



(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 I670297 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：107106363

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08G73/12 (2006.01)

C08K5/33 (2006.01)

C08K5/36 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/21 日本

2012-279343

(71)申請人：日商日立化成杜邦微系統股份有限公司(日本) HITACHI CHEMICAL DUPONT
MICROSYSTEMS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：榎本哲也 ENOMOTO,TETSUYA (JP)；小野敬司 ONO,KEISHI (JP)；大江匡之
OHE,MASAYUKI (JP)；鈴木桂子 SUZUKI,KEIKO (JP)；副島和也
SOEJIMA,KAZUYA (JP)；鈴木越晴 SUZUKI,ETSUHARU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

JP 2001-254014A

JP 2011-164454A

審查人員：吳韶淳

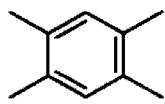
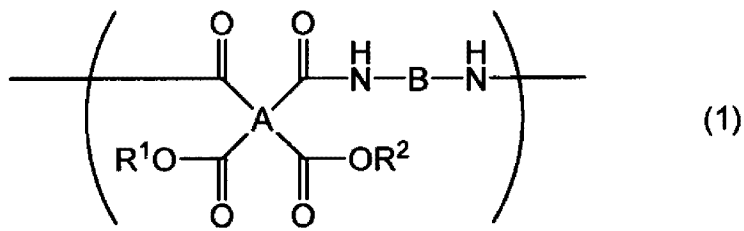
申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 63 頁

(54)名稱

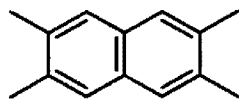
感光性樹脂組成物、使用其的圖案硬化膜的製造方法、硬化膜、圖案硬化膜及半導體裝置
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PRODUCTION METHOD OF PATTERNED
HARDENED FILM USING THE SAME, HARDENED FILM, PATTERNED HARDENED FILM AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

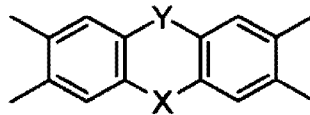
本發明提供一種聚醯亞胺前驅體，其相對於全部結構單元而具有 50mol% 以上的下述通式(1)所表示的結構單元。通式(1)中，A 為下述通式(2a)~通式(2c)所表示的 4 價有機基的任一種，B 為下述通式(3)所表示的 2 價有機基。



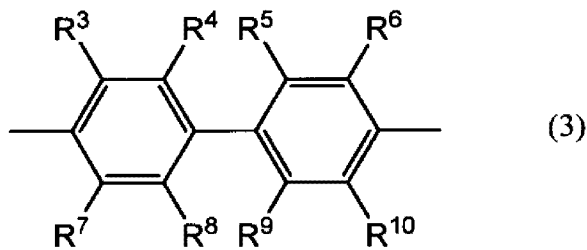
(2a)



(2b)

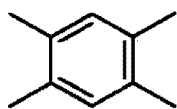
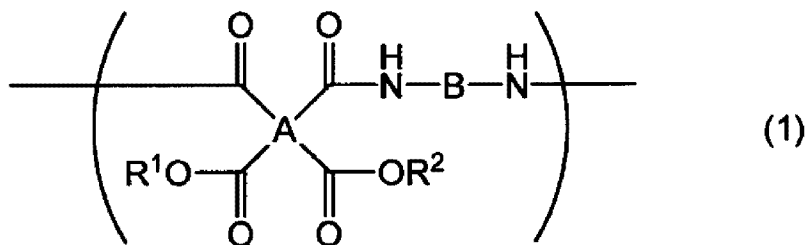


(2c)

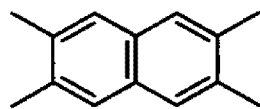


(3)

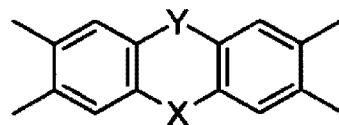
This invention provides a polyimide precursor having more than 50 mol% of a structural unit represented by the following general formula (1) relative to all structural units. In the general formula (1), A is any one of a tetravalent organic group represented by the follow general formula (2a) ~ general formula (2c), and B is a divalent group represented by the following general formula (3).



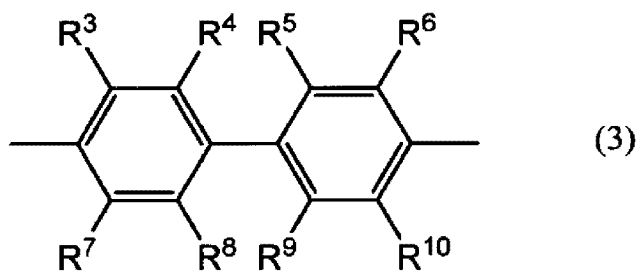
(2a)



(2b)



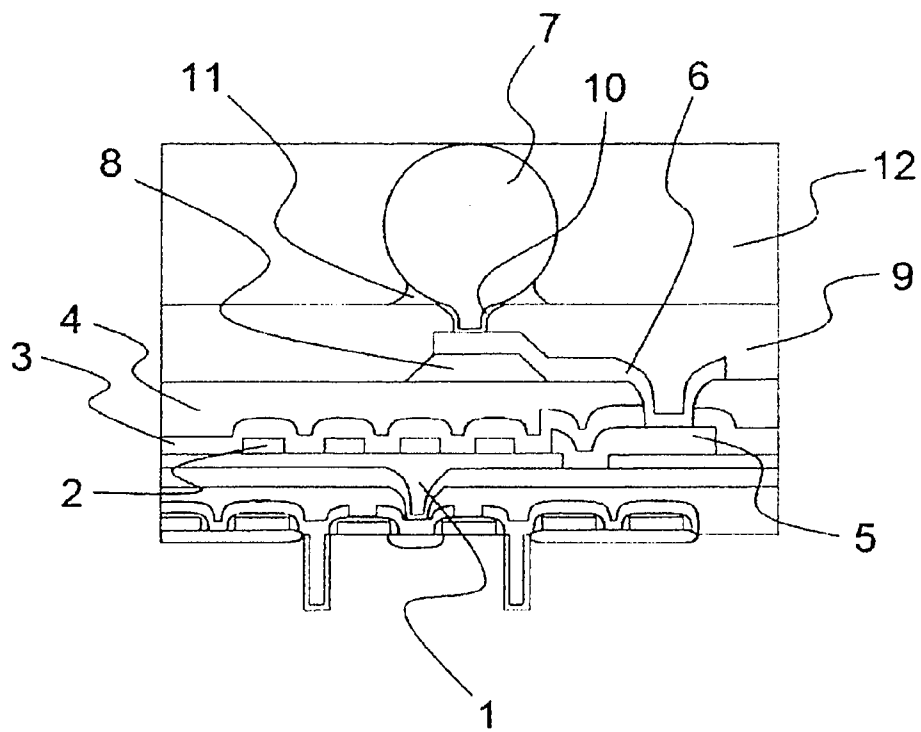
(2c)



(3)

指定代表圖：

【發明圖式】



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 感光性樹脂組成物、使用其的圖案硬化膜的製造方法、硬化膜、圖案硬化膜及半導體裝置

【英文發明名稱】 PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION,
PRODUCTION METHOD OF PATTERNED HARDENED FILM
USING THE SAME, HARDENED FILM, PATTERNED HARDENED
FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種聚醯亞胺前驅體、含有該聚醯亞胺前驅體的感光性樹脂組成物、使用其的圖案硬化膜的製造方法及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為半導體積體電路（Large Scale Integration，LSI）的保護膜材料，廣泛應用聚醯亞胺樹脂等具有高耐熱性的有機材料（例如專利文獻 1 及專利文獻 2）。

使用此種聚醯亞胺樹脂的保護膜（硬化膜）是藉由將聚醯亞胺前驅體或者含有聚醯亞胺前驅體的樹脂組成物塗佈於基板上，進行乾燥，將所形成的樹脂膜進行加熱硬化而獲得。

【0003】 隨著半導體積體電路的微細化，必須降低稱為 low-k 層的層間絕緣膜的介電常數。為了降低介電常數，例如有應用具有

空孔結構的層間絕緣膜的方法。然而，該方法中產生機械強度下降的問題。為了保護此種機械強度弱的層間絕緣膜，有在層間絕緣膜上設置保護膜的方法。

另外，於形成有稱為凸塊 (bump) 的突起狀外部電極的區域，作用於層間絕緣膜的應力集中，為了使層間絕緣膜不會被破壞，因此對保護膜的厚膜形成性(例如 5 μm 以上)或高彈性模數化(例如 4 GPa 以上)的要求提高。但是，由於將保護膜進行厚膜化以及高彈性模數化，保護膜的應力增大，半導體晶圓的翹曲變大，於搬送或晶圓固定時存在產生異常的情況。因此，期望開發出低應力的聚醯亞胺樹脂。

【0004】 作為使聚醯亞胺樹脂成為低應力的方法，可列舉：為了使聚醯亞胺的熱膨脹係數接近矽晶圓的熱膨脹係數，使聚醯亞胺的分子鏈成為剛直的骨架的方法（例如專利文獻 3）；於聚醯亞胺中導入矽氧烷結構等柔軟的結構來降低聚醯亞胺的彈性模數的方法（例如專利文獻 4）等。

【0005】 另一方面，若用於形成保護膜的聚醯亞胺樹脂為感光性，則可容易地形成圖案樹脂膜（形成有圖案的樹脂膜）。藉由將此種圖案樹脂膜加熱硬化，可容易地形成圖案硬化膜（形成有圖案的硬化膜）。

將聚醯亞胺樹脂設為感光性的方法可列舉對聚醯亞胺賦予感光性的方法。對聚醯亞胺賦予感光性的方法已知以下方法：經由酯鍵或離子鍵而於聚醯亞胺前驅體中導入甲基丙烯醯基的方法；

使用具有光聚合性烯烴的可溶性聚醯亞胺的方法；使用具有二苯甲酮骨架且於氮原子所鍵結的芳香環的鄰位具有烷基的自體增感型聚醯亞胺的方法等（例如專利文獻 5）。該些方法中，經由酯鍵而於聚醯亞胺前驅體中導入甲基丙烯醯基的方法可於合成聚醯亞胺前驅體時，自由選擇所使用的單體，另外，由於經由化學鍵來導入甲基丙烯醯基，故而具有經時穩定性優異的特徵。

【0006】 但是，於上述低應力的聚醯亞胺樹脂中，為了使分子鏈成為剛直的骨架而導入大量芳香環單元的情況下，共軛的芳香環單元會大量包含於分子鏈內，即便是作為聚醯亞胺樹脂的前驅體的聚醯胺酸（聚醯亞胺前驅體），亦於紫外線區域具有吸收。因此，存在用於形成圖案樹脂膜的曝光步驟中所廣泛使用的 i 射線（波長 365 nm）的穿透率下降，感度以及解析度下降的傾向。另外，於將保護膜進行厚膜化的情況下，存在 i 射線穿透率進一步下降，而無法形成圖案樹脂膜的傾向。另外，於導入矽氧烷結構等柔軟結構的情況下，存在耐熱性下降的情況。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利第 3526829 號

[專利文獻 2]日本專利第 4524808 號

[專利文獻 3]日本專利特開平 5-295115 號

[專利文獻 4]日本專利特開平 7-304950 號

[專利文獻 5]日本專利特開平 7-242744 號

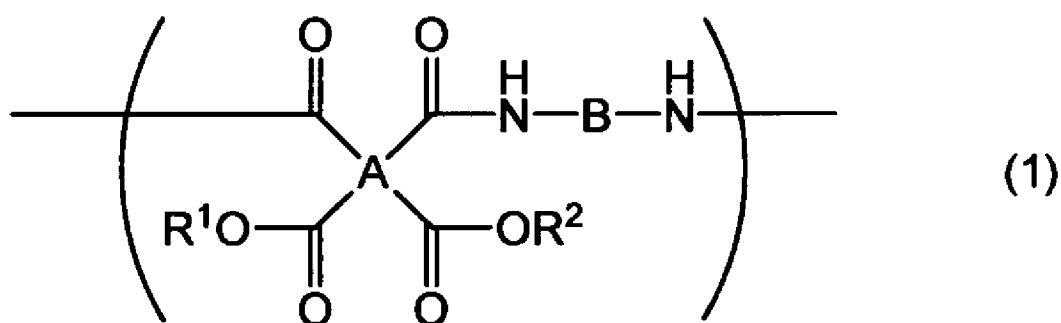
【發明內容】

【0008】 本發明的目的為提供一種可形成顯示出優異的 i 射線穿透率且為低應力的圖案硬化膜的聚醯亞胺前驅體、以及使用其的感光性樹脂組成物。

本發明的其他目的為提供一種顯示出優異的 i 射線穿透率且為低應力的圖案硬化膜的形成方法。

【0009】 依據本發明，提供以下的聚醯亞胺前驅體等。

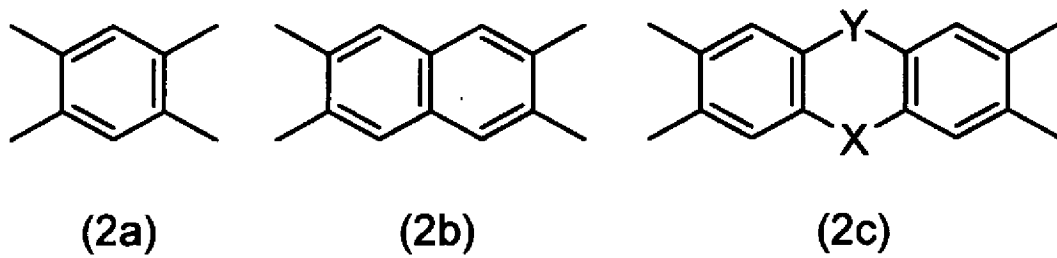
1. 一種聚醯亞胺前驅體，其相對於全部結構單元而具有 50 mol% 以上的下述通式 (1) 所表示的結構單元：



