



(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 I855121 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：109125633

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 29 日

(51) Int. Cl. :	<b>C08G73/10 (2006.01)</b>	<b>C08F290/14 (2006.01)</b>
	<b>G03F7/004 (2006.01)</b>	<b>G03F7/027 (2006.01)</b>
	<b>G03F7/075 (2006.01)</b>	<b>G03F7/038 (2006.01)</b>
	<b>G03F7/20 (2006.01)</b>	<b>G03F7/40 (2006.01)</b>
	<b>H01L21/312 (2006.01)</b>	<b>H05B33/22 (2006.01)</b>
	<b>H10K50/00 (2023.01)</b>	

(30) 優先權：2019/08/01 日本 2019-141963

(71) 申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)  
日本

(72) 發明人：荒木齊 ARAKI, HITOSHI (JP)；小笠原央 OGASAWARA, HISASHI (JP)；壽慶將也 JUKEI, MASAYA (JP)；富川真佐夫 TOMIKAWA, MASAO (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56) 參考文獻：

TW 201826017A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 69 頁

(54) 名稱

感光性樹脂組成物、感光性片、硬化膜、硬化膜的製造方法、層間絕緣膜及電子零件

(57) 摘要

本發明的目的在於提供一種感光性樹脂組成物，其具有良好的圖案加工性，將其硬化而成的硬化膜具有低介電常數、低介電損耗正切、高伸長率性。本發明為一種感光性樹脂組成物，其含有 (A) 聚醯亞胺前驅物、(B) 光聚合起始劑，所述感光性樹脂組成物中，該 (A) 聚醯亞胺前驅物包含含有可具有不飽和鍵的碳數 4 ~ 8 的脂環式烴的結構的多元羧酸殘基及/或多元胺殘基，該脂環式烴的結構中為至少四個以上的氫原子經可具有不飽和鍵的碳數 4 ~ 12 的烴基取代的脂環式烴。

指定代表圖：





## 公告本

I855121

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】感光性樹脂組成物、感光性片、硬化膜、硬化膜的製造方法、層間絕緣膜及電子零件

## 【中文】

本發明的目的在於提供一種感光性樹脂組成物，其具有良好的圖案加工性，將其硬化而成的硬化膜具有低介電常數、低介電損耗正切、高伸長率性。本發明為一種感光性樹脂組成物，其含有(A)聚醯亞胺前驅物、(B)光聚合起始劑，所述感光性樹脂組成物中，該(A)聚醯亞胺前驅物包含含有可具有不飽和鍵的碳數4~8的脂環式烴的結構的多元羧酸殘基及/或多元胺殘基，該脂環式烴的結構中為至少四個以上的氫原子經可具有不飽和鍵的碳數4~12的烴基取代的脂環式烴。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:矽晶圓
- 2:Al 焊墊
- 3:鈍化膜
- 4:絕緣膜
- 5:金屬(Cr、Ti等)膜
- 6:金屬配線(Al、Cu等)

7:絕緣膜

8:位障金屬

9:切割道

10:焊料凸塊

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 感光性樹脂組成物、感光性片、硬化膜、硬化膜的製造方法、層間絕緣膜及電子零件

### 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種感光性樹脂組成物、感光性片、硬化膜、硬化膜的製造方法、層間絕緣膜及電子零件。更詳細而言，是有關於一種可較佳地用於半導體元件等電子零件的表面保護膜或層間絕緣膜、有機電場發光元件的絕緣層等的感光性樹脂組成物。

### 【先前技術】

【0002】 作為半導體元件的表面保護膜或層間絕緣膜、有機電解元件的絕緣層或 TFT 基板的平坦化膜的代表性材料，可列舉耐熱性或電氣絕緣性等優異的聚醯亞胺系樹脂。進而為了提高其生產性，亦進行賦予負型感光性的感光性聚醯亞胺及其前驅物的研究。

【0003】 近年來，伴隨著半導體的用途擴大、性能提高，正在進行由製造步驟的效率化帶來的成本削減及高積體化的努力。因此，形成多層金屬再配線的半導體器件受到關注。對於此種多層金屬再配線的絕緣膜，要求伴隨多層化的對於應力的抗龜裂性、伴隨高積體化的低介電常數化。進而，於用以高速無線通訊的高頻通訊器件用途中，為了減少傳輸損耗，對絕緣膜要求低介電損耗正切。

【0004】 作為提高抗龜裂性的手段，提出於聚醯亞胺的主鏈導入柔軟的環氧烷骨架的方法（專利文獻 1）。作為低介電常數化的手段，提出使用脂環式的聚醯亞胺的方法（專利文獻 2）。作為低介電損耗正切化的手段，提出將使用二聚物二胺的可溶性聚醯亞胺作為接著層（專利文獻 3）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-208360 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2009-186861 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2018-203959 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

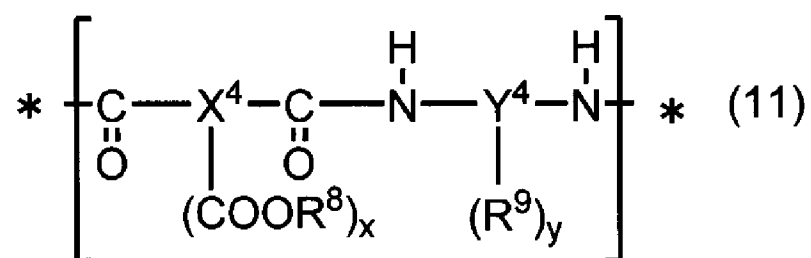
於作為用以高速無線通訊的高頻通訊器件用的多層配線絕緣膜而應用先前技術的情況下，存在如下課題：例如於專利文獻 1 中由於環氧烷基提高吸水性，故介電常數差，於專利文獻 2 中由於伸長率低，故抗龜裂性不足，於專利文獻 3 中無法獲得充分的曝光感度。

[解決課題之手段]

【0007】 為了解決所述課題，本發明是有關於以下者。

一種感光性樹脂組成物，含有（A）聚醯亞胺前驅物、及（B）光聚合起始劑，該（A）聚醯亞胺前驅物包含具有通式（11）所表示的結構單元的樹脂。

【0008】 [化 1]

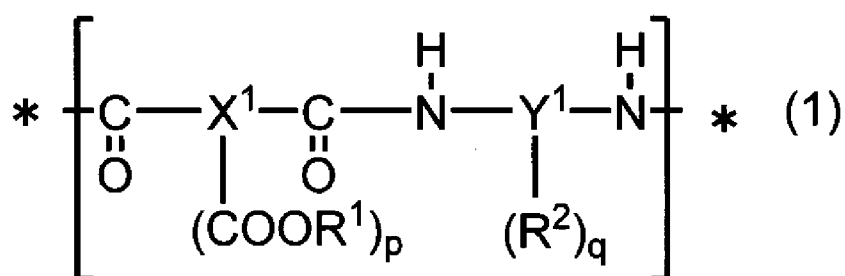


【0009】 通式 (11) 中， $X^4$  表示四價～六價的有機基， $Y^4$  表示二價～六價的有機基。其中， $X^4$  及  $Y^4$  中的至少任一者表示包含一個以上的脂環結構及多個碳數 4 以上的烴結構的有機基。多個  $R^8$  分別獨立地表示具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基或氫原子。其中，多個  $R^8$  中至少一個為具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。 $x$  表示 2～4 的整數。多個  $R^9$  分別獨立地表示羧基、羥基或具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。 $y$  表示 0～4 的整數。\*表示鍵結點。

【0010】 本發明的另一態樣如以下般。

【0011】 一種感光性樹脂組成物，含有 (A) 聚醯亞胺前驅物、及 (B) 光聚合起始劑，該 (A) 聚醯亞胺前驅物包含具有通式 (1) 所表示的結構單元的樹脂。

【0012】 [化 2]



【0013】 通式 (1) 中， $X^1$  表示四價～六價的有機基， $Y^1$  表示二

價～六價的有機基。其中， $X^1$  及  $Y^1$  中的至少任一者含有可具有不飽和鍵的碳數 4～8 的脂環式烴的結構。該脂環式烴的結構中，至少四個以上的氫原子經可具有不飽和鍵的碳數 4～12 的烴基取代。多個  $R^1$  可相同亦可不同，表示具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基或氫原子。其中，並非所有的  $R^1$  均為氫原子。 $p$  表示 2～4 的整數。多個  $R^2$  可相同亦可不同，表示羧基、羥基或具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。 $q$  表示 0～4 的整數。 $*$  表示鍵結點。

#### [發明的效果]

**【0014】** 本發明的感光性樹脂組成物具有優異的曝光感度。另外，將其硬化而成的硬化膜的伸長率、低介電常數、低介電損耗正切優異。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0015】

圖 1 是表示具有凸塊的半導體裝置的焊墊部分的放大剖面的圖。

圖 2 是表示具有凸塊的半導體裝置的詳細製作方法的圖。

圖 3 是共面供電型微帶天線的概略圖。

圖 4 是關於包括積體電路 (integrated circuit, IC) 晶片 (半導體元件)、再配線層、密封樹脂及天線元件的半導體封裝的剖面的概略圖。

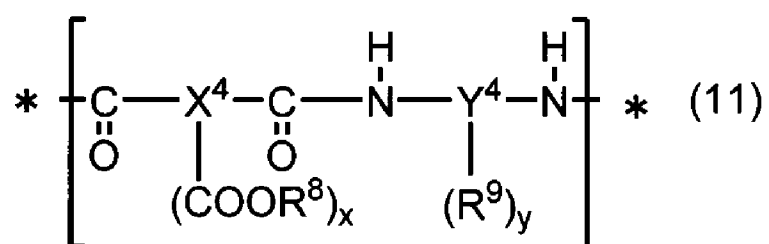
#### 【實施方式】

**【0016】** 本發明提供一種含有 (A) 聚醯亞胺前驅物、(B) 光聚

合起始劑的感光性樹脂組成物。以下，對各成分進行說明。

【0017】 本發明的感光性樹脂組成物含有 (A) 聚醯亞胺前驅物 (以下，有時省略為「(A) 成分」)。藉由包含 (A) 成分，將該感光性樹脂組成物硬化而成的硬化膜成為低介電常數、低介電損耗正切。(A) 聚醯亞胺前驅物含有下述通式 (11) 的結構單元。

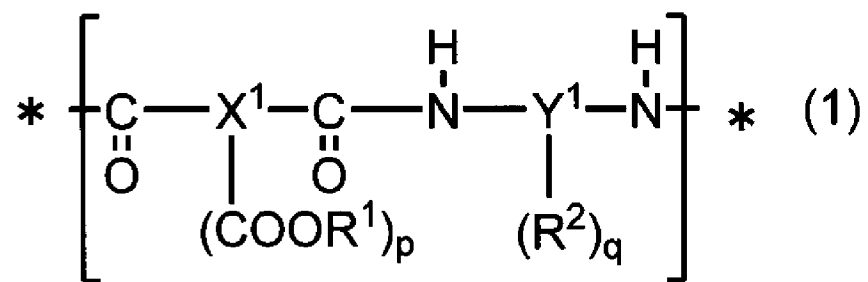
【0018】 [化 3]



【0019】 通式 (11) 中， $\text{X}^4$  表示四價～六價的有機基， $\text{Y}^4$  表示二價～六價的有機基。其中， $\text{X}^4$  及  $\text{Y}^4$  中的至少任一者表示包含一個以上的脂環結構及多個碳數 4 以上的烴結構的有機基。多個  $\text{R}^8$  分別獨立地表示具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基或氫原子。其中，多個  $\text{R}^8$  中至少一個為具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。 $x$  表示 2～4 的整數。多個  $\text{R}^9$  分別獨立地表示羧基、羥基或具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。 $y$  表示 0～4 的整數。\*表示鍵結點。

【0020】 於本發明的另一態樣中，(A) 聚醯亞胺前驅物含有下述通式 (1) 的結構。

【0021】 [化 4]



【0022】 通式（1）中， $\text{X}^1$  表示四價～六價的有機基， $\text{Y}^1$  表示二價～六價的有機基。其中， $\text{X}^1$  及  $\text{Y}^1$  中的至少任一者含有可具有不飽和鍵的碳數 4～8 的脂環式烴的結構。該脂環式烴的結構中，至少四個以上的氫原子經可具有不飽和鍵的碳數 4～12 的烴基取代。多個  $\text{R}^1$  可相同亦可不同，表示具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基或氫原子。其中，並非所有的  $\text{R}^1$  均為氫原子。 $p$  表示 2～4 的整數。多個  $\text{R}^2$  可相同亦可不同，表示羧基、烴基或具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。 $q$  表示 0～4 的整數。 $*$  表示鍵結點。

【0023】 通式（1）中， $\text{X}^1$  表示四價～六價的有機基，表示多元羧酸的殘基。作為多元羧酸，可列舉：四羧酸、四羧酸二酐或四羧酸二酯二氯化物等。此處，於本說明書中表述為「～」的情況下，只要無特別說明，則是指包含其上限及下限的數字。 $\text{Y}^1$  表示二價～六價的有機基，表示多元胺的殘基。 $\text{X}^1$  及  $\text{Y}^1$  中的至少任一者含有可具有不飽和鍵的碳數 4～8 的脂環式烴的結構（以下，有時省略為「結構（a）」）。其中，所述脂環式烴的結構中，至少四個以上的氫原子經可具有不飽和鍵的碳數 4～12 的烴基取代。

【0024】 即，存在  $\text{X}^1$  表示具有結構（a）的多元羧酸殘基的情況、 $\text{Y}^1$  表示具有結構（a）的多元胺殘基的情況、 $\text{X}^1$  與  $\text{Y}^1$  分別表示具

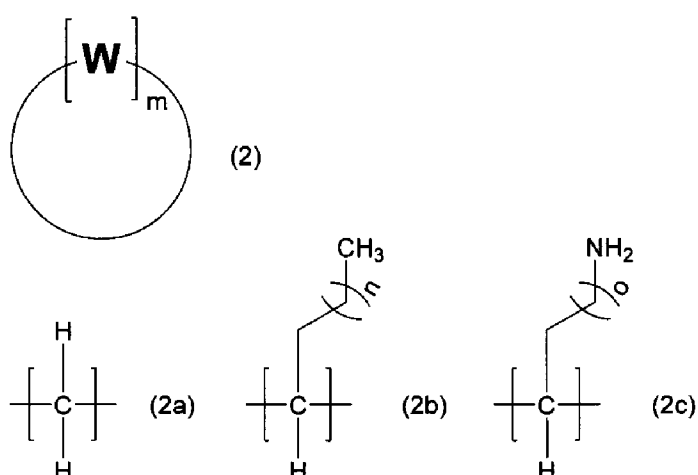
有結構 (a) 的多元羧酸殘基與具有結構 (a) 的多元胺殘基的情況。藉由含有該結構，將樹脂組成物硬化而成的硬化膜具有高伸長率、低介電常數、低介電損耗正切。

【0025】 對於所述結構 (a)，說明具體例。作為可具有不飽和鍵的碳數 4~8 的脂環式烴，可列舉：環丁基、環丁烯基、環戊基、環戊烯基、環己基、環己烯基、環庚基、環庚烯基、環辛基、環辛烯基等。該些中，就熱穩定性的觀點而言，較佳為環己基、環己烯基、環庚基、環庚烯基。

