



(21)申請案號：109125562

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl. : G03F7/039 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2019/07/29 日本

2019-138776

2020/03/04 日本

2020-036961

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司(日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本

(72)發明人：清水建樹 SHIMIZU, TAKEKI (JP)；平田竜也 HIRATA, TATSUYA (JP)；松本涼香 MATSUMOTO, SUZUKA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201620990A

TW 201928522A

WO 2018/179330A1

審查人員：黃珈菱

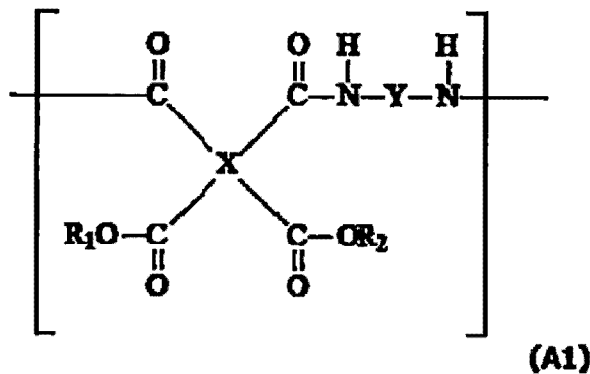
申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 89 頁

(54)名稱

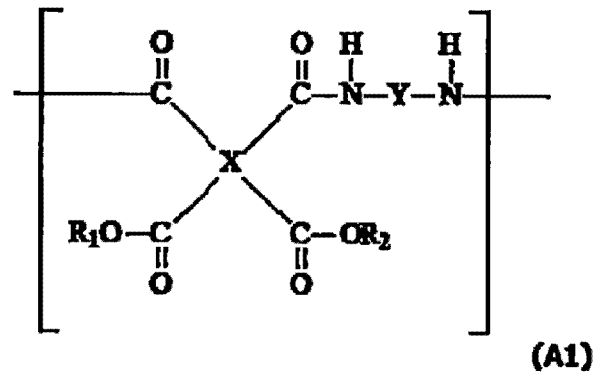
負型感光性樹脂組合物、聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及半導體裝置

(57)摘要

本發明提供一種負型感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及具有該硬化浮凸圖案而成之半導體裝置，上述負型感光性樹脂組合物即便聚焦深度產生偏差亦顯示良好之解像性，與塑模樹脂之接著性良好，且表現出低介電常數。本發明之負型感光性樹脂組合物之特徵在於含有：包含通式(A1)所表示之結構之聚醯亞胺前驅物、(B)光聚合起始劑、及(C)溶劑。



特徵化學式：





I761897

## 【發明摘要】

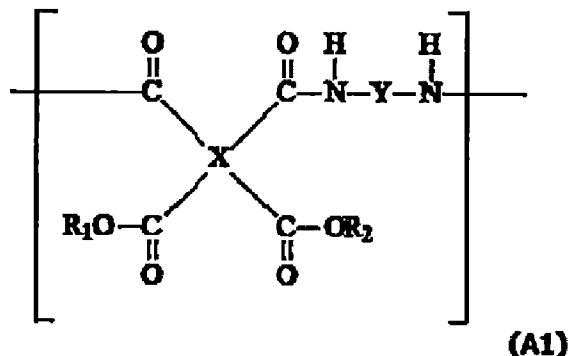
## 【中文發明名稱】

負型感光性樹脂組合物、聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及半導體裝置

## 【中文】

本發明提供一種負型感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及具有該硬化浮凸圖案而成之半導體裝置，上述負型感光性樹脂組合物即便聚焦深度產生偏差亦顯示良好之解像性，與塑模樹脂之接著性良好，且表現出低介電常數。

本發明之負型感光性樹脂組合物之特徵在於含有：包含通式(A1)所表示之結構之聚醯亞胺前驅物、(B)光聚合起始劑、及(C)溶劑。



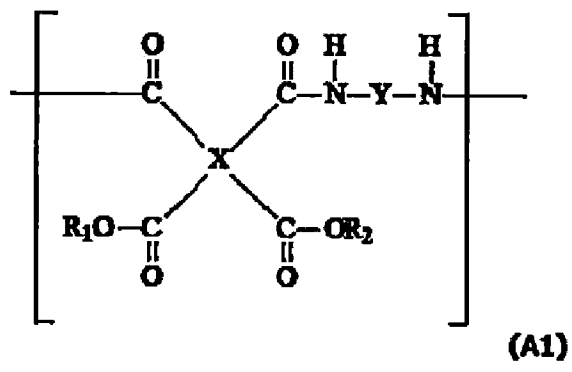
## 【指定代表圖】

無

## 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【特徵化學式】



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

負型感光性樹脂組合物、聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及半導體裝置

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明例如係關於一種用於形成電子零件之絕緣材料、及半導體裝置中之鈍化膜、緩衝塗膜、層間絕緣膜等之浮凸圖案的負型感光性樹脂組合物、使用其之聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及半導體裝置。

### 【先前技術】

#### 【0002】

先前，於電子零件之絕緣材料、及半導體裝置之鈍化膜、表面保護膜、層間絕緣膜等中使用兼具優異之耐熱性、電特性及機械特性之聚醯亞胺樹脂。該聚醯亞胺樹脂之中，以感光性聚醯亞胺前驅物組合物之形態提供者可藉由對該組合物進行塗佈、曝光、顯影、及固化之熱醯亞胺化處理而容易地形成耐熱性之浮凸圖案皮膜。此種感光性聚醯亞胺前驅物組合物具有與先前之非感光型聚醯亞胺材料相比，能夠大幅縮短步驟之特徵。

#### 【0003】

且說，半導體裝置(以下亦稱為「元件」)根據目的以各種方法安裝於印刷基板。先前之元件一般利用以細金屬線將元件之外部端子(墊)連接至引線框架之打線接合法製作。然而，於元件之高速化發展、動作頻率達到GHz之當下，安裝中之各端子之配線長度之差異會對元件之動作產生影

響。因此，於高端用途之元件之安裝中，必須精確地控制安裝配線之長度，打線接合難以滿足該要求。

#### 【0004】

對此，提出了覆晶安裝，其係於半導體晶片之表面形成再配線層，於其上形成凸塊(電極)之後，將該晶片翻轉(覆晶)，直接安裝於印刷基板。該覆晶安裝由於能夠精確地控制配線距離，故而用於處理高速信號之高端用途之元件，或者由於安裝尺寸較小，故而用於行動電話等，需求迅速擴大。進而，最近提出被稱為扇外型晶圓級封裝(FOWLP)之半導體晶片安裝技術，其係將完成前一步驟之晶圓切割而製造單片晶片，於支持體上再構建單片晶片並利用塑模樹脂密封，剝離支持體後形成再配線層(例如專利文獻1)。扇外型晶圓級封裝有能夠使封裝之高度變薄、而且能夠高速傳輸或降低成本之優勢。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2005-167191號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

#### 【0006】

然而，由於近年來封裝安裝技術之多樣化，故而支持體之種類變多，此外，再配線層數變多，因此對感光性樹脂組合物進行曝光時，存在聚焦深度產生偏差而使解像度大幅變差、或者由於基底基材之差異而導致獲得之解像度顯著不同之問題。又，於扇外型封裝之情形時，需要與包含

環氧樹脂等之塑模樹脂之接著性，但先前之負型感光性樹脂組合物由於無充分之接著性，故而存在製成封裝時產率降低之問題。

又，近年來，要求低介電常數材料，但先前之材料存在進一步改善之餘地。

### 【0007】

本發明之目的在於提供一種負型感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及具有該硬化浮凸圖案而成之半導體裝置，上述負型感光性樹脂組合物即便聚焦深度產生偏差亦顯示良好之解像性，與塑模樹脂之接著性良好，且表現出低介電常數。

[解決課題之技術手段]

### 【0008】

本發明者等人發現，藉由將特定之聚醯亞胺前驅物與特定之光聚合起始劑組合，能夠達成上述目的，從而完成本發明。即，本發明如下所述。

#### [1]

一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於包含：(A)於側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅物、及(B)具有肟結構之光聚合起始劑，

以230°C使上述(A)加熱硬化時之IR光譜之(1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)為0.1~0.56，且

對上述(B)之100  $\mu\text{M}$ 二甲基亞砷溶液照射100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時之自由基產生量為3.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。

#### [2]

如[1]所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)為0.3~0.54。

[3]

如[1]或[2]所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述自由基產生量為5.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述自由基產生量為8.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述自由基產生量為10.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。

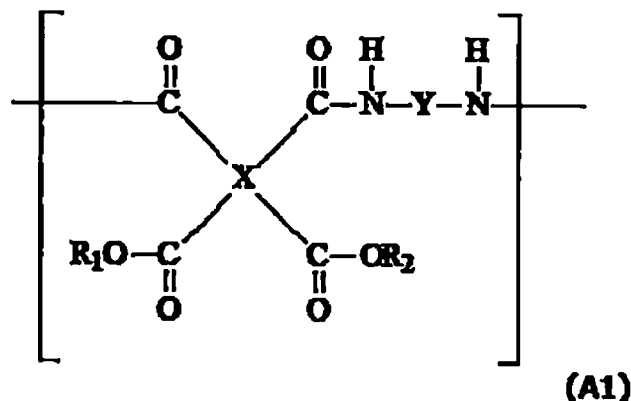
[6]

如[1]至[5]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其進而包含(C)溶劑。

[7]

如[1]至[6]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(A)於側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅物包含下述通式(A1)：

[化1]





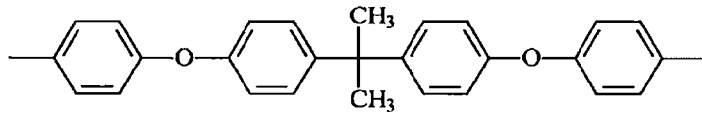


之重量平均分子量(Mw)為15,000~38,000。

[10]

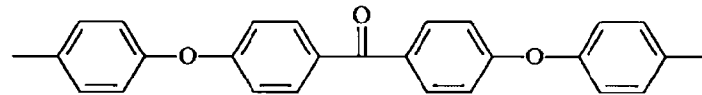
如[7]至[9]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(A1)中，Y為下述式：

[化5]



或者下述式：

[化6]

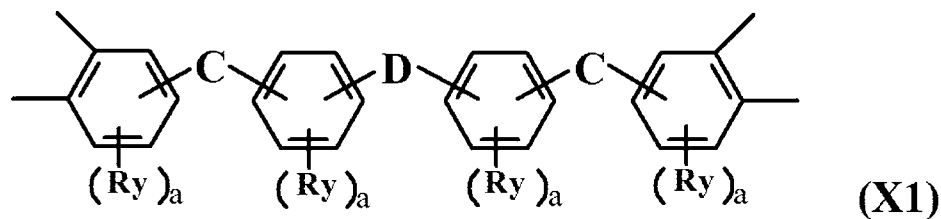


所表示之結構。

[11]

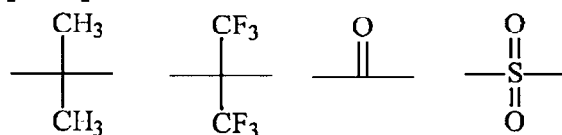
如[7]至[10]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述通式(A1)中之X包含下述通式(X1)：

[化7]



(式中，Ry分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數，C為選自由單鍵、酯鍵、氧原子、及硫原子所組成之群中之至少一種，並且D為單鍵、或者下述式：

[化8]

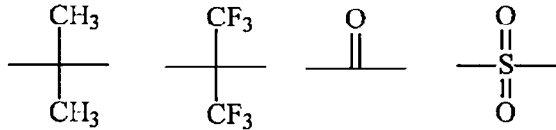


中之一種)所表示之結構。

[12]

如[11]所記載之負型感光性樹脂組合物，其中於通式(X1)中，C為氧原子或者硫原子，D包含下述式：

[化9]

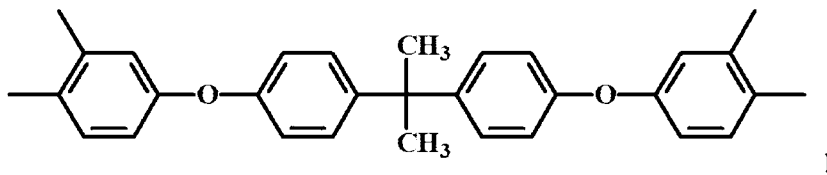


中之至少一種。

[13]

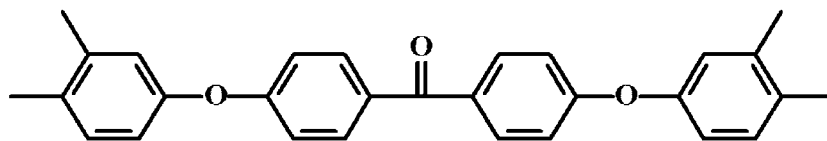
如[7]至[12]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述X為下述式：

[化10]



或者下述式：

[化11]



所表示之結構。

[14]

如[7]至[13]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述通式(R1)中之p為3~10。

[15]

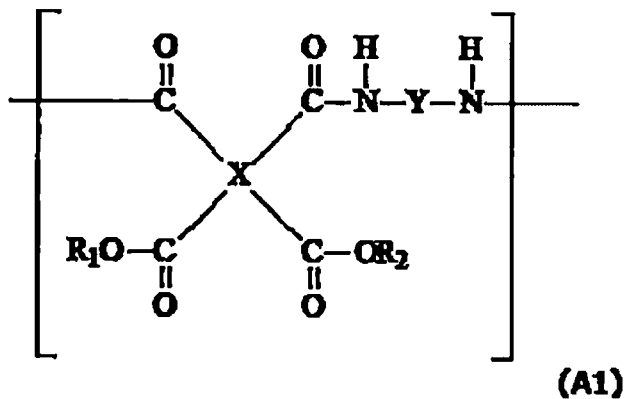
如[7]至[14]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中對以230

℃加熱硬化2小時而成之硬化膜以350℃加熱時之重量減少率為0.5～3.0%，該重量減少成分中之源自上述通式(A1)中之R1、R2之比率為60～80%。

[16]

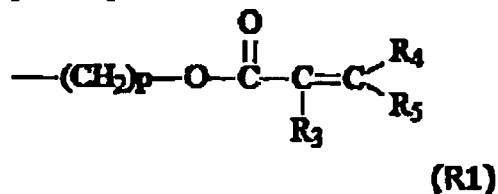
一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於包含：(A)聚醯亞胺前驅物，其包含下述通式(A1)：

[化12]



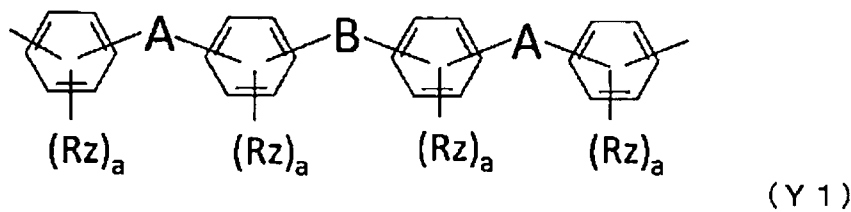
〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R1及R2分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

[化13]

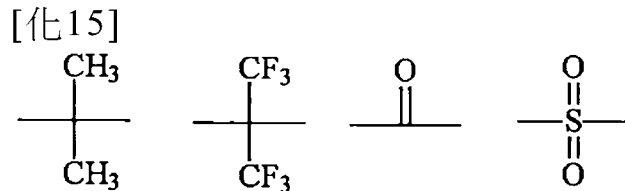


(通式(R1)中，R3、R4、及R5分別獨立為氫原子或者碳數1～3之有機基，並且p為選自2～10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1～4之飽和脂肪族基，其中，R1及R2之兩者不同時為氫原子；Y為下述通式(Y1)：

[化14]



(式中，Rz分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數，A為氧原子或者硫原子，並且B為下述式：



中之一種)所表示之結構] 所表示之結構；

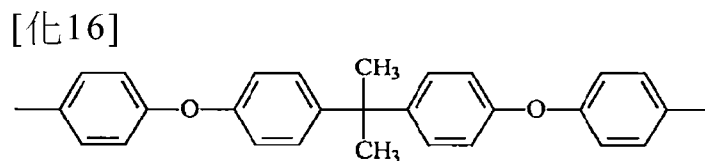
(B)具有肟結構之光聚合起始劑；及(C)溶劑。

[17]

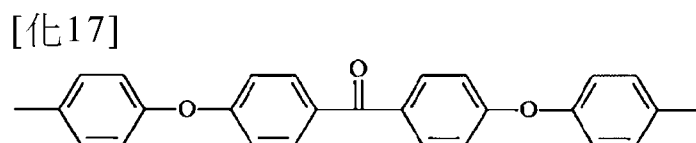
如[16]所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(A)之重量平均分子量(Mw)為15,000~38,000。

[18]

如[16]或[17]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(A1)中，Y為下述式：



或者下述式：



所表示之結構。

[19]

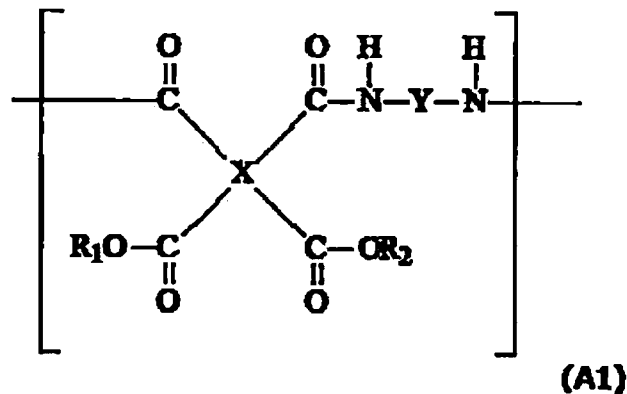
如[16]至[18]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中以230℃使上述(A)加熱硬化時之IR光譜之(1380 cm<sup>-1</sup>附近之吸收峰值)/(1500 cm<sup>-1</sup>附近之吸收峰值)為0.1~0.56，且

