螯合化合物為更佳。具體的例子為二異丙醇雙(三乙醇胺)鈦、二(正

丁醇)雙(2,4-戊二酮)鈦、二異丙醇雙(2,4-戊二酮)鈦、二異丙醇雙(四甲基庚二酮)鈦、二異丙醇雙(乙醯乙酸乙酯)鈦等。

II) 四烷氧基鈦化合物：例如為四(正丁醇)鈦、四乙醇鈦、四(2-乙基己醇)鈦、四異丁醇鈦、四異丙醇鈦、四甲醇鈦、四甲氧基丙醇鈦、四甲基苯氧化鈦、四(正壬醇)鈦、四(正丙醇)鈦、四硬脂醇鈦、四[雙{2,2-(烯丙氧基甲基)丁醇}]鈦等。

III) 二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙(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)異丙醇鈦、三(十二烷基苯基磺酸酯)異丙醇鈦等。

V) 氧化鈦化合物：例如為氧化鈦雙(戊二酮)、氧化鈦雙(四甲基庚二酮)、酞菁氧化鈦等。

VI) 四乙醯丙酮鈦化合物：例如為四乙醯丙酮鈦等。

VII) 鈦酸酯偶合劑：例如為異丙基三十二烷基苯磺醯鈦酸鹽等。

【0288】 其中，作為有機鈦化合物，從發揮更良好的耐藥品性之觀點考慮，選自由上述 I) 鈦螯合化合物、II) 四烷氧基鈦化合物及 III) 二茂鈦化合物所組成之群組中的至少 1 種化合物為較佳。尤其，二異丙醇雙(乙醯乙酸乙酯)鈦、四(正丁醇)鈦及雙(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。

【0289】 在配合有機鈦化合物之情況下，其配合量相對於特定樹脂 100 質量份為 0.05~10 質量份為較佳，更較佳為 0.1~2 質量份。在配合量為 0.05 質量份以上之情況下，所得到之硬化圖案更有效地顯現出良好的耐熱性及耐藥品性，另一方面，在配合量為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

【0290】〔抗氧化劑〕

本發明的組成物可以包含抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑作為添加劑，能夠提高硬化後的膜的伸長特性和與金屬材料的密接性。作為抗氧化劑，可以舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物及硫醚化合物等。作為酚化合物，能夠使用作為酚系抗氧化劑已知之任意的酚化合物。作為較佳的酚化合物，可以舉出受阻酚化合物。在與酚性羥基相鄰之部位（鄰位）上具有取代基之化合物為較佳。作為上述取代基，碳數 1~22 的經取代或未經取代的烷基為較佳。又，抗氧化劑為在相同分子內具有酚基及亞磷酸酯基之化合物亦較佳。又，抗氧化劑亦能夠較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化劑，可以舉出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚二烯-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚二烯-2-基)氧基]乙基]胺及亞磷酸乙基雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)等。作為抗氧化劑的市售品，例如可以舉出 Adekastab AO-20、Adekastab AO-30、Adekastab AO-40、Adekastab AO-50、Adekastab AO-50F、Adekastab AO-60、Adekastab AO-60G、Adekastab AO-80 及 Adekastab AO-330（以上

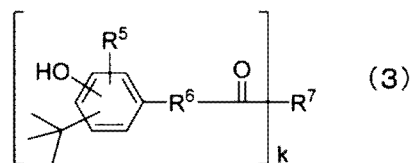
為 ADEKA CORPORATION 製造) 等。又，抗氧化劑亦能夠使用日本專利第 6268967 號公報的 0023~0048 段中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。

又，本發明的組成物依據需要可以含有潛在的抗氧化劑。

作為潛在的抗氧化劑，可以舉出發揮抗氧化劑作用之部位被保護基保護之化合物，且為藉由在 100~250°C 下進行加熱或在酸/鹼觸媒存在下在 80~200°C 下進行加熱以使保護基脫離而發揮抗氧化劑作用之化合物。作為潛在的抗氧化劑，可以舉出國際公開第 2014/021023 號、國際公開第 2017/030005 號及日本特開 2017-008219 號公報中所記載之化合物，並將該內容編入本說明書中。作為潛在的抗氧化劑的市售品，可以舉出 ADEKA ARKLS GPA-5001 (ADEKA CORPORATION 製造) 等。

作為較佳的抗氧化劑的例子，可以舉出 2,2-硫代雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、2,6-二-第三丁基酚及式(3)所表示之化合物。

【0291】



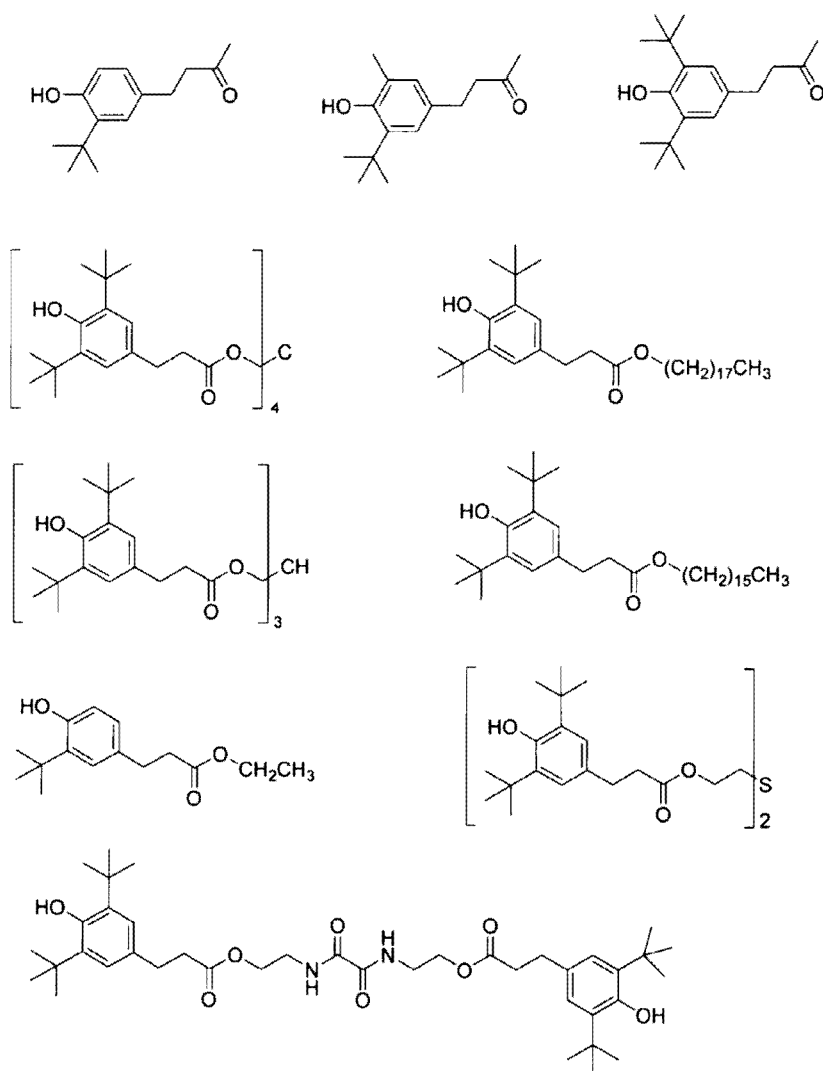
【0292】 通式(3)中， R^5 表示氫原子或碳數 2 以上(較佳為碳數 2~10)的烷基， R^6 表示碳數 2 以上(較佳為碳數 2~10)的伸烷基。 R^7 表示碳數 2 以上(較佳為碳數 2~10)的伸烷基、包含氧原子及氮原子中的至少任一個之 1~4 價的有機基團。 k 表示 1~4 的整數。