【0026】 作為可具有不飽和鍵的碳數 4~12 的烴基，可列舉：正丁基、異丁基、第三丁基、1-丁烯基、2-丁烯基、正戊基、異戊基、1-戊烯基、2-戊烯基、正己基、異己基、1-己烯基、2-己烯基、正庚基、異庚基、1-庚烯基、2-庚烯基、正辛基、異辛基、1-辛烯基、2-辛烯基、壬基、1-壬烯基、癸基、1-癸烯基、十一烷基、1-十一烯基、十二烷基、1-十二烯基等。

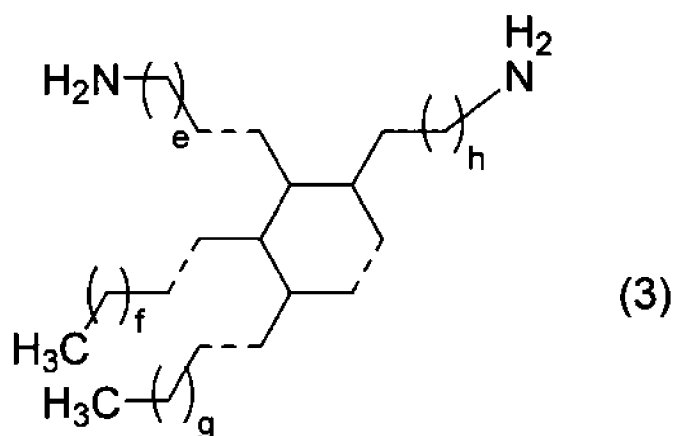
【0027】 具有所述結構 (a) 的  $Y^1$  為多元胺殘基，源自具有結構 (a) 的二胺、三胺或其衍生物的殘基。另外，藉由在聚合時使用與該多元胺殘基對應的胺基化合物，可使該些多元胺殘基包含於結構單元中。作為具有結構 (a) 的多元胺類，可列舉下述通式 (2) 或下述通式 (3) 所示的多元胺。其中就所獲得的硬化膜的可靠性的觀點而言，較佳為不含有雙鍵的通式 (2) 中列舉的多元胺。進而就經濟性或所獲得的硬化膜的伸長率等觀點而言，更佳為下述通式 (4) 所表示的多元胺。

【0028】 [化 5]



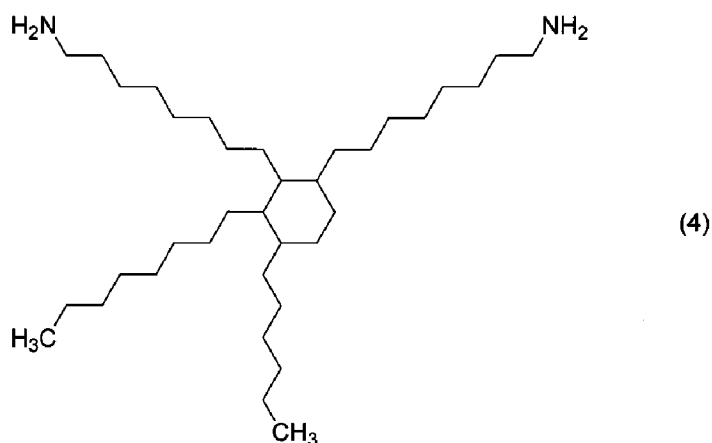
【0029】 通式(2)中， $m$ 表示4~8的任一整數。 $W$ 分別獨立地表示通式(2a)、通式(2b)或通式(2c)所表示的結構單元的任一個。 $m$ 個 $W$ 中，含有兩個以上的(2c)的結構單元，(2b)與(2c)的數量之和為4以上且8以下。 $n$ 或 $o$ 分別獨立地表示3~11的任一整數。

【0030】 [化 6]



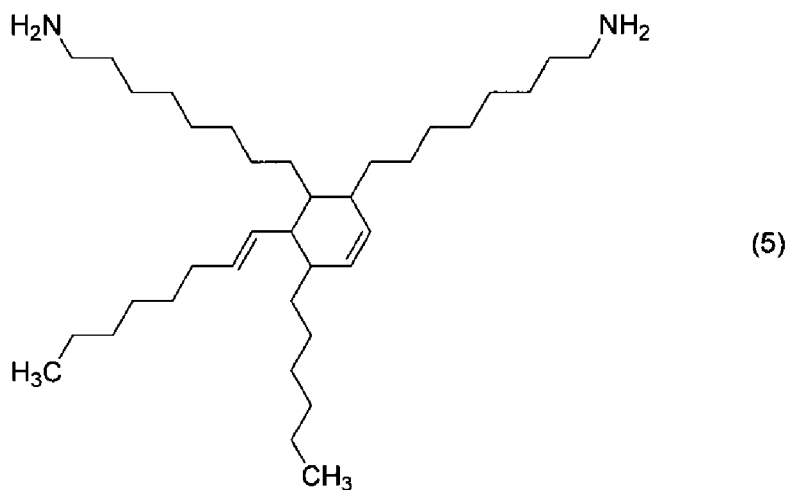
【0031】 通式(3)中， $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 為自然數， $e+f=6\sim 17$ ， $g+h=8\sim 19$ 。波浪線部是指碳-碳單鍵或碳-碳雙鍵。其中，一分子中至少一個表示雙鍵。

【0032】 [化 7]



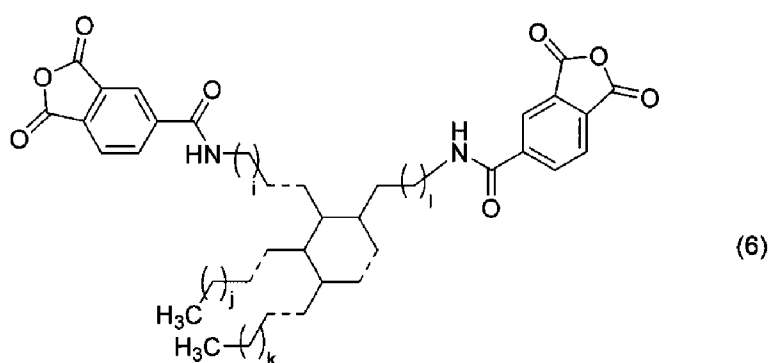
【0033】 關於具有結構 (a) 的多元胺的具體例，作為二聚物二胺、三聚物三胺的市售品，可列舉：「美加明 (versamine) 551」、「美加明 (versamine) 552」(以上，商品名 (巴斯夫 (BASF)(股) 製造))、「普利胺 (priamine) 1071」、「普利胺 (priamine) 1073」、「普利胺 (priamine) 1074」、「普利胺 (priamine) 1075」(以上，商品名 (日本禾大 (Croda Japan)(股) 製造)) 等。此處，「美加明 (versamine) 551」、「普利胺 (priamine) 1074」均為包含下述式 (5) 所表示的化合物的二聚物二胺化合物，「美加明 (versamine) 552」、「普利胺 (priamine) 1073」、「普利胺 (priamine) 1075」均為包含所述式 (4) 所表示的化合物的二聚物二胺化合物。「普利胺 (priamine) 1071」為二聚物二胺與三聚物三胺的混合物。

【0034】 [化 8]



【0035】 具有所述結構 (a) 的  $X^1$  為多元羧酸殘基，源自具有結構 (a) 的多元羧酸殘基或其衍生物的殘基。作為取得多元羧酸殘基的多元羧酸化合物，可列舉：四羧酸、六羧酸、八羧酸。另外，藉由在聚合時使用與該多元羧酸殘基對應的多元羧酸成分，可使該些多元羧酸殘基包含於結構單元中。作為具有結構 (a) 的多元羧酸，可列舉於具有所述結構 (a) 的  $Y^1$  中例示的多元胺類與偏苯三甲酸酐氯化物的反應產物。更具體而言，可列舉下述通式(6)。

【0036】 [化 9]



【0037】 通式 (6) 中， $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$  為自然數， $i+j=6\sim 17$ ， $k+l=8\sim 19$ 。波浪線部是指碳-碳單鍵或碳-碳雙鍵。

【0038】 所述通式 (11) 中， $X^4$  表示四價～六價的有機基，表示

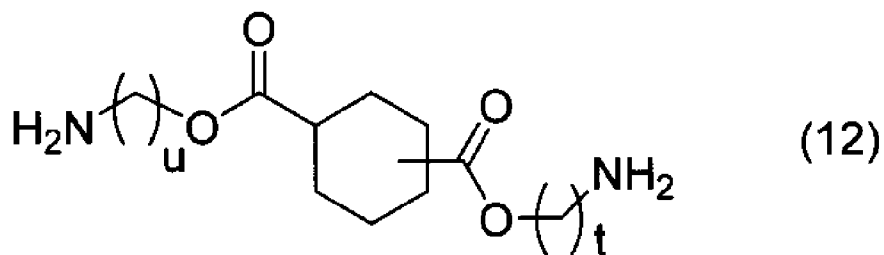
多元羧酸成分的殘基。作為多元羧酸成分，可列舉：四羧酸、四羧酸二酐或四羧酸二酯二氯化物等。 $Y^4$  表示二價～六價的有機基，表示多元胺殘基。 $X^4$  及  $Y^4$  中的至少任一者表示包含一個以上的脂環結構及多個碳數 4 以上的烴結構的有機基（以下，有時省略為「結構 (b)」)。即，存在  $X^4$  表示具有結構 (b) 的多元羧酸殘基的情況、 $Y^4$  表示具有結構 (b) 的多元胺殘基的情況、 $X^4$  與  $Y^4$  分別表示具有結構 (b) 的多元羧酸殘基及具有結構 (b) 的多元胺殘基的情況。藉由含有該結構，將樹脂組成物硬化而成的硬化膜具有高伸長率、低介電常數、低介電損耗正切。

**【0039】** 對於所述結構 (b)，說明具體例。作為脂環結構，可使用任意的結構，就耐熱性的觀點而言，較佳為具有多個環狀結構的雙環、三環。作為脂環結構的具體例，除作為所述結構 (a) 的脂環式烴的具體例所例示的有機基以外，可列舉：降冰片基、降冰片烯基、三環癸基等，就耐熱性的觀點而言，較佳為降冰片基、降冰片烯基、三環癸基。

**【0040】** 作為碳數 4 以上的烴結構，除所述結構 (a) 中作為可具有不飽和鍵的碳數 4～12 的烴基的具體例所例示的有機基以外，可列舉：十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基。

**【0041】** 具有所述結構 (b) 的  $Y^4$  為多元胺殘基，作為多元胺化合物，除所述結構 (a) 中例示的多元胺以外，可列舉下述通式 (12) 所表示的多元胺。

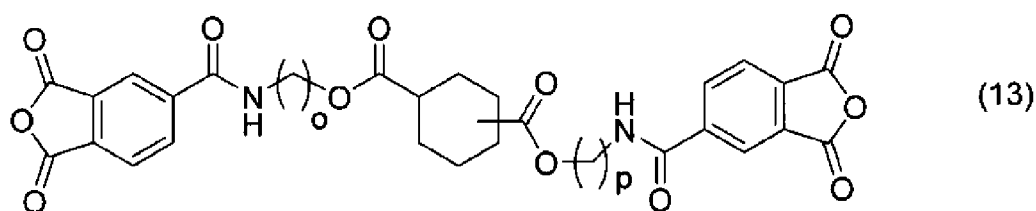
**【0042】** [化 10]



【0043】 通式 (12) 中， $u$  及  $t$  分別表示 4~16 的整數。

【0044】 具有所述結構 (b) 的  $X^4$  為多元羧酸殘基，作為多元羧酸，除所述結構 (a) 中例示的多元羧酸以外，可列舉下述通式 (13) 所表示的多元羧酸。

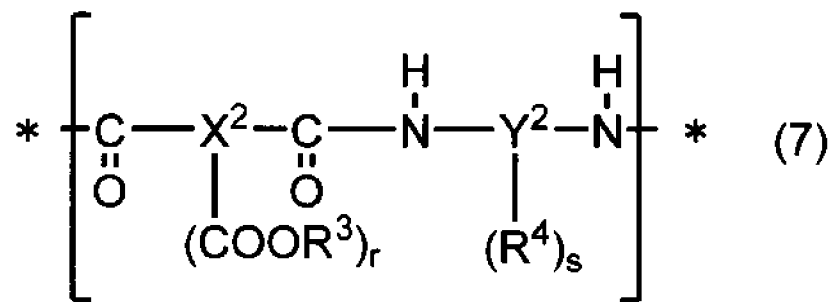
【0045】 [化 11]



【0046】 通式 (13) 中， $o$  及  $p$  分別表示 4~16 的整數。

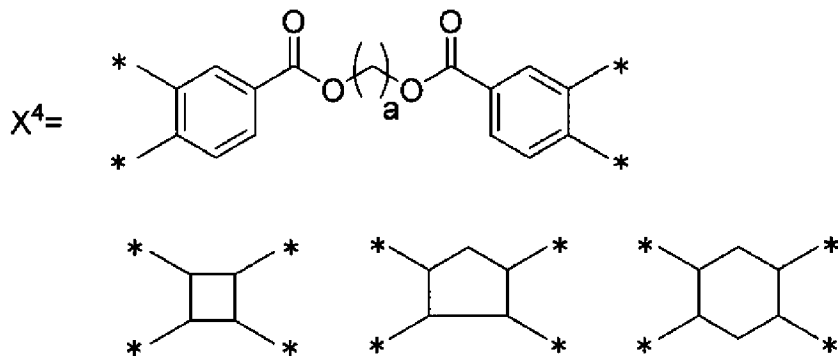
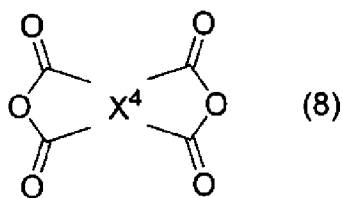
【0047】 所述 (A) 成分較佳為具有所述通式 (1) 及下述通式 (7) 所表示的結構單元的樹脂。另外，較佳為具有所述通式 (11) 及下述通式 (7) 所表示的結構單元的樹脂。藉由具有該些結構單元，可於維持低介電常數、低介電損耗正切的同時，賦予耐熱性及有機溶媒溶解性。

【0048】 [化 12]



