



(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 201736438 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：105140966

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*C08G73/10 (2006.01)**C08G73/22 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)**H01L21/312 (2006.01)**H05K3/46 (2006.01)*

(30)優先權：2015/12/17 日本

2015-246498

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：川端健志 KAWABATA, TAKESHI (JP)；岩井悠 IWAI, YU (JP)；渋谷明規 SHIBUYA, AKINORI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 141 頁

(54)名稱

含雜環的聚合物前驅體的製造方法及含雜環的聚合物前驅體以及其應用

(57)摘要

本發明提供一種環化速度快的含雜環的聚合物前驅體的製造方法以及含雜環的聚合物前驅體、組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。一種含雜環的聚合物前驅體的製造方法，所述含雜環的聚合物前驅體使用二羧酸或二羧酸衍生物以及二胺作為原料，所述含雜環的聚合物前驅體的製造方法包括：在使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，且包括：以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整。



201736438

申請日: 105/12/12

IPC分類:

【發明摘要】

【中文發明名稱】含雜環的聚合物前驅體的製造方法及含雜環的
聚合物前驅體以及其應用

G08G 73/10 (2006.01)

G08G 73/22 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

H05K 3/46 (2006.01)

【中文】

本發明提供一種環化速度快的含雜環的聚合物前驅體的製造方法以及含雜環的聚合物前驅體、組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。一種含雜環的聚合物前驅體的製造方法，所述含雜環的聚合物前驅體使用二羧酸或二羧酸衍生物以及二胺作為原料，所述含雜環的聚合物前驅體的製造方法包括：在使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，且包括：以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】含雜環的聚合物前驅體的製造方法及含雜環的聚合物前驅體以及其應用

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種含雜環的聚合物前驅體的製造方法、含雜環的聚合物前驅體、包含所述含雜環的聚合物前驅體的組成物、使所述組成物硬化而成的硬化膜、硬化膜的製造方法以及半導體元件。

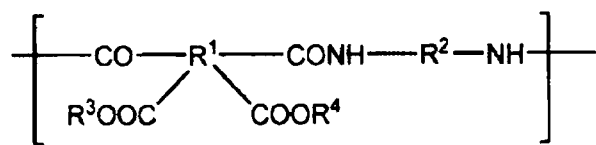
【先前技術】

【0002】 進行聚醯亞胺樹脂等的環化來進行硬化的熱硬化性樹脂因耐熱性及絕緣性優異，故用於半導體元件的絕緣層等。

另外，聚醯亞胺樹脂因對於溶媒的溶解性低，故以環化反應前的前驅體（聚醯亞胺前驅體）的狀態使用，於應用於基板等後，進行加熱以對聚醯亞胺前驅體進行環化而形成硬化膜。

【0003】 例如，於專利文獻 1 中記載了一種樹脂組成物，其包含（a）具有由下述通式（1）所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅體、及（b）由下述通式（22）所表示的金屬錯合物化合物。

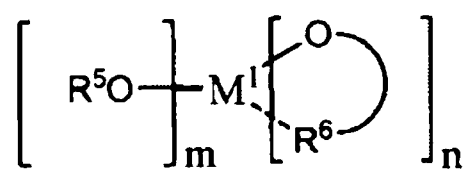
[化 1]



（式中， R^1 為四價的有機基。 R^2 為二價的有機基。 R^3 及 R^4

分別獨立地為氫原子、碳數 1~20 的烷基、碳數 3~20 的環烷基或具有碳碳不飽和雙鍵的一價的有機基)

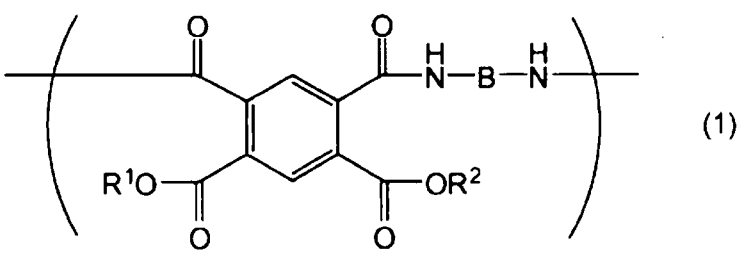
[化 2]



(式中，M¹ 為選自鈦及鋯的金屬原子。m 為 0~4 的整數，n 為 0~4 的整數，m 與 n 的和為 4。R⁵ 分別獨立地為碳數 1~18 的烷基。R⁶ 分別獨立地為一價的有機基，所述一價的有機基具有一個以上的選自羥基、羰基及胺基中的可與 M¹ 配位鍵結的基)

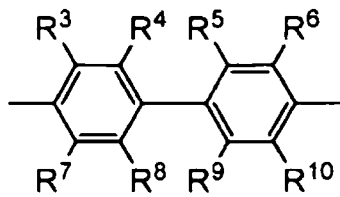
【0004】 另外，於專利文獻 2 中記載了一種樹脂組成物，其含有具有由下述通式 (1) 所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅體以及 2,4,6-三甲基吡啶鎢對甲苯磺酸鹽。

[化 3]



(通式 (1) 中，B 為由下述所表示的二價的有機基。R¹ 及 R² 分別獨立地為氫原子或一價的有機基)

[化 4]



(式中， $R^3 \sim R^{10}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子、三氟甲基或甲基。其中， $R^3 \sim R^{10}$ 中的至少一者為氟原子、三氟甲基或甲基)

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-122279 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2015-108053 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

然而，對所述專利文獻 1、專利文獻 2 進行研究後得知，所獲得的聚醯亞胺前驅體的環化速度慢。

本發明的目的在於解決所述課題，且目的在於提供一種環化速度快的含雜環的聚合物前驅體的製造方法、以及含雜環的聚合物前驅體、組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

[解決課題之手段]

【0007】 基於所述課題，本發明者進行了研究，結果發現，於含雜環的聚合物前驅體的製造中，可藉由在使用鹵化劑對二羧酸或

二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應的步驟中，以鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整來解決所述課題。

具體而言，藉由下述〈1〉、較佳為藉由〈2〉～〈17〉解決了所述課題。

〈1〉一種含雜環的聚合物前驅體的製造方法，所述含雜環的聚合物前驅體使用二羧酸或二羧酸衍生物以及二胺作為原料，

所述含雜環的聚合物前驅體的製造方法包括：在使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，且

包括：以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整。

〈2〉如〈1〉所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體中，中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0mgKOH/g 以下。

〈3〉如〈1〉或〈2〉所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其包括：對所述鹵化劑發生反應前的反應系統的水分量進行測定，並根據水分量來調整鹵化劑的添加量。

〈4〉如〈1〉或〈2〉所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其包括：於添加鹵化劑之前添加水。

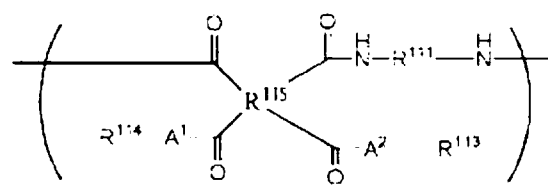
〈5〉如〈1〉至〈4〉中任一項所述的含雜環的聚合物前驅

體的製造方法，其中所述鹵化劑的莫耳量為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.00 倍～2.10 倍。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體包含由下述式 (2) 所表示的重複單元或由式 (3) 所表示的重複單元；

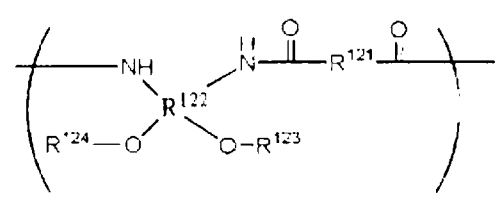
式 (2)

[化 5]



式 (3)

[化 6]



式 (2) 中，A¹ 及 A² 分別獨立地表示氧原子或 NH，
R¹¹¹ 表示二價的有機基，R¹¹⁵ 表示四價的有機基，R¹¹³ 及 R¹¹⁴ 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基；

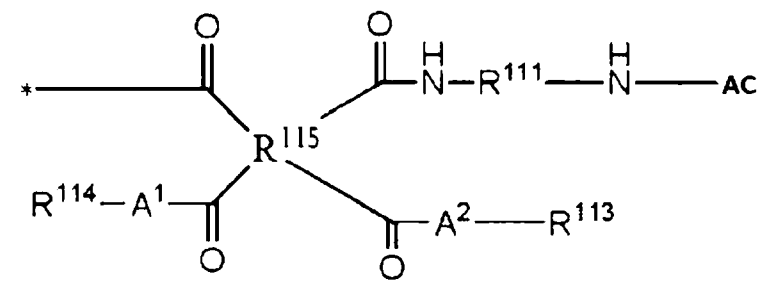
式 (3) 中，R¹²¹ 表示二價的有機基，R¹²² 表示四價的有機基，

R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

< 7 > 如 < 1 > 至 < 6 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體中所含的、由下述式 (2-2) 所表示的末端基及由式 (3-2) 所表示的末端基的合計數為所有重複單元的合計數的 2.5% 以下；

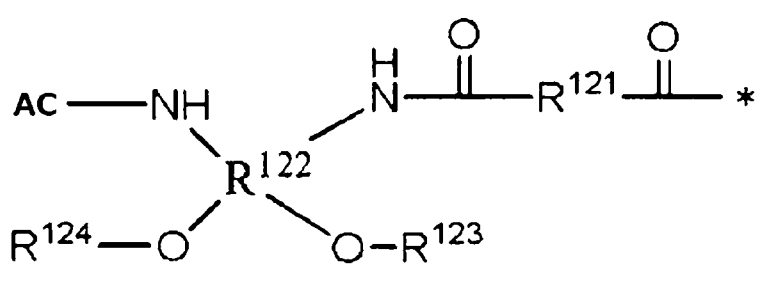
式 (2-2)

[化 7]



式 (3-2)

[化 8]



式 (2-2) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH ， R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114}

分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC 表示中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基，*表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

式（3-2）中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC 表示中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基，*表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

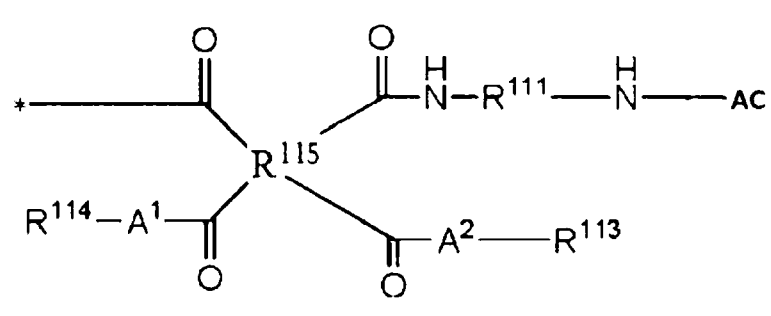
< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體的重量平均分子量為 20,000～30,000。

< 9 > 一種含雜環的聚合物前驅體，其選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中，其中，中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0 mgKOH/g 以下。

< 10 > 如 < 9 > 所述的含雜環的聚合物前驅體，其中所述含雜環的聚合物前驅體中所含的、由下述式（2-2）所表示的末端基及由式（3-2）所表示的末端基的合計數為所有重複單元的合計數的 2.5%以下；

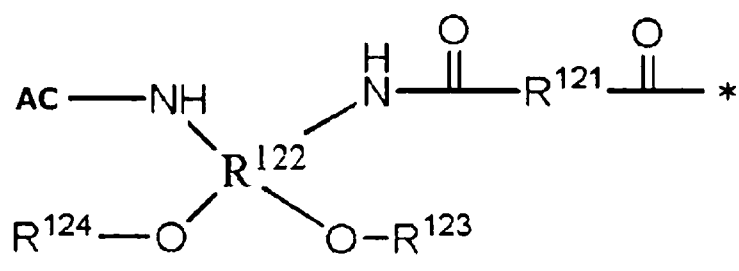
式（2-2）

[化 9]



式 (3-2)

[化 10]



式 (2-2) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH ，

R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， AC 表示中和點的 pH 處於 $5.0\sim 9.0$ 的範圍內的酸基， * 表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

式 (3-2) 中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， AC 表示中和點的 pH 處於 $5.0\sim 9.0$ 的範圍內的酸基， * 表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

< 11 > 如 < 9 > 或 < 10 > 所述的含雜環的聚合物前驅體，其中

所述含雜環的聚合物前驅體的重量平均分子量為 20,000～30,000。

< 12 > 一種組成物，其包含如 < 9 > 至 < 11 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體。

< 13 > 如 < 12 > 所述的組成物，其更包含光聚合起始劑。

< 14 > 一種硬化膜，其是使如 < 12 > 或 < 13 > 所述的組成物硬化而成。

< 15 > 如 < 14 > 所述的硬化膜，其為再配線層用層間絕緣膜。

< 16 > 一種硬化膜的製造方法，其包括：將如 < 12 > 或 < 13 > 所述的組成物應用於基板上的步驟、及將應用於基板上的組成物硬化的步驟。

< 17 > 一種半導體元件，其包括如 < 14 > 或 < 15 > 所述的硬化膜。

[發明的效果]

【0008】 藉由本發明，能夠提供一種環化速度快的含雜環的聚合物前驅體的製造方法、以及含雜環的聚合物前驅體、組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1 是表示半導體元件的一實施形態的構成的概略圖。

【實施方式】

【0010】 以下所記載的本發明中的構成要素的說明有時基於本發明的具有代表性的實施方式來進行，但本發明並不限定於此種

實施方式。

於本說明書中的基（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述包含不具有取代基的基（原子團），並且亦包含具有取代基的基（原子團）。例如，所謂「烷基」，不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

於本說明書中，「光化射線」是指例如水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（極紫外（**Extreme Ultraviolet**，**EUV**）光）、X 射線、電子束等。另外，於本發明中，光是指光化射線或放射線。只要事先無特別說明，則本說明書中的「曝光」不僅包含藉由水銀燈、以準分子雷射為代表的遠紫外線、X 射線、EUV 光等進行的曝光，藉由電子束、離子束等粒子束進行的描繪亦包含於曝光中。

於本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

於本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」的兩者、或任一者，「(甲基)烯丙基」表示「烯丙基」及「甲基烯丙基」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯酸」表示「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯醯基」表示「丙烯醯基」及「甲基丙烯醯基」的兩者、或任一者。

於本說明書中，「步驟」這一用語不僅是指獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確地加以區分的情形下，只要達成該步驟的

預期的作用，則亦包含於本用語中。

於本說明書中，固體成分濃度是指除溶媒以外的其他成分的質量相對於組成物的總質量的質量百分率。另外，只要無特別敘述，則固體成分濃度是指 25℃ 下的濃度。

於本說明書中，只要無特別敘述，則重量平均分子量（Mw）作為藉由凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值來定義。於本說明書中，重量平均分子量（Mw）例如可藉由使用 HLC-8220（東曹（Tosoh）（股份）製造），並將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（東曹（股份）製造）用作管柱來求出。只要無特別敘述，則將溶離液設為使用四氫呋喃（Tetrahydrofuran，THF）進行了測定者。另外，只要無特別敘述，則將檢測設為使用紫外線（UV（ultraviolet）線）的波長 254 nm 檢測器所進行者。

【0011】 本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法是使用二羧酸或二羧酸衍生物以及二胺作為原料的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其特徵在於包括：使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，且包括：以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整。藉由設為此種構成，可獲得環化速度快的含雜環的聚合物前驅體。進而，當藉由同一合成法分多次進行合成時，

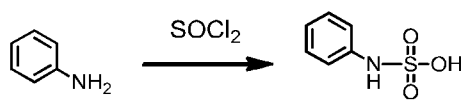
可獲得環化時間一定的含雜環的聚合物前驅體。

【0012】 其理由雖不確定，但可考慮為如下所述。

於本發明的製造方法中，在使用鹵化劑對原料二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，若相對於鹵化劑的量而反應液中的水的量較少，則未反應的鹵化劑變多。

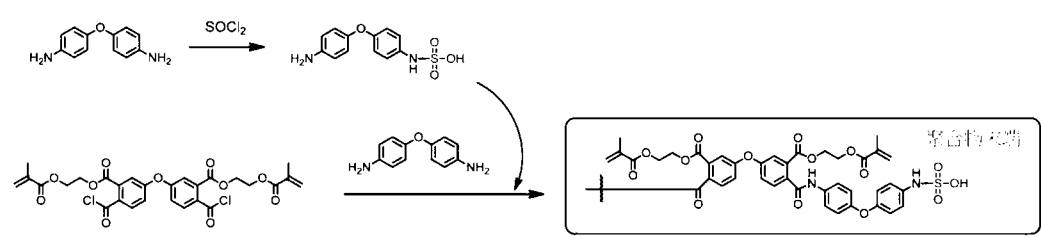
此處，如「德國化學學報（*Chemische Berichte*）（1910,vol.43,p.3297）」中所記載般，例如於胺的存在下，若存在 SOCl_2 ，則會發生以下反應。

[化 11]



【0013】 即，推測於含雜環的聚合物前驅體的製造中例如亦引起如下般的副反應。

[化 12]



【0014】 此處，醯亞胺化等環化反應是藉由加熱來進行，但於鹼

性條件下被促進，於酸性條件下被阻礙。即，推斷若如上所述般強酸的酸基（例如中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基）鍵結於聚合物末端，則容易受到阻礙，環化速度變慢。於本發明中，推斷藉由以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整，可抑制強酸於聚合物末端的鍵結。例如，於藉由本發明的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體中，可將中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價設為 4.0 mgKOH/g 以下。

另外，反應系統中的水分量容易被種種因素左右。即便藉由同一合成法分多次進行合成，有時亦會因製造次數的不同而於環化速度中產生偏差。然而，於本發明中，推斷藉由所述調整，即便分多次來製造含雜環的聚合物前驅體材料，無用的副反應亦難以進行，可獲得環化速度一定的含雜環的聚合物前驅體材料。

【0015】 以下，對本發明的含雜環的聚合物前驅體材料的製造方法進行詳細說明。

本發明的製造方法包括：使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化。鹵化劑所添加的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差（以下有時稱為「鹵化劑與水的莫耳量的差」）較佳為以成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量（以下有時稱為「原料二羧酸等的莫耳量」）的 2.10 倍以下的方式進行調整。鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫

耳量的上限值較佳為 2.05 以下，更佳為 2.00 以下，亦可設為 1.97 以下。鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量的下限值並無特別限定，但較佳為 1.90 以上，更佳為 1.95 以上。

鹵化劑發生反應前的反應系統是指於本發明的含雜環的聚合物前驅體的合成反應的系統中，使鹵化劑與二羧酸或二羧酸衍生物進行反應的階段之前的階段中的反應系統。

於本發明中，如後述的實施例所示，當在添加二羧酸衍生物（例如二羧酸二酐）作為原料並將其轉換為二羧酸後與二胺進行反應時，實質上 100 莫耳%的二羧酸衍生物被轉換為二羧酸。即，「作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量」亦可視為二羧酸衍生物的莫耳量。

【0016】 本發明中，以使鹵化劑與水的莫耳量的差成為原料二羧酸等的莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整的方法並無特別限定，可採用公知的方法。

作為所述調整方法的第一實施形態，可例示：對鹵化劑發生反應前的反應系統的水分量進行測定，並根據水分量來調整鹵化劑的添加量。此處，當分多次來製造含雜環的聚合物前驅體材料時，水分量的測定可在每次製造時進行，但當在工業上進行生產時等，亦可於反應槽的調整或外部環境的控制完備後適當省略水分量的測定。

作為所述調整方法的第二實施形態，可例示：於添加鹵化劑之前添加水。於本實施形態中，亦較佳為於添加水之前對鹵化劑

發生反應前的反應系統的水分量進行測定，並根據水分量來添加水。

關於水分量的測定方法，可藉由後述的實施例中所記載的方法來測定。當實施例中使用的設備等因停產等而難以獲取時，可使用其他具有同等性能的設備等。

【0017】 於本發明中，於所述調整後，使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化，然後與二胺進行反應。

於本發明中，添加至反應系統的鹵化劑的莫耳量較佳為原料二羧酸等的莫耳量的 2.00～2.10 倍。藉由設為此種範圍，可減少未反應的鹵化劑。於本發明中，鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量的下限值亦可為 2.02 以上。另外，鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量的上限值較佳為 2.09 以下，亦可設為 2.07 以下。

二羧酸或二羧酸衍生物與鹵化劑的反應溫度較佳為 -50°C ～ 10°C ，反應時間較佳為 30 分鐘～4 小時。

再者，於本發明中，二羧酸衍生物可直接與鹵化劑進行反應，但主旨為亦包括將二羧酸衍生物轉換為二羧酸或其他二羧酸衍生物之後再與鹵化劑進行反應的情況。

【0018】 於本發明中，在對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應。

於本發明中，添加至反應系統的、作為原料的二羧酸或二羧酸衍生物與二胺較佳為 1：1.8～1：2.2 的莫耳比，更佳為 1：1.9～1：2.1 的莫耳比。藉由設為此種範圍，可更有效的發揮本發明

的效果。

經鹵化的二羧酸或二羧酸衍生物與二胺的反應溫度較佳為 $-50^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ ，反應時間較佳為 30 分鐘～4 小時。

【0019】 < 鹵化劑 >

本發明中使用的鹵化劑只要為對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化者則並無特別限定，但較佳為氯化物，可例示 SOCl_2 、乙二醯氯、磷醯氯、硫醯氯、三氯化磷及五氯化磷，更佳為 SOCl_2 。

鹵化劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

【0020】 < 二羧酸或二羧酸衍生物 >

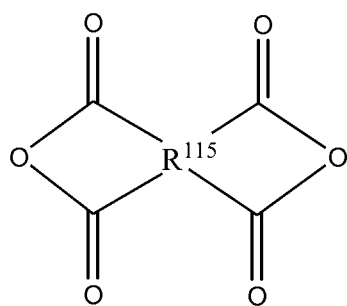
於本發明中，作為含雜環的聚合物前驅體的原料而使用二羧酸或二羧酸衍生物。二羧酸衍生物是指自二羧酸衍生出的化合物，可例示四羧酸二酐、四羧酸四酯及二羧酸二酯。

<< 製造聚醯亞胺前驅體材料時 >>

當製造聚醯亞胺前驅體材料時，作為本發明中使用的二羧酸或二羧酸衍生物，較佳為四羧酸二酐。二羧酸或二羧酸衍生物可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

四羧酸二酐較佳為由下述式 (0) 表示。

[化 13]



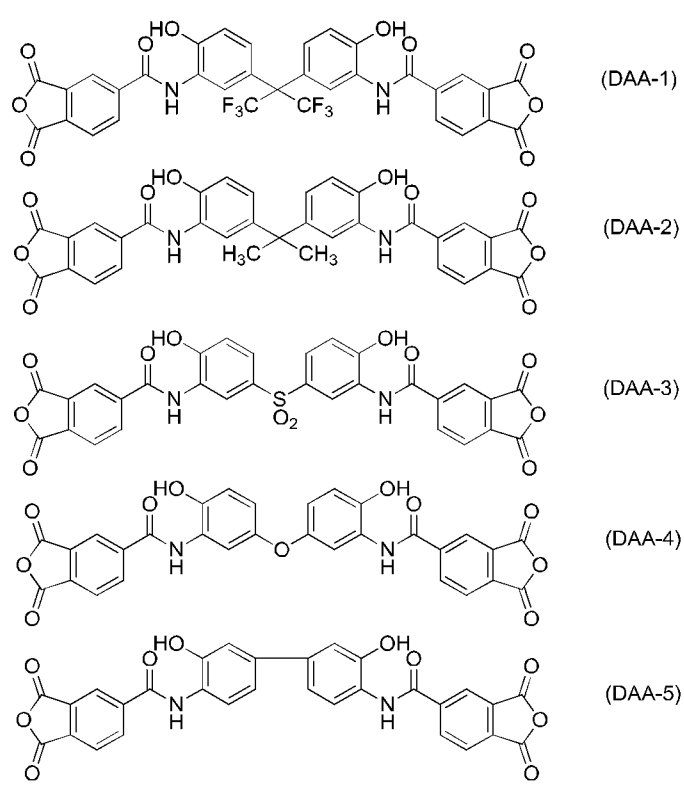
(0)

式 (0) 中， R^{115} 表示四價的有機基。 R^{115} 的較佳的範圍與後述的式 (2) 中的 R^{115} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0021】 作為四羧酸二酐的具體例，可列舉選自均苯四甲酸二酐 (pyromellitic dianhydride , 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'-氧雙鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、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-苯四羧酸二酐及該些的碳數 1~6 的烷基衍生物以及碳數 1~6 的烷氧基衍生物中的至少一種。

【0022】 另外，亦可列舉下述所示的四羧酸二酐 (DAA-1) ~ (DAA-5) 作為較佳的例子。

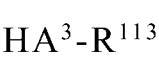
[化 14]



【0023】 << 向二羧酸的轉換 >>

四羧酸二酐通常較佳為於進行鹵化前轉換為二羧酸二酯。具體而言，較佳為使由下述式（Q）所表示的化合物與四羧酸二酐進行反應而轉換為二羧酸來使用。

式（Q）



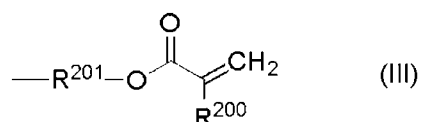
式（Q）中， A^3 表示氧原子或 NH， R^{113} 表示一價的有機基。
 A^3 較佳為氧原子。

作為 R^{113} 的有機基與後述的式 (2) 的 R^{113} 為相同含義。於本發明中，尤其較佳為 R^{113} 具有聚合性基。

聚合性基是指可藉由光化射線、放射線、自由基、氧或鹼的作用進行交聯反應的基，作為較佳的例子，可列舉：具有乙烯性不飽和鍵的基、烷氧基甲基、羥基甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁基、苯并噁唑基、嵌段異氰酸酯基、羥甲基、胺基。作為含雜環的聚合物前驅體所具有的聚合性基，較佳為具有乙烯性不飽和鍵的基。

作為具有乙烯性不飽和鍵的基，可列舉：乙烯基、(甲基)烯丙基、由下述式 (III) 所表示的基等。

【0024】 [化 15]



【0025】 式 (III) 中， R^{200} 表示氫原子或甲基，更佳為甲基。

式 (III) 中， R^{201} 表示碳數 2~12 的伸烷基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 或碳數 4~30 的聚氧伸烷基。

適宜的 R^{201} 的例子可列舉：伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ ，更佳為伸乙基、伸丙基、三亞甲基、 $\text{—CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{—}$ 。

特佳為 R^{200} 為甲基， R^{201} 為伸乙基。

【0026】 作為由式（Q）所表示的化合物的具體例，可例示甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、烯丙基醇及對羥基苯乙烯等。使四羧酸二酐與由式（Q）所表示的化合物進行反應時的莫耳比率較佳為 1：1.8～1：2.2，更佳為 1：1.9～1：2.1。

四羧酸二酐與由式（Q）所表示的化合物的反應溫度較佳為 20℃～100℃，反應時間較佳為 1 小時～20 小時。

【0027】 <<製造聚苯并噁唑前驅體材料時>>

當製造聚苯并噁唑前驅體材料時，作為本發明中使用的二羧酸或二羧酸衍生物，較佳為二羧酸。二羧酸可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

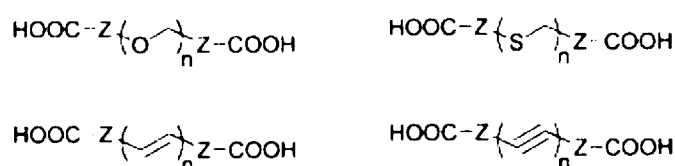
【0028】 作為二羧酸，較佳為包含脂肪族基的二羧酸及包含芳香族基的二羧酸，更佳為包含芳香族基的二羧酸。

作為包含脂肪族基的二羧酸，較佳為包含直鏈或分支（較佳為直鏈）的脂肪族基的二羧酸，更佳為包含直鏈或分支（較佳為直鏈）的脂肪族基與兩個 COOH 的二羧酸。直鏈或分支（較佳為直鏈）的脂肪族基的碳數較佳為 2～30，更佳為 2～25，進而更佳為 3～20，特佳為 4～15，進而更佳為 5～10。直鏈的脂肪族基較佳為伸烷基。

作為包含直鏈的脂肪族基的二羧酸，可列舉：丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、丁二酸、四氟丁二酸、甲基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁

二酸、二甲基甲基丁二酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二甘醇酸、以及由下述式所表示的二羧酸等。

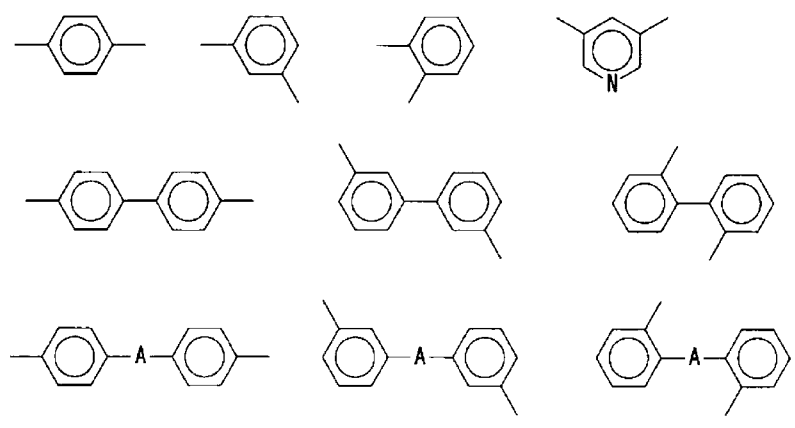
【0029】 [化 16]



(式中，Z 為碳數 1～6 的烴基，n 為 1～6 的整數)

【0030】 作為包含芳香族基的二羧酸，較佳為具有以下的芳香族基的二羧酸，更佳為包含以下的芳香族基與僅兩個 COOH 的二羧酸。

【0031】 [化 17]



式中，A 表示選自由-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-NHCO-、-C(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-所組成的群組中的二價的基。

【0032】 作為包含芳香族基的二羧酸的具體例，較佳為 4,4'-羰基二苯甲酸及 4,4'-二羧基二苯基醚、對苯二甲酸。

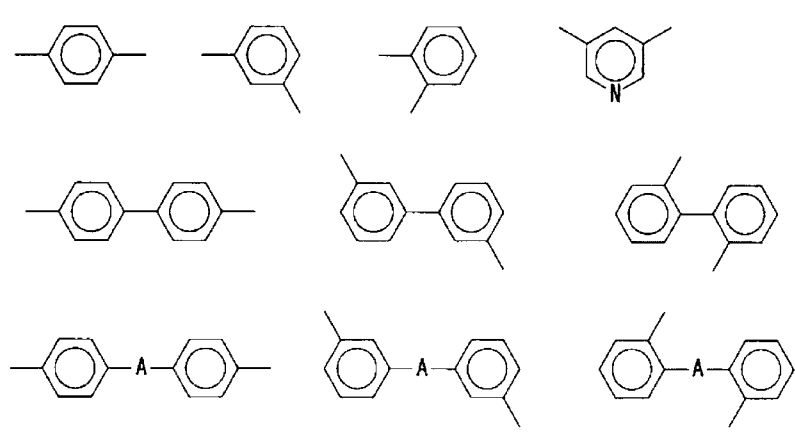
【0033】 <二胺>

<<製造聚醯亞胺前驅體材料時>>

當製造聚醯亞胺前驅體材料時，作為本發明中使用的二胺，可列舉：直鏈或分支的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族二胺等。二胺可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

具體而言，較佳為包含含有碳數 2~20 的直鏈或分支的脂肪族基、碳數 6~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基或該些的組合的基的二胺，更佳為包含含有碳數 6~20 的芳香族基的基的二胺。作為芳香族基的例子，可列舉下述。

【0034】 [化 18]



式中，A 較佳為單鍵、或選自可經氟原子取代的碳數 1~10 的烴基、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-、-NHCO-以及該些的組合中的基，更佳為單鍵、選自可經氟原子取代的碳數 1~3 的伸烷基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO₂-中的基，進而更佳為選自由-CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-及-C(CH₃)₂-所組成的群組中的二價的基。

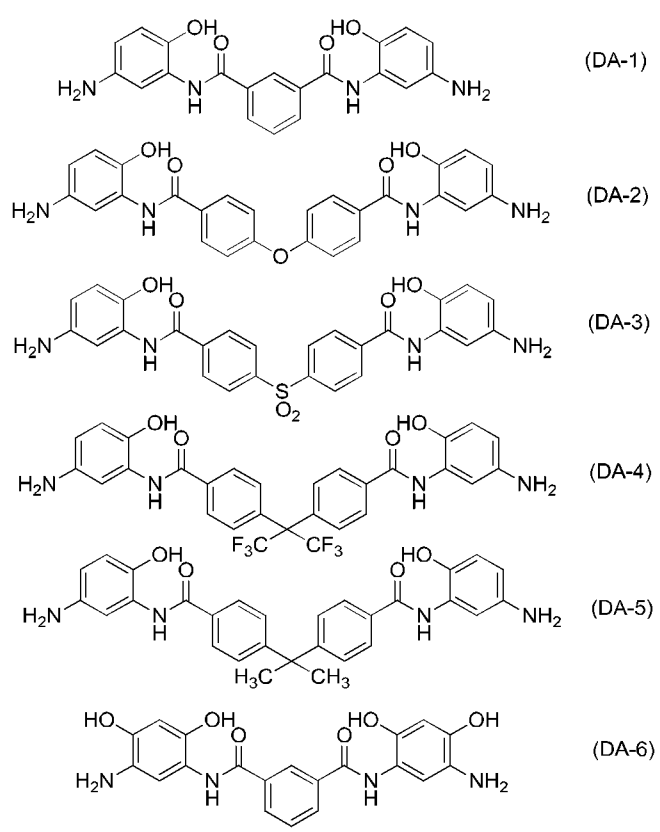
【0035】 作為二胺，具體而言，可列舉選自以下中的至少一種二胺：1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷及 1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺基環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷或 1,4-雙(胺基甲基)環己烷、雙-(4-胺基環己基)甲烷、雙-(3-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺及對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯及 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒及 3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基硫醚及 3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯

甲酮及 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砒、雙(4-胺基-3-羥基苯基)砒、4,4'-二胺基對聯三苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砒、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基砒、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、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'-四胺基二苯基醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙(4-胺基苯基)蒽、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基砒、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、2,7-二胺基蒽、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、二胺基蒽醌、1,3-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、

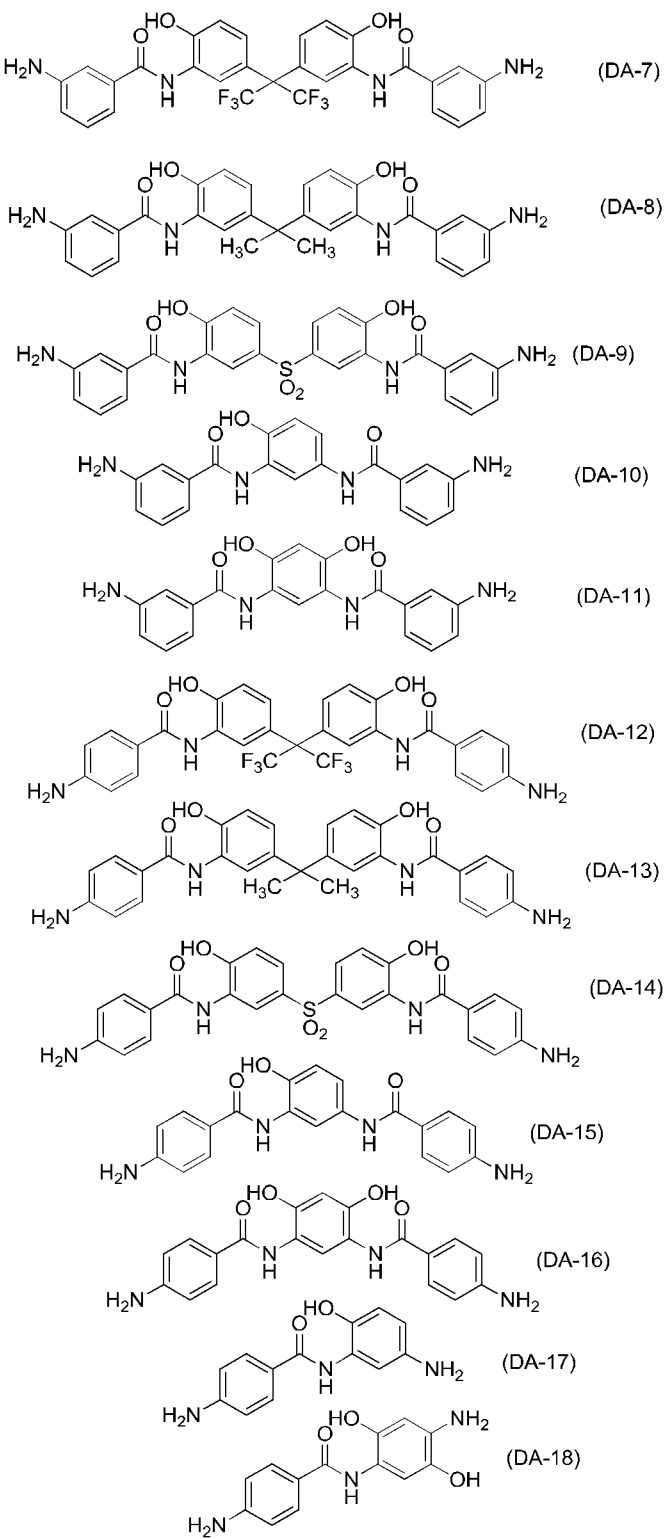
1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及 4,4'-二胺基四聯苯。

【0036】 另外，下述所示的二胺（DA-1）～二胺（DA-18）亦較佳。

【0037】 [化 19]



【0038】 [化 20]

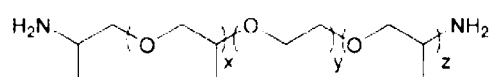


【0039】 另外，亦可列舉於主鏈具有至少兩個以上的烷二醇單元的二胺作為較佳的例子。較佳為一分子中共計包含兩個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈的任一者或兩者的二胺，更佳為不包含芳香環

的二胺。作為具體例，可列舉吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）KH-511、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-600、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-900、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-2003、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-148、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為商品名，亨斯邁（HUNTSMAN）（股份）製造）、1-(1-(1-(2-胺基丙氧基)丙烷-2-基)氧基)丙烷-2-胺、1-(2-(2-(2-胺基丙氧基)乙氧基)丙氧基)丙烷-2-胺等，但並不限定於該些具體例。

將吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）KH-511、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-600、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-900、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-2003、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-148、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-176 的結構示於以下。

【0040】 [化 21]



KH-511 (y = 2. 0, x+z = 1. 2)
 ED-600 (y = 9. 0, x+z = 3. 6)
 ED-900 (y = 12. 5, x+z = 6. 0)
 ED-2003 (y = 39. 0, x+z = 6. 0)



EDR-148



EDR-176

【0041】 於上述中，x、y、z 為平均值。

【0042】 <<製造聚苯并噁唑前驅體材料時>>

當製造聚苯并噁唑前驅體材料時，作為本發明中使用的二胺，較佳為由下述式（A）所表示的雙胺基苯酚衍生物。



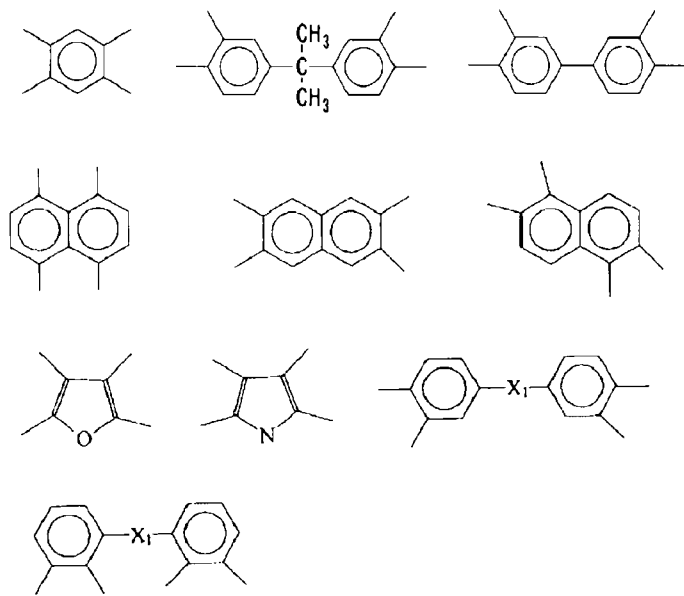
式中，Ar 為芳香族基。

二胺可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

【0043】 作為所述式（A）的雙胺基苯酚衍生物，例如可列舉：
 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基砒、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基砒、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷、雙-(4-胺基-3-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基醚、1,4-二胺基-2,5-二羥基苯、1,3-二胺基-2,4-二羥基苯、1,3-二胺基-4,6-二羥基苯等。該些雙胺基苯酚衍生物可單獨或混合使用。

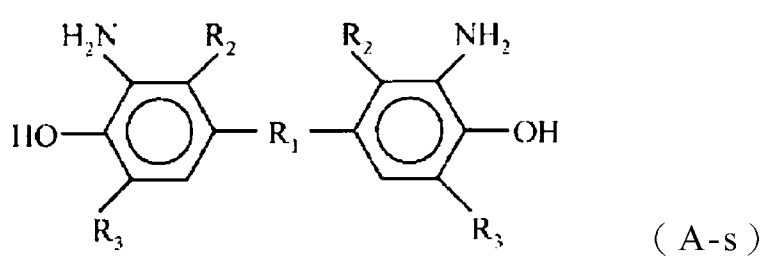
【0044】 由式（A）所表示的雙胺基苯酚衍生物之中，較佳為下述具有芳香族基的雙胺基苯酚衍生物。

【0045】 [化 22]



式中，X₁ 表示 -O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-或-NHCO-。
另外，所述結構中，式（A）的結構中所含有的-OH 與-NH₂ 如下
述結構般相互鍵結於鄰位（鄰接位）上。

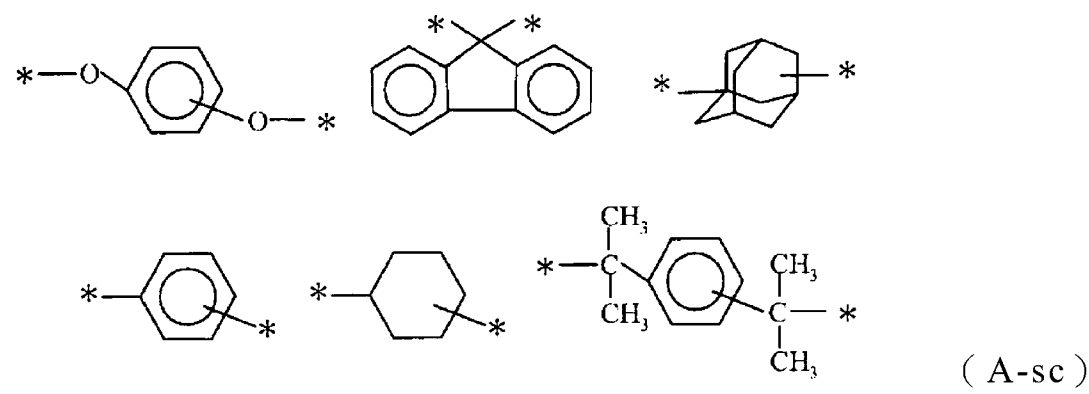
【0046】 [化 23]



【0047】 式（A-s）中，R₁ 為氫原子、伸烷基、取代伸烷基、-O-、
-S-、-SO₂-、-CO-、-NHCO-、單鍵、或選自下述式（A-sc）的群
組中的有機基。R₂ 為氫原子、烷基、烷氧基、鹵氧基、環狀的烷
基的任一者，可相同亦可不同。R₃ 為氫原子、直鏈或分支的烷基、

烷氧基、醯氧基、環狀的烷基的任一者，可相同亦可不同。

【0048】 [化 24]



(式 (A-sc) 中，*表示鍵結於由所述式 (A-s) 所表示的雙胺基苯酚衍生物的胺基苯酚基的芳香環上的部位)

【0049】 所述式 (A-s) 中，認為於酚性羥基的鄰位、即 R_3 上亦具有取代基會使醯胺鍵的羰基碳與羥基的距離更接近，就於低溫下硬化時成為高環化率的效果進一步提高的方面而言特佳。

【0050】 另外，所述式 (A-s) 中，就獲得維持對於 i 射線的高透明性與於低溫下硬化時為高環化率的效果、同時當將鹼性水溶液用於顯影液時具有充分的溶解性而平衡性優異的聚苯并噁唑前驅體的方面而言，特佳為 R_2 為烷基且 R_3 為烷基。

【0051】 另外，所述式 (A-s) 中，更佳為 R_1 為伸烷基或取代伸烷基。作為 R_1 中的伸烷基及取代伸烷基的具體的例子，可列舉：
-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、
-C(CH₂CH₃)(CH₂CH₃)-、-CH(CH₂CH₂CH₃)-、

-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)- 、 -CH(CH(CH₃)₂)- 、 -C(CH₃)(CH(CH₃)₂)- 、
 -CH(CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、
 -CH(CH₂CH(CH₃)₂)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH(CH₃)₂)- 、
 -CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、
 -CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-
 等，其中就可獲得維持對於 i 射線的高透明性與於低溫下硬化時為
 高環化率的效果、同時不僅對於鹼性水溶液而且對於溶媒亦具有
 充分的溶解性而平衡性優異的聚苯并噁唑前驅體的方面而言，更
 佳為 -CH₂- 、 -CH(CH₃)- 、 -C(CH₃)₂- 。

【0052】 作為由所述式 (A-s) 所表示的雙胺基苯酚衍生物的製造方法，例如可參考日本專利特開 2013-256506 號公報的段落 0085
 ～段落 0094 及實施例 1 (段落 0189～段落 0190)，將該些內容併
 入本說明書中。

【0053】 作為由所述式 (A-s) 所表示的雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可列舉日本專利特開 2013-256506 號公報的段落 0070
 ～段落 0080 中所記載者，將該些內容併入本說明書中。當然，並
 不限定於該些具體例。

【0054】 <反應溶媒>

於本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法中，較佳為於
 進行反應時使用有機溶媒。有機溶媒可為一種，亦可為兩種以上。