【0293】 式(3)所表示之化合物抑制樹脂所具有之脂肪族基和酚性羥基的氧化劣化。又，能夠藉由對金屬材料的防鏽作用來抑制金屬氧化。

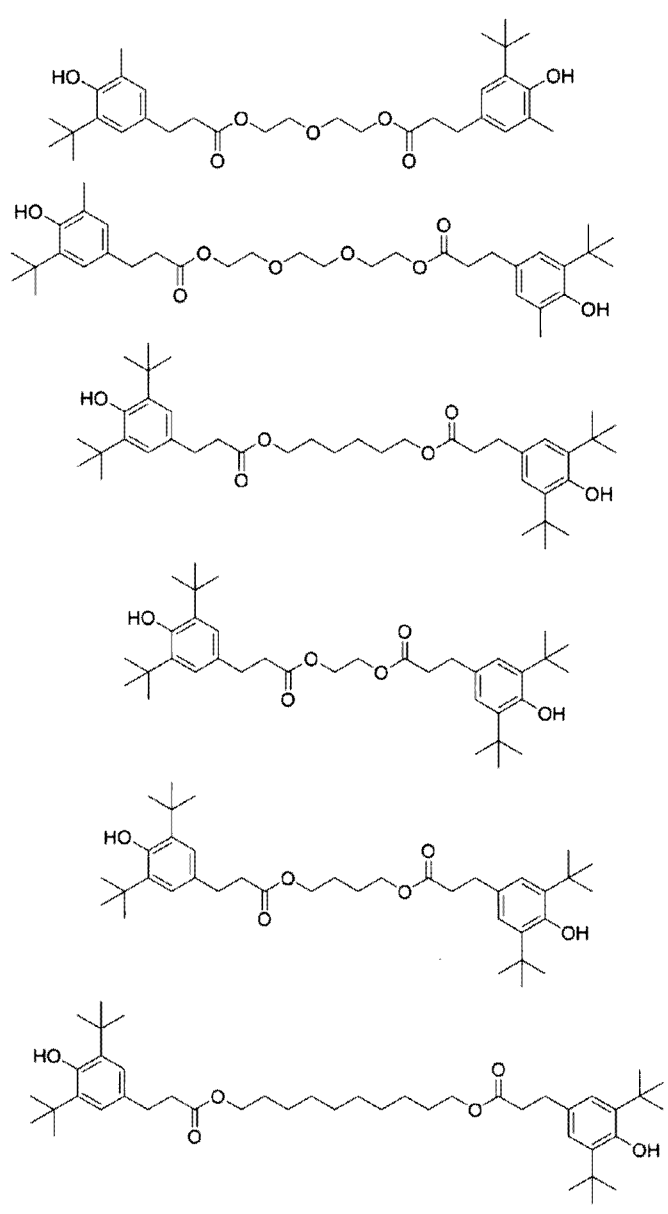
【0294】 能夠同時作用於樹脂和金屬材料，因此 k 為 2~4 的整數為更佳。作為 R^7 ，可以舉出烷基、環烷基、烷氧基、烷基醚基、烷基甲矽烷基、烷氧基甲矽烷基、芳基、芳基醚基、羧基、羰基、烯丙基、乙烯基、雜環基、-O-、-NH-、-NHNH-、組合了該等者等，還可以具有取代基。其中，從在顯影液中的溶解性和金屬密接性的觀點考慮，具有烷基醚基、-NH-為較佳，從與樹脂的相互作用和金屬錯合物形成時之金屬密接性的觀點考慮，-NH-為更佳。