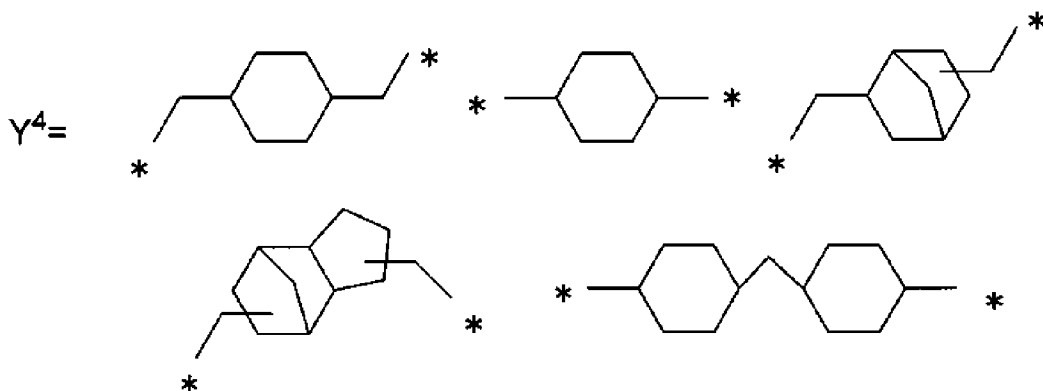
【0049】 通式(7)中， $X^2$ 表示四價～六價的有機基， $Y^2$ 表示二價～六價的有機基。其中，至少 $X^2$ 為 $X^3$ ，或者 $Y^2$ 為 $Y^3$ 。 $X^3$ 表示含有雙酚A骨架、聯苯骨架或六氟亞異丙基骨架中的任一個以上的二價～六價的有機基、或者下述通式(8)所表示的酸酐的殘基中的任一種以上。 $Y^3$ 表示含有雙酚A骨架、聯苯骨架或六氟亞異丙基骨架中的任一個以上的二價～六價的有機基或者下述式(9)所表示的二胺的殘基中的任一種以上。多個 $R^3$ 可相同亦可不同，表示具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基或氫原子。其中，並非所有的 $R^3$ 均為氫原子。 $r$ 表示2～4的整數。多個 $R^4$ 可相同亦可不同，表示羧基、羥基或具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。 $s$ 表示0～4的整數。\*表示鍵結點。

【0050】 [化 13]



【0051】 通式（8）中，a 表示 6~20 的整數。\*表示鍵結點。

【0052】 [化 14]



【0053】 通式（9）中，\*表示鍵結點。

【0054】 通式（7）中， $X^2$  及  $X^3$  源自羧酸殘基或其衍生物的殘基。於  $X^2$  為  $X^3$  的情況下，作為將  $X^3$  設為酸殘基的羧酸化合物，例如可列舉：3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、2,2',3,3'-聯苯四羧酸、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)六氟丙烷、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)雙(鄰苯二甲酸)、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基羰基)雙(鄰苯二甲酸)、及所述通式（7）

中列舉的羧酸酐、及該些的衍生物。該些中，就於有機溶媒中的溶解性、透明性、低介電常數性的觀點而言，較佳為 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)六氟丙烷、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)雙(鄰苯二甲酸)。

**【0055】** 通式(7)中， $Y^2$  及  $Y^3$  源自胺殘基或其衍生物的殘基。於  $Y^2$  為  $Y^3$  的情況下，作為將  $Y^3$  設為胺殘基的胺基化合物，例如可列舉：4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、雙(3-胺基-4-羥基)聯苯、4,4'-二胺基-6,6'-雙(三氟甲基)-[1,1'-聯苯]-3,3'-二醇、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2'-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]六氟丙烷、2,2'-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、或所述通式(8)中列舉的二胺化合物、或者該些的衍生物。該些中，就於有機溶媒中的溶解性、透明性、低介電常數性的觀點而言，較佳為 2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷等芳香族二胺、及通式(9)中的 1,4-環己二胺、1,2-雙(胺基甲基)環己烷及 1,3-雙(胺基甲基)環己烷。

**【0056】**  $X^1$  只要滿足通式(1)的必要條件，則可為具有結構(a)

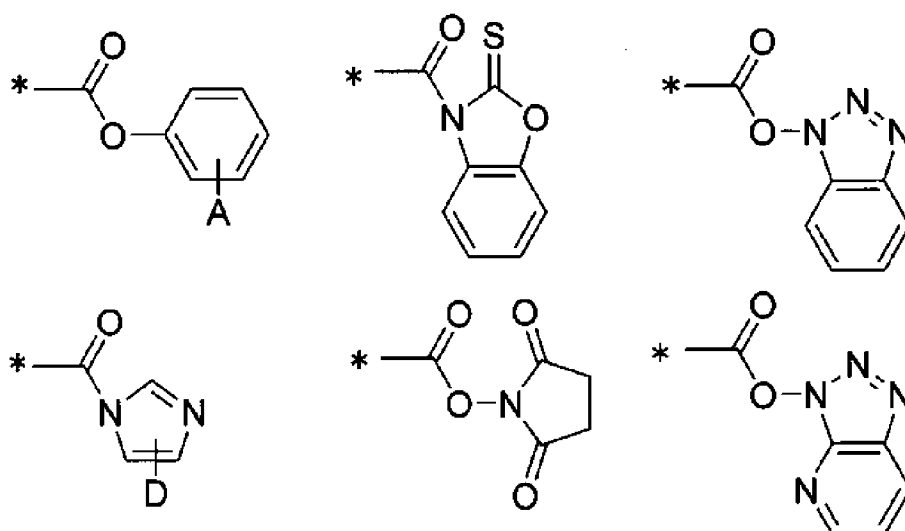
的多元羧酸殘基以外的其他酸殘基。另外， $X^2$  只要滿足通式 (7) 的必要條件，則可為  $X^3$  以外的其他酸殘基。

【0057】 另外， $X^4$  只要滿足通式 (11) 的必要條件，則可為具有結構 (b) 的多元羧酸殘基以外的其他酸殘基。

【0058】 作為取得其他酸殘基的羧酸化合物，例如可列舉：均苯四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷、雙(3,4-二羧基苯基)砜、雙(3,4-二羧基苯基)硫醚、雙(3,4-二羧基苯基)醚、1,3-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯、偏苯三甲酸(3,4-二羧基苯基)、1,2,5,6-萘四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸、2,3,5,6-吡啶四羧酸或者 3,4,9,10-蒽四羧酸等芳香族四羧酸或雙環[3.1.1.]庚-2-烯四羧酸、雙環[2.2.2.]辛烷四羧酸或者金剛烷四羧酸等脂肪族四羧酸等。

【0059】 該些酸可直接或者作為酸酐、醯氯或活性酯使用。作為活化酯基，可列舉以下的結構，但並不限定於該些。

【0060】 [化 15]



【0061】 式中，A 及 D 表示氫原子、甲基、乙基、丙基、異丙基、第三丁基、三氟甲基、鹵素基、苯氧基、硝基。\*表示鍵結點。

【0062】 另外，藉由使用二甲基矽烷二鄰苯二甲酸或 1,3-雙(鄰苯二甲酸)四甲基二矽氧烷等含矽原子的四羧酸，可提高相對於基板的接著性、或相對於清洗等中所使用的氧電漿、紫外線 (ultraviolet, UV) 臭氧處理的耐受性。該些含矽原子的四羧酸較佳為使用總酸成分的 1 mol% ~ 30 mol%。

【0063】  $Y^1$  只要滿足通式 (1) 的必要條件，則可為具有結構 (a) 的多元胺殘基以外的其他胺殘基。另外， $Y^2$  只要滿足通式 (7) 的必要條件，則可為  $Y^3$  以外的其他胺殘基。

【0064】 另外， $Y^4$  只要滿足通式 (11) 的必要條件，則可為具有結構 (a) 的多元胺殘基以外的其他胺殘基。

【0065】 作為取得其他胺殘基的多元胺化合物，例如作為芳香族二胺，可列舉：間苯二胺、對苯二胺、3,5-二胺基苯甲酸、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、9,10-蒽二胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、3,4'-二

胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3-羧基-4,4'-二胺基二苯基醚、3-磺酸-4,4'-二胺基二苯基醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、雙(3-胺基-4-羥基苯基)醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)亞甲基、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]砜、雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]砜、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砜、雙(4-胺基苯氧基苯基)砜、雙(3-胺基苯氧基苯基)砜、雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、2,2'-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]丙烷、9,9-雙(3-胺基-4-羥基苯基)芴、2,7-二胺基芴、9,9-雙(4-胺基苯基)芴、9,9-雙[N-(3-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]芴、9,9-雙[N-(4-胺基苯甲醯基)-3-胺基-4-羥基苯基]芴、2-(4-胺基苯基)-5-胺基苯並噁唑、2-(3-胺基苯基)-5-胺基苯並噁唑、2-(4-胺基苯基)-6-胺基苯並噁唑、2-(3-胺基苯基)-6-胺基苯並噁唑、1,4-雙(5-胺基-2-苯並噁唑基)苯、1,4-雙(6-胺基-2-苯並噁唑基)苯、1,3-雙(5-胺基-2-苯並噁唑基)苯、1,3-雙(6-胺基-2-苯並噁唑基)苯、2,6-雙(4-胺基苯基)苯並雙噁唑、2,6-雙(3-胺基苯基)苯並雙噁唑、雙[(3-胺基苯基)-5-苯並噁唑基]、雙[(4-胺基苯基)-5-苯並噁唑基]、雙[(3-胺基苯基)-6-苯並噁唑基]、雙[(4-胺基苯基)-6-苯並噁唑基]、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基-1,4-二羥基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-2,5-二胺基-1,4-二羥

基苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、N,N'-雙(3-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、N,N'-雙(4-胺基苯甲醯基)-3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、4-胺基苯甲酸 4-胺基苯基酯、1,3-雙(4-苯胺基)四甲基二矽氧烷等芳香族二胺、及該些芳香族環的氫原子的一部分經碳數 1~10 的烷基或氟烷基、鹵素原子等取代的化合物等，但並不限定於該些。

【0066】 所述多元胺化合物可直接或者作為胺部位進行了異氰酸酯化或三甲基矽烷基化的化合物使用。另外，亦可將該些兩種以上的多元胺化合物組合而使用。

【0067】 作為脂肪族二胺，例如可列舉：乙二胺、1,3-二胺基丙烷、2-甲基-1,3-丙二胺、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、作為具有矽氧烷結構的二胺的雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對胺基苯基)八甲基五矽氧烷，由於可提高與基板的接著性，故較佳。

【0068】 所述通式(1)中的多個  $R^1$ 、通式(7)中的多個  $R^3$  及通式(11)中的多個  $R^8$  分別至少一個為具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基。具有乙烯性不飽和鍵的有機基的導入方法例如是使四羧酸二酐與具有乙烯性不飽和鍵的醇類反應生成四羧酸二酯後，利用其與多元胺化合物的醯胺縮聚反應來獲得。作為其他方法，

例如可列舉由酸二酐與二胺獲得聚醯胺酸後，使三氟乙酸及具有乙烯性不飽和鍵的醇類與該聚醯胺酸反應的方法等。

**【0069】** 作為所述四羧酸二酯的生成方法，亦可使所述酸二酐及醇直接於溶媒中反應，但就反應性的觀點而言，較佳為使用反應活化劑。作為反應活化劑，可列舉：吡啶、二甲基胺基吡啶、三乙基胺、N-甲基嗎啉、1,8-二氮雜雙環十一烯等三級胺。作為反應活化劑的添加量，相對於反應的酸酐基，較佳為 3 mol% 以上且 300 mol% 以下，更佳為 20 mol% 以上且 150 mol% 以下。另外，出於防止反應中乙烯性不飽和鍵部位發生交聯的目的，亦可使用少量的聚合抑制劑。藉此於反應性低的具有乙烯性不飽和鍵的醇類與四羧酸二酐的反應中，可於 120°C 以下的範圍進行加熱，並促進反應。作為聚合抑制劑，可列舉：對苯二酚、4-甲氧基苯酚、第三丁基鄰苯二酚、雙-第三丁基羥基甲苯等酚化合物。作為聚合抑制劑的添加量，相對於醇類的乙烯性不飽和鍵，聚合抑制劑的酚性羥基較佳為 0.1 mol% 以上且 5 mol% 以下。

**【0070】** 作為所述醯胺縮聚反應，可列舉各種方法。可列舉將四羧酸二酯進行醯氯化後與二胺反應的方法、使用碳二醯亞胺系脫水縮合劑的方法、及進行活化酯化後與二胺反應的方法。其中，將活化酯作為中間體的方法即便選擇芳香族二胺及脂肪族二胺中任一者作為單體，反應性亦良好，因此較佳。

**【0071】** 作為所述具有乙烯性不飽和鍵的醇類，可列舉具有羥基的(甲基)丙烯酸酯或不飽和脂肪酸改質醇。作為具有羥基的(甲基)

丙烯酸酯，可列舉：(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、1-(甲基)丙烯醯基氧基-2-丙基醇、2-(甲基)丙烯醯胺乙基醇、羥甲基乙烯基酮、2-羥基乙基乙烯基酮、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-第三丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-環己基烷氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-環己氧基丙酯、鄰苯二甲酸 2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-羥基丙酯等具有各一個乙烯性不飽和鍵與羥基的醇、甘油-1,3-二(甲基)丙烯酸酯、甘油-1,2-二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、甘油-1-烯丙氧基-3-甲基丙烯酸酯、甘油-1-烯丙氧基-2-甲基丙烯酸酯、2-乙基-2-(羥基甲基)丙烷-1,3-二基雙(2-甲基丙烯酸酯)、甲基丙烯酸 2-(丙烯醯氧基)-2-(羥基甲基)丁酯等具有兩個以上乙烯性不飽和鍵與一個羥基的醇等。此處，所謂「(甲基)丙烯酸酯」表示甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。類似的表述亦相同。

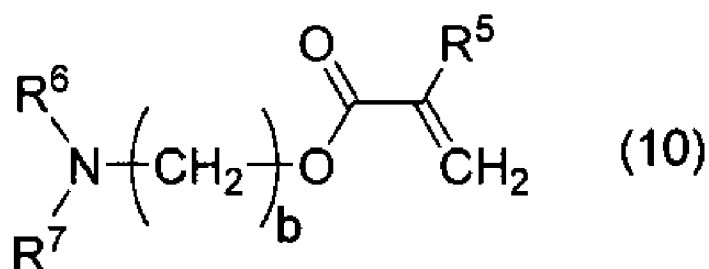
**【0072】** 作為不飽和脂肪酸改質醇，可列舉碳數 6 以上的不飽和脂肪酸改質醇。就曝光感度的觀點而言，較佳為於末端具有不飽和基或具有順式結構的雙鍵的醇，就介電常數、介電損耗正切的觀點而言，較佳為碳數 12 以上。作為不飽和脂肪酸改質醇的具體例，可列舉：5-己烯-1-醇、3-己烯-1-醇、6-庚烯-1-醇、順式-5-辛烯-1-醇、順式-3-辛烯-1-醇、順式-3-壬烯-1-醇、順式-6-壬烯-1-醇、

9-癸烷-1-醇、順式-4-癸烷-1-醇、10-十一烯-1-醇、11-十二烷-1-醇、反亞油醇 (elaidolinoleyl alcohol)、油醇 (oleyl alcohol)、亞麻醇 (linoleyl alcohol)、次亞麻醇 (linolenyl alcohol) 及瓢兒菜醇 (erucyl alcohol) 等。該些中，就所獲得的硬化膜的介電特性與曝光感度的觀點而言，較佳為油醇、亞麻醇、次亞麻醇。

【0073】 使酸酐與具有乙烯性不飽和鍵的醇類反應時，亦可同時使用其他醇。其他醇可根據曝光感度的調整、於有機溶媒中的溶解性的調整等各種目的來適宜選擇。具體而言，可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、異戊醇等脂肪族醇或者乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丁醚、三丙二醇單甲醚、三丙二醇單乙醚、三丙二醇單丁醚等源自環氧烷的單醇等。

