202440738

(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 202440738 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：113107925 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl.： *C08G73/10 (2006.01)* *C08F2/44 (2006.01)*
G03F7/004 (2006.01) *G03F7/027 (2006.01)*
G03F7/031 (2006.01) *G03F7/037 (2006.01)*
G03F7/038 (2006.01) *G03F7/075 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *G03F7/32 (2006.01)*
G03F7/40 (2006.01) *B32B15/08 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01) *H01L21/312 (2006.01)*
H01L23/532 (2006.01)

(30)優先權：2023/03/08 日本 2023-035701

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

(72)發明人：山川雄大 YAMAKAWA, YUTA (JP)；野崎敦靖 NOZAKI, ATSUYASU (JP)；尾田和也 OOTA, KAZUYA (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 180 頁

(54)名稱

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

(57)摘要

一種樹脂組成物、將上述組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含硬化物之半導體元件，前述樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中之至少 1 種樹脂、聚合性化合物、以及聚合起始劑，由前述樹脂組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01 ～ 0.55μm/sec。

202440738

【發明摘要】

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

【中文】

一種樹脂組成物、將上述組成物硬化而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含硬化物之半導體元件，前述樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中之至少1種樹脂、聚合性化合物、以及聚合起始劑，由前述樹脂組成物獲得之膜厚為10μm的膜在環戊酮中的溶解速度為0.01～0.55μm/sec。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無。

【發明說明書】

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

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 如今，在各式各樣的領域中，正在利用由包含聚醯亞胺或其前驅物之樹脂組成物來製造之樹脂材料之技術。

例如，作為上述樹脂材料的用途，並無特別限定，若以安裝用半導體元件為例，則可以舉出作為絕緣膜、密封件的材料或保護膜的利用。又，亦可用作可撓性基板的基膜、覆蓋膜等。

【0003】 樹脂組成物能夠藉由公知的塗布方法等而適用，因此可以說製造上的適應性優異，例如所適用之樹脂組成物在適用時的形狀、大小、適用位置等設計的自由度高等。從此種製造上的適應性優異的觀點考慮，上述樹脂組成物在產業上的應用拓展越發令人期待。

【0004】 例如，在專利文獻 1 中，記載一種感光性樹脂組成物，其特徵為（A）包含至少 1 個特定結構的構成單元之可溶性聚醯亞胺、（B）選自包括磷、鹵素及矽氧烷部位之群組中之至少 1 種原子或部位成為共價鍵的化合物、（C）以具有 1 個以上的碳碳雙鍵之（甲基）丙烯酸系化合物作為

必要成分。

在專利文獻 2 中，記載有如下：在聚醯亞胺主鏈中包含 2 成分以上的芳香族二胺，其中一種為具有感光性之芳香族二胺，此外另一種為具有親水性基之芳香族二胺亦即溶劑可溶的負型感光性聚醯亞胺組成物。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2003-131371 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2000-147768 號公報

【0006】 近年來，提高晶片間配線的訊號速度越來越重要，將晶片之間進行連接的再配線亦在逐漸微細化。因此，對再配線形成、絕緣等用途中使用之樹脂組成物的硬化物的分辨率的要求亦不斷提高。

【發明內容】

【0007】 本發明的目的為提供一種在形成硬化物的圖案時的解析度優異之樹脂組成物、硬化上述組成物而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含硬化物之半導體元件以及新型樹脂。

【0008】 以下，示出本發明的代表性實施態樣的例子。

＜1＞一種樹脂組成物，其包含：

樹脂，選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中的至少 1 種；

聚合性化合物；以及

聚合起始劑，

由上述樹脂組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.55μm/sec。

＜2＞一種樹脂組成物，其包含：

樹脂，選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中的至少 1 種；

聚合性化合物；以及

聚合起始劑，

作為上述樹脂，包含膜厚為 10μm 的樹脂的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.2μm/sec 的樹脂。

＜3＞如＜1＞或＜2＞所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂的重量平均分子量為 8,000 以上且未達 30,000。

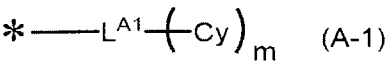
＜4＞如＜1＞至＜3＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂為在側鏈上具有環員數為 5 以上之環結構之樹脂。

＜5＞如＜1＞至＜4＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂為包含下述式（A-1）所表示之結構之樹脂。

[化學式 1]



(A-1)

式（A-1）中，L^{A1} 表示單鍵或 m+1 價的連接基，Cy 分別獨立地表示環員數為 5 以上的環結構且可以具有取代基之環結構，m 表示 1 以上的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

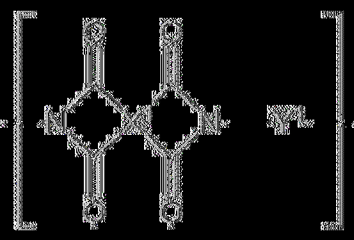
＜6＞如＜1＞至＜5＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂具有聚合性基。

＜7＞如＜1＞至＜6＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂具有下述式（1-1）所表示之重複單元。

[化學式 2]



式（1-1）中，X^1為4價的有機基，Y^1為包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基。

<8>如<7>所述之樹脂組成物，其中

上述樹脂中的氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值為9.7mmol/g以下。

<9>如<7>或<8>所述之樹脂組成物，其中

上述式（1-1）中的Y^1包含環員數為5以上的環結構。

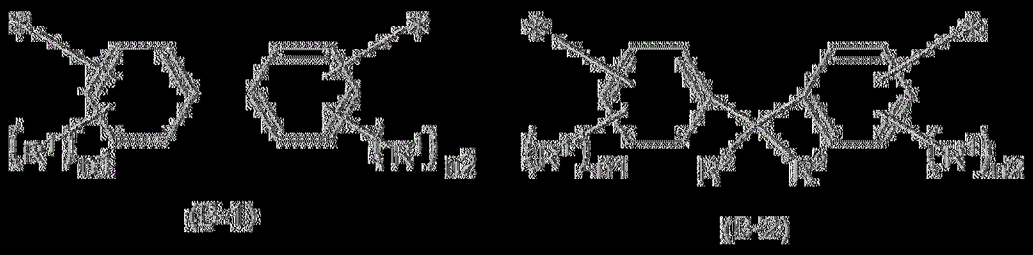
<10>如<7>至<9>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述式（1-1）中的Y^1包含乙烯基苯基。

<11>如<7>至<9>之任一項所述之樹脂組成物，其中

上述式（1-1）中的Y^1包含式（B-1）或（B-2）所表示之結構。

[化學式3]



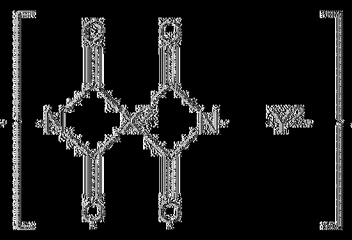
式（B-1）中，R^1分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1表示0～3的整數，n2表示0～3的整數，n1+n2為1～6的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

式（B-2）中，R^1分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1表示0～3的整數，n2表示0～3的整數，n1+n2為1～6的整數，R^2

分別獨立地表示烷基或氟烷基，*表示與其他結構的鍵結部位。

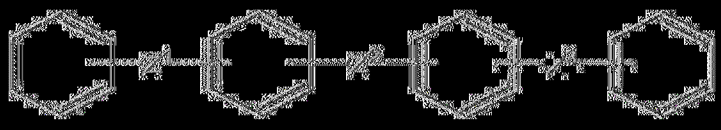
<12>如<11>所述之樹脂組成物，其進一步包含下述式（1-2）所表示之重複單元。

[化學式4]



式（1-2）中，X^2為4價的有機基，Y^2為不具有乙烯性不飽和鍵之2價的有機基，X^2及Y^2中的至少一者包含從下述式（C-1）所表示之結構中去除了2個以上的氫原子之基。

[化學式5]



式（C-1）中，$*^1$～$*^3$分別獨立地為單鍵或2價的連接基，式（C-1）中的6個苯環可以分別具有取代基。

<13>一種樹脂組成物，其包含：

樹脂，具有下述式（1-3）所表示之重複單元，並且具有下述式（A-1）所表示之結構；

聚合性化合物；以及

聚合起始劑。

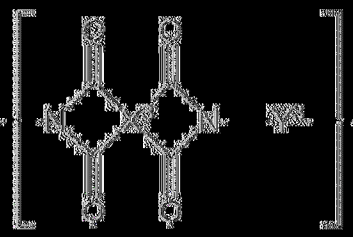
[化學式6]



式（A-1）中，L^{A1}表示單鍵或m+1價的連接基，Cy分別獨立地表示環

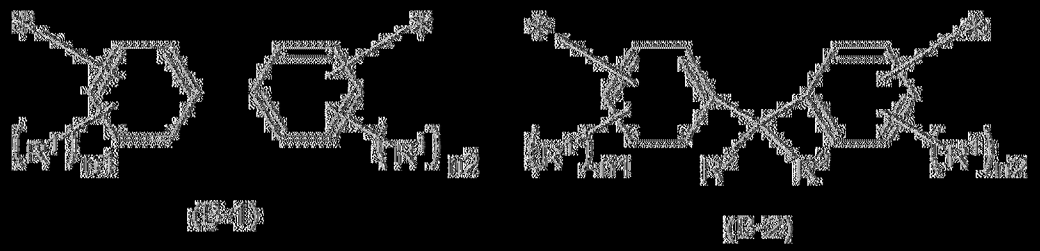
員數為 5 以上的環結構]可以具有取代其之環結構，m 表示 1 以上的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 7]



式（1-3）中，X^3 為 4 價的有機基，Y^3 為包含乙烯基來基之 2 價的有機基，Y^3 包含式（B-1）或式（B-2）所表示之結構。

[化學式 8]



式（B-1）中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

式（B-2）中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，R^2 分別獨立地表示烷基或氟烷基，*表示與其他結構的鍵結部位。

＜14＞如＜1＞至＜13＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

作為上述聚合性化合物而含有自由基聚合性化合物，上述自由基聚合性化合物的含量相對於上述樹脂 100 質量份為 8 質量份以上且 30 質量份以下。

＜15＞如＜1＞或＜2＞所述之樹脂組成物，其中

作為上述聚合起始劑而包含光自由基聚合起始劑，作為上述聚合性化合物而包含自由基聚合性化合物。

＜16＞如＜15＞所述之樹脂組成物，其中

上述自由基聚合性化合物包含 2 個以上的（甲基）丙烯醯基。

＜17＞如＜15＞或＜16＞所述之樹脂組成物，其中

作為上述光自由基聚合起始劑，包含肟化合物。

＜18＞如＜15＞或＜16＞所述之樹脂組成物，其中

作為上述光自由基聚合起始劑，包含具有酮肟基之化合物。

＜19＞如＜1＞至＜18＞之任一項所述之樹脂組成物，其中

作為上述樹脂，包含乙烯性不飽和鍵值為 0.5～2.0mmol/g 以下的樹脂。

＜20＞如＜1＞或＜2＞所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

＜21＞一種硬化物，其為將＜1＞至＜20＞之任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

＜22＞一種積層體，其包含 2 層以上的由＜21＞所述之硬化物構成之層，在由上述硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

＜23＞一種硬化物的製造方法，其包括將＜1＞至＜20＞之任一項所述之樹脂組成物應用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

＜24＞如＜23＞所述之硬化物的製造方法，其包括：曝光步驟，選擇性地對上述膜進行曝光；及顯影步驟，使用顯影液對上述膜進行顯影而形成圖案。

＜25＞如＜23＞或＜24＞所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對上述膜進行加熱之加熱步驟。

＜26＞一種積層體的製造方法，其包括＜23＞至＜25＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜27＞一種半導體元件的製造方法，其包括＜23＞至＜25＞之任一項所述之硬化物的製造方法。

＜28＞一種半導體元件，其包含＜21＞所述之硬化物。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，提供一種在形成硬化物的圖案時的解析度優異之樹脂組成物、硬化上述組成物而成之硬化物、包含上述硬化物之積層體、硬化物的製造方法、積層體的製造方法、包括硬化物的製造方法之半導體元件的製造方法及包含硬化物之半導體元件。

【實施方式】

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

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

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

在本說明書中的基（原子團）的標記中，未標有經取代及未經取代之標記包括不具有取代基之基（原子團）的同時亦包括具有取代基之基（原子

團)。例如，“烷基”不僅包括不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），亦包括具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

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

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

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

在本說明書中，總固體成分係指從組成物的所有成分中去除溶劑之成分的總質量。又，在本說明書中，固體成分濃度係指除溶劑以外的其他成分相對於組成物的總質量的質量百分比。

在本說明書中，只要無特別說明，重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）為利用凝膠滲透層析（GPC）法測定之值，定義為聚苯乙烯換算值。在本說明書中，例如，利用 HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製造），將保護管柱 HZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000 及 TSKgel Super HZ2000（以上為 TOSOH CORPORATION 製造）串聯而用作管柱，藉此能夠求出重量平均分子量（Mw）及數量平均分子量（Mn）。只要無特別說明，該等分子量使用 THF（四氫呋

喃）作為洗提液進行測定。其中，在溶解性較低的情況等，在 THF 不適合作為洗提液之情況下，亦能夠使用 NMP（N-甲基-2-吡咯啶酮）。又，只要無特別說明，GPC 測定中的檢測使用波長 254nm 的 UV 射線（紫外線）檢測器。

在本說明書中，關於構成積層體之各層的位置關係，記載為“上”或“下”時，只要在所關注之複數個層中成為基準之層的上側或下側存在其他層即可。亦即，可以在成為基準之層與上述其他層之間進一步介在有第 3 層或要素，成為基準之層與上述其他層無需接觸。只要無特別說明，將對基材堆疊層之方向稱為“上”，或在存在樹脂組成物層的情況下，將從基材朝向樹脂組成物層的方向稱為“上”，將其相反方向稱為“下”。另外，此種上下方向的設定係為了便於說明本說明書，在實際態樣中，本說明書中的“上”方向亦有可能與鉛垂向上方向不同。

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

在本說明書中，只要無特別說明，溫度為 23℃，氣壓為 101,325Pa（1 氣壓），相對濕度為 50%RH。

在本說明書中，較佳態樣的組合為更佳態樣。

【0011】 （樹脂組成物）

本發明的第一態樣之樹脂組成物（以下，亦簡稱為“第一樹脂組成物”。）為包含選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中之至少 1 種樹脂、聚合性化合物、以及聚合起始劑之樹脂組成物，由上述樹脂組成物獲得之膜厚為

10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.55μm/sec。

本發明的第二態樣之樹脂組成物(以下,亦簡稱為“第二樹脂組成物”。)為包含選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中之至少 1 種樹脂、聚合性化合物、以及聚合起始劑之樹脂組成物,作為上述樹脂,包含膜厚為 10μm 的樹脂的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.2μm/sec 的樹脂。

本發明的第三態樣之樹脂組成物(以下,亦簡稱為“第三樹脂組成物”。)具有式(1-3)所表示之重複單元,並且包含具有式(A-1)所表示之結構之樹脂、聚合性化合物、以及聚合起始劑。

以下,將包含第一樹脂組成物、第二樹脂組成物及第三樹脂組成物亦簡單稱為“樹脂組成物”。

以下,將第一樹脂組成物中所包含之具有式(1-2)所表示之重複單元之聚醯亞胺之樹脂亦稱為“第一特定樹脂”。

以下,將第二樹脂組成物中所含之選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中之至少 1 種樹脂亦稱為“第二特定樹脂”。

以下,將第三樹脂組成物中所含之選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中之至少 1 種樹脂亦稱為“第三特定樹脂”。

以下,在簡單地記載為“特定樹脂”之情況下,係指第一特定樹脂、第二特定樹脂及第三特定樹脂的全部。

【0012】 本發明的樹脂組成物用於形成供於曝光及顯影之感光膜為較佳,用於形成供於曝光及使用包含有機溶劑之顯影液之顯影之膜為較佳。

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

尤其，本發明的樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜亦為本發明的較佳態樣之一。

又，本發明的樹脂組成物用於形成供於負型顯影之感光膜為較佳。

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

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

【0013】 本發明的樹脂組成物在形成硬化物的圖案時的解析度優異。

獲得上述效果之機制尚不明確，但推測如下。

【0014】 在本發明的第一態樣中，關於第一樹脂組成物，由上述樹脂組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.55μm/sec。

認為這種在環戊酮中的溶解度低的膜不易藉由顯影而圖像部（未顯影之區域）膨潤、在形成微細的圖案時不易發生開口缺陷等，顯示出高解析度。

在本發明的第二態樣中，第二樹脂組成物作為樹脂而包含膜厚為 10μm 的樹脂的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.2μm/sec 之樹脂。

認為這種包含在環戊酮中的溶解度低的樹脂之膜不易藉由顯影而圖像部膨潤、在形成微細的圖案時不易發生開口缺陷等，顯示出高解析度。

在本發明的第三態樣中，第三樹脂組成物具有式（1-3）所表示之重複單元，並且具有式（A-1）所表示之結構。

這種包含具有特定結構及分子量之樹脂之膜不易藉由顯影而圖像部膨潤、在形成微細的圖案時不易發生開口缺陷等，顯示出高解析度。又，如上

所述，認為本發明的樹脂組成物在顯影時，圖案不易膨潤。因此，認為與基材的密接性優異、由顯影引起之圖案崩塌亦得到抑制。

此外，認為在使用本發明的樹脂組成物之情況下，由於抑制了在顯影過程中樹脂在圖案中熔化，因此抑制了所獲得之圖案成為裙邊形狀（亦即，小錐角的形狀）。

【0015】 在此，在專利文獻 1 及 2 中，未記載有第一樹脂組成物、第二樹脂組成物及第三樹脂組成物。

【0016】 以下，對本發明的樹脂組成物的特性及樹脂組成物中所包含之成分進行詳細說明。

【0017】 ＜由樹脂組成物獲得之膜的溶解速度＞

由第一樹脂組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.55μm/sec。

由第二樹脂組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.55μm/sec 為較佳。

由第三樹脂組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.55μm/sec 為較佳。

上述膜的溶解速度的下限為 0.01μm/sec 以上為較佳，0.1μm/sec 以上為更佳。

上述膜的溶解速度的上限為 0.55μm/sec 以下為較佳，0.40μm/sec 以下為更佳。

【0018】 例如，將樹脂組成物賦予到矽晶圓等基材上，根據需要進行乾燥來獲得上述膜。在進行乾燥之情況下，乾燥後的膜厚成為 10μm。

【0019】 作為基材，能夠使用矽晶圓。在矽晶圓中難以形成膜厚為10μm的膜之情況下，可以使用表面的潤濕性等性質不同的其他基材。

【0020】 作為將樹脂組成物賦予到基材之方法，並無特別限定，只要為膜厚成為10μm之方法，則能夠使用旋塗法。難以藉由旋塗法形成10μm的膜厚的膜之情況下，只要從浸塗法、氣刀塗布法、簾塗法、線棒塗布法、凹版塗布法、擠壓塗布法、噴塗法、狹縫塗布法及噴墨法等公知的方法中適當選擇即可。

【0021】 直至膜中的溶劑量成為0.1質量%以下為止進行乾燥為較佳。

作為乾燥條件，並無特別限定，能夠藉由基於加熱的乾燥來進行。又，僅藉由加熱難以充分進行乾燥之情況下，可以進一步進行減壓。

能夠在大氣下進行乾燥。其中，在樹脂組成物中包含容易藉由氧而改質的成分等情況下，亦能夠在氮等非活性氣體的置換下、真空下等進行。

作為乾燥機構，並無特別限定，可以舉出加熱板等。其中，在需要上述減壓、非活性氣體置換等情況下，亦能夠使用帶減壓功能的烘箱、帶氣體置換功能的烘箱等。

在進行基於加熱的乾燥之情況下，加熱溫度例如能夠在110℃下進行。其中，在110℃下的乾燥困難之情況下，可以依據樹脂組成物中所包含之溶劑的種類等，在70℃～130℃、較佳為90℃～120℃之間適當變更乾燥溫度。

在進行基於加熱的乾燥之情況下，作為乾燥時間（供給上述加熱溫度之時間），例如，能夠進行5分鐘。其中，難以在5分鐘內進行乾燥之情況下，依據樹脂組成物中所包含之溶劑的種類等，可以適當變更乾燥時間為30秒鐘～20分鐘、較佳為1分鐘～10分鐘之間。

在進行基於加熱的乾燥之情況下，作為加熱時的升溫速度，並無特別限定，例如，能夠設為 5℃/分鐘。難以在上述升溫速度內進行乾燥之情況下，可以依據樹脂組成物中所包含之溶劑的種類等，適當變更升溫速度為 1～12℃/分鐘或 2～10℃/分鐘之間。

【0022】 在測定膜在環戊酮中的溶解速度時，在環戊酮中將形成有膜的矽晶圓浸漬 15 秒鐘，能夠藉由橢圓偏光計來測定浸漬前後的膜的膜厚來計算。

膜以不供於上述乾燥以外的加熱之狀態浸漬於環戊酮中。

用於浸漬之環戊酮的量設為膜的體積的 30 倍為較佳。

浸漬時的環戊酮、膜及矽晶圓的溫度設為 23℃。

膜被全部溶解之情況或膜厚沒有任何變動等之情況下，只要藉由適當變更浸漬時間來計算溶解速度即可。

【0023】 具體而言，上述膜的溶解速度能夠藉由後述之實施例中記載之方法來測定。

上述膜的溶解速度能夠藉由樹脂組成物中所包含之特定樹脂、聚合性化合物等的結構、含量等來調整。

【0024】 ＜特定樹脂＞

第一樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中的至少 1 種樹脂，包含聚醯亞胺為較佳。

第二樹脂組成物包含選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中的至少 1 種樹脂，包含聚醯亞胺為較佳。

聚醯亞胺的前驅物係指藉由外部刺激產生化學結構的變化而成為聚醯

亞胺之樹脂，藉由熱產生化學結構的變化而成為聚醯亞胺之樹脂為較佳，藉由熱產生閉環反應而形成環結構而成為聚醯亞胺之樹脂為更佳。

【0025】 〔溶解速度〕

膜厚為 10μm 的第二特定樹脂的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.2μm/sec。

膜厚為 10μm 的第一特定樹脂的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.2μm/sec 為較佳。

膜厚為 10μm 的第三特定樹脂的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.2μm/sec 為較佳。

上述溶解速度的下限為 0.02μm/sec 以上為較佳，0.05μm/sec 以上為更佳。

上述溶解速度的上限為0.2μm/sec以下為較佳，0.15μm/sec以下為更佳。

【0026】 特定樹脂的溶解速度的測定中使用之上述膜例如藉由製備將特定樹脂溶解於溶劑而得之溶液、將上述溶液賦予到矽晶圓等基材，並且依據需要進行乾燥來獲得。在進行乾燥之情況下，乾燥後的膜厚成為 10μm。

【0027】 作為將上述溶液的製備中使用之特定樹脂進行溶解之溶劑，能夠使用 γ-丁內酯。在 γ-丁內酯中特定樹脂不溶解等、實施困難之情況下，可以將溶劑適當變更為 N-甲基-2-吡咯啶酮、二甲基亞碸等溶解特定樹脂之溶劑。

作為上述溶液中的特定樹脂的含量，能夠設為相對於溶劑的總質量為 30 質量%。其中，在上述含量中，在形成 10μm 的膜困難、特定樹脂的溶解度小且不能夠製備等情況下，上述含量例如可以在 10～60 質量%之間適當

設定。又，認為若為 10μm 以上的膜，則依膜厚的溶解速度的變化的影響非常小，因此在無法獲得 10μm 的膜之情況下，即使以超過 10μm 的膜厚形成來測定亦能夠視為可獲得與膜厚為 10μm 時相同的溶解速度。

【0028】 此外，上述基材、溶液向基材的賦予方法、乾燥方法、溶解速度的測定方法等能夠藉由與從上述樹脂組成物中獲得之膜的溶解速度相同的方法進行，較佳態樣亦相同。

【0029】 上述特定樹脂的膜的溶解速度能夠藉由後述之實施例中記載之方法來測定。

具體而言，例如，藉由以下方法來測定。

製備特定樹脂的 GBL（γ-丁內酯）溶液，藉由旋塗法，在矽晶圓上塗布上述溶液，進行 110℃5 分鐘或 120℃5 分鐘的加熱，在矽晶圓上形成厚度 10μm 的樹脂層（膜）。

在環戊酮中將形成有所獲得之樹脂層之矽晶圓浸漬 15 秒鐘，浸漬後以 2000rpm 使晶圓旋轉 10 秒鐘之後，藉由橢圓儀（Foothill 公司製造之 KT-22）在塗布面 10 點處對浸漬後的樹脂組成物層的膜厚實施膜厚測定，並作為其算術平均值來求出。由基於上述測定的膜厚及浸漬前的膜厚亦即 10μm 來計算溶解速度（μm/sec）。

又，認為若為 10μm 以上的膜，則依膜厚的溶解速度的變化的影響非常小，因此在無法獲得 10μm 的膜之情況下，即使以超過 10μm 的膜厚形成來測定亦能夠視為可獲得與膜厚為 10μm 時相同的溶解速度。

又，第一樹脂組成物或第二樹脂組成物包含 2 種以上的特定樹脂之情況下，基於該等樹脂的上述溶解速度的含有質量比之加權平均值為 0.01～

0.2μm/sec 為較佳，0.05～0.20μm/sec 為更佳，0.05～0.15μm/sec 為進一步較佳。

又，關於第一樹脂組成物或第二樹脂組成物中包含之所有的特定樹脂，上述溶解速度為 0.01～0.2μm/sec 的態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

【0030】 第一特定樹脂及第二特定樹脂為在側鏈具有環員數為 5 以上的環結構之樹脂為較佳。

【0031】 在本發明中，樹脂的主鏈表示在樹脂分子中相對最長的鍵結鏈。又，在主鏈中包含環結構之情況下，在其環結構作為環員而包含之原子為主鏈中所含之原子。

在本發明中，樹脂的側鏈係指與主鏈鍵結之分子鏈，上述分子鏈可以具有亦可以不具有重複單元。亦即，上述分子鏈可以包含亦可以不包含重複結構。又，上述分子鏈為藉由 6 個以上的原子構成之分子鏈為較佳，藉由 10 個以上的原子構成之分子鏈為更佳，藉由 15 個以上的原子構成之分子鏈為進一步較佳。上述分子鏈中所含之原子數量的上限並不受特別限定，例如 1,000 以下為較佳，500 以下為更佳。

在此，第一特定樹脂及第二特定樹脂中的側鏈與主鏈中所含之碳原子鍵結為較佳，在以 R 表示側鏈之情況下，在主鏈的碳原子 C 上側鏈 R 以 C-R 形式鍵結為較佳。亦即，1 個側鏈中與主鏈的鍵結僅為 1 個為較佳。

【0032】 作為環員數為 5 以上之環結構，環員數為 5～20 之環結構為較佳，環員數為 5～12 之環結構為更佳。

作為環員數為 5 以上的環結構，可以為芳香族環或脂肪族環中的任一種，芳香族環或脂肪族烴環為較佳，芳香族環為更佳。

作為芳香族環，可以為芳香族烴環、或雜芳香環中的任一種，芳香族烴環、或包含氮原子作為環員之雜芳香環為較佳。

作為芳香族烴環，碳數 6～20 的芳香族烴環為較佳，碳數 6～10 的芳香族烴環為更佳，苯環為進一步較佳。

作為雜芳香族環，例如可以舉出呋喃環、苯并呋喃環、噻吩環、苯并噻吩環、吡咯環、咪唑環、三唑環、四唑環、噁唑環、吡啶環、嗒咿環、吡咿環、三咿環、吲哚環、吲唑環、苯并咪唑環、嘌呤環等。

作為脂肪族環，例如可以舉出碳數 5～20 的脂肪族烴環、吡咯啶環、吡咯啉環、吡唑啶環、咪唑啶環、四氫呋喃環、四氫噻吩環、哌啶環、哌咿環、四氫哌喃環、二噁烷環、味啉環等。

該等中，作為環員數為 5 以上之環結構，苯環、環己烷環、或金剛烷環為較佳，苯環為較佳。

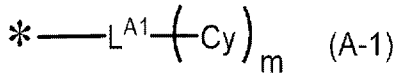
【0033】 環員數為 5 以上的環結構可以取代有不經由環員和連接基以單鍵鍵結的氫原子。作為取代基，可以舉出烷基、芳基、鹵素原子、後述之聚合性基等。

【0034】 第一特定樹脂及第二特定樹脂中的環員數為 5 以上之環結構的含量相對於特定樹脂 1g 為 0.01～5.0mmol/g 為較佳，0.1～4.0mmol/g 為更佳，0.5～2.0mmol/g 為進一步較佳。

【0035】 第一特定樹脂及第二特定樹脂包含下述式（A-1）所表示之結構為較佳。

第三特定樹脂包含下述式（A-1）所表示之結構。

[化學式 9]



式（A-1）中，L^{A1} 表示單鍵或 m+1 價連接基，Cy 分別獨立地表示環員數為 5 以上之環結構且可以具有取代基之環結構，m 表示 1 以上的整數，* 表示與其他結構的鍵結部位。

【0036】 式（A-1）中，L^{A1} 為 m+1 價連接基為較佳。L^{A1} 的較佳的態樣與後述式（R-1）中的 L^1 的較佳的態樣相同。

式（A-1）中，Cy 的較佳的態樣與上述環員數為 5 以上之環結構的較佳的態樣相同。

又，Cy 與後述之聚合性基直接鍵結亦較佳。在本發明中，某一結構 A 與其他結構 B 直接鍵結係指在結構 A 與結構 B 之間不經由連接基而鍵結。

式（A-1）中，*表示與其他結構的鍵結部位，表示與樹脂的主鏈中所包含之原子的鍵結部位為較佳，與主鏈中所包含之碳原子的鍵結部位為更佳。上述碳原子為三級碳原子或 4 級碳原子為較佳。

式（A-1）所表示之結構不包含在主鏈上為較佳。

又，式（A-1）所表示之結構為後述式（R-1）所表示之結構亦為本發明的較佳的態樣之一。

【0037】 特定樹脂中的式（A-1）所表示之結構的含量相對於特定樹脂 1g 為 0.01～5.0mmol/g 為較佳，0.1～4.0mmol/g 為更佳，0.5～2.0mmol/g 為進一步較佳。

【0038】 第一特定樹脂及第二特定樹脂具有聚合性基為較佳。

作為聚合性基，可以為陽離子聚合性基，自由基聚合性基為較佳。

作為聚合性基，可以舉出環氧基、氧雜環丁基、烷氧基甲基、醯氧基甲

基、羥甲基、封端異氰酸酯基、含乙烯性不飽和鍵之基等，含乙烯性不飽和鍵之基為較佳。

含乙烯性不飽和鍵之基為自由基聚合性基為較佳。

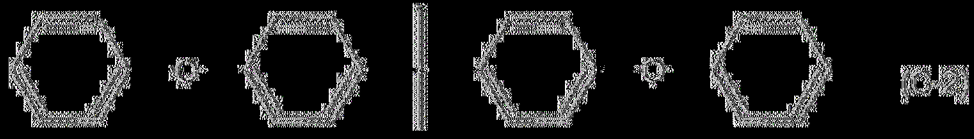
又，作為含乙烯性不飽和鍵之基，可以舉出乙烯基、乙烯醚基、烯丙基、異烯丙基、2-甲基烯丙基、(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯醯氧基等，從極性低且使所獲得之硬化物的介電常數降低的觀點考慮，乙烯基或乙烯醚基為較佳。在此，上述乙烯基與上述環員數為 5 以上之環結構直接鍵結亦較佳。具體而言，為上述環員數為 5 以上的芳香環結構且上述芳香環結構與上述乙烯基直接鍵結為較佳。

[0039] 第一特定樹脂及第二特定樹脂中的聚合性基量（相對於 1g 的特定樹脂的聚合性基的總莫耳量）為 0.1～10mmol/g 為較佳，0.2～5mmol/g 為更佳，0.5～1.5mmol/g 為進一步較佳。

[0040] 特定樹脂具有從下述式（C-1）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之基為較佳，具有從下述式（C-2）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之基為更佳。

[化學式 10]





式（C-1）中，Z^1～Z^3 分別獨立地為單鍵或 2 價的連接基，式（C-1）中環員數之 4 個苯環可以分別具有取代基。

【0041】 Z^1～Z^3為可以被氟原子取代之碳數1～10的脂肪族烴基、-O-、-C（=O）-、-S-、-S（=O）$_2$-、-NHC（=O）-、或由該等的2個以上的組合構成之基為較佳，可以被氟原子取代之碳數1～10的脂肪族烴基、-O-、-C（=O）-、或由該等的2個以上的組合構成之基為更佳，可以被氟原子取代之碳數1～10的脂肪族烴基或-O-為進一步較佳。

尤其，Z^1及Z^3為-O-為較佳。

尤其，Z^2為可以被氟原子取代之碳數1～10的脂肪族烴基為較佳。

該等中，Z^1及Z^3為-O-並且Z^2為-C（CH_3）$_2$-之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

可以被氟原子取代之碳數1～10的脂肪族烴基的碳數並無特別限定，1～6為較佳，1～4為更佳。

作為可以被氟原子取代之碳數1～10的脂肪族烴基的具體例，可以舉出-CH_2-、-C（CH_3）$_2$-、-C（CF_3）$_2$-等，其中，-C（CH_3）$_2$-為較佳。

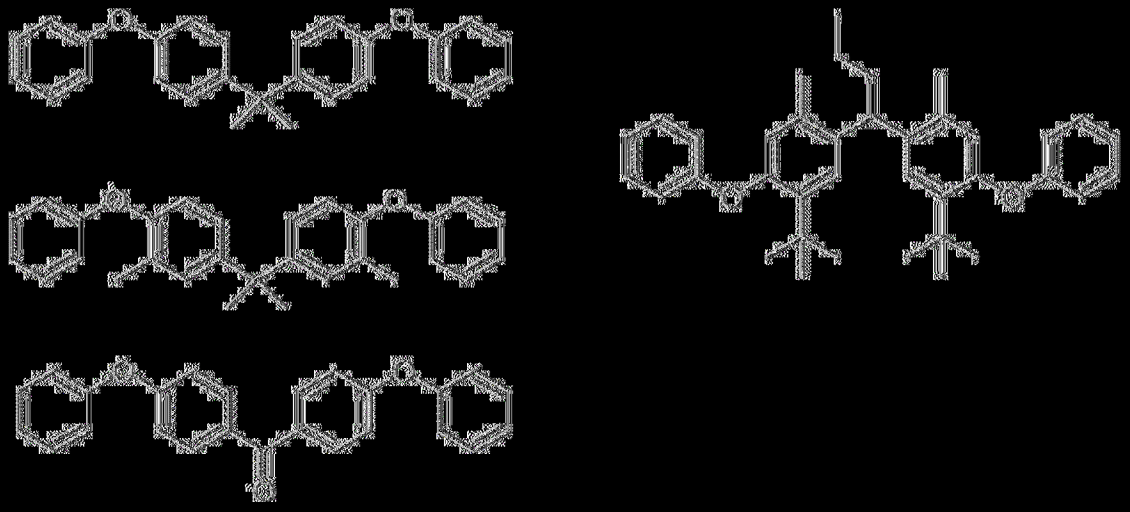
作為式（C-1）中記載之4個苯環中的取代基，可以舉出氟原子、氫原子可以被氟原子取代之碳數1～10的烴基等。

又，式（C-1）中記載之4個苯環均為未經取代之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

【0042】 又，特定樹脂作為後述之式（1-1）中的X^1或Y^1或者式（2）中的R^{115}或R^{111}而包含式（C-1）所表示之結構為較佳。對該等態樣進行後述。

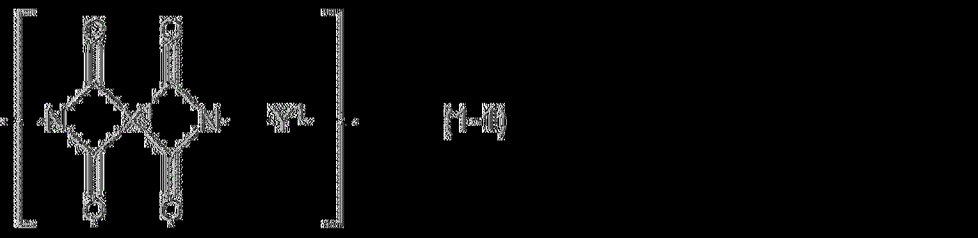
【0043】 以下記載式（C-1）所表示之結構的具體例，但本發明並不限定於該等。

[化學式 11]



[0044] 第一特定樹脂及第二特定樹脂包含式（1-1）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 12]

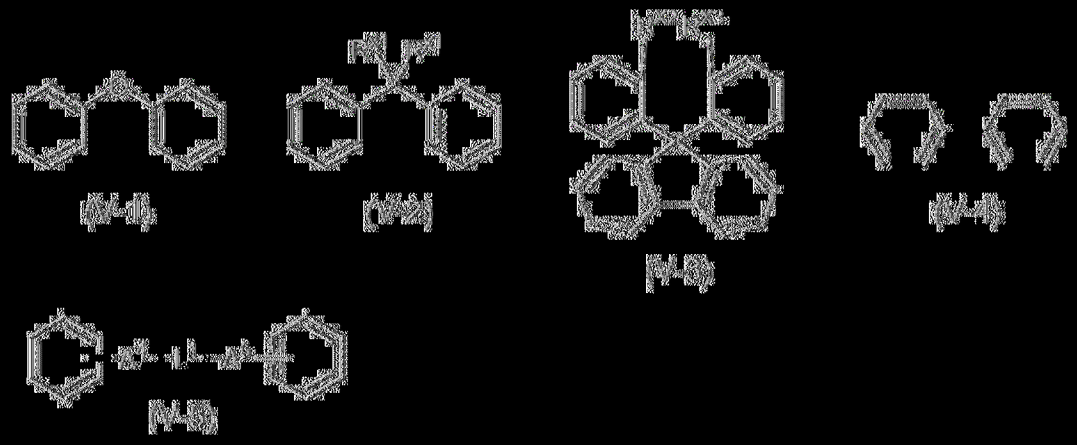


式（1-1）中，X^1為4價的有機基，Y^1為包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基。

[0045] $-X^1-$

X^1包含從下述式（V-1）～式（V-5）中任一個所表示之結構去除2個以上的氫原子而成之結構為較佳。

[化學式 13]



式（V-2）中，R^{X1} 分別獨立地為氫原子、烷基或鹵化烷基。

式（V-3）中，R^{X2} 及 R^{X3} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{X2} 與 R^{X3} 可以鍵結而形成環結構。