對上述(B)之100 μM二甲基亞砷溶液照射100 mJ/cm<sup>2</sup>時之自由基產生量為3.0~30.0 μM。

[20]

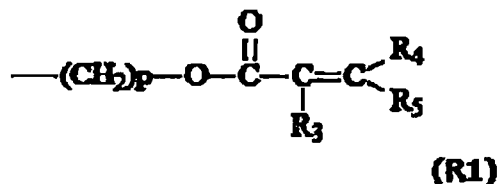
一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於含有：(A)聚醯亞胺前驅物，其包含下述通式(A1)：

[化18]

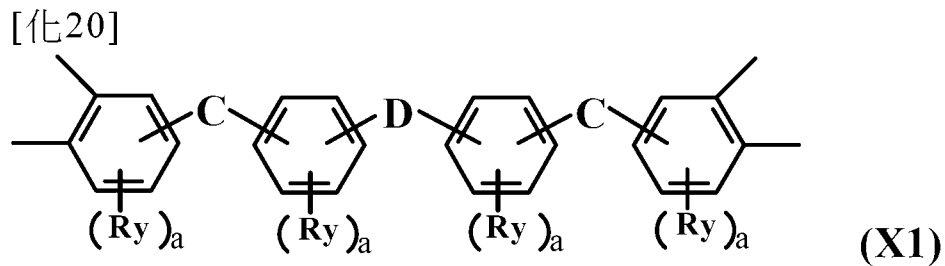


〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

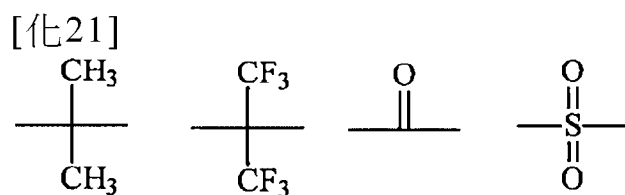
[化19]



(通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基，其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子；X為下述通式(X1)：



(式中，Ry分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數，C為選自由單鍵、酯鍵、氧原子、及硫原子所組成之群中之至少一種，並且D為單鍵、或者下述式：

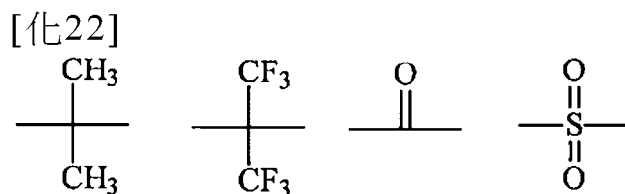


中之一種)所表示之結構]所表示之結構；

(B)具有肟結構之光聚合起始劑；及(C)溶劑。

[21]

如[20]所記載之負型感光性樹脂組合物，其中於通式(X1)中，C為氧原子或者硫原子，D為下述式：

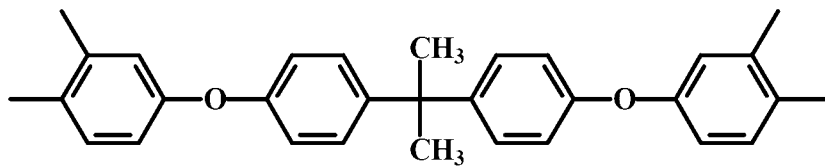


中之一種。

[22]

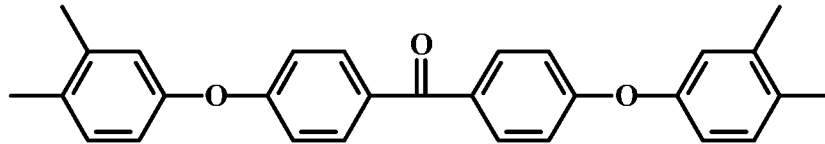
如[20]或[21]所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述X為下述式：

[化23]



或者下述式：

[化24]



所表示之結構。

[23]

如[20]至[22]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中以230 °C使上述(A)加熱硬化時之IR光譜之(1380 cm<sup>-1</sup>附近之吸收峰值)/(1500 cm<sup>-1</sup>附近之吸收峰值)為0.1~0.56，且

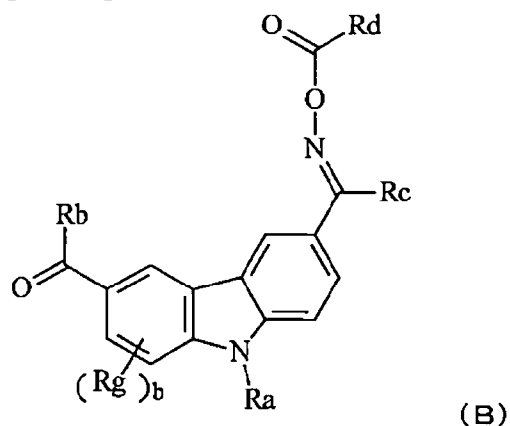
對上述(B)之100 μM二甲基亞砷溶液照射100 mJ/cm<sup>2</sup>時之自由基產生量為3.0~30.0 μM。

[24]

如[1]至[23]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(B)具有脞結構之光聚合起始劑包含

下述通式(B)：

[化25]

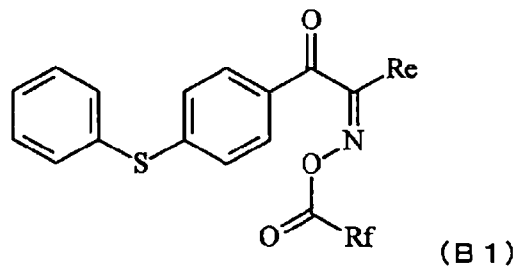




(式中， $R_a$ 表示碳數1~10之1價之有機基， $R_b$ 表示碳數1~20之有機基， $R_c$ 表示碳數1~10、 $R_d$ 表示碳數1~10之有機基，並且 $b$ 為0~2之整數， $R_g$ 表示碳數1~4之有機基，可由複數個 $R_g$ 形成環)

或者通式(B1)：

[化26]



(式中， $R_e$ 表示碳數1~20之1價之有機基， $R_f$ 表示碳數1~10之有機基)

所表示之結構。

[25]

如[6]至[24]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(C)溶劑為選自由 $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃甲醇、乙醯乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、 $N,N$ -二甲基乙醯乙醯胺、 $\epsilon$ -己內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基- $N,N$ -二甲基丙醯胺、3-丁氧基- $N,N$ -二甲基丙醯胺所組成之群中之至少一種。

[26]

如[6]至[25]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(C)溶劑為選自由 $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃甲醇、乙醯乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、 $N,N$ -二甲基乙醯乙醯胺、 $\epsilon$ -己內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基- $N,N$ -二甲基丙醯胺、3-丁氧基- $N,N$ -二甲基丙醯胺所組成之群中之至少兩種。

[27]

如[1]至[26]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其進而含有(D)聚合抑制劑。

[28]

一種聚醯亞胺之製造方法，其包括使如[1]至[27]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物硬化。

[29]

一種硬化浮凸圖案之製造方法，其特徵在於包括以下步驟：

(1)塗佈步驟，其係將如[1]至[27]中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物塗佈於基板上，於該基板上形成感光性樹脂層；

(2)曝光步驟，其係對該感光性樹脂層進行曝光；

(3)顯影步驟，其係使該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案；及

(4)加熱步驟，其係藉由對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案。

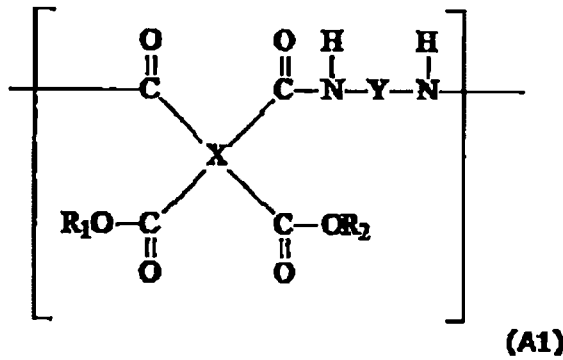
[30]

一種半導體裝置，其特徵在於：其係具有藉由如[29]所記載之製造方法而獲得之硬化浮凸圖案而成。

[31]

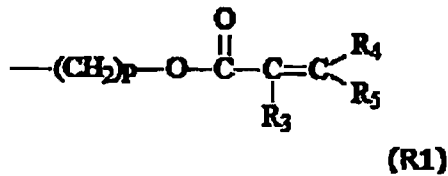
一種硬化膜，其係使包含下述通式(A1)：

[化27]



〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

[化28]



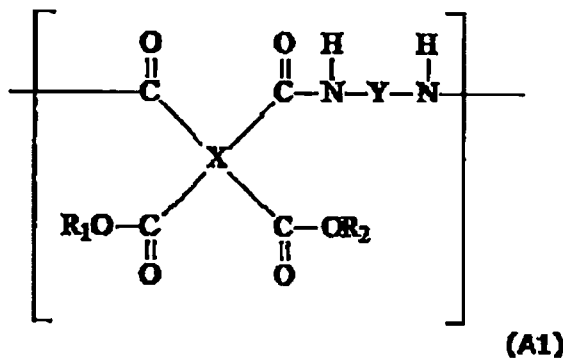
{通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數}所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子〕所表示之結構之聚醯亞胺前驅物硬化而獲得者，且

上述硬化膜以350℃加熱時之重量減少率為0.5~3.0%，該重量減少成分中之源自上述通式(A1)中之R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>之比率為60~80%。

[32]

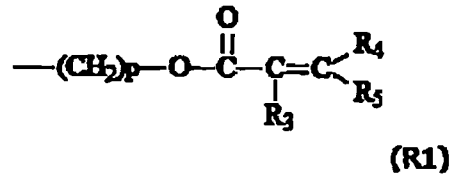
一種硬化膜，其係使包含下述通式(A1)：

[化29]



[式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

[化30]



{通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數}所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子}所表示之結構之聚醯亞胺前驅物硬化而獲得者，

上述硬化膜中之聚醯亞胺之醯亞胺基濃度為12.0%~25.0%，且

上述硬化膜以350°C加熱時之重量減少率為0.5~3.0%。

[33]

如[31]所記載之硬化膜，其中IR光譜之(1380 cm<sup>-1</sup>附近之吸收峰值)/(1500 cm<sup>-1</sup>附近之吸收峰值)為0.3~0.54。

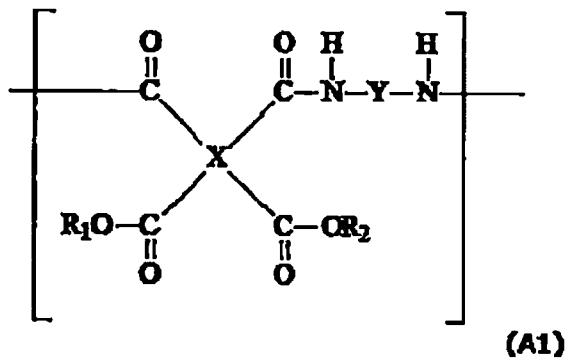
[34]

如[31]至[33]中任一項所記載之硬化膜，其10 GHz之介電損耗正切為0.001~0.009。

[35]

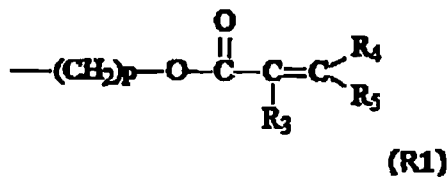
一種聚醯亞胺硬化膜之製造方法，上述硬化膜係使包含下述通式(A1)：

[化31]



〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

[化32]



{通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數}所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子〕所表示之結構之聚醯亞胺前驅物硬化而獲得者，

上述硬化膜中之聚醯亞胺之醯亞胺基濃度為12.0%~25.0%，

上述硬化膜以350℃加熱時之重量減少率為0.5~3.0%；

上述製造方法至少具有：

塗膜步驟，其係將包含感光性之聚醯亞胺前驅物之組合物製成膜狀；及

固化步驟，其係將包含上述聚醯亞胺前驅物之膜聚醯亞胺化；且

上述固化步驟包括150~250℃下之加熱步驟。

[發明之效果]

**【0009】**

根據本發明，能夠提供一種負型感光性樹脂組合物、使用該感光性

第 17 頁(發明說明書)

樹脂組合物之聚醯亞胺之製造方法、硬化浮凸圖案之製造方法、及具有該硬化浮凸圖案而成之半導體裝置，上述負型感光性樹脂組合物即便聚焦深度產生偏差亦顯示良好之解像性，與塑模樹脂之接著性良好，且表現低介電常數。

### 【實施方式】

#### 【0010】

以下，具體地對本實施方式進行說明。再者，本說明書整篇中，於分子中存在複數個在通式中以同一符號表示之結構之情形時，相互可相同亦可不同。

#### 【0011】

##### <感光性樹脂組合物>

本實施方式之感光性樹脂組合物含有：(A)特定之結構之聚醯亞胺前驅物、(B)特定之結構之光聚合起始劑、及(C)溶劑。

又，本發明之感光性樹脂組合物較佳為除上述之成分以外，進而含有(D)聚合抑制劑。

根據此種感光性樹脂組合物，能夠獲得焦點位置上下變動裕度、解像性良好、與塑模樹脂之接著性良好、且表現低介電常數之硬化浮凸圖案。

#### 【0012】

##### [(A)聚醯亞胺前驅物]

對本實施方式之(A)聚醯亞胺前驅物進行說明。

本實施方式之(A)聚醯亞胺前驅物只要於側鏈具有不飽和雙鍵，於以230℃加熱硬化而成之硬化膜之IR光譜中，(1380 cm<sup>-1</sup>附近之吸收峰

值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)=0.1~0.56即可，並無限定。藉由製成此種聚醯亞胺前驅物，能夠獲得解像性良好、與塑模樹脂之接著性優異、且表現出低介電常數的負型感光性樹脂組合物。

### 【0013】

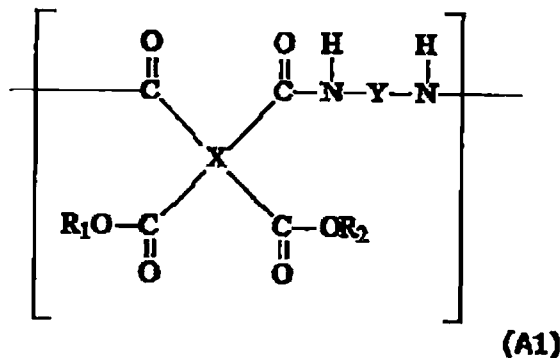
IR光譜之測定條件係利用後述之實施例所記載之方法進行，峰值係於各波數之 $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 之範圍之中，將最大之波峰之值作為峰值。

其中，就表現出低介電常數之觀點而言，更佳為0.54以下，尤佳為0.50以下。又，就顯影性之觀點而言，較佳為0.2以上，更佳為0.3以上。

### 【0014】

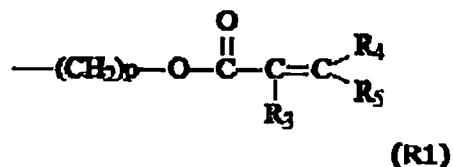
本實施方式之(A)聚醯亞胺前驅物較佳為包含下述通式(A1)

[化33]



〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基， $R_1$ 及 $R_2$ 分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

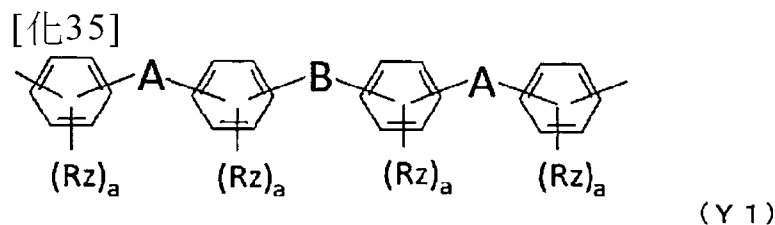
[化34]



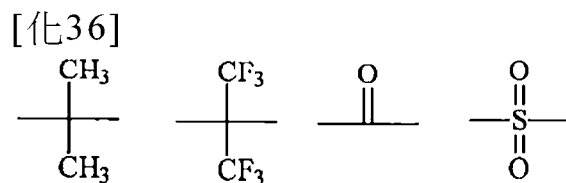
{(通式(R1)中， $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基；其中， $R_1$ 及 $R_2$ 之兩者不同時為氫原子}所表示之結構。

## 【0015】

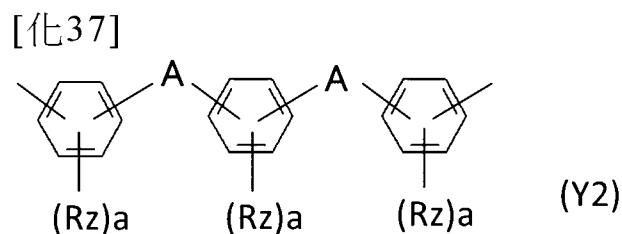
Y只要為2價之有機基則無限定，較佳為碳數6~60之有機基，更佳為包含碳數18~60之芳香族環，更佳為包含下述通式(Y1)：



(式中，Rz分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數；A分別獨立為氧原子或者硫原子，B為下述式：



