



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I852212 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：111147376

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl. : **C08G73/10 (2006.01)** **C08G73/12 (2006.01)**
C08L79/08 (2006.01) **C08K5/3472 (2006.01)**
G03F7/004 (2006.01) **G03F7/038 (2006.01)**
G03F7/20 (2006.01) **G03F7/40 (2006.01)**
H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/10 日本 2021-200810

(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：岩間翔太 IWAMA, SHOTA (JP)；小倉知士 OGURA, TOMOHITO (JP)；清水建樹 SHIMIZU, TAKEKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 110692018A

WO 2021/215374A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 73 頁

(54)名稱

負型感光性樹脂組合物、硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物形成圖案之硬化浮凸圖案之製造方法以及半導體裝置，上述感光性樹脂組合物不會因低溫保管而產生析出，可形成即便於銅或銅合金上亦具有較高之密接性且遷移受到抑制之硬化膜。

本發明提供一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於包含：(A)選自(A1)聚醯亞胺前驅物及(A2)聚醯亞胺中之至少 1 種樹脂；(B)光聚合起始劑；(C)作為含氮雜環式化合物之四唑化合物；以及(D)溶劑，上述感光性樹脂組合物進而含有防止上述(C)含氮雜環式化合物之析出之(E)防析出劑，且上述(E)防析出劑之漢森溶解度參數(HSP)處於以下範圍：

 ΔD ：15.2 ~ 21.2 ΔP ：8.9 ~ 14.9 ΔH ：9.0 ~ 14.3。



I852212

【發明摘要】

【中文發明名稱】

負型感光性樹脂組合物、硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置

【中文】

本發明之目的在於提供一種感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物形成圖案之硬化浮凸圖案之製造方法以及半導體裝置，上述感光性樹脂組合物不會因低溫保管而產生析出，可形成即便於銅或銅合金上亦具有較高之密接性且遷移受到抑制之硬化膜。

本發明提供一種負型感光性樹脂組合物，其特徵在於包含：(A)選自(A1)聚醯亞胺前驅物及(A2)聚醯亞胺中之至少1種樹脂；(B)光聚合起始劑；(C)作為含氮雜環式化合物之四唑化合物；以及(D)溶劑，上述感光性樹脂組合物進而含有防止上述(C)含氮雜環式化合物之析出之(E)防析出劑，且上述(E)防析出劑之漢森溶解度參數(HSP)處於以下範圍：

$$\Delta D : 15.2 \sim 21.2$$

$$\Delta P : 8.9 \sim 14.9$$

$$\Delta H : 9.0 \sim 14.3。$$

【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】

負型感光性樹脂組合物、硬化浮凸圖案之製造方法及半導體裝置

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種感光性樹脂組合物、藉由使該感光性樹脂組合物硬化而獲得之硬化浮凸圖案及半導體裝置等。

【先前技術】

【0002】

先前，電子零件之絕緣材料、半導體裝置之鈍化膜、表面保護膜、層間絕緣膜等中使用了兼具優異之耐熱性、電特性及機械特性之聚醯亞胺樹脂。於該聚醯亞胺樹脂中，以感光性聚醯亞胺前驅物之形態提供者可藉由該前驅物之塗佈、曝光、顯影、及利用固化進行之熱醯亞胺化處理而容易地形成耐熱性之浮凸圖案覆膜。此種感光性聚醯亞胺前驅物具有與先前之非感光型聚醯亞胺相比，能夠大幅縮短步驟之特徵。

【0003】

另一方面，近年來，出於提昇積體度及功能以及縮小晶片尺寸之觀點，將半導體裝置封裝於印刷配線基板之方法亦發生變化。已從先前之利用金屬接腳及鉛-錫共晶焊之封裝方法，變成使用如能夠實現更高密度封裝之BGA(球柵陣列)、CSP(晶片尺寸封裝)等所示，聚醯亞胺覆膜直接與焊點凸塊接觸之構造。於形成此種凸塊構造時，該覆膜需要較高之耐熱性及耐化學品性。揭示有一種藉由向包含聚醯亞胺前驅物或聚苯并呋啶前驅物之組合物中添加熱交聯劑而提高聚醯亞胺覆膜或聚苯并呋啶覆膜之耐熱

性的方法(參照專利文獻1)。

【0004】

進而，因半導體裝置日益微細化，半導體裝置之配線電阻變得不容忽視。因此，業界正將此前所使用之金或鋁配線變更為電阻更低之銅或銅合金之配線。然而，先前之感光性樹脂組合物存在與銅之密接性較差，導致樹脂與銅配線剝離之問題。

【0005】

進而，此種金屬再配線層需要於可靠性試驗後亦表現出絕緣特性。作為於此處進行之可靠性試驗，例如可例舉於濕度5%之空氣中於150℃之條件下保存168小時之高溫保存試驗等。然而，先前之感光性樹脂組合物很可能於該可靠性試驗中產生銅遷移，而於再配線層中引起短路或斷線。

【0006】

作為解決上述問題之方法，揭示有一種藉由向含有聚醯亞胺前驅物之組合物中添加四唑或其衍生物而提高與銅或銅合金之密接性並防止腐蝕的方法(參照專利文獻2、3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本專利特開2003-287889號公報

[專利文獻2]日本專利特開2020-2281號公報

[專利文獻3]日本專利第3170174號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0008】

然而，專利文獻2、3中所記載之組合物存在如下等問題，即，若於-20℃等低溫下長期保管清漆，則會產生析出物。於產生析出之情形時，與銅之密接性降低，且觀察到遷移惡化。進而，隨著四唑或與其衍生物類似之化合物之量增加，該析出物之產生越發顯著。

【0009】

因此，本發明之目的在於提供一種感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物之硬化浮凸圖案之製造方法以及半導體裝置，上述感光性樹脂組合物不會因低溫保管或冷凍保管而產生析出，可形成即便於銅或銅合金上亦具有較高之密接性且遷移受到抑制之硬化膜。

[解決問題之技術手段]

【0010】

上述問題可藉由以下技術手段予以解決。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)選自(A1)聚醯亞胺前驅物及(A2)聚醯亞胺中之至少1種樹脂；

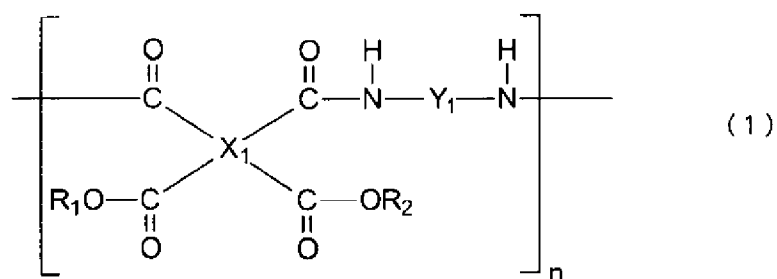
(B)光聚合起始劑；

(C)含氮雜環式化合物；以及

(D)溶劑，

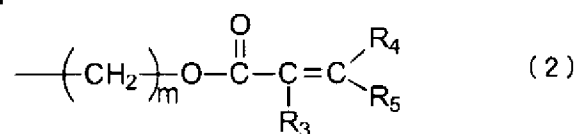
上述(A1)聚醯亞胺前驅物為下述通式(1)：

[化1]



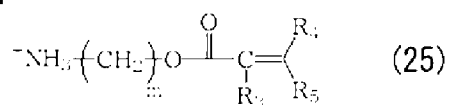
{式中，X₁為碳數6~40之4價有機基，Y₁為碳數6~40之2價有機基，n為2~50之整數，而且R₁及R₂分別獨立地為氫原子、下述通式(2)：

[化2]



(式中，R₃為氫原子或碳數1~3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原子或碳數1~3之有機基，而且m為2~10之整數)所表示之一價有機基、下述通式(25)：

[化3]

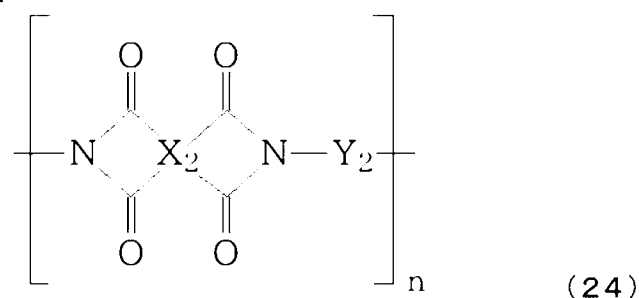


(式中，R₃為氫原子或碳數1~3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原子或碳數1~3之有機基，而且m為2~10之整數)所表示之一價有機銨離子、或碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R₁及R₂兩者不會同時為氫原子}

所表示之聚醯胺酸酯或聚醯胺酸鹽，

上述(A2)聚醯亞胺為下述通式(24)：

[化4]



(式中， X_2 為碳數6~40之4價有機基， Y_2 為碳數6~40之2價有機基，
且 n 為2~50之整數)

所表示之聚醯亞胺樹脂，

上述感光性樹脂組合物進而含有上述(C)含氮雜環式化合物之(E)防析
出劑，

上述(C)含氮雜環式化合物為四唑化合物，且

上述(E)防析出劑之漢森溶解度參數(Hansen Solbility parameter ;
HSP)處於以下範圍：

$$\Delta D : 15.2 \sim 21.2$$

$$\Delta P : 8.9 \sim 14.9$$

$$\Delta H : 9.0 \sim 14.3。$$

<2>

如項目1所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑之
漢森溶解度參數處於以下範圍：

$$\Delta D : 16.2 \sim 20.2$$

$$\Delta P : 9.9 \sim 13.9$$

$$\Delta H : 9.3 \sim 13.3。$$

<3>

如項目1或2所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑
之漢森溶解度參數處於以下範圍：

$$\Delta D : 16.7 \sim 19.7$$

$$\Delta P : 10.4 \sim 13.4$$

$$\Delta H : 9.8 \sim 12.8。$$

< 4 >

如項目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(E)防析出劑之漢森溶解度參數處於以下範圍：

$$\Delta D : 17.2 \sim 19.2$$

$$\Delta P : 10.9 \sim 12.9$$

$$\Delta H : 10.3 \sim 12.3。$$

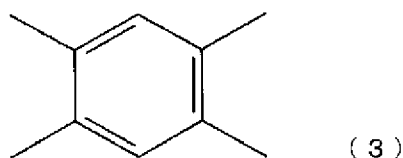
< 5 >

如項目1至4中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述四唑化合物為5-胺基-1H-四唑。

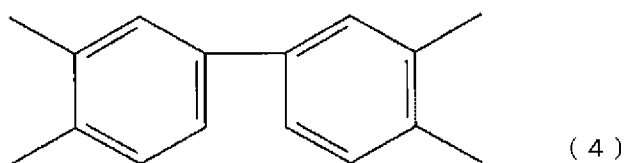
< 6 >

如項目1至5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(1)中， X_1 為選自下述通式(3)~(6)：

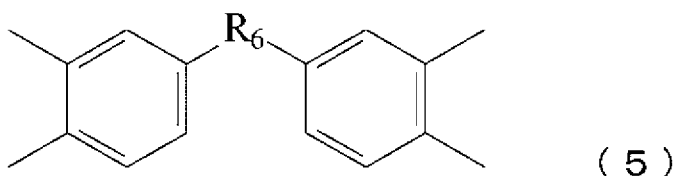
[化5]



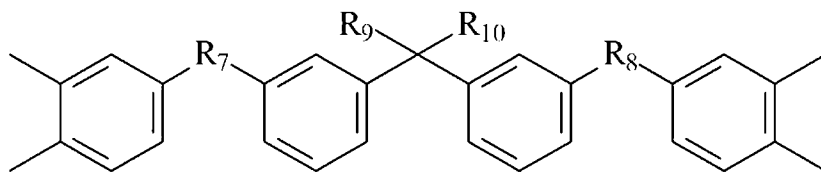
[化6]



[化7]



[化8]



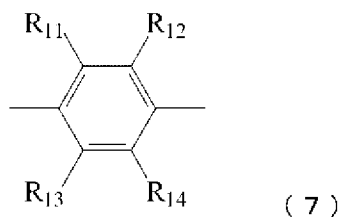
(式中， R_6 、 R_7 及 R_8 分別獨立地為氧原子、硫原子、或2價有機基； R_9 及 R_{10} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或羥基，且可相同亦可不同)

中之1種以上之有機基。

< 7 >

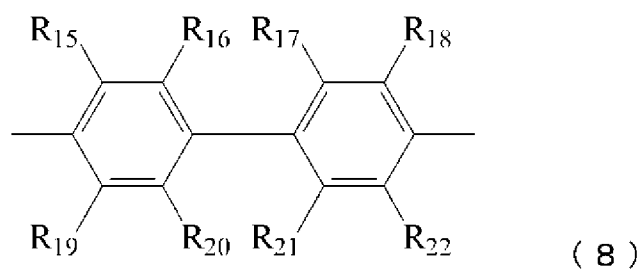
如項目1至6中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(1)中， Y_1 為選自下述通式(7)~(10)：

[化9]



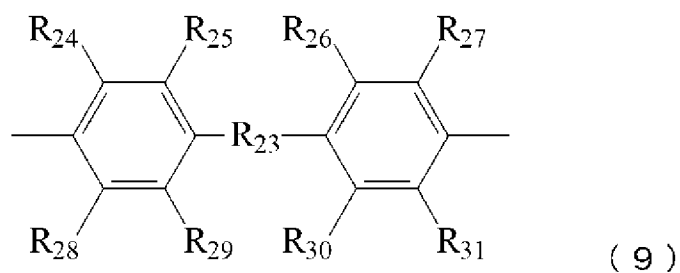
(式中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 為氫原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或羥基，且可相同亦可不同)

[化10]



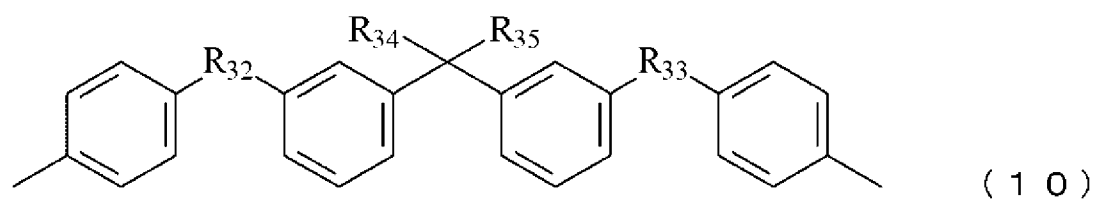
(式中， R_{15} ~ R_{22} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價有機基或羥基，且彼此可不同亦可相同)

[化11]



(式中， R_{23} 為2價基， $R_{24} \sim R_{31}$ 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

[化12]



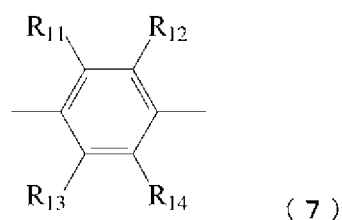
(式中， R_{32} 及 R_{33} 為2價基， R_{34} 及 R_{35} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