式（V-5）中，A^4 及 A^5 分別獨立地為 C（=O）-O 或 C（=O）NH-，L^1 為 2 價的連接基，式（V-5）中氫鍵之 2 個苯環可以分別具有取代基。

[0046] 式（V-2）中，R^{X1} 分別獨立地為烷基或鹵化烷基為較佳，碳數 1～4 的烷基或碳數 1～4 的鹵化烷基為更佳，甲基或三氟甲基為進一步較佳。鹵化烷基係指烷基的氫原子中的至少 1 個被鹵素原子取代而成之基。作為鹵素原子，F 或 Cl 為較佳，F 為更佳。

式（V-3）中，R^{X2} 及 R^{X3} 分別獨立地為氫原子為較佳。

R^{X2} 與 R^{X3} 鍵結而形成環結構之情況下，R^{X2} 與 R^{X3} 鍵結而形成之結構為單鍵、-O-或 C（R）$_2$ 為較佳，-O-或 C（R）$_2$ 為更佳，-O-為進一步較佳。R 表示氫原子或一價有機基，氫原子、烷基或芳基為較佳，氫原子為進一步較佳。

式（V-5）中，A^4 及 A^5 中的其中一個為 C（=O）-O-且另一個為 C（=O）NH-之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

在此，上述 C（=O）-O-的朝向並沒有特別限定，C（=O）-O-中的碳

原子不經由連接基而以單鍵與 L^1 鍵結為較佳。

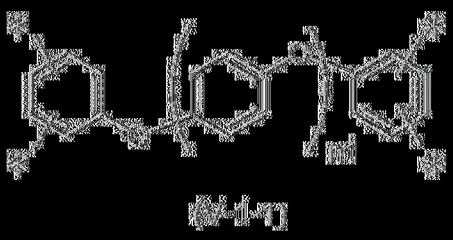
又，上述 C（=O）-NH- 的朝向並沒有特別限定，C（=O）-NH- 中的碳原子不經由連接基而以單鍵與 L^1 鍵結為較佳。

式（V-5）中，L^1 係可以具有取代基之烴基為較佳，芳香族烴基為更佳，伸苯基為進一步較佳。

L^1 中的烴基可以具有取代基。作為取代基，可以舉出氟原子、氟原子可以被氟原子取代之碳數 1～10 的烴基等。

[0047] 在 X^1 為包含從式（V-1）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，X^1 為下述式（V-1-1）所表示之基為較佳。下述式中，*表示與式（1-1）中的 X^1 所鍵結之 4 個鍵基的鍵結部位，n1 表示 0～5 的整數，1～5 的整數亦較佳。又，下述結構中的氫原子可以進一步被羥基、烴基等公知的取代基取代。又，1 以上的氫原子可以被式（R-1）所表示之基取代。

[化學式 14]



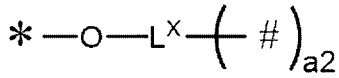
[化學式 15]



式（R-1）中，L^1 表示 a2+1 價連接基，Z^1 表示芳香族基或環狀脂肪族基，A^1 表示聚合性基，a1 表示 0 以上且 Z^1 的最大取代基數量以下的整數，a2 表示 1 以上的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0048】 L^1 為下述式（L-1）所表示之基為較佳。

[化學式 16]



(L-1)

式（L-1）中，L^x 表示 a2+1 價連接基，a2 表示 1 以上的整數，*表示與式（1-1）中的 X^1 的鍵結部位，#表示與式（R-1）中的 Z^1 的鍵結部位。

L^x 為伸烷基為較佳，碳數 1～10 的伸烷基為更佳，碳數 1～4 的伸烷基為進一步較佳，亞甲基為尤佳。

式（L-1）中的 a2 的較佳的態樣與式（R-1）中的 a2 的較佳的態樣相同。

【0049】 式（R-1）中的 Z^1 表示芳香族基或環狀脂肪族基。該等基的較佳的態樣與上述環員數為 5 以上之環結構的較佳的態樣相同。

【0050】 式（R-1）中的 A^1 表示具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。

具有上述乙烯性不飽和鍵之基的較佳態樣與後述 Y^1 中的具有乙烯性不飽和鍵之基的較佳態樣相同。

其中，式（R-1）中的 A^1 中的至少 1 個為乙烯基、（甲基）丙烯醯氧基、乙烯醚基、烯丙基、環氧基或含該些之基為較佳，乙烯基或乙烯醚基為更佳。

【0051】 式（R-1）中，a1 為 0～2 的整數為較佳，0 或 1 為更佳。又，a1 為 1 或 2 之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。

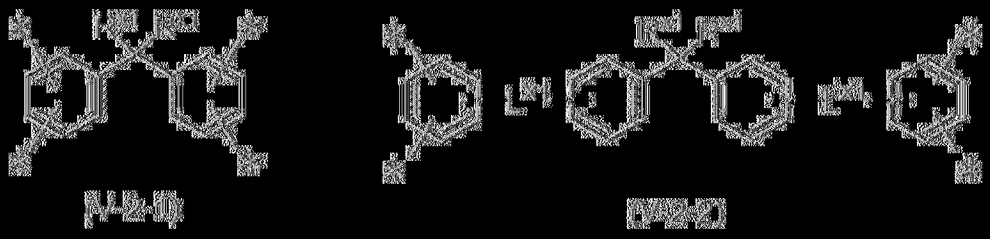
式（R-1）中，a2 表示 1 以上的整數，1 或 2 為較佳，1 為進一步較佳。

【0052】 又，式（R-1）中所含之酯鍵的數量為 1 或 0 為較佳。

【0053】 在 X^1 為包含從式（V-2）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，X^1 為下述式（V-2-1）或式（V-2-2）所表示之基為較佳，從降低樹脂中的胺值等的觀點考慮，式（V-2-2）所表示之基為

較佳。在本說明書中，與環結構的邊交叉之鍵係指取代其環結構中的氫原子中的任一個。下述式中，L^{X1}表示單鍵或O，*表示與式（1-1）中的X^1所鍵結之4個鍵結部位中的任一個。又，R^{X1}的定義及較佳的態樣如上述。又，該等結構中的氫原子可以進一步被鹵素、烴基等公知的取代基取代。又，1以上的氫原子可以被上述式（R-1）所表示之基取代。

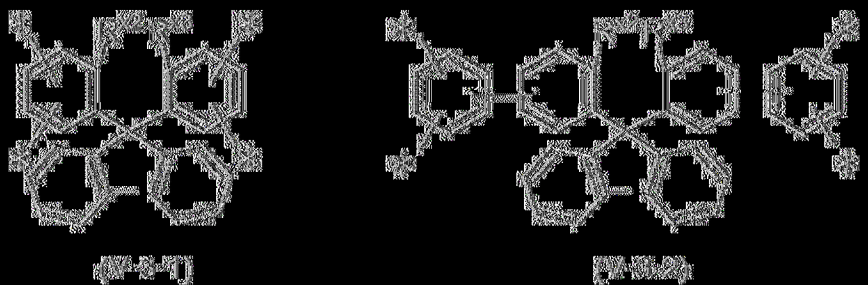
[化學式17]



[(V-2-1)] [(V-2-2)]

[0054] 在X^1為包含從式（V-3）所表示之結構去除2個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，X^1為下述式（V-3-1）或式（V-3-2）所表示之基為較佳，從降低介電常數等的觀點考慮，式（V-3-2）所表示之基為較佳。下述式中，*表示與式（1-1）中的X^1所鍵結之4個鍵結部位中的任一個。又，R^{X2}及R^{X3}的定義及較佳的態樣如上述。又，該等結構中的氫原子可以進一步被鹵素、烴基等公知的取代基取代。又，1以上的氫原子可以被上述式(R-1）所表示之基取代。

[化學式18]

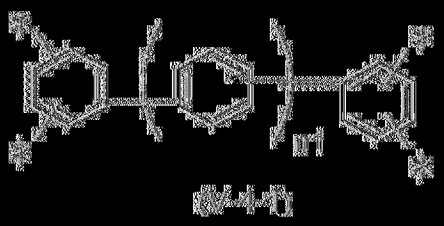


[(V-3-1)] [(V-3-2)]

[0055] 在X^1為包含從式（V-4）所表示之結構去除2個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，X^1為下述式（V-4-1）所表示之基為較佳。下

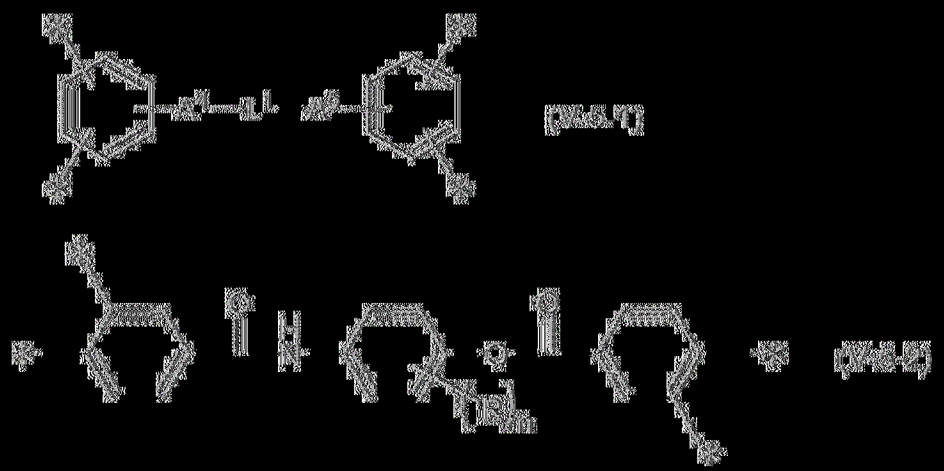
述式中，*表示與式（1-1）中的 X^1 所鍵結之 4 個環其的鍵結部位，n1 表示 0～5 的整數。又，下述結構中的氫原子可以進一步被羥基、烷氧基等公知的取代基取代。又，1 以上的氫原子可以被上述式（R-1）所表示之基取代。

[化學式 19]



[0056] 在 X^1 為包含從式（V-5）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，X^1 為下述式（V-5-1）所表示之基為較佳，式（V-5-2）所表示之基為更佳。又，下述結構中的氫原子可以進一步被羥基、烷氧基等公知的取代基取代。又，1 以上的氫原子可以被式（R-1）所表示之基取代。

[化學式 20]



式（V-5-1）中，A^4 及 A^5 分別獨立地為 C（=O）-O 或 C（=O）NH，L^1 為 2 價的連接基，*表示與式（1-1）中的環基的鍵結部位，式（V-5-1）中記載的 2 個苯環分別可以具有取代基。

式（V-5-1）中，A^4、A^5、苯環中的取代基的較佳態樣與上述式（V-5）

中的 A^4、A^5、苯環中的取代基的較佳態樣相同。

式（V-5-2）中，R 分別獨立地表示取代基，n 為 0～4 的整數，*表示與式（1-1）中的羰基的鍵結部位。

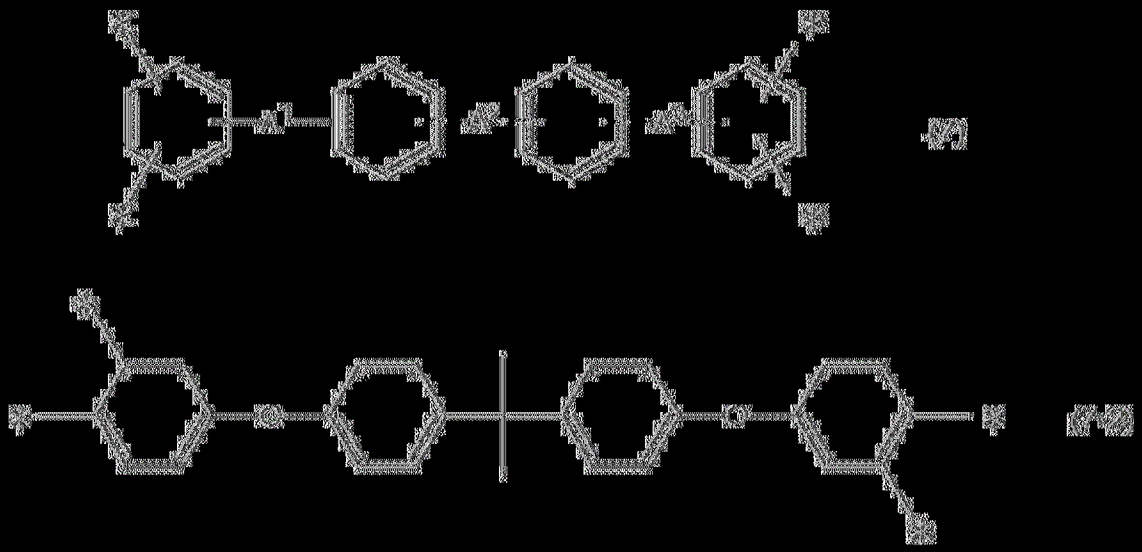
R 分別獨立地為氟原子、或氫原子可以被氟原子取代之碳數 1～10 的烷基為較佳，氫原子可以被氟原子取代之碳數 1～10 的烷基為更佳。

n 係 0～2 的整數為較佳。又，n 為 2 之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

[0057]　又，式（1-1）中，X^1 為下述式（7）所表示之基亦較佳。在上述態樣中，X^1 為下述式（7-2）所表示之基為更佳。

式（7）為從上述式（C-1）所表示之結構去除 4 個氫原子而成之基，式（7-2）為從上述式（C-2）所表示之結構去除 4 個氫原子而成之基。

[化學式 21]



式（7）中，A^1～A^3 分別獨立地為單鍵或 2 價的連接基，*表示與式（1-1）中的羰基的鍵結部位，式（7）中苯環之 4 個苯環可以分別具有取代基。

在本說明書中，與環結構的邊交叉之鍵係指取代基環結構中的氫原子

中的任一個。

式（7-2）中，*表示與式（1-1）中的羰基的鍵結部位。

【0058】 式（7）中，A^1～A^3、及苯環中的取代基的較佳的態樣與上述式（C-1）中的 Z^1～Z^3、及苯環中的取代基的較佳的態樣相同。

【0059】 此外，X^1 可以為從後述式（4）中的 R^{132} 所表示之基去除 m 個氫原子而成之基。

又，X^1 為在結構中不含醯亞胺結構為較佳。

在本發明中，醯亞胺結構為-C（=O）N（-*）C（=O）-所表示之結構。*表示與其他結構的鍵結部位。

又，X^1 為在結構中不含胺基甲酸酯鍵、脲鍵及醯胺鍵亦較佳。

在本發明中，胺基甲酸酯鍵為*-O-C（=O）-NR^N-*所表示之鍵，R^N 表示氫原子或 1 價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。R^N 為氫原子、烷基或芳基為較佳，氫原子為更佳。

在本發明中，脲鍵為*-NR^N-C（=O）-NR^N-*所表示之鍵，R^N 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。R^N 的較佳的態樣如上所述。

在本發明中，醯胺鍵為*-NR^N-C（=O）-*所表示之鍵，R^N 表示氫原子或 1 價有機基，*分別表示與碳原子的鍵結部位。R^N 的較佳的態樣如上所述。

此外，X^1 為在結構中不含酯鍵亦較佳。

在本發明中，酯鍵為、*-O-C（=O）-*所表示之鍵。

在該等中，X^1 係不含醯亞胺結構、胺基甲酸酯鍵、脲鍵及醯胺鍵為較佳，不含醯亞胺結構、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、醯胺鍵及酯鍵為更佳。

【0060】 -Y^1-

式（1-1）中，Y^1 包含環員數為 5 以上的環結構為較佳。

環員數為 5 以上的環結構的較佳態樣為如上所述。

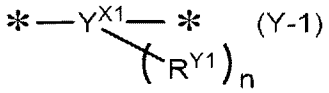
【0061】 式（1-1）中，Y^1 為具有乙烯性不飽和鍵之基。

具有乙烯性不飽和鍵之基的較佳態樣如上所述。

尤其，Y^1 中的具有乙烯性不飽和鍵之基與芳香族基直接鍵結為較佳，Y^1 包含乙烯基苯基為更佳。

【0062】 式（1-1）中的 Y^1 為下述式（Y-1）所表示之基為較佳。

[化學式 22]



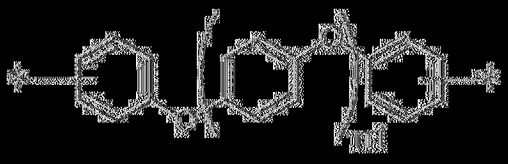
(Y-1)

【0063】 式（Y-1）中，Y^{X1} 表示 n+2 價的有機基，R^{Y1} 分別獨立地表示上述式（R-1）所表示之結構且式（R-1）中的 A^1 為具有乙烯性不飽和鍵之基之結構，n 表示 1 以上的整數。

【0064】 式（Y-1）中，Y^{X1} 為包含從上述式（V-1）～式（V-4）中任一個所表示之結構去除 2+n 個以上的氫原子而成之結構之基為較佳。

【0065】 在 Y^{X1} 為包含從式（V-1）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，Y^{X1} 為從下述式（V-1-2）所表示之基去除 n 個氫原子而成之基為較佳。下述式中，*表示式（1-1）中的 Y^1 所具有之 2 個鍵結鍵，n1 表示 1～5 的整數。下述結構中的氫原子中的 n 個被式（Y-1）中的 R^{Y1} 取代。n 的含義與式（1-1）中的 n 的含義相同。又，下述結構中的氫原子可以進一步被羥基、烴基等公知的取代基取代。

[化學式 23]



(V-2-3)

[0066] 在 Y^{X1} 為包含從式（V-2）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，Y^1 為下述式（V-2-3）或式（V-2-4）所表示之基為較佳，從降低介電常數等的觀點考慮，式（V-2-4）所表示之基為較佳。下述式中，L^{X1} 表示單鍵或 O-，*表示式（1-1）中的 Y^1 所具有之 2 個鍵結鍵。又，R^{X1} 的較佳的態樣如上述。下述結構中的氫原子中的 n 個被式（Y-1）中的 R^{Y1} 取代。n 的含義與式（Y-1）中的 n 的含義相同。又，該等結構中的氫原子可以進一步被鹵基、烷基等公知的取代基取代。

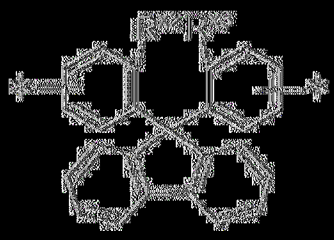
[化學式 24]



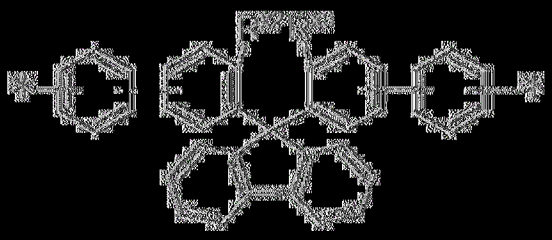
(V-3-3)　　(V-3-4)

[0067] 在 Y^1 為包含從式（V-3）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，Y^1 為下述式（V-3-3）或式（V-3-4）所表示之基為較佳，從降低介電常數等的觀點考慮，式（V-3-3）所表示之基為較佳。下述式中，*表示式（1-1）中的 Y^1 所具有之 2 個鍵結鍵。又，R^{X2} 及 R^{X3} 的較佳的態樣如上述。下述結構中的氫原子中的 n 個被式（Y-1）中的 R^{Y1} 取代。n 的含義與式（1-1）中的 n 的含義相同。又，該等結構中的氫原子可以進一步被鹵基、烷基等公知的取代基取代。

[化學式 25]



(V-4)



(V-4-2)

[0068] 在 Y^1 為包含從式（V-4）所表示之結構去除 2 個以上的氫原子而成之結構之基之情況下，Y^1 為下述式（V-4-2）所表示之基為較佳。下述式中，*表示式（1-1）中的 Y^1 所具有之 2 個鍵結鍵，n1 表示 0～5 的整數。又，n1 為 0 之態樣亦為本發明的較佳的態樣之一。下述結構中的氫原子中的 n 個被式（Y-1）中的 R^{Y1} 取代。n 的含義與式（1-1）中的 n 的含義相同。又，下述結構中的氫原子可以進一步被烷基、烷氧基等公知的取代基取代。

[化學式 26]



(Y-4-2)

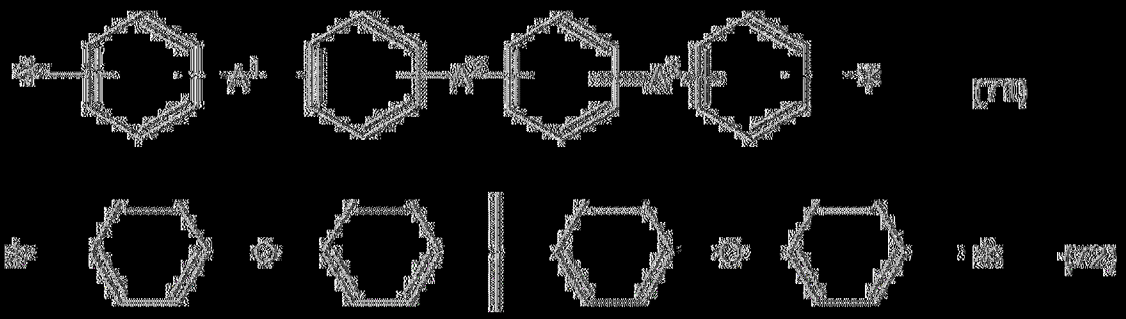
[0069] 式（Y-1）中，R^{Y1} 分別獨立地表示下述式（R-1）所表示之結構，較佳態樣亦相同。式（R-1）中，“*”表示與式（1-1）中的 X^1 的鍵結部位。”的肩膀替換為“*”表示與式（Y-1）中的 Y^{Y1} 的鍵結部位。”。

[0070] 又，R^{111} 為下述式（7-1）所表示之基亦較佳。在上述態樣中，R^{111} 為下述式（7-2）所表示之基為更佳。

式（7-1）為從上述式（C-1）所表示之結構去除 2 個氫原子而成之基，式（7-2）為從上述式（C-2）所表示之結構去除 2 個氫原子而成之基。下述結構中的氫原子中的 n 個被式（Y-1）中的 R^{Y1} 取代。n 的含義與式（Y-1）

中的 n 的含義相同。

[化學式 27]



式(71)中，A^1～A^3分別獨立地為單鍵或 2 價的連接基，*表示與式(2)中的氮原子的鍵結部位，式(71)中苯環之 4 個氫可以分別具有取代基。

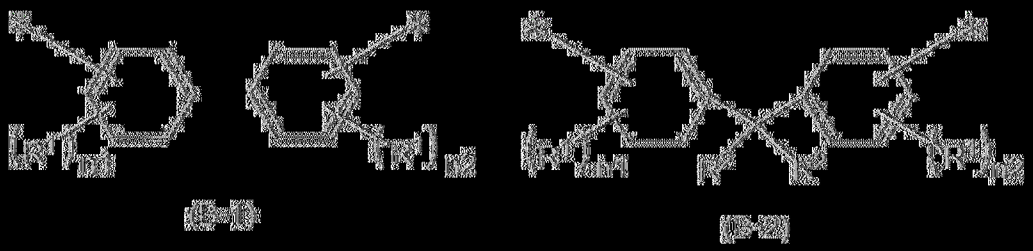
式(72)中，*表示與式(1-1)中的氮原子的鍵結部位。

[0071] 式(71)中，A^1～A^3、及苯環中的取代基的較佳的態樣與上述式(C-1)中的Z^1～Z^3、及苯環中的取代基的較佳的態樣相同。

[0072] 式(Y-1)中，n 為 1 或 2 為較佳，2 為更佳。

[0073] 又，式(1-1)中的 Y^1 包含下述式(B-1)或式(B-2)所表示之結構亦較佳，下述式(B-1)或式(B-2)所表示之結構為更佳。

[化學式 28]



式(B-1)中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

式(B-2)中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機

基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，R^2 分別獨立地表示烷基或氟烷基，*表示與其他結構的鍵結部位。

【0074】 式（B-1）中，R^1 中的具有乙烯性不飽和鍵之基的較佳態樣與上述式（1-1）中的 Y^1 中的具有乙烯性不飽和鍵之基的較佳態樣相同。

又，R^1 為上述式（R-1）所表示之基，Cy 為與作為聚合性基的具有乙烯性不飽和鍵之基直接鍵結之基為較佳。式（R-1）中，“*表示與式（1-1）中的 X^1 的鍵結部位。”的記載替換為“*表示與式(B-1)中的苯環的鍵結部位。”。

式（B-1）中，n1 及 n2 分別獨立地為 1 或 2 為較佳，均為 1 為更佳。

式（B-2）中，R^1 的較佳態樣與式（B-1）中的 R^1 的較佳態樣相同。

式（B-2）中，R^2 為碳數 1～10 的烷基或碳數 1～10 的氟烷基為較佳，碳數 1～4 的烷基或碳數 1～4 的氟烷基為較佳，甲基、乙基、三氟甲基或五氟乙基為進一步較佳，甲基或三氟甲基為尤佳。

【0075】 又，Y^1 為在結構中不含醯亞胺結構為較佳。

又，Y^1 為在結構中不含胺基甲酸酯鍵、脲鍵及醯胺鍵為較佳。

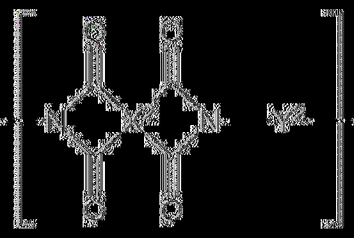
此外，Y^1 為在結構中不含酯鍵為較佳。

在該等中，Y^1 不含醯亞胺結構、胺基甲酸酯鍵、脲鍵及醯胺鍵為較佳，不含醯亞胺結構、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、醯胺鍵及酯鍵為更佳。

【0076】 在該等之中，式（1-1）中的 X^1 包含從上述式（V-1）～式（V-5）中的任一個表示之結構中去除 2 個以上的氫原子而得之結構，並且 Y^1 包含從上述式（V-1）～式（V-4）中的任一個所表示之結構中去除 2 個以上的氫原子而得之結構為較佳。

【0077】 特定樹脂進一步包含由式（1-2）表示之重複單元亦較佳。

[化學式 29]



(1-2)

式（1-2）中，X^2 為 4 價的有機基，Y^2 為不具有乙烯性不飽和鍵之 2 價的有機基，X^2 及 Y^2 中的至少一者包含從上述式（C-1）所表示之結構中去除 2 個以上的氫原子而得之基。

式（1-2）中，X^2 的較佳態樣與上述的式（1-1）中的 X^1 的較佳態樣相同。

式（1-2）中，Y^2 為上述式（71）所表示之基為更佳，上述式（72）所表示之基為更佳。

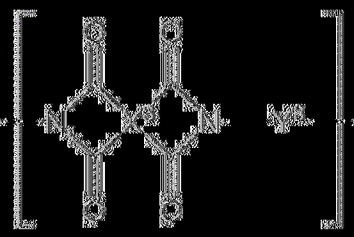
Y^2 中的式（C-1）、式（71）及式（72）的較佳態樣分別為如上所述。

[0078] 第一特定樹脂包含式（1-3）所表示之重複單元。

第一特定樹脂或第二特定樹脂作為式（1-1）所表示之重複單元而包含式（1-3）所表示之重複單元為較佳。

式（1-3）中，X^3 為 4 價的有機基，Y^3 為包含乙烯基苯基之 2 價的有機基，Y^3 包含式（B-1）或（B-2）所表示之結構。

[化學式 30]



(1-3)

式（1-3）中，X^3 為 4 價的有機基，Y^3 為包含乙烯基苯基之 2 價的有機基，Y^3 包含式（B-1）或（B-2）所表示之結構。

[0079] 式（1-3）中，X^3 的較佳態樣與上述的式（1-1）中的 X^1 的較佳態樣相同。

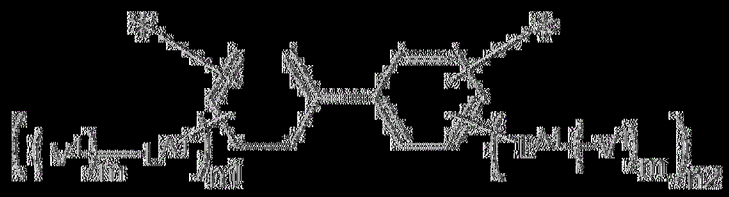
[0080] 式（1-3）中，Y^3 中的式（B-1）及式（B-2）所表示之結構與上述式（1-1）的 Y^1 中的式（B-1）及式（B-2）所表示之結構相同，較佳態樣亦相同。

式（1-3）中，Y^3 為式（B-1）或式（B-2）所表示之結構為更佳。

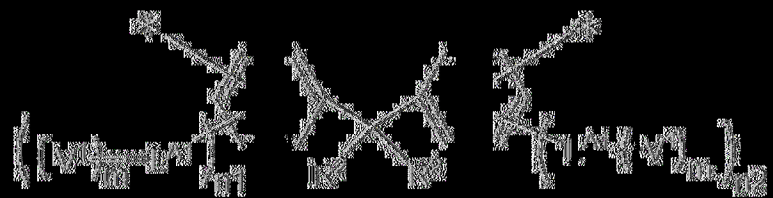
在此，Y^3 為包含式（B-1）或（B-2）所表示之結構、乙烯基苯基以及上述式（A-1）所表示之結構的全部之結構為較佳。

具體而言，Y^3 為式（B-3）或（B-4）所表示之結構為較佳。

[化學式 31]



（B-3）



（B-4）

式（B-3）中，L^{A1} 分別獨立地表示單鍵或 m+1 價的連接基，V^1 表示乙烯基苯基，m 表示 1 以上的整數，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，* 表示與其他結構的鍵結部位。

式（B-4）中，L^{A1} 分別獨立地表示單鍵或 m+1 價的連接基，V^1 表示乙烯基苯基，m 表示 1 以上的整數，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整

數，n1+n2 為 1～6 的整數，R^2 分別獨立地表示烷基或氟烷基，*表示與其他結構的鍵結部位。

[0081] 式(B-3)及式(B-4)中，L^{A1} 對應於上述式(A-1)中的 L^{A1}，V^1 中的乙烯基苯基對應於上述式（A-1）中的 Cy 被乙烯基取代之苯環時的結構。

式（B-3）中，L^{A1} 及 m 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 L^{A1} 及 m 的較佳態樣相同。

式（B-3）中，n1 及 n2 的較佳態樣與上述式（B-1）中的 n1 及 n2 的較佳態樣相同。

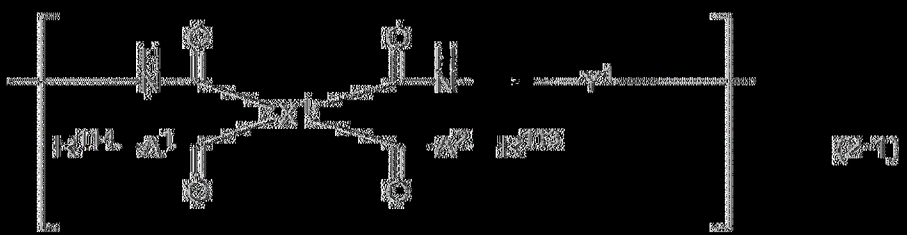
式（B-4）中，L^{A1} 及 m 的較佳態樣與上述式（A-1）中的 L^{A1} 及 m 的較佳態樣相同。

式（B-4）中，R^2、n1 及 n2 的較佳態樣與上述式（B-2）中的 R^2、n1 及 n2 的較佳態樣相同。

[0082] 第一特定樹脂及第二特定樹脂包含式（2-1）所表示之重複單元亦較佳。

第二特定樹脂可以進一步包含式（2-1）所表示之重複單元。

[化學式 32]



式（2-1）中，A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或 NR^4，X^1 表示碳數 4 以上的有機基，Y^1 表示碳數 4 以上的有機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示

氫原子或 1 價的有機基，R^z 表示氫原子或 1 價的有機基。

【0083】 式（2-1）中的 X^1 及 Y^1 的較佳態樣與上述式（1-1）中的 X^1 及 Y^1 的較佳態樣相同。

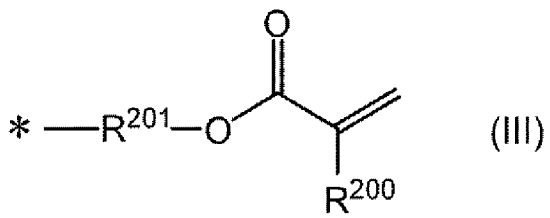
式（2-1）中的 A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NR^z-，氧原子為較佳。

R^z 表示氫原子或 1 價有機基，氫原子為較佳。

【0084】 式（2-1）中的 R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基。作為 1 價有機基，包含直鏈或支鏈的烷基、環狀烷基、芳香族基或聚伸烷氧基為較佳。又，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含聚合性基為較佳，兩者均包含聚合性基為更佳。R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者包含 2 個以上的聚合性基亦較佳。作為聚合性基，係能夠藉由熱、自由基等的作用進行交聯反應之基，自由基聚合性基為較佳。作為聚合性基的具體例，可以舉出具有乙烯性不飽和鍵之基、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、封端異氰酸酯基、胺基。作為第二特定樹脂及第三特定樹脂所具有之自由基聚合性基，具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳。

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

【0085】 [化學式 33]



(III)

【0086】 式（III）中，R^{200}表示氫原子、甲基、乙基或羥甲基，氫原子或甲基為較佳。

式（III）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

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

R^{201}的較佳例可以舉出伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十二亞甲基等的伸烷基、1,2-丁烷二基、1,3-丁烷二基、-CH_2CH（OH）CH_2-、聚伸烷氧基，伸乙基、伸丙基等伸烷基、-CH_2CH（OH）CH_2-、環己基、聚伸烷氧基為更佳，伸乙基、伸丙基等伸烷基或聚伸烷氧基為進一步較佳。

在本發明中，聚伸烷氧基係指 2 個以上的伸烷氧基直接鍵結之基。聚伸烷氧基中所含之複數個伸烷氧基中的伸烷基分別可以相同或不同。

在聚伸烷氧基包含伸烷基不同的複數種伸烷氧基之情況下，聚伸烷氧基中的伸烷氧基的排列可以為無規排列，可以為具有嵌段之排列，亦可以為具有交替等圖案之排列。

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

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

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

作為聚伸烷氧基，從溶劑溶解性及耐溶劑性的觀點考慮，聚伸乙氧基、聚伸丙氧基、聚三亞甲氧基、聚四亞甲氧基或複數個伸乙氧基與複數個伸丙氧基鍵結之基為較佳，聚伸乙氧基或聚伸丙氧基為更佳，聚伸乙氧基為進一步較佳。在上述複數個伸乙氧基與複數個伸丙氧基鍵結之基中，伸乙氧基和伸丙氧基可以無規排列，可以形成嵌段來排列，亦可以排列成交替等圖案狀。該等基中的伸乙氧基等的重複數的較佳態樣如上所述。

【0087】 式（2-1）中，在 R^{113} 為氫原子之情況或 R^{114} 為氫原子之情況下，第二特定樹脂及第三特定樹脂可以與具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物形成共軛鹼。作為這種具有乙烯性不飽和鍵之三級胺化合物的例子，可以舉出 N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯酸酯。

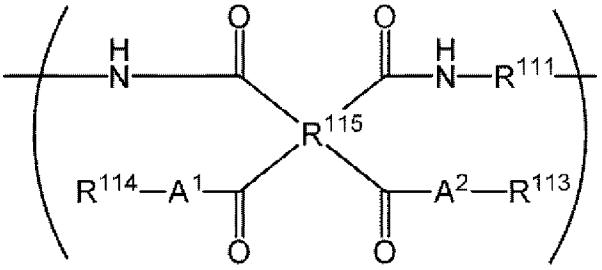
【0088】 式（2-1）中，R^{113} 及 R^{114} 中的至少一者可以為酸分解性基等極性轉換基。作為酸分解性基，只要藉由酸的作用分解而產生酚性羥基、羧基等鹼可溶性基，則並無特別限定，縮醛基、縮酮基、矽基、矽基醚基、三級烷基酯基等為較佳，從曝光靈敏度的觀點考慮，縮醛基或縮酮基為更佳。

作為酸分解性基的具體例，可以舉出三級丁氧基羰基、異丙氧基羰基、四氫哌喃基、四氫呋喃基、乙氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、三甲基矽基、三級丁氧基羰基甲基、三甲基矽基醚基等。從曝光靈敏度的觀點考慮，乙氧基乙基或四氫呋喃基為較佳。

【0089】 第一特定樹脂及第二特定樹脂可以包含式（2）所表示之重複單元。

與式（2-1）所表示之重複單元對應之重複單元設為與式（2）所表示之重複單元不對應。

【0090】 [化學式 34]



(2)

式（2）中，A^1 及 A^2 分別獨立地表示氧原子或-NR^z-，R^{111} 表示不包含具有乙烯性不飽和鍵之 2 價有機基，R^{115} 表示 4 價有機基，R^{113} 及 R^{114} 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基，R^z 表示氫原子或 1 價有機基。

【0091】 式（2）中，R^{115} 的較佳態樣與上述式（1-1）中的 X^1 的較佳態樣相同。

式（2）中，R^{111} 的較佳態樣除了不包含具有乙烯性不飽和鍵之基以外，與上述式（1-1）中的 X^1 的較佳態樣相同。具體而言，關於上述式（V-1）～式（V-4）及式（71）之任一個所表示之結構，與具有乙烯性不飽和鍵之基的鍵結部位被氫原子取代的結構為較佳。該等式的較佳態樣如上所述。

式（2）中，A^1、A^2、R^{113} 及 R^{114} 的較佳的態樣與上述式（2-1）中的 A^1、A^2、R^{113} 及 R^{114} 的較佳的態樣相同。

【0092】 在第一特定樹脂或第二特定樹脂為聚醯亞胺之情況下，式（1-1）所表示之重複單元的含量相對於第二特定樹脂或第三特定樹脂的總質量為 30 質量%以上為較佳，40 質量%以上為較佳，50 質量%以上為進一步較佳，80 質量%以上尤佳。上述含量的上限並無特別限定，亦可以為 100 質量%。

又，第二特定樹脂或第三特定樹脂可以含有 2 種以上結構不同之式（1-1）所表示之重複單元。在該情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0093】 式（1-3）所表示之重複單元的含量相對於第三特定樹脂的總質量為 10 質量%以上為較佳，20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並無特別限定，亦可以為 100 質量%。

