

公告本

申請日期	88 年 10 月 6 日
案 號	88117252
類 別	G03F 7/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

569078

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	光敏性聚合體組合物、形成浮凸圖案之方法、以及電子零件
	英 文	Photosensitive polymer composition, method for forming relief patterns, and electronic parts
二、發明 創作人	姓 名	(1) 布村昌隆 (2) 大江匡之
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國茨城縣日立市末広町五-二-四五
	住、居所	(2) 日本國茨城縣日立市高鈴町一-一六-五-二〇一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日立化成杜邦微系統股份有限公司 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都渋谷區渋谷三丁目一〇番一三號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 濱島統一

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利, 申請日期:	案號:	<input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	1998年10月30日	10-310521	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	1999年3月29日	11-86995	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於： _____ , 寄存日期： _____ , 寄存號碼： _____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

本發明關於一種光敏性聚合體組合物，關於一種使用該組合物形成浮凸圖案的方法，並且關於電子零件。更明確地，其關於一種正向型、耐熱的，在熱之下可以變成耐熱聚醯亞胺聚合體之光敏性聚合體組合物，其係適合用於表面保護膜，層間絕緣膜及其他用於電子零件者例如半導體裝置，等等，關於一種使用該組合物形成浮凸圖案的方法，並且關於電子零件。

相關技藝之說明

聚醯亞胺具有良好的耐熱性以及良好的機械性質，並且容易形成表面可以好好平坦化之薄膜。具有那些優點故，其係廣用於表面保護膜，層間絕緣膜及其他用於半導體裝置者。

其中聚醯亞胺係用於表面保護膜或層間絕緣膜，形成穿孔之步驟以及在那些膜之類似現象基本上係以蝕刻方法達到，其中係使用正向型光阻劑。然而，該步驟包含運用並且移除這樣的光阻劑，藉其來完成該步驟。這就是該步驟問題所在。為了合理化處理該加工步驟，具有光敏性之耐熱材料因此被研究。

關於光敏性聚醯亞胺組合物，舉例來說，已知者係（1）聚醯亞胺先驅組合物其中係透過酯之鍵結引入一個光敏性基團（JP-B-52-30207，等等），以及（2）一種將含有可以藉由化學光之作用而二聚化或聚合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(2)

之碳-碳雙鍵，氨基及芳香族二疊氮化合物加至聚醯胺酸製成之組合物(JP-B-3-36861，等等)。

在使用這樣的光敏性聚醯亞胺組合物時，通常，組合物之溶液係用於基質上，然後乾燥，並且藉著光罩曝露於活性光線下，之後利用顯影劑在基質上形成圖案移去非曝光區域。

然後，上面提到的組合物(1)及(2)兩者都係正向型的，而這些的顯影則需要有機溶液。因此，使用正向型光阻劑之蝕刻程序係轉變成使用負向型光敏性聚醯亞胺時，問題在於曝光裝置及顯影設備用光罩必須更換。

另一方面，關於正向型光敏性聚醯亞胺，舉例來說，已知的係(3)一種聚醯亞胺先驅物其中係透過酯鍵引入鄰硝苯基(JP-A-60-37550)，以及(4)一種組合物其含有一種具有酚羥基之聚醯胺酸及鄰醌二疊氮化合物(JP-A-4-204945)。

然而，先驅物(3)基本上對具有不超過300nm波長之光線係敏感的，而且其靈敏度係低的。因此，先驅物(3)在當今此技藝中大量使用之i-光譜線分段濾光器(用於單一波長365nm之光線)係有問題的，因此幾乎無法使用。另一方面，組合物(4)也有問題其中其靈敏度也不適合即使高於先驅物(3)之靈敏度。現在，沒人可得到具有適當良好靈敏度之正向型光敏性聚醯亞胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(3)

發明總結

本發明在克服在相關技藝中這些上面提到的問題。

尤其，發明提供一種正向型耐熱光敏性聚合體組合物，其具有高靈敏度並且不需花費許多時間顯影。

本發明還提供一種正向型耐熱光敏性聚合體組合物，其具有更高的靈敏度或更高的解析度，需要的顯影時間更短，或者得到更佳的圖案。

本發明還提供可靠性高具有此良好浮凸圖案的電子零件。

本發明之光敏性聚合體組合物含有(a)一種聚醯亞胺先驅物或一種聚醯亞胺其係溶於鹼性水溶液中，(b)一種曝露於光線時可以產生酸之化合物，以及(c)一種具有酚羥基之化合物。

在鹼性水溶液中該組合物可能另外含有專為成份(a)之(d)分解延遲劑。

在該組合物中，較佳地，成份(b)係一種鄰醯重氮化合物。

較佳地還有，在組合物中成份(a)係一種聚醯胺酸或種聚醯亞胺。

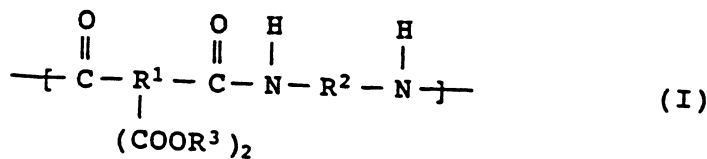
極佳地，該成份(a)係一種具有通式(I)表示之重覆單元之聚醯胺酸：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

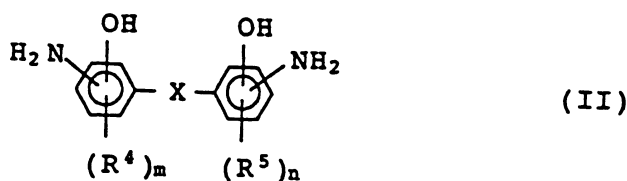
線

五、發明說明 (4)



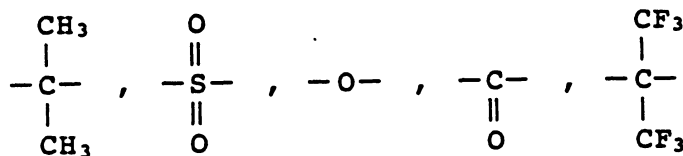
其中 R^1 表示一個四價有機基團； R^2 表示一個具有羧基或酚羥基之二價有機基團；而兩個 R^3 則表示各別獨立之單價有機基團。

極佳地，在該組合物之成份 (c) 係一種通式 (II) 表示之化合物：



其中 X 表示單鍵或二價基； R^4 及 R^5 各表示一個烷基；而 m 及 n 表示各別單獨從 0 至 3 之整數。

極佳地，在化學式 (II) 之化合物中 X 係選自以下基團：



極佳地，化學式 (II) 之化合物係 2, 2 - 雙 (3 - 氨基 - 4 - 羥苯基) 六氟丙烷。

極佳地，成份 (c) 係通式 (III) 表示之化合物

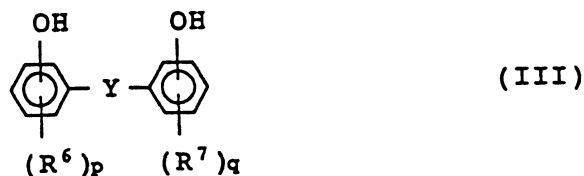
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (6)

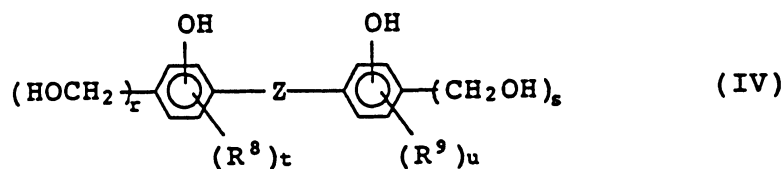
:



其中 Y 表示單鍵或一個二價基團； R^6 及 R^7 表示各別獨立之烷基；而 p 及 q 則表示各別獨立從 0 至 3 之整數。

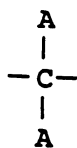
極佳地，成份 (c) 係一個具有羥甲基及酚羥基之化合物。

極佳地，具有羥甲基及酚羥基之化合物係由通式 (I V) 表示：



其中 Z 表示單鍵或一個二價基團； R^8 及 R^9 表示各別獨立之烷基或烯基；而 r 及 s 則表示各別獨立之 1 或 2；而 t 及 u 則表示各別獨立從 0 至 3 之整數。

極佳地，在化學式 (I V) 中之 Z 係基團：



其中兩個 A 表示各別單獨之氫原子或含有 1 至 10 個碳原子之烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

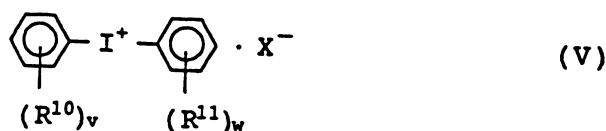
五、發明說明 (6)

極佳地，化學式 (I V) 之化合物係 3, 3'-甲雙 (2-羟基-5-甲基苯甲醇)。

極佳地，組合物中之成份 (d) 係選自銻鹽、二芳基化合物或四烷基銻鹽。

極佳地，成份 (d) 係選自二芳基碘鹽、二芳基磺胺化合物、二芳基尿素化合物或鹵化四甲基銻化合物。

極佳地，成份 (d) 係通式 (V) 表示之二芳基碘鹽



其中 R^{10} 及 R^{11} 表示各別獨立之單價有機基團，而且 R^{10} 及 R^{11} 可能相同或不同；而 v 及 w 則表示各別獨立從 0 至 5 之整數；而 X 則表示一個反向的陰離子。

極佳地，該組合物相對於重量 100 份之成份 (a)，含有重量 5 至 100 份之成份 (b) 以及重量 1 至 30 份之成份 (c)。

本發明使用光敏性聚合體組合物形成浮凸圖案的方法含有一步驟將組合物用於基質上並在其上乾燥之，一步驟將其曝光，一步驟使其顯影，以及一步驟加熱它。

較佳地，在該方法中，用於曝光步驟中之光線為 i-光譜線。

本發明之電子零件具有像上面提到方法形成之凸浮圖

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

案，其中該浮凸圖案扮演表面保護膜或層間絕緣膜。

圖形之簡要說明

圖 1 A 至圖 1 E 顯示裝配具有多層互連結構半導體裝置之程序。

元件對照表

1	半導體基質
2	保護膜
3	第一導體層
4	薄膜
5	光敏性樹脂層
6 A	視窗
6 B	視窗
6 C	視窗
7	第二導體層
8	表面保護膜

較佳體系之說明

在本發明之光敏性聚合體組合物中，成份 (a) 必須溶於用於此之鹼性水溶液中當作顯影劑，而且係一種選自溶於鹼性水溶液之聚醯亞胺先驅物及聚醯亞胺之聚合體。較佳地，因此，用於成份 (a) 之聚合體在分子內具有酸基。該聚合體係聚醯亞胺或聚醯亞胺先驅物例如聚醯胺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(8)

、聚醯胺酸、聚醯胺酸醯胺等等之中任何一者，只要具有良好的耐熱性並且只要有利於半導體裝置及多層互連板之層間絕緣膜或表面保護膜時。

由於具有酸基或此類之物，用於此之成份(a)係溶於鹼性水溶液用作顯影劑。經曝光之後，本發明之聚合體組合物薄膜之曝光區域的溶解性因為成份(b)在組合物中之改變而增加，該曝光區域藉由不同於未曝光區域之溶解速率而得到浮凸圖案。

