

公 告 本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97111085

※ 申請日期： 97.3.27

※IPC 分類： G03F 7/075 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

感光性樹脂組合物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成電子材料元件股份有限公司

ASAHI KASEI EMD CORPORATION

代表人：(中文/英文)

鴻巢 誠

KONOSU, MAKOTO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都新宿區西新宿1-23-7

23-7 NISHI-SHINJUKU 1-CHOME, SHINJUKU-KU, TOKYO, 160-0023

JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

賴末 友裕

YORISUE, TOMOHIRO

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年04月04日；特願2007-098088

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於半導體裝置、多層配線基板、微透鏡等光學材料之樹脂絕緣膜。更詳細而言，本發明係關於一種適合於大型積體化(Large-scale integration, LSI)晶片之緩衝層材料或再配線層之用以製作經圖案化之絕緣膜的感光性樹脂組合物，及使用其而獲得之樹脂絕緣膜。

【先前技術】

對以LSI晶片之緩衝層材料或再配線層材料為代表之絕緣材料的性能要求係，例如，隨著LSI之高性能化，而於高解析、低溫熱處理、低應力、低介電常數之特性方面增加嚴格性。尤其是層間絕緣膜材料為了滿足低介電常數化之要求，其耐應力、耐熱性會變弱，或對再配線Cu亦要求高速化，再配線所用之Cu因電流密度增大而產生厚膜化傾向。因此，作為緩衝層材料或再配線層材料，除了至今為止的高解析度、耐化學藥品性、耐溫度應力耐性外，厚膜形成能力、平坦化能力、低應力、低介電常數、低溫熱硬化處理亦必須得到滿足。

先前，作為LSI晶片之緩衝層材料或再配線層材料，例如使用感光性聚醯亞胺作為其代表例之一列。作為感光性聚醯亞胺，係將廣泛使用的含有於側鏈上具有光聚合性雙鍵之聚醯亞胺前驅物與光聚合起始劑之組合物，旋塗於LSI晶圓上後，通過光罩進行光照射，從而藉由光交聯反應使側鏈之雙鍵交聯。其後，藉由顯影形成圖案，藉由熱

硬化處理而使交聯鍵分解揮發，同時形成聚醯亞胺結構，藉此形成經圖案化之絕緣膜。由如此所形成之聚醯亞胺所構成之絕緣膜，其耐熱性、耐化學藥品性、機械特性優異。

作為此種感光性聚醯亞胺之問題點，可列舉：因殘留應力大而於厚膜形成時容易產生龜裂；因熱硬化處理中引起近4成之收縮而對LSI晶圓表面凹凸的平坦化能力低；於熱硬化處理之溫度為200°C以下之低溫下，聚醯亞胺結構之形成不充分、且機械特性差。

相對於此，於專利文獻1中，揭示有將具有光聚合性官能基之三烷氧基矽烷與二芳基矽烷二醇進行縮合而得之德國Fraunhofer ISC公司製造之稱為ORMOCER ONE之感光性聚矽氧化合物。該化合物與光聚合起始劑之組合物，可藉由光照射而形成負型圖案，該圖案可於150°C之低溫下進行熱硬化處理，硬化後之絕緣膜具有300°C以上之與聚醯亞胺同等的耐熱性。另一方面，具有以10 Mpa以下之低殘留應力、藉由熱硬化處理而收縮少且熱硬化前後之膜耗為3%以內之性質為代表之以聚醯亞胺所無法達成之優異特性。

於專利文獻1中，揭示有(甲基)丙烯醯氧基、苯乙烯基作為該感光性聚矽氧化合物所具有之光聚合性官能基。

又，於專利文獻2中，揭示有使具有苯乙烯基之乙烯基苯基甲基二乙氧基矽烷、與二異丁基矽烷二醇反應而得之感光性聚矽氧化合物，來作為具有光聚合性或熱聚合性之

聚矽氧樹脂。

專利文獻1：加拿大國專利第2378756號說明書

專利文獻2：美國專利申請公開2004/0242830號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明者為了獲得更高向性率之硬化膜，而研究具有苯乙烯基作為光聚合性官能基的感光性聚矽氧化合物。然而，上述文獻1或2中所揭示之具有苯乙烯基之感光性聚矽氧化合物與光聚合起始劑的組合，於空氣環境中無法充分進行聚合反應，僅可獲得殘膜率極低者。

本發明之目的在於提供一種由感光性聚矽氧化合物與光聚合起始劑所構成之感光性樹脂組合物，該感光性聚矽氧化合物於空氣環境中藉由光照射而可形成光硬化膜，並具有苯乙烯基作為光聚合性官能基。

[解決問題之技術手段]

本發明者為了解決上述課題，發現具有苯乙烯基作為感光基的感光性聚矽氧化合物、與具有氧化膦基之光聚合起始劑之組合較有效，從而完成本發明。即，本發明如以下所示。

1.一種感光性樹脂組合物，其特徵在於含有：(A)下述(I)所揭示之感光性聚矽氧化合物100質量份、及(B)下述(II)所揭示之光聚合起始劑0.1~20質量份。

(I)相對於下述通式(a)所示之至少一種矽烷醇化合物(以下，稱為(a)成分)，而將(b)成分以(a)成分/(b)成分=40莫耳

%/60莫耳%~60莫耳%/40莫耳%之比例進行添加，(b)成分係自由下述通式(b1)、(b2)、(b3)及(b4)所示之化合物(以下，稱為(b1)、(b2)、(b3)及(b4)成分)所組成之群中所選擇的至少一種化合物，並含有莫耳數為10%以上100%以下之(b1)成分，並且使用觸媒，不積極加水即可使其縮合，由此所獲得之感光性聚矽氧化合物。