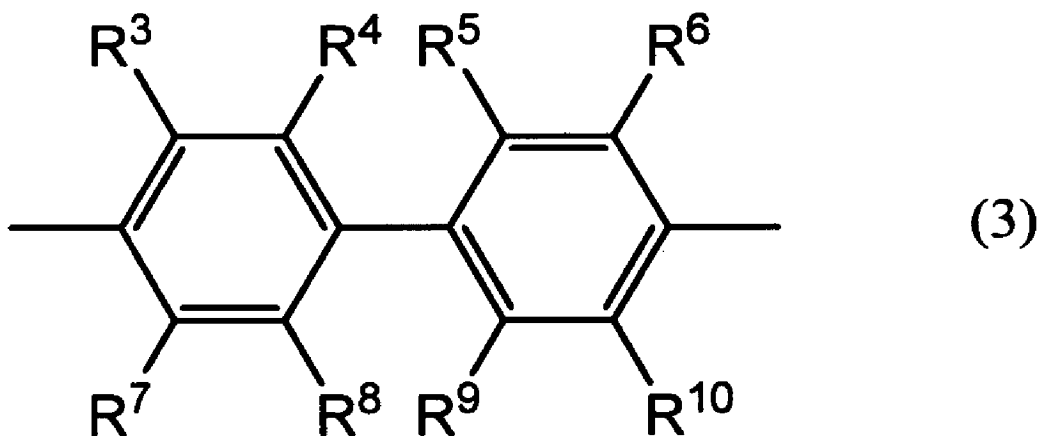
(通式 (1) 中，A 為下述通式 (2a) ~ 通式 (2c) 所表示的 4 價有機基的任一種；

B 為下述通式 (3) 所表示的 2 價有機基；

R¹ 及 R² 分別獨立地為氫原子、或者 1 價有機基)

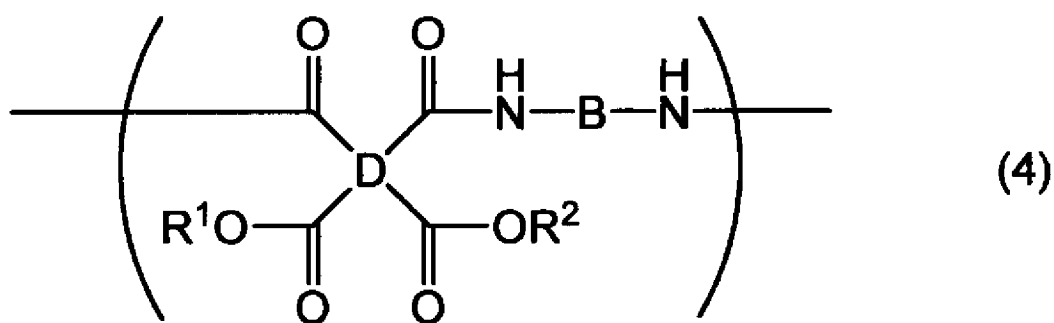


(通式(2c)中，X及Y分別獨立地為不會與各自所鍵結的苯環共軛的2價基、或者單鍵)



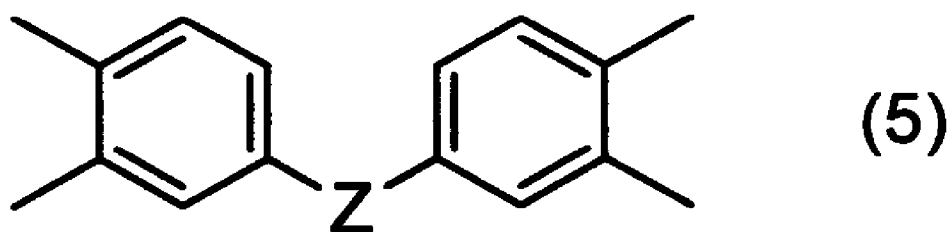
(通式(3)中， $R^3 \sim R^{10}$ 分別獨立地為氫原子、或者1價基， $R^3 \sim R^{10}$ 的至少1個為氟原子或者三氟甲基)。

2. 如第1項所述的聚醯亞胺前驅體，其更具有下述通式(4)所表示的結構單元：



(通式(4)中，D為下述通式(5)所表示的4價有機基；

B、R¹及R²分別與上述通式(1)相同)



(通式(5)中，Z為醚鍵(-O-)、或者硫醚鍵(-S-))。

3. 如第2項所述的聚醯亞胺前驅體，其為具有上述通式(1)所表示的結構單元、及上述通式(4)所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅體，且通式(1)與通式(4)的莫耳比為5/5~9/1。

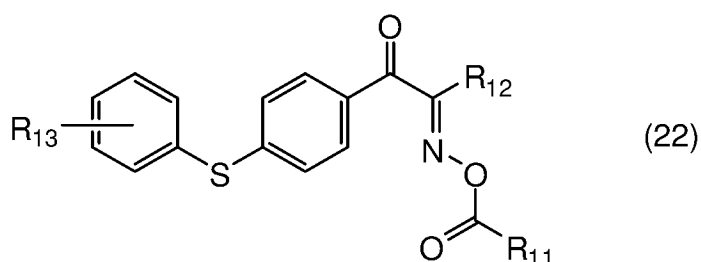
4. 如第1項至第3項中任一項所述的聚醯亞胺前驅體，其中上述通式(1)的R¹或R²為具有碳碳不飽和雙鍵的1價有機基。

5. 一種感光性樹脂組成物，其含有：(a)如第1項至第4項中任一項所述的聚醯亞胺前驅體、(b)藉由活性光線照射而產生自由基的化合物、以及(c)溶劑。

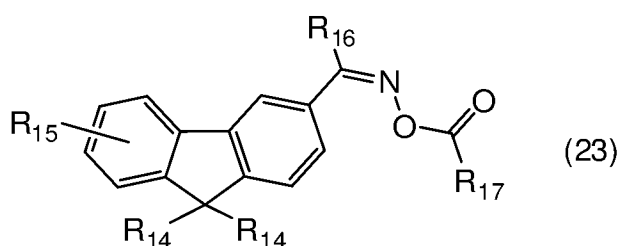
6. 如第 5 項所述的感光性樹脂組成物，其更含有四唑或四唑衍生物、或者苯并三唑或苯并三唑衍生物。

7. 如第 5 項或第 6 項所述的感光性樹脂組成物，其中上述(b)成分含有脲酯化合物。

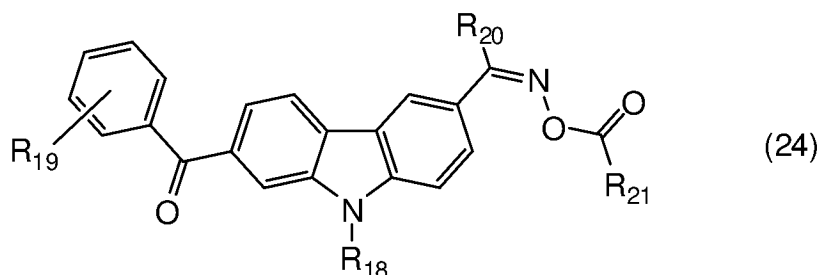
8. 如第 7 項所述的感光性樹脂組成物，其中上述脲酯化合物為下述通式 (22) 所表示的化合物、下述通式 (23) 所表示的化合物、或者下述通式 (24) 所表示的化合物：



(式 (22) 中，R₁₁ 及 R₁₂ 分別為碳數 1~12 的烷基、碳數 4~10 的環烷基、或者苯基；R₁₃ 為 -H、-OH、-COOH、-O(CH₂)OH、-O(CH₂)₂OH、-COO(CH₂)OH 或者 -COO(CH₂)₂OH)



(式(23)中， R_{14} 分別為碳數1~6的烷基， R_{15} 為 NO_2 或者 $ArCO$ (Ar 表示芳基)， R_{16} 及 R_{17} 分別為碳數1~12的烷基、苯基、或者甲苯基)



(式(24)中， R_{18} 為碳數1~6的烷基， R_{19} 為具有縮醛鍵的有機基， R_{20} 及 R_{21} 分別為碳數1~12的烷基、苯基或者甲苯基)。

9. 一種硬化膜，其是將如第1項至第4項中任一項所述的聚醯亞胺前驅體加熱而獲得。

10. 一種圖案硬化膜，其是將如第5項至第8項中任一項所述的感光性樹脂組成物加熱而獲得。

11. 一種圖案硬化膜的製造方法，其包括：

將如第5項至第8項中任一項所述的感光性樹脂組成物塗佈於基板上，乾燥而形成塗膜的步驟；

對上述所形成的塗膜照射活性光線而曝光成圖案狀的步驟；

藉由顯影，將曝光部以外的未曝光部去除而獲得圖案樹脂膜的步驟；以及

對圖案樹脂膜進行加熱處理的步驟。

12. 一種半導體裝置，其具有利用如第 11 項所述的圖案硬化膜的製造方法而獲得的圖案硬化膜。

【0010】 依據本發明，可提供一種形成顯示出優異的 i 射線穿透率且為低應力的圖案硬化膜的聚醯亞胺前驅體、以及使用其的感光性樹脂組成物。

依據本發明，可提供一種顯示出優異的 i 射線穿透率且為低應力的圖案硬化膜的形成方法。

【圖式簡單說明】

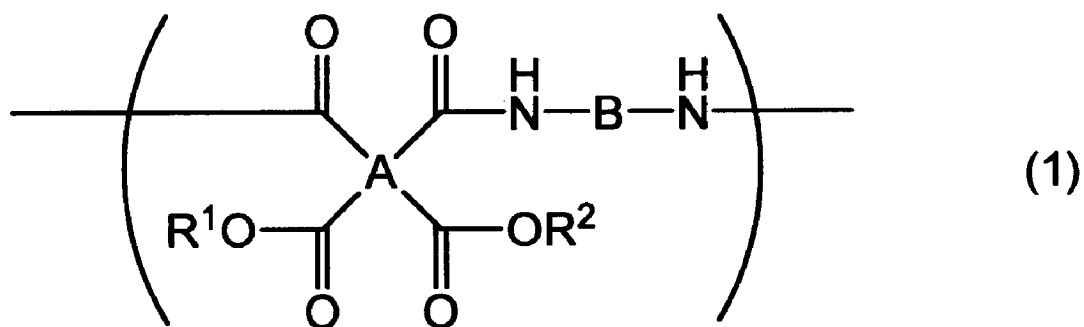
【0011】

圖 1 是作為本發明的一實施形態的具有再配線結構的半導體裝置的概略剖面圖。

【實施方式】

【0012】 [聚醯亞胺前驅體]

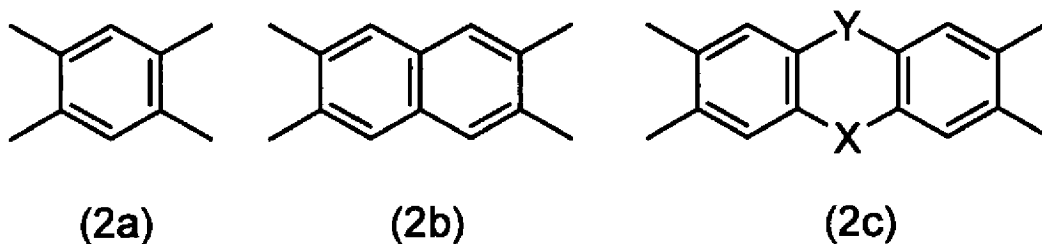
本發明的聚醯亞胺前驅體相對於全部結構單元而具有 50 mol%以上的下述通式 (1) 所表示的結構單元。



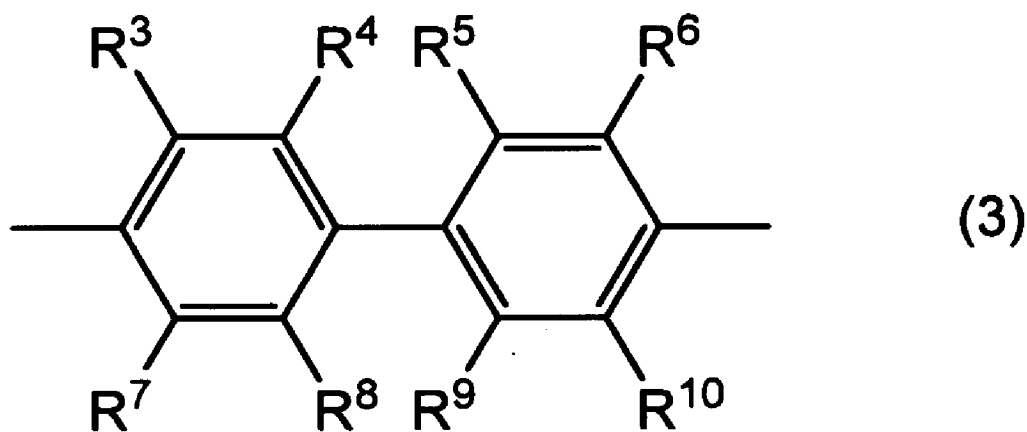
(通式(1)中，A為下述通式(2a)~通式(2c)所表示的4價有機基的任一種；

B為下述通式(3)所表示的2價有機基；

R¹及R²分別獨立地為氫原子、或者1價有機基。)



(通式(2c)中，X及Y分別獨立地為不會與各自所鍵結的苯環共軛的2價基、或者單鍵。)