鹼性水溶液係一種水溶液其含有四甲基銨氫氧化物、金屬氫氧化物、氨或此類溶於水中呈鹼性之物。

溶於成份(a)中之酸基包括，舉例來說，羧基、酚羥基、硫磺基，等等。用於本發明之聚合體宜含有羧基或酚羥基。

由於適合用於石版印刷，用於成份(a)之聚醯亞胺先驅物及具有羧基或酚羥基之聚醯亞胺，宜為聚醯胺酸及聚醯亞胺。這些之中，特佳係上面提到具有化學式(I)之重覆單元的聚醯胺鹽，由於其對基質之黏著力係良好的。

在化學式(I)中，由 R^1 表示之四價有機基係四羧基酸或其二酸酐或可以與二胺反應形成聚醯亞胺先驅物結構之衍化物之片段，而這宜為四價芳香族或脂肪族基，具有4至40個碳原子更佳。又更佳者， R^1 係具有6至40個碳原子之四價脂肪族基團。脂肪族基團係一種含有芳香環(例如，苯環、萘環)者。在該四價芳香基中，較佳地，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (9)

四個鍵結點都在芳香環上。鍵結點係分成兩對，而且必須每一對之兩個鍵結點係位於芳香環之鄰位或接近位置。鍵結之兩對可能在一個相同之芳香環上，或者可能在不同芳香環上視鍵結之彼此以任何想要之鍵結方式。

在化學式 (I) 中，具有羧基或酚羥基之二價有機基團，其以 R^2 表示，係由具有羧基或酚羥基之二胺化合物從該化合物移除氨基衍化成的片段，而且這可以與四羧酸，或與其二酸酐或衍化物反應生成聚醯亞胺先驅物結構。二價有機基團宜為芳香或脂肪族基團，除了羧基內之碳原子之外具有 2 至 40 個碳原子更佳。又更佳地，就是一個芳香族基團中碳原子落於指定範圍之內。在二價芳香基團中，較佳地，這兩個鍵結點係直接在芳香環上。在此，該二鍵結點可能在一個相同芳香環上，或者可能在不同芳香環上。二價芳香族基團必須具有 1 至 8 個羧基或酚羥基並且這些羧或酚羥基也係直接在芳香環上。

在化學式 (I) 中， R^3 表示之單價有機基團宜為脂肪族或芳香族基團，具有 1 至 20 個碳原子更佳。

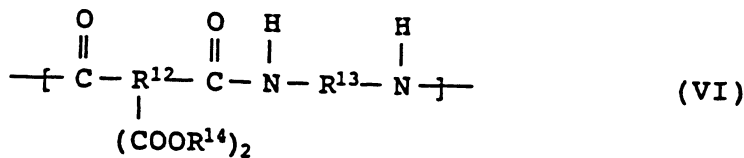
具有化學式 (I) 重覆單元之聚醯亞胺先驅物可能具有任何除了化學式 (I) 重覆單元之外其他重覆單元。舉例來說，其可能具有以上通式 (V I) 之重覆單元：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)



其中 R^{12} 代表四價有機基團； R^{13} 代表具有羧基或酚羥基之外之二價有機基團；而 R^{14} 代表單價有機基團。

在化學式 (VI) 中，對於 R^{12} 代表之四價有機基團，指的是相同於上敘 R^1 代表的那些。還有在化學式 (VI) 中，對於具有羧基或酚羥基之外之二價有機基團，其以 R^{13} 代表，指的是相同於上敘 R^2 代表的那些，除了具有除了羧基或酚羥基之外的基團。另外在化學式 (VI) 中， R^{14} 代表之單價有機基團，指的是相同於上敘 R^3 代表的那些。

一個化學式 (I) 及 (VI) 之重覆單元各具有兩個 R^3 及兩個 R^{14} 。在這些化學式中，兩個 R^3 還有兩個 R^{14} 可能係相同或者不同者。在這些構成一個聚醯亞胺先驅物之化學式的重覆單元中，許多 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{12} 、 R^{13} 還有 R^{14} 可能係相同或不同者。

在具有化學式 (I) 重覆單元之聚醯胺酸中，化學式 (I) 重覆單元對化學式 (VI) 者之比率必須落於 0.2 及 1 之間，介於 0.4 及 1 之間更佳，在 $a / (a + b)$ 項目中 a 指化學式 (I) 之重覆單元數目而 b 指化學式 (VI) 之重覆單元數目。如果比率小於 0.2，聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(11)

醯胺鹽在鹼性水溶液中之溶解度可能不良。

具有化學式(I)重覆單元之聚醯胺鹽可能另外還具有其他化學式(VI)或(VI)之重覆單元其中一個或兩個 R^3 或者一個或兩個 $R^{1,2}$ 係被氫原子所取代。

在上敘之聚醯胺鹽中，化學式(I)及(VI)之重覆單元之加總必須，或者也可以說，重覆單元其中羧基在四羧酸片段中係完全被酯化之加總，相對於所有構成聚醯胺鹽之重覆單元，落於50%及100%之間，介於80%及100%之間更佳，介於90%及100%之間又更佳。在此所指之一個重覆單元係由一個酸片段及一個氮片段組成。

較佳地，用於成份(a)之聚醯亞胺先驅物或聚醯亞胺具有重量平均分子量從3,000至200,000，由5,000至100,000更佳。分子量係透過膠凝滲透層析儀測量，以聚苯乙烯標準物之校正曲線為基準。

在本發明中，用於成份(a)之聚醯胺鹽可以製造，舉例來說，藉著四羧酸二酯二鹵(例如，氯、溴，等等)化物與具有羧基或酚羥基之二胺化合物反應並與任何不具羧基或酚羥基之二胺化合物反應。在此例子中，反應宜發生於脫水鹵化劑出現之有機溶劑中。

關於四羧酸二酯二鹵化物，宜為四羧酸二酯二氯化物。四羧酸二酯二氯化物可能藉由四羧酸二酯，其係透過四羧酸二酐及一種醇化合物得到，與亞硫醯氯反應製成。

關於四羧酸二酸酐，舉例來說，較佳者係芳香族四羧

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂
線

五、發明說明 (12)

酸二酐例如均苯四甲酸二酐、3, 3', 4, 4' - 二苯四羧酸二酐、2, 3, 3', 4' - 二苯四羧酸二酐、2, 2', 3, 3' - 二苯四羧酸二酐、3, 3', 4', 4' - 苯甲酮四羧酸二酐、3, 3', 4, 4' - 二苯醌四羧酸二酐、3, 3', 4, 4' - 二苯磺胺四羧酸二酐、1, 2, 3, 4 - 環戊烷四羧酸二酐、1, 2, 5, 6 - 萘四羧酸二酐、2, 3, 6, 7 - 萘四羧酸二酐、1, 4, 5, 8 - 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、3, 3', 4, 4' - 二苯磺胺四羧酸二酐、3, 3', 4, 4' - 四苯矽烷四羧酸二酐、2, 2 - 雙(3, 4 - 二羧苯基)六氟丙烷二酐，等等。這些之中之一種或更多可能單獨或合併使用。

在聚醯胺鹽中，醇化合物可能以用作側鏈酯類物質之起始材料。關於醇化合物，舉例來說，宜為烷醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、異丁醇、1 - 戊醇、2 - 戊醇、3 - 戊醇、異戊醇、1 - 己醇、2 - 己醇、3 - 己醇，等等；苯酚、苯甲醇，等等也是一樣。這些之中之一種或更多可能單獨或合併使用。

關於其他用於聚醯胺鹽之起始材料，另外還有二胺。

為達製造出溶於鹼性水溶液之聚合體之目的，具有一種酸基例如羧基、酚羥基或此類之物之二胺對聚醯胺鹽例如上面提到的那些還有聚醯胺酸醯胺及聚醯亞胺其不具有四羧酸衍化成之羧基係不可或缺的。關於該型之二胺，舉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

例來說，宜為芳香族二胺化合物例如 2，5 - 二氨基苯甲酸、3，4 - 二氨基苯甲酸、3，5 - 二氨基苯甲酸、2，5 - 二氨基對苯二甲酸、雙(4 - 氨基 - 3 - 羧苯基)甲烷、雙(4 - 氨基 - 3 - 羧苯基)醚、4，4' - 二氨基 - 3，3' - 二羧二苯基、4，4' - 二氨基 - 5，5' - 二羧 - 2，2' - 二甲基二苯基、1，3 - 二氨基 - 4 - 羥苯、1，3 - 二氨基 - 5 - 羥苯、3，3' - 二氨基 - 4，4' - 二羥二苯基、4，4' - 二氨基 - 3，3' - 二羥二苯基、2，2' - 雙(3 - 氨基 - 4 - 羥苯基)丙烷、雙(4 - 氨基 - 3 - 羥苯基)丙烷、雙(3 - 氨基 - 4 - 羥苯基)磺胺、雙(4 - 氨基 - 3 - 羥苯基)磺胺、雙(3 - 氨基 - 4 - 羥苯基)醚、雙(4 - 氨基 - 3 - 羥苯基)醚、2，2' - 雙(3 - 氨基 - 4 - 羥苯基)六氟丙烷、2，2' - 雙(4 - 氨基 - 3 - 羥苯基)六氟丙烷，等等。這些之中的一種或更多可能單獨或合併使用。

關於不具有羧基基酚羥基之二胺，舉例來說，宜為芳香族二胺化合物例如 4，4' - 二氨基二苯醚、4，4' - 二氨基二苯甲烷、4，4' - 二氨基二苯磺胺、4，4' - 二氨基二苯硫、對二氨基聯苯、間苯二胺、對苯二胺、1，5 - 萘二胺、2，6 - 萘二胺、雙(4 - 氨基苯氧苯基)磺胺、雙(3 - 氨基苯氧苯基)磺胺、雙(4 - 氨基苯氧基)二苯基、雙〔4 - (4 - 氨基苯氧基)苯基〕醚、1，4 - 雙(4 - 氨基苯氧基)苯、4，4' - 二氨基 - 2，2' - 二甲基二苯基，等等。這些之中的一種或更多可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (14)

單獨或合併使用。

至於還有其他二胺其係用於改善聚合體之耐熱性，可使用於此係具有磺胺基或羧胺基，舉例來說，4，4'-二氨基二苯基醚-3-磺醯胺、3，4'-二氨基二苯基醚-4-磺醯胺、3，4'-二氨基二苯基醚-3'-磺醯胺、3，3'-二氨基二苯基醚-4-磺醯胺、4，4'-二氨基二苯基醚-3-羧醯胺、3，4'-二氨基二苯基醚-4-磺醯胺、3，4'-二氨基二苯基醚-3'-磺醯胺、3，3'-二氨基二苯基醚-4-磺醯胺，等等。這些之中的一種或更多可以與上面提到之二胺合併使用。如果合併的話，添加二胺的用量最多佔所有使用之二胺化合物總含量之15 mol%，最多10 mol%更佳。

在製造用於本發明之聚醯胺酸時，四羧酸二酯係製備。一種製備四羧酸二酯之方法包含，舉例來說，在有機溶液中有鹼性物出現之下，混合四羧酸二酐例如上敘者及醇化合物例如上敘者。