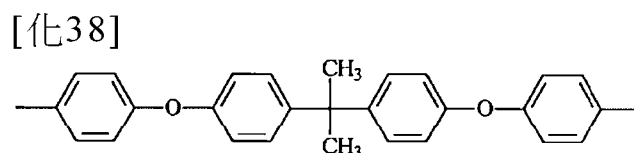
中之一種)所表示之結構或下述通式(Y2)：



(式中，Rz分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數；A分別獨立為氧原子或者硫原子)。

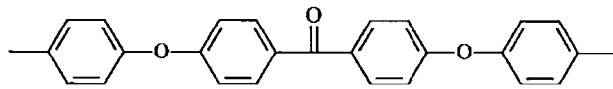
## 【0016】

就表現低介電常數之觀點而言，Y較佳為通式(Y1)所表示之結構，就焦點位置上下變動裕度、與塑模樹脂之接著性之觀點而言，較佳為下述結構之任一者。

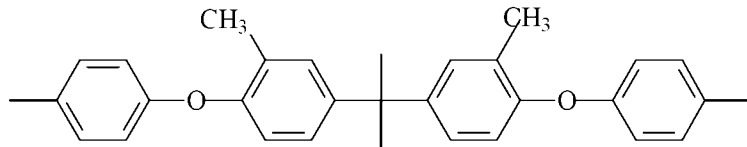




[化39]



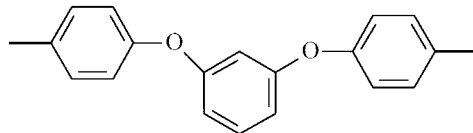
[化40]



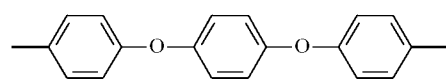
【0017】

作為通式(Y2)所表示之結構，可例舉下述結構。

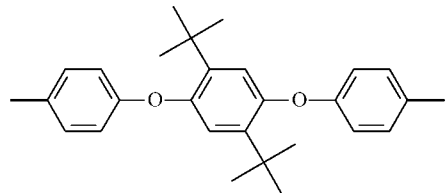
[化41]



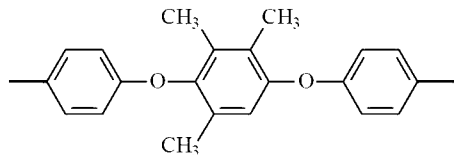
[化42]



[化43]



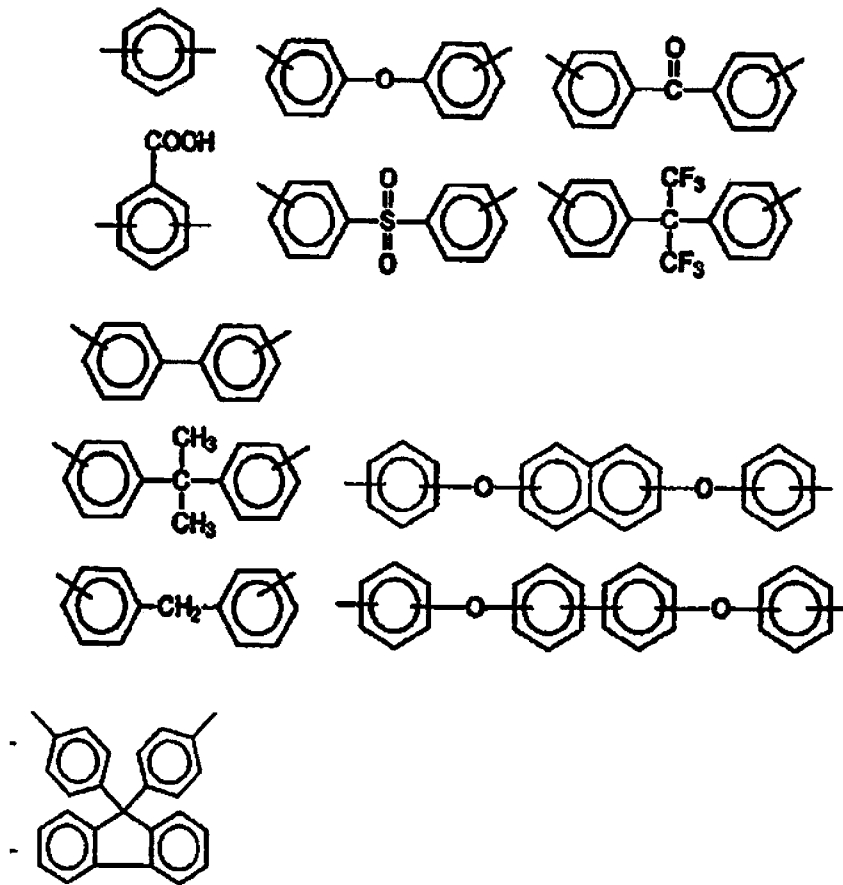
[化44]



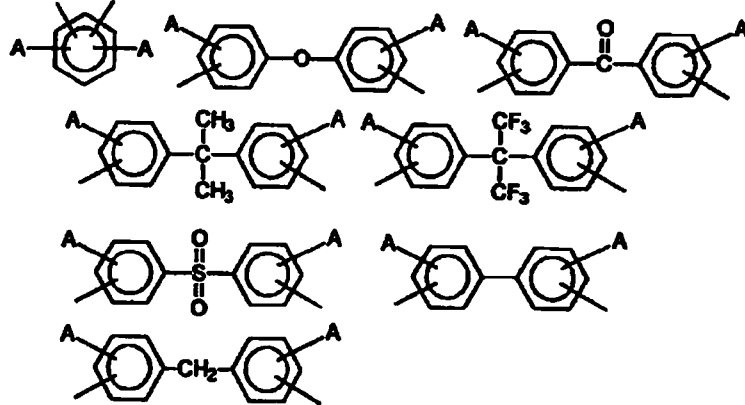
【0018】

又，上述通式(Y1)亦可包含下述結構。可包含

[化45]



[化46]



{上述式中，A為甲基(-CH<sub>3</sub>)、乙基(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、丙基(-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)、或者丁基(-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)}之各者所表示之結構。

【0019】

上述通式(R1)中之R<sub>3</sub>較佳為氫原子或者甲基，R<sub>4</sub>及R<sub>5</sub>就感光特性之觀點而言分別較佳為氫原子。p就感光特性之觀點而言較佳為2以上10以下之整數，更佳為2以上4以下之整數。

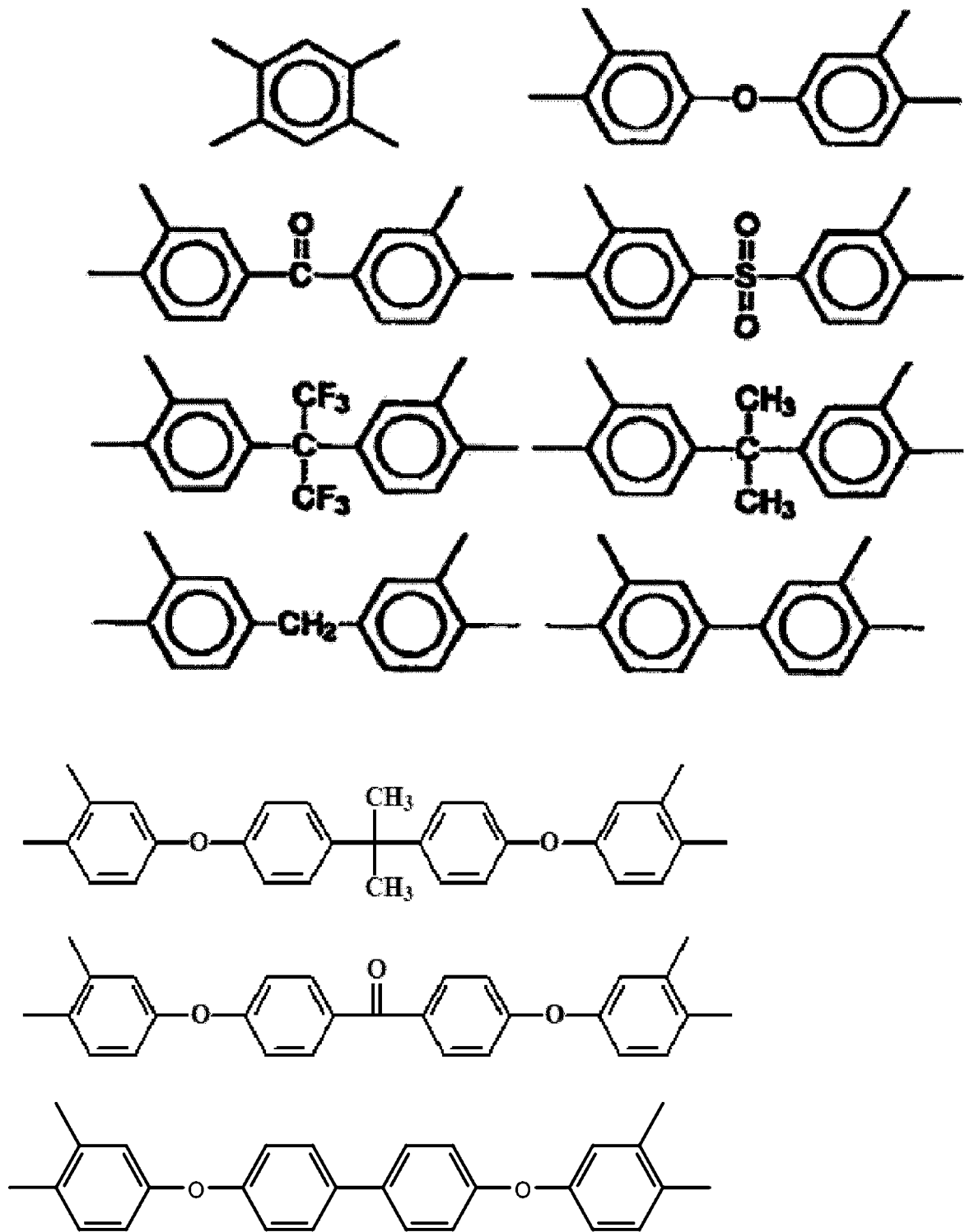
**【0020】**

上述通式(A1)中，X所表示之4價之有機基較佳為碳數6~40之有機基，進而較佳為-COOR<sub>1</sub>基及-CONH-基中之一者鍵結於同一芳香環且兩者相互位於鄰位的4價之芳香族基、或者脂環式脂肪族基。於前者之情形時，-COOR<sub>1</sub>基鍵結之芳香環與-COOR<sub>2</sub>基鍵結之芳香環可為同一芳香環，亦可為不同芳香環。該文脈下之芳香環較佳為苯環。

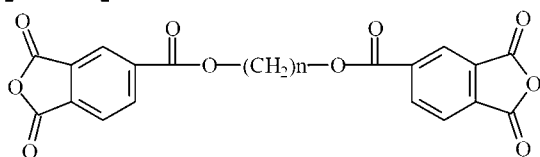
**【0021】**

作為X所表示之4價之有機基，進而較佳為例舉下述式：

[化47]



[化48]



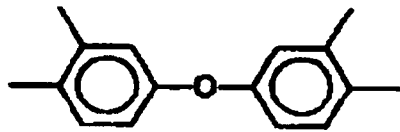
{式中，n表示5以上20以下之整數}

之各者所表示之結構，但不限於該等。又，X之結構可為一種亦可為兩種以上之組合。

**【0022】**

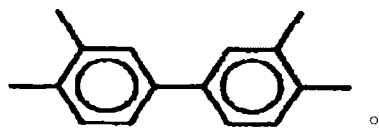
尤其是於本發明之感光性樹脂組合物中，上述通式(A1)中，作為X所表示之4價之有機基，尤佳為包含下述結構：

[化49]



或者下述結構：

[化50]

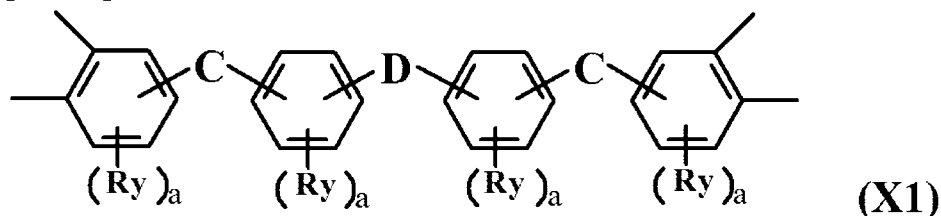


藉由使(A)聚醯亞胺前驅物具有此種結構，負型感光性樹脂組合物之耐熱性及感光性提昇，於所獲得之硬化浮凸圖案中，能夠提高焦點位置上變動裕度及耐化學品性。

**【0023】**

又，(A)聚醯亞胺前驅物更佳為於上述通式(Y1)中，X為下述通式(X1)：

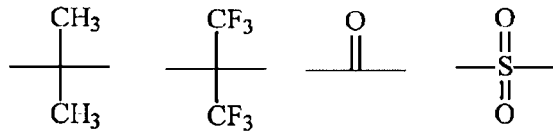
[化51]



(式中，Ry分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數，C為選自由單鍵、酯鍵、氧原子、及硫原子所組

成之群中之至少一種，並且D為單鍵、或者下述式：

[化52]

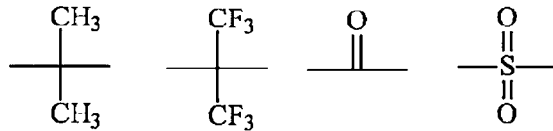


中之一種)。

**【0024】**

其中，進而較佳為於通式(X1)中，C為氧原子或者硫原子，D為下述式：

[化53]

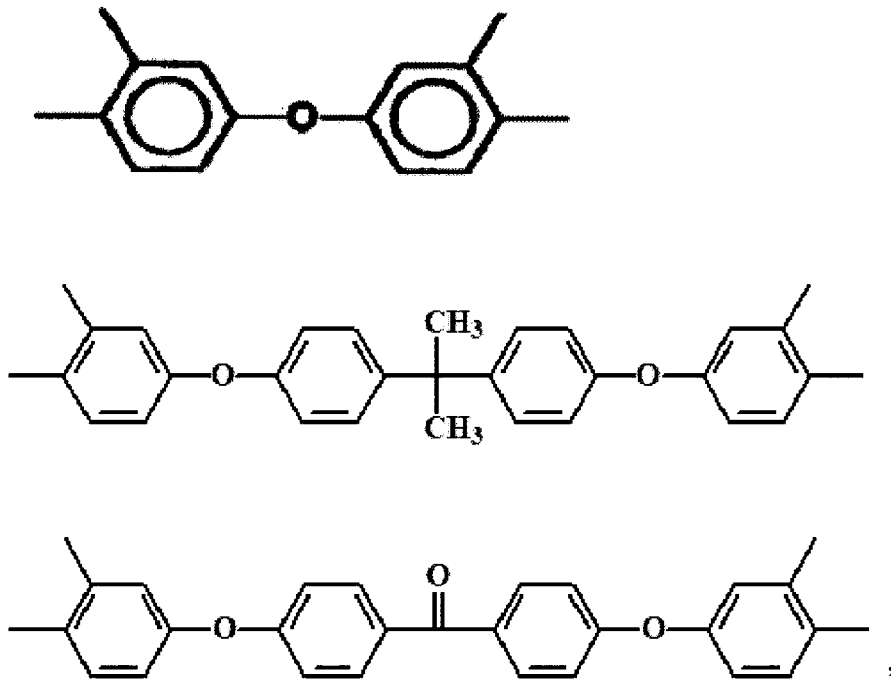


中之一種。

**【0025】**

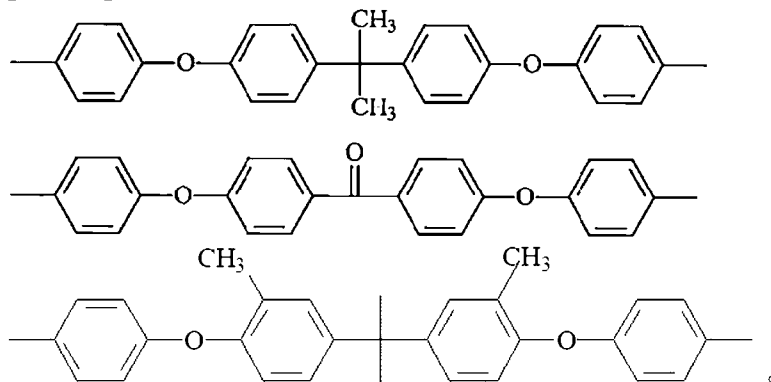
於本發明之負型感光性樹脂組合物中，最佳為上述通式(A1)中，X包含下述結構：

[化54]



Y包含下述結構：

[化55]



藉由使(A)聚醯亞胺前驅物具有此種結構，負型感光性樹脂組合物之耐熱性及感光性進一步提高，於所獲得之硬化浮凸圖案中，使焦點位置上變動裕度提昇，表現低介電常數。

【0026】

尤其是於本發明中，於(A)聚醯亞胺前驅物中，源自二胺之骨架成分Y藉由具有如上所述之通式(Y1)所表示之結構、即4個苯基環鍵結而成之結構，能夠實現所獲得之硬化浮凸圖案之較低之介電損耗正切(Df)。

所獲得之硬化浮凸圖案之介電損耗正切(Df)於10 GHz下較佳為未達

0.009，更佳為未達0.0085，更佳為未達0.008。

### 【0027】

#### [(A)聚醯亞胺前驅物之製備方法]

上述酯鍵型之聚醯亞胺前驅物例如係藉由如下方式獲得：首先使具有所需之4價之有機基X的四羧酸二酐與具有光聚合性基(例如不飽和雙鍵)之醇類反應，製備部分地酯化之四羧酸(以下，亦稱為酸/酯體)。其後，使該酸/酯體與具有2價之有機基Y之二胺類進行醯胺縮聚。亦可與上述具有光聚合性基之醇類一起任意地併用飽和脂肪族醇類。