此處，(b)成分之莫耳數=((b1)成分之莫耳數)+((b2)成分之莫耳數)+(3/2×(b3)成分之莫耳數)+(2×(b4)成分之莫耳數)。

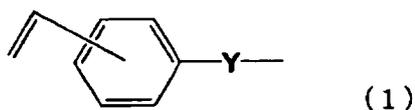


(R¹係自由C₁~C₁₂之直鏈烷基、C₃~C₁₂之支鏈烷基、C₃~C₁₂之環狀烷基、C₆~C₁₂之芳基、C₇~C₁₂之烷基芳基、及C₇~C₁₂之芳基烷基所組成之群中所選擇的一種基團。R¹既可相互相同，亦可不同。)



(R²係下述式(1)或(2)所示之取代基，R³係C₁~C₁₂之烴基，X係C₁~C₁₂之烷氧基，a係自1、2中所選擇的整數，b係自0、1中所選擇的整數，a+b不超過2。a為2時，R²既可相互相同，亦可不同。)

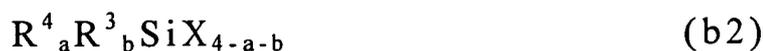
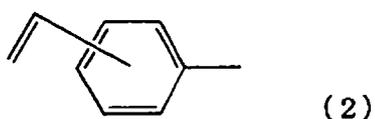
[化1]



(Y係C₁~C₁₂之烴基，或係含有自由氧、氮、氟、及硫所

組成之群中所選擇的一種以上元素之 $C_1\sim C_{12}$ 之烴基。)

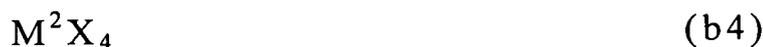
[化2]



(R^4 係自由 $C_1\sim C_{12}$ 之直鏈烷基、 $C_3\sim C_{12}$ 之支鏈烷基、 $C_3\sim C_{12}$ 之環狀烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 之芳基、 $C_7\sim C_{12}$ 之烷基芳基、 $C_7\sim C_{12}$ 之芳基烷基、 $C_2\sim C_{17}$ 之含有環氧基或不飽和雙鍵之烴基、 $C_1\sim C_{12}$ 之含有胺基、脲基或巰基之烴基、及 $C_1\sim C_{12}$ 之含氟烴基所組成之群中所選擇的一種基團， R^3 係 $C_1\sim C_{12}$ 之烴基， X 係 $C_1\sim C_{12}$ 之烷氧基， a 係自1、2中所選擇的整數， b 係自0、1中所選擇的整數， $a+b$ 不超過2。 a 為2時， R^4 既可相互相同，亦可不同。)



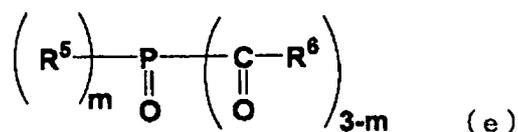
(M^1 係硼或鋁， X 係 $C_1\sim C_{12}$ 之烷氧基。)



(M^2 係矽、鍺、鈦或鉛， X 係 $C_1\sim C_{12}$ 之烷氧基。)

(II)下述式(e)所示之具有氧化磷基之至少一種光聚合起始劑。

[化3]



(m 係自1、2中所選擇的整數， R^5 及 R^6 分別獨立係自由

$C_1\sim C_{12}$ 之烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 之芳基、 $C_7\sim C_{12}$ 之烷基芳基、 $C_1\sim C_3$ 之烷氧基或鹵素取代芳基所組成之群中所選擇的一種基團。 R^5 及 R^6 有複數個時，彼等既可相同，亦可不同。)

2.如上述1之感光性樹脂組合物，其中用以獲得上述(A)感光性聚矽氧化合物之觸媒係，自由酸性化合物、鹼性化合物、及氟化物鹽所組成之群中所選擇的一種以上。

3.一種硬化凸紋圖案之形成方法，其至少依序包含如下步驟：將如上述1或2中任一項之感光性樹脂組合物塗佈於基材上而獲得塗佈膜之步驟、對塗佈膜照射活性光線而使曝光部分進行光硬化之步驟、使用顯影液除去該膜之未硬化部分之步驟、將經光硬化之膜加熱之步驟。

4.一種硬化凸紋圖案，其係利用如上述3之方法而獲得者。

5.一種半導體裝置，其具有如上述4之硬化凸紋圖案。

[發明之效果]

本發明之組合物具有如下效果：可於低溫下進行熱硬化處理，即便使用苯乙烯基作為光聚合性官能基，亦可於空氣中進行光聚合硬化。

【實施方式】

以下，對本發明加以具體說明。

本發明之感光性樹脂組合物之特徵在於含有：(A)下述(I)所揭示之感光性聚矽氧化合物100質量份、及(B)下述(II)所揭示之光聚合起始劑0.1~20質量份。

(I)相對於下述通式(a)所示之至少一種矽烷醇化合物(以

下，稱為(a)成分)，而將(b)成分以(a)成分/(b)成分=40莫耳%/60莫耳%~60莫耳%/40莫耳%之比例進行添加，(b)成分係自由下述通式(b1)、(b2)、(b3)及(b4)所示之化合物(以下，稱為(b1)、(b2)、(b3)及(b4)成分)所組成之群中所選擇的至少一種化合物，並含有莫耳數為10%以上100%以下之(b1)成分，並且使用觸媒，不積極加水即可使其縮合，由此所獲得之感光性聚矽氧化合物。