作為有機溶媒，可根據原料來適當決定，但可例示：吡啶、
 二乙二醇二甲醚 (二甘醇二甲醚 (diglyme))、N-甲基吡咯啉酮及

N-乙基吡咯啉酮。

【0055】 <封端劑>

於本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法中，為了進一步提升保存穩定性，較佳為利用酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑將末端封閉。該些中，更佳為使用單胺，作為單胺的較佳的化合物，可列舉：苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基噻吩、3-胺基噻吩、4-胺基噻吩等。可使用該些的兩種以上，亦可藉由使多種封端劑反應而導入多種不同的末端基。

【0056】 <固體析出>

本發明的製造方法可更包括使含雜環的聚合物前驅體析出的步驟。具體而言，可藉由使反應液中的含雜環的聚合物前驅體沈澱至水中，並溶解於四氫呋喃等可溶解含雜環的聚合物前驅體的溶媒中來進行固體析出。

其後，對含雜環的聚合物前驅體進行乾燥，從而可獲得粉末

狀的含雜環的聚合物前驅體。

【0057】 <含雜環的聚合物前驅體的較佳的結構>

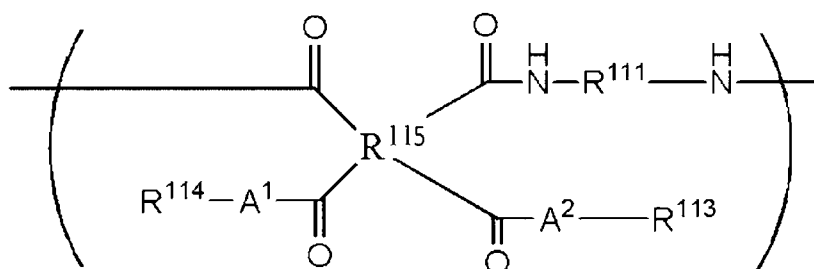
如上所述，藉由本發明的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中。以下，對該些前驅體材料的較佳的範圍進行敘述。

【0058】 <<聚醯亞胺前驅體材料>>

藉由本發明的製造方法而獲得的聚醯亞胺前驅體材料較佳為包含由下述式（2）所表示的重複單元。

式（2）

[化 25]



式（2）中，A¹及A²分別獨立地表示氧原子或NH，R¹¹¹表示二價的有機基，R¹¹⁵表示四價的有機基，R¹¹³及R¹¹⁴分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

【0059】 式（2）中的A¹及A²較佳為氧原子或NH，更佳為氧原子。

式（2）中的R¹¹¹表示二價的有機基。作為二價的有機基，可

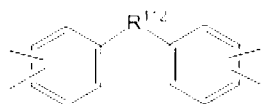
例示包含直鏈或分支的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基的基，較佳為包含碳數 2～20 的直鏈或分支的脂肪族基、碳數 6～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或該些的組合的基，更佳為碳數 6～20 的芳香族基。

該些的較佳的範圍為所述聚鹽亞胺前驅體材料的製造中所使用的二胺的殘基。

【0060】 式(2)中的 R^{115} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，較佳為包含芳香環的四價的有機基，更佳為由下述式(5)或式(6)所表示的基。

式(5)

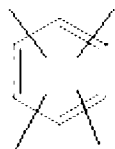
[化 26]



式(5)中， R^{112} 較佳為單鍵、或選自可經氟原子取代的碳數 1～10 的烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-NHCO-以及該些的組合中的基，更佳為單鍵、選自可經氟原子取代的碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的基，進而更佳為選自由-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-所組成的群組中的二價的基。

【0061】 式(6)

[化 27]



【0062】 R^{115} 具體而言可列舉自所述四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基等。

【0063】 就對於鹼性顯影液的溶解度的觀點而言，較佳為於 R^{111} 與 R^{115} 的至少一者中具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111} ，可列舉所述式 (A) 的雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0064】 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，較佳為 R^{113} 及 R^{114} 的至少一者為聚合性基。作為聚合性基，與由所述式 (Q) 所表示的化合物可具有的聚合性基為相同含義，較佳的範圍亦相同。於本發明中，較佳為 R^{113} 及 R^{114} 的至少一者為聚合性基，更佳為 R^{113} 及 R^{114} 的兩者為聚合性基。

作為 R^{113} 或 R^{114} 所表示的一價的有機基，可較佳地使用提升顯影液的溶解度的取代基。

【0065】 就對於水性顯影液的溶解度的觀點而言， R^{113} 或 R^{114} 可為氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基，可列舉具有一個、兩個或三個、較佳為一個鍵結於構成芳基的碳上的酸性基的芳香族基及芳烷基等。具體而言，可列舉：具有酸性基的碳數 6~20 的芳香族基、具有酸性基的碳數 7~25 的芳烷基。更具體而言，可列舉具有酸性基的苯基及具有酸性基的苄基。酸性基較佳為 OH

基。

就對於水性顯影液的溶解性的方面而言， R^{113} 或 R^{114} 更佳為氫原子、2-羥基苄基、3-羥基苄基及 4-羥基苄基。

【0066】 就對於有機溶媒的溶解度的觀點而言， R^{113} 或 R^{114} 較佳為一價的有機基。作為一價的有機基，較佳為包含直鏈或分支的烷基、環狀烷基、芳香族基，更佳為經芳香族基取代的烷基。

烷基的碳數較佳為 1~30。烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。作為直鏈或分支的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十八基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、1-乙基戊基、及 2-乙基己基。環狀的烷基可為單環的環狀的烷基，亦可為多環的環狀的烷基。作為單環的環狀的烷基，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。作為多環的環狀的烷基，例如可列舉：金剛烷基、降冰片基、冰片基、莰烯基、十氫萘基、三環癸烷基、四環癸烷基、莰二醯基、二環己基及蒾烯基。其中，就與高感度化併存的觀點而言，最佳為環己基。另外，作為經芳香族基取代的烷基，較佳為經後述的芳香族基取代的直鏈烷基。

作為芳香族基，具體而言為：經取代或未經取代的苯環、萘環、戊搭烯環、茛環、莰環、庚搭烯環、茛烯環、茛環、稠五苯環、乙烷合萘（acenaphthene）環、菲環、蔥環、稠四苯環、蒽環、三伸苯環、茛環、聯苯環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、

噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、吲哚環、
吲哚環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、異苯并呋喃環、喹啉環、喹
啉環、酞嗪環、萘啶環、喹噁啉環、喹噁唑啉環、異喹啉環、呋
唑環、啡啶環、吡啶環、啡啉環、噻蒾環、苯并吡喃環、咕啞環、
啡噁噻環、啡噻噻環或啡噻環。最佳為苯環。

【0067】 式(2)中，當 R^{113} 為氫原子時或當 R^{114} 為氫原子時，聚醯亞胺前驅體可與具有乙烯性不飽和鍵的三級胺化合物形成抗衡鹽。作為此種具有乙烯性不飽和鍵的三級胺化合物的例子，可列舉 N,N-二甲基胺基甲基丙烯酸丙酯。

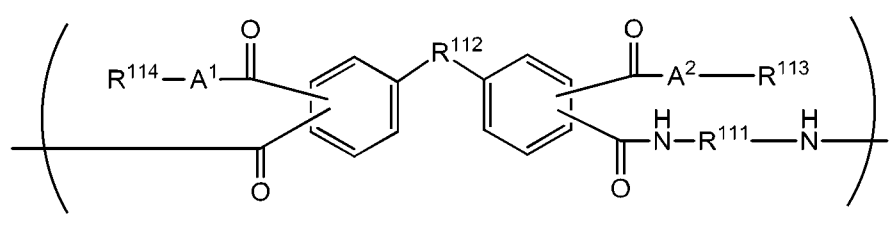
【0068】 另外，當進行鹼顯影時，就提升解析性的方面而言，聚醯亞胺前驅體較佳為於結構單元中具有氟原子。藉由氟原子，於進行鹼顯影時對膜的表面賦予撥水性，從而可抑制自表面的透過等。聚醯亞胺前驅體中的氟原子含量較佳為 10 質量%以上，另外，就相對於鹼性水溶液的溶解性的方面而言，較佳為 20 質量%以下。

【0069】 另外，以提升與基板的密接性為目的，亦可對具有矽氧烷結構的脂肪族基進行共聚合。具體而言，作為二胺成分，可列舉雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷等。

【0070】由式(2)所表示的重複單元較佳為由式(2-1)所表示的重複單元。即，較佳為本發明中使用的含雜環的聚合物前驅體的至少一種具有由式(2-1)所表示的重複單元的前驅體。藉由設為此種結構，可進一步擴大曝光寬容度的範圍。

式 (2-1)

[化 28]



式 (2-1) 中， A^1 及 A^2 表示氧原子， R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示二價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 的至少一者為聚合性基。

【0071】 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地與式 (2) 中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

R^{112} 與式 (5) 中的 R^{112} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0072】 聚醯亞胺前驅體中，由式 (2) 所表示的重複結構單元可為一種，亦可為兩種以上。另外，亦可包含由式 (2) 所表示的重複單元的結構異構物。另外，聚醯亞胺前驅體除所述式 (2) 的重複單元以外，當然亦可包含其他種類的重複結構單元。

【0073】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅體的一實施形態，可例示所有重複單元的 50 莫耳%以上、進而 70 莫耳%以上、尤其 90 莫耳%以上為由式 (2) 所表示的重複單元的聚醯亞胺前驅體。

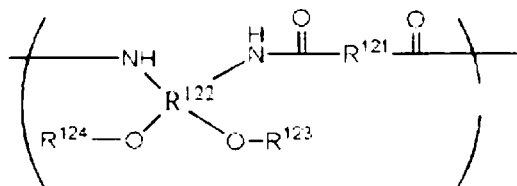
【0074】 <<聚苯并噁唑前驅體材料>>

藉由本發明的製造方法而獲得的聚苯并噁唑前驅體材料較佳

為包含由下述式（3）所表示的重複單元。

式（3）

[化 29]



式（3）中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

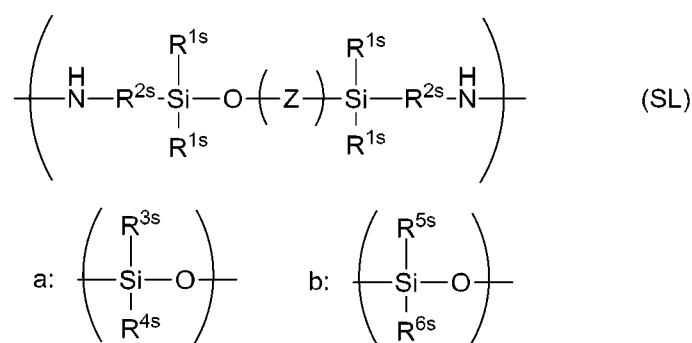
【0075】 式（3）中， R^{121} 表示二價的有機基。作為二價的有機基，可列舉包含脂肪族基及芳香族基的至少一者的基。作為脂肪族基，較佳為直鏈的脂肪族基。作為該些的較佳的範圍，可例示所述羧酸的殘基。

式（3）中， R^{122} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，與所述式（2）中的 R^{115} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0076】 聚苯并噁唑前驅體除所述式（3）的重複單元以外，亦可包含其他種類的重複結構單元。

就可抑制伴隨閉環的翹曲的產生的方面而言，較佳為包含由下述式（SL）所表示的二胺殘基作為其他種類的重複結構單元。

【0077】 [化 30]



式 (SL) 中，Z 具有 a 結構與 b 結構， R^{1s} 為氫原子或碳數 1～10 的烴基， R^{2s} 為碳數 1～10 的烴基， R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} 中的至少一者為芳香族基，剩餘為氫原子或碳數 1～30 的有機基，分別可相同，亦可不同。a 結構及 b 結構的聚合可為嵌段聚合亦可為無規聚合。Z 部分中，a 結構為 5 莫耳%～95 莫耳%，b 結構為 95 莫耳%～5 莫耳%，且 a+b 為 100 莫耳%。

【0078】 式 (SL) 中，作為較佳的 Z，可列舉 b 結構中的 R^{5s} 及 R^{6s} 為苯基者。另外，由式 (SL) 所表示的結構的分子量較佳為 400～4,000，更佳為 500～3,000。分子量可藉由通常所使用的凝膠滲透層析來求出。藉由將所述分子量設為所述範圍，可使可降低聚苯并噁唑前驅體的脫水閉環後的彈性模數而抑制翹曲的效果與提升溶解性的效果併存。

【0079】 當作為其他種類的重複結構單元而包含由式 (SL) 所表示的二胺殘基時，就提升鹼可溶性的方面而言，較佳為更包含自四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基作為重複結構單元。作為此種四羧酸殘基的例子，可列舉式 (2) 中的 R^{11s} 的例子。

【0080】 << 酸基與酸價 >>

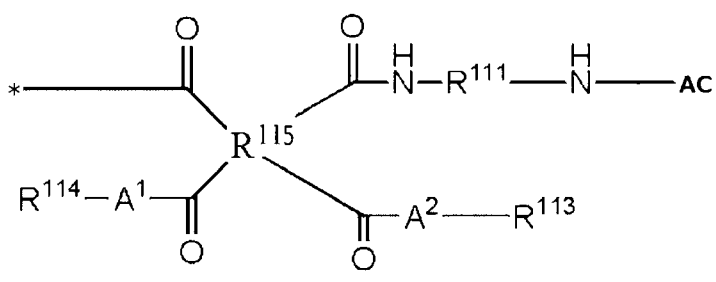
於本發明中，含雜環的聚合物前驅體中所含有的、中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的合計數較佳為所有重複單元的合計數的 2.5%以下，更佳為 2.0%以下，進而更佳為 1.5%以下。關於下限值，較佳為 0%，但亦可設為 0.5%以上。

中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基較佳為中和點的 pH 處於 6.0～8.0 的範圍內的酸基。作為中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的具體例，可例示磷酸基、磺酸基。

於本發明中，尤其含雜環的聚合物前驅體中所含有的由下述式（2-2）所表示的末端基及由式（3-2）所表示的末端基的合計數較佳為所有重複單元的合計數為所述範圍內。

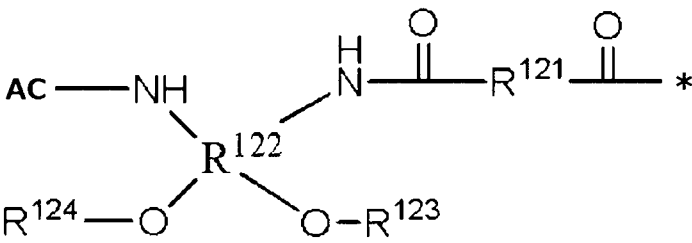
式（2-2）

[化 31]



式（3-2）

[化 32]



式 (2-2) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH ， R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， AC 表示中和點的 pH 處於 $5.0\sim 9.0$ 的範圍內的酸基， $*$ 表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

式 (3-2) 中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， AC 表示中和點的 pH 處於 $5.0\sim 9.0$ 的範圍內的酸基， $*$ 表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

【0081】 式 (2-2) 中， A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{115} 、 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地與式 (2) 中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{115} 、 R^{113} 及 R^{114} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

式 (3-2) 中， R^{122} 、 R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地與式 (3) 中的 R^{122} 、 R^{123} 及 R^{124} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0082】 於本發明中，含雜環的聚合物前驅體選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中，且中和點的 pH 處於 $5.0\sim 9.0$ 的範圍內的酸基的酸價較佳為 4.0 mgKOH/g 以下。酸價更佳為 3.0 mgKOH/g 以下，進而更佳為 2.0 mgKOH/g 以下。關於下限值，較

佳為 0 mgKOH/g，但亦可設為 0.1 mgKOH/g 以上。

藉由設為此種構成，環化速度變快，並且容易獲得重量平均分子量均勻的含雜環的聚合物前驅體。

於本發明中，可獲得例如重量平均分子量（ M_w ）為 5,000～100,000、進而為 10,000～50,000、尤其為 20,000～30,000 的含雜環的聚合物前驅體。另外，藉由本發明的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體的數量平均分子量（ M_n ）較佳為 5000～14000，更佳為 6000～10000，進而更佳為 7500～9000。分散度（ M_w/M_n ）較佳為 1.0～10.0，更佳為 1.1～5.0，進而更佳為 1.2～4.0。

所述含雜環的聚合物前驅體的酸價、酸基的量、重量平均分子量及數量平均分子量可藉由後述的實施例中所記載的方法來測定。

【0083】 其次，對本發明的含雜環的聚合物前驅體進行詳細說明。

本發明的含雜環的聚合物前驅體是選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中的含雜環的聚合物前驅體，其特徵在於：中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0 mgKOH/g 以下。

此種含雜環的聚合物前驅體例如可藉由所述本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法來較佳地製造。

本發明的含雜環的聚合物前驅體的較佳的範圍與所述本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法中所敘述的含雜環的聚合物

前驅體相同。

【0084】 其次，對本發明的組成物進行詳細說明。

本發明的組成物的特徵在於：包含本發明的含雜環的聚合物前驅體。本發明的組成物只要包含含雜環的聚合物前驅體，則其他成分並無特別限定，可根據用途等適當調配其他成分。本發明的組成物可僅包含一種含雜環的聚合物前驅體，亦可包含兩種以上。

本發明的組成物較佳為包含含雜環的聚合物前驅體與光聚合起始劑，此種組成物可較佳地用作感光性樹脂組成物。本發明的感光性樹脂組成物可較佳地用作負型感光性樹脂組成物。當用作負型感光性樹脂組成物時，亦可包含聚合性化合物。作為聚合性化合物，較佳為包含具有乙烯性不飽和鍵的化合物。進而，可包含熱聚合起始劑、防腐蝕劑、熱鹼產生劑、聚合抑制劑等。

另外，本發明中的感光性樹脂組成物亦可為正型感光性樹脂組成物。尤其當為正型感光性樹脂組成物時，較佳為含雜環的聚合物前驅體包含聚苯并噁唑前驅體。當用作正型感光性樹脂組成物時，亦可包含聚合性化合物。

本發明中使用的組成物進而可於不脫離本發明的主旨的範圍內包含閉環結構的聚醯亞胺或聚苯并噁唑等。

【0085】 關於本發明的組成物中的含雜環的聚合物前驅體的含量，相對於組成物的總固體成分而較佳為 20 質量%～100 質量%，更佳為 50 質量%～99 質量%，進而更佳為 70 質量%～98 質量%，

特佳為 80 質量%～95 質量%。

以下，對本發明的組成物可包含的成分進行說明。當然，本發明亦可包含該些以外的成分，且並非必需該些成分。

【0086】 <<光聚合起始劑>>

本發明的組成物亦可含有光聚合起始劑。尤其藉由組成物包含光聚合起始劑，於將組成物應用於半導體晶圓等而形成組成物層後，照射光，藉此產生由自由基所引起的硬化，可使光照射部中的溶解性下降。因此，例如隔著具有僅掩蓋電極部的圖案的光罩對所述組成物層進行曝光，藉此具有可根據電極的圖案，簡便地製作溶解性不同的區域這一優點。

【0087】 作為光聚合起始劑，只要具有使聚合性化合物的聚合反應（交聯反應）開始的能力，則並無特別限制，可自公知的光聚合起始劑中適當選擇。例如，較佳為對於紫外線區域至可見區域的光線具有感光性者。另外，可為與經光激發的增感劑產生某種作用，而生成活性自由基的活性劑。

光聚合起始劑較佳為含有至少一種如下的化合物，該化合物於約 300 nm～800 nm（較佳為 330 nm～500 nm）的範圍內至少具有約 50 的分子吸光係數。化合物的分子吸光係數可使用公知的方法來測定，具體而言，例如較佳為藉由紫外可見分光光度計（瓦里安（Varian）公司製造的 Cary-5 分光光度計（spectrophotometer）），並利用乙酸乙酯溶媒，以 0.01 g/L 的濃度進行測定。

【0088】 作為光聚合起始劑，可無限制地使用公知的化合物，例如可列舉：鹵化烴衍生物（例如具有三嗪骨架者、具有噁二唑骨架者、具有三鹵甲基者等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基聯咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎘鹽、酮脲醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮、偶氮系化合物、疊氮基化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。

【0089】 作為具有三嗪骨架的鹵化烴化合物，例如可列舉：若林等著，「日本化學學會通報（Bull. Chem. Soc. Japan）」,42，2924（1969）記載的化合物，英國專利 1388492 號說明書記載的化合物，日本專利特開昭 53-133428 號公報中所記載的化合物，德國專利 3337024 號說明書中所記載的化合物，F.C.謝弗（F. C. Schaefer）等的「有機化學期刊（J. Org. Chem.）」，29，1527（1964）記載的化合物，日本專利特開昭 62-58241 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-281728 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-34920 號公報中所記載的化合物，美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物等。

【0090】 作為美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物，例如可列舉：具有噁二唑骨架的化合物（例如 2-三氯甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑；2-三氯甲基-5-苯乙炔基-1,3,4-

噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-正丁氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑等)等。

【0091】 另外，作為所述以外的光聚合起始劑，可列舉：日本專利特開 2015-087611 號公報的段落 0086 中所記載的化合物、日本專利特開昭 53-133428 號公報、日本專利特公昭 57-1819 號公報、日本專利特公昭 57-6096 號公報及美國專利第 3615455 號說明書中所記載的化合物等，將該內容併入本說明書中。

【0092】 作為酮化合物，例如可例示日本專利特開 2015-087611 號公報的段落 0087 中所記載的化合物，將該些內容併入本說明書中。

市售品中，亦可適宜地使用卡亞庫 (Kayacure) DETX (日本化藥製造)。

【0093】 作為光聚合起始劑，亦可適宜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，例如亦可使用日本專利特開平 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 號公報中所記載的醯基氧化膦系起始劑。

作為羥基苯乙酮系起始劑，可使用豔佳固 (IRGACURE) -184 (豔佳固 (IRGACURE) 為註冊商標)、達羅卡 (DAROCUR) -1173、豔佳固 (IRGACURE) -500、豔佳固 (IRGACURE) -2959、豔佳

固 (IRGACURE) -127 (商品名：均為巴斯夫 (BASF) 公司製造)。

作為胺基苯乙酮系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固 (IRGACURE) -907、豔佳固 (IRGACURE) -369、及豔佳固 (IRGACURE) -379 (商品名：均為巴斯夫 (BASF) 公司製造)。

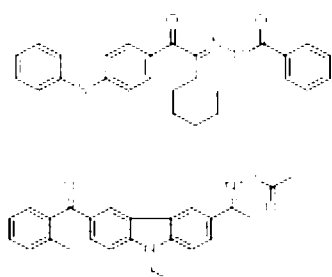
作為胺基苯乙酮系起始劑，亦可使用吸收波長與 365 nm 或 405 nm 等的光源匹配的日本專利特開 2009-191179 號公報中所記載的化合物。

作為醯基膦系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固 (IRGACURE) -819 或達羅卡 (DAROCUR) -TPO (商品名：均為巴斯夫公司製造)。

【0094】 作為光聚合起始劑，更佳為可列舉肟化合物。作為肟化合物的具體例，可使用日本專利特開 2001-233842 號公報中所記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號公報中所記載的化合物、日本專利特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物。

作為較佳的肟化合物，例如可列舉：3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮、及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。

[化 33]



【0095】 作為脞化合物，可列舉：「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II (J. C. S. Perkin II)」(1979 年) pp.1653-1660、「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II」(1979 年) pp.156-162、「光聚合物科學與技術雜誌 (Journal of Photopolymer Science and Technology)」(1995 年) pp.202-232 的各文獻中所記載的化合物、日本專利特開 2000-66385 號公報中所記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號公報、日本專利特表 2004-534797 號公報、日本專利特開 2006-342166 號公報的各公報中所記載的化合物等。

市售品亦可適宜地使用豔佳固 (IRGACURE) OXE-01 (巴斯夫公司製造)、豔佳固 (IRGACURE) OXE-02 (巴斯夫公司製造)、N-1919(艾迪科 (ADEKA) 公司製造)。另外，亦可使用 TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製造)、艾迪科弧魯茲 (ADEKA arc Luz) NCI-831 及艾迪科弧魯茲 (ADEKA arc Luz) NCI-930 (艾迪科 (ADEKA) 公司製造)。另外，亦可使用 TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製造)、艾迪科弧魯茲 (ADEKA arc Luz) NCI-831 及艾迪科弧魯茲 (ADEKA arc Luz) NCI-930 (艾迪科 (ADEKA) 公司製造)。

【0096】 另外，亦可使用呋唑環的 N 位上連結有肟的日本專利特表 2009-519904 號公報中所記載的化合物、二苯甲酮部位上導入有雜取代基的美國專利 7626957 號公報中所記載的化合物、色素部位上導入有硝基的日本專利特開 2010-15025 號公報及美國專利公開 2009-292039 號公報中所記載的化合物、國際公開 2009-131189 號公報中所記載的酮肟化合物、同一分子內包含三嗪骨架與肟骨架的美國專利 7556910 號公報中所記載的化合物、於 405 nm 下具有最大吸收且對於 g 射線光源具有良好的感度的日本專利特開 2009-221114 號公報中所記載的化合物等。

另外，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-231000 號公報、及日本專利特開 2007-322744 號公報中所記載的環狀肟化合物。環狀肟化合物之中，尤其日本專利特開 2010-32985 號公報、日本專利特開 2010-185072 號公報中所記載的於呋唑色素中縮環的環狀肟化合物具有高的光吸收性，就高感度化的觀點而言較佳。

另外，亦可適宜地使用作為於肟化合物的特定部位上具有不飽和鍵的化合物的日本專利特開 2009-242469 號公報中所記載的化合物。

另外，亦可進而使用具有氟原子的肟化合物。作為此種肟化合物的具體例，可列舉：日本專利特開 2010-262028 號公報中所記載的化合物，日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 24、化合物 36～化合物 40，日本專利特開 2013-164471 號公報的 0101 段落中所記載的化合物（C-3）等。作

的群組中的化合物。

光聚合起始劑更佳為三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、鹽基磷化合物、氧化磷化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、鎢化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，最佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物所組成的群組中的至少一種化合物，最佳為使用肟化合物。

【0098】 當組成物包含光聚合起始劑時，相對於組成物的總固體成分，光聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%~30 質量%，更佳為 0.1 質量%~20 質量%，進而更佳為 0.1 質量%~10 質量%。

光聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當光聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0099】 <聚合性化合物>

本發明的組成物較佳為含有聚合性化合物。藉由含有聚合性化合物，可形成耐熱性更優異的硬化膜。

聚合性化合物為具有聚合性基的化合物，可使用可藉由自由基、酸、鹼等來進行交聯反應的公知的化合物。所謂聚合性基，可例示所述含雜環的聚合物前驅體中所敘述的聚合性基等。

作為本發明中使用的具有乙烯性不飽和鍵的化合物，更佳為包含兩個以上乙烯性不飽和基的化合物。

聚合性化合物例如可為單體、預聚物、寡聚物或該些的混合物以及該些的多聚體等化學形態的任一種。

【0100】 於本發明中，單體型的聚合性化合物（以下，亦稱為聚合性單體）是與高分子化合物不同的化合物。聚合性單體典型的是低分子化合物，較佳為分子量為 2000 以下的低分子化合物，更佳為分子量為 1500 以下的低分子化合物，進而更佳為分子量為 900 以下的低分子化合物。再者，聚合性單體的分子量通常為 100 以上。

另外，寡聚物型的聚合性化合物典型的是分子量比較低的聚合物，較佳為 10 個～100 個聚合性單體鍵結而成的聚合物。作為分子量，藉由凝膠滲透層析（GPC）法所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為 2000～20000，更佳為 2000～15000，最佳為 2000～10000。

【0101】 本發明中的聚合性化合物的官能基數是指一分子中的聚合性基的數量。

就解析性的觀點而言，聚合性化合物較佳為包含至少一種含有兩個以上的聚合性基的二官能以上的聚合性化合物，更佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。

另外，就形成三維交聯結構而可提升耐熱性的方面而言，本發明中的聚合性化合物較佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。另外，亦可為二官能以下的聚合性化合物與三官能以上的聚合性化合物的混合物。

【0102】 <<具有乙烯性不飽和鍵的化合物>>

作為具有乙烯性不飽和鍵的基，較佳為苯乙烯基、乙烯基、(甲

基)丙烯醯基及(甲基)烯丙基，更佳為(甲基)丙烯醯基。

【0103】 作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物的具體例，可列舉不飽和羧酸（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、以及該些的多聚體，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、以及該些的多聚體。另外，亦可適宜地使用具有羥基或胺基、巰基等親核性取代基的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，或者與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。另外，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的加成反應物，進而，具有鹵基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦適宜。另外，作為其他例，亦可使用替換成不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚等的化合物群組來代替所述不飽和羧酸。

【0104】 作為多元醇化合物與不飽和羧酸的酯的單體的具體例，作為丙烯酸酯，有乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亞甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸

酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異三聚氰酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯寡聚物等。

【0105】 作為甲基丙烯酸酯，有四亞甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、雙〔對(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基〕二甲基甲烷、雙-〔對(甲基丙烯醯氧基乙氧基)苯基〕二甲基甲烷等。

【0106】 作為衣康酸酯，有乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亞甲基二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

【0107】 作為巴豆酸酯，有乙二醇二巴豆酸酯、四亞甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四-二巴豆酸酯等。

【0108】 作為異巴豆酸酯，有乙二醇二異巴豆酸酯、季戊四醇二異巴豆酸酯、山梨糖醇四異巴豆酸酯等。

【0109】 作為順丁烯二酸酯，有乙二醇二順丁烯二酸酯、三乙二醇二順丁烯二酸酯、季戊四醇二順丁烯二酸酯、山梨糖醇四順丁

烯二酸酯等。

【0110】 作為其他酯的例子，例如亦可適宜地使用日本專利特公昭 46-27926 號公報、日本專利特公昭 51-47334 號公報、日本專利特開昭 57-196231 號公報中所記載的脂肪族醇系酯類，或日本專利特開昭 59-5240 號公報、日本專利特開昭 59-5241 號公報、日本專利特開平 2-226149 號公報中所記載的具有芳香族系骨架者，日本專利特開平 1-165613 號公報中所記載的含有胺基者等。

【0111】 另外，作為多元胺化合物與不飽和羧酸的醯胺的單體的具體例，有亞甲基雙-丙烯醯胺、亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、二乙三胺三丙烯醯胺、伸二甲苯基雙丙烯醯胺、伸二甲苯基雙甲基丙烯醯胺等。

【0112】 作為其他較佳的醯胺系單體的例子，可列舉日本專利特公昭 54-21726 號公報中所記載的具有伸環己基結構者。

【0113】 另外，利用異氰酸酯與羥基的加成反應所製造的胺基甲酸酯系加成聚合性單體亦適宜，作為此種具體例，例如可列舉：日本專利特公昭 48-41708 號公報中所記載的於 1 分子中具有 2 個以上的異氰酸酯基的聚異氰酸酯化合物中加成由下述式所表示的含有羥基的乙烯基單體而成的 1 分子中含有 2 個以上的聚合性乙烯基的乙烯基胺基甲酸酯化合物等。



(其中， R^4 及 R^5 表示 H 或 CH_3)

另外，如日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭 56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報中所記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。

【0114】 另外，於本發明中，作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，亦可適宜地使用日本專利特開 2009-288705 號公報的段落號 0095～段落號 0108 中所記載的化合物。

【0115】 另外，作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，於常壓下具有 100°C 以上的沸點的化合物亦較佳。作為其例，可列舉：聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等單官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；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、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(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後進行(甲基)丙烯酸酯化而成者，如日本專利特公昭 48-41708 號公報、日本專利特公昭

50-6034 號公報、日本專利特開昭 51-37193 號公報中所記載的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類，日本專利特開昭 48-64183 號公報、日本專利特公昭 49-43191 號公報、日本專利特公昭 52-30490 號公報中所記載的聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、及該些的混合物。另外，日本專利特開 2008-292970 號公報的段落號 0254～段落號 0257 中所記載的化合物亦適宜。另外，亦可列舉使多官能羧酸與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和基的化合物進行反應而獲得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

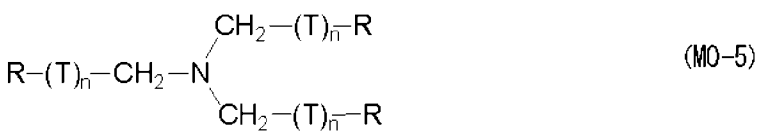
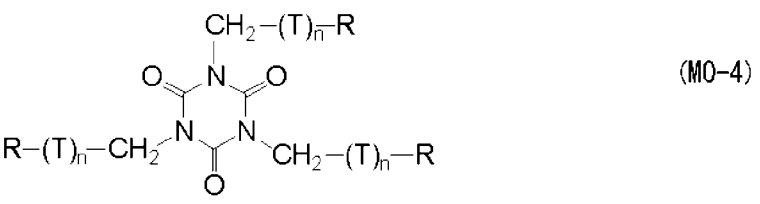
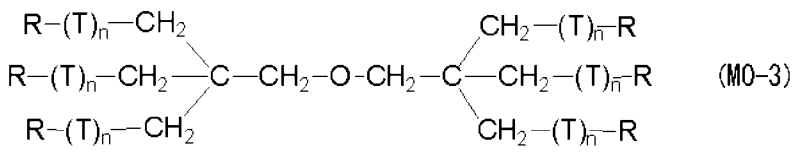
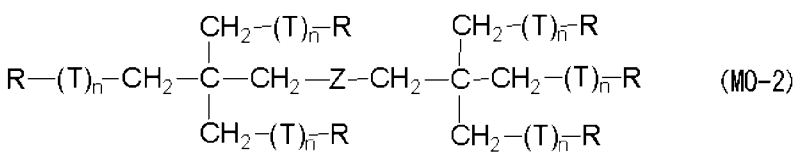
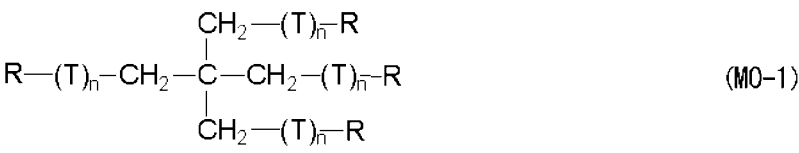
另外，作為其他較佳的具有乙烯性不飽和鍵的化合物，亦可使用日本專利特開 2010-160418 號公報、日本專利特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號等中所記載的具有萸環、且具有兩個以上的含有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，卡多（cardo）樹脂。

進而，作為其他例，亦可列舉日本專利特公昭 46-43946 號公報、日本專利特公平 1-40337 號公報、日本專利特公平 1-40336 號公報中所記載的特定的不飽和化合物、或日本專利特開平 2-25493 號公報中所記載的乙烯基膦酸系化合物等。另外，於某種情況下，適宜地使用日本專利特開昭 61-22048 號公報中所記載的包含全氟烷基的結構。進而，亦可使用「日本接著協會誌」vol.20、No.7、300 頁～308 頁(1984 年)中作為光聚合性單體及寡聚物所介紹者。

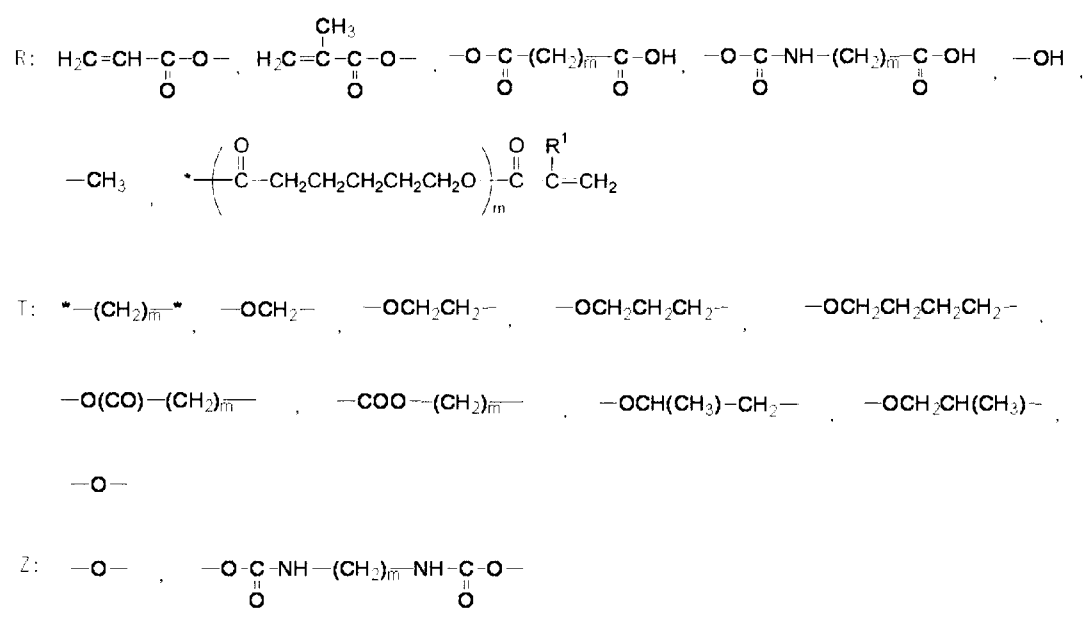
【0116】 除所述以外，亦可適宜地使用由下述式（MO-1）～式

(MO-5) 所表示的具有乙烯性不飽和鍵的化合物。再者，式中，
當 T 為氧基伸烷基時，碳原子側的末端與 R 鍵結。

【0117】 [化 35]



【0118】 [化 36]



【0119】 式中，n 為 0~14 的整數，m 為 0~8 的整數。一分子內存在多個的 R、T 分別可相同，亦可不同。

於由所述式（MO-1）~式（MO-5）所表示的聚合性化合物的各個中，多個 R 中的至少一個表示由 -OC(=O)CH=CH₂、或 -OC(=O)C(CH₃)=CH₂ 所表示的基。

於本發明中，作為由所述式（MO-1）~式（MO-5）所表示的具有乙烯性不飽和鍵的化合物的具體例，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-269779 號公報的段落號 0248~段落號 0251 中所記載的化合物。

【0120】 另外，於日本專利特開平 10-62986 號公報中作為式（1）及式（2）且與其具體例一同記載的如下化合物亦可用作聚合性化合物，該化合物是於多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

【0121】 進而，亦可採用日本專利特開 2015-187211 號公報的段

落 0104～段落 0131 號公報中所記載的化合物，將該些內容併入本說明書中。尤其，可例示日本專利特開 2015-187211 號公報的段落 0128～段落 0130 中所記載的化合物作為較佳的形態。

【0122】 作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，較佳為二季戊四醇三丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-330；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇四丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-320；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-310；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）DPHA；日本化藥股份有限公司製造）、及該些的(甲基)丙烯酸酯基經由乙二醇殘基、丙二醇殘基而鍵結的結構。亦可使用該些的寡聚物型。

另外，亦可列舉所述式（MO-1）、式（MO-2）的季戊四醇衍生物及/或二季戊四醇衍生物作為較佳的例子。

【0123】 作為聚合性化合物的市售品，例如可列舉：沙多瑪（Sartomer）公司製造的作為具有 4 個伸乙氧基鏈的四官能丙烯酸酯的 SR-494、日本化藥股份有限公司製造的作為具有 6 個伸戊氧基鏈的六官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有 3 個伸異丁氧基鏈的三官能丙烯酸酯的 TPA-330、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（山陽國策紙漿（Sanyo Kokusaku Pulp）公司製造）、NK 酯（NK ESTER）M-40G、NK 酯（NK ESTER）4G、NK 酯（NK ESTER）M-9300、NK 酯（NK ESTER）A-9300、UA-7200（新中村化學公

司製造)，DPHA-40H（日本化藥製造），UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共榮社化學（股份）製造），布蘭莫（Blemmer）PME400（日油（股份）製造）等。

【0124】 作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，如日本專利特公昭 48-41708 號公報、日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭 56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報中所記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。進而，作為聚合性化合物，亦可使用日本專利特開昭 63-277653 號公報、日本專利特開昭 63-260909 號公報、日本專利特開平 1-105238 號公報中所記載的分子內具有胺基結構或硫醚基結構的加成聚合性單體類。

【0125】 具有乙烯性不飽和鍵的化合物亦可為具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基的多官能單體。具有酸基的多官能單體較佳為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯，更佳為使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐進行反應而具有酸基的多官能單體，特佳為於該酯中，脂肪族多羥基化合物為季戊四醇及/或二季戊四醇者。作為市售品，例如可列舉作為東亞合成股份有限公司製造的多元酸改質丙烯酸寡聚物的 M-510、M-520 等。

具有酸基的多官能單體可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。另外，視需要，亦可併用不具有酸基的多官能單體與具

有酸基的多官能單體。

具有酸基的多官能單體的較佳的酸價為 0.1 mgKOH/g ~ 40 mgKOH/g，特佳為 5 mgKOH/g ~ 30 mgKOH/g。若多官能單體的酸價為所述範圍，則製造或處理性優異，進而，顯影性優異。另外，聚合性良好。

【0126】 此種具有己內酯結構的聚合性化合物例如作為卡亞拉得 (KAYARAD) DPCA 系列而由日本化藥 (股份) 市售，可列舉：DPCA-20 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=1$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=2， R^1 均為氫原子的化合物)、DPCA-30 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=1$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=3， R^1 均為氫原子的化合物)、DPCA-60 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=1$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物)、DPCA-120 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=2$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物) 等。

於本發明中，具有己內酯結構與乙烯性不飽和鍵的化合物可單獨或將兩種以上混合使用。

【0127】 於組成物中，就良好的聚合性與耐熱性的觀點而言，相對於組成物的總固體成分，具有乙烯性不飽和鍵的化合物的含量較佳為 1 質量% ~ 50 質量%。下限更佳為 5 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下。具有乙烯性不飽和鍵的化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。

另外，含雜環的聚合物前驅體與具有乙烯性不飽和鍵的化合

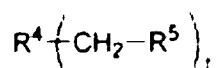
物的質量比例(含雜環的聚合物前驅體/聚合性化合物)較佳為 98/2 ~ 10/90，更佳為 95/5 ~ 30/70，最佳為 90/10 ~ 50/50。若含雜環的聚合物前驅體與具有乙烯性不飽和鍵的化合物的質量比例為所述範圍，則可形成聚合性及耐熱性更優異的硬化膜。

【0128】 << 具有羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基的化合物 >>

作為具有羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基的化合物，較佳為由下述式 (AM1) 所表示的化合物。

【0129】 (AM1)

[化 37]



(式中，t 表示 1 ~ 20 的整數， R^4 表示碳數 1 ~ 200 的 t 價的有機基， R^5 表示由下述式 (AM2) 或下述式 (AM3) 所表示的基)

【0130】 式 (AM2) 式 (AM3)

[化 38]

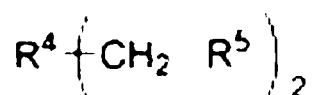


(式中， R^6 表示羥基或碳數 1 ~ 10 的有機基)

【0131】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，由式 (AM1) 所表示的化合物較佳為 5 質量份以上、40 質量以下。更佳為 10 質量份以上、35 質量份以下。另外，亦較佳為於所有聚合性化合物中，含有 10 質量%以上、90 質量%以下的由下述式 (AM4) 所表示的化合物，且於所有熱交聯劑中含有 10 質量%以上、90 質量%以下的由下述式 (AM5) 所表示的化合物。

【0132】 (AM4)

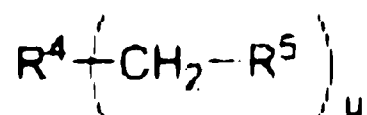
[化 39]



(式中， R^4 表示碳數 1~200 的二價的有機基， R^5 表示由下述式 (AM2) 或下述式 (AM3) 所表示的基)

【0133】 (AM5)

[化 40]



(式中， u 表示 3~8 的整數， R^4 表示碳數 1~200 的 u 價的有機基， R^5 表示由下述式 (AM2) 或下述式 (AM3) 所表示的基)

【0134】 式 (AM2) 式 (AM3)

[化 41]



（式中， R^6 表示羥基或碳數 1～10 的有機基）

【0135】 藉由設為所述範圍的含量，當於具有凹凸的基板上形成組成物層時，產生裂紋的情況變得更少。另外，組成物的圖案加工性優異，且可具有 5%重量減少溫度為 350℃ 以上、更佳為 380℃ 以上的高耐熱性。作為由式（AM4）所表示的化合物的具體例，可列舉：46DMOC、46DMOEP（以上為商品名，旭有機材工業（股份）製造）、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羥甲基雙 OC-P（dimethyloIBisOC-P）、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC（以上為商品名，本州化學工業（股份）製造）、尼卡拉克（NIKALAC）MX-290（商品名，三和化學（股份）製造）、2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚等。

【0136】 另外，作為由式（AM5）所表示的化合物的具體例，可列舉：TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上為商品名，本州化學工業

(股份)製造)、TM-BIP-A(商品名,旭有機材工業(股份)製造)、尼卡拉克(NIKALAC)MX-280、尼卡拉克(NIKALAC)MX-270、尼卡拉克(NIKALAC)MW-100LM(以上為商品名,三和化學(股份)製造)。

【0137】 <<環氧化合物(具有環氧基的化合物)>>

作為環氧化合物,較佳為於一分子中具有兩個以上環氧基的化合物。環氧基於 200℃ 以下進行交聯反應,且不會發生由交聯所引起的脫水反應,故難以發生膜收縮。因此,對組成物的低溫硬化及低翹曲化而言,有效的是含有環氧化合物。

【0138】 環氧化合物較佳為含有聚環氧乙烷基。藉此,可進一步降低彈性模數,且進一步實現低翹曲化。另外,可獲得因柔軟性高而伸長率等亦優異的硬化膜。聚環氧乙烷基是指環氧乙烷的重複單元數量為 2 以上者,且較佳為重複單元數量為 2~15。

【0139】 作為環氧化合物的例子,可列舉:雙酚 A 型環氧樹脂;雙酚 F 型環氧樹脂;丙二醇二縮水甘油基醚等烷二醇型環氧樹脂;聚丙二醇二縮水甘油基醚等聚烷二醇型環氧樹脂;聚甲基(縮水甘油氧基丙基)矽氧烷等含有環氧基的矽酮等,但並不限定於該些例子。具體而言,可列舉:艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)850-S、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-4032、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-7200、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-820、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-4700、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)EXA-4710、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-4770、

艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-859CRP、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-1514、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4880、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4850-150、艾比克隆 (Epiclon) EXA-4850-1000、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4816、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4822 (以上為商品名，大日本油墨化學工業 (股份) 製造)、理化樹脂 (註冊商標) BEO-60E (商品名，新日本理化股份有限公司)，EP-4003S、EP-4000S (以上為商品名，艾迪科 (股份)) 等。其中，就低翹曲及耐熱性優異的方面而言，較佳為含有聚環氧乙烷基的環氧樹脂。例如，艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4880、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4822、理化樹脂 (註冊商標) BEO-60E 因含有聚環氧乙烷基而較佳。