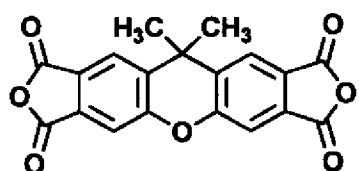


(通式(3)中， $R^3 \sim R^{10}$ 分別獨立地為氫原子、或者1價基， $R^3 \sim R^{10}$ 的至少1個為氟原子或者三氟甲基。)

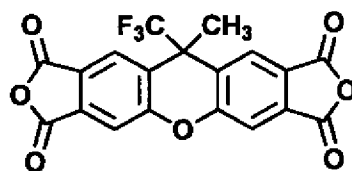
【0013】 通式(1)的A為由用作聚醯亞胺前驅體的原料的四羧酸二酐而來的結構，是通式(2a)～通式(2c)所表示的4價有機基的任一種。

提供A結構的四羧酸二酐可列舉：均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、下述通式(6)～通式(12)所表示的四羧酸二酐。

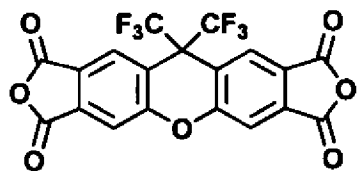
聚醯亞胺前驅體的聚合時，該些化合物可單獨使用，亦可將2種以上的四羧酸二酐組合使用。



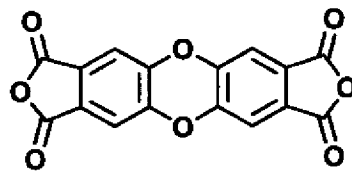
(6)



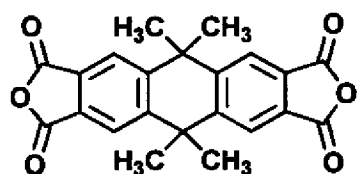
(7)



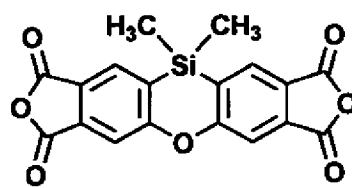
(8)



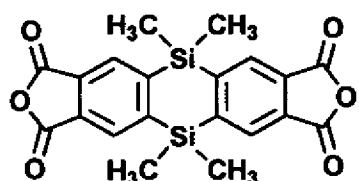
(9)



(10)



(11)



(12)

【0014】 該些化合物中，就低熱膨脹化的觀點而言，提供 A 的結構的四羧酸二酐較佳為使用均苯四甲酸二酐、式 (6) 以及式 (8) 所表示的四羧酸二酐，更佳為使用均苯四甲酸二酐、式 (6) 所表示的四羧酸二酐。

【0015】 通式 (1) 中的 B 為由用作聚醯亞胺前驅體的原料的二胺而來的結構，是通式 (3) 所表示的 2 價有機基。

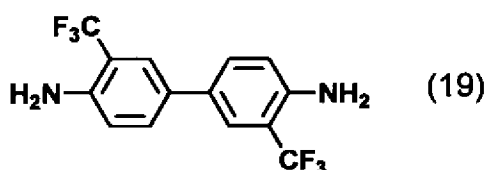
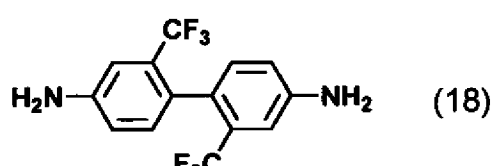
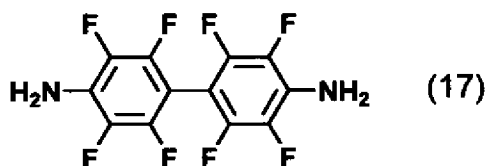
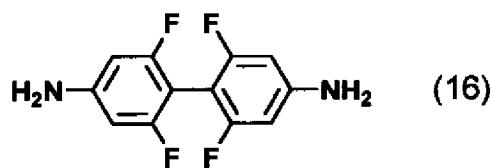
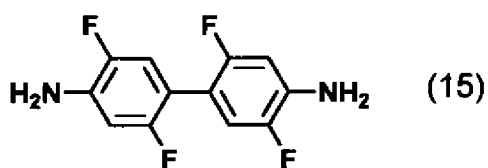
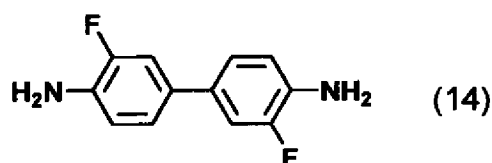
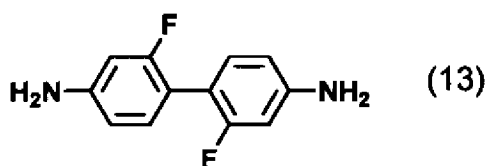
通式 (3) 的 $R^3 \sim R^{10}$ 的至少 1 個為氟原子或者三氟甲基，較佳為 $R^3 \sim R^{10}$ 的 2 個以上為氟原子或者三氟甲基，尤佳為 $R^3 \sim R^{10}$ 的 2 個以上為三氟甲基。

藉由聚醯亞胺前驅體具有如氟原子或者三氟甲基之類的疏水

性基，可降低吸水率。因此，於在半導體積體電路上塗佈本發明的聚醯亞胺前驅體，加熱硬化而形成包含聚醯亞胺的保護膜的情況下，該保護膜為經低吸水率化的膜。於凸塊形成步驟中的金屬薄膜蒸鍍之類的高真空製程中，此種保護膜可縮短真空排氣時間以及抑制蒸鍍裝置的污染，可提高生產性。

【0016】 提供 B 的結構的二胺例如可列舉下述通式 (13) ~ 通式 (19) 所表示的二胺。

聚醯亞胺前驅體的聚合時，該些化合物可單獨使用，亦可將 2 種以上的二胺組合使用。



【0017】 該些二胺中，就 i 射線穿透率的觀點而言，較佳為式 (13)、式 (18) 以及式 (19) 所表示的二胺，就低吸水性化的觀點而言，尤佳為使用式 (18) 以及式 (19) 所表示的二胺，特佳為式 (18) 所表示的二胺。

【0018】 通式 (1) 中的 R^1 及 R^2 的 1 價有機基包含：碳數 1~20 的烷基、碳數 3~20 的環烷基、具有碳數為 1~10 的烷基的丙烯醯氧基烷基、具有碳數為 1~10 的烷基的甲基丙烯醯氧基烷基。

碳數 1~20 的烷基可列舉：甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、正己基、正庚基、正癸基、正十二烷基等。

碳數 3~20 的環烷基可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、金剛烷基等。

具有碳數為 1~10 的烷基的丙烯醯氧基烷基可列舉：丙烯醯氧基乙基、丙烯醯氧基丙基、丙烯醯氧基丁基等。

具有碳數為 1~10 的烷基的甲基丙烯醯氧基烷基可列舉：甲基丙烯醯氧基乙基、甲基丙烯醯氧基丙基、甲基丙烯醯氧基丁基等。

【0019】 R^1 及 R^2 的 1 價有機基較佳為 R^1 及 R^2 的至少 1 個為具有碳碳不飽和雙鍵的 1 價有機基。

於聚醯亞胺前驅體包含具有碳碳不飽和雙鍵的 1 價有機基的情況下，例如可利用藉由 i 射線曝光等活性光線照射而產生自由基的化合物的自由基，來進行自由基聚合而進行分子鏈間之交聯。

具有碳碳不飽和雙鍵的 1 價有機基例如可列舉：具有碳數為 1 ~ 10 的烷基的丙烯醯氧基烷基、具有碳數為 1 ~ 10 的烷基的甲基丙烯醯氧基烷基。

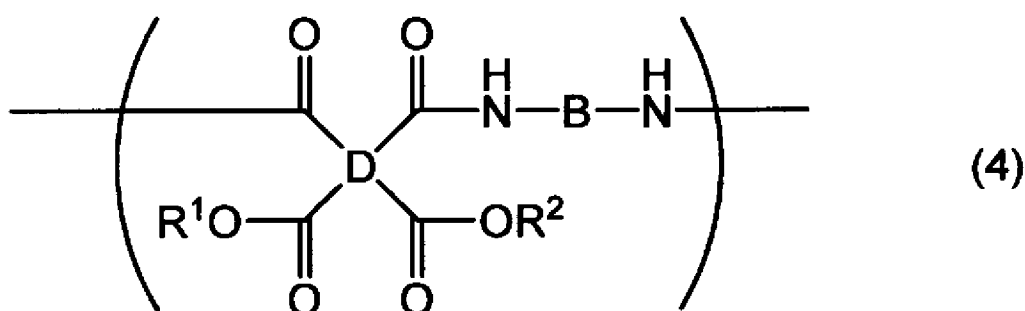
【0020】 本發明的聚醯亞胺前驅體藉由相對於全部結構單元而具有 50 mol% 以上的通式 (1) 所表示的結構，聚醯亞胺的分子鏈變得剛直而低熱膨脹化，從而低應力化。

通式 (1) 所表示的結構較佳為相對於全部結構單元而具有 60 mol% 以上，更佳為相對於全部結構單元而具有 70 mol% 以上。

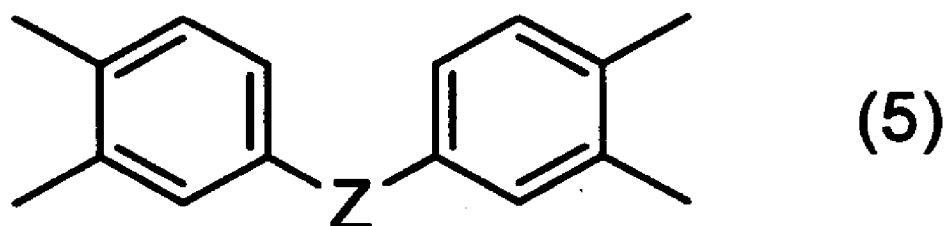
聚醯亞胺前驅體中的通式 (1) 所表示的結構的比例的上限並無特別限定，例如相對於全部結構單元而為 95 mol% 以下。

為了將通式 (1) 所表示的結構的比例設為上述範圍，只要適當調整聚醯亞胺前驅體聚合時的四羧酸二酐與二胺的調配量即可。

【0021】 出於提高 i 射線穿透率、硬化後的密接性以及機械特性的目的，本發明的聚醯亞胺前驅體除了具有通式 (1) 所表示的結構以外，亦可更具有下述通式 (4) 所表示的結構。



(通式(4)中，D為下述通式(5)所表示的4價有機基；
B、R¹及R²分別與上述通式(1)相同。)



(通式(5)中，Z為醚鍵(-O-)、或者硫醚鍵(-S-)。)

【0022】 通式(4)中，包含Z的部分為由作為聚醯亞胺前驅體的原料的四羧酸二酐而來的結構。提供包含Z的部分的結構的四羧酸二酐可列舉 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐、硫醚雙鄰苯二甲酸二酐等。就硬化後的密接性的觀點而言，較佳為 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐。

聚醯亞胺前驅體聚合時，該些四羧酸二酐可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

【0023】 通式(4)的B、R¹及R²與通式(1)的B、R¹及R²相同，較佳基團亦與通式(1)的B、R¹及R²相同。

【0024】 於聚醯亞胺前驅體中，具有通式(1)所表示的結構單元與通式(4)所表示的結構單元這兩者的情況下，聚醯亞胺前驅體成為共聚物。聚醯亞胺前驅體的共聚物例如可列舉嵌段共聚

物、無規共聚物，但並無特別限制。

【0025】 於聚醯亞胺前驅體具有通式（1）所表示的結構單元以及通式（4）所表示的結構單元這兩者的情況下，就獲得更低的應力及更良好的 i 射線穿透率的觀點而言，通式（1）所表示的結構單元與通式（4）所表示的結構單元的莫耳比[式（1）/式（4）]較佳為 5/5~9/1，更佳為 6/4~9/1，尤佳為 7/3~9/1。

【0026】 本發明的聚醯亞胺前驅體可具有通式（1）所表示的結構單元以及通式（4）所表示的結構單元以外的結構單元（其他結構單元）。

提供其他結構單元的四羧酸二酐可列舉：4,4'-(六氟亞異丙基)雙鄰苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐等。提供其他結構單元的二胺可列舉：對苯二胺、4,4'-氧雙苯胺、2,2'-二甲基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷等。

【0027】 就應力及 i 射線穿透率的觀點而言，相對於用作聚醯亞胺前驅體的原料的四羧酸二酐總量，提供其他結構單元的四羧酸二酐較佳為 20 mol%以下，更佳為 10 mol%以下，尤佳為不使用提供其他結構單元的四羧酸二酐，而僅使用提供通式（1）及通式（4）的結構的四羧酸二酐。

相對於二胺總量，提供其他結構的二胺較佳為 20 mol%以下，更佳為 10 mol%以下，尤佳為僅使用提供通式（3）的結構的二胺。

【0028】 本發明的聚醯亞胺前驅體的分子量較佳為以聚苯乙烯換算的重量平均分子量為 10000~100000，更佳為 15000~

100000，尤佳為 20000～85000。

就使硬化後的應力充分下降的觀點而言，聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量較佳為 10000 以上。另外，就提高對溶劑的溶解性或溶液的操作性的觀點而言，聚醯亞胺前驅體的重量平均分子量較佳為 100000 以下。

此外，可利用凝膠滲透層析法來測定，藉由使用標準聚苯乙烯校準曲線進行換算來求出重量平均分子量。

【0029】 [聚醯亞胺前驅體的製造方法]

本發明的聚醯亞胺前驅體可使四羧酸二酐與二胺進行加成聚合而合成。

合成聚醯亞胺前驅體時所使用的四羧酸二酐與二胺的莫耳比[四羧酸二酐/二胺]通常為 1.0，出於控制分子量或末端殘基的目的，較佳為以 0.7～1.3 範圍的莫耳比進行。若莫耳比為 0.7～1.3，則所得聚醯亞胺前驅體的分子量變得適度，存在硬化後的應力更充分地降低的傾向。