【0295】 關於通式(3)所表示之化合物，作為例子，可以舉出以下者，但是並不限於下述結構。

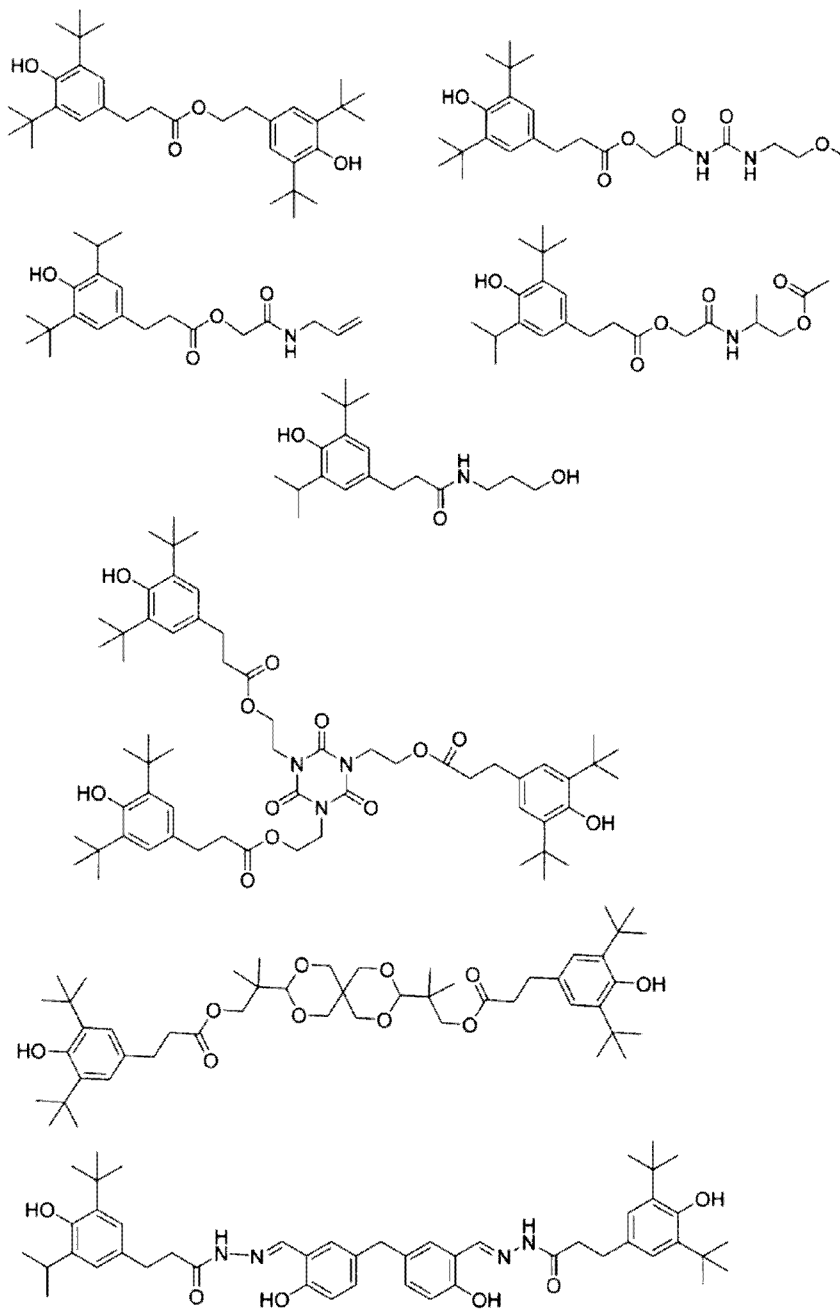
【0296】



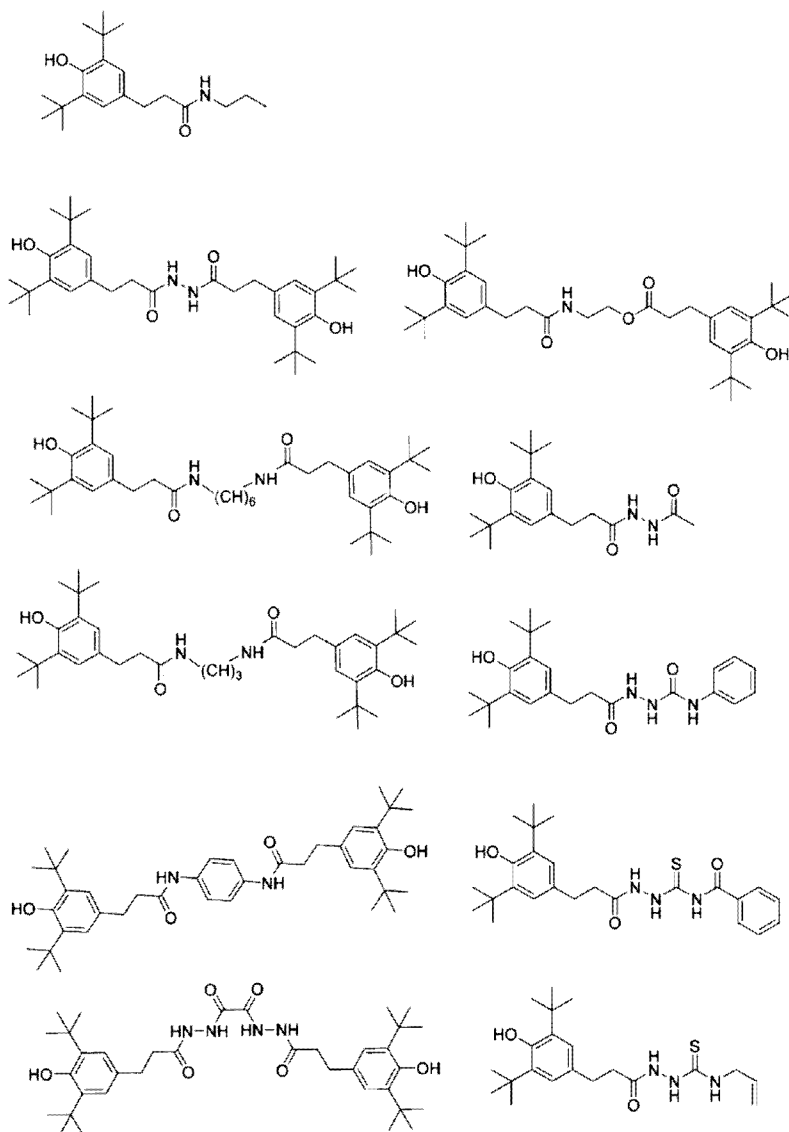
【0297】



【0298】



【0299】



【0300】 抗氧化劑的添加量相對於樹脂為 0.1~10 質量份為較佳，0.5~5 質量份為更佳。藉由將添加量設為 0.1 質量份以上，即使在高溫高濕環境下，亦容易得到提高伸長特性或對金屬材料之密接性的效果，並且藉由將添加量設為 10 質量份以下，例如藉由與光敏劑的相互作用來提高樹脂組成物的靈敏度。抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，該等合計量在上述範圍內為較佳。

【0301】 [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

抗凝劑，可以舉出聚丙烯酸鈉等。

【0302】 在本發明中，抗凝劑可以單獨使用 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劑，亦可以不包含抗凝劑，但是在包含之情況下，抗凝劑的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 0.01 質量%以上且 10 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 5 質量%以下為更佳。

【0303】 〔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。

【0304】 在本發明中，酚系化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含酚系化合物，亦可以不包含酚系化合物，但是在包含之情況下，酚系化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0305】 〔其他高分子化合物〕

作為其他高分子化合物，可以舉出矽氧烷樹脂、將（甲基）丙烯酸進行共聚而得到之（甲基）丙烯酸聚合物、酚醛清漆樹脂、甲酚樹脂、聚羥基苯乙烯樹脂及該等共聚物等。其他高分子化合物可以為導入有羥甲基、烷氧基甲基、環氧基等交聯基之改質體。

【0306】 在本發明中，其他高分子化合物可以單獨使用 1 種，亦可以組合使用 2 種以上。

本發明的組成物可以包含其他高分子化合物，亦可以不包含其他高分子化合物，但是在包含之情況下，其他高分子化合物的含量相對於本發明的組成物的總固體成分質量為 0.01 質量%以上且 30 質量%以下為較佳，0.02 質量%以上且 20 質量%以下為更佳。

