



(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 202348690 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 16 日

(21) 申請案號：112111872

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 29 日

(51) Int. Cl. :

*C08G73/12 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/027 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**H01L23/29 (2006.01)**H01L23/31 (2006.01)**H01L23/485 (2006.01)**H01L23/522 (2006.01)**H01L25/065 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/05/23

日本

2022-083841

(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：洪井智史 SHIBUI, SATOSHI (JP)；石田真一郎 ISHIDA, SHINICHIRO (JP)；佐藤

友香 SATO, YUKA (JP)；藤岡孝亘 FUJIOKA, TAKANOBU (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 96 頁

(54) 名稱

感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜

(57) 摘要

根據本發明，提供一種具有低介電特性、低硬化收縮、及良好之保存穩定性、塗佈時之相分離得到減少、能夠形成高解像度且具有較高之銅密接性之硬化凸紋圖案的感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜。本發明之感光性樹脂組合物包含：100 質量份之包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂、0.5 ~ 30 質量份之光聚合起始劑、及 100 ~ 1000 質量份之溶劑。共聚樹脂具有特定結構之聚醯亞胺嵌段部分、及聚醯亞胺前驅物嵌段部分，上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂滿足 $0.10 < n_2 / (n_2 + n_3) < 0.90$ 。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜

【中文】

根據本發明，提供一種具有低介電特性、低硬化收縮、及良好之保存穩定性、塗佈時之相分離得到減少、能夠形成高解像度且具有較高之銅密接性之硬化凸紋圖案的感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜。本發明之感光性樹脂組合物包含：100質量份之包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂、0.5~30質量份之光聚合起始劑、及100~1000質量份之溶劑。共聚樹脂具有特定結構之聚醯亞胺嵌段部分、及聚醯亞胺前驅物嵌段部分，上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂滿足 $0.10 < n_2 / (n_2 + n_3) < 0.90$ 。

【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】

感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜。

【先前技術】

【0002】

先前，對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，使用同時具有優異之耐熱性、電特性及機械特性之聚醯亞胺樹脂、聚苯并呋啞樹脂、酚樹脂等。該等樹脂中，以感光性樹脂組合物之形態提供者可藉由該組合物之塗佈、曝光、顯影、及利用固化之閉環處理(醯亞胺化、苯并呋啞化)或熱交聯，而容易地形成耐熱性之凸紋圖案皮膜。此種感光性樹脂組合物相較於先前之非感光型材料，具有可大幅縮短步驟之特徵，被用於半導體裝置之製作。

【0003】

然，半導體裝置(以下，亦稱作「元件」)係視目的而藉由各種各樣之方法安裝於印刷基板。先前之元件通常藉由打線接合法來製作，打線接合法係以細線自元件之外部端子(焊墊)連接至引線框架之方法。但是，於元件不斷高速化，動作頻率達到GHz之今日，安裝中之各端子之配線長度之差異已影響到了元件之動作。因此，於高端用途之元件之安裝中，需要準

確地控制安裝配線之長度，打線接合難以滿足其要求。

【0004】

因此，提出有覆晶安裝，即，於半導體晶片之表面形成再配線層，並於其上形成凸塊(電極)，其後，將該晶片倒過來(倒裝)而直接安裝於印刷基板。該覆晶安裝由於可準確地控制配線距離，故而被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，故而被用於行動電話等，需求急遽擴大。進而，最近提出有被稱作扇外型晶圓級封裝(FOWLP)之半導體晶片安裝技術，其係對結束先前步驟之晶圓進行切割而製造單片晶片，將單片晶片再構築於支持體上並利用塑模樹脂進行密封，將支持體剝離後形成再配線層(例如專利文獻1)。於扇外型晶圓級封裝中，以較薄之膜厚形成再配線層，因此具有可使封裝體之高度薄型化，並且可實現高速傳輸及低成本化之優點。

【0005】

近年來，隨著資訊通信量之顯著增加，需要謀求先前之水準以上之通信高速化，不得不向使用3 GHz以上之頻率之第5代通信(5G)、或容易確保更廣之頻帶寬度之近毫米波帶(20 GHz~30 GHz)~毫米波帶(30 GHz以上)之超高頻帶下之通信轉變，不僅於印刷基板中，亦於安裝於基板之半導體晶片中要求應對高頻。因此，為了降低傳輸損耗，開發有使進行電波之收發之前端模組(FEM)與天線一體化而成之封裝天線(AiP)(例如參照以下專利文獻2)。AiP中配線長度較短，因此，可抑制與配線長度成比例增大之傳輸損耗，但隨著通信頻帶之增大，對於再配線材料要求低介電特性。又，AiP中與先前之FOWLP同樣地需要複數層再配線層，因此亦要求再配線層之平坦化。

【0006】

作為解決上述問題之方法，考慮有減少介電損耗之方法及減少導體損耗之方法之大致2種方法以減少高頻帶下之傳輸損耗。關於前者，對於感光性樹脂組合物要求低介電特性(低介電損耗因數、低介電常數)，例舉專利文獻3、專利文獻4、專利文獻5作為示例。然而，於專利文獻3中，由於測定頻率低至1 GHz，故而作為高頻用途之AiP之再配線層並不充分。於專利文獻4中，由於將聚醯亞胺前驅物樹脂與聚醯亞胺樹脂進行摻合，故而擔憂感光性樹脂組合物之保存穩定性或塗佈時之相分離。於專利文獻5中，藉由對包含聚醯亞胺前驅物樹脂之清漆進行加熱熟化，而於清漆中製作部分醯亞胺化之聚醯亞胺前驅物。然而，由於難以控制醯亞胺化率，故而旋轉塗佈時之均勻性存在問題，難以達成高解像化。

【0007】

作為使再配線層平坦化之方法，考慮有抑制再配線層之硬化收縮之方法，例舉專利文獻6作為示例。於專利文獻6中，藉由對於聚醯亞胺樹脂使用多官能(甲基)丙烯酸酯而達成高平坦化。然而，關於介電特性並無記載，擔憂因大量多官能(甲基)丙烯酸酯之影響而導致於高頻下介電特性變差。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本專利特開2005-167191號公報

[專利文獻2]美國專利申請公開第2016/0104940號說明書

[專利文獻3]國際公開第2019/044874號

[專利文獻4]臺灣公開第2020/026762號

[專利文獻5]日本專利特開2022-54416號公報

[專利文獻6]日本專利特開2021-152634號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】

近年來，藉由封裝安裝技術多樣化，而支持體之種類多種化，且再配線層多層化，因此，用於形成配線之絕緣材料之介電常數或介電損耗因數($\tan\delta$)之影響變大。於介電常數或介電損耗因數較高之情形時，介電損耗之增大會導致傳輸損耗增加。聚醯亞胺樹脂由於絕緣性能及熱機械特性優異，故而材料可靠性較高，另一方面，來自醯亞胺基之極性官能基、為了感光性化而加成之極性官能基、及添加劑等之影響會導致介電常數或介電損耗因數較高，此被視作問題。又，存在再配線層之多層化導致源自低硬化收縮之再配線層之平坦性出現問題之實例。

【0010】

本發明之目的在於提供一種具有低介電特性、低硬化收縮、及良好之保存穩定性、塗佈時之相分離得到減少、能夠形成高解像度且具有較高之銅密接性之硬化凸紋圖案的感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜。

[解決問題之技術手段]

【0011】

列舉以下之項目[1]~[16]作為本發明之實施方式之示例。

[1]

一種感光性樹脂組合物，其包含：

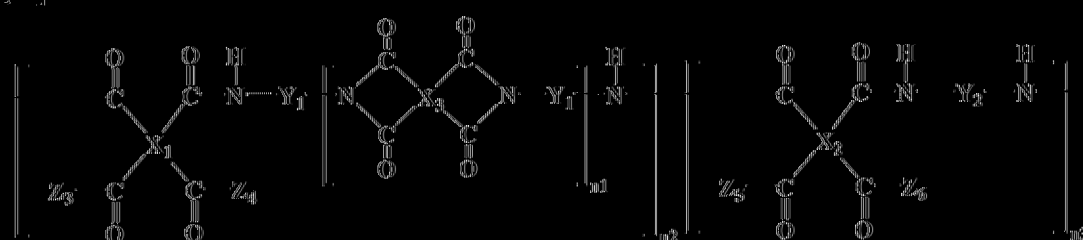
(A)100質量份之包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂；

(B)0.5~30質量份之光聚合起始劑；及

(C)100~1000質量份之溶劑；且

上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂具有下述通式(1)所表示之結構，

[化1]



上述式(1)中， X_1 、 X_2 及 X_3 分別獨立地為碳數6~40之4價有機基， Y_1 及 Y_2 分別獨立地為碳數6~40之2價有機基， m_1 為2~30之整數， m_2 及 m_3 分別獨立地為2~150之整數， Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 分別獨立地為1價有機基， Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 中之至少一者為光聚合性官能基，

上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂滿足 $0.10 < m_2 / (m_2 + m_3) < 0.90$ 。

[2]

如項目1所記載之感光性樹脂組合物，其中上述光聚合性官能基包含以下通式(2)所表示之結構。

[化2]



(式(2)中， R_5 、 R_6 及 R_7 分別獨立地為氫原子或碳數1~3之1價有機基，並且， m_1 為2~10之整數)

[3]

如項目1或2所記載之感光性樹脂組合物，其中上述 $m_2/(m_2+m_3)$ 滿足 $0.40 < m_2/(m_2+m_3) < 0.90$ 。

[4]

如項目1至3中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂不含鹵素原子。

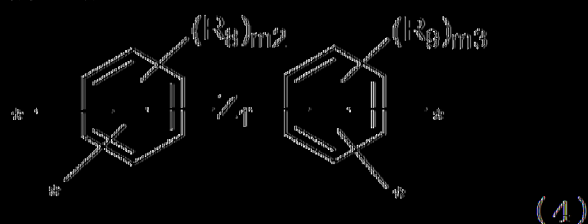
[5]

如項目1至4中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中於 350°C 下對上述感光性樹脂組合物進行加熱及硬化而獲得之聚醯亞胺硬化膜之聚醯亞胺中，醯亞胺基之分子量相對於包含源自四羧酸二酐及二胺之結構之重複單元之分子量所占的比率即醯亞胺基濃度 U 為 $1.2 \text{ wt}\% \sim 2.6 \text{ wt}\%$ 。

[6]

如項目1至5中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂之 X_1 、 X_2 及 X_3 包含下述通式(4)所表示之結構，

[化3]

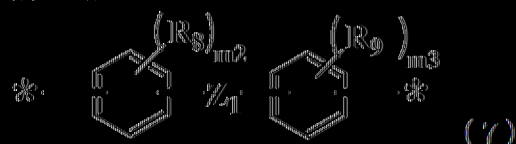


式(4)中， R_8 、 R_9 分別獨立地為碳數1~10之有機基， m_2 、 m_3 為選自0~4之整數，滿足 $m_2+m_3 \geq 1$ ， X_1 選自由單鍵、碳數1~30之有機基、及包含雜原子之有機基所組成之群中之任一者，*中之兩者意指鍵結於樹脂之主鏈，另外兩者意指鍵結於上述通式(1)中之側鏈；且/或，

Y_1 及/或 Y_2 包含下述通式(7)所表示之結構，

第6頁(發明說明書)

[化4]



式(7)中， R_8 、 R_9 分別獨立地為碳數1~10之有機基， m_2 、 m_3 為選自0~4之整數，滿足 $m_2 + m_3 \geq 1$ ， Z_1 選自由單鍵、碳數1~30之有機基、及包含雜原子之有機基所組成之群，*意指鍵結於樹脂之主鏈。

[7]

如項目1至6中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其中上述(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂於樹脂末端具有與其重複單元中所包含之上述光聚合性官能基不同之藉由熱或光而聚合之其他反應性取代基。

[8]

如項目1至7中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其進而包含(D)矽烷偶合劑。

[9]

如項目1至8中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其進而包含(E)自由基聚合性化合物。

[10]

如項目1至9中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其進而包含(F)熱交聯劑。

[11]

如項目1至10中任一項所記載之感光性樹脂組合物，其進而包含(G)填料。

[12]

一種聚醯亞胺硬化膜之製造方法，其包括以下之步驟(1)~(5)：

(1)將如項目1至11中任一項所記載之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於上述基板上形成感光性樹脂層之步驟；

(2)對所獲得之感光性樹脂層進行加熱、乾燥之步驟；

(3)對加熱、乾燥後之感光性樹脂層進行曝光之步驟；

(4)對曝光後之感光性樹脂層進行顯影之步驟；及

(5)對顯影後之感光性樹脂層進行加熱處理而形成聚醯亞胺硬化膜之步驟。

[13]

一種硬化膜之製造方法，其係將如項目1至11中任一項所記載之樹脂組合物塗佈於基板上，進行曝光處理、顯影處理，繼而進行加熱處理而獲得之硬化膜之製造方法，上述硬化膜藉由擾動式分裂圓筒共振器法於40 GHz下測得之介電損耗因數為0.003~0.011。

[14]

一種聚醯亞胺硬化膜，其藉由擾動式分裂圓筒共振器法所測得之頻率40 GHz下之介電損耗因數為0.003~0.011，RFA為0.81~0.93，且滿足下述式：

$$85 < RFA / \tan \delta_{40} < 175$$

{式中，RFA表示熱硬化後殘膜率(比率)， $\tan \delta_{40}$ 表示藉由擾動式分裂圓筒共振器法所測得之頻率40 GHz下之介電損耗因數}。

[15]

一種共聚物之製造方法，其係包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之製造方法，上述方法包括以下步驟：

(i)使第1四羧酸二酐或其酸/取代基加成物與第1二胺化合物發生縮合反應而進行醯亞胺化，藉此獲得具有聚醯亞胺結構之重複單元之二胺低聚物；

(ii)使上述二胺低聚物與第2四羧酸二酐或其酸/取代基加成物發生縮合反應而合成具有聚醯亞胺嵌段部分之聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分；及

(iii)使上述聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分與第3四羧酸二酐或其酸/取代基加成物、及第2二胺化合物發生縮合反應而合成聚醯亞胺前驅物部分；

上述第1四羧酸二酐、上述第2四羧酸二酐及上述第3四羧酸二酐彼此可相同亦可不同，上述第2四羧酸二酐及上述第3四羧酸二酐之至少一者為具有光聚合性官能基之酸/取代基加成物之形態，上述第1二胺化合物及上述第2二胺化合物彼此可相同亦可不同。

[16]

一種感光性樹脂組合物之製造方法，其包括：

藉由如項目15所記載之方法來製造包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂之步驟；及

將(A)100質量份之上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂、(B)0.5~30質量份之光聚合起始劑、及(C)100~1000質量份之溶劑混合而獲得感光性樹脂組合物之步驟。

[發明之效果]

【0012】

根據本發明，可提供一種具有低介電特性、低硬化收縮、及良好之保存穩定性、塗佈時之相分離得到減少、能夠形成高解像度且具有較高之

銅密接性之硬化凸紋圖案的感光性樹脂組合物、以及使用其之聚醯亞胺硬化膜之製造方法及聚醯亞胺硬化膜。

【實施方式】

【0013】

以下，對本發明之實施方式進行詳細說明。本說明書中，於通式中以同一符號表示之結構在分子中存在複數個之情形時，只要未另外規定，則分別獨立地進行選擇，彼此可相同亦可不同。又，於不同之通式中以共同之符號表示之結構亦同樣，只要未另外規定，則分別獨立地進行選擇，彼此可相同亦可不同。

【0014】

<感光性樹脂組合物>

本發明之感光性樹脂組合物含有：(A)100質量份之包含特定之聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂、(B)0.5～30質量份之光聚合起始劑、及(C)100～1000質量份之溶劑。本發明之感光性樹脂組合物視需要亦可除上述成分以外進而含有(D)矽烷偶合劑、(E)自由基聚合性化合物、(F)熱交聯劑、(G)填料、及其他成分。

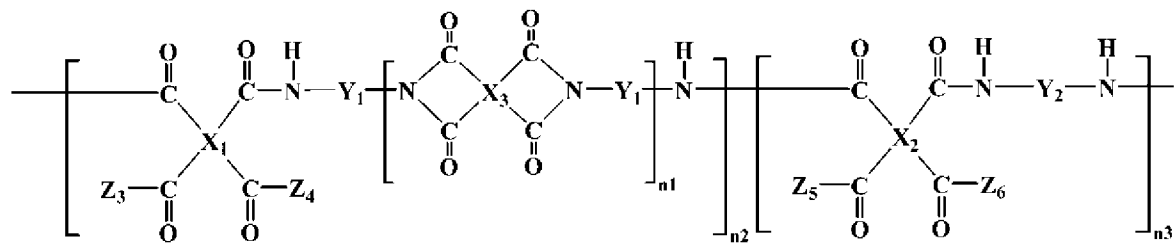
【0015】

(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂

包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂(以下，亦簡稱為「共聚樹脂」)較佳為包含下述通式(1)所表示之結構。

通式(1)：

[化5]



式(1)中， X_1 、 X_2 及 X_3 分別獨立地為碳數6~40之4價有機基， Y_1 及 Y_2 分別獨立地為碳數6~40之2價有機基。 X_1 、 X_2 及 X_3 可相同亦可不同， Y_1 及 Y_2 可相同亦可不同。 n_1 為2~30之整數。 n_2 及 n_3 分別獨立地為2~150之整數。於本發明中，將式(1)之 n_1 之單元稱作「聚醯亞胺嵌段部分」，將 n_2 之單元稱作「聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分」，將 n_3 之單元稱作「聚醯亞胺前驅物部分」。式(1)中，為了簡便而僅記載有1個聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分及1個聚醯亞胺前驅物部分，但共聚樹脂可相互無規地具有複數個聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分及複數個聚醯亞胺前驅物部分。

【0016】

式(1)中， Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 分別獨立地為1價有機基，但是，該等中之至少一者為光聚合性官能基。光聚合性官能基較佳為包含藉由光而聚合之反應性不飽和鍵。 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 更佳為與其所直接鍵結之羰基(-C(=O)-)一同形成酯鍵(以下稱作「酯鍵型」)、或形成醯胺鍵(以下稱作「醯胺鍵型」)。於 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 為酯鍵型之側鏈之情形時，可分別表示為 R_1O- 、 R_2O- 、 R_3O- 、及 R_4O- ，於 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 為醯胺鍵型之側鏈之情形時，可分別表示為 R_1NH- 、 R_2NH- 、 R_3NH- 、及 R_4NH- 。 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 可全部為酯鍵型，亦可全部為醯胺鍵型，還可為酯鍵型與醯胺鍵型之組合。

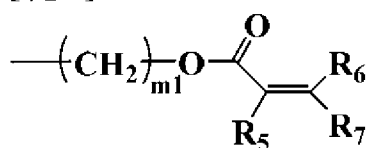
【0017】

式(1)中， R_1 、 R_2 、 R_3 、及 R_4 分別獨立地為氫原子或碳數1~40之1價

有機基。但是， R_1 、 R_2 、 R_3 、及 R_4 中之至少一者為光聚合性官能基，可例舉選自(甲基)丙烯酸鹵氧基烷基、烯丙基、乙炔基、及苯乙烯基等中之至少一種基，其中，更佳為(甲基)丙烯酸鹵氧基烷基。 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 進而較佳為包含以下通式(2)所表示之光聚合性官能基。

通式(2)：

[化6]