又，第三特定樹脂可以含有 2 種以上結構不同之式（1-3）所表示之重複單元。在該情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0094】 特定樹脂為聚醯亞胺之情況下，式（1-2）所表示之重複單元的含量相對於特定樹脂的總質量為 0～90 質量為較佳，10～80 質量%為更佳，20～70 質量%為進一步較佳，30～60 質量%以上為尤佳。

又，特定樹脂可以含有 2 種以上結構不同之式（1-2）所表示之重複單元。在該情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0095】 式（1-3）所表示之重複單元的含量相對於第三特定樹脂的總質量為 10 質量%以上為較佳，20 質量%以上為較佳，30 質量%以上為進一步較佳。上述含量的上限並無特別限定，亦可以為 100 質量%。

又，第三特定樹脂可以含有 2 種以上結構不同之式（1-3）所表示之重複單元。在該情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0096】 第一特定樹脂或第二特定樹脂為聚醯亞胺之情況下，式（1-1）所表示之重複單元和式（1-2）所表示之重複單元的合計含量相對於第二特定樹脂或第三特定樹脂的總質量為 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為進一步較佳，80 質量%以上為尤佳，90 質量%以上為再進一步較佳，99 質量%以上為最佳。上述含量的上限並無特別限定，亦可以為 100 質量%。

【0097】 式（1-3）所表示之重複單元和式（1-2）所表示之重複單元

的合計含量相對於第三特定樹脂的總質量為 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為進一步較佳，80 質量%以上為尤佳，90 質量%以上為再進一步較佳，99 質量%以上為最佳。上述含量的上限並無特別限定，亦可以為 100 質量%。

【0098】 在第一特定樹脂或第二特定樹脂為聚醯亞胺前驅物之情況下，式（2-1）所表示之重複單元的含量相對於第一特定樹脂或第二特定樹脂的總質量為 30 質量%以上為較佳，50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為進一步較佳，80 質量%以上尤佳。上述含量的上限並無特別限定，亦可以為 100 質量%。

又，第一特定樹脂或第二特定樹脂可以含有 2 種以上結構不同之式（2-1）所表示之重複單元。在該情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0099】 在第一特定樹脂或第二特定樹脂為聚醯亞胺前驅物之情況下，式（2-1）所表示之重複單元與式（2）所表示之重複單元的合計含量相對於第一特定樹脂或第二特定樹脂的總質量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為較佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上尤佳。上述含量的上限並無特別限定，亦可以為 100 質量%。

又，在第一特定樹脂或第二特定樹脂含有式（2）所表示之重複單元之情況下，可以包含 2 種以上結構不同之式（2）所表示之重複單元。在該情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0100】 特定樹脂（尤其，作為聚醯亞胺的特定樹脂）中的氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值為 9.7mmol/g 以下為較佳。

上述氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值的下限為 7.0mmol/g 以上為

較佳，7.5mmol/g 以上為更佳。

上述氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值的上限為 9.2mmol/g 以下為較佳，8.8mmol/g 以下為更佳。

認為藉由氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值為 9.7mmol/g 以下，從而樹脂的極性及分子的自由運動性降低、由樹脂本身及樹脂組成物構成的膜在環戊酮中的溶解速度降低，因此抑制圖像部的膨潤而抑制了開口缺陷的發生。

【0101】 作為聚醯亞胺的特定樹脂的重量平均分子量（Mw）為 3,000～100,000 為較佳，5,000～50,000 為更佳，8,000～40,000 為進一步較佳，8,000 以上且未達 30,000 為再進一步較佳，8000～26,000 為尤佳，10,000～25,000 為最佳。

藉由將重量平均分子量設為 3,000 以上，能夠提高硬化物的耐折彎性。為了獲得機械特性（例如，斷裂伸長率）優異的有機膜，重量平均分子量為 8,000 以上為尤佳。

又，藉由將重量平均分子量設為 3,000 以上，從而抑制樹脂從基材剝離，能夠提高硬化物的可靠性（進一步加熱硬化物時與基材的密接性）。為了獲得可靠性優異之硬化物，重量平均分子量為 8,000 以上為尤佳。

此外，藉由將重量平均分子量設為 100,000 以下，能夠提高形成硬化物的圖案時的圖案的解析度。為了獲得解析度優異之硬化物，重量平均分子量未達 30,000 為尤佳。

作為聚醯亞胺的特定樹脂的數量平均分子量（Mn）為 1,000～40,000 為較佳，2,000～30,000 為更佳，5,000～20,000 為進一步較佳。

作為聚醯亞胺的特定樹脂的分子量的分散度為 1.5 以上為較佳，1.8 以上為更佳，2.0 以上為進一步較佳。聚醯亞胺的分子量的分散度的上限值並無特別規定，例如為 7.0 以下為較佳，6.5 以下為更佳，6.0 以下為進一步較佳。

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

【0102】 第一特定樹脂為聚醯亞胺前驅物之情況下，或者第二特定樹脂為聚醯亞胺前驅物之情況下的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳，6,000～50,000 為更佳，7,000～40,000 為進一步較佳，8,000 以上且未達 30,000 為再進一步較佳，8000～26,000 為尤佳，10,000～25,000 為最佳。

第一特定樹脂為聚醯亞胺前驅物之情況下，或者第二特定樹脂為聚醯亞胺前驅物之情況下的數量平均分子量（Mn）為 2,000～40,000 為較佳，3,000～30,000 為更佳，4,000～20,000 為進一步較佳。

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

在本說明書中，分子量的分散度為藉由重量平均分子量/數量平均分子量算出之值。

在樹脂組成物包含複數種聚醯亞胺前驅物作為第一特定樹脂或第二特定樹脂之情況下，至少 1 種聚醯亞胺前驅物的重量平均分子量、數量平均分子量及分散度在上述範圍內為較佳。又，將上述複數種聚醯亞胺前驅物作為 1 個樹脂而算出之重量平均分子量、數量平均分子量及分散度分別在上述範圍內亦較佳。

【0103】 從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等觀點考慮，作為聚醯亞胺的特定樹脂的醯亞胺化率（亦稱為“閉環率”）為 70%以上為較佳，80%以上為更佳，90%以上為進一步較佳。上述醯亞胺化率的上限並無特別限定，只要為 100%以下即可。

又，在作為聚醯亞胺的特定樹脂中的醯亞胺結構的含量為 3mmol/g 以下為較佳，2.5mmol/g 以下為進一步較佳。上述含量的下限並不受特別限定，但例如能夠設為 0.5mmol/g 以上。

在第一特定樹脂或第二特定樹脂為聚醯亞胺前驅物之情況下，從所獲得之有機膜的膜強度、絕緣性等的觀點考慮，聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化率（亦稱為“閉環率”）未達 70%為較佳，50%以下為更佳，20%以下為進一步較佳，10%以下尤佳。上述醯亞胺化率的下限並不受特別限定，只要為 0%以上即可。

例如可藉由下述方法測定上述醯亞胺化率。

測定特定樹脂的紅外吸收光譜，並求出作為來自於醯亞胺結構的吸收峰之 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P1。接著，在 350℃對該特定樹脂進行 1 小時的熱處理之後，再次測定紅外吸收光譜，並求出 1377cm^{-1} 附近的峰強度 P2。能夠使用所獲得之峰強度 P1、P2，並依據下述式來求出特定樹脂的醯亞胺

化率。

醯亞胺化率（%）=（峰強度 P1/峰強度 P2）×100

【0104】 特定樹脂的乙烯性不飽和鍵值（每 1g 特定樹脂的乙烯性不飽和鍵的莫耳量）為 0.5mmol/g 以上且 2.0mmol/g 以下為較佳。

上述乙烯性不飽和鍵值的下限並無特別限定，0.6mmol/g 以上為較佳，0.7mmol/g 以上為更佳。

上述乙烯性不飽和鍵值的上限並無特別限定，1.9mmol/g 以下為較佳，1.8mmol/g 以下為更佳。

【0105】 〔特定樹脂的製造方法〕

例如，特定樹脂能夠利用如下方法獲得：在低溫中使四羧酸二酐與二胺反應之方法；在低溫中使四羧酸二酐與二胺反應來獲得聚醯胺酸，並使用縮合劑或烷基化劑進行酯化之方法；藉由四羧酸二酐與醇獲得二酯之後使其在二胺及縮合劑的存在下進行反應之方法；及藉由四羧酸二酐與醇獲得二酯之後用鹵化劑酸鹵化剩餘的二羧酸並使其與二胺進行反應之方法等。上述製造方法中，藉由四羧酸二酐及醇獲得二酯之後使用鹵化劑酸鹵化剩餘的二羧酸並且與二胺進行反應之方法為更佳。

作為上述縮合劑，例如可以舉出二環己碳二亞胺、二異丙基碳二亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二琥珀醯亞胺碳酸酯、三氟乙酸酐等。

作為上述烷基化劑，可以舉出 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二乙基縮醛、N,N-二烷基甲醯胺二烷基縮醛、原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯等。

作為上述鹵化劑，可以舉出亞硫醯氯、草醯氯、磷醯氯等。

又，在作為特定樹脂而欲要獲得聚醯亞胺之情況下，能夠利用如下方法進行合成：使用已知的醯亞胺化反應法將藉由上述方法獲得之樹脂完全醯亞胺化之方法；或在中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法；進而藉由將完全醯亞胺化之聚合物與該聚醯亞胺前驅物進行混合，導入一部分醯亞胺結構之方法。又，亦能夠適用其他公知的聚醯亞胺的合成方法。

特定樹脂的製造方法中，進行反應時，使用有機溶劑為較佳。有機溶劑可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。

作為有機溶劑，能夠依據原料適當確定，可以例示吡啶、二乙二醇二甲醚（二甘醇二甲醚）、N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、丙酸乙酯、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、四氫呋喃、γ-丁內酯等。

在特定樹脂的製造方法中，進行反應時添加鹼性化合物為較佳。鹼性化合物可以為 1 種，亦可以為 2 種以上。

鹼性化合物能夠依據原料適當確定，可以例示三乙胺、二異丙基乙胺、吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳-7-烯、N,N-二甲基-4-胺基吡啶等。

【0106】　-封端劑-

在特定樹脂的製造方法中，為了進一步提高保存穩定性，封端殘存於特定樹脂的樹脂末端之羧酸酐、酸酐衍生物或者胺基為較佳。在對殘存於樹脂末端之羧酸酐及酸酐衍生物進行封端時，作為封端劑，可以舉出單醇、酚、硫醇、苯硫酚、單胺等，從反應性、膜的穩定性而言，使用單醇、酚類、單胺為更佳。作為單醇的較佳化合物，可以舉出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二醇、苯甲醇、2-苯基乙醇、2-甲氧基乙醇、2-氯甲醇、糠醇

等一級醇、異丙醇、2-丁醇、環己醇、環戊醇、1-甲氧基-2-丙醇等二級醇、三級丁醇、金剛烷醇等三級醇。作為酚類的較佳化合物，可以舉出苯酚、甲氧基苯酚、甲基苯酚、萘-1-醇、萘-2-醇、羥基苯乙烯等酚類等。又，作為單胺的較佳化合物，可以舉出苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、5-胺基-8-羥喹啉、1-羥基-7-胺萘、1-羥基-6-胺萘、1-羥基-5-胺萘、1-羥基-4-胺萘、2-羥基-7-胺萘、2-羥基-6-胺萘、2-羥基-5-胺萘、1-羧基-7-胺萘、1-羧基-6-胺萘、1-羧基-5-胺萘、2-羧基-7-胺萘、2-羧基-6-胺萘、2-羧基-5-胺萘、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、2-胺基苯磺酸、3-胺基苯磺酸、4-胺基苯磺酸、3-胺基-4,6-二羥基嘧啶、2-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、2-胺基苯硫酚、3-胺基苯硫酚、4-胺基苯硫酚等。該等可以使用 2 種以上，亦可以藉由使複數種封端劑反應而導入複數種不同的末端基。

又，在對樹脂末端的胺基進行封端時，能夠用具有可與胺基反應之官能基之化合物進行封端。對胺基較佳之封端劑為羧酸酐、羧酸氯化物、羧酸溴化物、磺酸氯化物、磺酸酐、磺酸羧酸酐等為較佳，羧酸酐、羧酸氯化物為更佳。作為羧酸酐的較佳化合物，可以舉出乙酸酐、丙酸酐、草酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、5-降莰烯-2,3-二羧酸酐等。又，作為羧酸氯化物的較佳化合物，可以舉出乙醯氯、丙烯醯氯、丙醯氯、甲基丙烯醯氯、新戊醯氯、環己烷甲醯氯、2-乙基己醯氯、桂皮醯氯、1-金剛烷甲醯氯、七氟丁醯氯、硬脂醯氯、苯甲醯氯等。

【0107】　-固體析出-

在特定樹脂的製造方法中，可以包括固體析出步驟。具體而言，依據需

要濾取反應液中共存之脫水縮合劑的吸水副產物之後，在水、脂肪族低級醇或其混合液等不良溶劑中投入所獲得之聚合物成分並析出聚合物成分，藉此使其以固體析出並進行乾燥而能夠獲得特定樹脂等。為了提高純化度，可以對特定樹脂反覆進行再溶解、再沉澱析出、乾燥等操作。此外，亦可以包括使用離子交換樹脂去除離子性雜質之步驟。

【0108】 〔具體例〕

作為特定樹脂的具體例，可以舉出後述之實施例中的聚醯亞胺（P-1）～（P-3）、（P-5）～（P-17）、聚醯亞胺前驅物（P-4）等，但本發明並不限定於此。

【0109】 〔含量〕

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

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

【0110】 本發明的樹脂組成物包含至少 2 種樹脂亦較佳。

具體而言，本發明的樹脂組成物可以以合計包含 2 種以上特定樹脂及後述之其他樹脂，可以包含 2 種以上特定樹脂，包含 2 種以上特定樹脂為較佳。

在本發明的樹脂組成物包含 2 種以上特定樹脂之情況下，例如為紫醯亞胺前驅物且包含來自於二酐之結構不同之 2 種以上的紫醯亞胺前驅物為較佳。

[0111] ＜其他樹脂＞

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

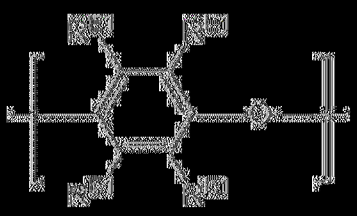
作為其他樹脂，可以舉出與特定樹脂不同之其他紫醯亞胺前驅物、與特定樹脂不同之其他紫醯亞胺、紫苯并㗁唑前驅物、紫苯并㗁唑、紫醯胺醯亞胺前驅物、紫醯胺醯亞胺、芳香族紫醚、酚醛樹脂、紫醯胺、環氧樹脂、紫矽氧烷、包含矽氧烷結構之樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂、(甲基)丙烯酸醯胺樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丁醛樹脂、苯乙烯樹脂、紫醚樹脂、紫酯樹脂等。

作為其他紫醯亞胺前驅物、其他紫醯亞胺、紫苯并㗁唑前驅物、紫苯并㗁唑、紫醯胺醯亞胺前驅物、紫醯胺醯亞胺，可以舉出國際公開第 2022/145355 號的 0017～0138 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

[0112] 作為芳香族紫醚，並無特別限定，但紫苯醚為較佳。

紫苯醚包含下述式（PE）所表示之重複單元為較佳。

[化學式 35]



式（PE）中，R^{E1} 表示氫原子或取代基。作為取代基，可以舉出鹵素原

子、可以具有取代基之烷基、可以具有取代基之烷氧基、可以具有取代基之胺基、硝基、羧基等。

【0113】 又，聚苯醚為具有聚合性基之化合物亦較佳。

作為上述聚合性基，環氧基、氧雜環丁基、噁唑基（Oxazolyl group）、羥甲基、烷氧基甲基、醯氧基甲基、封端異氰酸酯基或具有乙烯性不飽和鍵之基為較佳，具有乙烯性不飽和鍵之基為更佳。

作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以舉出乙烯基、烯丙基、異烯丙基、2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基(例如，乙烯基苯基等)、（甲基）丙烯醯胺基、（甲基）丙烯醯氧基等，乙烯基苯基、（甲基）丙烯醯胺基或（甲基）丙烯醯氧基為較佳，乙烯基苯基或（甲基）丙烯醯氧基為更佳，（甲基）丙烯醯氧基為進一步較佳。

聚苯醚為具有聚合性基之化合物之情況下，其聚合性基的位置並無特別限定，例如，在主鏈末端導入有聚合性基之結構為較佳。

【0114】 聚苯醚可以包含其他重複單元。其中，相對於聚苯醚的總質量，上述其他重複單元的含量為 30 質量%以下為較佳，20 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳。

【0115】 聚苯醚的數量平均分子量並無特別限定，500～50,000 為較佳。

上述數量平均分子量的下限為 800 以上為較佳，1000 以上為更佳，1500 以上為進一步較佳。

上述數量平均分子量的上限為 30,000 以下為較佳，20,000 以下為更佳，10,000 以下為進一步較佳。

【0116】 作為聚苯醚（PPE）的具體例，例如，可以舉出聚（2,6-二甲基-1,4-亞苯基醚）、聚（2-甲基-6-乙基-1,4-亞苯基醚）、聚（2-甲基-6-苯基-1,4-亞苯基醚）、聚（2,6-二氯-1,4-亞苯基醚）、2,6-二甲基苯酚與其他酚類（例如，2,3,6-三甲基苯酚、2-甲基-6-丁基苯酚等）的共聚物、使 2,6-二甲基苯酚與聯苯酚類或雙酚類偶合而得之聚苯醚共聚物、將聚（2,6-二甲基-1,4-亞苯基醚）等在甲苯溶劑中且在有機過氧化物的存在下加熱而使其與如雙酚類或三酚類等酚化合物進行再分配反應而獲得之具有直鏈結構或者支鏈結構之聚苯醚等，但並不限定於此。

【0117】 本發明的樹脂組成物包含其他樹脂之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 0.01 質量%以上為較佳，0.05 質量%以上為更佳，1 質量%以上為進一步較佳，2 質量%以上為再進一步較佳，5 質量%以上為更進一步較佳，10 質量%以上為再更進一步較佳。

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

作為本發明的樹脂組成物的較佳的一態樣，亦能夠設定為其他樹脂的含量低的態樣。在上述態樣中，相對於樹脂組成物的總固體成分，其他樹脂的含量為 20 質量%以下為較佳，15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為進一步較佳，5 質量%以下為再進一步較佳，1 質量%以下為更進一步較佳。上述含量的下限並無特別限定，0 質量%以上即可。

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

【0118】 ＜聚合性化合物＞

本發明的樹脂組成物包含聚合性化合物。

又，本發明的樹脂組成物作為上述聚合起始劑而包含後述光自由基聚合起始劑，作為上述聚合性化合物而包含自由基聚合性化合物為較佳。

【0119】 作為聚合性化合物，可以舉出自由基聚合性化合物（自由基交聯劑）或其他交聯劑。

【0120】 〔自由基交聯劑〕

本發明的樹脂組成物包含自由基交聯劑為較佳。

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

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

【0121】 自由基交聯劑為具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，但具有 2 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為更佳。自由基交聯劑可以具有 3 個以上的乙烯性不飽和鍵。

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

尤其，自由基交聯劑包含 2 個以上的（甲基）丙烯醯基為較佳，包含 2～15 個（甲基）丙烯醯基為更佳，包含 2～10 個（甲基）丙烯醯基為進一

步較佳，包含 2～6 個（甲基）丙烯醯基為尤佳。在上述態樣中，自由基交聯劑可以具有（甲基）丙烯醯基以外的聚合性基，不具有亦較佳。

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

【0122】 自由基交聯劑的分子量為 2,000 以下為較佳，1,500 以下為更佳，900 以下為進一步較佳。自由基交聯劑的分子量的下限為 100 以上為較佳。

【0123】 作為自由基交聯劑的具體例，可以舉出不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等）或其酯類、醯胺類，較佳為不飽和羧酸與多元醇化合物的酯類及不飽和羧酸與多元胺化合物的醯胺類。又，亦可較佳地使用具有羥基、胺基、氫硫基等親核性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物、與單官能或多官能羧酸的脫水縮合反應物等。又，具有異氰酸酯基或環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的加成反應物，進而具有鹵素基或甲苯磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦較佳。又，作為另一例子，亦能夠替代上述不飽和羧酸而使用被不飽和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙基醚等取代之化合物群組。作為具體例，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0113～0122 段的記載，該等內容被編入本說明書中。

【0124】 自由基交聯劑為在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物

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

【0125】 作為上述以外的較佳的自由基交聯劑，可以舉出國際公開第 2021/112189 號公報的 0204～0208 段中記載之自由基聚合性化合物等。該內容被編入本說明書中。

【0126】 作為自由基交聯劑，乙氧基化三丙烯酸甘油酯（作為市售品為 A-GLY-3E、A-GLY-9E、A-GLY-20E，以上為 Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.製造）、三羥基甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.製造）、二新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-330（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造））、二新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-320（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、A-TMMT（Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.製造））、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-310（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造））、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD DPHA（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、A-DPH（Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.製造））及該等（甲基）丙烯醯基經由乙二醇殘基或丙二醇殘基鍵結之結構為較佳。亦能夠使用該等的寡聚物類型。

【0127】 作為自由基交聯劑的市售品，例如可以舉出具有 4 個伸乙氧基鏈之 4 官能丙烯酸酯 SR-494、具有 4 個伸乙氧基鏈之 2 官能甲基丙烯酸酯 SR-209、231、239（以上為 Sartomer Company,Inc 製造）、具有 6 個伸戊氧基鏈之 6 官能丙烯酸酯 DPCA-60、具有 3 個異伸丁氧基鏈之 3 官能丙烯

酸酯 TPA-330（以上為 Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、胺基甲酸酯寡聚物 UAS-10、UAB-140（以上為 NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.製造）、NK ESTER M-40G、NK ESTER 4G、NK ESTER M-9300、NK ESTER A-9300、NK ESTER A-BPE-4、NK ESTER A-BPE-10、NK ESTER A-BPE-20、NK ESTER A-BPE-30、UA-7200（以上為 SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.製造）、DPHA-40H（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（以上為 Kyoeisha chemical Co.,Ltd.製造）、BLEMMER PME400（NOF CORPORATION.製造）等。

【0128】 作為自由基交聯劑，日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 號公報中記載之胺基甲酸酯丙烯酸酯類、日本特公昭 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 號公報中記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物類亦較佳。作為自由基交聯劑，亦能夠使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 01-105238 號公報中記載之在分子內具有胺基結構、硫醚結構之化合物。

【0129】 自由基交聯劑可以為具有羧基、磷酸基等酸基之自由基交聯劑。具有酸基之自由基交聯劑為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應羥基反應而使其具有酸基之自由基交聯劑為更佳。尤佳為如下化合物：使非芳香族羧酸酐與脂肪族多羥基化合物的未反應羥基反應而使其具有酸基之自由基交聯劑中，脂肪族多羥基化合物為新戊四醇或二新戊四醇。作為市售品，例如，可以舉

出 TOAGOSEI CO.,LTD.製多元酸改質丙烯酸寡聚物 M-510、M-520 等。

【0130】 具有酸基之自由基交聯劑的酸值為 0.1～300mgKOH/g 為較佳，1～100mgKOH/g 為更佳。自由基交聯劑的酸值只要在上述範圍內，則製造上的操作性優異且顯影性優異。又，聚合性良好。上述酸值按照 JIS K 0070:1992 的記載進行測定。

【0131】 從圖案的解析度和膜的伸縮性的觀點考慮，樹脂組成物使用 2 官能甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯為較佳。

作為具體的化合物，能夠使用三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、PEG（聚乙二醇）200 二丙烯酸酯、PEG200 二甲基丙烯酸酯、PEG600 二丙烯酸酯、PEG600 二甲基丙烯酸酯、聚四乙二醇二丙烯酸酯、聚四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,7-庚烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,8-辛烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,9-壬烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,11-十一烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二（甲基）丙烯酸酯、二羥基甲基-三環癸烷二丙烯酸酯、二羥基甲基-三環癸烷二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO（環氧乙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 EO 加成物二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO（環氧丙烷）加成物二丙烯酸酯、雙酚 A 的 PO 加成物二甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯、異氰脲酸 EO 改質二丙烯酸酯、異氰脲酸 EO 改質二甲基丙烯酸酯、其他具有胺基甲酸酯鍵之 2 官能丙烯酸酯、具有胺基甲酸酯鍵之 2

官能甲基丙烯酸酯。該等依據需要可以混合使用 2 種以上。

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

從抑制圖案（硬化物）的翹曲的觀點考慮，本發明的樹脂組成物能夠將單官能自由基交聯劑較佳地用作自由基交聯劑。作為單官能自由基交聯劑，可較佳地使用（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸 2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸丁氧基乙酯、（甲基）丙烯酸卡必醇酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯、N-羥基甲基（甲基）丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸環氧丙酯、EO 改質三溴苯丙烯酸酯、單（甲基）丙烯酸聚乙二醇酯、單（甲基）丙烯酸聚丙二醇酯等（甲基）丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等 N-乙烯基化合物類、烯丙基環氧丙醚等。作為單官能自由基交聯劑，為了抑制曝光前的揮發，在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。

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

【0132】 含有自由基交聯劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，自由基交聯劑的含量超過 0 質量%且 60 質量%以下為較佳。下限為 5 質量%以上為更佳。上限為 50 質量%以下為更佳，30 質量%以下為進一步較佳。

又，本發明的樹脂組成物含有自由基交聯劑，上述自由基聚合性化合物的含量相對於特定樹脂 100 質量份為 8 質量份以上且 30 質量份以下為較佳。

【0133】 自由基交聯劑可以單獨使用 1 種，亦可以混合使用 2 種以上。併用 2 種以上之情況下，其合計量在上述範圍內為較佳。

【0134】 〔其他交聯劑〕

本發明的樹脂組成物包含與上述之自由基交聯劑不同的其他交聯劑亦較佳。

其他交聯劑係指除上述之自由基交聯劑以外的交聯劑，在分子內具有複數個藉由上述光酸產生劑或光鹼產生劑的感光而促進與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之反應之基之化合物為較佳，在分子內具有複數個藉由酸或鹼的作用促進與組成物中的其他化合物或其反應生成物之間形成共價鍵之反應之基之化合物為更佳。

上述酸或鹼為在曝光步驟中從光酸產生劑或光鹼產生劑產生之酸或鹼為較佳。

作為其他交聯劑，可以舉出國際公開第 2022/145355 號的 0179～0207 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0135】 〔聚合起始劑〕

本發明的樹脂組成物包含聚合起始劑。聚合起始劑可以為熱聚合起始劑亦可以為光聚合起始劑，但包含光聚合起始劑為尤佳。

光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。作為光自由基聚合起始劑，並無特別限制，能夠從公知的光自由基聚合起始劑中適當選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之光自由基聚合起始劑為較佳。又，亦可以為與被光激發之增感劑作用並生成活性自由基之活性劑。

【0136】 光自由基聚合起始劑至少含有 1 種在波長約 240～800nm

（較佳為 330～500nm）的範圍內至少具有約 50L·mol^{-1}·cm^{-1} 莫耳吸光係數之化合物為較佳。化合物的莫耳吸光係數能夠利用公知的方法測定。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian 公司製 Cary-5 spectrophotometer），使用乙酸乙酯溶劑，在 0.01g/L 的濃度下進行測定為較佳。

【0137】 作為光自由基聚合起始劑，能夠任意使用公知的化合物。例如，可以舉出鹵化烴衍生物（例如具有三哄骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物、具有三鹵甲基之化合物等）、醯基膦氧化物等醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟衍生物等肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、酮肟醚、胺基苯乙酮等 α-胺基酮化合物、羥基苯乙酮等 α-羥基酮化合物、偶氮系化合物、疊氮化合物、茂金屬化合物、有機硼化合物、鐵芳烴錯合物等。關於該等的詳細內容，能夠參閱日本特開 2016-027357 號公報的 0165～0182 段、國際公開第 2015/199219 號的 0138～0151 段的記載，該內容被編入本說明書中。又，可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3,2019 中記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中記載之過氧化物系起始劑，該等內容被編入本說明書中。

【0138】 作為酮化合物，例如，可以例示日本特開 2015-087611 號公報的 0087 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。在市售品中，亦可較佳地使用 KAYACURE DETX-S（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）。

【0139】 在本發明的一實施態樣中，作為光自由基聚合起始劑，能夠較佳地使用羥基苯乙酮化合物、胺基苯乙酮化合物及醯基膦化合物。更具體而言，例如，能夠使用日本特開平 10-291969 號公報中記載之胺基苯乙酮系起始劑、日本專利第 4225898 號中記載之醯基氧化膦系起始劑，該內容被編入本說明書中。

【0140】 作為 α-羥基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 184（IRGACURE 為註冊商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（以上為 BASF 公司製造）。

【0141】 作為 α-胺基酮系起始劑，能夠使用 Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、IRGACURE 907、IRGACURE 369 及 IRGACURE 379（以上為 BASF 公司製造）。

【0142】 作為胺基苯乙酮系起始劑、醯基氧化膦系起始劑、茂金屬化合物，例如，亦能夠較佳地使用國際公開第 2021/112189 號的 0161～0163 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。

【0143】 作為光自由基聚合起始劑，包含肟化合物為較佳。藉由使用肟化合物，能夠更有效地提高曝光裕度。肟化合物的曝光裕度（曝光裕度）較廣且亦起到作為光硬化促進劑的作用，因此尤佳。

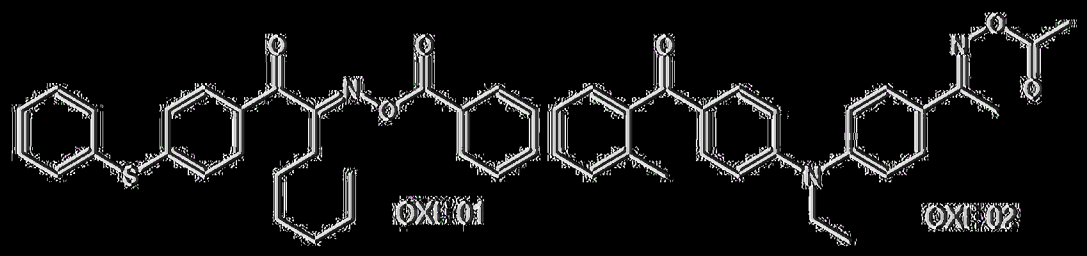
其中，樹脂組成物作為光自由基聚合起始劑而包含具有酮肟基之化合物為較佳。

【0144】 作為肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2001-233842 號

公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，第 1653-1660 頁）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年，第 156-162 頁）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年，第 202-232 頁）中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合物、日本特開 2017-198865 號公報中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0038 段中記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中記載之化合物等，該內容被編入本說明書中。

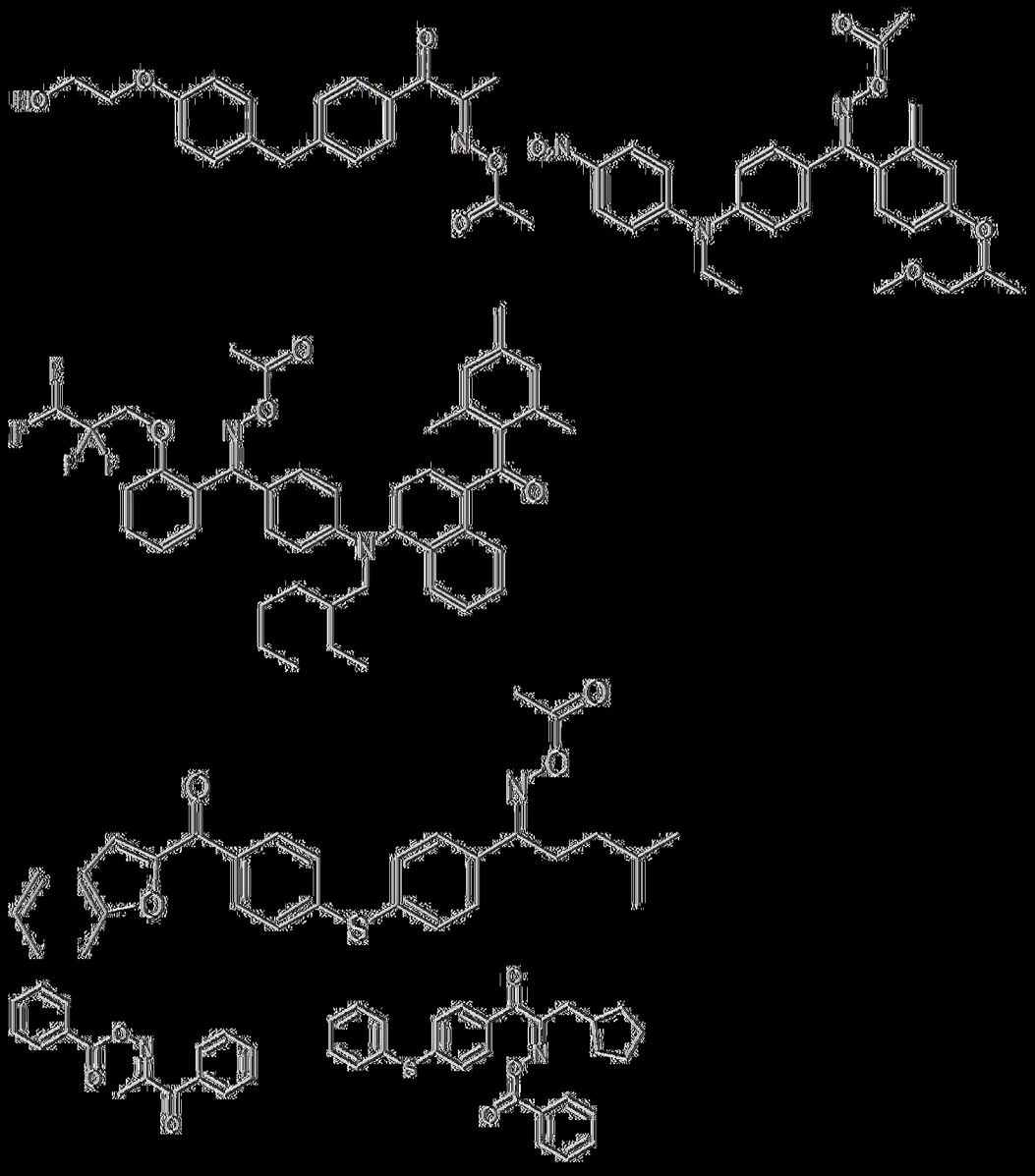
【0145】 作為較佳之肟化合物，例如，可以舉出下述結構的化合物、3-（苯甲醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、3-（乙醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、3-（丙醯氧基（亞胺基））丁-2-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））戊-3-酮、2-（乙醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮、2-（苯甲醯氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮、3-（（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基）丁-2-酮以及 2-（乙氧基羰氧基（亞胺基））-1-苯基丙-1-酮等。在樹脂組成物中，尤其較佳為使用肟化合物作為光自由基聚合起始劑。作為光自由基聚合起始劑的肟化合物在分子內具有連接基＞C=N-O-C（=O）-。

【0146】 [化學式 36]

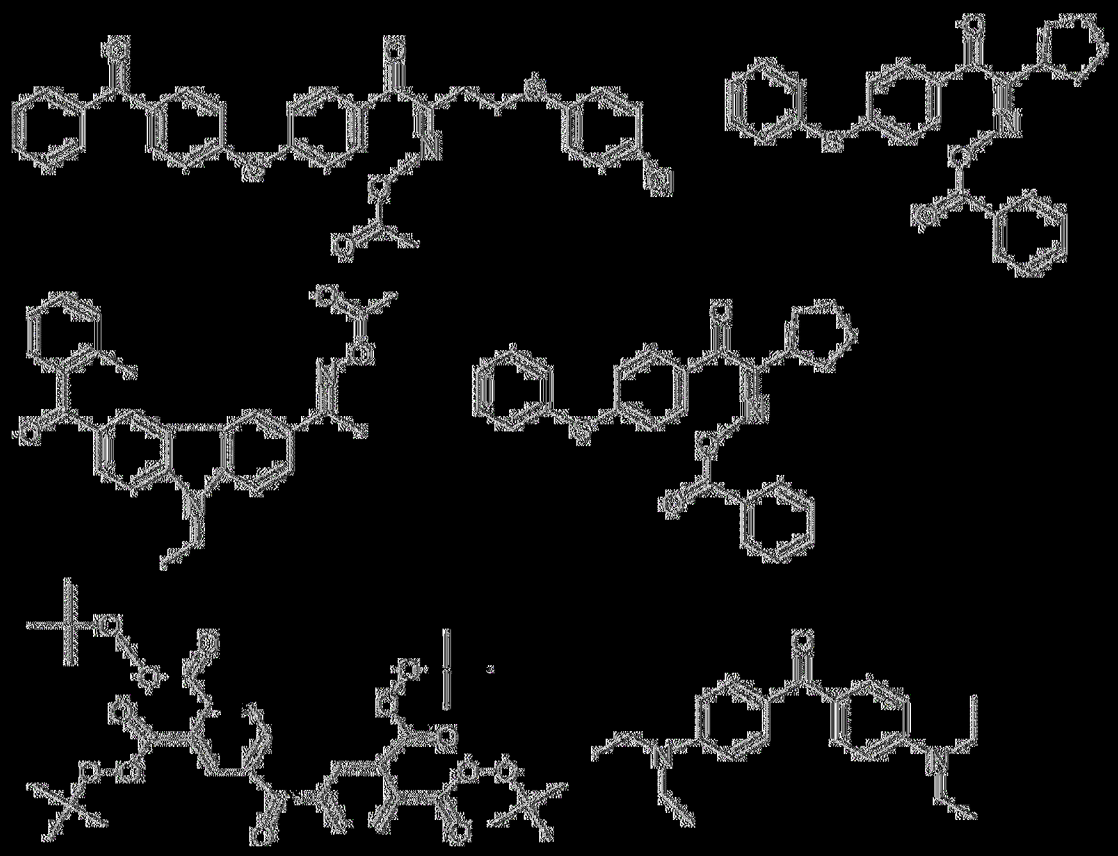


[0147] 作為肟化合物的市售品，可以舉出 IRGACURE OXE 01、IRGACURE OXE 02、IRGACURE OXE 03、IRGACURE OXE 04（以上為 BASF 公司製造）、Adeka OptomerN 1919（ADEKA CORPORATION 製造，日本特開 2012-014052 號公報中記載之光自由基聚合起始劑 2）、TR-PBG-304、TR-PBG-305（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製造）、ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831 及 ADEKA ARKLS NCI-930（ADEKA CORPORATION 製造）、DFI-091（Daito Chemix Corporation 製造）、SpeedCure PDO（SARTOMER ARKEMA 製造）。又，亦能夠使用下述結構的肟化合物。