【0140】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，環氧化合物較佳為 5 質量份～50 質量份，更佳為 10 質量份～50 質量份，進而更佳為 10 質量份～40 質量份。調配量為 5 質量份以上時，可進一步抑制硬化膜的翹曲，為 50 質量份以下時，可進一步抑制由固化時的回流所引起的圖案掩埋。

【0141】 <<氧雜環丁烷化合物 (具有氧雜環丁基的化合物)>>

作為氧雜環丁烷化合物，可列舉：於一分子中具有兩個以上氧雜環丁烷環的化合物、3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷、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，可適宜地使用東亞合成公司製造的亞龍氧雜環丁烷系列（例如 OXT-121、OXT-221、OXT-191、OXT-223），該些可單獨或混合兩種以上。

【0142】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，氧雜環丁烷化合物的含量較佳為 5 質量份～50 質量份，更佳為 10 質量份～50 質量份，進而更佳為 10 質量份～40 質量份。

【0143】 << 苯并噁嗪化合物（具有苯并噁唑基的化合物）>>
 苯并噁嗪化合物由於開環加成反應所引起的交聯反應而不會發生由固化所引起的脫氣，進而由熱所引起的收縮小，因此可抑制翹曲的產生，故而較佳。

【0144】 作為苯并噁嗪化合物的較佳的例子，可列舉：B-a 型苯并噁嗪、B-m 型苯并噁嗪（以上為商品名，四國化成工業製造）、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并噁嗪加成物、苯酚酚醛清漆型二氫苯并噁嗪化合物。該些可單獨或亦可混合兩種以上。

【0145】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，苯并噁嗪化合物的含量較佳為 5 質量份～50 質量份，更佳為 10 質量份～50 質量份，進而更佳為 10 質量份～40 質量份。

【0146】 << 具有酚性 OH 基的樹脂 >>

當本發明的組成物為鹼顯影性的正型組成物時，就調整對於鹼性顯影液的溶解性且獲得良好的感度的方面而言，較佳為包含具有酚性 OH 基的樹脂。

作為具有酚性 OH 基的樹脂，可列舉酚醛清漆樹脂及聚羥基苯乙烯樹脂作為較佳的例子。

【0147】 << 酚醛清漆樹脂 >>

酚醛清漆樹脂是藉由利用公知的方法將酚類與醛類縮聚而獲得。酚醛清漆樹脂亦可組合兩種以上。

作為所述酚類的較佳的例子，可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚等。尤其，較佳為苯酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚及2,3,5-三甲基苯酚。亦可將該些酚類組合使用兩種以上。就對於鹼性顯影液的溶解性的觀點而言，較佳為間甲酚，另外，間甲酚及對甲酚的組合亦較佳。即，作為酚醛清漆樹脂，較佳為包含間甲酚殘基、或間甲酚殘基與對甲酚殘基的甲酚酚醛清漆樹脂。此時，甲酚酚醛清漆樹脂中的間甲酚殘基與對甲酚殘基的莫耳比（間甲酚殘基/對甲酚殘基，m/p）較佳為 1.8 以上。若為該範圍，則示出對於鹼性顯影液的適度的溶解性，且可獲得良好的感度。更佳為 4 以上。

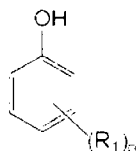
另外，作為所述醛類的較佳的例子，可列舉：福爾馬林、聚甲醛、乙醛、苯甲醛、羥基苯甲醛、氯乙醛等。亦可使用兩種以上的該些醛類。

【0148】 另外，就可對本發明的組成物的硬化膜賦予高耐熱性的方面而言，較佳為使用由下述式 (Phe) 所表示的化合物作為酚類、

使用由下述式 (Ald) 所表示的化合物作為醛類並藉由酸觸媒進行縮聚而得的全芳香族型酚醛清漆樹脂。

【0149】 式 (Phe)

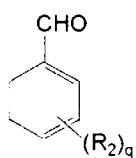
[化 42]



式 (Phe) 中， R_1 表示選自碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基中的有機基， p 為 1 以上、3 以下的整數，較佳為 2 以上、3 以下的整數。

【0150】 式 (Ald)

[化 43]



式 (Ald) 中， R_2 表示氫原子、選自碳數 1 以上、20 以下的烷基、烷氧基及羥基中的基， q 為 0 以上、3 以下的整數。

【0151】 作為由所述式 (Phe) 所表示的酚化合物，使用取代基為 1 個以上、3 個以下，較佳為 2 個以上、3 個以下的酚化合物，所述取代基為選自碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基中的有機

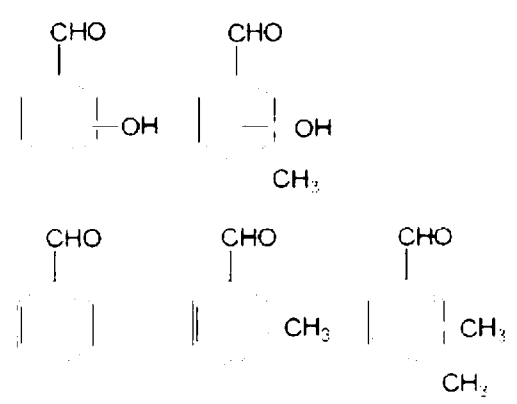
基。再者，作為所述碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基等。作為此種酚化合物，較佳為可使用例如：鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2-甲基-3-乙基-苯酚、2-甲基-3-甲氧基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚等。該些中並無特別限定，但較佳為選自 2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚中。進而，該些酚類可使用一種或將兩種以上混合使用。

藉由於所述酚化合物中使用取代基為 1 個以上、3 個以下，較佳為 2 個以上、3 個以下的酚化合物，可抑制分子內旋轉，從而可獲得具有組成物所必需的充分耐熱性的酚樹脂。

【0152】 作為由所述式 (Ald) 所表示的芳香族醛化合物，使用未經取代或取代基為 3 個以下的芳香族醛化合物，所述取代基為選自碳數 1 以上、20 以下的烷基、烷氧基及羥基中的有機基。再者，作為所述碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基等。作為此種芳香族醛化合物，例如可使用：苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、2,3-二甲基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛、2,6-二甲基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、3,5-二甲基苯甲醛、2,3,4-三甲基苯甲醛、2,3,5-三甲基苯甲醛、2,3,6-三甲基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、2,4,6-三甲基苯甲醛、3,4,5-三甲基苯甲

醛、4-乙基苯甲醛、4-第三丁基苯甲醛、4-異丁基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、柳醛、3-羥基苯甲醛、4-羥基苯甲醛、3-甲基柳醛、4-甲基柳醛、2-羥基-5-甲氧基苯甲醛、2,4-二羥基苯甲醛、2,5-二羥基苯甲醛、2,3,4-三羥基苯甲醛等，並不限定於該些化合物，但該些中，較佳為式（Ald）中的 R₂ 為氫原子、甲基、羥基的芳香族醛化合物，更佳為選自下述所示的芳香族醛化合物中者。進而，該些醛類可使用一種或將兩種以上混合使用。

【0153】 [化 44]



【0154】 酚醛清漆樹脂的聚苯乙烯換算重量平均分子量（M_w）較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上。另外，較佳為 5,000 以下。若為該範圍，則可獲得良好的感度。

【0155】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，酚醛清漆樹脂的含量較佳為 1 質量份以上、70 質量份以下，更佳為 10 質量份以上、70 質量份以下。若為該範圍，則可獲得高感度且在高溫下的熱處理後不會流動的圖案。酚醛清漆樹脂可僅使用一種，亦可

使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量成為所述範圍。

【0156】 <<聚羥基苯乙烯樹脂>>

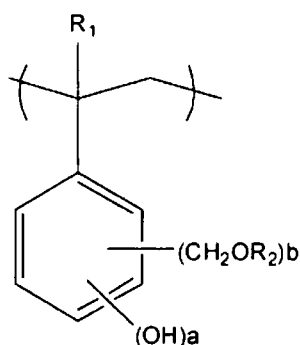
羥基苯乙烯樹脂為包含羥基苯乙烯及/或其衍生物的聚合物，並無特別限定，亦可為包含羥基苯乙烯及/或其衍生物、以及該些以外的單體的共聚物。作為此處所使用的單體，例如可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、2-甲基丙烯、苯乙烯及其衍生物等。其中，就可容易地調整對於鹼性顯影液的溶解性的觀點而言，較佳為包含羥基苯乙烯及/或其衍生物、以及苯乙烯及/或其衍生物的共聚物。所述衍生物是指於羥基苯乙烯及苯乙烯的芳香環的鄰位、間位、對位上烷基、烷氧基、羥基等進行了取代者。羥基苯乙烯樹脂的羥基苯乙烯可為鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯的任一者。另外，所述羥基苯乙烯亦可混合存在多種。

【0157】 羥基苯乙烯樹脂中的所述羥基苯乙烯及其衍生物的構成比率較佳為 50%以上，更佳為 60%以上，且較佳為 90%以下，更佳為 80%以下。藉由設為所述範圍，具有使曝光部的曝光後殘渣的減低與高感度化的併存優異的效果。

【0158】 其中，較佳為具有由下述式（PHS-1）所表示的重複結構單元的羥基苯乙烯樹脂。

【0159】 式（PHS-1）

[化 45]



式 (PHS-1) 中， R_1 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， a 表示 1~4， b 表示 1~3，且 $a+b$ 為 1~5 的範圍內。 R_2 表示選自氫原子、甲基、乙基或丙基內的原子或一個基。

【0160】 由所述式 (PHS-1) 所表示的結構單元可藉由以下方式獲得：對於藉由公知的方法使例如對羟基苯乙烯、間羟基苯乙烯、鄰羟基苯乙烯、對異丙烯基苯酚、間異丙烯基苯酚、鄰異丙烯基苯酚等具有酚性羟基的芳香族乙烯基化合物及苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物中的單獨一種或兩種以上進行聚合而獲得的聚合物或共聚物的一部分，藉由公知的方法使烷氧基進行加成反應。

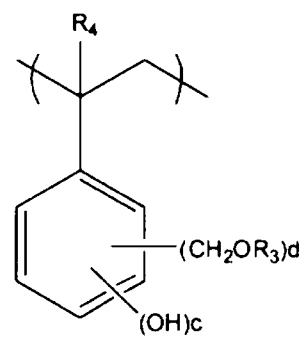
具有酚性羟基的芳香族乙烯基化合物可較佳地使用對羟基苯乙烯及/或間羟基苯乙烯，芳香族乙烯基化合物可較佳地使用苯乙烯。

【0161】 具有由所述式 (PHS-1) 所表示的重複結構單元的羟基苯乙烯樹脂中，就進一步提升感度、可調整對於鹼性顯影液的溶解性的便利性的方面而言，較佳為包含由式 (PHS-2)、式 (PHS-3)

及式（PHS-4）所表示的結構單元的共聚物。進而，就對於鹼性顯影液的溶解性的方面而言，較佳為式（PHS-4）的結構單元為 50 莫耳%以下。

【0162】 式（PHS-2）

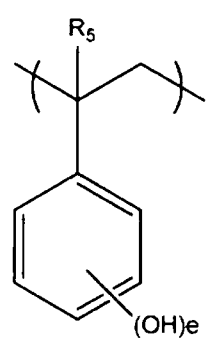
[化 46]



式（PHS-2）中，R₄表示氫原子或碳數 1～5 的烷基，c 表示 1～4，d 表示 1～3，且 c+d 為 2～5 的範圍內。R₃表示選自氫原子、甲基、乙基或丙基中的原子或一個基。

【0163】 式（PHS-3）

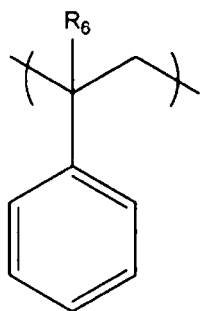
[化 47]



式 (PHS-3) 中， R_5 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， e 表示 1~5。

【0164】 式 (PHS-4)

[化 48]



式 (PHS-4) 中， R_6 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基。

【0165】 羥基苯乙烯樹脂的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上，特佳為 2,500 以上，且較佳為 10,000 以下，更佳為 8,000 以下，特佳為 7,000 以下。藉由設為所述範圍，具有使高感度化與清漆的常溫保存性併存的優異的效果。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，羥基苯乙烯樹脂的含量較佳為 1 質量份以上、70 質量份以下，更佳為 10 質量份以上、70 質量份以下。若為該範圍，則可獲得高感度且在高溫下的熱處理後不會流動的圖案。羥基苯乙烯樹脂可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量成為所述範圍。

【0166】 < 熱鹼產生劑 >

本發明的組成物亦可包含熱鹼產生劑。

作為熱鹼產生劑，其種類等並無特別限定，較佳為包括包含選自若加熱至 40℃ 以上則產生鹼的酸性化合物、及具有 pK_{a1} 為 0 ~ 4 的陰離子與銨陽離子的銨鹽中的至少一種的熱鹼產生劑。此處，所謂 pK_{a1} ，表示多元酸的第一質子的解離常數 (K_a) 的對數標記 ($-\text{Log}_{10}K_a$)。

藉由調配此種化合物，可於低溫下進行聚醯亞胺前驅體的環化反應，且可形成穩定性更優異的組成物。另外，熱鹼產生劑只要不加熱便不會產生鹼，故即便與聚醯亞胺前驅體共存，亦可抑制保存中的聚醯亞胺前驅體的環化，從而保存穩定性優異。

【0167】 本發明中的熱鹼產生劑包含選自若加熱至 40℃ 以上則產生鹼的酸性化合物 (A1)、及具有 pK_{a1} 為 0 ~ 4 的陰離子與銨陽離子的銨鹽 (A2) 中的至少一種。

所述酸性化合物 (A1) 及所述銨鹽 (A2) 若進行加熱則產生鹼，因此藉由自該些化合物所產生的鹼，可促進聚醯亞胺前驅體的環化反應，並可於低溫下進行聚醯亞胺前驅體的環化。另外，即便使該些化合物與藉由鹼而進行環化並進行硬化的聚醯亞胺前驅體共存，只要不進行加熱，則聚醯亞胺前驅體的環化亦幾乎不會進行，因此可製備穩定性優異的聚醯亞胺前驅體組成物。

再者，於本說明書中，所謂酸性化合物，是指如下的化合物：將化合物 1 g 提取至容器中，添加離子交換水與四氫呋喃的混合液（質量比為水/四氫呋喃=1/4）50 mL，並於室溫下攪拌 1 小時。使

用 pH 計，於 20℃ 下對所述溶液進行測定而得的值未滿 7。

【0168】 於本發明中，酸性化合物（A1）及銨鹽（A2）的鹼產生溫度較佳為 40℃ 以上，更佳為 120℃～200℃。鹼產生溫度的上限較佳為 190℃ 以下，更佳為 180℃ 以下，進而更佳為 165℃ 以下。鹼產生溫度的下限較佳為 130℃ 以上，更佳為 135℃ 以上。

若酸性化合物（A1）及銨鹽（A2）的鹼產生溫度為 120℃ 以上，則於保存過程中難以產生鹼，因此可製備穩定性優異的聚醯亞胺前驅體組成物。若酸性化合物（A1）及銨鹽（A2）的鹼產生溫度為 200℃ 以下，則可減低聚醯亞胺前驅體的環化溫度。鹼產生溫度例如可使用示差掃描熱量測定，於耐壓膠囊中以 5℃/min 將化合物加熱至 250℃ 為止，讀取溫度最低的發熱峰值的峰值溫度，並將峰值溫度作為鹼產生溫度來進行測定。

【0169】 於本發明中，藉由熱鹼產生劑所產生的鹼較佳為二級胺或三級胺，更佳為三級胺。三級胺因鹼性高，故可進一步降低聚醯亞胺前驅體的環化溫度。另外，藉由熱鹼產生劑所產生的鹼的沸點較佳為 80℃ 以上，更佳為 100℃ 以上，最佳為 140℃ 以上。另外，所產生的鹼的分子量較佳為 80～2000。下限更佳為 100 以上。上限更佳為 500 以下。再者，分子量的值為根據結構式所求出的理論值。

【0170】 於本發明中，所述酸性化合物（A1）較佳為含有選自銨鹽及由後述的式（101）或式（102）所表示的化合物中的一種以上。

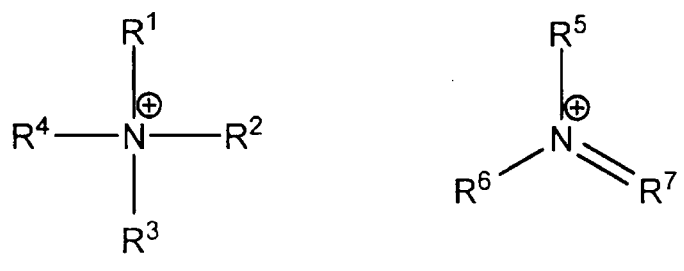
【0171】 於本發明中，所述銨鹽（A2）較佳為酸性化合物。再者，所述銨鹽（A2）可為含有若加熱至 40℃ 以上（較佳為 120℃ ～ 200℃）則產生鹼的酸性化合物的化合物，亦可為除若加熱至 40℃ 以上（較佳為 120℃ ～ 200℃）則產生鹼的酸性化合物以外的化合物。

【0172】 << 銨鹽 >>

於本發明中，所謂銨鹽，是指由下述式（101）或式（102）所表示的銨陽離子與陰離子的鹽。陰離子可經由共價鍵而與銨陽離子的任何一部分進行鍵結，亦可於銨陽離子的分子外具有陰離子，較佳為於銨陽離子的分子外具有陰離子。再者，所謂於銨陽離子的分子外具有陰離子，是指銨陽離子與陰離子未經由共價鍵進行鍵結的情況。以下，亦將陽離子部的分子外的陰離子稱為抗衡陰離子。

式（101） 式（102）

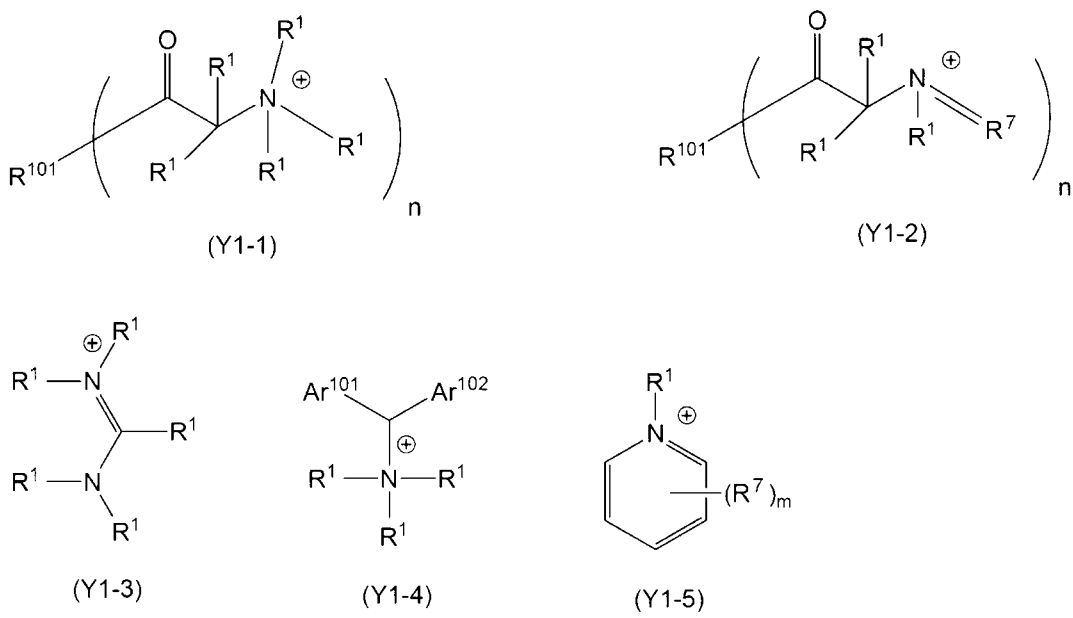
[化 49]



式中，R¹～R⁶ 分別獨立地表示氫原子或烴基，式 R⁷ 表示烴基。R¹ 與 R²、R³ 與 R⁴、R⁵ 與 R⁶、R⁵ 與 R⁷ 分別可鍵結而形成環。

【0173】 銨陽離子較佳為由下述式（Y1-1）～式（Y1-5）的任一者表示。

[化 50]



【0174】 所述式中，R¹⁰¹表示 n 價的有機基，R¹及 R⁷與式（101）或式（102）為相同含義。

Ar¹⁰¹及 Ar¹⁰²分別獨立地表示芳基，

n 表示 1 以上的整數，

m 表示 0～5 的整數。

【0175】 於本發明中，銨鹽較佳為具有 pKa1 為 0～4 的陰離子與銨陽離子。陰離子的 pKa1 的上限更佳為 3.5 以下，進而更佳為 3.2 以下。下限較佳為 0.5 以上，更佳為 1.0 以上。若陰離子的 pKa1 為所述範圍，則可於低溫下對聚醯亞胺前驅體進行環化，進而，

可提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性。若 pK_{a1} 為 4 以下，則熱鹼產生劑的穩定性良好，可抑制無加熱而產生鹼的情況，且聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性良好。若 pK_{a1} 為 0 以上，則所產生的鹼難以被中和，聚醯亞胺前驅體的環化效率良好。

陰離子的種類較佳為選自羧酸根陰離子、苯酚陰離子、磷酸根陰離子及硫酸根陰離子中的一種，就可使鹽的穩定性與熱分解性併存這一理由而言，更佳為羧酸根陰離子。即，鉍鹽更佳為鉍陽離子與羧酸根陰離子的鹽。

羧酸根陰離子較佳為具有兩個以上的羧基的二價以上的羧酸的陰離子，更佳為二價的羧酸的陰離子。根據該形態，可製成可進一步提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性、硬化性及顯影性的熱鹼產生劑。尤其，藉由使用二價的羧酸的陰離子，可進一步提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性、硬化性及顯影性。

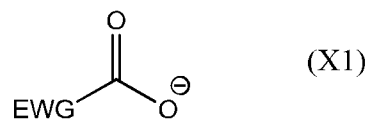
於本發明中，羧酸根陰離子較佳為 pK_{a1} 為 4 以下的羧酸的陰離子。 pK_{a1} 更佳為 3.5 以下，進而更佳為 3.2 以下。根據該形態，可進一步提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性。

此處，所謂 pK_{a1} ，表示酸的第一解離常數的倒數的對數，可參照「有機結構的物理鑒定法 (Determination of Organic Structures by Physical Methods)」(著者：Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.；編輯：Braude, E. A., Nachod, F. C.；美國學術出版社 (Academic Press)，紐約，1955)、或「用於生化研究的資料 (Data for Biochemical Research)」(著者：Dawson, R.

M. C.等；牛津，克拉倫登出版社（Clarendon Press），1959）中所記載的值。關於該些文獻中無記載的化合物，使用利用 ACD/pKa（ACD/Labs 製造）的軟體並根據結構式所算出的值。

【0176】 於本發明中，羧酸根陰離子較佳為由下述式(X1)表示。

[化 51]



式 (X1) 中，EWG 表示拉電子基。

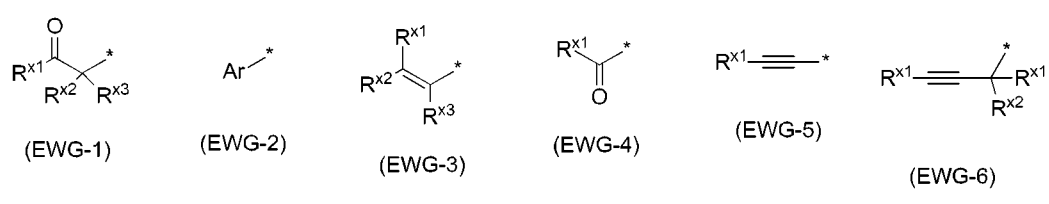
【0177】 於本發明中，所謂拉電子基，是指哈米特（Hammett）的取代基常數 σ_m 顯示正值者。此處， σ_m 於都野雄甫的總論、「有機合成化學協會誌」第 23 卷第 8 號（1965）P.631-642 中有詳細說明。再者，本發明的拉電子基並不限定於所述文獻中所記載的取代基。

作為 σ_m 顯示正值的取代基的例子，例如可列舉：CF₃ 基（ $\sigma_m=0.43$ ）、CF₃CO 基（ $\sigma_m=0.63$ ）、HC≡C 基（ $\sigma_m=0.21$ ）、CH₂=CH 基（ $\sigma_m=0.06$ ）、Ac 基（ $\sigma_m=0.38$ ）、MeOCO 基（ $\sigma_m=0.37$ ）、MeCOCH=CH 基（ $\sigma_m=0.21$ ）、PhCO 基（ $\sigma_m=0.34$ ）、H₂NCOCH₂ 基（ $\sigma_m=0.06$ ）等。再者，Me 表示甲基，Ac 表示乙醯基，Ph 表示苯基。

【0178】 於本發明中，EWG 較佳為表示由下述式（EWG-1）～

式 (EWG-6) 所表示的基。

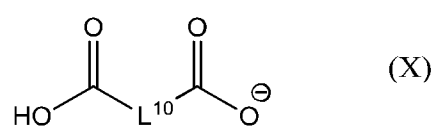
[化 52]



式中， $R^{x1} \sim R^{x3}$ 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基、芳基、
經基或羧基，Ar 表示芳香族基。

【0179】 於本發明中，羧酸根陰離子較佳為由下述式 (X) 表示。

[化 53]

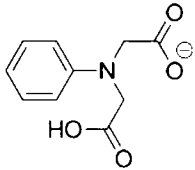
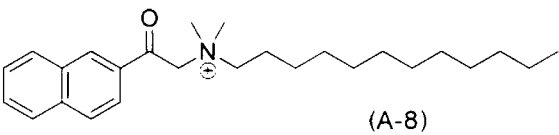
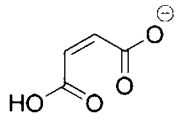
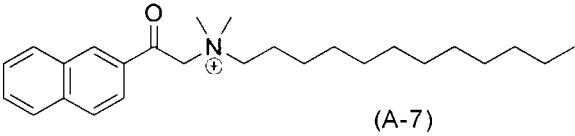
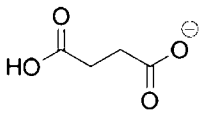
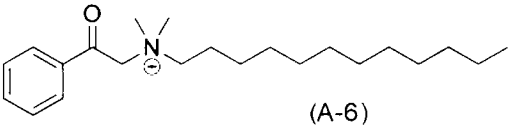
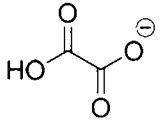
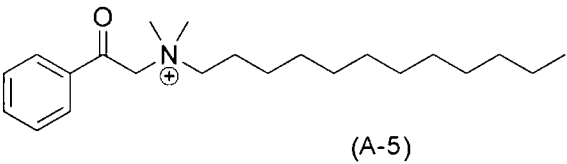
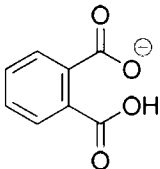
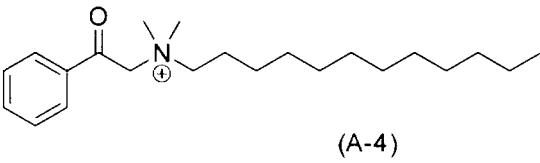
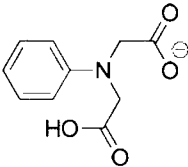
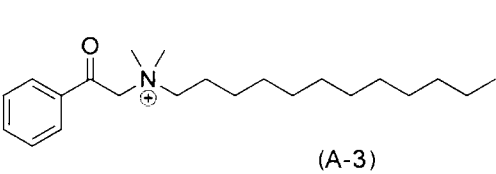
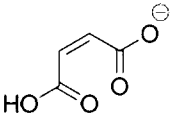
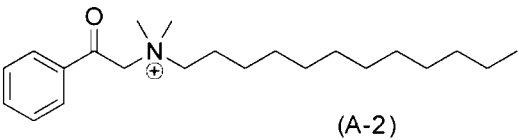
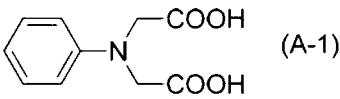


式 (X) 中， L^{10} 表示單鍵，或選自伸烷基、伸烯基、伸芳基、
-NR^x-及該些的組合中的二價的連結基， R^x 表示氫原子、烷基、烯
基或芳基。

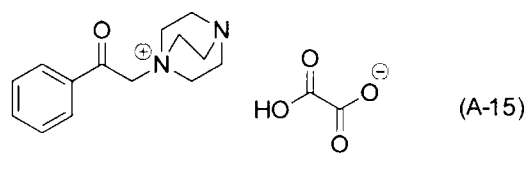
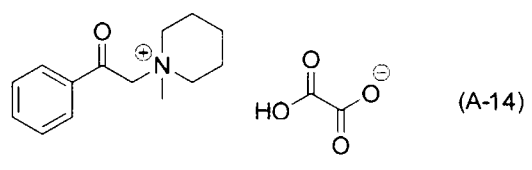
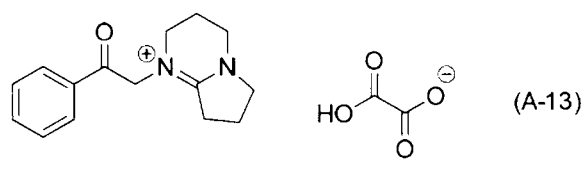
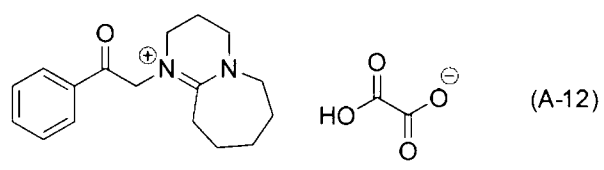
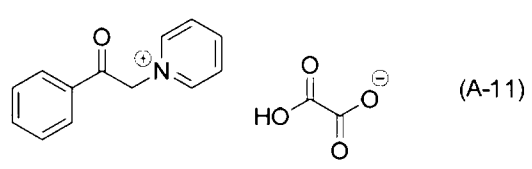
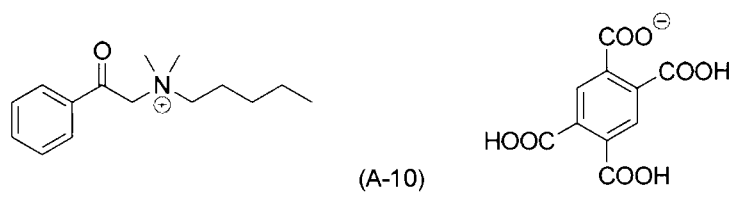
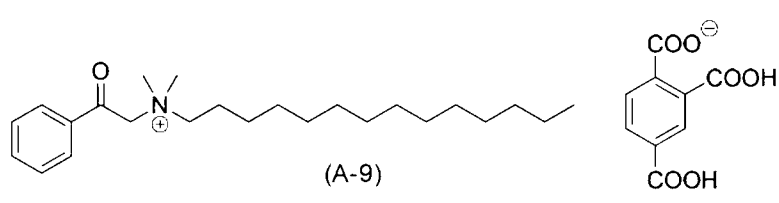
【0180】 作為羧酸根陰離子的具體例，可列舉：順丁烯二酸根陰
離子、鄰苯二甲酸根陰離子、N-苯基亞胺基二乙酸根陰離子及草
酸根陰離子。可較佳地使用該些羧酸根陰離子。

以下表述熱鹼產生劑的例子。

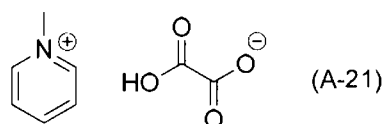
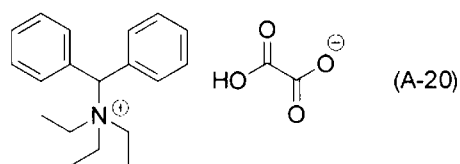
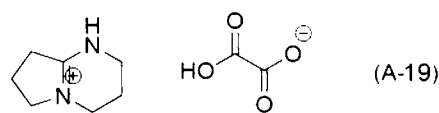
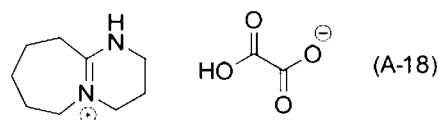
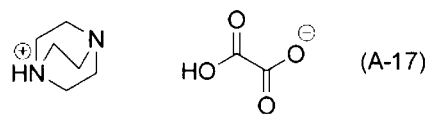
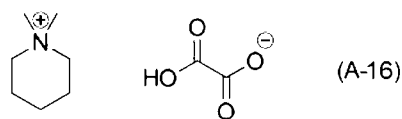
[化 54]



[化 55]



[化 56]



【0181】 當使用熱鹼產生劑時，相對於組成物的總固體成分，組成物中的熱鹼產生劑的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%。下限更佳為 0.5 質量%以上，進而更佳為 1 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下，進而更佳為 20 質量%以下。

熱鹼產生劑可使用一種或兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0182】 <光酸產生劑>

本發明的組成物亦可含有光酸產生劑。藉由含有光酸產生

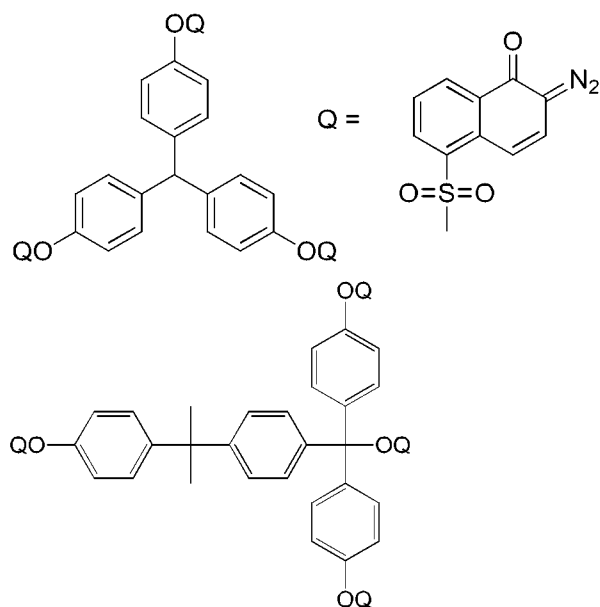
劑，於曝光部中產生酸，且曝光部對於鹼性水溶液的溶解性增大，故可用作正型感光性樹脂組成物。

【0183】 作為光酸產生劑，可列舉：醌二疊氮化合物、鎢鹽、鎘鹽、重氮鎢鹽、鎂鹽等。其中，就顯現出優異的溶解抑制效果、而且獲得高感度且低膜薄化的正型組成物的方面而言，較佳為使用醌二疊氮化合物。另外，亦可含有兩種以上的光酸產生劑。藉此，可進一步增大曝光部與未曝光部的溶解速度的比，從而可獲得高感度的正型感光性樹脂組成物。

【0184】 作為醌二疊氮化合物，可列舉：於多羥基化合物中醌二疊氮化合物的磺酸進行酯鍵結而成者、於多胺基化合物中醌二疊氮化合物的磺酸進行磺醯胺鍵結而成者、於多羥基多胺基化合物中醌二疊氮化合物的磺酸進行酯鍵結及/或磺醯胺鍵結而成者等。藉由使用此種醌二疊氮化合物，可獲得對作為通常的紫外線的水銀燈的 i 射線（波長 365 nm）、h 射線（波長 405 nm）、g 射線（波長 436 nm）感光的正型感光性樹脂組成物。另外，該些多羥基化合物、多胺基化合物、多羥基多胺基化合物的所有官能基亦可未經醌二疊氮取代，但較佳為每一分子中兩個以上的官能基經醌二疊氮取代。

作為一例，可例示下述化合物。

[化 57]



於所述化合物中，可為 Q 全體的 1%～10%為氫原子，亦可為 4%～6%為氫原子。

【0185】 作為多羟基化合物，可列舉：Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亞甲基三-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羟基甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（以上為商品名，本州化學工業製造）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上為商品名，旭有機材工業製造）、2,6-

二甲氧基甲基-4-第三丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚、萘酚、四羥基苯酚、五倍子酸甲酯、雙酚 A、雙酚 E、亞甲基雙酚、Bis-AP(商品名,本州化學工業製造)、酚醛清漆樹脂等,但並不限定於該些化合物。

【0186】 多胺基化合物可列舉: 1,4-伸苯基二胺、1,3-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚等,但並不限定於該些化合物。

【0187】 另外,多羥基多胺基化合物可列舉: 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、3,3'-二羥基聯苯胺等,但並不限定於該些化合物。

【0188】 作為醌二疊氮化合物,可較佳地使用具有 5-萘醌二疊氮磺醯基的化合物、具有 4-萘醌二疊氮磺醯基的化合物的任一者。亦可使用在同一分子中具有該些基的兩者的化合物,亦可併用使用了不同的基的化合物。

【0189】 作為製造醌二疊氮化合物的方法,例如可列舉使 5-萘醌二疊氮磺醯氮與苯酚化合物於三乙基胺存在下反應的方法。苯酚化合物的合成方法可列舉於酸觸媒下使 α -(羥基苯基)苯乙烯衍生物與多元酚化合物反應的方法等。

【0190】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份,光酸產生劑的含量較佳為 3 質量份~40 質量份。藉由將光酸產生劑的含量設為該範圍,可實現更高的感度化。進而亦可視需要而含有增感劑等。

光酸產生劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0191】 <熱酸產生劑>

本發明的組成物亦可包含熱酸產生劑。熱酸產生劑藉由加熱而產生酸，並促進含雜環的聚合物前驅體的環化且進一步提升硬化膜的機械特性，除此以外亦具有促進以下化合物的交聯反應的效果，該化合物選自具有羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基的化合物、環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并噁嗪化合物中的至少一種。

【0192】 熱酸產生劑的熱分解起始溫度較佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 250°C 以下。另外，若選擇在將組成物塗佈於基板後的乾燥（預烘烤：約 $70^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ）時不產生酸、且在藉由其後的曝光、顯影而圖案化後的最終加熱（固化：約 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ）時產生酸者，則可抑制顯影時的感度降低，因此較佳。

【0193】 自熱酸產生劑產生的酸較佳為強酸，例如較佳為對甲苯磺酸、苯磺酸等芳基磺酸；甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸等烷基磺酸或者三氟甲磺酸等鹵代烷基磺酸等。作為此種熱酸產生劑的例子，可列舉日本專利特開 2013-072935 號公報的段落 0055 中所記載者。

【0194】 其中，就使硬化膜中的殘留少且不使硬化膜物性降低的觀點而言，更佳為產生碳數 1~4 的烷基磺酸或碳數 1~4 的鹵代烷基磺酸者，較佳為甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銻、甲磺酸(4-((甲

氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銻、甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銻、甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銻、甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銻、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銻、三氟甲磺酸(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銻、三氟甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銻、三氟甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銻、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銻、3-(5-(((丙基磺醯基)氧基)亞胺基)噻吩-2(5H)-亞基)-2-(鄰甲苯基)丙腈、2,2-雙(3-(甲烷磺醯基胺基)-4-羥基苯基)六氟丙烷。

【0195】 另外，日本專利特開 2013-167742 號公報的段落 0059 中所記載的化合物作為熱酸產生劑亦較佳。

【0196】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，熱酸產生劑的含量較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上。藉由含有 0.01 質量份以上，交聯反應及含雜環的聚合物前驅體的環化得以促進，因此可進一步提升硬化膜的機械特性及耐化學品性。另外，就硬化膜的電絕緣性的觀點而言，較佳為 20 質量份以下，更佳為 15 質量份以下，更佳為 10 質量份以下。

熱酸產生劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0197】 <熱聚合起始劑>

本發明的組成物亦可包含熱聚合起始劑（較佳為熱自由基聚合起始劑）。作為熱自由基聚合起始劑，可使用公知的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，並使聚合性化合物的聚合反應開始或加以促進的化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，當使含雜環的聚合物前驅體的環化反應進行時，可使聚合性化合物的聚合反應進行。另外，當含雜環的聚合物前驅體含有乙烯性不飽和鍵時，亦可使含雜環的聚合物前驅體的環化與含雜環的聚合物前驅體的聚合反應一同進行，因此可達成更高的耐熱化。

作為熱自由基聚合起始劑，可列舉：芳香族酮類、鎢鹽化合物、過氧化物、硫化合物、六芳基聯咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸鹽化合物、吡嗪鎢化合物、茂金屬化合物、活性酯化合物、具有碳鹵素鍵的化合物、偶氮系化合物等。其中，更佳為過氧化物或偶氮系化合物，特佳為過氧化物。

本發明中使用的熱自由基聚合起始劑的 10 小時半衰期溫度較佳為 90℃～130℃，更佳為 100℃～120℃。

具體而言，可列舉日本專利特開 2008-63554 號公報的段落 0074～段落 0118 中所記載的化合物。

市售品中，可適宜地使用帕比優提（Perbutyl）Z 及帕庫美（Percumyl）D（日油（股份）製造）。

【0198】 當組成物具有熱自由基聚合起始劑時，相對於組成物的總固體成分，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%，更佳為 0.1 質量%～30 質量%，特佳為 0.1 質量%～20 質量%。另外，相對於聚合性化合物 100 質量份，較佳為包含熱自由

基聚合起始劑 0.1 質量份～50 質量份，較佳為包含 0.5 質量份～30 質量份。根據該態樣，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。

熱自由基聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當熱自由基聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0199】 <防腐蝕劑>

於本發明的組成物中，較佳為添加防腐蝕劑。防腐蝕劑是以防止離子自金屬配線中流出為目的而添加，作為化合物，例如可使用：日本專利特開 2013-15701 號公報的 0094 段落中所記載的防鏽劑、日本專利特開 2009-283711 號公報的段落 0073～段落 0076 中所記載的化合物、日本專利特開 2011-59656 號公報的段落 0052 中所記載的化合物、日本專利特開 2012-194520 號公報的段落 0114、段落 0116 及段落 0118 中所記載的化合物等。其中，可較佳地使用具有三唑環的化合物或具有四唑環的化合物，更佳為 1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑，最佳為 1H-四唑。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，防腐蝕劑的調配量較佳為 0.1 質量份～10 質量份，更佳為 0.2 質量份～5 質量份的範圍。

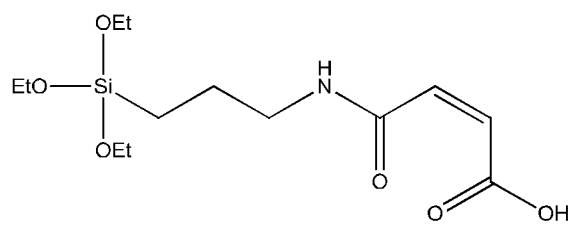
防腐蝕劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0200】 <金屬接著性改良劑>

本發明的組成物較佳為包含用以提升與電極或配線等中所使

用的金屬材料的接著性的金屬接著性改良劑。作為金屬接著性改良劑的例子，可列舉日本專利特開 2014-186186 號公報的段落 0046～段落 0049、或日本專利特開 2013-072935 號公報的段落 0032～段落 0043 中所記載的硫醚系化合物。另外，作為金屬接著性改良劑，亦可例示下述化合物。Et 為乙基。

[化 58]



相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，金屬接著性改良劑的含量較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 0.5 質量份～15 質量份的範圍。藉由設為 0.1 質量份以上，熱硬化後的膜與金屬的接著性變得良好，藉由設為 30 質量份以下，硬化後的膜的耐熱性、機械特性變得良好。

金屬接著性改良劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0201】 <矽烷偶合劑>

就提升與基板的接著性的方面而言，本發明的組成物較佳為包含矽烷偶合劑。作為矽烷偶合劑的例子，可列舉：日本專利特開 2014-191002 號公報的段落 0062～段落 0073 中所記載的化合

物、WO2011/080992A1 號公報的段落 0063～段落 0071 中所記載的化合物、日本專利特開 2014-191252 號公報的段落 0060～段落 0061 中所記載的化合物、日本專利特開 2014-41264 號公報的段落 0045～段落 0052 中所記載的化合物、WO2014/097594 號公報的段落 0055 中所記載的化合物。另外，如日本專利特開 2011-128358 號公報的段落 0050～段落 0058 所記載般使用兩種以上的不同的矽烷偶合劑亦較佳。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，矽烷偶合劑的含量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份的範圍。若為 0.1 質量份以上，則可賦予與基板的更充分的密接性，若為 20 質量份以下，則可進一步抑制於室溫保存時黏度上升等問題。

矽烷偶合劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0202】 <溶解促進劑>

當本發明的組成物為使用鹼性顯影液的正型時，就感度提升的觀點而言，較佳為添加溶解促進劑（促進溶解性的化合物）。作為溶解促進劑，可列舉：低分子酚類（例如 Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P（以上為商品名，本州化學工業製造），BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上為商品名，旭有機材工業製造），日本專利特開 2013-152381 號公報的段落 0056～段落 0062 中所記載的酚類）或芳基磺醯胺衍生物（例

如日本專利特開 2011-164454 號公報的段落 0058 中所記載的化合物)。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，溶解促進劑的含量為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份的範圍。

溶解促進劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0203】 <溶解阻礙劑>

當本發明的組成物為使用鹼性顯影液的正型時，為了調整對於鹼性顯影液的溶解性，可含有溶解阻礙劑（阻礙溶解性的化合物）。作為此種化合物，較佳為鎘鹽、二芳基化合物及四烷基銨鹽。作為鎘鹽，可列舉：二芳基鎘鹽等鎘鹽、三芳基銻鹽等銻鹽、鎘鹽、芳基重氮鎘鹽等重氮鎘鹽等。作為二芳基化合物，可列舉二芳基脲、二芳基砒、二芳基酮、二芳基醚、二芳基丙烷、二芳基六氟丙烷等兩個芳基經由鍵結基鍵結而成者，作為所述芳基，較佳為苯基。

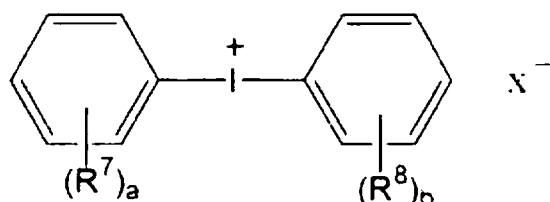
作為四烷基銨鹽，可列舉所述烷基為甲基、乙基等的鹵化四烷基銨。

【0204】 作為該些中的示出良好的溶解阻礙效果者，可列舉二芳基鎘鹽、二芳基脲化合物、二芳基砒化合物、鹵化四甲基銨化合物等，作為二芳基脲化合物，可列舉二苯基脲、二甲基二苯基脲等，作為鹵化四甲基銨化合物，可列舉氯化四甲基銨、溴化四甲基銨、碘化四甲基銨等。