此處，(b)成分之莫耳數=((b1)成分之莫耳數)+((b2)成分之莫耳數)+(3/2×(b3)成分之莫耳數)+(2×(b4)成分之莫耳數)。

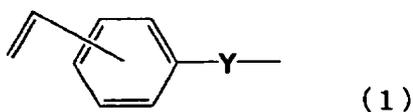


(R¹係自由C₁~C₁₂之直鏈烷基、C₃~C₁₂之支鏈烷基、C₃~C₁₂之環狀烷基、C₆~C₁₂之芳基、C₇~C₁₂之烷基芳基、及C₇~C₁₂之芳基烷基所組成之群中所選擇的一種基團。R¹既可相互相同，亦可不同。)



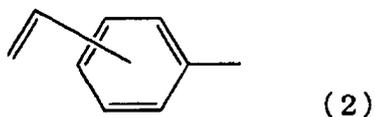
(R²係下述式(1)或(2)所示之取代基，R³係C₁~C₁₂之烴基，X係C₁~C₁₂之烷氧基，a係自1、2中所選擇的整數，b係自0、1中所選擇的整數，a+b不超過2。a為2時，R²既可相互相同，亦可不同。)

[化4]



(Y係C₁~C₁₂之烴基，或係含有自由氧、氮、氟、及硫所組成之群中所選擇的一種以上元素之C₁~C₁₂之烴基。)

[化5]



(R⁴係自由C₁~C₁₂之直鏈烷基、C₃~C₁₂之支鏈烷基、C₃~C₁₂之環狀烷基、C₆~C₁₂之芳基、C₇~C₁₂之烷基芳基、C₇~C₁₂之芳基烷基、C₂~C₁₇之含有環氧基或不飽和雙鍵之烴基、C₁~C₁₂之含有胺基、脲基或巰基之烴基、及C₁~C₁₂之含氟烴基所組成之群中所選擇的一種基團，R³係C₁~C₁₂之烴基，X係C₁~C₁₂之烷氧基，a係自1、2中所選擇的整數，b係自0、1中所選擇的整數，a+b不超過2。a為2時，R⁴既可相互相同，亦可不同。)



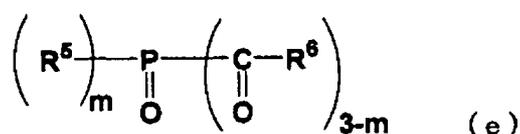
(M¹係硼或鋁，X係C₁~C₁₂之烷氧基。)



(M²係矽、鋳、鈦或鋳，X係C₁~C₁₂之烷氧基。)

(II)下述式(e)所示之具有氧化磷基之至少一種光聚合起始劑。

[化6]



(m 係自 1、2 中所選擇的整數， R^5 及 R^6 分別獨立係自由 $C_1\sim C_{12}$ 之烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 之芳基、 $C_7\sim C_{12}$ 之烷基芳基、 $C_1\sim C_3$ 之烷氧基或鹵素取代芳基所組成之群中所選擇的一種基團。 R^5 及 R^6 有複數個時，彼等既可相同，亦可不同。)

上述(a)成分之矽烷醇化合物中， R^1 係自由 $C_1\sim C_{12}$ 之直鏈烷基、 $C_3\sim C_{12}$ 之支鏈烷基、 $C_3\sim C_{12}$ 之環狀烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 之芳基、 $C_7\sim C_{12}$ 之烷基芳基、及 $C_7\sim C_{12}$ 之芳基烷基所組成之群中所選擇的一種基團。就硬化物之高折射率化之觀點而言，該等之中較好的是 $C_6\sim C_{12}$ 之芳基。

所謂烷基芳基，係具有烷基之芳基，所謂芳基烷基，係具有芳基之烷基。 R^1 既可相互相同，亦可不同。作為可具體用作 R^1 之取代基，例如可列舉：異丙基、異丁基、環己基、苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基。其中可較好使用的是 C_3 以上之支鏈烷基、 C_5 以上之環狀烷基、及苯基，最好的是苯基。作為可較好用作此種上述(a)成分之矽烷醇化合物者，例如可列舉：二苯基矽烷二醇、二異丙基矽烷二醇、二異丁基矽烷二醇、二環己基矽烷二醇等。

(b)成分係自由(b1)、(b2)、(b3)及(b4)成分所組成之群中所選擇的至少一種化合物，並含有莫耳數為10%以上100%以下之(b1)成分。

(b1)成分係以具有苯乙烯基作為感光基為特徵的烷氧基矽烷化合物。作為可較好用作 R^2 之取代基，例如可列舉苯乙烯基、1-苯乙烯基甲基、1-苯乙烯基乙基等。作為可較好用作 R^3 之取代基，例如可列舉甲基、乙基等。作為可較

好用作X之取代基，例如可列舉甲氧基、乙氧基等。作為可較好用作此種(b1)者，例如可列舉：苯乙烯基三甲氧基矽烷、苯乙烯基三乙氧基矽烷、苯乙烯基甲基二甲氧基矽烷、苯乙烯基甲基二乙氧基矽烷、1-苯乙烯基甲基三甲氧基矽烷、1-苯乙烯基甲基三乙氧基矽烷、1-苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷、1-苯乙烯基乙基三乙氧基矽烷等。