式(2)中， R_5 、 R_6 及 R_7 分別獨立地為氫原子或碳數1~3之1價有機基，並且， m_1 為2~10之整數。作為碳數1~3之1價有機基，可例舉甲基、乙基、正丙基及異丙基，較佳為甲基。 R_5 較佳為氫原子或甲基， R_6 及 R_7 較佳為氫原子或甲基，更佳為氫原子。 m_1 較佳為2~5之整數，更佳為2~3之整數。 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 較佳為由 R_1O- 、 R_2O- 、 R_3O- 、及 R_4O- 所表示之酯鍵型、由 R_1NH- 、 R_2NH- 、 R_3NH- 、及 R_4NH- 所表示之鹵胺鍵型、或該等之組合，且 R_1 、 R_2 、 R_3 、及 R_4 進而較佳為分別獨立地為上述通式(2)所表示之光聚合性官能基。

【0018】

包含聚鹵亞胺及聚鹵亞胺前驅物之共聚樹脂中，聚鹵亞胺-鹵亞胺前驅物部分(n_2 -之單元)之莫耳數於聚鹵亞胺-鹵亞胺前驅物部分(n_2 -之單元)與聚鹵亞胺前驅物部分(n_3 -之單元)之合計莫耳數中所占的比率(以下，亦稱作「鹵亞胺結構導入率」)滿足 $0.10 < n_2/(n_2 + n_3) < 0.90$ 。藉此，可獲得硬化後之聚鹵亞胺具有低介電特性、及低硬化收縮、具有良好之保存穩定性、且能夠以高解像度形成硬化凸紋圖案之感光性樹脂組合物。

【0019】

藉由包含上述通式(1)所表示之結構，可獲得凸紋圖案之解像度較佳且具有低介電特性、及低硬化收縮之硬化膜。雖然不受理論約束，但認為藉由在同一分子內具有聚醯亞胺嵌段部分(n_1 之單元)及聚醯亞胺前驅物結構(即 n_2 及 n_3 之單元中之醯亞胺前驅物結構)，且使聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分以特定之比率存在，從而曝光部之膨潤得到抑制，容易確保與未曝光部位之對比度，因此凸紋圖案之解像度提高。又，認為由於共聚樹脂之一部分具有聚醯亞胺嵌段部分，故而閉環時之側鏈結構之脫離部分減少，藉此，硬化收縮得到抑制，可表現出低介電特性。進而，藉由在同一分子內具有聚醯亞胺嵌段部分及聚醯亞胺前驅物結構，可使溶解性較低之聚醯亞胺結構於感光性樹脂組合物溶液(以下，亦稱作「清漆」)中穩定地存在。認為藉此清漆之保存穩定性不會受損。另一方面，於藉由對包含聚醯亞胺前驅物樹脂之清漆進行加熱而形成醯亞胺結構之情形時，由於清漆中殘留有自側鏈結構脫離之感光性基，故而硬化收縮變大。

【0020】

基於解像性與低介電特性、及低硬化收縮之觀點考慮，醯亞胺結構導入率較佳為0.10~0.90。基於解像性之觀點考慮，醯亞胺結構導入率較佳為低，基於低介電特性、及低硬化收縮之觀點考慮， $n_2/(n_2 + n_3)$ 較佳為高，因此，醯亞胺結構導入率更佳為0.20~0.90，進而較佳為0.30~0.90，進而更佳為0.40~0.90，尤佳為0.43~0.80，尤佳為0.45~0.75。

【0021】

基於解像性與低介電特性、及低硬化收縮之觀點考慮，上述通式(1)所表示之共聚樹脂相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之總質量的比率較佳為25質量%以上，更佳為35質量%以上，進而更佳為50

質量%以上，尤佳為75質量%以上，尤佳為90質量%以上，尤佳為95質量%以上，最佳為100質量%。

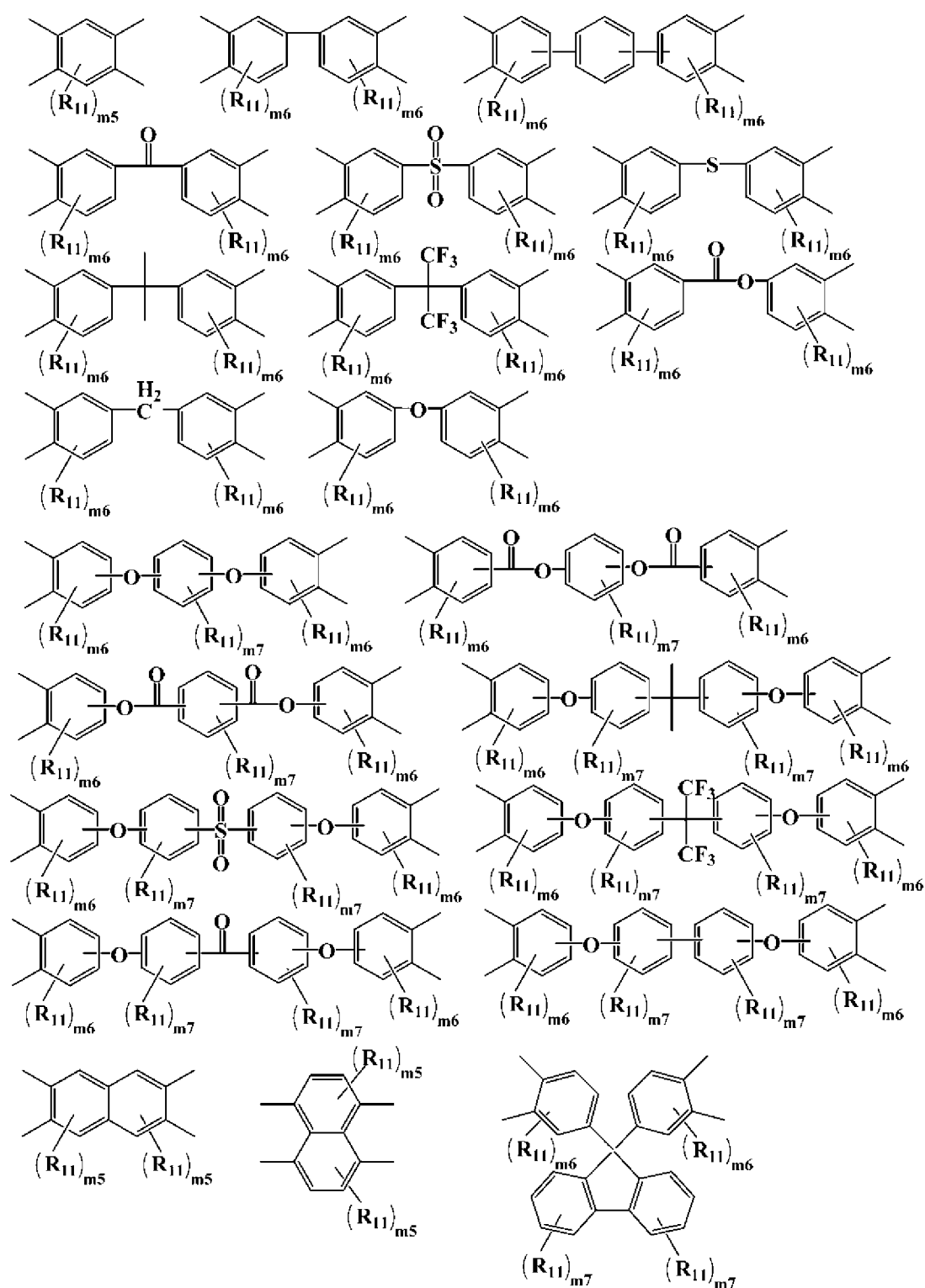
【0022】

基於感光性樹脂組合物之感光特性及機械特性之觀點考慮，上述通式(1)中之 n_2 較佳為3~100之整數，更佳為5~70之整數。基於感光特性及機械特性之觀點考慮， n_3 較佳為3~100之整數，更佳為5~70之整數。基於塗佈性與介電損耗因數之觀點考慮， n_1 較佳為2~30之整數，更佳為5~20之整數。 n_1 越大，則醯亞胺結構導入率越高，介電損耗因數越良好。另一方面，若 n_1 過大，則塗佈性會受損，因此其平衡較重要。

【0023】

上述通式(1)中，基於兼顧耐熱性與感光特性之方面考慮， X_1 、 X_2 及 X_3 所表示之4價有機基較佳為碳數6~40之有機基，更佳為-COOR₁基及-COOR₂基與-CONH-基互為鄰位之芳香族基、或脂環式脂肪族基。作為 X_1 、 X_2 及 X_3 所表示之4價有機基，具體而言，可例舉含有芳香族環之碳原子數6~40之有機基、例如具有下述通式(3)：

[化7]



{式(3)中， R_{11} 為選自由氫原子、氟原子、C1~C10之烴基、及C1~C10之含氟烴基所組成之群中之1價基， m_5 為1~2之整數， m_6 為1~3之整數，並且， m_7 為1~4之整數}所表示之結構之基，但不限定於該等。 X_1 、 X_2 及 X_3 所表示之4價有機基可為1種，亦可為2種以上之組合。具有上述式

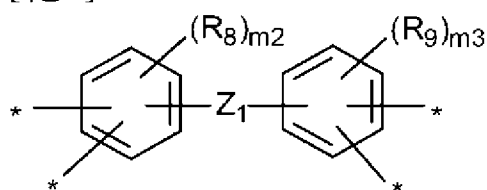
(3)所表示之結構之 X_1 、 X_2 及 X_3 基就兼顧耐熱性與感光特性之方面而言尤佳。

【0024】

基於解像性、及低介電特性之觀點考慮，上述通式(1)中之 X_1 、 X_2 及 X_3 較佳為包含下述通式(4)所表示之結構。

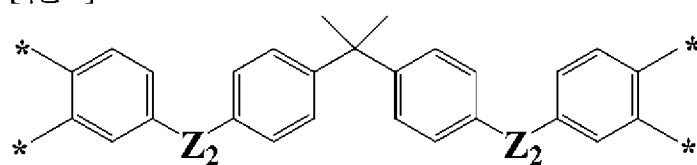
通式(4)：

[化8]



{式中， R_8 、 R_9 分別獨立地為碳數1~10之有機基， m_2 、 m_3 為選自0~4之整數，滿足 $m_2 + m_3 \geq 1$ ， Z_1 選自由單鍵、碳數1~30之有機基、及包含雜原子之有機基所組成之群中之任一者；*中之兩者意指鍵結於樹脂之主鏈，另外兩者意指鍵結於上述通式(1)中之側鏈(即 $Z_3-(C=O)-$ 及 $Z_4-(C=O)-$ 、或 $Z_5-(C=O)-$ 及 $Z_6-(C=O)-$)}

[化9]



{式中， Z_2 選自由單鍵、碳數1~30之有機基、及包含雜原子之有機基所組成之群中之任一者；*中之兩者意指鍵結於樹脂之主鏈，另外兩者意指鍵結於上述通式(1)中之側鏈}

【0025】

上述通式(4)之 R_8 、 R_9 所表示之碳數1~10之有機基較佳為直鏈狀或支鏈狀之烷基。藉由向芳香環中導入烷基，而(A)共聚樹脂對顯影液之溶

解性提高，容易確保與曝光部位之對比度，凸紋圖案之解像度提高。又，藉由向芳香環中導入烷基，而極化率降低，因此達成低介電特性。

【0026】

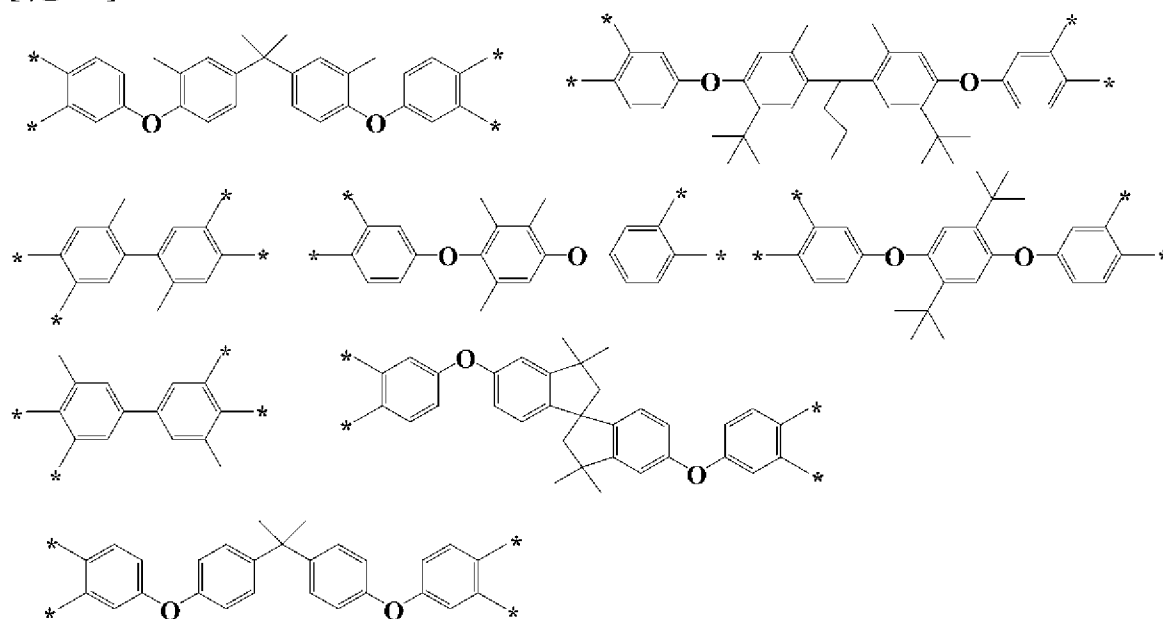
基於耐化學品性之觀點考慮，上述通式(4)之 R_8 、 R_9 較佳為碳數1~4之有機基，更佳為碳數1~4之烷基，例如可例舉甲基、乙基、丙基及丁基，尤佳為甲基。

【0027】

上述通式(1)中， X_1 、 X_2 及 X_3 所表示之結構更佳為包含選自由下述通式(5)所組成之群中之至少一種結構。

通式(5)：

[化10]



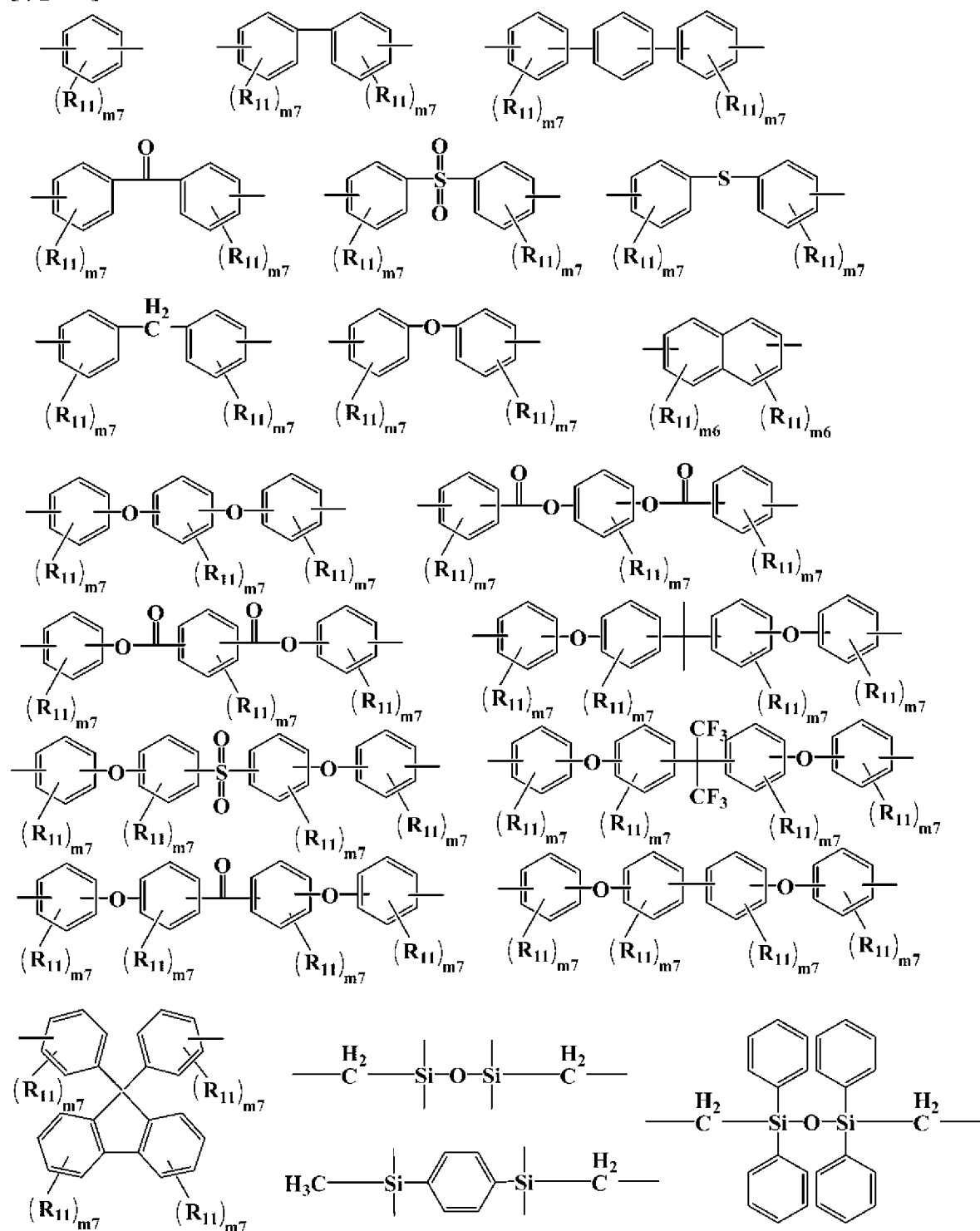
{*中之兩者意指鍵結於樹脂之主鏈，另外兩者意指鍵結於上述通式(1)中之側鏈}上述通式(1)中之 X_1 、 X_2 及 X_3 之結構並不限定於上述(3)、(4)及(5)所列舉之結構。上述結構可為1種，亦可為2種以上之組合。

【0028】

上述通式(1)中， Y_1 及 Y_2 所表示之2價有機基為碳數6~40、較佳為碳

數6~20之脂肪族鏈(伸烷基)，例如可例舉：伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、及伸十一烷基；以及、碳數6~40之芳香族基。基於兼顧耐熱性與感光特性之方面考慮，較佳為芳香族基，更佳為碳數6~40之芳香族基，例如可例舉具有下述通式(6)：

[化11]



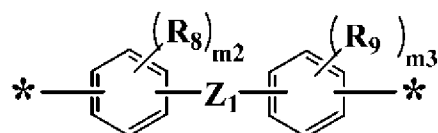
{式(6)中， R_{11} 為選自由氫原子、氟原子、C1~C10之烴基、及C1~C10之含氟烴基所組成之群中之1價基， m_6 為1~3之整數，並且， m_7 為1~4之整數}所表示之結構之基，但不限定於該等。 Y_1 及 Y_2 所表示之2價有機基可為1種，亦可為2種以上之組合。具有上述式(6)所表示之結構之 Y_1 及 Y_2 基就兼顧耐熱性與感光特性之方面而言尤佳。

【0029】

基於解像性、及低介電特性之觀點考慮，上述通式(1)中之 Y_1 及/或 Y_2 較佳為包含下述通式(7)所表示之結構。

通式(7)：

[化12]