【0205】 其中，較佳為由式 (Inh) 所表示的二芳基鎢鹽化合物。

式 (Inh)

[化 59]



(式中， X^- 表示抗衡陰離子， R^7 及 R^8 分別獨立地表示一價的有機基， a 及 b 分別獨立地為 0~5 的整數)

【0206】 作為陰離子 X^- ，可列舉：硝酸根離子、四氟化硼離子、過氯酸根離子、三氟甲磺酸根離子、對甲苯磺酸根離子、硫氰酸根離子、氯離子、溴離子、碘離子等。

【0207】 作為二芳基鎢鹽，例如可使用：二苯基鎢硝酸鹽、雙(對第三丁基苯基)鎢硝酸鹽、二苯基鎢三氟甲磺酸鹽、雙(對第三丁基苯基)鎢三氟甲磺酸鹽、二苯基鎢溴酸鹽、二苯基鎢氯酸鹽、二苯基鎢碘酸鹽等。

該些中，二苯基鎢硝酸鹽、二苯基鎢三氟甲磺酸鹽及二苯基鎢-8-苯胺基萘-1-磺酸鹽的效果高而可作為較佳者列舉。

【0208】 就感度與顯影時間容許範圍的方面而言，相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，含有溶解阻礙劑的情形下的含量較佳為 0.1 質量份~20 質量份，更佳為 0.1 質量份~15 質量份，進

而更佳為 0.5 質量份～10 質量份。

溶解阻礙劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0209】 <增感色素>

本發明的組成物亦可包含增感色素。增感色素吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態的增感色素與胺產生劑、熱自由基聚合起始劑、光聚合起始劑等接觸，而產生電子移動、能量移動、發熱等作用。藉此，胺產生劑、熱自由基聚合起始劑、光聚合起始劑發生化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

【0210】 作為較佳的增感色素的例子，可列舉屬於以下的化合物類、且於 300 nm～450 nm 區域中具有吸收波長者。例如可列舉：多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、芘、三伸苯、9,10-二烷氧基蒽）、咕噸類（例如螢光素、曙紅、紅螢素、若丹明 B、孟加拉玫瑰紅）、硫雜蒽酮類（例如 2,4-二乙基硫雜蒽酮）、花青類（例如硫雜羰花青、氧雜羰花青）、部花青類（例如部花青、羰部花青）、噻嗪類（例如噻嗪、亞甲藍、甲苯胺藍）、吡啶類（例如吡啶橙、氯黃素、吡啶黃素）、蒽醌類（例如蒽醌）、方酸內鎢鹽類（例如方酸內鎢鹽）、香豆素（coumarin）類（例如 7-二乙基胺基-4-甲基香豆素）、苯乙烯基苯類、二苯乙烯基苯類、呋唑類等。

【0211】 其中，於本發明中，就起始效率的觀點而言，較佳為與多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、芘、三伸苯）、硫雜蒽酮類、二

苯乙烯基苯類、苯乙烯基苯類進行組合，更佳為使用具有蔥骨架的化合物。作為特佳的具體的化合物，可列舉 9,10-二乙氧基蔥、9,10-二丁氧基蔥等。

【0212】 當組成物包含增感色素時，相對於組成物的總固體成分，增感色素的含量較佳為 0.01 質量%～20 質量%，更佳為 0.1 質量%～15 質量%，進而更佳為 0.5 質量%～10 質量%。增感色素可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0213】 <鏈轉移劑>

本發明的組成物亦可含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如於高分子辭典第三版（高分子學會編，2005 年）683 頁-684 頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如可使用分子內具有 SH、PH、SiH、GeH 的化合物群組。該些鏈轉移劑對低活性的自由基種提供氫，而生成自由基，或者被氧化後，進行脫質子，藉此可生成自由基。尤其，可較佳地使用硫醇化合物（例如 2-巰基苯并咪唑類、2-巰基苯并噻唑類、2-巰基苯并噁唑類、3-巰基三唑類、5-巰基四唑類等）。

【0214】 當組成物含有鏈轉移劑時，相對於組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的較佳的含量較佳為 0.01 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份，特佳為 1 質量份～5 質量份。

鏈轉移劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當鏈轉移劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0215】 <聚合抑制劑>

本發明的組成物中，亦可於吸收至含雜環的聚合物前驅體中

的聚合抑制劑之外進一步調配聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，例如可適宜地列舉：對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、對第三丁基兒茶酚、苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽、啡噻嗪、N-亞硝基二苯基胺、N-苯基萘基胺、伸乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-對甲基苯酚、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-磺丙基胺基)苯酚、N-亞硝基-N-(1-萘基)羥基胺銨鹽、雙(4-羥基-3,5-第三丁基)苯基甲烷。

當組成物含有聚合抑制劑時，相對於組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。

聚合抑制劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

另外，本發明的組成物亦可設為實質上不調配除吸收至含雜環的聚合物前驅體中的聚合抑制劑以外的聚合抑制劑的構成。所謂實質上不調配，是指未滿本發明的組成物中所含的固體成分的 0.01 質量%，進而未滿 0.001 質量%，尤其未滿 0.0001 質量%的情況。

【0216】 <界面活性劑>

於本發明的組成物中，就進一步提升塗佈性的觀點而言，亦可添加各種界面活性劑。作為界面活性劑，可使用氟系界面活性

劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。

尤其，藉由包含氟系界面活性劑，作為塗佈液來製備時的液體特性（特別是流動性）進一步提升，因此可進一步改善塗佈厚度的均勻性或省液性。

當使用包含氟系界面活性劑的塗佈液來形成膜時，使被塗佈面與塗佈液的界面張力下降，藉此對於被塗佈面的潤濕性得到改善，且對於被塗佈面的塗佈性提升。因此，就即便於以少量的液量形成幾 μm 左右的薄膜的情況下，亦可更適宜地進行厚度不均小的厚度均勻的膜形成的觀點而言有效。

【0217】 氟系界面活性劑的氟含有率適宜的是 3 質量%~40 質量%，更佳為 5 質量%~30 質量%，特佳為 7 質量%~25 質量%。氟含有率為該範圍內的氟系界面活性劑就塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的觀點而言有效，溶解性亦良好。

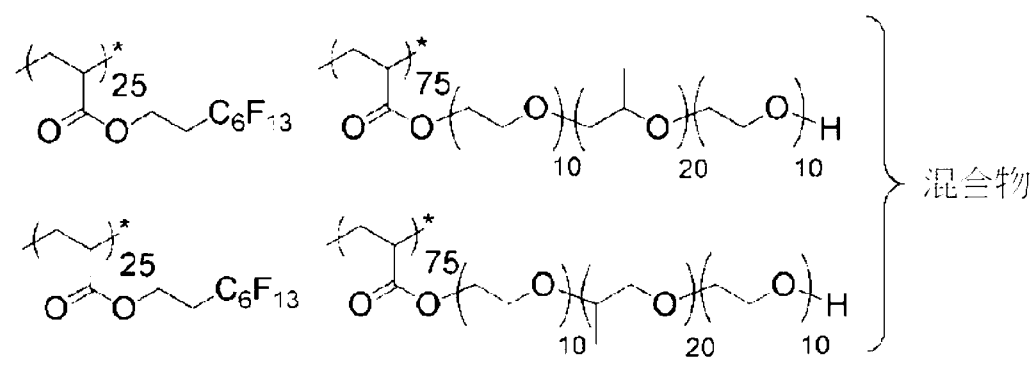
作為氟系界面活性劑，例如可列舉：美佳法 (Megafac) F171、美佳法 (Megafac) F172、美佳法 (Megafac) F173、美佳法 (Megafac) F176、美佳法 (Megafac) F177、美佳法 (Megafac) F141、美佳法 (Megafac) F142、美佳法 (Megafac) F143、美佳法 (Megafac) F144、美佳法 (Megafac) R30、美佳法 (Megafac) F437、美佳法 (Megafac) F475、美佳法 (Megafac) F479、美佳法 (Megafac) F482、美佳法 (Megafac) F554、美佳法 (Megafac) F780、美佳法 (Megafac) F781（以上，迪愛生 (DIC) (股份) 製造），弗洛

德 (Fluorad) FC430、弗洛德 (Fluorad) FC431、弗洛德 (Fluorad) FC171 (以上，住友 3M (Sumitomo 3M) (股份) 製造)，沙福隆 (Surflon) S-382、沙福隆 (Surflon) SC-101、沙福隆 (Surflon) SC-103、沙福隆 (Surflon) SC-104、沙福隆 (Surflon) SC-105、沙福隆 (Surflon) SC1068、沙福隆 (Surflon) SC-381、沙福隆 (Surflon) SC-383、沙福隆 (Surflon) S393、沙福隆 (Surflon) KH-40 (以上，旭硝子 (股份) 製造)，PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002 (歐諾法 (OMNOVA) 公司製造) 等。

作為氟系界面活性劑，亦可使用嵌段聚合物，作為具體例，例如可列舉日本專利特開 2011-89090 號公報中所記載的化合物。

另外，亦可例示下述化合物作為本發明中使用的氟系界面活性劑。

[化 60]



所述化合物的重量平均分子量例如為 14,000。

【0218】 作為非離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：甘油、

三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該些的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、脫水山梨糖醇脂肪酸酯（巴斯夫（BASF）公司製造的普盧蘭尼克（Pluronic）L10、普盧蘭尼克（Pluronic）L31、普盧蘭尼克（Pluronic）L61、普盧蘭尼克（Pluronic）L62、普盧蘭尼克（Pluronic）10R5、普盧蘭尼克（Pluronic）17R2、普盧蘭尼克（Pluronic）25R2，泰羅尼克（Tetronic）304、泰羅尼克（Tetronic）701、泰羅尼克（Tetronic）704、泰羅尼克（Tetronic）901、泰羅尼克（Tetronic）904、泰羅尼克（Tetronic）150R1）、索努帕斯（Solsperse）20000（日本路博潤（Lubrizol）（股份））等。另外，亦可使用竹本油脂（股份）製造的皮傲寧（Pionin）D-6112-W、和光純藥工業公司製造的 NCW-101、NCW-1001、NCW-1002。

【0219】 作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：酞菁衍生物（商品名：埃夫卡（EFKA）-745，森下產業（股份）製造），有機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業（股份）製造），（甲基）丙烯酸系（共）聚合物珀利弗洛（Polyflow）No.75、珀利弗洛（Polyflow）No.90、珀利弗洛（Polyflow）No.95（共榮社化學（股份）製造），W001（裕商（股份）製造）等。

【0220】 作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：W004、W005、W017（裕商（股份）製造）等。

【0221】 作為矽酮系界面活性劑，例如可列舉：東麗·道康寧（股份）製造的「東麗矽酮（Toray Silicone）DC3PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH7PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）DC11PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH21PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH28PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH29PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH30PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH8400」，邁圖高新材料（Momentive Performance Materials）公司製造的「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」，信越矽利光（Shinetsu silicone）股份有限公司製造的「KP341」、「KF6001」、「KF6002」，畢克化學（BYK Chemie）公司製造的「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等。

【0222】 當組成物含有界面活性劑時，相對於組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.001 質量%~2.0 質量%，更佳為 0.005 質量%~1.0 質量%。

界面活性劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當界面活性劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0223】 <<聚合抑制劑>>

為了於製造過程中或保存過程中，防止含雜環的聚合物前驅體及聚合性化合物的不需要的熱聚合，本發明的組成物較佳為包含少量的聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，例如可適宜地列舉：對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、第三丁基兒茶酚、苯醌、

4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽。

當組成物含有聚合抑制劑時，相對於感光性樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。

聚合抑制劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0224】 <高級脂肪酸衍生物等>

於本發明的組成物中，為了防止由氧所引起的聚合阻礙，亦可添加如二十二酸或二十二醯胺般的高級脂肪酸衍生物等，並使其於塗佈後的乾燥的過程中偏向存在於組成物的表面。

當組成物含有高級脂肪酸衍生物時，相對於組成物的總固體成分，高級脂肪酸衍生物的含量較佳為 0.1 質量%～10 質量%。

高級脂肪酸衍生物等可僅為一種，亦可為兩種以上。當高級脂肪酸衍生物等為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0225】 <溶媒>

當藉由塗佈而使本發明的組成物形成為層狀時，較佳為調配溶媒。溶媒只要可將組成物形成為層狀，則可無限制地使用公知者。

作為酯類，例如可適宜地列舉乙酸乙酯、乙酸-正丁酯、乙酸異丁酯、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、氧基乙酸烷基酯（例如：氧基乙酸甲酯、氧

基乙酸乙酯、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-烷基氧基丙酸烷基酯類（例如：3-氧基丙酸甲酯、3-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-烷基氧基丙酸烷基酯類（例如：2-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-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-氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-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，例如可適宜地列舉二乙二醇二甲醚、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、丙二醇單甲醚乙酸酯、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，例如可適宜地列舉甲基乙基酮、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，例如可適宜地列舉甲苯、二甲苯、大茴香醚、檸檬烯等，作為亞砜類，可適宜地列舉二甲基亞砜。

【0226】就塗佈表面性狀的改良等的觀點而言，將兩種以上的溶媒混合的形態亦較佳。其中，較佳為如下的混合溶液，其包含選自 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、二甲基亞碲、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、及丙二醇甲醚乙酸酯中的兩種以上。特佳為併用二甲基亞碲與 γ -丁內酯。

【0227】 當組成物含有溶媒時，就塗佈性的觀點而言，溶媒的含量較佳為設為組成物的總固體成分濃度成為 5 質量%～80 質量%的量，更佳為組成物的總固體成分濃度成為 5 質量%～70 質量%的量，特佳為組成物的總固體成分濃度成為 10 質量%～60 質量%的量。

溶媒可僅為一種，亦可為兩種以上。當溶媒為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

另外，就膜強度的觀點而言，相對於組成物的總質量，N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺及 N,N-二甲基甲醯胺的含量較佳為未滿 5 質量%，更佳為未滿 1 質量%，進而更佳為未滿 0.5 質量%，特佳為未滿 0.1 質量%。

【0228】 <其他添加劑>

於無損本發明的效果的範圍內，本發明的組成物視需要可調配各種添加物，例如無機粒子、硬化劑、硬化觸媒、填充劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑等。當調配該些添加劑時，較佳為將其合計調配量設為組成物的固體成分的 3 質量%以下。

【0229】 就塗佈表面性狀的觀點而言，本發明的組成物的水分含量較佳為未滿 5 質量%，更佳為未滿 1 質量%，特佳為未滿 0.6 質

量%。

【0230】 就絕緣性的觀點而言，本發明的組成物的金屬含量較佳為未滿 5 質量 ppm，更佳為未滿 1 質量 ppm，特佳為未滿 0.5 質量 ppm。作為金屬，可列舉：鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、鉻、鎳等。當包含多種金屬時，較佳為該些金屬的合計為所述範圍。

另外，作為減低組成物中所無意地包含的金屬雜質的方法，可列舉以下等方法：選擇金屬含量少的原料作為構成組成物的原料、對構成組成物的原料進行過濾器過濾、於裝置內利用聚四氟乙烯等進行加襯而在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾。

【0231】 就配線腐蝕性的觀點而言，本發明的組成物的鹵素原子的含量較佳為未滿 500 質量 ppm，較佳為未滿 300 質量 ppm，特佳為未滿 200 質量 ppm。其中，以鹵素離子的狀態存在者較佳為未滿 5 質量 ppm，更佳為未滿 1 質量 ppm，特佳為未滿 0.5 質量 ppm。作為鹵素原子，可列舉氯原子及溴原子。較佳為氯原子及溴原子、或氯化物離子及溴化物離子的合計分別為所述範圍。

【0232】 <組成物的製備>

本發明的組成物可將所述各成分混合來製備。混合方法並無特別限定，可藉由先前公知的方法來進行。

另外，較佳為以去除組成物中的灰塵或微粒等異物為目的而進行使用過濾器的過濾。作為過濾器孔徑，較佳為 1 μm 以下，更佳為 0.5 μm 以下，進而更佳為 0.1 μm 以下。作為過濾器的材質，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、尼龍製的過濾器。過濾器亦可

使用預先利用有機溶媒進行了洗滌者。過濾器過濾步驟中，可將多種過濾器串聯或者並列連接來使用。當使用多種過濾器時，亦可將孔徑及/或材質不同的過濾器組合使用。另外，可對各種材料進行多次過濾，且多次過濾步驟亦可為循環過濾步驟。另外，亦可加壓來進行過濾，加壓的壓力較佳為 0.05 MPa 以上、0.3 MPa 以下。

除使用過濾器的過濾以外，亦可使用吸附材料進行雜質的去除，亦可將過濾器過濾與吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如可使用二氧化矽凝膠、沸石等無機系吸附材料，活性碳等有機系吸附材料。

【0233】 其次，對本發明的硬化膜及硬化膜的製造方法、以及半導體元件進行說明。

本發明的硬化膜是使本發明的組成物硬化而成。本發明的硬化膜的製造方法包括：將本發明的組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的組成物進行硬化的步驟。於可應用本發明的硬化膜的領域中，可較佳地用於半導體元件的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜等。尤其，因解析性良好，故可較佳地用於三維安裝元件中的再配線層用層間絕緣膜等。即，本發明亦揭示包含本發明的硬化膜的半導體元件。

另外，本發明中的硬化膜亦可用於電子學用的光阻劑（伽伐尼（電解）抗蝕劑（galvanic resist）、蝕刻阻劑、頂焊抗蝕劑（solder top resist））等。

另外，本發明中的硬化膜亦可用於平版版面或網版版面等版面的製造，針對成形零件的蝕刻的使用，電子學、特別是微電子學中的保護塗漆及介電層的製造等。

【0234】 其次，對將所述組成物用於再配線層用層間絕緣膜的半導體元件的一實施形態進行說明。

圖 1 所示的半導體元件 100 是所謂的三維安裝元件，將積層有多個半導體器件（半導體晶片）101a～半導體器件（半導體晶片）101d 的積層體 101 配置於配線基板 120 上。

再者，於該實施形態中，以半導體器件（半導體晶片）的積層數為 4 層的情況為中心進行說明，但半導體器件（半導體晶片）的積層數並無特別限定，例如可為 2 層、8 層、16 層、32 層等。另外，亦可為 1 層。

【0235】 多個半導體器件 101a～半導體器件 101d 均包含矽基板等的半導體晶圓。

最上段的半導體器件 101a 不具有貫穿電極，於其一面上形成有電極墊（未圖示）。

半導體器件 101b～半導體器件 101d 具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d，於各半導體器件的兩面上設置有一體地設置於貫穿電極上的連接墊（未圖示）。

【0236】 積層體 101 具有將不具有貫穿電極的半導體器件 101a、及具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d 的半導體器件 101b～半導體器件 101d 覆晶連接而成的結構。

即，不具有貫穿電極的半導體器件 101a 的電極墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的半導體器件 101a 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103a 來連接，具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的半導體器件 101b 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103b 來連接。同樣地，具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102d 的半導體器件 101d 的半導體器件 101c 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103c 來連接。

【0237】 於各半導體器件 101a～半導體器件 101d 的間隙中形成有底部填充層 110，各半導體器件 101a～半導體器件 101d 經由底部填充層 110 而積層。

【0238】 積層體 101 積層於配線基板 120 上。

作為配線基板 120，例如使用將樹脂基板、陶瓷基板、玻璃基板等絕緣基板用作基材的多層配線基板。作為應用樹脂基板的配線基板 120，可列舉多層覆銅積層板（多層印刷配線板）等。

【0239】 於配線基板 120 的一面上設置有表面電極 120a。

在配線基板 120 與積層體 101 之間配置有形成有再配線層 105 的絕緣層 115，配線基板 120 與積層體 101 經由再配線層 105 而電性連接。絕緣層 115 是使用本發明的組成物所形成者。

即，再配線層 105 的一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103d，而與形成於半導體器件 101d 的再配線層 105 側的面上的電極墊連

接。另外，再配線層 105 的另一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103e 而與配線基板的表面電極 120a 連接。

而且，在絕緣層 115 與積層體 101 之間形成有底部填充層 110a。另外，在絕緣層 115 與配線基板 120 之間形成有底部填充層 110b。

【0240】 除所述以外，可於使用聚醯亞胺或聚苯并噁唑的各種用途中廣泛採用本發明中的硬化膜。

另外，因聚醯亞胺或聚苯并噁唑耐熱，故本發明中的硬化膜等亦可適宜地用作液晶顯示器、電子紙等顯示裝置用的透明塑膠基板、汽車零件、耐熱塗料、塗佈劑、膜用途。

[實施例]

【0241】 以下，列舉實施例來更具體地說明本發明。以下的實施例所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等只要不超出本發明的主旨，則可適當進行變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示的具體例。只要無特別敘述，則「份」、「%」為質量基準。

【0242】 （合成例 1）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及下述所示的二胺（DA-7）的聚醯亞胺前驅體組成物 A-1 的合成]

將 21.2 g（68.3 mmol）的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、以及 250 ml 的二甘二甲醚（diglyme，二乙二醇二甲醚）混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌

4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 1.3 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃±5℃，一面歷時 60 分鐘添加 16.3 g (137.2 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 mL 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 -10℃±5℃ 下，歷時 60 分鐘將使下述所示的含羥基的二胺(DA-7)38.0 g 溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃ 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重平均分子量為 28,800，數量平均分子量為 8900，酸價(酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內)為 2.5 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

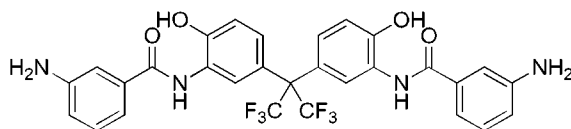
$$(137.2 \text{ mmol} - 1.3 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 1.99$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$137.2 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.01$$

【0243】 二胺 (DA-7)

[化 61]



【0244】（合成例 2）

[來自均苯四甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅體組成物 A-2 的合成]

將 14.9 g (68.3 mmol) 的均苯四甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、0.10 g 的水以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時，製造均苯四甲酸酐與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 6.9 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 5℃，一面歷時 60 分鐘添加 16.9 g (142.1 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 -10℃ ± 5℃ 下，歷時 60 分鐘將使 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅

體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 26,800，數量平均分子量為 8400，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 2.4 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(142.1 \text{ mmol} - 6.9 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 1.98$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$142.1 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.08$$

【0245】（合成例 3）

[來自均苯四甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅體組成物 A-3 的合成]

將 14.9 g (68.3 mmol) 的均苯四甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 4 小時，製造均苯四甲酸酐與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 3.4 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10°C，一面將溫度保持為 -10°C ± 5°C，一面歷時 60 分鐘添加 17.2 g (144.8 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 -10°C ± 5°C 下，歷時 60 分鐘將使 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅

體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 24,900，數量平均分子量為 7900，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 3.5 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(144.8 \text{ mmol}-3.4 \text{ mmol})\div 68.3 \text{ mmol}=2.13$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$144.8 \text{ mmol}\div 68.3 \text{ mmol}=2.172.12$$

【0246】（合成例 4）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基二苯基醚的聚醯亞胺前驅體組成物 A-4 的合成]

將 21.2 g (68.3 mmol) 的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、0.05g 的水、以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 4.7 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10°C，一面將溫度保持為 -10°C ±5°C，一面歷時

60 分鐘添加 16.5 g (138.6 mmol) 的 SOCl_2 。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 $-10^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下，歷時 60 分鐘將使 12.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 25,200，數量平均分子量為 8000，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 1.8 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(138.6 \text{ mmol} - 4.7 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 1.96$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$138.6 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.03$$

【0247】（合成例 5）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基二苯基醚的聚醯亞胺前驅體組成物 A-5 的合成]

將 21.2 g (68.3 mmol) 的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、0.10 g 的水、以及 250

ml 的二甘二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 2.7 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至-10°C，一面將溫度保持為-10°C±5°C，一面歷時 60 分鐘添加 17.1 g (144.1 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於-10°C±5°C 下，歷時 60 分鐘將使 12.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 26,200，數量平均分子量為 8500，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 3.6 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(144.1 \text{ mmol} - 2.7 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.07$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$144.1 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.11$$

【0248】（合成例 6）

[來自 4,4'-羰基二苯甲酸、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷的聚苯并噁唑前驅體組成物 A-6 的合成]

將 18.5 g (68.3 mmol) 的 4,4'-羰基二苯甲酸、0.03 g 的水、以及 250 ml 的 N-甲基吡咯啉酮混合，對該反應液的水分量進行了測定，結果為包含 6.8 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至-10℃，一面將溫度保持為-10℃±5℃，一面歷時 60 分鐘添加 17.2 g(144.8 mmol) 的 SOCl₂。其次，於-10℃±5℃下，歷時 60 分鐘將使 21.0 g 的 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃下乾燥 3 日。該聚苯并噁唑前驅體的重量平均分子量為 29,800，數量平均分子量為 9200，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 2.8 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(144.8 \text{ mmol}-6.8 \text{ mmol})\div 68.3 \text{ mmol}=2.02$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$144.8 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.12$$

【0249】（合成例 7）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基二苯基醚的聚醯亞胺前驅體組成物 A-7 的合成]

將 21.2 g (68.3 mmol) 的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 1.4 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 5℃，一面歷時 60 分鐘添加 17.6 g (148.2 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 -10℃ ± 5℃ 下，歷時 60 分鐘將使 12.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃ 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 24,600，數量平均分子量為 7600，酸價(酸基的中和點處於 pH5.0 ~ 9.0 的範圍內)為 4.5 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(148.2 \text{ mmol} - 1.4 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.15$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$148.2 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.17$$

【0250】 （合成例 8）

[來自 4,4'-羰基二苯甲酸、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷的聚苯并噁唑前驅體組成物 A-8 的合成]

將 18.5 g (68.3 mmol) 的 4,4'-羰基二苯甲酸、以及 250 ml 的 N-甲基吡咯啉酮混合，對該反應液的水分量進行了測定，結果為包含 1.4 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 5℃，一面歷時 60 分鐘添加 17.6 g (148.2 mmol) 的 SOCl₂。其次，於 -10℃ ± 5℃ 下，歷時 60 分鐘將使 21.0 g 的 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃ 下乾燥 3 日。該聚苯并噁唑前驅體的重量平均分子量為 28,900，數量平均分子量

為 8800，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0～9.0 的範圍內）為 5.0 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(148.2 \text{ mmol} - 1.4 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.15$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$148.2 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.17$$

【0251】（評價）

[水分量的測定]

對於含雜環的聚合物前驅體的合成反應液中的水分量，依據以下的方法進行測定。

使用卡耳費雪（Karl Fischer）水分計（京都電子工業（股份）製造）對 1.0 g 的合成反應液進行測定，以測定合成反應液中的水分量。

【0252】[重量平均分子量及數量平均分子量的測定]

含雜環的聚合物前驅體的重重量平均分子量（ M_w ）及數量平均分子量（ M_n ）為藉由凝膠滲透層析（GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值，且藉由以下的方法來測定。

使用 HLC-8220（東曹（Tosoh）（股份）製造）作為測定裝置，並將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（東曹（股份）製造）用作管柱。另外，溶離液使用 THF（四氫呋喃），於 40

℃下以流速 0.35 ml/分進行測定。檢測中使用紫外線 (UV) 254 nm 檢測器。另外，測定樣本使用以 THF 將含雜環的聚合物前驅體稀釋調整為 0.1 質量%的樣本。

【0253】 [酸價的測定方法]

對於含雜環的聚合物前驅體中的、中和點的 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的酸基的酸價，依據以下的方法進行測定。

使 3.0 g 的含雜環的聚合物前驅體溶解於 80 mL 的 N-甲基吡咯啉酮與 1 mL 的水中，利用 0.01 N 的氫氧化鈉水溶液進行滴定，根據 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的峰值算出酸價。

【0254】 [環化時間]

將表 1 中所記載的成分混合而製成均勻的溶液，以製備感光性樹脂組成物的塗佈液。

使上述中所獲得的感光性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器而進行加壓過濾，然後旋塗於矽晶圓上（1200 rpm，30 秒）來應用。於加熱板上，以 100℃ 將應用感光性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的膜。其次，使用對準器（卡耳休斯（Karl-Suss）MA150）對塗佈於矽晶圓上的膜進行曝光。曝光是利用高壓水銀燈來進行，以波長 365 nm 下的曝光能量換算計，照射 500 mJ/cm²。曝光後，剝取感光性樹脂組成物，於氮氣環境中，進行以 5℃/min 的速度升溫至 180℃ 並維持為 180℃ 的狀態下的熱重量分析（熱重分析（Thermal Gravimetric Analysis，TGA）測定），並評價環化時間。

聚醯亞胺前驅體及聚苯并噁唑前驅體伴隨環化反應的進行，產生重量減少，藉由以下的基準來評價不再產生該重量減少為止的時間。時間越短，表示環化速度變得越快，而成為較佳的結果。

A：超過 0 分鐘且為 20 分鐘以下

B：超過 20 分鐘且為 30 分鐘以下

C：超過 30 分鐘且為 60 分鐘以下

D：超過 60 分鐘且為 120 分鐘以下

E：超過 120 分鐘。

【0255】 [環化速度的一定性的評價]

對於所述合成例 A-1～合成例 A-8，進行各 3 次含雜環的聚合物前驅體的合成，對於各次中所獲得的含雜環的聚合物前驅體，與上述相同地測定環化時間。如以下所述般對 3 次的合成中所獲得的含雜環的聚合物前驅體的環化速度中、最快的一次的環化速度與最慢的一次的環化速度的差進行評價。

A：30 分鐘以下

B：超過 30 分鐘且為 50 分鐘以下

C：超過 50 分鐘。

【0256】 （感光性樹脂組成物的成分）

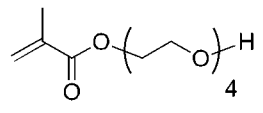
含雜環的聚合物前驅體

A-1～A-8：合成例 1～合成例 8 中所製造的含雜環的聚合物前驅體

【0257】 聚合性化合物

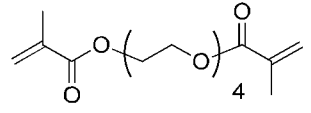
B-1：NK 酯（NK ESTER）M-40G（新中村化學工業（股份）製造，單官能甲基丙烯酸酯，下述結構）

[化 62]



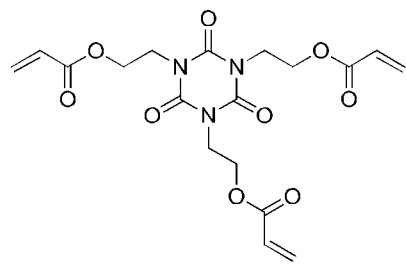
B-2：NK 酯（NK ESTER）4G（新中村化學工業（股份）製造，二官能甲基丙烯酸酯，下述結構）

[化 63]



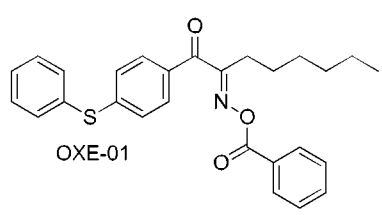
B-3：NK 酯（NK ESTER）A-9300（新中村化學工業（股份）製造，三官能丙烯酸酯，下述結構）

[化 64]



【0258】 光聚合起始劑

C-1： 豔佳固（IRGACURE） OXE-01（巴斯夫（BASF）製造）
[化 65]



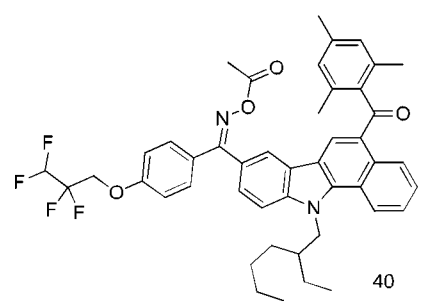
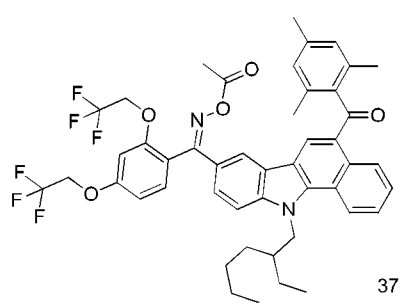
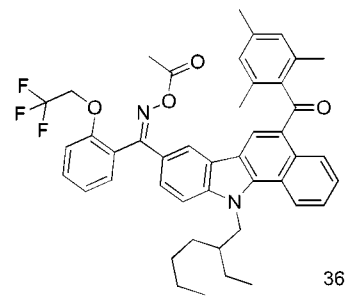
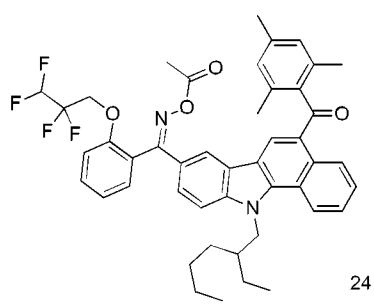
C-2： 日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 24

C-3： 日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 36

C-4： 日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 37

C-5： 日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 40

[化 66]



【0259】 熱聚合起始劑

D-1：帕比優提（Perbutyl）Z（日油（股份）製造，過氧化
苯甲酸第三丁酯，分解溫度（10 小時半衰期溫度=104℃））

D-2：帕庫美（Percumyl）D（日油（股份）製造，二枯基過
氧化物，分解溫度（10 小時半衰期溫度=116.4℃））

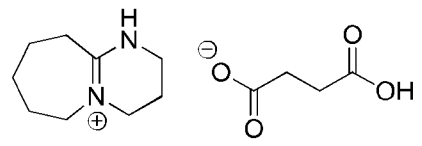
【0260】 添加劑

E-1：1H-四唑

E-2：1,2,4-三唑

E-3：下述化合物

[化 67]



E-4：1,4-苯醌

【0261】 溶媒

F-1： γ -丁內酯

F-2：二甲基亞碲

【0262】 [表 1]

	含雜環的聚合物前驅體		聚合性化合物		光聚合起始劑		熱聚合起始劑		添加劑		溶劑		環化時間	環化速度的一定性的評價
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%		
實施例 1	A-1	39.0			C-1	1.0					F-1	60	B	A
實施例 2	A-1	33.8	B-1	5.0	C-1	1.0			E-1	0.2	F-1	60	B	A
實施例 3	A-1	33.0	B-2	5.0	C-1	1.0	D-1	1.0			F-1/F-2	48+12	B	A
實施例 4	A-2	33.9	B-1	5.0	C-2	1.0			E-4	0.1	F-1	60	B	A
實施例 5	A-2	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	B	A
實施例 6	A-2	27.0	B-3	7.0	C-1	1.0			E-3	5.0	F-1	60	B	A
實施例 7	A-3	39.0			C-3	1.0					F-1/F-2	48+12	C	A
實施例 8	A-3	33.0	B-1	5.0	C-1	1.0	D-2	1.0			F-1	60	C	A
實施例 9	A-3	32.0	B-2	7.0	C-1	1.0					F-1	60	C	A
實施例 10	A-4	33.8	B-2	5.0	C-1	1.0			E-2	0.2	F-1	60	A	A
實施例 11	A-4	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1/F-2	48+12	A	A
實施例 12	A-4	33.0	B-3	5.0	C-1	1.0	D-1	1.0			F-1	60	A	A
實施例 13	A-5	34.0			C-1	1.0			E-3	5.0	F-1	60	C	A
實施例 14	A-5	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	C	A
實施例 15	A-5	34.0	B-3	5.0	C-4	1.0					F-1/F-2	48+12	C	A
實施例 16	A-6	39.0			C-1	1.0					F-1	60	B	A
實施例 17	A-6	33.9	B-2	5.0	C-1	1.0			E-4	0.1	F-1	60	B	A
實施例 18	A-6	34.0	B-3	5.0	C-5	1.0					F-1	60	B	A
比較例 1	A-7	34.0	B-1	5.0	C-1	1.0					F-1	60	D	C
比較例 2	A-7	33.9	B-2	5.0	C-1	1.0			E-4	0.1	F-1/F-2	48+12	D	C
比較例 3	A-8	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	E	B

【0263】 如根據所述表而明確般，藉由本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體的環化時間短，且當藉由同一合成法分多次進行合成時，環化時間一定。

相對於此，當鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差超過原料二羧酸等的莫耳量 2.10 倍時（比較例 1～比較例 3），環化時間長，且當藉由同一合成法分多次進行合成時，環化時間的偏差大。

【0264】 < 實施例 100 >

使實施例 1 的感光性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器而進行加壓過濾，然後旋塗（3500 rpm，30 秒）於形成有銅薄層的樹脂基板上來應用。於 100℃ 下，將應用於樹脂基板上的感光性樹脂組成物乾燥 5 分鐘後，使用對準器（Karl-Suss MA150）進行曝光。曝光是利用高壓水銀燈來進行，測定波長 365 nm 下的曝光能量。曝光後，利用環戊酮對圖像進行 75 秒鐘顯影。

繼而，對基板於 180℃ 下進行 20 分鐘加熱。如此，形成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。

另外，使用該再配線層用層間絕緣膜來製造半導體元件，結果確認到無問題地進行動作。

【符號說明】

【0265】

100：半導體元件

101a～101d：半導體器件

101：積層體

102b～102d：貫穿電極

103a～103e：金屬凸塊

105：再配線層

110、110a、110b：底部填充層

115：絕緣層

120：配線基板

120a：表面電極

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種含雜環的聚合物前驅體的製造方法，所述含雜環的聚合物前驅體使用二羧酸或二羧酸衍生物以及二胺作為原料，

所述含雜環的聚合物前驅體的製造方法包括：在使用鹵化劑對所述二羧酸或所述二羧酸衍生物進行鹵化後與所述二胺進行反應，且

包括：以所述鹵化劑的莫耳量與所述鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的所述二羧酸及所述二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體中，中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0 mgKOH/g 以下。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其包括：對所述鹵化劑發生反應前的反應系統的水分量進行測定，並根據水分量來調整所述鹵化劑的添加量。

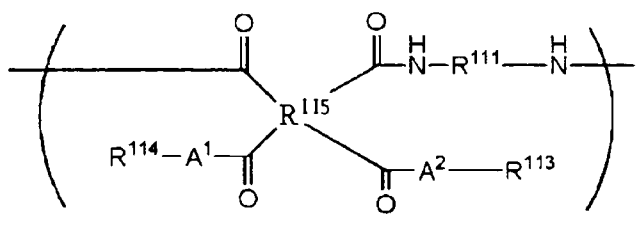
【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其包括：於添加所述鹵化劑之前添加水。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述鹵化劑的莫耳量為作為原料的所述二羧酸及所述二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.00 倍～2.10 倍。

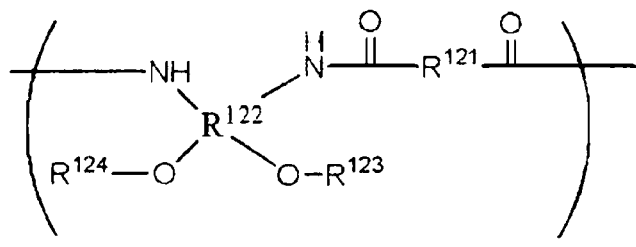
【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含雜環的聚合

物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體包含由下述式（2）所表示的重複單元或由式（3）所表示的重複單元；

式（2）



式（3）



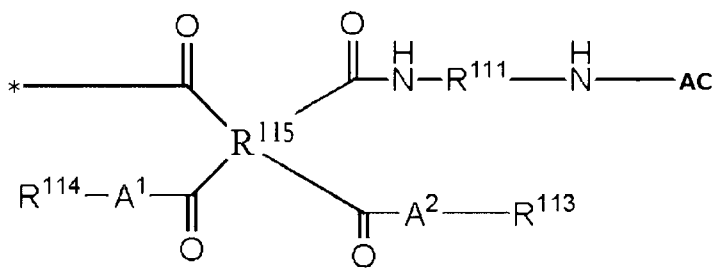
式（2）中，A¹及A²分別獨立地表示氧原子或NH，
R¹¹¹表示二價的有機基，R¹¹⁵表示四價的有機基，R¹¹³及R¹¹⁴分別獨立地表示氫原子或一價的有機基；

式（3）中，R¹²¹表示二價的有機基，R¹²²表示四價的有機基，
R¹²³及R¹²⁴分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

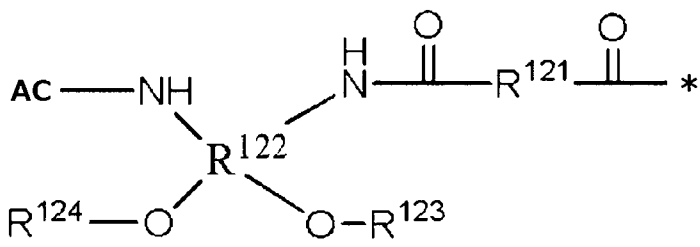
【第7項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體中所含的、由下述式（2-2）所表示的末端基及由式（3-2）所表示的末端

基的合計數為所有重複單元的合計數的 2.5%以下；

式 (2-2)



式 (3-2)



式 (2-2) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH ， R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， AC 表示中和點的 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的酸基， $*$ 表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

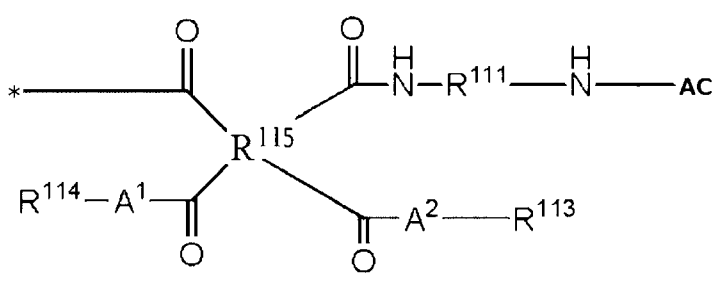
式 (3-2) 中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， AC 表示中和點的 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的酸基， $*$ 表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體的重量平均分子量為 20,000～30,000。

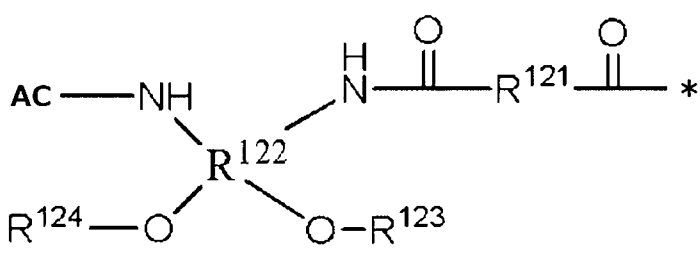
【第 9 項】一種含雜環的聚合物前驅體，其選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中，其中，中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0 mgKOH/g 以下。

【第 10 項】如申請專利範圍第 9 項所述的含雜環的聚合物前驅體，其中所述含雜環的聚合物前驅體中所含的、由下述式（2-2）所表示的末端基及由式（3-2）所表示的末端基的合計數為所有重複單元的合計數的 2.5%以下；

式（2-2）



式（3-2）



式（2-2）中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH，

R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC 表示中和點的 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的酸基，*表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

式 (3-2) 中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC 表示中和點的 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的酸基，*表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

【第 11 項】如申請專利範圍第 9 項或第 10 項所述的含雜環的聚合物前驅體，其中所述含雜環的聚合物前驅體的重量平均分子量為 20,000~30,000。

【第 12 項】一種組成物，其包含如申請專利範圍第 9 項至第 11 項中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體。

【第 13 項】如申請專利範圍第 12 項所述的組成物，其更包含光聚合起始劑。

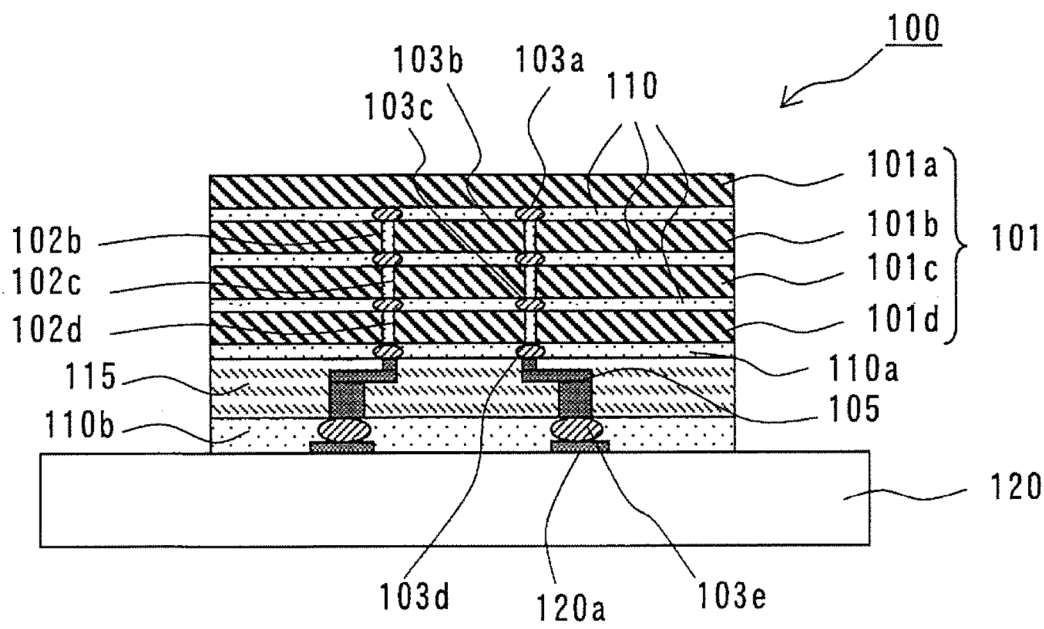
【第 14 項】一種硬化膜，其是使如申請專利範圍第 12 項或第 13 項所述的組成物硬化而成。

【第 15 項】如申請專利範圍第 14 項所述的硬化膜，其為再配線層用層間絕緣膜。

【第 16 項】一種硬化膜的製造方法，其包括：將如申請專利範圍第 12 項或第 13 項所述的組成物應用於基板上的步驟、及將應用於所述基板上的所述組成物硬化的步驟。

【第 17 項】一種半導體元件，其包括如申請專利範圍第 14 項或第 15 項所述的硬化膜。

【發明圖式】



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】含雜環的聚合物前驅體的製造方法及含雜環的聚合物前驅體以及其應用

