

(20)

[式中，R<sup>23</sup> 表示氢原子或甲基，R<sup>24</sup> 表示伸烷基，R<sup>25</sup> 表示异氰酸酯基或封端异氰酸酯基]  
表示之异氰酸酯化合物。



鏈之羧酸的鍵結部位)表示之基]

表示之單元結構的聚醯亞胺前驅物；及

(B)下述通式(20)：



[式中， $\text{R}^{23}$ 表示氫原子或甲基， $\text{R}^{24}$ 表示伸烷基， $\text{R}^{25}$ 表示異氰酸酯基或封端異氰酸酯基]

表示之異氰酸酯化合物。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

感光性絕緣膜形成組成物

## 【技術領域】

【0001】本發明為有關感光性絕緣膜形成組成物、由該組成物所得之感光性樹脂膜、使用該組成物之附硬化凹凸圖案之基板、及其製造方法，及具有該硬化凹凸圖案的半導體裝置。

## 【先前技術】

【0002】以往，電子零件的絕緣材料及半導體裝置之鈍化膜(passivation film)、表面保護膜、層間絕緣膜等，使用兼具有優異之耐熱性、電特性及機械特性的聚醯亞胺樹脂。此聚醯亞胺樹脂之中，可以感光性聚醯亞胺前驅物之形態提供者係藉由該前驅物之塗佈、曝光、顯影，及硬化之熱亞胺化處理，可容易形成耐熱性的凹凸圖案被膜。這種感光性聚醯亞胺前驅物，相較於以往的非感光型聚醯亞胺樹脂，具有可大幅縮短步驟的特徵。

【0003】另一方面，近年來，就提高集積度及演算機能，及將晶片尺寸矮小化的觀點，對半導體裝置之印刷配線基板之安裝方法亦改變。由以往的金屬針與鉛-錫共晶錫鉛錫料(Eutectic solders)的安裝方法，使用如可更高密度安裝的BGA(球柵陣列封裝)、CSP(晶片尺寸封裝)等，使

聚醯亞胺被膜，直接與焊接凸塊接觸的構造。形成這種凸塊構造時，該被膜被要求高耐熱性與耐藥性。

**【0004】**此外，因半導體裝置之微細化之進展，配線遲延之問題明顯化。作為改善半導體裝置之配線電阻的手段，由目前為止使用之金或鋁配線，變更為更低電阻之銅或銅合金的配線。此外，藉由提高配線間的絕緣性，也採用防止配線遲延的方法。近年來，此絕緣性高的材料，低介電常數材料大多構成半導體裝置，但是低介電常數材料脆弱，容易損壞的傾向，例如經由熔焊(solder reflow)步驟，與半導體晶片同時安裝於基板上時，存在著因溫度變化而收縮，造成低介電常數材料部分被破壞的問題。

解決此問題的手段，專利文獻1中揭示一種感光性樹脂組成物，其係藉由於聚醯亞胺前驅物之一部分側鏈中導入具有乙二醇結構之碳數5~30的脂肪族基時，提高形成含有聚醯亞胺前驅物之感光性樹脂組成物時的透明性，且於熱硬化後提高硬化膜的楊氏模數。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### **【0005】**

[專利文獻1] 日本再表2013-168675號公報

### **【發明內容】**

[發明所欲解決之問題]

**【0006】**由專利文獻1記載之聚醯亞胺前驅物所形成

的感光性樹脂組成物為提供高透明性，且熱硬化後具有高楊氏模數的硬化體，但使用於上述用途時，要求再降低介電正切及抑制介電正切之經時變化。

【0007】因此，本發明之課題係提供不僅介電正切降低，且也在通常環境下，放置一定時間後之介電正切之經時變化壓低之硬化膜的感光性樹脂組成物、使用該組成物之附硬化凹凸圖案之基板、及其製造方法，及具備該硬化凹凸圖案之半導體裝置。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明人等為了達成上述課題而精心檢討的結果，發現藉由在聚醯亞胺前驅物中導入特定之化學結構，加入特定之異氰酸酯化合物，形成感光性樹脂組成物，可得到提供低介電正切，且在通常環境下，長期間保管後也維持之硬化膜的感光性樹脂組成物，遂完成本發明。

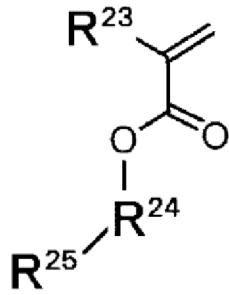
【0009】亦即，本發明包含以下者。

[1]一種負型感光性絕緣膜形成組成物，其特徵為含有：

(A)具有下述通式(1)：



【化3】



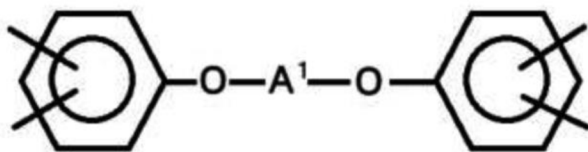
(20)

[式中，R<sup>23</sup>表示氫原子或甲基，R<sup>24</sup>表示可具有取代基，可被氧原子中斷之碳原子數1至5之伸烷基，R<sup>25</sup>表示異氰酸酯基或封端異氰酸酯基]