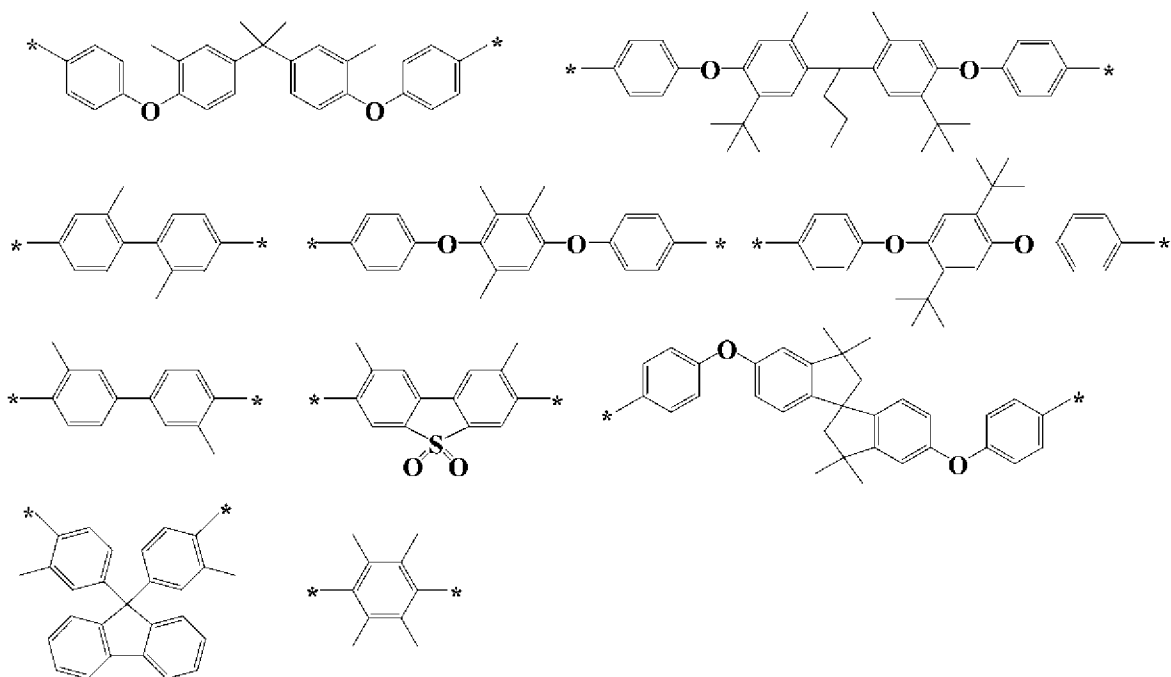
{式中， R_8 、 R_9 分別獨立地為碳數1~10之有機基， m_2 、 m_3 為選自0~4之整數，滿足 $m_2 + m_3 \geq 1$ ， Z_1 選自由單鍵、碳數1~30之有機基、及包含雜原子之有機基所組成之群中之任一者；*意指鍵結於樹脂之主鏈}

【0030】

上述通式(7)之 R_8 、 R_9 所表示之碳數1~10之有機基較佳為直鏈狀或支鏈狀之烷基。藉由向芳香環中導入烷基，而(A)共聚樹脂對顯影液之溶解性提高，容易確保與曝光部位之對比度，凸紋圖案之解像度提高。又，藉由向芳香環中導入烷基，而極化率降低，因此達成低介電特性。

【0031】

基於耐化學品性之觀點考慮，上述通式(7)之 R_8 、 R_9 較佳為碳數1~4之有機基，更佳為碳數1~4之烷基，例如可例舉甲基、乙基、丙基及丁基，尤佳為甲基。作為上述通式(7)之例，較佳為包含選自由下述通式(8)



*意指鍵結於樹脂之主鏈。上述通式(1)中之 Y_1 及 Y_2 之結構並不限定於上述(6)~(9)所例舉之結構。上述結構可為1種，亦可為2種以上之組合。

【0033】

基於抑制熱硬化步驟中之銅腐蝕之觀點考慮，較佳為上述通式(1)中之 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、 Y_2 之至少一者或全部不含鹵素原子。即，(A)共聚樹脂更佳為不含鹵素原子。

【0034】

(A)共聚樹脂中，較佳為作為源自四羧酸化合物之骨架成分之 X_1 、 X_2 及 X_3 、以及作為源自二胺化合物之骨架成分之 Y_1 及 Y_2 中之至少任一者具有2個以上之苯環。2個以上之苯環可直接或經由二價以上之有機基而相互鍵結。苯環之個數可為3個以上或4個以上且6個以下、5個以下或4個以下，更佳為4個。進而較佳為構成表示源自四羧酸化合物之結構之 X_1 、 X_2 及 X_3 、以及表示源自二胺化合物之結構之 Y_1 及 Y_2 之碳原子數的總和大於39。藉由使(A)共聚樹脂具有此種結構，有維持負型感光性樹脂組合物之

解像性，於所獲得之硬化凸紋圖案中達成低介電特性之傾向。

【0035】

本發明之感光性樹脂組合物中，對感光性樹脂組合物進行加熱及硬化而獲得之聚醯亞胺硬化膜之聚醯亞胺中之醯亞胺基濃度U為12 wt%~26 wt%。於本申請案之說明書中，「醯亞胺基濃度U」係指於350℃下對感光性樹脂組合物進行加熱及硬化而獲得之聚醯亞胺硬化膜之聚醯亞胺中，醯亞胺基之分子量相對於包含源自四羧酸二酐及二胺化合物之結構之重複單元之分子量所占的比率。將於350℃下進行加熱及硬化作為條件之原因在於，藉由將使(A)共聚樹脂大致100%醯亞胺化之狀態作為基準，而使脂肪族烴基濃度T之基準變得明確，並不意欲在實際使用中於350℃下對感光性樹脂組合物進行加熱及硬化。

【0036】

若醯亞胺基濃度U為12.0 wt%以上，則有凸紋圖案之解像度變得良好之傾向。醯亞胺基濃度U較佳為15 wt%以上，更佳為17.5 wt%以上。另一方面，藉由使醯亞胺基濃度U為26 wt%以下，有所獲得之聚醯亞胺硬化膜之介電損耗因數變得良好之傾向。醯亞胺基濃度U更佳為23.0 wt%以下，進而較佳為20.5 wt%以下。

【0037】

聚醯亞胺硬化膜之重複單元中之醯亞胺基濃度U係使用製備(A)共聚樹脂時所使用之四羧酸二酐之分子量及二胺化合物之分子量，由下述式(I)：

$$70.02 \times 2 / [M_w(A) + M_w(B) - 36] \times 100 \quad (I)$$

{式(I)中，M_w(A)表示四羧酸二酐之分子量，並且，M_w(B)表示二

胺之分子量}表示。再者，於使用2種以上之四羧酸二酐及/或二胺化合物之情形時，例如使用2種四羧酸二酐及/或二胺類進行製備時，由下述式(II)：

$$70.02 \times 2 / [Mw(A1) \times a_1 + Mw(A2) \times a_2 + Mw(B1) \times b_1 + Mw(B2) \times b_2 - 36] \times 100 \quad (II)$$

{式(II)中，Mw(A1)表示第1四羧酸二酐之分子量，Mw(A2)表示第2四羧酸二酐之分子量，a₁表示第1四羧酸二酐之含量，a₂表示第2四羧酸二酐之含量，Mw(B1)表示第1二胺化合物之分子量，Mw(B2)表示第2二胺化合物之分子量，b₁表示第1二胺化合物之含量，並且，b₂表示第2二胺化合物之含量；其中，a₁、a₂、b₁、b₂分別滿足a₁ + a₂ = 1、b₁ + b₂ = 1}表示。於使用3種以上之四羧酸二酐及/或二胺類之情形時，亦以同樣之方式求出。於使用四羧酸及/或四羧醯二氯作為原料之情形時，使用對應之四羧酸二酐之質量進行計算。

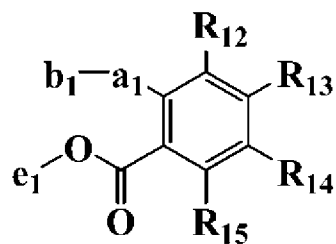
【0038】

(A)共聚樹脂亦可於主鏈之末端具有與其重複單元中所包含之光聚合性官能基不同之、藉由熱或光而進行交聯之其他反應性取代基。末端之反應性取代基較佳為具有可藉由熱或光發生反應而相互交聯之反應性不飽和鍵之基。(A)共聚樹脂較佳為於主鏈之末端具有下述通式(E1)及(E2)所表示之結構中之至少一者。藉由使(A)共聚樹脂於主鏈之末端具有該等反應性取代基，可獲得具有進一步改善之硬化後殘膜率、或介電特性之高解像度之負型感光性樹脂組合物。

【0039】

通式(E1)：

[化15]

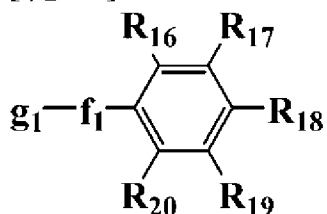


式(E1)中， a_1 包含醯胺鍵、醯亞胺鍵、脲鍵、胺基甲酸酯鍵中之至少1個鍵， b_1 為藉由熱或光而進行交聯之反應性取代基， e_1 為碳數1~30之1價有機基。 R_{12} 、 R_{15} 分別獨立地為氫原子或碳數1~30之1價有機基， R_{13} 、 R_{14} 分別獨立地為氫原子、碳數1~30之1價或2價有機基，或者均為芳香族環或脂肪族環之任一部分。其中， R_{13} 與 R_{14} 不同時為氫原子，且 R_{13} 及/或 R_{14} 與主鏈結構連結。

【0040】

通式(E2)：

[化16]



式(E2)中， f_1 包含醯胺鍵、醯亞胺鍵、脲鍵、胺基甲酸酯鍵、酯鍵中之至少1個鍵， g_1 為藉由熱或光而進行交聯之反應性取代基， R_{16} ~ R_{20} 分別獨立地為氫原子、碳數1~30之1價或2價有機基，或者一同形成芳香族環或脂肪族環。其中， R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 不同時為氫原子，且 R_{17} 、 R_{18} 及 R_{19} 中之任一者或兩者與主鏈結構連結。基於容易進行交聯之方面、及由於難以水解而耐化學品性較高之方面考慮， f_1 較佳為包含醯胺基、醯亞胺鍵、脲基及胺基甲酸酯基中之至少1個基。

【0041】

藉由熱或光而進行交聯之反應性取代基 b_1 例如較佳為選自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、烯基、環烯基、烷二烯基、環烷二烯基、苯乙烯基、乙炔基、亞胺基、異氰酸基、氰酸基、環烷基、環氧基、氧雜環丁基、碳酸酯基、羥基、巰基、羥甲基、及烷氧基烷基中之至少一者。基於膜厚均勻性之觀點考慮， b_1 較佳為選自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、烯基、環烯基、烷二烯基、環烷二烯基、苯乙烯基、乙炔基中之至少一者。尤佳為甲基丙烯酸基。

【0042】

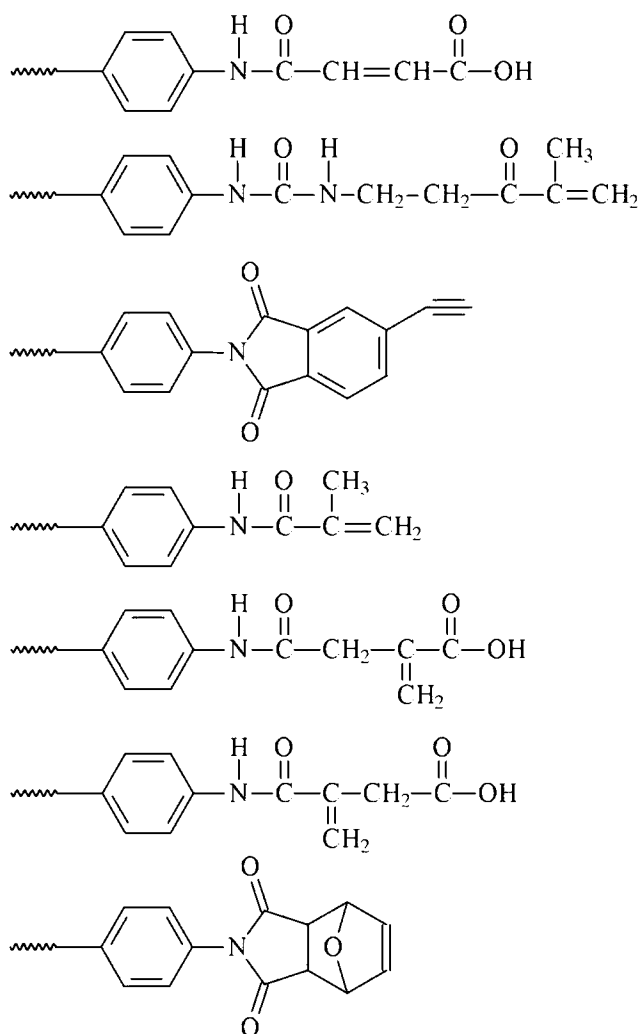
藉由熱或光而進行交聯之反應性取代基 g_1 例如為選自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、烯基、環烯基、烷二烯基、環烷二烯基、苯乙烯基、乙炔基、亞胺基、異氰酸基、氰酸基、環烷基、環氧基、氧雜環丁基、碳酸酯基、羥基、巰基、羥甲基、及烷氧基烷基中之至少一者。基於膜厚均勻性之觀點考慮， g_1 較佳為選自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、烯基、環烯基、烷二烯基、環烷二烯基、苯乙烯基、乙炔基中之至少一者。 g_1 尤佳為甲基丙烯酸基。

【0043】

以下示出具有藉由熱或光而發生反應之反應性取代基且具有亦會與羧基發生反應之部位之化合物、及藉由反應性取代基而改性之聚醯亞胺前驅物之主鏈末端之具體例。

【0044】

[化17]



【0045】

(A) 包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之製造方法

本發明之包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之製造方法包括以下步驟：

(i) 使第1四羧酸二酐或其酸/取代基加成物與第1二胺化合物發生縮合反應而進行醯亞胺化，藉此獲得具有聚醯亞胺結構之重複單元之二胺低聚物；

(ii) 使上述二胺低聚物與第2四羧酸二酐或其酸/取代基加成物發生縮合反應而合成具有聚醯亞胺嵌段部分之聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分；及

(iii) 使上述聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分與第3四羧酸二酐或其酸/取

代基加成物、及第2二胺化合物發生縮合反應而合成聚醯亞胺前驅物部分。上述第1四羧酸二酐、上述第2四羧酸二酐及上述第3四羧酸二酐彼此可相同亦可不同，上述第2四羧酸二酐及上述第3四羧酸二酐之至少一者為具有光聚合性官能基之酸/取代基加成物之形態，上述第1二胺化合物及上述第2二胺化合物彼此可相同亦可不同。

【0046】

(酸/取代基加成物之製備)

步驟(i)、(ii)及(iii)中所使用之第1、第2及第3四羧酸二酐可為酸二酐之形態，或者，亦可為預先於酸二酐上加成側鏈之取代基而成之具有酸部分(HO-C(=O)-)及取代基加成部分(Z-C(=O)-，Z對應於通式(1)之 $Z_3 \sim Z_6$)之形態(於本發明中，亦稱作「酸/取代基加成物」)。其中，第2及第3四羧酸二酐之至少一者為具有光聚合性官能基之酸/取代基加成物之形態。 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 如上所述，可為酯鍵型(以下，亦稱作「酸/酯體」)、或醯胺鍵型(以下，亦稱作「酸/醯胺體」)，藉由使用此種酸/酯體、或酸/醯胺體，可製備酯鍵型或醯胺鍵型之聚醯亞胺前驅物。作為可較佳地用於製備酯鍵型或醯胺鍵型之聚醯亞胺前驅物之具有碳數6~40之4價有機基 X_1 的四羧酸二酐，除了源自上述所例舉之結構之四羧酸二酐以外，並無限定，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、二苯基砜-3,3',4,4'-四羧酸二酐、二苯基甲烷-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。四羧酸二酐可單獨使用，亦可將2種以上混合使用。

【0047】

使用該等包含碳數6~40之4價有機基X₁之四羧酸二酐，使其與具有藉由光而發生反應之反應性取代基(光聚合性官能基)之化合物(於本發明中，亦稱作「取代基導入化合物」)發生反應，可獲得酯化或醯胺化之四羧酸(酸/酯體、或酸/醯胺體)。又，亦可使用上述取代基導入化合物，向(A)共聚物之主鏈之末端導入反應性取代基。反應順序根據導入方法而不同。

【0048】

作為可較佳地用於合成酯化之四羧酸(酸/酯體)之取代基導入化合物(於本發明中，亦稱作「第一取代基導入化合物」)，可例舉具有光聚合性官能基之醇類。作為具有光聚合性官能基之醇類，較佳為可例舉包含通式(2)之結構之醇、例如甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)、2-丙烯醯氧基乙醇、1-丙烯醯氧基-3-丙醇、2-丙烯醯胺乙醇、羥甲基乙基酮、2-羥基乙基乙基酮、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-丁氧基丙酯、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-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-第三丁氧基丙酯、及甲基丙烯酸2-羥基-3-環己氧基丙酯等。

【0049】

作為可與上述具有光聚合性官能基之醇類一併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。

【0050】

作為可較佳地用於合成醯胺化之四羧酸(酸/醯胺體)之取代基導入化合物(於本發明中，亦稱作「第一取代基導入化合物」)，可例舉具有光聚合性官能基之胺類。作為具有光聚合性官能基之胺類，較佳為可例舉包含通式(2)之結構之胺、例如甲基丙烯酸2-胺基乙酯、丙烯酸2-胺基乙酯、甲基丙烯酸2-(第三丁基胺基)乙酯等。

【0051】

藉由將上述四羧酸二酐與第一取代基導入化合物在較佳為吡啶等鹼性觸媒之存在下、較佳為適當之反應溶劑中、20~50°C之溫度下攪拌4~10小時而進行混合，可將取代基加成至酸酐上(例如酯化、或醯胺化反應)，從而獲得所需之酸/取代基加成物。

【0052】

作為上述反應溶劑，較佳為將作為原料之四羧酸二酐及第一取代基導入化合物、以及作為產物之酸/取代基加成物完全溶解者。更佳為進而亦將作為該酸/取代基加成物與二胺之醯胺縮聚產物之聚醯亞胺前驅物完全溶解之溶劑。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。關於該等之具體例，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。作為內酯類，例如可例舉 γ -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，亦可將2種以上混合使用。

【0053】

(二胺低聚物之製備)

步驟(i)：

藉由使第1四羧酸二酐或其酸/取代基加成物與第1二胺化合物發生縮合反應而使其醯亞胺化，可獲得具有聚醯亞胺結構之重複單元之二胺低聚物。基於提高醯亞胺閉環率之觀點考慮，用於縮合反應之第1四羧酸二酐較佳為酸二酐之形態而非酸/取代基加成物之形態。例如，可使包含6~40之4價有機基 X_1 之第1四羧酸二酐與包含碳數6~40之2價有機基 Y_1 之過量之第1二胺化合物發生縮合反應而進行加熱閉環。作為醯亞胺化之條件，並無限定，例如只要於160°C以上300°C以下之溫度下加熱1小時~10小時即可。醯亞胺閉環率越高越佳，並無限定，例如為90%以上，較佳為95%以上，更佳為99%以上或100%。

【0054】

關於作為具有聚醯亞胺結構之二胺低聚物之原料的具有碳數6~40之2價有機基 Y_1 之第1二胺化合物，可例舉：具有碳數6~40、較佳為碳數6~20之脂肪族鏈(伸烷基)之二胺、例如1,7-二胺基庚烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、及1,12-二胺基十二烷等；以及具有碳數6~40之芳香族基之二胺。作為具有芳香族基之二胺，除了源自上述所例舉之結構之二胺以外，例如還可例舉：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'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、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'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、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、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、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、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)蒽、及雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}酮、以及該等之苯環上之氫原子之一部分經甲基、乙基等烷基鏈取代而成者、例如2,2'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氯-4,4'-二胺基聯苯、及該等之混合物等。然而，二胺化合物並不限定於該等。該等二胺化合物可單獨使用，亦可將2種以上混合使用。該等二胺化合物亦可用作第2二胺化合物。