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種含雜環的聚合物前驅體的製造方法、含雜環的聚合物前驅體、包含所述含雜環的聚合物前驅體的組成物、使所述組成物硬化而成的硬化膜、硬化膜的製造方法以及半導體元件。

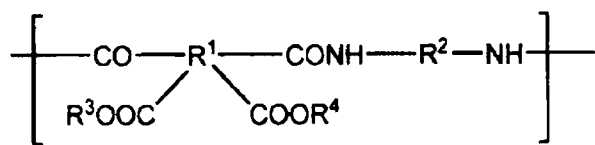
【先前技術】

【0002】 進行聚醯亞胺樹脂等的環化來進行硬化的熱硬化性樹脂因耐熱性及絕緣性優異，故用於半導體元件的絕緣層等。

另外，聚醯亞胺樹脂因對於溶媒的溶解性低，故以環化反應前的前驅體（聚醯亞胺前驅體）的狀態使用，於應用於基板等後，進行加熱以對聚醯亞胺前驅體進行環化而形成硬化膜。

【0003】 例如，於專利文獻 1 中記載了一種樹脂組成物，其包含（a）具有由下述通式（1）所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅體、及（b）由下述通式（22）所表示的金屬錯合物化合物。

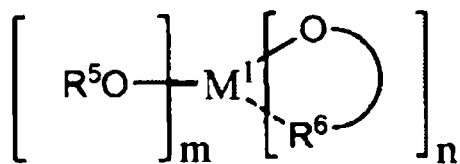
[化 1]



（式中， R^1 為四價的有機基。 R^2 為二價的有機基。 R^3 及 R^4

分別獨立地為氫原子、碳數 1~20 的烷基、碳數 3~20 的環烷基或具有碳碳不飽和雙鍵的一價的有機基)

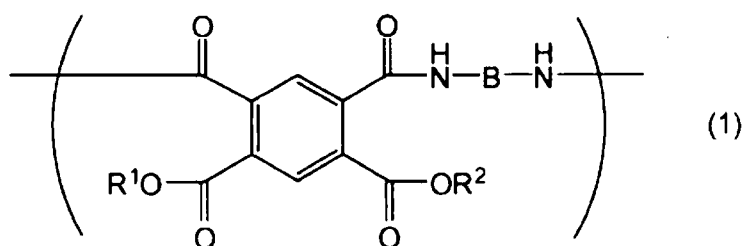
[化 2]



(式中， M^{I} 為選自鈦及鋯的金屬原子。 m 為 0~4 的整數， n 為 0~4 的整數， m 與 n 的和為 4。 R^5 分別獨立地為碳數 1~18 的烷基。 R^6 分別獨立地為一價的有機基，所述一價的有機基具有一個以上的選自羥基、羰基及胺基中的可與 M^{I} 配位鍵結的基)

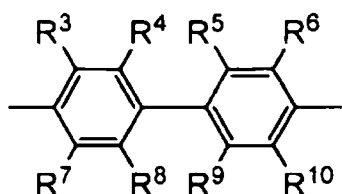
【0004】 另外，於專利文獻 2 中記載了一種樹脂組成物，其含有具有由下述通式 (1) 所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅體以及 2,4,6-三甲基吡啶鎢對甲苯磺酸鹽。

[化 3]



(通式 (1) 中， B 為由下述式所表示的二價的有機基。 R^1 及 R^2 分別獨立地為氫原子或一價的有機基)

[化 4]



(式中， $R^3 \sim R^{10}$ 分別獨立地為氫原子、氟原子、三氟甲基或甲基。其中， $R^3 \sim R^{10}$ 中的至少一者為氟原子、三氟甲基或甲基)

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2014-122279 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2015-108053 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

然而，對所述專利文獻 1、專利文獻 2 進行研究後得知，所獲得的聚醯亞胺前驅體的環化速度慢。

本發明的目的在於解決所述課題，且目的在於提供一種環化速度快的含雜環的聚合物前驅體的製造方法、以及含雜環的聚合物前驅體、組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

[解決課題之手段]

【0007】 基於所述課題，本發明者進行了研究，結果發現，於含雜環的聚合物前驅體的製造中，可藉由在使用鹵化劑對二羧酸或

二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應的步驟中，以鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整來解決所述課題。

具體而言，藉由下述〈1〉、較佳為藉由〈2〉～〈17〉解決了所述課題。

〈1〉一種含雜環的聚合物前驅體的製造方法，所述含雜環的聚合物前驅體使用二羧酸或二羧酸衍生物以及二胺作為原料，

所述含雜環的聚合物前驅體的製造方法包括：在使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，且

包括：以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整。

〈2〉如〈1〉所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體中，中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0mgKOH/g 以下。

〈3〉如〈1〉或〈2〉所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其包括：對所述鹵化劑發生反應前的反應系統的水分量進行測定，並根據水分量來調整鹵化劑的添加量。

〈4〉如〈1〉或〈2〉所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其包括：於添加鹵化劑之前添加水。

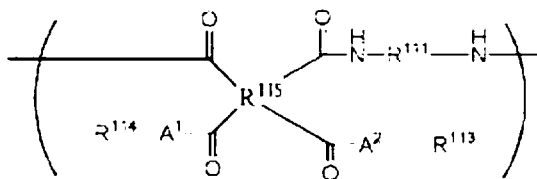
〈5〉如〈1〉至〈4〉中任一項所述的含雜環的聚合物前驅

體的製造方法，其中所述鹵化劑的莫耳量為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.00 倍～2.10 倍。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體包含由下述式 (2) 所表示的重複單元或由式 (3) 所表示的重複單元；

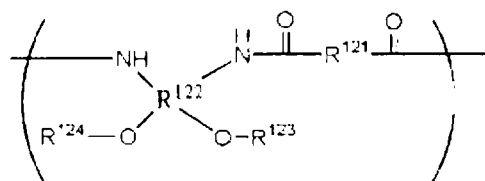
式 (2)

[化 5]



式 (3)

[化 6]



式 (2) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH，

R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基；

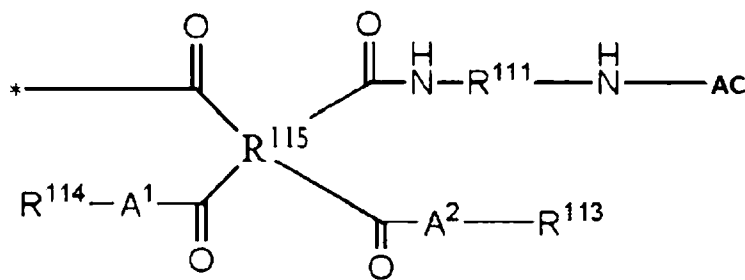
式 (3) 中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基，

R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

< 7 > 如 < 1 > 至 < 6 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體中所含的、由下述式 (2-2) 所表示的末端基及由式 (3-2) 所表示的末端基的合計數為所有重複單元的合計數的 2.5% 以下；

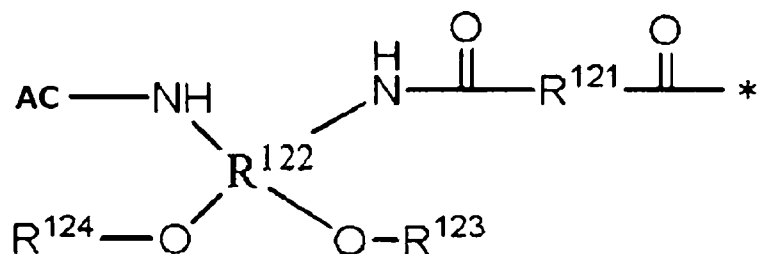
式 (2-2)

[化 7]



式 (3-2)

[化 8]



式 (2-2) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH，

R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114}

分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC 表示中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基，*表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

式（3-2）中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC 表示中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基，*表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

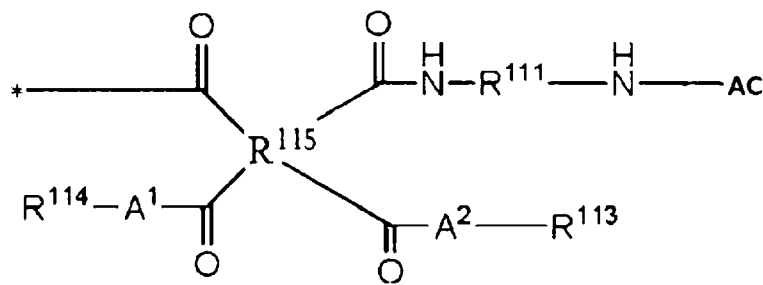
< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其中所述含雜環的聚合物前驅體的重量平均分子量為 20,000～30,000。

< 9 > 一種含雜環的聚合物前驅體，其選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中，其中，中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0 mgKOH/g 以下。

< 10 > 如 < 9 > 所述的含雜環的聚合物前驅體，其中所述含雜環的聚合物前驅體中所含的、由下述式（2-2）所表示的末端基及由式（3-2）所表示的末端基的合計數為所有重複單元的合計數的 2.5%以下；

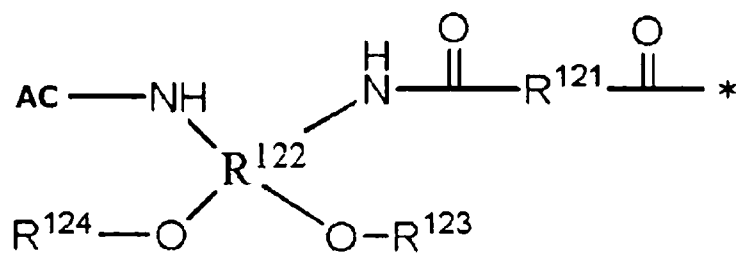
式（2-2）

[化 9]



式 (3-2)

[化 10]



式 (2-2) 中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NH ，

R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， Ac 表示中和點的 pH 處於 $5.0 \sim 9.0$ 的範圍內的酸基， $*$ 表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

式 (3-2) 中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， Ac 表示中和點的 pH 處於 $5.0 \sim 9.0$ 的範圍內的酸基， $*$ 表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

< 11 > 如 < 9 > 或 < 10 > 所述的含雜環的聚合物前驅體，其中

所述含雜環的聚合物前驅體的重量平均分子量為 20,000～30,000。

< 12 > 一種組成物，其包含如 < 9 > 至 < 11 > 中任一項所述的含雜環的聚合物前驅體。

< 13 > 如 < 12 > 所述的組成物，其更包含光聚合起始劑。

< 14 > 一種硬化膜，其是使如 < 12 > 或 < 13 > 所述的組成物硬化而成。

< 15 > 如 < 14 > 所述的硬化膜，其為再配線層用層間絕緣膜。

< 16 > 一種硬化膜的製造方法，其包括：將如 < 12 > 或 < 13 > 所述的組成物應用於基板上的步驟、及將應用於基板上的組成物硬化的步驟。

< 17 > 一種半導體元件，其包括如 < 14 > 或 < 15 > 所述的硬化膜。

[發明的效果]

【0008】 藉由本發明，能夠提供一種環化速度快的含雜環的聚合物前驅體的製造方法、以及含雜環的聚合物前驅體、組成物、硬化膜、硬化膜的製造方法及半導體元件。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1 是表示半導體元件的一實施形態的構成的概略圖。

【實施方式】

【0010】 以下所記載的本發明中的構成要素的說明有時基於本發明的具有代表性的實施方式來進行，但本發明並不限定於此種

實施方式。

於本說明書中的基（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述包含不具有取代基的基（原子團），並且亦包含具有取代基的基（原子團）。例如，所謂「烷基」，不僅包含不具有取代基的烷基（未經取代的烷基），亦包含具有取代基的烷基（經取代的烷基）。

於本說明書中，「光化射線」是指例如水銀燈的明線光譜、以準分子雷射為代表的遠紫外線、極紫外線（極紫外（**Extreme Ultraviolet**，**EUV**）光）、X 射線、電子束等。另外，於本發明中，光是指光化射線或放射線。只要事先無特別說明，則本說明書中的「曝光」不僅包含藉由水銀燈、以準分子雷射為代表的遠紫外線、X 射線、EUV 光等進行的曝光，藉由電子束、離子束等粒子束進行的描繪亦包含於曝光中。

於本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

於本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」表示「丙烯酸酯」及「甲基丙烯酸酯」的兩者、或任一者，「(甲基)烯丙基」表示「烯丙基」及「甲基烯丙基」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯酸」表示「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」的兩者、或任一者，「(甲基)丙烯醯基」表示「丙烯醯基」及「甲基丙烯醯基」的兩者、或任一者。

於本說明書中，「步驟」這一用語不僅是指獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確地加以區分的情形下，只要達成該步驟的

預期的作用，則亦包含於本用語中。

於本說明書中，固體成分濃度是指除溶媒以外的其他成分的質量相對於組成物的總質量的質量百分率。另外，只要無特別敘述，則固體成分濃度是指 25℃ 下的濃度。

於本說明書中，只要無特別敘述，則重量平均分子量（Mw）作為藉由凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值來定義。於本說明書中，重量平均分子量（Mw）例如可藉由使用 HLC-8220（東曹（Tosoh）（股份）製造），並將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（東曹（股份）製造）用作管柱來求出。只要無特別敘述，則將溶離液設為使用四氫呋喃（Tetrahydrofuran，THF）進行了測定者。另外，只要無特別敘述，則將檢測設為使用紫外線（UV（ultraviolet）線）的波長 254 nm 檢測器所進行者。

【0011】 本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法是使用二羧酸或二羧酸衍生物以及二胺作為原料的含雜環的聚合物前驅體的製造方法，其特徵在於包括：使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，且包括：以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整。藉由設為此種構成，可獲得環化速度快的含雜環的聚合物前驅體。進而，當藉由同一合成法分多次進行合成時，

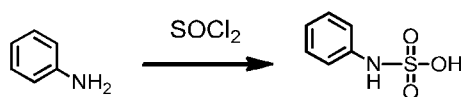
可獲得環化時間一定的含雜環的聚合物前驅體。

【0012】 其理由雖不確定，但可考慮為如下所述。

於本發明的製造方法中，在使用鹵化劑對原料二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應，若相對於鹵化劑的量而反應液中的水的量較少，則未反應的鹵化劑變多。

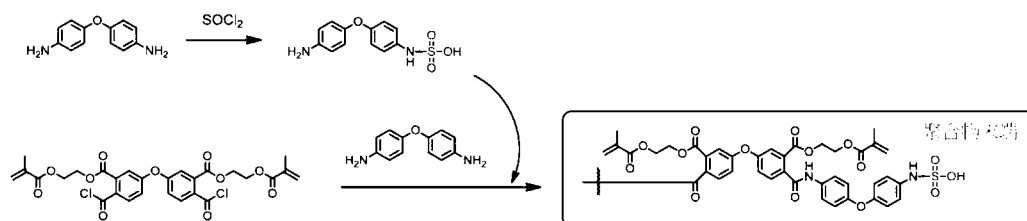
此處，如「德國化學學報（Chemische Berichte）（1910,vol.43,p.3297）」中所記載般，例如於胺的存在下，若存在 SOCl_2 ，則會發生以下反應。

[化 11]



【0013】 即，推測於含雜環的聚合物前驅體的製造中例如亦引起如下般的副反應。

[化 12]



【0014】 此處，醯亞胺化等環化反應是藉由加熱來進行，但於鹼

性條件下被促進，於酸性條件下被阻礙。即，推斷若如上所述般強酸的酸基（例如中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基）鍵結於聚合物末端，則容易受到阻礙，環化速度變慢。於本發明中，推斷藉由以所述鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整，可抑制強酸於聚合物末端的鍵結。例如，於藉由本發明的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體中，可將中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價設為 4.0 mgKOH/g 以下。

另外，反應系統中的水分量容易被種種因素左右。即便藉由同一合成法分多次進行合成，有時亦會因製造次數的不同而於環化速度中產生偏差。然而，於本發明中，推斷藉由所述調整，即便分多次來製造含雜環的聚合物前驅體材料，無用的副反應亦難以進行，可獲得環化速度一定的含雜環的聚合物前驅體材料。

【0015】 以下，對本發明的含雜環的聚合物前驅體材料的製造方法進行詳細說明。

本發明的製造方法包括：使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化。鹵化劑所添加的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差（以下有時稱為「鹵化劑與水的莫耳量的差」）較佳為以成為作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量（以下有時稱為「原料二羧酸等的莫耳量」）的 2.10 倍以下的方式進行調整。鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫

耳量的上限值較佳為 2.05 以下，更佳為 2.00 以下，亦可設為 1.97 以下。鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量的下限值並無特別限定，但較佳為 1.90 以上，更佳為 1.95 以上。

鹵化劑發生反應前的反應系統是指於本發明的含雜環的聚合物前驅體的合成反應的系統中，使鹵化劑與二羧酸或二羧酸衍生物進行反應的階段之前的階段中的反應系統。

於本發明中，如後述的實施例所示，當在添加二羧酸衍生物（例如二羧酸二酐）作為原料並將其轉換為二羧酸後與二胺進行反應時，實質上 100 莫耳%的二羧酸衍生物被轉換為二羧酸。即，「作為原料的二羧酸及二羧酸衍生物的合計莫耳量」亦可視為二羧酸衍生物的莫耳量。

【0016】 本發明中，以使鹵化劑與水的莫耳量的差成為原料二羧酸等的莫耳量的 2.10 倍以下的方式進行調整的方法並無特別限定，可採用公知的方法。

作為所述調整方法的第一實施形態，可例示：對鹵化劑發生反應前的反應系統的水分量進行測定，並根據水分量來調整鹵化劑的添加量。此處，當分多次來製造含雜環的聚合物前驅體材料時，水分量的測定可在每次製造時進行，但當在工業上進行生產時等，亦可於反應槽的調整或外部環境的控制完備後適當省略水分量的測定。

作為所述調整方法的第二實施形態，可例示：於添加鹵化劑之前添加水。於本實施形態中，亦較佳為於添加水之前對鹵化劑

發生反應前的反應系統的水分量進行測定，並根據水分量來添加水。

關於水分量的測定方法，可藉由後述的實施例中所記載的方法來測定。當實施例中使用的設備等因停產等而難以獲取時，可使用其他具有同等性能的設備等。

【0017】 於本發明中，於所述調整後，使用鹵化劑對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化，然後與二胺進行反應。

於本發明中，添加至反應系統的鹵化劑的莫耳量較佳為原料二羧酸等的莫耳量的 2.00～2.10 倍。藉由設為此種範圍，可減少未反應的鹵化劑。於本發明中，鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量的下限值亦可為 2.02 以上。另外，鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量的上限值較佳為 2.09 以下，亦可設為 2.07 以下。

二羧酸或二羧酸衍生物與鹵化劑的反應溫度較佳為 -50℃～10℃，反應時間較佳為 30 分鐘～4 小時。

再者，於本發明中，二羧酸衍生物可直接與鹵化劑進行反應，但主旨為亦包括將二羧酸衍生物轉換為二羧酸或其他二羧酸衍生物之後再與鹵化劑進行反應的情況。

【0018】 於本發明中，在對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化後與二胺進行反應。

於本發明中，添加至反應系統的、作為原料的二羧酸或二羧酸衍生物與二胺較佳為 1：1.8～1：2.2 的莫耳比，更佳為 1：1.9～1：2.1 的莫耳比。藉由設為此種範圍，可更有效的發揮本發明

的效果。

經鹵化的二羧酸或二羧酸衍生物與二胺的反應溫度較佳為 $-50^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ ，反應時間較佳為 30 分鐘～4 小時。

【0019】 <鹵化劑>

本發明中使用的鹵化劑只要為對二羧酸或二羧酸衍生物進行鹵化者則並無特別限定，但較佳為氯化物，可例示 SOCl_2 、乙二醯氯、磷醯氯、硫醯氯、三氯化磷及五氯化磷，更佳為 SOCl_2 。

鹵化劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

【0020】 <二羧酸或二羧酸衍生物>

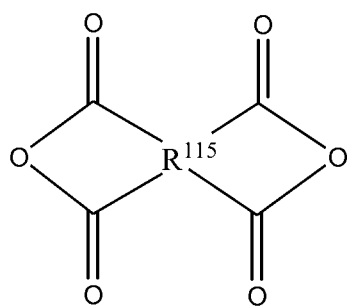
於本發明中，作為含雜環的聚合物前驅體的原料而使用二羧酸或二羧酸衍生物。二羧酸衍生物是指自二羧酸衍生出的化合物，可例示四羧酸二酐、四羧酸四酯及二羧酸二酯。

<<製造聚醯亞胺前驅體材料時>>

當製造聚醯亞胺前驅體材料時，作為本發明中使用的二羧酸或二羧酸衍生物，較佳為四羧酸二酐。二羧酸或二羧酸衍生物可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

四羧酸二酐較佳為由下述式 (0) 表示。

[化 13]



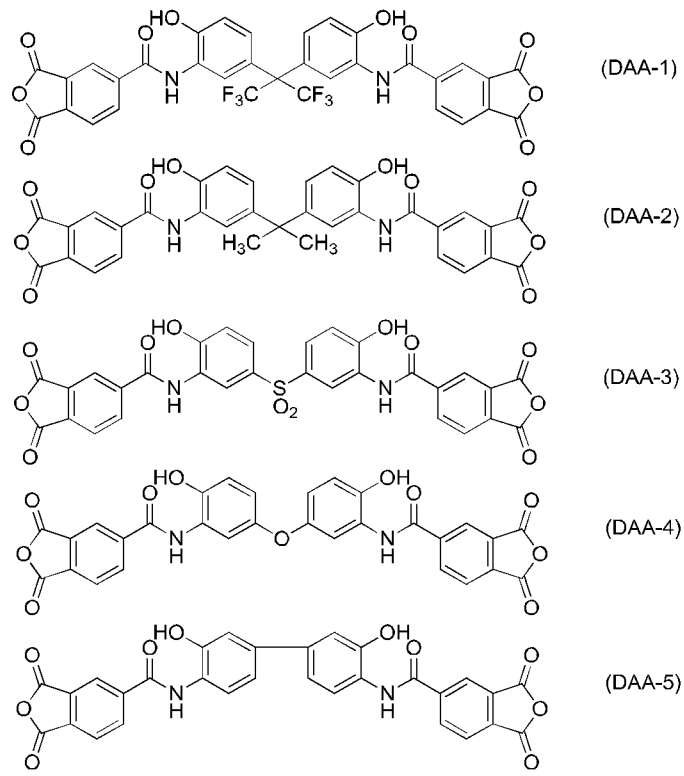
(0)

式 (0) 中， R^{115} 表示四價的有機基。 R^{115} 與後述的式 (2) 中的 R^{115} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0021】 作為四羧酸二酐的具體例，可列舉選自均苯四甲酸二酐 (pyromellitic dianhydride , 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'-氧雙鄰苯二甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,7-萘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、1,3-二苯基六氟丙烷-3,3,4,4-四羧酸二酐、1,4,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、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-苯四羧酸二酐及該些的碳數 1~6 的烷基衍生物以及碳數 1~6 的烷氧基衍生物中的至少一種。

【0022】 另外，亦可列舉下述所示的四羧酸二酐 (DAA-1) ~ (DAA-5) 作為較佳的例子。

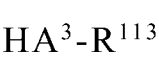
[化 14]



【0023】 << 向二羧酸的轉換 >>

四羧酸二酐通常較佳為於進行鹵化前轉換為二羧酸二酯。具體而言，較佳為使由下述式（Q）所表示的化合物與四羧酸二酐進行反應而轉換為二羧酸來使用。

式（Q）



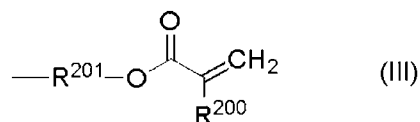
式（Q）中，A³表示氧原子或 NH，R¹¹³表示一價的有機基。
A³較佳為氧原子。

作為 R^{113} 的有機基與後述的式 (2) 的 R^{113} 為相同含義。於本發明中，尤其較佳為 R^{113} 具有聚合性基。

聚合性基是指可藉由光化射線、放射線、自由基、氧或鹼的作用進行交聯反應的基，作為較佳的例子，可列舉：具有乙烯性不飽和鍵的基、烷氧基甲基、羥基甲基、醯氧基甲基、環氧基、氧雜環丁基、苯并噁唑基、嵌段異氰酸酯基、羥甲基、胺基。作為含雜環的聚合物前驅體所具有的聚合性基，較佳為具有乙烯性不飽和鍵的基。

作為具有乙烯性不飽和鍵的基，可列舉：乙烯基、(甲基)烯丙基、由下述式 (III) 所表示的基等。

【0024】 [化 15]



【0025】 式 (III) 中， R^{200} 表示氫原子或甲基，更佳為甲基。

式 (III) 中， R^{201} 表示碳數 2~12 的伸烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 或碳數 4~30 的聚氧伸烷基。

適宜的 R^{201} 的例子可列舉：伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、1,2-丁二基、1,3-丁二基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ ，更佳為伸乙基、伸丙基、三亞甲基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 。

特佳為 R^{200} 為甲基， R^{201} 為伸乙基。

【0026】 作為由式（Q）所表示的化合物的具體例，可例示甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、烯丙基醇及對羥基苯乙烯等。使四羧酸二酐與由式（Q）所表示的化合物進行反應時的莫耳比率較佳為 1：1.8～1：2.2，更佳為 1：1.9～1：2.1。

四羧酸二酐與由式（Q）所表示的化合物的反應溫度較佳為 20℃～100℃，反應時間較佳為 1 小時～20 小時。

【0027】 <<製造聚苯并噁唑前驅體材料時>>

當製造聚苯并噁唑前驅體材料時，作為本發明中使用的二羧酸或二羧酸衍生物，較佳為二羧酸。二羧酸可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

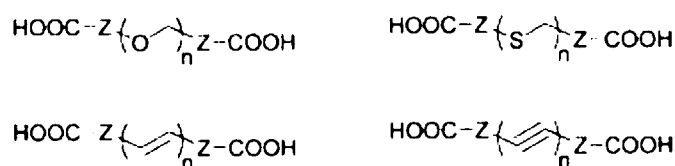
【0028】 作為二羧酸，較佳為包含脂肪族基的二羧酸及包含芳香族基的二羧酸，更佳為包含芳香族基的二羧酸。

作為包含脂肪族基的二羧酸，較佳為包含直鏈或分支（較佳為直鏈）的脂肪族基的二羧酸，更佳為包含直鏈或分支（較佳為直鏈）的脂肪族基與兩個 COOH 的二羧酸。直鏈或分支（較佳為直鏈）的脂肪族基的碳數較佳為 2～30，更佳為 2～25，進而更佳為 3～20，特佳為 4～15，進而更佳為 5～10。直鏈的脂肪族基較佳為伸烷基。

作為包含直鏈的脂肪族基的二羧酸，可列舉：丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、異丙基丙二酸、二正丁基丙二酸、丁二酸、四氟丁二酸、甲基丁二酸、2,2-二甲基丁二酸、2,3-二甲基丁

二酸、二甲基甲基丁二酸、戊二酸、六氟戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、2,2-二甲基戊二酸、3,3-二甲基戊二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、己二酸、八氟己二酸、3-甲基己二酸、庚二酸、2,2,6,6-四甲基庚二酸、辛二酸、十二氟辛二酸、壬二酸、癸二酸、十六氟癸二酸、1,9-壬二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、二十二烷二酸、二十三烷二酸、二十四烷二酸、二十五烷二酸、二十六烷二酸、二十七烷二酸、二十八烷二酸、二十九烷二酸、三十烷二酸、三十一烷二酸、三十二烷二酸、二甘醇酸、以及由下述式所表示的二羧酸等。

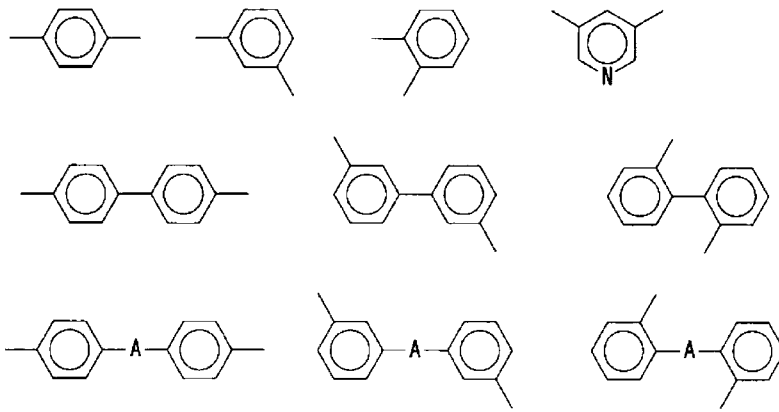
【0029】 [化 16]



(式中，Z 為碳數 1～6 的烴基，n 為 1～6 的整數)

【0030】 作為包含芳香族基的二羧酸，較佳為具有以下的芳香族基的二羧酸，更佳為包含以下的芳香族基與僅兩個 COOH 的二羧酸。

【0031】 [化 17]



式中，A 表示選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 及 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 所組成的群組中的二價的基。

【0032】 作為包含芳香族基的二羧酸的具體例，較佳為 4,4'-羰基二苯甲酸及 4,4'-二羧基二苯基醚、對苯二甲酸。

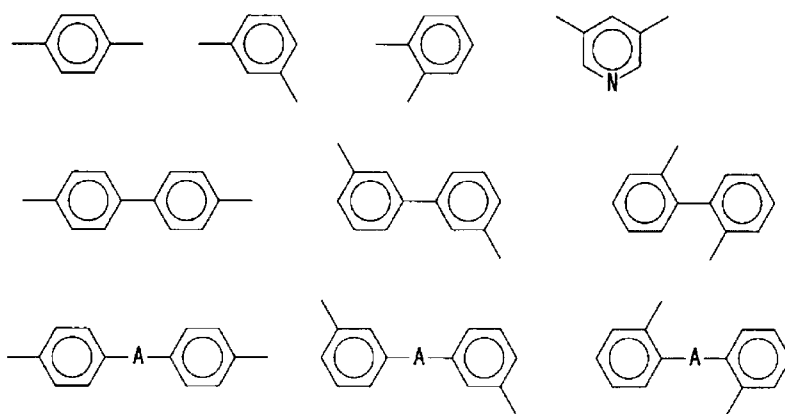
【0033】 < 二胺 >

<< 製造聚醯亞胺前驅體材料時 >>

當製造聚醯亞胺前驅體材料時，作為本發明中使用的二胺，可列舉：直鏈或分支的脂肪族、環狀的脂肪族或芳香族二胺等。二胺可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

具體而言，較佳為包含含有碳數 2~20 的直鏈或分支的脂肪族基、碳數 6~20 的環狀的脂肪族基、碳數 6~20 的芳香族基或該些的組合的基的二胺，更佳為包含含有碳數 6~20 的芳香族基的基的二胺。作為芳香族基的例子，可列舉下述。

【0034】 [化 18]



式中，A 較佳為單鍵、或選自可經氟原子取代的碳數 1~10 的烴基、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)₂-、-NHCO-以及該些的組合中的基，更佳為單鍵、選自可經氟原子取代的碳數 1~3 的伸烷基、-O-、-C(=O)-、-S-、-SO₂-中的基，進而更佳為選自由 -CH₂-、-O-、-S-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-及 -C(CH₃)₂-所組成的群組中的二價的基。

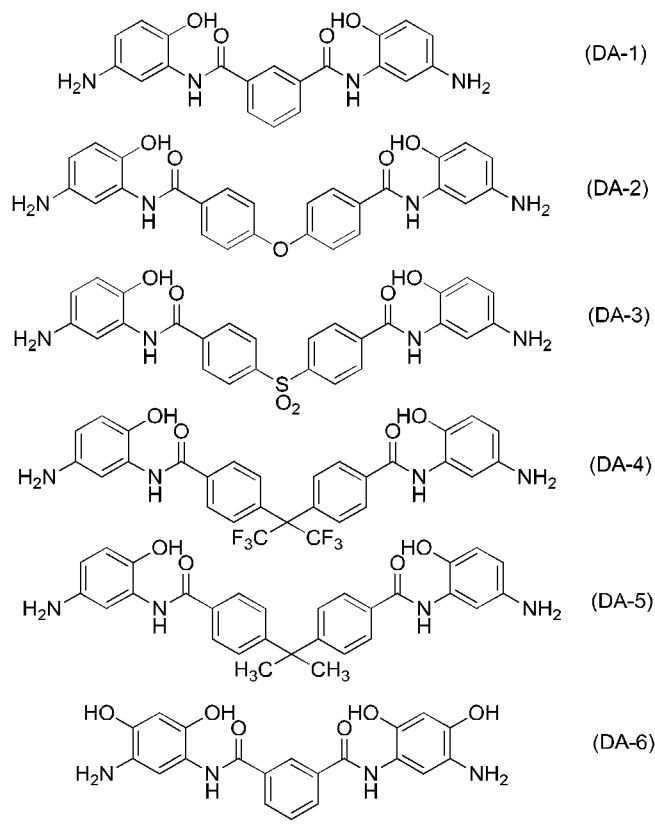
【0035】 作為二胺，具體而言，可列舉選自以下中的至少一種二胺：1,2-二胺基乙烷、1,2-二胺基丙烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷及 1,6-二胺基己烷；1,2-二胺基環戊烷或 1,3-二胺基環戊烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷或 1,4-二胺基環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷或 1,4-雙(胺基甲基)環己烷、雙-(4-胺基環己基)甲烷、雙-(3-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷及異佛爾酮二胺；間苯二胺及對苯二胺、二胺基甲苯、4,4'-二胺基聯苯及 3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷及 3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒及 3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基硫醚及 3,3'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯

甲酮及 3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砒、雙(4-胺基-3-羥基苯基)砒、4,4'-二胺基對聯三苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]砒、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基砒、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、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'-四胺基二苯基醚、1,4-二胺基蒽醌、1,5-二胺基蒽醌、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、9,9'-雙(4-胺基苯基)蒽、4,4'-二甲基-3,3'-二胺基二苯基砒、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、2,7-二胺基蒽、2,5-二胺基吡啶、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸的酯、1,5-二胺基萘、二胺基三氟甲苯、二胺基蒽醌、1,3-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、

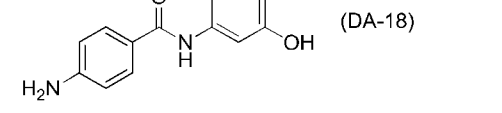
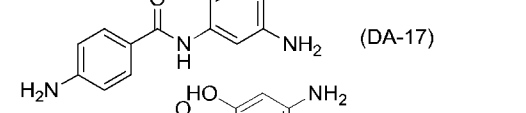
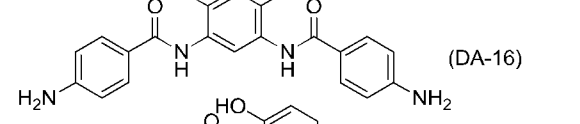
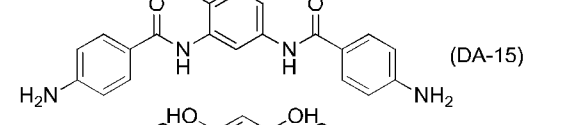
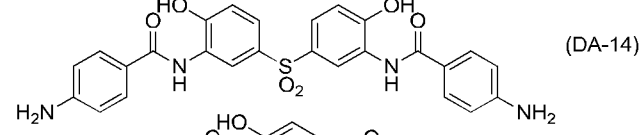
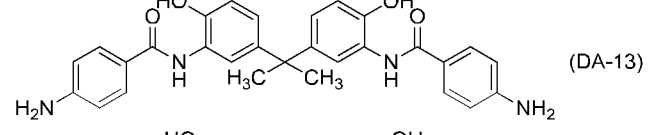
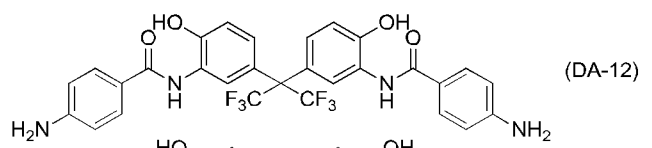
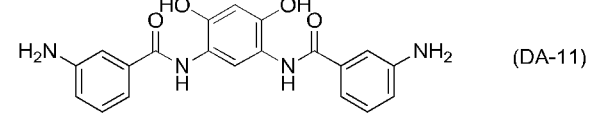
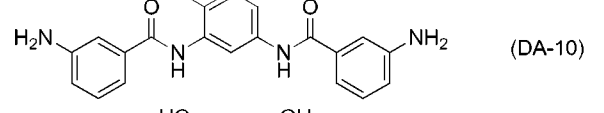
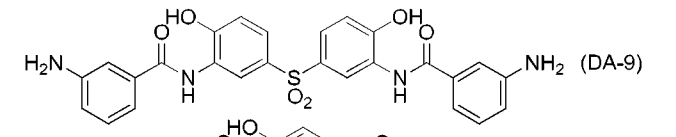
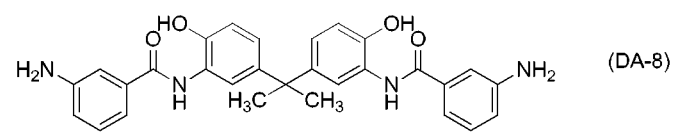
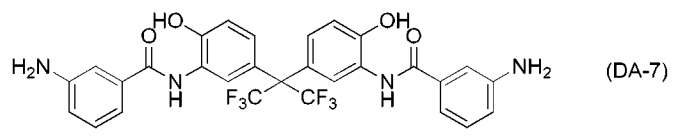
1,4-雙(4-胺基苯基)八氟丁烷、1,5-雙(4-胺基苯基)十氟戊烷、1,7-雙(4-胺基苯基)十四氟庚烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(2-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-雙(三氟甲基)苯基]六氟丙烷、對雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙(3-胺基-5-三氟甲基苯氧基)二苯基砜、2,2-雙[4-(4-胺基-3-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、2,2',5,5',6,6'-六氟聯甲苯胺及 4,4'-二胺基四聯苯。

【0036】 另外，下述所示的二胺（DA-1）～二胺（DA-18）亦較佳。

【0037】 [化 19]



【0038】 [化 20]

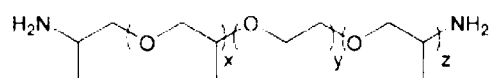


【0039】 另外，亦可列舉於主鏈具有至少兩個以上的烷二醇單元的二胺作為較佳的例子。較佳為一分子中共計包含兩個以上的乙二醇鏈、丙二醇鏈的任一者或兩者的二胺，更佳為不包含芳香環

的二胺。作為具體例，可列舉吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）KH-511、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-600、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-900、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-2003、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-148、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（以上為商品名，亨斯邁（HUNTSMAN）（股份）製造）、1-(1-(1-(2-胺基丙氧基)丙烷-2-基)氧基)丙烷-2-胺、1-(2-(2-(2-胺基丙氧基)乙氧基)丙氧基)丙烷-2-胺等，但並不限定於該些具體例。

將吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）KH-511、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-600、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-900、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）ED-2003、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-148、吉夫胺（Jeffamine）（註冊商標）EDR-176的結構示於以下。

【0040】 [化 21]



KH-511 (y = 2. 0, x+z = 1. 2)
 ED-600 (y = 9. 0, x+z = 3. 6)
 ED-900 (y = 12. 5, x+z = 6. 0)
 ED-2003 (y = 39. 0, x+z = 6. 0)



EDR-148



EDR-176

【0041】 於上述中，x、y、z 為平均值。

【0042】 <<製造聚苯并噁唑前驅體材料時>>

當製造聚苯并噁唑前驅體材料時，作為本發明中使用的二胺，較佳為由下述式（A）所表示的雙胺基苯酚衍生物。



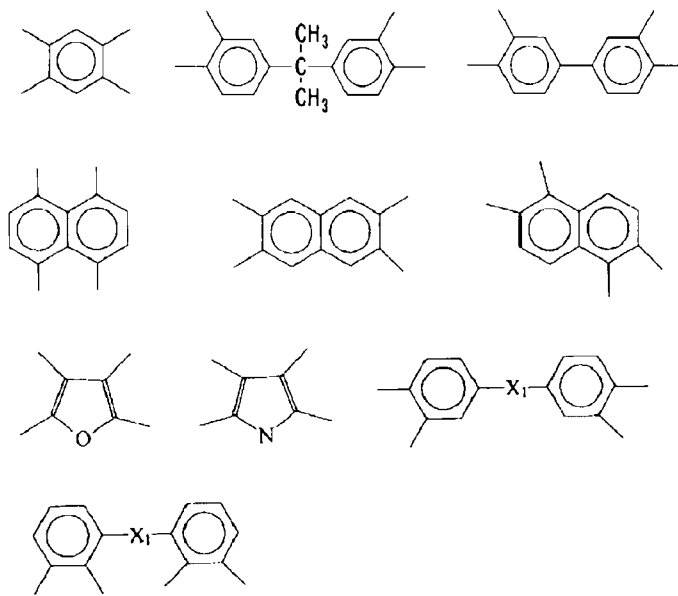
式中，Ar 為芳香族基。

二胺可僅使用一種，亦可使用兩種以上。

【0043】 作為所述式（A）的雙胺基苯酚衍生物，例如可列舉：
3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基砒、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基砒、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷、雙-(4-胺基-3-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基醚、1,4-二胺基-2,5-二羥基苯、1,3-二胺基-2,4-二羥基苯、1,3-二胺基-4,6-二羥基苯等。該些雙胺基苯酚衍生物可單獨或混合使用。

【0044】 由式（A）所表示的雙胺基苯酚衍生物之中，較佳為下述具有芳香族基的雙胺基苯酚衍生物。

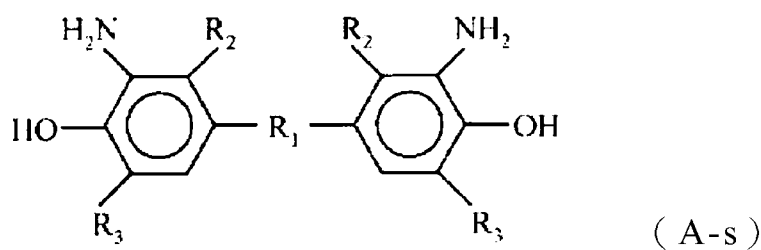
【0045】 [化 22]



式中， X_1 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NHCO-$ 。

另外，所述結構中，式 (A) 的結構中所含有的 $-OH$ 與 $-NH_2$ 如下述結構般相互鍵結於鄰位（鄰接位）上。

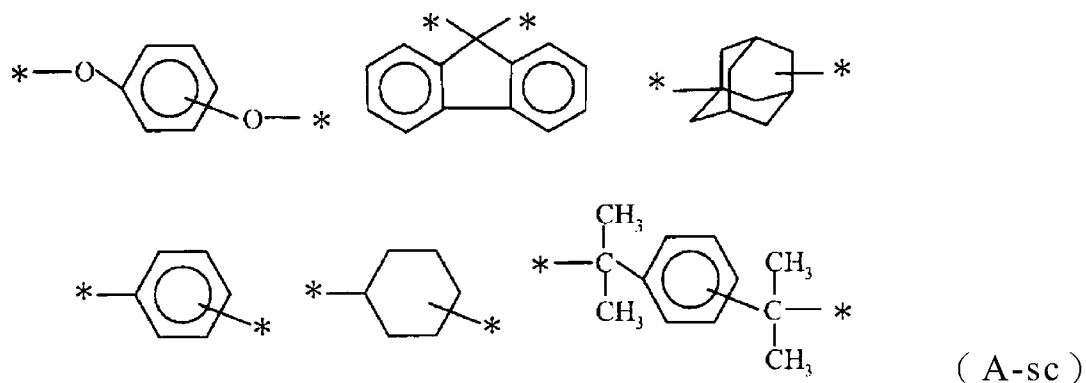
【0046】 [化 23]



【0047】 式 (A-s) 中， R_1 為氫原子、伸烷基、取代伸烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、單鍵、或選自下述式 (A-sc) 的群組中的有機基。 R_2 為氫原子、烷基、烷氧基、鹵氧基、環狀的烷基的任一者，可相同亦可不同。 R_3 為氫原子、直鏈或分支的烷基、

烷氧基、鹼氧基、環狀的烷基的任一者，可相同亦可不同。

【0048】 [化 24]



(式 (A-sc) 中，*表示鍵結於由所述式 (A-s) 所表示的雙胺基苯酚衍生物的胺基苯酚基的芳香環上的部位)

【0049】 所述式 (A-s) 中，認為於酚性羥基的鄰位、即 R_3 上亦具有取代基會使鹼胺鍵的羰基碳與羥基的距離更接近，就於低溫下硬化時成為高環化率的效果進一步提高的方面而言特佳。

【0050】 另外，所述式 (A-s) 中，就獲得維持對於 γ 射線的高透明性與於低溫下硬化時為高環化率的效果、同時當將鹼性水溶液用於顯影液時具有充分的溶解性而平衡性優異的聚苯并噁唑前驅體的方面而言，特佳為 R_2 為烷基且 R_3 為烷基。

【0051】 另外，所述式 (A-s) 中，更佳為 R_1 為伸烷基或取代伸烷基。作為 R_1 中的伸烷基及取代伸烷基的具體的例子，可列舉：
 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、
 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、

-C(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)- 、 -CH(CH(CH₃)₂)- 、 -C(CH₃)(CH(CH₃)₂)- 、
-CH(CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、
-CH(CH₂CH(CH₃)₂)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH(CH₃)₂)- 、
-CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、
-CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)- 、 -C(CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-
等，其中就可獲得維持對於 i 射線的高透明性與於低溫下硬化時為
高環化率的效果、同時不僅對於鹼性水溶液而且對於溶媒亦具有
充分的溶解性而平衡性優異的聚苯并噁唑前驅體的方面而言，更
佳為 -CH₂- 、 -CH(CH₃)- 、 -C(CH₃)₂- 。

【0052】 作為由所述式 (A-s) 所表示的雙胺基苯酚衍生物的製造方法，例如可參考日本專利特開 2013-256506 號公報的段落 0085
～段落 0094 及實施例 1 (段落 0189～段落 0190)，將該些內容併
入本說明書中。

【0053】 作為由所述式 (A-s) 所表示的雙胺基苯酚衍生物的結構的具體例，可列舉日本專利特開 2013-256506 號公報的段落 0070
～段落 0080 中所記載者，將該些內容併入本說明書中。當然，並
不限定於該些具體例。

【0054】 <反應溶媒>

於本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法中，較佳為於
進行反應時使用有機溶媒。有機溶媒可為一種，亦可為兩種以上。