表示之異氰酸酯化合物。

【0010】[2]如[1]之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述X<sup>1</sup>為下述式(11)：

【化4】



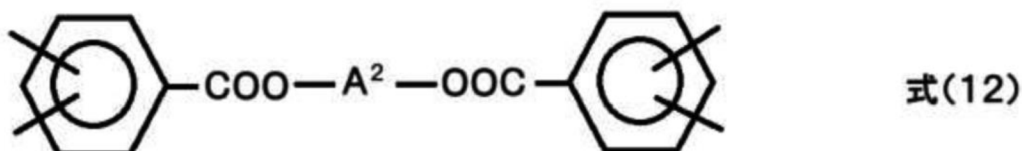
式(11)

(式中，A<sup>1</sup>為直接鍵結、包含被可被鹵素原子取代，可形成環之伸烷基、-CO-、-COO-、-OOC-、或-O-中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基)表示。

[3]如[2]之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述A<sup>1</sup>為直接鍵結、或包含被可被鹵素原子取代，可形成環之碳原子數2~4之伸烷基中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基。

[4]如[1]之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $X^1$ 為下述式(12)：

【化5】



(式中， $A^2$ 為直接鍵結、包含被可被鹵素原子取代之伸烷基、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、或 $-O-$ 中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基)表示。

[5]如[4]之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $A^2$ 為直接鍵結、或包含被可被鹵素原子取代，可形成環之碳原子數2~4之伸烷基中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基。

[6]如[1]至[5]中任一項之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $Y^1$ 為下述式(13)：

【化6】

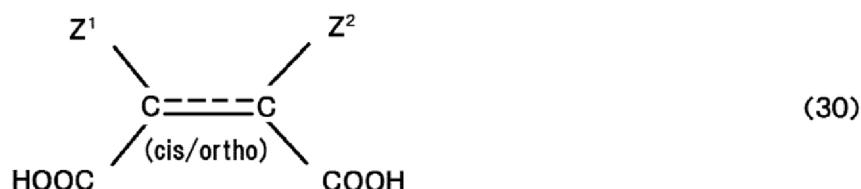


(式中， $B^1$ 為伸聯苯基、或可被鹵素原子取代之碳原子數2~10之伸烷基中斷之伸聯苯基)表示。

[7]如[6]之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $B^1$ 為可被鹵素原子取代之碳原子數2~10之伸烷基中斷的伸聯苯基。

[8]如[1]至[7]中任一項之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中進一步包含下述通式(30)表示之(C)羧酸化合物或其酸酐，

【化7】



[式中， $Z^1$ 及 $Z^2$ 各自獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、羧基、氰基、甲醯基、鹵代甲醯基、磺酸基、硝基、亞硝基、側氧基、硫基、可被取代之碳原子數1~10之烷基、烷氧基、或烷基磺醯基、可被取代之碳原子數2~10之烯基、炔基、或烷氧基羰基、或可被取代之胺基、亞胺基、或胺基甲醯基，

$Z^1$ 及 $Z^2$ 相互鍵結可形成可含有雜原子，可具有取代之環，可縮合之環，該環為芳香族環時，

【化8】



表示HOOC相對於COOH為鄰位的共軛雙鍵，該環為芳香族環以外的情形，

【化9】



表示HOOC與COOH之順式型雙鍵]。

【0011】[9]一種感光性樹脂膜，其係如[1]至[8]中任

一項之負型感光性絕緣膜形成組成物之塗佈膜的燒成物。

[10]如[9]之感光性樹脂膜，其中在23℃、50%RH環境下，曝露24小時後之介電正切之上昇，相較於形成後，未達0.005。

[11]一種附硬化凹凸圖案之基板之製造方法，其係含有以下的步驟：

(1)將如[1]至[8]中任一項之負型感光性絕緣膜形成組成物塗佈於基板上，在該基板上形成感光性樹脂層的步驟，

(2)將該感光性樹脂層進行曝光的步驟，

(3)該曝光後之感光性樹脂層進行顯影，形成凹凸圖案的步驟，及

(4)該凹凸圖案進行加熱處理，形成硬化凹凸圖案的步驟。

[12]一種附硬化凹凸圖案之基板，其係藉由[11]的方法來製造。

[13]一種半導體裝置，其係具備半導體元件，設置於該半導體元件之上部或下部之硬化膜的半導體裝置，該硬化膜為如[12]的硬化凹凸圖案。

[發明效果]

【0012】依據本發明時，可提供賦予低介電正切之硬化體的感光性樹脂組成物、使用該感光性樹脂組成物製造硬化凹凸圖案的方法、及具備該硬化凹凸圖案之半導體裝

置。

[實施發明之形態]

**【0013】**

[負型感光性絕緣膜形成組成物]

本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物係包含(A)聚醯亞胺前驅物、(B)異氰酸酯化合物、及所希望之其他的成分。將各成分如以下順序說明。