【0055】

(包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之製備)

步驟(ii)：

可將藉由上述方式所獲得之二胺低聚物作為二胺而使其與第2四羧酸二酐或其酸/取代基加成物發生縮合反應，來合成具有聚醯亞胺嵌段部分(n_1 之單元)之聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分(n_2 之單元)。第2四羧酸二酐較

佳為具有光聚合性官能基之酸/取代基加成物之形態。酸/取代基加成物典型而言處於溶解於藉由上述方法製備酸/取代基加成物後之反應溶劑中之溶液狀態。較佳為於冰浴冷卻下投入混合適當之脫水縮合劑而使酸/取代基加成物成為聚酸酐。繼而，向其中滴加投入溶解或分散有藉由上述方式所獲得之二胺低聚物之溶劑，使兩者進行醯胺縮聚，藉此可獲得聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分(n_2 -之單元)。亦可將二胺基矽氧烷類與成為具有聚醯亞胺結構之二胺低聚物之原料的上述具有2價有機基 Y_1 之二胺類併用。作為上述脫水縮合劑，例如可例舉：二環己基碳二醯亞胺(DCC)、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。以如上所述之方式獲得作為中間物之聚酸酐。

【0056】

步驟(iii)：

可使所獲得之聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分與第3四羧酸二酐或其酸/取代基加成物、及第2二胺化合物進一步進行縮合反應而合成聚醯亞胺前驅物部分(n_3 -之單元)。於第2四羧酸二酐(或其酸/取代基加成物)與第3四羧酸二酐(或其酸/取代基加成物)彼此相同之情形時，可將合成聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分之後於反應溶劑中存在之過量之第2四羧酸二酐(或其酸/取代基加成物)直接用作第3四羧酸二酐(或其酸/取代基加成物)。亦可向系統中追加所需之四羧酸二酐(或其酸/取代基加成物)。於第1二胺化合物與第2二胺化合物彼此相同之情形時，可將合成二胺低聚物之後於反應溶劑中存在之過量之第1二胺化合物直接用作第2二胺化合物。亦可向系統中追加所需之二胺化合物。

【0057】

(反應性樹脂末端形成)

可藉由以下方法，向主鏈之末端導入與(A)共聚物之重複單元中所包含之光聚合性官能基不同之藉由熱或光而進行聚合之其他反應性取代基。

(1)藉由使第2及/或第3四羧酸二酐與具有光聚合性官能基之第一取代基導入化合物進行反應，繼而，使與第一取代基導入化合物不同之具有藉由熱或光而發生反應之反應性取代基之第二取代基導入化合物進行反應，來製備具有光聚合性官能基及反應性取代基之酸/取代基加成物，或者，藉由使第2及/或第3四羧酸二酐與第二取代基導入化合物進行反應，繼而，使第一取代基導入化合物進行反應，來獲得具有光聚合性官能基及反應性取代基之酸/取代基加成物；及/或

(2)藉由使二胺低聚物與第二取代基導入化合物進行反應，來製備具有第二反應性取代基之二胺低聚物；

(3)使用藉由上述(1)所獲得之具有光聚合性官能基及反應性取代基之酸/取代基加成物、及/或藉由上述(2)所獲得之具有反應性取代基之二胺低聚物，實施(A)共聚物之製造方法中之步驟(ii)及(iii)，藉此可向(A)共聚物之主鏈之酸末端及/或胺末端導入源自第二取代基導入化合物之反應性取代基。

【0058】

作為第二取代基導入化合物，較佳為將上述通式(E1)及(E2)所表示之結構導入之化合物，雖並無限定，但例如可例舉：丙烯酸2-異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯、異氰酸2-(2-甲基丙烯醯氧基乙氧基)乙酯、異氰酸1,1-(雙丙烯醯氧基甲基)乙酯、烯丙基胺、及甲基丙烯醯氯等。

【0059】

為了提高藉由將感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於基板上所形成之感光性樹脂層與各種基板之密接性，於製備(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物時，亦可使1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-胺基丙基)四苯基二矽氧烷等二胺基矽氧烷類進行共聚。

【0060】

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，其後，向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、其等之混合液等，使聚合物成分析出，進而，視需要重複進行再溶解及再沈澱析出操作等操作而對聚合物進行精製，其後進行真空乾燥，藉此將目標之包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物單離。為了提高精製度，亦可使該聚合物之溶液通過管柱來將離子性雜質去除，該管柱填充有利用適當之有機溶劑而膨潤之陰離子及/或陽離子交換樹脂。

【0061】

關於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之重量平均分子量，基於熱處理後所獲得之膜之耐熱性及機械特性之觀點考慮，於以利用凝膠滲透層析法(GPC)之聚苯乙烯換算重量平均分子量進行測定之情形時，較佳為8,000～150,000，更佳為9,000～50,000，尤佳為18,000～40,000。若重量平均分子量為8,000以上，則機械物性良好，故較佳，另一方面，若為150,000以下，則於顯影液中之分散性及凸紋圖案之解像性能良好，故較佳。作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦四氫呋喃、N-甲基-2-吡咯啉酮。又，分子量係根據使用標準單分散聚苯乙烯所製作之校

準曲線求出。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中選擇。

【0062】

(B)光聚合起始劑

(B)光聚合起始劑係可藉由活性光線而產生自由基，從而使含有乙烯性不飽和基之化合物等進行聚合之化合物。作為藉由活性光線而產生自由基之起始劑，例如可例舉包含二苯甲酮、N-烷基胺基苯乙酮、脞酯、吡啶及氧化膦等結構之化合物。作為其例，可例舉：二苯甲酮、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮(米其勒酮)、N,N,N',N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲胺基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基-丙酮-1、丙烯基化二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚等芳香族酮；安息香甲醚、安息香乙醚、安息香苯醚等安息香醚化合物；安息香、甲基安息香、乙基安息香等安息香化合物；1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(O-苯甲醯基脞)]、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)(BASF Japan(股份)製造，Irgacure Oxe02)、1-[4-(苯硫基)苯基]-3-環戊基丙烷-1,2-二酮-2-(鄰苯甲醯基脞)(上州強力電子材料(股份)製造，PBG305)、1,2-丙二酮,3-環己基-1-[9-乙基-6-(2-咪喃基羰基)-9H-吡啶-3-基]-,2-(O-乙醯基脞)(Nikko Chemtech(股份)製造之TR-PBG-326，製品名)等脞酯化合物；苯偶醯二甲基縮酮等苯偶醯衍生物；9-苯基吡啶、1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物；N-苯基甘胺酸等N-苯基甘胺酸衍生物；香豆素化合物；喹啉化合物；2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等氧化膦化合物，但並不限定於該等。上述所說明之(C)聚合起始劑可單獨使用，或

者，亦可將2種以上混合使用。上述光聚合起始劑中，尤其是基於解像性之觀點考慮，更佳為肟酯化合物。

其中，

【0063】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，光聚合起始劑之調配量為0.5質量份以上30質量份以下，較佳為3質量份以上15質量份以下。基於光感度或圖案化性之觀點考慮，上述調配量為0.5質量份以上，另一方面，基於感光性樹脂組合物硬化後之感光性樹脂層之物理性之觀點考慮，上述調配量較佳為30質量份以下。

【0064】

(C)溶劑

(C)溶劑只要為可使(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物、(B)光聚合起始劑均勻地溶解或懸浮之溶劑即可，並無限定。作為此種溶劑，可例示： γ -丁內酯、二甲基亞砷、四氫呋喃甲醇、乙醯乙酸乙酯、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、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。該等溶劑可單獨使用一種，亦可將2種以上混合使用。

【0065】

根據感光性樹脂組合物所需之塗佈膜厚及黏度，上述溶劑可於如下範圍內使用，即，相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，例如為30~1500質量份，較佳為100~1,000質量份。於溶劑含有不具有烯烴系雙鍵之醇之情形時，不具有烯烴系雙鍵之醇於全部溶劑中

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得良好，於其含量為50質量%以下之情形時，(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之溶解性變得良好。

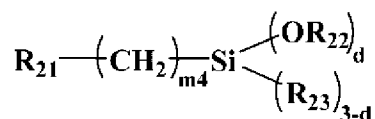
【0066】

(D)矽烷偶合劑

為了提高凸紋圖案之密接性，感光性樹脂組合物可任意地包含(D)矽烷偶合劑。(D)矽烷偶合劑較佳為具有下述通式(9)所表示之結構。

通式(9)：

[化18]



式(9)中， R_{21} 為選自由包含環氧基、苯基胺基、及脲基之取代基所組成之群中之至少1種， R_{22} 分別獨立地為碳數1~4之烷基， R_{23} 為羥基或碳數1~4之烷基， d 為1~3之整數， m_4 為1~6之整數。

【0067】

通式(9)中， d 只要為1~3之整數即可，並無限定，基於與金屬再配線層之接著性等觀點考慮，較佳為2或3，更佳為3。 m_4 只要為1~6之整數即可，並無限定，基於與金屬再配線層之接著性之觀點考慮，較佳為1以上4以下。基於顯影性之觀點考慮，較佳為2以上5以下。

【0068】

R_{21} 只要為包含由環氧基、苯基胺基、脲基、異氰酸基、異三聚氰酸基所組成之群中之任一種結構之取代基即可，並無限定。其中，基於顯影性或與金屬再配線層之接著性之觀點考慮，較佳為選自由包含苯基胺基之

取代基、及包含脲基之取代基所組成之群中之至少1種，更佳為包含苯基胺基之取代基。 R_{22} 只要為碳數1~4之烷基即可，並無限定。可例示甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基等。 R_{23} 只要為羥基、或碳數1~4之烷基即可，並無限定。作為碳數1~4之烷基，可例示與 R_{22} 相同之烷基。

【0069】

作為含有環氧基之矽烷偶合劑，可例示：2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷等。作為含有苯基胺基之矽烷偶合劑，可例示N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷。作為含有脲基之矽烷偶合劑，可例示3-脲基丙基三烷氧基矽烷。作為含有異氰酸基之矽烷偶合劑，可例示3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷。

【0070】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，樹脂組合物中之(D)矽烷偶合之含量為0.2質量%~10質量%，基於銅密接性之觀點考慮，更佳為1質量%~8質量%，進而較佳為2質量%~6質量%。

【0071】

(E)自由基聚合性化合物

為了提高凸紋圖案之解像度及抑制熱硬化時之硬化收縮，感光性樹脂組合物可任意地包含(E)自由基聚合性化合物。作為此種化合物，較佳為藉由光聚合起始劑而發生自由基聚合反應之(甲基)丙烯酸化合物，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

醇或聚乙二醇之二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇或聚丙二醇之二(甲基)丙烯酸酯、甘油之二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯、環己烷二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇之二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇之二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇之二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、其衍生物、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油之二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇之二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯或四(甲基)丙烯酸酯、該等化合物之環氧乙烷或環氧丙烷加成物等化合物，但並不特別限定於該等。該等自由基聚合性化合物中，基於抑制硬化收縮之觀點考慮，較佳為具有3個以上之自由基聚合性基。又，該等單體可使用1種，亦可使用2種以上之混合物。

【0072】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，樹脂組合物中之(E)自由基聚合性化合物之含量為0.5質量%~50質量%，基於解像性及抑制硬化收縮之觀點考慮，更佳為5質量%~40質量%，進而較佳為10質量%~30質量%。

【0073】

(F)熱交聯劑

為了抑制硬化後膜之硬化收縮，感光性樹脂組合物可任意地包含(F)熱交聯劑。

【0074】

(F)熱交聯劑意指藉由熱而引起加成反應或縮聚反應之化合物。該等反應係於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂與(F)熱交聯劑、(F)熱交聯劑彼此、及(F)熱交聯劑與下述其他成分之組合間發生，作為其

反應溫度，較佳為150°C以上。

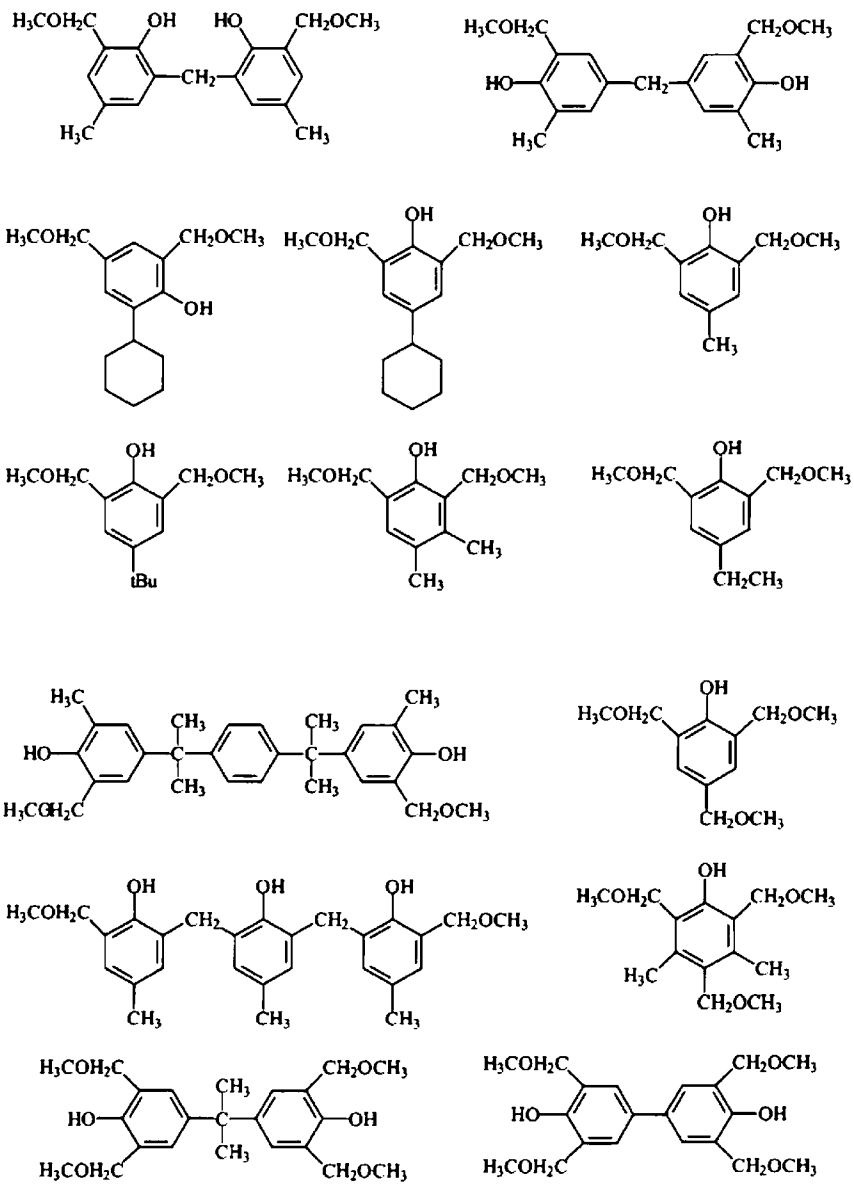
【0075】

作為(F)熱交聯劑之例，可例舉：烷氧基甲基化合物、環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、雙馬來醯亞胺化合物、烯丙基化合物、及嵌段異氰酸酯化合物等。基於抑制硬化收縮之觀點考慮，(F)熱交聯劑較佳為包含氮原子。

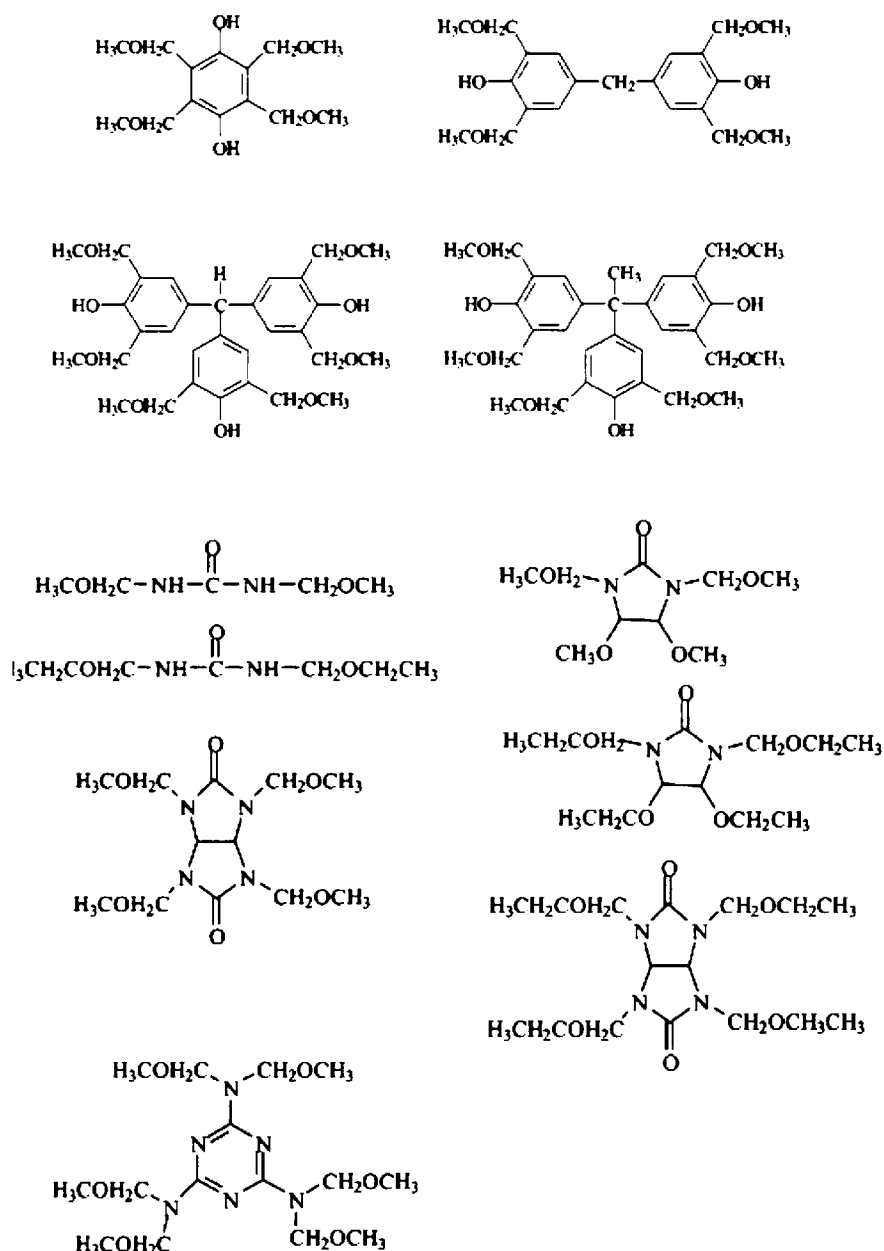
【0076】

作為烷氧基甲基化合物之例，可例舉下述化合物，但並不限定於該等。

[化19]



[化20]



【0077】

作為環氧化合物之例，可例舉包含雙酚A型基之環氧化合物或氫化雙酚A二縮水甘油醚(例如共榮社化學(股份)製造之Epolight4000)等。作為氧雜環丁烷化合物，可例舉：1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯、雙[1-乙基(3-氧雜環丁基)]甲醚、4,4'-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲基]聯苯、4,4'-雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)聯苯、乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、二乙二醇雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、二酚酸雙(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)酯、三羥甲基丙烷三(3-乙基-3-氧雜環丁