中之1種以上之有機基。

< 8 >

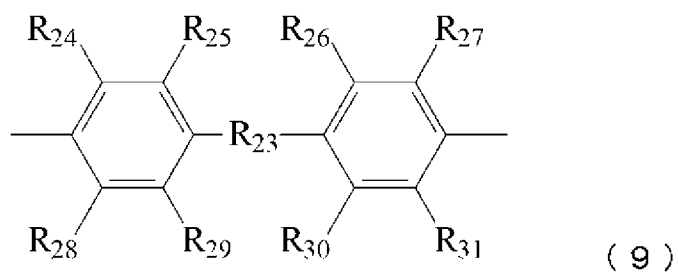
如項目1至7中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(1)中， Y_1 為選自下述通式(7)、(9)及(10)：

[化13]



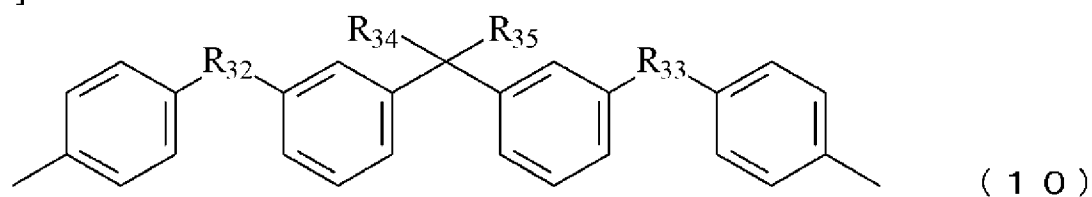
(式中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 為氫原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

[化14]



(式中， R_{23} 為2價基， $R_{24}\sim R_{31}$ 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或羥基，且可相同亦可不同)

[化15]

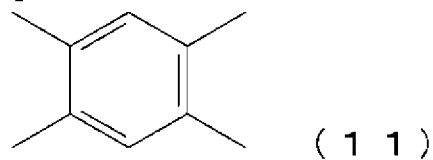


中之1種以上之有機基。

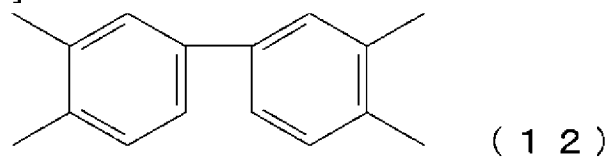
< 9 >

如項目1至8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(1)中， X_1 為選自下述通式(11)~(14)：

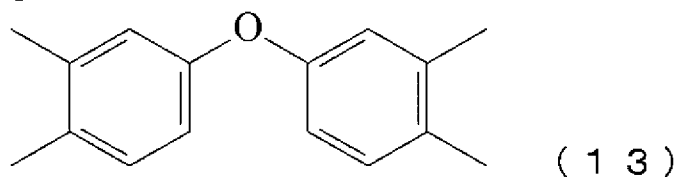
[化16]



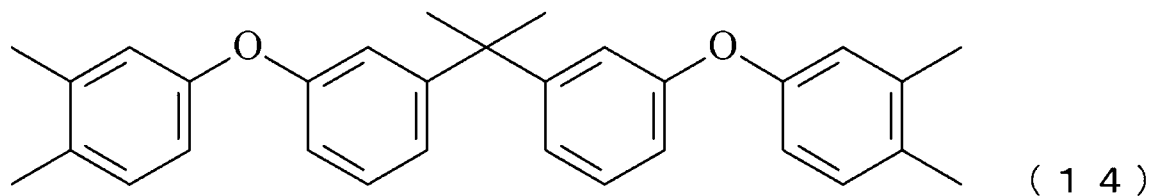
[化17]



[化18]



[化19]

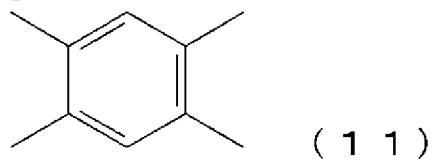


中之1種以上之有機基。

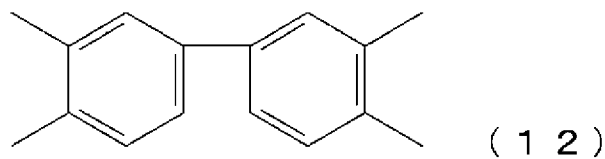
< 10 >

如項目1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(1)中， X_1 為選自下述通式(11)~(14)：

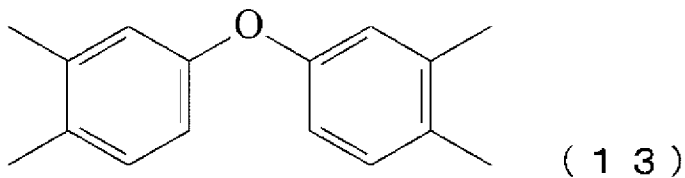
[化20]



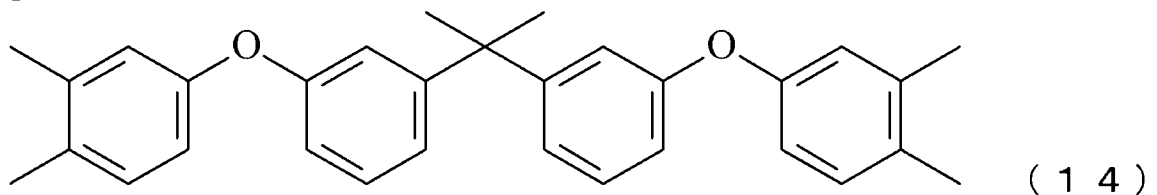
[化21]



[化22]



[化23]

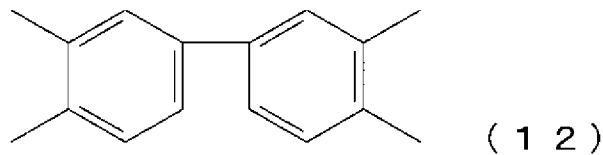


中之2種以上之有機基。

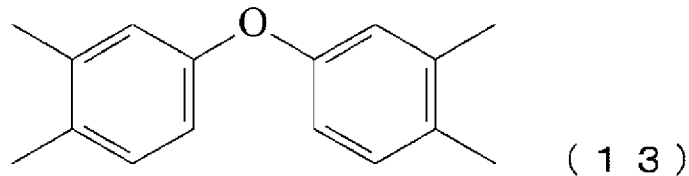
< 11 >

如項目1至10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(1)中， X_1 為包含下述通式(12)及(13)：

[化24]



[化25]

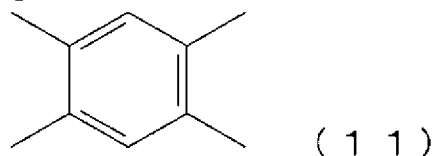


之有機基。

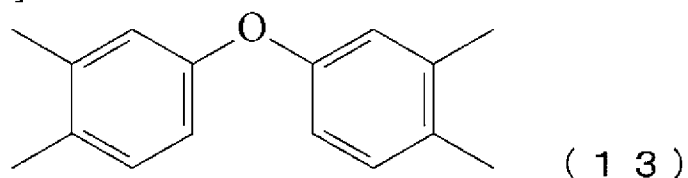
< 12 >

如項目1至11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(1)中， X_1 為包含下述通式(11)及(13)：

[化26]



[化27]

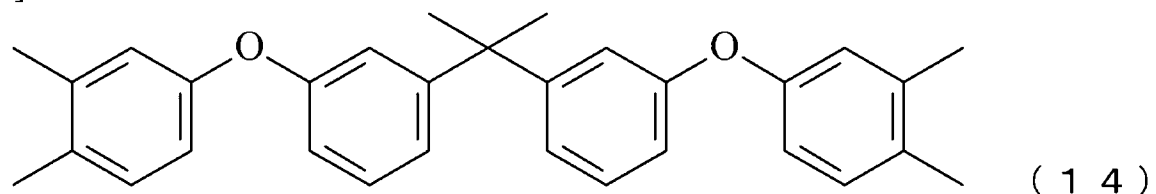


之有機基。

< 13 >

如項目1至11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(1)中， X_1 為包含下述通式(14)：

[化28]



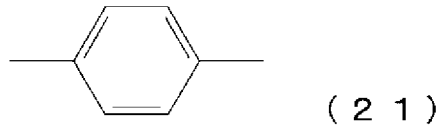
第 11 頁(發明說明書)

之有機基。

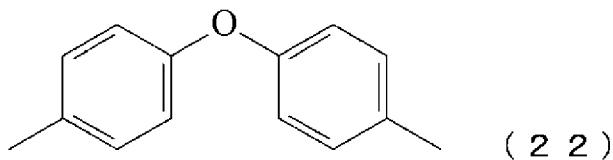
<14>

如項目1至13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(1)中，Y₁為選自下述通式(21)~(23)：

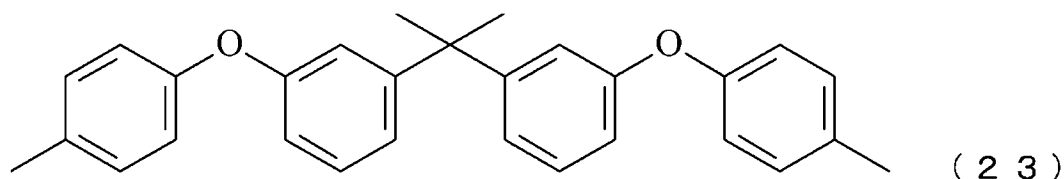
[化29]



[化30]



[化31]



中之1種以上之有機基。

<15>

如項目1至14中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其特徵在於：上述(E)防析出劑為選自由乙醯苯胺、乙酸酐、丙烯醯胺、疊氮乙烷、N,N-二乙基甲醯胺、二乙二醇單乙醚、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基乙醇胺、胺基甲酸乙酯、氰基丙烯酸乙酯、異硫氰酸乙酯、甲磺酸乙酯、伸乙亞胺、丙烯酸-2-羥基乙酯、異氰酸、異噁唑、甲基丙烯醯胺、3-甲基異噁唑、丙醯胺、2-吡咯啉酮、吡咯、琥珀醛、四亞甲基亞砷、硫氰酸、磷酸三乙酯、三氟乙酸、磷酸三甲酯、柳醛、1,3-雙甲氧基甲脲、2-乙醯噁吩、安息香、2-甲基吡啶、4-硝基苯酚、3,4-二硝基苯酚、N-乙基

甲醯胺、馬來酸酐、吡啶、氰基乙酸乙酯、苯甲醯胺、正丁醯胺、香草醛、糖精、環己醯亞胺、咖啡因、水楊酸、亞精胺、乙醯胺酚、甘油二乙酸酯及嘓啉所組成之群中之至少1種。

< 16 >

如項目1至15中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑包含脲骨架或醯胺骨架。

< 17 >

如項目1至16中任一項所記載之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑包含硫原子。

< 18 >

一種硬化浮凸圖案之製造方法，其包含以下步驟：

- (1)將如項目1至17中任一項所記載之負型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)將該感光性樹脂層進行曝光之步驟；
- (3)將該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟；
- (4)對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟。

< 19 >

如項目18所記載之方法，其中上述基板由銅或銅合金形成。

< 20 >

一種半導體裝置，其包含藉由如項目18或19所記載之製造方法所獲得之硬化浮凸圖案。

[發明之效果]

【0011】

根據本發明，藉由向感光性樹脂組合物中調配具有防析出功能之特定之化合物，可抑制於低溫保管或冷凍保管中產生析出，可提供即便於銅或銅合金上密接性亦優異且可抑制遷移之感光性樹脂組合物、使用該感光性組合物之硬化浮凸圖案之形成方法、及具有該聚醯亞胺圖案之半導體裝置。

【實施方式】

【0012】

以下，對用以實施本發明之方式(以下，簡稱為「實施方式」)進行詳細說明。再者，本發明並不限定於以下實施方式，可於其主旨之範圍內進行各種變化而實施。

【0013】

於本實施方式中，感光性樹脂組合物為包含(A)選自聚醯亞胺前驅物(A1)及聚醯亞胺(A2)中之至少1種樹脂、(B)光聚合起始劑、(C)含氮雜環式化合物、(D)溶劑、以及(E)防析出劑之負型感光性樹脂組合物。根據需要，負型感光性樹脂組合物包含其他成分。以下依序對各成分進行說明。

【0014】

再者，本說明書中，當通式中相同符號所表示之結構於分子中存在複數個時，該等結構彼此可相同，亦可互不相同。

【0015】

(A)樹脂

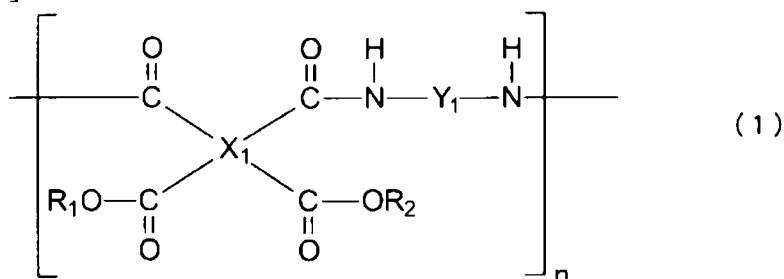
(A1)聚醯亞胺前驅物

對本實施方式中使用之(A1)聚醯亞胺前驅物進行說明。感光性樹脂組合物中之樹脂成分為具有下述通式(1)所表示之結構單元之聚醯胺酸酯

或聚醯胺酸鹽。(A1)聚醯亞胺前驅物係藉由實施加熱(例如200°C以上)環化處理而轉化為聚醯亞胺。

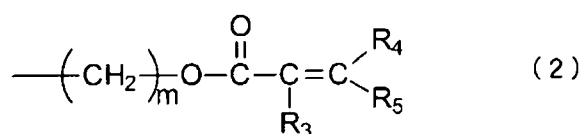
下述通式(1)：

[化32]



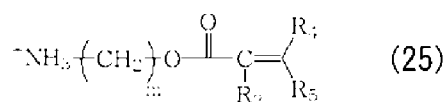
{式中，X₁為碳數6~40之4價有機基，Y₁為碳數6~40之2價有機基，n為2~50之整數，R₁及R₂分別獨立地為氫原子、下述通式(2)：

[化33]



(式中，R₃為氫原子或碳數1~3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原子或碳數1~3之有機基，而且m為2~10之整數)所表示之一價有機基、下述通式(25)：

[化34]



(式中，R₃為氫原子或碳數1~3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原子或碳數1~3之有機基，而且m為2~10之整數)所表示之一價有機銨離子、或碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R₁及R₂兩者不會同時為氫原子}。

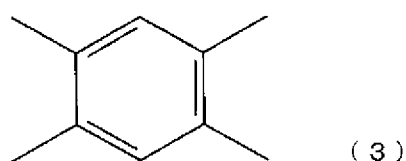
【0016】

上述通式(1)中， X_1 所表示之4價有機基為碳數6~40之4價有機基，更佳為 $-\text{COOR}_1$ 基及 $-\text{COOR}_2$ 基與 $-\text{CONH}-$ 基相互位於鄰位之芳香族基、或脂環式脂肪族基。

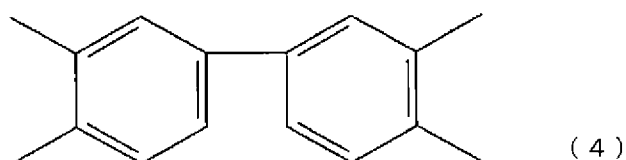
【0017】

於通式(1)中， X_1 可為選自下述通式(3)~(6)：

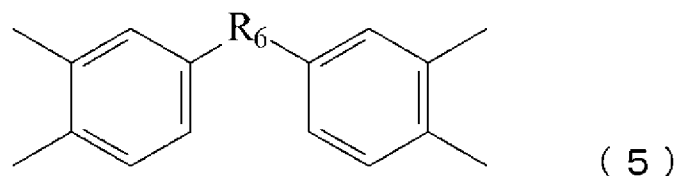
[化35]