[化學式 37]



[化學式 38]



[0148] 作為光自由基聚合起始劑，例如，亦能夠使用國際公開第2021/112189號的0169～0171段中記載之具有芳環之肟化合物、具有咔唑環的至少1個苯環成為萘環之骨架之肟化合物、具有氟原子之肟化合物。

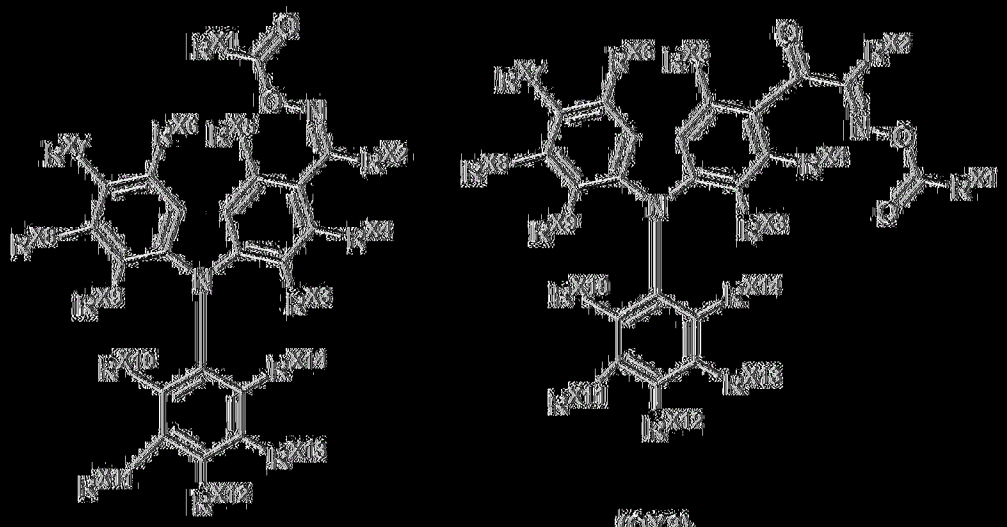
又，亦能夠使用國際公開第2021/020359號的0208～0210段中記載之具有硝基之肟化合物、具有苯并呋喃骨架之肟化合物、在咔唑骨架上鍵結了具有溴基之取代基之肟化合物。該等內容被編入本說明書中。

[0149] 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有在芳香族環上導入有拉電子基之芳香族環基 Ar^{OX1} 之肟化合物（以下，亦稱為肟化合物OX）。作為上述芳香族環基 Ar^{OX1} 所具有之拉電子基，可以舉出醯基、硝基、三氟甲基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、烷氧基磺醯基、芳氧基磺醯基、氰基，醯基及硝基為較佳，從容易形成耐光性優異的膜之類的理由而言，醯基為更佳，苯甲醯基為進一步較佳。苯甲醯基可以具有取代基。作為取代基，鹵素原子、氰

其、硝其、羥其、烷其、烷氧其、芳其、芳氧其、雜環其、雜環氧其、烯其、烷其硫其、芳其硫其、醯其或胺其為較佳，烷其、烷氧其、芳其、芳氧其、雜環氧其、烷其硫其、芳其硫其或胺其為更佳，烷氧其、烷其硫其或胺其為進一步較佳。

[0150] 此化合物 OX 為選自式(OX1)所表示之化合物及式(OX2)所表示之化合物中之至少 1 種為較佳，式(OX2)所表示之化合物為更佳。

[化學式 39]



(OX1)　　(OX2)

式中，R^{X1}表示烷其、烯其、烷氧其、芳其、芳氧其、雜環其、雜環氧其、烷其硫其、芳其硫其、烷其亞磺醯其、芳其亞磺醯其、烷其磺醯其、芳其磺醯其、醯其、醯氧其、胺其、亞膦醯其(phosphinyl)、胺甲醯其或胺磺醯其，

R^{X2}表示烷其、烯其、烷氧其、芳其、芳氧其、雜環其、雜環氧其、烷其硫其、芳其硫其、烷其亞磺醯其、芳其亞磺醯其、烷其磺醯其、芳其磺醯其、醯氧其或胺其，

R^{X3}～R^{X14}分別獨立地表示氫原子或取代其。

其中，R^{X10}～R^{X14}中的至少 1 個為拉電子基。

【0151】 在上述式中，R^{X12}為拉電子基且 R^{X10}、R^{X11}、R^{X13}、R^{X14}為氫原子為較佳。

【0152】 作為肟化合物 OX 的具體例，可以舉出日本專利第 4600600 號公報的 0083～0105 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0153】 作為尤佳的肟化合物，可以舉出日本特開 2007-269779 號公報中所示出之具有特定取代基之肟化合物、日本特開 2009-191061 號公報中所示出之具有硫芳基之肟化合物等，該內容被編入本說明書中。

【0154】 從曝光靈敏度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑為選自包括三鹵甲基三吡化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓鹽化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯-苯-鐵錯合物及其鹽、鹵甲基噁二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物組成之群組中之化合物為較佳。

【0155】 又，光自由基聚合起始劑為三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓鹽化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物，選自包括三鹵甲基三吡化合物、α-胺基酮化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、二苯甲酮化合物組成之群組中之至少 1 種化合物為更佳，茂金屬化合物或肟化合物為進一步較佳。

【0156】 作為光自由基聚合起始劑，亦能夠使用國際公開第 2021/020359 號的 0175～0179 段中記載之化合物、國際公開第 2015/125469

號的 0048～0055 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0157】 作為光自由基聚合起始劑，可以使用 2 官能或者 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用此種光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可獲得良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性下降而在溶劑等中的溶解性得到提高，隨時間而變得難以析出，從而能夠提高樹脂組成物的經時穩定性。作為 2 官能或者 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可以舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中記載之肟化合物的二聚物、日本特表 2013-522445 號公報中記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中記載之肟酯光起始劑等，該內容被編入本說明書中。

【0158】 樹脂組成物包含光聚合起始劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，0.5～15 質量%為進一步較佳，1.0～10 質量%為更進一步較佳。光聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上的光聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

另外，由於光聚合起始劑有時亦會作為熱聚合起始劑發揮作用，因此有

時會藉由烘箱、加熱板等的加熱來進一步進行利用光聚合起始劑之交聯。

【0159】〔增感劑〕

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

三十二烷基使用的增感劑，能夠使用二苯甲酮系、米蚩酮系、香豆素系、吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三苯基甲烷系、蒽醌系、蒽系、蒽吡啶酮系、亞芐基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吩系、吡咯并吡唑次甲基偶氮系、吖□系、酞青系、苯并哌喃系、靛藍系等化合物。

作為增感劑，例如，可以舉出米其勒酮、4,4’-雙（二乙胺基）二苯甲酮、2,5-雙（4’-二乙胺基苯甲醛）環戊烷、2,6-雙（4’-二乙胺基苯甲醛）環己酮、2,6-雙（4’-二乙胺基苯甲醛）-4-甲基環己酮、4,4’-雙（二甲胺基）查耳酮、4,4’-雙（二乙胺基）查耳酮、對二甲胺基苯亞烯丙基二氫茚酮、對二甲胺基苯亞甲基二氫茚酮、2-（對二甲胺基苯基聯苯）-苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯基伸乙烯基）異萘基噻唑、1,3-雙（4’-二甲胺基苯甲醛）丙酮、1,3-雙（4’-二乙胺基苯甲醛）丙酮、3,3’-羰基-雙（7-二乙胺基香豆素）、3-乙醯基-7-二甲胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素（7-（二乙胺基）香豆素-3-羧酸

乙酯）、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-□咻基二苯甲酮、二甲胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噁唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）苯并噻唑、2-（對二甲胺基苯乙烯）萘（1,2-d）噻唑、2-（對二甲胺基苯甲醯基）苯乙烯、二苯乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。

又，可以使用其他增感色素。

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

【0160】 樹脂組成物包含增感劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，增感劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.1～15 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳。增感劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

【0161】 〔鏈轉移劑〕

本發明的樹脂組成物可以含有鏈轉移劑。鏈轉移劑例如在高分子詞典第三版（高分子學會（The Society of Polymer Science，Japan）編，2005 年）683-684 頁中有定義。作為鏈轉移劑，例如，可以使用在分子內具有-S-S-、-SO_2-S-、-N-O-、SH、PH、SiH 及 GeH 之化合物群、用於 RAFT（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer：可逆加成碎斷鏈轉移）聚合之具有硫代羰基硫基之二硫苯甲酸酯、三硫碳酸酯、二硫胺基甲酸酯、黃原酸酯化合物等。該等向低活性自由基供給氫而生成自由基，或者可藉由經氧化之後去質子而生成自由基。尤其，能夠較佳地使用硫醇化合物。

【0162】 又，鏈轉移劑亦能夠使用國際公開第 2015/199219 號的 0152～0153 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0163】 樹脂組成物具有鏈轉移劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分 100 質量份，鏈轉移劑的含量為 0.01～20 質量份為較佳，0.1～10 質量份為更佳，0.5～5 質量份為進一步較佳。鏈轉移劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。鏈轉移劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0164】 又，聚合起始劑為光酸產生劑為較佳。作為光酸產生劑，產生自由基之光酸產生劑為較佳。

具體而言，吸收光進行分解而產生自由基並且從溶劑或酸產生劑本身等提取氫而產生酸之化合物為較佳。

【0165】 作為光酸產生劑，例如，可以舉出醌二疊氮化合物、肟磺酸鹽化合物、有機鹵化化合物、有機硼酸鹽化合物、二碸化合物、鎓鹽等，鎓鹽為較佳。

作為鎓鹽，可以舉出重氮鹽、鏻鹽、銃鹽、鉿鹽等。

【0166】 又，鎓鹽為具有鎓結構之陽離子與陰離子的鹽，上述陽離子與陰離子可以經由共價鍵鍵結，亦可以不經由共價鍵鍵結。

亦即，鎓鹽可以為在相同分子結構內具有陽離子部與陰離子部之分子內鹽，亦可以為分別為不同的分子之陽離子分子與陰離子分子進行離子鍵結而成之分子間鹽，但分子間鹽為較佳。又，在本發明的組成物中，上述陽離子部或陽離子分子與上述陰離子部或陰離子分子可以藉由離子鍵而鍵結，亦可以解離。

[0167] 〔鎓鹽〕

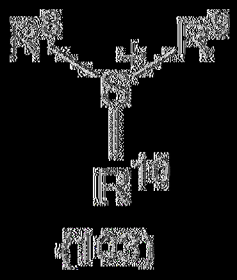
在本發明中，鎓鹽表示鎓陽離子與陰離子的鹽。

[0168] ·鎓陽離子·

作為鎓陽離子，三級鎓陽離子為較佳，三芳基鎓陽離子為更佳。

又，作為鎓陽離子，下述式（103）所表示之陽離子為較佳。

[化學式 40]



[0169] 式（103）中，R^8～R^{10}分別獨立地表示烴基。

R^8～R^{10}分別獨立地為烷基或芳基為較佳，碳數 1～10 的烷基或碳數 6～12 的芳基為更佳，碳數 6～12 的芳基為進一步較佳，苯基為進一步較佳。

R^8～R^{10}亦可以具有取代基，作為取代基的例子，可以舉出鹵基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基等。該等中，作為取代基，具有烷基或烷氧基為較佳，具有支鏈烷基或烷氧基為更佳，具有碳數 3～10 的支鏈烷基或碳數 1～10 的烷氧基為進一步較佳。

R^8～R^{10}可以為相同的基，亦可以為不同的基，從合成適性上的觀點考慮，相同的基為較佳。

[0170] ·陰離子·

關於陰離子並無特別限定，考慮所產生之酸而選擇即可，可以舉出$B(C_6F_5)_4^-$、BF_4^-等硼系陰離子、$(Rf)_nPF_{6-n}^-$、$PF_3(C_2F_5)_3^-$、PF_6^-等磷系陰

離子、SbF_6等銻系陰離子、其他羧酸陰離子、磺酸陰離子等。

[0171]　〔鎓鹽〕

在本發明中，鎓鹽表示鎓陽離子與陰離子的鹽。作為陰離子，可以例示與上述銃鹽中的陰離子相同者，且較佳的態樣亦相同。

[0172]　鎓陽離子

作為鎓陽離子，二芳基鎓陽離子為較佳。

又，作為鎓陽離子，下述式（104）所表示之陽離子為較佳。

[化學式 41]



(104)

[0173]　式（104）中，R^{11}及R^{12}分別獨立地表示烴基。

R^{11}及R^{12}分別獨立地為烷基或芳基為較佳，碳數 1～10 的烷基或碳數 6～12 的芳基為更佳，碳數 6～12 的芳基為進一步較佳，苯基為進一步較佳。

R^{11}及R^{12}亦可以具有取代基，作為取代基的例子，可以舉出鹵基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基、烷基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基等。該等中，作為取代基，具有烷基或烷氧基為較佳，具有支鏈烷基或烷氧基為更佳，具有碳數 3～10 的支鏈烷基或碳數 1～10 的烷氧基為進一步較佳。

R^{11}及R^{12}可以為相同的基，亦可以為不同的基，從合成適性上的觀點考慮，相同的基為較佳。

[0174]　〔錪鹽〕

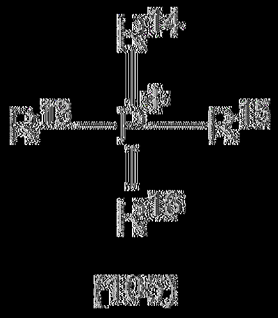
在本發明中，鎓鹽表示鎓陽離子與陰離子的鹽。作為陰離子，可以例示與上述銃鹽中的陰離子相同者，且較佳的態樣亦相同。

[0175] ·鏻陽離子·

作為鏻陽離子，四級鏻陽離子為較佳，可以舉出四烷基鏻陽離子、三芳基單烷基鏻陽離子等。

又，作為鏻陽離子，下述式（105）所表示之陽離子為較佳。

[化學式 42]



[0176] 式（105）中，R^{13}～R^{16}分別獨立地表示氫原子或烴基。

R^{13}～R^{16}分別獨立地為烷基或芳基為較佳，碳數 1～10 的烷基或碳數 6～12 的芳基為更佳，碳數 6～12 的芳基為進一步較佳，苯基為進一步較佳。

R^{13}～R^{16}亦可以具有取代基，作為取代基的例子，可以舉出烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基、烷基羰基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯氧基等。該等中，作為取代基，具有烷基或烷氧基為較佳，具有支鏈烷基或烷氧基為更佳，具有碳數 3～10 的支鏈烷基或碳數 1～10 的烷氧基為進一步較佳。

R^{13}～R^{16}可以為相同的基，亦可以為不同的基，從合成適性上的觀點來考慮，相同的基為較佳。

[0177] 相對於樹脂組成物的總固體成分，光酸產生劑的含量為 0.1

～20 質量%為較佳，0.5～18 質量%為更佳，0.5～10 質量%為進一步較佳，0.5～3 質量%為更進一步較佳，0.5～1.2 質量%為更進一步較佳。

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

又，為了對所期望的光源賦予感光性，與增感劑併用亦較佳。

【0178】 〔熱聚合起始劑〕

作為熱聚合起始劑，例如，可以舉出熱自由基聚合起始劑。熱自由基聚合起始劑係藉由熱能而產生自由基，並引發或促進具有聚合性之化合物的聚合反應之化合物。藉由添加熱自由基聚合起始劑，亦能夠進行樹脂及聚合性化合物的聚合反應，因此能夠進一步提高耐溶劑性。

【0179】 作為熱自由基聚合起始劑，具體而言，可以舉出日本特開 2008-063554 號公報的 0074～0118 段中記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0180】 樹脂組成物包含熱聚合起始劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，其含量為 0.1～30 質量%為較佳，0.1～20 質量%為更佳，0.5～15 質量%為進一步較佳。熱聚合起始劑可以僅含有 1 種，亦可以含有 2 種以上。含有 2 種以上的熱聚合起始劑之情況下，合計量在上述範圍內為較佳。

【0181】 ＜鹼產生劑＞

本發明的樹脂組成物可以包含鹼產生劑。在此，鹼產生劑係指能夠藉由物理作用或化學作用產生鹼之化合物。作為較佳鹼產生劑，可以舉出熱鹼產生劑及光鹼產生劑。

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

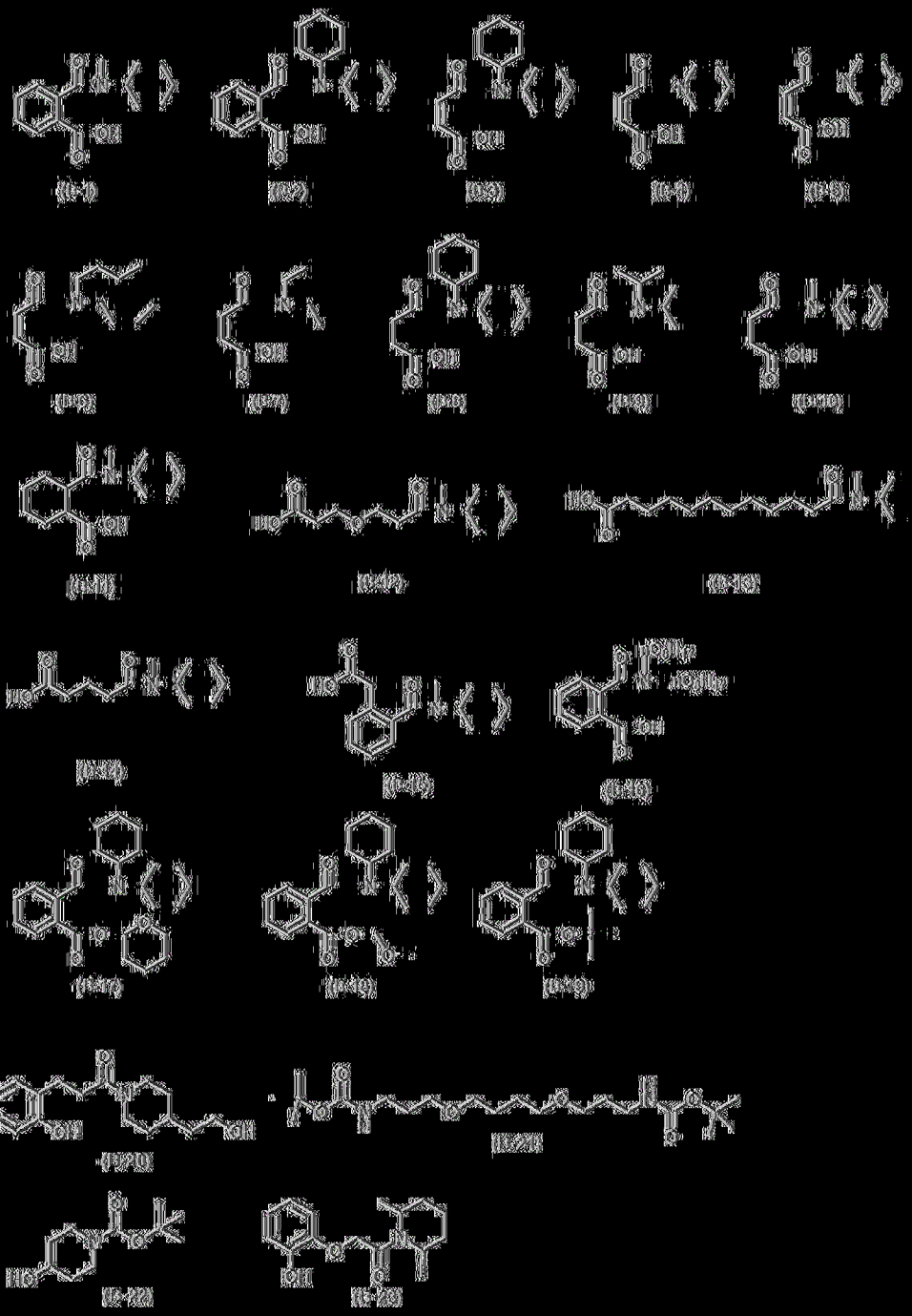
作為鹼產生劑，可以為離子型鹼產生劑，亦可以為非離子型鹼產生劑。作為從鹼產生劑產生之鹼，例如，可以舉出二級胺、三級胺。

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

作為非離子型鹼產生劑的具體例，可以舉出國際公開第 2022/145355 號的 0249～0275 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0182】　作為鹼產生劑，可以舉出下述化合物，但並不限定於該等。

【0183】　[化學式 43]



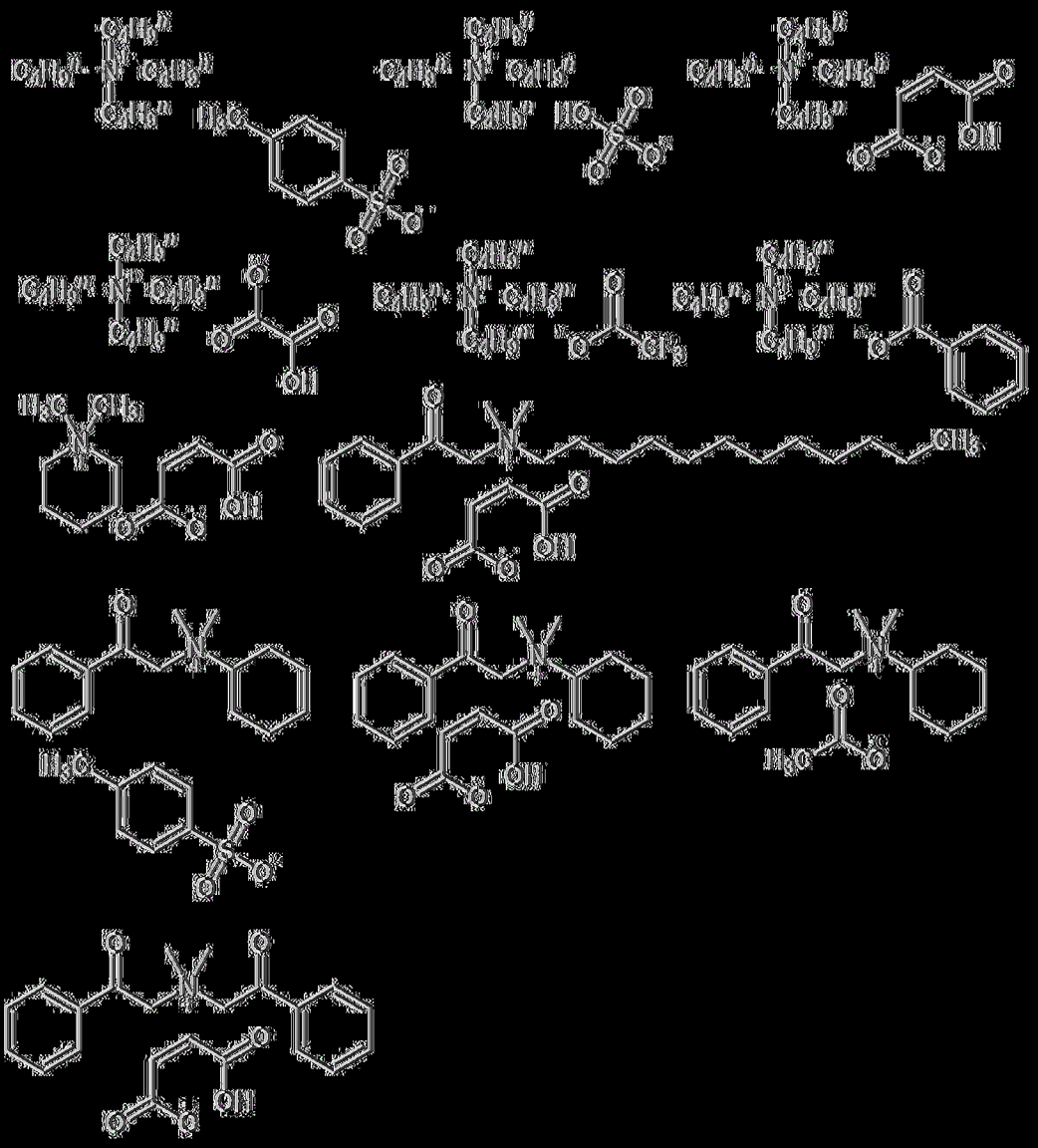
[0184] 非離子型鹼產生劑的分子量為 800 以下為較佳，600 以下為更佳，500 以下為進一步較佳。下限為 100 以上為較佳，200 以上為更佳，300 以上為進一步較佳。

[0185] 作為離子型鹼產生劑的具體的較佳化合物，例如，可以舉出國際公開第 2018/038002 號的 0148～0163 段中記載之化合物。

[0186] 作為鹼的具體例，可以舉出下述化合物，但並不限定於該

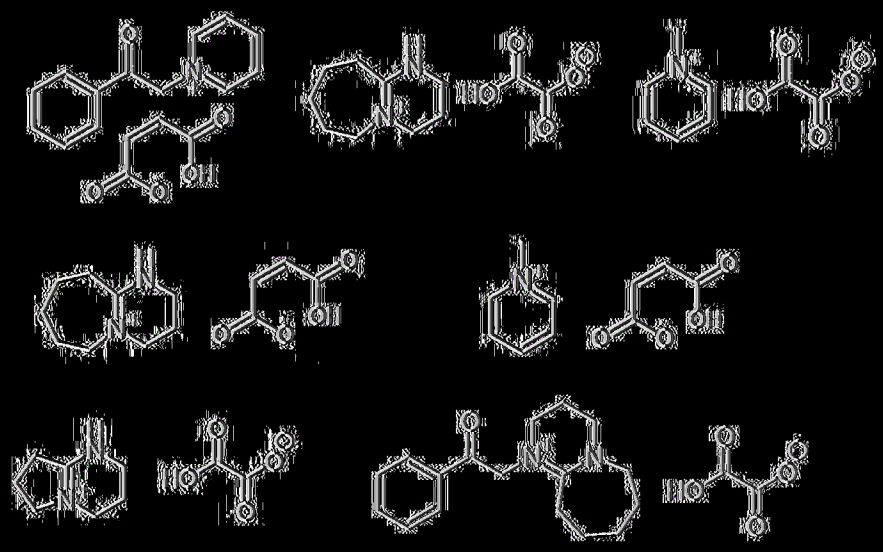
等。

[化學式 44]



[0187] 作為更佳的具體例，可以舉出下述化合物，但並不限定於該等。

[化學式 45]



[0188] 又，從保存穩定性及在硬化時藉由脫保護而產生鹼之觀點考慮，作為鹼產生劑，胺基被「級」氧基羰基保護之胺為較佳。

[0189] 作為被「級」氧基羰基保護之胺化合物，例如，可以舉出乙醇胺、3-胺基-1-丙醇、1-胺基-2-丙醇、2-胺基-1-丙醇、4-胺基-1-丁醇、2-胺基-1-丁醇、1-胺基-2-丁醇、3-胺基-2,2-二甲基-1-丙醇、4-胺基-2-甲基-1-丁醇、纈胺醇、3-胺基-1,2-丙二醇、2-胺基-1,3-丙二醇、胲胺、降麻黃鹼（norephedrine）、2-胺基-1-苯基-1,3-丙二醇、2-胺基環己醇、4-胺基環己醇、4-胺基環己烷乙醇、4-（2-胺基乙基）環己醇、N-甲基乙醇胺、3-（甲胺基）-1-丙醇、3-（異丙胺基）丙醇、N-環己基乙醇胺、α-[2-（甲胺基）乙基]苯甲醇、二乙醇胺、二異丙醇胺、3-吡咯啶醇（3-pyrrolidinol）、2-吡咯啶甲醇、4-羥基哌啶、3-羥基哌啶、4-羥基-4-苯基哌啶、4-（3-羥基苯基）哌啶、4-哌啶甲醇、3-哌啶甲醇、2-哌啶甲醇、4-哌啶乙醇、2-哌啶乙醇、2-（4-哌啶基）-2-丙醇、1,4-丁醇雙（3-胺基丙基）醚、1,2-雙（2-胺基乙氧基）乙烷、2,2'-氧雙（乙胺）、1,14-二胺基-3,6,9,12-四氧十四烷、1-氮雜-15-冠-5-醚、二乙二醇二雙（3-胺基丙基）醚、1,11-二胺基-3,6,9-三氧十一烷、或胺基酸及其衍

生物的胺基被三級丁氧基羰基保護之化合物，但並不限定於該等。

【0190】 樹脂組成物包含鹼產生劑之情況下，相對於樹脂組成物中的樹脂100質量份，鹼產生劑的含量為0.1～50質量份為較佳。下限為0.3質量份以上為更佳，0.5質量份以上為進一步較佳。上限為30質量份以下為更佳，20質量份以下為進一步較佳，10質量份以下為再一步較佳，5質量份以下為更進一步較佳，4質量份以下特尤佳。

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

【0191】 ＜溶劑＞

本發明的樹脂組成物包含溶劑為較佳。

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

【0192】 作為酯類，例如，可以舉出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸己酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯、ε-己內酯、δ-戊內酯、γ-戊內酯、烷氧基乙酸烷基酯（例如，烷氧基乙酸甲酯、烷氧基乙酸乙酯、烷氧基乙酸丁酯（例如，甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等））、3-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，3-烷氧基丙酸甲酯、3-烷氧基丙酸乙酯等（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等））、2-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯、2-烷氧基丙酸丙酯

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

【0193】 作為醚類，例如，可以舉出乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚等作為較佳者。

【0194】 作為酮類，例如，可以舉出甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、2-庚酮、3-庚酮、3-甲基環己酮、左旋葡萄糖酮（levoglucosenone）、二氫左旋葡萄糖酮等作為較佳者。

【0195】 作為環狀烴類，例如，可以舉出甲苯、二甲苯、苯甲醚等芳香族烴類、檸檬烯等環式萜烯類作為較佳者。

【0196】 作為亞碸類，例如，可以舉出二甲基亞碸作為較佳者。

【0197】 作為醯胺類，可以舉出 N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-環己基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯

胺、N-甲醯基□啉、N-乙醯基□啉等作為較佳者。

【0198】 作為脲類，可以舉出 N,N,N',N'-四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮等作為較佳者。

【0199】 作為醇類，可以舉出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、苯甲醇、乙二醇單甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單己醚、三乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、聚乙二醇單甲醚、聚丙二醇、四乙二醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單苄醚、乙二醇單苯醚、甲基苯甲醇、正戊醇、甲基戊醇及二丙酮醇等。

【0200】 關於溶劑，從塗布面性狀的改善等觀點考慮，混合 2 種以上之形態亦較佳。

【0201】 在本發明中，選自 3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、環戊酮、γ-丁內酯、γ-戊內酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、甲苯、二甲基亞碸、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啶酮、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、左旋葡萄糖酮及二氫左旋葡萄糖酮中之 1 種溶劑或由 2 種以上構成之混合溶劑為較佳。併用二甲基亞碸與 γ-丁內酯、併用二甲基亞碸與 γ-戊內酯、併用 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺與 γ-丁內酯、併用 3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺與 γ-丁內酯與二甲基亞碸、或者併用 N-甲基-2-吡咯啶酮與乳酸乙酯為尤佳。在併用該等之溶劑中進一步添加相對於溶劑的總質量為 1～10 質量%左右的甲苯之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

尤其，從樹脂組成物的保存穩定性等觀點考慮，包含 γ-戊內酯作為溶

劑之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。在此種態樣中，相對於溶劑的總質量，γ-戊內酯的含量為 50 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳，70 質量%以上為進一步較佳。又，上述含量的上限並無特別限定，可以為 100 質量%。上述含量考慮樹脂組成物中所含之特定樹脂等成分的溶解度等來確定即可。

又，在同時使用二甲基亞碸和 γ-戊內酯之情況下，相對於溶劑的總質量而包含 60～90 質量%的 γ-戊內酯和 10～40 質量%的二甲基亞碸為較佳，包含 70～90 質量%的 γ-戊內酯和 10～30 質量%的二甲基亞碸為更佳，包含 75～85 質量%的 γ-戊內酯和 15～25 質量%的二甲基亞碸為進一步較佳。

【0202】 從塗布性的觀點考慮，將溶劑的含量設為本發明的樹脂組成物的總固體成分濃度達到 5～80 質量%之量為較佳，設為達到 5～75 質量%之量為更佳，設為達到 10～70 質量%之量為進一步較佳，設為達到 20～70 質量%之量為更進一步較佳。關於溶劑含量，只要依據塗膜的預期望的厚度和塗布方法進行調節即可。含有 2 種以上的溶劑之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

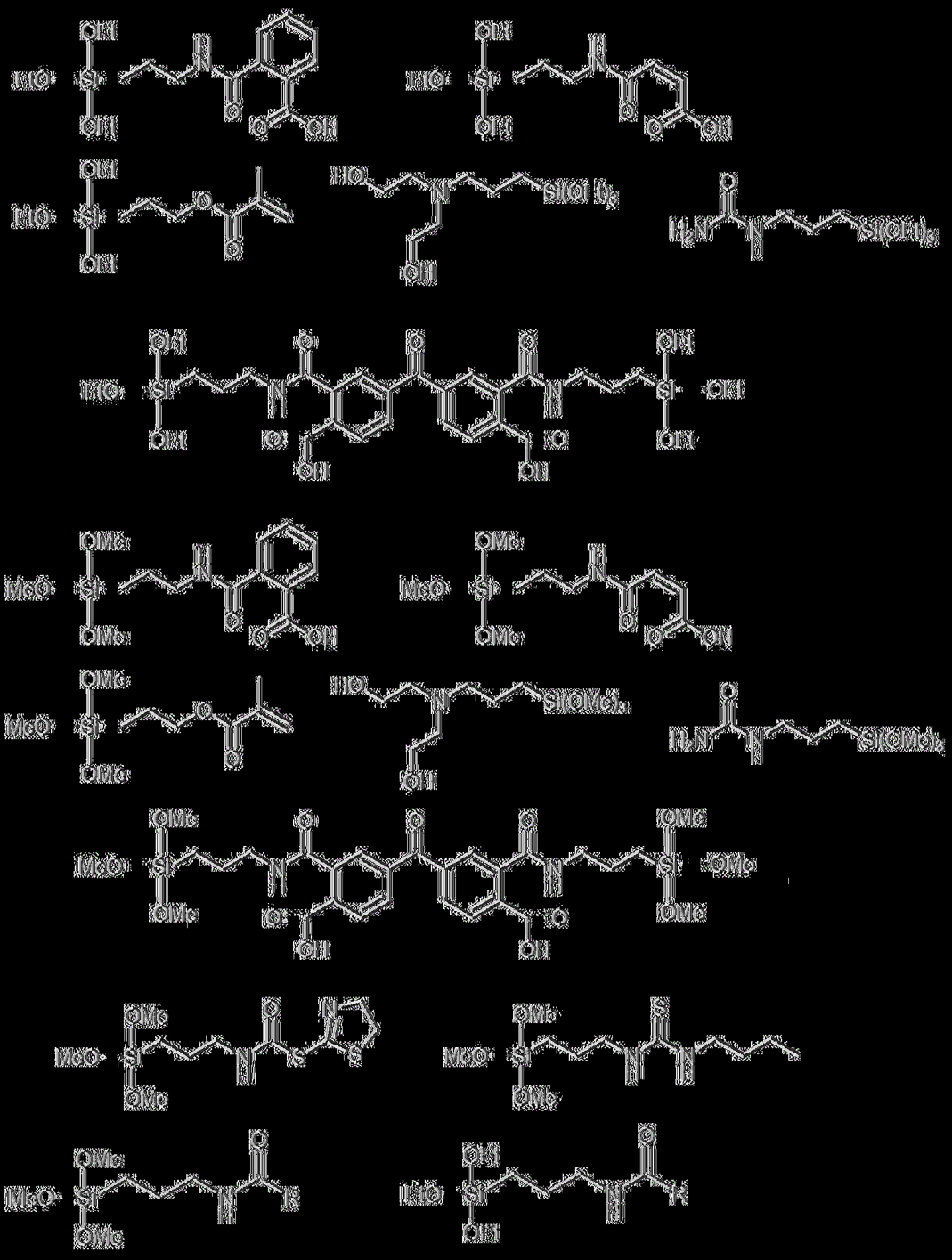
【0203】 ＜金屬接著性改進劑＞

從提高與在電極或配線等中使用之金屬材料的接著性的觀點考慮，本發明的樹脂組成物包含金屬接著性改進劑為較佳。作為金屬接著性改進劑，可以舉出具有烷氧基矽基之矽烷偶合劑、鋁系接著助劑、鈦系接著助劑、具有磺醯胺結構之化合物及具有硫脲結構之化合物、磷酸衍生物化合物、β-酮酸酯化合物、胺基化合物等。

【0204】 〔矽烷偶合劑〕

作為矽烷偶合劑，例如，可以舉出國際公開第 2021/112189 號的 0316 段中記載之化合物、日本特開 2018-173573 的 0067～0078 段中記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。又，如日本特開 2011-128358 號公報的 0050～0058 段中記載，使用不同的 2 種以上的矽烷偶合劑亦較佳。矽烷偶合劑使用下述化合物亦較佳。以下式中，Me 表示甲基，Et 表示乙基。又，下述 R 可以舉出封端異氰酸酯基中的來自於封端劑的結構。作為封端劑，依據脫去溫度選擇即可，可以舉出醇化合物、酚化合物、吡唑化合物、三唑化合物、內醯胺化合物、活性亞甲基化合物等。例如，從欲將脫去溫度設為 160～180℃之觀點考慮，己內醯胺等為較佳。作為此種化合物的市售品，可以舉出 X-12-1293（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）等。

【0205】 [化學式 46]



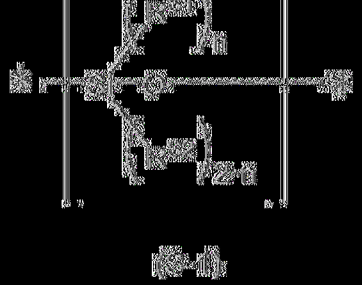
[0206] 作為其他矽烷偶合劑，例如，可以舉出乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯

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

又，作為矽烷偶合劑，亦能夠使用具有複數個烷氧基矽基之寡聚物類型的化合物。

作為此種寡聚物類型的化合物，可以舉出包含下述式（S-1）所表示之重複單元之化合物等。

[化學式47]