基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧雜環丁基甲基)醚、聚[[3-[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]丙基]倍半矽氧烷]衍生物、矽酸氧雜環丁酯、酚系酚醛清漆型氧雜環丁烷、1,3-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]苯、OXT121(東亞合成製造，商品名)、OXT221(東亞合成製造，商品名)等。作為雙馬來醯亞胺化合物，可例舉：1,2-雙(馬來醯亞胺)乙烷、1,3-雙(馬來醯亞胺)丙烷、1,4-雙(馬來醯亞胺)丁烷、1,5-雙(馬來醯亞胺)戊烷、1,6-雙(馬來醯亞胺)己烷、2,2,4-三甲基-1,6-雙(馬來醯亞胺)己烷、N,N'-1,3-伸苯基雙(馬來醯亞胺)、4-甲基-N,N'-1,3-伸苯基雙(馬來醯亞胺)、N,N'-1,4-伸苯基雙(馬來醯亞胺)、3-甲基-N,N'-1,4-伸苯基雙(馬來醯亞胺)、4,4'-雙(馬來醯亞胺)二苯基甲烷、3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-雙(馬來醯亞胺)二苯基甲烷或2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷。作為烯丙基化合物，可例舉：烯丙醇、烯丙基大茴香醚、苯甲酸烯丙酯、桂皮酸烯丙酯、N-烯丙氧基鄰苯二甲醯亞胺、烯丙基苯酚、烯丙基苯基砒、烯丙基脲、鄰苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、對苯二甲酸二烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、異三聚氰酸二烯丙酯、三烯丙基胺、異三聚氰酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、三烯丙基胺、1,3,5-苯三羧酸三烯丙酯、偏苯三甲酸三烯丙酯、磷酸三烯丙酯、亞磷酸三烯丙酯、檸檬酸三烯丙酯等。作為嵌段異氰酸酯化合物，可例舉：六亞甲基二異氰酸酯系嵌段異氰酸酯(例如旭化成(股份)製造之Duranate SBN-70D、SBB-70P、SBF-70E、TPA-B80E、17B-60P、MF-B60B、E402-B80B、MF-K60B、及WM44-L70G、三井化學(股份)製造之Takenate B-882N、Baxenden公司製造之7960、7961、7982、7991、及7992等)、甲苯二異氰酸酯系嵌段異氰酸酯(例如三井化學(股份)製造之Takenate B-830等)、4,4'-二苯基甲烷二異氰

酸酯系嵌段異氰酸酯(例如三井化學(股份)製造之Takenate B-815N、大榮產業(股份)製造之Boronate PMD-OA01、及PMD-MA01等)、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷系嵌段異氰酸酯(例如三井化學(股份)製造之Takenate B-846N、Tosoh(股份)製造之Coronate BI-301、2507、及2554等)、異佛爾酮二異氰酸酯系嵌段異氰酸酯(例如Baxenden公司製造之7950、7951、及7990等)。其中，基於保存穩定性之觀點考慮，較佳為嵌段異氰酸酯或雙馬來醯亞胺化合物。(F)熱交聯劑可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

【0078】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，樹脂組合物中之(F)熱交聯劑之含量為0.2質量%~40質量%，基於低介電特性及抑制硬化收縮之觀點考慮，更佳為1質量%~20質量%，進而較佳為2質量%~10質量%。

【0079】

(G)填料

為了抑制硬化後膜之硬化收縮，感光性樹脂組合物可任意地包含(G)填料。填料只要係為了改良強度或各種性質而添加之惰性物質即可，並無限定。

【0080】

基於抑制製成樹脂組合物時之黏度上升之觀點考慮，填料較佳為粒子狀。作為粒子狀之例，有針狀、板狀、球狀等，基於抑制製成樹脂組合物時之黏度上升之觀點考慮，填料較佳為球狀。

【0081】

作為針狀填料，可例舉：矽灰石、鈦酸鉀、硬矽鈣石、硼酸鋁、針

狀碳酸鈣等。

【0082】

作為板狀填料，可例舉：滑石、雲母、絹雲母、玻璃薄片、蒙脫石、氮化硼、板狀碳酸鈣等。

【0083】

作為球狀填料，可例舉：碳酸鈣、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、黏土、鋁碳酸鎂、氫氧化鎂、氧化鋅、鈦酸鋇等。其中，基於電特性或製成樹脂組合物時之保存穩定性之觀點考慮，較佳為二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、鈦酸鋇，更佳為二氧化矽、氧化鋁。

【0084】

作為填料之大小，於球狀之情形時，將一次粒徑定義為大小，於板狀或針狀之情形時，將長邊之長度定義為大小，較佳為5 nm~1000 nm，更佳為10 nm~1000 nm。若為10 nm以上，則於製成樹脂組合物時，有變得充分均勻之傾向，若為1000 nm以下，則可賦予感光性。基於賦予感光性之觀點考慮，較佳為800 nm以下，更佳為600 nm以下，尤佳為300 nm以下。基於密接性或樹脂組合物均勻性之觀點考慮，較佳為15 nm以上，更佳為30 nm以上，尤佳為50 nm以上。

【0085】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，樹脂組合物中之(G)填料之含量為1 vol%~20 vol%，基於介電特性之觀點考慮，較佳為5 vol%~20 vol%，基於解像度之觀點考慮，進而較佳為5 vol%~10 vol%。

【0086】

(H)其他成分

感光性樹脂組合物亦可進而含有除上述(A)~(G)成分以外之成分。作為其他成分，例如可例舉：除(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物以外之樹脂成分；包含金屬元素之有機化合物、增感劑、熱聚合抑制劑、唑類化合物、及受阻酚化合物等。

【0087】

感光性樹脂組合物可進而含有除(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物以外之樹脂成分。作為感光性樹脂組合物中可含有之樹脂成分，例如可例舉：聚醯亞胺、聚吡唑、聚吡唑前驅物、酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、矽氧烷樹脂、丙烯酸樹脂等。相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，該等樹脂成分之調配量較佳為0.01質量份~20質量份之範圍。

【0088】

感光性樹脂組合物可含有包含金屬元素之有機化合物。包含金屬元素之有機化合物較佳為於一分子中包含選自由鈦及鋇所組成之群中之至少一種金屬元素。較佳為含有包含烴基、雜原子之烴基作為有機基。藉由包含有機化合物，感光性樹脂組合物中所包含之聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化率上升，硬化膜之介電損耗因數降低。作為可使用之有機鈦或鋇化合物，例如可例舉於鈦原子或鋇原子上經由共價鍵或離子鍵而鍵結有有機基者。

【0089】

於以下之I)~VII)示出有機鈦或鋇化合物之具體例：

作為I)螯合化合物，基於感光性樹脂組合物之保存穩定性及可獲得良好之圖案之方面考慮，更佳為具有2個以上烷氧基之化合物。作為螯合化

合物之具體例，可例舉：雙(三乙醇胺)二異丙醇鈦、雙(2,4-戊二酸)二(正丁醇)鈦、雙(2,4-戊二酸)二異丙醇鈦、雙(四甲基庚二酸)二異丙醇鈦、雙(乙基乙醯乙酸)二異丙醇鈦、以鋯原子取代該等化合物之鈦原子而得之化合物，但並不限定於該等。

【0090】

作為II)四烷氧基化合物，例如可例舉：四(正丁醇)鈦、四乙醇鈦、四(2-乙基己醇)鈦、四異丁醇鈦、四異丙醇鈦、四甲醇鈦、四甲氧基丙醇鈦、四甲基苯酚鈦、四(正壬醇)鈦、四(正丙醇)鈦、四硬脂醇鈦、四[雙{2,2-(烯丙氧基甲基)丁醇}]鈦、以鋯原子取代該等化合物之鈦原子而得之化合物，但並不限定於該等。

【0091】

作為III)二茂鈦或二茂鋯化合物，例如可例舉：五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟苯基)鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦、以鋯原子取代該等化合物之鈦原子而得之化合物，但並不限定於該等。

【0092】

作為IV)單烷氧基化合物，例如可例舉：三(二辛基磷酸)異丙醇鈦、三(十二烷基苯磺酸)異丙醇鈦、以鋯原子取代該等化合物之鈦原子而得之化合物，但並不限定於該等。

【0093】

作為V)氧鈦或氧鋯化合物，例如可例舉：雙(戊二酸)氧鈦、雙(四甲基庚二酸)氧鈦、酞菁氧鈦、以鋯原子取代該等化合物之鈦原子而得之化合物，但並不限定於該等。

【0094】

作為VI)四乙醯丙酮酸鈦或四乙醯丙酮酸鋯化合物，例如可例舉：四乙醯丙酮酸鈦、以鋯原子取代該等化合物之鈦原子而得之化合物，但並不限定於該等。

【0095】

作為VII)鈦酸酯偶合劑，例如可例舉異丙基三(十二烷基苯磺醯基)鈦酸酯等，但並不限定於該等。

【0096】

上述I)~VII)中，基於達成更良好之介電損耗因數之觀點考慮，有機鈦化合物較佳為選自由上述I)鈦螯合化合物、II)四烷氧基鈦化合物、及III)二茂鈦化合物所組成之群中之至少1種化合物。尤佳為雙(乙基乙醯乙酸)二異丙醇鈦、四(正丁醇)鈦、及雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦。

【0097】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物，調配有機鈦或鋯化合物之情形時之調配量為0.01質量份~5質量份，較佳為0.1質量份~3質量份。若該調配量為0.01質量份以上，則會表現出良好之樹脂組合物之醯亞胺化率及硬化膜之介電損耗因數，另一方面，若為10質量份以下，則保存穩定性優異，故較佳。

【0098】

藉由使感光性樹脂組合物含有上述包含金屬元素之有機化合物，可提高樹脂組合物中所含有之聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化率，降低使用該樹脂組合物而得之硬化膜之介電損耗因數。雖然不受理論約束，但認為可提

高聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化率之原因在於：藉由使包含金屬元素之有機化合物中所含有之金屬元素配位至源自聚醯亞胺前驅物之酯基、醯胺基、及/或羧基之羰基，可降低羰基之碳原子之電子密度，促進閉環反應。

【0099】

為了提高光感度，感光性樹脂組合物可任意地包含增感劑。作為增感劑，例如可例舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苄基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙胺基)查耳酮、對二甲胺基亞桂皮基茚酮、對二甲胺基亞苄基茚酮、2-(對二甲胺基苯基聯伸苯)-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)異萘并噻唑、1,3-雙(4'-二甲胺基亞苄基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙胺基亞苄基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲胺基香豆素、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-咪啉基二苯甲酮、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-(對二甲胺基苯乙炔基)苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯乙炔基)苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯乙炔基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(對二甲胺基苯甲醯基)苯乙炔等。該等可單獨使用或者以複數(例如2~5種)種之組合進行使用。相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，增感劑之調配量較佳為0.1質量份~25質量份。

【0100】

為了提高尤其是以包含溶劑之溶液之狀態進行保存時之感光性樹脂組合物之黏度及光感度之穩定性，感光性樹脂組合物可任意地包含熱聚合抑制劑。作為熱聚合抑制劑，例如可使用對苯二酚、N-亞硝基二苯基胺、對第三丁基鄰苯二酚、啡噻吡、N-苯基萘基胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-對甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺基丙基胺基)苯酚、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、N-亞硝基-N(1-萘基)羥基胺銨鹽等。又，該等熱聚合抑制劑可使用1種，亦可使用2種以上之混合物。相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，熱聚合抑制劑之調配量較佳為0.005質量份～12質量份之範圍。

【0101】

於使用包含銅或銅合金之基板之情形時，為了抑制基板變色，感光性樹脂組合物可任意地包含唑類化合物。作為唑類化合物，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(α,α -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。尤佳為甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑。又，該等唑類化合物可使用1種，亦可使用2種以上之混合物。

【0102】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，唑類化合物之調配量較佳為0.1質量份～20質量份，基於光感度特性之觀點考慮，更佳為0.5質量份～5質量份。若唑類化合物之調配量相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份為0.1質量份以上，則於將感光性樹脂組合物形成於銅或銅合金上時，可抑制銅或銅合金表面之變色，另一方面，若為20質量份以下，則光感度優異，故較佳。

【0103】

於使用包含銅或銅合金之基板之情形時，為了抑制基板變色，感光性樹脂組合物可包含受阻酚化合物。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-對苯二酚、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'-硫基-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-羥基苯基)丙酸酯]、2,2-硫基-二仲乙基雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-苯丙醯胺)、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)、四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸]季戊四醇酯、異氰尿酸三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)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、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、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，但並不限定於該等。其中，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。

【0104】

相對於(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份，受阻酚化合物之調配量較佳為0.1質量份～20質量份，基於光感度特性之觀點考慮，更佳為0.5質量份～10質量份。若受阻酚化合物之調配量相對於

(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物100質量份為0.1質量份以上，則例如於將感光性樹脂組合物形成於銅或銅合金上之情形時，可防止銅或銅合金之變色、腐蝕，另一方面，若為20質量份以下，則光感度優異，故較佳。

【0105】

<聚醯亞胺硬化膜及其製造方法>

又，本發明還提供一種聚醯亞胺硬化膜之製造方法，其包括將感光性樹脂組合物轉化成聚醯亞胺之步驟。本發明之聚醯亞胺硬化膜之製造方法例如包括以下之步驟(1)~(5)：

(1)將本發明之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於該基板上形成感光性樹脂層之步驟；

(2)對所獲得之感光性樹脂層進行加熱及乾燥之步驟；

(3)對加熱及乾燥後之感光性樹脂層進行曝光之步驟；

(4)對曝光後之感光性樹脂層進行顯影之步驟；及

(5)對顯影後之感光性樹脂層進行加熱處理而形成聚醯亞胺硬化膜之步驟。

【0106】

硬化膜之製造方法中所使用之感光性樹脂組合物較佳為包含：100質量份之包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物、0.5~30質量份之感光劑、及100~1000質量份之溶劑。更佳為包含光自由基聚合起始劑作為感光劑，進而較佳為感光性樹脂組合物為負型。

【0107】

硬化膜之製造方法中之具體步驟可依照上述硬化膜之製造方法之步

驟(1)~(5)進行。以下，對各步驟之典型態樣進行說明。

【0108】

(1)感光性樹脂層形成步驟

於本步驟中，將本發明之感光性樹脂組合物塗佈於基材上，其後，視需要進行乾燥而形成感光性樹脂層。作為塗佈方法，可使用先前用於感光性樹脂組合物之塗佈之方法、例如藉由旋轉塗佈機、棒式塗佈機、刮刀塗佈機、淋幕式塗佈機、網版印刷機等進行塗佈之方法、藉由噴霧塗佈機進行噴霧塗佈之方法等。

【0109】

(2)加熱及乾燥步驟

可視需要對感光性樹脂組合物膜進行加熱而使其乾燥。作為乾燥方法，可使用風乾、利用烘箱或加熱板之加熱乾燥、真空乾燥等方法。又，塗膜之乾燥較理想為於不會引起感光性樹脂組合物中之(A)共聚物之聚醯亞胺前驅物部分(聚醯胺酸酯)之醯亞胺化般之條件下進行。具體而言，於進行風乾或加熱乾燥之情形時，可於20°C~140°C、1分鐘~1小時之條件下進行乾燥。藉由以上方式，可於基板上形成感光性樹脂層。

【0110】

(3)曝光步驟

於本步驟中，對藉由上述方式所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。曝光可介隔具有圖案之光罩(photomask)或光罩(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。

【0111】

曝光後，亦可以提高光感度等為目的而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，溫度較佳為40~120℃，時間較佳為10秒~240秒，但只要不妨礙本實施方式之負型感光性樹脂組合物之各特性，則不限定於該範圍。

【0112】

(4)顯影步驟

於本步驟中，對曝光後之感光性樹脂層進行顯影而形成凸紋圖案。於感光性樹脂組合物為負型之情形時，將曝光後之感光性樹脂層中之未曝光部顯影去除。作為對曝光(照射)後之感光性樹脂層進行顯影之顯影方法，可自先前已知之光阻之顯影方法、例如旋轉噴霧法、覆液法、伴隨超音波處理之浸漬法等中選擇任意之方法來使用。又，顯影後，亦可以調整凸紋圖案之形狀等為目的而視需要以任意之溫度及時間之組合實施顯影後烘烤。作為用於顯影之顯影液，例如較佳為針對負型感光性樹脂組合物之良溶劑、或該良溶劑與不良溶劑之組合。作為良溶劑，例如較佳為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、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯等。作為不良溶劑，例如較佳為甲苯、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來調整不良溶劑相對於良溶劑之比率。又，亦可將2種以上、例如數種各溶劑組合使用。於對曝光後之感光性樹脂層進行顯影之步驟中，較佳為以獲得膜厚10 μm ~15 μm 之感光性樹脂層之方式進行上述塗佈~顯影步驟。

【0113】

(5) 聚醯亞胺硬化膜形成步驟

於本步驟中，對藉由上述顯影所獲得之凸紋圖案進行加熱而使感光成分稀散，並且使(A)共聚物醯亞胺化而轉化成包含聚醯亞胺之硬化凸紋圖案。作為加熱硬化之方法，可選擇使用加熱板之方法、使用烘箱之方法、使用可設定溫度程式之升溫式烘箱之方法等各種方法。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。藉由如上所述之方式，可製造硬化凸紋圖案(聚醯亞胺硬化膜)。

【0114】

本發明之聚醯亞胺硬化膜之製造方法例如為包括將本發明之感光性樹脂組合物塗佈於基板上，進行曝光處理、顯影處理，繼而進行加熱處理之步驟的硬化膜之製造方法，該硬化膜於藉由擾動式分裂圓筒共振器法在40 GHz下進行測定之情形時之介電損耗因數較佳為0.003 \sim 0.011。再者，介電損耗因數可藉由下述實施例中所示之擾動式分裂圓筒共振器法進行測定。

【0115】

又，本發明還提供一種由上述所說明之感光性樹脂組合物獲得之聚醯亞胺硬化膜。基於由介電體所導致之傳輸損耗之觀點考慮，該硬化膜藉由擾動式分裂圓筒共振器法所測得之頻率40 GHz下之介電損耗因數較佳為0.003 \sim 0.011，越低越佳。又，基於再配線層之多層化之觀點考慮，硬化膜較佳為低硬化收縮，硬化後殘膜率較佳為81% \sim 93%。藉由使硬化後殘膜率為81%以上，再配線時由銅配線所導致之再配線層之應變會變得輕微。作為用於高速傳輸之銅配線之再配線材料，較佳為硬化後殘膜率

(RFA)與介電損耗因數($\tan\delta_{40}$)之商($RFA/\tan\delta_{40}$)處於一定範圍內，較佳為40 GHz下之介電損耗因數之值滿足 $0.003 < \tan\delta_{40} < 0.011$ ，且硬化後殘膜率以比率計滿足 $0.81 < RFA < 0.93$ (以百分比計滿足 $81\% < RFA < 93\%$)，且滿足

下述式：

$$85 < RFA(\text{比率})/\tan\delta_{40} < 175$$

。藉由使 $RFA(\text{比率})/\tan\delta_{40}$ 處於大於85且未達175之範圍內，可獲得作為用於高速傳輸之銅配線之再配線材料較佳之聚醯亞胺硬化物。 $RFA(\text{比率})/\tan\delta_{40}$ 更佳為大於100且未達170。