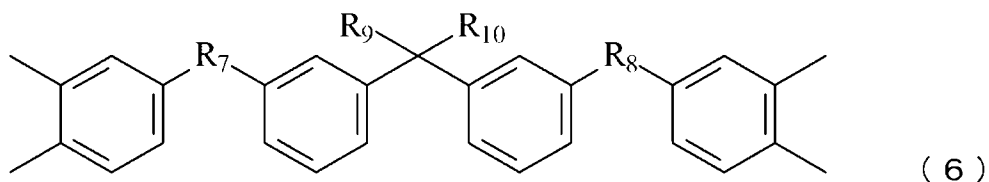
[化36]



[化37]



[化38]



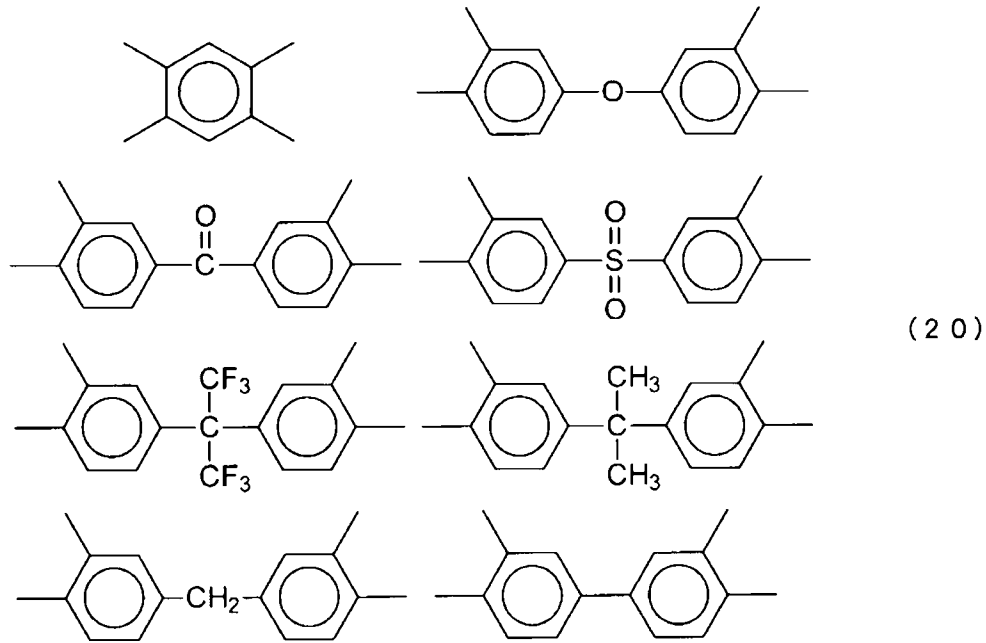
(式中， R_6 、 R_7 及 R_8 分別獨立地為氧原子、硫原子、或2價有機基； R_9 及 R_{10} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或羥基，且可相同亦可不同)

中之1種以上之有機基。

【0018】

於一態樣中，通式(1)中之 X_1 較佳為選自下述式(20)：

[化39]

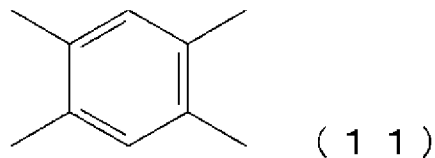


所表示之群中之1種以上。

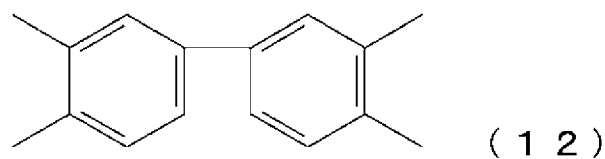
【0019】

於另一態樣中，通式(1)中之 X_1 較佳為選自下述通式(11)~(14)：

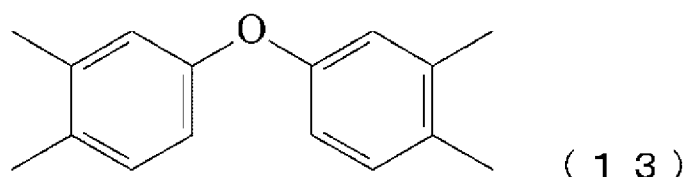
[化40]



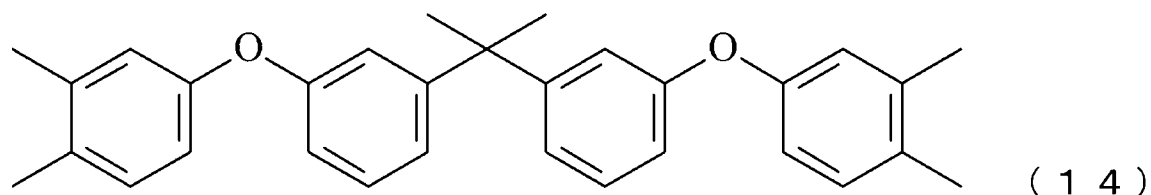
[化41]



[化42]



[化43]



中之1種以上或2種以上之有機基。

【0020】

於又一態樣中，通式(1)中之 X_1 較佳為包含上述通式(12)及(3)之有機基、包含上述通式(11)及(13)之有機基、或包含通式(14)之有機基。

【0021】

上述通式(1)中，作為 X_1 所表示之4價有機基，進而較佳為自4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐(ODPA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、聯苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐(BPADA)中之至少1種中選擇。

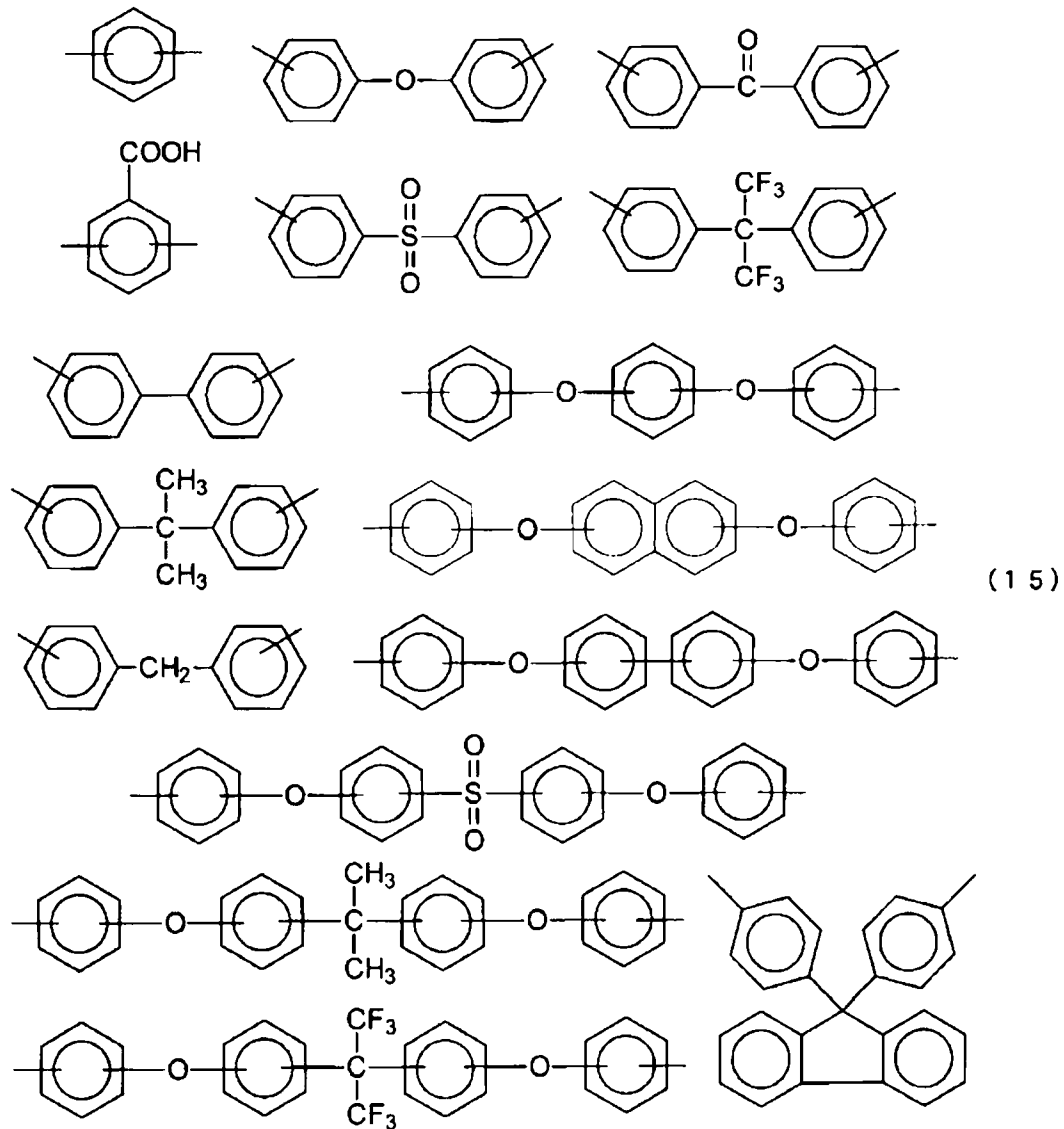
【0022】

又， X_1 之結構可為1種亦可為2種以上之組合，就提高解像性之觀點而言，更佳為2種以上之組合。

【0023】

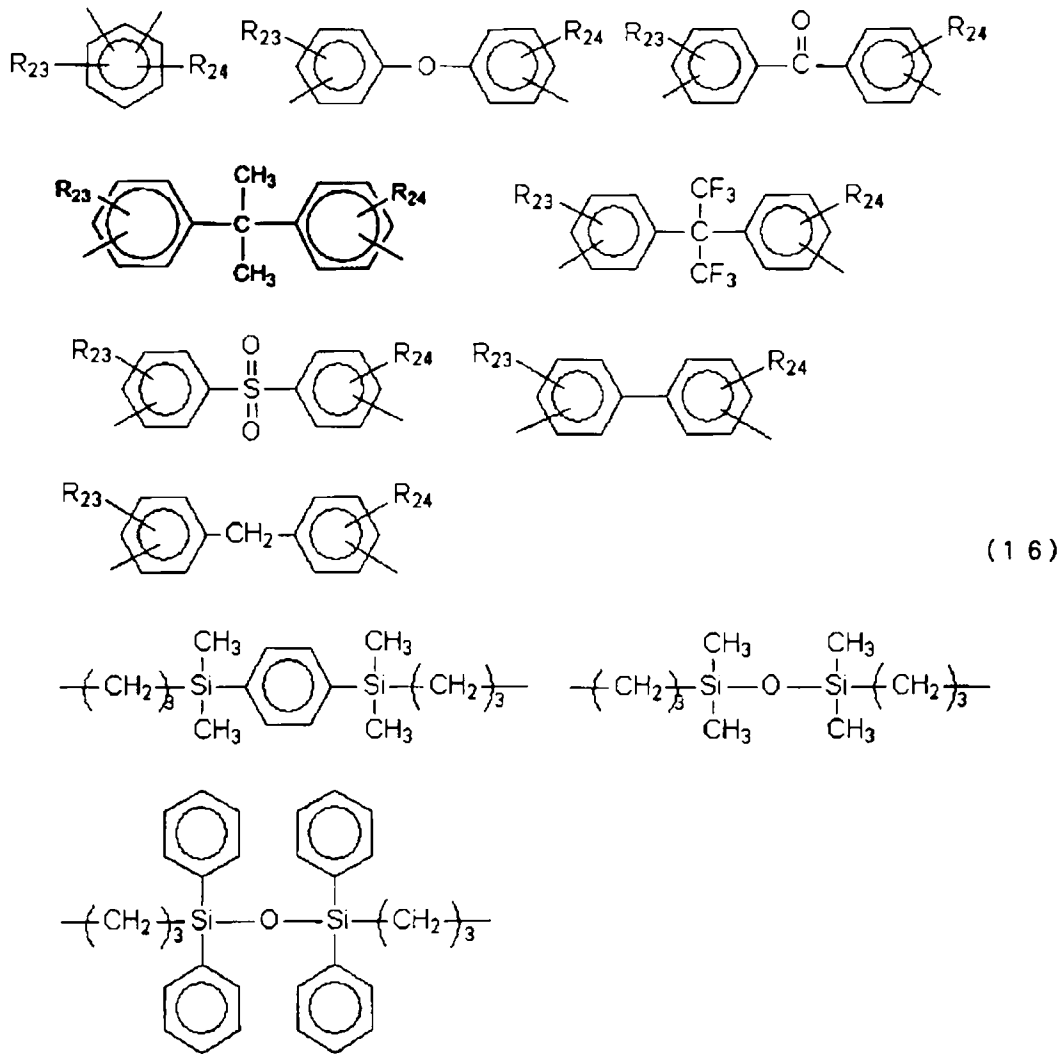
上述通式(1)中，就同時實現耐熱性及感光特性之方面而言， Y_1 所表示之2價有機基較佳為碳數6~40之芳香族基，例如可例舉下述式(15)：

[化44]



所表示之結構、及下述式(16)：

[化45]



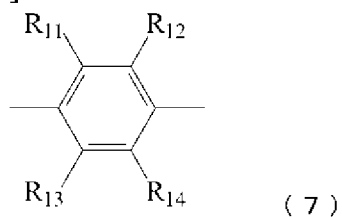
{式中， R_{23} 及 R_{24} 分別獨立地表示甲基(-CH₃)、乙基(-C₂H₅)、丙基(-C₃H₇)或丁基(-C₄H₉)}

所表示之結構，但並不限定於其等。

【0024】

於一態樣中，通式(1)中之 Y_1 較佳為選自下述通式(7)~(10)：

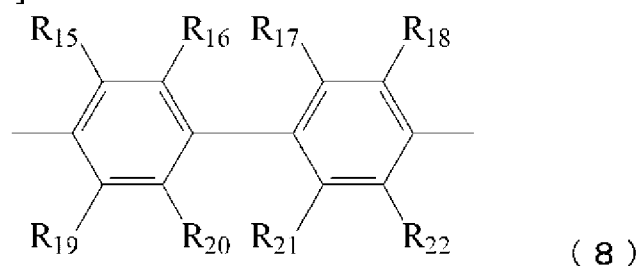
[化46]



(式中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 為氫原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或

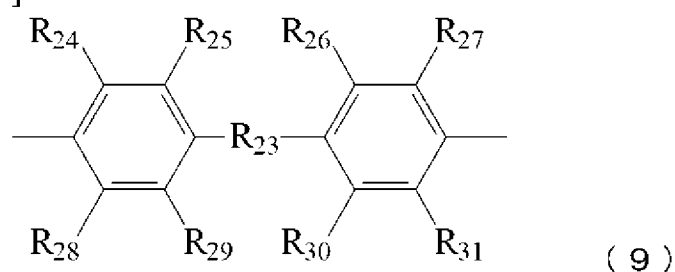
經基，且可相同亦可不同)

[化47]