作為有機溶媒，可根據原料來適當決定，但可例示：吡啶、
二乙二醇二甲醚 (二甘醇二甲醚 (diglyme))、N-甲基吡咯啉酮及

N-乙基吡咯啉酮。

【0055】 <封端劑>

於本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法中，為了進一步提升保存穩定性，較佳為利用酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等封端劑將末端封閉。該些中，更佳為使用單胺，作為單胺的較佳的化合物，可列舉：苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥基喹啉、1-羥基-7-胺基萘、1-羥基-6-胺基萘、1-羥基-5-胺基萘、1-羥基-4-胺基萘、2-羥基-7-胺基萘、2-羥基-6-胺基萘、2-羥基-5-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基噻吩、3-胺基噻吩、4-胺基噻吩等。可使用該些的兩種以上，亦可藉由使多種封端劑反應而導入多種不同的末端基。

【0056】 <固體析出>

本發明的製造方法可更包括使含雜環的聚合物前驅體析出的步驟。具體而言，可藉由使反應液中的含雜環的聚合物前驅體沈澱至水中，並溶解於四氫呋喃等可溶解含雜環的聚合物前驅體的溶媒中來進行固體析出。

其後，對含雜環的聚合物前驅體進行乾燥，從而可獲得粉末

狀的含雜環的聚合物前驅體。

【0057】 <含雜環的聚合物前驅體的較佳的結構>

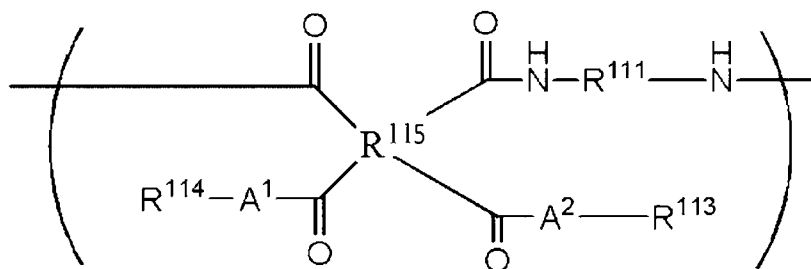
如上所述，藉由本發明的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中。以下，對該些前驅體材料的較佳的範圍進行敘述。

【0058】 <<聚醯亞胺前驅體材料>>

藉由本發明的製造方法而獲得的聚醯亞胺前驅體材料較佳為包含由下述式（2）所表示的重複單元。

式（2）

[化 25]



式（2）中，A¹及A²分別獨立地表示氧原子或NH，R¹¹¹表示二價的有機基，R¹¹⁵表示四價的有機基，R¹¹³及R¹¹⁴分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

【0059】 式（2）中的A¹及A²較佳為氧原子或NH，更佳為氧原子。

式（2）中的R¹¹¹表示二價的有機基。作為二價的有機基，可

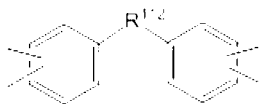
例示包含直鏈或分支的脂肪族基、環狀的脂肪族基及芳香族基的基，較佳為包含碳數 2～20 的直鏈或分支的脂肪族基、碳數 6～20 的環狀的脂肪族基、碳數 6～20 的芳香族基或該些的組合的基，更佳為碳數 6～20 的芳香族基。

該些的較佳的範圍為所述聚鹽亞胺前驅體材料的製造中所使用的二胺的殘基。

【0060】 式（2）中的 R^{115} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，較佳為包含芳香環的四價的有機基，更佳為由下述式（5）或式（6）所表示的基。

式（5）

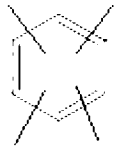
[化 26]



式（5）中， R^{112} 較佳為單鍵、或選自可經氟原子取代的碳數 1～10 的烴基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-NHCO-以及該些的組合中的基，更佳為單鍵、選自可經氟原子取代的碳數 1～3 的伸烷基、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-中的基，進而更佳為選自由-CH₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-及-SO₂-所組成的群組中的二價的基。

【0061】 式（6）

[化 27]



【0062】 R^{115} 具體而言可列舉自所述四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基等。

【0063】 就對於鹼性顯影液的溶解度的觀點而言，較佳為於 R^{111} 與 R^{115} 的至少一者中具有 OH 基。更具體而言，作為 R^{111} ，可列舉所述式 (A) 的雙胺基苯酚衍生物的殘基。

【0064】 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，較佳為 R^{113} 及 R^{114} 的至少一者為聚合性基。作為聚合性基，與由所述式 (Q) 所表示的化合物可具有的聚合性基為相同含義，較佳的範圍亦相同。於本發明中，較佳為 R^{113} 及 R^{114} 的至少一者為聚合性基，更佳為 R^{113} 及 R^{114} 的兩者為聚合性基。

作為 R^{113} 或 R^{114} 所表示的一價的有機基，可較佳地使用提升顯影液的溶解度的取代基。

【0065】 就對於水性顯影液的溶解度的觀點而言， R^{113} 或 R^{114} 可為氫原子或一價的有機基。作為一價的有機基，可列舉具有一個、兩個或三個、較佳為一個鍵結於構成芳基的碳上的酸性基的芳香族基及芳烷基等。具體而言，可列舉：具有酸性基的碳數 6~20 的芳香族基、具有酸性基的碳數 7~25 的芳烷基。更具體而言，可列舉具有酸性基的苯基及具有酸性基的苄基。酸性基較佳為 OH

基。

就對於水性顯影液的溶解性的方面而言， R^{113} 或 R^{114} 更佳為氫原子、2-羥基苄基、3-羥基苄基及 4-羥基苄基。

【0066】 就對於有機溶媒的溶解度的觀點而言， R^{113} 或 R^{114} 較佳為一價的有機基。作為一價的有機基，較佳為包含直鏈或分支的烷基、環狀烷基、芳香族基，更佳為經芳香族基取代的烷基。

烷基的碳數較佳為 1~30。烷基可為直鏈、分支、環狀的任一種。作為直鏈或分支的烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十八基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、1-乙基戊基、及 2-乙基己基。環狀的烷基可為單環的環狀的烷基，亦可為多環的環狀的烷基。作為單環的環狀的烷基，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。作為多環的環狀的烷基，例如可列舉：金剛烷基、降冰片基、冰片基、莰烯基、十氫萘基、三環癸烷基、四環癸烷基、莰二醯基、二環己基及蒾烯基。其中，就與高感度化併存的觀點而言，最佳為環己基。另外，作為經芳香族基取代的烷基，較佳為經後述的芳香族基取代的直鏈烷基。

作為芳香族基，具體而言為：經取代或未經取代的苯環、萘環、戊搭烯環、茛環、莰環、庚搭烯環、茛烯環、茛環、稠五苯環、乙烷合萘（acenaphthene）環、菲環、蔥環、稠四苯環、蒽環、三伸苯環、茛環、聯苯環、吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、

噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、吲哚環、
吲哚環、苯并呋喃環、苯并噻吩環、異苯并呋喃環、喹啉環、喹
啉環、酞嗪環、蔡啶環、喹噁啉環、喹噁唑啉環、異喹啉環、呋
唑環、啡啶環、吡啶環、啡啉環、噻蒾環、苯并吡喃環、咕啞環、
啡噁噻環、啡噻噻環或啡噻環。最佳為苯環。

【0067】 式(2)中，當 R^{13} 為氫原子時或當 R^{14} 為氫原子時，聚醯亞胺前驅體可與具有乙烯性不飽和鍵的三級胺化合物形成抗衡鹽。作為此種具有乙烯性不飽和鍵的三級胺化合物的例子，可列舉 N,N-二甲基胺基甲基丙烯酸丙酯。

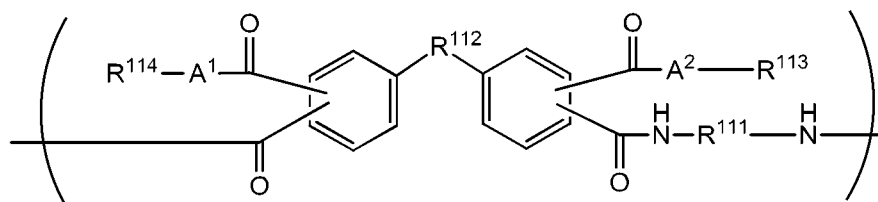
【0068】 另外，當進行鹼顯影時，就提升解析性的方面而言，聚醯亞胺前驅體較佳為於結構單元中具有氟原子。藉由氟原子，於進行鹼顯影時對膜的表面賦予撥水性，從而可抑制自表面的透過等。聚醯亞胺前驅體中的氟原子含量較佳為 10 質量%以上，另外，就相對於鹼性水溶液的溶解性的方面而言，較佳為 20 質量%以下。

【0069】 另外，以提升與基板的密接性為目的，亦可對具有矽氧烷結構的脂肪族基進行共聚合。具體而言，作為二胺成分，可列舉雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷等。

【0070】由式（2）所表示的重複單元較佳為由式（2-1）所表示的重複單元。即，較佳為本發明中使用的含雜環的聚合物前驅體的至少一種具有由式（2-1）所表示的重複單元的前驅體。藉由設為此種結構，可進一步擴大曝光寬容度的範圍。

式 (2-1)

[化 28]



式 (2-1) 中， A^1 及 A^2 表示氧原子， R^{111} 及 R^{112} 分別獨立地表示二價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 的至少一者為聚合性基。

【0071】 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地與式 (2) 中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} 及 R^{114} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

R^{112} 與式 (5) 中的 R^{112} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0072】 聚醯亞胺前驅體中，由式 (2) 所表示的重複結構單元可為一種，亦可為兩種以上。另外，亦可包含由式 (2) 所表示的重複單元的結構異構物。另外，聚醯亞胺前驅體除所述式 (2) 的重複單元以外，當然亦可包含其他種類的重複結構單元。

【0073】 作為本發明中的聚醯亞胺前驅體的一實施形態，可例示所有重複單元的 50 莫耳%以上、進而 70 莫耳%以上、尤其 90 莫耳%以上為由式 (2) 所表示的重複單元的聚醯亞胺前驅體。

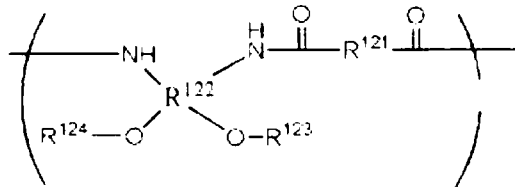
【0074】 <<聚苯并噁唑前驅體材料>>

藉由本發明的製造方法而獲得的聚苯并噁唑前驅體材料較佳

為包含由下述式（3）所表示的重複單元。

式（3）

[化 29]



式（3）中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基。

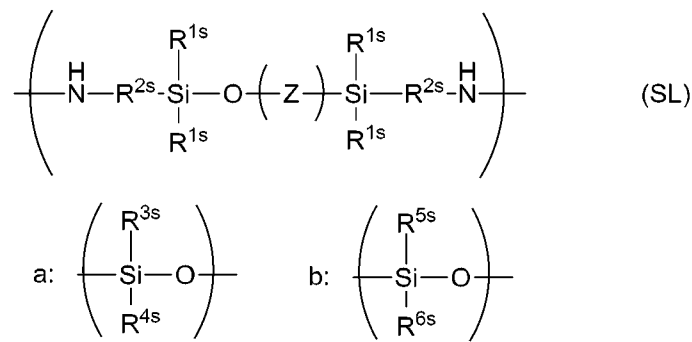
【0075】 式（3）中， R^{121} 表示二價的有機基。作為二價的有機基，可列舉包含脂肪族基及芳香族基的至少一者的基。作為脂肪族基，較佳為直鏈的脂肪族基。作為該些的較佳的範圍，可例示所述羧酸的殘基。

式（3）中， R^{122} 表示四價的有機基。作為四價的有機基，與所述式（2）中的 R^{115} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0076】 聚苯并噁唑前驅體除所述式（3）的重複單元以外，亦可包含其他種類的重複結構單元。

就可抑制伴隨閉環的翹曲的產生的方面而言，較佳為包含由下述式（SL）所表示的二胺殘基作為其他種類的重複結構單元。

【0077】 [化 30]



式 (SL) 中，Z 具有 a 結構與 b 結構， R^{1s} 為氫原子或碳數 1～10 的烴基， R^{2s} 為碳數 1～10 的烴基， R^{3s} 、 R^{4s} 、 R^{5s} 、 R^{6s} 中的至少一者為芳香族基，剩餘為氫原子或碳數 1～30 的有機基，分別可相同，亦可不同。a 結構及 b 結構的聚合可為嵌段聚合亦可為無規聚合。Z 部分中，a 結構為 5 莫耳%～95 莫耳%，b 結構為 95 莫耳%～5 莫耳%，且 a+b 為 100 莫耳%。

【0078】 式 (SL) 中，作為較佳的 Z，可列舉 b 結構中的 R^{5s} 及 R^{6s} 為苯基者。另外，由式 (SL) 所表示的結構的分子量較佳為 400～4,000，更佳為 500～3,000。分子量可藉由通常所使用的凝膠滲透層析來求出。藉由將所述分子量設為所述範圍，可使可降低聚苯并噁唑前驅體的脫水閉環後的彈性模數而抑制翹曲的效果與提升溶解性的效果併存。

【0079】 當作為其他種類的重複結構單元而包含由式 (SL) 所表示的二胺殘基時，就提升鹼可溶性的方面而言，較佳為更包含自四羧酸二酐中去除酐基後所殘存的四羧酸殘基作為重複結構單元。作為此種四羧酸殘基的例子，可列舉式 (2) 中的 R^{11s} 的例子。

【0080】 << 酸基與酸價 >>

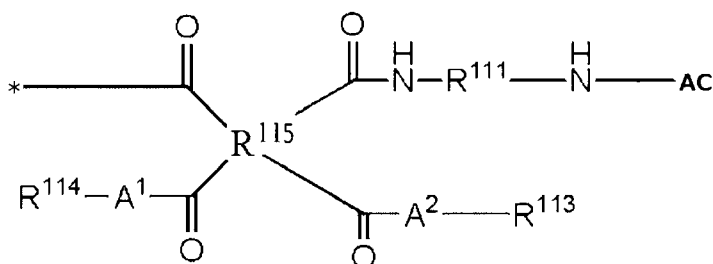
於本發明中，含雜環的聚合物前驅體中所含有的、中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的合計數較佳為所有重複單元的合計數的 2.5%以下，更佳為 2.0%以下，進而更佳為 1.5%以下。關於下限值，較佳為 0%，但亦可設為 0.5%以上。

中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基較佳為中和點的 pH 處於 6.0～8.0 的範圍內的酸基。作為中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的具體例，可例示磷酸基、磺酸基。

於本發明中，尤其含雜環的聚合物前驅體中所含有的由下述式（2-2）所表示的末端基及由式（3-2）所表示的末端基的合計數較佳為所有重複單元的合計數的所述範圍內。

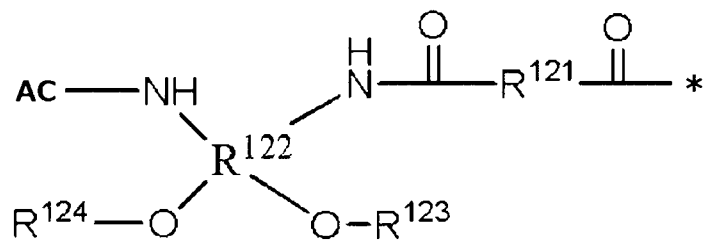
式（2-2）

[化 31]



式（3-2）

[化 32]



式(2-2)中， A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或NH，

R^{111} 表示二價的有機基， R^{115} 表示四價的有機基， R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC表示中和點的pH處於5.0~9.0的範圍內的酸基，*表示與聚醯亞胺前驅體的主鏈的鍵結位置；

式(3-2)中， R^{121} 表示二價的有機基， R^{122} 表示四價的有機基， R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地表示氫原子或一價的有機基，AC表示中和點的pH處於5.0~9.0的範圍內的酸基，*表示與聚苯并噁唑前驅體的主鏈的鍵結位置。

【0081】式(2-2)中， A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{115} 、 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地與式(2)中的 A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{115} 、 R^{113} 及 R^{114} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

式(3-2)中， R^{122} 、 R^{123} 及 R^{124} 分別獨立地與式(3)中的 R^{122} 、 R^{123} 及 R^{124} 為相同含義，較佳的範圍亦相同。

【0082】於本發明中，含雜環的聚合物前驅體選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中，且中和點的pH處於5.0~9.0的範圍內的酸基的酸價較佳為4.0 mgKOH/g以下。酸價更佳為3.0 mgKOH/g以下，進而更佳為2.0 mgKOH/g以下。關於下限值，較

佳為 0 mgKOH/g，但亦可設為 0.1 mgKOH/g 以上。

藉由設為此種構成，環化速度變快，並且容易獲得重量平均分子量均勻的含雜環的聚合物前驅體。

於本發明中，可獲得例如重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000、進而為 10,000～50,000、尤其為 20,000～30,000 的含雜環的聚合物前驅體。另外，藉由本發明的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體的數量平均分子量（Mn）較佳為 5000～14000，更佳為 6000～10000，進而更佳為 7500～9000。分散度（Mw/Mn）較佳為 1.0～10.0，更佳為 1.1～5.0，進而更佳為 1.2～4.0。

所述含雜環的聚合物前驅體的酸價、酸基的量、重量平均分子量及數量平均分子量可藉由後述的實施例中所記載的方法來測定。

【0083】 其次，對本發明的含雜環的聚合物前驅體進行詳細說明。

本發明的含雜環的聚合物前驅體是選自聚醯亞胺前驅體材料及聚苯并噁唑前驅體材料中的含雜環的聚合物前驅體，其特徵在於：中和點的 pH 處於 5.0～9.0 的範圍內的酸基的酸價為 4.0 mgKOH/g 以下。

此種含雜環的聚合物前驅體例如可藉由所述本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法來較佳地製造。

本發明的含雜環的聚合物前驅體的較佳的範圍與所述本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法中所敘述的含雜環的聚合物

前驅體相同。

【0084】 其次，對本發明的組成物進行詳細說明。

本發明的組成物的特徵在於：包含本發明的含雜環的聚合物前驅體。本發明的組成物只要包含含雜環的聚合物前驅體，則其他成分並無特別限定，可根據用途等適當調配其他成分。本發明的組成物可僅包含一種含雜環的聚合物前驅體，亦可包含兩種以上。

本發明的組成物較佳為包含含雜環的聚合物前驅體與光聚合起始劑，此種組成物可較佳地用作感光性樹脂組成物。本發明的感光性樹脂組成物可較佳地用作負型感光性樹脂組成物。當用作負型感光性樹脂組成物時，亦可包含聚合性化合物。作為聚合性化合物，較佳為包含具有乙烯性不飽和鍵的化合物。進而，可包含熱聚合起始劑、防腐蝕劑、熱鹼產生劑、聚合抑制劑等。

另外，本發明中的感光性樹脂組成物亦可為正型感光性樹脂組成物。尤其當為正型感光性樹脂組成物時，較佳為含雜環的聚合物前驅體包含聚苯并噁唑前驅體。當用作正型感光性樹脂組成物時，亦可包含聚合性化合物。

本發明中使用的組成物進而可於不脫離本發明的主旨的範圍內包含閉環結構的聚醯亞胺或聚苯并噁唑等。

【0085】 關於本發明的組成物中的含雜環的聚合物前驅體的含量，相對於組成物的總固體成分而較佳為 20 質量%～100 質量%，更佳為 50 質量%～99 質量%，進而更佳為 70 質量%～98 質量%，

特佳為 80 質量%～95 質量%。

以下，對本發明的組成物可包含的成分進行說明。當然，本發明亦可包含該些以外的成分，且並非必需該些成分。

【0086】 <<光聚合起始劑>>

本發明的組成物亦可含有光聚合起始劑。尤其藉由組成物包含光聚合起始劑，於將組成物應用於半導體晶圓等而形成組成物層後，照射光，藉此產生由自由基所引起的硬化，可使光照射部中的溶解性下降。因此，例如隔著具有僅掩蓋電極部的圖案的光罩對所述組成物層進行曝光，藉此具有可根據電極的圖案，簡便地製作溶解性不同的區域這一優點。

【0087】 作為光聚合起始劑，只要具有使聚合性化合物的聚合反應（交聯反應）開始的能力，則並無特別限制，可自公知的光聚合起始劑中適當選擇。例如，較佳為對於紫外線區域至可見區域的光線具有感光性者。另外，可為與經光激發的增感劑產生某種作用，而生成活性自由基的活性劑。

光聚合起始劑較佳為含有至少一種如下的化合物，該化合物於約 300 nm～800 nm（較佳為 330 nm～500 nm）的範圍內至少具有約 50 的分子吸光係數。化合物的分子吸光係數可使用公知的方法來測定，具體而言，例如較佳為藉由紫外可見分光光度計（瓦里安（Varian）公司製造的 Cary-5 分光光度計（spectrophotometer）），並利用乙酸乙酯溶媒，以 0.01 g/L 的濃度進行測定。

【0088】 作為光聚合起始劑，可無限制地使用公知的化合物，例如可列舉：鹵化烴衍生物（例如具有三嗪骨架者、具有噁二唑骨架者、具有三鹵甲基者等）、醯基氧化膦等醯基膦化合物、六芳基聯咪唑、脲衍生物等脲化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎘鹽、酮脲醚、胺基苯乙酮化合物、羥基苯乙酮、偶氮系化合物、疊氮基化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。

【0089】 作為具有三嗪骨架的鹵化烴化合物，例如可列舉：若林等著，「日本化學學會通報（Bull. Chem. Soc. Japan）」，42，2924（1969）記載的化合物，英國專利 1388492 號說明書記載的化合物，日本專利特開昭 53-133428 號公報中所記載的化合物，德國專利 3337024 號說明書中所記載的化合物，F.C.謝弗（F. C. Schaefer）等的「有機化學期刊（J. Org. Chem.）」，29，1527（1964）記載的化合物，日本專利特開昭 62-58241 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-281728 號公報記載的化合物，日本專利特開平 5-34920 號公報中所記載的化合物，美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物等。

【0090】 作為美國專利第 4212976 號說明書中所記載的化合物，例如可列舉：具有噁二唑骨架的化合物（例如 2-三氯甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯基-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-(2-萘基)-1,3,4-噁二唑；2-三氯甲基-5-苯乙炔基-1,3,4-

噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-氯苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(4-正丁氧基苯乙烯基)-1,3,4-噁二唑、2-三溴甲基-5-苯乙烯基-1,3,4-噁二唑等)等。

【0091】 另外，作為所述以外的光聚合起始劑，可列舉：日本專利特開 2015-087611 號公報的段落 0086 中所記載的化合物、日本專利特開昭 53-133428 號公報、日本專利特公昭 57-1819 號公報、日本專利特公昭 57-6096 號公報及美國專利第 3615455 號說明書中所記載的化合物等，將該內容併入本說明書中。

【0092】 作為酮化合物，例如可例示日本專利特開 2015-087611 號公報的段落 0087 中所記載的化合物，將該些內容併入本說明書中。

市售品中，亦可適宜地使用卡亞庫 (Kayacure) DETX (日本化藥製造)。

【0093】 作為光聚合起始劑，亦可適宜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，例如亦可使用日本專利特開平 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 號公報中所記載的醯基氧化膦系起始劑。

作為羥基苯乙酮系起始劑，可使用豔佳固 (IRGACURE) -184 (豔佳固 (IRGACURE) 為註冊商標)、達羅卡 (DAROCUR) -1173、豔佳固 (IRGACURE) -500、豔佳固 (IRGACURE) -2959、豔佳

固 (IRGACURE) -127 (商品名：均為巴斯夫 (BASF) 公司製造)。

作為胺基苯乙酮系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固 (IRGACURE) -907、豔佳固 (IRGACURE) -369、及豔佳固 (IRGACURE) -379 (商品名：均為巴斯夫 (BASF) 公司製造)。

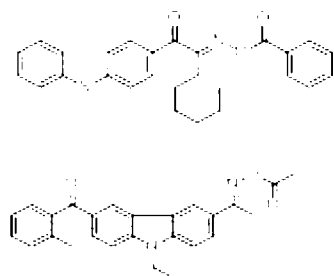
作為胺基苯乙酮系起始劑，亦可使用吸收波長與 365 nm 或 405 nm 等的光源匹配的日本專利特開 2009-191179 號公報中所記載的化合物。

作為醯基膦系起始劑，可使用作為市售品的豔佳固 (IRGACURE) -819 或達羅卡 (DAROCUR) -TPO (商品名：均為巴斯夫公司製造)。

【0094】 作為光聚合起始劑，更佳為可列舉肟化合物。作為肟化合物的具體例，可使用日本專利特開 2001-233842 號公報中所記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號公報中所記載的化合物、日本專利特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物。

作為較佳的肟化合物，例如可列舉：3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮、及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。

[化 33]



【0095】 作為脞化合物，可列舉：「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II (J. C. S. Perkin II)」(1979 年) pp.1653-1660、「英國化學會誌，柏爾金匯刊 II」(1979 年) pp.156-162、「光聚合物科學與技術雜誌 (Journal of Photopolymer Science and Technology)」(1995 年) pp.202-232 的各文獻中所記載的化合物、日本專利特開 2000-66385 號公報中所記載的化合物、日本專利特開 2000-80068 號公報、日本專利特表 2004-534797 號公報、日本專利特開 2006-342166 號公報的各公報中所記載的化合物等。

市售品亦可適宜地使用豔佳固 (IRGACURE) OXE-01 (巴斯夫公司製造)、豔佳固 (IRGACURE) OXE-02 (巴斯夫公司製造)、N-1919(艾迪科 (ADEKA) 公司製造)。另外，亦可使用 TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製造)、艾迪科弧魯茲 (ADEKA arc Luz) NCI-831 及艾迪科弧魯茲 (ADEKA arc Luz) NCI-930 (艾迪科 (ADEKA) 公司製造)。

【0096】 另外，亦可使用呋啞環的 N 位上連結有脞的日本專利特表 2009-519904 號公報中所記載的化合物、二苯甲酮部位上導入有雜取代基的美國專利 7626957 號公報中所記載的化合物、色素

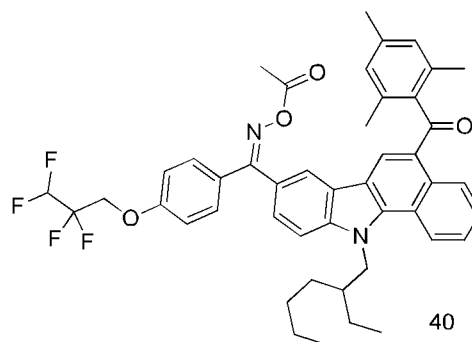
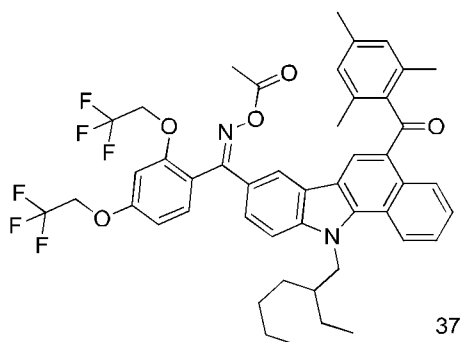
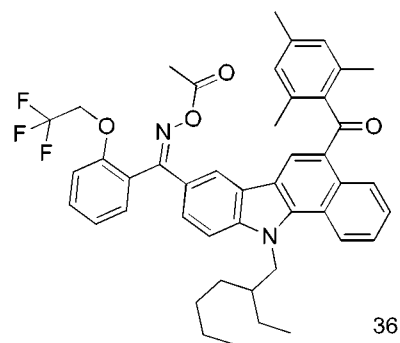
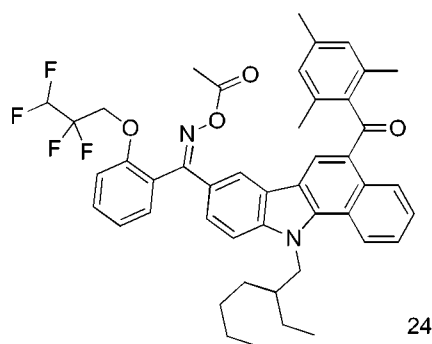
部位上導入有硝基的日本專利特開 2010-15025 號公報及美國專利公開 2009-292039 號公報中所記載的化合物、國際公開 2009-131189 號公報中所記載的酮肟化合物、同一分子內包含三嗪骨架與肟骨架的美國專利 7556910 號公報中所記載的化合物、於 405 nm 下具有最大吸收且對於 g 射線光源具有良好的感度的日本專利特開 2009-221114 號公報中所記載的化合物等。

另外，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-231000 號公報、及日本專利特開 2007-322744 號公報中所記載的環狀肟化合物。環狀肟化合物之中，尤其日本專利特開 2010-32985 號公報、日本專利特開 2010-185072 號公報中所記載的於吡啶色素中縮環的環狀肟化合物具有高的光吸收性，就高感度化的觀點而言較佳。

另外，亦可適宜地使用作為於肟化合物的特定部位上具有不飽和鍵的化合物的日本專利特開 2009-242469 號公報中所記載的化合物。

另外，亦可進而使用具有氟原子的肟化合物。作為此種肟化合物的具體例，可列舉：日本專利特開 2010-262028 號公報中所記載的化合物，日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 24、化合物 36～化合物 40，日本專利特開 2013-164471 號公報的 0101 段落中所記載的化合物（C-3）等。作為具體例，可列舉以下的化合物。

[化 34]



最佳的脞化合物可列舉：日本專利特開 2007-269779 號公報中所示的具有特定取代基的脞化合物、或日本專利特開 2009-191061 號公報中所示的具有硫代芳基的脞化合物等。

【0097】 就曝光感度的觀點而言，光聚合起始劑較佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、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、鎢化合物、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-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的群組中的化合物。

光聚合起始劑更佳為三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚

體、鎢化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，特佳為選自由三鹵甲基三嗪化合物、 α -胺基酮化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚體、二苯甲酮化合物所組成的群組中的至少一種化合物，最佳為使用脞化合物。

【0098】 當組成物包含光聚合起始劑時，相對於組成物的總固體成分，光聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%~30 質量%，更佳為 0.1 質量%~20 質量%，進而更佳為 0.1 質量%~10 質量%。

光聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當光聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0099】 <聚合性化合物>

本發明的組成物較佳為含有聚合性化合物。藉由含有聚合性化合物，可形成耐熱性更優異的硬化膜。

聚合性化合物為具有聚合性基的化合物，可使用可藉由自由基、酸、鹼等來進行交聯反應的公知的化合物。所謂聚合性基，可例示所述含雜環的聚合物前驅體中所敘述的聚合性基等。

作為本發明中使用的具有乙烯性不飽和鍵的化合物，更佳為包含兩個以上乙烯性不飽和基的化合物。

聚合性化合物例如可為單體、預聚物、寡聚物或該些的混合物以及該些的多聚體等化學形態的任一種。

【0100】 於本發明中，單體型的聚合性化合物（以下，亦稱為聚合性單體）是與高分子化合物不同的化合物。聚合性單體典型的是低分子化合物，較佳為分子量為 2000 以下的低分子化合物，更

佳為分子量為 1500 以下的低分子化合物，進而更佳為分子量為 900 以下的低分子化合物。再者，聚合性單體的分子量通常為 100 以上。

另外，寡聚物型的聚合性化合物典型的是分子量比較低的聚合物，較佳為 10 個～100 個聚合性單體鍵結而成的聚合物。作為分子量，藉由凝膠滲透層析（GPC）法所得的聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為 2000～20000，更佳為 2000～15000，最佳為 2000～10000。

【0101】 本發明中的聚合性化合物的官能基數是指一分子中的聚合性基的數量。

就解析性的觀點而言，聚合性化合物較佳為包含至少一種含有兩個以上的聚合性基的二官能以上的聚合性化合物，更佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。

另外，就形成三維交聯結構而可提升耐熱性的方面而言，本發明中的聚合性化合物較佳為包含至少一種三官能以上的聚合性化合物。另外，亦可為二官能以下的聚合性化合物與三官能以上的聚合性化合物的混合物。

【0102】 <<具有乙烯性不飽和鍵的化合物>>

作為具有乙烯性不飽和鍵的基，較佳為苯乙烯基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基及(甲基)烯丙基，更佳為(甲基)丙烯醯基。

【0103】 作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物的具體例，可列舉不飽和羧酸（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、以及該些的多聚體,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、以及該些的多聚體。另外,亦可適宜地使用具有羥基或胺基、巰基等親核性取代基的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,或者與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。另外,具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的加成反應物,進而,具有鹵基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦適宜。另外,作為其他例,亦可使用替換成不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚等的化合物群組來代替所述不飽和羧酸。

【0104】 作為多元醇化合物與不飽和羧酸的酯的單體的具體例,作為丙烯酸酯,有乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亞甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異三聚氰酸酯、異三聚氰酸環

氧乙烷改質三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯寡聚物等。

【0105】 作為甲基丙烯酸酯，有四亞甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、雙〔對(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基〕二甲基甲烷、雙-〔對(甲基丙烯醯氧基乙氧基)苯基〕二甲基甲烷等。

【0106】 作為衣康酸酯，有乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亞甲基二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

【0107】 作為巴豆酸酯，有乙二醇二巴豆酸酯、四亞甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四-二巴豆酸酯等。

【0108】 作為異巴豆酸酯，有乙二醇二異巴豆酸酯、季戊四醇二異巴豆酸酯、山梨糖醇四異巴豆酸酯等。

【0109】 作為順丁烯二酸酯，有乙二醇二順丁烯二酸酯、三乙二醇二順丁烯二酸酯、季戊四醇二順丁烯二酸酯、山梨糖醇四順丁烯二酸酯等。

【0110】 作為其他酯的例子，例如亦可適宜地使用日本專利特公昭 46-27926 號公報、日本專利特公昭 51-47334 號公報、日本專利

特開昭 57-196231 號公報中所記載的脂肪族醇系酯類，或日本專利特開昭 59-5240 號公報、日本專利特開昭 59-5241 號公報、日本專利特開平 2-226149 號公報中所記載的具有芳香族系骨架者，日本專利特開平 1-165613 號公報中所記載的含有胺基者等。

【0111】 另外，作為多元胺化合物與不飽和羧酸的醯胺的單體的具體例，有亞甲基雙-丙烯醯胺、亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙-甲基丙烯醯胺、二乙三胺三丙烯醯胺、伸二甲苯基雙丙烯醯胺、伸二甲苯基雙甲基丙烯醯胺等。

【0112】 作為其他較佳的醯胺系單體的例子，可列舉日本專利特公昭 54-21726 號公報中所記載的具有伸環己基結構者。

【0113】 另外，利用異氰酸酯與羥基的加成反應所製造的胺基甲酸酯系加成聚合性單體亦適宜，作為此種具體例，例如可列舉：日本專利特公昭 48-41708 號公報中所記載的於 1 分子中具有 2 個以上的異氰酸酯基的聚異氰酸酯化合物中加成由下述式所表示的含有羥基的乙烯基單體而成的 1 分子中含有 2 個以上的聚合性乙烯基的乙烯基胺基甲酸酯化合物等。



（其中， R^4 及 R^5 表示 H 或 CH_3 ）

另外，如日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平

2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭 56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報中所記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。

【0114】 另外，於本發明中，作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，亦可適宜地使用日本專利特開 2009-288705 號公報的段落號 0095～段落號 0108 中所記載的化合物。

【0115】 另外，作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，於常壓下具有 100℃ 以上的沸點的化合物亦較佳。作為其例，可列舉：聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等單官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；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、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯酸鹽氧基丙基)醚、三(丙烯酸鹽氧基乙基)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後進行(甲基)丙烯酸酯化而成者，如日本專利特公昭 48-41708 號公報、日本專利特公昭 50-6034 號公報、日本專利特開昭 51-37193 號公報中所記載的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類，日本專利特開昭 48-64183 號公報、日本專利特公昭 49-43191 號公報、日本專利特公昭 52-30490 號公報中

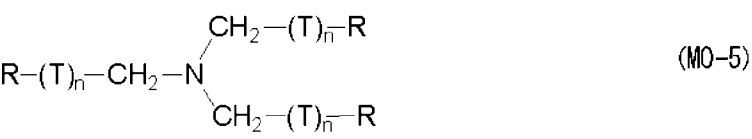
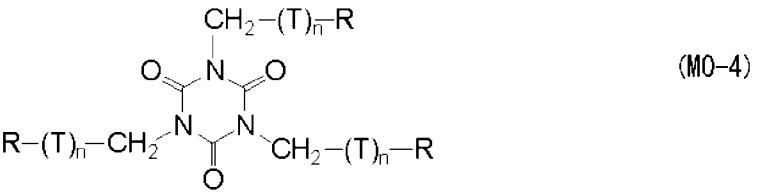
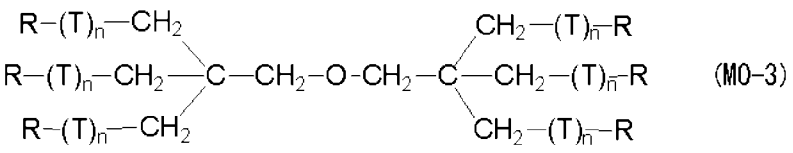
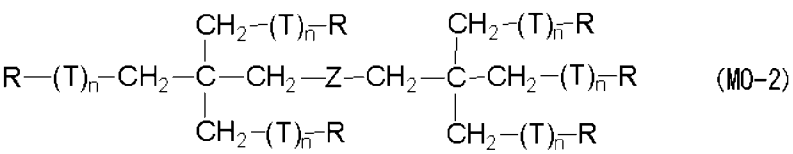
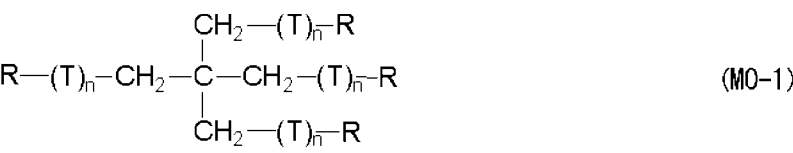
所記載的聚酯丙烯酸酯類，作為環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應產物的環氧丙烯酸酯類等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、及該些的混合物。另外，日本專利特開 2008-292970 號公報的段落號 0254～段落號 0257 中所記載的化合物亦適宜。另外，亦可列舉使多官能羧酸與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等具有環狀醚基及乙烯性不飽和基的化合物進行反應而獲得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

另外，作為其他較佳的具有乙烯性不飽和鍵的化合物，亦可使用日本專利特開 2010-160418 號公報、日本專利特開 2010-129825 號公報、日本專利第 4364216 號等中所記載的具有茛環、且具有兩個以上的含有乙烯性不飽和鍵的基的化合物，卡多（cardo）樹脂。

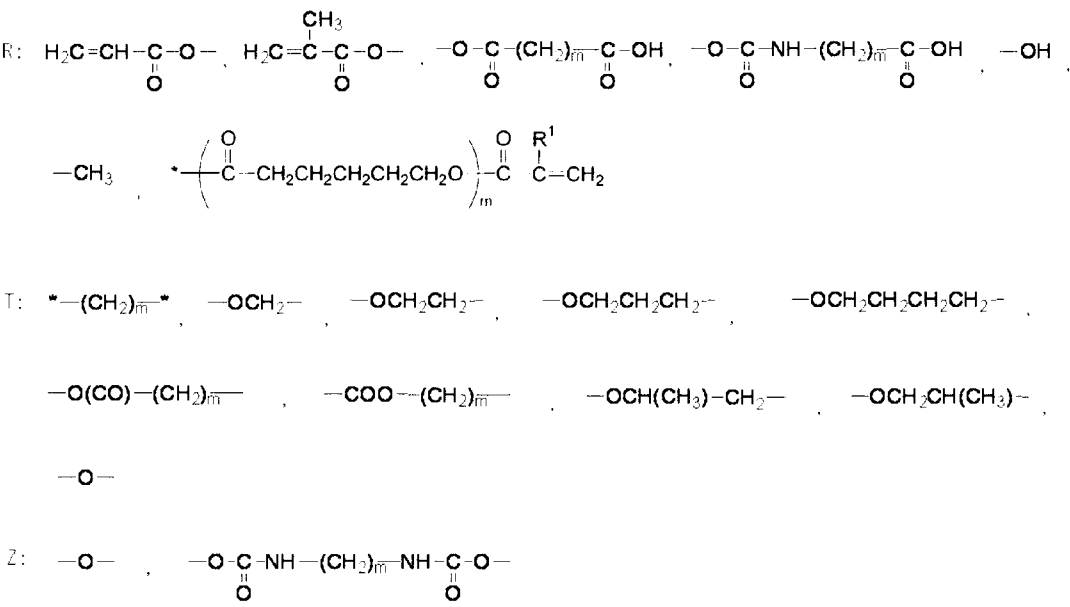
進而，作為其他例，亦可列舉日本專利特公昭 46-43946 號公報、日本專利特公平 1-40337 號公報、日本專利特公平 1-40336 號公報中所記載的特定的不飽和化合物、或日本專利特開平 2-25493 號公報中所記載的乙烯基膦酸系化合物等。另外，於某種情況下，適宜地使用日本專利特開昭 61-22048 號公報中所記載的包含全氟烷基的結構。進而，亦可使用「日本接著協會誌」vol.20、No.7、300 頁～308 頁(1984 年)中作為光聚合性單體及寡聚物所介紹者。

【0116】 除所述以外，亦可適宜地使用由下述式（MO-1）～式（MO-5）所表示的具有乙烯性不飽和鍵的化合物。再者，式中，當 T 為氧基伸烷基時，碳原子側的末端與 R 鍵結。

【0117】 [化 35]



【0118】 [化 36]



【0119】 式中，n 為 0～14 的整數，m 為 0～8 的整數。一分子內存在多個的 R、T 分別可相同，亦可不同。

於由所述式（MO-1）～式（MO-5）所表示的聚合性化合物的各個中，多個 R 中的至少一個表示由 -OC(=O)CH=CH₂、或 -OC(=O)C(CH₃)=CH₂ 所表示的基。

於本發明中，作為由所述式（MO-1）～式（MO-5）所表示的具有乙烯性不飽和鍵的化合物的具體例，亦可適宜地使用日本專利特開 2007-269779 號公報的段落號 0248～段落號 0251 中所記載的化合物。

【0120】 另外，於日本專利特開平 10-62986 號公報中作為式（1）及式（2）且與其具體例一同記載的如下化合物亦可用作聚合性化合物，該化合物是於多官能醇中加成環氧乙烷或環氧丙烷後進行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

【0121】 進而，亦可採用日本專利特開 2015-187211 號公報的段

落 0104～段落 0131 中所記載的化合物，將該些內容併入本說明書中。尤其，可例示日本專利特開 2015-187211 號公報的段落 0128～段落 0130 中所記載的化合物作為較佳的形態。

【0122】 作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，較佳為二季戊四醇三丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-330；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇四丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-320；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）D-310；日本化藥股份有限公司製造）、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯（市售品為卡亞拉得（KAYARAD）DPHA；日本化藥股份有限公司製造）、及該些的(甲基)丙烯酸酯基經由乙二醇殘基、丙二醇殘基而鍵結的結構。亦可使用該些的寡聚物型。

另外，亦可列舉所述式（MO-1）、式（MO-2）的季戊四醇衍生物及/或二季戊四醇衍生物作為較佳的例子。

【0123】 作為聚合性化合物的市售品，例如可列舉：沙多瑪（Sartomer）公司製造的作為具有 4 個伸乙氧基鏈的四官能丙烯酸酯的 SR-494、日本化藥股份有限公司製造的作為具有 6 個伸戊氧基鏈的六官能丙烯酸酯的 DPCA-60、作為具有 3 個伸異丁氧基鏈的三官能丙烯酸酯的 TPA-330、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（山陽國策紙漿（Sanyo Kokusaku Pulp）公司製造）、NK 酯（NK ESTER）M-40G、NK 酯（NK ESTER）4G、NK 酯（NK ESTER）M-9300、NK 酯（NK ESTER）A-9300、UA-7200（新中村化學公

司製造)，DPHA-40H（日本化藥製造），UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共榮社化學（股份）製造），布蘭莫（Blemmer）PME400（日油（股份）製造）等。

【0124】 作為具有乙烯性不飽和鍵的化合物，如日本專利特公昭 48-41708 號公報、日本專利特開昭 51-37193 號公報、日本專利特公平 2-32293 號公報、日本專利特公平 2-16765 號公報中所記載的丙烯酸胺基甲酸酯類，或日本專利特公昭 58-49860 號公報、日本專利特公昭 56-17654 號公報、日本專利特公昭 62-39417 號公報、日本專利特公昭 62-39418 號公報中所記載的具有環氧乙烷系骨架的胺基甲酸酯化合物類亦適宜。進而，作為聚合性化合物，亦可使用日本專利特開昭 63-277653 號公報、日本專利特開昭 63-260909 號公報、日本專利特開平 1-105238 號公報中所記載的分子內具有胺基結構或硫醚基結構的加成聚合性單體類。

【0125】 具有乙烯性不飽和鍵的化合物亦可為具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基的多官能單體。具有酸基的多官能單體較佳為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯，更佳為使脂肪族多羥基化合物的未反應的羥基與非芳香族羧酸酐進行反應而具有酸基的多官能單體，特佳為於該酯中，脂肪族多羥基化合物為季戊四醇及/或二季戊四醇者。作為市售品，例如可列舉作為東亞合成股份有限公司製造的多元酸改質丙烯酸寡聚物的 M-510、M-520 等。

具有酸基的多官能單體可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。另外，視需要，亦可併用不具有酸基的多官能單體與具

有酸基的多官能單體。

具有酸基的多官能單體的較佳的酸價為 0.1 mgKOH/g ~ 40 mgKOH/g，特佳為 5 mgKOH/g ~ 30 mgKOH/g。若多官能單體的酸價為所述範圍，則製造或處理性優異，進而，顯影性優異。另外，聚合性良好。

【0126】 此種具有己內酯結構的聚合性化合物例如作為卡亞拉得 (KAYARAD) DPCA 系列而由日本化藥 (股份) 市售，可列舉：DPCA-20 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=1$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=2， R^1 均為氫原子的化合物)、DPCA-30 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=1$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=3， R^1 均為氫原子的化合物)、DPCA-60 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=1$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物)、DPCA-120 (所述式 (C) ~ 式 (E) 中， $m=2$ ，由式 (D) 所表示的基的數量=6， R^1 均為氫原子的化合物) 等。

於本發明中，具有己內酯結構與乙烯性不飽和鍵的化合物可單獨或將兩種以上混合使用。

【0127】 於組成物中，就良好的聚合性與耐熱性的觀點而言，相對於組成物的總固體成分，具有乙烯性不飽和鍵的化合物的含量較佳為 1 質量% ~ 50 質量%。下限更佳為 5 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下。具有乙烯性不飽和鍵的化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上混合使用。