【0116】

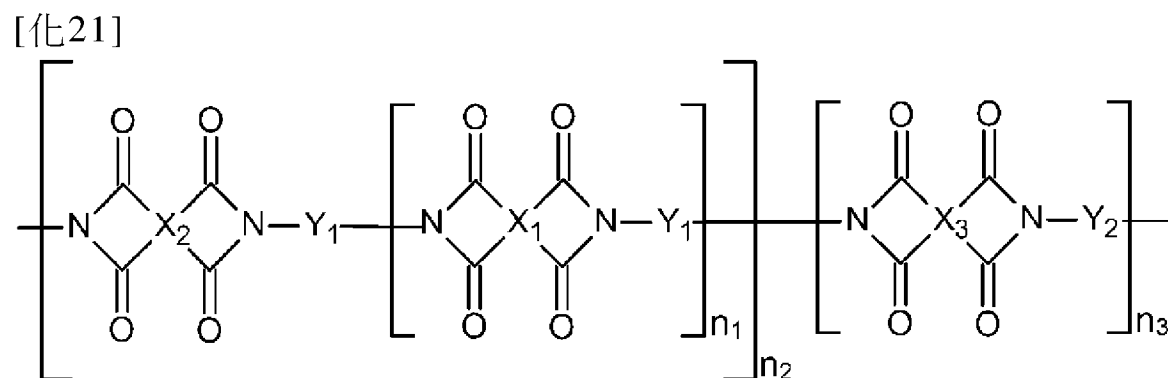
<半導體裝置>

本發明還可提供一種具有使用本發明之感光性樹脂組合物，藉由上述硬化凸紋圖案之製造方法所獲得之硬化凸紋圖案之半導體裝置。因此，本發明提供一種半導體裝置，其具有：半導體元件即基材、及藉由上述硬化凸紋圖案製造方法於該基材上形成之聚醯亞胺之硬化凸紋圖案。又，本發明亦可應用於使用半導體元件作為基材，且包括上述硬化凸紋圖案之製造方法作為步驟之一部分之半導體裝置之製造方法。半導體裝置可藉由形成利用上述硬化凸紋圖案製造方法所形成之硬化凸紋圖案作為表面保護膜、層間絕緣膜、再配線用絕緣膜、覆晶裝置用保護膜、或具有凸塊構造之半導體裝置之保護膜等，並與已知之半導體裝置之製造方法進行組合來製造。

【0117】

由感光性樹脂組合物所形成之硬化凸紋圖案(聚醯亞胺硬化膜)中所包

含之聚醯亞胺較佳為具有下述通式(10)：



{通式(10)中， X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、及 Y_2 與上述通式(1)中之 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_1 、及 Y_2 相同， n_1 為2~30之整數，並且， n_2 及 n_3 為2~150之整數} 所表示之結構。

【0118】

<顯示體裝置>

本發明還可提供一種顯示體裝置，其係使用本發明之感光性樹脂組合物，具備顯示體元件、及設置於該顯示體元件之上部之硬化膜之顯示體裝置，且該硬化膜係上述硬化凸紋圖。此處，該硬化凸紋圖案可直接與該顯示體元件相接而積層於其上，亦可隔著其他層而積層於該顯示體元件上。例如，作為該硬化膜，可例舉：TFT(Thin-Film Transistor，薄膜電晶體)液晶顯示元件及彩色濾光片元件之表面保護膜、絕緣膜、及平坦化膜、MVA(Multi-Domain Vertical Alignment，多域垂直配向)型液晶顯示裝置用之突起、以及有機EL(Electroluminescence，電致發光)元件陰極用之間隔壁。

【0119】

本發明之感光性樹脂組合物除了應用於如上所述之半導體裝置以外，亦可應用於多層電路之層間絕緣、軟性覆銅板之覆蓋塗佈、阻焊膜、

液晶配向膜等用途。

【0120】

<感光性樹脂組合物之製造方法>

本發明之感光性樹脂組合物之製造方法包括：藉由如上述「(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂之製造方法」中所記載之本發明之方法製造(A)共聚樹脂之步驟；及將(A)100質量份之共聚樹脂、(B)0.5～30質量份之光聚合起始劑、及(C)100～1000質量份之溶劑加以混合而獲得感光性樹脂組合物之步驟。亦可任意選擇性地混合上述所說明之(D)矽烷偶合劑、(E)自由基聚合性化合物、(F)熱交聯劑、(G)填料、及(H)其他成分。

[實施例]

【0121】

依照以下方法對本發明之實施例、比較例、及製造例中之感光性樹脂組合物之物性進行測定及評價。

【0122】

<測定及評價方法>

(1)重量平均分子量

二胺低聚物及共聚樹脂之重量平均分子量(M_w)係藉由凝膠滲透層析法法(標準聚苯乙烯換算)測得。用於測定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(股份)製造之Shodex STANDARD SM-105，展開溶劑為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。

【0123】

(2) 共聚樹脂之醯亞胺結構導入率測定

將共聚樹脂10 g溶解於包含 γ -丁內酯及DMSO(Dimethyl Sulfoxide, 二甲基亞砜)之混合溶劑(重量比90:10)中, 並以黏度成為約25泊之方式調整溶劑之量, 藉此製成聚合物溶液。於6英吋之矽晶圓(Fujimi Electronics Industry股份有限公司製造, 厚度 $625 \pm 25 \mu\text{m}$)上, 使用塗佈顯影裝置(D-Spin60A型, SOKUDO公司製造)旋轉塗佈上述聚合物溶液, 並於 110°C 之加熱板上加熱乾燥3分鐘, 藉此形成厚度約 $10 \mu\text{m}$ 之感光性樹脂層。利用ATR-FTIR(Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 減弱全反射-傅立葉變換紅外光譜)測定裝置(Nicolet Continuum, Thermo Fisher Scientific公司製造), 使用Si稜鏡, 以測定範圍 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 、測定次數50次對上述感光性樹脂層進行測定。將用硬化膜之 1380 cm^{-1} 附近($1350 \text{ cm}^{-1} \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, 於存在複數個波峰之情形時, 為波峰強度最大者)之波峰高度除以 1500 cm^{-1} 附近($1460 \text{ cm}^{-1} \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$, 於存在複數個波峰之情形時, 為波峰強度最大者)之波峰高度所得之值作為醯亞胺化指數1。算出用該醯亞胺化指數1除以另外以相同之條件於 350°C 下進行硬化而成之硬化膜之醯亞胺化指數2所得之值作為醯亞胺結構導入率。

【0124】

(3) Cu基材上之硬化凸紋圖案之解像度及顯影時間

於6英吋之矽晶圓(Fujimi Electronics Industry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)依序濺鍍厚度200 nm之Ti、厚度400 nm之Cu。繼而, 於該晶圓上, 使用塗佈顯影裝置(D-Spin60A型, SOKUDO公司製造)旋轉塗佈藉由

下述方法所製備之感光性樹脂組合物，並於加熱板上以110°C加熱乾燥3分鐘，藉此形成厚度約13.5 μm之感光性樹脂層。使用附有測試圖案之光罩，利用安裝有i射線過濾器之Prisma GHI(Ultratech公司製造)，對該感光性樹脂層照射600 mJ/cm²之能量。繼而，使用環戊酮作為顯影液，利用塗佈顯影裝置(D-Spin60A型，SOKUDO公司製造)對該感光性樹脂層進行噴霧顯影，並利用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗，藉此獲得Cu上之凸紋圖案。將此時之噴霧顯影時間作為顯影時間。使用升溫程式式固化爐(VF-2000型，Koyo Lindberg公司製造)，於氮氣環境下以230°C對Cu上形成有該凸紋圖案之晶圓進行2小時加熱處理，藉此於Cu上獲得厚度約10 μm之包含樹脂之硬化凸紋圖案。於光學顯微鏡下對所製作之凸紋圖案進行觀察，求出最小開口圖案之尺寸。此時，若所獲得之圖案之開口部之面積為所對應之圖案光罩開口面積之1/2以上，則視為經解像者，基於經解像之開口部中具有最小面積者所對應之光罩開口邊之長度(開口圖案之尺寸)，按照以下之評價基準對解像度進行判定。

(評價基準)

A：最小開口圖案之尺寸未達10 μm

B：最小開口圖案之尺寸為10 μm以上且未達15 μm

C：最小開口圖案之尺寸為15 μm以上且未達20 μm

D：最小開口圖案之尺寸為20 μm以上

於本發明中，認為C以上之結果較佳。

【0125】

(4)介電特性(相對介電常數：Dk、介電損耗因數：Df)之測定

於6英吋之矽晶圓(Fujimi Electronics Industry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)濺鍍厚度100 nm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)，將藉由下述方法所製備之感光性樹脂組合物旋轉塗佈於上述濺鍍Al晶圓基板上，並於 110°C 下加熱乾燥180秒，形成厚度約 $13.5\ \mu\text{m}$ 之感光性樹脂層。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射線進行全面曝光，並使用立式固化爐(Koyo Lindberg製造，型號名VF-2000B)，於氮氣環境下以 230°C 實施2小時加熱硬化處理，於Al晶圓上製作厚度約 $10\ \mu\text{m}$ 之包含樹脂之硬化膜。使用切割機(DISCO製造，型號名DAD-2H/6T)，將該硬化膜切割成縱80 mm、橫62 mm(10 GHz測定用)及縱40 mm、橫30 mm(40 GHz測定用)，浸漬於10%鹽酸水溶液中而自矽晶圓上剝離，製成膜樣品。對於膜樣品，藉由共振器擾動法分別測定10 GHz及40 GHz下之相對介電常數(Dk)及介電損耗因數(Df)。測定方法之詳細情況如下所述。

(測定方法)

擾動式分裂圓筒共振器法

(測定樣品濕度調整)

於 $23^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ 下靜置24小時

(測定條件)

$23^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$

(裝置構成)

網路分析儀：

PNA Network analyzer N5224B

(KEYSIGHT公司製造)

分裂圓筒共振器：

CR-710(關東電子應用開發公司製造，測定頻率：約10 GHz)

CR-740(關東電子應用開發公司製造，測定頻率：約40 GHz)

【0126】

(5)硬化後殘膜率之測定

於6英吋之矽晶圓(Fujimi Electronics Industry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)依序濺鍍厚度200 nm之Ti、厚度400 nm之Cu。繼而，於該晶圓上，使用塗佈顯影裝置(D-Spin60A型，SOKUDO公司製造)旋轉塗佈藉由下述方法所製備之感光性樹脂組合物，並於加熱板上以 110°C 加熱乾燥3分鐘，藉此形成厚度約 $13.5 \mu\text{m}$ 之感光性樹脂層。其後，使用對準機(PLA-501F，Canon公司製造)，以曝光量 $800 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 之ghi射線進行全面曝光。其後，使用環戊酮，利用顯影機(D-SPIN636型，日本之Dainippon Screen Mfg公司製造)對形成於晶圓上之塗膜進行噴霧顯影。並且，利用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗後，藉由旋轉乾燥進行乾燥。測定該顯影後之膜厚，作為膜厚1。進而，使用立式固化爐(Koyo Lindberg製造，型號名VF-2000B)，於氮氣環境下以 230°C 對該顯影後膜實施2小時加熱硬化處理。測定該加熱處理後之膜厚，作為膜厚2。使用該等膜厚，藉由以下公式算出硬化後殘膜率(比率及%)。

硬化後殘膜率(比率) = 膜厚2/膜厚1

硬化後殘膜率(%) = 膜厚2/膜厚1 \times 100

又，算出硬化後殘膜率(比率)與介電損耗因數($\tan\delta_{40}$)之商(RFA(比率)/ $\tan\delta_{40}$)。

【0127】

(6)銅密接性評價

於6英吋之矽晶圓(Fujimi Electronics Industry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)依序濺鍍厚度200 nm之Ti、厚度400 nm之Cu。繼而，於該晶圓上，使用塗佈顯影裝置(D-Spin60A型，SOKUDO公司製造)旋轉塗佈藉由下述方法所製備之感光性樹脂組合物，並於加熱板上以 110°C 加熱乾燥3分鐘，藉此形成厚度約 $13.5\ \mu\text{m}$ 之感光性樹脂層。其後，使用對準機(PLA-501F，Canon公司製造)，以曝光量 $800\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之ghi射線進行全面曝光，並使用立式固化爐(Koyo Lindberg製造，型號名VF-2000B)，於氮氣環境下以 230°C 實施2小時加熱硬化處理，於Cu晶圓上製作厚度約 $10\ \mu\text{m}$ 之包含樹脂之硬化膜。對於加熱處理後之膜，依據JIS K 5600-5-6標準之十字切割法，基於以下基準對銅基板/硬化樹脂塗膜間之接著特性進行評價。

(評價基準)

- A：與基板接著之硬化樹脂塗膜之格子數為80以上～100
- B：與基板接著之硬化樹脂塗膜之格子數為60以上～未達80
- C：與基板接著之硬化樹脂塗膜之格子數為40以上～未達60
- D：與基板接著之硬化樹脂塗膜之格子數未達40

於本發明中，認為B以上之結果較佳。

【0128】

(7)保存穩定性

進行下述感光性樹脂組合物之製備，於室溫下靜置24小時後，利用E

型黏度計(東機產業製造之VISCOMATE VM-150III)，於23°C之條件下進行黏度測定。將該初始黏度作為黏度1。將測定後之感光性樹脂組合物於40°C之條件下保管3日，於相同條件下再次進行黏度測定。將該熱處理後黏度作為黏度2。使用該等黏度，藉由以下公式算出保存穩定性。

$$\text{黏度變化率(\%)} = (|\text{黏度2} - \text{黏度1}| / \text{黏度1}) \times 100$$

(評價基準)

- A：黏度變化率未達3%
- B：黏度變化率為3%以上且未達5%
- C：黏度變化率為5%以上且未達10%
- D：黏度變化率為10%以上

於本發明中，認為C以上之結果較佳。

【0129】

<二胺X-1之製造>

對5 L四口燒瓶進行Ar置換，投入4,4'-丁基茛雙(6-第三丁基-間甲酚)172.02 g、4-氯硝基苯155.84 g、DMF(Dimethylformamide，二甲基甲醯胺)1.5 L，並進行攪拌。向其中添加K₂CO₃ 186.42 g，於150°C下加熱5小時，藉由TLC(Thin-Layer Chromatography，薄層層析法)確認原料及中間物之消失。冷卻至室溫後，對反應液進行過濾，並於80°C下對濾液進行減壓濃縮。將濃縮殘渣注入至離子交換水1.6 L中，進而添加乙酸乙酯2.5 L，進行3次分液精製。將有機層回收，添加MgSO₄而使其乾燥。乾燥後，進行過濾而去除雜質，添加甲苯800 mL而使其溶解，將溶解所得者加入至甲醇4.0 L中，攪拌30分鐘。攪拌後，進行過濾而將過濾物回收，使其於80°C下乾燥12小時。將乾燥而獲得之反應物投入至經Ar置換之5 L

四口燒瓶中，進而投入5%Pd/C(EA)19.04 g、THF(tetrahydrofuran，四氫呋喃)1.9 L，並進行攪拌。將燒瓶加熱至40°C，進行H₂通入(10 mL/min)，進行24小時還原反應。對反應液進行矽藻土過濾，藉由矽膠層析法回收作為目標物之組分，進行減壓濃縮而獲得二胺X-1。

【0130】

<(A)具有聚醯亞胺結構之重複單元之二胺化合物之製造>

聚醯亞胺(二胺低聚物W-1)之合成：

向具備迪安-斯塔克管及冷凝管之0.5公升容量之可分離式燒瓶中添加作為酸成分之4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐(BPADA)41.6 g、作為二胺成分之2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺(m-TB)34.0 g、作為溶劑之N-甲基吡咯啉酮(NMP)176.4 g，一面攪拌一面使其等溶解。進而，添加甲苯42.3 g並進行攪拌後，於氮氣氣流下升溫至185°C。於185°C下攪拌2.5小時後，歷時1.5小時將系統中之甲苯及藉由醯亞胺化而生成之水去除。其後，冷卻至室溫，獲得具有聚醯亞胺結構之重複單元之二胺低聚物W-1之溶液。測定該二胺低聚物W-1之重量平均分子量(Mw)，結果為3,000。進行二胺低聚物W-1之¹H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)測定，將聚醯亞胺之源自醯胺鍵之波峰與源自芳香族環之波峰進行比較，藉此確認醯亞胺閉環率。醯亞胺閉環率為99%以上。

【0131】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-2)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷(MBAPP)52.6 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 220 g及甲苯52.8 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所

記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-2之溶液。測定該二胺低聚物W-2之重量平均分子量(Mw)，結果為5,000。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0132】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-3)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)24.8 g代替BPADA 41.6 g，使用2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)65.7 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 211 g、及甲苯50.7 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-3之溶液。測定該二胺低聚物W-3之重量平均分子量(Mw)，結果為2,700。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0133】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-4)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用ODPA 24.8 g代替BPADA 41.6 g，使用MBAPP 70.2 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 222 g、及甲苯53.0 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-4之溶液。測定該二胺低聚物W-4之重量平均分子量(Mw)，結果為3,000。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0134】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-5)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用ODPA 24.8 g代替

BPADA 41.6 g，使用二胺X-1 90.4 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 269 g、及甲苯64.5 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-5之溶液。測定該二胺低聚物W-5之重量平均分子量(Mw)，結果為3,500。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0135】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-6)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用9,9-雙(4-胺基苯基)芴(BAFL)55.8 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 188 g、及甲苯45.1 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-6之溶液。測定該二胺低聚物W-6之重量平均分子量(Mw)，結果為2,900。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0136】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-7)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用BAFL 37.2 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 145 g、及甲苯34.7 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-7之溶液。測定該二胺低聚物W-7之重量平均分子量(Mw)，結果為8,200。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0137】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-8)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用ODPA 24.8 g代替BPADA 41.6 g，使用4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)51.2 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 177 g、及甲苯42.6 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-8之溶液。測定該二胺低聚物W-8之重量平均分子量(Mw)，結果為2,500。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0138】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-9)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)35.5.8 g代替BPADA 41.6 g，使用2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)65.7 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 236 g、及甲苯56.7 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-9之溶液。測定該二胺低聚物W-9之重量平均分子量(Mw)，結果為3,200。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0139】

聚醯亞胺(二胺低聚物W-10)之合成：

藉由上述二胺低聚物W-1之合成方法，使用1,10-二胺基癸烷20.7 g代替m-TB 34.0 g，且使用NMP 249 g、及甲苯34.9 g作為溶劑，除此以外，以與二胺低聚物W-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得二胺低聚物W-10之溶液。測定該二胺低聚物W-10之重量平均分子量(Mw)，結果為3,700。以與二胺低聚物W-1相同之方式由¹H-NMR測定

所獲得之醯亞胺閉環率為99%以上。

【0140】

<(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂之製造>

聚合物A-1之合成：

將作為酸成分之BPADA 20.9 g加入至1公升容量之可分離式燒瓶中，並添加甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)10.9 g及 γ -丁內酯(GBL)42 g。於室溫下，一面攪拌一面添加吡啶6.4 g，於50°C下加熱4小時，由反應所引起之發熱結束後，放置冷卻至室溫。進而靜置16小時，獲得反應混合物。

【0141】

繼而，於冰浴冷卻下，一面攪拌，一面歷時40分鐘向反應混合物中添加將二環己基碳二醯亞胺(DCC)16.3 g溶解於GBL 16.3 g而得之溶液，其後添加GBL 91.0 g。繼而，一面攪拌，一面歷時20分鐘添加使作為二胺成分之藉由上述方式所製備之二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g與GBL 66.5 g混合而得之溶液。進而，一面攪拌，一面歷時5分鐘添加使m-TB 2.4 g溶解於GBL 7 g而得之溶解液。進而，於室溫下攪拌4小時後，添加乙醇6.4 g並攪拌30分鐘，其後添加GBL 49.0 g。藉由過濾將反應混合物中生成之沈澱物去除，獲得反應液。