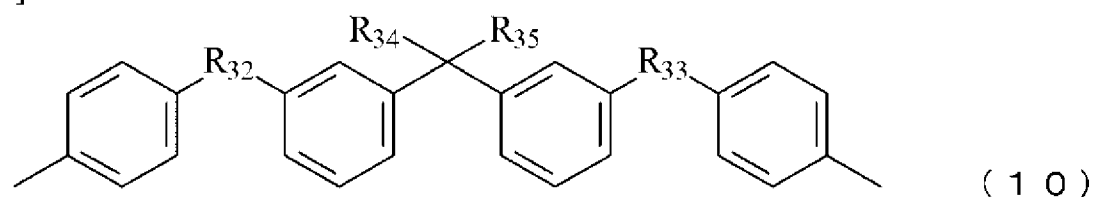
(式中， $R_{15} \sim R_{22}$ 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價有機基或經基，且彼此可不同亦可相同)

[化48]



(式中， R_{23} 為2價基， $R_{24} \sim R_{31}$ 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

[化49]



(式中， R_{32} 及 R_{33} 為2價基， R_{34} 及 R_{35} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

中之1種以上之有機基。

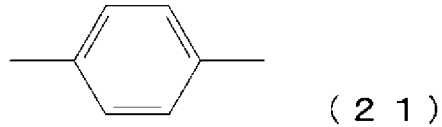
【0025】

於另一態樣中，通式(1)中之 Y_1 較佳為選自上述通式(7)、(9)及(10)中之1種以上之有機基。

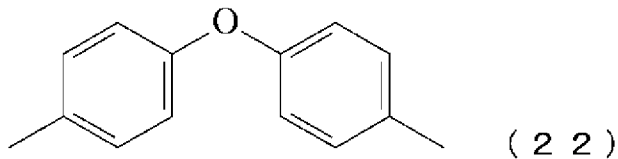
【0026】

於又一態樣中，通式(1)中之 Y_1 較佳為選自下述通式(21)~(23)：

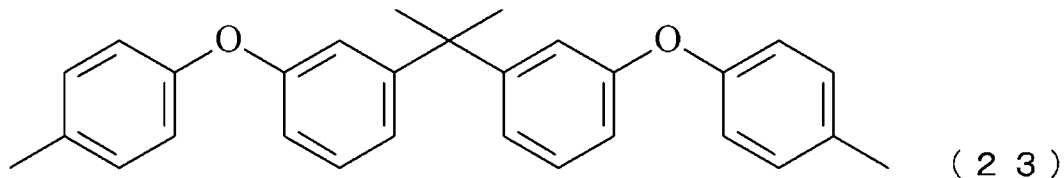
[化50]



[化51]



[化52]



中之1種以上之有機基。

【0027】

又， Y_1 之結構可為1種亦可為2種以上之組合。

【0028】

上述通式(1)中，作為 Y_1 所表示之2價有機基，就同時實現耐熱性及感光特性之方面而言，尤佳為自二胺基二苯醚(DADPE)、對苯二胺(pPD)、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)中之至少1種中選擇。

【0029】

進而，(A1)聚醯亞胺前驅物較佳為包含如下前驅物，其由通式(1)所表示， R_1 及 R_2 之至少任一者包含上述通式(2)或(25)所表示之基，且於包含通式(2)或(25)所表示之基之 R_1 及 R_2 之末端具有雙鍵。

【0030】

[(A1)聚醯亞胺前驅物之製備方法]

本實施方式中之上述通式(1)所表示之聚醯亞胺前驅物例如可藉由下述方式獲得，即，使包含上述碳數6~40之4價有機基X₁之四羧酸二酐和(a)上述通式(2)所表示之1價有機基與羥基鍵結而成之醇類進行反應而製備部分酯化之四羧酸(以下，亦稱為酸/酯體)，繼而使其與包含上述碳數6~40之2價有機基Y₁之二胺類進行縮聚。

【0031】

(酸/酯體之製備)

於本實施方式中，包含碳數6~40之4價有機基X₁之四羧酸二酐例如可例舉：苯均四酸二酐、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、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐、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等。又，其等可單獨使用1種，或者將2種以上混合而使用。

【0032】

(a)上述通式(2)所表示之1價有機基與羥基鍵結而成之碳數5~30之脂肪族或碳數6~30之芳香族醇類例如可例舉：1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、新戊醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、1-壬醇、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、四乙二醇單甲醚、四乙二醇單乙醚、苜醇等。

【0033】

負型感光性樹脂組合物中之上述(a)成分之含量較佳為相對於R₁及R₂

之總含量超過80莫耳%。若(a)成分之含量超過80莫耳%，則可獲得所需之感光特性，故而較佳。負型感光性樹脂組合物中之上述(a)成分之含量相對於R₁及R₂之總含量較佳為85莫耳%以上，較佳為90莫耳%以上，較佳為95莫耳%以上。

【0034】

藉由使上述四羧酸二酐與上述醇類於吡啶等鹼性觸媒之存在下，於反應溶劑中以反應溫度20~50°C耗時4~10小時進行攪拌、溶解及混合，可進行酸二酐之半酯化反應，獲得所需之酸/酯體。

【0035】

上述反應溶劑較佳為使該酸/酯體、及該酸/酯體與二胺類之縮聚產物即聚醯亞胺前驅物溶解者，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、 γ -丁內酯、酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類、烴類、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯、鄰二氯苯、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。其等可視需要單獨使用，亦可將2種以上混合而使用。

【0036】

(聚醯亞胺前驅物之製備)

可藉由下述方式獲得可用於實施方式之聚醯亞胺前驅物，即，於冰浴冷卻下向上述酸/酯體(具有代表性者為上述反應溶劑中之溶液)投入混合例如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-2-1,2,3-苯并三唑、N,N'-碳酸二丁二醯亞胺等既知之脫水縮合

劑而使酸/酯體成為聚酸酐，隨後向其中滴加投入使包含通式(1)中之碳數6~40之2價有機基Y₁之二胺類另外溶解或分散於溶劑而成者，並進行縮聚。

【0037】

適合用於本發明之包含2價有機基Y₁之二胺類例如可使用：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'-二胺基二苯砒、3,4'-二胺基二苯砒、3,3'-二胺基二苯砒、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、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]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、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、聯鄰甲苯胺砒、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽；該等苯環上之一部分氫原子經甲基、乙基、羥甲基、羥乙基、鹵素等取代而成者，例如3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氯-4,4'-二胺基聯苯；以及其混合物等。

【0038】

其等之中，較佳為使用4,4'-二胺基二苯醚、對苯二胺、4,4-二甲基-2,2'-二胺基聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷，進而較佳為使用4,4'-二胺基二苯醚、對苯二胺、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。

【0039】

又，為了提高與各種基板之密接性，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。

【0040】

反應結束後，視需要將共存於該反應液中之脫水縮合劑之吸水副產物過濾分離，隨後將水、脂肪族低級醇、或其混合液等不良溶劑投入至所獲得之聚合物成分中，使聚合物成分析出，進而反覆進行再溶解、再沈澱析出操作等，藉此對聚合物進行精製，並進行真空乾燥，單離出目標之聚醯亞胺前驅物。為了提高精製度，亦可使該聚合物之溶液通過填充有經適當之有機溶劑膨潤之陰陽離子交換樹脂，將離子性雜質去除。

【0041】

關於(A1)聚醯亞胺前驅物之分子量，當藉由凝膠滲透層析法以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20,000~40,000。於重量平均分子量為8,000以上之情形時，機械物性良好，故而較佳，另一方面，於重量平均分子量為150,000以下之情形時，於顯影液中之分散性及浮凸圖案之解像性能良好，故而較佳。作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦四氫呋喃及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

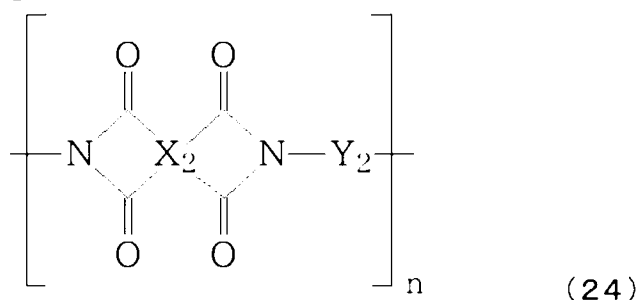
曲線來求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦自昭和電工公司製造之有機溶劑系標準試樣STANDARD SM-105中進行選擇。

【0042】

(A2)聚醯亞胺

對本實施方式中使用之(A2)聚醯亞胺進行說明。感光性樹脂組合物中之樹脂成分為具有下述通式(24)所表示之結構單元之聚醯亞胺樹脂。

[化53]



{式中，X₂為碳數6~40之4價有機基，Y₂為碳數6~40之2價有機基，且n為2~50之整數}

通式(24)所表示之樹脂就下述方面而言尤佳，即，其無需於熱處理之步驟中發生化學變化即可表現出充分之膜特性，故而適合於更低之溫度下進行處理。

【0043】

通式(24)中，X₂之2價有機基及/或Y₂之4價有機基就耐熱性之觀點而言，較佳為包含芳香環結構，更佳為包含苯環結構。

【0044】

就於有機溶劑中之溶解性之觀點而言，較佳為X₂及Y₂之至少一者為含氟原子之基，又，較佳為X₂及Y₂兩者為含氟原子之基。

【0045】

通式(24)中，X₂之4價有機基及/或Y₂之2價有機基較佳為具有2~6個

苯環經由單鍵或2價連結基鍵結之結構。此處之2價連結基可例舉伸烷基、氟化伸烷基、醚基等。伸烷基及氟化伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。

【0046】

(A2)聚醯亞胺可藉由使四羧酸、與其對應之四羧酸二酐、二氯化四羧酸二酯等與二胺、與其對應之二異氰酸酯化合物、三甲基矽烷基化二胺等進行反應而獲得。聚醯亞胺通常可藉由利用加熱或基於酸或鹼等之化學處理使聚醯胺酸脫水閉環而獲得，該聚醯胺酸為使四羧酸二酐與二胺進行反應所獲得之聚醯亞胺前驅物之1種。

【0047】

合適之四羧酸二酐可例舉：苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羥基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羥基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羥基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羥基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羥基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羥基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羥基苯基)砒二酐、雙(3,4-二羥基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羥基苯基)蒽酸二酐、9,9-雙{4-(3,4-二羥基苯氧基)苯基}蒽酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、二苯甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羥基苯基)六氟丙烷二酐等芳香族四羧酸二酐、或丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐所表示之化合物等。

【0048】

其中，較佳為使用苯均四酸二酐(PMDA)、二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸

二酐(ODPA)、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐(BTDA)、聯苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐(DSDA)、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(6FDA)。其等單獨使用或將2種以上組合而使用。

【0049】

合適之二胺可例舉：3,4'-二胺基二苯醚(3,4'-ODA)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、3,3'-二胺基二苯砜、3,3'-二甲基聯苯胺、3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,2'-雙(對胺基苯基)六氟丙烷、雙(三氟甲氧基)聯苯胺(TFMOB)、2,2'-雙(五氟乙氧基)聯苯胺(TFEOB)、2,2'-三氟甲基-4,4'-氧二苯胺(OBABTF)、2-苯基-2-三氟甲基-雙(對胺基苯基)甲烷、2-苯基-2-三氟甲基-雙(間胺基苯基)甲烷、2,2'-雙(2-七氟異丙氧基-四氟乙氧基)聯苯胺(DFPOB)、2,2-雙(間胺基苯基)六氟丙烷(6-FmDA)、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、3,6-雙(三氟甲基)-1,4-二胺基苯(2TFMPDA)、1-(3,5-二胺基苯基)-2,2-雙(三氟甲基)-3,3,4,4,5,5,5-七氟戊烷、3,5-二胺基三氟甲苯(3,5-DABTF)、3,5-二胺基-5-(五氟乙基)苯、3,5-二胺基-5-(七氟丙基)苯、2,2'-二甲基聯苯胺(DMBZ)、2,2',6,6'-四甲基聯苯胺(TMBZ)、3,6-二胺基-9,9-雙(三氟甲基)吡啶(6FCDAM)、3,6-二胺基-9-三氟甲基-9-苯基吡啶(3FCDAM)、3,6-二胺基-9,9-二苯基吡啶所表示之化合物等。

【0050】

二胺與酸二酐之使用比率以莫耳比計基本為1：1。然而，為了獲得所需之末端結構，亦可過量地使用其中一者。具體而言，藉由過量地使用

二胺，聚醯亞胺(A2)之末端(兩末端)容易成為胺基。另一方面，藉由過量地使用酸酐，聚醯亞胺(A2)之末端(兩末端)容易成為酸酐基。如上所述，於本實施方式中，聚醯亞胺(A2)較佳為於其末端具有酸酐基。由此，於本實施方式中，較佳為於合成聚醯亞胺(A2)時過量地使用酸酐。

【0051】

亦可使某些試劑與藉由縮聚所獲得之聚醯亞胺末端之胺基及/或酸酐基進行反應而使聚醯亞胺末端具有所需之官能基。

【0052】

關於(A2)聚醯亞胺之分子量，於以利用凝膠滲透層析法所得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5,000~150,000，更佳為7,000~100,000，尤佳為10,000~50,000。於重量平均分子量為5,000以上之情形時，機械物性良好，因此較佳，另一方面，於重量平均分子量為150,000以下之情形時，於顯影液中之分散性及浮凸圖案之解像性能良好，因此較佳。作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦四氫呋喃及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製作之校準曲線來求出。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。

【0053】

(B)光聚合起始劑

對本實施方式中之(B)光聚合起始劑進行說明。作為(B)光聚合起始劑，可任意選擇先前用作UV硬化用光聚合起始劑之化合物。

【0054】

(B)光聚合起始劑例如可使用：二苯甲酮、鄰苯甲醯苯甲酸甲酯、4-

苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄酮及萘酮等二苯甲酮衍生物、2,2'-二乙氧基苯乙酮及2-羥基-2-甲基苯丙酮等苯乙酮衍生物、1-羥基環己基苯基酮、9-氧硫吡啶、2-甲基9-氧硫吡啶、2-異丙基9-氧硫吡啶及二乙基9-氧硫吡啶等9-氧硫吡啶衍生物、苯偶醯、苯偶醯二甲基縮酮及苄基- β -甲氧基乙基縮醛等苯偶醯衍生物、安息香甲醚等安息香衍生物、2,6-二(4'-二疊氮苯亞甲基)-4-甲基環己酮及2,6'-二(4'-二疊氮苯亞甲基)環己酮等疊氮類、1-苯基-1,2-丁二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基丙二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基丙二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1,3-二苯基丙三酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙三酮-2-(O-苯甲醯基)肟等肟類、N-苯基甘胺酸等N-芳基甘胺酸類、過氧化苯甲醯等過氧化物類、芳香族聯咪唑類、以及二茂鈦類等。其等之中，就光感度之觀點而言較佳為上述肟類。

【0055】

(B)光聚合起始劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份為0.1質量份～20質量份，就光感度特性之觀點而言較佳為2質量份～15質量份。藉由相對於(A)樹脂100質量份調配0.1質量份以上之(B)光聚合起始劑，感光性樹脂組合物之光感度優異，另一方面，藉由調配20質量份以下，感光性樹脂組合物之厚膜硬化性優異。