【0074】 作為向通式 (1) 中的  $R^1$ 、通式 (7) 中的  $R^3$ 、及通式 (11) 中的多個  $R^8$  中導入具有乙烯性不飽和鍵的有機基的方法，可經由離子鍵進行。作為利用離子鍵導入具有乙烯性不飽和鍵的有機基的方法，例如可列舉使藉由酸二酐與二胺的反應而獲得的聚醯胺酸與具有乙烯性不飽和鍵的三級胺反應的方法。作為具有乙烯性不飽和鍵的三級胺，可列舉下述通式 (10) 所表示的化合物。

【0075】 [化 16]



【0076】 通式 (10) 中， $\text{R}^5$  表示氫原子或甲基。 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  分別獨立地表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基或苯基的任一者。 $b$  表示 1~10 的整數。

【0077】 該些中，(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基丙酯容易提高曝光感度而較佳。

【0078】 另外，為了提高本發明的感光性樹脂組成物的保存穩定性或表現出各種功能，(A) 成分可利用封端劑密封主鏈末端。作為封端劑，可列舉：單胺、酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物等。另外，於所述醯胺縮聚的反應後期，亦可將單醇用作封端劑。另外，藉由利用具有羥基、羧基、磺酸基、硫醇基、乙烯基、乙炔基或烯丙基的封端劑密封樹脂的末端，可容易地將曝光感度、所獲得的硬化膜的機械特性等調整為較佳的範圍。

【0079】 就於顯影液中的溶解性及所獲得的硬化膜的機械特性的觀點而言，封端劑的導入比例較佳為 0.1 mol% 以上且 60 mol% 以下，特佳為 5 mol% 以上且 50 mol% 以下。亦可使多個封端劑反應來導入多個不同的末端基。

【0080】 作為封端劑中使用的單胺，可使用公知的化合物，較佳為苯胺、2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺、4-乙炔基苯胺、1-羥基-7-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、3-胺基苯甲酸、3-胺基苯酚、3-胺基苯硫酚（thiophenol）等。亦可使用該些中的兩種以上。

【0081】 作為酸酐、單羧酸、單醯氯化合物、單活性酯化合物，可使用公知的化合物，較佳為鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐、納迪克酸酐、環己烷二羧酸酐、3-羥基鄰苯二甲酸酐等酸酐、衣康酸酐等。亦可使用該些中的兩種以上。

【0082】 作為封端劑中使用的單醇，可列舉作為與所述酸酐反應的醇類所例示者。

【0083】 另外，本發明中使用的（A）成分中所導入的包含結構（a）的單體或封端劑可利用以下的方法容易地檢測。例如，將導入有封端劑的樹脂溶解於酸性溶液中，分解為作為結構單元的胺成分與酸酐成分，對其進行氣相層析（gas chromatography，GC）或核磁共振（nuclear magnetic resonance，NMR）測定，藉此可容易地檢測本發明中使用的封端劑。另外，將 GC 測定與峰值不和各成分重疊的外部標準物質同時進行測定，並將層析圖的各峰值的積分值與外部標準物質進行比較，藉此可估計包含封端劑的各單體的莫耳比。與此不同，亦可藉由直接利用熱解氣相層析儀（pyrolysis gas chromatography，PGC）或紅外光譜、<sup>1</sup>H-NMR 光譜、<sup>13</sup>C-NMR 光譜及二維 NMR 光譜測定導入有封端劑的樹脂成分，來容易地進行檢測。於該情況下，可根據紅外光譜、<sup>1</sup>H-NMR

光譜或二維 NMR 的積分值來分析各單體的莫耳比。

【0084】 本發明中的 (A) 成分較佳為重量平均分子量 5,000 以上且 100,000 以下。藉由將重量平均分子量設為以基於凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography, GPC) 的聚苯乙烯換算計為 5,000 以上，可提高硬化後的伸長率、斷裂點強度、彈性係數等機械特性。另一方面，藉由將重量平均分子量設為 100,000 以下，可提高顯影性。為了獲得機械特性，更佳為 20,000 以上。另外，於 (A) 成分含有兩種以上的樹脂的情況下，只要至少一種的重量平均分子量為所述範圍即可。

【0085】 另外，本發明中使用的 (A) 成分較佳為使用溶媒進行聚合。聚合溶媒只要可溶解作為原料單體的酸成分、胺成分、醇類、觸媒即可，其種類並無特別限定。例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N'-二甲基丙烯脛、N,N-二甲基異丁酸醯胺、甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺的醯胺類、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\gamma$ -己內酯、 $\epsilon$ -己內酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯等環狀酯類、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等碳酸酯類、三乙二醇等二醇類、間甲酚、對甲酚等酚類、苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、環丁砜、二甲基亞砜等。

【0086】 本發明的感光性樹脂組成物含有 (B) 光聚合起始劑。藉由含有 (B) 光聚合起始劑，經過曝光及顯影步驟，能夠進行圖案加工。(B) 光聚合起始劑只要為藉由曝光而產生自由基的化合物，則並無特別限制，苯烷基酮化合物、胺基二苯甲酮化合物、

二酮化合物、酮酯化合物、氧化膦化合物、脞酯化合物及苯甲酸酯化合物由於感度、穩定性、合成容易性優異，故較佳。其中，就感度的觀點而言，較佳為苯烷基酮化合物、脞酯化合物，特佳為脞酯化合物。另外，於加工膜厚為 5  $\mu\text{m}$  以上的厚膜的情況下，就解析度的觀點而言，較佳為氧化膦化合物。

【0087】 作為苯烷基酮化合物，例如可列舉：2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮或 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1 等  $\alpha$ -胺基苯烷基酮化合物、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)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-1-酮、1-羥基環己基-苯基酮、安息香等  $\alpha$ -羥基苯烷基酮化合物、4-苯甲醯基-4-甲基苯基酮、2,3-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基-2-苯基苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、對第三丁基二氯苯乙酮、苄基甲氧基乙基縮醛、2,3-二乙氧基苯乙酮、[刪除]苯偶醯二甲基縮酮、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚等  $\alpha$ -烷氧基苯烷基酮化合物、苯乙酮、對第三丁基二氯苯乙酮等苯乙酮化合物。該些中，2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮或 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1 等  $\alpha$ -胺基苯烷基酮化合物由於感度高，故較佳。

【0088】 作為氧化膦化合物，例如可列舉：6-三甲基苯甲醯基苯

基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-(2,4,4-三甲基戊基)-氧化膦。

【0089】 作為脲酯化合物，例如可列舉：1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰乙氧基羰基)脲、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰甲氧基羰基)脲、1-苯基-2-(苯甲醯基脲亞胺基)-1-丙酮、2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基脲)]、1-苯基-1,2-丁二酮-2-(鄰甲氧基羰基)脲、1,3-二苯基丙三酮-2-(鄰乙氧基羰基)脲、乙酮,1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰苯甲醯基)脲、1-苯基-3-乙氧基丙三酮-2-(鄰苯甲醯基)脲、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脲)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脲)、NCI-831、NCI-930(以上，艾迪科(ADEKA)製造)、OXE-03、OXE-04(以上，巴斯夫(BASF)製造)等。該些中，就感度的觀點而言，較佳為1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脲)、2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基脲)]、NCI-831、NCI-930、OXE-03、OXE-04。

【0090】 作為胺基二苯甲酮化合物，例如可列舉4,4-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4-雙(二乙基胺基)二苯甲酮。

作為二酮化合物，可列舉苯偶醯(benzil)。

作為酮酯化合物，可列舉苯甲醯基甲酸甲酯、苯甲醯基甲酸乙酯。

【0091】 作為苯甲酸酯化合物，可列舉：鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、對二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-(二甲基胺基)苯甲酸 2-乙基己

酯、對二乙基胺基苯甲酸乙酯。

【0092】 作為所述（B）光聚合起始劑的其他具體例，可列舉：  
 二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、芴酮、4-苯基二苯甲酮、4,4-二氯二苯甲酮、羥基二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基-二苯基硫醚、烷基化二苯甲酮、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧化羰基)二苯甲酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯氧基)乙基]溴化苯甲銨、(4-苯甲醯基苄基)三甲基氯化銨、2-羥基-3-(4-苯甲醯基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙烯氯化銨一水合物、硫雜蒽酮、2-氯硫雜蒽酮、2,4-二氯硫雜蒽酮、2-甲基硫雜蒽酮、2-異丙基硫雜蒽酮、2,4-二甲基硫雜蒽酮、2,4-二乙基硫雜蒽酮、2-羥基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻噸-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-氯化丙銨、蒽醌、2-第三丁基蒽醌、2-胺基蒽醌、β-氯蒽醌、蒽酮、苯並蒽酮、二苯並環庚酮、亞甲基蒽酮、4-疊氮亞苄基苯乙酮、2,6-雙(對疊氮苯亞甲基)環己烷、2,6-雙(對疊氮苯亞甲基)-4-甲基環己酮、萘磺醯氯、喹啉磺醯氯、N-苯基硫代吡啶酮、苯並噻唑二硫醚、三苯基膦、四溴化碳、三溴苯基砒等。

【0093】 於將（A）成分與視需要含有的後述的（C）具有兩個以上的乙烯性不飽和鍵的化合物之和設為 100 質量份的情況下，（B）光聚合起始劑的含量為 0.5 質量份以上且 20 質量份以下時，可獲得充分的感度，且抑制熱硬化時的脫氣量，故較佳。其中，更佳為 1.0 質量份以上且 10 質量份以下。

【0094】 出於提高（B）光聚合起始劑的功能的目的，本發明的

感光性樹脂組成物亦可包含增感劑。藉由含有增感劑，可提高感度或調整感光波長。作為增感劑，可列舉：雙(二甲基胺基)二苯甲酮、雙(二乙基胺基)二苯甲酮、二乙基硫雜蒽酮、N-苯基二乙醇胺、N-苯基甘胺酸、7-二乙基胺基-3-苯甲醯基香豆素、7-二乙基胺基-4-甲基香豆素、N-苯基嗎啉及該些的衍生物等，但並不限定於該些。

**【0095】** 本發明的感光性樹脂組成物較佳為進而含有 (C) 具有兩個以上的乙烯性不飽和鍵的化合物 (以下，有時省略為「(C) 成分」)。其中，(C) 成分的分子量為 100 以上且 2000 以下。藉由含有 (C) 成分，曝光時的交聯密度提高，因此曝光感度進一步提高，有助於曝光量及顯影膜薄化的減少。

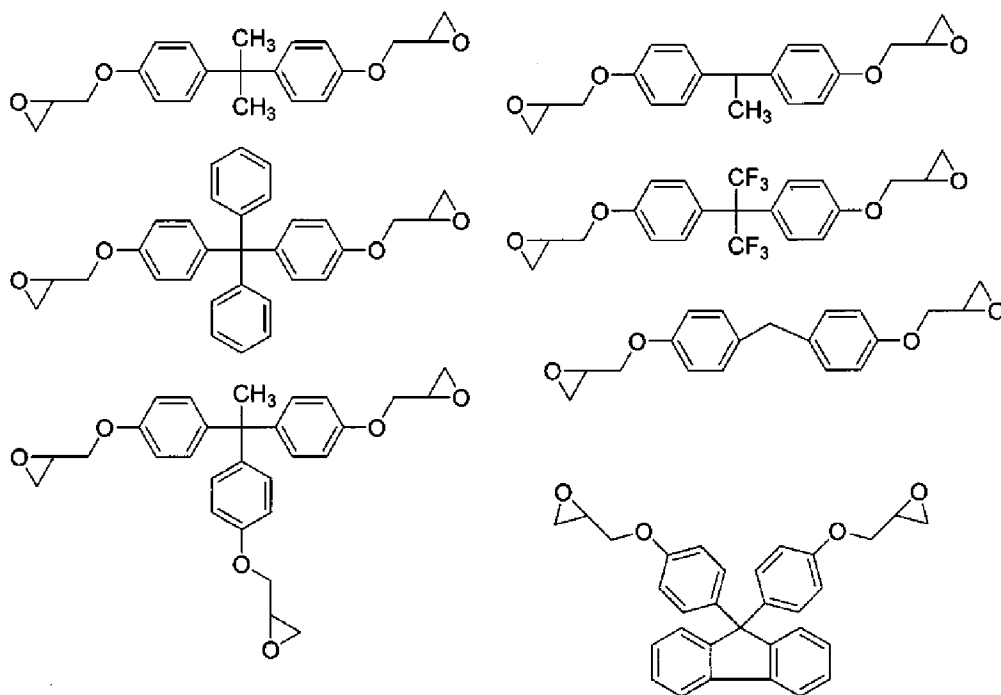
**【0096】** 作為 (C) 成分，可含有公知的(甲基)丙烯酸酯化合物，特別是含有脂環結構的多官能(甲基)丙烯酸酯可以高水準兼顧低介電常數、低介電損耗正切與曝光感度，因此較佳。

**【0097】** 作為含有脂環結構的多官能(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金剛烷三醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金

剛烷三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇九(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十一(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)苯基]芴、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基丙氧基)-3-甲基苯基]芴或 9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基]芴。其中，可列舉：二羥甲基-三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金剛烷三醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3,5-金剛烷三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。

**【0098】** 作為其他（C）成分的化合物，例如可列舉使多官能環氧化合物與(甲基)丙烯酸反應而獲得的(甲基)丙烯酸環氧酯。由於(甲基)丙烯酸環氧酯加成親水性，故可出於提高鹼顯影性的目的來使用。作為多官能環氧化合物，例如可列舉以下的化合物。該些多官能環氧化合物的耐熱性、耐化學品性優異，因此較佳。

**【0099】** [化 17]



【0100】 作為 (C) 成分的含量，較佳為相對於 (A) 成分 100 質量份，較佳為 5 質量份以上且 100 質量份以下，更佳為 10 質量份以上且 40 質量份以下。於為該範圍的情況下，容易獲得曝光感度與低介電常數、低介電損耗正切的提高效果。

【0101】 本發明的感光性樹脂組成物亦可含有抗氧化劑。藉由含有抗氧化劑，可抑制後續步驟的加熱處理中的硬化膜的黃變及伸長率等機械特性的降低。另外，藉由對金屬材料的防鏽作用，可抑制金屬材料的氧化，因此較佳。

【0102】 作為抗氧化劑，較佳為受阻酚系抗氧化劑或受阻胺系抗氧化劑。

作為受阻酚系抗氧化劑，例如可列舉：易璐諾斯 (Irganox) 245、易璐諾斯 (Irganox) 3114、易璐諾斯 (Irganox) 1010、易璐諾斯 (Irganox) 1098、易璐諾斯 (Irganox) 1135、易璐諾斯 (Irganox)

259、易璐諾斯 (Irganox) 1035 (以上為商品名, 巴斯夫 (BASF) (股) 製造)、或者 2,6-二(第三丁基)-對甲酚, 但並不限定於該些。

【0103】 作為受阻胺系抗氧化劑, 例如可列舉: 帝奴彬 (TINUVIN) 144、帝奴彬 (TINUVIN) 292、帝奴彬 (TINUVIN) 765、帝奴彬 (TINUVIN) 123 (以上為商品名, 巴斯夫 (BASF) (股) 製造)、甲基丙烯酸 1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯、甲基丙烯酸 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯、或四(1,2,2,6,6-五甲基-4-吡啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯。