### 【0028】

#### (酸/酯體之製備)

於本發明中，作為良好地用於製備酯鍵型之聚醯亞胺前驅物的具有4價之有機基X之四羧酸二酐，例如可例舉：均苯四甲酸二酐、二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、聯苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯砜-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-鄰苯二甲酸酐)丙烷、2,2-雙(3,4-鄰苯二甲酸酐)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酸酐等，但並不限於該等。又，該等當然能夠單獨使用，亦可混合兩種以上使用。

### 【0029】

於本發明中，作為良好地用於製備酯鍵型之聚醯亞胺前驅物的具有光聚合性基之醇類，例如可例舉：2-丙烯醯氧基乙醇、1-丙烯醯氧基-3-丙醇、2-丙烯醯胺乙醇、羥甲基乙烯基酮、2-羥基乙基乙烯基酮、丙烯酸2-羥基-3-甲氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-丁氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧



基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-第三丁氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-環己氧基丙酯、2-甲基丙烯酸醯氧基乙醇、1-甲基丙烯酸醯氧基-3-丙醇、2-甲基丙烯酸醯胺乙醇、甲基丙烯酸2-羥基-3-甲氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-第三丁氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-環己氧基丙酯等。

### 【0030】

作為能夠與上述具有光聚合性基之醇類一起任意地使用之飽和脂肪族醇類，較佳為碳數1~4之飽和脂肪族醇。作為其具體例，例如可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇等。

### 【0031】

藉由將上述良好用於本發明之四羧酸二酐與上述醇類較佳為於吡啶等鹼性觸媒之存在下、較佳為於適當之反應溶劑中、於溫度20~50℃下進行4~10小時攪拌、混合，能夠進行酸酐之酯化反應，獲得所需之酸/酯體。

### 【0032】

作為上述反應溶劑，較佳為使原料之四羧酸二酐及醇類、以及作為生成物之酸/酯體完全地溶解者。更佳為進而使作為該酸/酯體與二胺之醯胺縮聚生成物的聚醯亞胺前驅物亦完全地溶解之溶劑。例如可例舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四甲基脲、酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類、烴類等。作為該等之具體例，

作為酮類，例如可例舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己

酮等；

作為酯類，例如可例舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯等；

### 【0033】

作為內酯類，例如可例舉： $\gamma$ -丁內酯等；

作為醚類，例如可例舉：乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃等；

作為鹵化烴類，例如可例舉：二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯、鄰二氯苯等；

作為烴類，例如可例舉：己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。

該等視需要可單獨使用，亦可混合兩種以上使用。

### 【0034】

(聚醯亞胺前驅物之製備)

向上述酸/酯體(典型而言處於溶解於上述反應溶劑中之溶液狀態)較佳為於冰浴冷卻下投入適當之脫水縮合劑加以混合，將酸/酯體製成多酸酐。繼而，於其中滴加投入使本發明中良好使用之具有2價之有機基Y之二胺類另外溶解或分散於溶劑中而成者，使兩者進行醯胺縮聚，藉此能夠獲得目標之聚醯亞胺前驅物。亦可與上述具有2價之有機基Y之二胺類一起併用二胺基矽氧烷類。

作為上述脫水縮合劑，例如可例舉：二環己基碳二醯亞胺、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'-二丁二醯亞胺基碳酸酯等。

如以上所述，能夠獲得作為中間體之多酸酐。

**【0035】**

於本發明中，作為良好地用於與以如上所述之方式獲得之多酸酐之反應的具有2價之有機基Y之二胺類，例如可例舉：2,2-雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}丙烷、2,2-雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}六氟丙烷、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}砜、雙{4-(3-胺基苯氧基)苯基}砜、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}酮、2,2-雙[4-{4-胺基-2-(三氟甲基)苯氧基}苯基]六氟丙烷等。

又，除上述以外，能夠於不產生不良影響之範圍內使用下述二胺。

可例舉：對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯硫醚、3,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯砜、3,4'-二胺基二苯砜、3,3'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二胺基二苯甲烷、

**【0036】**

1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、4,4-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、1,4-雙(3-胺基丙基二甲基矽烷基)苯、鄰聯甲苯胺砜、9,9-雙(4-胺基苯基)萸等；

及該等苯環上之氫原子之一部分被取代為甲基、乙基、經基甲基、經基乙基、鹵素原子等而成者；

以及其混合物等。

**【0037】**

二胺基矽氧烷類係以提高由本發明之感光性樹脂組合物形成之塗膜與各種基板之間之密接性為目的，於製備(A)感光性聚醯亞胺前驅物時，與上述包含2價之有機基Y之二胺類併用。作為此種二胺基矽氧烷類之具體例，例如可例舉：1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-胺基丙基)四苯基二矽氧烷等。

**【0038】**

醯胺縮聚反應結束後，視需要將該反應液中共存之脫水縮合劑之吸水副產物過濾分離後，於含有聚合物成分之溶液中投入適當之不良溶劑(例如水、脂肪族低級醇、其混合液等)，使聚合物成分析出，進而視需要反覆進行再溶解及再沈澱析出操作等操作而精製聚合物後，進行真空乾燥，藉此單離目標聚醯亞胺前驅物。為了提高精製度，亦可於利用適當之有機溶劑使陰離子及/或陽離子交換樹脂膨潤並填充之管柱中通入該聚合物之溶液，去除離子性雜質。

**【0039】**

至於酯鍵型之聚醯亞胺前驅物之重量平均分子量，就熱處理後所獲得之膜之耐熱性及機械特性之觀點而言，以藉由凝膠滲透層析法獲得之聚苯乙烯換算值計，較佳為1,000以上。更佳為5,000以上。上限較佳為100,000以下。就對顯影液之溶解性之觀點而言，重量平均分子量更佳為50,000以下。(A)聚醯亞胺前驅物之重量平均分子量(Mw)進而較佳為15,000~38,000。作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦四氫呋喃或者N-甲基-2-吡咯啉酮。分子量係根據使用標準單分散聚苯乙烯作成之校準曲

線而求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦自昭和電工公司製造之有機溶劑系標準試樣 STANDARD SM-105選擇。

#### 【0040】

##### [(B)光聚合起始劑]

關於本實施方式之(B)光聚合起始劑，對二甲基亞砷(DMSO)之100  $\mu\text{M}$ 溶液以100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射波長365 nm之UV燈時之自由基產生量為3.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。本實施方式之自由基產生量能夠利用後述實施例所記載之方法算出。

本實施方式之(B)光聚合起始劑只要自由基產生量為3.0~30.0  $\mu\text{M}$ ，則無限定。藉由使其處於本範圍，從而無塑模樹脂之劣化，塑模樹脂與硬化浮凸圖案之密接性優異。就焦點位置上下變動裕度之觀點而言，較佳為5.0~30.0  $\mu\text{M}$ ，更佳為8.0~30.0  $\mu\text{M}$ ，進而較佳為10.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。

#### 【0041】

於本實施方式中，若自由基產生量為上述範圍內則塑模樹脂與硬化浮凸圖案之密接性變得良好之原因尚不明確，本發明者等人作如下推測。

本實施方式係含有側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅物與具有脞結構之光聚合起始劑的負型感光性樹脂組合物，藉由自起始劑產生之自由基，側鏈之雙鍵發生反應，藉此表現出顯影性，其後藉由熱硬化而轉化為聚醯亞胺。

#### 【0042】

此處，推測若側鏈之雙鍵發生反應，則於230 $^{\circ}\text{C}$ 之類的低溫之情形時，有向聚醯亞胺之轉化未能結束之傾向，會殘留一部分側鏈，故而與塑模樹脂之環氧基一部分開環而生成之羥基形成酯交換等反應，因此密接性

提昇。尤其是若為5  $\mu\text{M}$ 以上，則充分地產生側鏈之雙鍵之反應，因此密接性提昇。

又，推測於自由基產生量超過30  $\mu\text{M}$ 之情形時，自由基之產生量較多，故而產生起始劑彼此之再結合，故亦不會進行側鏈彼此之交聯，所生成之起始劑之再結合分子於塑模樹脂與聚醯亞胺之界面成為脆弱層，因此密接性降低。

於本實施方式中，關於自由基產生量能夠落入上述範圍之光聚合起始劑，能夠藉由適當選擇化合物之結構而達成。

認為光聚合起始劑通常吸收所照射之光(於本實施方式中，波長為365 nm)，成為激發狀態後，化合物自身裂解而產生自由基、或者由其他分子奪氫而產生自由基。

因此，為了設為上述之範圍內，例如於欲提高自由基產生量之情形時，藉由提高365 nm下之莫耳吸光係數，能夠提高365 nm下之光吸收量，將自由基產生量調整為較多。可例舉藉由將化學結構設為包含雜原子之結構，從而使吸收極大向長波長側偏移，提高莫耳吸光係數的方法等，尤其是採用包含雜原子之雜環化合物之方法有效。

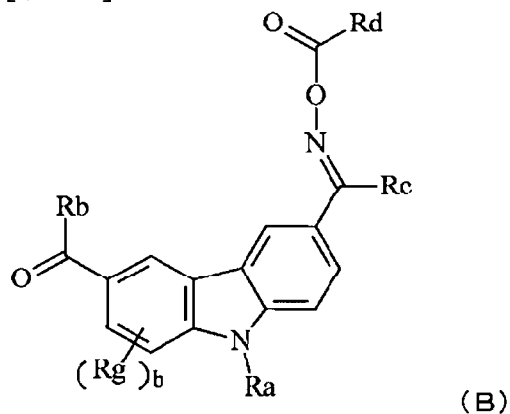
又，於欲降低自由基產生量之情形時，藉由降低365 nm下之莫耳吸光係數，能夠降低365 nm下之光吸收量，將自由基產生量調整為較少。至於化學結構，有效的是將化學結構中所含之包含雜原子之取代基等去除。

#### 【0043】

於本實施方式中，(B)光聚合起始劑較佳為具有脞結構且進而包含雜原子之結構，具體而言，更佳為包含下述通式(B)或者通式(B1)所表示之

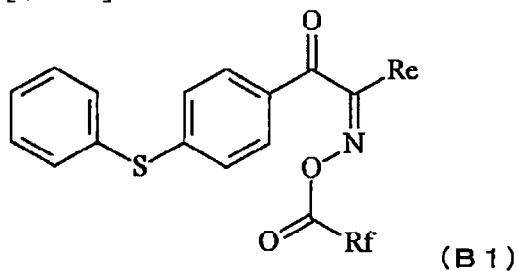
結構。

[化56]



(式中，Ra表示碳數1~10之1價之有機基，Rb表示碳數1~20之有機基，Rc表示碳數1~10、Rd表示碳數1~10之有機基，並且b為0~2之整數，Rg表示碳數1~4之有機基，可由複數個Rg形成環)

[化57]



(式中，Re表示碳數1~20之1價之有機基，Rf表示碳數1~10之1價有機基)

### 【0044】

於通式(B)中，Ra只要為碳數1~10之1價之有機基則無限定，就耐熱性之觀點而言，較佳為碳數1~5之烷基，更佳為甲基、乙基、丙基。

Rb只要為碳數1~20之有機基則無限定，就解像度之觀點而言，較佳為碳數6~20之芳香族基、源自碳數5~20之雜環化合物之1價之有機基。

Rc只要為碳數1~10之有機基則無限定。其中，就解像性之觀點而言，更佳為碳數3~10之含有飽和脂環結構之1價之有機基。

Rd只要為碳數1~10之有機基則無限定。其中，就解像性之觀點而言，較佳為碳數1~3之有機基，更佳為甲基、乙基、丙基。

#### 【0045】

於通式(B1)中，Re只要為碳數1~20之1價之有機基則無限定。其中，就耐化學品性之觀點而言，較佳為包含飽和烴基。

Rf只要為碳數1~10之有機基則無限定。其中，就解像性之觀點而言，較佳為碳數1~3之有機基，更佳為甲基、乙基、丙基。

#### 【0046】

於本實施方式之負型感光性樹脂組合物中，藉由使(B)光聚合起始劑包含上述(B)或者(B1)之結構，所獲得之硬化浮凸圖案(聚醯亞胺樹脂)與塑模樹脂之接著性提昇。其原因尚不明確，本發明者等人考慮如下。

即，塑模樹脂一般使用環氧樹脂等，一部分環氧樹脂之環氧部位以開環之羥基之形態殘存。本實施方式之(A)聚醯亞胺前驅物具有2個以上之氧原子或硫原子，認為藉由包含上述結構之(B)光聚合起始劑，光聚合起始劑之自由基產生後殘存之氮原子或硫原子與塑模樹脂中殘存之羥基提昇與聚醯亞胺樹脂之接著性。

#### 【0047】

#### (C)溶劑

本實施方式之(C)溶劑只要為能夠使本實施方式之(A)聚醯亞胺前驅物、(B)光聚合起始劑均勻地溶解或懸浮之溶劑則無限定。作為此種溶劑，可例示： $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃甲醇、乙醯乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、N,N-二甲基乙醯乙醯胺、 $\epsilon$ -己內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、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,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺等。

該等之中，就低介電常數之觀點而言，較佳為選自由 $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃甲醇、乙醯乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、N,N-二甲基乙醯乙醯胺、 $\epsilon$ -己內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺所組成之群中之至少一種，尤佳為 $\gamma$ -丁內酯、二甲基亞砷。該等溶劑可單獨使用一種，亦可混合兩種以上使用。

#### 【0048】

上述溶劑可根據感光性樹脂組合物之所需之塗佈膜厚及黏度，相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，例如於30~1500質量份之範圍、較佳為100~1,000質量份之範圍內使用。於溶劑含有不具有烯烴系雙鍵之醇之情形時，總溶劑中，不具有烯烴系雙鍵之醇所占之含量較佳為5~50質量%，更佳為10~30質量%。於不具有烯烴系雙鍵之醇之上述含量為5質量%以上之情形時，感光性樹脂組合物之保存穩定性變良好，於50質量%以下之情形時，(A)聚醯亞胺前驅物之溶解性變良好。

#### 【0049】

##### [(D)聚合抑制劑]

於本實施方式中，較佳為添加聚合抑制劑。藉由添加聚合抑制劑，負型感光性樹脂組合物尤其是能夠不論基底基材均獲得良好之解像性。

作為本實施方式之聚合抑制劑，可例示：含有芳香族性羥基之化合物、亞硝基化合物、N-氧化物化合物、醜化合物、N-氧自由基化合物、噻吩化合物。

**【0050】**

作為含有芳香族性羥基之化合物，可例示：4-甲氧基苯酚、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、季戊四醇四[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、硫二伸乙基雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯、N,N'-己烷-1,6-二基雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醯胺]、3,3',3'',5,5',5''-六第三丁基-a,a',a''-(均三甲苯-2,4,6-三基)三對甲酚、4,6-雙(辛硫基甲基)鄰甲酚、伸乙基雙(氧伸乙基)雙[3-(5-第三丁基-4-羥基間甲苯基)丙酸酯]、六亞甲基雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、2,6-二第三丁基-4-(4,6-雙(辛硫基)-1,3,5-三吡啶-2-基胺基)苯酚、鄰苯二酚、第三丁基鄰苯二酚、4,4',4''-(1-甲基丙基-3-亞基)三(6-第三丁基間甲酚)、6,6'-二第三丁基-4,4'-亞丁基間甲酚、3,9-雙[2-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、氫醌、甲基氫醌、第三丁基氫醌、二第三丁基對甲酚、鄰苯三酚、4,4-硫雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、酚樹脂類、及甲酚樹脂類。

**【0051】**

作為亞硝基化合物，可例示：亞硝基苯、2-亞硝基甲苯、1,2,4,5-四甲基-3-亞硝基苯、4-亞硝基苯酚、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、4-亞硝基-二苯基胺、3,5-二溴-4-亞硝基苯磺酸、N-亞硝基吡咯啉、N-第三丁基-N-亞硝基苯胺、N-亞硝基二甲基胺、N-亞硝基二乙基胺、1-亞硝基哌啶、4-亞硝基嗎啉、N-亞硝基-N-甲基丁基胺、N-亞硝基-N-乙基脲、N-亞硝基六亞甲基亞胺、N-亞硝基苯基羥基胺第一鎘鹽及N-亞硝基

苯基羥基胺鋁鹽、2,4,6-三第三丁基亞硝基苯、N-亞硝基二苯基胺。

### 【0052】

作為N-氧化物化合物，可例示：苯基-第三丁基硝酮、3,3,5,5-四甲基-1-吡咯啉-N-氧化物、5,5-二甲基-1-吡咯啉N-氧化物、4-甲基嗎啉N-氧化物、吡啶N-氧化物、4-硝基吡啶N-氧化物、3-羥基吡啶N-氧化物、吡啶甲酸N-氧化物、菸鹼酸N-氧化物、及異菸鹼酸N-氧化物。