【0056】

(C)含氮雜環式化合物

對本實施方式之(C)含氮雜環式化合物進行說明。(C)含氮雜環式化合物只要為包含氮原子之 π 共軛系分子則無特別限制，可使用唑衍生物、三吡啶衍生物、嘌呤衍生物等。

【0057】

由於氮原子藉由電子供應及逆向供應與銅原子所具有之d軌道等形成牢固配位，故(C)含氮雜環式化合物之1分子中所含之氮原子之數量越多越佳，具體而言，較佳為四唑類、即具有四唑骨架之四唑化合物。

【0058】

進而，就提昇與樹脂之相互作用之觀點而言，(C)含氮雜環式化合物較佳為具有胺基。

【0059】

唑衍生物例如可例舉：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-(2-二甲基胺基乙基)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、甲苯并三唑、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1H-四唑、5-胺基-1H-四唑。

【0060】

嘌呤衍生物之具體例可例舉：嘌呤、腺嘌呤、鳥嘌呤、次黃嘌呤、黃嘌呤、可可鹼、咖啡因、尿酸、異鳥嘌呤、2,6-二胺基嘌呤、9-甲基腺

嘌呤、2-羥基腺嘌呤、2-甲基腺嘌呤、1-甲基腺嘌呤、N-甲基腺嘌呤、N,N-二甲基腺嘌呤、2-氟腺嘌呤、9-(2-羥乙基)腺嘌呤、鳥嘌呤脞、N-(2-羥乙基)腺嘌呤、8-胺基腺嘌呤、6-胺基-8-苯基-9H-嘌呤、1-乙基腺嘌呤、6-乙基胺基嘌呤、1-苄基腺嘌呤、N-甲基鳥嘌呤、7-(2-羥乙基)鳥嘌呤、N-(3-氯苯基)鳥嘌呤、N-(3-乙基苯基)鳥嘌呤、2-氮雜腺嘌呤、5-氮雜腺嘌呤、8-氮雜腺嘌呤、8-氮雜鳥嘌呤、8-氮雜嘌呤、8-氮雜黃嘌呤、8-氮雜次黃嘌呤等及其衍生物，尤佳為8-氮雜腺嘌呤。

【0061】

三吡啶衍生物之具體例可例舉：1,3,5-三吡啶、2,4,6-三氯-1,3,5-三吡啶、1,3,5-三吡啶-2,4,6-三醇、1,3,5-三唑烷-2,4,6-三酮、2,4,6-三苯基-1,3,5-三吡啶、2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三吡啶、2,4-二甲氧基-1,3,5-三吡啶、異三聚氰酸甲酯、1,3,5-三吡啶-2,4,6-三硫醇、1,3,5-三吡啶-2,4,6-三胺、2,4-二胺基-1,3,5-三吡啶、4,6-二胺基-1,3,5-三唑烷-2-酮、6-胺基-1,3,5-三吡啶-2,4-二醇、6-胺基-1,3,5-三吡啶-2,4-二酮、2,4-二胺基-6-丁基胺基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-二乙基胺基-1,3,5-三吡啶、苯并胍胺、2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-甲基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-甲氧基-1,3,5-三吡啶、2,4-二胺基-6-羥基-1,3,5-三吡啶、三聚氰酸三烯丙酯等。

【0062】

(C)含氮雜環式化合物之調配量相對於(A)樹脂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。於唑化合物等(C)含氮雜環式化合物相對於(A)樹脂100質量份之調配量為0.1質量份以上之情形時，即便將本發明之感光性樹脂組合物形成於銅或銅合金上並暴露於高溫環境下，與銅或銅合金之密接性亦優異，另一方面，於調配量

為20質量份以下之情形時，光感度優異。

【0063】

(D)溶劑

對本實施方式中之(D)溶劑進行說明。作為(D)溶劑，就對(A1)聚醯亞胺前驅物之溶解性之觀點而言，較佳為使用極性之有機溶劑。具體而言，可例舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、乙二醇二甲基醚、環戊酮、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮等，其等可單獨使用或以2種以上之組合進行使用。本實施方式中之(D)溶劑之漢森溶解度參數亦可不滿足以下範圍：

$$\Delta D : 15.2 \sim 21.2$$

$$\Delta P : 8.9 \sim 14.9$$

$$\Delta H : 9.0 \sim 14.3。$$

【0064】

根據負型感光性樹脂組合物所需之塗佈膜厚及黏度，上述溶劑可於相對於(A)樹脂100質量份例如為30質量份～1500質量份之範圍、較佳為100質量份～1000質量份之範圍內使用。

【0065】

進而，就提高負型感光性樹脂組合物之保存穩定性之觀點而言，較佳為包含醇類之溶劑。可適宜地使用之醇類典型而言為於分子內具有醇性羥基且不具有烯烴系雙鍵之醇，具體例可例舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇等烷基醇類；乳酸乙酯等乳酸酯類；丙二醇-1-甲醚、丙二醇-2-甲醚、丙二醇-1-乙醚、丙二醇-2-乙醚、丙二醇-

1-(正丙基)醚、丙二醇-2-(正丙基)醚等丙二醇單烷基醚類；乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇-正丙基醚等單醇類；2-羥基異丁酸酯類；乙二醇及丙二醇等二醇類。其等之中，較佳為乳酸酯類、丙二醇單烷基醚類、2-羥基異丁酸酯類及乙醇，而且尤佳為乳酸乙酯、丙二醇-1-甲醚、丙二醇-1-乙醚及丙二醇-1-(正丙基)醚。

【0066】

於溶劑含有不具有烯烴系雙鍵之醇之情形時，總溶劑中之不具有烯烴系雙鍵之醇之含量以總溶劑之質量為基準較佳為5質量%~50質量%，更佳為10質量%~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，負型感光性樹脂組合物之保存穩定性良好，另一方面，於50質量%以下之情形時，(A1)聚醯亞胺前驅物之溶解性變良好，因此較佳。

【0067】

(E)防止上述含氮雜環式化合物(C)之析出之防析出劑

對作為本實施方式之(E)成分之上述含氮雜環式化合物(C)之防析出劑進行說明。本發明中之(E)防析出劑係根據漢森溶解度參數(Hansen Solubility Parameters；HSP)來定義。漢森溶解度參數與通常之溶解度參數不同，包含分子間分散力所產生之能量 ΔD 、分子間偶極相互作用所產生之能量 ΔP 、分子間氫鍵所產生之能量 ΔH 該3項。本發明中之(E)防析出劑之特徵在於HSP具有以下範圍：

$$\Delta D : 15.2 \sim 21.2$$

$$\Delta P : 8.9 \sim 14.9$$

$$\Delta H : 9.0 \sim 14.3$$

之值。(E)防析出劑之HSP較佳為處於以下範圍內：

$$\Delta D : 16.2 \sim 20.2$$

$$\Delta P : 9.9 \sim 13.9$$

$$\Delta H : 9.3 \sim 13.3 ,$$

更佳為處於以下範圍內：

$$\Delta D : 16.7 \sim 19.7$$

$$\Delta P : 10.4 \sim 13.4$$

$$\Delta H : 9.8 \sim 12.8 ,$$

進而較佳為處於以下範圍內：

$$\Delta D : 17.2 \sim 19.2$$

$$\Delta P : 10.9 \sim 12.9$$

$$\Delta H : 10.3 \sim 12.3 .$$

【0068】

根據本發明，發現藉由向感光性樹脂組合物中調配具有防析出功能且由上述HSP特定出之化合物，可抑制於低溫保管或冷凍保管中產生析出，藉此可提供即便於銅或銅合金上密接性亦優異且遷移受到抑制之硬化膜。發揮上述效果之詳細機制並不明確，推定其如下所述。

【0069】

關於漢森溶解度參數(HSP)，認為若分子間之相互作用相似之兩種物質容易相互溶解，則分子間分散力所產生之能量 ΔD 、分子間偶極相互作用所產生之能量 ΔP 、分子間氫鍵所產生之能量 ΔH 該3項具有相互接近之值之基質及溶劑可用作溶解難易度之指標。根據本發明，將該想法應用於防析出功能。據本發明者等人分析，於含有四唑化合物等(C)含氮雜環式

化合物之感光性樹脂組合物中產生之析出物為(C)含氮雜環式化合物本身所形成之凝集體。產生凝集體之原因在於：其與周圍之聚合物或者化合物或溶劑之親和性較低，相比於分散於系統中，於該化合物彼此進行相互作用更具有吉布斯能穩定性。即，藉由調配HSP值接近之化合物作為(E)防析出劑，可促進(C)含氮雜環式化合物之分散，抑制凝集體之形成。

【0070】

根據本發明，基於上文所說明之技術思想，發現具有特定 ΔD 、 ΔP 、 ΔH 之化合物具有防析出功能。又，對銅配線之密接力或遷移抑制效果係藉由氮原子與銅原子d軌道等之電子供應及反向供應所決定之配位來表現，因此較理想為含氮雜環式化合物有效率地存在於銅表面。本發明者等人推斷：藉由抑制(C)含氮雜環式化合物或其凝集體之析出，形成(C)含氮雜環式化合物分散之狀態，可提高對銅配線之密接力及抑制遷移。

【0071】

HSP值係藉由溶解度參數運算軟體HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice)導出。

【0072】

本發明中之析出係指於 0°C 以下之低溫保管上述感光性樹脂組合物時產生之析出，(E)防析出劑具有防止該析出之功能。

【0073】

就防析出功能之觀點及本發明之作用機理之觀點而言，(E)防析出劑較佳為如例如N,N-雙甲氧基甲脲般包含脲骨架，且/或如例如四亞甲基亞砷、2-乙醯噻吩等般包含硫原子，而且就同樣之觀點而言，較佳為具有醯胺骨架。

【0074】

(E)防析出劑只要為漢森溶解度參數具有特定範圍之化合物則無特別限制，例如可例舉如下述表中所示之化合物。

【0075】

[表1-1]

化合物名	ΔD	ΔP	ΔH
乙醯苯胺	20.6	14.4	13.5
乙酸酐	16.0	11.7	10.2
丙烯醯胺	15.8	12.1	12.8
疊氮乙烷	15.9	8.9	12.9
氯乙醛	16.2	14.0	9.0
氯乙酸	17.7	10.4	12.3
2-氯丙烯酸	19.1	9.4	12.4
N,N-二乙基甲醯胺	16.4	11.4	9.2
二乙二醇單乙醚	16.1	9.2	12.2
N,N-二甲基乙醯胺	16.8	11.5	9.4
二甲基乙醇胺	16.1	9.2	14.0
二甲基甲醯胺(DMF)	17.4	13.7	11.3
胺基甲酸乙酯	16.8	10.1	13.0
氰基丙烯酸乙酯	15.2	10.3	9.0
異硫氰酸乙酯	17.2	14.7	9.0
甲磺酸乙酯	16.9	9.3	9.6
仲乙亞胺	17.7	11.0	9.8
丙烯酸羥基乙酯	16.0	13.2	13.4
異氰酸	15.8	10.5	13.6
異噁唑	18.8	13.4	11.2
甲基丙烯醯胺	15.8	11.0	11.6
3-甲基異噁唑	19.4	14.8	11.8
2,3-環氧-1-丙醛	17.5	13.4	9.8
丙醯胺	16.7	14.6	11.5
2-吡咯啉酮	18.2	12.0	9.0
吡咯	19.2	11.0	10.0
琥珀醛(丁二醛)	16.8	9.8	10.5
四亞甲基亞砷	18.2	11.0	9.1
硫氰酸	16.8	8.9	10.9

【0076】

[表1-2]

化合物名	ΔD	ΔP	ΔH
磷酸三乙酯	16.7	11.4	9.2
三氟乙酸	15.6	9.7	11.4
磷酸三甲酯	15.7	10.5	10.2
柳醛	19.0	10.5	12.0
1,3-雙(4-甲氧基苯基)脲	17.8	14.9	11.9
2-乙醯噻吩	19.1	12.2	9.3
安息香	19.9	9.7	10.7
苯并咪唑	20.6	14.9	11.0
2-甲基吡啶	18.3	12.3	10.5
4-硝基苯酚	20.0	14.5	14.2
3,4-二硝基苯酚	19.5	12.8	14.3
N-乙基甲醯胺	16.2	10.0	14.0
馬來酸酐	19.5	13.3	11.9
吡唑	20.2	10.4	12.4
氰基乙酸甲酯	16.9	14.9	9.9
苯甲醯胺	21.2	14.7	11.2
2-氯乙醯胺	17.6	12.4	12.8
正丁醯胺	16.9	13.7	12.3
硝基甘油(三硝酸甘油酯)	16.9	13.0	10.9
2,4,6-三溴酚	20.6	10.2	14.1
四溴雙酚A	20.2	9.1	13.8
香草醛(4-羥基-3-甲氧基苯甲醛)	19.4	9.8	11.2
糖精	21.1	12.5	9.8
環己醯亞胺	18.3	11.0	13.8
咖啡因	19.5	10.1	13.0
水楊酸	19.0	9.0	13.7
亞精胺	16.7	11.2	12.0
乙醯胺酚	17.8	10.5	13.9
甘油二乙酸酯	16.4	8.9	14.2

【0077】

[表1-3]

化合物名	ΔD	ΔP	ΔH
2,6-二氯-7-甲基嘌呤	20.5	11.7	14.2
嘌呤	20.5	11.7	14.2
嘧啶	20.5	9.4	11.3
碳酸甘油酯乙酸酯	17.1	14.7	9.2

【0078】

於上述表中之化合物中，就析出抑制性能之觀點而言，上述(E)防析出劑較佳為選自由乙醯苯胺、乙酸酐、丙烯醯胺、疊氮乙烷、N,N-二乙基甲醯胺、二乙二醇單乙醚、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基乙醇胺、胺基甲酸乙酯、氰基丙烯酸乙酯、異硫氰酸乙酯、甲磺酸乙酯、伸乙亞胺、丙烯酸-2-羥基乙酯、異氰酸、異噁唑、甲基丙烯醯胺、3-甲基異噁唑、丙醯胺、2-吡咯啉酮、吡咯、琥珀醛、四亞甲基亞砷、硫氰酸、磷酸三乙酯、三氟乙酸、磷酸三甲酯、柳醛、1,3-雙甲氧基甲脲、2-乙醯噻吩、安息香、2-甲基吡啶、4-硝基苯酚、3,4-二硝基苯酚、N-乙基甲醯胺、馬來酸酐、吡啶、氰基乙酸乙酯、苯甲醯胺、正丁醯胺、香草醛、1,2-苯并異噻唑-3(2H)-酮、1,1-二氧化物(別名：糖精)、環己醯亞胺、咖啡因、水楊酸、亞精胺、乙醯胺酚、甘油二乙酸酯及嘧啶所組成之群中之至少1種。

【0079】

(E)防析出劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為處於0.01質量份～50質量份之範圍，更佳為處於1質量份～20質量份之範圍。

【0080】

其他成分

於本實施方式中，負型感光性樹脂組合物亦可進而含有上述(A)～(E)成分以外之成分。其他成分例如可例舉：上述(A)樹脂以外之樹脂成

分、增感劑、具有光聚合性不飽和鍵之單體、接著助劑、熱聚合抑制劑、受阻酚化合物、有機鈦化合物等。

【0081】

於實施方式中，負型感光性樹脂組合物亦可進而含有上述(A)樹脂以外之樹脂成分。負型感光性樹脂組合物可含有之樹脂成分例如可例舉：聚噁唑、聚噁唑前驅物、酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、矽氧烷樹脂、丙烯酸樹脂等。該等樹脂成分之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為處於0.01質量份～20質量份之範圍。