在該方法中，四羧酸二酐對醇化合物之比率（以莫耳計算），以前者／後者之比率表示，宜落於1／2及1／2.5之間，但是以1／2最佳。四羧酸二酐對鹼性物之比率（以莫耳計算），以前者／後者之比率表示，宜落於1／0.001及1／3之間，介於1／0.005及1／2之間更佳。反應溫度宜落於10及60℃之間為宜，而反應時間宜落於3及24小時之間。

製造四羧酸二酯二氯之方法係已知的。舉例來說，亞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (15)

硫醯氯係逐滴加至並且與四羧酸二酯溶在有機溶劑中反應得到它們。在此反應中，四羧酸二酯對亞硫醯氯之比率（以莫耳計算）以前者／後者之比率表示，宜落於 1 / 1 . 1 及 1 / 2 . 5 之間，但是介於 1 / 1 . 5 及 1 / 2 . 2 之間更佳。反應溫度宜落於 - 2 0 及 4 0 °C 之間，而反應時間宜落於 1 及 1 0 小時之間。

聚醯胺酸可以製備，舉例來說，如下：一種二胺例如上敘者，以及一種脫氯鹵化劑例如吡啶或此類之物係溶於有機溶液中，然後四羧酸二酯二鹵化物以溶於有機溶液方式加入並且與此反應，之後最終的反應混合物係倒入非溶液例如水或此類之物中。由此形成之沉澱係藉由過濾取出並且乾燥得到想要的產物，聚醯胺酸。在此方法中，二胺之總用量對四羧酸二酯二鹵化物之比率（以莫耳計算）以前者／後者表示，宜落於 0 . 6 / 1 及 1 / 0 . 6 之間，但是介於 0 . 7 / 1 及 1 / 0 . 7 之間更佳。反應溫度宜落於 - 2 0 及 4 0 °C 之間，而反應時間宜落於 1 及 1 0 小時之間。脫氯鹵化劑對四羧酸二酯二鹵化物之比率（以莫耳計算）以前者／後者表示，宜落於 1 . 8 / 1 及 2 . 2 / 1 之間，但是介於 1 . 9 / 1 及 2 . 1 / 1 之間更佳。

在製造聚醯胺酸時，其外加二胺化合物不含任何酸基例如羧基、酚羥基或此類之物者係使用，含酸基之二胺化合物對不含酸基之外加二胺化合物的比率宜為前者用量落於 2 0 及 1 0 0 m o l % 之間而後者之用量則落於 0 及 8 0 m o l % 之間。在這之中，二胺化合物之總用量必須

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

是 1 0 0 m o l % 。更佳地，前者用量落於 4 0 及 1 0 0 m o l % 之間而後者之用量則落於 0 及 6 0 m o l % 之間，而且二胺化合物之總用量必須是 1 0 0 m o l % 。含酸基之前者二胺化合物係用於製造最終溶於鹼性水溶液中的聚醯胺酸。如果其用量小於 2 0 m o l % ，含該聚合體之化合物之靈敏度可能係低的，而該組合物之顯影時可能係長的。

用於本發明之含酸基聚醯胺酸係詳細說明於上文中。為了製造聚醯胺酸其也可用於此當作成份 (a) 者，並不總是需要使用含酸基例如羧基、酚羥基或此類之物的二胺化合物。這是因為聚醯胺酸含有羧基其係用於製造彼之四羧酸片段。聚醯胺酸可以透過四羧酸二酐及二胺例如上述者在有機溶劑中直接反應製成。

這裏還有可以使用的是不含二胺片段之酸基的聚醯胺酸，其中酯之某部份必須含有自由羧基。該型之聚醯胺酸可以透過四羧酸二酐、四羧二酯二鹵化物及二胺例如上述那些之反應製成。

為了製造用於本發明之中之聚醯胺醯酸醯胺及聚醯亞胺，通常使用的係含酸基例如羧基、酚羥基或此類之物的二胺化合物以便製得之聚醯胺酸醯胺及聚醯亞胺可以溶於鹼性水溶液中。在製造彼時該二胺化合物對任何其他不含酸基例如羧基、酚羥基或此類之物之二胺化合物的比率，指得是相同於上文中提到製造聚醯胺酸的例子者。

簡單地說，聚醯胺酸醯胺可依照上文中提到製造聚醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

胺酸之例子相同的方法製造，除了單一胺化合物係用於取代醇化合物之外。該單一胺化合物包括，舉例來說，甲胺、乙胺、正丙胺、異丙胺、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺、異丁胺、1-戊胺、2-戊胺、3-戊胺、異戊胺、1-己胺、2-己胺、3-己胺、嗎啉、苯胺、苯甲胺，等等。

聚醯亞胺可以以那些聚醯胺酸透過脫水環狀縮合製得。

曝露於光時可以產生酸之化合物，其在發明中係用作成份 (b)，係一種光敏性藥劑。曝露於光時，這產生一種酸，藉此增加聚合體組合物曝光區域在鹼性水溶液中之溶解度。該化合物並未特別指定，其包括，舉例來說，鄰醯二疊氮化合物類、芳基重氮鎂鹽類、二芳基碘鎂鹽類、三芳基銻鹽類，等等。較佳的係鄰醯二疊氮化合物類因為其具有高敏靈度。

曝露於光線之下時鄰醯二疊氮化合物具有可以轉化成羧酸之基。其係，舉例來說，透過醯二疊氮磺醯基與羥化合物及／或氨基化合物在脫水氯化劑存在時縮合製成。

該鄰醯二疊氮磺醯基類包括，舉例來說，1, 2-苯甲醯-2-二疊氮-4-磺醯基、1, 2-萘醯-2-二疊氮-4-磺醯基、1, 2-萘醯-2-二疊氮-5-磺醯基、1, 2-萘醯-2-二疊氮-4-磺醯基，等等。

羥基化合物包括，舉例來說，羥醯、間苯二酚、焦性沒食子酸、雙酚 A、雙 (4-羥苯基) 甲烷、2, 2-雙 (4-羥苯基) 六氟丙烷、2, 3, 4-三羥苯甲酮、2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (18)

， 3 ， 4 ， 4 ' - 四 羥 苯 甲 酮 、 2 ， 2 ' ， 4 ， 4 ' - 四 羥 苯 甲 酮 、 2 ， 3 ， 4 ， 2 ' ， 3 ' - 羥 苯 甲 酮 、 2 ， 3 ， 4 ， 3 ' ， 4 ' ， 5 ' - 羥 苯 甲 酮 、 雙 (2 ， 3 ， 4 - 三 羥 苯 基) 甲 烷 、 2 ， 2 - 雙 (2 ， 3 ， 4 - 三 羥 苯 基) 丙 烷 、 4 b ， 5 ， 9 b ， 1 0 - 四 氫 - 1 ， 3 ， 6 ， 8 - 四 羥 基 - 5 ， 1 0 - 二 甲 萘 基 [2 ， 1 - a] 萘 、 三 (4 - 羥 苯 基) 甲 烷 、 1 ， 1 ， 1 - 或 1 ， 1 ， 2 - 三 (羥 苯 基) 乙 烷 ， 等 等 。

氨基化合物包括，舉例來說，對苯二胺、間苯二胺、4，4' - 二氨基二苯基磺胺、4，4' - 二氨基二苯基硫、鄰氨基酚、間氨基酚、對氨基酚、3，3' - 二氨基 - 4，4' - 二羥二苯基、4，4' - 二氨基 - 3，3' - 二羥二苯基、2，2 - 雙 (3 - 氨基 - 4 - 羥苯基) 丙烷、2，2 - 雙 (4 - 氨基 - 3 - 羥苯基) 丙烷、雙 (3 - 氨基 - 4 - 羥苯基) 磺胺、雙 (4 - 氨基 - 3 - 羥苯基) 六氟丙烷、2，2 - 雙 (4 - 氨基 - 3 - 羥苯基) 六氟丙烷，等等。

簡而言之，有人認為鄰醌二疊氮磺醯氨及羥基化合物及 / 或氨基化合物係由此控制使羥基及氨基之加總係 0 . 5 至 1 . 2 當量對一莫耳鄰醌二疊氮磺醯氨。較佳地，脫氫氯化劑對鄰醌二疊氮磺醯氨之比率落於 0 . 9 5 / 1 及 1 / 0 . 9 5 之間。

又較佳地，反應溫度落於 0 及 4 0 ° C 之間，而反應時間則落於 1 及 1 0 小時之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (9)

至於反應溶劑，可用者係二氧陸園、丙酮、甲乙酮、四羥夫喃、二乙醚、N-甲基吡咯烷酮，等等，之中任何一者。

脫氫氯化劑包括，舉例來說，碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、氫氧化鉀、三甲胺、三乙胺、吡啶，等等。

在本發明之光敏性聚合體組合物中，以該組合物之膜曝光區域及未曝光區域之溶解速率差，以及該組合物靈敏度之安全曝光時限來看，相對於100份重量之成份(a)，成份(b)之用量宜落於重量5及100份之間，介於重量8及40份之間更佳。

成份(c)在本發明之組合物中係一種含有酚羥基之化合物。將成份(c)加入聚合體組合物會提高以鹼性水溶液顯影之組合物之膜曝光區域之溶解速率，藉此提高該組合物之敏靈度。成份(c)不包括聚醯亞胺及用作成份(a)之聚醯亞胺先驅物。

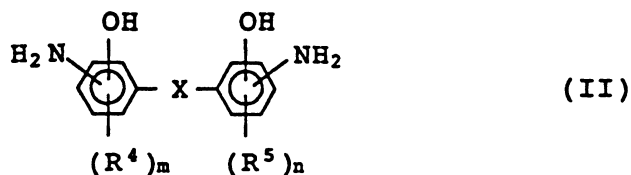
該成份(c)，如果具有大的分子量，將延遲彼之促進組合物之膜曝光區域溶解之效應。因此，通常成份(c)宜具有分子量最多1,500，最多1,000更佳。成份(c)宜具有分子量100以上。

對成份(c)而言具有酚羥基化合物之較佳實施例係以下含有氨基及酚羥基由通式(II)表示之化合物，以下通式(III)表示之化合物以及以下含有羥甲基及酚羥基由通式(IV)表示之化合物。

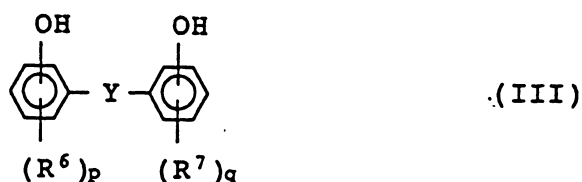
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

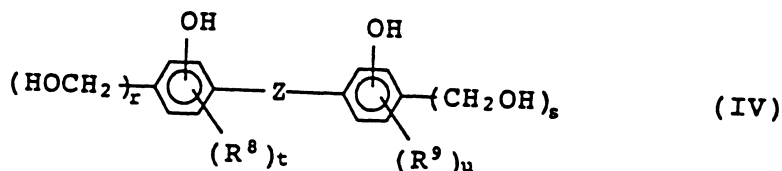
五、發明說明 (20)



其中 X 表示單鍵或二價基團； R^4 及 R^5 分別代表烷基；而 m 及 n 分別代表從 0 至 3 之整數。



其中 Y 表示單鍵或二價基團； R^6 及 R^7 分別代表烷基；而 p 及 q 分別代表從 0 至 3 之整數。



其中 Z 表示單鍵或二價基團； R^8 及 R^9 分別代表烷基或烯基；而 r 及 s 分別代表從 1 或 2；而 t 及 u 分別代表從 0 至 3 之整數。

含酚羥基之化合物中，宜為化學式 (I I) 所表示者，因為含有其中任何之一之組合物具有高度分解能力。在化學式 (I I) 中，X 之二價基包括，舉例來說，含 1 至 10 個碳原子之烯基例如次甲基、乙烯基、丙烯基，等等；含 2 至 10 個碳原子之烷撐例如乙撐、2, 2-丙撐，