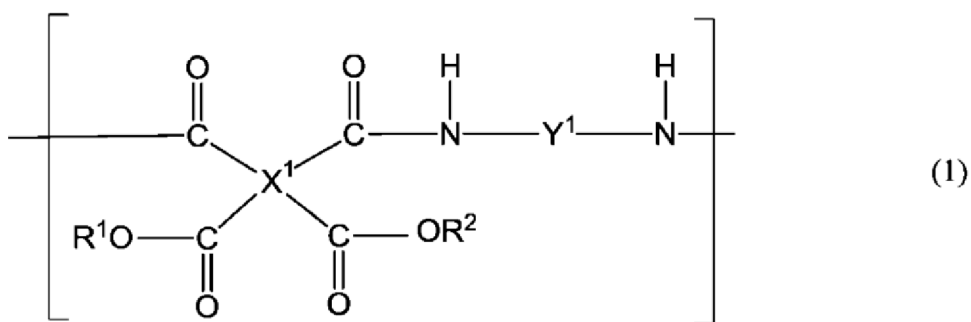
**【0014】**

[(A)聚醯亞胺前驅物]

(A)聚醯亞胺前驅物係負型感光性絕緣膜形成組成物所含有的樹脂成分，且具有下述通式(1)表示之單元結構。

**【0015】**

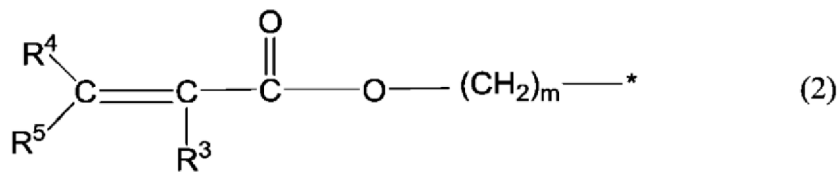
【化10】



[式中，X<sup>1</sup>包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子或酯鍵的4價有機基，Y<sup>1</sup>包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子的2價有機基，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>各自

獨立為氫原子、或下述通式(2)：

【化11】



(式中， $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^5$ 各自獨立為氫原子、或碳原子數1~3之1價有機基， $m$ 為1~10之整數。\*為與存在通式(1)之聚醯胺酸主鏈之羧酸的鍵結部位)表示之基]。

【0016】上述通式(1)中， $\text{X}^1$ 包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子或酯鍵的4價有機基時，即無特別限定。醚性氧原子係以-O-表示，酯鍵係藉由鍵結方向，以-COO-、或-OOC-表示。

【0017】較佳為上述 $\text{X}^1$ 為下述式(11)：

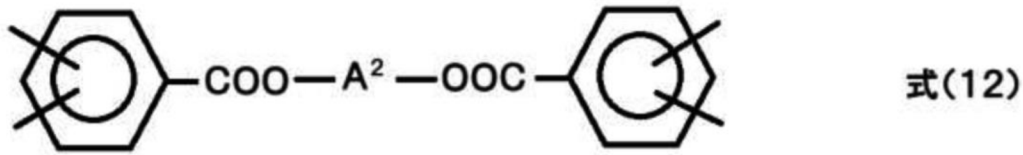
【化12】



(式中， $\text{A}^1$ 為直接鍵結、包含被可被鹵素原子取代，可形成環之伸烷基、-CO-、-COO-、-OOC-、或-O-中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基)表示。

【0018】較佳為上述 $\text{X}^1$ 為下述式(12)：

【化 1 3】



(式中， $A^2$ 為直接鍵結、可被鹵素原子取代，可形成環之伸烷基、包含可被  $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、或  $-O-$  中斷之碳原子數 6~40 之芳香族環及/或脂肪族環的 2 價有機基) 表示。

【0019】更佳為上述  $A^1$  為直接鍵結、或包含被可被鹵素原子取代，可形成環之碳原子數 2~4 之伸烷基中斷之碳原子數 6~40 之芳香族環及/或脂肪族環的 2 價有機基。

又更佳為上述  $A^1$  為包含被碳原子數 2~4 之伸烷基中斷之碳原子數 6~40 之芳香族環的 2 價有機基。

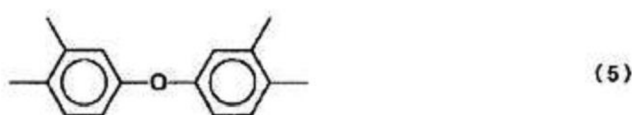
【0020】更佳為上述  $A^2$  為直接鍵結、或包含被可被鹵素原子取代，可形成環之碳原子數 2~4 之伸烷基中斷之碳原子數 6~40 之芳香族環及/或脂肪族環的 2 價有機基。