【0082】

於本實施方式中，亦可向負型感光性樹脂組合物任意調配增感劑以提高光感度。該增感劑例如可例舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙基胺基)查耳酮、對二甲胺基亞肉桂基茚酮、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)異蔡并噻唑、1,3-雙(4'-二甲基胺基亞苄基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙基胺基亞苄基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-苄氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、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、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙基胺基苯甲酸異戊酯、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)苯乙烯等。其等可單獨使用，或者以複數種(例如2~5種)之組合使用。

【0083】

增感劑之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質量份為0.1質量份~25質量份。

【0084】

於本實施方式中，為了提高浮凸圖案之解像性，可任意地向負型感光性樹脂組合物調配具有光聚合性不飽和鍵之單體。此種單體較佳為藉由光聚合起始劑進行自由基聚合反應之(甲基)丙烯酸化合物，可例舉：以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單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙二醇或聚丙二醇之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、甘油之單、二或三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、環己烷二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、新戊二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、雙酚A之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、三甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸異苧酯及甲基丙烯酸異苧酯、丙烯醯胺及其衍生物、甲基丙烯醯胺及其衍生物、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、甘油之二或三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、季戊四醇之二、三或四丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、以及該等化合物之環氧乙烷或環氧丙烷加成物等化合物，但並不特別限定於此。

【0085】

具有光聚合性不飽和鍵之單體之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質

量份為1質量份～50質量份。

【0086】

於本實施方式中，為了提高使用負型感光性樹脂組合物所形成之膜與基材之接著性，可任意地向負型感光性樹脂組合物調配接著助劑。接著助劑例如可例舉： γ -胺基丙基二甲氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -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-吡啶基丙基矽烷、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'-二甲酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-2,5-二甲酸、3-(三乙氧基矽烷基)丙基琥珀酸酐、N-苯基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、乙醯乙酸乙酯鋁二異丙酯等鋁系接著助劑等。

【0087】

於該等接著助劑中，就接著力之觀點而言，更佳為使用矽烷偶合劑。接著助劑之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質量份處於0.5質量份～25質量份之範圍。

【0088】

於本實施方式中，特別是為了於以包含溶劑之溶液之狀態作保存時提高負型感光性樹脂組合物之黏度及光感度之穩定性，可任意地調配熱聚合抑制劑。熱聚合抑制劑例如可使用：對苯二酚、N-亞硝基二苯胺、4-第三丁基鄰苯二酚、啡噻吡、N-苯基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺

四乙酸、乙二醇二乙醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-對甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基胺基)苯酚、N-亞硝基-N-苯基脛胺銨鹽、N-亞硝基-N(1-萘基)脛胺銨鹽等。

【0089】

熱聚合抑制劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份較佳為0.005質量份～12質量份之範圍。

【0090】

於本實施方式中，為了抑制銅上之變色，可向負型感光性樹脂組合物任意地調配受阻酚化合物。

【0091】

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)、季戊四醇基-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-異三聚氰酸酯、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，但並不限定於此。

【0092】

其等之中，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。

【0093】

受阻酚化合物之調配量較佳為相對於(A)樹脂100質量份為0.1質量份～20質量份，就光感度特性之觀點而言，更佳為0.5質量份～10質量份。於受阻酚化合物相對於(A)樹脂100質量份之調配量為0.1質量份以上之情

形時，於例如於銅或銅合金上形成負型感光性樹脂組合物之情形時可防止銅或銅合金之變色、腐蝕，另一方面，於調配量為20質量份以下之情形時光感度優異，因此較佳。

【0094】

於本實施方式之感光性樹脂組合物中，為了提高濕熱耐久試驗後之伸長率，可使用有機鈦化合物。可使用之有機鈦化合物只要為有機化學物質經由共價鍵或離子鍵鍵結於鈦原子者即可，並無特別限制。

【0095】

將有機鈦化合物之具體例示於以下之I)~VII)：

I)鈦螯合物化合物：其中，就獲得負型感光性樹脂組合物之保存穩定性及良好之圖案而言，更佳為具有2個以上之烷氧基之鈦螯合物，具體之例為雙(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、二異丙醇鈦雙(乙醯乙酸乙酯)等。

【0096】

II)四烷氧基鈦化合物：例如為四正丁醇鈦、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}]鈦等。

【0097】

III)二茂鈦化合物：例如為五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟苯基)鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦等。

【0098】

IV)單烷氧基鈦化合物：例如為三(二辛基磷酸)異丙醇鈦、三(十二烷基苯磺酸)異丙醇鈦等。

【0099】

V)氧鈦化合物：例如為雙(戊二酸)氧鈦、雙(四甲基庚二酸)氧鈦、酞菁氧鈦等。

【0100】

VI)四乙醯丙酮酸鈦化合物：例如為四乙醯丙酮酸鈦等。

【0101】

VII)鈦酸酯偶合劑：例如為鈦酸異丙基三(十二烷基苯磺醯基)酯等。

【0102】

於上述I)~VII)中，就發揮更良好之耐化學品性之觀點而言，較佳為有機鈦化合物為選自由上述I)鈦螯合物化合物、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。尤佳為二異丙醇鈦雙(乙醯乙酸乙酯)、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。

【0103】

該等有機鈦化合物之添加量相對於作為(A)成分使用之聚醯胺酸酯100重量份較佳為0.01~10重量份，更佳為0.1~2重量份。若添加量未達0.01重量份，則有表現不出所需之密接性之情況，又，若超過10重量份，則有保存穩定性較差之情況。

【0104】

硬化浮凸圖案之製造方法

於本實施方式中，可提供一種硬化浮凸圖案之製造方法，其包含以下之步驟(1)~(4)：

(1)將本實施方式之負型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)將該感光性樹脂層進行曝光之步驟；

(3)將該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟；及

(4)對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟。

【0105】

以下，對各步驟進行說明。

【0106】

(1)將實施方式之負型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

於本步驟中，將本實施方式之負型感光性樹脂組合物塗佈於基板上，並視需要隨後使其乾燥而形成感光性樹脂層。塗佈方法可使用先前以來用於感光性樹脂組合物之塗佈之方法，例如利用旋轉塗佈機、棒式塗佈機、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。

【0107】

可視需要使包含負型感光性樹脂組合物之塗膜乾燥，而且乾燥方法例如使用風乾、利用烘箱或加熱板進行之加熱乾燥、真空乾燥等方法。又，塗膜之乾燥較理想為於不產生負型感光性樹脂組合物中之(A1)聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化的條件下進行。具體而言，於進行風乾或加熱乾燥之情形時，可於20℃~140℃且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。

【0108】

(2)將該感光性樹脂層進行曝光之步驟

於本步驟中，使用接觸式對準機、鏡面投影曝光機、步進機等曝光裝置，經由具有圖案之光罩或光柵或直接藉由紫外線光源等將上述(1)步驟中所形成之感光性樹脂層曝光。

【0109】

此後，出於提高光感度等目的，亦可視需要實施以任意之溫度及時間之組合進行之曝光後烘烤(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秒鐘～240秒鐘，但只要不損害負型感光性樹脂組合物之各特性，並不限定於該範圍。

【0110】

(3)將該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟

於本步驟中，將曝光後之感光性樹脂層中之未曝光部顯影去除。將曝光(照射)後之感光性樹脂層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方法而使用。又，顯影後，出於調整浮凸圖案之形狀等目的，亦可視需要實施以任意之溫度及時間之組合進行之顯影後烘烤。顯影所使用之顯影液較佳為例如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。良溶劑較佳為例如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。不良溶劑較佳為例如甲苯、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而使用之情形

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2種以上、例如數種溶劑組合而使用。

【0111】

(4)對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟

於本步驟中，對藉由上述顯影所獲得之浮凸圖案進行加熱而使感光成分稀散，並且使(A1)聚醯亞胺前驅物進行醯亞胺化，藉此轉化為包含聚醯亞胺之硬化浮凸圖案。加熱硬化之方法例如可選擇利用加熱板之方法、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200°C~400°C且30分鐘~5小時之條件下進行。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。

【0112】

半導體裝置

於本實施方式中，亦提供一種具有藉由上述硬化浮凸圖案之製造方法所獲得之硬化浮凸圖案之半導體裝置。因此，可提供如下半導體裝置，其具有作為半導體元件之基材、及藉由上述硬化浮凸圖案製造方法形成於該基材上之聚醯亞胺之硬化浮凸圖案。又，本發明亦可應用於使用半導體元件作為基材且包含上述硬化浮凸圖案之製造方法作為步驟之一部分的半導體裝置之製造方法。本發明之半導體裝置可藉由下述方式製造，即，將藉由上述硬化浮凸圖案製造方法所形成之硬化浮凸圖案形成為表面保護膜、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組合。

【0113】

顯示體裝置

於本實施方式中，提供一種顯示體裝置，其具備顯示體元件及設置於該顯示體元件之上部之硬化膜，且該硬化膜為上述硬化浮凸圖案。此處，該硬化浮凸圖案可與該顯示體元件直接相接而積層，亦可於其間夾持其他層而積層。例如該硬化膜可例舉：TFT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。

【0114】

本發明之負型感光性樹脂組合物除可用於如上述之半導體裝置外，還可用於多層電路之層間絕緣、軟性覆銅板之覆蓋塗層、防焊膜及液晶配向膜等用途。

[實施例]

【0115】

以下，藉由實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於此。於實施例、比較例及製造例中，根據以下方法對聚合物或負型感光性樹脂組合物之物性進行測定及評價。

【0116】

(1)銅遷移評價

於6英吋矽晶圓(Fujimi Corporation製造，厚度 $625\pm 25\ \mu\text{m}$)上，使用濺鍍裝置(型號L-440S-FHL，CANON ANELVA公司製造)依序濺鍍厚度200 nm之Ti、厚度400 nm之銅。繼而，使用塗佈顯影機(型號D-Spin60A，SOKUDO公司製造)，將藉由後述方法所製備之感光性聚醯胺酸酯組合物旋轉塗佈於該晶圓上並進行乾燥，藉此形成厚度10 μm 之塗

膜。使用附測試圖案之遮罩，藉由平行光遮罩對準機(型號PLA-501FA，CANON公司製造)對該塗膜照射 300 mJ/cm^2 之能量。其次，使用環戊酮作為顯影液，利用塗佈顯影機(型號D-Spin60A，SOKUDO公司製造)對該塗膜進行噴射顯影。繼而，利用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗，藉此獲得銅上之浮凸圖案。

【0117】

對於銅上形成有該浮凸圖案之晶圓，使用升溫程式型固化爐(型號VF-2000，Koyo Lindberg公司製造)，於氮氣環境下於 200°C 進行2小時加熱處理。以此方式於銅上獲得厚度約為 $6\sim 7 \mu\text{m}$ 之包含聚醯亞胺樹脂之硬化浮凸圖案。

【0118】

對所獲得之硬化浮凸圖案，藉由以下高溫保存試驗確認到銅遷移之產生。首先，對於銅上形成有該硬化浮凸圖案之晶圓，使用升溫程式型固化爐(型號VF-2000，Koyo Lindberg公司製造)，於濕度5%之空氣中於 150°C 加熱168小時。繼而，使用聚焦離子束加工觀察裝置JIB4000(日本電子股份有限公司製造)切削銅上之聚醯亞胺樹脂層，獲得聚醯亞胺樹脂與銅界面之截面。

【0119】

藉由FE-SEM(型號S-4800，日立高新技術公司製造)觀察所獲得之聚醯亞胺樹脂層與銅界面之截面。使用FE-SEM上之測長程式測定界面所產生之遷移層之厚度。根據以下基準對所測得之厚度進行評價。

「S」：銅遷移之厚度為 0 nm 以上且未達 25 nm

「A」：銅遷移之厚度為 25 nm 以上且未達 50 nm

「B」：銅遷移之厚度為50 nm以上且未達75 nm

「C」：銅遷移之厚度為75 nm以上

【0120】

(2)銅密接性評價

將藉由後述方法所製備之感光性樹脂組合物塗佈於以與製作上述硬化浮凸圖案相同之方式預先濺鍍有Ti及Cu之6英吋矽晶圓上並進行預烘烤，隨後使用升溫程式型固化爐(型號VF-2000，Koyo Lindberg公司製造)，於氮氣環境下於230°C進行2小時之加熱處理，藉此於Cu上獲得厚度約10 μm之包含樹脂之硬化浮凸圖案。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。

「S」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為100

「A」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為70~99

「B」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為40~69

「C」：接著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數未達40

【0121】

(3)析出評價

將藉由後述方法所製備之感光性樹脂組合物於-20°C之溫度下保管1個月，塗佈於6英吋矽晶圓上並進行預烘烤，隨後利用晶圓表面檢查裝置WM-75(TOPCON股份有限公司製造)測定該晶圓上之聚醯亞胺樹脂膜中所含之異物之個數。評價基準如下所述。

「S」：直徑1 μm以下之析出物未達1000個

「A」：直徑1 μm以下之析出物為1000個以上且未達5000個

「B」：直徑1 μm 以下之析出物為5000個以上且未達10000個

「C」：直徑1 μm 以下之析出物為10000個以上

【0122】

(實驗評價法)

【0123】

<製造例1>(作為(A)樹脂之聚合物A-1之合成)

將4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155 g(0.5 mol)加入至2升容量之可分離式燒瓶中，加入甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)135 g(1.04 mol)及 γ -丁內酯400 ml並於室溫下攪拌，一面攪拌一面加入吡啶79.1 g，並攪拌16小時。

【0124】

其次，於冰浴冷卻下，一面攪拌一面耗時40分鐘把將二環己基碳二醯亞胺(DCC)203 g溶解於 γ -丁內酯200 ml中而成之溶液添加至反應混合物中，繼而一面攪拌一面耗時60分鐘添加使二胺基二苯醚(DADPE)89 g(0.44 mol)懸浮於 γ -丁內酯280 ml中而成者。進而於室溫下將反應混合物攪拌4小時後，添加乙醇40 ml並攪拌1小時，繼而添加 γ -丁內酯1升。藉由過濾將反應混合物中產生之沈澱物除去，獲得反應液。

【0125】

將所獲得之反應液添加至4升之乙醇而生成包含粗聚合物之沈澱物。將所生成之粗聚合物過濾分離，並溶解於四氫呋喃2.5升而獲得粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴下至30升之水中而使聚合物沈澱，並將所獲得之沈澱物過濾分離，隨後進行真空乾燥而獲得粉末狀之聚合物(聚合物A-1)。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-1之分

子量，結果重量平均分子量(Mw)為24,000。

【0126】

<製造例2>(作為(A)樹脂之聚合物A-2之合成)

除使用3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)147 g(0.5 mol)代替製造例1之ODPA155 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-2。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-2之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為20,000。

【0127】

<製造例3>(作為(A)樹脂之聚合物A-3之合成)

除使用2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(m-TB)94 g(0.44 mol)代替製造例1之DADPE89 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-3。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-3之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為26,000。

【0128】

<製造例4>(作為(A)樹脂之聚合物A-4之合成)

除使用對苯二胺(pPD)46 g(0.44 mol)代替製造例1之DADPE89 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-4。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-4之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為19,000。

【0129】

<製造例5>(作為(A)樹脂之聚合物A-5之合成)

除使用2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(m-TB)94 g(0.44 mol)代替製造例2之DADPE89 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反

應，獲得聚合物A-5。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-5之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為25,000。