【0142】

將所獲得之反應液添加至1000 g乙醇中，生成包含粗聚合物之沈澱物。濾取所生成之粗聚合物，溶解於 γ -丁內酯270 g而獲得粗聚合物溶液。使用陰離子交換樹脂(Organo股份有限公司製造之「Amberlyst™ 15JWET」)，對所獲得之粗聚合物溶液進行精製，獲得聚合物溶液。將所

獲得之聚合物溶液滴加至3800 g水中而使聚合物沈澱，濾取所獲得之沈澱物後，進行真空乾燥，藉此獲得粉末狀之聚合物A-1。該聚合物A-1之重量平均分子量(Mw)為30,000，醯亞胺基導入率為0.43。又，由聚合物A-1所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為16.0 wt%。再者，「醯亞胺基濃度U」係換算成於350°C下進行加熱及硬化而獲得之聚醯亞胺硬化膜之聚醯亞胺而算出者(以下同樣)。

【0143】

聚合物A-2之合成：

將作為酸成分之BPADA 15.2 g加入至1公升容量之可分離式燒瓶中，並添加HEMA 7.9 g及 γ -丁內酯(GBL)30.8 g。於室溫下，一面攪拌一面添加吡啶4.6 g，於50°C下加熱4小時，由反應所引起之發熱結束後，放置冷卻至室溫。進而靜置16小時，獲得反應混合物。

【0144】

繼而，於冰浴冷卻下，一面攪拌，一面歷時40分鐘向反應混合物中添加將二環己基碳二醯亞胺(DCC)11.9 g溶解於GBL 11.9 g而得之溶液，其後添加GBL 91.0 g。繼而，一面攪拌，一面歷時20分鐘添加使作為二胺成分之藉由上述方式所製備之二胺低聚物W-1之NMP溶液111.5 g與GBL 72.9 g混合而得之溶液。進而，於室溫下攪拌4小時後，添加GBL 49.0 g。藉由過濾將反應混合物中生成之沈澱物去除，獲得反應液。

【0145】

後續之精製步驟係以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-2。該聚合物A-2之重量平均分子量(Mw)為24,000，醯亞胺基導入率為0.58。又，由聚合物A-2所獲得之聚醯

亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.1 wt%。

【0146】

聚合物A-3之合成：

將作為酸成分之BPADA 15.2 g加入至1公升容量之可分離式燒瓶中，並添加HEMA(第一取代基導入化合物)7.9 g及GBL 30.8 g。於室溫下，一面攪拌一面添加吡啶4.6 g，於50°C下加熱4小時，由反應所引起之發熱結束後，放置冷卻至室溫。進而靜置16小時，獲得反應混合物(第一反應)。

【0147】

於另外準備之0.5公升容量之三口燒瓶中，使作為二胺成分之二胺低聚物W-1之NMP溶液111.5 g與GBL 72.9 g混合，於冰浴冷卻下，一面攪拌，一面使甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯(第二取代基導入化合物)3.1 g溶解於GBL 15.5 g中，於冰浴冷卻下攪拌1小時，獲得與二胺低聚物W-1之反應混合物溶液(第二反應)。

【0148】

在上述第二反應之同時，於冰浴冷卻下，一面攪拌，一面歷時40分鐘向第一反應之反應混合物中添加將DCC 11.9 g溶解於GBL 20 g而得之溶液。繼而，一面攪拌，一面歷時60分鐘添加作為二胺成分之藉由第二反應所獲得之與二胺低聚物W-1之反應混合物溶液。進而，於室溫下攪拌4小時後，添加GBL 49.0 g。藉由過濾將反應混合物中生成之沈澱物去除，獲得反應液。

【0149】

後續之精製步驟係以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之

方式進行反應，藉此獲得聚合物A-3。該聚合物A-3之重量平均分子量(Mw)為18,000，醯亞胺基導入率為0.58。又，由聚合物A-3所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.1 wt%。

【0150】

聚合物A-4之合成：

於上述聚合物A-1之合成方法中，使用BPADA 17.0 g代替其20.9 g之使用量，使用HEMA 8.8 g代替其10.9 g之使用量，使用DCC 13.3 g代替其16.3 g之使用量，使用二胺低聚物W-2之NMP溶液127.2 g代替二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g、mTB 2.4 g，除此以外，以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-3。該聚合物A-3之重量平均分子量(Mw)為35,000，醯亞胺基導入率為0.53。又，由聚合物A-4所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為15.2 wt%。

【0151】

聚合物A-5之合成：

於上述聚合物A-2之合成方法中，使用ODPA 8.1 g代替BPADA 15.2 g，使用HEMA 7.1 g代替其7.9 g之使用量，使用DCC 10.7 g代替其11.9 g之使用量，使用二胺低聚物W-3之NMP溶液169.6 g代替二胺低聚物W-1之NMP溶液111.5 g，除此以外，以與聚合物A-2之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-5。該聚合物A-5之重量平均分子量(Mw)為22,000，醯亞胺基導入率為0.63。又，由聚合物A-4所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.5 wt%。

【0152】

聚合物A-6之合成：

於上述聚合物A-2之合成方法中，使用ODPA 8.1 g代替BPADA 15.2 g，使用HEMA 7.1 g代替其7.9 g之使用量，使用DCC 10.7 g代替其11.9 g之使用量，使用二胺低聚物W-4之NMP溶液176.7 g代替二胺低聚物W-1之NMP溶液111.5 g，除此以外，以與聚合物A-2之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-6。該聚合物A-6之重量平均分子量(Mw)為23,000，醯亞胺基導入率為0.63。又，由聚合物A-6所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為19.6 wt%。

【0153】

聚合物A-7之合成：

於上述聚合物A-1之合成方法中，使用ODPA 12.4 g代替BPADA 20.9 g，使用二胺低聚物W-5之NMP溶液143.1 g代替二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g及m-TB 2.4 g，除此以外，以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-7。該聚合物A-7之重量平均分子量(Mw)為21,000，醯亞胺基導入率為0.43。又，由聚合物A-7所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為16.7 wt%。

【0154】

聚合物A-8之合成：

將作為酸成分之ODPA 12.4 g加入至1公升容量之可分離式燒瓶中，並添加HEMA(第一取代基導入化合物)10.8 g及GBL 26.0 g。於室溫下，一面攪拌一面添加吡啶6.3 g，藉此獲得反應混合物(第一反應)。由反應所引起之發熱結束後，放置冷卻至室溫，進而靜置16小時。

【0155】

繼而，於冰浴冷卻下，一面攪拌，一面歷時40分鐘向第一反應之反應混合物中添加將二環己基碳二醯亞胺(DCC)16.3 g溶解於GBL 16.3 g而得之溶液。繼而，使烯丙基胺(第二取代基導入化合物)1.1 g溶解於GBL 5.5 g中，一面攪拌，一面歷時5分鐘添加該GBL溶液(第二反應)。一面攪拌，一面歷時60分鐘向第二反應之反應混合物中添加使作為二胺成分之二胺低聚物W-5之NMP溶液143.1 g溶解於GBL 93.6 g而得之溶解液。進而，於室溫下攪拌4小時後，添加乙醇6.4 g並攪拌30分鐘，其後添加GBL 49.0 g。藉由過濾將反應混合物中生成之沈澱物去除，獲得反應液。

【0156】

後續之精製步驟係以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-8。該聚合物A-8之重量平均分子量(Mw)為19,000，醯亞胺基導入率為0.43。又，由聚合物A-8所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為16.7 wt%。

【0157】

聚合物A-9之合成：

於上述聚合物A-1之合成方法中，使用二胺低聚物W-6之NMP溶液105.6 g代替二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g及m-TB 2.4 g，除此以外，以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-9。該聚合物A-9之重量平均分子量(Mw)為29,000，醯亞胺基導入率為0.43。又，由聚合物A-9所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為16.8 wt%。

【0158】

聚合物A-10之合成：

於上述聚合物A-2之合成方法中，使用BPADA 4.6 g代替BPADA 15.2 g，使用HEMA 2.4 g代替其7.9 g之使用量，使用DCC 3.6 g代替其11.9 g之使用量，使用二胺低聚物W-7之NMP溶液174.4 g代替二胺低聚物W-1之NMP溶液111.5 g，除此以外，以與聚合物A-2之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-10。該聚合物A-10之重量平均分子量(Mw)為40,000，醯亞胺基導入率為0.88。又，由聚合物A-10所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為16.8 wt%。

【0159】

聚合物A-11之合成：

於上述聚合物A-3之合成方法中，使用BPADA 4.6 g代替BPADA 15.2 g，，使用HEMA 2.4 g代替其7.9 g之使用量，使用DCC 3.6 g代替其11.9 g之使用量，使用二胺低聚物W-7之NMP溶液174.4 g代替二胺低聚物W-1之NMP溶液111.5 g，使用甲基丙烯醯氯2.1 g、吡啶1.4 g代替甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯3.1 g，除此以外，以與聚合物A-3之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-11。該聚合物A-11之重量平均分子量(Mw)為36,000，醯亞胺基導入率為0.88。又，由聚合物A-11所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為16.8 wt%。

【0160】

聚合物A-12之合成：

於上述聚合物A-1之合成方法中，使用ODPA 12.1 g代替BPADA 20.9 g，使用二胺低聚物W-8之NMP溶液85.5 g代替二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g及m-TB 2.4 g，除此以外，以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-12。該聚合物A-

12之重量平均分子量(Mw)為26,000，醯亞胺基導入率為0.58。又，由聚合物A-12所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為23.6 wt%。

【0161】

聚合物A-13之合成：

於上述聚合物A-1之合成方法中，使用6FDA 17.3 g代替BPADA 20.9 g，使用二胺低聚物W-9之NMP溶液113.8 g代替二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g及m-TB 2.4 g，除此以外，以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-13。該聚合物A-13之重量平均分子量(Mw)為28,000，醯亞胺基導入率為0.44。又，由聚合物A-13所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為17.1 wt%。

【0162】

聚合物A-14之合成：

於上述聚合物A-2之合成方法中，使用3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)7.7 g代替BPADA 15.2 g，使用HEMA 7.1 g代替其7.9 g之使用量，使用DCC 10.7 g代替其11.9 g之使用量，使用二胺低聚物W-4之NMP溶液150.1 g代替二胺低聚物W-1之NMP溶液111.5 g，除此以外，以與聚合物A-2之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-14。該聚合物A-14之重量平均分子量(Mw)為21,000，醯亞胺基導入率為0.63。又，由聚合物A-14所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為19.8 wt%。

【0163】

聚合物A-15之合成：

於上述聚合物A-1之合成方法中，使用BPADA 30.6 g代替其20.9 g之使用量，使用HEMA 15.9 g代替其10.9 g之使用量，使用吡啶9.3 g代替其6.4 g之使用量，使用DCC 23.9 g代替其16.3 g之使用量，使用二胺低聚物W-6之NMP溶液45.0 g及MBAPP 14.7 g代替二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g及m-TB 2.4 g，除此以外，以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-15。該聚合物A-15之重量平均分子量(Mw)為28,000，醯亞胺基導入率為0.16。又，由聚合物A-15所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為15.8 wt%。

【0164】

聚合物A-16之合成：

於上述聚合物A-1之合成方法中，使用BPADA 20.2 g代替其20.9 g之使用量，使用HEMA 10.5 g代替其10.9 g之使用量，使用DCC 15.8 g代替其16.3 g之使用量，使用二胺低聚物W-10之NMP溶液70 g代替二胺低聚物W-2之NMP溶液101.7 g，除此以外，以與聚合物A-1之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-16。該聚合物A-16之重量平均分子量(Mw)為26,000，醯亞胺基導入率為0.44。又，由聚合物A-16所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為21.1 wt%。

【0165】

聚合物A-17之合成：

於上述聚合物A-2之合成方法中，使用甘油二甲基丙烯酸酯13.9 g代替HEMA 7.9 g之使用量，除此以外，以與聚合物A-2之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-17。該聚合物A-17之重量平均分子量(Mw)為24,000，醯亞胺基導入率為0.58。又，由聚合物A-

17所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.1 wt%。

【0166】

聚合物A-18之合成：

於上述聚合物A-2之合成方法中，使用甲基丙烯酸2-胺基乙酯7.8 g代替HEMA 7.9 g之使用量，除此以外，以與聚合物A-2之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-18。該聚合物A-18之重量平均分子量(Mw)為24,000，醯亞胺基導入率為0.58。又，由聚合物A-18所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.1 wt%。

【0167】

聚合物A-19之合成：

於上述聚合物A-2之合成方法中，使用甲基丙烯酸2-羥基丁酯(HBMA)7.7 g、及烯丙醇0.7 g代替HEMA 7.9 g之使用量，除此以外，以與聚合物A-2之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-19。該聚合物A-19之重量平均分子量(Mw)為24,000，醯亞胺基導入率為0.58。又，由聚合物A-19所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.1 wt%。

【0168】

聚醯亞胺前驅物(聚合物A-20)之合成：

將作為酸成分之ODPA 60.2 g加入至1公升容量之可分離式燒瓶中，並添加HEMA 54.2 g及GBL 137.5 g。於室溫下，一面攪拌一面添加吡啶31.6 g，藉此獲得反應混合物。由反應所引起之發熱結束後，放置冷卻至室溫，進而靜置16小時。

【0169】

繼而，於冰浴冷卻下，一面攪拌，一面歷時40分鐘向反應混合物中添加將DCC 81.3 g溶解於GBL 81.3 g而得之溶液。進而，一面攪拌，一面歷時60分鐘添加使作為二胺成分之m-TB 36.4 g溶解於GBL 109.2 g而得之溶解液。進而，於室溫下攪拌2.5小時後，添加乙醇15 g並攪拌30分鐘，其後添加 γ -丁內酯150 g，於50°C下攪拌0.5小時。藉由過濾將反應混合物中生成之沈澱物去除，獲得反應液。

【0170】

將所獲得之反應液添加至2700 g乙醇中，生成包含粗聚合物之沈澱物。濾取所生成之粗聚合物，溶解於 γ -丁內酯1000 g而獲得粗聚合物溶液。使用陰離子交換樹脂(Organo股份有限公司製造之「Amberlyst™ 15」)對所獲得之粗聚合物溶液進行精製，獲得聚合物溶液。將所獲得之聚合物溶液滴加至8000 g水中而使聚合物沈澱，濾取所獲得之沈澱物後，進行真空乾燥，藉此獲得粉末狀之聚合物A-20。該聚合物A-20之重量平均分子量(Mw)為19,000，醯亞胺基導入率為0。又，由聚合物A-20所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為28.8 wt%。

【0171】

聚醯亞胺前驅物(聚合物A-21)之合成：

於上述聚合物A-20之合成方法中，使用BAPP 63.3 g代替m-TB 36.4 g，除此以外，以與聚合物A-20之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-21。該聚合物A-21之重量平均分子量(Mw)為21,000，醯亞胺基導入率為0。又，由聚合物A-21所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.5 wt%。

【0172】

聚醯亞胺前驅物(聚合物A-22)之合成：

於上述聚合物A-20之合成方法中，使用BPDA 58.8 g代替ODPA 62.0 g，使用4,4'-二胺基二苯醚(DADPE)34.3 g代替m-TB 36.4 g，除此以外，以與聚合物A-20之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-22。該聚合物A-22之重量平均分子量(Mw)為22,000，醯亞胺基導入率為0。又，由聚合物A-22所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為30.5 wt%。

【0173】

聚醯亞胺前驅物(聚合物A-23)之合成：

於上述聚合物A-20之合成方法中，使用BAPP 81.3 g代替m-TB 36.4 g，除此以外，以與聚合物A-20之合成方法中所記載之方法相同之方式進行反應，藉此獲得聚合物A-23。該聚合物A-23之重量平均分子量(Mw)為16,000，醯亞胺基導入率為0。又，由聚合物A-23所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為20.5 wt%。

【0174】

聚醯亞胺(聚合物A-24)之合成：

向具備迪安-斯塔克管及冷凝管之1公升容量之可分離式燒瓶中添加作為酸成分之6FDA 97.7 g、作為二胺成分之TFMB 64.1 g、作為溶劑之N-甲基吡咯啉酮(NMP)529.2 g，一面攪拌一面使其等溶解。進而，添加甲苯126.9 g並進行攪拌後，於氮氣氣流下升溫至185°C。於185°C下攪拌2.5小時後，歷時1.5小時將系統中之甲苯及藉由醯亞胺化而生成之水去除。其後，冷卻至室溫，獲得聚醯亞胺溶液。

將所獲得之聚醯亞胺溶液添加至1000 g甲醇中，生成包含粗聚合物

之沈澱物。濾取所生成之粗聚合物，再次使用甲醇進行聚合物之洗淨。於50°C下對洗淨後之聚合物進行真空乾燥，藉此獲得粉末狀之聚合物A-24。該聚合物A-24之重量平均分子量(Mw)為25,000。進行聚合物A-24之¹H-NMR測定，將聚醯亞胺之源自醯胺鍵之波峰與源自芳香族環之波峰進行比較，藉此確認醯亞胺閉環率。醯亞胺閉環率為99%以上。又，由聚合物A-24所獲得之聚醯亞胺之每個重複單元之醯亞胺基濃度U為19.2 wt%。

【0175】

<成分(B)~(G)>

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-乙醯基脲)(商品名：PBG-304，常州強力電子公司製造)

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-苯甲醯基脲)(商品名：PBG-305，常州強力電子公司製造)

光聚合起始劑B3：1-[4-(苯硫基)苯基]-3-丙烷-1,2-二酮-2-(O-乙醯基脲)(商品名：PBG-3057，常州強力電子公司製造)

溶劑C1：γ-丁內酯

溶劑C2：二甲基亞砷(DMSO)

溶劑C3：3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺

矽烷偶合劑D-1：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學公司製造)

矽烷偶合劑D-2：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學公司製造)

矽烷偶合劑D-3：胺基甲酸(3-三乙氧基矽烷基丙基)第三丁酯

矽烷偶合劑D-4：脲基丙基三乙氧基矽烷(信越化學公司製造)

矽烷偶合劑D-5：X-12-1214A(信越化學公司製造，商品名)

矽烷偶合劑D-6：異氰尿酸三(三甲氧基矽烷基丙基)酯(信越化學公司製造)

自由基聚合性化合物E-1：1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯(新中村化學股份有限公司製造)

自由基聚合性化合物E-2：季戊四醇四丙烯酸酯(新中村化學股份有限公司製造)

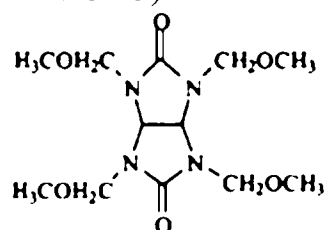
自由基聚合性化合物E-3：(PO(Propylene Oxide，環氧丙烷)改性)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學股份有限公司製造)

自由基聚合性化合物E-4：二季戊四醇六丙烯酸酯(新中村化學股份有限公司製造)

熱交聯劑F-1：雙馬來醯亞胺化合物(大和化成工業股份有限公司製造，BMI-5100)

熱交聯劑F-2：嵌段異氰酸酯(旭化成股份有限公司製造，SBB70P)

熱交聯劑F-3：下述結構之烷氧基甲基化合物(Daito Chemix製造，CROLIN-318)



填料G-1：球狀二氧化矽(Admatechs公司製造，K180SP-CY1)

【0176】

<實施例1>

如表3所示，將作為(A)成分之聚合物A-1 100 g、及作為(B)成分之光

聚合起始劑B-1 7 g溶解於作為(C)溶劑之包含 γ -丁內酯及DMSO之混合溶劑(重量比90：10)中，製成感光性樹脂組合物溶液。藉由上述方法對該組合物進行評價。

【0177】

<實施例2~37、比較例1~9>

除了將成分之種類及量調整為表3~6中所記載之比率以外，藉由與實施例1相同之方法製備感光性樹脂組合物溶液，並進行評價。僅於比較例8中，將製備後之感光性樹脂組合物溶液於40℃下靜置240小時。使用靜置後之感光性樹脂組合物，藉由上述醯亞胺結構導入率之測定方法測定作為感光性樹脂組合物層之醯亞胺化率，結果為0.45。將特徵及評價結果示於表7~10。

【0178】

[表1]

表1.