又更佳為上述  $A^2$  為包含被可形成環之碳原子數 2~4 之伸烷基中斷之碳原子數 6~40 之芳香族環及脂肪族環的 2 價有機基。

【0021】又更佳為  $X^1$  為下述式 (5) 或下述式 (5-1)~(5-14) 表示的 4 價有機基。

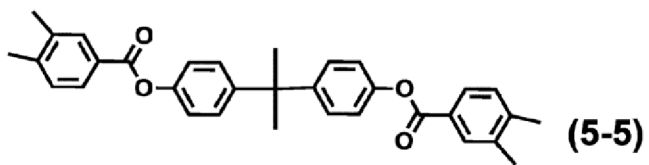
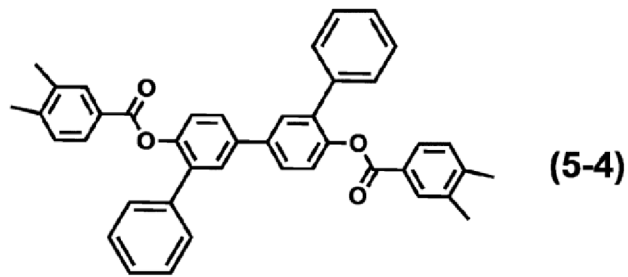
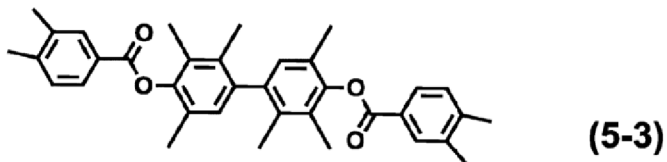
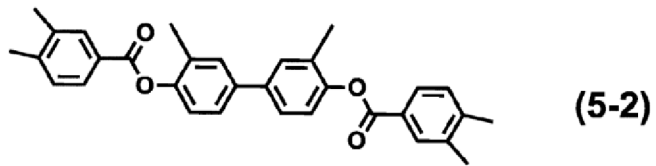
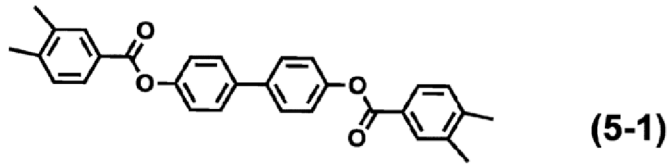
【0022】

【化 1 4】



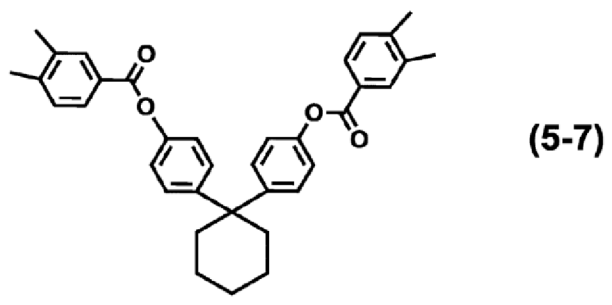
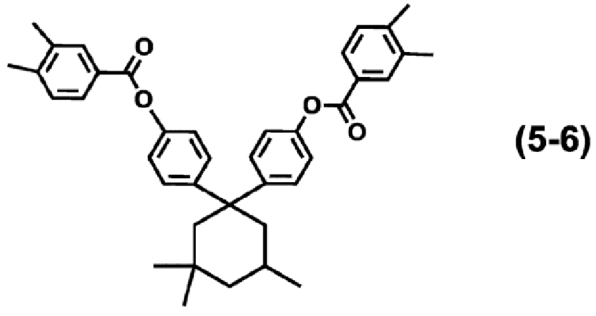
【 0023 】

【化 1 5】



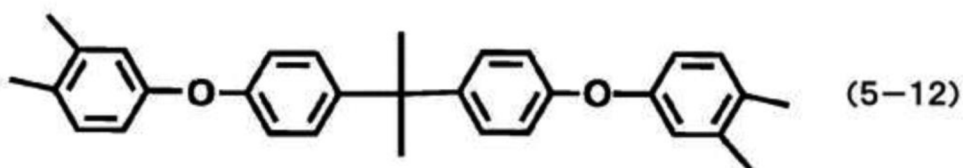
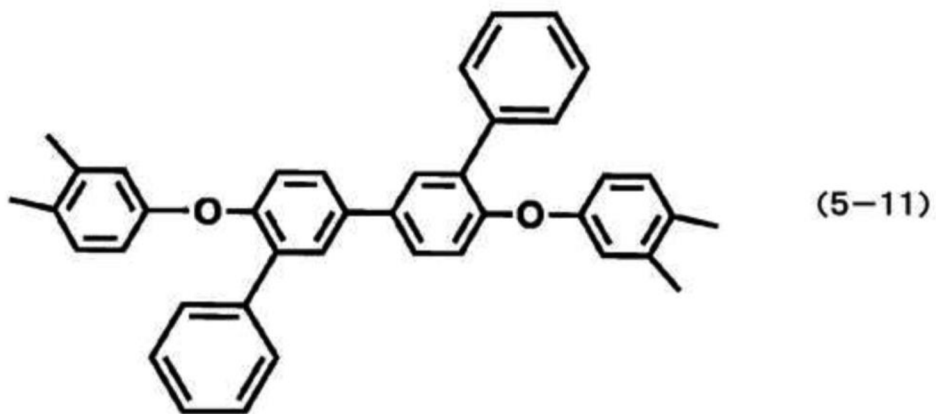
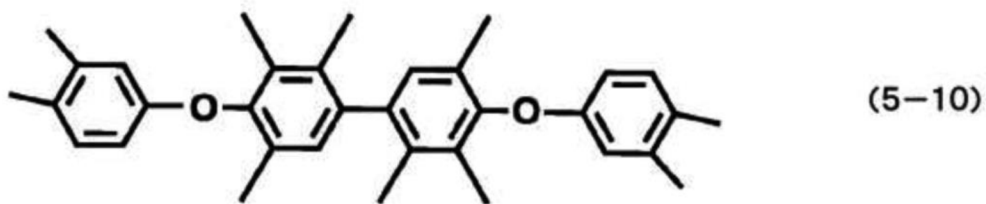
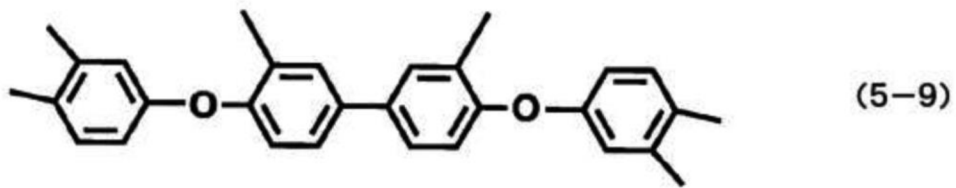
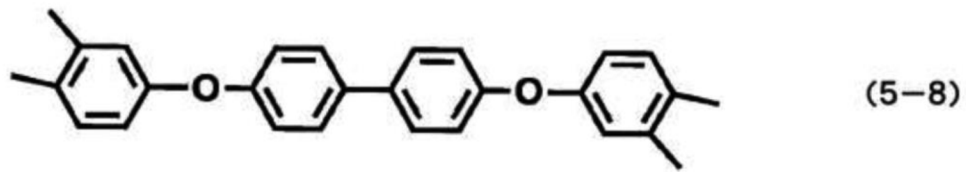
【 0024 】