【0307】 <樹脂組成物的特性>

關於本發明的樹脂組成物的黏度，能夠藉由樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗佈膜厚的觀點考慮， $1,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 為較佳， $2,000\text{mm}^2/\text{s} \sim 10,000\text{mm}^2/\text{s}$ 為更佳， $2,500\text{mm}^2/\text{s} \sim 8,000\text{mm}^2/\text{s}$ 為進一步較佳。只要在上述範圍內，則容易得到均勻性高的塗佈膜。在為 $1,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下時，例如難以以作為再配線用絕緣膜所需要之膜厚進行塗佈，在為 $12,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上時，塗佈表面形態有可能變差。

【0308】 <關於樹脂組成物的含有物質的限制>

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

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

【0309】 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，但是作為有機化合物與金屬的錯合物而包含之金屬除外。在包含複數個金屬之情況下，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0310】 又，作為減少意外包含於本發明的樹脂組成物中之金屬雜質之方法，可以舉出如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明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；將聚四氟乙烯等內襯於裝置內以在盡可能抑制污染之條件下進行蒸餾。

【0311】 若考慮本發明的樹脂組成物作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點考慮，鹵素原子的含量小於 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內為較佳。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可以較佳地舉出離子交換處理等。

【0312】 作為本發明的樹脂組成物的收容容器，能夠使用先前公知的收容容器。又，作為收容容器，為了抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中，使用由 6 種 6 層樹脂構成容器內壁之多層瓶、將 6 種樹脂形成為 7 層結構之瓶亦較佳。作為該種容器，例如可以舉出日本特開 2015-123351 號公報中所記載的容器。

【0313】 <樹脂組成物的硬化物>

藉由將本發明的樹脂組成物進行硬化，能夠得到該樹脂組成物的硬化物。

本發明的硬化物為將本發明的樹脂組成物硬化而成之硬化物。

樹脂組成物的硬化藉由加熱進行為較佳，加熱溫度在 120°C ~ 400°C 的範圍內為更佳，在 140°C ~ 380°C 的範圍內為進一步較佳，在 170°C ~ 350°C 的範圍內為特佳。樹脂組成物的硬化物的形態並沒有特別限定，能夠依據用途選擇薄膜狀、棒狀、球狀、顆粒狀等。在本發明中，該硬化物為薄膜狀為較佳。又，藉由樹脂組成物的圖案加工，亦能夠依據在壁面上形成保護膜，形成用於導通的穴 (Beer hall)、調整阻抗或靜電容量或者內部應力、賦放熱功能等用途選擇該硬化物的形狀。該硬化物 (包括硬化物之膜) 的膜厚為 0.5 μ m 以上且 150 μ m 以下為較佳。

將本發明的樹脂組成物進行硬化時的收縮率為 50% 以下為較佳，45% 以下為更佳，40% 以下為進一步較佳。其中，收縮率是指樹脂組成物的硬化前後的體積變化的百分率，並且能夠藉由下述的式來進行計算。

收縮率[%]=100- (硬化後的體積÷硬化前的體積) ×100

【0314】 < 樹脂組成物的硬化物的特性 >

本發明的樹脂組成物的硬化物的醯亞胺化反應率為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為進一步較佳。在小於 70%時，硬化物的機械特性有可能差。

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

本發明的樹脂組成物的硬化物的玻璃轉移溫度 (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。

【0315】 < 樹脂組成物的製備 >

本發明的樹脂組成物能夠藉由混合上述各成分來製備。混合方法並沒有特別限定，能夠藉由先前公知的方法來進行。

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。

【0316】 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。可以舉出過濾器孔徑例如為 5 μ m 以下之態樣，1 μ m 以下為較佳，0.5 μ m 以下為更佳，0.1 μ m 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。過濾器的材質為聚乙烯之情況下，HDPE (高密度聚乙烯) 為更佳。過濾器可以使用藉由有機溶劑預先清洗者。在過濾器的過濾製程中，亦可以串聯或並聯連接複數種過濾器而使用。在使用複

數種過濾器之情況下，可以組合使用孔徑或材質不同之過濾器。作為連接態樣，例如可以舉出作為第 1 段串聯連接孔徑 $1\mu\text{m}$ 的 HDPE 過濾器且作為第 2 段串聯連接孔徑 $0.2\mu\text{m}$ 的 HDPE 過濾器之態樣。又，可以將各種材料過濾複數次。在過濾複數次之情況下，可以為循環過濾。又，亦可以在加壓之後進行過濾。進行加壓和過濾之情況下，可以舉出進行加壓之壓力例如為 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下之態樣， 0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為較佳， 0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為更佳， 0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為進一步較佳。

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

另外，亦可以實施使用過濾器進行過濾之後將填充於瓶之樹脂組成物置於減壓下進行脫氣之製程。

[實施例]

【0317】 以下，舉出實施例對本發明進行更具體的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理製程等只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當地進行變更。從而，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。除非另有說明，則“份”、“%”為質量基準。

【0318】 <合成例 1：聚合物 P-1 的合成>

將 4,4'-氧代二鄰苯二甲酸二酐 (ODPA) 155.1g 放入 2 升容量

的分離式燒瓶中，並添加了甲基丙烯酸 2-羥乙酯 (HEMA) 134.0g 及 γ -丁內酯 400ml。一邊在室溫下攪拌，一邊加入吡啶 79.1g，藉此得到了反應混合物。在基於反應之發熱結束之後，自然冷卻至室溫，進一步靜置了 16 小時。

接著，在冰冷卻下，一邊攪拌將二環己基碳二亞胺 (DCC) 206.3g 溶解於 γ -丁內酯 180ml 而成之溶液，一邊將其經由 40 分鐘添加到反應混合物中。隨後，一邊攪拌將 4,4'-二胺基二苯醚 (DADPE) 93.0g 懸浮於 γ -丁內酯 350ml 而成之懸浮液，一邊將其經 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 30ml，並攪拌了 1 小時。然後，加入了 γ -丁內酯 400ml。藉由過濾而去除在反應混合物中產生之沉澱物而得到了反應液。

將所得到之反應液加入 3 升的乙醇中，生成了由粗聚合物組成之沉澱物。濾取所生成之粗聚合物，將其溶解於四氫呋喃 1.5 升中而得到了粗聚合物溶液。將所得到之粗聚合物溶液滴加到 28 升的水中，使聚合物沉澱，濾取所得到之沉澱物之後進行真空乾燥，藉此得到了粉末狀的聚合物 P-1。

測定了該聚合物 P-1 的重量平均分子量 (Mw)，其結果為 20,000。

【0319】 <合成例 2：聚合物 P-2 的合成>

在合成例 1 中，使用 3,3',4,4'-氧代二鄰苯二甲酸二酐 147.1g 來代替 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐 155.1g，除此以外，藉由與合成例 1 中所記載之方法同樣地進行反應而得到了聚合物 P-2。