(b2)成分係二烷氧基矽烷化合物或三烷氧基矽烷化合物。作為可較好用作 R^3 之取代基，例如可列舉甲基、乙基等。作為可較好用作 R^4 之取代基，至於烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、正己基、正癸基；至於環狀烷基，例如可列舉：環戊基、環己基；至於芳基，例如可列舉：苯基、甲苯基、萘基；至於含有環氧基之基團，例如可列舉：3-縮水甘油氧基、2-(3,4-環氧基環己基)乙基；至於含有不飽和雙鍵之基團，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、3-甲基丙烯醯氧基丙基、3-丙烯醯氧基丙基；至於含有胺基之基團，例如可列舉：3-胺基丙基、3-(2-胺基乙基)胺基丙基、3-苯基胺基丙基；至於含有脲基之基團，例如可列舉：3-脲基丙基；至於含有巰基之基團，例如可列舉：3-巰基丙基；至於含氟烴基，例如可列舉：三氟丙基、十三氟-1,1,2,2-四氫辛基。作為可較好用作X之取代基，例如可列舉甲氧基、乙氧基。

作為可較好用作此種(b2)成分者，例如可列舉：甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、

乙基三甲氧基矽烷、二異丙基二甲氧基矽烷、二異丁基二甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、正癸基三甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷、二環戊基二乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、十三氟-1,1,2,2-四氫辛基三甲氧基矽烷。

(b3)成分係三烷氧基鋁或三烷氧基硼。作為可較好用作X之取代基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基。作為可較好用作此種(b3)成分者，例如可列舉：三甲氧基鋁、三乙氧基鋁、三正丙氧基鋁、三異丙氧基鋁、三正丁氧基鋁、三異丁氧基鋁、三第二丁氧基鋁、三第三丁氧基鋁、三甲氧基硼、三乙氧基硼、三正丙氧基硼、三異丙氧基硼、三正丁氧基硼、三異丁氧基硼、三第二丁氧基硼。

(b4)成分係四烷氧基矽烷、四烷氧基鍍、四烷氧基鈦或四烷氧基錳。作為可較好用作X之取代基，例如可列舉：

甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基。

上述(A)感光性聚矽氧化合物係具有苯乙烯基作為感光基，並藉由以下方式而得：相對於上述(a)成分之矽烷醇化合物，而將(b)成分以(a)/(b)=40莫耳%/60莫耳%~60莫耳%/40莫耳%之比例進行添加，(b)成分係自由上述(b1)、(b2)、(b3)及(b4)成分所組成之群中所選擇的至少一種化合物，並含有莫耳數為10%以上100%以下、更好的是50%以上100%以下、尤其好的是80%以上100%以下之(b1)成分，並且使用觸媒，不積極加水即可使其縮合而得。

此處，(b)成分之莫耳數=((b1)成分之莫耳數)+((b2)成分之莫耳數)+(3/2×(b3)成分之莫耳數)+(2×(b4)成分之莫耳數)。

(b3)成分具有3個烷氧基(官能基)，(b4)成分具有4個烷氧基(官能基)。又，(b1)及(b2)成分有時具有2個或3個烷氧基，即便具有3個時有助於反應的亦僅為2個，故以2官能為基準。因此，如上式乘以係數。

(a)成分/(b)成分之比例，為40莫耳%/60莫耳%~60莫耳%/40莫耳%，較好的是45莫耳%/55莫耳%~55莫耳%/45莫耳%，更好的是48莫耳%/52莫耳%~52莫耳%/48莫耳%，最好的是50莫耳%/50莫耳%。縮合溫度為50~150°C，較好的是70~120°C。縮合時將加熱回流後所生成之醇減壓蒸餾除去。

作為可使用之觸媒，至於酸性化合物，可列舉：

$Ti(OR^7)_4$ 、 $Zr(OR^7)_4$ 、 $B(OR^7)_3$ 、 $Al(OR^7)_3$ ；至於鹼性化合物，可列舉：鹼土類金屬氫氧化物；至於氟化物鹽，可列舉： NH_4F 、 NR^7_4F (此處 R^7 係自由 $C_1\sim C_{12}$ 之直鏈狀烴基、 $C_3\sim C_{12}$ 之支鏈烷基、 $C_3\sim C_{12}$ 之環狀烷基所組成之群中所選擇的一種以上基團)。

具體而言，作為酸性化合物，例如可列舉：三甲氧基鋁、三乙氧基鋁、三正丙氧基鋁、三異丙氧基鋁、三正丁氧基鋁、三異丁氧基鋁、三第二丁氧基鋁、三第三丁氧基鋁、三甲氧基硼、三乙氧基硼、三正丙氧基硼、三異丙氧基硼、三正丁氧基硼、三異丁氧基硼、三第二丁氧基硼、三第三丁氧基硼、四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四異丁氧基鈦、四第二丁氧基鈦、四第三丁氧基鈦、四甲氧基鋇、四乙氧基鋇、四正丙氧基鋇、四異丙氧基鋇、四正丁氧基鋇、四異丁氧基鋇、四第二丁氧基鋇、四第三丁氧基鋇。

作為鹼性化合物，例如可列舉：氫氧化鋇、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化鈣、氫氧化鎂、氫氧化銨、四甲基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、三乙胺。

作為氟化物鹽，例如可列舉：氟化銨、氟化四甲基銨、氟化四丁基銨。

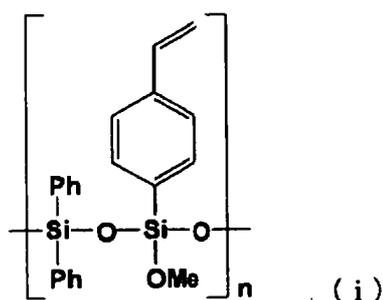
該等觸媒中，可較好使用的是自由四異丙氧基鈦(異丙氧化鈦)、氫氧化鋇、氫氧化鋇、氫氧化鈣、及氫氧化鎂所組成之群中所選擇的一種以上。