另外，含雜環的聚合物前驅體與具有乙烯性不飽和鍵的化合

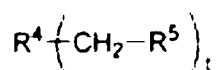
物的質量比例(含雜環的聚合物前驅體/聚合性化合物)較佳為 98/2 ~ 10/90，更佳為 95/5 ~ 30/70，最佳為 90/10 ~ 50/50。若含雜環的聚合物前驅體與具有乙烯性不飽和鍵的化合物的質量比例為所述範圍，則可形成聚合性及耐熱性更優異的硬化膜。

【0128】 << 具有羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基的化合物 >>

作為具有羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基的化合物，較佳為由下述式 (AM1) 所表示的化合物。

【0129】 (AM1)

[化 37]



(式中，t 表示 1 ~ 20 的整數， R^4 表示碳數 1 ~ 200 的 t 價的有機基， R^5 表示由下述式 (AM2) 或下述式 (AM3) 所表示的基)

【0130】 式 (AM2) 式 (AM3)

[化 38]

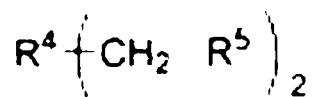


(式中， R^6 表示羥基或碳數 1 ~ 10 的有機基)

【0131】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，由式 (AM1) 所表示的化合物較佳為 5 質量份以上、40 質量以下。更佳為 10 質量份以上、35 質量份以下。另外，亦較佳為於所有聚合性化合物中，含有 10 質量%以上、90 質量%以下的由下述式 (AM4) 所表示的化合物，且於所有熱交聯劑中含有 10 質量%以上、90 質量%以下的由下述式 (AM5) 所表示的化合物。

【0132】 (AM4)

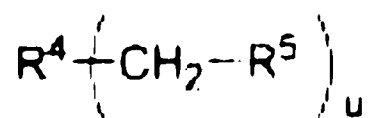
[化 39]



(式中， R^4 表示碳數 1~200 的二價的有機基， R^5 表示由下述式 (AM2) 或下述式 (AM3) 所表示的基)

【0133】 (AM5)

[化 40]



(式中， u 表示 3~8 的整數， R^4 表示碳數 1~200 的 u 價的有機基， R^5 表示由下述式 (AM2) 或下述式 (AM3) 所表示的基)

【0134】 式 (AM2) 式 (AM3)

[化 41]



（式中， R^6 表示羥基或碳數 1～10 的有機基）

【0135】 藉由設為所述範圍的含量，當於具有凹凸的基板上形成組成物層時，產生裂紋的情況變得更少。另外，組成物的圖案加工性優異，且可具有 5%重量減少溫度為 350℃ 以上、更佳為 380℃ 以上的高耐熱性。作為由式（AM4）所表示的化合物的具體例，可列舉：46DMOC、46DMOEP（以上為商品名，旭有機材工業（股份）製造）、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羥甲基雙 OC-P（dimethyloIBisOC-P）、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC（以上為商品名，本州化學工業（股份）製造）、尼卡拉克（NIKALAC）MX-290（商品名，三和化學（股份）製造）、2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚等。

【0136】 另外，作為由式（AM5）所表示的化合物的具體例，可列舉：TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上為商品名，本州化學工業

(股份)製造)、TM-BIP-A(商品名,旭有機材工業(股份)製造)、尼卡拉克(NIKALAC)MX-280、尼卡拉克(NIKALAC)MX-270、尼卡拉克(NIKALAC)MW-100LM(以上為商品名,三和化學(股份)製造)。

【0137】 <<環氧化合物(具有環氧基的化合物)>>

作為環氧化合物,較佳為於一分子中具有兩個以上環氧基的化合物。環氧基於 200℃ 以下進行交聯反應,且不會發生由交聯所引起的脫水反應,故難以發生膜收縮。因此,對組成物的低溫硬化及低翹曲化而言,有效的是含有環氧化合物。

【0138】 環氧化合物較佳為含有聚環氧乙烷基。藉此,可進一步降低彈性模數,且進一步實現低翹曲化。另外,可獲得因柔軟性高而伸長率等亦優異的硬化膜。聚環氧乙烷基是指環氧乙烷的重複單元數量為 2 以上者,且較佳為重複單元數量為 2~15。

【0139】 作為環氧化合物的例子,可列舉:雙酚 A 型環氧樹脂;雙酚 F 型環氧樹脂;丙二醇二縮水甘油基醚等烷二醇型環氧樹脂;聚丙二醇二縮水甘油基醚等聚烷二醇型環氧樹脂;聚甲基(縮水甘油氧基丙基)矽氧烷等含有環氧基的矽酮等,但並不限定於該些例子。具體而言,可列舉:艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)850-S、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-4032、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-7200、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-820、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-4700、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)EXA-4710、艾比克隆(Epiclon)(註冊商標)HP-4770、

艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-859CRP、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-1514、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4880、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4850-150、艾比克隆 (Epiclon) EXA-4850-1000、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4816、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4822 (以上為商品名，大日本油墨化學工業 (股份) 製造)、理化樹脂 (註冊商標) BEO-60E (商品名，新日本理化股份有限公司製造)，EP-4003S、EP-4000S (以上為商品名，艾迪科 (股份) 製造) 等。其中，就低翹曲及耐熱性優異的方面而言，較佳為含有聚環氧乙烷基的環氧樹脂。例如，艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4880、艾比克隆 (Epiclon) (註冊商標) EXA-4822、理化樹脂 (註冊商標) BEO-60E 因含有聚環氧乙烷基而較佳。

【0140】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，環氧化合物較佳為 5 質量份～50 質量份，更佳為 10 質量份～50 質量份，進而更佳為 10 質量份～40 質量份。調配量為 5 質量份以上時，可進一步抑制硬化膜的翹曲，為 50 質量份以下時，可進一步抑制由固化時的回流所引起的圖案掩埋。

【0141】 <<氧雜環丁烷化合物 (具有氧雜環丁基的化合物)>>

作為氧雜環丁烷化合物，可列舉：於一分子中具有兩個以上氧雜環丁烷環的化合物、3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷、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，可適宜地使用東亞合成公司製造的亞龍氧雜環丁烷系列（例如 OXT-121、OXT-221、OXT-191、OXT-223），該些可單獨或混合兩種以上。

【0142】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，氧雜環丁烷化合物的含量較佳為 5 質量份～50 質量份，更佳為 10 質量份～50 質量份，進而更佳為 10 質量份～40 質量份。

【0143】 << 苯并噁嗪化合物（具有苯并噁唑基的化合物）>>
苯并噁嗪化合物由於開環加成反應所引起的交聯反應而不會發生由固化所引起的脫氣，進而由熱所引起的收縮小，因此可抑制翹曲的產生，故而較佳。

【0144】 作為苯并噁嗪化合物的較佳的例子，可列舉：B-a 型苯并噁嗪、B-m 型苯并噁嗪（以上為商品名，四國化成工業製造）、聚羥基苯乙烯樹脂的苯并噁嗪加成物、苯酚酚醛清漆型二氫苯并噁嗪化合物。該些可單獨或亦可混合兩種以上。

【0145】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，苯并噁嗪化合物的含量較佳為 5 質量份～50 質量份，更佳為 10 質量份～50 質量份，進而更佳為 10 質量份～40 質量份。

【0146】 << 具有酚性 OH 基的樹脂 >>

當本發明的組成物為鹼顯影性的正型組成物時，就調整對於鹼性顯影液的溶解性且獲得良好的感度的方面而言，較佳為包含具有酚性 OH 基的樹脂。

作為具有酚性 OH 基的樹脂，可列舉酚醛清漆樹脂及聚羥基苯乙烯樹脂作為較佳的例子。

【0147】 << 酚醛清漆樹脂 >>

酚醛清漆樹脂是藉由利用公知的方法將酚類與醛類縮聚而獲得。酚醛清漆樹脂亦可組合兩種以上。

作為所述酚類的較佳的例子，可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚等。尤其，較佳為苯酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚及2,3,5-三甲基苯酚。亦可將該些酚類組合使用兩種以上。就對於鹼性顯影液的溶解性的觀點而言，較佳為間甲酚，另外，間甲酚及對甲酚的組合亦較佳。即，作為酚醛清漆樹脂，較佳為包含間甲酚殘基、或間甲酚殘基與對甲酚殘基的甲酚酚醛清漆樹脂。此時，甲酚酚醛清漆樹脂中的間甲酚殘基與對甲酚殘基的莫耳比（間甲酚殘基/對甲酚殘基，m/p）較佳為 1.8 以上。若為該範圍，則示出對於鹼性顯影液的適度的溶解性，且可獲得良好的感度。更佳為 4 以上。

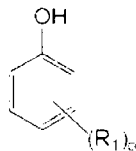
另外，作為所述醛類的較佳的例子，可列舉：福爾馬林、聚甲醛、乙醛、苯甲醛、羥基苯甲醛、氯乙醛等。亦可使用兩種以上的該些醛類。

【0148】 另外，就可對本發明的組成物的硬化膜賦予高耐熱性的方面而言，較佳為使用由下述式 (Phe) 所表示的化合物作為酚類、

使用由下述式 (Ald) 所表示的化合物作為醛類並藉由酸觸媒進行縮聚而得的全芳香族型酚醛清漆樹脂。

【0149】 式 (Phe)

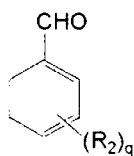
[化 42]



式 (Phe) 中， R_1 表示選自碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基中的有機基， p 為 1 以上、3 以下的整數，較佳為 2 以上、3 以下的整數。

【0150】 式 (Ald)

[化 43]



式 (Ald) 中， R_2 表示氫原子、選自碳數 1 以上、20 以下的烷基、烷氧基及羥基中的基， q 為 0 以上、3 以下的整數。

【0151】 作為由所述式 (Phe) 所表示的酚化合物，使用取代基為 1 個以上、3 個以下，較佳為 2 個以上、3 個以下的酚化合物，所述取代基為選自碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基中的有機

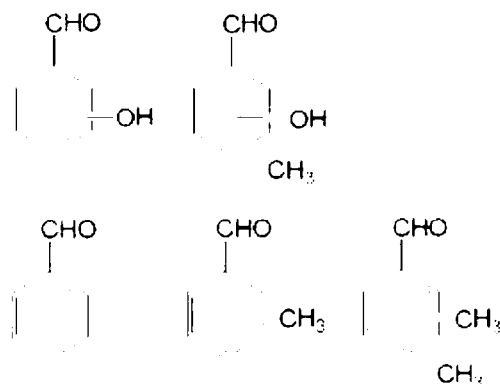
基。再者，作為所述碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基等。作為此種酚化合物，較佳為可使用例如：鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2-甲基-3-乙基-苯酚、2-甲基-3-甲氧基苯酚、2,3,4-三甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚等。該些中並無特別限定，但較佳為選自 2,3-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚中。進而，該些酚類可使用一種或將兩種以上混合使用。

藉由於所述酚化合物中使用取代基為 1 個以上、3 個以下，較佳為 2 個以上、3 個以下的酚化合物，可抑制分子內旋轉，從而可獲得具有組成物所必需的充分耐熱性的酚樹脂。

【0152】 作為由所述式 (Ald) 所表示的芳香族醛化合物，使用未經取代或取代基為 3 個以下的芳香族醛化合物，所述取代基為選自碳數 1 以上、20 以下的烷基、烷氧基及羥基中的有機基。再者，作為所述碳數 1 以上、20 以下的烷基及烷氧基，具體而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、甲氧基、乙氧基等。作為此種芳香族醛化合物，例如可使用：苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、2,3-二甲基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛、2,6-二甲基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、3,5-二甲基苯甲醛、2,3,4-三甲基苯甲醛、2,3,5-三甲基苯甲醛、2,3,6-三甲基苯甲醛、2,4,5-三甲基苯甲醛、2,4,6-三甲基苯甲醛、3,4,5-三甲基苯甲

醛、4-乙基苯甲醛、4-第三丁基苯甲醛、4-異丁基苯甲醛、4-甲氧基苯甲醛、柳醛、3-羥基苯甲醛、4-羥基苯甲醛、3-甲基柳醛、4-甲基柳醛、2-羥基-5-甲氧基苯甲醛、2,4-二羥基苯甲醛、2,5-二羥基苯甲醛、2,3,4-三羥基苯甲醛等，並不限定於該些化合物，但該些中，較佳為式（Ald）中的 R_2 為氫原子、甲基、羥基的芳香族醛化合物，更佳為選自下述所示的芳香族醛化合物中者。進而，該些醛類可使用一種或將兩種以上混合使用。

【0153】 [化 44]



【0154】 酚醛清漆樹脂的聚苯乙烯換算重量平均分子量（ M_w ）較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上。另外，較佳為 5,000 以下。若為該範圍，則可獲得良好的感度。

【0155】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，酚醛清漆樹脂的含量較佳為 1 質量份以上、70 質量份以下，更佳為 10 質量份以上、70 質量份以下。若為該範圍，則可獲得高感度且在高溫下的熱處理後不會流動的圖案。酚醛清漆樹脂可僅使用一種，亦可

使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量成為所述範圍。

【0156】 <<聚羥基苯乙烯樹脂>>

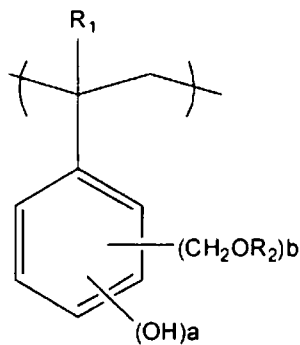
羥基苯乙烯樹脂為包含羥基苯乙烯及/或其衍生物的聚合物，並無特別限定，亦可為包含羥基苯乙烯及/或其衍生物、以及該些以外的單體的共聚物。作為此處所使用的單體，例如可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、2-甲基丙烯、苯乙烯及其衍生物等。其中，就可容易地調整對於鹼性顯影液的溶解性的觀點而言，較佳為包含羥基苯乙烯及/或其衍生物、以及苯乙烯及/或其衍生物的共聚物。所述衍生物是指於羥基苯乙烯及苯乙烯的芳香環的鄰位、間位、對位上烷基、烷氧基、羥基等進行了取代者。羥基苯乙烯樹脂的羥基苯乙烯可為鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯的任一者。另外，所述羥基苯乙烯亦可混合存在多種。

【0157】 羥基苯乙烯樹脂中的所述羥基苯乙烯及其衍生物的構成比率較佳為 50%以上，更佳為 60%以上，且較佳為 90%以下，更佳為 80%以下。藉由設為所述範圍，具有使曝光部的曝光後殘渣的減低與高感度化的併存優異的效果。

【0158】 其中，較佳為具有由下述式（PHS-1）所表示的重複結構單元的羥基苯乙烯樹脂。

【0159】 式（PHS-1）

[化 45]



式 (PHS-1) 中， R_1 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， a 表示 1~4， b 表示 1~3，且 $a+b$ 為 1~5 的範圍內。 R_2 表示選自氫原子、甲基、乙基或丙基內的原子或一個基。

【0160】 由所述式 (PHS-1) 所表示的結構單元可藉由以下方式獲得：對於藉由公知的方法使例如對羟基苯乙烯、間羟基苯乙烯、鄰羟基苯乙烯、對異丙烯基苯酚、間異丙烯基苯酚、鄰異丙烯基苯酚等具有酚性羟基的芳香族乙烯基化合物及苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物中的單獨一種或兩種以上進行聚合而獲得的聚合物或共聚物的一部分，藉由公知的方法使烷氧基進行加成反應。

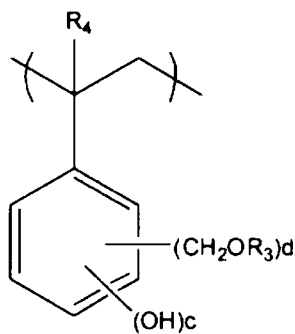
具有酚性羟基的芳香族乙烯基化合物可較佳地使用對羟基苯乙烯及/或間羟基苯乙烯，芳香族乙烯基化合物可較佳地使用苯乙烯。

【0161】 具有由所述式 (PHS-1) 所表示的重複結構單元的羟基苯乙烯樹脂中，就進一步提升感度、可調整對於鹼性顯影液的溶解性的便利性的方面而言，較佳為包含由式 (PHS-2)、式 (PHS-3)

及式 (PHS-4) 所表示的結構單元的共聚物。進而，就對於鹼性顯影液的溶解性的方面而言，較佳為式 (PHS-4) 的結構單元為 50 莫耳%以下。

【0162】 式 (PHS-2)

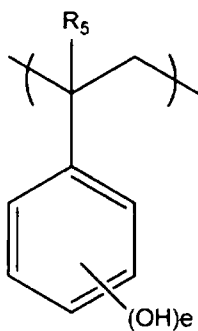
[化 46]



式 (PHS-2) 中， R_4 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， c 表示 1~4， d 表示 1~3，且 $c+d$ 為 2~5 的範圍內。 R_3 表示選自氫原子、甲基、乙基或丙基中的原子或一個基。

【0163】 式 (PHS-3)

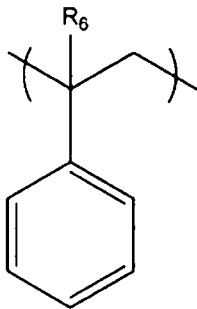
[化 47]



式 (PHS-3) 中， R_5 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基， e 表示 1~5。

【0164】 式 (PHS-4)

[化 48]



式 (PHS-4) 中， R_6 表示氫原子或碳數 1~5 的烷基。

【0165】 羥基苯乙烯樹脂的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000 以上，特佳為 2,500 以上，且較佳為 10,000 以下，更佳為 8,000 以下，特佳為 7,000 以下。藉由設為所述範圍，具有使高感度化與清漆的常溫保存性併存的優異的效果。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，羥基苯乙烯樹脂的含量較佳為 1 質量份以上、70 質量份以下，更佳為 10 質量份以上、70 質量份以下。若為該範圍，則可獲得高感度且在高溫下的熱處理後不會流動的圖案。羥基苯乙烯樹脂可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量成為所述範圍。

【0166】 < 熱鹼產生劑 >

本發明的組成物亦可包含熱鹼產生劑。

作為熱鹼產生劑，其種類等並無特別限定，較佳為包括包含選自若加熱至 40℃ 以上則產生鹼的酸性化合物、及具有 pK_{a1} 為 0 ~ 4 的陰離子與銨陽離子的銨鹽中的至少一種的熱鹼產生劑。此處，所謂 pK_{a1} ，表示多元酸的第一質子的解離常數 (K_a) 的對數標記 ($-\text{Log}_{10}K_a$)。

藉由調配此種化合物，可於低溫下進行聚醯亞胺前驅體的環化反應，且可形成穩定性更優異的組成物。另外，熱鹼產生劑只要不加熱便不會產生鹼，故即便與聚醯亞胺前驅體共存，亦可抑制保存中的聚醯亞胺前驅體的環化，從而保存穩定性優異。

【0167】 本發明中的熱鹼產生劑包含選自若加熱至 40℃ 以上則產生鹼的酸性化合物 (A1)、及具有 pK_{a1} 為 0 ~ 4 的陰離子與銨陽離子的銨鹽 (A2) 中的至少一種。

所述酸性化合物 (A1) 及所述銨鹽 (A2) 若進行加熱則產生鹼，因此藉由自該些化合物所產生的鹼，可促進聚醯亞胺前驅體的環化反應，並可於低溫下進行聚醯亞胺前驅體的環化。另外，即便使該些化合物與藉由鹼而進行環化並進行硬化的聚醯亞胺前驅體共存，只要不進行加熱，則聚醯亞胺前驅體的環化亦幾乎不會進行，因此可製備穩定性優異的聚醯亞胺前驅體組成物。

再者，於本說明書中，所謂酸性化合物，是指如下的化合物：將化合物 1 g 提取至容器中，添加離子交換水與四氫呋喃的混合液（質量比為水/四氫呋喃=1/4）50 mL，並於室溫下攪拌 1 小時。使

用 pH 計，於 20℃ 下對所述溶液進行測定而得的值未滿 7。

【0168】 於本發明中，酸性化合物（A1）及銨鹽（A2）的鹼產生溫度較佳為 40℃ 以上，更佳為 120℃～200℃。鹼產生溫度的上限較佳為 190℃ 以下，更佳為 180℃ 以下，進而更佳為 165℃ 以下。鹼產生溫度的下限較佳為 130℃ 以上，更佳為 135℃ 以上。

若酸性化合物（A1）及銨鹽（A2）的鹼產生溫度為 120℃ 以上，則於保存過程中難以產生鹼，因此可製備穩定性優異的聚醯亞胺前驅體組成物。若酸性化合物（A1）及銨鹽（A2）的鹼產生溫度為 200℃ 以下，則可減低聚醯亞胺前驅體的環化溫度。鹼產生溫度例如可使用示差掃描熱量測定，於耐壓膠囊中以 5℃/min 將化合物加熱至 250℃ 為止，讀取溫度最低的發熱峰值的峰值溫度，並將峰值溫度作為鹼產生溫度來進行測定。

【0169】 於本發明中，藉由熱鹼產生劑所產生的鹼較佳為二級胺或三級胺，更佳為三級胺。三級胺因鹼性高，故可進一步降低聚醯亞胺前驅體的環化溫度。另外，藉由熱鹼產生劑所產生的鹼的沸點較佳為 80℃ 以上，更佳為 100℃ 以上，最佳為 140℃ 以上。另外，所產生的鹼的分子量較佳為 80～2000。下限更佳為 100 以上。上限更佳為 500 以下。再者，分子量的值為根據結構式所求出的理論值。

【0170】 於本發明中，所述酸性化合物（A1）較佳為含有選自銨鹽及由後述的式（101）或式（102）所表示的化合物中的一種以上。

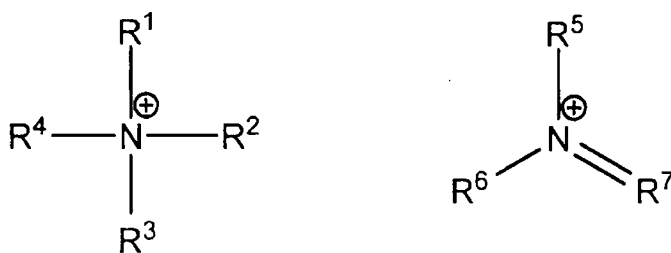
【0171】 於本發明中，所述銨鹽（A2）較佳為酸性化合物。再者，所述銨鹽（A2）可為含有若加熱至 40℃ 以上（較佳為 120℃ ~ 200℃）則產生鹼的酸性化合物的化合物，亦可為除若加熱至 40℃ 以上（較佳為 120℃ ~ 200℃）則產生鹼的酸性化合物以外的化合物。

【0172】 << 銨鹽 >>

於本發明中，所謂銨鹽，是指由下述式（101）或式（102）所表示的銨陽離子與陰離子的鹽。陰離子可經由共價鍵而與銨陽離子的任何一部分進行鍵結，亦可於銨陽離子的分子外具有陰離子，較佳為於銨陽離子的分子外具有陰離子。再者，所謂於銨陽離子的分子外具有陰離子，是指銨陽離子與陰離子未經由共價鍵進行鍵結的情況。以下，亦將陽離子部的分子外的陰離子稱為抗衡陰離子。

式（101） 式（102）

[化 49]

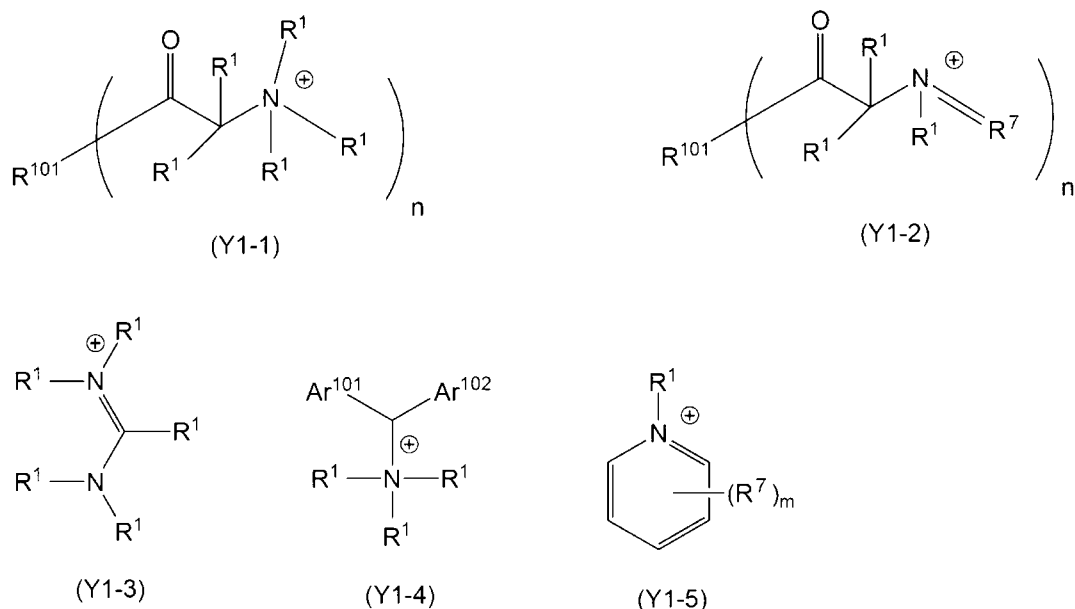


式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 分別獨立地表示氫原子或烴基， R^7 表示烴基。

R^1 與 R^2 、 R^3 與 R^4 、 R^5 與 R^6 、 R^5 與 R^7 分別可鍵結而形成環。

【0173】 銨陽離子較佳為由下述式 (Y1-1) ~ 式 (Y1-5) 的任一者表示。

[化 50]



【0174】 所述式中， R^{101} 表示 n 價的有機基， R^1 及 R^7 與式 (101) 或式 (102) 為相同含義。

Ar^{101} 及 Ar^{102} 分別獨立地表示芳基，

n 表示 1 以上的整數，

m 表示 0~5 的整數。

【0175】 於本發明中，銨鹽較佳為具有 $pKa1$ 為 0~4 的陰離子與銨陽離子。陰離子的 $pKa1$ 的上限更佳為 3.5 以下，進而更佳為 3.2 以下。下限較佳為 0.5 以上，更佳為 1.0 以上。若陰離子的 $pKa1$ 為所述範圍，則可於低溫下對聚醯亞胺前驅體進行環化，進而，

可提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性。若 pK_{a1} 為 4 以下，則熱鹼產生劑的穩定性良好，可抑制無加熱而產生鹼的情況，且聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性良好。若 pK_{a1} 為 0 以上，則所產生的鹼難以被中和，聚醯亞胺前驅體的環化效率良好。

陰離子的種類較佳為選自羧酸根陰離子、苯酚陰離子、磷酸根陰離子及硫酸根陰離子中的一種，就可使鹽的穩定性與熱分解性併存這一理由而言，更佳為羧酸根陰離子。即，鉍鹽更佳為鉍陽離子與羧酸根陰離子的鹽。

羧酸根陰離子較佳為具有兩個以上的羧基的二價以上的羧酸的陰離子，更佳為二價的羧酸的陰離子。根據該形態，可製成可進一步提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性、硬化性及顯影性的熱鹼產生劑。尤其，藉由使用二價的羧酸的陰離子，可進一步提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性、硬化性及顯影性。

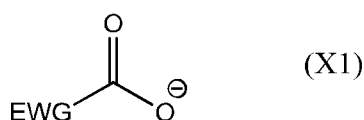
於本發明中，羧酸根陰離子較佳為 pK_{a1} 為 4 以下的羧酸的陰離子。 pK_{a1} 更佳為 3.5 以下，進而更佳為 3.2 以下。根據該形態，可進一步提升聚醯亞胺前驅體組成物的穩定性。

此處，所謂 pK_{a1} ，表示酸的第一解離常數的倒數的對數，可參照「有機結構的物理鑒定法 (Determination of Organic Structures by Physical Methods)」(著者：Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., Nachod, F. C.；編輯：Braude, E. A., Nachod, F. C.；美國學術出版社 (Academic Press)，紐約，1955)、或「用於生化研究的資料 (Data for Biochemical Research)」(著者：Dawson, R.

M. C.等；牛津，克拉倫登出版社（Clarendon Press），1959）中所記載的值。關於該些文獻中無記載的化合物，使用利用 ACD/pKa（ACD/Labs 製造）的軟體並根據結構式所算出的值。

【0176】 於本發明中，羧酸根陰離子較佳為由下述式(X1)表示。

[化 51]



式(X1)中，EWG表示拉電子基。

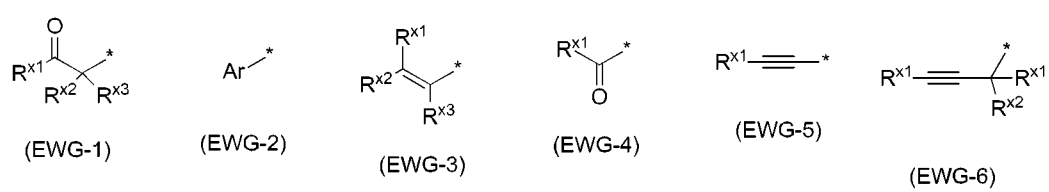
【0177】 於本發明中，所謂拉電子基，是指哈米特（Hammett）的取代基常數 σ_m 顯示正值者。此處， σ_m 於都野雄甫的總論、「有機合成化學協會誌」第 23 卷第 8 號（1965）P.631-642 中有詳細說明。再者，本發明的拉電子基並不限定於所述文獻中所記載的取代基。

作為 σ_m 顯示正值的取代基的例子，例如可列舉：CF₃ 基（ $\sigma_m=0.43$ ）、CF₃CO 基（ $\sigma_m=0.63$ ）、HC≡C 基（ $\sigma_m=0.21$ ）、CH₂=CH 基（ $\sigma_m=0.06$ ）、Ac 基（ $\sigma_m=0.38$ ）、MeOCO 基（ $\sigma_m=0.37$ ）、MeCOCH=CH 基（ $\sigma_m=0.21$ ）、PhCO 基（ $\sigma_m=0.34$ ）、H₂NCOCH₂ 基（ $\sigma_m=0.06$ ）等。再者，Me 表示甲基，Ac 表示乙醯基，Ph 表示苯基。

【0178】 於本發明中，EWG 較佳為表示由下述式（EWG-1）～

式（EWG-6）所表示的基。

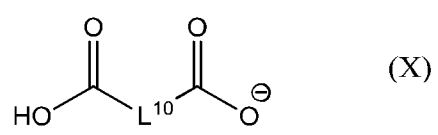
[化 52]



式中， $R^{x1} \sim R^{x3}$ 分別獨立地表示氫原子、烷基、烯基、芳基、
經基或羧基，Ar 表示芳香族基。

【0179】 於本發明中，羧酸根陰離子較佳為由下述式（X）表示。

[化 53]

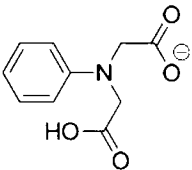
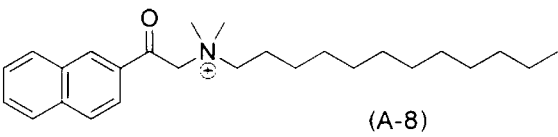
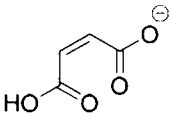
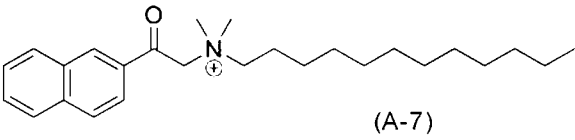
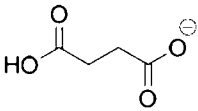
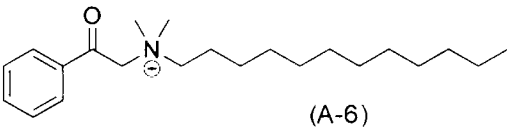
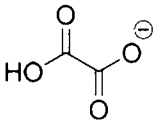
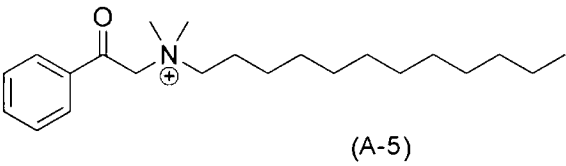
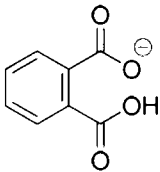
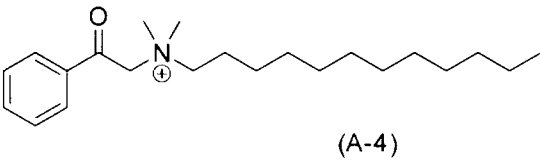
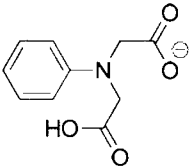
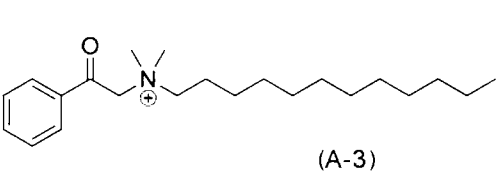
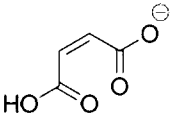
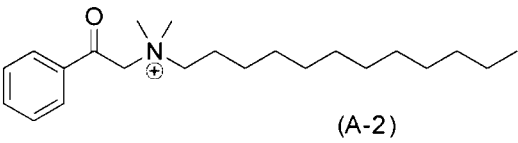
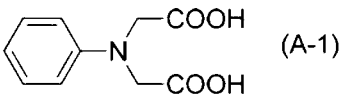


式（X）中， L^{10} 表示單鍵，或選自伸烷基、伸烯基、伸芳基、
-NR^x-及該些的組合中的二價的連結基， R^x 表示氫原子、烷基、烯
基或芳基。

【0180】 作為羧酸根陰離子的具體例，可列舉：順丁烯二酸根陰
離子、鄰苯二甲酸根陰離子、N-苯基亞胺基二乙酸根陰離子及草
酸根陰離子。可較佳地使用該些羧酸根陰離子。

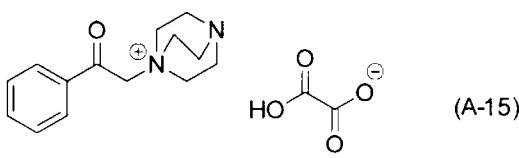
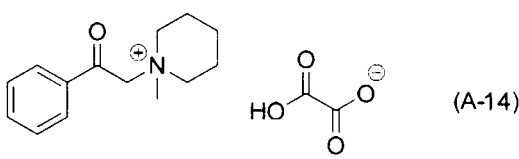
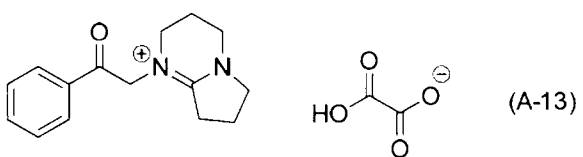
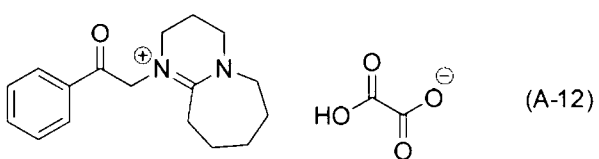
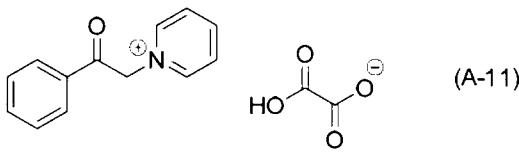
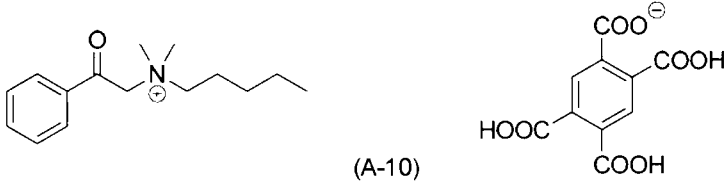
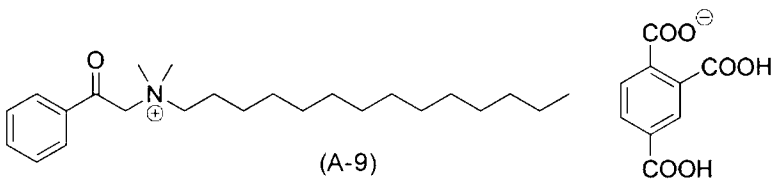
以下表述熱鹼產生劑的例子。

[化 54]

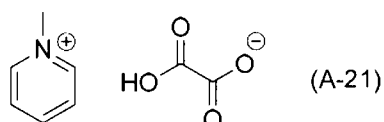
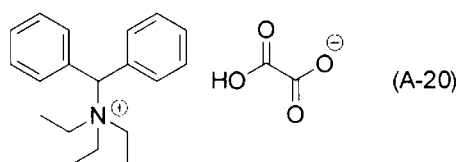
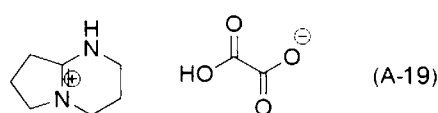
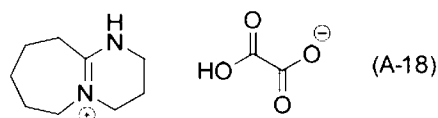
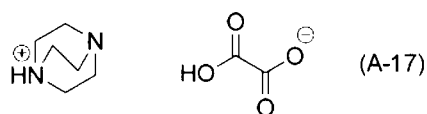
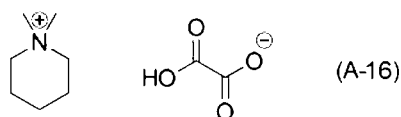


[化 55]

106-2-21



[化 56]



【0181】 當使用熱鹼產生劑時，相對於組成物的總固體成分，組成物中的熱鹼產生劑的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%。下限更佳為 0.5 質量%以上，進而更佳為 1 質量%以上。上限更佳為 30 質量%以下，進而更佳為 20 質量%以下。

熱鹼產生劑可使用一種或兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0182】 <光酸產生劑>

本發明的組成物亦可含有光酸產生劑。藉由含有光酸產生

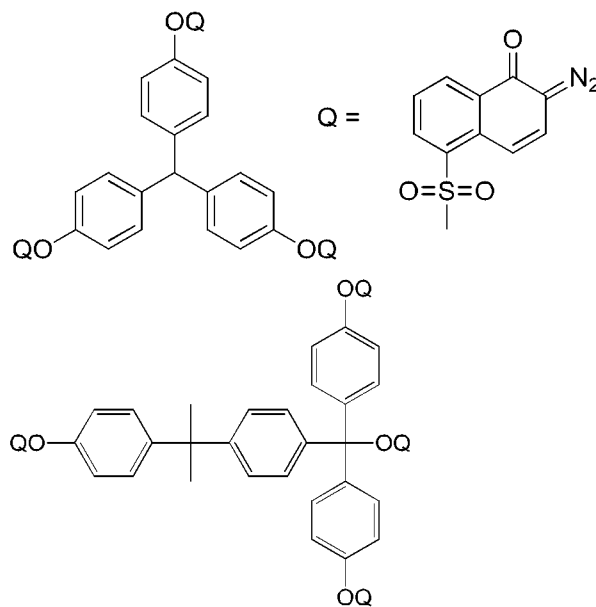
劑，於曝光部中產生酸，且曝光部對於鹼性水溶液的溶解性增大，故可用作正型感光性樹脂組成物。

【0183】 作為光酸產生劑，可列舉：醌二疊氮化合物、銻鹽、鏷鹽、重氮鎘鹽、鎂鹽等。其中，就顯現出優異的溶解抑制效果、而且獲得高感度且低膜薄化的正型組成物的方面而言，較佳為使用醌二疊氮化合物。另外，亦可含有兩種以上的光酸產生劑。藉此，可進一步增大曝光部與未曝光部的溶解速度的比，從而可獲得高感度的正型感光性樹脂組成物。

【0184】 作為醌二疊氮化合物，可列舉：於多羥基化合物中醌二疊氮化合物的磺酸進行酯鍵結而成者、於多胺基化合物中醌二疊氮化合物的磺酸進行磺醯胺鍵結而成者、於多羥基多胺基化合物中醌二疊氮化合物的磺酸進行酯鍵結及/或磺醯胺鍵結而成者等。藉由使用此種醌二疊氮化合物，可獲得對作為通常的紫外線的水銀燈的 i 射線（波長 365 nm）、h 射線（波長 405 nm）、g 射線（波長 436 nm）感光的正型感光性樹脂組成物。另外，該些多羥基化合物、多胺基化合物、多羥基多胺基化合物的所有官能基亦可未經醌二疊氮取代，但較佳為每一分子中兩個以上的官能基經醌二疊氮取代。

作為一例，可例示下述化合物。

[化 57]



於所述化合物中，可為 Q 全體的 1%~10%為氫原子，亦可為 4%~6%為氫原子。

【0185】 作為多羟基化合物，可列舉：Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、亞甲基三-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羟基甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（以上為商品名，本州化學工業製造）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上為商品名，旭有機材工業製造）、2,6-

二甲氧基甲基-4-第三丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚、萘酚、四羥基苯酚、五倍子酸甲酯、雙酚 A、雙酚 E、亞甲基雙酚、Bis-AP(商品名,本州化學工業製造)、酚醛清漆樹脂等,但並不限定於該些化合物。

【0186】 多胺基化合物可列舉: 1,4-伸苯基二胺、1,3-伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚等,但並不限定於該些化合物。

【0187】 另外,多羥基多胺基化合物可列舉: 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、3,3'-二羥基聯苯胺等,但並不限定於該些化合物。

【0188】 作為醌二疊氮化合物,可較佳地使用具有 5-萘醌二疊氮磺醯基的化合物、具有 4-萘醌二疊氮磺醯基的化合物的任一者。亦可使用在同一分子中具有該些基的兩者的化合物,亦可併使用了不同的基的化合物。

【0189】 作為製造醌二疊氮化合物的方法,例如可列舉使 5-萘醌二疊氮磺醯氮與苯酚化合物於三乙基胺存在下反應的方法。苯酚化合物的合成方法可列舉於酸觸媒下使 α -(羥基苯基)苯乙烯衍生物與多元酚化合物反應的方法等。

【0190】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份,光酸產生劑的含量較佳為 3 質量份~40 質量份。藉由將光酸產生劑的含量設為該範圍,可實現更高的感度化。進而亦可視需要而含有增感劑等。

光酸產生劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0191】 <熱酸產生劑>

本發明的組成物亦可包含熱酸產生劑。熱酸產生劑藉由加熱而產生酸，並促進含雜環的聚合物前驅體的環化且進一步提升硬化膜的機械特性，除此以外亦具有促進以下化合物的交聯反應的效果，該化合物選自具有羥基甲基、烷氧基甲基或醯氧基甲基的化合物、環氧化合物、氧雜環丁烷化合物及苯并噁嗪化合物中的至少一種。

【0192】 熱酸產生劑的熱分解起始溫度較佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 250°C 以下。另外，若選擇在將組成物塗佈於基板後的乾燥（預烘烤：約 $70^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ）時不產生酸、且在藉由其後的曝光、顯影而圖案化後的最終加熱（固化：約 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ）時產生酸者，則可抑制顯影時的感度降低，因此較佳。

【0193】 自熱酸產生劑產生的酸較佳為強酸，例如較佳為對甲苯磺酸、苯磺酸等芳基磺酸；甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸等烷基磺酸或者三氟甲磺酸等鹵代烷基磺酸等。作為此種熱酸產生劑的例子，可列舉日本專利特開 2013-072935 號公報的段落 0055 中所記載者。

【0194】 其中，就使硬化膜中的殘留少且不使硬化膜物性降低的觀點而言，更佳為產生碳數 1~4 的烷基磺酸或碳數 1~4 的鹵代烷基磺酸者，進而更佳為甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銻、甲磺酸

(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銑、甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銑、甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銑、甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銑、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)二甲基銑、三氟甲磺酸(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)二甲基銑、三氟甲磺酸苄基(4-羥基苯基)甲基銑、三氟甲磺酸苄基(4-((甲氧基羰基)氧基)苯基)甲基銑、三氟甲磺酸(4-羥基苯基)甲基((2-甲基苯基)甲基)銑、3-(5-(((丙基磺醯基)氧基)亞胺基)噻吩-2(5H)-亞基)-2-(鄰甲苯基)丙腈、2,2-雙(3-(甲烷磺醯基胺基)-4-羥基苯基)六氟丙烷。

【0195】 另外，日本專利特開 2013-167742 號公報的段落 0059 中所記載的化合物作為熱酸產生劑亦較佳。

【0196】 相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，熱酸產生劑的含量較佳為 0.01 質量份以上，更佳為 0.1 質量份以上。藉由含有 0.01 質量份以上，交聯反應及含雜環的聚合物前驅體的環化得以促進，因此可進一步提升硬化膜的機械特性及耐化學品性。另外，就硬化膜的電絕緣性的觀點而言，較佳為 20 質量份以下，更佳為 15 質量份以下，進而更佳為 10 質量份以下。

熱酸產生劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0197】 <熱聚合起始劑>

本發明的組成物亦可包含熱聚合起始劑（較佳為熱自由基聚合起始劑）。作為熱自由基聚合起始劑，可使用公知的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，並使聚合性化合物的聚合反應開始或加以促進的化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，當使含雜環的聚合物前驅體的環化反應進行時，可使聚合性化合物的聚合反應進行。另外，當含雜環的聚合物前驅體含有乙烯性不飽和鍵時，亦可使含雜環的聚合物前驅體的環化與含雜環的聚合物前驅體的聚合反應一同進行，因此可達成更高的耐熱化。

作為熱自由基聚合起始劑，可列舉：芳香族酮類、鎢鹽化合物、過氧化物、硫化合物、六芳基聯咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸鹽化合物、吡嗪鎢化合物、茂金屬化合物、活性酯化合物、具有碳鹵素鍵的化合物、偶氮系化合物等。其中，更佳為過氧化物或偶氮系化合物，特佳為過氧化物。

本發明中使用的熱自由基聚合起始劑的 10 小時半衰期溫度較佳為 90℃～130℃，更佳為 100℃～120℃。

具體而言，可列舉日本專利特開 2008-63554 號公報的段落 0074～段落 0118 中所記載的化合物。

市售品中，可適宜地使用帕比優提（Perbutyl）Z 及帕庫美（Percumyl）D（日油（股份）製造）。

【0198】 當組成物具有熱自由基聚合起始劑時，相對於組成物的總固體成分，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量%～50 質量%，更佳為 0.1 質量%～30 質量%，特佳為 0.1 質量%～20 質量%。另外，相對於聚合性化合物 100 質量份，較佳為包含熱自由