【0130】

<製造例6>(作為(A)樹脂之聚合物A-6之合成)

除使用2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)176 g(0.44 mol)代替製造例1之DADPE89 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-6。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-6之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為25,000。

【0131】

<製造例7>(作為(A)樹脂之聚合物A-7之合成)

除使用4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐(BPADA)223 g(0.44 mol)代替製造例3之ODPA155 g以外，以與上述製造例3所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-7。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-7之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為25,000。

【0132】

<製造例8>(作為(A)樹脂之聚合物A-8之合成)

除使用ODPA124 g(0.4 mol)、BPDA29 g(0.1 mol)代替製造例1之ODPA155 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-8。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-8之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為20,000。

【0133】

<製造例9>(作為(A)樹脂之聚合物A-9之合成)

使用ODPA62g(0.2 mol)、均苯四甲酸二酐(PMDA)65 g(0.3 mol)代替製造例1之ODPA155 g，並使用m-TB94 g(0.44 mol)代替DADPE89 g，除此以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-9。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-9之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為20,000。

【0134】

<製造例10>(作為(A)樹脂之聚合物A-10之合成)

除使用m-TB94 g(0.44 mol)代替製造例8之DADPE89 g以外，以與上述製造例1所記載之方法相同之方式進行反應，獲得聚合物A-10。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-10之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為21,000。

【0135】

<製造例11>(作為(A)樹脂之聚合物A-11之合成)

向具備攪拌裝置及攪拌葉之玻璃製之3 L可分離式燒瓶中加入2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFMB)64.1 g(0.20 mol)、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)97.7 g(0.22 mol)及DMAc500 g並攪拌，使TFMB及6FDA溶解於DMAc中。進而於氮氣流下，於室溫下持續攪拌12小時而進行聚合反應，獲得聚醯胺酸溶液。

【0136】

向所獲得之聚醯胺酸溶液添加吡啶16 g後，於室溫下滴加投入乙酸酐82 g。其後，進而將液溫保持於20~100℃並持續攪拌24小時而進行醯亞胺化反應，獲得聚醯亞胺溶液。

【0137】

於5 L容積之容器中，一面攪拌一面將所獲得之聚醯亞胺溶液投入至1,000 g之甲醇中，使聚醯亞胺樹脂析出。其後，使用抽氣過濾裝置將固體聚醯亞胺樹脂過濾分離，並進而使用1,000 g之甲醇將其洗淨。繼而，使用真空乾燥機以100°C乾燥24小時，進而以200°C乾燥3小時。藉由以上步驟，獲得於末端具有酸酐基之聚醯亞胺粉體即聚合物(A-11)。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A-11之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為25,000。

【0138】

<實施例1>

使用聚合物A按以下方法製備負型感光性樹脂組合物，並對所製備之組合物進行評價。將100 g之聚合物A((A1)聚醯亞胺前驅物)、2.0 g之TR-PBG-3057((B)光聚合起始劑)、5-胺基-1H-四唑3 g((C)含氮雜環式化合物)、N,N-雙甲氧基甲脲4 g((E)防析出劑)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯10 g(NK ESTER 4G、新中村化學工業公司)、KBE-585A 2.0 g(信越化學工業公司)溶解於 γ -丁內酯(以下作為溶劑D-1稱為GBL)160 g及二甲基亞砷(以下作為溶劑D-2稱為DMSO)40 g中。藉由進而添加少量該溶劑而將所獲得之溶液之黏度調整為約40泊，製成負型感光性樹脂組合物。根據上述方法對該組合物進行評價。

【0139】

<實施例2~30及比較例1~5>

除以如表3所示之調配比(質量比)進行調配以外，製備與實施例1相同之負型感光性樹脂組合物，並進行與實施例1相同之評價。表3之縮寫之說明如表2所示。將評價結果示於表4。

【0140】

[表2-1]

聚合物A	酸酐1	酸酐2	二胺
A-1	ODPA		DADPE
A-2	BPDA		DADPE
A-3	ODPA		m-TB
A-4	ODPA		對苯二胺
A-5	BPDA		m-TB
A-6	ODPA		BAPP
A-7	BPADA		mTB
A-8	ODPA	BPDA	DADPE
A-9	ODPA	PMDA	mTB
A-10	ODPA	BPDA	mTB
A-11	6FDA		TFMB

【0141】

[表2-2]

化合物B	光起始劑
B-1	TR-PBG-3057

化合物C	含氮雜環式化合物
C-1	5-胺基-1H-四唑
C-2	1H-四唑
C-3	3,5-二胺基-1,2,4-三唑

化合物D	溶劑	ΔD	ΔP	ΔH
D-1	γ -丁內酯	18.0	16.6	7.4
D-2	二甲基亞砷	18.4	16.4	10.2

化合物E	防析出劑	ΔD	ΔP	ΔH
E-1	N,N'-雙甲氧基甲脲	17.8	14.9	11.9
E-2	四亞甲基亞砷	18.2	11.0	9.1
E-3	2-乙醯噻吩	19.1	12.2	9.3
E-4	馬來酸酐	19.5	13.3	11.9
E-5	異噁唑	18.8	13.4	11.2
E-6	2-甲基吡啶	18.3	12.3	10.5
E-7	胺基甲酸乙酯	16.8	10.1	13.0
E-8	咖啡因	19.5	10.1	13.0
E-9	仲乙亞胺	17.7	11.0	9.8
E-10	吡咯	19.2	11.0	10.0
E-11	甲基丙稀醯胺	15.8	11.0	11.6
E-12	香草醛	19.4	9.8	11.2
E-13	二硝基苯酚	19.5	12.8	14.3
E-14	乙醯胺酚	17.8	10.5	13.9
E-15	柳醛	19.0	10.5	12.0
E-16	異氰酸	15.8	10.5	13.6
E-17	氰酸甲基丙稀酸乙酯	15.2	10.3	9.0
E-18	三氟乙酸	15.6	9.7	11.4
E-19	甘油二乙酸酯	16.4	8.9	14.2
E-20	丙酮	15.5	10.4	7.0
E-21	3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺	17.1	10.5	8.9

化合物F	交聯劑
F-1	NK ESTER 4G

【0142】

[表3]

	聚合物1		光聚合起始劑		四唑化合物		溶劑1		溶劑2		防析出劑		交聯劑	
	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
實施例1	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例2	A-2	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例3	A-3	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例4	A-4	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例5	A-5	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例6	A-6	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例7	A-7	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例8	A-8	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例9	A-9	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例10	A-10	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例11	A-11	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例12	A-1	100	B-1	2	C-2	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
實施例13	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-2	4	F-1	10
實施例14	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-3	4	F-1	10
實施例15	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-4	4	F-1	10
實施例16	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-5	4	F-1	10
實施例17	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-6	4	F-1	10
實施例18	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-7	4	F-1	10
實施例19	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-8	4	F-1	10
實施例20	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-9	4	F-1	10
實施例21	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-10	4	F-1	10
實施例22	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-11	4	F-1	10
實施例23	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-12	4	F-1	10
實施例24	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-13	4	F-1	10
實施例25	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-14	4	F-1	10
實施例26	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-15	4	F-1	10
實施例27	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-16	4	F-1	10
實施例28	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-17	4	F-1	10
實施例29	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-18	4	F-1	10
實施例30	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-19	4	F-1	10
比較例1	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-20	4	F-1	10
比較例2	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	E-21	4	F-1	10
比較例3	A-1	100	B-1	2	C-3	3	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
比較例4	A-1	100	B-1	2	-	-	D-1	160	D-2	40	E-1	4	F-1	10
比較例5	A-1	100	B-1	2	C-1	3	D-1	160	D-2	40	-	-	F-1	10

【0143】

[表4]

	銅密接性	銅遷移	析出
實施例1	A	A	A
實施例2	A	A	A
實施例3	A	A	B
實施例4	A	A	A
實施例5	A	A	A
實施例6	A	S	S
實施例7	A	S	S
實施例8	A	S	S
實施例9	A	S	S
實施例10	A	A	A
實施例11	A	A	A
實施例12	A	A	A
實施例13	A	A	S
實施例14	A	A	S
實施例15	A	S	S
實施例16	A	S	S
實施例17	S	S	S
實施例18	A	A	S
實施例19	A	A	S
實施例20	A	S	S
實施例21	A	S	S
實施例22	A	A	A
實施例23	A	A	A
實施例24	A	A	A
實施例25	A	A	A
實施例26	A	A	A
實施例27	A	A	A
實施例28	A	A	A
實施例29	A	A	A
實施例30	A	A	A
比較例1	B	B	C
比較例2	B	B	C
比較例3	A	B	C
比較例4	C	C	A
比較例5	C	C	C

【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：

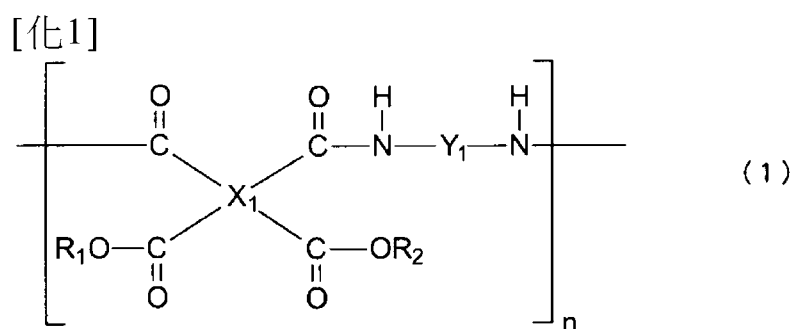
(A)選自(A1)聚醯亞胺前驅物及(A2)聚醯亞胺中之至少1種樹脂；

(B)光聚合起始劑；

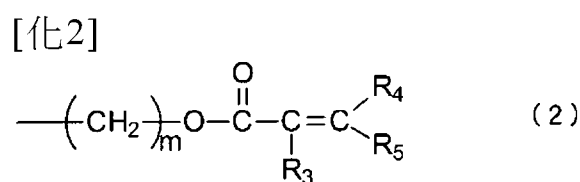
(C)含氮雜環式化合物；以及

(D)溶劑，

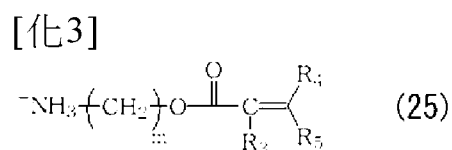
上述(A1)聚醯亞胺前驅物為下述通式(1)：



{式中，X₁為碳數6~40之4價有機基，Y₁為碳數6~40之2價有機基，n為2~50之整數，而且R₁及R₂分別獨立地為氫原子、下述通式(2)：



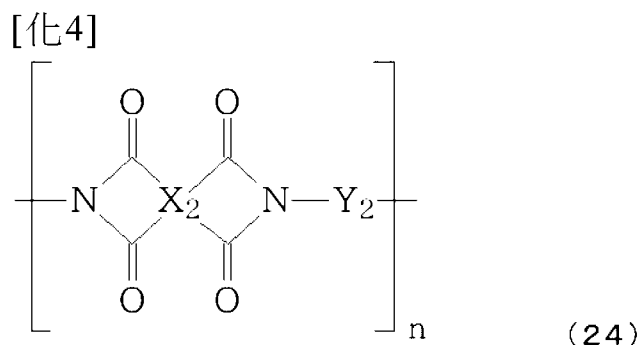
(式中，R₃為氫原子或碳數1~3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原子或碳數1~3之有機基，而且m為2~10之整數)所表示之一價有機基、下述通式(25)：



(式中，R₃為氫原子或碳數1~3之有機基，R₄及R₅分別獨立地為氫原

子或碳數1~3之有機基，而且m為2~10之整數)所表示之一價有機銨離子、或碳數1~4之飽和脂肪族基；其中，R₁及R₂兩者不會同時為氫原子} 所表示之聚醯胺酸酯或聚醯胺酸鹽，

上述(A2)聚醯亞胺為下述通式(24)：



(式中，X₂為碳數6~40之4價有機基，Y₂為碳數6~40之2價有機基，且n為2~50之整數)

所表示之聚醯亞胺樹脂，

上述感光性樹脂組合物進而含有上述(C)含氮雜環式化合物之(E)防析出劑，

上述(C)含氮雜環式化合物為四唑化合物，且

上述(E)防析出劑之漢森溶解度參數(Hansen Solbility parameter；HSP)處於以下範圍：

$$\Delta D : 15.2 \sim 21.2$$

$$\Delta P : 8.9 \sim 14.9$$

$$\Delta H : 9.0 \sim 14.3。$$

【請求項2】

如請求項1之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑之漢森溶解度參數處於以下範圍：

$$\Delta D : 16.2 \sim 20.2$$

$$\Delta P : 9.9 \sim 13.9$$

$$\Delta H : 9.3 \sim 13.3。$$

【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(E)防析出劑之漢森溶解度參數處於以下範圍：

$$\Delta D : 16.7 \sim 19.7$$

$$\Delta P : 10.4 \sim 13.4$$

$$\Delta H : 9.8 \sim 12.8。$$

【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(E)防析出劑之漢森溶解度參數處於以下範圍：

$$\Delta D : 17.2 \sim 19.2$$

$$\Delta P : 10.9 \sim 12.9$$

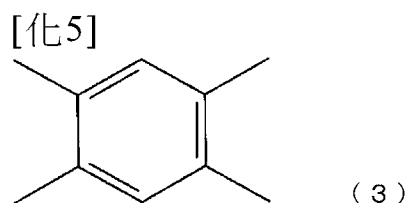
$$\Delta H : 10.3 \sim 12.3。$$

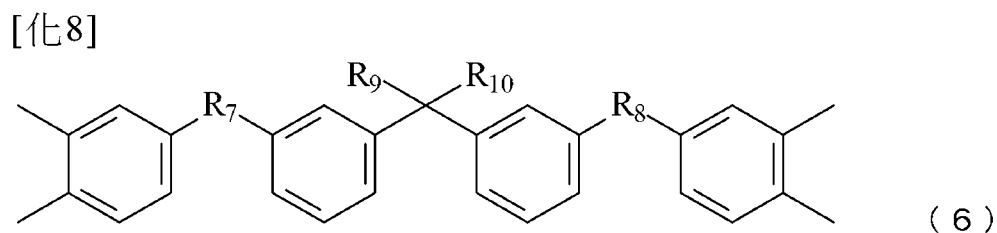
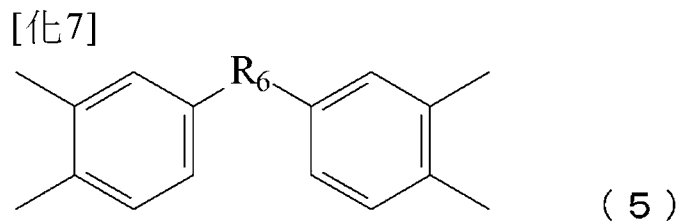
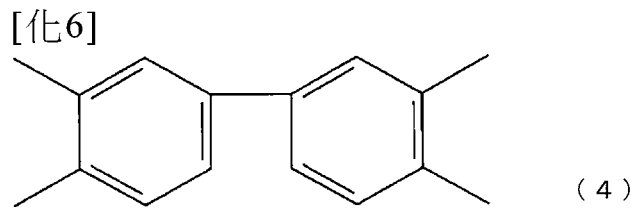
【請求項5】

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述四唑化合物為5-胺基-1H-四唑。

【請求項6】

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(1)中， X_1 為選自下述通式(3)~(6)中之1種以上之有機基：