【0104】 作為其他抗氧化劑, 可列舉: 苯酚、兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚、4-第三丁基兒茶酚、2,6-二(第三丁基)-對甲酚、啡噻嗪、4-甲氧基苯酚。作為抗氧化劑的添加量, 較佳為相對於 (A) 成分 100 質量份, 較佳為 0.1 質量份以上且 10.0 質量份以下, 更佳為 0.3 質量份以上且 5.0 質量份以下。於為該範圍的情況下, 可適度地保持顯影性及抑制由加熱處理引起的變色的效果。

【0105】 本發明的感光性樹脂組成物可具有包含氮原子的雜環化合物。藉由具有包含氮原子的雜環化合物, 可於銅、鋁、銀等容易氧化的金屬的基底上獲得高密接性。其機理並不明確, 但推測其原因在於藉由氮原子的金屬配位能, 與金屬表面相互作用, 藉由雜環的大體積使其相互作用穩定。

【0106】 作為包含氮原子的雜環化合物, 可列舉: 咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、吡啶啉、吡啶啞、三唑、四唑、吡啶、哌啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、三聚氰酸、異三聚氰酸及該些的衍生物。

【0107】 作為包含氮原子的雜環化合物，就與金屬的反應性等觀點而言，較佳為 1H-苯並三唑、4-甲基-1H-甲基苯並三唑、5-甲基-1H-甲基苯並三唑、4-羧基-1H-苯並三唑、5-羧基-1H-苯並三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑等。

【0108】 作為包含氮原子的雜環化合物的添加量，較佳為相對於 (A)成分 100 質量份，較佳為 0.01 質量份以上且 5.0 質量份以下，更佳為 0.05 質量份以上且 3.0 質量份以下。於為該範圍的情況下，可適度地保持顯影性及基底金屬的穩定化效果。

【0109】 本發明的感光性樹脂組成物可含有溶劑。作為溶劑，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\delta$ -戊內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N'-二甲基丙烯脛、N,N-二甲基異丁酸醯胺、甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺等極性非質子性溶媒、四氫呋喃、二噁烷、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等醚類、丙酮、甲基乙基酮、二異丁基酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等酯類、乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇等醇類、甲苯、二甲苯等芳香族烴類等。亦可含有該些中的兩種以上。

【0110】 關於溶劑的含量，相對於 (A)成分 100 質量份，為了使組成物溶解，較佳為含有 100 質量份以上，為了形成膜厚 1  $\mu\text{m}$  以上的塗佈膜，較佳為含有 1,500 質量份以下。

【0111】 出於提高與基板的潤濕性的目的，本發明的感光性樹脂

組成物視需要可含有界面活性劑、乳酸乙酯或丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類、乙醇等醇類、環己酮、甲基異丁基酮等酮類、四氫呋喃、二噁烷等醚類。

【0112】 另外，為了提高與基板的接著性，於不損害保存穩定性的範圍內，可於本發明的感光性樹脂組成物中含有矽烷偶合劑作為矽成分。作為矽烷偶合劑，可列舉：三甲氧基胺基丙基矽烷、三甲氧基環己基環氧基乙基矽烷、三甲氧基乙烯基矽烷、三甲氧基硫醇丙基矽烷、三甲氧基縮水甘油氧基丙基矽烷、三(三甲氧基矽烷基丙基)異三聚氰酸酯、三乙氧基胺基丙基矽烷、三乙氧基環己基環氧基乙基矽烷、三乙氧基乙烯基矽烷、三乙氧基硫醇丙基矽烷、三乙氧基縮水甘油氧基丙基矽烷、三(三乙氧基矽烷基丙基)異三聚氰酸酯及三甲氧基胺基丙基矽烷或三乙氧基胺基丙基矽烷與酸酐的反應產物。該反應產物可以醯胺酸的狀態或醯亞胺化的狀態使用。作為反應的酸酐，可列舉：琥珀酸酐、馬來酸酐、納迪克酸酐、環己烷二羧酸酐、3-羥基鄰苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐。相對於(A)成分 100 質量份，矽烷偶合劑的較佳含量為 0.01 質量份～10 質量份。

【0113】 其次，對本發明的感光性樹脂組成物的形狀進行說明。

【0114】 本發明的感光性樹脂組成物只要包含所述(A)成分及(B)光聚合起始劑，則對其形狀並無限制，例如可為膏狀亦可為

片狀。

【0115】 另外，所謂本發明的感光性片是指藉由在支撐體上塗佈本發明的感光性樹脂組成物，於可使溶媒揮發的範圍的溫度及時間下進行乾燥而獲得的未完全硬化的片狀的感光性片，且為可溶於有機溶媒或鹼性水溶液中的狀態的感光性片。

【0116】 支撐體並無特別限定，可使用聚對苯二甲酸乙二酯（PET）膜、聚苯硫醚膜、聚醯亞胺膜等通常市售的各種膜。為了提高密接性與剝離性，亦可對支撐體與感光性樹脂組成物的接合面實施矽酮、矽烷偶合劑、鋁螯合劑、聚脲等的表面處理。另外，支撐體的厚度並無特別限定，就作業性的觀點而言，較佳為 10  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  的範圍。進而為了保護藉由塗佈而獲得的感光性樹脂組成物的膜表面，可於膜表面上具有保護膜。藉此，可保護感光性樹脂組成物的表面不受大氣中的灰塵或塵埃等污染物質的影響。

【0117】 作為將感光性樹脂組成物塗佈於支撐體上的方法，可列舉：使用旋轉器的旋轉塗佈、噴霧塗佈、輥塗、網版印刷、刮塗機、模塗機、壓光塗佈機、彎月面塗佈機（meniscus coater）、棒塗機、輥塗機、缺角輪輥塗機（comma roll coater）、凹版塗佈機、網版塗佈機、狹縫模塗佈機等方法。另外，塗佈膜厚根據塗佈方法、組成物的固體成分濃度、黏度等而不同，通常就塗膜均勻性等觀點而言，乾燥後的膜厚較佳為 0.5  $\mu\text{m}$  以上且 100  $\mu\text{m}$  以下。

【0118】 於乾燥時可使用烘箱、加熱板、紅外線等。乾燥溫度及乾燥時間只要為可使溶媒揮發的範圍即可，較佳為適宜設定感光

性樹脂組成物成為未硬化或半硬化狀態的範圍。具體而言，較佳為於 40°C 至 150°C 的範圍進行一分鐘至數十分鐘。另外，亦可將該些溫度組合而階段性地升溫，例如亦可於 80°C、90°C 下各進行兩分鐘熱處理。

【0119】 其次，對使用本發明的感光性樹脂組成物或感光性片而形成硬化膜的凹凸圖案的方法進行說明。

【0120】 將本發明的感光性樹脂組成物塗佈於基板上，或將所述感光性片層壓於基板上。作為基板，可使用金屬銅鍍敷基板、矽晶圓，另外作為材質，可使用陶瓷類、砷化鎵等，但並不限定於該些。作為塗佈方法有使用旋轉器的旋轉塗佈、噴霧塗佈、輥塗等方法。另外，塗佈膜厚根據塗佈方法、組成物的固體成分濃度、黏度等而不同，通常以乾燥後的膜厚成為 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$  的方式進行塗佈。

【0121】 為了提高基板與感光性樹脂組成物的接著性，亦可利用所述矽烷偶合劑對基板進行預處理。例如，製作使矽烷偶合劑於異丙醇、乙醇、甲醇、水、四氫呋喃、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、乳酸乙酯、己二酸二乙酯等溶媒中溶解 0.5 質量% ~ 20 質量%而成的溶液。其次，將所製作的溶液藉由旋塗、浸漬、噴霧塗佈、蒸氣處理等對基板進行表面處理。視情況，然後進行 50°C ~ 300°C 為止的熱處理，進行基板與矽烷偶合劑的反應。

【0122】 其次，將塗佈有感光性樹脂組成物或層壓本發明的感光性片的基板加以乾燥而獲得感光性樹脂組成物膜。乾燥較佳為使

用烘箱、加熱板、紅外線等，於 50°C ~ 150°C 的範圍內進行一分鐘 ~ 數小時。再者，於感光性片的情況下，亦可未必經過乾燥步驟。

【0123】 其次，經由具有所需的圖案的遮罩於該感光性樹脂組成物膜上照射化學射線，進行曝光。作為曝光中所使用的化學射線，有紫外線、可見光線、電子束、X 射線等，本發明中較佳為使用水銀燈的 i 射線 (365 nm)、h 射線 (405 nm)、g 射線 (436 nm)。

【0124】 其次，對於該經曝光的感光性樹脂組成物膜，視需要亦可經過曝光後烘烤 (PEB) 步驟。PEB 步驟較佳為使用烘箱、加熱板、紅外線等，於 50°C ~ 150°C 的範圍內進行一分鐘 ~ 數小時。

【0125】 其次，對曝光後的感光性樹脂組成物膜進行顯影。為了形成樹脂的圖案，曝光後使用顯影液來去除未曝光部。作為顯影中所使用的顯影液，較佳為相對於感光性樹脂組成物的良溶媒、或該良溶媒與不良溶媒的組合。例如作為良溶媒，較佳為 N-甲基吡咯啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環戊酮、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -乙醯基- $\gamma$ -丁內酯等。作為不良溶媒，較佳為甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙醯酯及水等。於將良溶媒與不良溶媒混合而使用的情況下，較佳為根據感光性樹脂組成物中的聚合物的溶解性來調整不良溶媒相對於良溶媒的比例。另外，亦可使用兩種以上的各溶媒、例如將多種組合而使用。

【0126】 另外，於感光性樹脂組成物溶解於鹼性水溶液中的情況下，亦可進行鹼性水溶液顯影。顯影中所使用的顯影液是溶解並

去除鹼性水溶液可溶性聚合體者，典型的是溶解有鹼化合物的鹼性水溶液。作為鹼化合物，可列舉：氫氧化四甲基銨、二乙醇胺、二乙基胺基乙醇、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、三乙基胺、二乙基胺、甲基胺、二甲基胺、乙酸二甲基胺基乙酯、二甲基胺基乙醇、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、環己基胺、乙二胺、六亞甲基二胺等。另外，視情況，亦可於該些的鹼性水溶液中單獨含有：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、 $\gamma$ -丁內酯、二甲基丙烯醯胺等極性溶媒、甲醇、乙醇、異丙醇等醇類、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類、環戊酮、環己酮、異丁基酮、甲基異丁基酮等酮類等，或者亦可含有將多種組合而成者。

【0127】 顯影後較佳為利用有機溶媒或水進行淋洗處理。於使用有機溶媒的情況下，除所述顯影液以外，可列舉乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等。於使用水的情況下，此處亦可將乙醇、異丙醇等醇類、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯類等加入水中進行淋洗處理。

【0128】 其次，對顯影後的感光性樹脂組成物膜進行加熱處理。顯影後，施加  $150^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  的溫度進行熱交聯反應，從而使其硬化。該加熱處理是選擇某溫度並階段性地升溫，或者選擇某溫度範圍連續升溫的同時實施 5 分鐘 $\sim$ 5 小時。作為一例，於  $130^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$  下各進行 30 分鐘熱處理。作為本發明中的固化條件的下限，較佳為  $170^{\circ}\text{C}$  以上，但為了充分地進行硬化，更佳為  $180^{\circ}\text{C}$  以上。

另外，固化條件的上限並無特別限制，就抑制膜收縮或應力的觀點而言，較佳為 280°C 以下，更佳為 250°C 以下，進而佳為 230°C 以下。另外，出於提高玻璃轉移點或熱分解溫度的目的，作為下限，較佳為 250°C 以上，作為上限，較佳為 350°C 以下。

【0129】 由本發明的感光性樹脂組成物形成的硬化膜可用作構成電子零件的絕緣膜、保護膜。

【0130】 此處，作為電子零件，可列舉：電晶體、二極體、積體電路（IC）、記憶體等具有半導體的主動零件、電阻、電容器、電感器、天線元件等被動零件。另外，使用半導體的電子零件亦稱為半導體裝置。

【0131】 作為電子零件內的硬化膜的具體例，可較佳地用於半導體的鈍化膜、半導體元件、薄膜電晶體（Thin Film Transistor, TFT）等的表面保護膜、2 層～10 層的高密度安裝用多層配線中的再配線間的層間絕緣膜等層間絕緣膜、觸控面板顯示器的絕緣膜、保護膜、有機電場發光元件的絕緣層等的用途，但並不限於此，可採取各種結構。

【0132】 另外，形成硬化膜的基板表面可根據用途、步驟適宜選擇，可列舉：矽、陶瓷、玻璃、金屬、環氧樹脂等，該些亦可於同一面內配置多個。

【0133】 其次，使用圖式，對使用了將本發明的感光性樹脂組成物硬化而成的硬化膜、於具有凸塊的半導體裝置中的應用例進行說明。圖 1 是本發明的具有凸塊的半導體裝置的焊墊部分的放大

剖面圖。如圖 1 所示，對於矽晶圓 1，在輸入輸出用的鋁（以下，簡稱為 Al）焊墊 2 上形成鈍化膜 3，於該鈍化膜 3 上形成通孔。於該鈍化膜 3 上形成絕緣膜 4 作為由將本發明的感光性樹脂組成物硬化而成的硬化膜形成的圖案，進而以與 Al 焊墊 2 連接的方式形成金屬（Cr、Ti 等）膜 5，並藉由電解鍍敷等形成金屬配線（Al、Cu 等）6。於金屬膜 5 中對焊料凸塊 10 的周邊進行蝕刻，將各焊墊間加以絕緣。於絕緣的焊墊上形成有位障金屬 8 與焊料凸塊 10。絕緣膜 7 的感光性樹脂組成物硬化而成的硬化膜可於切割道（scribe line）9 中進行厚膜加工。

【0134】 其次，圖 2 記載半導體裝置的詳細的製作方法。如圖 2 中的 2a 所示，於矽晶圓 1 形成輸入輸出用的 Al 焊墊 2，進而形成鈍化膜 3，並形成絕緣膜 4 作為由本發明的感光性樹脂組成物硬化而成的硬化膜形成的圖案。繼而，如圖 2 中的 2b 所示，以與 Al 焊墊 2 連接的方式形成金屬（Cr、Ti 等）膜 5，如圖 2 中的 2c 所示，藉由鍍敷法將金屬配線 6 加以成膜。其次，如圖 2 中的 2d' 所示，塗佈本發明的硬化前的感光性樹脂組成物，經過光微影步驟，形成絕緣膜 7 作為圖 2 中的 2d 所示的圖案。此時，絕緣膜 7 硬化前的感光性樹脂組成物於切割道 9 中進行厚膜加工。於形成三層以上的多層配線結構的情況下，可反覆進行所述步驟來形成各層。

【0135】 繼而，如圖 2 中的 2e 及 2f 所示，形成位障金屬 8、焊料凸塊 10。然後，沿著最後的切割道 9 進行切割，切分為各個晶

片。於絕緣膜 7 在切割道 9 中未形成圖案的情況下或殘留有殘渣的情況下，切割時產生裂紋等而影響晶片的可靠性評價。因此，如本發明般可提供厚膜加工優異的圖案加工，其對於用以獲得半導體裝置的高可靠性而言極佳。