### 【0053】

作為醌化合物，可例示：對苯醌、對萘醌、對甲基苯醌、2,6-二甲基-1,4-苯醌、四甲基-1,4-苯醌、2-第三丁基對苯醌、2,5-二第三丁基-1,4-苯醌、2,6-二第三1,4-苯醌、瑞香草醌、2,5-二第三戊基苯醌、2-溴-1,4-苯醌、2,5-二溴-1,4-苯醌、2,5-二氯-1,4-苯醌、2,6-二氯-1,4-苯醌、2-溴-5-甲基-1,4-苯醌、四氟-1,4-苯醌、四溴-1,4-苯醌、2-氯-5-甲基-1,4-苯醌、四氯-1,4-苯醌、甲氧基-1,4-苯醌、2,5-二羥基-1,4-苯醌、2,5-二甲氧基-1,4-苯醌、2,6-二甲氧基-1,4-苯醌、2,3-二甲氧基-5-甲基-1,4-苯醌、四羥基-1,4-苯醌、2,5-二苯基-1,4-苯醌、1,4-萘醌、1,4-蒽醌、2-甲基-1,4-萘醌、5,8-二羥基-1,4-萘醌、2-羥基-1,4-萘醌、5-羥基-1,4-萘醌、5-羥基-2-甲基-1,4-萘醌、1-硝基蒽醌、蒽醌、1-胺基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1,4-二胺基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-甲基蒽醌、5,12-萘并萘醌。

### 【0054】

作為N-氧自由基化合物，可例示：2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物、4-氰基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物、4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶

1-氧化物、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物、4-甲基丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物、哌啶1-氧自由基、4-側氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、4-乙醯胺-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、4-順丁烯二醯亞胺-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、及4-膦醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧自由基、吡咯啉1-氧自由基化合物類、3-羧基Proxyl自由基(3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡咯啉1-氧自由基)。

#### 【0055】

作為啡噻吡化合物，可例示：啡噻吡、10-甲基啡噻吡、2-甲硫基啡噻吡、2-氯啡噻吡、2-乙硫基啡噻吡、2-(三氟甲基)啡噻吡、2-甲氧基啡噻吡。

#### 【0056】

就顯影殘膜率及解像性之觀點而言，較佳為含有芳香族性羥基之化合物、較佳為亞硝基化合物，尤佳為含有芳香族性羥基之化合物。

作為含有芳香族性羥基之化合物，較佳為4-甲氧基苯酚、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚，尤佳為4-甲氧基苯酚。

#### 【0057】

又，於本發明之感光性樹脂組合物中，(B)光聚合起始劑及(D)聚合抑制劑之合計含量相對於(A)聚醯亞胺前驅物成分100質量份，較佳為0.1~20質量份。

#### 【0058】

[(E)其他成分]

本發明之負型感光性樹脂組合物亦可進而含有上述(A)~(D)成分以外之成分。

本發明之負型感光性樹脂組合物典型而言，作為將上述各成分及視需要進而使用之任意成分溶解於(C)溶劑中製成清漆狀而成的液狀之感光性樹脂組合物使用。因此，作為(E)其他成分，例如可例舉：上述(A)感光性聚醯亞胺前驅物以外之樹脂、增感劑、交聯劑、具有光聚合性之不飽和鍵之單體、接著助劑、唑化合物、受阻酚化合物等。

作為上述交聯劑，可例舉：分子內具有複數個官能基之任意之化合物。此處，作為官能基，例如可例舉：丙烯醯基、甲基丙烯醯基、環氧基、羥甲基、烯丙基、乙烯基、馬來醯亞胺基等。

#### 【0059】

本實施方式之負型感光性樹脂組合物可進而含有上述(A)聚醯亞胺前驅物以外之樹脂成分。作為可含有之樹脂成分，例如可例舉：聚醯亞胺、聚噁唑、聚噁唑前驅物、酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、矽氧烷樹脂、丙烯酸系樹脂等。該等樹脂成分之調配量相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.01~20質量份之範圍。

#### 【0060】

本實施方式之負型感光性樹脂組合物中可為了提高光感度而任意地調配增感劑。作為該增感劑，例如可例舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙胺基亞苺基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苺基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苺基)-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-(對二甲胺基苯基聯伸苯基)-苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯基伸乙炔基)苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯基伸乙炔基)異萘并噻唑、1,3-雙(4'-二甲胺基亞苺基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙胺基亞苺基)丙

酮、

**【0061】**

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、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-嗎啉基二苯甲酮、二甲胺基苯甲酸異戊酯、二乙胺基苯甲酸異戊酯、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯乙烯基)苯并噁唑、2-(對二甲胺基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯乙烯基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(對二甲胺基苯甲醯基)苯乙烯、二苯基乙醯胺、苯甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、3',4'-二甲基乙醯苯胺等。該等可單獨使用或者例如以2~5種之組合使用。

**【0062】**

負型感光性樹脂組合物含有用以提高光感度之增感劑之情形時之調配量相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.1~25質量份。

**【0063】**

於本發明之負型感光性樹脂組合物中，可為了提高浮凸圖案之解像性而任意地調配具有光聚合性之不飽和鍵之單體。作為此種單體，較佳為藉由光聚合起始劑而進行自由基聚合反應之(甲基)丙烯酸系化合物。不限於以下，尤其是可例舉：以二乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯為代表之乙二醇或者聚乙二醇之單或者二(甲基)丙烯酸酯；

丙二醇或者聚丙二醇之單或者二(甲基)丙烯酸酯；

甘油之單、二或者三(甲基)丙烯酸酯；

環己烷二(甲基)丙烯酸酯；

1,4-丁二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇之二(甲基)丙烯酸酯；

**【0064】**

新戊二醇之二(甲基)丙烯酸酯；

雙酚A之單或者二(甲基)丙烯酸酯；

苯三甲基丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸異苈酯；

丙烯醯胺及其衍生物；

甲基丙烯醯胺及其衍生物；

三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯；

甘油之二或者三(甲基)丙烯酸酯；

季戊四醇之二、三、或者四(甲基)丙烯酸酯；

以及該等化合物之環氧乙烷或者環氧丙烷加成物等化合物。

**【0065】**

為了提昇由本實施方式之負型感光性樹脂組合物形成之浮凸圖案之解像性，含有上述具有光聚合性之不飽和鍵之單體之情形時之調配量相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.01~50質量份。

**【0066】**

為了提昇由本實施方式之負型感光性樹脂組合物形成之膜(感光性樹脂層)與基材之接著性，可於該感光性樹脂組合物中任意地調配接著助劑。作為接著助劑，例如可例舉： $\gamma$ -胺基丙基二甲氧基矽烷、N-( $\beta$ -胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基

矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、二甲氧基甲基-3-哌啶基丙基矽烷、二乙氧基-3-縮水甘油氧基丙基甲基矽烷、N-(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)丁二醯亞胺、N-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]鄰苯二甲醯胺酸、二苯甲酮-3,3'-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-4,4'-二羧酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-2,5-二羧酸、3-(三乙氧基矽烷基)丙基丁二酸酐、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑、及三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮酸)鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙醇鋁等鋁系接著助劑等。

#### 【0067】

該等接著助劑之中，就接著力之方面而言，更佳為使用矽烷偶合劑。感光性樹脂組合物含有接著助劑之情形時之調配量相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.5~25質量份之範圍。

#### 【0068】

應用本實施方式之負型感光性樹脂組合物之基板例如於使用包含銅或者銅合金之基板之情形時，可為了抑制銅表面之變色而任意地調配唑化合物。作為唑化合物，例如可例舉：1H-三唑、5-甲基-1H-三唑、5-乙基-1H-三唑、4,5-二甲基-1H-三唑、5-苯基-1H-三唑、4-第三丁基-5-苯基-1H-三唑、5-羥基苯基-1H-三唑、苯基三唑、對乙氧基苯基三唑、5-苯基-1-(2-二甲胺基乙基)三唑、5-苄基-1H-三唑、羥基苯基三唑、1,5-二甲基三唑、4,5-二乙基-1H-三唑、1H-苯并三唑、2-(5-甲基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯基]-苯并三唑、2-(3,5-二第三丁基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-苯并三



唑、2-(3,5-二第三戊基-2-羥基苯基) 苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-第三辛基苯基) 苯并三唑、羥基苯基苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、4-羥基-1H-苯并三唑、5-羥基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑等。尤佳為選自甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、及4-甲基-1H-苯并三唑之一種以上。該等唑化合物可使用一種，亦可以兩種以上之混合物使用。

### 【0069】

本實施方式之負型感光性樹脂組合物含有上述唑化合物之情形時之調配量相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.1~20質量份，就光感度特性之觀點而言，更佳為0.5~5質量份。於唑化合物相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份之調配量為0.1質量份以上之情形時，於將包含本實施方式之負型感光性樹脂組合物之膜(感光性樹脂層)形成於銅或者銅合金上時，抑制銅或者銅合金表面之變色，另一方面，於10質量份以下之情形時，維持該負型感光性樹脂組合物之優異之光感度。

### 【0070】

為了抑制銅表面之變色，可代替上述唑化合物、或者與上述唑化合物一起，任意地調配受阻酚化合物。作為受阻酚化合物，例如可例舉：2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚、2,5-二第三丁基-氫醌、3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯、3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸異辛酯、4,4'-亞甲基雙(2,6-二第三丁基苯酚)、4,4'-硫雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二第三丁基-

4-羥基苄基)丙酸酯]、2,2-硫二伸乙基雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]、

**【0071】**

N,N'六亞甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基-氫桂皮醯胺)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、季戊四醇-四[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)丙酸酯]、異氰尿酸三-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)苯、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-異丙基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第二丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-(1-乙基丙基)-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、

**【0072】**

1,3,5-三[4-三乙基甲基-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-苯基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,5,6-三甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5-乙基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-6-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-6-乙基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5,6-二乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、

**【0073】**

1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等，但不限於此。該等之中，尤佳為1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

#### 【0074】

受阻酚化合物之調配量相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.1~20質量份，就光感度特性之觀點而言，更佳為0.5~10質量份。於受阻酚化合物相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份之調配量為0.1質量份以上之情形時，例如於將本發明之負型感光性樹脂組合物形成於銅或銅合金上時，防止銅或者銅合金之變色、腐食，另一方面，於20質量份以下之情形時，維持該負型感光性樹脂組合物之優異之光感度。

#### 【0075】

對本實施方式之負型感光性樹脂組合物以230℃硬化2小時而成之硬化膜以350℃加熱時之重量減少率較佳為0.5~3.0%。再者，重量減少率之測定係利用後述實施例所記載之方法進行。

藉由將重量減少率設為0.5%以上，有密封材劣化試驗變良好之傾向。較佳為0.6%以上，更佳為0.7%以上。

藉由將重量減少率設為3.0%以下，有密封材密接性變良好之傾向。較佳為2.9%以下，更佳為2.8%以下。

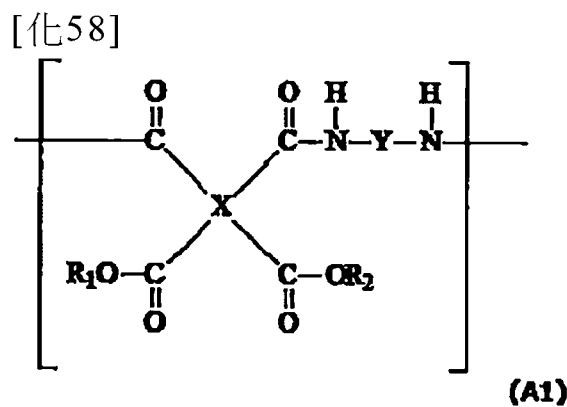
#### 【0076】

對本實施方式之負型感光性樹脂組合物以230℃硬化2小時而成之硬

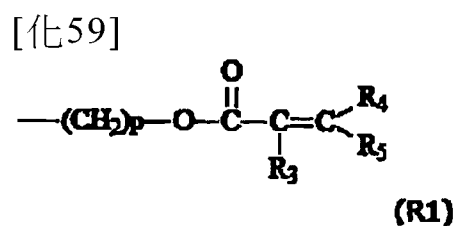
化膜以350°C加熱時之重量減少成分中，源自上述通式(A1)中之R1、R2之比率較佳為60~80%。藉由設為60%以上，有硬化膜之介電常數或介電損耗正切良好之傾向。更佳為62%以上，尤佳為65%以上。藉由設為80%以下，有顯影性良好之傾向。更佳為78%以下，尤佳為75%以下。

**【0077】**

於本實施方式中，提供一種硬化膜，其係使下述通式(A1)所表示之聚醯亞胺前驅物硬化而獲得者，上述硬化膜以350°C加熱時之重量減少率為0.5~3.0%，該重量減少成分中之源自下述通式(A1)中之R1、R2之比率為60~80%。



〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：



(通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且，p為選自2~10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子)

藉由將重量減少率設為0.5%以上，有密封材劣化試驗變良好之傾向

向。較佳為0.6%以上，更佳為0.7%以上。

藉由將重量減少率設為3.0%以下，有密封材密接性變良好之傾向。  
較佳為2.9%以下，更佳為2.8%以下。

#### 【0078】

源自上述通式(A1)中之R1、R2之比率較佳為60~80%。藉由設為60%以上，有硬化膜之介電常數或介電損耗正切良好之傾向。更佳為62%以上，尤佳為65%以上。藉由設為80%以下，有顯影性良好之傾向。更佳為78%以下，尤佳為75%以下。

#### 【0079】

上述硬化膜較佳為於硬化膜之IR光譜中， $(1380\text{ cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/ $(1500\text{ cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值) $=0.3\sim0.54$ 。

其中，就表現低介電常數之觀點而言，更佳為0.54以下，尤佳為0.5以下。又，就顯影性之觀點而言，較佳為0.3以上，更佳為0.35以上。

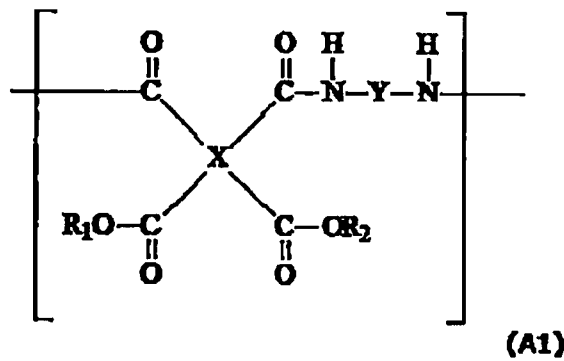
#### 【0080】

進而，上述硬化膜較佳為10 GHz下之介電損耗正切為0.001~0.009。藉由設為該範圍，於製成AiP等封裝時，有信號延遲等減少之傾向。

#### 【0081】

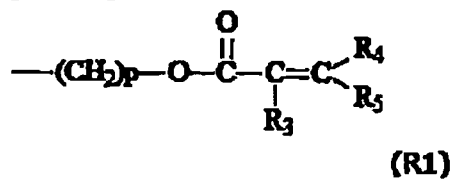
於本實施方式中，可提供一種硬化膜，其係使包含下述通式(A1)所表示之結構之聚醯亞胺前驅物硬化而獲得者，上述硬化膜中之聚醯亞胺之醯亞胺基濃度為12.0%~25.0%，且上述硬化膜以350°C加熱時之重量減少率為0.5~3.0%。

[化60]



〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

[化61]



{通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數}所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子〕

### 【0082】

此處，醯亞胺基濃度係指每一本實施方式之聚醯亞胺硬化膜之重複單元中醯亞胺基所占之比率。

藉由使醯亞胺基濃度為12%以上，有塑模樹脂與硬化浮凸圖案之密接性良好之傾向。更佳為12.5%以上，尤佳為13.5%以上。藉由使醯亞胺基濃度為25.0%以下，有所獲得之聚醯亞胺硬化膜之介電損耗正切良好之傾向。更佳為24.0%以下，進而較佳為23.0%以下，尤佳為21.0%以下。

### 【0083】

又，藉由將重量減少率設為0.5%以上，有密封材劣化試驗變良好之傾向。較佳為0.6%以上，更佳為0.7%以上。

藉由將重量減少率設為3.0%以下，有密封材密接性變良好之傾向。

較佳為2.9%以下，更佳為2.8%以下。

#### 【0084】

上述硬化膜較佳為於硬化膜之IR光譜中， $(1380\text{ cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/ $(1500\text{ cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值) $=0.3\sim0.54$ 。

其中，就表現低介電損耗正切之觀點而言，更佳為0.54以下，尤佳為0.5以下。又，就顯影性之觀點而言，較佳為0.3以上，更佳為0.35以上。

#### 【0085】

進而，上述硬化膜較佳為10 GHz下之介電損耗正切為0.001～0.009。藉由設為該範圍，製成AiP等封裝時，有信號延遲等減少之傾向。

#### 【0086】

上述硬化膜較佳為該硬化膜中之聚醯亞胺以外之固形成分之比率為30%以下。作為聚醯亞胺以外之固形成分，例如可例舉交聯性單體或甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)之聚合成分等。藉由設為該範圍，能夠降低介電損耗正切。又，就密封劑密接性之觀點而言，聚醯亞胺以外之固形成分之比率更佳為27%以下。

#### 【0087】

進而，上述硬化膜較佳為該硬化膜中之具有羥基之分子量200以下之化合物為1000 ppm以下。作為具有羥基之分子量200以下之化合物，例如可例舉單體或HEMA之聚合成分等。藉由設為該範圍，能夠降低膜之極性，降低介電損耗正切。又，就進一步降低介電損耗正切之觀點而言，具有羥基之分子量200以下之化合物之比率更佳為500 ppm以下。

#### 【0088】

此種本實施方式之硬化膜之製造方法至少具有：塗膜步驟，其係將包含感光性之聚醯亞胺前驅物之組合物製成膜狀；及固化步驟，其係使包含上述聚醯亞胺前驅物之膜聚醯亞胺化；

上述固化步驟包括150~250°C下之加熱步驟；

上述硬化膜中之聚醯亞胺之醯亞胺基濃度為12.0%~25.0%；且

上述硬化膜以350°C加熱時之重量減少率為0.5~3.0%。

於加熱硬化步驟中，藉由於150~250°C之相對低溫下進行加熱，能夠減輕加熱硬化後之翹曲，獲得可靠性較高之半導體裝置。

#### 【0089】

於本實施方式之硬化膜之製造方法中，較佳為硬化膜中之聚醯亞胺以外之固形成分之比率為30%以下。

#### 【0090】

於本實施方式之硬化膜之製造方法中，較佳為硬化膜中之源自聚醯亞胺前驅物之感光性基的成分為1000 ppm以下。源自聚醯亞胺前驅物之感光性基的成分例如為具有羥基之分子量200以下之化合物。