相對於矽烷醇化合物(a)成分與(b)成分之合計，觸媒之

使用量為0.01~10質量%，較好的是0.1~5質量%。就反應進行之觀點而言，觸媒之使用量為0.01質量%以上。就熱硬化膜之機械特性之觀點而言，觸媒之使用量為10質量%以下。再者，作為(b3)成分之三烷氧基鋁、三烷氧基硼，及作為(b4)成分之四烷氧基鈦、四烷氧基鋯亦兼作觸媒之功能。

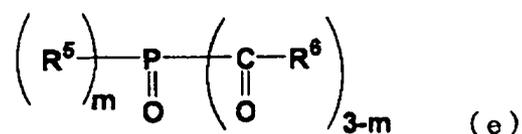
此處，例如(a)成分單獨為二苯基矽烷二醇、(b)成分單獨為(b1)成分苯乙烯基三甲氧基矽烷時，所生成之縮合物之結構變成如下述式(i)之直線狀。

[化7]



對(B)下述式(e)所示之具有氧化磷基之至少一種光聚合起始劑加以說明。

[化8]



(m係自1、2中所選擇的整數，R⁵及R⁶分別獨立係自由C₁~C₁₂之烷基、C₆~C₁₂之芳基、C₇~C₁₂之烷基芳基、C₁~C₃之烷氧基或鹵素取代芳基所組成之群中所選擇的一種基

團。R⁵及R⁶有複數個時，彼等既可相同，亦可不同。)

作為(B)光聚合起始劑，若係上述式(e)所示之具有氧化磷基之光聚合起始劑，則可使用任意者，具體可列舉：雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化磷(商品名：IRGACURE 819)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷(商品名：CGI 403)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷(商品名：DAROCURE TPO)。相對於上述(A)感光性聚矽氧化合物，此種光聚合起始劑之添加量為0.1~20質量份，更好的是0.2~10質量份，尤其好的是0.2~5質量份。就靈敏度之觀點而言，為0.1質量份以上，就機械特性之觀點而言，為20質量份以下。

再者，亦可於不超過上述(B)之10質量%之範圍內添加除上述(B)以外者，來作為光聚合起始劑。

作為除上述(B)以外之光聚合起始劑，例如可列舉下述化合物。

(1)二苯甲酮衍生物：例如，二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、蒽酮

(2)苯乙酮衍生物：例如，2,2'-二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)公司製造、IRGACURE 651)、1-羥基環己基苯基酮(汽巴精化公司製造、IRGACURE 184)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮(汽巴精化公司製造、IRGACURE 907)、2-羥基-1-

{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]-苯基}-2-甲基丙烷-1-酮(汽巴精化公司製造、IRGACURE 127)、苯基乙醛酸甲酯

(3)噻噸酮衍生物：例如，噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、二乙基噻噸酮

(4)苯偶醯衍生物：例如，苯偶醯、苄基二甲基縮酮、苄基-β-甲氧基乙基縮醛

(5)安息香衍生物：例如，安息香、安息香甲醚、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(汽巴精化公司製造、DAROCURE 1173)

(6)脞系化合物：例如，1-苯基-1,2-丁烷二酮-2-(O-甲氧羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-甲氧羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-苯甲醯基)脞、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(O-乙氧羰基)脞、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(O-苯甲醯基)脞、1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基脞)](汽巴精化公司製造、IRGACURE OXE01)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯脞)(汽巴精化公司製造、IRGACURE OXE02)

(7)α-羥基酮系化合物：例如，2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷

(8)α-胺基烷基苯酮系化合物：例如，2-苄基-2-二甲胺

基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1(汽巴精化公司製造、IRGACURE 369)、2-二甲胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-咪啉-4-基-苯基)丁烷-1-酮(汽巴精化公司製造、IRGACURE 379)

(9)氧化膦系化合物：例如，雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(汽巴精化公司製造、IRGACURE 819)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦(汽巴精化公司製造、DAROCURE TPO)

(10)二茂鈦化合物：例如，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(汽巴精化公司製造、IRGACURE 784)

又，於使用該等時，既可單獨使用，亦可使用2種以上之混合物。

該等光聚合起始劑可與光聚合增感劑一同使用。作為光聚合增感劑，例如可列舉：4,4'-雙乙胺基二苯甲酮、1-苯基-1H-四唑-5-硫醇、2,2'-(苯基亞胺基)二乙醇等。於使用該等時，既可單獨使用，亦可將2種以上混合而使用。相對於(B)光聚合起始劑，其添加量較好的是1~100質量份，更好的是1~60質量份。

於本發明中，亦可添加具有2個以上光聚合性不飽和鍵基之化合物來作為交聯性單體。作為此種單體，較好的是可藉由光聚合起始劑之作用而聚合的多官能(甲基)丙烯酸化合物，例如可列舉：聚乙二醇二丙烯酸酯[乙二醇單位數