【0136】 其次，對使用了將本發明的感光性樹脂組成物硬化而成的硬化膜的天線元件進行說明。圖 3 是作為平面天線的一種的共面供電型微帶天線的概略圖。圖 3 的 3a 表示剖面圖，圖 3 的 3b 表示俯視圖。首先，對形成方法進行說明。於銅箔上塗佈、預烘烤本發明的感光性樹脂組成物，於曝光後層壓銅箔並使其進行熱硬化，藉此形成在兩面包括銅箔的硬化膜。之後，經過利用減法進行的圖案化，獲得包括圖 3 所示的微帶線路（microstrip line，MSL）的銅配線的天線圖案的天線元件。

【0137】 其次，對圖 3 的天線圖案進行說明。於圖 3 的 3a 中，35 表示接地（整個面），36 表示成為天線的基板的絕緣膜。36 的上層的 31~33 表示藉由所述圖案化而獲得的天線配線的剖面。接地配線厚度 J 及天線配線厚度 K 根據阻抗的設計可取任意的厚度，但一般為  $2\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 。於圖 3 的 3b 中，31 表示天線部，32 表示匹配電路，33 表示 MSL 供電線路，34 表示供電點。為了獲取天線部 31 與供電線路 33 的阻抗的整合，匹配電路 32 的長度 M 具有  $1/4\lambda_r$  的長度（ $\lambda_r = (\text{傳輸電波的波長}) / (\text{絕緣材料介電常數})^{1/2}$ ）。另外，天線部 31 的寬度 W 及長度 L 設計成  $1/2\lambda_r$  的長度。天線部長度 L 根據阻抗的設計，可設為  $1/2\lambda_r$  以下。由於本發明的

硬化膜為低介電常數、低介電損耗正切，故可提供高效率、高增益的天線元件。另外，根據該些特性，使用本發明的絕緣膜的天線元件適合作為面向高頻的天線，將天線部的面積（ $=L \times W$ ）設為  $1000 \text{ mm}^2$  以下的尺寸，藉此可形成小型的天線元件。以所述方式可獲得高效率、高增益、小型且面向高頻的天線元件。

【0138】 其次，對包括 IC 晶片（半導體元件）、再配線層、密封樹脂及天線配線的半導體封裝進行說明。圖 4 是關於包括 IC 晶片（半導體元件）、再配線、密封樹脂及天線元件的半導體封裝的剖面的概略圖。於 IC 晶片 401 的電極焊墊 402 上形成包括銅配線 409 及由本發明的硬化膜形成的絕緣膜 410 的再配線層（銅二層、絕緣膜三層）。於再配線層（銅配線 409 及絕緣膜 410）的焊墊上形成位障金屬 411 與焊料凸塊 412。為了密封所述 IC 晶片，利用本發明的硬化膜形成第一密封樹脂 408，進而於其上形成作為天線用的接地的銅配線 409。形成經由形成於第一密封樹脂 408 內的通孔將接地配線 406 與再配線層（銅配線 409 及絕緣膜 410）連接的第一貫通孔配線 407。於第一密封樹脂 408 及接地配線 406 上形成由本發明的硬化膜形成的第二密封樹脂 405，於其上形成平面天線配線 404。形成經由形成於第一密封樹脂 408 及第二密封樹脂 405 內的通孔將平面天線配線 404 與再配線層（銅配線 409 及絕緣膜 410）連接的第二貫通孔配線 403。作為絕緣膜 410 的每一層的厚度，較佳為  $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ ，作為第一密封樹脂及第二密封樹脂，較佳為分別為  $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$  及  $100 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ 。由於本發明的

硬化膜為低介電常數、低介電損耗正切，故包括所獲得的天線元件的半導體封裝為高效率、高增益，封裝內的傳輸損耗小。

【0139】 即，本發明的電子零件較佳為至少包含一個以上的天線配線、包括本發明的硬化膜的天線元件的電子零件，該天線配線包含選自由曲折狀環形天線、線圈狀環形天線、曲折狀單極天線、曲折狀雙極天線或平面天線所組成的群組中的任一種以上，該天線配線中的每一個天線部的專有面積為  $1000 \text{ mm}^2$  以下，該硬化膜為將接地與天線配線間絕緣的絕緣膜。

【0140】 進而，本發明的電子零件較佳為包含至少包括半導體元件、再配線層、密封樹脂、天線配線的半導體封裝的電子零件，該再配線層的絕緣層及/或該密封樹脂包含本發明的硬化膜，該密封樹脂亦兼具作為將接地與天線配線間絕緣的絕緣膜的功能。

#### [實施例]

【0141】 以下，列舉實施例來說明本發明，但本發明並不受該些例子的限定。首先，對各實施例及比較例中的評價方法進行說明。評價中使用預先利用平均孔徑  $1 \mu\text{m}$  的聚四氟乙烯製過濾器（住友電氣工業（股）製造）過濾的硬化前的感光性樹脂組成物（以下稱作清漆）。

#### 【0142】 （1）分子量測定

（A）成分的重量平均分子量（ $M_w$ ）是使用凝膠滲透層析法（GPC）裝置沃特斯（Waters）2690-996（日本沃特斯（Waters）（股）製造）進行確認。將展開溶媒設為 N-甲基-2-吡咯啉酮（以

後稱作 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)) 進行測定，以聚苯乙烯換算計來計算重量平均分子量 (Mw) 及分散度 (PDI=Mw/Mn)。

**【0143】** (2) 圖案加工性

(2) -1 顯影性及感度

使用旋塗機 (米卡薩 (Mikasa) (股) 製造的 1H-360S) 將清漆旋塗於矽晶圓後，使用加熱板 (大日本網屏製造 (股) 製造的 SCW-636)，於 120°C 下預烘烤 3 分鐘，從而製作膜厚 11 μm 的預烘烤膜。對於所獲得的預烘烤膜，使用平行光遮罩對準曝光機 (以下稱為 PLA (parallel light mask aligner)) (佳能 (Cannon) (股) 製造的 PLA-501F)，將超高壓水銀燈作為光源 (g 射線、h 射線、i 射線混合)，介隔感度測定用的灰階遮罩 (具有 2 μm、3 μm、4 μm、5 μm、6 μm、8 μm、10 μm、12.5 μm、15 μm、20 μm、25 μm、30 μm、40 μm 及 50 μm 的、1:1 的線&空間的圖案。具有透過率分別為 1%、5%、10%、12%、14%、16%、18%、20%、22%、25%、30%、35%、40%、50% 及 60% 的區域) 藉由接觸進行 1000 mJ/cm<sup>2</sup> 的曝光。之後，於 120°C 下曝光 3 分鐘後進行烘烤，並使用塗佈顯影裝置 MARK-7 進行顯影。使用環戊酮 (CP) 噴淋顯影 2 分鐘，繼而利用丙二醇單甲醚乙酸酯 (propyleneglycol monomethyl ether acetate, PGMEA) 淋洗 30 秒鐘。於顯影過剩或不充分的情況下，適宜調整顯影時間及淋洗時間。

**【0144】** 顯影後測定膜厚，將 1000 mJ 曝光部的膜厚設為 100 時的膜厚超過 95 的最小曝光量作為最佳曝光量。另外，測定最佳曝

光量下的膜厚除以預烘烤膜厚而得的殘膜率。將殘膜率為 90%以上者作為感度 A，將 80%以上且未滿 90%作為 B，將 70%以上且未滿 80%作為 C，將 50%以上且未滿 70%作為 D，將未滿 50%作為 E，來評價感度。另外，曝光量是利用 I 射線照度計來測定。再者，膜厚是使用大日本網屏製造(股)製造的拉姆達艾斯(Lambda Ace) STM-602 以折射率 1.629 來測定。以下記載的膜厚亦相同。

#### 【0145】 (2) -2 解析度

測定 (2) -1 中定義的最佳曝光量下的顯影後的最小圖案尺寸。

#### 【0146】 (3) 介電常數、介電損耗正切的測定

以於 120°C 下預烘烤 3 分鐘後的膜厚為 11  $\mu\text{m}$  的方式使用塗佈顯影裝置 ACT-8，藉由旋塗法於 6 吋的矽晶圓上塗佈及預烘烤清漆後，使用 PLA 對整個面曝光 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，使用惰性烘箱 CLH-21CD-S (光洋熱系統 (Koyo Thermo system) (股) 製造) 於氧濃度 20 ppm 以下以 3.5°C/min 升溫至 320°C 為止，於各個溫度下進行 1 小時加熱處理。於溫度為 50°C 以下時取出矽晶圓，並於 45 質量%的氫氟酸中浸漬 5 分鐘，藉此自晶圓剝離樹脂組成物的硬化膜。將該膜切斷為寬 1.5 cm、長 3 cm 的長條狀，於室溫 23.0°C、濕度 45.0%RH 下，利用依據 ASTM D2520 的攝動方式空腔諧振器法測定頻率 1 GHz 下的介電常數及介電損耗正切。如以下表 1 般分五個階段來判定介電特性。

#### 【0147】 [表 1]

[表 1]

介電特性評價 (1 GHz)			
介電常數 介電損耗正切	未滿 3.1	3.1 以上且未滿 3.5	3.5 以上
未滿 0.007	A	B	C
0.007 以上且未滿 0.014	B	C	D
0.014 以上	C	D	E

**【0148】** (4) 固化後的硬化膜的斷裂點伸長率的測定

與所述的「(3) 介電常數、介電損耗正切的測定」同樣地製作硬化膜的自支撐膜，將該膜切斷為寬 1.5 cm、長 9 cm 的長條狀，使用滕喜龍 (Tensilon) RTM-100 (東方特克 (Orientech) (股) 製造)，於室溫 23.0°C、濕度 45.0%RH 下以拉伸速度 50 mm/min 拉伸 (夾盤間隔=2 cm)，進行斷裂點伸長率 (%) 的測定。測定是針對一個樣本，對 10 張長條進行，根據結果求出數值高的前 5 點的平均值 (有效數字=2 位)。

**【0149】** (5) 高溫保存 (High Temperature Strage, HTS) 後的硬化膜的斷裂點伸長率的評價

以於 120°C 下預烘烤 3 分鐘後的膜厚為 11  $\mu\text{m}$  的方式使用塗佈顯影裝置 MARK-7，藉由旋塗法於 6 吋的矽晶圓上塗佈及預烘烤清漆後，使用 PLA 對整個面曝光 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，使用惰性烘箱 CLH-21CD-S (光洋熱系統 (Koyo Thermo system) (股) 製造) 於氧濃度 20 ppm 以下以 3.5°C/min 升溫至 320°C 為止，於 320°C 下進行 1 小時加熱處理。於溫度為 50°C 以下時取出晶圓，其次，使用高溫保存試驗機，於 150°C 下進行 250 小時處理。取出晶圓，按照所述的「(3) 介電常數、介電損耗正切的測定」記載的氫氟酸處

理以後的順序製作硬化膜的自支撐膜，與「(4) 固化後的硬化膜的斷裂點伸長率的測定」同樣地實施斷裂點伸長率(%)的評價。測定是針對一個樣本，對 10 張長條進行，根據結果求出數值高的前 5 點的平均值(有效數字=2 位)。

【0150】 以下，記載合成例、實施例中使用的化合物的簡稱。

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

ODPA：3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐

6FDA：2,2-雙(2,3-二羧基苯基)六氟丙烷二酐

BSAA：4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)雙(鄰苯二甲酸)二酐

HPMDA：1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐

DAE：4,4'-二胺基二苯基醚

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯

普利胺 (priamine) 1075：包含所述式(4)所表示的化合物的二聚物二胺化合物(商品名、日本禾大(Croda Japan)(股)製造)(平均胺價：205)

美加明 (versamine) 551：包含所述式(5)所表示的化合物的二聚物二胺化合物(商品名、巴斯夫(BASF)(股)製造)(平均胺價：205)

6FAP：雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷

DACH：二胺基環己烷

MAP：間胺基苯酚

NCI-831：脲酯系光聚合起始劑(商品名、艾迪科(ADEKA))

(股) 製造)

易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 : 受阻酚系抗氧化劑 (商品名、  
巴斯夫 (BASF) (股) 製造)

4G : 四乙二醇二甲基丙烯酸酯 (商品名、新中村化學 (股)  
製造)

DCP-A : 二環戊二烯二甲基丙烯酸酯 (商品名、共榮社化學  
(股) 製造)

HEMA : 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯

OA : 油醇

DMM : 甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯

NMP : N-甲基-2-吡咯啉酮

EL : 乳酸乙酯

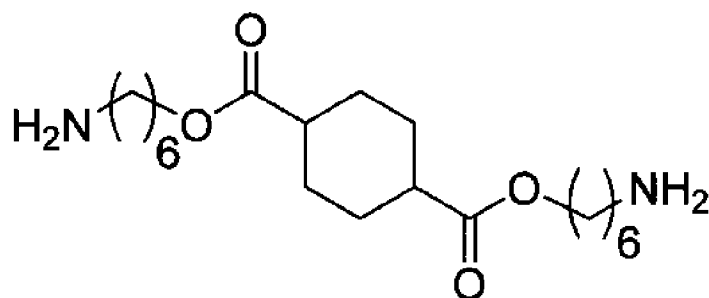
CP : 環戊酮

PGMEA : 丙二醇單甲醚乙酸酯

珀利弗洛 (Polyflow) 77 : 丙烯酸系界面活性劑 (商品名、  
共榮社化學 (股) 製造)

二胺 A : 下述結構的化合物

【0151】 [化 18]



**【0152】 [合成例 1 聚醯亞胺前驅物 (P-1) 的合成]**

將 ODPa 31.02 g (0.10 mol) 放入容量 500 ml 的可分離式燒瓶中，並放入 26.03 g (0.20 mol) 的 HEMA 與 NMP 123 ml，於室溫下攪拌的同時加入三乙基胺 22.26 g (0.22 mol)，從而獲得反應混合物。於反應引起的發熱結束後放置冷卻至室溫，並放置 16 小時。

**【0153】** 其次，將溫度升溫至 40°C，於反應混合物中加入(2,3-二氫-2-硫酮-3-苯並噁唑基)磷酸二苯酯 76.7 g (0.2 mol)，並攪拌 30 分鐘。繼而，於攪拌的同時花費 10 分鐘滴加將普利胺(priamine) 1075 52.51 g (以胺基計為 0.192 mol) 溶解於 NMP 130 mL 中的溶液。進而於室溫下攪拌 2 小時後，加入 MAP 0.87 g (0.008 mol) 並攪拌 1 小時，從而獲得反應液。

**【0154】** 將所獲得的反應液放置冷卻至室溫，加入 3 L，生成包含粗聚合物的沈澱物。藉由過濾收集該沈澱，利用水清洗三次後，利用異丙醇 500 mL 清洗兩次，並進行真空乾燥來獲得粉末狀的聚醯亞胺前驅物 (P-1)。利用凝膠滲透層析法 (標準聚苯乙烯換算) 測定聚醯亞胺前驅物 (P-1) 的分子量，結果重量平均分子量 (Mw) 為 18000，PDI 為 2.4。