測定了該聚合物 P-2 的重量平均分子量 (Mw)，其結果為 22,000。

【0320】 <合成例 3：聚合物 P-3 的合成>

將 20.0g (64.5 毫莫耳) 的 4,4'-氧代二鄰苯二甲酸二酐 (將氧代二鄰苯二甲酸在 140°C 下乾燥了 12 小時)、18.6g (129 毫莫耳) 的甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、0.05g 的氫醌、10.7g 的吡啶及 140g 的二酐二甲醚 (二乙二醇二甲醚) 進行混合，並在 60°C 的溫度下攪拌 18 小時而製造出 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯的二酯。接著，將反應混合物冷卻到 -10°C，一邊將溫度保持在 -10±4°C 一邊經 10 分鐘加入 16.12g (135.5 毫莫耳) 的 SOCl₂。用 50mL 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋之後，將反應混合物在室溫下攪拌了 2 小時。接著，將在 100mL 的 N-甲基吡咯啉酮中溶解 11.08g (58.7 毫莫耳) 的 4,4'-二胺基二苯醚之溶液在 20~23°C 下經 20 分鐘滴加到反應混合物。接著，在室溫下將反應混合物攪拌了 1 夜。接著，添加到 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，添加到 4 升的水中再次攪拌 30 分鐘並且再次進行過濾。接著，在減壓狀態下，將所得到之聚醯亞胺前驅物在 45°C 下乾燥 3 天，從而得到了聚合物 P-3。

測定了該聚合物 P-3 的重量平均分子量 (Mw)，其結果為 18,000。

【0321】 <合成例 4：聚合物 P-4 的合成>

第 131 頁，共 143 頁(發明說明書)

109259pif

向具備攪拌機、溫度計、滴液漏斗、氮氣導入管之燒瓶內裝入 4,4'-二胺基二苯醚 100.12 份 (0.5 莫耳)，N-甲基-2-吡咯啉酮 736 份，在氮氣環境下，在室溫下進行攪拌並溶解之後，進行了冷卻。接著，裝入 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 128.9 份 (0.4 莫耳)、1,3-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷二酐 42.65 份(0.1 莫耳)及 N-甲基-2-吡咯啉酮 50.4 份，在氮氣環境下，在反應溫度 30°C 下，使其反應直至酸成分溶解，進而在反應溫度 55°C 下加熱 20 小時，得到了聚醯亞胺前驅物。接著，藉由滴液漏斗，在反應溫度 35°C，向所得到之聚醯亞胺前驅物中添加異氰酸甲基丙烯酸乙酯 38.79 份 (0.25 莫耳)，攪拌 10 小時，得到了聚合物 P-4。

【0322】 < 實施例及比較例 >

在各實施例中，分別混合下述表中所記載的成分，從而得到了各感光性樹脂組成物。又，在比較例中，混合下述表中所記載的成分，從而得到了比較用組成物。

具體而言，表中所記載的成分的含量設為表的“質量份”中所記載的量。又，在各組成物中，溶劑的含量設為組成物的固體成分濃度成為表中所記載的值。

將所得到之感光性樹脂組成物及比較用組成物通過過濾器孔徑為 0.8 μ m 的聚四氟乙烯製過濾器來進行了加壓過濾。

又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0323】 【表 1】

| | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |

| | | | | | | | | | |
|----------|------------|-------|---------|---------|---------|-------|--------|--------|--------|
| 感光性樹脂組成物 | 樹脂 | 種類 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| | | 質量份 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 100 | 100 |
| | | 種類 | P-2 | P-2 | P-2 | P-2 | P-2 | - | - |
| | | 質量份 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | - | - |
| | 自由基交聯劑 | 種類 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 |
| | | 質量份 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 光聚合起始劑 | 種類 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 |
| | | 質量份 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 鹼產生劑 | 種類 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 聚合抑制劑 | 種類 | B-2 | B-2 | B-2 | B-2 | B-2 | B-2 | B-2 |
| | | 質量份 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | 矽烷偶合劑 | 種類 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | | 種類 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 遷移抑制劑 | 種類 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 添加劑 | 種類 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 |
| | | 質量份 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 溶劑 | 種類 | NMP | NMP | NMP | NMP | NMP | NMP | NMP | |
| | 比率 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | |
| | 種類 | EL | EL | EL | EL | EL | EL | EL | |
| | 比率 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 固體成分濃度 | | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | |
| 顯影液 | 溶劑 | 種類 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | NMP | 環戊酮 |
| | | 質量份 | 90 | 98 | 99 | 98 | 90 | 90 | 50 |
| | | 種類 | - | - | - | - | - | - | PGME |
| | | 質量份 | - | - | - | - | - | - | 50 |
| | 鹼 | 種類 | 二異丙基乙基胺 | 二異丙基乙基胺 | 二異丙基乙基胺 | 三乙胺 | 二乙醇胺 | 環己基甲基胺 | 環己基甲基胺 |
| | | 質量份 | 10 質量份 | 2 質量份 | 1 質量份 | 2 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 |
| 供給方法 | | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | |
| 製程 | 膜厚 (μm) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| | PB 溫度 (°C) | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | 硬化溫度 (°C) | | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | |
| | 硬化時間 (min) | | 120 | 120 | 120 | 120 | 180 | 120 | |
| 沖洗液 | | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGME | 環戊酮 | |
| 評價 | 斷裂伸長率 | | 74 | 70 | 67 | 65 | 71 | 74 | 72 |
| | 積層可靠性 | | A | A | A | B | A | A | A |

【0324】 【表 2】

| | | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | |
|--------------------------------------|------------|-------|---------------------------|-------------|-------------|---------------|---------------|--------|--------|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| 感 光 性 樹 脂 組 成 物 | 樹脂 | 種類 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | |
| | | 質量份 | 100 | 100 | 100 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | | 種類 | - | - | - | P-2 | P-2 | P-2 | P-2 |
| | | 質量份 | - | - | - | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 自由基 交聯劑 | 種類 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 |
| | | 質量份 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 光聚合 起始劑 | 種類 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 |
| | | 質量份 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 鹼 產生劑 | 種類 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 聚合抑制劑 | 種類 | B-2 | B-2 | B-2 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 |
| | | 質量份 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | 矽烷偶合劑 | 種類 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | | 種類 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 遷移 抑制劑 | 種類 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 添加劑 | 種類 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 |
| | | 質量份 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 溶劑 | 種類 | GBL | GBL | GBL | GBL | GBL | NMP | NMP | |
| | 比率 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 80 | 80 | |
| | 種類 | DMSO | DMSO | DMSO | DMSO | DMSO | EL | EL | |
| | 比率 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 20 | 20 | |
| 固體成分濃度 | | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | |
| 顯 影 液 | 溶劑 | 種類 | N-乙基 吡咯啉酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環己酮 | 環己酮 | PGMEA | 二甲基亞砷 |
| | | 質量份 | 90 | 99.5 | 95 | 90 | 90 | 50 | 90 |
| | | 種類 | - | - | - | - | - | PGME | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | - | 40 | - |
| | 鹼 | 種類 | 乙醇胺 | 二異丙基 乙基胺 | 二異丙基 乙基胺 | N,N-二甲基 苯胺 | N,N-二甲基 苯胺 | TMAHq | 苯胺 |
| | | 質量份 | 10 質量份 | 0.5 質量份 | 5 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 |
| 供給方法 | | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | |
| 製 程 | 膜厚 (μm) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| | PB 溫度 (°C) | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | 硬化溫度 (°C) | | 180 | 180 | 180 | 180 | 200 | 180 | |
| | 硬化時間 (min) | | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| 沖洗液 | | PGMEA | PGMEA/ 二異丙基胺 (98/2) | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | |
| 評 價 | 斷裂伸長率 | | 62 | 70 | 75 | 68 | 68 | 70 | 65 |
| | 積層可靠性 | | B | A | A | B | A | B | B |