為 2~20]、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯[乙二醇單位數為 2~20]、聚(1,2-丙二醇)二丙烯酸酯[1,2-丙二醇單位數為 2~20]、聚(1,2-丙二醇)二甲基丙烯酸酯[1,2-丙二醇單位數為 2~20]、聚丁二醇二丙烯酸酯[丁二醇單位數為 2~10]、聚丁二醇二甲基丙烯酸酯[丁二醇單位數為 2~10]、1,4-環己烷二丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯[乙二醇單位數為 2~20]、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三-2-羥乙基異三聚氰酸酯三丙烯酸酯、三-2-羥乙基異三聚氰酸酯三甲基丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、亞甲雙丙烯醯胺、乙二醇二縮水甘油醚-甲基丙烯酸加成物、甘油二縮水甘油醚-丙烯酸加成物、雙酚A二縮水甘油醚-丙烯酸加成物、雙酚A二縮水甘油醚-甲基丙烯酸加成物、乙氧化雙酚A二丙烯酸酯[乙二醇單位數為 2~30]、乙氧化雙酚A二甲基丙烯酸酯[乙二醇單位數為 2~30]、N,N'-雙(2-甲基丙烯醯氧基乙基)脲等。又，於使用該等時，視需要，既可單獨使用，亦可將 2 種以上混合而使用。相對於(A)感光性聚矽氧化合物，其添加量較好的是 1~100 質量份，更好的是 5~50 質量份。

於本發明中，為了進一步提昇感光性聚矽氧化合物與基材之密著性，亦可添加密著助劑。作為可使用之密著助

劑，例如可列舉：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷或3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等烷氧基矽烷化合物等。於使用該等時，既可單獨使用，亦可將2種以上混合而使用。相對於(A)感光性聚矽氧化合物，其添加量較好的是0.1~20質量份，更好的是0.5~10質量份。

含有上述(A)感光性聚矽氧化合物及上述(B)光聚合起始劑之感光性樹脂組合物，可於無溶劑下使上述(A)感光性聚矽氧化合物與上述(B)光聚合起始劑反應而獲得，於使用溶劑時，可藉由共溶解於乙酸丙酯而製造。此時可用之溶劑，若可溶解上述(A)感光性聚矽氧化合物與上述(B)光聚合起始劑之兩者，則並無特別限制，具體可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(以下，亦稱為「NMP」。)、N-乙基-2-吡咯烷酮、四氫呋喃、N,N-二甲基乙醯胺(以下，亦稱為「DMAc」。)、二甲亞砷、六甲基磷醯胺、吡啶、環戊酮、 γ -丁內酯(以下，亦稱為「GBL」。) 、 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-吡咯烷酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯甲醚、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等，該等既可單獨使用，或亦可將2種以上組合而使用。該等溶劑可根據塗佈膜厚、黏度而適當添加至本發明之組合物中，相對於(A)聚矽氧化合物，較好的是於5~100質量份之範圍內使用。

繼而，對硬化凸紋圖案之形成方法加以闡述。形成硬化

凸紋圖案係至少依序進行如下步驟：於基材上塗佈上述感光性樹脂組合物而獲得塗佈膜之步驟、對塗佈膜照射活性光線而使曝光部分進行光硬化之步驟、使用顯影液除去該膜之未硬化部分之步驟、將經光硬化之膜加熱之步驟。

作為基材，除矽晶圓、陶瓷基板、鋁基板等以外，可列舉所期望之各種基材。作為於基材上塗佈上述感光性樹脂組合物之方法，例如可列舉：使用旋轉式塗佈機、棒式塗佈機、刮刀塗佈機、簾幕式塗佈機、絲網印刷機進行塗佈，或使用噴塗機進行噴霧塗佈之方法。塗佈膜之厚度較好的是1~100 μm ，更好的是2~50 μm 。

所獲得之塗佈膜含有溶劑時，可藉由風乾、烘箱或加熱板之加熱乾燥、真空乾燥來進行乾燥。

以上述方式而獲得之塗佈膜，於將經塗佈之基材於80~200 $^{\circ}\text{C}$ 下軟烘烤後，使用曝光裝置，例如接觸式對準機、鏡面投影機、步進機，於空氣中藉由紫外線光源來進行曝光。就作為光硬化型樹脂之圖案的解析度及操作性方面而言，其光源波長較好的是i線，作為裝置，較好的是步進機。

其後，為了提昇光靈敏度等，視需要，可藉由任意溫度、時間之組合(較好的是溫度為40 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 、時間為10秒鐘~360秒鐘)而施以曝光後烘烤(post exposure bake, PEB)、或顯影前烘烤(預烘烤)。

顯影可自先前已知的光阻之顯影方法，例如旋轉噴霧法、淺灘式顯影法、伴隨超音波處理之浸漬法中選擇任意

方法來進行。

作為可使用之顯影液，較好的是上述(A)感光性聚矽氧化合物之良溶劑與不良溶劑之組合。作為該良溶劑，例如可使用：N-甲基吡咯烷酮、N-乙醯基-2-吡咯烷酮、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、丙二醇單甲醚乙酸酯，又，作為不良溶劑，例如可使用：甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙二醇單甲醚及水。不良溶劑相對於良溶劑之比例，可根據(A)感光性聚矽氧化合物之溶解性進行調整。亦可將各溶劑進行組合而使用。

顯影結束後，藉由淋洗液進行清洗，而除去顯影液，藉此獲得附有凸紋圖案之塗膜。作為淋洗液，可將蒸餾水、甲醇、乙醇、異丙醇、丙二醇單甲醚等單獨使用，或進行適當混合而使用，或者亦可進行階段性組合而使用。

作為連同基材進行加熱之步驟，將附有硬化凸紋圖案之基材加熱至 100°C 以上，使未反應苯乙烯基鍵結而進行熱處理。加熱溫度較好的是 100°C 以上 300°C 以下。就加熱時未反應雙鍵進行反應之觀點而言，為 100°C 以上，就防止熱分解之觀點而言，為 300°C 以下。時間較好的是0.5~5小時。加熱可藉由加熱板、烘箱、可設定溫度程式之升溫式烘箱來進行。作為加熱時之環境氣體，可使用空氣，亦可使用惰性氣體，例如氮氣、氬氣。