【0030】 本發明的聚醯亞胺前驅體亦可藉由如下方式來合成：例如，將作為原料的四羧酸二酐衍生為下述通式（20）所表示的二酯衍生物後，轉變為下述通式（21）所表示的醯氯，然後在鹼性化合物存在下與二胺進行縮合。

在下進行反應來合成。

但，於將式（20）所表示的二酯衍生物轉變為式（21）所表示的醯氯的情況下，若未反應的醇類殘留，則導致氯化劑會與未反應的醇類反應，存在不會充分轉變為醯氯的顧慮。因此，相對於四羧酸二酐 1 莫耳，醇類的當量較佳為 2.0 莫耳當量～2.5 莫耳當量，更佳為 2.0 莫耳當量～2.3 莫耳當量，尤佳為 2.0 莫耳當量～2.2 莫耳當量。

【0033】 與四羧酸二酐反應的醇類可使用：具有碳數 1～20 的烷基的醇、具有碳數 3～20 的環烷基的醇、具有烷基的碳數為 1～10 的丙烯醯氧基烷基的醇、具有烷基的碳數為 1～10 的甲基丙烯醯氧基烷基的醇。

具體而言，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、2-丁醇、第三丁醇、己醇、環己醇、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸 2-羥基丁酯、甲基丙烯酸 2-羥基丁酯、丙烯酸 4-羥基丁酯、甲基丙烯酸 4-羥基丁酯等。該些化合物可單獨使用，亦可將 2 種以上混合使用。

【0034】 四羧酸二酐與醇類的反應中所使用的鹼性觸媒可使用 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯等。

【0035】 於使用 2 種以上的四羧酸二酐作為原料的情況下，可將各四羧酸二酐分別衍生為酯衍生物，將該些酯衍生物混合來使用。另外，亦可預先將 2 種以上的四羧酸二酐混合後，同時衍生

為酯衍生物。

【0036】 為了將式(20)所表示的二酯衍生物轉變為式(21)所表示的醯氯，通常藉由相對於二酯衍生物 1 莫耳，使 2 莫耳當量的氯化劑進行反應而使用來進行，但為了控制所合成的聚醯亞胺前驅體的分子量，亦可適當調整當量。

氯化劑可使用亞硫醯氯或二氯乙酸，氯化劑的當量較佳為 1.5 莫耳當量～2.5 莫耳當量，更佳為 1.6 莫耳當量～2.4 莫耳當量，尤佳為 1.7 莫耳當量～2.3 莫耳當量。就將聚醯亞胺前驅體的分子量調整為高值，提高硬化後的應力的觀點而言，較佳為 1.5 莫耳當量～2.5 莫耳當量。

【0037】 藉由在式(21)所表示的醯氯中，於鹼性化合物存在下添加作為原料的二胺，而獲得本發明的聚醯亞胺前驅體。鹼性化合物是出於捕捉在醯氯與二胺進行反應時所產生的氯化氫的目的而使用。

鹼性化合物可使用吡啶、4-二甲基胺基吡啶、三乙基胺等，較佳為相對於氯化劑的量而使用 1.5 倍量(莫耳)～2.5 倍量(莫耳)，更佳為 1.7 倍量～2.4 倍量，尤佳為 1.8 倍量～2.3 倍量。出於提高所得聚醯亞胺前驅體的分子量，提高硬化後的應力的觀點而言，較佳為 1.5 倍～2.5 倍。

【0038】 上述加成聚合、縮合反應、二酯衍生物的合成、以及醯氯的合成較佳為於有機溶劑中進行。

所使用的有機溶劑較佳為將所合成的聚醯亞胺前驅體完全溶

解的極性溶劑。該極性溶劑可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四甲基脲、六甲基磷酸三醯胺、 γ -丁內酯等。

【0039】 [感光性樹脂組成物]

本發明的感光性樹脂組成物含有以下成分 (a) ~ 成分 (c)：

- (a) 本發明的聚醯亞胺前驅體；
- (b) 藉由活性光線照射而產生自由基的化合物；以及
- (c) 溶劑。

【0040】 成分 (a) 的本發明的聚醯亞胺前驅體如上所述。

較佳為於感光性樹脂組成物中含有 20 質量% ~ 60 質量% 的聚醯亞胺前驅體，更佳為含有 25 質量% ~ 55 質量%，尤佳為含有 30 質量% ~ 55 質量%。

【0041】 [藉由照射活性光線而產生自由基的化合物]

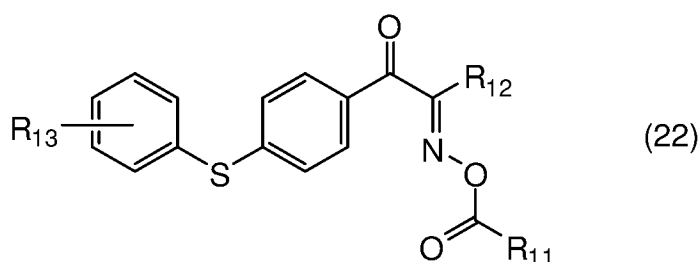
作為 (b) 成分的藉由照射活性光線而產生自由基的化合物例如可列舉：後述肟酯化合物，二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮 (米其勒酮 (Michler Ketone)) 等 N,N'-四烷基-4,4'-二胺基二苯甲酮，2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-丙酮-1 等芳香族酮；烷基蒽醌等與芳香環縮環而得的醌類；安息香烷基醌等安息香醌化合物；安息香、烷基安息香等安息香化合物；苄基二甲基縮酮等苄基衍生物。

該些化合物中，為了提供感度優異、且良好的圖案，較佳為

脲酯化合物。

【0042】 就獲得良好的感度、殘膜率的觀點而言，上述脲酯化合物較佳為下述式（22）所表示的化合物、下述式（23）所表示的化合物、以及下述式（24）所表示的化合物的任一種。

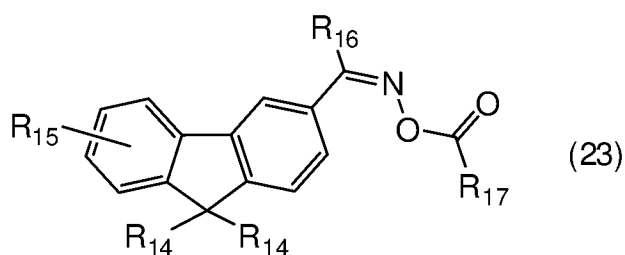
【0043】



【0044】 式（22）中， R_{11} 及 R_{12} 分別表示碳數 1~12 的烷基、碳數 4~10 的環烷基、或者苯基，較佳為碳數 1~8 的烷基、碳數 4~6 的環烷基或者苯基，更佳為碳數 1~4 的烷基、碳數 4~6 的環烷基或者苯基，尤佳為甲基、環戊基或者苯基。

R_{13} 表示 -H、-OH、-COOH、-O(CH₂)OH、-O(CH₂)₂OH、-COO(CH₂)OH 或者 -COO(CH₂)₂OH，較佳為 -H、-O(CH₂)OH、-O(CH₂)₂OH、-COO(CH₂)OH 或者 -COO(CH₂)₂OH，更佳為 -H、-O(CH₂)₂OH 或者 -COO(CH₂)₂OH。

【0045】

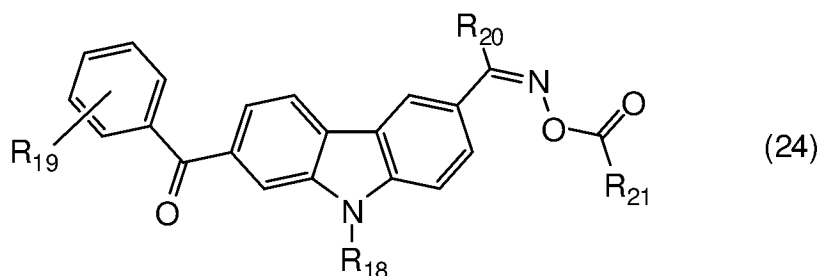


【0046】 式(23)中， R_{14} 分別表示碳數 1~6 的烷基，較佳為丙基。

R_{15} 表示 NO_2 或者 ArCO (此處， Ar 表示芳基)， Ar 較佳為甲苯基。

R_{16} 及 R_{17} 分別表示碳數 1~12 的烷基、苯基、或者甲苯基，較佳為甲基、苯基或者甲苯基。

【0047】



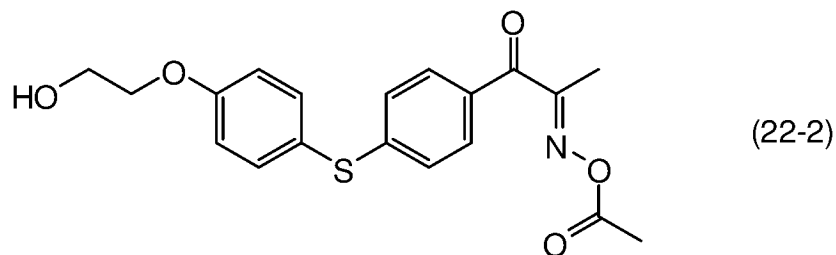
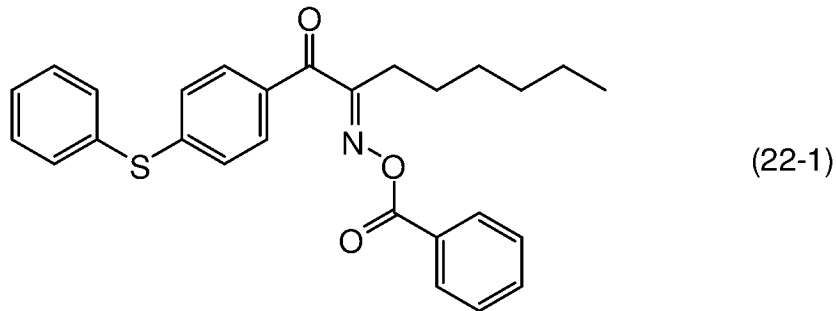
式(24)中， R_{18} 表示碳數 1~6 的烷基，較佳為乙基；

R_{19} 為具有縮醛鍵的有機基，較佳為與後述式(24-1)所示的化合物所具有的 R_{19} 對應的取代基。

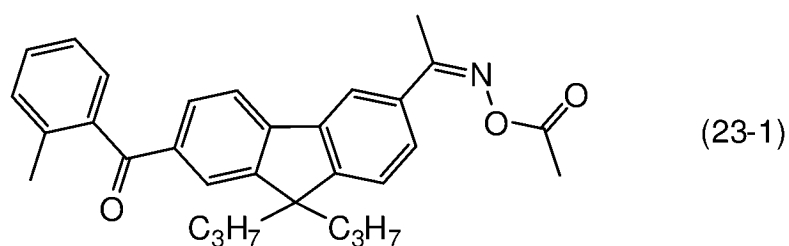
R_{20} 及 R_{21} 分別表示碳數 1~12 的烷基、苯基或者甲苯基，較佳為甲基、苯基或者甲苯基，更佳為甲基。

【0048】 上述式(22)所表示的化合物例如可列舉下述式(22-1)

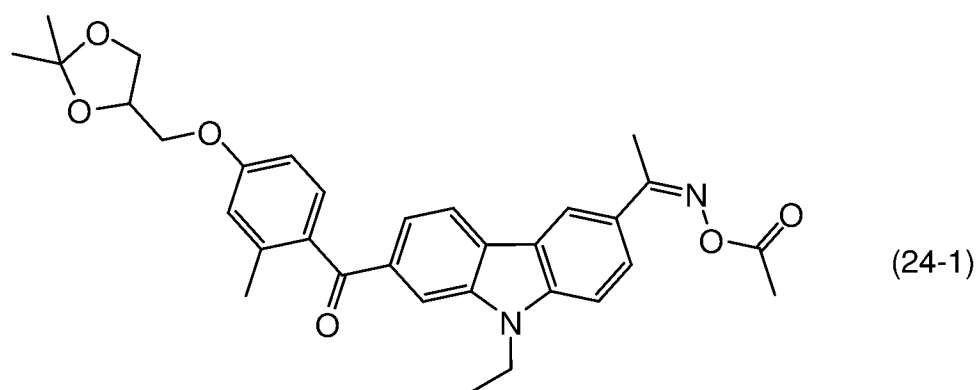
所表示的化合物以及下述式(22-2)所表示的化合物。下述式(22-1)所表示的化合物可作為 IRGACURE OXE-01 (巴斯夫 (BASF) 股份有限公司製造, 商品名) 來獲取。



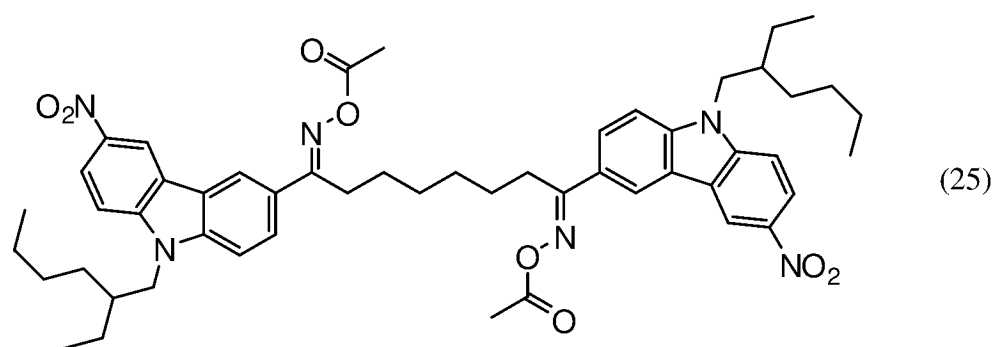
【0049】 上述式(23)所表示的化合物例如可列舉下述式(23-1)所表示的化合物。該化合物可作為 DFI-091 (大日本油墨 (Daito Chemix) 股份有限公司製造, 商品名) 來獲取。