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

R^{S1}為包含紫合性基之結構為較佳。作為紫合性基，可以舉出具有乙烯性不飽和鍵之基、環氧基、氧雜環丁基、苯并噁唑基、封端異氰酸酯基、胺基等。作為具有乙烯性不飽和鍵之基，可以舉出乙烯基、烯丙基、異烯丙基、

2-甲基烯丙基、具有與乙烯基直接鍵結之芳香環之基(例如,乙烯基苯基等)、(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯醯氧基等,乙烯基苯基、(甲基)丙烯醯胺基或(甲基)丙烯醯氧基為較佳,乙烯基苯基或(甲基)丙烯醯氧基為更佳,(甲基)丙烯醯氧基為進一步較佳。

R^{S2} 為烷氧基為較佳,甲氧基或乙氧基為更佳。

n 表示 0～2 的整數,1 為較佳。

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

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

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

【0207】 〔鋁系接著助劑〕

作為鋁系接著助劑,例如,能夠舉出三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮)鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙酯鋁等。

【0208】 作為其他金屬接著性改進劑,亦能夠使用日本特開 2014-186186 號公報的 0046～0049 段中記載之化合物、日本特開 2013-072935 號公報的 0032～0043 段中記載之硫醚系化合物,該等內容被編入本說明書中。

【0209】 相對於特定樹脂 100 質量份,金屬接著性改進劑的含量為 0.01～30 質量份為較佳,0.1～10 質量份為更佳,0.5～5 質量份為進一步較佳。藉由設為上述下限值以上,圖案與金屬層的接著性變得良好,藉由設為

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

【0210】 ＜遷移抑制劑＞

本發明的樹脂組成物進一步包含遷移抑制劑為較佳。藉由包含遷移抑制劑，例如，在將樹脂組成物應用於金屬層（或金屬配線）而形成膜時，能夠有效地抑制來自於金屬層（或金屬配線）之金屬離子向膜內移動。

【0211】 作為遷移抑制劑，並無特別限制，可以舉出具有雜環（吡咯環、呋喃環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡唑環、異噁唑環、異噻唑環、四唑環、吡啶環、嗒咿環、嘧啶環、吡咿環、噠啶環、噠咿環、味啉環、2H-噠喃環及 6H-噠喃環、三咿環）之化合物、具有硫脲類及氫硫基之化合物、受阻酚系化合物、水楊酸衍生物系化合物、醯肼衍生物系化合物。尤其，能夠較佳地使用 1,2,4-三唑、苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3,5-二胺基-1,2,4-三唑等三唑系化合物、1H-四唑、5-苯基四唑、5-胺基-1H-四唑等四唑系化合物。

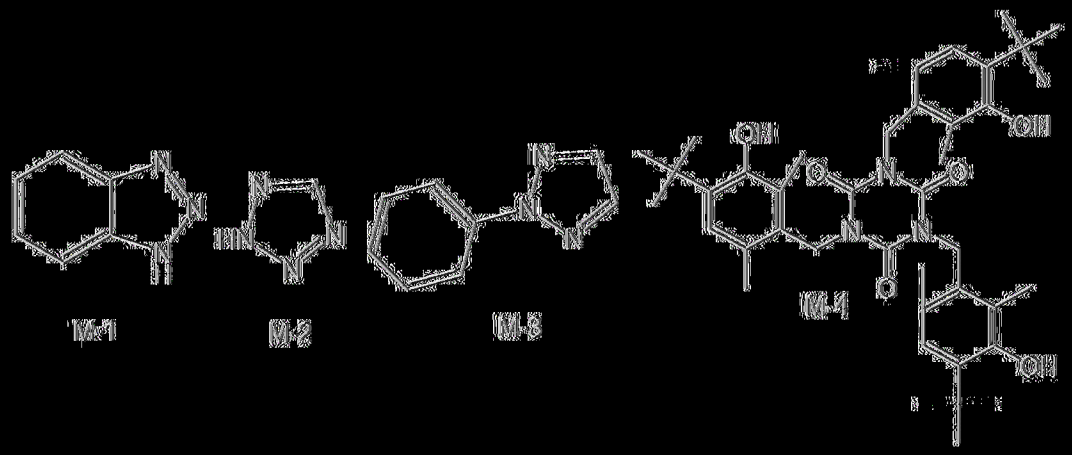
【0212】 作為遷移抑制劑，亦能夠使用捕捉鹵素離子等陰離子之離子捕捉劑。

【0213】 作為其他遷移抑制劑，能夠使用日本特開 2013-015701 號公報的 0094 段中記載之防銹劑、日本特開 2009-283711 號公報的 0073～0076 段中記載之化合物、日本特開 2011-059656 號公報的 0052 段中記載之化合物、日本特開 2012-194520 號公報的 0114 段、0116 段及 0118 段中記載之化合物、國際公開第 2015/199219 號的 0166 段中記載之化合物等，該內容

被編入本說明書中。

[0214] 作為遷移抑制劑的具體例，能夠舉出下述化合物。

[0215] [化學式 48]



[0216] 本發明的樹脂組成物具有遷移抑制劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，遷移抑制劑的含量為 0.01～5.0 質量%為較佳，0.05～2.0 質量%為更佳，0.1～1.0 質量%為進一步較佳。

[0217] 遷移抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。遷移抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

[0218] ＜光吸收劑＞

本發明的樹脂組成物包含因曝光而使其曝光波長的吸光度變小的化合物（光吸收劑）亦較佳。

[0219] 樹脂組成物中所含之化合物 a 是否對應於光吸收劑（亦即，是否因曝光而使其曝光波長的吸光度變小）能夠藉由下述方法來判定。

首先，製備與樹脂組成物中所含之濃度相同濃度的化合物 a 的溶液，並測定曝光光的波長處的化合物 a 的莫耳吸光係數（$mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$，亦稱為“莫耳吸光係數 1”。）。為了減少化合物 a 的莫耳吸光係數降低等變化的影響，迅速進行上述測定。關於上述溶液中的溶劑，樹脂組成物包含溶劑時使用該

溶劑，樹脂組成物不含溶劑之情況下，使用 N-甲基-2-吡咯啶酮。

接著，對上述化合物 a 的溶液進行曝光光的照射。相對於 1 莫耳的化合物 a，將曝光量的累積量設為 500mJ。

之後，使用曝光後的上述化合物 a 的溶液，測定曝光光的波長處的化合物 a 的莫耳吸光係數（$mol^{-1}\cdot L\cdot cm^{-1}$，亦稱為“莫耳吸光係數 2”。）。

由上述莫耳吸光係數 1 及莫耳吸光係數 2，並依據下述式算出衰減率（%），衰減率（%）為 5%以上之情況下，判斷化合物 a 為因曝光而使其曝光波長的吸光度變小的化合物（亦即，光吸收劑）。

衰減率（%）=1-莫耳吸光係數 2/莫耳吸光係數 1×100

上述衰減率為 10%以上為較佳，20%以上為更佳。又，上述衰減率的下限並無特別限定，0%以上即可。

作為上述曝光光的波長，將樹脂組成物用於形成感光膜時，只要為該感光膜被曝光之波長即可。

又，作為上述曝光光的波長，樹脂組成物中所含之光聚合起始劑具有靈敏度之波長為較佳。光聚合起始劑對某一波長具有靈敏度係指在某一波長處對光聚合起始劑進行曝光時會產生聚合引發種。

作為上述曝光光的波長，若以與光源的關係而言，則可以舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓水銀燈、g 射線（波長 436nm）、h 射線（波長 405nm）、i 射線（波長 365nm）、寬頻光（g、h、i 射線的 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子

束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。

關於曝光光的波長，例如，只要選擇光聚合起始劑具有靈敏度之波長即可，但 h 射線（波長 405nm）或 i 射線（波長 365nm）為較佳，i 射線（波長 365nm）為更佳。

【0220】 光吸收劑可以為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，但從解析度及耐藥品性的觀點考慮，不會因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物為較佳。

光吸收劑是否為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，可以藉由下述方法來判定。

製備包含如下光吸收劑及自由基交聯劑之溶液，該光吸收劑的濃度與樹脂組成物中所含之濃度相同。樹脂組成物包含自由基交聯劑之情況下，以相同濃度來使用與樹脂組成物中所含之自由基交聯劑相同的化合物作為上述溶液中的自由基交聯劑。樹脂組成物不含自由基交聯劑之情況下，以光吸收劑的 5 倍的濃度來使用甲基丙烯酸甲酯。

之後，進行曝光光的照射。將曝光量的累積量設為 500mJ。

曝光後，例如藉由高速液相層析法判斷聚合性化合物的聚合，相對於聚合性化合物的總莫耳量，已聚合之聚合性化合物的莫耳量的比例為 10%以下之情況下，判定光吸收劑為不會因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物。

上述莫耳量的比例為 5%以下為較佳，3%以下為更佳。又，上述莫耳量的比例的下限並無特別限定，可以為 0%。

作為上述曝光光的波長，將樹脂組成物用於形成感光膜時，只要為該感

光膜被曝光之波長即可。

又，作為上述曝光光的波長，樹脂組成物中所含之光聚合起始劑具有靈敏度之波長為較佳。

【0221】 作為因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，可以舉出與上述光自由基聚合起始劑相同的化合物。組成物包含光自由基聚合起始劑作為光吸收劑之情況下，將所產生之自由基種的聚合起始能力最低者作為光吸收劑，將除此以外的作為光聚合起始劑。

作為不會因曝光而產生自由基聚合起始種之化合物，除了光酸產生劑、光鹼產生劑以外，可以舉出因曝光而使吸收波長變化之色素等。

該等中，作為光吸收劑，萘醌二疊氮化合物或因曝光而使吸光度變化之色素為較佳，萘醌二疊氮化合物為更佳。

又，作為光吸收劑，例如，亦可以考慮組合使用光酸產生劑或光鹼產生劑與依據 pH 曝光波長的吸光度變小的化合物。

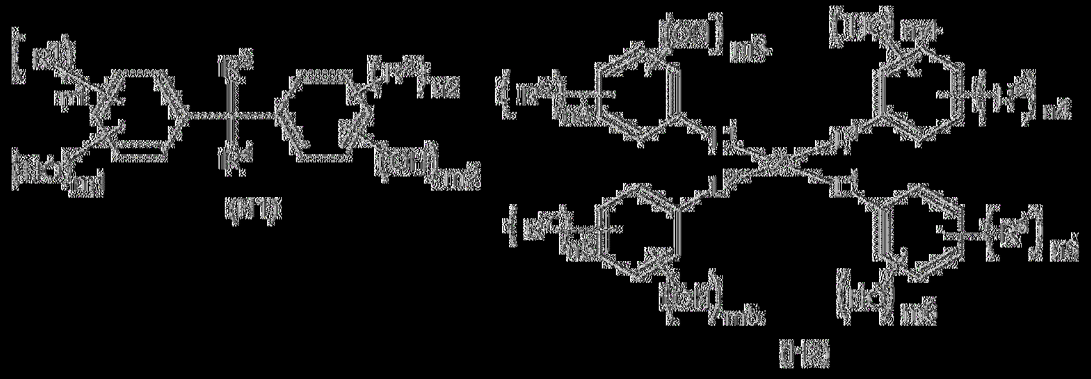
【0222】 〔萘醌二疊氮化合物〕

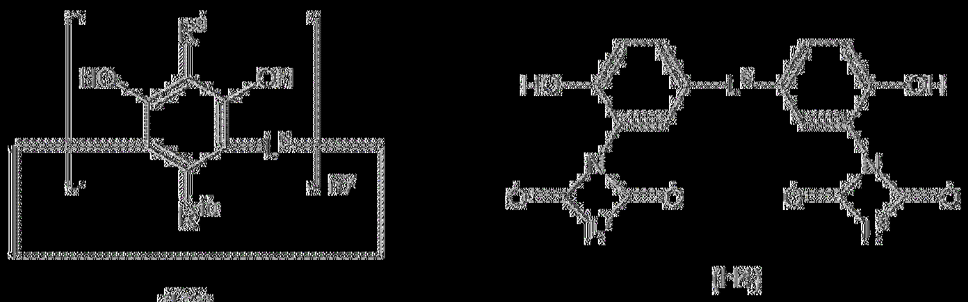
作為萘醌二疊氮化合物，可以舉出因曝光而產生茚羧酸而使其曝光波長的吸光度變小的化合物，具有 1,2-萘醌二疊氮結構之化合物為較佳。

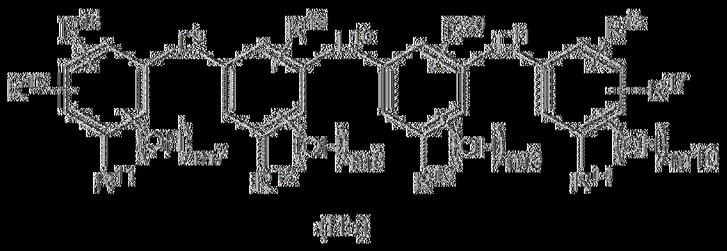
作為萘醌二疊氮化合物，羥基化合物的萘醌二疊氮磺酸酯為較佳。

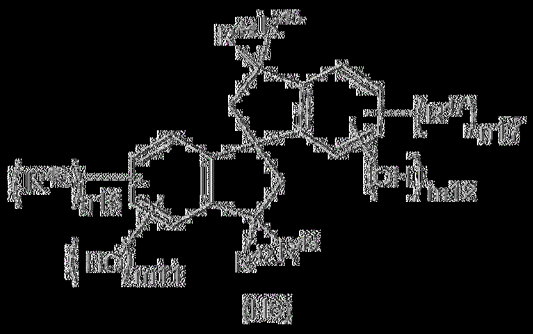
作為上述羥基化合物，下述式（H1）～（H6）中的任一個所表示之化合物為較佳。

[化學式 49]









式（III1）中，R^1及R^2分別獨立地表示一價有機基，R^3及R^4分別獨立地表示氫原子或一價有機基，n1、n2、m1及m2分別獨立地為0～5的整數，m1及m2中的至少1個為1～5的整數。

式（III2）中，Z表示四價有機基，L^1、L^2、L^3及L^4分別獨立地表示單鍵或二價有機基，R^5、R^6、R^7及R^8分別獨立地表示一價有機基，n3、n4、n5及n6分別獨立地為0～3的整數，m3、m4、m5及m6分別獨立地為0～

2 的整數，m3、m4、m5 及 m6 中的至少 1 個為 1 或 2。

式（H3）中，R^9 及 R^{10} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，L^5 分別獨立地表示二價有機基，n7 表示 3～8 的整數。

式（H4）中，L^6 表示二價有機基，L^7 及 L^8 分別獨立地表示包含脂肪族的三級或四級碳之二價有機基。

式（H5）中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19} 及 R^{20} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或一價有機基，L^9、L^{10} 及 L^{11} 分別獨立地表示單鍵或二價有機基，m7、m8、m9、m10 分別獨立地表示 0～2 的整數，m7、m8、m9、m10 中的至少 1 個為 1 或 2。

式（H6）中，R^{42}、R^{43}、R^{44} 及 R^{45} 分別獨立地表示氫原子或一價有機基，R^{46} 及 R^{47} 分別獨立地表示一價有機基，n16 及 n17 分別獨立地表示 0～4 的整數，m11 及 m12 分別獨立地表示 0～4 的整數，m11 及 m12 中的至少 1 個為 1～4 的整數。

【0223】 式（H1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地為碳數 1～60 的一價有機基為較佳，碳數 1～30 的一價有機基為更佳。作為 R^1 及 R^2 中的一價有機基，可以舉出可以具有取代基之烴基，例如，可以舉出羥基等可以具有取代基之芳香族烴基等。

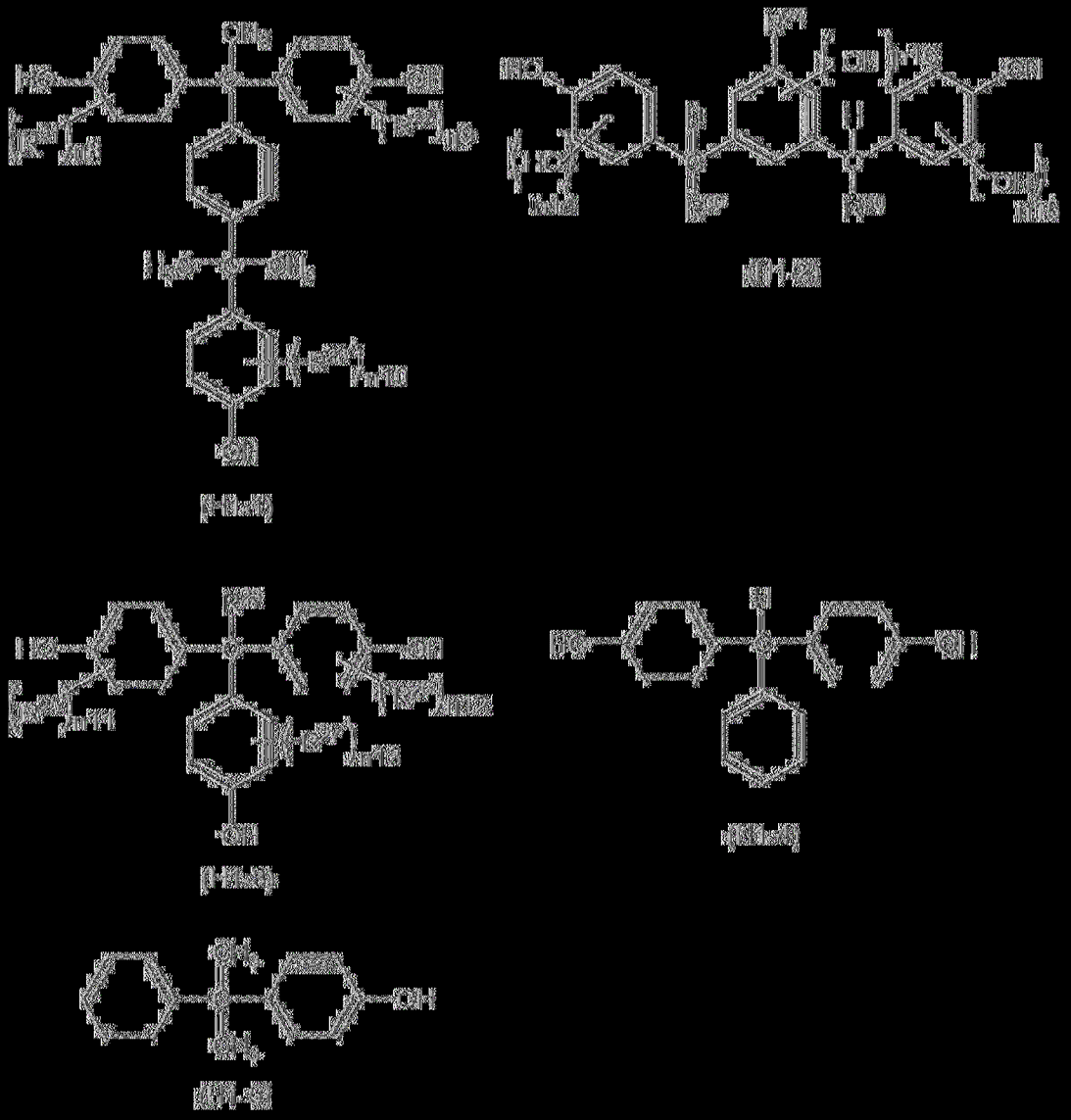
式（H1）中，R^3 及 R^4 分別獨立地為碳數 1～60 的一價有機基為較佳，碳數 1～30 的一價有機基為更佳。作為 R^3 及 R^4 中的一價有機基，可以舉出可以具有取代基之烴基，例如，可以舉出羥基等可以具有取代基之烴基等。

式（H1）中，n1 及 n2 分別獨立地為 0 或 1 為較佳，0 為更佳。

式（H1）中，m1 及 m2 均為 1 為較佳。

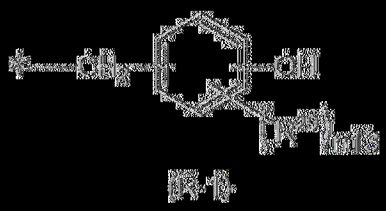
[0224] 式（III）所表示之化合物為式（III-1）～式（III-5）中的任一個所表示之化合物為較佳。

[化學式 50]



式（III-1）中，R^{21}、R^{22}及R^{23}分別獨立地表示氫原子或一價有機基，氫原子或碳數 1～20 的一價有機基為較佳，氫原子或下述式（R-1）所表示之基為更佳。

[化學式 51]



式（R-1）中，R^{29}表示氫原子、烷基或烷氧基，n13表示0～2的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

（III-1）中，n8、n9及n10分別獨立地表示0～2的整數，0或1為較佳。

[0225] 式（III-2）中，R^{24}表示氫原子或一價有機基，氫原子、碳數1～20的烷基或碳數1～20的烷氧基為較佳。n14、n15及n16分別獨立地表示0～2的整數。R^{30}表示氫原子或烷基。

[0226] 式（III-3）中，R^{25}、R^{26}、R^{27}及R^{28}分別獨立地表示一價有機基，氫原子、烷基或上述式（R-1）所表示之基為較佳。

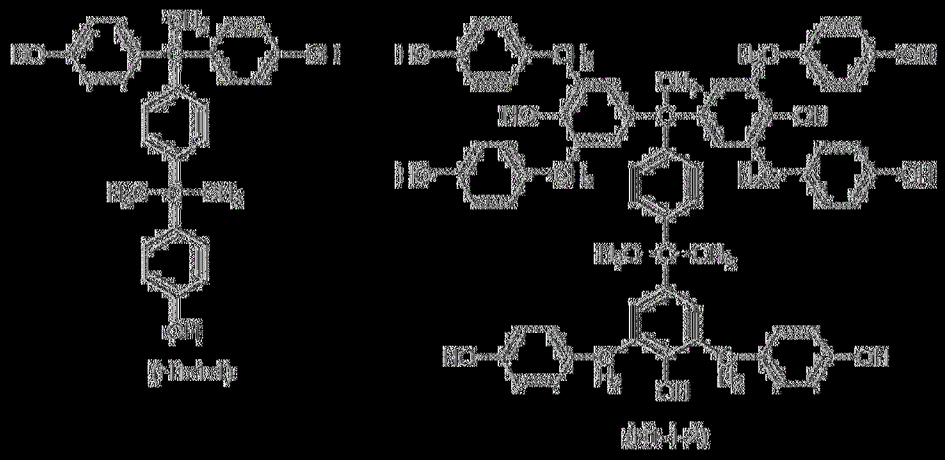
式（III-3）中，n11、n12及n13分別獨立地表示0～2的整數，0或1為較佳。

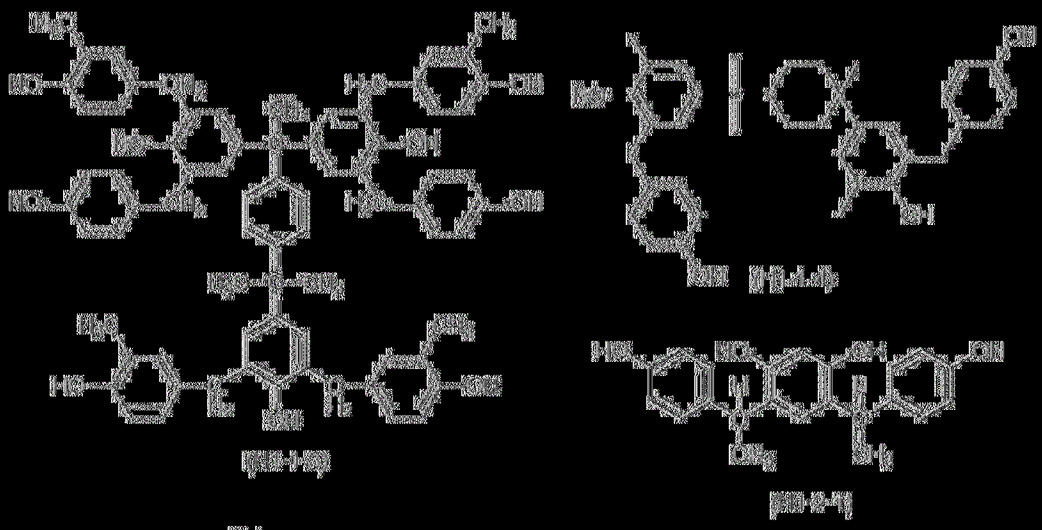
[0227] 作為式(III-1)所表示之化合物，下述式(III-1-1)～式(III-1-4）中的任一個所表示之化合物為較佳。

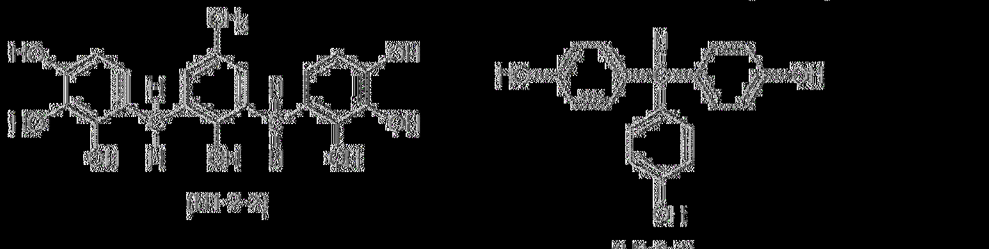
作為式（III-2）所表示之化合物，下述式（III-2-1）或式（III-2-2）所表示之化合物為較佳。

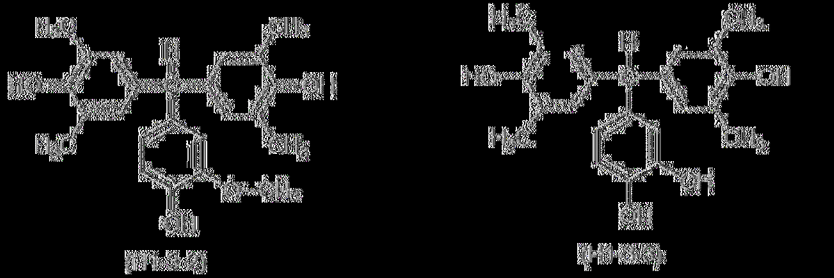
作為式（III-3）所表示之化合物，下述式（III-3-1）～式（III-3-3）所表示之化合物為較佳。

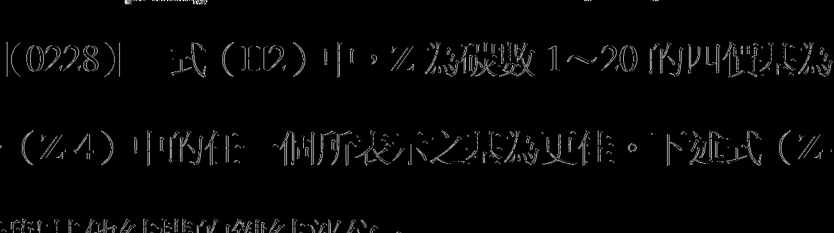
[化學式 52]





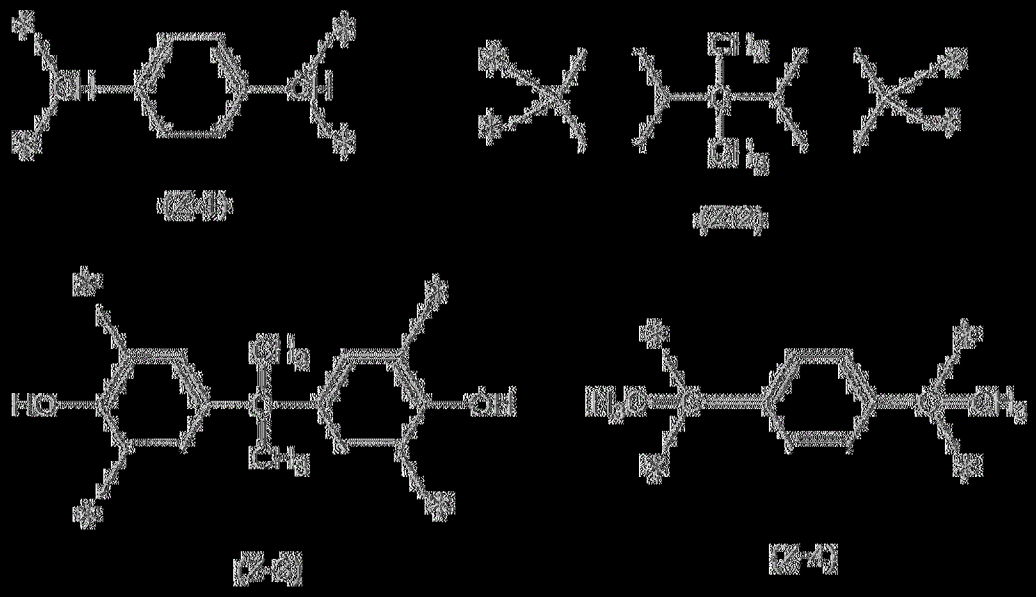






[0228] 式（D2）中，z為碳數1～20的四價基為較佳，下述式（z-1）～（z-4）中的任一個所表示之基為更佳。下述式（z-1）～（z-4）中，*表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式53]



式（II2）中，L^1、L^2、L^3及L^4分別獨立地為單鍵或2價有機基為較佳。

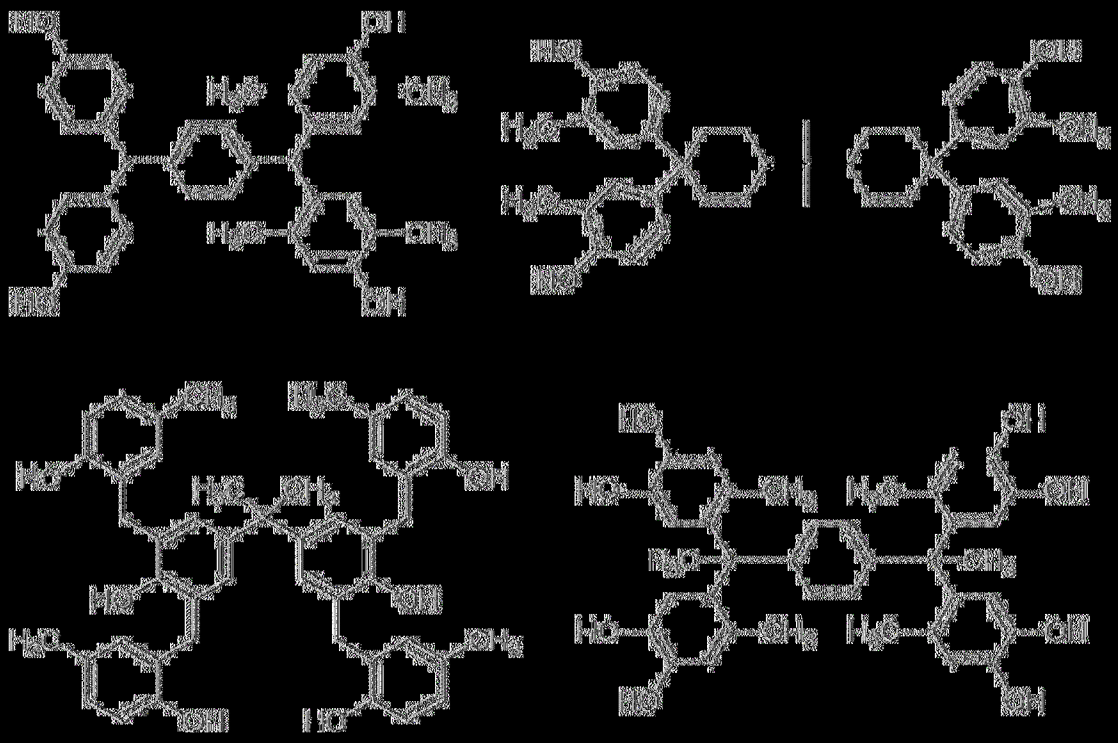
式（II2）中，R^5、R^6、R^7及R^8分別獨立地為碳數1～30的有機基為較佳。

式（II2）中，n3、n4、n5及n6分別獨立地為0～2的整數為較佳，0或1為更佳。

式（II2）中，m3、m4、m5及m6分別獨立地為1或2為較佳，1為更佳。

作為式（II2）所表示之化合物，可以例示下述結構的化合物。

[化學式54]



[0229] 式（III3）中，R^9及R^{10}分別獨立地表示氫原子或碳數1～20的一價有機基為較佳。

式（III3）中，L^5分別獨立地為下述式（L-1）所表示之基為較佳。

[化學式55]



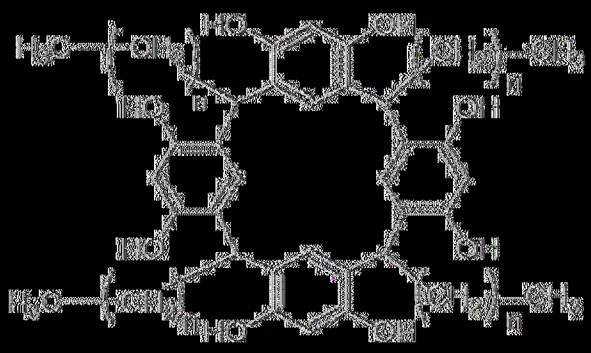
(L-1)

式（L-1）中，R^{30}表示碳數1～20的一價有機基，n14表示1～5的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

式（III3）中，n7為4～6的整數為較佳。

作為式（III3）所表示之化合物，可以舉出下述化合物。下述式中，n分別獨立地表示0～9的整數。

[化學式56]

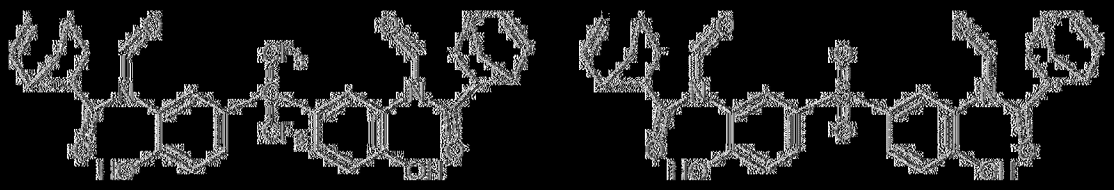


[0230] 式（II4）中，L^6為C（CF_3）$_2$、S（=O）$_2$或C（=O）為較佳。

式（II4）中，L^7及L^8分別獨立地為碳數2～20的二價有機基為較佳。

作為式（II4）所表示之化合物，可以舉出下述化合物。

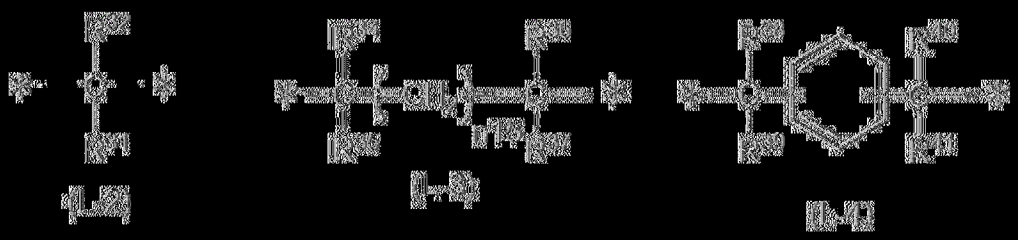
[化學式57]



[0231] 式（II5）中，R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}分別獨立地為氫原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、烯丙基或醯基為較佳。

式（II5）中，L^9、L^{10}及L^{11}分別獨立地為單鍵、O、S、S（=O）$_2$、C（=O）、C（=O）O、伸環戊基、伸環己基、伸苯基或碳數1～20的二價有機基為較佳，下述式（L-2）～式（L-4）中的任一個所表示之基為更佳。

[化學式58]

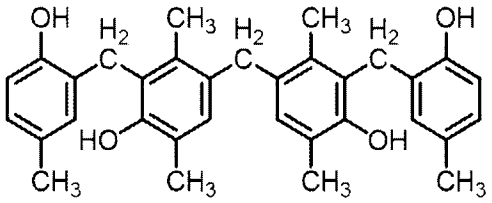


式（L-2）～式（L-4）中，R^{31}及R^{32}分別獨立地表示氫原子、烷基、烯

基或芳基，R^{34}、R^{35}、R^{36}及R^{37}分別獨立地表示氫原子或烷基，n15為1～5的整數，R^{38}、R^{39}、R^{40}及R^{41}分別獨立地表示氫原子或烷基，*表示與其他結構的鍵結部位。

作為式（H5）所表示之化合物，可以舉出下述化合物。

[化學式59]



【0232】 式（H6）中，R^{42}、R^{43}、R^{44}及R^{45}分別獨立地表示氫原子或一價有機基，氫原子或碳數1～20的一價有機基為較佳，氫原子或碳數1～20的烷基為更佳，碳數1～4的烷基為更佳。

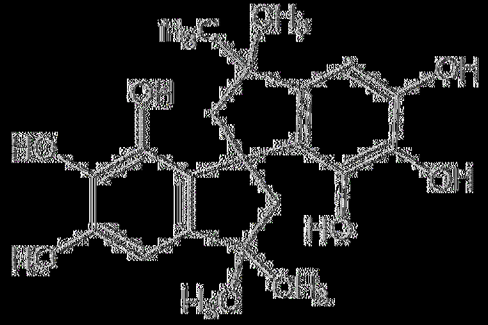
式（H6）中，R^{46}及R^{47}分別獨立地為烷基、烷氧基或芳基為較佳，烷基為更佳。

式（H6）中，n16及n17分別獨立地為0～2的整數為較佳，0或1為更佳。

式（H6）中，n16及n17分別獨立地為1～3的整數為較佳，2或3為更佳。

作為式（H6）所表示之化合物，可以舉出下述化合物。

[化學式60]



[0233] 此外，作為羥基化合物，能夠舉出 2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,3,4-三羥基-2'-甲基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,4,6,3',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',4'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,2',5'-五羥基二苯甲酮、2,4,6,3',4',5'-六羥基二苯甲酮、2,3,4,3',4',5'-六羥基二苯甲酮等多羥基二苯甲酮類、

2,3,4-三羥基苯乙酮、2,3,4-三羥基苯丙酮、2,3,4-三羥基苯基戊酮等多羥基苯基烷基酮類、

雙（2,4-二羥基苯基）甲烷、雙（2,3,4-三羥基苯基）甲烷、雙（2,4-二羥基苯基）丙烷-1、雙（2,3,4-三羥基苯基）丙烷-1、降二氫癒創木酸、1,1-雙（4-羥基苯基）環己烷等雙（（聚）羥基苯基）烷烴類、

3,4,5-三羥基甲酸丙酯、2,3,4-三羥基甲酸苯酯、3,4,5-三羥基甲酸苯酯等多羥基甲酸酯類、

雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）甲烷、雙（3-乙醯基-4,5,6-三羥基苯基）甲烷、雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯等的雙（多羥基苯甲醯基）烷烴或雙（多羥基苯甲醯基）芳基類、