將上述硬化凸紋圖案用作自由形成於矽晶圓等基材上之半導體裝置的表面保護膜、層間絕緣膜、及 α 線遮蔽膜所

組成之群中所選擇的任一者，並且其他步驟應用眾所周知之半導體裝置之製造方法，藉此可製造各種半導體裝置。

實施例

繼而，藉由實施例對本發明加以更詳細說明。

[實施例1]

<感光性聚矽氧化合物之合成>

於500 ml 茄型燒瓶中饋入二苯基矽烷二醇0.5莫耳(108.16 g)、苯乙烯基三甲氧基矽烷0.5莫耳(112.15 g)、四異丙氧化鈦0.011莫耳(3.13 g)，將冷凝器安裝於茄型燒瓶上，於油浴中將混合物之溫度自室溫緩慢升溫至80°C。將油浴之溫度設為80°C，根據所產生之甲醇確認回流後，於該溫度下繼續回流1小時。自茄型燒瓶除去冷凝器，於相同溫度下藉由真空處理除去甲醇。此時，為了不引起突然沸騰，而緩慢提高真空度，達到1~3 torr左右後，於80°C下攪拌，並繼續真空處理。最後回至常壓而結束除甲醇，合成感光性聚矽氧化合物。

<感光性樹脂組合物之製備與評價>

於所合成之感光性聚矽氧化合物100質量份中，將作為光聚合起始劑的汽巴精化公司製造之DAROCURE TPO(2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷)1質量份，進行攪拌並使其溶解，而製備感光性樹脂組合物(以下，亦稱為「清漆」)。

使用旋轉式塗佈機將該清漆旋塗於矽晶圓上，於120°C下預烘烤6分鐘。繼而使用i線曝光機(佳能股份有限公司製

造之PLA曝光機)，於空氣環境中對樹脂面整體進行曝光(曝光量為500 mJ/cm²)。將PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)作為顯影液，將其進行旋轉顯影，結果根據顯影前後膜厚之差而求得之殘膜率為70%。於氮氣環境中將該顯影膜進行3小時180°C熱處理而使其硬化結束，該熱處理過程中確認無膜耗。

[實施例2]

使用氫氧化鋇0.001莫耳替代四異丙氧化鈦0.011莫耳來作為觸媒，除此之外，以與實施例1相同之方式，合成感光性聚矽氧化合物，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為70%。於氮氣環境中將該顯影膜進行3小時180°C熱處理而使其硬化結束，於該熱處理過程中確認無膜耗。

[實施例3]

使用汽巴精化公司製造之CGI 403(雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦)替代DAROCURE TPO，來作為光聚合起始劑，除此之外，以與實施例1相同之方式，合成感光性聚矽氧化合物，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為50%。於氮氣環境中將該顯影膜進行3小時180°C熱處理而使其硬化結束，於該熱處理過程中確認無膜耗。

[實施例4]

使用汽巴精化公司製造之IRGACURE 819(雙(2,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦)替代DAROCURE TPO，來作為光聚

合起始劑，除此之外，以與實施例1相同之方式，合成感光性聚矽氧化合物，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為40%。於氮氣環境中將該顯影膜進行3小時180°C熱處理而使其硬化結束，於該熱處理過程中確認無膜耗。

[實施例5]

使用自德國Fraunhofer研究所購得之RF11(使用觸媒不積極加水，即可使二異丁基矽烷二醇與苯乙烯基甲基二乙氧基矽烷縮合，由此而得之感光性聚矽氧化合物)，替代實施例1中所合成者，來作為感光性聚矽氧化合物，除此之外，以與實施例1相同之方式，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為60%。於氮氣中將該顯影膜進行3小時180°C熱處理而使其硬化結束，於該熱處理過程中確認無膜耗。

[比較例1]

使用汽巴精化公司製造之IRGACURE 369(2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苄基)丁酮-1)替代DAROCURE TPO，來作為光聚合起始劑，除此之外，以與實施例1相同之方式，合成感光性聚矽氧化合物，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為0%。

[比較例2]

使用汽巴精化公司製造之IRGACURE 127(2-羥基-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苄基]苄基}-2-甲基丙烷)替代DAROCURE TPO，來作為光聚合起始劑，除此之外，以

與實施例1相同之方式，合成感光性聚矽氧化合物，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為0%。

[比較例3]

使用汽巴精化公司製造之IRGACURE OXE02(乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基],1-(O-乙醯肟))替代DAROCURE TPO，來作為光聚合起始劑，除此之外，以與實施例1相同之方式，合成感光性聚矽氧化合物，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為0%。

[比較例4]

使用汽巴精化公司製造之IRGACURE 369(2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)丁酮-1)替代DAROCURE TPO，來作為光聚合起始劑，除此之外，以與實施例5相同之方式，製備感光性樹脂組合物，並對其進行評價。此時曝光顯影後之殘膜率為0%。

將以上實施例1~5、比較例1~4之結果匯總於表1。

[表1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
感光性聚矽氧化合物*1	100		100	100		100	100	100	
感光性聚矽氧化合物*2		100							
RF11					100				100
DAROCURE TPO	1	1			1				
CGI 403			1						
IRGACURE 819				1					
IRGACURE 369						1			1
IRGACURE 127							1		
IRGACURE OXE02								1	
殘膜率%	70	70	50	40	60	0	0	0	0