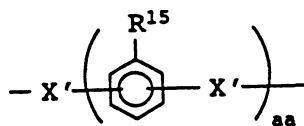
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (1)

等等；含 6 至 30 個碳原子之芳烯基例如次苯基，等等；那些烴基其氫原子係全部或部份由鹵原子例如氟原子，等等取代；磺胺基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及此類之物，還包括此通式所表示之二價有機基：



其中 X' 係選自單鍵、烯基（舉例來說，含 1 至 10 個碳原子者）、烷撐（舉例來說，含 2 至 10 個碳原子者），那些基團其氫原子係全部或部份由鹵原子取代，還可選自磺胺基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及此類之物，而許多的 X'，其中任何者，可能相同或不同；R¹⁵ 代表氫原子、羥基、烷基、或鹵烷基，而許多 R¹⁵，其中任何者，可能相同或不同；而 aa 則落於 1 及 10 之間。在化學式 (I I) 中，用於 R⁴ 及 R⁵ 之烷基可能含有，舉例來說，1 至 10 個碳原子，其包括，舉例來說，甲烷、乙烷，等等。

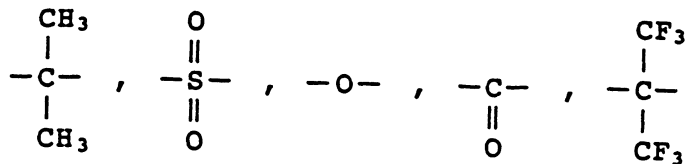
化學式 (I I) 之化合物中，較佳者係那些其中 X 係選自以下基團者：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

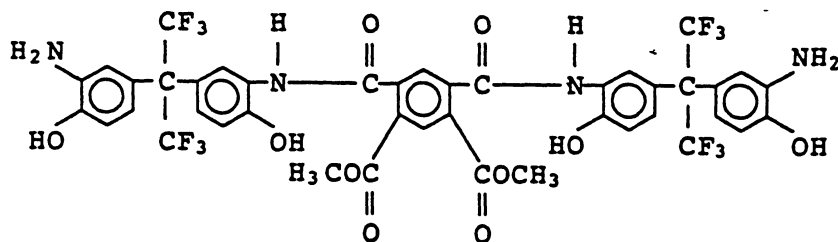
線

五、發明說明 (2)



至於含有任何其中任何者之化合物具有高度分解性。

化學式 (I I) 化合物之特定例子包括 3, 3'-二氨基-4, 4'-二羥二苯基、4, 4'-二氨基-3, 3'-二羥二苯基、2, 2-雙(3-氨基-4-羥苯基)丙烷、雙(4-氨基-3-羥苯基)丙烷、雙(3-氨基-4-羥苯基)磺胺、雙(4-氨基-3-羥苯基)磺胺、雙(3-氨基-4-羥苯基)醚、雙(4-氨基-3-羥苯基)醚、2, 2-雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷、2, 2-雙(4-氨基-3-羥苯基)六氟丙烷



那些當中，特佳者係 2, 2-雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷，而其提高含有彼之該化合物之靈敏度及分解性之能力係良好的。

化學式 (I I I) 之化合物也係較佳的，同時改良其

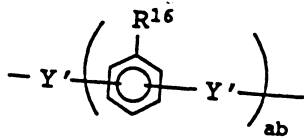
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

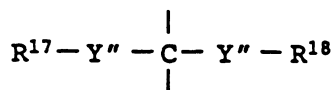
線

五、發明說明 (3)

中任何者之化合物的分解性。在化學式 (I I I) 中，Y 之二價基包括，舉例來說，含 1 至 10 個碳原子之烯基例如次甲基、乙烯基、丙烯基，等等；含 2 至 10 個碳原子之烷撐例如乙撐等等；含 6 至 30 個碳原子之芳烯基例如次苯基，等等；那些烴基其氫原子係全部或部份由鹵原子例如氟原子，等等取代；磺胺基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及此類之物，還包括此通式所表示之二價有機基：



其中 Y' 係選自單鍵、烯基（舉例來說，含 1 至 10 個碳原子者）、烷撐（舉例來說，含 2 至 10 個碳原子者），那些基團其氫原子係全部或部份由鹵原子取代，還可選自磺胺基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及此類之物，而許多的 Y'，其中任何者，可能相同或不同；R¹⁶ 代表氫原子、烴基、烷基、或鹵烷基，而許多 R¹⁶，其中任何者，可能相同或不同；而 a b 則落於 1 及 10 之間。在化學式 (I I I) 中之 Y 還包含此通式所表示之二價有機基團：



其中 Y'' 係選自單鍵、烯基（舉例來說，含 1 至 10 個碳原子者）、烷撐（舉例來說，含 2 至 10 個碳原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(4)

子者)，那些基團其氫原子係全部或部份由鹵原子取代，還可選自磺胺基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及此類之物，而許多的該二 Y'' 可能相同或不同；R¹⁷ 及 R¹⁸ 各代表氫原子或單價有機基團。R¹⁷ 及 R¹⁸ 之單價有機基團包括，舉例來說，烷基（舉例來說，含 1 至 10 個碳原子者）、芳基（舉例來說，含 6 至 20 個碳原子者）、羥芳基（舉例來說，含 6 至 20 個碳原子者），等等。

那些基團之中，含有一個或更多芳香環之二價有機基團宜用於 Y。

化學式 (III) 化合物之特定實施例包括二苯酚、雙酚 A、雙酚 F、雙(2-羥基-5-甲基苯基)甲烷、4,4'-二羥苯甲酮、三(4-羥苯基)甲烷、2,4',4''-甲撐三酚、1,1,1-或 1,1,2-三(4-羥苯基)乙烷、2,6-雙[(2-羥基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲酚、4,4',4'',4'''-(1,2-乙二撐)四苯酚、2,2'-雙[6-[(2-羥基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲酚]-甲烷，等等。

對於用於本發明之成份 (c)，也宜為含有甲醯基及酚羥基，因為其可提高組合物薄膜之曝露區域在鹼性水溶液中顯影後之分解速率，而且防止圖膜被熔融後產生硬化。對於含有甲醯基及酚羥基之化合物，宜為那些上面化學式 (IV) 所提到的，因為彼之性能良好。

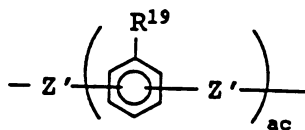
在化學式 (IV) 中，Z 之二價基包括，舉例來說，含 1 至 10 個碳原子之烯基例如次甲基、乙烯基、丙烯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

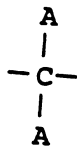
五、發明說明 (25)

，等等；含 2 至 10 個碳原子之烷撐例如乙撐，等等；含 6 至 30 個碳原子之芳烯基例如次苯基，等等；那些烴基其氫原子係全部或部份由鹵原子例如氟原子，等等取代；磺胺基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及此類之物，還包括此通式所表示之二價有機基：



其中 Z' 係選自單鍵、烯基（舉例來說，含 1 至 10 個碳原子者）、烷撐（舉例來說，含 2 至 10 個碳原子者），那些基團其氫原子係全部或部份由鹵原子取代，還可選自磺胺基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵及此類之物，而許多的 Z' ，其中任何者，可能相同或不同； R^{19} 代表氫原子、羥基、烷基、或鹵烷基，而許多 R^{15} ，其中任何者，可能相同或不同；而 ac 則落於 1 及 10 之間。

化學式 (IV) 之化合物中，較佳者係那些其中 Z 係選自以下基團者：



其中兩個 A 各代表氫原子或含有 1 至 10 個碳原子之烷基，因為彼之性能係良好的。

化學式 (IV) 化合物之特定例子包括 3,3'-甲雙 (2-羥基-5-甲基苯甲醇)、4,4'-(1-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (6)

基乙撐) 雙 [2 - 甲基 - 6 - 羥甲酚]、3, 3', 5, 5' - 四 (羥甲基) [(1, 1' - 二苯基) - 4, 4' - 二醇]、4, 4' - (1 - 2 甲基乙撐) 雙 [2, 6 - 雙 (羥甲基) 酚]、2, 2' - 雙 (4, 6 - 雙羥甲酚) 甲烷、2, 6 - 雙 [(2 - 羥基 - 3 - 羥甲基 - 5 - 甲苯) 甲基] - 4 - 甲酚，等等。

那些當中，最佳者係 3, 3' - 甲雙 (2 - 羥基 - 5 - 甲基苯甲醇)，因為其係最有效者。

在本發明之光敏性聚合體組合物中，以組合物之顯影時間及該膜殘留在未曝光區域之範圍來看，成份 (c) 之用量相對於 100 份成份 (a) 之重量，宜落於重量 1 及 30 份之間，重量介於 5 及 20 份更佳。

較佳地，沿續上面提到的成份 (c)，本發明之組合物另外含有一種針對在水溶液中成份 (a) 之分解延遲劑，當作另一個成份 (d)。分解延遲劑係一種有效延遲成份 (a) 在鹼性水溶液中分解之化合物。當該組合物之曝光膜係利用鹼性水溶液顯影時，與成份 (c) 組合時成份 (d) 負責降低非曝光區域之分解速率，藉由提高曝光區域與未曝光區域之間的溶解度差異以得到更佳的圖案。

至於成份 (d)，較佳者係鎘鹽、二芳基化合物類及四烷基銨鹽類。鎘鹽類包括，碘鎘鹽類例如二芳基碘鎘鹽類，等等；銻鹽類例如三芳基銻鹽類，等等；磷鹽類；重氮鹽類例如芳基重氮鹽類，等等。該二芳基化合物類包括，舉例來說，那些含有藉由其間鍵結基互相鍵結的兩個芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

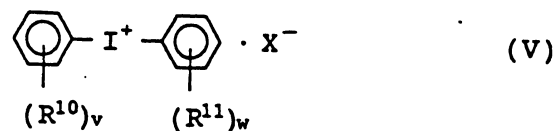
線

五、發明說明(7)

基，例如二芳基磺胺類、二芳基酮類、二芳基醚類、二芳基丙烷類、二芳基六氟丙烷類、二芳基尿素化合物類，等等。該四烷基銨鹽類包括，舉例來說，四烷基銨鹵化合物類其中烷基可能係甲基、乙基或此類之物。

那些之中，二芳基碘鎊鹽類、二芳基磺胺化合物類、二芳基尿素化合物類及四甲基銨鹵化物之分解延遲效果係良好的。舉例來說，該二芳基碘鎊鹽類包括二苯基碘鎊鹽類及彼之衍生物；二芳基尿素化合物類包括二苯基尿素、二甲基二苯基尿素，等等；二芳基磺胺化合物類包括二苯基磺胺、二甲基二苯基磺胺，等等；該四甲基銨鹵化合物類包括氯化四甲基銨、溴化四甲基銨、碘化四甲基銨，等等。