【化 1 6】



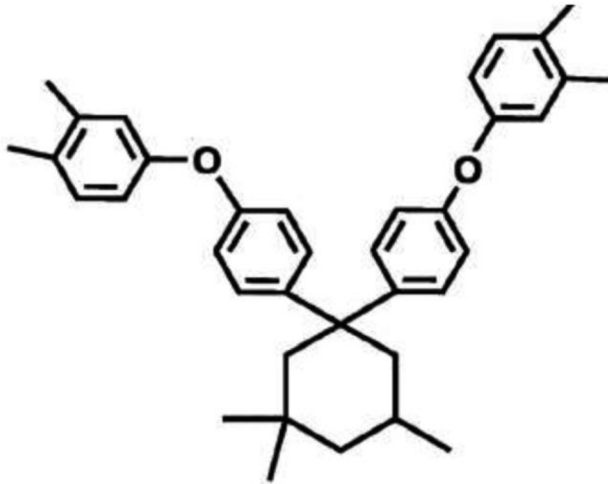
【 0025 】

【化17】

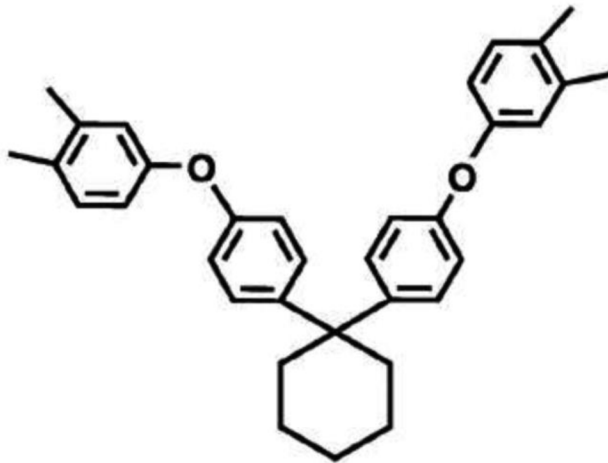


【0026】

【化18】



(5-13)

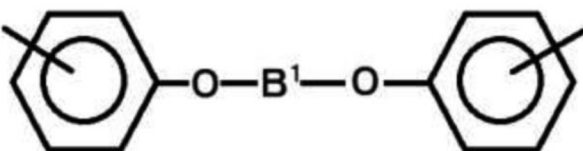


(5-14)

【0027】又， $X^1$ 之結構可為1種，也可為2種以上之組合。

【0028】上述通式(1)中， $Y^1$ 為包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子的2價有機基時，即無特別限定。較佳為上述 $Y^1$ 為下述式(13)：

【化19】



式(13)

(式中， $B^1$ 為伸聯苯基、或被可經鹵素原子取代之碳原子數2~10之伸烷基中斷之伸聯苯基)