二胺低聚物	a：酸	b：胺	a/b(莫耳比)	末端單體	Mw
W-1	BPADA	m-TB	1/2	胺	3,000
W-2	BPADA	MBAPP	2/3	胺	5,000
W-3	ODPA	BAPP	1/2	胺	2,700
W-4	ODPA	MBAPP	1/2	胺	3,000
W-5	ODPA	X-1	1/2	胺	3,500
W-6	BPADA	BAFL	1/2	胺	2,900
W-7	BPADA	BAFL	3/4	胺	8,200
W-8	ODPA	TFMB	1/2	胺	2,500
W-9	6FDA	BAPP	1/2	胺	3,200
W-10	BPADA	1,10-二胺基癸烷	2/3	胺	3,700

【0179】

[表2]

表2.

(A) 共聚物	A：酸	B：胺	A/B(莫耳比)	末端單體	Mw	醯亞胺結構導入率	醯亞胺基濃度 U(wt%)	感光性基(第一取代基導入化合物)	末端改性劑(第二取代基導入化合物)	末端感光性基	末端結構
A-1	BPADA	m-TB W-2	5/4	酸	30,000	0.43	16.0	HEMA	-	-	-
A-2	BPADA	W-1	6/7	胺	24,000	0.58	20.1	HEMA	-	-	-
A-3	BPADA	W-1	6/7	胺	18,000	0.58	20.1	HEMA	甲基丙烯酸2-異氰酸基乙酯	甲基丙烯酸基	脲鍵
A-4	BPADA	W-2	5/4	酸	35,000	0.53	15.2	HEMA	-	-	-
A-5	ODPA	W-3	4/5	胺	22,000	0.63	20.5	HEMA	-	-	-
A-6	ODPA	W-4	4/5	胺	23,000	0.63	19.6	HEMA	-	-	-
A-7	ODPA	W-5	7/6	酸	21,000	0.43	16.7	HEMA	-	-	-
A-8	ODPA	W-5	7/6	酸	19,000	0.43	16.7	HEMA	烯丙基胺	烯丙基	醯亞胺鍵
A-9	BPADA	W-6	7/6	酸	29,000	0.43	16.8	HEMA	-	-	-
A-10	BPADA	W-7	6/7	胺	40,000	0.88	16.8	HEMA	-	-	-
A-11	BPADA	W-7	6/7	胺	36,000	0.88	16.8	HEMA	甲基丙烯酸醯氯	甲基丙烯酸基	醯胺鍵
A-12	ODPA	W-8	9/8	酸	26,000	0.58	23.6	HEMA	-	-	-
A-13	6FDA	W-9	9/8	酸	28,000	0.44	17.1	HEMA	-	-	-
A-14	BPDA	W-4	4/5	胺	21,000	0.63	19.8	HEMA	-	-	-
A-15	BPADA	MBAPP W-6	5/4	酸	28,000	0.16	15.8	HEMA	-	-	-
A-16	BPADA	m-TB W-10	6/5	酸	26,000	0.44	21.1	HEMA	-	-	-
A-17	BPADA	W-1	6/7	胺	24,000	0.58	20.1	甘油二甲基丙烯酸酯	-	-	-
A-18	BPADA	W-1	6/7	胺	24,000	0.58	20.1	甲基丙烯酸2-胺基乙酯	-	-	-
A-19	BPADA	W-1	6/7	胺	24,000	0.58	20.1	HBMA 烯丙醇	-	-	-
A-20	ODPA	m-TB	7/6	酸	19,000	0	28.8	HEMA	-	-	-
A-21	ODPA	BAPP	7/6	酸	21,000	0	20.5	HEMA	-	-	-
A-22	BPDA	DADPE	7/6	酸	22,000	0	30.5	HEMA	-	-	-
A-23	ODPA	BAPP	6/7	胺	16,000	0	20.5	HEMA	-	-	-
A-24	6FDA	TFMB	11/10	酸	25,000	1	19.2	-	-	-	-

【0180】

[表3]

表3.

		實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施例 5	實施 例6	實施 例7	實施 例8	實施例 9	實施例 10	實施 例11
(A) 聚醯亞 胺前驅物 (g)	A-1	100				100						
	A-2		100		100		100					
	A-3			100				100				
	A-4								100			
	A-5									100		
	A-6										100	
	A-7											100
(B) 光聚合 起始劑(g)	B-1	7										
	B-2		7									
	B-3			7	7	6	7	7	7	8	8	7
(C) 溶劑(g)	C-1	270	324	324	324	270	324	324	324	324	324	270
	C-2	30	36	36	36	30	36	36	36	36	36	30
(D) 密接助 劑(g)	D-1				2	2	2	2	2	2	2	2
(E) 自由基 聚合性化 合物(g)	E-1					10	10	10	10	10	10	10
解像度		C	B	B	B	A	A	A	C	B	A	B
Dk(10 GHz)		2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.0	2.9	3.1
Df(10 GHz)		0.0047	0.0046	0.0047	0.0045	0.0054	0.0053	0.0055	0.0049	0.0090	0.0054	0.0071
Dk(40 GHz)		2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.0	2.9	3.1
Df(40 GHz)		0.0055	0.0054	0.0056	0.0053	0.0064	0.0062	0.0064	0.0058	0.0098	0.0063	0.0080
硬化後殘膜 率：RFA(%)		84	81	83	81	88	86	87	90	87	88	88
銅密接性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
保存穩定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
RFA/tan δ_{40}		153.0	148.9	149.1	151.6	138.4	139.5	136.7	155.7	89.2	139.9	110.3

【0181】

[表4]

表4.

		實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22
(A) 聚醯亞胺前驅物(g)	A-8	100										
	A-9		100									
	A-10			100								
	A-11				100							
	A-12					100						
	A-13						100					
	A-14							100				
	A-15								100			
	A-16									100		
	A-17										100	
A-18											100	
A-19												
(B) 光聚合起始劑(g)	B-3	7	7	10	10	7	7	8	3	7	6	7
(C) 溶劑(g)	C-1	270	324	360	360	324	324	324	270		324	
	C-2	30	36	40	40	36	36	36	30		36	
	C-3									480		360
(D) 密接助劑(g)	D-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(E) 自由基聚合性化合物(g)	E-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	E-2											
解像度		B	B	C	C	B	B	A	A	A	A	A
Dk(10 GHz)		3.0	2.9	2.9	2.9	2.8	2.7	3.1	2.9	2.8	2.9	2.9
Df(10 GHz)		0.0069	0.0090	0.0080	0.0083	0.0084	0.0087	0.0055	0.0065	0.0052	0.0052	0.0052
Dk(40 GHz)		3.0	2.9	2.9	2.9	2.8	2.7	3.1	2.9	2.8	2.9	2.9
Df(40 GHz)		0.0078	0.0104	0.0092	0.0096	0.0099	0.0102	0.0064	0.0076	0.0052	0.0052	0.0052
硬化後殘膜率：RFA(%)		87	89	92	93	85	87	87	90	87	88	87
銅密接性		A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
保存穩定性		B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A
RFA/tan δ_{40}		112.1	85.9	99.5	97.3	86.3	85.5	136.5	117.8	117.8	117.8	117.8

【0182】

[表5]

表5.

		實施 例23	實施 例24	實施 例25	實施 例26	實施 例27	實施 例28	實施 例29	實施 例30	實施 例31	實施 例32	實施 例33	實施 例34	實施 例35	實施 例36	實施 例37
(A) 聚 醯亞 胺前 驅物 (g)	A-1		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-19	100														
(B) 光 聚 合 起 始 劑(g)	B-1		5													
	B-2			5												
	B-3	8			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(C) 溶 劑(g)	C-1		324	324	324	324	324	324	324	324	324	324	324	324	324	324
	C-2		36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	C-3	360														
(D) 密 接 助 劑(g)	D-1	2	2	2	2	2						2	2	2	2	2
	D-2						2									
	D-3							2								
	D-4								2							
	D-5									2						
	D-6										2					
(E) 自 基 合 性 化 物 (g)	E-1		10	10												
	E-2	10			10		10	10	10	10	10	10	10		10	10
	E-3					10										
(F) 熱 交 聯 劑(g)	F-1											10				
	F-2												10	10		10
	F-3														5	
(G) 填 料(g)	G-1															5
解像度		B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
Dk(10 GHz)		2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
Df(10 GHz)		0.0059	0.0053	0.0053	0.0064	0.0072	0.0064	0.0064	0.0064	0.0064	0.0069	0.0075	0.0048	0.0051	0.0072	0.0045
Dk(40 GHz)		2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
Df(40 GHz)		0.0059	0.0062	0.0062	0.0074	0.0083	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0080	0.0086	0.0055	0.0059	0.0081	0.0052
硬化後殘 膜率： RFA(%)		85	85	86	88	88	88	87	87	87	88	91	89	84	89	91
銅密接性		A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	B	B	A	B	B
保存穩定 性		A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	C
RFA/tanδ ₄₀		117.8	137.9	139.5	119.0	105.8	119.0	117.6	117.6	117.6	109.8	105.5	160.4	143.4	117.8	173.7

【0183】

[表6]

表6.

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例7	比較 例8	比較例 9
(A)聚醯亞胺前驅物(g)	A-20	100								
	A-21		100			100	100	50	100	
	A-22			100						
	A-23				100					
	A-24							50		100
(B)光聚合起始劑(g)	B-1	5	5	5	5	5	5	5	5	
(C)溶劑(g)	C-1	180	180	180	180	180	180	324	324	324
	C-2	20	20	20	20	20	20	36	36	36
(D)密接助劑(g)	D-1	2	2	2	2	2	2	2		2
(E)自由基聚合性化合物(g)	E-1	10	10	10	10			10		
	E-2					10	10			
	E-4									80
(F)熱交聯劑(g)	F-2					10				
解像度		A	A	D	C	A	A	-	D	C
Dk(10 GHz)		3.1	3.0	3.2	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0	2.6
Df(10 GHz)		0.0140	0.012	0.018	0.011	0.0144	0.0138	0.011	0.0086	0.0134
Dk(40 GHz)		3.0	3.0	3.1	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0	2.6
Df(40 GHz)		0.0160	0.013	0.022	0.012	0.0156	0.0150	0.012	0.0093	0.0220
硬化後殘膜率： RFA(%)		72	81	69	81	83	84	85	77	97
銅密接性		B	B	C	B	C	D	C	B	D
保存穩定性		B	A	C	B	A	A	C	B	C
RFA/tan δ_{40}		45.0	62.3	31.4	67.5	53.2	56.2	70.8	83.1	44.1

【0184】

由表1~10可知，於實施例中，藉由以特定之比率導入聚醯亞胺嵌段結構，可提供一種具有低介電特性、低硬化收縮、及良好之保存穩定性，塗佈時之相分離得到減少，能夠形成高解像度且具有較高之銅密接性之硬化凸紋圖案的感光性樹脂組合物。另一方面，於不具有聚醯亞胺結構之比較例1~6中，結果為介電損耗因數較高，硬化後殘膜率較低。於向醯亞胺基導入率為0之聚醯亞胺前驅物中摻合聚醯亞胺之比較例7中，相容性較差而無法均勻地塗佈，因此難以進行解像性評價。又，認為相分離導致了介

電損耗因數較高、銅密接性較低之結果。認為於使用經部分醯亞胺化之聚醯亞胺前驅物之比較例8中，雖然介電損耗因數顯示出較低之結果，但難以控制醯亞胺化，因此結果為塗佈後之膜白濁，解像性較差。於使用100%之醯亞胺聚合物之比較例9中，為了進行圖案化，需要自由基聚合性單體，雖然硬化後殘膜率顯示出較高之值，但結果為介電損耗因數較高，解像性較低。由以上結果可知，於比較例中均未獲得充分之結果。

[產業上之可利用性]

【0185】

本發明之感光性樹脂組合物例如可較佳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】

一種感光性樹脂組合物，其包含：

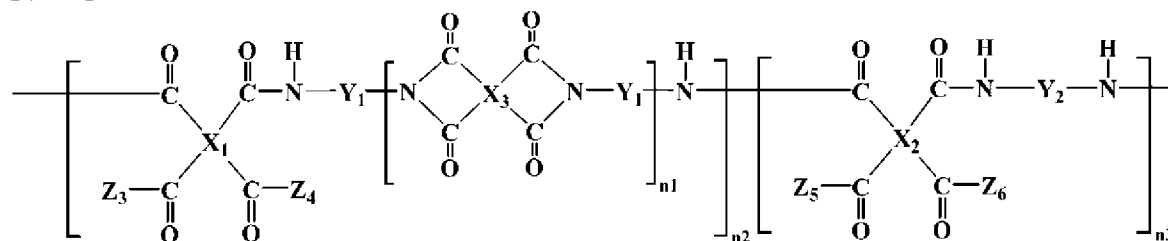
(A)100質量份之包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂；

(B)0.5～30質量份之光聚合起始劑；及

(C)100～1000質量份之溶劑；且

上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂具有下述通式(1)所表示之結構，

[化1]



上述式(1)中， X_1 、 X_2 及 X_3 分別獨立地為碳數6～40之4價有機基， Y_1 及 Y_2 分別獨立地為碳數6～40之2價有機基， n_1 為2～30之整數， n_2 及 n_3 分別獨立地為2～150之整數， Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 分別獨立地為1價有機基， Z_3 、 Z_4 、 Z_5 、及 Z_6 中之至少一者為光聚合性官能基，

上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂滿足 $0.10 < n_2 / (n_2 + n_3) < 0.90$ 。

【請求項2】

如請求項1之感光性樹脂組合物，其中上述光聚合性官能基包含以下通式(2)所表示之結構，

[化2]



(式(2)中， R_5 、 R_6 及 R_7 分別獨立地為氟原子或碳數1~3之1價有機基，並且， m_1 為2~10之整數)。

〔請求項3〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述 $m_2/(m_2+m_3)$ 滿足 $0.40 < m_2/(m_2+m_3) < 0.90$ 。

〔請求項4〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂不含鹵素原子。

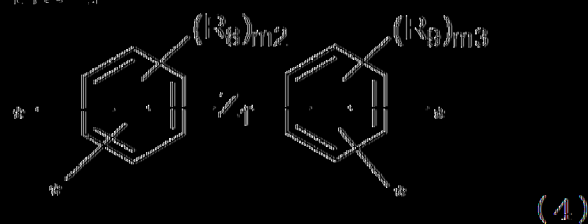
〔請求項5〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中於350℃下對上述感光性樹脂組合物進行加熱及硬化而獲得之聚醯亞胺硬化膜之聚醯亞胺中，醯亞胺基之分子量相對於包含源自四羧酸二酐及二胺之結構之重複單元之分子量所占的比率即醯亞胺基濃度U為1.2 w1%~2.6 w1%。

〔請求項6〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂之 X_1 、 X_2 及 X_3 包含下述通式(4)所表示之結構，

〔化3〕



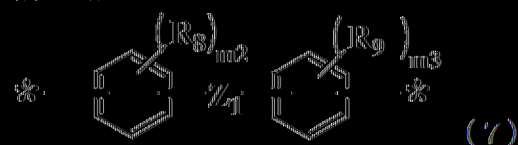
式(4)中， R_8 、 R_9 分別獨立地為碳數1~10之有機基， m_2 、 m_3 為選自0~4之整數，滿足 $m_2+m_3 \geq 1$ ， m_1 選自由單鍵、碳數1~30之有機基、及包

第2頁(發明申請專利範圍)

含雜原子之有機基所組成之群中之任一者，*中之兩者意指鍵結於樹脂之主鏈，另外兩者意指鍵結於上述通式(1)中之側鏈；且/或，

Y_1 及/或 Y_2 包含下述通式(7)所表示之結構，

[化4]



式(7)中， R_8 、 R_9 分別獨立地為碳數1~10之有機基， m_2 、 m_3 為選自0~4之整數，滿足 $m_2 + m_3 \geq 1$ ， Y_1 選自由單鍵、碳數1~30之有機基、及包含雜原子之有機基所組成之群，*意指鍵結於樹脂之主鏈。

〔請求項7〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述(A)包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂於樹脂末端具有與其重複單元中所包含之上述光聚合性官能基不同之藉由熱或光而聚合之反應性取代基。

〔請求項8〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其進而包含(D)矽烷偶合劑。

〔請求項9〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其進而包含(E)自由基聚合性化合物。

〔請求項10〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其進而包含(F)熱交聯劑。

〔請求項11〕

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其進而包含(G)填料。

〔請求項12〕

一種聚醯亞胺硬化膜之製造方法，其包括以下之步驟(1)~(5)：

第3頁(發明申請專利範圍)

- (1)將如請求項1或2之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於上述基板上形成感光性樹脂層之步驟；
- (2)對所獲得之感光性樹脂層進行加熱、乾燥之步驟；
- (3)對加熱、乾燥後之感光性樹脂層進行曝光之步驟；
- (4)對曝光後之感光性樹脂層進行顯影之步驟；及
- (5)對顯影後之感光性樹脂層進行加熱處理而形成聚醯亞胺硬化膜之步驟。

【請求項13】

一種硬化膜之製造方法，其係將如請求項1或2之樹脂組合物塗佈於基板上，進行曝光處理、顯影處理，繼而進行加熱處理而獲得之硬化膜之製造方法，上述硬化膜藉由擾動式分裂圓筒共振器法於40 GHz下測得之介電損耗因數為0.003~0.011。

【請求項14】

一種聚醯亞胺硬化膜，其藉由擾動式分裂圓筒共振器法所測得之頻率40 GHz下之介電損耗因數為0.003~0.011，RFA為0.81~0.93，且滿足下述式：

$$85 < \text{RFA} / \tan \delta_{40} < 175$$

{式中，RFA表示熱硬化後殘膜率(比率)， $\tan \delta_{40}$ 表示藉由擾動式分裂圓筒共振器法所測得之頻率40 GHz下之介電損耗因數}。

【請求項15】

一種共聚物之製造方法，其係包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚物之製造方法，上述方法包括以下步驟：

- (i)使第1四羧酸二酐或其酸/取代基加成物與第1二胺化合物發生縮合

反應而進行醯亞胺化，藉此獲得具有聚醯亞胺結構之重複單元之二胺低聚物；

(ii)使上述二胺低聚物與第2四羧酸二酐或其酸/取代基加成物發生縮合反應而合成具有聚醯亞胺嵌段部分之聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分；及

(iii)使上述聚醯亞胺-醯亞胺前驅物部分與第3四羧酸二酐或其酸/取代基加成物、及第2二胺化合物發生縮合反應而合成聚醯亞胺前驅物部分；

上述第1四羧酸二酐、上述第2四羧酸二酐及上述第3四羧酸二酐彼此可相同亦可不同，上述第2四羧酸二酐及上述第3四羧酸二酐之至少一者為具有光聚合性官能基之酸/取代基加成物之形態，上述第1二胺化合物及上述第2二胺化合物彼此可相同亦可不同。

【請求項16】

一種感光性樹脂組合物之製造方法，其包括：

藉由如請求項15之方法製造包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂之步驟；

將(A)100質量份之上述包含聚醯亞胺及聚醯亞胺前驅物之共聚樹脂、(B)0.5~30質量份之光聚合起始劑、及(C)100~1000質量份之溶劑混合而獲得感光性樹脂組合物之步驟。