#### 【0091】

<聚醯亞胺之製造方法及聚醯亞胺>

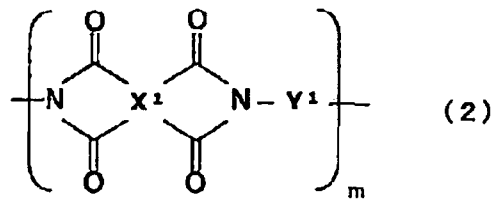
本發明又提供一種聚醯亞胺之製造方法。

本發明中之聚醯亞胺之製造方法包括使上述負型感光性樹脂組合物硬化。

由上述負型感光性樹脂組合物(聚醯亞胺前驅物組合物)形成之聚醯亞胺之結構如下述通式(2)所表示。

[化62]





{通式(2)中，X<sup>1</sup>、及Y<sup>1</sup>與通式(A1)中之X、及Y相同}

通式(A1)中之較佳之X、Y根據相同原因，於通式(2)之聚醯亞胺中亦較佳。重複單元數m無特別限定，可為2~150之整數。

### 【0092】

#### <硬化浮凸圖案之製造方法>

本發明又提供一種硬化浮凸圖案之製造方法。

本發明中之硬化浮凸圖案之製造方法之特徵在於依序經過例如以下步驟：

(1)塗佈步驟，其係將上述本發明之負型感光性樹脂組合物塗佈於基板上，於該基板上形成感光性樹脂層；

(2)曝光步驟，其係對該感光性樹脂層進行曝光；

(3)顯影步驟，其係使該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案；及

(4)加熱步驟，其係藉由對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案。

以下，對各步驟之典型形態進行說明。

### 【0093】

#### (1)塗佈步驟

於本步驟中，將本發明之負型感光性樹脂組合物塗佈於基材上，視需要於其後進行乾燥而形成感光性樹脂層。

作為基板，例如可使用：包含矽、鋁、銅、銅合金等之金屬基板；

環氧樹脂、聚醯亞胺、聚苯并呋啶等樹脂基板；

於上述樹脂基板上形成有金屬電路之基板；

複數之金屬、或者金屬與樹脂積層多層而成之基板等。

作為塗佈方法，可使用先前以來一直用於感光性樹脂組合物之塗佈的方法，例如可使用：利用旋轉塗佈機、棒塗機、刮刀塗佈機、簾幕式塗佈機、網版印刷機等進行塗佈之方法、利用噴霧塗佈機進行噴霧塗佈之方法等。

#### 【0094】

可視需要使感光性樹脂組合物膜乾燥。作為乾燥方法，可使用風乾、利用烘箱或者加熱板之加熱乾燥、真空乾燥等方法。又，至於塗膜之乾燥，理想的是於不產生感光性樹脂組合物中之(A)聚醯亞胺前驅物(聚醯胺酸酯)之醯亞胺化之條件下進行。具體而言，於進行風乾或者加熱乾燥之情形時，可於20℃～140℃、1分鐘～1小時之條件下進行乾燥。藉由以上操作，可於基板上形成感光性樹脂層。

#### 【0095】

##### (2)曝光步驟

於本步驟中，對上述中形成之感光性樹脂層進行曝光。作為曝光裝置，例如可使用接觸式對準機、鏡面投影曝光機、步進機等曝光裝置。曝光可經由具有圖案之光罩(photo mask)或者光掩模(reticle)進行、或者直接進行。曝光所使用之光線例如為紫外線光源等。

#### 【0096】

曝光後，可以光感度之提高等為目的，視需要以任意之溫度及時間之組合實施曝光後烘烤(PEB)及/或顯影前烘烤。關於烘烤條件之範圍，較

佳為溫度為40~120℃、時間為10秒~240秒，只要不阻礙本實施方式之負型感光性樹脂組合物之各特性，則不限於該範圍。

### 【0097】

#### (3)顯影步驟

於本步驟中，使曝光後之感光性樹脂層中之未曝光部顯影去除。作為使曝光(照射)後之感光性樹脂層顯影之顯影方法，可選擇先前已知之光阻之顯影方法使用。例如為旋轉噴霧法、覆液法、伴隨超音波處理之浸漬法等。又，顯影之後，亦可以調整浮凸圖案之形狀等為目的，視需要以任意之溫度及時間之組合實施顯影後烘烤。顯影後烘烤之溫度例如可設為80~130℃，時間例如可設為0.5~10分鐘。

### 【0098】

作為用於顯影之顯影液，較佳為對感光性樹脂組合物之良溶劑、或者該良溶劑與不良溶劑之組合。作為良溶劑，較佳為N-甲基-2-吡咯啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環戊酮、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -乙醯基- $\gamma$ -丁內酯等，作為不良溶劑，較佳為甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯及水等。於將良溶劑與不良溶劑混合使用之情形時，較佳為根據負型感光性樹脂組合物中之聚合物之溶解性，調整不良溶劑相對於良溶劑之比率。又，亦可將各溶劑組合兩種以上、例如數種使用。

### 【0099】

#### (4)加熱步驟

於本步驟中，對藉由上述顯影而獲得之浮凸圖案進行加熱而使感光成分揮散，並且使(A)聚醯亞胺前驅物醯亞胺化，轉換成包含聚醯亞胺之

硬化浮凸圖案。

作為加熱硬化之方法，可選擇藉由加熱板、使用烘箱、使用能夠設定溫度程式之升溫式烘箱等各種方法。加熱例如可於 $160^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、30分鐘 $\sim$ 5小時之條件下進行。作為加熱硬化時之環境氣體，可使用空氣，亦可使用氮氣、氬氣等惰性氣體。

能夠以如上所述之方式製造硬化浮凸圖案。

### 【0100】

#### <半導體裝置>

本發明又提供一種半導體裝置，其係具有藉由上述本發明之硬化浮凸圖案之製造方法而獲得之硬化浮凸圖案而成。

上述半導體裝置例如可具有：作為半導體元件之基材、及於該基材上藉由上述硬化浮凸圖案製造方法而形成之硬化浮凸圖案。

上述半導體裝置例如可將半導體元件用作基材，藉由包括上述硬化浮凸圖案之製造方法作為步驟之一部分的方法製造。本發明之半導體裝置可藉由將利用上述硬化浮凸圖案製造方法形成之硬化浮凸圖案例如形成為表面保護膜、層間絕緣膜、再配線用絕緣膜、覆晶裝置用保護膜、或者具有凸塊結構之半導體裝置之保護膜等，並與公知之半導體裝置之製造方法組合而製造。

### 【0101】

本發明之負型感光性樹脂組合物除應用於如上所述之半導體裝置以外，亦於多層電路之層間絕緣、可撓性覆銅板之覆蓋塗層、阻焊劑膜、液晶配向膜等用途中 useful。

#### [實施例]

**【0102】**

以下，藉由實施例對本發明具體地進行說明，但本發明並不限定於此。實施例、比較例、及製造例中之感光性樹脂組合物之物性係按照以下之方法測定及評價。

**【0103】****(1)重量平均分子量**

各感光性樹脂之重量平均分子量(Mw)係藉由凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)進行測定。測定所使用之管柱係昭和電工公司製造之商標名Shodex 805M/806M串聯，標準單分散聚苯乙烯係選擇昭和電工(股)製造之Shodex STANDARD SM-105，展開溶劑係N-甲基-2-吡咯啉酮，檢測器係使用昭和電工製造之商標名Shodex RI-930。

**【0104】****(2)焦點位置上下變動裕度評價**

於6英吋矽晶圓(Fujimi電子工業股份有限公司製造、厚度 $625 \pm 25 \mu\text{m}$ )上，使用濺鍍裝置(L-440S-FHL型、CANON ANELVA公司製造)依序濺鍍200 nm厚之Ti、400 nm厚之Cu，準備濺鍍Cu晶圓基板。

使用旋轉塗佈裝置(D-spin60A型、SOKUDO公司製造)將負型感光性樹脂組合物塗佈於上述濺鍍Cu晶圓基板，以 $110^\circ\text{C}$ 加熱乾燥180秒，製作膜厚 $10 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$ 之旋轉塗佈膜。

**【0105】**

於該旋轉塗佈膜上使用具有遮罩尺寸為直徑 $15 \mu\text{m}$ 之圓形圖案之附測試圖案之光掩模，藉由等倍投影曝光裝置PrismaGHI S/N5503(Ultratech公司製造)實施曝光。此時，對於各曝光量，使焦點以旋轉塗佈膜表面為

基準，朝向膜底部方向以 $2\ \mu\text{m}$ 為單位移動而進行曝光。

繼而，使形成於濺鍍Cu晶圓上之塗膜使用環戊酮利用顯影機(D-SPIN636型、Dainippon Screen公司製造)進行噴霧顯影，利用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗，獲得聚醯胺酸酯之圓形缺口凹型浮凸圖案。再者，噴霧顯影之顯影時間定義為上述 $10\ \mu\text{m}$ 之旋轉塗佈膜中，未曝光部之樹脂組合物顯影之最小時間之1.4倍之時間。

### 【0106】

關於上述中所獲得之遮罩尺寸為 $15\ \mu\text{m}$ 之圓形缺口凹型浮凸圖案能否開口，將滿足以下基準(I)及(II)兩者之圖案判斷為合格，將提供合格圖案之焦點位置上下變動裕度之厚度記載於結果。

(I)圖案開口部之面積為對應之圖案遮罩開口面積之 $1/2$ 以上。

(II)圖案剖面未拖尾，未產生底切或膨潤、橋接。

### 【0107】

#### (3)密封材劣化試驗

作為環氧系密封材，準備Nagase ChemteX公司製造之R4000系列。繼而，於濺鍍有鋁之矽晶圓上以厚度成為約 $150\ \mu\text{m}$ 之方式旋轉塗佈密封材，以 $130^\circ\text{C}$ 進行熱硬化而使環氧系密封材硬化。於上述環氧系硬化膜上，以最終膜厚成為 $10\ \mu\text{m}$ 之方式塗佈各實施例、及各比較例中製作之負型感光性樹脂組合物。對塗佈之感光性樹脂組合物膜於 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之曝光條件下對整面進行曝光。其後，以 $230^\circ\text{C}$ 熱硬化2小時，製作厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之第1層硬化膜。

### 【0108】

於上述第1層硬化膜上塗佈用於形成第1層硬化膜之負型感光性樹脂

組合物，於與製作第1層硬化膜時相同之條件下對整面進行曝光後，進行熱硬化，製作厚度10  $\mu\text{m}$ 之第2層硬化膜。

#### 【0109】

將形成第2層硬化膜後之試片利用FIB裝置(日本電子公司製造、JIB-4000)切斷剖面後，確認環氧部分之孔隙之有無，藉此評價劣化之程度。將未見孔隙者作為○，將即便可見1個孔隙者亦作為×。

#### 【0110】

##### (4)與密封材之密接性試驗

對密封材劣化試驗中製作之樣品插針，使用拉伸試驗機(Quad Group公司製造、SEBASTIAN 5型)進行密接性試驗。即，對環氧系密封材與由各實施例、及各比較例中製作之感光性樹脂組合物製作之硬化浮凸圖案的密接性進行試驗。

評價：接著強度70 MPa以上	密接力◎
50 MPa以上且未達-70 MPa	密接力○
30 MPa以上且未達-50 MPa	密接力△
未達30 MPa	密接力×

#### 【0111】

##### (5)介電常數、介電損耗正切測定

於6英吋矽晶圓(Fujimi電子工業股份有限公司製造、厚度 $625 \pm 25 \mu\text{m}$ )上，使用濺鍍裝置(L-440S-FHL型、CANON ANELVA公司製造)濺鍍100 nm厚之鋁(Al)，準備濺鍍Al晶圓基板。

使用旋轉塗佈裝置(D-spin60A型、SOKUDO公司製造)，將負型感光性樹脂組合物旋轉塗佈於上述濺鍍Al晶圓基板，以110℃加熱乾燥180

秒，製作膜厚 $10\ \mu\text{m}\pm 0.2\ \mu\text{m}$ 之旋轉塗佈膜。其後，使用對準機(PLA-501F、Canon公司製造)，以曝光量 $600\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之ghi射線進行整面曝光，使用立式固化爐(KOYO LINDBERG製造、型號名VF-2000B)，於氮氣環境下，以 $230^\circ\text{C}$ 實施2小時之加熱硬化處理，製作硬化膜。將該硬化膜使用切割機(Disco製造、型號名DAD-2H/6T)切成縱80 mm、橫60 mm，浸漬於10%鹽酸水溶液中，從矽晶圓上剝離，作為膜樣品。

### 【0112】

對膜樣品利用共振器擾動法算出10 GHz下之相對介電常數、介電損耗正切。測定方法之詳情如以下所述。

(測定方法)

擾動方式分隔圓筒(Split Cylinder)共振器法

(裝置構成)

電路網分析儀：PNA Network analyzer E5224B(Agilent technologies公司製造)

分隔圓筒共振器：CR-710(關東電子應用開發公司製造)

測定頻率：約10 GHz

### 【0113】

(6)IR測定

IR測定係對上述(5)中所獲得之膜使用Scientific Nicolet iN10，利用ATR法對 $700\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$ 之範圍以掃描數50次進行測定。藉由分別求出 $1380\ \text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值、及 $1500\ \text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值，從而算出 $(1380\ \text{cm}^{-1}\text{附近之吸收峰值})/(1500\ \text{cm}^{-1}\text{附近之吸收峰值})$ 之值。

再者，各峰值係採用 $1380\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1500\ \text{cm}^{-1}\pm 10\ \text{cm}^{-1}$ 之中最大之波



峰。

### 【0114】

#### (7)重量減少率測定

於6英吋矽晶圓上，以硬化後之膜厚成為約10 μm之方式，旋轉塗佈感光性樹脂組合物，以110°C利用加熱板進行180秒預烘烤後，使用升溫程式型固化爐(VF-2000型、KOYO LINDBERG公司製造)，於氮氣環境下，以230°C加熱2小時而獲得硬化聚醯亞胺塗膜。膜厚係利用膜厚測定裝置Lambda Å(Dainippon Screen公司製造)進行測定。削取所獲得之聚醯亞胺塗膜，使用熱重量測定裝置(島津公司製造、TGA-50)，於自室溫以10°C/min升溫時，將達到230°C時之膜之重量設為 $W_{230}$ 、將達到350°C時之膜之重量設為 $W_{350}$ ，利用下述式求出重量減少率。

$$\text{重量減少率(\%)} = (W_{230} - W_{350}) \times 100 / W_{230}$$

### 【0115】

#### (8)重量減少成分中之源自R1、R2之比率之算出

於6英吋矽晶圓上，以硬化後之膜厚成為約10 μm之方式，旋轉塗佈感光性樹脂組合物，以110°C利用加熱板進行180秒預烘烤後，使用升溫程式型固化爐(VF-2000型、KOYO LINDBERG公司製造)，於氮氣環境下，以230°C加熱2小時而獲得硬化聚醯亞胺塗膜。將所獲得之聚醯亞胺塗膜切取成短條狀，進行熱脫附GC/MS測定。

將熱脫附GC/MS層析圖中之除CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O以外之所有波峰之面積之和設為100%，算出源自R1、R2之波峰面積之比率。測定方法之詳情如下所述。

### 【0116】

(熱分解)

測定裝置：FRONTIER LAB PY2020iD(Frontier Lab股份有限公司製造)

熱脫附條件：350°C×30分鐘

【0117】

(GC/MS)

測定裝置：Agilent6890/JEOL AM-SUN

管柱：DB-1(0.25mm i.d.×30m)

管柱溫度：300°C×12分鐘(升溫20°C/分鐘)

管柱流量：1.0 mL/分鐘

注入口溫度：300°C

介面溫度：300°C

離子化法：電子離子化法

試樣量：約0.1 mg

【0118】

(9)起始劑之曝光後自由基產生量之算出

以起始劑之濃度成為100  $\mu\text{M}$ 、自旋捕獲劑5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)成為100 mM之方式將該等溶解於DMSO溶劑。將該等放入至2 mm $\Phi$ 石英試管中50  $\mu\text{l}$ ，照射UV後，立即在以下之條件下實施ESR(electron spin resonance，電子自旋共振)測定。UV燈係使用下述濾光器進行照射。詳情示於下述。

【0119】

(ESR 測定條件)

裝置：Bruker公司製造之E500

微波頻率：9.87 GHz (X-band)

微波功率：10.0 mW

中心磁場：3517 G

掃描磁場範圍：120 G

調變頻率：100 kHz

調變磁場振幅：1.0 G

測定溫度：25°C

掃描時間：30 s

累積次數：4次

### 【0120】

(UV曝光條件)

裝置：Hamamatsu Photonics公司製造之L9566-01A

規格濾光片：A9616-05

照射時間：1 s

輸出照射強度：40%

照射距離：24 mm

照射面積：0.4 cm<sup>2</sup>

### 【0121】

<製造例1> ((A)聚醯亞胺前驅物(聚合物A-1)之合成)

將4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155.1 g放入至2升容量之可分離式燒瓶，放入至甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)134.0 g及γ-丁內酯400 ml，於室溫下一面攪拌一面添加吡啶79.1 g，獲得反應混合物。於由反應