上面所有之中，較佳者係以下通式(V)所代表之二芳基碘鎊鹽：



其中 R¹⁰ 及 R¹¹ 各別代表單價有機基團（宜含有 1 至 20 個碳原子），舉例來說，烷基例如甲基、乙基、丙基或此類之物，或者烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基或此類之物，或者芳基例如苯基或此類之物，而且 R¹⁰ 及 R¹¹ 可能係相同或者不同；v 及 w 各代表從 0 至 5 之整數；而 X⁻ 代表反向的陰離子。該反向陰離子之較佳實施例包括硝酸根、磺酸根、碘離子、硼酸根，等等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (28)

化學式 (V) 之特定實施例包括硝酸二苯基碘、三氟甲烷磺酸二苯基碘、九氟丁烷磺酸二苯基碘、甲苯磺酸二苯基碘、氯化二苯基碘、溴化二苯基碘、六氟磷酸二苯基碘、9, 10 - 二甲氧基蒽 - 2 - 磺酸二苯基碘、8 - 苯胺萘 - 1 - 磺酸二苯基碘、硝酸 - 4 - 甲氧基二苯基碘、三氟甲烷磺酸 - 4 - 甲氧基二苯基碘、三氟甲烷磺酸 - 4, 4' - 二叔丁基二苯基碘，等等。

在本發明之光敏性聚合體組合物中，以該組合物之靈敏度以及該組合物之安全曝光時限來看，相對於 100 份重量之成份 (a)，成份 (d) 之用量宜落於 0.01 及 1.5 份重量之間，介於 0.05 及 1.0 份重量之間更佳。

本發明之光敏性聚合體組合物可藉由溶解成份 (a)、(b) 及 (c) 及任意成份 (d) 及任何其他任意成份於溶劑中製成。

至於溶劑，舉例來說，宜為對質子惰性的極性溶劑例如 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、N, N - 甲基甲醯胺、N, N - 二甲基乙醯胺、二甲基亞碸、六甲基磷醯胺、四甲撐磺胺、 γ -丁內酮，等等。這些之中的一種或多種可能單獨或者合併使用。

為了改良該組合物塗佈性之目的，例如二乙酮、二異丁酮、甲戊酮、乳酸乙酯、乙酸丙二醇單乙醚或此類之物，可以與上面提到的溶劑合併。

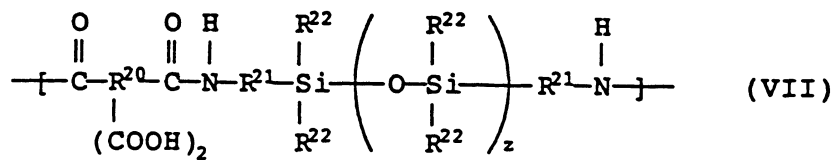
如果需要的話，本發明之光敏性聚合體組合物可以任意包含，像是黏著促進劑、任何有機矽烷化合物、鋁螯合

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂
線

五、發明說明 (9)

物類及含有以下通式 (VII) 重覆單元之聚醯胺酸：



其中 R^{20} 代表一個四價有機基團； R^{21} 代表一個二價有機基團； R^{22} 代表一個單價有機基團；而 z 代表一個 1 或更大之整數。

該有機矽烷化合物包括，舉例來說， γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氨基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -氧丙環氧丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三甲氧基矽烷、醯尿丙基三乙氧基矽烷，等等。

鋁螯合物包括，舉例來說，三(乙醯丙酮根)鋁、二異丙酸乙醯丙酮根鋁，等等。

在含有矽氧烷結構其由化學式 (VII) 之重覆單元構成之聚醯胺酸中， R^{20} 代表之四價有機基團係四羧酸二酐其可能係聚醯亞胺之起始化合物之片段，而且宜為四價芳香族或脂肪族基，含有 4 至 40 個碳原子更佳。又更佳者，其係含有 6 至 40 個碳原子之四價芳香族基。在四價芳香族基中，該四個鍵結點必須都在芳香環上。鍵結點構成兩對，而且兩對鍵結點之中每一對都必須位於芳香環之鄰位或對位上。兩對鍵結點可以在一個相同的芳香族環上，或者在不同的芳香環上，只要以想要的鍵結方式彼此鍵結即可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

在化學式 (V I I) 中，該部份在兩個 R^{21} 之間像三明治者係矽烷二胺化合物之片段，從其移去氨基，希望此部份總共含有 6 至 40 個碳原子。 R^{21} 代表之二價有機基團宜含有 1 至 10 個碳原子，其包括，舉例來說，烯基、次苯基或此類之物其中碳原子之數目落於如上之較適宜範圍之內。那兩個 R^{21} 可能相同或不同。 R^{22} 代表之單價有機基團宜含有 1 至 6 個碳原子，其包括，舉例來說，烷基或苯基其中碳原子之數目落於如上之較適宜範圍之內。

在本發明之組合物中，黏著促進劑之用量，如果有的話，相對於 100 份重量之成份 (a)，宜落於 0.1 及 20 份重量之間，介於 0.5 及 10 份重量之間更佳。

本發明之光敏性組合物可能在包含在基質上施用該組合物並在其上乾燥之步驟、曝光步驟、顯影步驟及加熱步驟之過程中形成聚醯亞胺浮凸圖案。

在塗佈及乾燥步驟中，該光敏性聚合體組合物係施用於，舉例來說，玻璃、半導體、金屬氧化物絕緣體（例如， TiO_2 、 SiO_2 ，等等。）、氮化矽或此類之物之基質上，經由旋轉器或此類之物之旋轉塗佈，然後在其上乾燥，舉例來說，在熱板子上或在烘箱或此類之物中。

在下一個曝光步驟中，光敏性聚合體組合物之薄膜形成於基質上以活化射線，例如紫外線、可見射線、輻射或此類之物，透過罩子曝光。特佳的是，其係曝露於 i - 光譜線 (365 nm 單一波長光) 下，因為可形成高解析之圖案。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(1)

在下一個顯影步驟中，曝光區域係用顯影劑移去在基質上形成圖案。至於顯影劑之較佳實施例，有人提到，舉例來說，氫氧化鈉、氫氧化鉀、矽酸鈉、氨水、乙胺、二乙胺、三乙胺、三乙醇胺、氫氧化四甲銨或此類之物之鹼性水溶液。在那些水溶液中之鹼濃度宜落於0.1及10%重量之間。

如果需要的話，顯影劑可能另外含有任何醇類及界面活劑。相對於100份重量之顯影劑，添加物之用量宜落於0.01及10份重量之間，介於0.1及5份重量之間更佳。

在下一個加熱步驟中，形成於先前步驟之圖案宜於落於150及450℃之間的溫度加熱，藉其形成含有醯亞氨環及其他任何環狀基團之耐熱型聚醯亞胺之浮凸圖案。

本發明之光敏性聚合體組合物可用於電子零件例如半導體裝置、多層互連板，等等。具體地說，其可在半導體裝置中用於形成表面保護膜及層間絕緣膜，或在多層互連板中用於形成層間絕緣膜，等等。

本發明之半導體裝置並未特別定義，只要其具有該組合物製成之表面保護膜或層間絕緣膜，而且可能具有不同的結構。

一個用於製造本發明半導體裝置之方法將在以下提到。

圖1A至圖1E表示一種用於製造具有多層互連結構之半導體裝置。如附圖中，半導體基質1，舉例來說，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (2)

S i 或此類之物其含有電路元件在彼之上係覆蓋以保護膜 2，舉例來說，氫氧化矽或此類之物，但除了電路元件預定部份之外，而第一導體層 3 係形成於曝光電路元件上。配合旋轉塗佈法或此類方法（圖 1 A 之步驟），半導體基質係覆蓋以薄膜 4，舉例來說，聚醯亞胺樹脂或此類之物其用作層間絕膜。

接著，以氯化橡膠為主或酚-酚醛樹脂為主，光敏性樹脂層 5 係配合旋轉塗佈法形成於層間絕緣膜 4 上，而且形成空窗 6 A，配合已知的光雕技術技術（圖 1 B 之步驟），透過彼層間絕緣膜 4 之預定部份係曝露於外。

在每一片視窗 6 A 之下之層間絕緣膜 4 係配合乾式蝕刻法選擇性地蝕刻，而其係使用氧、四氟化碳或此蒸氣以得到視窗 6 B。其次，光敏性樹脂層 5 係利用只能腐蝕光敏性樹脂層 5 之蝕刻溶液完全移除，但是不會腐蝕透過視窗 6 B（圖 1 C 之步驟）曝露在外之第一導電層 3。

接著，配合已知的光雕技術，形成第二導電層 7，其與第一導電層 3（圖 1 D 之步驟）係完全以電子連接。

爲了形成含有 3 或更多層之多層互連結構，附圖之步驟係每一層地重覆。

接著，表面保護層 8 係形成（圖 1 E 之步驟）。在此附圖說明之實施例中，表面保護層係配合旋轉塗佈法形成，其中本發明之光敏性聚合體組合物係用於晶片上並在其上乾燥，然後此係透過具有圖案之罩子曝露於光線以形成視窗 6 C 於預定的部份，之後以鹼性水溶液顯影得到預定

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (3)

之圖案，然後該圖案係加熱變成聚醯亞胺膜。聚醯亞胺膜防止導體層受到外部應力， α -射線及其他者，而半導體裝置藉此製成具有良好的可靠度。

在附圖說明之實施例中，層間絕緣膜也可以用本發明之光敏性聚合體組合物形成。

本發明參照以下之實施例可說明的更詳細，然而，其並非企圖限制本發明之範圍。

實施例 1

17.37克(0.056莫耳)之3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二酐、8.30克(0.112莫耳)之正丁醇、0.28克(0.0028莫耳)之三乙胺以及47.7克N-甲基吡咯烷酮(NMP)係置於裝有攪拌及溫度計之0.3公升燒杯中，在室溫時攪拌並在其中反應8小時以得到3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯之NMP溶液(α)。

另一方面，5.23克(0.024莫耳)之均苯四甲酸二酐、1.54克(0.048莫耳)之甲醇、0.12克(0.0012莫耳)之三乙胺以及12.6克之NMP係置於0.3公升裝有攪拌及溫度計燒杯中，在室溫時攪拌並在其中反應4小時以得到均苯四甲酸二甲酯之NMP溶液(β)。

接著，均苯四甲酸二甲酯之NMP溶液(β)係加至3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯之NMP

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (34)

溶液 (α)，含有其之燒杯係冷卻至 0 °C，逐滴加入

17.13 克 (0.144 莫耳) 之亞硫醯氨，隨即反應 1 小時以得到 3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯二氯及均苯四甲酸二甲酯二氯之混合液 (γ)。

另一方面，105 克之 N-甲基吡咯烷酮係置於裝有攪拌及溫度計之 0.5 公升燒杯中，加入 26.37 克 (0.072 莫耳) 之 2,2-雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷至其中，攪拌溶解。接著，另外加入