**【0155】 [合成例 2~合成例 14、合成例 16]**

以如以下的表 2 所示的莫耳比與合成例 1 同樣地實施，從而合成聚醯亞胺前驅物 (P-2) ~ 聚醯亞胺前驅物 (P-14) 及聚醯亞胺前驅物 (P-16)。

【0156】 [表 2]

[表 2]

		酸酐					二胺							末端	側鏈			分子量	
		BSAA	6FDA	HPMDA	BPDA	ODPA	普利胺 (priamine) 1075	美加明 (versamine) 551	二胺 A	DAE	TFMB	6FAP	DACH	MAP	HEMA	OA	DMM	Mw	PDI
合成例 1	P-1					100	96						8	200			18000	2.4	
合成例 2	P-2					100		96					8	200			20000	2.5	
合成例 3	P-3					100	50		46				8	200			22000	2.6	
合成例 4	P-4					100	30		66				8	200			25000	2.8	
合成例 5	P-5					100	10		86				8	200			30000	2.9	
合成例 6	P-6					100	30			66			8	200			27000	2.7	
合成例 7	P-7					100	30				66		8	200			26000	2.8	
合成例 8	P-8					100	30					66	8	200			28000	2.8	
合成例 9	P-9	100					30			66			8	200			27000	2.9	
合成例 10	P-10		100				30			66			8	200			25000	2.7	
合成例 11	P-11			100			30			66			8	200			24000	2.6	
合成例 12	P-12				100		30			66			8	200			26000	2.9	
合成例 13	P-13					100		50	46				8	200			23000	2.4	
合成例 14	P-14					100	30			66			8		200		30000	2.8	
合成例 15	P-15	100					30			66			8			200	34000	2.8	
合成例 16	P-16					100			96				8	200			35000	3.2	

合成例 15 的 Mw 及 PDI 為 DMM 反應前的值

**【0157】 [合成例 15 聚醯亞胺前驅物 (P-15) 的合成]**

於乾燥氮氣流下，使 BSAA 52.05 g (0.10 mol) 溶解於 NMP 250 g 中。向其中與 NMP 100 g 一起加入普利胺 (priamine) 1075 16.41 g (以胺基計為 0.06 mol) 與 TFMB 21.14 g (0.066 mol)，於 20°C 下反應 1 小時，繼而於 50°C 下反應 2 小時。其次，作為封端劑，與 NMP 30 g 一起加入 3-胺基苯酚 0.87 g (0.08 莫耳)，於 50°C 下反應 2 小時。之後恢復至室溫，加入 DMM 31.44 g 並攪拌 30 分鐘，從而獲得反應溶液。進而利用 NMP 進行稀釋直至固體成分濃度成為 25% 為止，從而獲得聚醯亞胺前驅物 (P-15) 的溶液。聚醯亞胺前驅物 (P-15) 的分子量無法準確地測定，因此利用凝膠滲透層析法 (標準聚苯乙烯換算) 測定 DMM 反應前的聚合物的分子量，結果  $M_w$  為 34000，PDI 為 2.8。

**【0158】 [實施例 1]**

於黃色燈下，將聚醯亞胺前驅物 (P-1) 10.00 g、NCI-831 0.5 g、易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 0.10 g、3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 0.30 g 溶解於 NMP 15.15 g 及 EL 3.81 g 中，加入珀利弗洛 (Polyflow) 77 的 1 質量%EL 溶液 0.10 g，並進行攪拌來獲得清漆。利用所述評價方法，對所獲得的清漆的特性測定圖案加工性、介電常數、介電損耗正切、斷裂點伸長率。

**【0159】 [實施例 2]**

除了將 P-1 替換為 P-2 以外，與實施例 1 同樣地實施。

**【0160】 [實施例 3]**

除了將 P-1 替換為 P-3 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0161】 [實施例 4]

除了將 P-1 替換為 P-4 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0162】 [實施例 5]

除了將 P-1 替換為 P-5 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0163】 [實施例 6]

除了將 P-1 替換為 P-6 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0164】 [實施例 7]

除了將 P-1 替換為 P-7 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0165】 [實施例 8]

除了將 P-1 替換為 P-8 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0166】 [實施例 9]

除了將 P-1 替換為 P-9 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0167】 [實施例 10]

除了將 P-1 替換為 P-10 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0168】 [實施例 11]

除了將 P-1 替換為 P-11 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0169】 [實施例 12]

除了將 P-1 替換為 P-12 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0170】 [實施例 13]

於黃色燈下，使 NCI-831 0.5 g、易璐諾斯 (IRGANOX) 3114  
0.10 g、3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 0.30 g 溶解於合成例 13

中合成的聚醯亞胺前驅物 (P-13) 的溶液 40.00 g 中。其次，加入珀利弗洛 (Polyflow) 77 的 1 質量%EL 溶液 0.10 g，並進行攪拌來獲得清漆。利用所述評價方法，對所獲得的清漆的特性測定圖案加工性、介電常數、介電損耗正切、斷裂點伸長率。其中，作為顯影液，使用 NMP/PGMEA/水=8/1/1 (重量比) 的混合溶液，作為顯影後的淋洗液，使用異丙醇。

#### 【0171】 [實施例 14]

除了將 P-1 替換為 P-9，進而加入 4G 0.2 g 以外，與實施例 1 同樣地實施。

#### 【0172】 [實施例 15]

除了將 P-1 替換為 P-9，進而加入 DCP-A 0.2 g 以外，與實施例 1 同樣地實施。

#### 【0173】 [比較例 1]

除了將 P-1 替換為 P-13 以外，與實施例 1 同樣地實施。

【0174】 將實施例及比較例的組成及評價結果示於以下的表 3 及表 4。

#### 【0175】 [表 3]

[表 3]

	除溶媒以外的清漆組成 (質量份)			
	樹脂 (A) 聚醯亞 胺前驅物	(B) 光聚合起 始劑	(C) 具有兩個以 上的乙烯性不飽 和鍵的化合物	其他成分
實施例 1	P-1 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 2	P-2 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)

實施例 3	P-3 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 4	P-4 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 5	P-5 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 6	P-6 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 7	P-7 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 8	P-8 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 9	P-9 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 10	P-10 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 11	P-11 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 12	P-12 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 13	P-13 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 14	P-14 (100)	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 15	P-15 (100) +DMM	NCI-831 (5)	-	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 16	P-9 (80)	NCI-831 (5)	4G (20)	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
實施例 17	P-9 (80)	NCI-831 (5)	DCP-A (20)	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)
比較例 1	P-16 (100)	NCI-831 (5)	4G (20)	易璐諾斯 (IRGANOX) 3114 (1) 3-三甲氧基矽烷基鄰苯二甲醯胺酸 (3) 珀利弗洛 (Polyflow) 77 (0.01)

【0176】 [表 4]

[表 4]

	評價結果									
	顯影液	圖案加工性				介電特性 (1 GHz)			斷裂點伸長率 (%)	
		最佳曝光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	殘膜 率	感度	解析度 ( $\mu\text{m}$ )	介電 常數	介電損 耗正切	判定	固化後	HTS 後
實施例 1	CP	500	60	D	25	2.7	0.001	A	120	100
實施例 2	CP	400	70	C	40	2.8	0.002	A	100	60
實施例 3	CP	300	75	C	25	3.0	0.005	A	100	80
實施例 4	CP	250	80	B	25	3.0	0.007	B	80	70
實施例 5	CP	220	85	B	20	3.2	0.01	C	60	50
實施例 6	CP	220	85	B	20	3.2	0.006	B	80	70
實施例 7	CP	220	85	B	20	3.1	0.006	B	70	60
實施例 8	CP	220	85	B	20	3.0	0.006	A	70	60
實施例 9	CP	220	85	B	20	3.0	0.004	A	80	70
實施例 10	CP	220	85	B	20	3.0	0.006	A	70	60
實施例 11	CP	220	85	B	20	2.9	0.006	A	70	60
實施例 12	CP	220	85	B	20	3.0	0.005	A	60	50
實施例 13	CP	220	85	B	20	3.1	0.007	C	70	50
實施例 14	CP	400	75	C	20	2.9	0.004	A	100	80
實施例 15	NMP/PGME A/水=8/1/1	600	50	D	30	3.0	0.004	A	80	70
實施例 16	CP	160	92	A	20	3.4	0.009	C	80	60
實施例 17	CP	160	92	A	20	3.2	0.006	B	70	60
比較例 1	CP	200	90	A	20	3.5	0.025	E	60	40

## 【符號說明】

## 【0177】

- 1:矽晶圓
- 2:Al 焊墊
- 3:鈍化膜
- 4:絕緣膜
- 5:金屬 (Cr、Ti 等) 膜
- 6:金屬配線 (Al、Cu 等)
- 7:絕緣膜
- 8:位障金屬
- 9:切割道

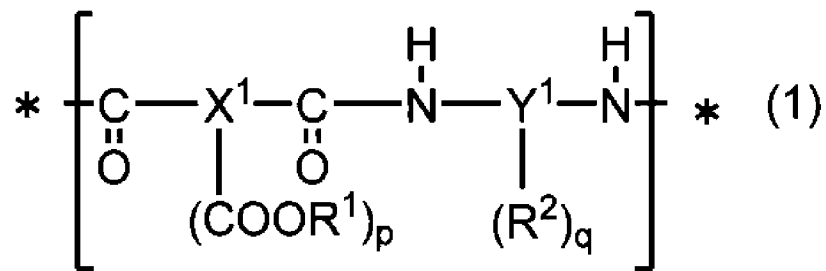
- 10:焊料凸塊
- 31:天線部
- 32:匹配電路
- 33:MSL 供電線路
- 34:供電點
- 35:接地
- 36:絕緣膜
- 401:IC 晶片
- 402:電極焊墊
- 403:第二貫通孔配線
- 404:平面天線配線
- 405:第二密封樹脂
- 406:接地配線
- 407:第一貫通孔配線
- 408:第一密封樹脂
- 409:銅配線
- 410:絕緣膜
- 411:位障金屬
- 412:焊料凸塊
- J:接地配線厚度
- K:天線配線厚度
- L:天線部長度

M:匹配電路長度

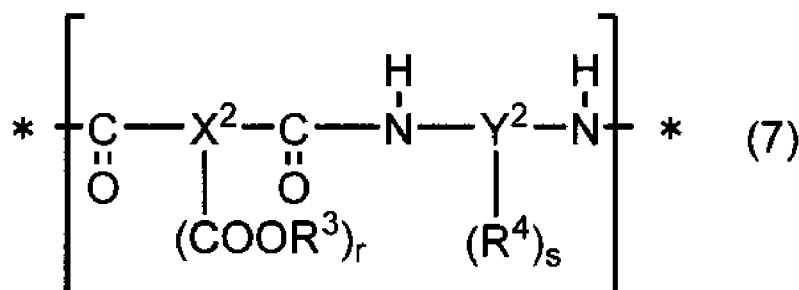
W:天線部寬度

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種感光性樹脂組成物，含有 (A) 聚醯亞胺前驅物、及 (B) 光聚合起始劑，所述 (A) 聚醯亞胺前驅物包含具有通式 (1) 及通式 (7) 所表示的結構單元的樹脂，

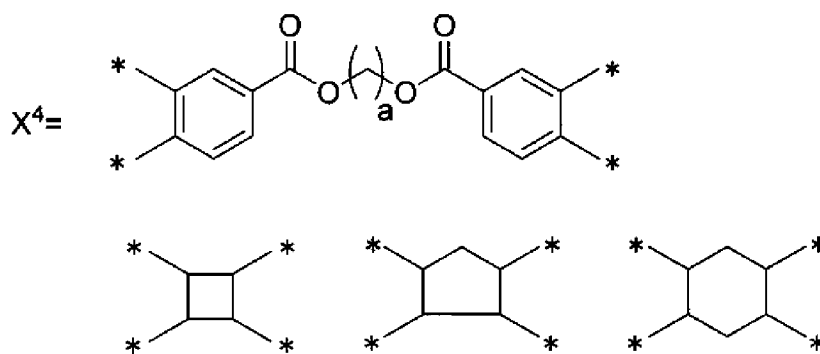
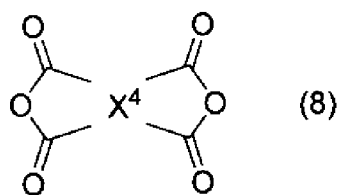


通式 (1) 中， $X^1$  表示四價～六價的有機基， $Y^1$  表示二價～六價的有機基；其中， $X^1$  及  $Y^1$  中的至少任一者含有可具有不飽和鍵的碳數 4～8 的脂環式烴的結構；所述脂環式烴的結構中，至少四個以上的氫原子經可具有不飽和鍵的碳數 4～12 的烴基取代；多個  $R^1$  可相同亦可不同，表示具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基或氫原子；其中，並非所有的  $R^1$  均為氫原子； $p$  表示 2～4 的整數；多個  $R^2$  可相同亦可不同，表示羧基、羥基或具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基； $q$  表示 0～4 的整數；\*表示鍵結點，

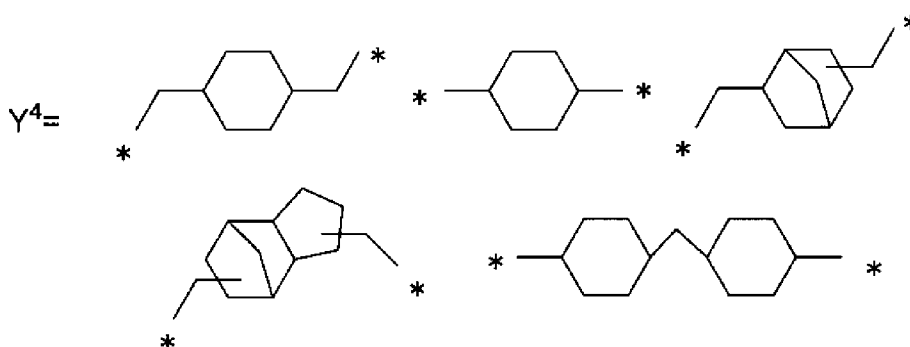
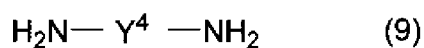


通式 (7) 中， $X^2$  表示四價～六價的有機基， $Y^2$  表示二價～六價的有機基；其中，至少  $X^2$  為  $X^3$  或者  $Y^2$  為  $Y^3$ ，且  $Y^2$  為  $Y^3$ ；

$X^3$  選自含有雙酚 A 骨架、聯苯骨架或六氟亞異丙基骨架中的任一個以上的二價～六價的有機基或者下述通式 (8) 所表示的酸酐的殘基中； $Y^3$  選自含有雙酚 A 骨架、聯苯骨架或六氟亞異丙基骨架中的任一個以上的二價～六價的有機基或者下述式 (9) 所表示的二胺的殘基中；多個  $R^3$  可相同亦可不同，表示具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基或氫原子；其中，並非所有的  $R^3$  均為氫原子； $r$  表示 2～4 的整數；多個  $R^4$  可相同亦可不同，表示羧基、羥基或具有乙烯性不飽和鍵的一價有機基； $s$  表示 0～4 的整數；\*表示鍵結點，