引起之放熱結束後，冷卻至室溫，進而靜置16小時。

### 【0122】

繼而，於冰浴冷卻下，一面攪拌一面花40分鐘向反應混合物中添加將二環己基碳二醯亞胺(DCC)206.3 g溶解於 $\gamma$ -丁內酯180 ml中而成之溶液，繼而，一面攪拌一面花60分鐘添加 $\gamma$ -丁內酯350 ml中懸浮2,2-雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}丙烷(BAPP)175.9 g而成之懸浮液。進而於室溫下攪拌2小時後，添加乙醇30 ml攪拌1小時後，添加 $\gamma$ -丁內酯400 ml。藉由過濾去除反應混合物中生成之沈澱物，獲得反應液。

### 【0123】

將所獲得之反應液添加至3升之乙醇中，生成包含粗聚合物之沈澱物。濾取生成之粗聚合物，溶解於1.5升之四氫呋喃而獲得粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加至28升之水中，使聚合物沈澱，濾取獲得之沈澱物後，進行真空乾燥，藉此獲得粉末狀之聚合物A-1。

對該聚合物A-1之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為22,000，醯亞胺基濃度為19.4%。

### 【0124】

<製造例2>(聚醯亞胺前驅物(聚合物A-2)之合成)

於上述製造例1中，除使用雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}酮169.9 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-2。

對該聚合物A-2之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為21,000，醯亞胺基濃度為19.9%。

### 【0125】

<製造例3>(聚醯亞胺前驅物(聚合物A-3)之合成)

於上述製造例1中，除使用4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)酸二酐260.2 g代替155.1 g之ODPA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-3。

對該聚合物A-3之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為26,000，醯亞胺基濃度為15.0%。

**【0126】**

<製造例4>(聚醯亞胺前驅物(聚合物A-4)之合成)

於上述製造例2中，除使用4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)酸二酐260.2 g代替155.1 g之ODPA，且使用雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}酮169.9 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-4。

對該聚合物A-4之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為25,000，醯亞胺基濃度為15.3%。

**【0127】**

<製造例5>(聚醯亞胺前驅物(聚合物A-5)之合成)

於上述製造例1中，除使用77.6 g之ODPA、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)酸二酐130.1 g代替155.1 g之ODPA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-5。

對該聚合物A-5之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為24,000，醯亞胺基濃度為17.0%。

**【0128】**

<製造例6>(聚醯亞胺前驅物(聚合物A-6)之合成)

於上述製造例1中，除使用73.6 g之BPDA、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)酸二酐130.1 g代替155.1 g之ODPA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-6。

對該聚合物A-6之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為24,000，醯亞胺基濃度為17.1%。

#### 【0129】

##### <製造例7>

於上述製造例1中，除使用甲基丙烯酸羥基丙酯148.43 g代替134.0 g之HEMA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-7。

對該聚合物A-7之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為24,000，醯亞胺基濃度為19.4%。

#### 【0130】

##### <製造例8>

於上述製造例1中，除使用甲基丙烯酸羥基丁酯162.86 g代替134.0 g之HEMA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-8。

對該聚合物A-8之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為26,000，醯亞胺基濃度為19.4%。

#### 【0131】

##### <製造例9>

於上述製造例1中，除使用2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷187.92 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之

方式進行反應，藉此獲得A-9。

對該聚合物A-9之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為22,000，醯亞胺基濃度為18.7%。

#### 【0132】

##### <製造例10>

於上述製造例1中，除使用雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}砒185.32 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-10。

對該聚合物A-10之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為23,000，醯亞胺基濃度為18.9%。

#### 【0133】

##### <製造例11>

於上述製造例1中，除使用2,2-雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}六氟丙烷222.15 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-11。

對該聚合物A-11之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為23,000，醯亞胺基濃度為16.9%。

#### 【0134】

##### <製造例12>

於上述製造例1中，除使用4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)酸二酐260.2 g代替155.1 g之ODPA，使用1,4-雙(4-胺基苯氧基)-2,3,5-三甲基苯143.29 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-12。

對該聚合物A-12之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為22,000，醯亞胺基濃度為16.4%。

#### 【0135】

##### <製造例13>

於上述製造例1中，除使用4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)酸二酐260.2 g代替155.1 g之ODPA，使用1,4-雙(4-胺基苯氧基)-2,5-二第三丁基苯173.34 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-13。

對該聚合物A-13之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為24,000，醯亞胺基濃度為15.1%。

#### 【0136】

##### <製造例14>

於上述製造例1中，除使用癸二醇雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)268.26 g代替155.1 g之ODPA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-14。

對該聚合物A-14之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為22,000，醯亞胺基濃度為14.8%。

#### 【0137】

##### <製造例15>(聚醯亞胺前驅物(聚合物A-15)之合成)

於上述製造例1中，除使用4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)聯苯酸二酐239.2 g代替155.1 g之ODPA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-15。

對該聚合物A-15之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為27,000，



醯亞胺基濃度為15.8%。

#### 【0138】

<製造例16> (聚醯亞胺前驅物(聚合物A-16)之合成)

於上述製造例1中，除使用147.1 g之BPDA代替155.1 g之ODPA以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-16。

對該聚合物A-16之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為23,000，醯亞胺基濃度為19.9%。

#### 【0139】

<製造例17> (聚醯亞胺前驅物(聚合物A-17)之合成)

於上述製造例1中，除使用87.8 g之BAPP、78.8 g之BAPB代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-17。

對該聚合物A-17之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為24,000，醯亞胺基濃度為20.0%。

#### 【0140】

<製造例18> (聚醯亞胺前驅物(聚合物A-18)之合成)

於上述製造例1中，除使用147.1 g之BPDA代替155.1 g之ODPA，使用2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷187.92 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-18。

對該聚合物A-18之重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為25,000，醯亞胺基濃度為19.1%。

**【0141】**

## &lt;製造例19&gt;

於上述製造例1中，除使用二胺基二苯醚85.8 g代替175.9 g之BAPP以外，以與製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得A-19。對重量平均分子量(Mw)進行測定，結果為22,000，醯亞胺基濃度為27.4%。

**【0142】**

光聚合起始劑B1：3-環戊基-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]丙酮-1-(O-乙醯基脞)(商品名：PBG-304、常州強力電子公司製造) 自由基產生量為27.9  $\mu\text{M}$ 。

光聚合起始劑B2：1,2-丙二酮-3-環戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(O-苯甲醯基脞)(商品名：PBG-305、常州強力電子公司製造) 自由基產生量為8.0  $\mu\text{M}$ 。

光聚合起始劑B3：1-[4-(苯硫基)苯基]-3-丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙醯基脞)(商品名：PBG-3057、常州強力電子公司製造) 自由基產生量為10.6  $\mu\text{M}$ 。

光聚合起始劑B4：1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)-脞。自由基產生量為0.8  $\mu\text{M}$ 。

溶劑C1： $\gamma$ -丁內酯

溶劑C2：二甲基亞砷(DMSO)

溶劑C3：N-甲基-2-吡咯啉酮

其他成分

M4G：四乙二醇二甲基丙烯酸酯

**【0143】**

## &lt; 實施例1 &gt;

將100 g作為(A)成分之聚合物A-1及2 g作為(B)成分之光聚合起始劑B1溶解於包含 $\gamma$ -丁內酯及DMSO之混合溶劑(重量比75：25)中，以黏度成為約35泊之方式調整溶劑之量，藉此製成感光性樹脂組合物溶液。

對該組合物藉由上述之方法進行評價。將評價結果示於表2。

**【0144】**

## &lt; 實施例2～28、比較例2 &gt;

除了以表1所記載之比率製成樹脂組合物溶液以外，以與實施例1相同之方法進行評價。將評價結果示於表2。

## 【0145】

[表1]

	(A)成分		(B)成分		(c)成分		(c)成分		其他成分
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	
實施例1	A-1	100 g	B1	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例2	A-1	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例3	A-1	100 g	B3	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例4	A-2	100 g	B1	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例5	A-2	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例6	A-3	100 g	B1	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例7	A-3	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例8	A-3	100 g	B3	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例9	A-4	100 g	B1	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例10	A-4	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例11	A-5	100 g	B1	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例12	A-5	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例13	A-6	100 g	B1	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例14	A-6	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例15	A-6	100 g	B3	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例16	A-7	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例17	A-8	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例18	A-9	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例19	A-9	100 g	B3	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例20	A-10	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例21	A-11	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例22	A-12	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例23	A-13	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例24	A-14	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例25	A-15	100 g	B2	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例26	A-16	100 g	B3	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例27	A-17	100 g	B3	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例28	A-18	100 g	B3	2 g	C1	225 g	C2	75 g	
實施例29	A-1	100 g	B1	2 g	C1	225 g	C2	75 g	M4G : 2 g
比較例1	A-1	100 g	B4	2 g	C3	300 g	-	-	M4G : 10 g
比較例2	A-19	100 g	B4	2 g	C3	300 g	-	-	M4G : 10 g

## 【0146】

【表2】

	1380 cm <sup>-1</sup> /1500 cm <sup>-1</sup>	重量減少率(%)	源自R1、R2之比率(%)	焦點位置上下 變動裕度	介電常數	介電損耗正切	密封材劣化試驗	密封材密接性試驗
實施例1	0.524	1.9	73	8 μm	3.06	0.0080	○	◎
實施例2	0.524	1.9	73	10 μm	3.06	0.0080	○	◎
實施例3	0.524	1.9	73	10 μm	3.06	0.0080	○	◎
實施例4	0.531	1.9	74	6 μm	3.1	0.0083	○	○
實施例5	0.531	1.9	74	8 μm	3.1	0.0083	○	○
實施例6	0.456	1.6	60	8 μm	2.96	0.0075	○	◎
實施例7	0.456	1.6	60	10 μm	2.96	0.0075	○	◎
實施例8	0.456	1.6	60	10 μm	2.96	0.0075	○	◎
實施例9	0.46	1.6	61	6 μm	3.01	0.0078	○	○
實施例10	0.46	1.6	61	8 μm	3.01	0.0078	○	○
實施例11	0.492	1.7	66	8 μm	2.98	0.0078	○	◎
實施例12	0.492	1.7	66	10 μm	2.98	0.0078	○	◎
實施例13	0.506	1.7	66	6 μm	2.98	0.0079	○	◎
實施例14	0.506	1.7	66	8 μm	2.98	0.0079	○	◎
實施例15	0.506	1.7	66	8 μm	2.98	0.0079	○	◎
實施例16	0.509	1.7	71	8 μm	3.041	0.0072	○	◎
實施例17	0.496	1.4	69	6 μm	3.022	0.0064	○	◎
實施例18	0.509	1.8	71	12 μm	3.02	0.0060	○	◎
實施例19	0.509	1.8	71	12 μm	3.02	0.0060	○	◎
實施例20	0.513	1.9	71	4 μm	3.1	0.0083	○	○
實施例21	0.472	1.7	66	4 μm	2.91	0.0076	○	○
實施例22	0.553	1.7	64	4 μm	3.06	0.0090	○	△
實施例23	0.520	1.6	60	4 μm	2.98	0.0068	○	△
實施例24	0.426	1.5	60	6 μm	2.92	0.0068	○	○
實施例25	0.449	1.6	62	6 μm	2.96	0.0075	○	○
實施例26	0.538	1.9	74	4 μm	3.06	0.0080	○	◎
實施例27	0.533	1.9	74	6 μm	3.06	0.0080	○	◎
實施例28	0.518	1.8	72	6 μm	3.02	0.0060	○	◎
實施例29	0.524	2.1	73	6 μm	3.08	0.0082	○	△
比較例1	0.524	1.9	73	0 μm	3.13	0.0092	×	×
比較例2	0.65	3.8	40	2 μm	3.2	0.02	○	△

**【0147】**

根據表2可知，於實施例中，焦點位置上下變動裕度較大，與密封材(塑模樹脂)之密接性良好，表現低介電常數，但於比較例中，未獲得充分之結果。

**【0148】**

使用實施例、比較例中製成之感光性樹脂組合物，製作將扇外型之晶圓級晶片尺寸封裝型半導體裝置與天線一體化而成的天線一體型模組。實施例、比較例中製作之感光性樹脂組合物係用作半導體裝置之層間絕緣膜。又，實施例、比較例中製作之感光性樹脂組合物亦用作天線與接地(基準電位)之間之絕緣構件。該絕緣構件之厚度由於對天線之放射效率產生影響，故而設為能夠獲得最大之放射效率之厚度。

**【0149】**

又，天線一體型模組係設計成以300 GHz進行動作。

對反射特性(電特性)進行評價，將與天線單獨之300 GHz之背離未達5 GHz者設為○、將5 GHz以上且未達10 GHz者設為△、將10 GHz以上者設為×。再者，此處反射特性表示在天線處反射而返回輸入埠之電力量相對於向對天線輸入電力之輸入埠之輸入電力的比率。

其結果，實施例1~29中均為○，比較例1為△、比較例2為×。

**【0150】**

以上，對本發明之實施方式進行了說明，但本發明並不限定於此，可於不脫離發明之主旨之範圍內適當進行變更。

[產業上之可利用性]

**【0151】**

本發明之感光性樹脂組合物例如可良好地用於對半導體裝置、多層配線基板等電氣/電子材料之製造有用之感光性材料之領域。

## 【發明申請專利範圍】

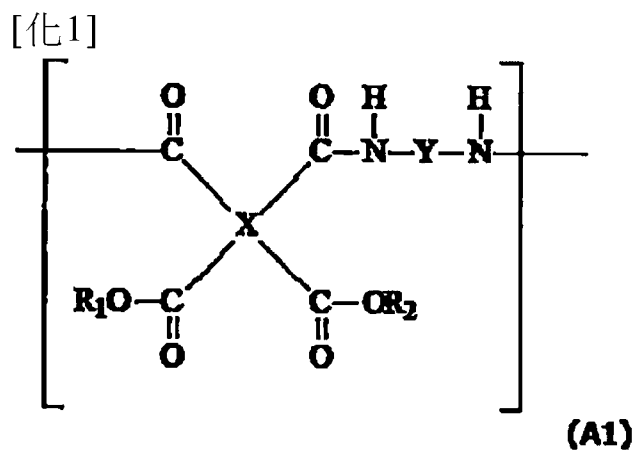
### 【請求項1】

一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於包含：(A)於側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅物、及(B)具有肟結構之光聚合起始劑，

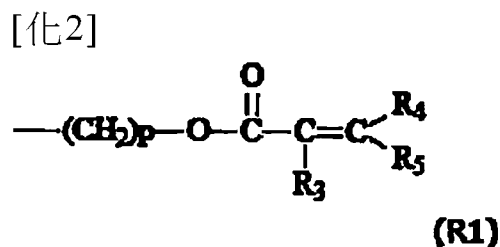
以230°C使上述(A)加熱硬化時之IR光譜之(1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)為0.1~0.56，

對上述(B)之100  $\mu\text{M}$ 二甲基亞砷溶液照射100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時之自由基產生量為3.0~30.0  $\mu\text{M}$ ，

上述(A)於側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅物包含下述通式(A1)：



〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

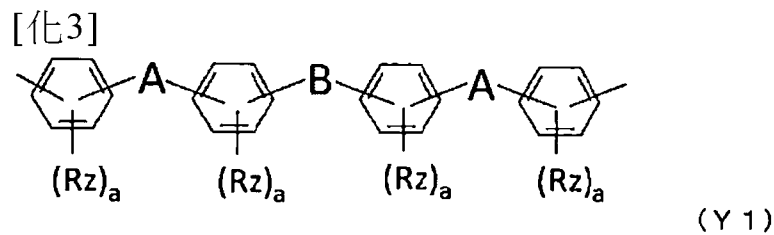


〔(通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之

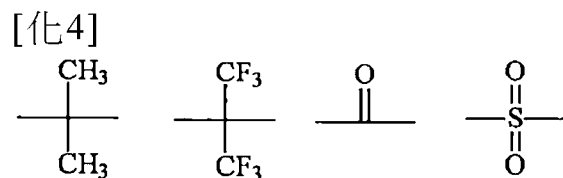


飽和脂肪族基；其中， $R_1$ 及 $R_2$ 之兩者不同時為氫原子} 所表示之結構，

於上述通式(A1)中，Y包含下述通式(Y1)：



(式中， $Rz$ 分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基， $a$ 表示0~4之整數，A分別獨立為氧原子或者硫原子，並且B為下述式：



中之一種)所表示之結構。

### 【請求項2】

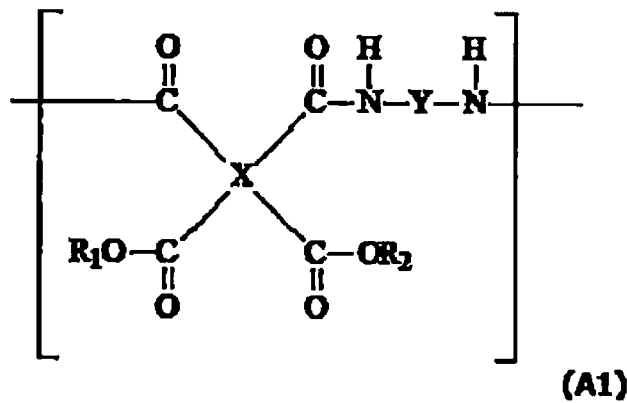
一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於包含：(A)於側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅物、及(B)具有肟結構之光聚合起始劑，

以230°C使上述(A)加熱硬化時之IR光譜之(1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)為0.1~0.56，

對上述(B)之100  $\mu\text{M}$ 二甲基亞砷溶液照射100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時之自由基產生量為3.0~30.0  $\mu\text{M}$ ，