【0325】 【表 3】

| | | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | |
|------------|--------|------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | |
| 感光性樹脂組成物 | 樹脂 | 種類 | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 | P-3 | P-3 | P-1 |
| | | 質量份 | 50 | 50 | 50 | 50 | 80 | 85 | 50 |
| | | 種類 | P-2 | P-2 | P-2 | P-2 | - | - | P-2 |
| | | 質量份 | 50 | 50 | 50 | 50 | - | - | 50 |
| | 自由基交聯劑 | 種類 | M-1 | M-1 | M-1 | M-1 | M-2 | M-2 | M-1 |
| | | 質量份 | 8 | 8 | 8 | 8 | 10 | 7 | 8 |
| | 光聚合起始劑 | 種類 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-2 |
| | | 質量份 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 |
| | 鹼產生劑 | 種類 | - | - | - | - | A-1 | - | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | 2 | - | - |
| | 聚合抑制劑 | 種類 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-2 |
| | | 質量份 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.2 | 0.2 | 0.05 |
| | 矽烷偶合劑 | 種類 | C-2 | C-2 | C-2 | C-2 | C-1 | C-1 | C-2 |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.5 | 1.5 | 0.5 |
| | | 種類 | C-3 | C-3 | C-3 | C-3 | - | - | C-3 |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | - | - | 0.5 |
| | 遷移抑制劑 | 種類 | - | - | - | - | D-1 | D-1 | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | 0.2 | 0.2 | - |
| | 添加劑 | 種類 | J-1 | J-1 | J-1 | J-1 | - | - | J-1 |
| | | 質量份 | 4 | 4 | 4 | 4 | - | - | 4 |
| 溶劑 | 種類 | NMP | NMP | NMP | NMP | GBL | GBL | NMP | |
| | 比率 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | |
| | 種類 | EL | EL | EL | EL | DMSO | DMSO | EL | |
| | 比率 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 固體成分濃度 | | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | |
| 顯影液 | 溶劑 | 種類 | 環戊酮 | PGME | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 |
| | | 質量份 | 100 | 50 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| | | 種類 | - | 甲醇 | - | - | - | - | - |
| | | 質量份 | - | 25 | - | - | - | - | - |
| | 鹼 | 種類 | A-1 | 氨 7 質量份 | 二異丙基 乙基胺 | 二異丙基 乙基胺 | 二異丙基 乙基胺 | 二異丙基 乙基胺 | 二異丙基 乙基胺 |
| | | 質量份 | 1 質量份 | 水 18 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 | 10 質量份 |
| | 供給方法 | | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 |
| | 製程 | 膜厚 (μm) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | | PB 溫度 (°C) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 硬化溫度 (°C) | 180 | 180 | 240 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| 硬化時間 (min) | | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| 沖洗液 | | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | |
| 評價 | 斷裂伸長率 | 65 | 67 | 73 | 68 | 75 | 65 | 73 | |
| | 積層可靠性 | B | B | A | A | A | B | A | |

【0326】 【表 4】

| | | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 實施例 | 比較例 | 比較例 | |
|----------|------------|--------|---------|---------|----------------|--------------|---------|-------|-----|
| | | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 1 | 2 | |
| 感光性樹脂組成物 | 樹脂 | 種類 | P-1 | P-1 | P-3 | P-3 | P-1 | P-1 | P-4 |
| | | 質量份 | 50 | 50 | 80 | 80 | 50 | 50 | 90 |
| | | 種類 | P-2 | P-2 | - | - | P-2 | P-2 | - |
| | | 質量份 | 50 | 50 | - | - | 50 | 50 | - |
| | 自由基交聯劑 | 種類 | M-2 | M-1 | M-2 | M-2 | M-1 | M-1 | M-2 |
| | | 質量份 | 8 | 8 | 10 | 10 | 8 | 8 | 10 |
| | 光聚合起始劑 | 種類 | I-1 | I-1 | I-1 | I-1 | I-3 | I-1 | I-2 |
| | | 質量份 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 | 2 | 0.3 |
| | 鹼產生劑 | 種類 | - | - | A-1 | A-1 | - | - | - |
| | | 質量份 | - | - | 2 | 2 | - | - | - |
| | 聚合抑制劑 | 種類 | B-2 | B-2 | B-1 | B-1 | B-2 | B-2 | - |
| | | 質量份 | 0.05 | 0.05 | 0.2 | 0.2 | 0.05 | 0.05 | - |
| | 矽烷偶合劑 | 種類 | C-2 | C-2 | C-1 | C-1 | C-2 | C-2 | - |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | 1.5 | 1.5 | 0.5 | 0.5 | - |
| | | 種類 | C-3 | C-3 | - | - | C-3 | C-3 | - |
| | | 質量份 | 0.5 | 0.5 | - | - | 0.5 | 0.5 | - |
| | 遷移抑制劑 | 種類 | - | - | D-1 | D-1 | - | - | - |
| | | 質量份 | - | - | 0.2 | 0.2 | - | - | - |
| | 添加劑 | 種類 | J-1 | J-1 | - | - | J-1 | J-1 | J-2 |
| | | 質量份 | 4 | 4 | - | - | 4 | 4 | 3 |
| 溶劑 | 種類 | NMP | GBL | GBL | GBL | NMP | NMP | GBL | |
| | 比率 | 80 | 75 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | |
| | 種類 | EL | DMSO | DMSO | DMSO | EL | EL | DMSO | |
| | 比率 | 20 | 25 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| 固體成分濃度 | | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | 42 | |
| 顯影液 | 溶劑 | 種類 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 | 環戊酮 |
| | | 質量份 | 90 | 90 | 98 | 96 | 90 | 100 | 90 |
| | | 種類 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | 質量份 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 鹼 | 種類 | 二異丙基乙基胺 | 二異丙基乙基胺 | N,N,N,N-四甲基乙二胺 | 二甲基環己基胺/二乙醇胺 | 二異丙基乙基胺 | - | - |
| 質量份 | | 10 質量份 | 10 質量份 | 2 質量份 | 2/2 質量份 | 10 質量份 | - | - | |
| 供給方法 | | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | 噴霧 | |
| 製程 | 膜厚 (μm) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| | PB 溫度 (°C) | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| | 硬化溫度 (°C) | | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | |
| | 硬化時間 (min) | | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| 沖洗液 | | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | PGMEA | |
| 評價 | 斷裂伸長率 | | 74 | 74 | 75 | 75 | 75 | 40 | 38 |
| | 積層可靠性 | | A | A | B | A | A | D | D |