【0050】 上述式(24)所表示的化合物例如可列舉下述式(24-1)所表示的化合物。可作為 Adeka Optomer N-1919(艾迪科(ADEKA)股份有限公司製造, 商品名)來獲取。



【0051】 其他的肟酯化合物較佳為使用下述化合物。



該些藉由活性光線的照射而產生自由基的化合物可單獨使用, 亦可將 2 種以上組合使用。

【0052】 相對於 (a) 聚醯亞胺前驅體 100 重量份，藉由活性光線的照射而產生自由基的化合物的含量較佳為 0.01 重量份～10 重量份，更佳為 0.01 重量份～5 重量份，尤佳為 0.05 重量份～3 重量份。若調配量為 0.01 重量份以上，則更充分地進行曝光部的交聯，存在組成物的感光特性（感度、解析度）變得更良好的傾向，若為 10 重量份以下，則可使所得硬化膜的耐熱性更良好。

【0053】 (c) 溶劑較佳為將作為 (a) 成分的聚醯亞胺前驅體完全溶解的極性溶劑。該極性溶劑可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四甲基脛、六甲基磷酸三醯胺、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、 γ -戊內酯、環己酮、環戊酮、丙二醇單甲醚乙酸酯、碳酸丙二酯、乳酸乙酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。該些化合物可單獨使用，亦可將 2 種以上組合使用。

【0054】 感光性樹脂組成物中，較佳為含有 40 質量%～80 質量%的溶劑，更佳為含有 45 質量%～75 質量%，尤佳為含有 45 質量%～70 質量%。

【0055】 本發明的感光性樹脂組成物只要含有 (a) 聚醯亞胺前驅體、(b) 藉由活性光線的照射而產生自由基的化合物、及 (c) 溶劑即可，亦可更包含以下的其他成分。

【0056】 為了提高硬化後的對矽基板等的密接性，本發明的感光性樹脂組成物可包含 (d) 有機矽烷化合物。

有機矽烷化合物可列舉： γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -

縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、三乙氧基矽烷基丙基乙基胺甲酸酯、3-(三乙氧基矽烷基)丙基丁二酸酐、苯基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙基胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等。

【0057】 於感光性樹脂組成物含有有機矽烷化合物的情況下，就硬化後的密接性的觀點而言，相對於聚醯亞胺前驅體 100 重量份，有機矽烷化合物的含量較佳為設為 0.1 重量份～20 重量份，更佳為設為 0.5 重量份～15 重量份，尤佳為設為 0.5 重量份～10 重量份。

【0058】 本發明的感光性樹脂組成物可視需要而包含 (e) 加成聚合性化合物。

加成聚合性化合物可列舉：二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、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、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、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、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸

酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙基基甲苯、4-乙基基吡啶、N-乙基基吡咯啉酮、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、1,3-丙稀醯氧基-2-羥基丙烷、1,3-甲基丙稀醯氧基-2-羥基丙烷、亞甲基雙丙稀醯胺、N,N-二甲基丙稀醯胺、N-羥甲基丙稀醯胺等。

該些加成聚合性化合物可單獨使用，亦可將 2 種以上組合使用。

【0059】 於感光性樹脂組成物含有加成聚合性化合物的情況下，就對顯影液的溶解性以及所得硬化膜的耐熱性的觀點而言，相對於聚醯亞胺前驅體 100 重量份，加成聚合性化合物的含量較佳為設為 1 重量份～100 重量份，更佳為設為 1 重量份～75 重量份，尤佳為設為 1 重量份～50 重量份。

【0060】 為了確保良好的保存穩定性，本發明的感光性樹脂組成物可包含 (f) 自由基聚合禁止劑或者自由基聚合抑制劑。

自由基聚合禁止劑或者自由基聚合抑制劑可列舉：對甲氧基苯酚 (p-methoxyphenol)、二苯基 - 對苯醌 (diphenyl-p-benzoquinone)、苯醌 (benzoquinone)、對苯二酚 (hydroquinone)、鄰苯三酚 (pyrogallol)、吩噻嗪 (phenothiazine)、間苯二酚 (resorcinol)、鄰二硝基苯 (orthodinitrobenzene)、對二硝基苯 (paradinitrobenzene)、間二硝基苯 (metadinitrobenzene)、菲醌 (phenanthraquinone)、N-苯基-2-萘基胺、銅鐵靈 (cupferron)、2,5-甲基苯醌 (2,5-toluquinone)、單寧酸 (tannic acid)、對苄基胺

基苯酚 (parabenzyl aminophenol)、亞硝基胺 (nitrosoamine) 類等。該些化合物可單獨使用，亦可將 2 種以上組合使用。

【0061】 於感光性樹脂組成物含有自由基聚合禁止劑或者自由基聚合抑制劑的情況下，就感光性樹脂組成物的保存穩定性以及所得硬化膜的耐熱性的觀點而言，相對於聚醯亞胺前驅體 100 重量份，自由基聚合禁止劑或者自由基聚合抑制劑的含量較佳為 0.01 重量份～30 重量份，更佳為 0.01 重量份～10 重量份，尤佳為 0.05 重量份～5 重量份。

【0062】 另外，於將本發明的感光性樹脂組成物用於銅基板上的情況下，感光性樹脂組成物較佳為含有 (g) 四唑或四唑衍生物、或者苯并三唑或苯并三唑衍生物。

【0063】 於將本發明的感光性樹脂組成物用於銅基板（例如後述圖 1 中的再配線層 6）上的情況下，若組成物包含上述式 (22) 所表示的脲酯化合物（例如 IRGACURE OXE-01（巴斯夫（BASF）股份有限公司製造，商品名）），則於形成圖案硬化膜時，會有在開口部產生聚醯亞胺殘渣的情況。關於該原因，本發明者等人推測其在於：於銅基板上，特定的脲酯化合物在預烘烤時產生自由基，導致未曝光部亦硬化。為了解決該問題，較佳為使感光性樹脂組成物中含有 (g) 成分。若含有 (g) 成分，則可抑制於開口部產生聚醯亞胺殘渣。

發揮上述效果的詳細機制並不確定，但推測為：於銅基板上，(g) 成分形成薄膜，防止活性的金屬面與樹脂組成物直接接觸，

藉此，未曝光部的不必要的光起始劑的分解或自由基聚合反應得到抑制，可確保銅基板上的感光特性。

【0064】 四唑、四唑衍生物可列舉：1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑、5,5'-雙-1H-四唑、1-甲基-5-乙基-四唑、1-甲基-5-巰基-四唑、1-羧基甲基-5-巰基-四唑等。

該些化合物中，較佳為 1H-四唑或者 5-胺基-1H-四唑。

【0065】 苯并三唑、苯并三唑衍生物可列舉：苯并三唑、1H-苯并三唑-1-乙腈、苯并三唑-5-羧酸、1H-苯并三唑-1-甲醇、羧基苯并三唑、巰基苯并噁唑等。

該些化合物中，較佳為苯并三唑。

【0066】 (g) 成分可單獨使用，亦可將 2 種以上組合使用。

相對於成分 (a) 100 重量份，該些化合物通常當使用 1 種時為 0.1 重量份～10 重量份，於將 2 種以上組合的情況下合計為 0.1 重量份～10 重量份。更佳為 0.2 重量份～5 重量份。若小於 0.1 重量份，則存在對金屬層的密接性的提高效果下降的傾向。

【0067】 本發明的感光性樹脂組成物只要包含成分 (a)～成分 (c) 以及任意地選自成分 (d)～成分 (g) 中的 1 種以上即可，可實質上包含該些成分，亦可僅包含該些成分。

上述所謂「實質上包含」，是指例如感光性樹脂組成物中的成分 (a)～成分 (c) 以及成分 (d)～成分 (g) 的合計量為組成物整體的 95 重量%以上、97 重量%以上、98 重量%以上、或者 99

重量%以上。

【0068】 [硬化膜]

藉由對本發明的聚醯亞胺前驅體進行加熱處理，進行聚醯亞胺化而獲得硬化膜。

將聚醯亞胺前驅體轉變為聚醯亞胺的加熱溫度較佳為 80°C ~ 450°C，更佳為 100°C ~ 450°C，尤佳為 200°C ~ 400°C。若低於 80°C，則醯亞胺化不會充分進行，存在耐熱性下降的顧慮，若於超過 450°C 的溫度下進行加熱處理，則存在硬化而獲得的聚醯亞胺劣化的顧慮。

【0069】 將本發明的聚醯亞胺前驅體硬化而獲得的硬化膜的殘留應力較佳為 30 MPa 以下，更佳為 27 MPa 以下，尤佳為 25 MPa 以下。於所得硬化膜的殘留應力超過 30 MPa 的情況、以硬化後膜厚成為 10 μm 的方式形成厚的硬化膜的情況下，晶圓的翹曲變大，存在於晶圓的搬送或吸附固定中產生異常的顧慮。

【0070】 硬化膜的殘留應力可使用聚醯亞胺膜形成前後的矽晶圓的曲率半徑的變化量，由下述式 (I) 來算出。

此外，矽晶圓的曲率半徑可根據掃描矽晶圓的雷射的反射角度來計算，使用薄膜應力測定裝置（例如科磊（KLA Tencor）公司製造的 FLX-2320）來測定。

[數 1]

$$\sigma = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6Rt} \quad (I)$$

σ ：殘留應力（Pa）

$E/(1-\nu)$ ：矽晶圓的雙軸彈性係數（Pa）

h ：矽晶圓的厚度（m）

t ：聚醯亞胺膜厚（m）

R ：矽晶圓的曲率半徑的變化量（m）

【0071】 為了以硬化後膜厚成為 10 μm 的方式形成將本發明的聚醯亞胺前驅體硬化而獲得的聚醯亞胺，例如以 20 μm 左右的厚度形成聚醯亞胺前驅體。

當將聚醯亞胺前驅體溶液塗佈於基板上並乾燥而獲得的聚醯亞胺前驅體樹脂膜的膜厚為 20 μm 時，則該樹脂膜的 i 射線穿透率較佳為 5% 以上，更佳為 8% 以上，尤佳為 15% 以上，特佳為 30% 以上。若 i 射線穿透率小於 5%，則 i 射線未到達深部，未充分產生自由基，因此存在感光特性下降的顧慮。

此外，上述 i 射線穿透率可藉由例如於玻璃板上塗佈聚醯亞胺前驅體並乾燥而形成樹脂膜，利用紫外可見分光光度計來測定。

【0072】 [圖案硬化膜]

本發明的圖案硬化膜是藉由將本發明的感光性樹脂組成物進

行曝光及加熱而獲得。本發明的圖案硬化膜較佳為作為層間絕緣膜即 Low-K 材料的保護層來使用。Low-K 材料可列舉：多孔質二氧化矽、苯并環丁烯、氫倍半矽氧烷（hydrogen silsesquioxane）、聚烯丙醚等。

【0073】 本發明的圖案硬化膜的製造方法包括：將本發明的感光性樹脂組成物塗佈於基板上，乾燥而形成塗膜的步驟；對所形成的塗膜照射活性光線而曝光成圖案狀的步驟；藉由顯影，將曝光部以外的未曝光部去除而獲得圖案樹脂膜的步驟；以及對圖案樹脂膜進行加熱處理的步驟。

【0074】 於將包含聚醯亞胺前驅體的感光性樹脂組成物塗佈於基板上，乾燥而形成塗膜的步驟中，將感光性樹脂組成物塗佈於基板上的方法可列舉浸漬法、噴射法、網版印刷法、旋轉塗佈法等。

基板可列舉矽晶圓、金屬基板、陶瓷基板等。包含本發明的聚醯亞胺前驅體的感光性樹脂組成物由於可形成低應力的硬化膜，故而尤其適用於 12 英吋以上的大口徑的矽晶圓。

【0075】 將感光性樹脂組成物塗佈於基板上後，藉由加熱而將溶劑去除（乾燥），藉此可形成黏著性少的塗膜（樹脂膜）。

此外，乾燥時的加熱溫度較佳為 80°C ~ 130°C，乾燥時間較佳為 30 秒 ~ 300 秒。乾燥較佳為使用加熱板等裝置來進行。

【0076】 於對塗膜照射活性光線而曝光成圖案狀的步驟、以及藉由顯影將曝光部以外的未曝光部去除而獲得圖案樹脂膜的步驟

中，圖案狀的曝光是藉由透過描繪有所需圖案的罩幕，對所得的塗膜照射活性光線來進行。

本發明的感光性樹脂組成物適用於 i 射線曝光，所照射的活性光線可使用紫外線、遠紫外線、可見光線、電子束、X 射線等。

【0077】 藉由在曝光後利用適當的顯影液，將未曝光部溶解去除，可獲得所需的圖案。

顯影液並無特別限制，可使用：1,1,1-三氯乙烷等阻燃性溶劑；碳酸鈉水溶液、四甲基氫氧化銨水溶液等鹼水溶液；N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、環戊酮、 γ -丁內酯、乙酸酯類等良溶劑；該些良溶劑與低級醇、水、芳香族烴等不良溶劑的混合溶劑等。顯影後，視需要利用不良溶劑（例如水、乙醇、2-丙醇）等進行淋洗清洗。