乙二醇-二（3,5-二羥基苯甲酸酯）、乙二醇-二（3,4,5-三羥基苯甲酸酯）等伸烷基二（多羥基苯甲酸酯）類、

2,3,4-聯苯三醇、3,4,5-聯苯三醇、3,5,3',5'-聯苯四醇、2,4,2',4'-聯苯四醇、

2,4,6,3′,5′-聯苯五醇、2,4,6,2′,4′,6′-聯苯六醇、2,3,4,2′,3′,4′-聯苯六醇等的多羥基聯苯類、

4,4′-硫代雙（1,3-二羥基）苯等雙（多羥基）硫醚類、

2,2′,4,4′-四羥基二苯醚等雙（多羥基苯基）醚類、

2,2′,4,4′-四羥基二苯基亞碸等雙（多羥基苯基）亞碸類、

2,2′,4,4′-二苯基碸等雙（多羥基苯基）碸類、

三（4-羥基苯基）甲烷、4,4′,4″-三羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、4,4′,3″,4″-四羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、4-[雙（3,5-二甲基-4-羥基苯基）甲基]-2-甲氧基-苯酚、4,4′-（3,4-二醇-苯亞甲基）雙[2,6-二甲基苯酚]、4,4′-[（2-羥基-苯基）亞甲基]雙[2-環己基-5-甲基苯酚、4,4′,2″,3″,4″-五羥基-3,5,3′,5′-四甲基三苯基甲烷、2,3,4,2′,3′,4′-六羥基-5,5′-二乙醯基三苯基甲烷、2,3,4,2′,3′,4′,3″,4″-八羥基-5,5′-二乙醯基三苯基甲烷、2,4,6,2′,4′,6′-六羥基-5,5′-二丙醯基三苯基甲烷等多羥基三苯基甲烷類、4,4′-（苯基亞甲基）雙苯酚、4,4′-（1-苯基-亞乙基）雙[2-甲基苯酚]、4,4′,4″-亞乙基-三苯酚等多羥基三苯基乙烷類、

3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-5,6,5′,6′-四醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-5,6,7,5′,6′,7′-六醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-4,5,6,4′,5′,6′-六醇、3,3,3′,3′-四甲基-1,1′-螺雙-茚烷-4,5,6,5′,6′,7′-六醇等多羥基螺雙-茚烷類、2,4,4-三甲基-2′,4′,7′-三羥基黃烷等多羥基黃烷類、

3,3-雙（3,4-二羥基苯基）酞內酯、3,3-雙（2,3,4-三羥基苯基）酞內酯、3′,4′,5′,6′-四羥基雙[酞內酯-3,9′-吖□]等多羥基酞內酯類、桑色素、槲黃酮、芸香苷等類黃酮色素類、

α,α’,α”-三（4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二甲基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二乙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二正丙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二異丙基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3,5-二正丁基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3-甲基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（3-甲氧基-4-羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、α,α’,α”-三（2,4-二羥基苯基）1,3,5-三異丙基苯、1,3,5-三（3,5-二甲基-4-羥基苯基）苯、1,3,5-三（5-甲基-2-羥基苯基）苯、2,4,6-三（3,5-二甲基-4-羥基苯硫基甲基）對稱三甲苯、1-[α-甲基-α-（4’-羥基苯基）乙基]-4-[α,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（4’-羥基苯基）乙基]-3-[α,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（3’,5’-二甲基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α,α’-雙（3”,5”-二甲基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（3’-甲基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（3”-甲基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（3’-甲氧基-4’-羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（3”-甲氧基-4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基-α-（2’,4’-二羥基苯基）乙基]-4-[α’,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯、1-[α-甲基（2’,4’-二羥基苯基）乙基]-3-[α’,α’-雙（4”-羥基苯基）乙基]苯等日本特開平 4-253058 中記載之多羥基化合物、α,α,α’,α’,α”,α”-六-（4-羥基苯基）-1,3,5-三乙基苯等日本特開平 5-224410 號中記載之多羥基化合物、1,2,2,3-四（對羥基苯基）丙烷、1,3,3,5-四（對羥基苯基）戊烷等日本特開平 5-303200 號、EP-530148 中記載之聚（羥基苯基）烷烴類、

對雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、對雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯、間雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、間雙（2,4,6-三羥基苯甲醯基）苯、對雙

（2,5-二羥基-3-溴基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-甲基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-甲氧基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-硝基苯甲醯基）苯、對雙（2,3,4-三羥基-5-氰基苯甲醯基）苯、1,3,5-三（2,5-二羥基苯甲醯基）苯、1,3,5-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,3-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,4-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、1,2,4,5-四（2,3,4-三羥基苯甲醯基）苯、α,α'-雙（2,3,4-三羥基苯甲醯基）對二甲苯、α,α',α'-三（2,3,4-三羥基苯甲醯基）對稱三甲苯、

2,6-雙-（2-羥基-3,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2-羥基-5'-甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2,4,6-三羥苄基）-對甲酚、2,6-雙-（2,3,4-三羥苄基）-對甲酚、2,6-雙（2,3,4-三羥苄基）-3,5-二甲基-苯酚、4,6-雙-（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-五倍子酚、2,6-雙-（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-1,3,4-三羥基-苯酚、4,6-雙-（2,4,6-三羥苄基）-2,4-二甲基-苯酚、4,6-雙-（2,3,4-三羥苄基）-2,5-二甲基-苯酚、2,6-雙-（4-羥苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥苄基）-4-環己基苯酚、2,6-雙（4-羥基-3-甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-3,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-2,5-二甲基苄基）-對甲酚、2,6-雙（4-羥基-3-甲基苄基）-4-苯基-苯酚、2,2',6,6'-四[（4-羥基苯基）甲基]-4,4'-亞甲基二苯酚、2,2',6,6'-四[（4-羥基-3,5-二甲基苯基）甲基]-4,4'-亞甲基二苯酚、2,2',6,6'-四[（4-羥基-3-甲基苯基）甲基]-4,4'-亞甲基二苯酚、2,2'-雙[（4-羥基-3,5-二甲基苯基）甲基]6,6'-二甲基-4,4'-亞甲基二苯酚、2,2',3,3'-四氫-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺雙（1H-茚）-5,5',6,6',7,7'己醇、雙（4-羥基-3,5-二甲基苯基）-（4-羥基-3-甲氧基苯基）甲烷等。

又，亦能夠使用酚醛清漆樹脂等酚醛樹脂的低核體。

【0234】 作為萘醌二疊氮磺酸，可以舉出 6-重氮-5,6-二氫-5-氧代-1-萘磺酸、1,2-萘醌-（2）-重氮-5-磺酸等，該等可以混合使用。

【0235】 羥基化合物的萘醌二疊氮磺酸酯的製造方法並無特別限定，但例如，藉由用氯磺酸或亞硫醯氯對萘醌二疊氮磺酸進行磺醯氯化，並使所獲得之萘醌二疊氮磺醯氯與羥基化合物進行縮合反應來獲得。

例如，能夠藉由在二噁烷、丙酮或四氫呋喃等溶劑中，在三乙胺等鹼性觸媒的存在下，使羥基化合物與萘醌二疊氮磺醯氯的規定量反應而進行酯化，並水洗、乾燥所獲得之生成物來獲得。

【0236】 萘醌二疊氮磺酸酯中的酯化率並無特別限定，但 10%以上為較佳，20%以上為更佳。又，上述酯化率的上限並無特別限定，可以為 100%。

上述酯化率能夠藉由 ^{1}H-NMR 等作為羥基化合物所具有之羥基中被酯化之基的比例來確認。

【0237】 此外，作為光吸收劑，亦能夠使用日本特開 2019-206689 號公報的 0088～0108 段中記載之化合物。

【0238】 相對於本發明的樹脂組成物的總固體成分之光吸收劑的含量並無特別限定，0.1～20 質量%為較佳，0.5～10 質量%為更佳，1～5 質量%為進一步較佳。

【0239】 ＜聚合抑制劑＞

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

【0240】 作為聚合抑制劑的具體的化合物，可以舉出國際公開第

2021/112189 的 0310 段中記載之化合物、對氫醌、鄰氫醌、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、啡噁吩、1,4,4-三甲基-2,3-二氮雜雙環[3.2.2]壬-2-烯-N,N-二氧化物等。該內容被編入本說明書中。

【0241】 本發明的樹脂組成物具有聚合抑制劑之情況下，相對於樹脂組成物的總固體成分，聚合抑制劑的含量為 0.01～20 質量%為較佳，0.02～15 質量%為更佳，0.05～10 質量%為進一步較佳。

【0242】 聚合抑制劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。聚合抑制劑為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0243】 ＜其他添加劑＞

本發明的樹脂組成物可以依據需要在獲得本發明的效果之範圍內包含各種添加物，例如，界面活性劑、高級脂肪酸衍生物、熱聚合起始劑、無機粒子、紫外線吸收劑、有機鈦化合物、抗氧化劑、光酸產生劑、抗凝聚劑、酚系化合物、其他高分子化合物、可塑劑及其他助劑類（例如，消泡劑、阻燃劑等）等。藉由適當地含有該等成分，能夠調整膜物理性質等性質。關於該等成分，例如，能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104、0107～0109 段等的記載，該等內容被編入本說明書中。在摻合該等添加劑之情況下，將其合計含量設為本發明的樹脂組成物的固體成分的 3 質量%以下為較佳。

【0244】 〔有機鈦化合物〕

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

【0245】 作為能夠使用之有機鈦化合物，可以舉出有機基經由共價鍵或離子鍵與鈦原子鍵結者。

在以下I）～VII）中示出有機鈦化合物的具體例。

I）鈦螯合化合物：從樹脂組成物的保存穩定性良好且可獲得良好的硬化圖案之觀點考慮，具有 2 個以上的烷氧基之鈦螯合化合物為更佳。具體例為雙（三乙醇胺）二異丙醇鈦、二（正丁醇）雙（2,4-戊二酸）鈦、二異丙醇鈦雙（2,4-戊二酸）、雙（四甲基庚二酮）二異丙氧基鈦、雙（乙醯乙酸乙酯）二異丙氧基鈦等。

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

III）二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯三甲氧基鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟苯基）鈦、雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦等。

IV）單烷氧基鈦化合物：例如為三（磷酸二辛酯）異丙氧基鈦、三（苯磺酸十二烷酯）異丙氧基鈦等。

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

VI）四乙醯丙酮鈦化合物：例如為四乙醯丙酮鈦等。

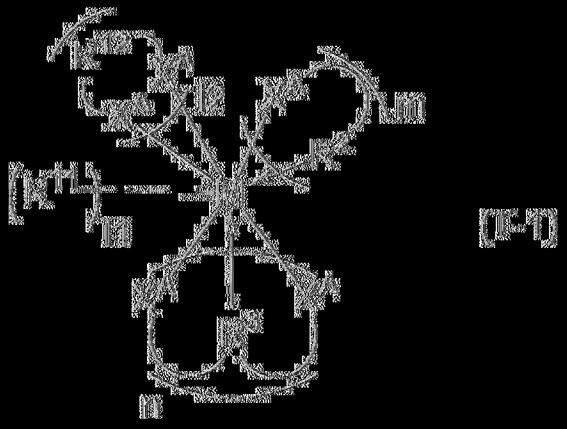
VII）鈦酸酯偶合劑：例如為異丙基三十二烷基苯磺醯基鈦酸酯等。

【0246】 其中，作為有機鈦化合物，從更良好的耐藥品性的觀點考慮，

選自包括下述I）鈦螯合化合物、II）四烷氧基鈦化合物及III）二茂鈦化合物組成之群組中之至少1種化合物為較佳。尤其，二異丙氧基雙（乙醯乙酸乙酯）鈦、四（正丁氧基）鈦及雙（η5-2,4-環戊二烯-1-基）雙（2,6-二氟-3-（1H-吡咯-1-基）苯基）鈦為較佳。

[0247]　又，作為有機鈦化合物或代替有機鈦化合物，包含下述式（T-1）所表示之化合物亦較佳。

[化學式61]



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

[化學式62]



式（T-2）中，X^{1}～X^{3}分別獨立地表示C（*）或N（*），*分別表示與其

他結構的鍵結部位，#表示與金屬原子的鍵結部位。

【0248】 式（T-1）中，從組成物的保存穩定性的觀點考慮，M 較佳為鈦。

式（T-1）中，l1 及 l2 為 0 的態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

式（T-1）中，m 為 2 或 4 為較佳，2 為更佳。

式（T-1）中，n 為 1 或 2 為較佳，1 為更佳。

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

【0249】 式（T-1）中，從特定金屬錯合物的穩定性的觀點考慮，R^{11} 為經取代或未經取代之環戊二烯配位體為較佳。

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

【0250】 式（T-1）中，R^{12} 為碳數 1～20 的烴基為較佳，碳數 2～10 的烴基為更佳。

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

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

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

作為 R^{12} 中的取代基，一價取代基為較佳，可以舉出鹵素原子等。又，R^{12} 為芳香族烴基之情況下，可以具有烷基作為取代基。

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

的伸苯基為 1,2-伸苯基為較佳。

【0251】 式（T-1）中，m 為 2 以上，包含 2 個以上的 R^2 之情況下，該 2 個以上的 R^2 的結構可以分別相同，亦可以不同。

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

【0252】 式（T-2）中，X^1～X^3 分別獨立地表示-C（-*）=或-N=，至少 1 個表示-C（-*）=為較佳，至少 2 個表示-C（-*）=為更佳。

【0253】 作為式（T-1）所表示之化合物的具體例，可以舉出對應於實施例中的 I-5～I-8 之化合物，但並不限定於該等。

【0254】 包含機鈦化合物之情況下，相對於特定樹脂 100 質量份，其含量為 0.05～10 質量份為較佳，0.1～5 質量份為更佳。含量為 0.05 質量份以上之情況下，所獲得之硬化圖案的耐熱性及耐藥品性變得更良好，為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

【0255】 包含有機鈦化合物之情況下，相對於特定樹脂 100 質量份，其含量為 0.05～10 質量份為較佳，0.1～2 質量份為更佳。含量為 0.05 質量份以上之情況下，所獲得之硬化圖案的耐熱性及耐藥品性變得更良好，為 10 質量份以下之情況下，組成物的保存穩定性更優異。

作為其他添加劑，可以舉出國際公開第 2022/145355 號的 0316～0358 段中記載之化合物。上述記載被編入本說明書中。

【0256】 ＜樹脂組成物的特性＞

本發明的樹脂組成物的黏度能夠藉由樹脂組成物的固體成分濃度來調整。從塗布膜厚的觀點考慮，1,000mm^2/s～12,000mm^2/s 為較佳，2,000mm^2/s

～10,000mm^2/s 為更佳，2,500mm^2/s～8,000mm^2/s 為進一步較佳。只要在上述範圍內，則容易獲得均勻性高的塗布膜。若為 1,000mm^2/s 以上，則例如容易以作為再配線用絕緣膜所需的膜厚塗布，若為 12,000mm^2/s 以下，則可獲得塗布面狀優異的塗膜。

【0257】 ＜對樹脂組成物的含有物質的限制＞

本發明的樹脂組成物的含水率未達 2.0 質量%為較佳，未達 1.5 質量%為更佳，未達 1.0 質量%為進一步較佳。若未達 2.0%，則樹脂組成物的保存穩定性提高。

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

【0258】 從絕緣性的觀點考慮，本發明的樹脂組成物的金屬含量未達 5 質量 ppm（parts per million（百萬分率））為較佳，未達 1 質量 ppm 為更佳，未達 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為金屬，可以舉出鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、銅、鉻、鎳等，但作為有機化合物與金屬的錯合物而包含之金屬除外。包含複數種金屬之情況下，該等金屬的合計在上述範圍內為較佳。

【0259】 又，作為減少意外地包含在本發明的樹脂組成物中的金屬雜質之方法，能夠舉出如下方法：選擇金屬含量少的原料作為構成本發明的樹脂組成物之原料，對構成本發明的樹脂組成物之原料進行過濾器過濾，用聚四氟乙烯等對裝置內進行內襯而在盡可能抑制污染的條件下進行蒸餾等。

【0260】 關於本發明的樹脂組成物，若考慮作為半導體材料的用途，則從配線腐蝕性的觀點考慮，鹵素原子的含量未達 500 質量 ppm 為較佳，未達 300 質量 ppm 為更佳，未達 200 質量 ppm 為進一步較佳。其中，以鹵

素離子的狀態存在者未達 5 質量 ppm 為較佳，未達 1 質量 ppm 為更佳，未達 0.5 質量 ppm 為進一步較佳。作為鹵素原子，可以舉出氯原子及溴原子。氯原子及溴原子或氯離子及溴離子的合計分別在上述範圍內為較佳。

作為調節鹵素原子的含量之方法，可較佳地舉出離子交換處理等。

【0261】 作為本發明的樹脂組成物的收容容器，能夠使用以往公知的收容容器。作為收容容器，以抑制雜質混入原材料或本發明的樹脂組成物中為目的，使用由 6 種 6 層樹脂構成容器內壁之多層瓶、以 6 種樹脂形成 7 層結構之瓶亦較佳。作為此種容器，例如可以舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。

【0262】 ＜樹脂組成物的硬化物＞

藉由硬化本發明的樹脂組成物，能夠獲得樹脂組成物的硬化物。

本發明的硬化物為將樹脂組成物硬化而成之硬化物。

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

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

收縮率[%]=100-（硬化後的體積÷硬化前的體積）×100

【0263】 ＜樹脂組成物的硬化物的特性＞

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

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

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

【0264】 ＜樹脂組成物的製備＞

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

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

混合中的溫度為 10～30℃為較佳，15～25℃為更佳。

【0265】 以去除本發明的樹脂組成物中的灰塵或微粒等異物為目的，進行使用過濾器之過濾為較佳。關於過濾器孔徑，例如 5μm 以下為較佳，1μm 以下為更佳，0.5μm 以下為進一步較佳，0.1μm 以下為更進一步較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。過濾器的材質為聚乙烯之情況下，HDPE（高密度聚乙烯）為更佳。過濾器可以使用用有機溶劑預先清洗者。在過濾器的過濾步驟中，可以將複數種過濾器串聯或並聯連接而使用。使用複數種過濾器之情況下，可以組合使用孔徑或材質不同的過濾器。

作為連接態樣，例如，可以舉出如下態樣：將孔徑 1μm 的 HDPE 過濾器作為第一段，將孔徑 0.2μm 的 HDPE 過濾器作為第二段，將兩者串聯連接。又，可以將各種材料過濾複數次。過濾複數次之情況下，可以為循環過濾。又，可以進行加壓過濾。進行加壓過濾之情況下，所加壓之壓力例如為 0.01MPa 以上且 1.0MPa 以下為較佳，0.03MPa 以上且 0.9MPa 以下為更佳，0.05MPa 以上且 0.7MPa 以下為進一步較佳，0.05MPa 以上且 0.5MPa 以下為更進一步較佳。

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

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

【0266】 （硬化物的製造方法）

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

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

硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟、上述曝光步驟、上述顯影步驟、以及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行加熱之加熱步驟及對藉由顯影步驟而獲得之圖案進行曝光之顯影後曝光步驟中的至少一者為尤佳。

又，硬化物的製造方法包括上述膜形成步驟及加熱上述膜之步驟亦較佳。

以下，對各步驟的詳細內容進行說明。

【0267】 ＜膜形成步驟＞

本發明的樹脂組成物能夠在將其應用於基材上以形成膜之膜形成步驟中使用。

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

【0268】 〔基材〕

基材的種類能夠依據用途適當確定，並無特別限定。作為基材，例如，可以舉出矽、氮化矽、多晶矽、氧化矽、非晶矽等半導體製作基材、石英、玻璃、光學膜、陶瓷材料、蒸鍍膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Fe 等金屬基材（例如，可以為由金屬形成之基材及例如藉由電鍍或蒸鍍等形成有金屬層之基材中的任一者）、紙、SOG（Spin On Glass：旋塗式玻璃）、TFT（薄膜電晶體）陣列基材、模製（mold）基材、電漿顯示面板（PDP）的電極板等。基材尤其為半導體製作用基材為較，矽基材、Cu 基材及模具基材為更佳。

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

基材的形狀並無特別限定，可以為圓形形狀，亦可以為矩形形狀。

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

為較佳，200～700mm 為更佳。

作為基材，例如可以使用板狀，較佳為使用面板狀基材（基板）。

【0269】 在樹脂層（例如，由硬化物構成之層）的表面或金屬層的表面上應用樹脂組成物而形成膜之情況下，樹脂層或金屬層成為基材。

【0270】 作為將樹脂組成物應用於基材上之方法，塗布為較佳。

作為所應用之方法，具體而言，可以舉出浸塗法、氣刀塗布法、簾塗法、線棒塗布法、凹版塗布法、擠壓塗布法、噴塗法、旋塗法、狹縫塗布法及噴墨法等。從膜厚度的均勻性的觀點考慮，旋塗法、狹縫塗布法、噴塗法或噴墨法為較佳，從膜厚度的均勻性的方面及生產性的觀點考慮，旋塗法及狹縫塗布法為更佳。依據所應用之方法來調整樹脂組成物的固體成分濃度或塗布條件，藉此能夠獲得預期望的厚度的膜。又，亦能夠依據基材的形狀適當選擇塗布方法，若為晶圓等圓形基材，則旋塗法或噴塗法、噴墨法等為較佳，若為矩形基材，則狹縫塗布法、噴塗法、噴墨法等為較佳。在旋塗法之情況下，例如，能夠以 500～3,500rpm 的轉速應用 10 秒鐘～3 分鐘左右。

又，亦能夠應用將預先藉由上述賦予方法賦予並形成於偽支撐體上之塗膜轉印到基材上之方法。

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

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

亦可以採用如下預濕步驟：在將樹脂組成物塗布於基材之前，在基材上

塗布各種溶劑以提高基材的潤濕性之後塗布樹脂組成物。

【0271】 ＜乾燥步驟＞

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

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

上述乾燥步驟在膜形成步驟之後且曝光步驟之前進行為較佳。

乾燥步驟中的膜的乾燥溫度為50～150℃為較佳，70℃～130℃為更佳，90℃～120℃為進一步較佳。又，可以藉由減壓來進行乾燥。作為乾燥時間，可以例示30秒鐘～20分鐘，1分鐘～10分鐘為較佳，2分鐘～7分鐘為更佳。

【0272】 ＜曝光步驟＞

上述膜可以供於選擇性地對膜進行曝光之曝光步驟。

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

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

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

【0273】 曝光波長能夠在 190～1,000nm 的範圍內適當確定，240～550nm 為較佳。

【0274】 關於曝光波長，若以與光源的關係而言，則可以舉出（1）半導體雷射（波長 830nm、532nm、488nm、405nm、375nm、355nm 等）、（2）金屬鹵化物燈、（3）高壓水銀燈、g 射線（波長 436nm）、h 射線（波長 405nm）、i 射線（波長 365nm）、寬頻光（g、h、i 射線 3 種波長）、（4）準分子雷射、KrF 準分子雷射（波長 248nm）、ArF 準分子雷射（波長 193nm）、F_2 準分子雷射（波長 157nm）、（5）極紫外線；EUV（波長 13.6nm）、（6）電子束、（7）YAG 雷射的二次諧波 532nm、三次諧波 355nm 等。關於本發明的樹脂組成物，尤其利用高壓水銀燈之曝光為較佳，從曝光靈敏度的觀點考慮，利用 i 射線之曝光為更佳。

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

【0275】 ＜曝光後加熱步驟＞

上述膜可以供於在曝光後進行加熱之步驟（曝光後加熱步驟）。

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

曝光後加熱步驟能夠在曝光步驟之後且顯影步驟之前進行。

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

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

曝光後加熱步驟中的升溫速度從加熱開始時的溫度至最高加熱溫度為

1～12℃/分鐘為較佳，2～10℃/分鐘為更佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。

又，升溫速度可以在加熱過程中適當變更。

作為曝光後加熱步驟中的加熱方法，並無特別限定，能夠使用公知的加熱板、烘箱、紅外線加熱器等。

又，在加熱時，藉由使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流通等，在低氧濃度的環境下進行亦較佳。

【0276】 ＜顯影步驟＞

曝光後的上述膜可以供於使用顯影液進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

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

藉由進行顯影，去除膜的曝光部及非曝光部中的一者而形成圖案。

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

【0277】 〔顯影液〕

作為顯影步驟中使用之顯影液，可以舉出鹼水溶液或包含有機溶劑之顯影液。

【0278】 在顯影液為鹼水溶液之情況下，作為鹼水溶液能夠包含之鹼性化合物，可以舉出無機鹼類、一級胺類、二級胺類、三級胺類、四級銨鹽，TMAH（氫氧化四甲基銨）、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨、乙胺、正丙基胺、二乙胺、二正丁基胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四戊基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化乙基三

甲基銨、氫氧化丁基三甲基銨、氫氧化甲基三戊基銨、氫氧化二丁基二戊基銨、氫氧化二甲基雙（2-羥乙基）銨、氫氧化三甲基苯基銨、氫氧化三甲基苄基銨、氫氧化三乙基苄基銨、吡咯、哌啶為較佳，更佳為 TMAH。在顯影液總質量中，顯影液中的鹼性化合物的含量為 0.01～10 質量%為較佳，0.1～5 質量%為更佳，0.3～3 質量%為進一步較佳。

【0279】 顯影液包含有機溶劑之情況下，作為有機溶劑，能夠使用國際公開第 2021/112189 號的 0387 段中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。又，作為醇類，亦可較佳地舉出甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、辛醇、二乙二醇、丙二醇、甲基異丁基甲醇、三乙二醇等，作為醯胺類，亦可較佳地舉出 N-甲基吡咯啶酮、N-乙基吡咯啶酮、二甲基甲醯胺等。

【0280】 又，顯影液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。在本發明中，尤其包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基-2-吡咯啶酮及環己酮之群組中之至少 1 種之顯影液為較佳，包含選自包括環戊酮、γ-丁內酯及二甲基亞碸之群組中之至少 1 種之顯影液為更佳，包含環戊酮之顯影液為尤佳。

【0281】 顯影液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑的含量相對於顯影液的總質量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為尤佳。又，上述含量亦可以為 100 質量%。

【0282】 在顯影液包含有機溶劑之情況下，顯影液可以進一步包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。藉由顯影液中的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者滲透到圖案中，有時提高圖案的斷裂伸長率等性能。

【0283】 作為鹼性化合物，從殘存於硬化後的膜時的可靠性（進一步

加熱硬化物時與基材的密接性）的觀點考慮，有機鹼為較佳。

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

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

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

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

例如，在有機溶劑的沸點為 100℃之情況下，所使用之鹼性化合物的沸點為 80℃以上為較佳，沸點為 100℃以上為更佳。

顯影液可以僅含有 1 種鹼性化合物，亦可以含有 2 種以上。

【0284】 作為鹼性化合物的具體例，可以舉出乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、己胺、十二胺、環己胺、環己基甲胺、環己基二甲胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、吡啶、丁胺、異丁胺、二丁基胺、三丁胺、二環己胺、DBU（二氮雜雙環十一碳烯）、DABCO（1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷）、N,N-二異丙基乙胺、氫氧化四甲銨、氫氧化四丁銨、乙二胺、丁二胺、1,5-二胺基戊烷、N-甲基己胺、N-甲基二環己胺、三辛胺、N-乙基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N,N’,N’-四丁基-1,6-己二胺、

精三胺、二胺基環己烷、雙（2-甲氧基乙基）胺、哌啶、甲基哌啶、二甲基哌啶、哌咔、莨菪烷（tropane）、N-苯基苄胺、1,2-二苯胺乙烷、2-胺基乙醇、甲苯胺、胺基苯酚、己基苯胺、伸苯基二胺、苯基乙胺、二苄胺、吡咯、N-甲基吡咯、N,N,N,N-四甲基乙二胺、N,N,N,N-四甲基-1,3-丙二胺等。

【0285】 鹼產生劑的較佳態樣與上述組成物中所含之鹼產生劑的較佳態樣相同。尤其，鹼產生劑為熱鹼產生劑為較佳。

【0286】 在顯影液包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之情況下，鹼性化合物或鹼產生劑的含量相對於顯影液的總質量，10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如 0.1 質量%以上為較佳。

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

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

【0287】 顯影液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0288】 〔顯影液的供給方法〕

只要能夠形成預期望的圖案，則顯影液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將形成有膜之基材浸漬於顯影液中之方法、使用噴嘴對形成於基材上之膜供給顯影液之旋覆浸沒顯影或連續供給顯影液之方法。噴嘴的種類

並無特別限制，可以舉出直式噴嘴、噴淋噴嘴、噴霧噴嘴等。

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

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

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

【0289】 作為顯影時間，10 秒鐘～10 分鐘為較佳，20 秒鐘～5 分鐘為更佳。顯影時的顯影液的溫度並無特別限定，10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0290】 在顯影步驟中，可以在使用顯影液進行處理之後進一步進行利用沖洗液之圖案的清洗（沖洗）。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液未完全乾燥之前供給沖洗液等方法。

【0291】 〔沖洗液〕

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

【0292】 作為在沖洗液包含有機溶劑時的有機溶劑，可以舉出與在上

述顯影液包含有機溶劑時所例示之有機溶劑相同的有機溶劑。

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

【0293】 沖洗液包含有機溶劑之情況下，有機溶劑能夠使用 1 種或混合使用 2 種以上。有機溶劑為環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、N-甲基吡咯啶酮、環己酮、PGMEA、PGME 為較佳，環戊酮、γ-丁內酯、二甲基亞碸、PGMEA、PGME 為更佳，環己酮、PGMEA 為進一步較佳。

【0294】 沖洗液包含有機溶劑之情況下，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，90 質量%以上為進一步較佳。又，相對於沖洗液的總質量，有機溶劑可以為 100 質量%。

【0295】 沖洗液可以包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。

雖然並無特別限定，但在顯影液包含有機溶劑之情況下，沖洗液包含有機溶劑、鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之態樣亦為本發明的較佳態樣之一。

作為沖洗液中所含之鹼性化合物及鹼產生劑，可以舉出在上述顯影液包含有機溶劑之情況下可以包含之鹼性化合物及作為鹼產生劑所例示之化合物，較佳態樣亦相同。

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

【0296】 在沖洗液包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之情況下，相對於沖洗液的總質量，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以

下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如 0.1 質量%以上為較佳。

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

在沖洗液包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之情況下，沖洗液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。在鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0297】 沖洗液可以進一步包含其他成分。

作為其他成分，例如可以舉出公知的界面活性劑或公知的消泡劑等。

【0298】 〔沖洗液的供給方法〕

只要能夠形成預期望的圖案，則沖洗液的供給方法並無特別限制，有如下方法：將基材浸漬於沖洗液中之方法、藉由液堆向基材供給沖洗液之方法、藉由噴淋向基材供給沖洗液之方法、藉由直式噴嘴等機構向基材上連續供給沖洗液之方法。

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

亦即，沖洗步驟為利用直式噴嘴對上述曝光後的膜供給或連續供給沖

洗液之步驟為較佳，藉由噴霧噴嘴供給沖洗液之步驟為更佳。

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

【0299】 作為沖洗時間，10 秒鐘～10 分鐘為較佳，20 秒鐘～5 分鐘為更佳。沖洗時的沖洗液的溫度並無特別限定，但 10～45℃為較佳，18℃～30℃為更佳。

【0300】 在顯影步驟中，使用顯影液進行處理之後或使用沖洗液清洗圖案之後，可以包括使處理液與圖案接觸之步驟。又，亦可以採用在與圖案接觸之顯影液或沖洗液未完全乾燥之前供給處理液等方法。

【0301】 作為上述處理液，可以舉出包含水及有機溶劑中的至少一者和鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之處理液。

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

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

【0302】 相對於處理液的總質量，處理液中的鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。上述含量的下限並無特別限定，例如 0.1 質量%以上為較佳。

又，在鹼性化合物或鹼產生劑在使用處理液之環境下為固體之情況下，相對於處理液的總固體成分，鹼性化合物或鹼產生劑的含量為 70～100 質

量%亦較佳。

在處理液包含鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者之情況下，處理液可以僅含有 1 種鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者，亦可以含有 2 種以上的鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者。在鹼性化合物及鹼產生劑中的至少一者為 2 種以上之情況下，其合計在上述範圍內為較佳。

【0303】 ＜加熱步驟＞

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

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

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

在加熱步驟中，使聚醯亞胺前驅物等樹脂環化而成為聚醯亞胺等樹脂。

又，亦進行特定樹脂或除了特定樹脂以外的交聯劑中的未反應的交聯性基的交聯等。

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

【0304】 加熱步驟為藉由加熱並利用由上述鹼產生劑產生之鹼等的作用，在上述圖案內促進上述聚醯亞胺前驅物的環化反應之步驟為較佳。

【0305】 加熱步驟中的加熱以 1～12℃/分鐘的升溫速度從加熱開始時的溫度進行至最高加熱溫度為較佳。上述升溫速度為 2～10℃/分鐘為更

佳，3～10℃/分鐘為進一步較佳。藉由將升溫速度設為 1℃/分鐘以上，能夠確保生產性，並且防止酸或溶劑的過度揮發，藉由將升溫速度設為 12℃/分鐘以下，能夠緩和硬化物的殘存應力。

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

【0306】 加熱開始時的溫度為 20℃～150℃為較佳，20℃～130℃為更佳，25℃～120℃為進一步較佳。加熱開始時的溫度係指開始加熱至最高加熱溫度之步驟時的溫度。例如，將本發明的樹脂組成物應用於基材上之後使其乾燥的情況下為該乾燥後的膜（層）的溫度，例如，使其從比樹脂組成物中所含之溶劑的沸點低 30～200℃的溫度開始升溫為較佳。

【0307】 加熱時間（最高加熱溫度下的加熱時間）為 5～360 分鐘為較佳，10～300 分鐘為更佳，15～240 分鐘為進一步較佳。

【0308】 尤其，形成多層積層體之情況下，從層間密接性的觀點考慮，加熱溫度為 30℃以上為較佳，80℃以上為更佳，100℃以上為進一步較佳，120℃以上為尤佳。

上述加熱溫度的上限為 350℃以下為較佳，250℃以下為更佳，240℃以下為進一步較佳。

【0309】 加熱可以分階段進行。作為例子，可以進行如下步驟：以 3℃/分鐘從 25℃升溫至 120℃且在 120℃保持 60 分鐘，以 2℃/分鐘從 120℃升溫至 180℃且在 180℃保持 120 分鐘。又，如美國專利第 9159547 號說明書中記載，照射紫外線的同時進行處理亦較佳。藉由此種預處理步驟能夠提

高膜的特性。預處理步驟在 10 秒鐘～2 小時左右的短時間內進行即可，15 秒鐘～30 分鐘為更佳。預處理步驟可以設為 2 階段以上的工序，例如可以在 100～150℃的範圍內進行第 1 階段的預處理步驟，其後在 150～200℃的範圍內進行第 2 階段的預處理步驟。

此外，可以在加熱之後進行冷卻，作為此時的冷卻速度，1～5℃/分鐘為較佳。

【0310】 關於加熱步驟，從防止特定樹脂的分解的觀點考慮，藉由使氮氣、氦氣、氬氣等非活性氣體流通及在減壓下進行等，在低氧濃度的環境下進行為較佳。氧濃度為 50ppm（體積比）以下為較佳，20ppm（體積比）以下為更佳。

作為加熱步驟中的加熱機構，並無特別限定，例如，可以舉出加熱板、紅外爐、電熱式烘箱、熱風式烘箱、紅外線烘箱等。

【0311】 ＜顯影後曝光步驟＞

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

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

在顯影後曝光步驟中，例如，藉由光鹼產生劑的感光，能夠促進聚醯亞胺前驅物等的環化進行的反應。

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

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

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

【0312】 ＜金屬層形成步驟＞

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

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

【0313】 作為金屬層，並無特別限定，能夠使用現有的金屬種類，可以例示銅、鋁、鎳、釩、鈦、鉻、鈷、金、鎢、錫、銀及包含該等金屬之合金，銅及鋁為更佳，銅為進一步較佳。

【0314】 金屬層的形成方法並無特別限定，能夠應用現有的方法。例如，能夠使用日本特開 2007-157879 號公報、日本特表 2001-521288 號公報、日本特開 2004-214501 號公報、日本特開 2004-101850 號公報、美國專利第 7888181B2、美國專利第 9177926B2 中記載之方法。例如，可以考慮光微影、PVD（物理沉積法）、CVD（化學氣相沉積法）、剝離（lift off）、電鍍、無電鍍、蝕刻、印刷及組合該等之方法等。更具體而言，可以舉出組合濺射、光微影及蝕刻之圖案化方法、組合光微影與電鍍之圖案化方法。作為鍍覆的較

佳態樣，可以舉出使用了硫酸銅鍍液或氰化銅鍍液之電鍍。

【0315】 作為金屬層的厚度，以最厚的部分計，0.01～50μm 為較佳，1～10μm 為更佳。

【0316】 ＜用途＞

作為能夠應用本發明的硬化物的製造方法或硬化物之領域，可以舉出電子裝置的絕緣膜、再配線層用層間絕緣膜、應力緩衝膜等。除此以外，可以舉出密封膜、基板材料（可撓性印刷基板的基膜或覆蓋膜、層間絕緣膜）或藉由蝕刻在上述之類的安裝用途的絕緣膜上形成圖案之情況等。關於該等用途，例如，能夠參閱 Science & Technology Co.,Ltd.“聚醯亞胺的高功能化和應用技術”2008 年 4 月、柿本雅明/監修、CMC 技術圖書館“聚醯亞胺材料的基礎和開發”2011 年 11 月發行，日本聚醯亞胺·芳香族系高分子研究會/編“最新聚醯亞胺 基礎和應用”NTS，2010 年 8 月等。

【0317】 本發明的硬化物的製造方法或本發明的硬化物亦能夠用於膠印版面或網版版面等版面的製造、對成形零件的蝕刻的使用、電子、尤其微電子中的保護漆及介電層的製造等。

【0318】 （積層體及積層體的製造方法）

本發明的積層體係指具有複數層由本發明的硬化物構成之層之結構體。

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

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

由本發明的硬化物構成之層亦較佳。

【0319】 亦即，本發明的積層體的製造方法包括本發明的硬化物的製造方法為較佳，包括重複複數次本發明的硬化物的製造方法之步驟為更佳。

【0320】 本發明的積層體包含 2 層以上的由硬化物構成之層，並且在上述由硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層之態樣為較佳。上述金屬層藉由上述金屬層形成步驟形成為較佳。