【0327】 表中所記載之各成分的詳細內容如下。

【0328】 〔樹脂〕

•P-1~P-4：如上述合成之 P-1~P-4

【0329】〔自由基交聯劑〕

- J-1：四乙二醇二甲基丙烯酸酯
- M-2：四乙二醇二丙烯酸酯

【0330】〔光聚合起始劑〕

- I-1：Irgacure OXE-01（BASF 公司製造）
- I-2：3,5-雙（4-二乙胺基苯亞甲基）-1-甲基-4-氮雜環己酮
- I-3：Irgacure 784（BASF 公司製造）

【0331】〔鹼產生劑〕

- A-1：WPBG-140（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 製造）

【0332】〔聚合抑制劑〕

- B-1：4-甲氧基苯酚
- B-2：2-亞硝基-1-萘酚

【0333】〔矽烷偶合劑〕

- C-1：KBM-503（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）
- C-2：N-[3-（三乙氧基甲矽烷基）丙基]鄰苯二甲醯胺酸
- C-3：二苯甲酮-3,3'-雙（N-（3-三乙氧基矽基）丙基醯胺基）-4,4'-二羧酸

【0334】〔遷移抑制劑〕

- D-1：四唑

【0335】〔添加劑〕

- J-1：N-苯基二乙醇胺

•J-2：N-（4-氯苯基）甘胺酸

【0336】〔溶劑〕

•NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

•EL：乳酸乙酯

•GBL： γ -丁內酯

•DMSO：二甲基亞砜

表中，“比率”一欄的記載表示相對於溶劑的總質量之各溶劑的含量（質量%）。

【0337】（評價）

<斷裂伸長率的評價>

在各實施例及比較例中，藉由旋塗法分別將各感光性樹脂組成物或各比較用組成物塗佈於矽晶圓上。在 100℃ 下將塗佈有感光性樹脂組成物層之矽晶圓在加熱板上乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上形成了 20 μ m 的厚度均勻的感光性樹脂組成物層。

使用步進機（Nikon NSR 2005 i9C），以曝光波長 365nm、500mJ/cm² 的曝光能量、使用光罩，將矽晶圓上的感光性樹脂組成物層曝光成圖案狀（10mm×50mm）。

曝光後，將以表中所記載的質量份混合表的“顯影液”的欄中所記載的“溶劑”及“鹼”而製備之顯影液，藉由表的“供給方法”的欄中所記載的供給方法，供給給上述曝光後的感光性樹脂組成物層，利用表中所記載的沖洗液進行了處理。

在記載為噴霧之例中，利用噴霧噴嘴，以 100ml/min 供給顯影

液 1 分鐘。

在記載為覆液式之例中，利用直式噴嘴供給顯影液 100ml，並反覆實施了 2 次覆液式顯影。

將上述處理後、經曝光之感光性樹脂組成物（樹脂層），在氮氣環境下，以 10°C/分鐘的升溫速度進行升溫，達到表的“硬化溫度（°C）”的欄中所記載的溫度之後，將上述溫度維持了表的“硬化時間（min）”的欄中所記載的時間。將硬化後的樹脂層浸漬於 4.9 質量%氫氟酸溶液中，並從矽晶圓剝離樹脂層，達到了樹脂層（硬化膜）。

如下求出上述中所得之樹脂層（硬化膜）的斷裂伸長率。

首先，關於上述中所剝離之樹脂層（硬化膜），利用拉伸試驗機（TENSILON）、以十字頭速度 300mm/分、在薄膜的長邊方向（長度）、寬度方向、在 25°C、65%相對濕度（RH）的環境下依照 JIS-K6251：2017，測定了斷裂伸長率。各進行了 5 次長邊方向、寬度方向各自的斷裂伸長率的測定。將長邊方向與寬度方向的斷裂伸長率的計 10 次的測定結果的算術平均值設為斷裂伸長率的指標值。上述指標值（%）記載於表中的“斷裂伸長率”的欄中。斷裂伸長率的數值高為較佳，將 55%以上設為合格。

又，“顯影液”或“沖洗液”的欄中所記載的縮寫的詳細內容如下所述。

•NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

- PGME：丙二醇單甲醚

- TMAH_{aq}：氫氧化四甲基銨的 25 質量%水溶液

【0338】 <剝離缺陷評價（層間密接性）>

在各實施例及比較例中，分別藉由旋塗法在矽晶圓上塗佈了各感光性樹脂組成物或比較用組成物。將塗佈了感光性樹脂組成物層之矽晶圓在加熱板上，以 100℃ 乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上形成了表的“膜厚（ μm ）”的欄中所記載的厚度均勻之感光性樹脂組成物層。接著，關於矽晶圓上的感光性樹脂組成物層，利用步進機（Nikon NSR 2005 i9C）、以曝光波長 365nm、以 500mJ/cm² 的曝光能量進行曝光，將所曝光之感光性樹脂組成物層（樹脂層）用各顯影液噴霧顯影 60 秒鐘，並實施沖洗，從而形成了直徑 10 μm 的孔。接著，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度進行升溫，達到表的“硬化溫度（℃）”中所記載的溫度之後，加熱了表的“硬化時間（min）”中所記載的時間。在冷卻至室溫之後，在樹脂層的表面，再次使用與上述感光性樹脂組成物或比較用組成物相同的組成物，並以與上述相同的方式，再次實施從感光性樹脂組成物的塗佈到加熱 3 小時所圖案化之膜為止的步驟，從而形成了具有 2 層樹脂層之積層體（1）。

〔積層體（2）的製造〕

在上述中所得之積層體（1）的表面，使用與積層體（1）的製造中所使用之感光性樹脂組成物或比較用組成物相同的組成物，再次實施與積層體（1）的製造相同的步驟，藉此製作了具有 4 層