【0078】 對圖案樹脂膜進行加熱處理的步驟中，藉由將所得的圖案樹脂膜例如於 80°C ~ 400°C 下加熱 5 分鐘 ~ 300 分鐘，可使感光性樹脂組成物中所含的聚醯亞胺前驅體進行醯亞胺化而獲得圖案硬化膜。

該進行加熱處理的步驟為了抑制加熱時的聚醯亞胺的氧化劣化，較佳為使用可以 100 ppm 以下的低氧濃度來硬化的硬化爐，可使用例如惰性氣體烘箱（inert gas oven）或縱型擴散爐來進行。

【0079】 [硬化膜或者圖案硬化膜的使用例]

本發明的硬化膜或者圖案硬化膜可作為半導體裝置的表面保護層、層間絕緣層、再配線層等來使用。半導體裝置可列舉：微

處理單元（microprocessor unit，MPU）等邏輯（Logic）系半導體或動態隨機存取記憶體（Dynamic Random Access Memory，DRAM）或與非（not-and，NAND）閃存等記憶系半導體等。

【0080】 圖 1 是作為本發明的一實施形態的具有再配線結構的半導體裝置的概略剖面圖。本實施形態的半導體裝置具有多層配線結構。於層間絕緣層（層間絕緣膜）1 上形成 A1 配線層 2，於該 A1 配線層 2 的上部進而形成絕緣層（絕緣膜）3（例如 P-SiN 層），進而形成有元件的表面保護層（表面保護膜）4。自配線層 2 的焊墊部 5 上形成再配線層 6，並延伸至與作為外部連接端子的由焊料、金等形成的導電性球 7 的連接部分即芯部 8 的上部為止。進而於表面保護層 4 上形成有覆蓋塗佈層 9。再配線層 6 經由阻障金屬 10 而與導電性球 7 連接，為了保持該導電性球 7 而設置有環 11。安裝此種結構的封裝體時，為了進一步緩和應力，有時亦隔著底部填充劑 12。

【0081】 本發明的硬化膜或者圖案硬化膜可用於上述實施形態的覆蓋塗佈材料、再配線用芯部材料、焊料等球用環材料、底部填充劑材料等所謂封裝用途。

【0082】 本發明的硬化膜或者圖案硬化膜由於不僅與金屬層或密封劑等的黏接性優異，而且耐銅遷移性優異，應力緩和效果亦高，故而具有本發明的硬化膜或者圖案硬化膜的半導體元件成為可靠性極其優異的元件。

[實施例]

【0083】 以下，使用實施例以及比較例，對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0084】 實施例 1～實施例 6 以及比較例 1～比較例 5

[聚醯胺酸的合成及評價]

於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 ml 中，將表 1 所示的四羧酸二酐 1 以及視需要的四羧酸 2 於室溫下攪拌溶解。繼而，添加表 1 所示的二胺 1 以及視需要的二胺 2，於室溫下攪拌 1 小時而獲得聚醯胺酸溶液（聚醯亞胺前驅體溶液）。

對於所得的聚醯亞胺前驅體進行以下評價。將結果示於表 1 中。

【0085】 （1）重量平均分子量

利用凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）法，藉由標準聚苯乙烯換算來求出所得聚醯胺酸的重量平均分子量。將結果示於表 1 中。

具體而言，相對於聚醯胺酸 0.5 mg，而使用溶劑[四氫呋喃（Tetrahydrofuran，THF）/二甲基甲醯胺（Dimethylformamide，DMF）=1/1（容積比）] 1 ml 的溶液，於以下測定條件下利用 GPC 法來測定。

測定裝置：檢測器，日立製作所股份有限公司製造的 L4000，
UV

泵：日立製作所股份有限公司製造的 L6000

島津製作所股份有限公司製造的 C-R4A Chromatopac

測定條件：管柱 Gelpack GL-S300MDT-5×2 根

溶析液：THF/DMF=1/1（容積比）

LiBr（0.03 mol/l）、H₃PO₄（0.06 mol/l）

流速：1.0 ml/min

檢測器：UV270 nm

【0086】（2）i 射線穿透率

將所得聚醯胺酸的溶液旋轉塗佈於玻璃板上，於加熱板上以 100°C 加熱處理 3 分鐘，形成膜厚為 20 μm 的塗膜，測定該塗膜的 365 nm 的 i 射線穿透率，利用以下基準進行評價。將結果示於表 1 中。

i 射線穿透率為 20% 以上：○

i 射線穿透率為 10% 以上且小於 20%：△

i 射線穿透率小於 10%：×

此外，i 射線穿透率的測定是使用日立高新技術（Hitachi Hitechnologies）公司製造的可見紫外分光光度計 U-3310，利用鑄膜（cast film）法來測定。

【0087】（3）殘留應力

將所得聚醯胺酸的溶液塗佈於厚度為 625 μm 的 6 英吋矽晶圓上，以硬化後膜厚成為 10 μm 的方式進行旋轉塗佈。對其使用光洋林德伯格製造的縱型擴散爐，於氮氣環境下，於 375°C 下加熱硬化 1 小時，獲得聚醯亞胺膜。測定所得聚醯亞胺膜的殘留應力，利用以下基準進行評價。將結果示於表 1 中。

殘留應力為 30 MPa 以下：○

殘留應力超過 30 MPa 且為 35 MPa 以下：△

殘留應力超過 35 MPa：×

此外，硬化膜的殘留應力是使用 KLA Tencor 公司製造的薄膜應力測定裝置 FLX-2320，於室溫下測定。

【0088】 (4) 吸水率

將測定了殘留應力的形成於矽晶圓上的聚醯亞胺膜即硬化膜浸漬於氫氟酸水溶液中，自矽晶圓上剝離聚醯亞胺膜。

將所得的聚醯亞胺膜於室溫下，於純水中浸漬 24 小時後，切割出 10 mg，設置於示差熱重同時測定裝置 (TG/DTA7000，精工電子奈米技術 (SII NanoTechnology) 公司製造) 中。以升溫速度每分鐘 200°C 自室溫升溫至 150°C，讀取於 150°C 下放置 30 分鐘後的重量，算出將自初始重量減少的量除以初始重量而得的值作為吸水率，利用以下基準進行評價。將結果示於表 1 中。

吸水率為 1% 以下：○

吸水率超過 1% 且為 2% 以下：△

吸水率超過 2%：×

108-01-21

【0089】 [表 1]

	實施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
四羧酸 二酐 1	PMDA 21.81 g (100 mmol)	NTCA 26.82 g (100 mmol)	MMXDA 35.03 g (100 mmol)	PMDA 16.36 g (75 mmol)	PMDA 13.09 g (60 mmol)	MMXDA 26.27 g (75 mmol)	PMDA 21.81 g (100 mmol)	PMDA 16.36 g (75 mmol)	ODPA 31.02 g (100 mmol)	ODPA 31.02 g (100 mmol)	s-BPDA 29.42 g (100 mmol)
	-	-	-	ODPA 7.76 g (25 mmol)	ODPA 12.41 g (40 mmol)	ODPA 7.76 g (25 mmol)	-	ODPA 7.76 g (25 mmol)	-	-	-
二胺 1	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	DMAP 21.23 g (100 mmol)	TFDB 8.01 g (25 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	DMAP 21.23 g (100 mmol)	TFDB 16.01 g (50 mmol)
	-	-	-	-	-	-	-	DMAP 15.92 g (75 mmol)	-	-	DMAP 10.61 g (50 mmol)
通式(1)所表示的 結構單元於全部 結構單元中所佔 的比例(mol%)	100	100	100	75	60	75	0	25	0	0	0
重量平均 分子量	69000	60000	70000	85500	107000	80000	75000	84000	65000	66900	50000
i 射線透過率	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×
殘留應力	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
吸水率	○	○	○	○	○	○	△	△	○	×	△

【0090】 以下示出表 1 中的各成分。

PMDA：均苯四甲酸二酐

s-BPDA：4,4'-聯苯四羧酸二酐

NTCA：2,3,6,7-萘四羧酸二酐

MMXDA：9,9'-二甲基-2,3,6,7-氧雜蒽四羧酸二酐

ODPA：4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐

TFDB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺

DMAP：2,2'-二甲基聯苯胺

【0091】 如表 1 所示，可知實施例 1～實施例 6 中顯示出 20% 以上的 i 射線穿透率及 30 MPa 以下的應力。另一方面可知，使用不含氟原子的二胺的比較例 1 以及將包含氟原子的二胺與不含氟原子的二胺併用的比較例 2 以及比較例 5 中雖顯示出 30 MPa 以下的應力，但 i 射線穿透率降低。另外可知，未使用與本發明的聚醯亞胺前驅體對應的特定酸二酐的比較例 3 以及比較例 4 中，雖顯示出 20% 以上的 i 射線穿透率，但成為 35 MPa 以上的高應力。

【0092】 實施例 7～實施例 12 以及比較例 6～比較例 9

[聚醯胺酸酯（聚醯亞胺前驅體）的合成及評價]

分別使用表 2 所示的四羧酸二酐 1、醇化合物 1 及二胺 1，以及視需要的四羧酸二酐 2、醇化合物 2 及二胺 2，利用下述聚醯胺酸酯合成法 1 或者聚醯胺酸酯合成法 2 來合成聚醯胺酸酯。

對於所得聚醯胺酸酯即聚醯亞胺前驅體，以與實施例 1～實施例 6 以及比較例 1～比較例 5 相同的方式進行評價。將結果示於表

2 中。

【0093】 (i) 聚醯胺酸酯合成法 1

將表 2 所示的四羧酸二酐 1、醇化合物 1、以及觸媒量的 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯 (DBU)，以重量比計溶解於四羧酸二酐 1 的 4 倍量的 N-甲基-2-吡咯啉酮中，於室溫下攪拌 48 小時而獲得酯溶液 1。

進而，視需要將表 2 所示的四羧酸二酐成分 2、醇化合物 2、以及觸媒量的 DBU，以重量比計溶解於四羧酸二酐 2 的 4 倍量的 N-甲基-2-吡咯啉酮中，於室溫下攪拌 48 小時而獲得酯溶液 2。

將所得的酯溶液 1 與酯溶液 2 混合後，一邊於冰浴中冷卻，一邊相對於四羧酸二酐 1 以及四羧酸二酐 2 的總量而滴加 2.2 倍莫耳當量的亞硫醯氯，然後攪拌 1 小時，製備醯氯溶液。

另外，準備將表 2 所示的二胺 1 以及視需要的二胺 2、亞硫醯氯的 2 倍莫耳當量的吡啶，以重量比計溶解於二胺 1 及二胺 2 的 4 倍量的 N-甲基-2-吡咯啉酮中而得的溶液，一邊於冰浴中冷卻一邊滴加於先前製備的醯氯溶液中。滴加結束後，將反應液滴加於蒸餾水中。

滴加結束後，將沈澱物過濾分離並收集，利用蒸餾水清洗數次後，進行真空乾燥而獲得聚醯胺酸酯。將所得的聚醯胺酸酯 100 重量份溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 重量份中，製備聚醯胺酸酯溶液。

【0094】 (ii) 聚醯胺酸酯合成法 2

除了並不分別進行四羧酸二酐 1 以及四羧酸二酐 2 的酯化，且是於同一反應容器內進行以外，以與聚醯胺酸酯合成法 1 相同的方式進行操作，獲得聚醯胺酸酯。

將所得的聚醯胺酸酯 100 重量份溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 重量份中，製備聚醯胺酸酯溶液。

108-01-21

【0095】 [表 2]

項目	實施例							比較例		
	7	8	9	10	11	12	6	7	8	9
四羧酸二酐 1	PMDA 16.36 g (75 mmol)	PMDA 16.36 g (75 mmol)	PMDA 16.36 g (75 mmol)	PMDA 16.36 g (75 mmol)	MMXDA 26.27 g (75 mmol)	PMDA 17.45 g (80 mmol)	PMDA 21.81 g (100 mmol)	PMDA 16.36 g (75 mmol)	ODPA 31.02 g (100 mmol)	s-BPDA 29.42 g (100 mmol)
	HEMA 19.52 g (150 mmol)	HEMA 19.52 g (150 mmol)	HEMA 19.52 g (150 mmol)	HEMA 26.03 g (200 mmol)	HEMA 19.52 g (150 mmol)	HEMA 20.82 g (160 mmol)	HEMA 26.03 g (200 mmol)	HEMA 19.52 g (150 mmol)	HEMA 26.03 g (200 mmol)	HEMA 26.03 g (200 mmol)
	ODPA 7.76 g (25 mmol)	ODPA 7.76 g (25 mmol)	ODPA 7.76 g (25 mmol)	ODPA 7.76 g (25 mmol)	ODPA 7.76 g (25 mmol)	ODPA 6.21 g (20 mmol)	-	ODPA 7.76 g (25 mmol)	-	-
醇 化合物 1	IPA 3.01 g (50 mmol)	HEMA 6.51 g (50 mmol)	HEMA 6.51 g (50 mmol)	-	HEMA 6.51 g (50 mmol)	HEMA 5.21 g (40 mmol)	-	HEMA 6.51 g (50 mmol)	-	-
	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 28.81 g (90 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	TFDB 32.02 g (100 mmol)	DMAP 21.23 g (100 mmol)	TFDB 24.01 g (25 mmol)	DMAP 21.23 g (100 mmol)	TFDB 16.01 g (50 mmol)
	-	-	-	-	-	-	-	DMAP 5.31 g (75 mmol)	-	DMAP 10.61 g (50 mmol)
二胺 1	75	75	75	75	75	80	0	25	0	0
二胺 2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
通式(1)所表示的結構單元於全部結構單元中所佔的比例	36000	33000	11700	34300	54000	33000	37200	35000	60000	25000
i 射線透過率	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×
殘留應力	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
吸水率	○	○	○	○	○	○	△	×	×	△