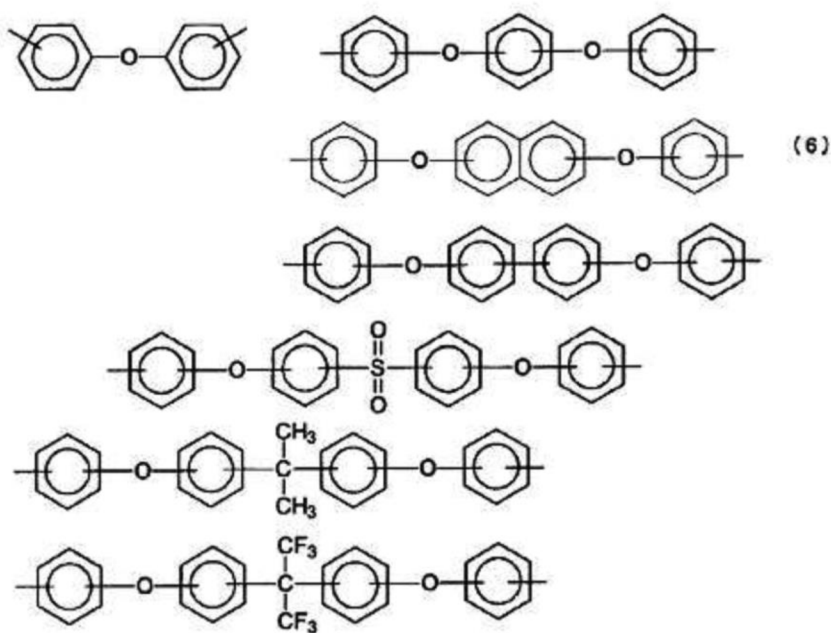
表示。

【0029】更佳為上述 $B^1$ 為被可經鹵素原子取代之碳原子數2~10之伸烷基中斷的伸聯苯基。

【0030】又更佳為 $Y^1$ 為下述通式(6)、或下述通式(7)表示之結構。

【0031】

【化20】



【0032】

【化21】



【0033】



【0039】上述通式(2)中之 $m$ 為1以上10以下之整數，就感光特性的觀點，較佳為2以上4以下之整數。

【0040】碳原子數1~3之1價有機基之具體例，可列舉甲基、乙基、丙基等之直鏈狀烷基；異丙基等之支鏈狀烷基；環丙基等之脂環式烷基；乙烯基、烯丙基等之烯基；乙炔基等之炔基；甲氧基、乙氧基、丙氧基等之烷氧基；乙醯基等之醯基；甲氧基羰基等之酯基；甲醯基；鹵代甲醯基；胺基甲醯基；氰基；環氧乙基、氮丙啶基、硫雜環丁基(thietanyl)、三嗪基、氧硫雜環戊烷基(oxathiolanyl)、二氫乙醯基、二氫噻唑基等之雜環式基等。

【0041】(A)聚醯亞胺前驅物係藉由施予加熱環化處理，轉變成聚醯亞胺。

#### [(A)聚醯亞胺前驅物之調製方法]

本實施形態中之上述通式(1)表示之聚醯亞胺前驅物，例如，使包含前述2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且含有包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子或酯鍵的4價有機基 $X^1$ 的四羧酸二酐與由(a)上述通式(2)表示之1價有機基與羥基鍵結所成之醇類反應，調製部分酯化之四羧酸(以下也稱為酸/酯體)，接著使與包含前述2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且含有包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子的2價有機基 $Y^1$ 的二胺類進行聚縮合而得到。

【0042】

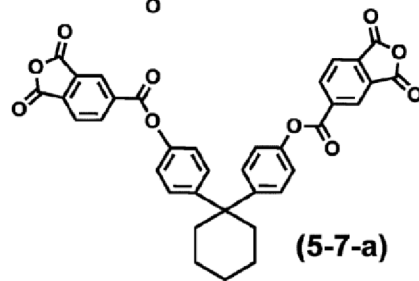
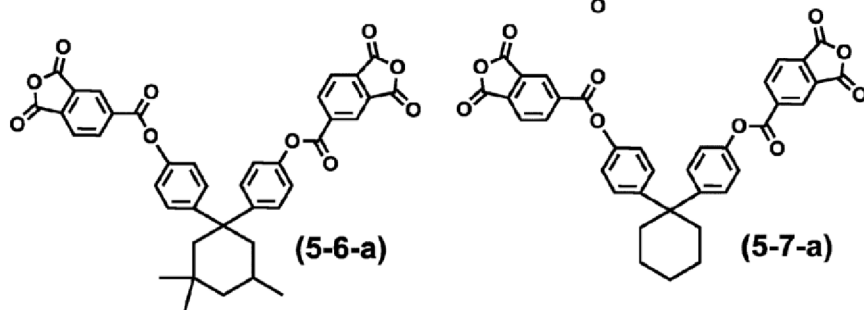
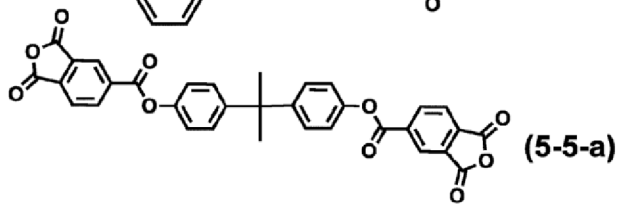
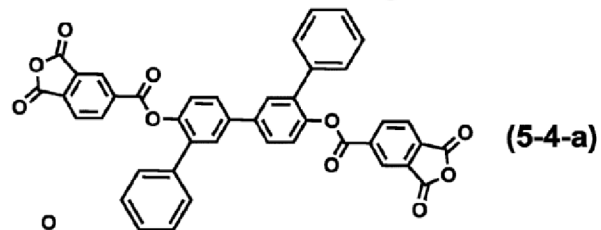
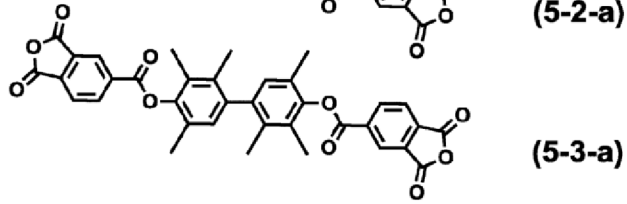
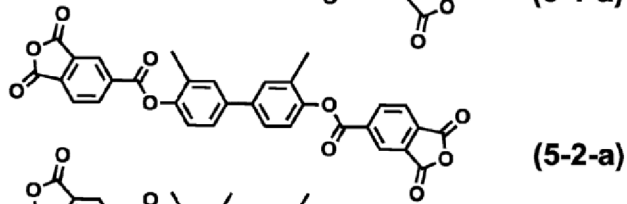
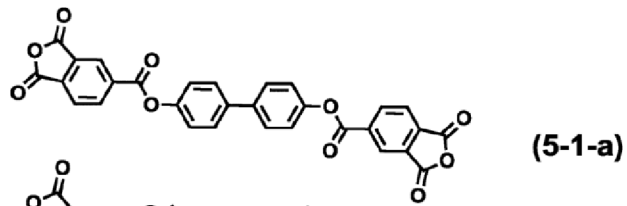
(酸/酯體之調製)