亦即，本發明的積層體的製造方法在進行複數次硬化物的製造方法之間進一步包括在由硬化物構成之層上形成金屬層之金屬層形成步驟為較佳。金屬層形成步驟的較佳態樣如上所述。

作為上述積層體，例如，可以舉出至少包含依序積層有由第一硬化物構成之層、金屬層、由第二硬化物構成之層這 3 個層之層結構之積層體作為較佳者。

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

【0321】 ＜積層步驟＞

本發明的積層體的製造方法包括積層步驟為較佳。

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

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

【0322】 在積層步驟之後進一步進行積層步驟之情況下，可以在上述曝光步驟之後、上述加熱步驟之後或上述金屬層形成步驟之後進一步進行表面活化處理步驟。作為表面活化處理，例示電漿處理。關於表面活化處理的詳細內容，留待後述。

【0323】 上述積層步驟進行 2～20 次為較佳，進行 2～9 次為更佳。

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

上述各層的組成、形狀、膜厚等可以分別相同，亦可以不同。

【0324】 在本發明中，尤其在設置金屬層之後，進一步形成上述本發明的樹脂組成物的硬化物(樹脂層)以覆蓋上述金屬層之態樣為較佳。具體而言，可以舉出以(a)膜形成步驟、(b)曝光步驟、(c)顯影步驟、(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、(e)金屬層形成步驟的順序重複之態樣、或者以(a)膜形成步驟、(d)加熱步驟及顯影後曝光步驟中的至少一者、(e)金屬層形成步驟的順序重複之態樣。藉由交替進行積層本發明的樹脂組成物層(樹脂層)之積層步驟和金屬層形成步驟，能夠交替積層本發明的樹脂組成物層(樹脂層)和金屬層。

【0325】 (表面活化處理步驟)

本發明的積層體的製造方法包括對上述金屬層及樹脂組成物層的至少

一部分進行表面活化處理之表面活化處理步驟為較佳。

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

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

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

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

【0326】　（半導體元件及其製造方法）

本發明亦揭示了包含本發明的硬化物或積層體之半導體元件。

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

作為將本發明的樹脂組成物用於形成再配線層用層間絕緣膜之半導體

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

[實施例]

【0327】 以下，舉出實施例對本發明進一步具體地進行說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理順序等，只要不脫離本發明的宗旨，則能夠適當變更。因此，本發明的範圍並不限定於以下所示之具體例。只要無特別說明，則“份”、“%”為質量基準。

【0328】 ＜樹脂的合成＞

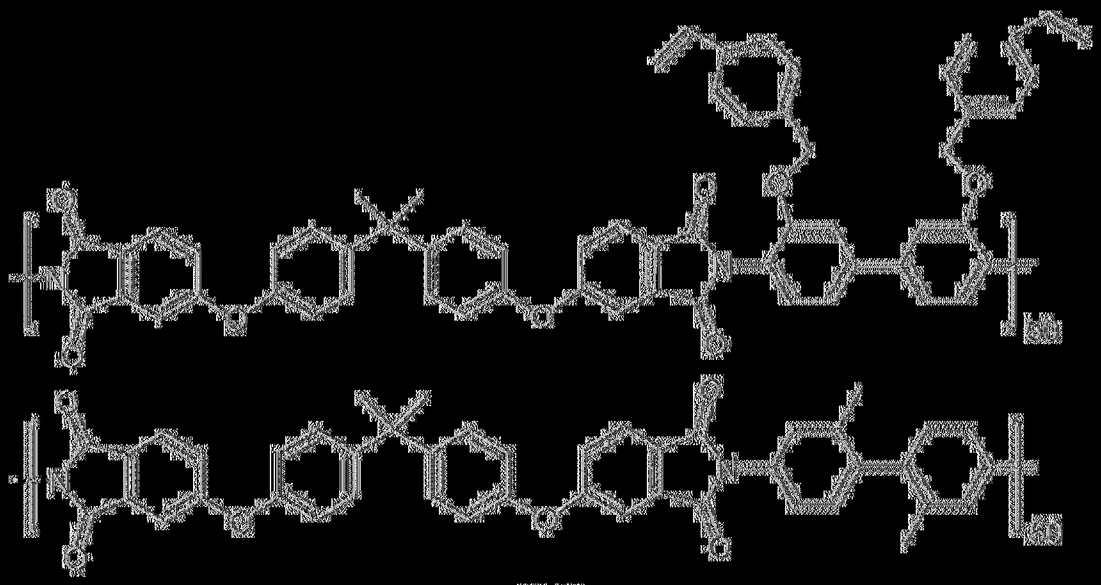
〔合成例 P-1：聚醯亞胺（P-1）的合成〕

將 20.80g（40 毫莫耳）的 4,4’-（4,4’-異亞丙基二苯氧基）二鄰苯二甲酸酐溶解於 N-甲基吡咯啶酮（NMP）70g 中。繼而，將 3.81g（17.6 毫莫耳）的 3,3’-二羥基聯苯胺及 3.74g（17.6 毫莫耳）的 2,2’-二甲基聯苯胺溶解於 50g 的 NMP 中，在 10℃～25℃的溫度下經 1 小時進行滴加，在 25℃下攪拌 30 分鐘之後，添加 10g 甲苯，一邊流入氮氣一邊在 200℃下反應 4 小時，冷卻至 25℃。繼而，添加 4-（氯甲基）苯乙烯 15.3g（50 毫莫耳）、碳酸鉀 16.6g（120 毫莫耳）、碘化鉀 1.66g（12 毫莫耳）、2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基自由基 0.08g，在 95℃反應 15 小時之後，冷卻至 25℃，用四氫呋喃 120g 進行了稀釋。繼而，向 1.8 升的甲醇與 0.6L 的水的混合液中滴加反應液，攪拌了 15 分鐘之後，過濾了聚醯亞胺樹脂。接著，用 1 升的水對上述樹脂進行再漿化並且進行過濾之後，用 1L 的甲醇再次進行再漿化並且進行過濾，在減壓下以 40℃乾燥了 8 小時。繼而，將上述中乾燥之樹脂溶解於四氫呋喃 250g 中，添加離子交換樹脂（MB-1：ORGANO CORPORATION 製造）

40g，攪拌4小時，過濾去除離子交換樹脂之後，使紫醱亞胺樹脂在2升的甲醇中沉澱，攪拌了15分鐘。過濾獲得紫醱亞胺樹脂，在減壓下在45℃乾燥1天，獲得了紫醱亞胺（P-1）。作為紫醱亞胺（P-1），藉由調整3,3’-二溴基聯苯胺及2,2’-二甲基聯苯胺的量，合成了重量平均分子量(Mw)為7,500、35,000、8,500、28,000、22,000的5種紫醱亞胺。在組成物中，關於使用哪一種紫醱亞胺，記載於後述表中。紫醱亞胺（P-1）為具有下述式（P-1）所表示之重複單元之樹脂。下述重複單元的括號的下標表示含各重複單元之莫耳比。由^{1}H-NMR光譜確定了重複單元的結構。

又，將紫醱亞胺（P-1）的乙烯性不飽和鍵值（mmol/g）及氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值（mmol/g）記載於後述表中。

[化學式63]



（P-1）

[0329]　〔合成例P-2～P-16：紫醱亞胺（P-2）～（P-3）、紫醱亞胺前驅物（P-4）、紫醱亞胺（P-5）～（P-16）的合成〕

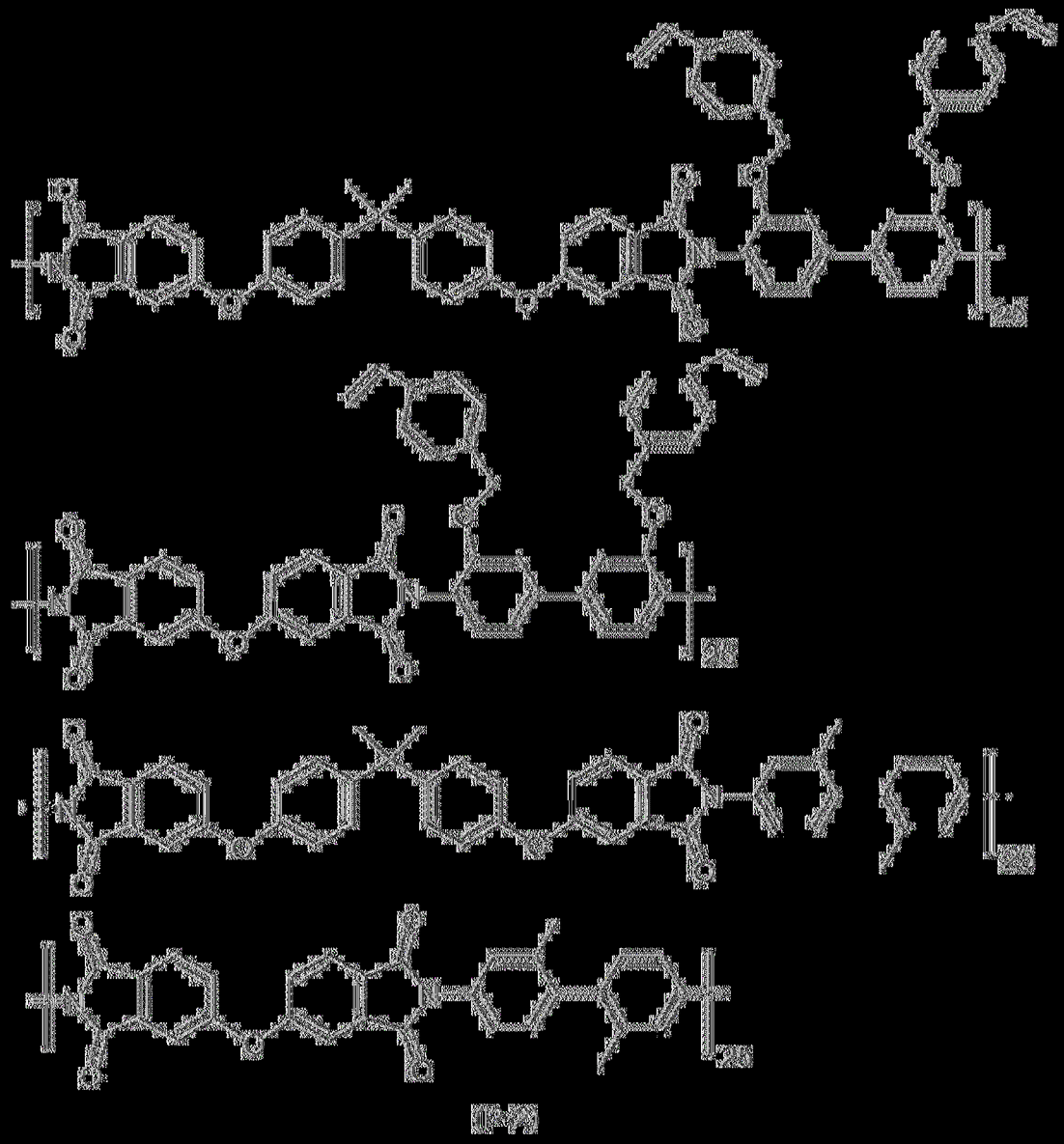
除了適當變更所使用之原料以外，以與紫醱亞胺（P-1）相同的方法合成了紫醱亞胺（P-2）～（P-3）、紫醱亞胺前驅物（P-4）、紫醱亞胺（P-5）

～（P-16）。

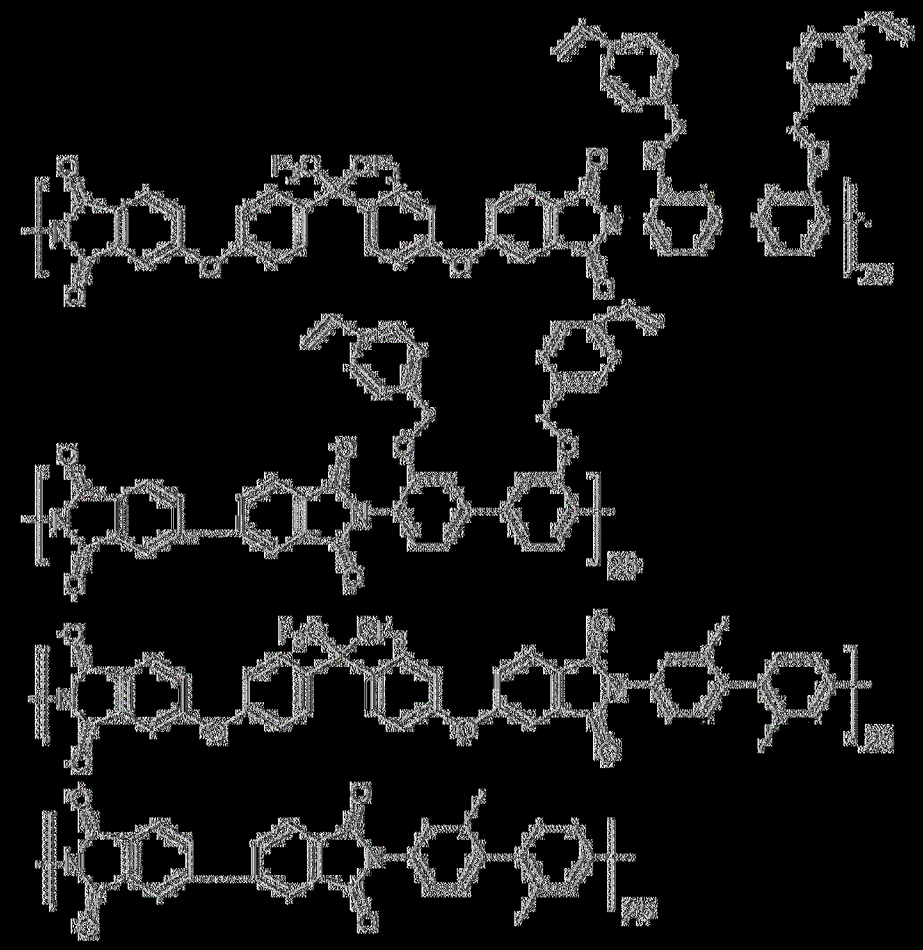
聚醯亞胺（P-2）～（P-3）、聚醯亞胺前驅物（P-4）、聚醯亞胺（P-5）～（P-16）分別為具有下述式（P-2）～（P-16）所表示之重複單元之樹脂。由 ^{1}H-NMR 光譜確定了各重複單元的結構。下述結構中，括號的下標表示各結構的含有莫耳比。

又，將聚醯亞胺（P-2）～（P-3）、聚醯亞胺前驅物（P-4）、聚醯亞胺（P-5）～（P-16）的乙烯性不飽和鍵值（mmol/g）及氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值（mmol/g）記載於後述表中。

[化學式 64]

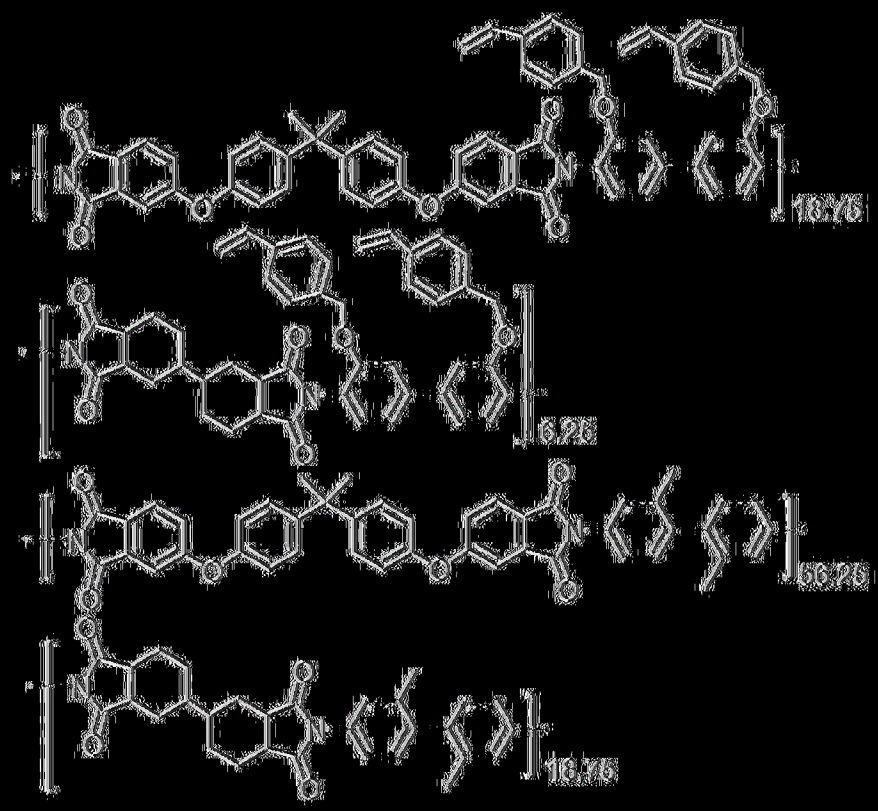


[化學式 65]

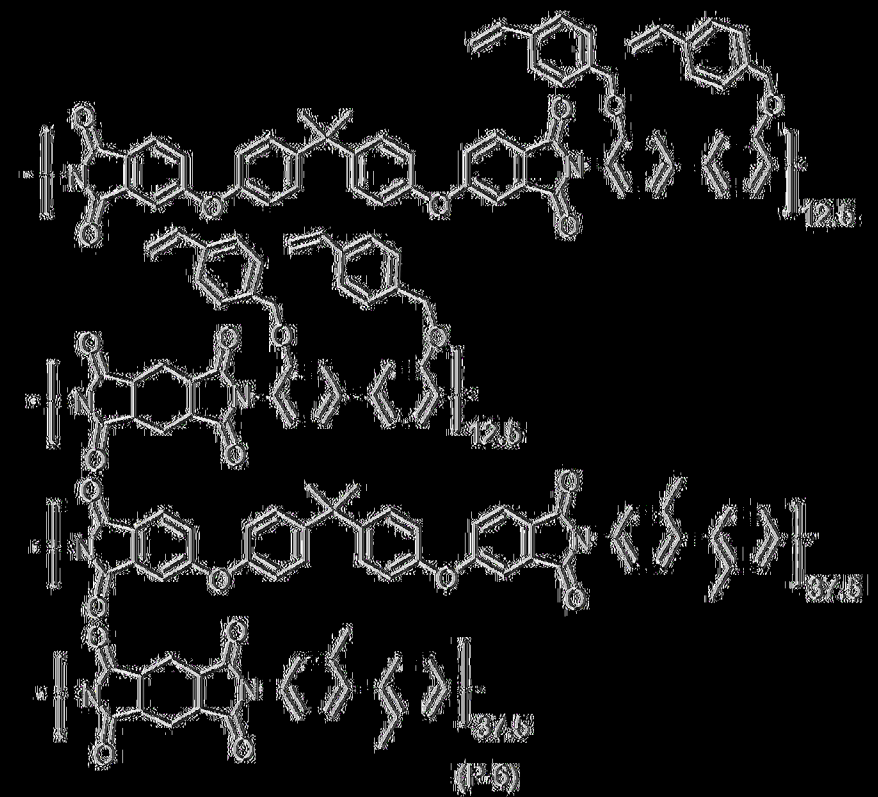




[化學式 66]

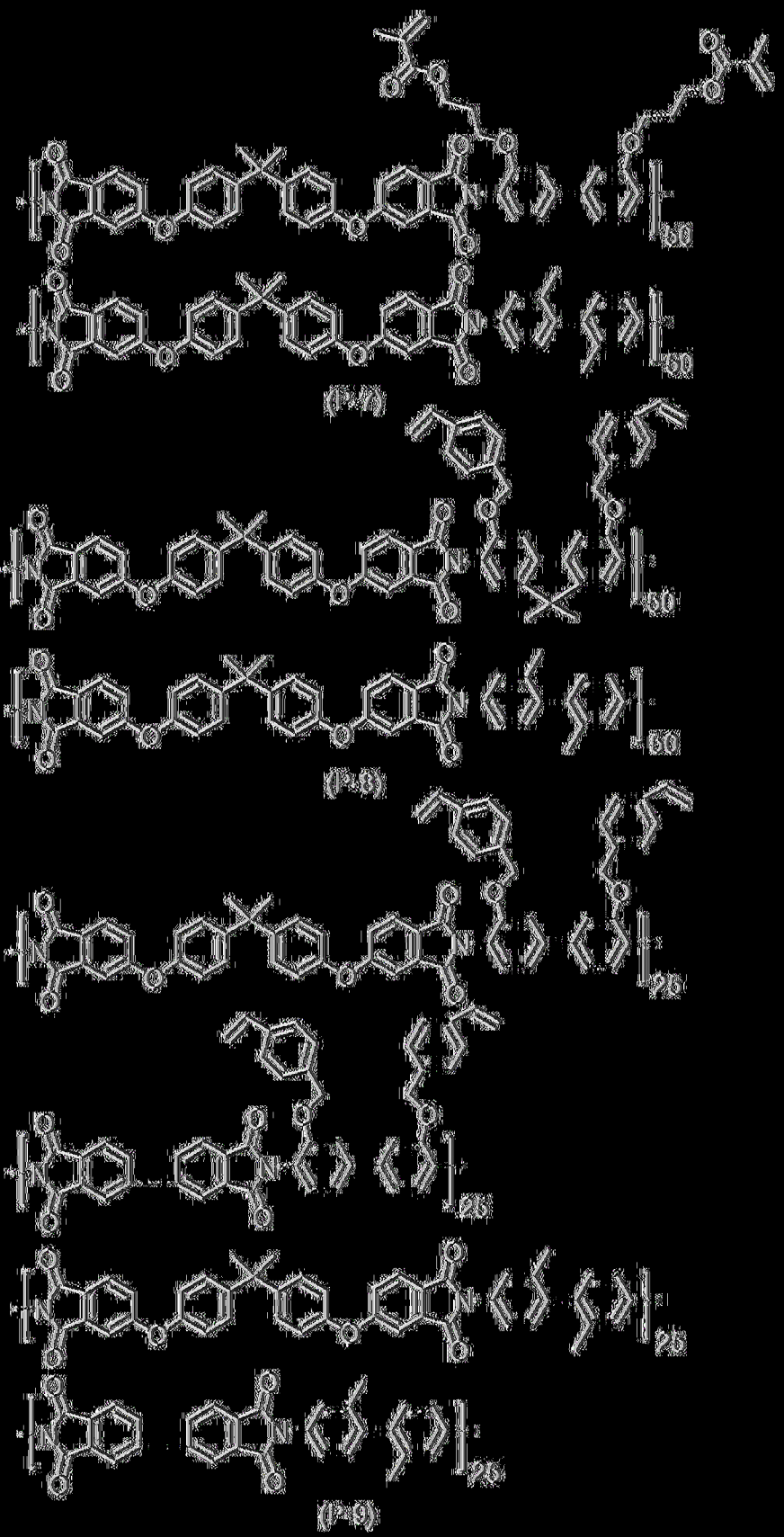


(1-5)

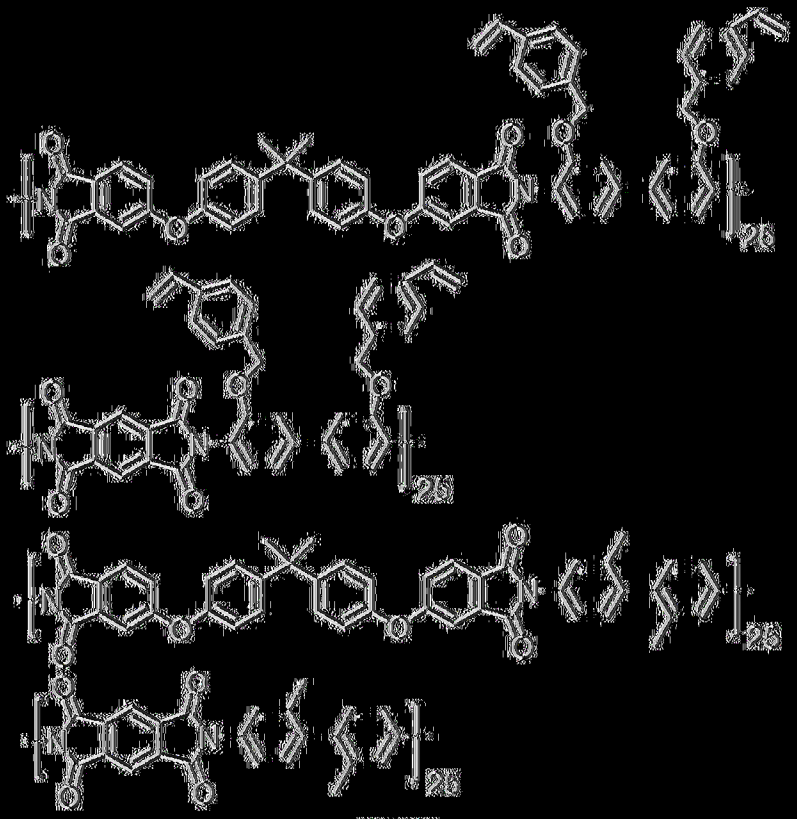


(1-6)

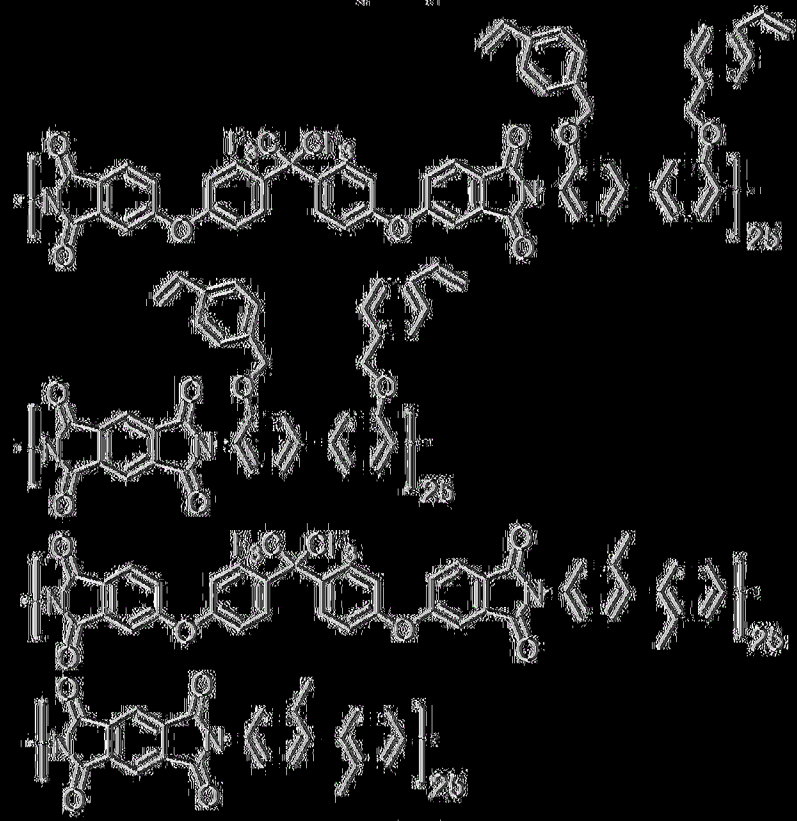
[化學式 67]



[化學式 68]

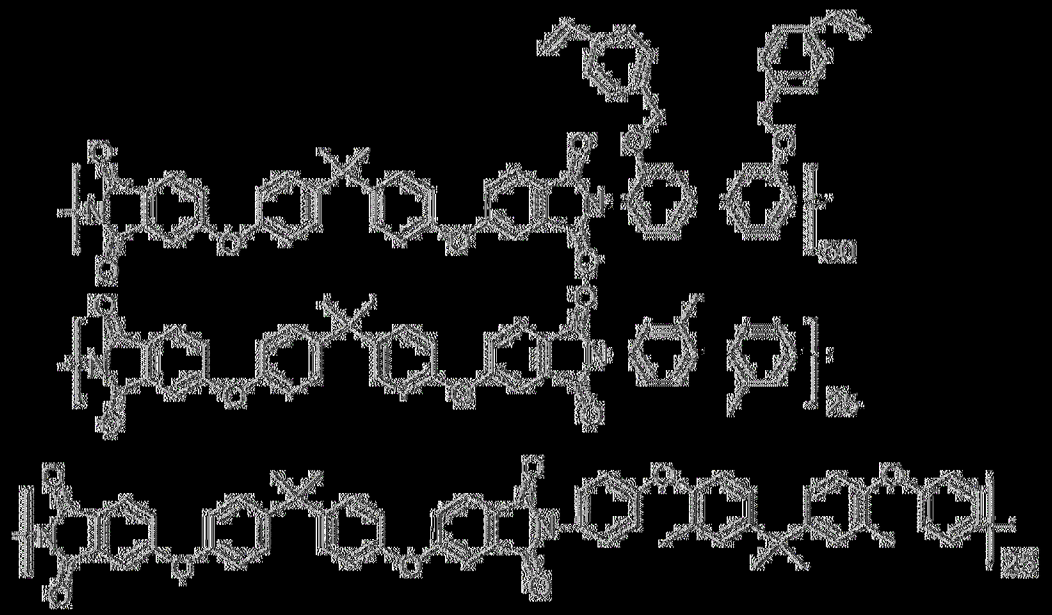


(P-10)

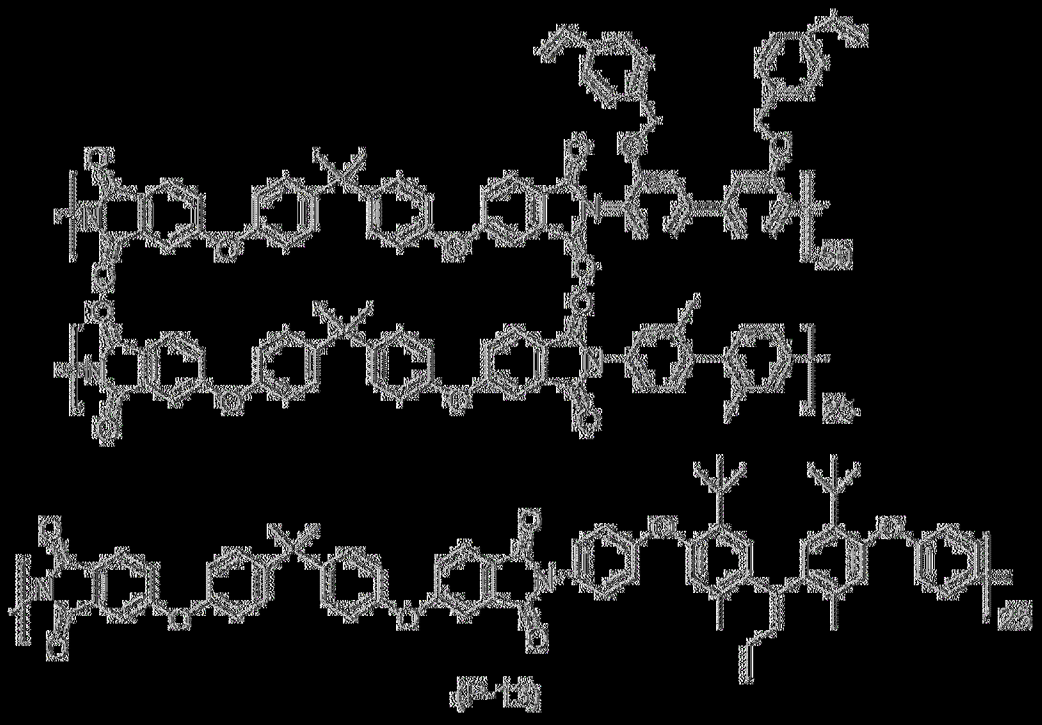


(P-11)

[化學式 69]

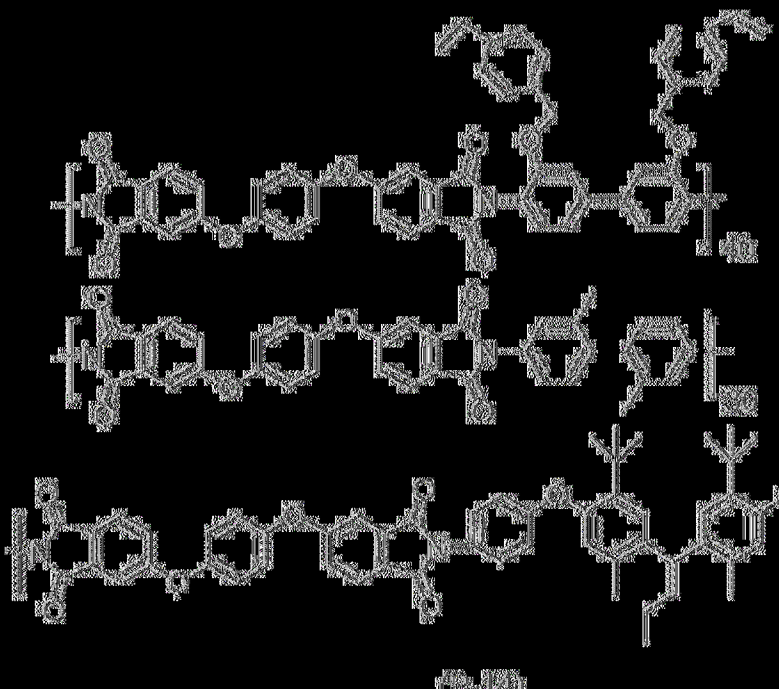


[圖1]

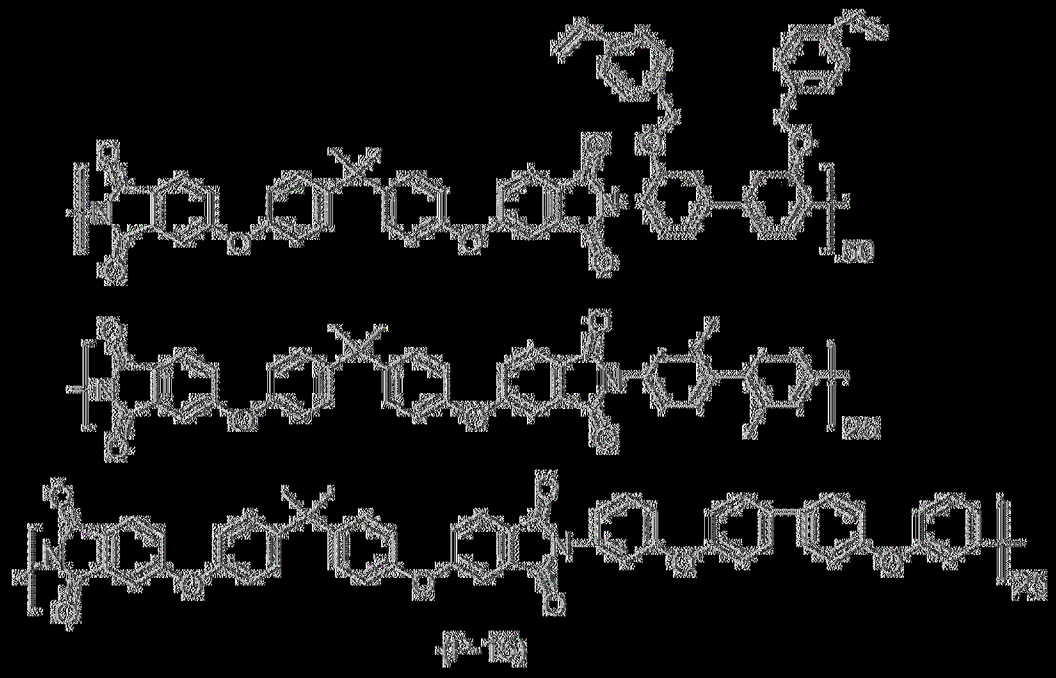


[圖2]

[化學式 70]

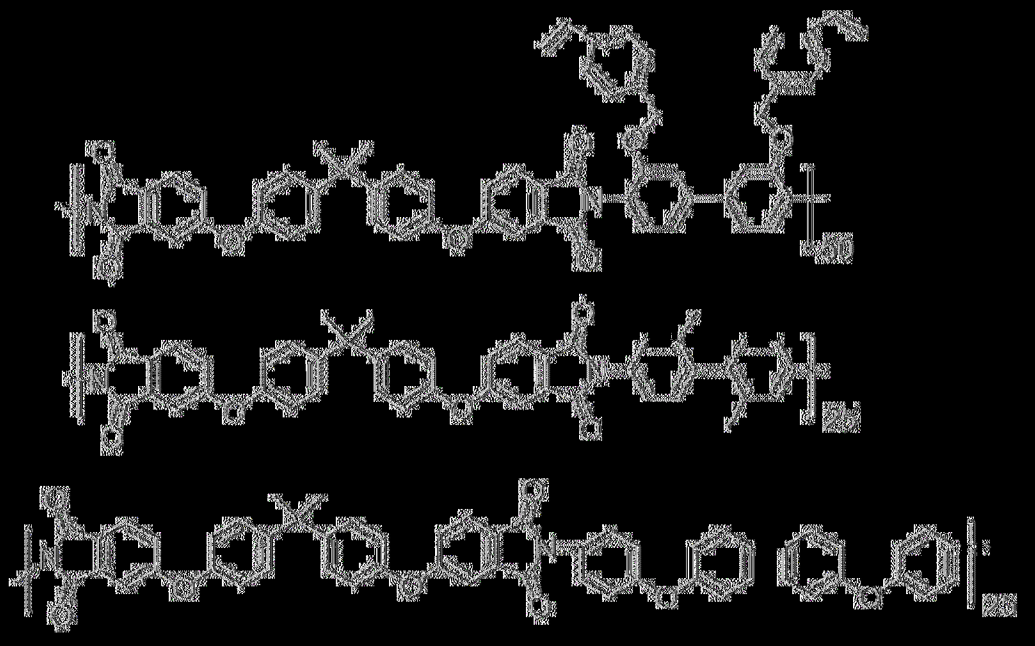


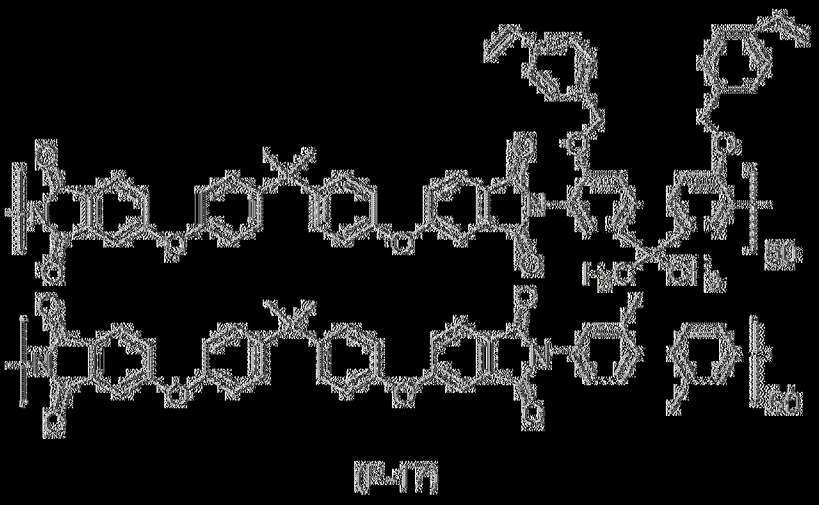
(I-1)