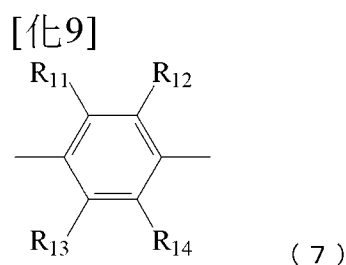




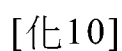
(式中， R_6 、 R_7 及 R_8 分別獨立地為氧原子、硫原子、或2價有機基； R_9 及 R_{10} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)。

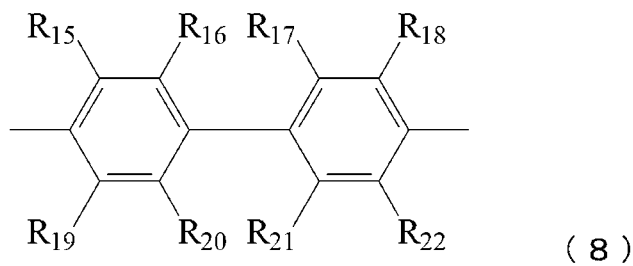
【請求項7】

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(1)中， Y_1 為選自下述通式(7)~(10)中之1種以上之有機基：

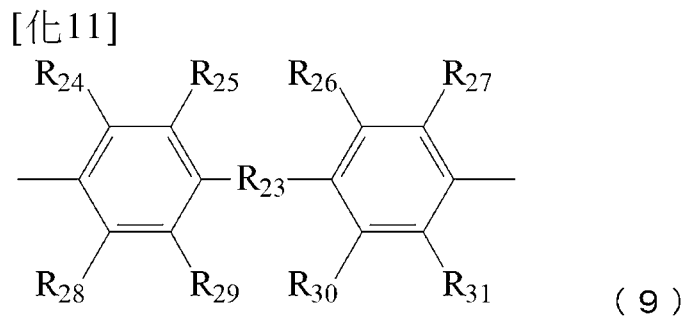


(式中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 為氫原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

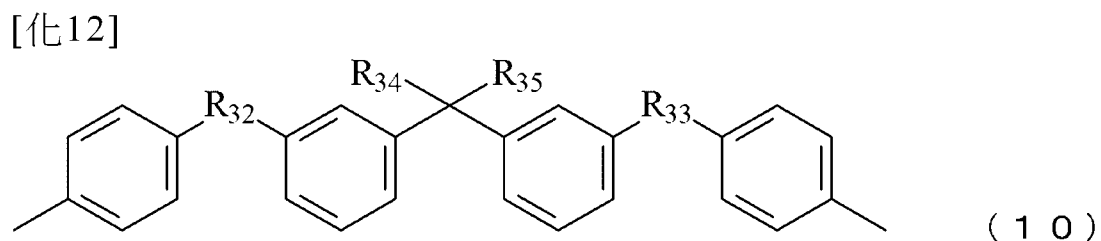




(式中， $R_{15} \sim R_{22}$ 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價有機基或羥基，且彼此可不同亦可相同)



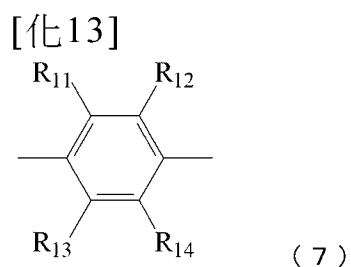
(式中， R_{23} 為2價基， $R_{24} \sim R_{31}$ 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或羥基，且可相同亦可不同)



(式中， R_{32} 及 R_{33} 為2價基， R_{34} 及 R_{35} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或羥基，且可相同亦可不同)。

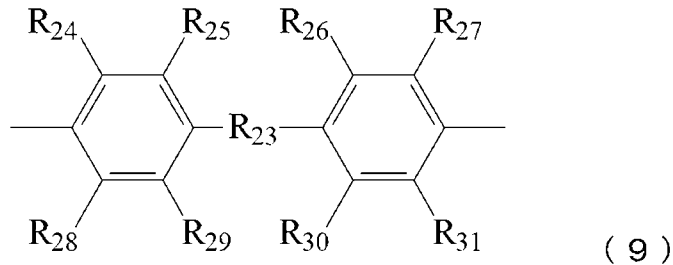
【請求項8】

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(1)中， Y_1 為選自下述通式(7)、(9)及(10)中之1種以上之有機基：



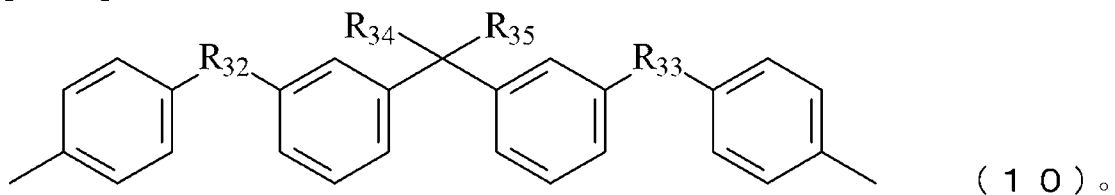
(式中， R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及 R_{14} 為氫原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

[化14]



(式中， R_{23} 為2價基， R_{24} ~ R_{31} 為氫原子、鹵素原子、碳數為1~5之1價脂肪族基或經基，且可相同亦可不同)

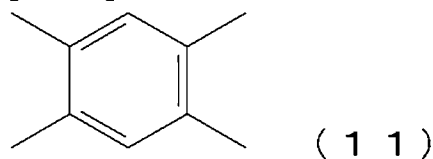
[化15]



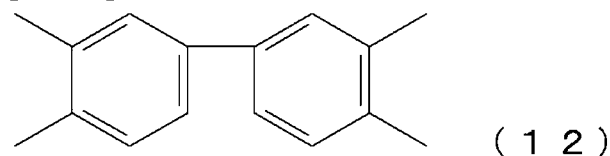
【請求項9】

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(1)中， X_1 為選自下述通式(11)~(14)中之1種以上之有機基：

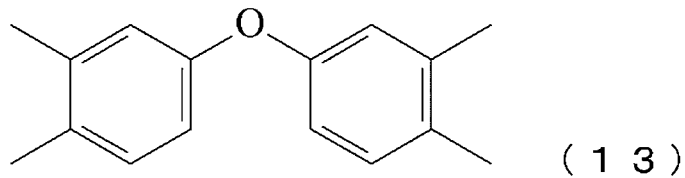
[化16]



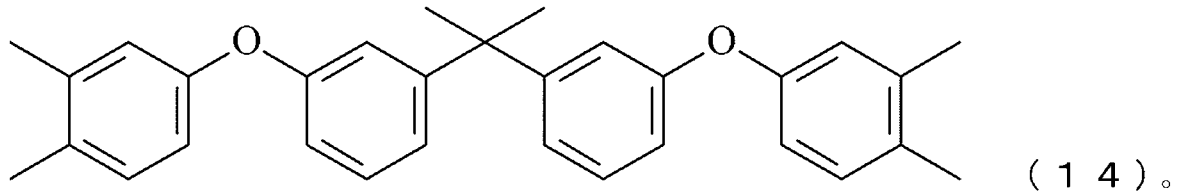
[化17]



[化18]



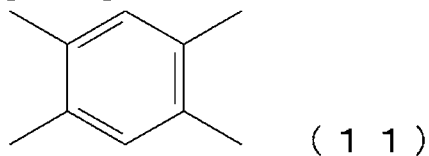
[化19]



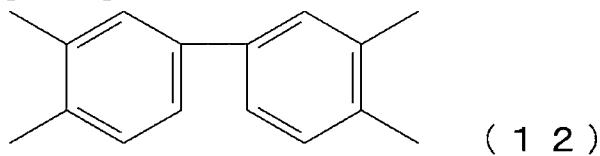
【請求項10】

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(1)中， X_1 為選自下述通式(11)~(14)中之2種以上之有機基：

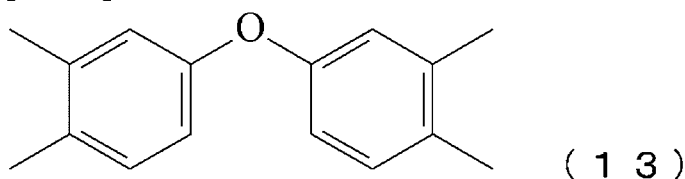
[化20]



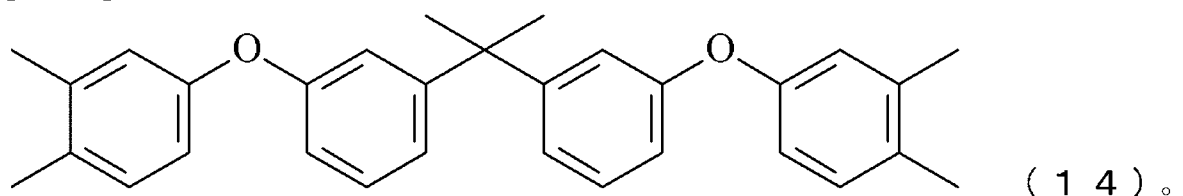
[化21]



[化22]



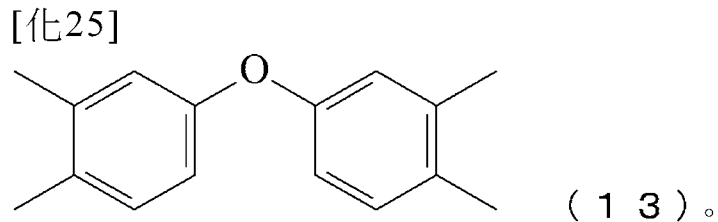
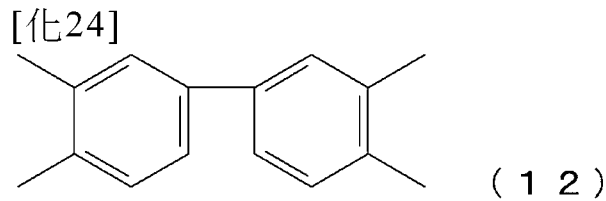
[化23]



【請求項11】

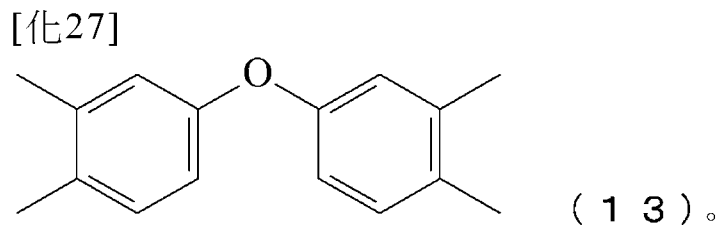
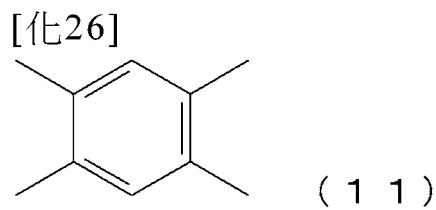
如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(1)中， X_1

為包含下述通式(12)及(13)之有機基：



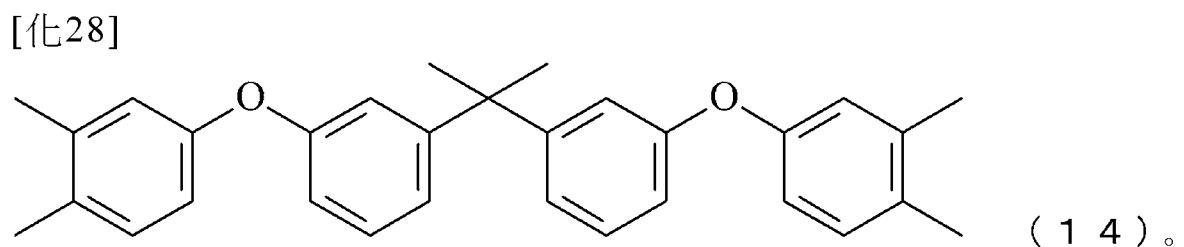
【請求項12】

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(1)中， X_1 為包含下述通式(11)及(13)之有機基：



【請求項13】

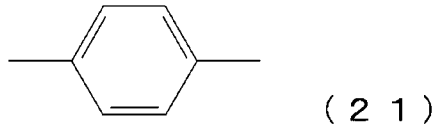
如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中於上述通式(1)中， X_1 為包含下述通式(14)之有機基：



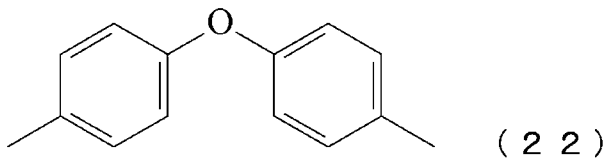
【請求項14】

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(1)中，Y₁為選自下述通式(21)~(23)中之1種以上之有機基：

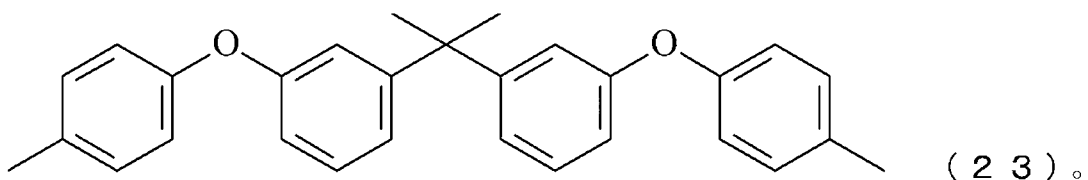
[化29]



[化30]



[化31]



【請求項15】

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑為選自由乙醯苯胺、乙酸酐、丙烯醯胺、疊氮乙烷、N,N-二乙基甲醯胺、二乙二醇單乙醚、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基乙醇胺、胺基甲酸乙酯、氰基丙烯酸乙酯、異硫氰酸乙酯、甲磺酸乙酯、伸乙亞胺、丙烯酸-2-羥基乙酯、異氰酸、異噁唑、甲基丙烯醯胺、3-甲基異噁唑、丙醯胺、2-吡咯啉酮、吡咯、琥珀醛、四亞甲基亞砷、硫氰酸、磷酸三乙酯、三氟乙酸、磷酸三甲酯、柳醛、1,3-雙甲氧基甲脲、2-乙醯噻吩、安息香、2-甲基吡啶、4-硝基苯酚、3,4-二硝基苯酚、N-乙基甲醯胺、馬來酸酐、吡啶、氰基乙酸乙酯、苯甲醯胺、正丁醯胺、香草醛、糖精、環己醯亞胺、咖啡因、水楊酸、亞精胺、乙醯胺酚、甘油二乙酸酯及嘧啶所組成之群中之至

少1種。

【請求項16】

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑包含脲骨架或醯胺骨架。

【請求項17】

如請求項1或2之負型感光性樹脂組合物，其中上述(E)防析出劑包含硫原子。

【請求項18】

一種硬化浮凸圖案之製造方法，其包括以下步驟：

- (1)將如請求項1至17中任一項之負型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)將該感光性樹脂層進行曝光之步驟；
- (3)將該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成浮凸圖案之步驟；
- (4)對該浮凸圖案進行加熱處理而形成硬化浮凸圖案之步驟。

【請求項19】

如請求項18之方法，其中上述基板由銅或銅合金形成。

【請求項20】

一種半導體裝置，其包含藉由如請求項18或19之製造方法所獲得之硬化浮凸圖案。