基聚合起始劑 0.1 質量份～50 質量份，更佳為包含 0.5 質量份～30 質量份。根據該態樣，容易形成耐熱性更優異的硬化膜。

熱自由基聚合起始劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當熱自由基聚合起始劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0199】 <防腐蝕劑>

於本發明的組成物中，較佳為添加防腐蝕劑。防腐蝕劑是以防止離子自金屬配線中流出為目的而添加，作為化合物，例如可使用：日本專利特開 2013-15701 號公報的 0094 段落中所記載的防鏽劑、日本專利特開 2009-283711 號公報的段落 0073～段落 0076 中所記載的化合物、日本專利特開 2011-59656 號公報的段落 0052 中所記載的化合物、日本專利特開 2012-194520 號公報的段落 0114、段落 0116 及段落 0118 中所記載的化合物等。其中，可較佳地使用具有三唑環的化合物或具有四唑環的化合物，更佳為 1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑，最佳為 1H-四唑。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，防腐蝕劑的調配量較佳為 0.1 質量份～10 質量份，更佳為 0.2 質量份～5 質量份的範圍。

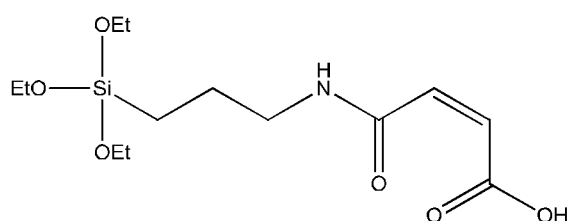
防腐蝕劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0200】 <金屬接著性改良劑>

本發明的組成物較佳為包含用以提升與電極或配線等中所使

用的金屬材料的接著性的金屬接著性改良劑。作為金屬接著性改良劑的例子，可列舉日本專利特開 2014-186186 號公報的段落 0046～段落 0049、或日本專利特開 2013-072935 號公報的段落 0032～段落 0043 中所記載的硫醚系化合物。另外，作為金屬接著性改良劑，亦可例示下述化合物。Et 為乙基。

[化 58]



相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，金屬接著性改良劑的含量較佳為 0.1 質量份～30 質量份，更佳為 0.5 質量份～15 質量份的範圍。藉由設為 0.1 質量份以上，熱硬化後的膜與金屬的接著性變得良好，藉由設為 30 質量份以下，硬化後的膜的耐熱性、機械特性變得良好。

金屬接著性改良劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0201】 <矽烷偶合劑>

就提升與基板的接著性的方面而言，本發明的組成物較佳為包含矽烷偶合劑。作為矽烷偶合劑的例子，可列舉：日本專利特開 2014-191002 號公報的段落 0062～段落 0073 中所記載的化合

物、WO2011/080992A1 號公報的段落 0063～段落 0071 中所記載的化合物、日本專利特開 2014-191252 號公報的段落 0060～段落 0061 中所記載的化合物、日本專利特開 2014-41264 號公報的段落 0045～段落 0052 中所記載的化合物、WO2014/097594 號公報的段落 0055 中所記載的化合物。另外，如日本專利特開 2011-128358 號公報的段落 0050～段落 0058 所記載般使用兩種以上的不同的矽烷偶合劑亦較佳。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，矽烷偶合劑的含量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份的範圍。若為 0.1 質量份以上，則可賦予與基板的更充分的密接性，若為 20 質量份以下，則可進一步抑制於室溫保存時黏度上升等問題。

矽烷偶合劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0202】 <溶解促進劑>

當本發明的組成物為使用鹼性顯影液的正型時，就感度提升的觀點而言，較佳為添加溶解促進劑（促進溶解性的化合物）。作為溶解促進劑，可列舉：低分子酚類（例如 Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P（以上為商品名，本州化學工業製造），BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上為商品名，旭有機材工業製造），日本專利特開 2013-152381 號公報的段落 0056～段落 0062 中所記載的酚類）或芳基磺醯胺衍生物（例

如日本專利特開 2011-164454 號公報的段落 0058 中所記載的化合物)。

相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，溶解促進劑的含量為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份的範圍。

溶解促進劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0203】 <溶解阻礙劑>

當本發明的組成物為使用鹼性顯影液的正型時，為了調整對於鹼性顯影液的溶解性，可含有溶解阻礙劑（阻礙溶解性的化合物）。作為此種化合物，較佳為鎘鹽、二芳基化合物及四烷基銨鹽。作為鎘鹽，可列舉：二芳基鎘鹽等鎘鹽、三芳基銻鹽等銻鹽、鎘鹽、芳基重氮鎘鹽等重氮鎘鹽等。作為二芳基化合物，可列舉二芳基脲、二芳基砒、二芳基酮、二芳基醚、二芳基丙烷、二芳基六氟丙烷等兩個芳基經由鍵結基鍵結而成者，作為所述芳基，較佳為苯基。

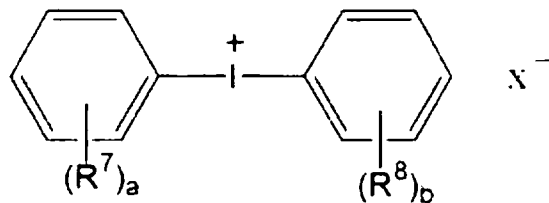
作為四烷基銨鹽，可列舉所述烷基為甲基、乙基等的鹵化四烷基銨。

【0204】 作為該些中的示出良好的溶解阻礙效果者，可列舉二芳基鎘鹽、二芳基脲化合物、二芳基砒化合物、鹵化四甲基銨化合物等，作為二芳基脲化合物，可列舉二苯基脲、二甲基二苯基脲等，作為鹵化四甲基銨化合物，可列舉氯化四甲基銨、溴化四甲基銨、碘化四甲基銨等。

【0205】 其中，較佳為由式 (Inh) 所表示的二芳基鎢鹽化合物。

式 (Inh)

[化 59]



(式中， X^- 表示抗衡陰離子， R^7 及 R^8 分別獨立地表示一價的有機基， a 及 b 分別獨立地為 0~5 的整數)

【0206】 作為陰離子 X^- ，可列舉：硝酸根離子、四氟化硼離子、過氯酸根離子、三氟甲磺酸根離子、對甲苯磺酸根離子、硫氰酸根離子、氯離子、溴離子、碘離子等。

【0207】 作為二芳基鎢鹽，例如可使用：二苯基鎢硝酸鹽、雙(對第三丁基苯基)鎢硝酸鹽、二苯基鎢三氟甲磺酸鹽、雙(對第三丁基苯基)鎢三氟甲磺酸鹽、二苯基鎢溴酸鹽、二苯基鎢氯酸鹽、二苯基鎢碘酸鹽等。

該些中，二苯基鎢硝酸鹽、二苯基鎢三氟甲磺酸鹽及二苯基鎢-8-苯胺基萘-1-磺酸鹽的效果高而可作為較佳者列舉。

【0208】 就感度與顯影時間容許範圍的方面而言，相對於含雜環的聚合物前驅體 100 質量份，含有溶解阻礙劑的情形下的含量較佳為 0.1 質量份~20 質量份，更佳為 0.1 質量份~15 質量份，進

而更佳為 0.5 質量份～10 質量份。

溶解阻礙劑可僅使用一種，亦可使用兩種以上。當使用兩種以上時，較佳為合計量為所述範圍。

【0209】 <增感色素>

本發明的組成物亦可包含增感色素。增感色素吸收特定的活性放射線而成為電子激發狀態。成為電子激發狀態的增感色素與胺產生劑、熱自由基聚合起始劑、光聚合起始劑等接觸，而產生電子移動、能量移動、發熱等作用。藉此，胺產生劑、熱自由基聚合起始劑、光聚合起始劑發生化學變化而分解，並生成自由基、酸或鹼。

【0210】 作為較佳的增感色素的例子，可列舉屬於以下的化合物類、且於 300 nm～450 nm 區域中具有吸收波長者。例如可列舉：多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、芘、三伸苯、9,10-二烷氧基蒽）、咕噸類（例如螢光素、曙紅、紅螢素、若丹明 B、孟加拉玫瑰紅）、硫雜蒽酮類（例如 2,4-二乙基硫雜蒽酮）、花青類（例如硫雜羰花青、氧雜羰花青）、部花青類（例如部花青、羰部花青）、噻嗪類（例如噻嗪、亞甲藍、甲苯胺藍）、吡啶類（例如吡啶橙、氯黃素、吡啶黃素）、蒽醌類（例如蒽醌）、方酸內鎢鹽類（例如方酸內鎢鹽）、香豆素（coumarin）類（例如 7-二乙基胺基-4-甲基香豆素）、苯乙烯基苯類、二苯乙烯基苯類、呋唑類等。

【0211】 其中，於本發明中，就起始效率的觀點而言，較佳為與多核芳香族類（例如菲、蒽、芘、芘、三伸苯）、硫雜蒽酮類、二

苯乙烯基苯類、苯乙烯基苯類進行組合，更佳為使用具有蔥骨架的化合物。作為特佳的具體的化合物，可列舉 9,10-二乙氧基蔥、9,10-二丁氧基蔥等。

【0212】 當組成物包含增感色素時，相對於組成物的總固體成分，增感色素的含量較佳為 0.01 質量%~20 質量%，更佳為 0.1 質量%~15 質量%，進而更佳為 0.5 質量%~10 質量%。增感色素可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0213】 <鏈轉移劑>

本發明的組成物亦可含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如於高分子辭典第三版（高分子學會編，2005 年）683 頁-684 頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如可使用分子內具有 SH、PH、SiH、GeH 的化合物群組。該些鏈轉移劑對低活性的自由基種提供氫，而生成自由基，或者被氧化後，進行脫質子，藉此可生成自由基。尤其，可較佳地使用硫醇化合物（例如 2-巰基苯并咪唑類、2-巰基苯并噻唑類、2-巰基苯并噁唑類、3-巰基三唑類、5-巰基四唑類等）。

【0214】 當組成物含有鏈轉移劑時，相對於組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的較佳的含量較佳為 0.01 質量份~20 質量份，更佳為 1 質量份~10 質量份，特佳為 1 質量份~5 質量份。

鏈轉移劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當鏈轉移劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0215】 <聚合抑制劑>

本發明的組成物中，亦可於吸收至含雜環的聚合物前驅體中

的聚合抑制劑之外進一步調配聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，例如可適宜地列舉：對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、對第三丁基兒茶酚、苯醌、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽、啡噻嗪、N-亞硝基二苯基胺、N-苯基萘基胺、伸乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-對甲基苯酚、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-磺丙基胺基)苯酚、N-亞硝基-N-(1-萘基)羥基胺銨鹽、雙(4-羥基-3,5-第三丁基)苯基甲烷。

當組成物含有聚合抑制劑時，相對於組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。

聚合抑制劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

另外，本發明的組成物亦可設為實質上不調配除吸收至含雜環的聚合物前驅體中的聚合抑制劑以外的聚合抑制劑的構成。所謂實質上不調配，是指未滿本發明的組成物中所含的固體成分的 0.01 質量%，進而未滿 0.001 質量%，尤其未滿 0.0001 質量%的情況。

【0216】 <界面活性劑>

於本發明的組成物中，就進一步提升塗佈性的觀點而言，亦可添加各種界面活性劑。作為界面活性劑，可使用氟系界面活性

劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽酮系界面活性劑等各種界面活性劑。

尤其，藉由包含氟系界面活性劑，作為塗佈液來製備時的液體特性（特別是流動性）進一步提升，因此可進一步改善塗佈厚度的均勻性或省液性。

當使用包含氟系界面活性劑的塗佈液來形成膜時，使被塗佈面與塗佈液的界面張力下降，藉此對於被塗佈面的潤濕性得到改善，且對於被塗佈面的塗佈性提升。因此，就即便於以少量的液量形成幾 μm 左右的薄膜的情況下，亦可更適宜地進行厚度不均小的厚度均勻的膜形成的觀點而言有效。

【0217】 氟系界面活性劑的氟含有率適宜的是 3 質量%～40 質量%，更佳為 5 質量%～30 質量%，特佳為 7 質量%～25 質量%。氟含有率為該範圍內的氟系界面活性劑就塗佈膜的厚度的均勻性或省液性的觀點而言有效，溶解性亦良好。

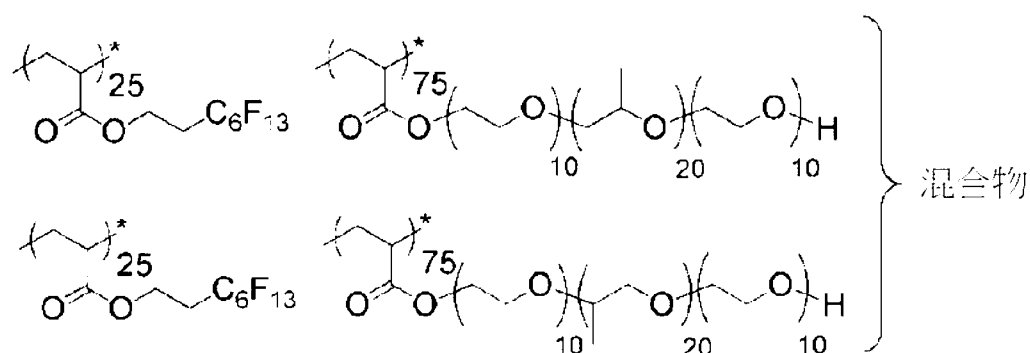
作為氟系界面活性劑，例如可列舉：美佳法 (Megafac) F171、美佳法 (Megafac) F172、美佳法 (Megafac) F173、美佳法 (Megafac) F176、美佳法 (Megafac) F177、美佳法 (Megafac) F141、美佳法 (Megafac) F142、美佳法 (Megafac) F143、美佳法 (Megafac) F144、美佳法 (Megafac) R30、美佳法 (Megafac) F437、美佳法 (Megafac) F475、美佳法 (Megafac) F479、美佳法 (Megafac) F482、美佳法 (Megafac) F554、美佳法 (Megafac) F780、美佳法 (Megafac) F781（以上，迪愛生 (DIC) (股份) 製造），弗洛

德 (Fluorad) FC430、弗洛德 (Fluorad) FC431、弗洛德 (Fluorad) FC171 (以上, 住友 3M (Sumitomo 3M) (股份) 製造), 沙福隆 (Surflon) S-382、沙福隆 (Surflon) SC-101、沙福隆 (Surflon) SC-103、沙福隆 (Surflon) SC-104、沙福隆 (Surflon) SC-105、沙福隆 (Surflon) SC1068、沙福隆 (Surflon) SC-381、沙福隆 (Surflon) SC-383、沙福隆 (Surflon) S393、沙福隆 (Surflon) KH-40 (以上, 旭硝子 (股份) 製造), PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002 (歐諾法 (OMNOVA) 公司製造) 等。

作為氟系界面活性劑, 亦可使用嵌段聚合物, 作為具體例, 例如可列舉日本專利特開 2011-89090 號公報中所記載的化合物。

另外, 亦可例示下述化合物作為本發明中使用的氟系界面活性劑。

[化 60]



所述化合物的重量平均分子量例如為 14,000。

【0218】 作為非離子系界面活性劑, 具體而言, 可列舉: 甘油、

三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該些的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、脫水山梨糖醇脂肪酸酯（巴斯夫（BASF）公司製造的普盧蘭尼克（Pluronic）L10、普盧蘭尼克（Pluronic）L31、普盧蘭尼克（Pluronic）L61、普盧蘭尼克（Pluronic）L62、普盧蘭尼克（Pluronic）10R5、普盧蘭尼克（Pluronic）17R2、普盧蘭尼克（Pluronic）25R2，泰羅尼克（Tetronic）304、泰羅尼克（Tetronic）701、泰羅尼克（Tetronic）704、泰羅尼克（Tetronic）901、泰羅尼克（Tetronic）904、泰羅尼克（Tetronic）150R1）、索努帕斯（Solsperse）20000（日本路博潤（Lubrizol）（股份））等。另外，亦可使用竹本油脂（股份）製造的皮傲寧（Pionin）D-6112-W、和光純藥工業公司製造的NCW-101、NCW-1001、NCW-1002。

【0219】 作為陽離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：酞菁衍生物（商品名：埃夫卡（EFKA）-745，森下產業（股份）製造），有機矽氧烷聚合物 KP341（信越化學工業（股份）製造），（甲基）丙烯酸系（共）聚合物珀利弗洛（Polyflow）No.75、珀利弗洛（Polyflow）No.90、珀利弗洛（Polyflow）No.95（共榮社化學（股份）製造），W001（裕商（股份）製造）等。

【0220】 作為陰離子系界面活性劑，具體而言，可列舉：W004、W005、W017（裕商（股份）製造）等。

【0221】 作為矽酮系界面活性劑，例如可列舉：東麗·道康寧（股份）製造的「東麗矽酮（Toray Silicone）DC3PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH7PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）DC11PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH21PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH28PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH29PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH30PA」、「東麗矽酮（Toray Silicone）SH8400」，邁圖高新材料（Momentive Performance Materials）公司製造的「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」，信越矽利光（Shinetsu silicone）股份有限公司製造的「KP341」、「KF6001」、「KF6002」，畢克化學（BYK Chemie）公司製造的「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等。

【0222】 當組成物含有界面活性劑時，相對於組成物的總固體成分，界面活性劑的含量較佳為 0.001 質量%~2.0 質量%，更佳為 0.005 質量%~1.0 質量%。

界面活性劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當界面活性劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0223】 <<聚合抑制劑>>

為了於製造過程中或保存過程中，防止含雜環的聚合物前驅體及聚合性化合物的不需要的熱聚合，本發明的組成物較佳為包含少量的聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，例如可適宜地列舉：對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-第三丁基-對甲酚、五倍子酚、第三丁基兒茶酚、苯醌、

4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁鹽。

當組成物含有聚合抑制劑時，相對於感光性樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量較佳為 0.01 質量%～5 質量%。

聚合抑制劑可僅為一種，亦可為兩種以上。當聚合抑制劑為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0224】 <高級脂肪酸衍生物等>

於本發明的組成物中，為了防止由氧所引起的聚合阻礙，亦可添加如二十二酸或二十二醯胺般的高級脂肪酸衍生物等，並使其於塗佈後的乾燥的過程中偏向存在於組成物的表面。

當組成物含有高級脂肪酸衍生物時，相對於組成物的總固體成分，高級脂肪酸衍生物的含量較佳為 0.1 質量%～10 質量%。

高級脂肪酸衍生物等可僅為一種，亦可為兩種以上。當高級脂肪酸衍生物等為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

【0225】 <溶媒>

當藉由塗佈而使本發明的組成物形成為層狀時，較佳為調配溶媒。溶媒只要可將組成物形成為層狀，則可無限制地使用公知者。

作為酯類，例如可適宜地列舉乙酸乙酯、乙酸-正丁酯、乙酸異丁酯、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、氧基乙酸烷基酯（例如：氧基乙酸甲酯、氧

基乙酸乙酯、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-烷基氧基丙酸烷基酯類（例如：3-氧基丙酸甲酯、3-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-烷基氧基丙酸烷基酯類（例如：2-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-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-氧基-2-甲基丙酸甲酯及 2-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，例如可適宜地列舉二乙二醇二甲醚、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、丙二醇單甲醚乙酸酯、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，例如可適宜地列舉甲基乙基酮、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，例如可適宜地列舉甲苯、二甲苯、大茴香醚、檸檬烯等，作為亞砜類，可適宜地列舉二甲基亞砜。

【0226】就塗佈表面性狀的改良等的觀點而言，將兩種以上的溶媒混合的形態亦較佳。其中，較佳為如下的混合溶液，其包含選自 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、二甲基亞碲、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、及丙二醇甲醚乙酸酯中的兩種以上。特佳為併用二甲基亞碲與 γ -丁內酯。

【0227】 當組成物含有溶媒時，就塗佈性的觀點而言，溶媒的含量較佳為設為組成物的總固體成分濃度成為 5 質量%～80 質量%的量，更佳為組成物的總固體成分濃度成為 5 質量%～70 質量%的量，特佳為組成物的總固體成分濃度成為 10 質量%～60 質量%的量。

溶媒可僅為一種，亦可為兩種以上。當溶媒為兩種以上時，較佳為其合計為所述範圍。

另外，就膜強度的觀點而言，相對於組成物的總質量，N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺及 N,N-二甲基甲醯胺的含量較佳為未滿 5 質量%，更佳為未滿 1 質量%，進而更佳為未滿 0.5 質量%，特佳為未滿 0.1 質量%。

【0228】 <其他添加劑>

於無損本發明的效果的範圍內，本發明的組成物視需要可調配各種添加物，例如無機粒子、硬化劑、硬化觸媒、填充劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑等。當調配該些添加劑時，較佳為將其合計調配量設為組成物的固體成分的 3 質量%以下。

【0229】 就塗佈表面性狀的觀點而言，本發明的組成物的水分含量較佳為未滿 5 質量%，更佳為未滿 1 質量%，特佳為未滿 0.6 質

量%。

【0230】 就絕緣性的觀點而言，本發明的組成物的金屬含量較佳為未滿 5 質量 ppm，更佳為未滿 1 質量 ppm，特佳為未滿 0.5 質量 ppm。作為金屬，可列舉：鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、鉻、鎳等。當包含多種金屬時，較佳為該些金屬的合計為所述範圍。

另外，作為減低組成物中所無意地包含的金屬雜質的方法，可列舉以下等方法：選擇金屬含量少的原料作為構成組成物的原料、對構成組成物的原料進行過濾器過濾、於裝置內利用聚四氟乙烯等進行加襯而在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾。

【0231】 就配線腐蝕性的觀點而言，本發明的組成物的鹵素原子的含量較佳為未滿 500 質量 ppm，更佳為未滿 300 質量 ppm，特佳為未滿 200 質量 ppm。其中，以鹵素離子的狀態存在者較佳為未滿 5 質量 ppm，更佳為未滿 1 質量 ppm，特佳為未滿 0.5 質量 ppm。作為鹵素原子，可列舉氯原子及溴原子。較佳為氯原子及溴原子、或氯化物離子及溴化物離子的合計分別為所述範圍。

【0232】 <組成物的製備>

本發明的組成物可將所述各成分混合來製備。混合方法並無特別限定，可藉由先前公知的方法來進行。

另外，較佳為以去除組成物中的灰塵或微粒等異物為目的而進行使用過濾器的過濾。作為過濾器孔徑，較佳為 1 μm 以下，更佳為 0.5 μm 以下，進而更佳為 0.1 μm 以下。作為過濾器的材質，較佳為聚四氟乙烯製、聚乙烯製、尼龍製的過濾器。過濾器亦可

使用預先利用有機溶媒進行了洗滌者。過濾器過濾步驟中，可將多種過濾器串聯或者並列連接來使用。當使用多種過濾器時，亦可將孔徑及/或材質不同的過濾器組合使用。另外，可對各種材料進行多次過濾，且多次過濾步驟亦可為循環過濾步驟。另外，亦可加壓來進行過濾，加壓的壓力較佳為 0.05 MPa 以上、0.3 MPa 以下。

除使用過濾器的過濾以外，亦可使用吸附材料進行雜質的去除，亦可將過濾器過濾與吸附材料組合使用。作為吸附材料，可使用公知的吸附材料，例如可使用二氧化矽凝膠、沸石等無機系吸附材料，活性碳等有機系吸附材料。

【0233】 其次，對本發明的硬化膜及硬化膜的製造方法、以及半導體元件進行說明。

本發明的硬化膜是使本發明的組成物硬化而成。本發明的硬化膜的製造方法包括：將本發明的組成物應用於基板上的步驟、及對應用於基板上的組成物進行硬化的步驟。於可應用本發明的硬化膜的領域中，可較佳地用於半導體元件的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜等。尤其，因解析性良好，故可較佳地用於三維安裝元件中的再配線層用層間絕緣膜等。即，本發明亦揭示包含本發明的硬化膜的半導體元件。

另外，本發明中的硬化膜亦可用於電子學用的光阻劑（伽伐尼（電解）抗蝕劑（galvanic resist）、蝕刻阻劑、頂焊抗蝕劑（solder top resist））等。

另外，本發明中的硬化膜亦可用於平版版面或網版版面等版面的製造，針對成形零件的蝕刻的使用，電子學、特別是微電子學中的保護塗漆及介電層的製造等。

【0234】 其次，對將所述組成物用於再配線層用層間絕緣膜的半導體元件的一實施形態進行說明。

圖 1 所示的半導體元件 100 是所謂的三維安裝元件，將積層有多個半導體器件（半導體晶片）101a～半導體器件（半導體晶片）101d 的積層體 101 配置於配線基板 120 上。

再者，於該實施形態中，以半導體器件（半導體晶片）的積層數為 4 層的情況為中心進行說明，但半導體器件（半導體晶片）的積層數並無特別限定，例如可為 2 層、8 層、16 層、32 層等。另外，亦可為 1 層。

【0235】 多個半導體器件 101a～半導體器件 101d 均包含矽基板等的半導體晶圓。

最上段的半導體器件 101a 不具有貫穿電極，於其一面上形成有電極墊（未圖示）。

半導體器件 101b～半導體器件 101d 具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d，於各半導體器件的兩面上設置有一體地設置於貫穿電極上的連接墊（未圖示）。

【0236】 積層體 101 具有將不具有貫穿電極的半導體器件 101a、及具有貫穿電極 102b～貫穿電極 102d 的半導體器件 101b～半導體器件 101d 覆晶連接而成的結構。

即，不具有貫穿電極的半導體器件 101a 的電極墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的半導體器件 101a 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103a 來連接，具有貫穿電極 102b 的半導體器件 101b 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的半導體器件 101b 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103b 來連接。同樣地，具有貫穿電極 102c 的半導體器件 101c 的另一側的連接墊、與鄰接於其的具有貫穿電極 102d 的半導體器件 101d 的半導體器件 101c 側的連接墊藉由焊料凸塊等金屬凸塊 103c 來連接。

【0237】 於各半導體器件 101a～半導體器件 101d 的間隙中形成有底部填充層 110，各半導體器件 101a～半導體器件 101d 經由底部填充層 110 而積層。

【0238】 積層體 101 積層於配線基板 120 上。

作為配線基板 120，例如使用將樹脂基板、陶瓷基板、玻璃基板等絕緣基板用作基材的多層配線基板。作為應用樹脂基板的配線基板 120，可列舉多層覆銅積層板（多層印刷配線板）等。

【0239】 於配線基板 120 的一面上設置有表面電極 120a。

在配線基板 120 與積層體 101 之間配置有形成有再配線層 105 的絕緣層 115，配線基板 120 與積層體 101 經由再配線層 105 而電性連接。絕緣層 115 是使用本發明的組成物所形成者。

即，再配線層 105 的一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103d，而與形成於半導體器件 101d 的再配線層 105 側的面上的電極墊連

接。另外，再配線層 105 的另一端經由焊料凸塊等金屬凸塊 103e 而與配線基板的表面電極 120a 連接。

而且，在絕緣層 115 與積層體 101 之間形成有底部填充層 110a。另外，在絕緣層 115 與配線基板 120 之間形成有底部填充層 110b。

【0240】 除所述以外，可於使用聚醯亞胺或聚苯并噁唑的各種用途中廣泛採用本發明中的硬化膜。

另外，因聚醯亞胺或聚苯并噁唑耐熱，故本發明中的硬化膜等亦可適宜地用作液晶顯示器、電子紙等顯示裝置用的透明塑膠基板、汽車零件、耐熱塗料、塗佈劑、膜用途。

[實施例]

【0241】 以下，列舉實施例來更具體地說明本發明。以下的實施例所示的材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等只要不超出本發明的主旨，則可適當進行變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示的具體例。只要無特別敘述，則「份」、「%」為質量基準。

【0242】 （合成例 1）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及下述所示的二胺（DA-7）的聚醯亞胺前驅體組成物 A-1 的合成]

將 21.2 g (68.3 mmol) 的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、以及 250 ml 的二甘二甲醚（diglyme，二乙二醇二甲醚）混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌

4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 1.3 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10°C ，一面將溫度保持為 $-10^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，一面歷時 60 分鐘添加 16.3 g (137.2 mmol) 的 SOCl_2 。利用 50 mL 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 $-10^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下，歷時 60 分鐘將使下述所示的含羥基的二胺(DA-7)38.0 g 溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 28,800，數量平均分子量為 8900，酸價(酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內)為 2.5 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

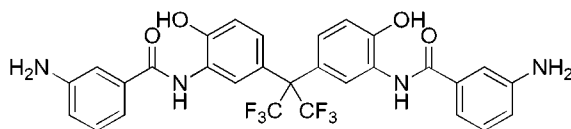
$$(137.2 \text{ mmol} - 1.3 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 1.99$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$137.2 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.01$$

【0243】 二胺 (DA-7)

[化 61]

**【0244】**（合成例 2）

[來自均苯四甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅體組成物 A-2 的合成]

將 14.9 g (68.3 mmol) 的均苯四甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、0.10 g 的水以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時，製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 6.9 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 5℃，一面歷時 60 分鐘添加 16.9 g (142.1 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 -10℃ ± 5℃ 下，歷時 60 分鐘將使 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅

體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 26,800，數量平均分子量為 8400，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 2.4 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(142.1 \text{ mmol} - 6.9 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 1.98$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$142.1 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.08$$

【0245】（合成例 3）

[來自均苯四甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯的聚醯亞胺前驅體組成物 A-3 的合成]

將 14.9 g (68.3 mmol) 的均苯四甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 4 小時，製造均苯四甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 3.4 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10°C，一面將溫度保持為 -10°C ± 5°C，一面歷時 60 分鐘添加 17.2 g (144.8 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 -10°C ± 5°C 下，歷時 60 分鐘將使 20.1 g 的 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅

體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 24,900，數量平均分子量為 7900，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 3.5 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(144.8 \text{ mmol} - 3.4 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.13$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$144.8 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.12$$

【0246】（合成例 4）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基二苯基醚的聚醯亞胺前驅體組成物 A-4 的合成]

將 21.2 g (68.3 mmol) 的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、0.05g 的水、以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60°C 的溫度下攪拌 4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 4.7 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10°C，一面將溫度保持為 -10°C ± 5°C，一面歷時

60 分鐘添加 16.5 g (138.6 mmol) 的 SOCl_2 。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 $-10^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下，歷時 60 分鐘將使 12.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45°C 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 25,200，數量平均分子量為 8000，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 1.8 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(138.6 \text{ mmol} - 4.7 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 1.96$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$138.6 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.03$$

【0247】（合成例 5）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基二苯基醚的聚醯亞胺前驅體組成物 A-5 的合成]

將 21.2 g (68.3 mmol) 的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、0.10 g 的水、以及 250

ml 的二甘二甲醚混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 2.7 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 5℃，一面歷時 60 分鐘添加 17.1 g (144.1 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啉酮進行稀釋後，於 -10℃ ± 5℃ 下，歷時 60 分鐘將使 12.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃ 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 26,200，數量平均分子量為 8500，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 3.6 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(144.1 \text{ mmol} - 2.7 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.07$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$144.1 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.11$$

【0248】（合成例 6）

[來自 4,4'-羰基二苯甲酸、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷的聚苯并噁唑前驅體組成物 A-6 的合成]

將 18.5 g (68.3 mmol) 的 4,4'-羰基二苯甲酸、0.03 g 的水、以及 250 ml 的 N-甲基吡咯啉酮混合，對該反應液的水分量進行了測定，結果為包含 6.8 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至-10℃，一面將溫度保持為-10℃±5℃，一面歷時 60 分鐘添加 17.2 g (144.8 mmol) 的 SOCl₂。其次，於-10℃±5℃下，歷時 60 分鐘將使 21.0 g 的 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃ 下乾燥 3 日。該聚苯并噁唑前驅體的重量平均分子量為 29,800，數量平均分子量為 9200，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0~9.0 的範圍內）為 2.8 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(144.8 \text{ mmol} - 6.8 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.02$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$144.8 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.12$$

【0249】（合成例 7）

[來自 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯及 4,4'-二胺基二苯基醚的聚醯亞胺前驅體組成物 A-7 的合成]

將 21.2 g (68.3 mmol) 的 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、18.0 g 的甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、23.9 g 的吡啶、以及 250 ml 的二甘二甲醚混合，並於 60℃ 的溫度下攪拌 4 小時，製造 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸與甲基丙烯酸-2-羥基乙酯的二酯。對該所獲得的反應液的水分量進行了測定，結果為包含 1.4 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 5℃，一面歷時 60 分鐘添加 17.6 g (148.2 mmol) 的 SOCl₂。利用 50 ml 的 N-甲基吡咯啶酮進行稀釋後，於 -10℃ ± 5℃ 下，歷時 60 分鐘將使 12.6 g 的 4,4'-二胺基二苯基醚溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啶酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚醯亞胺前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚醯亞胺前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚醯亞胺前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃ 下乾燥 3 日。該聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量為 24,600，數量平均分子量為 7600，酸價(酸基的中和點處於 pH5.0 ~ 9.0 的範圍內) 為 4.5 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(148.2 \text{ mmol} - 1.4 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.15$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$148.2 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.17$$

【0250】 （合成例 8）

[來自 4,4'-羰基二苯甲酸、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷的聚苯并噁唑前驅體組成物 A-8 的合成]

將 18.5 g (68.3 mmol) 的 4,4'-羰基二苯甲酸、以及 250 ml 的 N-甲基吡咯啉酮混合，對該反應液的水分量進行了測定，結果為包含 1.4 mmol。繼而，將反應混合物冷卻至 -10℃，一面將溫度保持為 -10℃ ± 5℃，一面歷時 60 分鐘添加 17.6 g (148.2 mmol) 的 SOCl₂。其次，於 -10℃ ± 5℃ 下，歷時 60 分鐘將使 21.0 g 的 2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷溶解於 100 ml 的 N-甲基吡咯啉酮中而成的溶液滴加至反應混合物中，將混合物攪拌 2 小時。繼而，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體進行過濾而使其溶解於 380 g 的四氫呋喃中。對於所獲得的溶液，於 6 升的水中使聚苯并噁唑前驅體沈澱，並以 5000 rpm 的速度將水-聚苯并噁唑前驅體混合物攪拌 15 分鐘。對聚苯并噁唑前驅體的固體再次進行過濾，於減壓下，在 45℃ 下乾燥 3 日。該聚苯并噁唑前驅體的重量平均分子量為 28,900，數量平均分子量

為 8800，酸價（酸基的中和點處於 pH5.0～9.0 的範圍內）為 5.0 mgKOH/g。

鹵化劑與水的莫耳量的差/原料二羧酸等的莫耳量：

$$(148.2 \text{ mmol} - 1.4 \text{ mmol}) \div 68.3 \text{ mmol} = 2.15$$

鹵化劑的莫耳量/原料二羧酸等的莫耳量：

$$148.2 \text{ mmol} \div 68.3 \text{ mmol} = 2.17$$

【0251】（評價）

[水分量的測定]

對於含雜環的聚合物前驅體的合成反應液中的水分量，依據以下的方法進行測定。

使用卡耳費雪（Karl Fischer）水分計（京都電子工業（股份）製造）對 1.0 g 的合成反應液進行測定，以測定合成反應液中的水分量。

【0252】[重量平均分子量及數量平均分子量的測定]

含雜環的聚合物前驅體的重重量平均分子量（ M_w ）及數量平均分子量（ M_n ）為藉由凝膠滲透層析（GPC）測定所得的聚苯乙烯換算值，且藉由以下的方法來測定。

使用 HLC-8220（東曹（Tosoh）（股份）製造）作為測定裝置，並將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000、TSKgel Super HZ2000（東曹（股份）製造）用作管柱。另外，溶離液使用 THF（四氫呋喃），於 40

℃下以流速 0.35 ml/分進行測定。檢測中使用紫外線 (UV) 254 nm 檢測器。另外，測定樣本使用以 THF 將含雜環的聚合物前驅體稀釋調整為 0.1 質量%的樣本。

【0253】 [酸價的測定方法]

對於含雜環的聚合物前驅體中的、中和點的 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的酸基的酸價，依據以下的方法進行測定。

使 3.0 g 的含雜環的聚合物前驅體溶解於 80 mL 的 N-甲基吡咯啉酮與 1 mL 的水中，利用 0.01 N 的氫氧化鈉水溶液進行滴定，根據 pH 處於 5.0~9.0 的範圍內的峰值算出酸價。

【0254】 [環化時間]

將表 1 中所記載的成分混合而製成均勻的溶液，以製備感光性樹脂組成物的塗佈液。

使上述中所獲得的感光性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器而進行加壓過濾，然後旋塗於矽晶圓上（1200 rpm，30 秒）來應用。於加熱板上，以 100℃ 將應用感光性樹脂組成物的矽晶圓乾燥 5 分鐘，而於矽晶圓上形成厚度為 10 μm 的均勻的膜。其次，使用對準器（卡耳休斯（Karl-Suss）MA150）對塗佈於矽晶圓上的膜進行曝光。曝光是利用高壓水銀燈來進行，以波長 365 nm 下的曝光能量換算計，照射 500 mJ/cm²。曝光後，剝取感光性樹脂組成物，於氮氣環境中，進行以 5℃/min 的速度升溫至 180℃ 並維持為 180℃ 的狀態下的熱重量分析（熱重分析（Thermal Gravimetric Analysis，TGA）測定），並評價環化時間。

聚醯亞胺前驅體及聚苯并噁唑前驅體伴隨環化反應的進行，產生重量減少，藉由以下的基準來評價不再產生該重量減少為止的時間。時間越短，表示環化速度變得越快，而成為較佳的結果。

A：超過 0 分鐘且為 20 分鐘以下

B：超過 20 分鐘且為 30 分鐘以下

C：超過 30 分鐘且為 60 分鐘以下

D：超過 60 分鐘且為 120 分鐘以下

E：超過 120 分鐘。

【0255】 [環化速度的一定性的評價]

對於所述合成例 A-1～合成例 A-8，進行各 3 次含雜環的聚合物前驅體的合成，對於各次中所獲得的含雜環的聚合物前驅體，與上述相同地測定環化時間。如以下所述般對 3 次的合成中所獲得的含雜環的聚合物前驅體的環化速度中、最快的一次的環化速度與最慢的一次的環化速度的差進行評價。

A：30 分鐘以下

B：超過 30 分鐘且為 50 分鐘以下

C：超過 50 分鐘。

【0256】 （感光性樹脂組成物的成分）

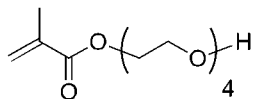
含雜環的聚合物前驅體

A-1～A-8：合成例 1～合成例 8 中所製造的含雜環的聚合物前驅體

【0257】 聚合性化合物

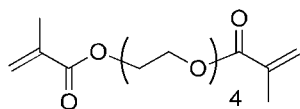
B-1：NK 酯（NK ESTER）M-40G（新中村化學工業（股份）
製造，單官能甲基丙烯酸酯，下述結構）

[化 62]



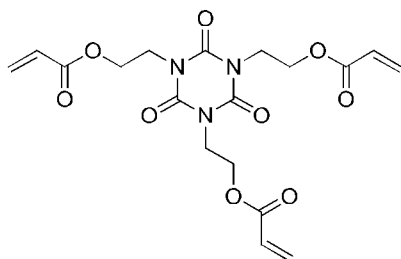
B-2：NK 酯（NK ESTER）4G（新中村化學工業（股份）製造，二官能甲基丙烯酸酯，下述結構）

[化 63]



B-3：NK 酯（NK ESTER）A-9300（新中村化學工業（股份）
製造，三官能丙烯酸酯，下述結構）

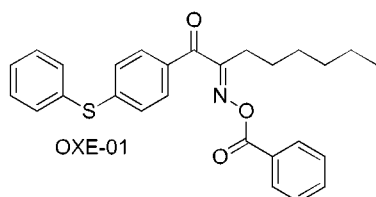
[化 64]



【0258】 光聚合起始劑

C-1：豔佳固（IRGACURE）OXE-01（巴斯夫（BASF）製造）

[化 65]



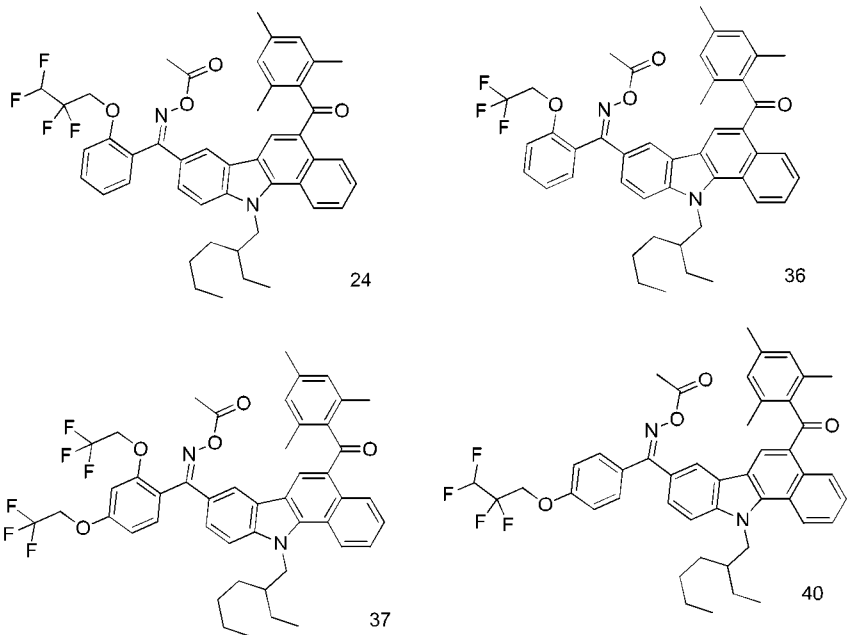
C-2：日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 24

C-3：日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 36

C-4：日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 37

C-5：日本專利特表 2014-500852 號公報的 0345 段落中所記載的化合物 40

[化 66]



【0259】 熱聚合起始劑

D-1：帕比優提（Perbutyl）Z（日油（股份）製造，過氧化
苯甲酸第三丁酯，分解溫度（10 小時半衰期溫度=104℃））

D-2：帕庫美（Percumyl）D（日油（股份）製造，二枯基過
氧化物，分解溫度（10 小時半衰期溫度=116.4℃））

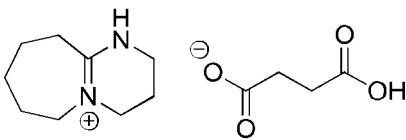
【0260】 添加劑

E-1：1H-四唑

E-2：1,2,4-三唑

E-3：下述化合物

[化 67]



E-4：1,4-苯醌

【0261】 溶媒

F-1： γ -丁內酯

F-2：二甲基亞碲

【0262】 [表 1]

106-2-21

	含雜環的聚合物前驅體		聚合性化合物		光聚合起始劑		熱聚合起始劑		添加劑		溶媒		環化時間	環化速度的一定性的評價
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%		
實施例 1	A-1	39.0			C-1	1.0					F-1	60	B	A
實施例 2	A-1	33.8	B-1	5.0	C-1	1.0			E-1	0.2	F-1	60	B	A
實施例 3	A-1	33.0	B-2	5.0	C-1	1.0	D-1	1.0			F-1/F-2	48+12	B	A
實施例 4	A-2	33.9	B-1	5.0	C-2	1.0			E-4	0.1	F-1	60	B	A
實施例 5	A-2	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	B	A
實施例 6	A-2	27.0	B-3	7.0	C-1	1.0			E-3	5.0	F-1	60	B	A
實施例 7	A-3	39.0			C-3	1.0					F-1/F-2	48+12	C	A
實施例 8	A-3	33.0	B-1	5.0	C-1	1.0	D-2	1.0			F-1	60	C	A
實施例 9	A-3	32.0	B-2	7.0	C-1	1.0					F-1	60	C	A
實施例 10	A-4	33.8	B-2	5.0	C-1	1.0			E-2	0.2	F-1	60	A	A
實施例 11	A-4	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1/F-2	48+12	A	A
實施例 12	A-4	33.0	B-3	5.0	C-1	1.0	D-1	1.0			F-1	60	A	A
實施例 13	A-5	34.0			C-1	1.0			E-3	5.0	F-1	60	C	A
實施例 14	A-5	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	C	A
實施例 15	A-5	34.0	B-3	5.0	C-4	1.0					F-1/F-2	48+12	C	A
實施例 16	A-6	39.0			C-1	1.0					F-1	60	B	A
實施例 17	A-6	33.9	B-2	5.0	C-1	1.0			E-4	0.1	F-1	60	B	A
實施例 18	A-6	34.0	B-3	5.0	C-5	1.0					F-1	60	B	A
比較例 1	A-7	34.0	B-1	5.0	C-1	1.0					F-1	60	D	C
比較例 2	A-7	33.9	B-2	5.0	C-1	1.0			E-4	0.1	F-1/F-2	48+12	D	C
比較例 3	A-8	34.0	B-2	5.0	C-1	1.0					F-1	60	E	B

【0263】 如根據所述表而明確般，藉由本發明的含雜環的聚合物前驅體的製造方法而獲得的含雜環的聚合物前驅體的環化時間短，且當藉由同一合成法分多次進行合成時，環化時間一定。

相對於此，當鹵化劑的莫耳量與鹵化劑發生反應前的反應系統中所含的水的莫耳量的差超過原料二羧酸等的莫耳量 2.10 倍時（比較例 1～比較例 3），環化時間長，且當藉由同一合成法分多次進行合成時，環化時間的偏差大。

【0264】 <實施例 100>

使實施例 1 的感光性樹脂組成物通過細孔的寬度為 0.8 μm 的過濾器而進行加壓過濾，然後旋塗（3500 rpm，30 秒）於形成有銅薄層的樹脂基板上來應用。於 100°C 下，將應用於樹脂基板上的感光性樹脂組成物乾燥 5 分鐘後，使用對準器（Karl-Suss MA150）進行曝光。曝光是利用高壓水銀燈來進行，測定波長 365 nm 下的曝光能量。曝光後，利用環戊酮對圖像進行 75 秒鐘顯影。

繼而，對基板於 180°C 下進行 20 分鐘加熱。如此，形成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。

另外，使用該再配線層用層間絕緣膜來製造半導體元件，結果確認到無問題地進行動作。

【符號說明】

【0265】

100：半導體元件

101a～101d：半導體器件

101：積層體

102b～102d：貫穿電極

103a～103e：金屬凸塊

105：再配線層

110、110a、110b：底部填充層

115：絕緣層

120：配線基板

120a：表面電極