【0096】 以下示出表 2 中的各成分。

HEMA：甲基丙烯酸 2-羥基乙酯

IPA：2-丙醇

【0097】 如表 2 所示，可知，實施例 7～實施例 12 的聚醯胺酸酯可兼具 20%以上的 i 射線穿透率與 30 MPa 以下的應力。另一方面可知，使用不含氟原子的二胺的比較例 6 以及將包含氟原子的二胺與不含氟原子的二胺併用的比較例 7 以及比較例 9 的聚醯胺酸酯中，雖顯示出 30 MPa 以下的應力，但 i 射線穿透率降低。另外可知，未使用與本發明的聚醯亞胺前驅體對應的特定酸二酐的比較例 8 的聚醯胺酸酯中，雖顯示出 20%以上的 i 射線穿透率，但成為 35 MPa 以上的高應力。

【0098】 實施例 13～實施例 17 以及比較例 10～比較例 13

[感光性樹脂組成物的製備以及評價]

將實施例 7～實施例 11 以及比較例 6～比較例 9 中獲得的聚醯胺酸酯的任一者 100 重量份、四乙二醇二甲基丙烯酸酯 20 重量份、以及 1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基-2-(O-苯甲醯基肟)] 2 重量份，於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 重量份中攪拌至均勻溶解為止，然後，使用 1 μm 過濾器進行加壓過濾，藉此獲得感光性樹脂組成物。

對於所得的感光性樹脂組成物評價感光特性、殘留應力以及吸水率。將結果示於表 3 中。

此外，利用後述方法評價感光特性，且以與實施例 1 相同的方式評價殘留應力以及吸水率。

【0099】 實施例 18

[感光性樹脂組成物的製備及評價]

將實施例 12 中獲得的聚醯胺酸酯 100 重量份、四乙二醇二甲基丙烯酸酯 20 重量份、1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基-2-(O-苯甲醯基肟)] 2 重量份以及苯并三唑 3 重量份，於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 重量份中攪拌至均勻溶解為止，然後使用 1 μm 過濾器進行加壓過濾，藉此獲得感光性樹脂組成物。

對於所得的感光性樹脂組成物，進行與實施例 13～實施例 17 相同的評價、以及評價銅基板上的殘渣。將結果示於表 3 中。利用後述方法來評價銅基板上的殘渣。

【0100】 實施例 19

[感光性樹脂組成物的製備及評價]

將實施例 12 中獲得的聚醯胺酸酯 100 重量份、四乙二醇二甲基丙烯酸酯 20 重量份、1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基-2-(O-苯甲醯基肟)] 2 重量份以及四唑 3 重量份，於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 重量份中攪拌至均勻溶解，然後使用 1 μm 過濾器進行加壓過濾，藉此獲得感光性樹脂組成物。

對於所得的感光性樹脂組成物，以與實施例 18 相同的方式進行評價。將結果示於表 3 中。

【0101】 實施例 20

[感光性樹脂組成物的製備及評價]

將實施例 12 中獲得的聚醯胺酸酯 100 重量份、四乙二醇二甲

基丙烯酸酯 20 重量份、上述式 (22-2) 所表示的化合物 2 重量份以及苯并三唑 2 重量份，於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 重量份中攪拌至均勻溶解，然後使用 1 μm 過濾器進行加壓過濾，藉此獲得感光性樹脂組成物。

對於所得的感光性樹脂組成物，以與實施例 18 相同的方式進行評價。將結果示於表 3 中。

【0102】 實施例 21

[感光性樹脂組成物的製備及評價]

將實施例 12 中獲得的聚醯胺酸酯 100 重量份、四乙二醇二甲基丙烯酸酯 20 重量份以及上述式(25)所表示的化合物 2 重量份，於 N-甲基-2-吡咯啉酮 150 重量份中攪拌至均勻溶解，然後使用 1 μm 過濾器進行加壓過濾，藉此獲得感光性樹脂組成物。

對於所得的感光性樹脂組成物，以與實施例 13~實施例 17 相同的方式進行評價。將結果示於表 3 中。

【0103】 [感光特性以及銅基板上的殘渣的評價]

(a) 感光特性

利用旋轉塗佈法，將所得的感光性樹脂組成物塗佈於 6 英寸矽晶圓上，於 100°C 下在加熱板上乾燥 3 分鐘，形成膜厚為 10 μm 的塗膜。對於該塗膜，隔著光罩，使用 i 射線步進機 FPA-3000iW (佳能 (Canon) 股份有限公司製造)，以 50 mJ/cm^2 的幅度將 50 $\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 500 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 i 射線照射為規定的圖案，來進行曝光。另外，將相同厚度的未曝光的塗膜浸漬於環戊酮中，將至完全溶解

為止的時間的 2 倍設定為顯影時間，將曝光後的晶圓浸漬於環戊酮中來進行覆液顯影後，利用異丙醇進行淋洗清洗。將此時的曝光部的塗膜的溶解量成為小於初始膜厚的 10% 的最小曝光量作為感度，將方形孔狀開口部的罩幕尺寸的最小值作為解析度，利用以下基準來評價感光特性。

(a-1) 感度

感度為 300 mJ/cm^2 以下：○

感度超過 300 mJ/cm^2 且為 500 mJ/cm^2 以下：△

感度超過 500 mJ/cm^2 ：×

(a-2) 解析度

解析度為 $10 \mu\text{m}$ 以下：○

解析度超過 $10 \mu\text{m}$ 且為 $30 \mu\text{m}$ 以下：△

解析度超過 $30 \mu\text{m}$ ：×

【0104】 (b) 銅基板上的殘渣評價

使用光洋林德伯格製造的縱型擴散爐，將為了測定銅基板上的殘渣而準備的銅基板（利用與上述（ a ）感光特性的評價相同的方法，於 Cu 基板上形成有圖案硬化膜的基板）於氮氣環境下，於 375°C 及 300°C 下加熱硬化 1 小時，獲得帶有圖案的聚醯亞胺膜（硬化膜）。利用 O_2 灰化裝置（山葉（ Yamaha ）科學股份有限公司製造）進行 2 分鐘灰化，於 Cu 氧化膜去除溶液 Z-200（世界金屬（ World Metals ）股份有限公司製造）中浸漬 5 分鐘後，利用純水進行清洗，擦去附著於硬化膜表面的水分後，風乾。使用日立高新技術公司

製造的掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）來觀察圖案開口部的殘渣，將開口部無聚醯亞胺殘渣者記作○。此外，表 3 的殘渣評價中「-」是表示未進行評價。

108-01-21

【0105】 [表 3]

項目	實施例										比較例			
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	10	11	12	13	
聚醯胺酸酯	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 12	實施例 12	實施例 12	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	
感度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○	
解析度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	
殘留應力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	
吸水率	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	△	
殘渣	-	-	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	

【0106】 如表 3 所示，可知，實施例 13～實施例 21 的感光性樹脂組成物不僅顯示出良好的感度及解析度，而且由實施例 13～實施例 21 的感光性樹脂組成物獲得的硬化膜成為 30 MPa 以下的低應力。另一方面，比較例 10 的樹脂組成物中，顯影時產生剝離，無法評價感度以及解析度。比較例 11 以及比較例 13 的樹脂組成物中，可知，由於聚醯胺酸酯的 i 射線穿透率低，故而看到解析度的下降。比較例 12 的樹脂組成物中，可知，雖然顯示出良好的感度及解析度，但所得硬化膜的殘留應力顯示出高於 35 MPa 的值。

[產業上之可利用性]

【0107】 包含本發明的聚醯亞胺前驅體的樹脂組成物可適宜用作半導體裝置等的電子零件的保護膜材料或圖案膜形成材料。

【0108】 上述已對本發明的實施形態或者實施例進行了若干詳細說明，但業者在實質上不脫離本發明的新穎啟示以及效果的情況下，容易對作為該些例示的實施形態或者實施例施加大量變更。因此，該些大量變更包含於本發明的範圍中。

將該說明書中記載的文獻以及成為本申請案的巴黎優先權的基礎的日本申請案說明書的內容全部引用於本說明書中。

【符號說明】

【0109】

1：層間絕緣層（層間絕緣膜）

2：Al 配線層

- 3：絕緣層（絕緣膜）
- 4：表面保護層（表面保護膜）
- 5：焊墊部
- 6：再配線層
- 7：導電性球
- 8：芯部
- 9：覆蓋塗佈層
- 10：阻障金屬
- 11：環
- 12：底部填充劑



I670297

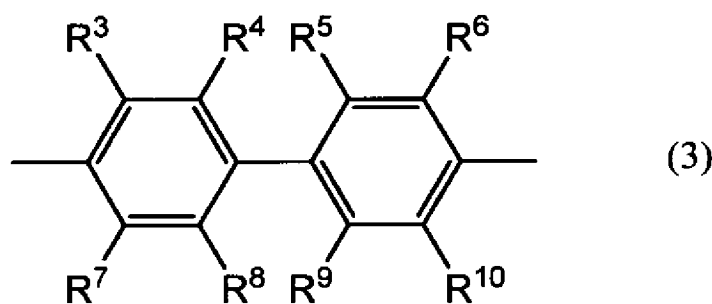
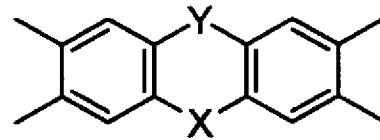
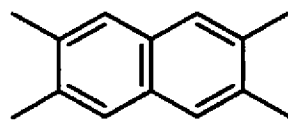
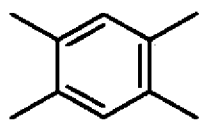
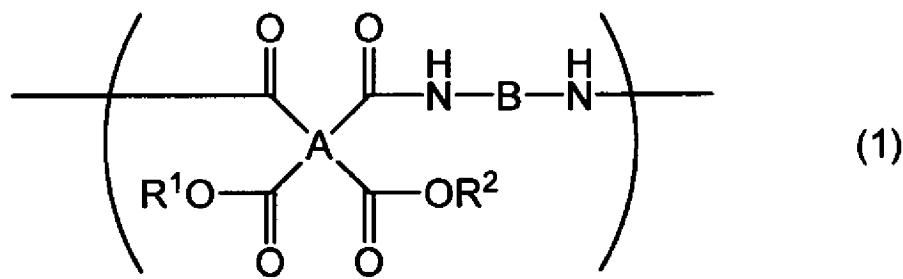
【發明摘要】

【中文發明名稱】感光性樹脂組成物、使用其的圖案硬化膜的製造方法、硬化膜、圖案硬化膜及半導體裝置

【英文發明名稱】PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION,
PRODUCTION METHOD OF PATTERNED HARDENED FILM
USING THE SAME, HARDENED FILM, PATTERNED HARDENED
FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE

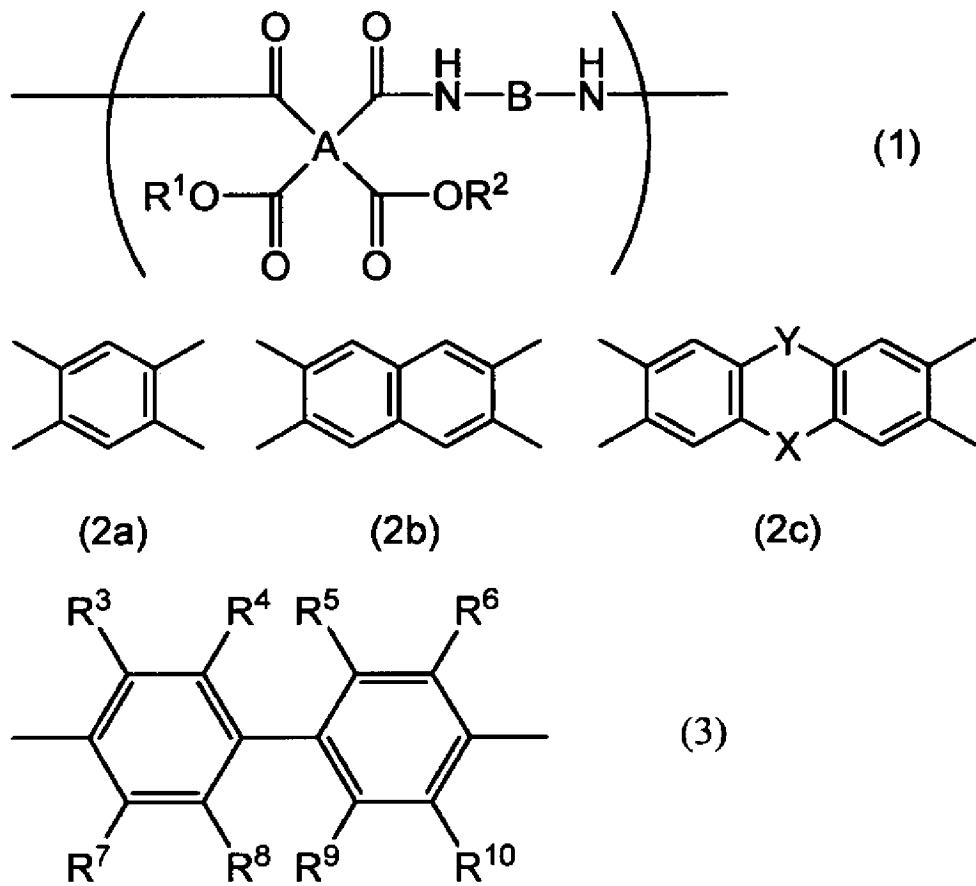
【中文】

本發明提供一種聚醯亞胺前驅體，其相對於全部結構單元而具有 50 mol% 以上的下述通式 (1) 所表示的結構單元。通式 (1) 中，A 為下述通式 (2a) ~ 通式 (2c) 所表示的 4 價有機基的任一種，B 為下述通式 (3) 所表示的 2 價有機基。



【英文】

This invention provides a polyimide precursor having more than 50 mol% of a structural unit represented by the following general formula (1) relative to all structural units. In the general formula (1), A is any one of a tetravalent organic group represented by the follow general formula (2a) ~ general formula (2c), and B is a divalent group represented by the following general formula (3).