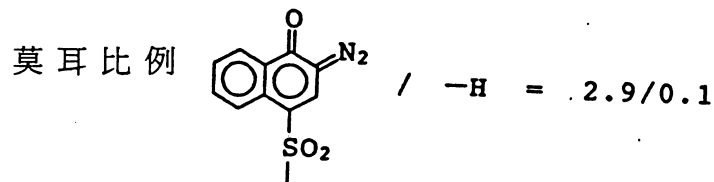
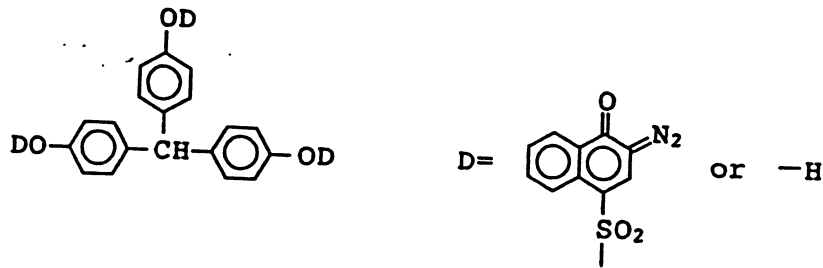
22.78 克 (0.288 莫耳) 之吡啶，接著 3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯二氯及均苯四甲酸二甲酯二氯之混合溶液 (γ) 係於燒杯中保持於 0 至 5 °C 時逐滴加入一段超過 20 分鐘之時間，然後在溫度 30 °C 時進一步攪拌 1 小時。最終之溶液係倒入 3 公升水中，收集由此形成之沉澱物，清洗然後在減壓之下乾燥得到聚醯胺酸 (δ)。

15.00 克之聚醯胺酸 (δ)、2.25 克由三(4-羥苯基)甲烷及 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯氨以 1/2.9 之莫耳比例製成之鄰醌二疊氮化合物，以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 24.47 克之 N-甲基吡咯烷酮中。最終之溶液係在壓力下透過 3 μm-鐵氟龍過濾器過濾得到光敏性聚合體組合物。如上製成之鄰醌二疊氮化合物具有以下之結構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (35)



由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 110 °C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 7.5 μm 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器（來自日立有限公司），藉由線網曝露於 100 至 500 mJ / cm² 之 i - 光譜線下。接著，此係利用藥葉以顯影劑 2.38 wt % 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 20 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 300 mJ / cm²。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 79 %。圖案在 350 °C 之氮氣下加熱 1 小時。藉此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖案具有良好的輪廓。

實施例 2

15.00 克如實施例 1 製造之聚醯胺酸 (δ)、
2.25 克如三 (4 - 羥苯基) 甲烷及 1, 2 - 萘醌 - 2

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂 線

五、發明說明 (6)

— 二疊氮 — 4 — 磺醯氯以莫耳比例 1 / 2 . 9 反應製成之鄰醯二疊氮化合物、0 . 1 5 克硝酸二苯基碘、1 . 5 克之 2 , 2 - 雙 (3 - 氨基 - 4 - 羥苯基) 六氟丙烷以及 0 . 3 0 克 5 0 % 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 2 3 . 4 6 克之 N - 甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 3 μm - 鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 1 1 0 $^{\circ}\text{C}$ 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 7 . 5 μm 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器 (來自日立有限公司) ，藉由線網曝露於 1 0 0 至 5 0 0 mJ / cm^2 之 i - 光譜線下。接著，此係利用樂葉以顯影劑 2 . 3 8 $\text{wt} \%$ 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 7 0 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 1 5 0 mJ / cm^2 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 8 1 % 。圖案在 3 5 0 $^{\circ}\text{C}$ 之氮氣下加熱 1 小時。藉此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖案具有良好的輪廓。

實施例 3

4 8 . 8 克之 N - 甲基吡啶烷酮係置於一個裝有攪拌器及溫度計之 0 . 5 公升燒杯中，加入 5 . 8 4 克 (0 . 0 3 8 4 莫耳) 之 3 , 5 - 二氨基苯甲酸及 6 . 3 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (B7)

克 (0.0256 莫耳) 之 4,4'-二氨基二苯基磺胺，並且攪拌溶解之。接著，22.78 克 (0.288 莫耳) 之吡啶係加入其中，之後 3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯二氯及以相同於實施例 1 之方法製造之均苯四甲酸二甲酯二氯之混合溶液 (γ') 係於燒杯中保持於 0 至 5 °C 時逐滴加入一段超過 20 分鐘之時間，然後在溫度 30 °C 時進一步攪拌 1 小時。最終之溶液係倒入 3 公升水中，收集由此形成之沉澱物，清洗然後在減壓之下乾燥得到聚醯胺酸 (ϵ)。

15.00 克之聚醯胺酸 (ϵ)、2.25 克由三(4-羥苯基)甲烷及 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯氯以 1/2.9 之莫耳比例製成之鄰醌二疊氮化合物、1.50 克之三(4-羥苯基)甲烷、0.15 克之硝酸二苯碘，以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 24.47 克之 N-甲基吡咯烷酮中。最終之溶液係在壓力下透過 3 μm -鐵氟龍過濾器過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 110 °C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 7.5 μm 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i-光譜線分段濾光器 (來自日立有限公司)，藉由線網曝露於 100 至 500 mJ/cm^2 之 i-光譜線下。接著，此係利用漿葉以顯影劑 2.38 wt% 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 70 秒，然後用純水沖洗形成一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (38)

圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 $250 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 85%。圖案在 350°C 之氮氣下加熱 1 小時。藉此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖案具有良好的輪廓。

實施例 4

196 克之 N-甲基-2-吡啶烷酮及 48 克之二甲苯係置於一個裝有攪拌器及溫度計之 0.5 公升燒杯中，加入 32.97 克 (0.09 莫耳) 之 2,2-雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷，以攪拌器攪拌。接著，35.82 克 (0.10 莫耳) 之 3,3',4,4'-二苯磺胺-四羧酸二酐係加入其中，攪拌 3 小時以獲得聚醯胺酸溶液。

接著，將水表置於燒杯，在燒杯中之溶液係於 160°C 加熱 2 小時，而亞醯胺化形成之水係透過與二甲苯共沸蒸餾移除。冷卻之後，最終之溶液係倒入 3 公升水中，收集由此形成之沉澱物，清洗然後在減壓之下乾燥得到聚醯亞胺 (ζ)。

15.00 克之聚醯亞胺 (ζ)、2.25 克由三(4-羥苯基)甲烷及 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯氮以 1/2.9 之莫耳比例製成之鄰醌二疊氮化合物、2.00 克之雙(2-羥基-5-甲基苯基)甲烷、0.10 克之二苯基尿素，以及 0.30 克 50% 醯尿丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (9)

基三乙氧矽烷之甲醇溶液係攪溶於 53.18 克之 N-甲基吡咯烷酮中。最終之溶液係在壓力下透過 3 μm - 鐵氟龍過濾器過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 110 $^{\circ}\text{C}$ 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 6.3 μm 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i-光譜線分段濾光器（來自日立有限公司），藉由線網曝露於 100 至 500 mJ / cm^2 之 i-光譜線下。接著，此係利用槳葉以顯影劑 2.38 wt% 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 100 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 300 mJ / cm^2 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 86%。圖案在 350 $^{\circ}\text{C}$ 之氮氣下加熱 1 小時。藉此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖案具有良好的輪廓。

比較實施例 1

15.00 克如實施例 1 製造之聚醯胺酸 (δ)、
2.25 克如三(4-羥苯基)甲烷及 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯氯以莫耳比例 1/2.9 反應製成之鄰醌二疊氮化合物、0.15 克硝酸二苯基碘、1.5 克之 2,2-雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷以及
0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 23.00 克之 N-甲基吡咯烷酮。最終的溶液係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (40)

透過 $3 \mu\text{m}$ - 鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 105°C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 $7.5 \mu\text{m}$ 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器（來自日立有限公司），藉由線網曝露於 100 至 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之 i - 光譜線下。接著，此係利用槳葉以顯影劑 $2.38 \text{ wt} \%$ 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 60 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 $350 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 81% 。

比較實施例 2

15.00 克如實施例 3 製造之聚醯胺酸 (ϵ)、
 2.25 克如三 (4 - 羥苯基) 甲烷及 1, 2 - 萘醌 - 2 - 二疊氮 - 4 - 磺醯氯以莫耳比例 $1 / 2.9$ 反應製成之鄰醌二疊氮化合物以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 23.00 克之 N - 甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 $3 \mu\text{m}$ - 鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 105°C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 $7.5 \mu\text{m}$ 薄膜。該薄膜係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (41)

使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器 (來自日立有限公司)，藉由線網曝露於 100 至 500 mJ / cm² 之 i - 光譜線下。接著，此係利用藥液以顯影劑 2.38 wt % 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 45 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 500 mJ / cm²。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 83 %。

比較實施例 3

15.00 克如實施例 4 製造之聚醯胺酸 (ζ)、2.25 克如三 (4 - 羥苯基) 甲烷及 1,2 - 萘醌 - 2 - 二疊氮 - 4 - 磺醯氨以莫耳比例 1 / 2.9 反應製成之鄰醌二疊氮化合物以及 0.30 克 50 % 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 53.18 克之 N - 甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 3 μm - 鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 105 °C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 7.5 μm 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器 (來自日立有限公司)，藉由線網曝露於 300 至 700 mJ / cm² 之 i - 光譜線下。接著，此係用藥狀物以顯影劑 2.38 wt % 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 190 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (42)

係 $550 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 88%。

實施例 5

19.54 克 (0.063 莫耳) 之 3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二酐、9.34 克 (0.126 莫耳) 之正丁醇、0.29 克 (0.0019 莫耳) 之 1,8-二氮二雜 [5.4.0]-7-十一烯環以及 53.6 克 NMP 係置於裝有攪拌及溫度計之 0.3 公升燒杯中，在 60°C 時攪拌並在其中反應 6 小時以得到 3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯之 NMP 溶液 (η)。

另一方面，5.89 克 (0.027 莫耳) 之均苯四甲酸二酐、0.12 克 (0.0008 莫耳) 之 1,8-二氮二雜 [5.4.0]-7-十一烯環以及 25.4 克 NMP 係置於 0.3 公升裝有攪拌及溫度計燒杯中，在 60°C 時攪拌並在其中反應 4 小時以得到均苯四甲酸二正丁酯之 NMP 溶液 (θ)。

接著，均苯四甲酸二正丁酯之 NMP 溶液 (θ) 係加至 3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯之 NMP 溶液 (η)，含有其之燒杯係冷卻至 0°C ，逐滴加入 20.56 克 (0.173 莫耳) 之亞硫醯氨，隨即反應 1 小時以得到 3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯二氮及均苯四甲酸二甲酯二氮之混合液 (ι)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (43)

另一方面，127克之N-甲基吡咯烷酮係置於裝有攪拌及溫度計之0.5公升燒杯中，加入31.65克（0.086莫耳）之2,2-雙（3-氨基-4-羥苯基）六氟丙烷至其中，攪拌溶解。接著，另外加入27.34克（0.346莫耳）之吡啶，接著3,3',4,4'-二苯基醚-四羧酸二正丁酯二氯及均苯四甲酸二甲酯二氯之混合溶液（1）係於燒杯中保持於0至5℃時逐滴加入一段超過20分鐘之時間，然後在溫度30℃時進一步攪拌1小時。最終之溶液係倒入3公升水中，收集由此形成之沉澱物，清洗然後在減壓之下乾燥得到63克之聚醯胺酸。

使用聚苯乙烯標準物之校正曲線透過膠凝滲透層析儀測量，發現聚醯胺酸具有重量平均分子量22,500。對於該測量，使用的是取自日立有限公司之GPC裝置，其中兩支GL-S300MPT-5（取自日立化學有限公司）之管柱係串聯連接。使用之洗提液係THF/DMF = 1/1，流速係1毫升/分，而偵測波長係310nm。