本實施形態中，包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且含有包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子或酯鍵的4價有機基X<sup>1</sup>的四羧酸二酐，可列舉例如二苯醚-3,3',4,4'-四羧酸二酐(=4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐)。

又，也例示下述式(5-1-a)~式(5-14-a)表示之四羧酸二酐。

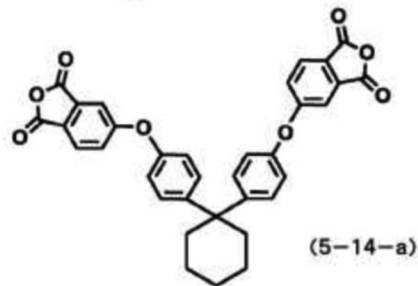
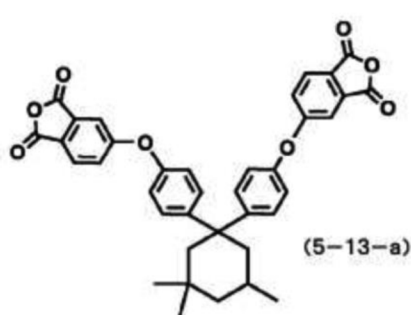
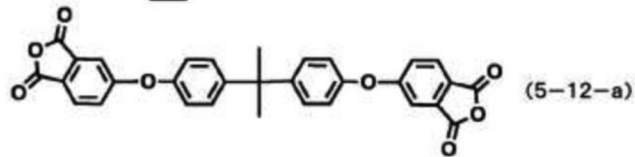
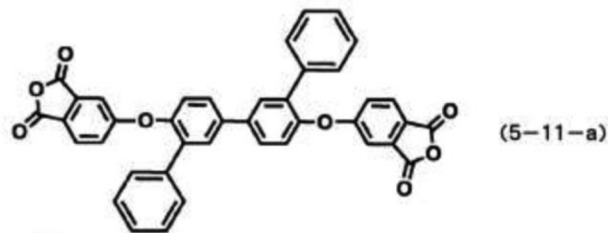
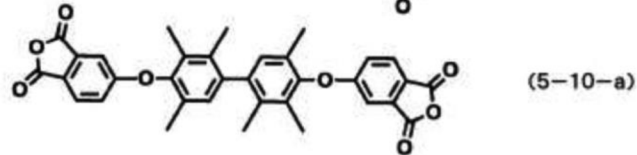
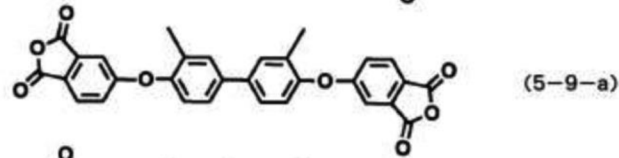
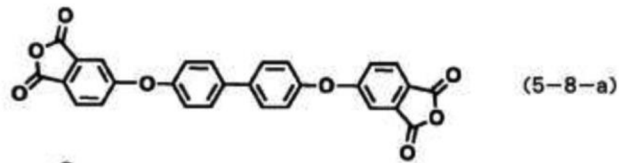
**【0043】**