樹脂層之積層體（2）。

〔積層體（3）的製造〕

在各實施例及比較例中，分別藉由旋塗法在矽晶圓上塗佈了各感光性樹脂組成物或比較用組成物。將塗佈了感光性樹脂組成物層之矽晶圓在加熱板上，以 100°C 乾燥 5 分鐘，在矽晶圓上形成了表的“膜厚（ μm ）”的欄中所記載的厚度均勻之感光性樹脂組成物層。關於矽晶圓上的感光性樹脂組成物層，利用步進機（Nikon NSR 2005 i9C）、以 500mJ/cm² 的曝光能量進行曝光，將所曝光之感光性樹脂組成物層（樹脂層）用各顯影液顯影 60 秒鐘，從而形成了直徑 10 μm 的孔。接著，在氮氣環境下，以 10°C/分鐘的升溫速度進行升溫，達到表的“硬化溫度（°C）”中所記載的溫度之後，加熱了表的“硬化時間（min）”中所記載的時間。冷卻至室溫之後，以覆蓋上述孔部分的方式，在感光性樹脂組成物層的表面的一部分，利用沉積法形成了厚度 2 μm 的銅薄層（金屬層）。進而，在金屬層及感光性樹脂組成物層的表面，再次使用相同的感光性樹脂組成物或比較用組成物，並以與上述相同的方式，再次實施從感光性樹脂組成物的塗佈到加熱 3 小時所圖案化子膜為止的步驟，從而製作了由樹脂層/金屬層/樹脂層構成之積層體（3）。

〔積層體（4）的製造〕

在上述積層體（3）的表面，進一步藉由與積層體（3）相同的方法，交替地製作銅薄層（金屬層）與樹脂層，製作了由樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層/金屬層/樹脂層構成之積層體（4）。

【0339】〔剝離缺陷評價（加熱處理後）〕

將上述中所得之各積層體，在空氣中，以 180℃ 加熱了 500 小時。然後，對各積層體的樹脂層面，分別切出了在垂直方向寬度成為 5mm，且樹脂層與樹脂層接觸之部分、金屬層與樹脂層接觸之部分。觀察所切出之截面，並利用光學顯微鏡確認了 1 個切片中之、樹脂層/樹脂層之間及金屬層/樹脂層之間有無剝離。關於剝離的產生，與樹脂層/樹脂層之間、金屬層/樹脂層之間的任一個無關，確認其整體的個數。按照下述評價標準進行評價，評價結果記載於表的“積層可靠性”的欄中。剝離的產生越少，表示越具有優異之密接性，成為較佳之結果。

-評價結果-

A：沒有產生剝離

B：剝離產生 1~2 個

C：剝離產生 3~5 個

D：剝離產生 6 個以上

【0340】 比較例 1 或比較例 2 之硬化物的製造方法使用不包含鹼之顯影液。在該種例中，可知所得之硬化膜的斷裂伸長率差。

【0341】 <實施例 101>

藉由旋塗法，將在實施例 1 中所使用之感光性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℃ 下乾燥 4 分鐘而形成膜厚 20μm 的感光性樹脂組成物層之後，利用步進機（Nikon Co.,Ltd.製造，NSR1505 i6）進行了曝光。

關於曝光，經由遮罩（圖案為 1:1 線與空間、線寬為 $10\mu\text{m}$ 的二元遮罩）在波長 365nm 下進行。曝光後，在 100°C 下加熱了 4 分鐘。上述加熱後，用在實施例 1 中所使用之顯影液進行顯影，並用在實施例 1 中所使用之沖洗液進行沖洗，從而得到了層的圖案。

接著，在氮氣環境下，以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度進行升溫，在達到 180°C 之後，維持 120 分鐘以將層進行硬化，從而形成了再配線層用層間絕緣膜。該再配線層用層間絕緣膜的絕緣性優異。

又，使用該等再配線層用層間絕緣膜製造出電子元件，其結果，確認到正常動作。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種硬化物的製造方法，包括：

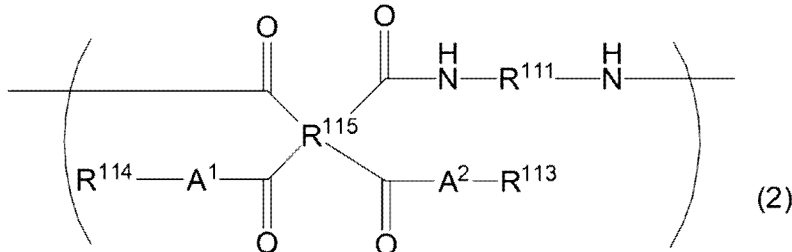
膜形成製程，將感光性樹脂組成物施用於基材上而形成膜，所述感光性樹脂組成物包含：具有下述式(2)所表示之重複單元的聚醯亞胺前驅物，以及光聚合起始劑；

曝光製程，選擇性地曝光所述膜；

顯影製程，藉由包含選自由鹼及鹼產生劑所組成之群組中的至少 1 種化合物之顯影液，對曝光後的所述膜進行顯影而形成圖案；以及

加熱製程，對藉由顯影得到之所述圖案進行加熱，

其中，水的含量相對於所述顯影液的總質量為 50 質量%以下，



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

【請求項 2】 如請求項 1 所述之硬化物的製造方法，其中

所述顯影液包含有機鹼作為所述鹼。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 所述之硬化物的製造方法，其中

所述加熱製程為如下製程：藉由加熱，並藉由選自由所述鹼及從所述鹼產生劑產生之鹼所組成之群組中的至少 1 種化合物的作

用，在所述圖案內促進所述聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化。

【請求項 4】 如請求項 1 或 2 所述之硬化物的製造方法，其中，所述加熱製程中之加熱的溫度為 120~230°C。

【請求項 5】 如請求項 1 或 2 所述之硬化物的製造方法，其中，所述顯影製程為如下製程：藉由噴霧對曝光後的所述膜供給或連續供給所述顯影液。

【請求項 6】 如請求項 1 或 2 所述之硬化物的製造方法，其中所述顯影製程中之顯影為負型顯影。

【請求項 7】 一種積層體的製造方法，其重覆數次請求項 1~6 中任一項所述之硬化物的製造方法。

【請求項 8】 如請求項 7 所述之積層體的製造方法，其在前述進行複數次硬化物的製造方法期間，還包括在硬化物上形成金屬層之金屬層形成製程。

【請求項 9】 一種電子元件的製造方法，包括請求項 1~6 中任一項所述之硬化物的製造方法，或者請求項 7 或 8 所述之積層體的製造方法。