15.00克之聚醯胺酸、2.25克由三（4-羥苯基）甲烷及1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯氯以1/2.9之莫耳比例製成之鄰醌二疊氮化合物、1.5克之3,3'-甲雙（2-羥基-5-甲基苯甲醇），以及0.30克50%醯尿丙基三乙氧矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於24.47克之N-甲基吡咯烷酮中。最終之溶液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

五、發明說明 (44)

係在壓力下透過 $3 \mu\text{m}$ - 鐵氟龍過濾器過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 110°C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 $7.5 \mu\text{m}$ 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器（來自日立有限公司），藉由線網曝露於 100 至 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之 i - 光譜線下。接著，此係利用槳葉以顯影劑 $2.38 \text{ wt} \%$ 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 45 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 82% 。圖案在 350°C 之氮氣下加熱 1 小時。藉此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖案具有良好的輪廓。

實施例 6

15.00 克如實施例 5 製造之聚醯胺酸、2.25 克如三（4 - 羥苯基）甲烷及 1,2 - 萘醌 - 2 - 二疊氮 - 4 - 磺醯氨以莫耳比例 $1 / 2.9$ 反應製成之鄰醌二疊氮化合物、1.50 克之 3,3' - 甲雙（2 - 羥基 - 5 - 甲基苯甲醇），以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 23.46 克之 N - 甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 $3 \mu\text{m}$ - 鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

五、發明說明 (45)

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 110°C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 $7.5\ \mu\text{m}$ 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器（來自日立有限公司），藉由線網曝露於 100 至 $500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之 i - 光譜線下。接著，此係用漿狀物以顯影劑 $2.38\ \text{wt}\%$ 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 120 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 83% 。圖案在 350°C 之氮氣下加熱 1 小時以獲得一張聚醯亞胺薄膜之浮凸圖案。硬化時，聚醯亞胺膜一點也不會熔融，而且藉此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖案具有良好的輪廓。

比較實施例 4

15.00 克如實施例 5 製造之聚醯胺酸、2.25 克如三（4 - 羥苯基）甲烷及 1,2 - 萘醌 - 2 - 二疊氮 - 4 - 磺醯氮以莫耳比例 $1/2.9$ 反應製成之鄰醌二疊氮化合物以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 23.00 克之 N - 甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 $3\ \mu\text{m}$ - 鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 105°C 之加熱板上加熱

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂線

五、發明說明 (46)

並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 $7.5 \mu\text{m}$ 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器 (來自日立有限公司) , 藉由線網曝露於 100 至 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之 i - 光譜線下。接著, 此係用漿狀物以顯影劑 $2.38 \text{ wt} \%$ 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 70 秒, 然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案, 已知在此例子中適合之曝光量係 $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 。透過該曝光, 形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 83% 。

實施例 7

15.00 克如實施例 5 製造之聚醯胺酸、2.25 克如三 (4 - 羥苯基) 甲烷及 1, 2 - 萘醌 - 2 - 二疊氮 - 4 - 磺醯基以莫耳比例 $1 / 2.9$ 反應製成之鄰醌二疊氮化合物以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 23.00 克之 N - 甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 $3 \mu\text{m}$ - 鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器, 透過旋轉塗佈用於矽晶片上, 然後在 105°C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 $7.5 \mu\text{m}$ 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i - 光譜線分段濾光器 (來自日立有限公司) , 藉由線網曝露於 100 至 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之 i - 光譜線下。接著, 此係用漿狀物以顯影劑 $2.38 \text{ wt} \%$ 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 45 秒, 然後用純水沖洗形成一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (47)

圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 81%。

實施例 8

15.00 克如實施例 1 製造之聚醯胺酸 (δ)、2.25 克如三(4-羥苯基)甲烷及 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯基以莫耳比例 1/2.9 反應製成之鄰醌二疊氮化合物、0.15 克三氟甲烷磺酸-4-甲氧基二苯碘、1.5 克之 2,2-雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 23.46 克之 N-甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 $3 \mu\text{m}$ -鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 110°C 之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 $7.6 \mu\text{m}$ 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i-光譜線分段濾光器(來自日立有限公司)，藉由線網曝露於 100 至 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之 i-光譜線下。接著，此係利用槳葉以顯影劑 2.38 wt% 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 50 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 80%。圖案在 350

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (48)

℃之氮氣下加熱 1 小時，而由此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖案具有良好的輪廓。

實施例 9

15.00 克如實施例 1 製造之聚醯胺酸 (δ)、2.25 克如三(4-羥苯基)甲烷及 1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺醯氨以莫耳比例 1/2.9 反應製成之鄰醌二疊氮化合物、0.15 克之氯化四甲基銨、1.5 克之 2,2-雙(3-氨基-4-羥苯基)六氟丙烷以及 0.30 克 50% 醯尿丙基三乙氧基矽烷之甲醇溶液係攪拌溶於 23.00 克之 N-甲基吡咯烷酮。最終的溶液係透過 3 μm-鐵氟龍過濾器加壓過濾得到光敏性聚合體組合物。

由此獲得之光敏性聚合體組合物係利用旋轉器，透過旋轉塗佈用於矽晶片上，然後在 110℃之加熱板上加熱並乾燥 3 分鐘以便在晶片上形成 7.4 μm 薄膜。該薄膜係使用曝光裝置 i-光譜線分段濾光器(來自日立有限公司)，藉由線網曝露於 100 至 500 mJ/cm²之 i-光譜線下。接著，此係利用藥葉以顯影劑 2.38 wt% 氫氧化四甲基銨水溶液顯影 40 秒，然後用純水沖洗形成一圖案。由觀察到的圖案，已知在此例子中適合之曝光量係 150 mJ/cm²。透過該曝光，形成之圖案具有良好的輪廓。薄膜保留於非曝光區域者係 82%。圖案在 350℃之氮氣下加熱 1 小時，而由此形成之聚醯亞胺膜浮凸圖

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂
線

五、發明說明 (49)

案具有良好的輪廓。

如上文中詳述的，本發明之光敏性聚合體組合物係正向型並係可利用鹼性水溶液顯影得到具有高耐熱性之浮凸圖案。該組合物具有高靈敏度，而且其顯影時間係短的。

尤其，本發明之光敏性聚合體組合物具有高靈敏度、高溶解度、良好之圖案成形性以得到具有良好輪廓之浮凸圖案及短的顯影時間之優點。

根據本發明形成浮凸圖案之方法，使用該高敏靈度組合物以得到具有良好輪廓之高溶解度浮凸圖案。

本發明之電子零件具有良好輪廓之極細浮凸圖案，其中浮凸圖案用作表面保護膜及／或層間絕緣膜，而且電子零件之可靠度係高的。

然而本發明已經詳細敘述並且參照特定之彼之體系，對熟於此藝之士而言明顯的可以進行不同改變及改良而不會背離彼之精神及範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：光敏性聚合體組合物、形成浮凸圖案之方法，以及電子零件)

一種正向型、耐熱的光敏性聚合體組合物，其含有 (a) 一種聚醯亞胺先驅物或聚醯亞胺其可溶於鹼性水溶液中，(b) 一種曝光時可以產生酸之化合物，以及 (c) 一種含有酚羥基之化合物；一種形成浮凸圖案的方法，其包含一步驟將該組合物施於基質上並且隨及將其乾燥，一步驟使其曝光，一步驟使其顯影，以及一步驟將其加熱；以及一種具有似表面保護膜或層間絕緣膜之電子零件。

英文發明摘要(發明之名稱：PHOTOSENSITIVE POLYMER COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RELIEF PATTERNS, AND ELECTRONIC PARTS)

A positive-type, heat-resistant photosensitive polymer composition comprising (a) a polyimide precursor or a polyimide which is soluble in an aqueous alkaline solution, (b) a compound capable of generating an acid when exposed to light, and (c) a compound having a phenolic hydroxyl group; a method of forming a relief pattern comprising a step of applying the composition onto a substrate and drying it thereon, a step of exposing it, a step of developing it, and a step of heating it; and an electronic part having as a surface-protecting film or an interlayer insulating film.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