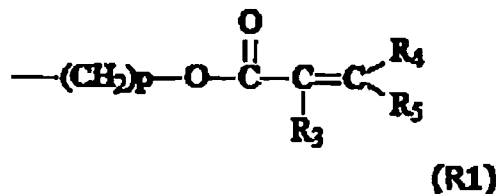
上述(A)於側鏈具有不飽和雙鍵之聚醯亞胺前驅物包含下述通式(A1)：

[化1]



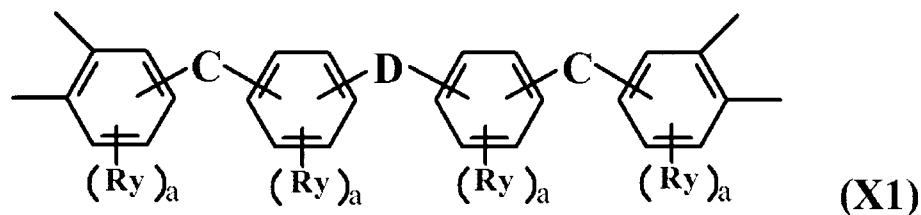
〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

[化2]



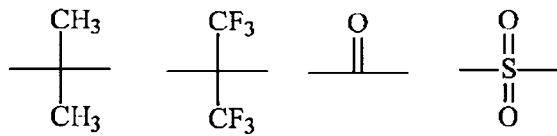
{(通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子}〕所表示之結構，上述通式(A1)中之X包含下述通式(X1)：

[化7]



(式中，R<sub>y</sub>分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數，C為選自由單鍵、酯鍵、氧原子、及硫原子所組成之群中之至少一種，並且D為單鍵、或者下述式：

[化8]



中之一種)所表示之結構。

**【請求項3】**

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述(1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)為0.3～0.54。

**【請求項4】**

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述自由基產生量為5.0～30.0  $\mu\text{M}$ 。

**【請求項5】**

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述自由基產生量為8.0～30.0  $\mu\text{M}$ 。

**【請求項6】**

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述自由基產生量為10.0～30.0  $\mu\text{M}$ 。

**【請求項7】**

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其進而包含(C)溶劑。

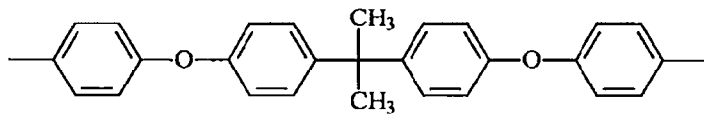
**【請求項8】**

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述(A)之重量平均分子量( $M_w$ )為15,000～38,000。

**【請求項9】**

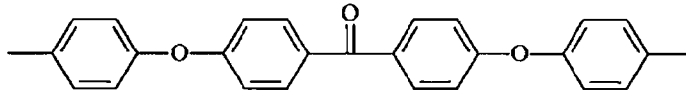
如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(A1)中，Y為下述式：

[化5]



或者下述式：

[化6]

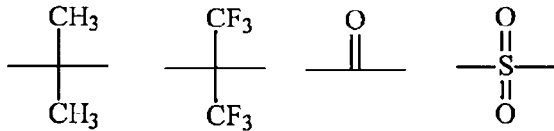


所表示之結構。

**【請求項10】**

如請求項2之負型感光性樹脂組合物，其中於通式(X1)中，C為氧原子或者硫原子，D包含下述式：

[化9]

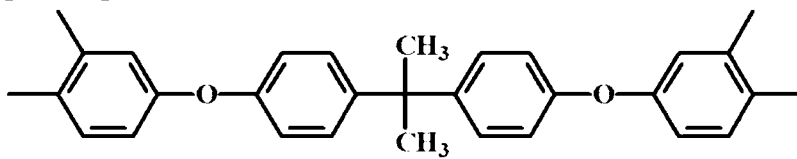


中之至少一種。

**【請求項11】**

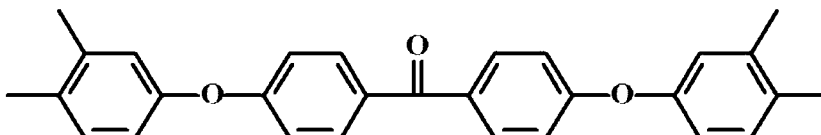
如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述X為下述式：

[化10]



或者下述式：

[化11]



所表示之結構。

**【請求項12】**

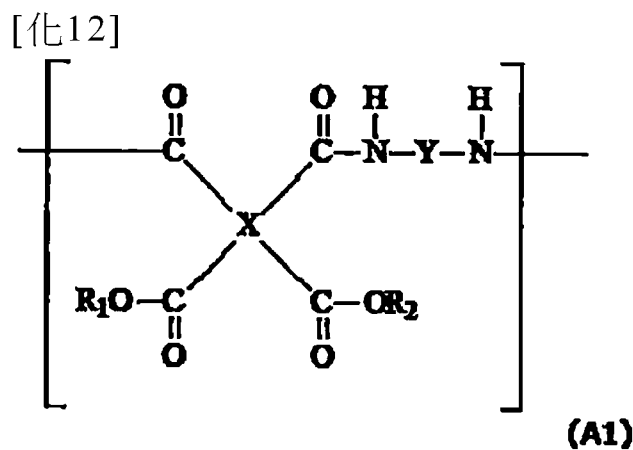
如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述通式(R1)中之p為3~10。

【請求項13】

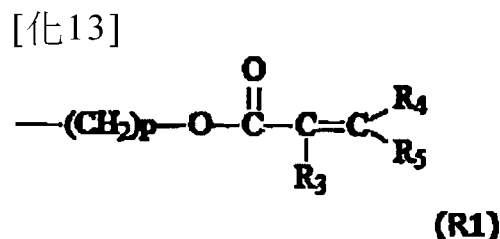
如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中對以230°C加熱硬化2小時而成之硬化膜以350°C加熱時之重量減少率為0.5~3.0%，該重量減少成分中之源自上述通式(A1)中之R1、R2之比率為60~80%。

【請求項14】

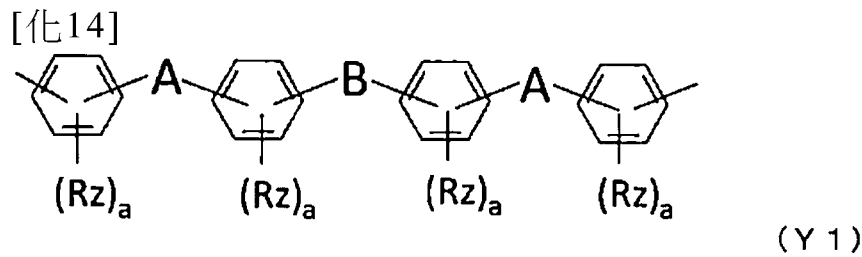
一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於包含：(A)聚醯亞胺前驅物，其包含下述通式(A1)：



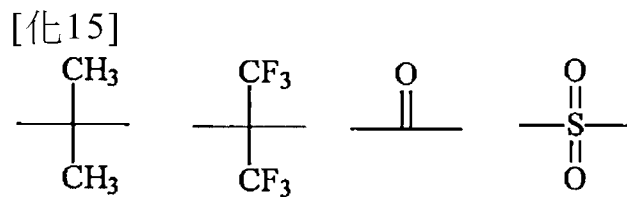
〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：



(通式(R1)中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及R<sub>5</sub>分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基，其中，R<sub>1</sub>及R<sub>2</sub>之兩者不同時為氫原子；Y為下述通式(Y1)：



(式中，Rz分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基，a表示0~4之整數，A為氧原子或者硫原子，並且B為下述式：



中之一種)所表示之結構]所表示之結構；

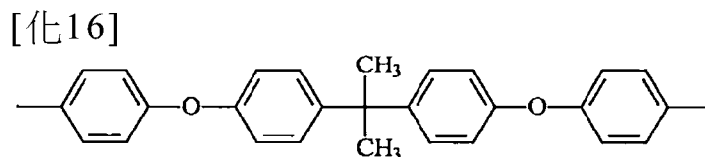
(B)具有胍結構之光聚合起始劑；及(C)溶劑。

**【請求項15】**

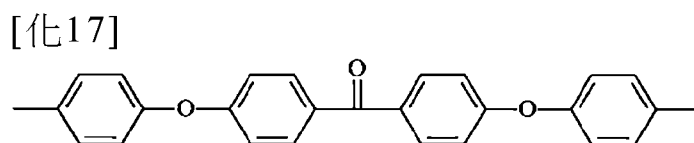
如請求項14之負型感光性樹脂組合物，其中上述(A)之重量平均分子量(Mw)為15,000~38,000。

**【請求項16】**

如請求項14或15之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(A1)中，Y為下述式：



或者下述式：



所表示之結構。

## 【請求項17】

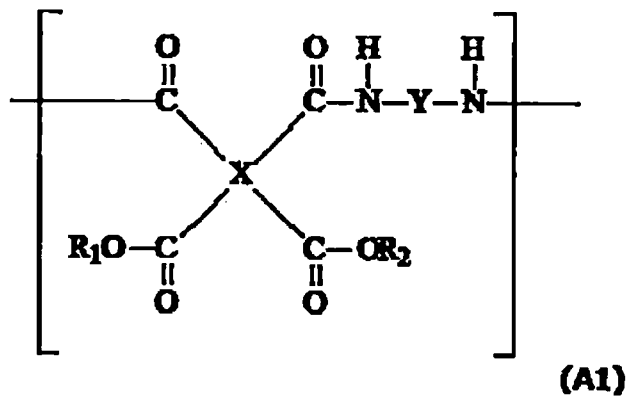
如請求項14或15之負型感光性樹脂組合物，其中以230°C使上述(A)加熱硬化時之IR光譜之(1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)為0.1~0.56，且

對上述(B)之100  $\mu\text{M}$ 二甲基亞砷溶液照射100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時之自由基產生量為3.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。

## 【請求項18】

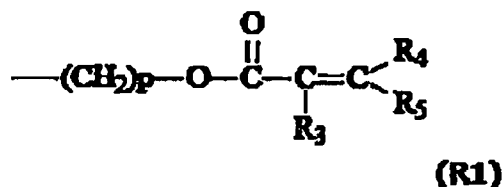
一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於含有：(A)聚醯亞胺前驅物，其包含下述通式(A1)：

[化18]

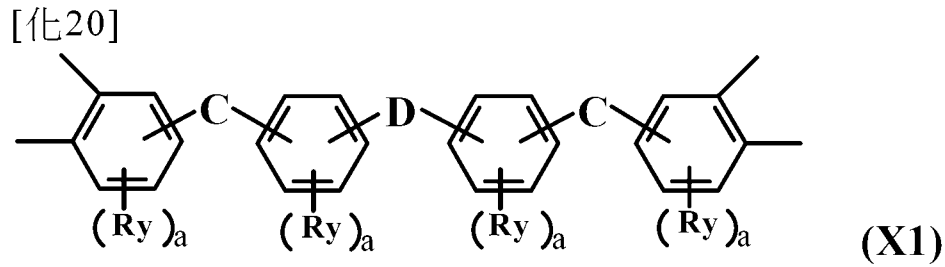


〔式中，X為4價之有機基，Y為2價之有機基，並且 $R_1$ 及 $R_2$ 分別獨立為氫原子、下述通式(R1)：

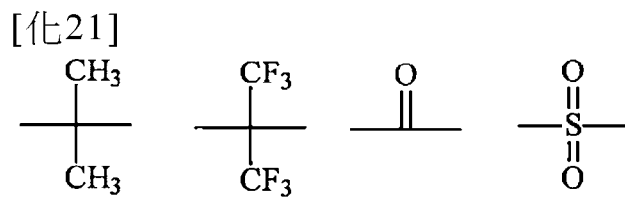
[化19]



(通式(R1)中， $R_3$ 、 $R_4$ 、及 $R_5$ 分別獨立為氫原子或者碳數1~3之有機基，並且p為選自2~10之整數)所表示之1價之有機基、或者碳數1~4之飽和脂肪族基，其中， $R_1$ 及 $R_2$ 之兩者不同時為氫原子；X為下述通式(X1)：



(式中， $R_y$ 分別獨立表示可包含鹵素原子之碳數1~10之1價之有機基， $a$ 表示0~4之整數， $C$ 為選自由單鍵、酯鍵、氧原子、及硫原子所組成之群中之至少一種，並且 $D$ 為單鍵、或者下述式：

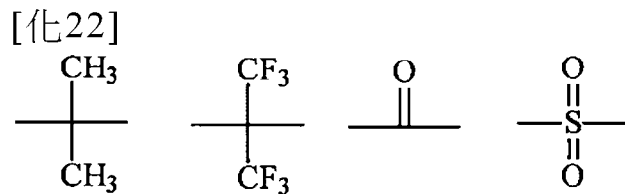


中之一種)所表示之結構]所表示之結構；

(B)具有肟結構之光聚合起始劑；及(C)溶劑。

### 【請求項19】

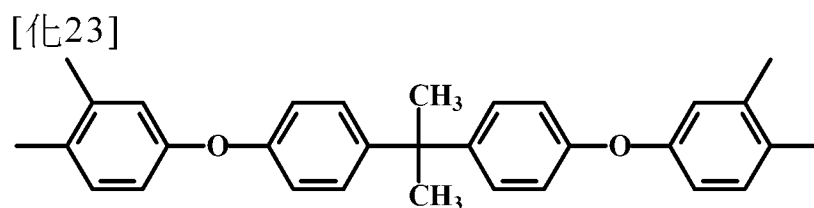
如請求項18之負型感光性樹脂組合物，其中於通式(X1)中， $C$ 為氧原子或者硫原子， $D$ 為下述式：



中之一種。

### 【請求項20】

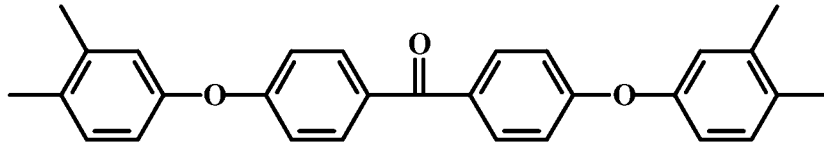
如請求項18或19之負型感光性樹脂組合物，其中上述 $X$ 為下述式：





或者下述式：

[化24]



所表示之結構。

【請求項21】

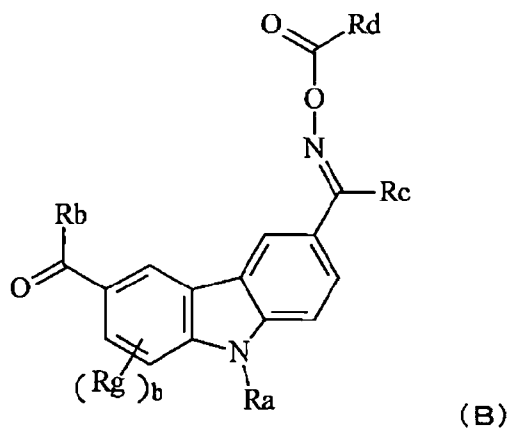
如請求項18或19之負型感光性樹脂組合物，其中以230℃使上述(A)加熱硬化時之IR光譜之(1380  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)/(1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近之吸收峰值)為0.1~0.56，且

對上述(B)之100  $\mu\text{M}$ 二甲基亞砷溶液照射100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時之自由基產生量為3.0~30.0  $\mu\text{M}$ 。

【請求項22】

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述(B)具有脞結構之光聚合起始劑包含下述通式(B)：

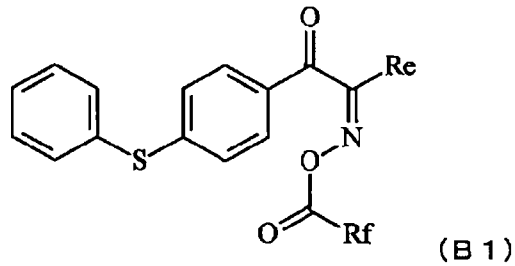
[化25]



(式中，Ra表示碳數1~10之1價之有機基，Rb表示碳數1~20之有機基，Rc表示碳數1~10、Rd表示碳數1~10之有機基，並且b為0~2之整數，Rg表示碳數1~4之有機基，可由複數個Rg形成環)

或者通式(B1)：

[化26]



(式中，Re表示碳數1~20之1價之有機基，Rf表示碳數1~10之有機基) 所表示之結構。

**【請求項23】**

如請求項7之負型感光性樹脂組合物，其中上述(C)溶劑為選自由γ-丁內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃甲醇、乙醯乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、N,N-二甲基乙醯乙醯胺、ε-己內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺所組成之群中之至少一種。

**【請求項24】**

如請求項7之負型感光性樹脂組合物，其中上述(C)溶劑為選自由γ-丁內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃甲醇、乙醯乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丙二酸二甲酯、N,N-二甲基乙醯乙醯胺、ε-己內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺所組成之群中之至少兩種。

**【請求項25】**

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其進而含有(D)聚合抑制劑。

**【請求項26】**

一種聚醯亞胺之製造方法，其包括使如請求項1至25中任一項之負型感光性樹脂組合物硬化。

**【請求項27】**

一種硬化浮凸圖案之製造方法，其特徵在於包括以下步驟：

(1)塗佈步驟，其係將如請求項1至25中任一項之負型感光性樹脂組合物塗佈於基板上，於該基板上形成感光性樹脂層；

(2)曝光步驟，其係對該感光性樹脂層進行曝光；

(3)顯影步驟，其係使該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案；及

(4)加熱步驟，其係藉由對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案。

**【請求項28】**

一種半導體裝置，其特徵在於：其係具有藉由如請求項27之製造方法而獲得之硬化浮凸圖案而成。