(I-2)

[化學式 71]





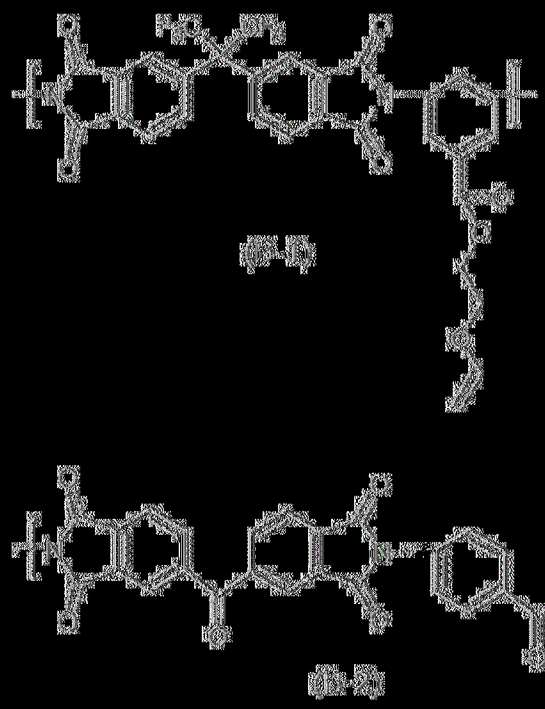
[0330] 〔合成例 B-1：比較用紫醯亞胺（B-1）～（B-2）的合成〕

適當變更所使用之原料，除此以外，藉由與紫醯亞胺（P-1）相同的方法合成了比較用紫醯亞胺（B-1）～（B-2）。

比較用紫醯亞胺（B-1）～（B-2）為具有下述式（B-1）～（B-2）所表示之重複單元之樹脂。由 ^{1}H-NMR 光譜確定了各重複單元的結構。下述結構中，括號的下標表示各結構的含有莫耳比。

比較用紫醯亞胺（B-1）的重量平均分子量（Mw）為 7,500、比較用紫醯亞胺（B-2）的 Mw 為 50,000。

[化學式 72]



[(0331)]　[表 1]

樹脂	乙烯性不飽和鍵值（mmol/g）	氧原子的莫耳比或重量平均分子量的值（mmol/g）
P-1	1.23	8.6
P-2	1.41	9.2
P-3	1.32	7.9
P-4	1.94	--
P-5	0.71	8.6
P-6	0.83	9.1
P-7	1.21	10.9
P-8	1.20	8.4
P-9	1.43	8.6
P-10	1.51	9.0
P-11	1.39	8.4
P-12	1.15	8.6
P-13	1.11	8.3
P-14	1.03	9.5
P-15	1.17	8.8
P-16	1.17	8.8
P-17	1.12	7.9
B-1	1.23	11.1
B-2	0.00	12.0

【0332】 ＜實施例及比較例＞

在各實施例中，分別混合下述表中記載之成分而獲得了各樹脂組成物。又，在各比較例中，分別混合下述表中記載之成分，從而獲得了各比較用組成物。

具體而言，將表中記載之各成分的含量設為表的各欄的“質量份”欄中記載之量（質量份）。

使用細孔寬度為 0.5μm 的聚四氟乙烯製過濾器，對所獲得之樹脂組成物及比較用組成物進行了加壓過濾。

又，在表中，“-”的記載表示組成物不含有對應之成分。

【0333】 [表 2]

			實施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P2	P3	P4
		Mw	7,500	35,000	8,500	28,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	28.00	23.00	28.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.14	0.06	0.13	0.08	0.1	0.09	0.12	0.18
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	1.09	0.89	1.09	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	6.52	5.36	6.52	5.36	5.36	5.36	5.36	4.91
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	E-1
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	0.45
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.54	0.45	0.54	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	63.78	70.24	63.78	70.24	70.24	70.24	70.24	56.19
		種類	-	-	-	-	-	-	-	DMSO
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	14.05
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.40	0.32	0.39	0.34	0.36	0.35	0.38	0.44
	解析度		B	B	A	A	A	A	A	B
	耐圖案崩塌性		B	B	A	A	A	A	A	B
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0334】 [表 3]

			實施例							
			9	10	11	12	13	14	15	16
組成	樹脂	種類	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.07	0.07	0.17	0.1	0.08	0.07	0.12	0.14
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.33	0.33	0.43	0.36	0.34	0.33	0.38	0.40
	解析度		A	A	B	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	B	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0335】 [表 4]

			實施例							
			17	18	19	20	21	22	23	24
組成	樹脂	種類	P13	P14	P15	P16	P17	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	16.10	16.10	16.10
		溶解速度	0.14	0.14	0.12	0.12	0.13	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	P4	P7	P8
		Mw	-	-	-	-	-	22,000	22,000	22,000
		質量份	-	-	-	-	-	6.90	6.90	6.90
		溶解速度	-	-	-	-	-	0.12	0.17	0.1
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.40	0.40	0.38	0.38	0.39	0.36	0.36	0.36
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0336】 [表 5]

			實施例							
			25	26	27	28	29	30	31	32
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	11.50	4.60	16.10	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	P8	P8	P1	-	-	-	-	-
		Mw	22,000	22,000	7,500	-	-	-	-	-
		質量份	11.50	18.40	6.90	-	-	-	-	-
		溶解速度	0.1	0.1	0.14	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	120	110	120	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	3	3	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	旋覆浸沒
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.36	0.36	0.33	0.38	0.36	0.36
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0337】 [表 6]

			實施例							
			33	34	35	36	37	38	39	40
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	直式	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	真空烘箱	IR 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	350	230	180	170	230
		時間[min]	180	180	180	60	60	120	120	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0338】 [表 7]

			實施例							
			41	42	43	44	45	46	47	48
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	C-6	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.45	0.45	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	C-3	C-3	-	-
		質量份	-	-	-	-	0.45	0.45	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-2	D-3
		質量份	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0339】 [表 8]

			實施例							
			49	50	51	52	53	54	55	56
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-2	D-3
		質量份	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	2.68	2.68
		種類	-	-	-	-	-	-	D-1	D-5
		質量份	-	-	-	-	-	-	2.68	2.68
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0340】 [表 9]

			實施例							
			57	58	59	60	61	62	63	64
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	24.79	24.79	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-6	D-6	D-2	D-1	D-5	D-1	D-1	D-1
		質量份	3.75	3.75	3.75	3.57	3.57	5.36	5.36	5.36
		種類	D-7	D-8	D-9	-	-	-	-	-
		質量份	1.61	1.61	1.61	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-2	F-3	F-4
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.36	0.32	0.32	0.36	0.36	0.36
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0341】 [表 10]

			實施例							
			65	66	67	68	69	70	71	72
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-5	F-6	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-2	G-3	G-4	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-2	H-3	H-4
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0342】 [表 11]

			實施例							
			73	74	75	76	77	78	79	80
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
		質量份	4.91	4.91	4.91	4.91	5.21	4.91	5.33	5.33
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.15	0.45	0.03	0.03
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.26	0.36	0.36	0.36	0.34	0.34
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0343】 [表 12]

			實施例							
			81	82	83	84	85	86	87	88
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚合性化合物	種類	D-5	D-5	D-5	D-5	D-5	D-5	D-5	D-5
		質量份	4.91	4.91	4.91	4.91	5.21	4.91	5.33	5.33
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	其他添加劑	種類	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.15	0.45	0.03	0.03
	溶劑	種類	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24	70.24
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.26	0.36	0.36	0.36	0.34	0.34
	解析度		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐圖案崩塌性		A	A	A	A	A	A	A	A
	圖案形狀		A	A	A	A	A	A	A	A

【0344】 [表 13]

			實施例				比較例	
			89	90	91	92	1	2
組成	樹脂	種類	P1	P1	P1	P4	B-1	B-2
		Mw	22,000	22,000	22,000	22,000	7,500	50,000
		質量份	23.00	23.00	23.00	23.00	12.95	18.00
		溶解速度	0.1	0.1	0.1	0.18	>0.3	<0.01
		種類	-	-	-	-	-	-
		Mw	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-
		溶解速度	-	-	-	-	-	-
	聚合起始劑	種類	C-1	C-1	C-1	C-1	C-7	C-1
		質量份	0.89	0.89	0.89	0.89	0.20	0.70
		種類	-	-	-	-	C-8	-
		質量份	-	-	-	-	0.20	-
	聚合性化合物	種類	D-1	D-1	D-5	D-1	D-10	D-1
		質量份	5.36	4.91	4.91	4.91	2.99	4.19
		種類	-	-	-	-	D-11	-
		質量份	-	-	-	-	1.00	-
	熱鹼產生劑	種類	-	-	-	E-1	-	-
		質量份	-	-	-	0.45	-	
	矽烷耦合劑	種類	F-1	F-1	F-1	F-1	-	F-1
		質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	-	0.35
	聚合抑制劑	種類	G-1	G-1	G-1	G-1	-	G-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	-	0.02
	遷移抑制劑	種類	H-1	H-1	H-1	H-1	-	H-1
		質量份	0.03	0.03	0.03	0.03	-	0.02
	其他添加劑	種類	-	I-1	I-1	-	I-9	-
		質量份	-	0.45	0.45	-	2.99	-
	溶劑	種類	GVL	GVL	GVL	NMP	GBL	GBL
		質量份	70.24	70.24	70.24	70.24	79.68	76.71
		種類	-	-	-	-	-	-
		質量份	-	-	-	-	-	-
製程	塗布方法		旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗	旋塗
	SB	溫度[℃]	110	110	110	110	110	110
		時間[min]	5	5	5	5	5	5
	曝光		i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線	i 射線
	顯影	方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
	固化	方法	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱	N_2 烘箱
		溫度[℃]	230	230	230	230	230	230
		時間[min]	180	180	180	180	180	180
結果	組成物溶解速度		0.36	0.36	0.36	0.50	>0.55	<0.01
	解析度		A	A	A	B	C	C
	耐圖案崩塌性		A	A	A	B	C	C
	圖案形狀		A	A	A	A	B	B

【0345】 表中記載之各成分的詳細內容如下。

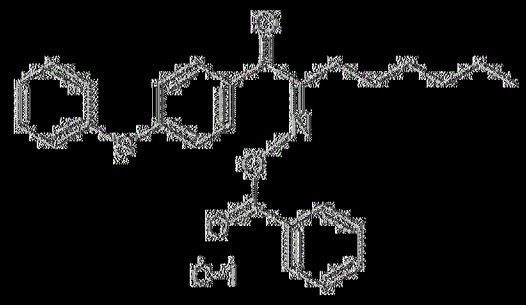
【0346】 〔樹脂〕

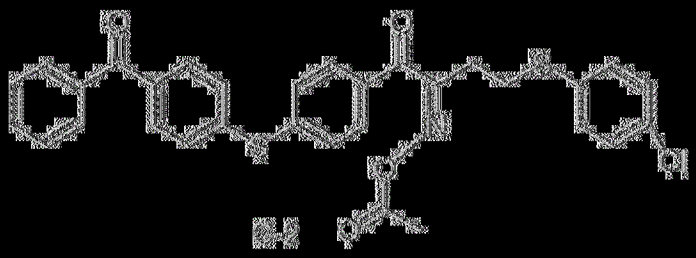
·P1～P17、B-1～B-2：在上述合成之 P-1～P-17、B-1～B-2

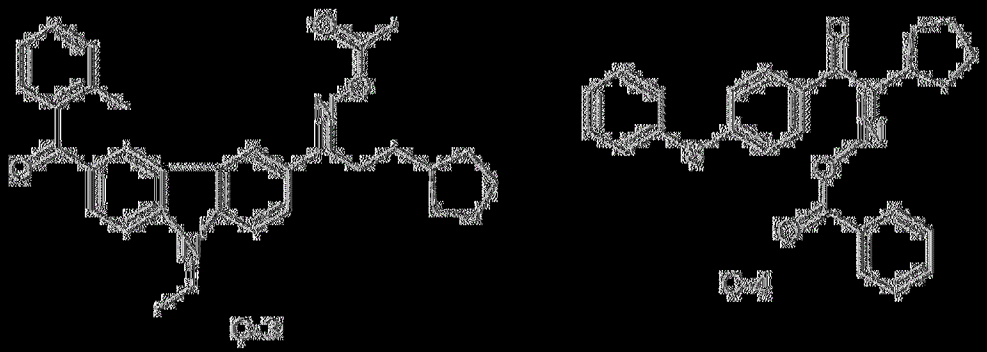
【0347】 〔聚合起始劑〕

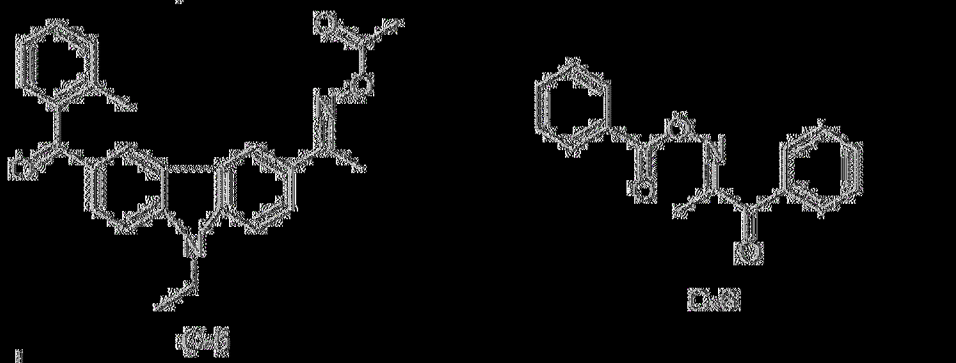
·C-1～C-8：下述結構的化合物

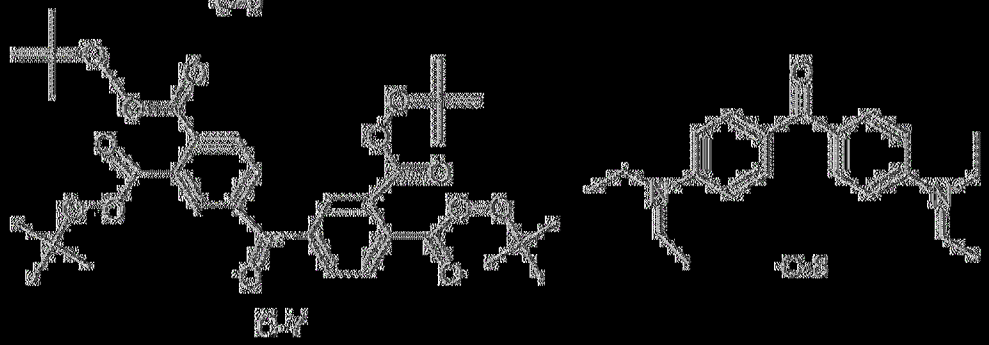
[化學式 73]











[0348] 〔紫合性化合物〕

·D-1：SR-209（Sartomer Company,Inc.製造）

·D-2：LIGHT ACRYLATE 4EG-A（KYOEISHA CHEMICAL CO.,LTD.

製造）

·D-3：NOD-N（Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.製造）

·D-4：A-DOD-N（Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.製造）

·D-5：DDD（1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、Shin Nakamura Chemical Industry Co.,LTD.製造）

·D-6：A-DCP（Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）

·D-7：A-9300（Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）

·D-8：A-GLY-9E（Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）

·D-9：A-TMPT（Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）

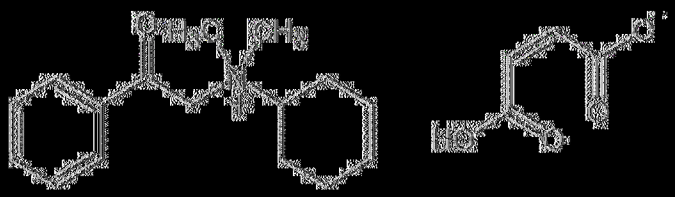
·D-10：NK Ester A-BPE-30（Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）

·D-11：BR-31（DKS Co.Ltd.製造）

|(0349)|　〔熱鹼產生劑〕

·E-1：下述結構的化合物

[化學式74]



|(0350)|　〔矽烷偶合劑〕

·F-1：下述結構的化合物

·F-2：X-12-967C（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）

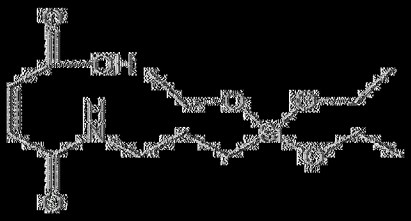
·F-3：KBM-503（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）

·F-4：KBM-1083（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）

・F-5：KBM-573（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）

・F-6：KBE-903（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）

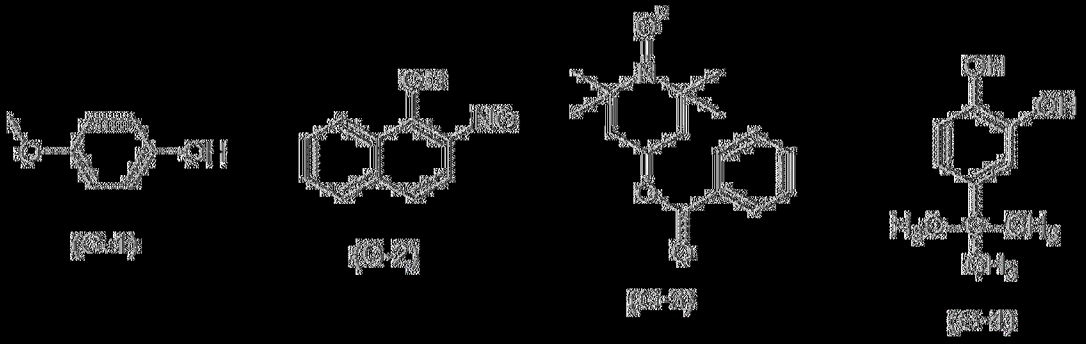
[化學式75]



[0351]　〔紫外抑制劑〕

・G-1～G-4：下述結構的化合物

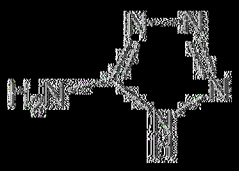
[化學式76]



[0352]　〔遷移抑制劑〕

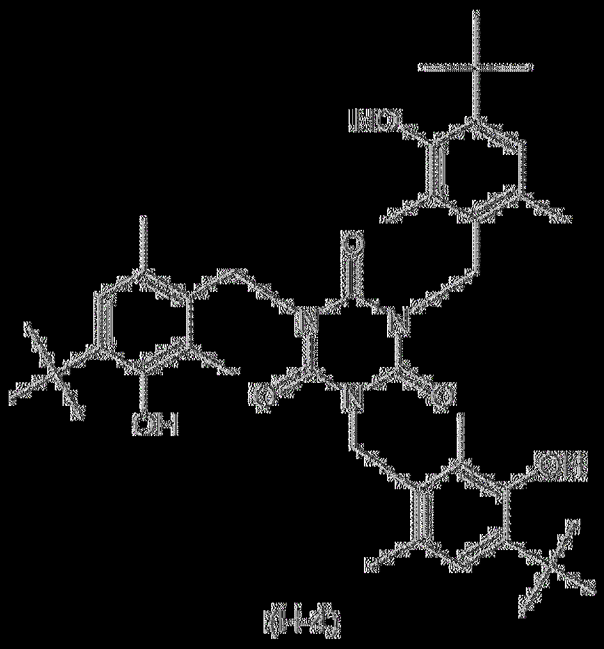
・H-1～H-4：下述結構的化合物

[化學式77]









[(0353)]　〔其他添加劑〕

·I-1：下述結構的化合物（鈦化合物）

·I-2：下述結構的化合物（鈦化合物）

·I-3：TC-750（Matsumoto Fine Chemical Co. Ltd.製造）

·I-4：2,2',3,3'-四氫-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二（1H-茚）-5,5',6,6'，7,7'-六醇與 1,2-萘醌-（2）-重氮-5-磺酸的酯（NQD（重氮萘醌））

·I-5：下述結構的化合物

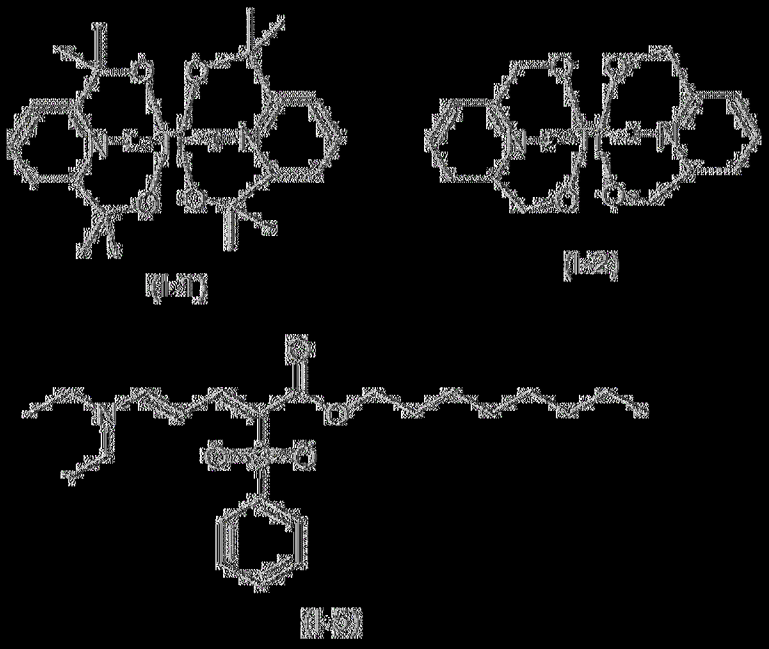
·I-6：PERCUMYL D（NOF CORPORATION 製造）

·I-7：F-554（氟系界面活性劑、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）

·I-8：KF-6000（矽系界面活性劑、Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造）

·I-9：磷酸三苯酯

[化學式 78]



|(0354)| 〔溶劑〕

·GBL：γ-丁內酯

·GVL：γ-戊內酯（γ-valerolactone）

·DMSO：二甲基亞碸

·NMP：N-甲基-2-吡咯啶酮

|(0355)| 〔固化方法〕

·N_2烘箱：CLH-21（Koyo 公司製造）

·真空烘箱：PB12（Yield Engineering Systems 公司製造）

·IR 烘箱：RTP-6（ADVANCE RIKO, Inc.製造）

|(0356)| ＜評價＞

〔溶解速度的測定〕

在各實施例及比較例中，藉由表中“塗布方法”欄中記載之方法，在矽晶圓上塗布表中記載之組成的組成物，並進行在表中“SB”的“溫度”及“SB”的“時間”欄中記載之溫度及時間的加熱，在矽晶圓上形成了厚度為 10μm 的樹

脂組成物層（膜）。

在環戊酮中將形成有所獲得之樹脂組成物層之矽晶圓浸漬 15 秒鐘，浸漬後以 2000rpm 使晶圓旋轉 10 秒鐘之後，藉由橢圓儀（Foothill 公司製造之 KT-22）在塗布面 10 點對浸漬後的樹脂組成物層的膜厚實施膜厚測定，並作為其算術平均值來求出。由基於上述測定的膜厚及浸漬前的膜厚亦即 10μm 來計算溶解速度（μm/sec）。測定結果記載於表中“組成物溶解速度”欄中。

又，關於各實施例及比較例中使用之各樹脂的 GBL（γ-丁內酯）溶液，藉由與上述相同的方法形成樹脂層（膜），測定了溶解速度。測定結果記載於表中“樹脂”的“溶解速度”欄中。

【0357】 〔解析度的評價〕

在各實施例及比較例中，藉由表中“塗布方法”欄中記載之方法，在矽晶圓上塗布表中記載之組成的樹脂組成物，並進行在表中“SB”的“溫度”及“SB”的“時間”欄中記載之溫度及時間的加熱，以矽晶圓上所獲得之硬化物的膜厚成為 3μm 的方式形成了樹脂組成物層。適當調整了塗布條件。使用形成有以 0.5～10μm 的 0.5μm 間隔的圖案之方形通孔遮罩，使用 i 射線步進機（Canon Inc.製造：FPA-3000i5），在 100～800mJ/cm^2 的範圍內以 50mJ/cm^2 刻度的各曝光量將所獲得之樹脂組成物層進行曝光。

之後，藉由表的“顯影”的“方法”欄中記載之方法，用環戊酮顯影 30 秒鐘，用 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）沖洗了 30 秒鐘。

此外，使用表中“固化”的“方法”欄中記載之裝置，進行表中“固化”的“溫度”及“固化”的“時間”欄中記載之溫度及時間的加熱，獲得了膜厚為 3μm 的

硬化物。

使用掃描型顯微鏡 S-4800（Hitachi High-Technologies Corporation 製造），通過觀察開口圖案部的截面來判定所獲得之硬化物的最小開口遮罩直徑，按照下述評價基準進行了評價。最小開口遮罩直徑設為在上述各曝光量中，以至少 1 個曝光量形成開口圖案之遮罩直徑中的最小者。評價結果記載於表中的“解析度”一欄。

（評價基準）

A：最小開口遮罩直徑為 3μm 以下。

B：最小開口遮罩直徑超過 3μm 且 5μm 以下。

C：最小開口遮罩直徑超過 5μm。

【0358】 〔耐圖案崩塌性的評價〕

在各實施例及比較例中，在上述“解析度的評價”中，除了將上述方形通孔遮罩變更為以 0.5～10μm 的 0.5μm 間隔的線與空間遮罩以外，以相同的方法獲得了膜厚 3μm 的樹脂圖案。

使用掃描型顯微鏡 S-4800（Hitachi High-Technologies Corporation 製造），藉由線與空間部的截面觀察來判定所獲得之樹脂圖案的發生最大崩塌遮罩寬度，按照下述評價基準進行了評價。在發生最大崩塌遮罩寬度設為在上述各曝光量中，以至少 1 個曝光量觀察到圖案崩塌之遮罩直徑中的最大者。評價結果記載於表中的“耐圖案崩塌性”的欄中。

（評價基準）

A：發生最大崩塌遮罩直徑為 2μm 以下。

B：發生最大崩塌遮罩直徑超過 2μm 且 3μm 以下。

C：發生最大崩塌遮罩直徑超過 3μm。

【0359】 〔圖案形狀的評價〕

在各實施例及比較例中，藉由與上述“解析度的評價”相同的方法獲得了膜厚為 3μm 的樹脂圖案。

測定所獲得之樹脂圖案的 5μm 方形通孔的開口部的錐角，以上述各曝光量曝光之結果中，將至少 1 個曝光量中的錐角為 80°以上且未達 90°者設為“A”，其餘者設為“B”。藉由切割形成有上述樹脂圖案之基材，並藉由掃描型電子顯微鏡觀察截面來計算錐角。評價結果記載於表中的“圖案形狀”的欄中。

【0360】 由以上結果可知，依據本發明的樹脂組成物，形成硬化物的圖案時的解析度優異。

比較例 1 中的樹脂組成物相對於由組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜的環戊酮的溶解速度超過 0.55μm/sec，並且所包含之樹脂相對於膜厚為 10μm 的膜的環戊酮的溶解速度超過 0.2μm/sec。可知，在此類比較例中，解析度差。

比較例 2 中的樹脂組成物相對於由組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜的環戊酮的溶解速度未達 0.01μm/sec，並且所包含之樹脂相對於膜厚為 10μm 的膜的環戊酮的溶解速度未達 0.01μm/sec。可知，在此類比較例中，解析度差。

【0361】 ＜實施例 101＞

藉由旋塗法，將在實施例 1 中使用之樹脂組成物以層狀適用於表面上形成有 2μm 線與空間圖案的銅配線之基材的表面，在 110℃下乾燥 5 分鐘，

形成膜厚為 5μm 的樹脂組成物層之後，使用 i 射線步進機（Canon Inc.製造：FPA-3000i5），在波長 365nm、300mJ/cm^2 下進行了曝光。接著，用環戊酮顯影 30 秒，用 PGMEA 沖洗 30 秒而得到了層的圖案。接著，在氮氣環境下，以 10℃/分鐘的升溫速度升溫，達到 230℃後，在 230℃維持 3 小時而形成了再配線層用層間絕緣膜。該再配線層用層間絕緣膜的絕緣性優異。

又，使用該等再配線層用層間絕緣膜製造了半導體元件，其結果，確認到正常動作。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂，選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中的至少 1 種；

聚合性化合物；以及

聚合起始劑，

由前述樹脂組成物獲得之膜厚為 10μm 的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.55μm/sec。

【請求項 2】

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂，選自包括聚醯亞胺及其前驅物之群組中的至少 1 種；

聚合性化合物；以及

聚合起始劑，

作為前述樹脂，包含膜厚為 10μm 的樹脂的膜在環戊酮中的溶解速度為 0.01～0.2μm/sec 的樹脂。

【請求項 3】

如請求項 1 或請求項 2 所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂的重量平均分子量為 8,000 以上且未達 30,000。

【請求項 4】

如請求項 1 或請求項 2 所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂為在側鏈上具有環員數為 5 以上之環結構之樹脂。

【請求項 5】

如請求項1或請求項2所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂為包含下述式（A-1）所表示之結構之樹脂，

[化學式1]



式（A-1）中，L^{A1}表示單鍵或m+1價的連接基，Cy分別獨立地表示環員數為5以上的環結構且可以具有取代基之環結構，m表示1以上的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

[請求項6]

如請求項1或請求項2所述之樹脂組成物，其中

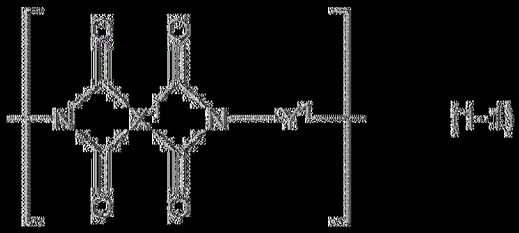
前述樹脂具有聚合性基。

[請求項7]

如請求項1或請求項2所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂具有下述式（1-1）所表示之重複單元，

[化學式2]



式（1-1）中，X^1為4價的有機基，Y^1為包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基。

[請求項8]

如請求項7所述之樹脂組成物，其中

前述樹脂中的氧原子的莫耳量/重量平均分子量的值為9.7mmol/g以下。

[請求項 9]

如請求項 7 所述之樹脂組成物，其中

前述式（1-1）中的 Y^1 包含環員數為 5 以上的環結構。

[請求項 10]

如請求項 7 所述之樹脂組成物，其中

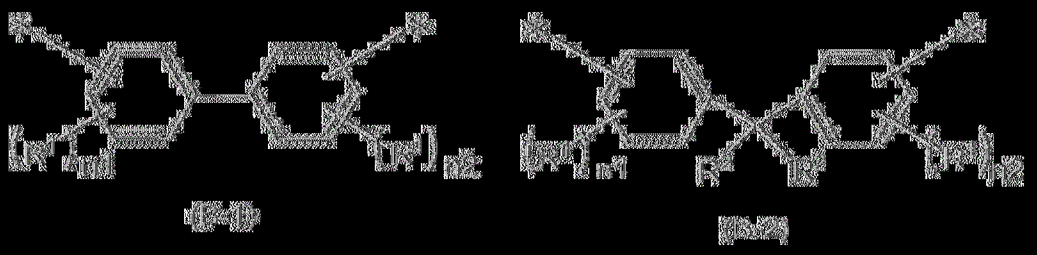
前述式（1-1）中的 Y^1 包含乙烯基苯基。

[請求項 11]

如請求項 7 所述之樹脂組成物，其中

前述式（1-1）中的 Y^1 包含式（B-1）或（B-2）所表示之結構，

[化學式 3]



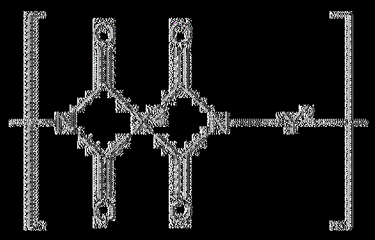
式（B-1）中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，* 表示與其他結構的鍵結部位。

式（B-2）中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，R^2 分別獨立地表示烷基或氟烷基，* 表示與其他結構的鍵結部位。

[請求項 12]

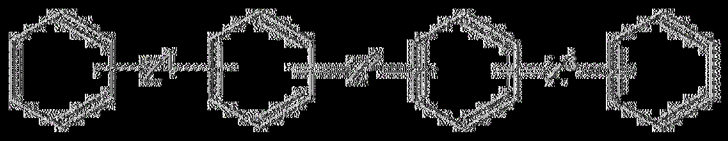
如請求項 11 所述之樹脂組成物，其進一步包含下述式（1-2）所表示之重複單元，

[化學式 4]



式（1-2）中，X^2 為 4 價的有機基，Y^2 為不具有乙烯性不飽和鍵之 2 價的有機基，X^2 及 Y^2 中的至少一者包含從下述式（C-1）所表示之結構中去除了 2 個以上的氫原子之基。

[化學式 5]



式（C-1）中，Z^1～Z^3 分別獨立地為單鍵或 2 價的連接基，式（C-1）中所載之 4 個苯環可以分別具有取代基。

[請求項 13]

一種樹脂組成物，其包含：

樹脂，具有下述式（1-3）所表示之重複單元，並且具有下述式（A-1）所表示之結構；

聚合性化合物；以及

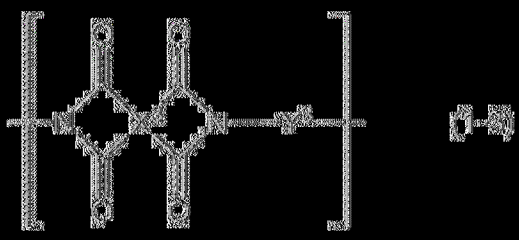
聚合起始劑，

[化學式 6]



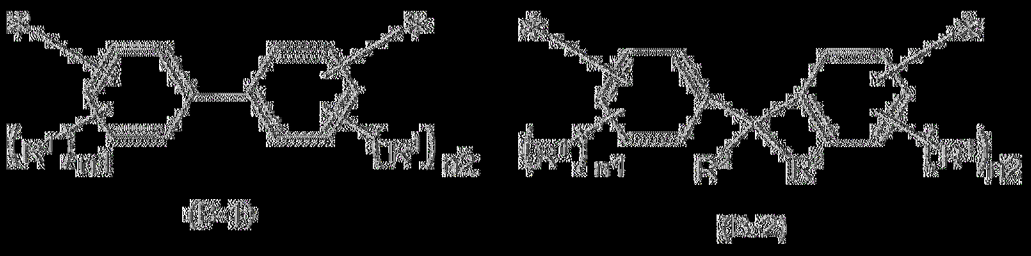
式（A-1）中，L^{A1} 表示單鍵或 m+1 價的連接基，Cy 分別獨立地表示環員數為 5 以上的環結構且可以具有取代基之環結構，m 表示 1 以上的整數，*表示與其他結構的鍵結部位。

[化學式 7]



式（1-3）中，X^3 為 4 價的有機基，Y^3 為包含乙烯基苯基之 2 價的有機基，Y^3 包含式（B-1）或式（B-2）所表示之結構，

[化學式 8]



式（B-1）中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，* 表示與其他結構的鍵結部位，

式（B-2）中，R^1 分別獨立地表示包含具有乙烯性不飽和鍵之基之有機基，n1 表示 0～3 的整數，n2 表示 0～3 的整數，n1+n2 為 1～6 的整數，R^2 分別獨立地表示烷基或氟烷基，* 表示與其他結構的鍵結部位。

[請求項 14]

如請求項 1、請求項 2 或請求項 13 所述之樹脂組成物，其中

作為前述聚合性化合物而含有自由基聚合性化合物，前述自由基聚合性化合物的含量相對於前述樹脂 100 質量份為 8 質量份以上且 30 質量份以下。

[請求項 15]

如請求項 1、請求項 2 或請求項 13 所述之樹脂組成物，其中

作為前述聚合起始劑而包含光自由基聚合起始劑，作為前述聚合性化合物而包含自由基聚合性化合物。

【請求項 16】

如請求項 15 所述之樹脂組成物，其中

前述自由基聚合性化合物包含 2 個以上的（甲基）丙烯醯基。

【請求項 17】

如請求項 15 所述之樹脂組成物，其中

作為前述光自由基聚合起始劑，包含肟化合物。

【請求項 18】

如請求項 15 所述之樹脂組成物，其中

作為前述光自由基聚合起始劑，包含具有酮肟基之化合物。

【請求項 19】

如請求項 1、請求項 2 或請求項 13 所述之樹脂組成物，其中

作為前述樹脂，包含乙烯性不飽和鍵值為 0.5～2.0mmol/g 以下的樹脂。

【請求項 20】

如請求項 1、請求項 2 或請求項 13 所述之樹脂組成物，其用於形成再配線層用層間絕緣膜。

【請求項 21】

一種硬化物，其藉由將請求項 1 至 20 任一項所述之樹脂組成物硬化而成。

【請求項 22】

一種積層體，其包含 2 層以上的由請求項 21 所述之硬化物構成之層，在由前述硬化物構成之層彼此的任意層之間包含金屬層。

【請求項 23】

一種硬化物的製造方法，其包括將請求項 1 至 20 任一項所述之樹脂組成物應用於基材上而形成膜之膜形成步驟。

【請求項 24】

如請求項 23 所述之硬化物的製造方法，其包括：

曝光步驟，選擇性地對前述膜進行曝光；及

顯影步驟，使用顯影液對前述膜進行顯影而形成圖案。

【請求項 25】

如請求項 23 所述之硬化物的製造方法，其包括在 50～450℃下對前述膜進行加熱之加熱步驟。

【請求項 26】

一種積層體的製造方法，其包括請求項 23 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 27】

一種半導體元件的製造方法，其包括請求項 23 所述之硬化物的製造方法。

【請求項 28】

一種半導體元件，其包含請求項 21 所述之硬化物。