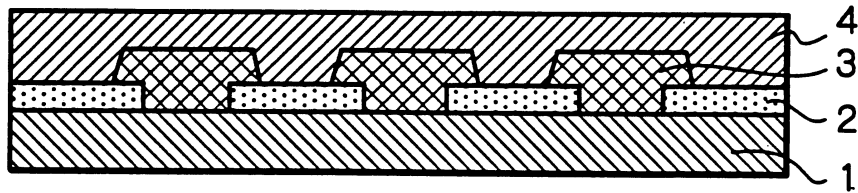
裝

訂

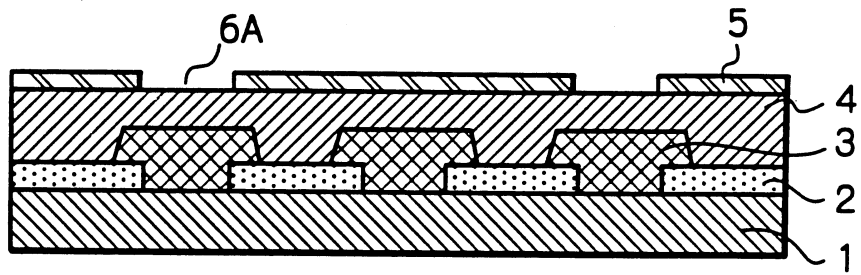
本 告 告

1/1

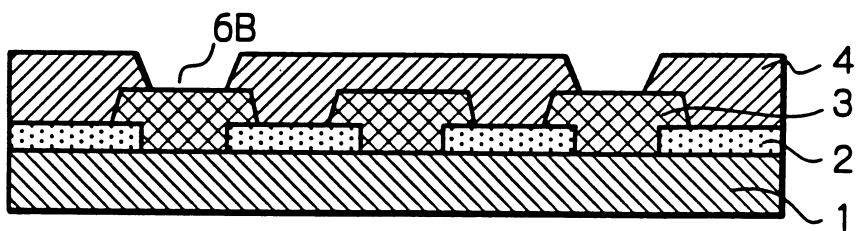
第 1 A 圖



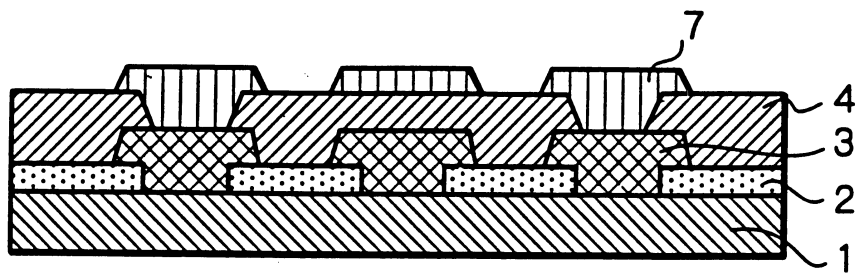
第 1 B 圖



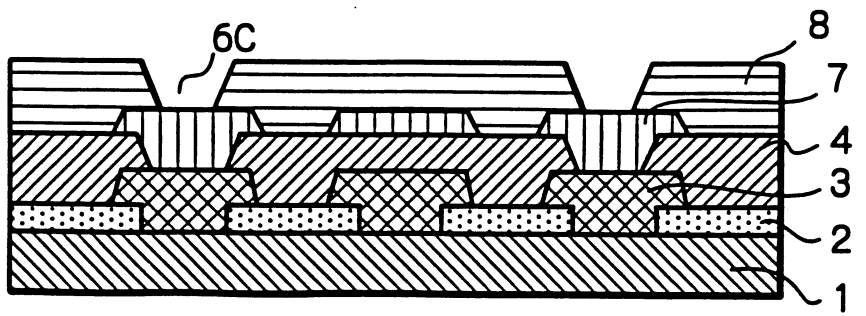
第 1 C 圖



第 1 D 圖



第 1 E 圖



六、申請專利範圍

第 88117252 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 90 年 9 月 修正

1. 一種 光敏 性聚 合體 組合 物，包 括：

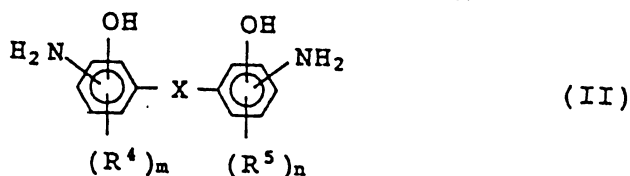
(a) 聚 醯亞 胺先 驅物 或聚 醯亞 胺，其 可溶 於鹼 性水 溶液 中；

(b) 曝 露於 光線 時可 產生 酸之 化合 物；以 及

(c) 含 有酚 羥基 之化 合物， 係選 自由 下列 化合 物所 組成 之群 組：

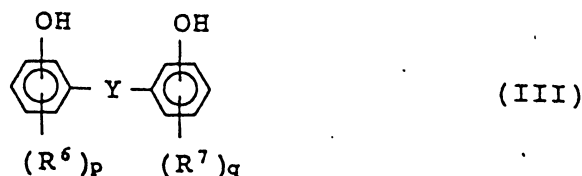
(1) 具 有羥 甲基 及酚 羥基 之化 合物；

(2) 如 通式 (II) 之 化合 物



其中 X 表示 單鍵 或二 價基； R^4 及 R^5 各 表示 一個 烷基；而 m 及 n 各 別單 獨表 示從 0 至 3 之 整數；以 及

(3) 如 通式 (III) 之 化合 物



其中 Y 表示 單鍵 或一 個二 價基 團； R^6 及 R^7 表 示各 別獨 立之 烷基；而 p 及 q 則 各別 獨立 表示 從 0 至 3 之 整數。

煩請委員明示
公告之內容
如有不備之處
請逕向本局
實質內容

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

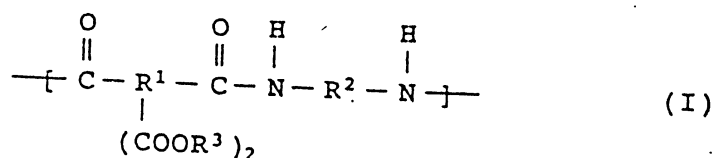
六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其另外含有專為鹼性水溶液中成份 (a) 之 (d) 溶解延遲劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (b) 係一種鄰醯重氮化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (a) 係一種聚醯胺酸或聚醯亞胺。

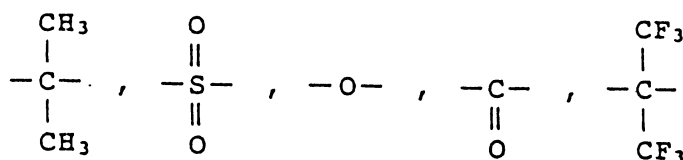
5. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (a) 係一種具有通式 (I) 表示之重覆單元之聚醯胺酸：



其中 R¹ 表示一個四價有機基團；R² 表示一個具有羧基或酚羥基之二價有機基團；而兩個 R³ 則各別獨立表示單價有機基團。

6. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (c) 係通式 (I I) 所示之化合物 (2) 。

7. 如申請專利範圍第 6 項之光敏性聚合體組合物，其中在式 (I I) 之化合物中 X 係選自以下基團：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

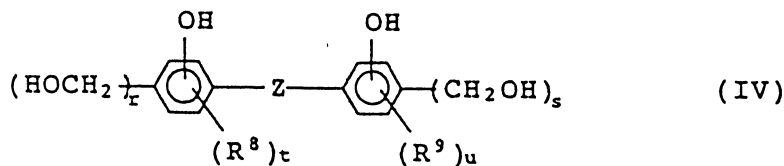
8. 如申請專利範圍第 7 項之光敏性聚合體組合物，其中式 (I I) 之化合物係 2, 2 - 雙 (3 - 胺基 - 4 - 羥苯基) 六氟丙烷。

9. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (c) 係通式 (I I I) 所示之化合物 (3)。

10. 如申請專利範圍第 9 項之光敏性聚合體組合物，其中 Y 係含有一個或更多芳香環之二價有機基團。

11. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (c) 係該具有羥甲基及酚羥基之化合物 (1)。

12. 如申請專利範圍第 11 項之光敏性聚合體組合物，其中具有羥甲基及酚羥基之化合物係由通式 (I V) 表示：



其中 Z 表示單鍵或一個二價基團；R⁸ 及 R⁹ 各別獨立表示烷基或烯基；而 r 及 s 則各別獨立表示 1 或 2；而 t 及 u 則各別獨立表示從 0 至 3 之整數。

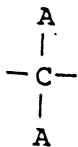
13. 如申請專利範圍第 12 項之光敏性聚合體組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

物，其中 Z 係基團：



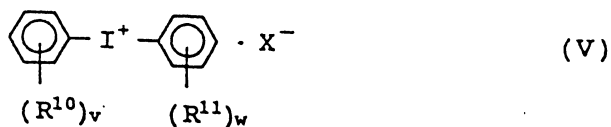
其中兩個 A 各別單獨表示氫原子或含有 1 至 10 個碳原子之烷基。

14. 如申請專利範圍第 13 項之光敏性聚合體組合物，其中式 (IV) 之化合物係 3,3'-亞甲雙(2-羥基-5-甲基苯甲醇)。

15. 如申請專利範圍第 2 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (d) 係選自鎘鹽、二芳基化合物或四烷基銨鹽。

16. 如申請專利範圍第 15 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (d) 係選自二芳基鎂鹽、二芳基碲化合物、二芳基尿素化合物或鹵化四甲基銨化合物。

17. 如申請專利範圍第 16 項之光敏性聚合體組合物，其中成份 (d) 係通式 (V) 表示之二芳基鎂鹽：



其中 R^{10} 及 R^{11} 各別獨立表示單價有機基團，而且各 R^{10} 及 R^{11} 可能相同或不同；而 v 及 w 則各別獨立表示從 0 至 5 之整數；而 X^- 則表示一個相對的陰離子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第1項之光敏性聚合體組合物，其相對於重量100份之成份(a)，含有重量5至100份之成份(b)以及重量1至30份之成份(c)。

19. 如申請專利範圍第18項之光敏性聚合體組合物，其相對於100份重量之成份(a)，還含有0.01至15份重量之成份(d)。

20. 如申請專利範圍第1項之光敏性聚合體組合物，其中聚醯亞胺先驅物或聚醯亞胺具有3,000至200,000之重量平均分子量，而且其中該含有酚羥基之化合物具有至多1,500之分子量。

21. 一種形成浮凸圖案之方法，其包含一個將申請專利範圍第1項之光敏性聚合體組合物施於基質並在其上乾燥之步驟，一個使其曝光之步驟，一個顯影之步驟，以及一個加熱之步驟。

22. 如申請專利範圍第21項之形成浮凸圖案之方法，其中用於曝光步驟之光線係i-光譜線。

23. 一種電子零件，其中含有作為表面保護膜或層間絕緣膜之如申請專利範圍第21項方法所形成之浮凸圖案。

24. 如申請專利範圍第3項之光敏性聚合體組合物，其所含鄰醯重氮化合物的含量相對於100重量份成分(a)係為5至20重量份。

25. 如申請專利範圍第18項之光敏性聚合體組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

物，其中成份（c）為一種鄰醌重氮化合物，且其相對於100重量份成分（a）的含量為5至20重量份。

26．如申請專利範圍第1項之光敏性聚合體組合物，其中成份（c）係選自化合物（1）及化合物（2）。

27．如申請專利範圍第9項之光敏性聚合體組合物，其中該成份（c）為一種鄰醌重氮化合物。

28．如申請專利範圍第27項之光敏性聚合體組合物，其中該鄰醌重氮化合物之含量相對於100重量份成分（a）的含量為5至20重量份。

29．如申請專利範圍第1項之光敏性聚合體組合物，其中化合物（3）係選自以下化合物所組成之群組：雙（2-羥基-5-甲基苯基）甲烷、參（4-羥苯基）甲烷、2,4',4''-次甲基參酚、1,1,1-參（4-羥苯基）乙烷、1,1,2-參（4-羥苯基）乙烷、1,1,1-參（4-羥基-2-甲基苯基）乙烷、1,1,2-參（4-羥基-2-甲基苯基）乙烷、2,6-雙〔（2-羥基-5-甲基苯基）甲基〕-4-甲基酚、4,4',4'',4'′-（1,2-乙烷二亞基）肆酚、2,2'-亞甲雙〔6-〔（2-羥基-5-甲基苯基）甲基〕-4-甲基酚〕及另一通式（I I I）化合物，其中R⁶與R⁷各獨立為烷基，p與q各獨立為0至3之整數，Y為二價基，係選自伸乙基、氫原子全部或部份被鹵素原子取代之伸乙基、伸丙基、氫原子全部或部份被鹵素原子取代之伸丙基、亞乙基、氫原子全部或部份被鹵素原子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

取代之亞乙基、具有 6 至 30 個碳原子之伸芳基、具有 6 至 30 個碳原子而氫原子全部或部份被鹵素原子取代之伸芳基、羰基、醯胺基、及如下通式之二價有機基



其中 Y' 係選自伸烷基、氫原子全部或部份被鹵素原子取代之伸烷基、亞烷基、氫原子全部或部份被鹵素原子取代之亞烷基、碸基、羧基、醚鍵、硫醚鍵、及醯胺鍵，各 Y' 可相同或相異，R¹⁶ 為氫原子、羥基、烷基或鹵烷基，各 R¹⁶ 可相同或相異，a b 為 1 至 10，Y'' 係選自碸基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵，兩個 Y'' 可相同或相異，R¹⁷ 與 R¹⁸ 各獨立為氫原子，烷基，芳基，或羥芳基。

30. 如申請專利範圍第 1 項之光敏性聚合體組合物，其中化合物 (3) 係選自雙 (2-羥基-5-甲基苯基) 甲烷、4,4'-二羥基二苯酮、參 (4-羥苯基) 甲烷、2,4',4''-次甲基參酚、1,1,1-參 (4-羥苯基) 乙烷、1,1,2-參 (4-羥苯基) 乙烷、1,1,1-參 (4-羥基-2-甲基苯基) 乙烷、1,1,2-參 (4-羥基-2-甲基苯基) 乙烷、2,6-雙 [(2-羥基-5-甲基苯基) 甲基] -4-甲基酚、4,4',4'',4'''- (1,2-乙烷二亞基) 肆酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

、及 2, 2' - 亞甲雙 [6 - [(2 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 甲基] - 4 - 甲基酚] 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