*¹ 二苯基矽烷二醇/苯乙烯基三甲氧基矽烷縮合物、異丙氧化鈦觸媒

*² 二苯基矽烷二醇/苯乙烯基三甲氧基矽烷縮合物、氫氧化銀觸媒

[產業上之可利用性]

本發明可適用於電子材料、例如半導體裝置、多層配線基板所用的感光性絕緣膜領域。

五、中文發明摘要：

本發明使用一種包含具有苯乙烯基作為感光基之感光性聚矽氧化合物、以及特定結構之光聚合起始劑的感光性樹脂組合物。藉此，提供一種適合用作LSI晶片之緩衝層材料或再配線層之可於空氣中進行光聚合硬化的感光性樹脂組合物，以及使用感光性樹脂組合物之硬化凸紋圖案之形成方法，及具有硬化凸紋圖案之半導體裝置。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種感光性樹脂組合物，其特徵在於含有：(A)下述(I)所述之感光性聚矽氧化合物100質量份、及(B)下述(II)所述之光聚合起始劑0.1~20質量份，

(I)相對於下述通式(a)所示之至少一種矽烷醇化合物(以下，稱為(a)成分)，而將(b)成分以(a)成分/(b)成分=40莫耳%/60莫耳%~60莫耳%/40莫耳%之比例進行添加，(b)成分係自由下述通式(b1)、(b2)、(b3)及(b4)所示之化合物(以下，稱為(b1)、(b2)、(b3)及(b4)成分)所組成之群中所選擇的至少一種化合物，並含有莫耳數為10%以上100%以下之(b1)成分，並且使用觸媒，不積極加水使其縮合，由此所獲得之感光性聚矽氧化合物，

此處，(b)成分之莫耳數=((b1)成分之莫耳數)+((b2)成分之莫耳數)+(3/2×(b3)成分之莫耳數)+(2×(b4)成分之莫耳數)，



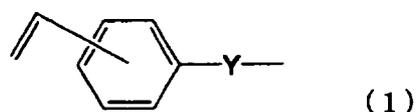
(R^1 係自由 $C_1\sim C_{12}$ 之直鏈烷基、 $C_3\sim C_{12}$ 之支鏈烷基、 $C_3\sim C_{12}$ 之環狀烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 之芳基、 $C_7\sim C_{12}$ 之烷基芳基、及 $C_7\sim C_{12}$ 之芳基烷基所組成之群中所選擇的一種基團， R^1 可相互相同亦可不同)



(R^2 係下述式(1)或(2)所示之取代基， R^3 係 $C_1\sim C_{12}$ 之烴基， X 係 $C_1\sim C_{12}$ 之烷氧基， a 係自1、2中所選擇的整數， b 係自0、1中所選擇的整數， $a+b$ 不超過2； a 為2時， R^2

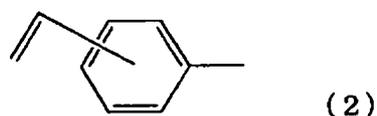
可相互相同亦可不同)

[化1]



(Y係C₁~C₁₂之烴基，或係含有自由氧、氮、氟、及硫所組成之群中所選擇的一種以上元素之C₁~C₁₂之烴基)

[化2]



(R⁴係自由C₁~C₁₂之直鏈烴基、C₃~C₁₂之支鏈烴基、C₃~C₁₂之環狀烴基、C₆~C₁₂之芳基、C₇~C₁₂之烴基芳基、C₇~C₁₂之芳基烴基、C₂~C₁₇之含有環氧基或不飽和雙鍵之烴基、C₁~C₁₂之含有胺基、脲基或巰基之烴基、及C₁~C₁₂之含氟烴基所組成之群中所選擇的一種基團，R³係C₁~C₁₂之烴基，X係C₁~C₁₂之烴氧基，a係自1、2中所選擇的整數，b係自0、1中所選擇的整數，a+b不超過2；a為2時，R⁴可相互相同亦可不同)



(M¹係硼或鋁，X係C₁~C₁₂之烴氧基)

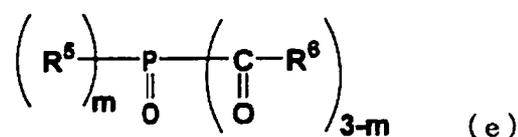


(M²係矽、鋳、鈦或鋇，X係C₁~C₁₂之烴氧基)

(II)下述式(e)所示之具有氧化磷基之至少一種光聚合

起始劑，

[化3]



(m係自1、2中所選擇的整數，R⁵及R⁶分別獨立係自由C₁~C₁₂之烷基、C₆~C₁₂之芳基、C₇~C₁₂之烷基芳基、C₁~C₃之烷氧基或鹵素取代芳基所組成之群中所選擇的一種基團；R⁵及R⁶有複數個時，彼等亦可相同亦可不同)。

2. 如請求項1之感光性樹脂組合物，其中用以獲得上述(A)感光性聚矽氧化合物之觸媒係由酸性化合物、鹼性化合物及氟化物鹽所組成之群中所選擇的一種以上。
3. 一種硬化凸紋圖案之形成方法，其至少依序包含如下步驟：將如請求項1或2中任一項之感光性樹脂組合物塗佈於基材上而獲得塗佈膜之步驟；對塗佈膜照射活性光線而使曝光部分進行光硬化之步驟；使用顯影液除去該膜之未硬化部分之步驟；將經光硬化之膜加熱之步驟。
4. 一種硬化凸紋圖案，其係利用如請求項3之方法而獲得者。
5. 一種半導體裝置，其具有如請求項4之硬化凸紋圖案。

七、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：(無)
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：