【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：層間絕緣層（層間絕緣膜）
- 2：A1 配線層
- 3：絕緣層（絕緣膜）
- 4：表面保護層（表面保護膜）
- 5：焊墊部
- 6：再配線層
- 7：導電性球
- 8：芯部

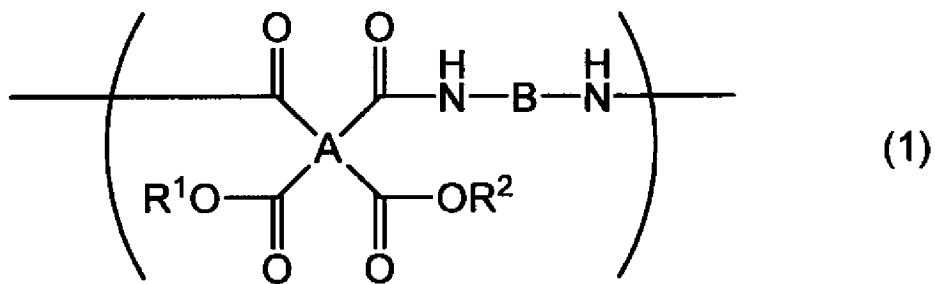
9：覆蓋塗佈層

10：阻障金屬

11：環

12：底部填充劑

【特徵化學式】



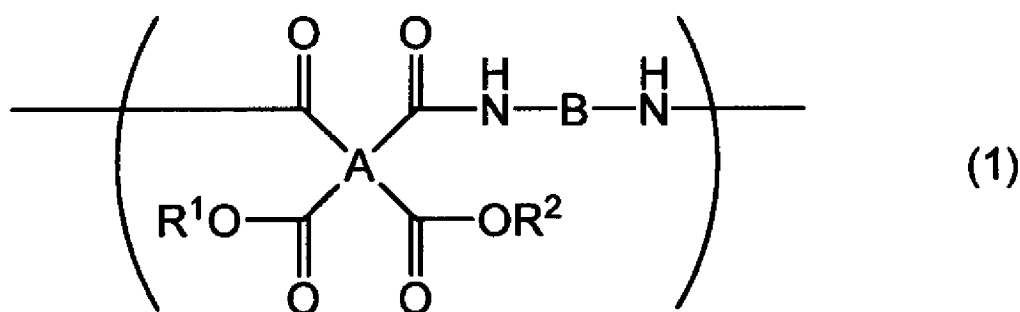
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種感光性樹脂組成物，其含有：

(a) 聚醯亞胺前驅體，其相對於全部結構單元而含有50 mol% 以上的下述通式(1)所表示的結構單元；

(b) 下述通式(22)所表示的化合物、下述通式(23)所表示的化合物、下述通式(24)所表示的化合物、或者下述式(25)所表示的化合物；及

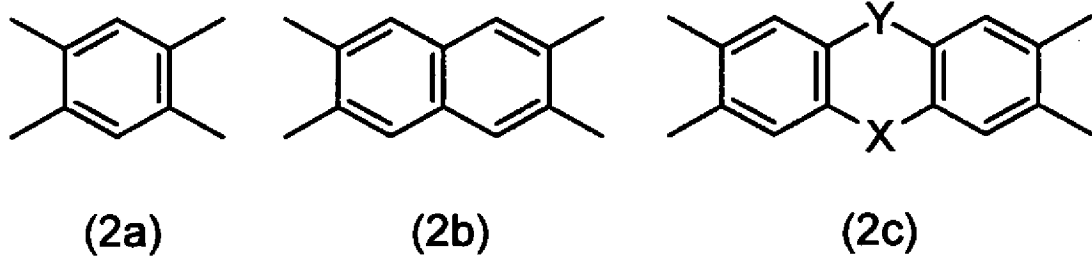
(c) 溶劑；



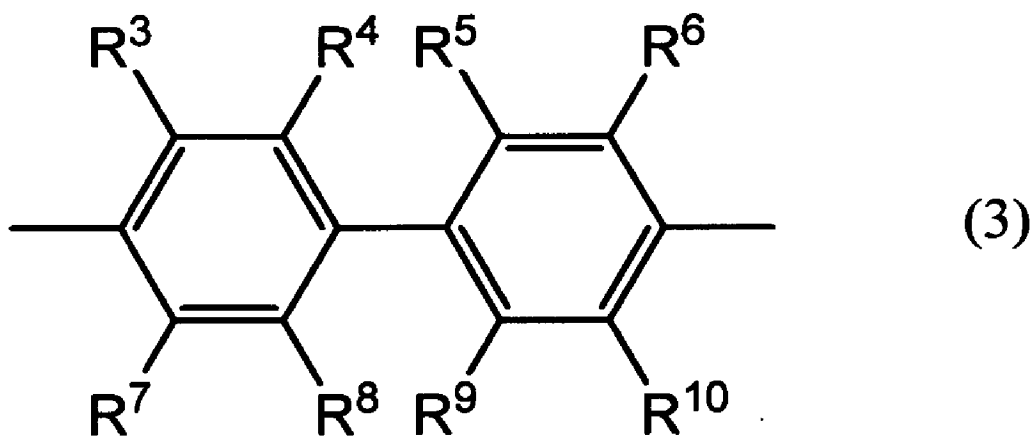
(通式(1)中，A為下述通式(2a)~通式(2c)所表示的4價有機基的任一種；

B為下述通式(3)所表示的2價有機基；

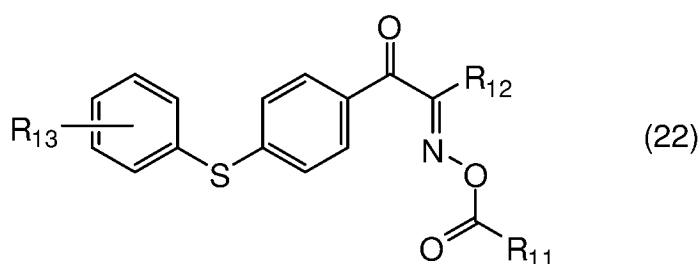
R¹及R²分別獨立地為氫原子、或者1價有機基)



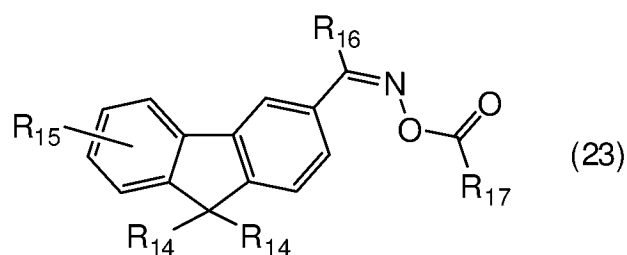
(通式(2c)中，X及Y分別獨立地為不會與各自所鍵結的苯環共軛的2價基、或者單鍵)



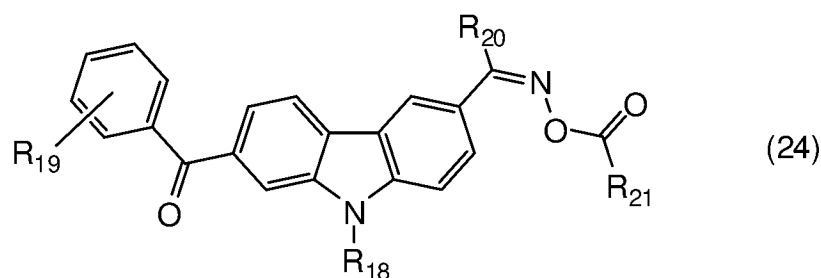
(通式(3)中， $R^3 \sim R^{10}$ 分別獨立地為氫原子、或者1價基， $R^3 \sim R^{10}$ 的至少1個為氟原子或者三氟甲基)



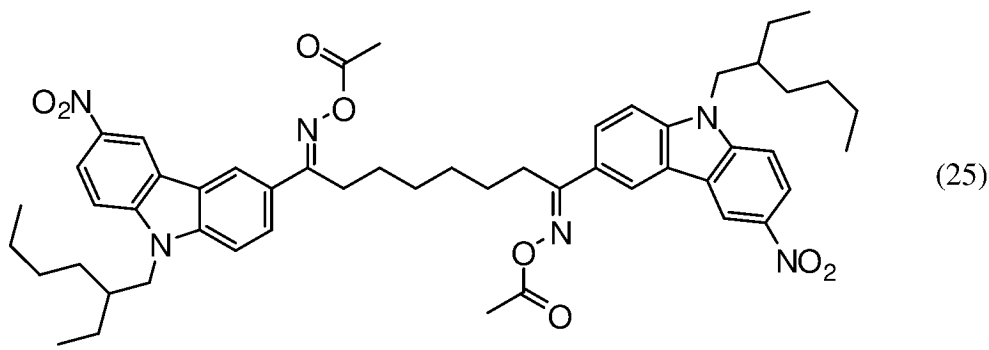
(式(22)中, R_{11} 及 R_{12} 分別為碳數 1~12 的烷基、碳數 4~10 的環烷基、或者苯基; R_{13} 為 -H、-OH、-COOH、-O(CH₂)OH、-O(CH₂)₂OH、-COO(CH₂)OH 或者 -COO(CH₂)₂OH)



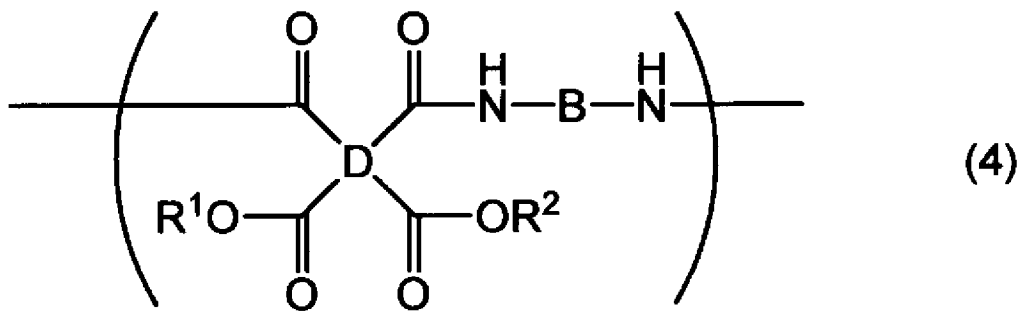
(式(23)中, R_{14} 分別為碳數 1~6 的烷基, R_{15} 為 NO_2 或者 $ArCO$ (Ar 為芳基), R_{16} 及 R_{17} 分別為碳數 1~12 的烷基、苯基、或者甲苯基)



(式(24)中, R_{18} 為碳數 1~6 的烷基, R_{19} 為具有縮醛鍵的有機基, R_{20} 及 R_{21} 分別為碳數 1~12 的烷基、苯基或者甲苯基)

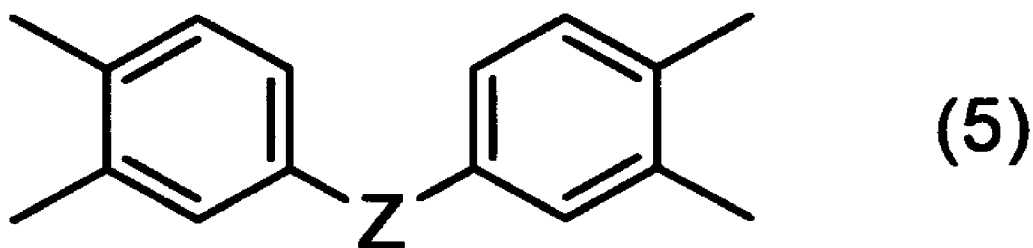


【第2項】如申請專利範圍第1項所述的感光性樹脂組成物，其中上述聚醯亞胺前驅體更具有下述通式（4）所表示的結構單元：



（通式（4）中，D 為下述通式（5）所表示的 4 價有機基；

B、R¹ 及 R² 分別與上述通式（1）相同）



(通式(5)中，Z為醚鍵(-O-)、或者硫醚鍵(-S-))。

【第3項】如申請專利範圍第2項所述的感光性樹脂組成物，其中上述聚醯亞胺前驅體為具有上述通式(1)所表示的結構單元、及上述通式(4)所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅體，且上述通式(1)與上述通式(4)的莫耳比為5/5~9/1。

【第4項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的感光性樹脂組成物，其中上述通式(1)的R¹或R²為具有碳碳不飽和雙鍵的1價有機基。

【第5項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的感光性樹脂組成物，其中更含有四唑或四唑衍生物、或者苯并三唑或苯并三唑衍生物。

【第6項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的感光性樹脂組成物，其中上述通式(1)的A為上述通式(2b)或通式(2c)所表示的4價有機基。

【第7項】一種硬化膜，其是將如申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述的感光性樹脂組成物加熱而獲得。

【第8項】一種圖案硬化膜，其是將如申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述的感光性樹脂組成物加熱而獲得。

【第9項】一種圖案硬化膜的製造方法，其包括：

將如申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述的感光性樹脂組成物塗佈於基板上，乾燥而形成塗膜的步驟；

對上述所形成的塗膜照射活性光線而曝光為圖案狀的步驟；

藉由顯影，將曝光部以外的未曝光部去除而獲得圖案樹脂膜的步驟；以及

對圖案樹脂膜進行加熱處理的步驟。

【第10項】 一種半導體裝置，其具有利用如申請專利範圍第9項所述的圖案硬化膜的製造方法而獲得的圖案硬化膜。