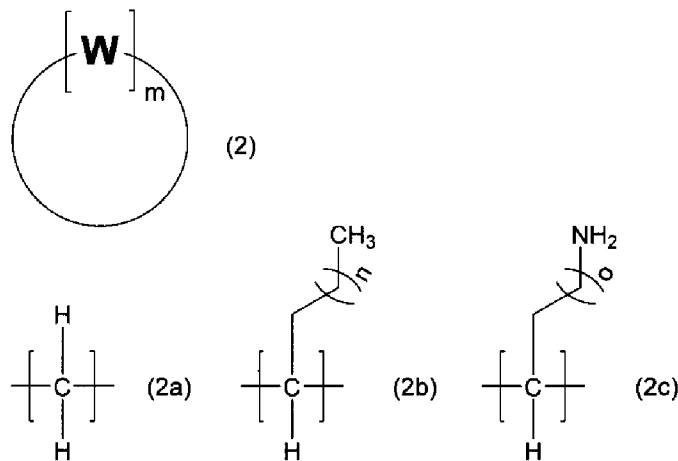


通式 (8) 中， $a$  表示 6～20 的整數；\*表示鍵結點；



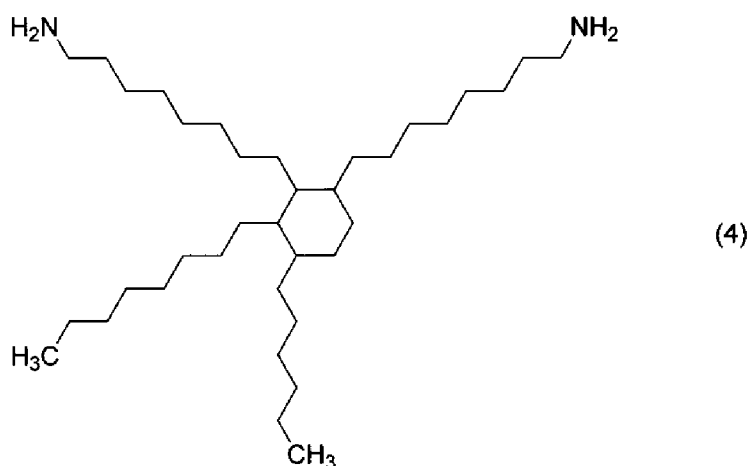
通式 (9) 中，\*表示鍵結點。

【請求項 2】如請求項 1 所述的感光性樹脂組成物，其中於所述通式 (1) 中，Y<sup>1</sup> 為通式 (2) 所表示的多元胺的殘基，



通式 (2) 中，m 表示 4~8 的任一整數；W 分別獨立地表示通式 (2a)、通式 (2b) 或通式 (2c) 所表示的結構單元的任一個；m 個 W 中，含有兩個以上的通式 (2c) 的結構單元，通式 (2b) 與通式 (2c) 的數量之和為 4 以上且 8 以下；n 及 o 分別獨立地表示 3~11 的任一整數。

【請求項 3】如請求項 1 或請求項 2 所述的感光性樹脂組成物，其中於所述通式 (1) 中，Y<sup>1</sup> 為通式 (4) 所表示的二胺的殘基，



【請求項 4】如請求項 1 或請求項 2 所述的感光性樹脂組成物，其中於所述通式 (1) 中， $R^1$  為不飽和脂肪酸改質醇的殘基。

【請求項 5】如請求項 1 或請求項 2 所述的感光性樹脂組成物，其進而含有 (C) 具有兩個以上的乙烯性不飽和鍵的化合物，所述 (C) 成分的分子量為 100 以上且 2000 以下。

【請求項 6】如請求項 5 所述的感光性樹脂組成物，其中所述 (C) 成分為具有脂環結構的化合物。

【請求項 7】一種感光性片，由如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的感光性樹脂組成物形成。

【請求項 8】一種硬化膜，將如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的感光性樹脂組成物、或者如請求項 7 所述的感光性片硬化而成。

【請求項 9】一種硬化膜的製造方法，其為使用如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的感光性樹脂組成物、或者使用如請求項 7 所述的感光性片製造硬化膜的方法，所述硬化膜的製造方法包括：

將所述感光性樹脂組成物塗佈於基板上，或將所述感光性片層壓於基板上，加以乾燥而形成感光性樹脂組成物膜的步驟；對所述感光性樹脂組成物膜進行曝光的步驟；對曝光後的感光性樹脂組成物膜進行顯影的步驟；以及對顯影後的感光性樹脂組成物膜進行加熱處理的步驟。

【請求項 10】一種層間絕緣膜，配置有如請求項 8 所述的硬化膜。

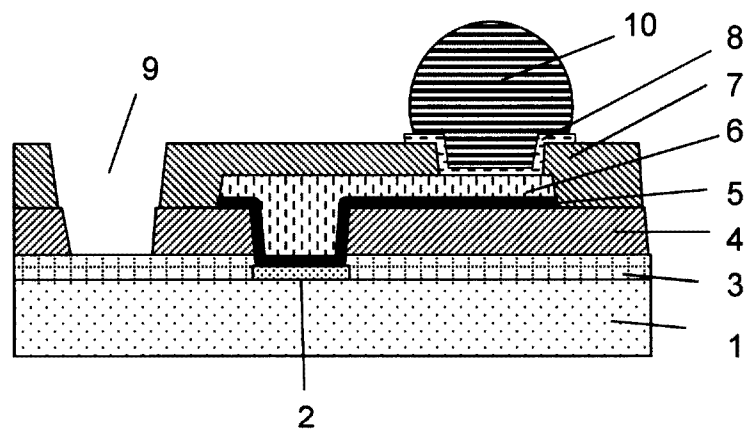
【請求項 11】一種電子零件，具有如請求項 8 所述的硬化膜。

【請求項 12】如請求項 11 所述的電子零件，至少包含一個以上的

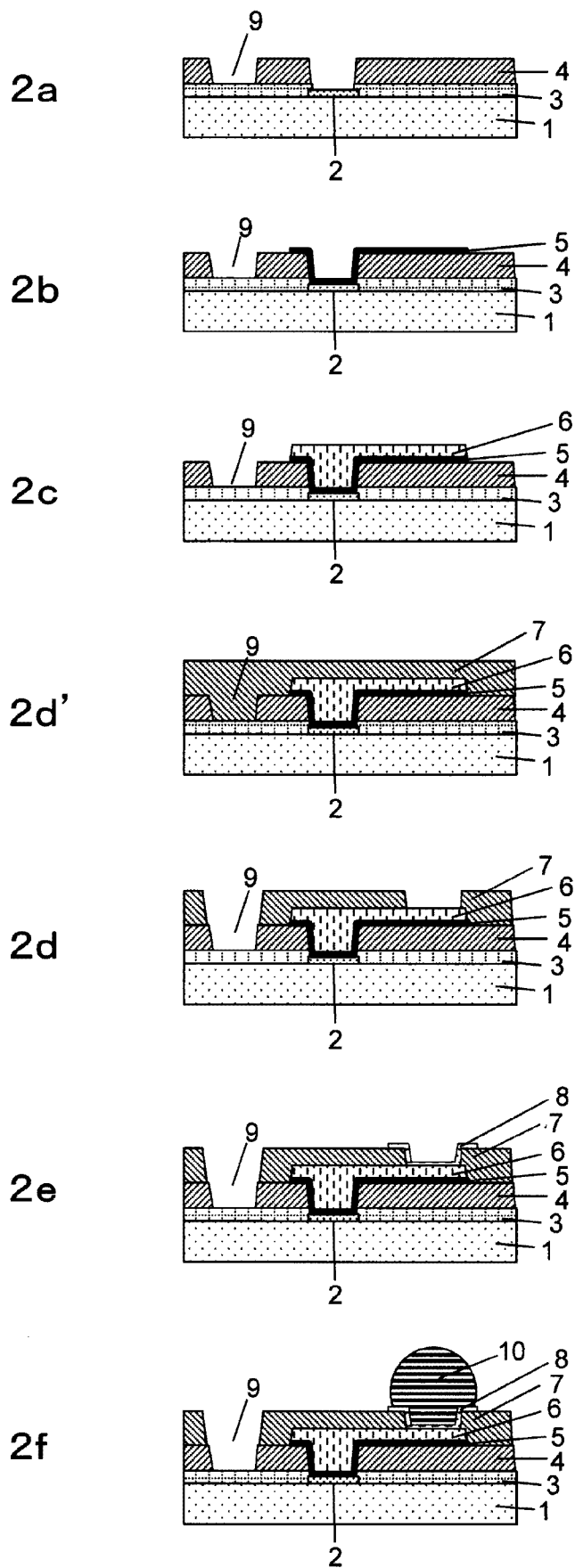
天線配線、包括如請求項 8 所述的硬化膜的天線元件，所述電子零件中，所述天線配線包含選自由曲折狀環形天線、線圈狀環形天線、曲折狀單極天線、曲折狀雙極天線或平面天線所組成的群組中的任一種以上，所述天線配線中的每一個天線部的專有面積為  $1000 \text{ mm}^2$  以下，所述硬化膜為將接地與天線配線間絕緣的絕緣膜。

【請求項 13】如請求項 11 或請求項 12 所述的電子零件，包含至少包括半導體元件、再配線層、密封樹脂、天線配線的半導體封裝，所述電子零件中，所述再配線層的絕緣層及/或所述密封樹脂包含如請求項 8 所述的硬化膜，所述密封樹脂亦兼具作為將接地與天線配線間絕緣的絕緣膜的功能。

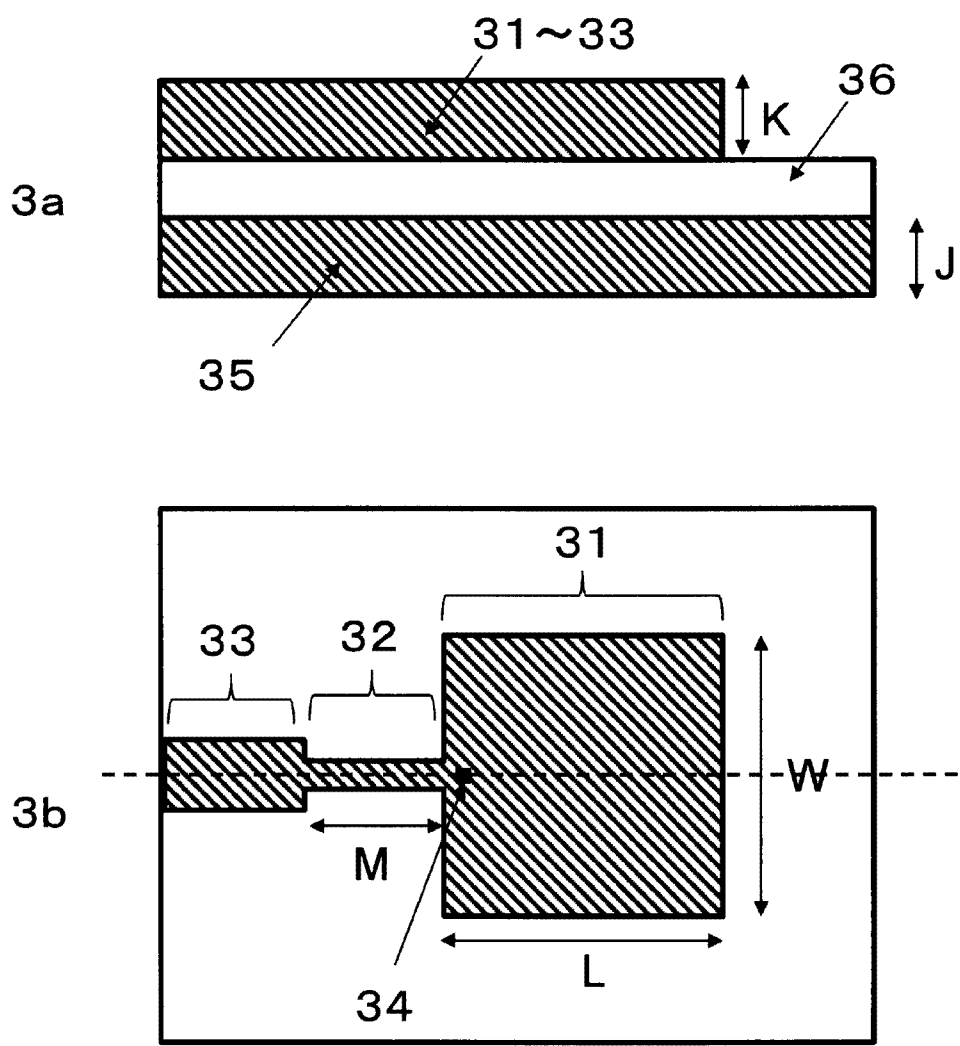
【發明圖式】



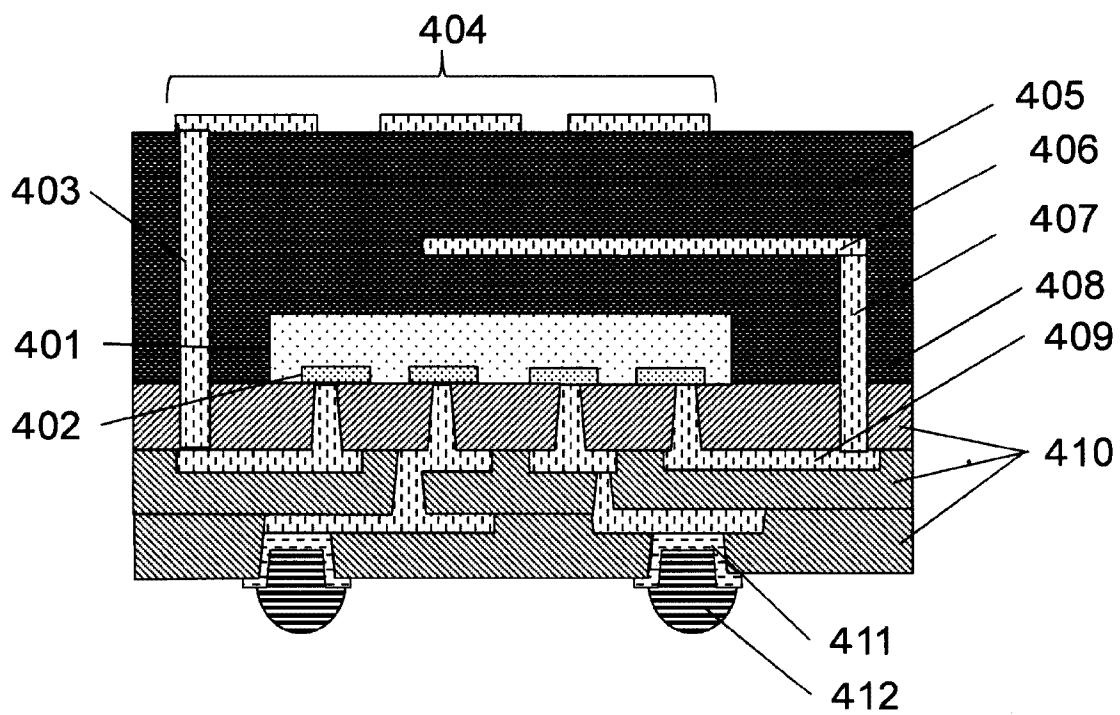
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】