【化 2 3】



【 0044 】

【化24】



【0045】此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。

【0046】本實施形態中，(a)具有上述通式(2)表示之結構的醇類，可列舉例如2-丙烯醯氧基乙醇、1-丙烯醯氧基-3-丙醇、羥甲基乙烯基酮、2-羥基乙基乙烯基酮、2-羥基-3-甲氧基丙基丙烯酸酯、2-羥基-3-丁氧基丙基丙烯酸酯、2-羥基-3-丁氧基丙基丙烯酸酯、2-甲基丙烯醯氧基乙醇、1-甲基丙烯醯氧基-3-丙醇、2-羥基-3-甲氧基丙基甲

基丙烯酸酯、2-羥基-3-丁氧基丙基甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-丁氧基丙基甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯等。

【0047】負型感光性絕緣膜形成組成物中之上述(a)成分的含量係相對於上述通式(1)中之 $R^1$ 及 $R^2$ 之全部的含量，較佳為80莫耳%以上。

【0048】將上述四羧酸二酐與上述醇類，在吡啶等之鹼性觸媒之存在下，反應溶劑中，於反應溫度 $0\sim 100^\circ\text{C}$ ，進行1~40小時，藉由攪拌、溶解及混合，進行酸二酐的半酯化反應，可製得所期待的酸/酯體。

【0049】上述反應溶劑，可溶解該酸/酯體，及該酸/酯體與二胺類的聚縮合產物之聚醯亞胺前驅物者為佳，可列舉例如N-甲基-2-吡咯烷酮、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、 $\gamma$ -丁內酯、酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類、烴類、丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯、o-二氯苯、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。此等必要時，可單獨使用或混合2種以上使用。

#### 【0050】

(聚醯亞胺前驅物之調製)

上述酸/酯體(典型為上述反應溶劑中的溶液)中，於冰冷下，投入已知脫水縮合劑，例如二環己基碳二亞胺

(carbodiimide)、1-乙氧羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉(dihydroquinolin)、1,1-羰二氧基-二-1,2,3-苯併三唑、N,N'-二琥珀醯亞胺基碳酸酯、N,N'-二異丙基碳二亞胺等，於混合後使疊氮/酯體形成聚酸酐後，藉由將包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且含有包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子的2價有機基Y<sup>1</sup>的二胺類溶解或分散於另外溶劑者，滴入投入其中，進行聚縮合，可得到實施形態可使用的聚醯亞胺前驅物。

**【0051】** 包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且含有包含連結彼等之至少1個之醚性氧原子的2價有機基Y<sup>1</sup>的二胺類，可列舉例如4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、及此等之苯環上之氫原子之一部分被甲基、乙基、羥基甲基、羥基乙基、鹵素等取代者，及其混合物等。

**【0052】** 本案所使用之二胺類，不限定於此等者。

**【0053】** 實施形態中，為了藉由將負型感光性絕緣膜形成組成物塗佈於基板上，提高形成於基板上的感光性樹脂層與各種基板的密著性，於(A)聚醯亞胺前驅物之調製

時，可使 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-胺基丙基)四苯基二矽氧烷等之二胺基矽氧烷類進行共聚。

**【0054】** 上述聚縮合反應結束後，於該反應液中共存之脫水縮合劑之吸水副產物，必要時過濾取得後，將水、脂肪族低級醇，或其混合液等弱溶劑投入反應液中，使聚合物成分析出，再溶解、再沉澱析出操作等重複進行，使聚合物純化，進行真空乾燥，將實施形態可使用的聚醯亞胺前驅物進行單離。為了提高純化度，使此聚合物的溶液通過將陰離子及/或陽離子交換樹脂在適當的有機溶劑使膨潤，填充的管柱中，去除離子性雜質。

**【0055】** (A)聚醯亞胺前驅物的分子量係藉由凝膠滲透色層分析之聚苯乙烯換算的重量平均分子量測定時，較佳為 5,000~150,000，更佳為 7,000~50,000。重量平均分子量為 5,000 以上時，因機械物性良好，故較佳，另一方面，150,000 以下時，因對顯影液之分散性及凹凸圖案之解析性能良好，故較佳。

**【0056】**

[(B)異氰酸酯化合物]

(B)異氰酸酯化合物係以下述通式(20)表示。

**【0057】**

【化 2 5】



[式中， $R^{23}$ 表示氫原子或甲基， $R^{24}$ 表示可具有取代基，且可被氧原子中斷之碳原子數1至5的伸烷基， $R^{25}$ 表示異氰酸酯基或封端異氰酸酯基]。

【0058】 $R^{24}$ 為可具有取代基，可被氧原子中斷之碳原子數1至5之伸烷基時，無特別限定。碳原子數1至5之伸烷基，可列舉例如取代或無取代之伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。被氧原子中斷的伸烷基，可列舉例如  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 等。取代基，可列舉例如鹵素原子、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、硝基、胺基、氰基、甲氧基、乙醯氧基等，較佳為丙烯醯基、甲基丙烯醯基。

【0059】 $R^{25}$ 表示異氰酸酯基或封端異氰酸酯基。異氰酸酯基係指  $-\text{NCO}$ 所表示之基，封端異氰酸酯基係指異氰酸酯基與被可熱解離的保護基封端之基，亦即，異氰酸酯基與異氰酸酯封端用化合物(封端劑)反應而得之基。

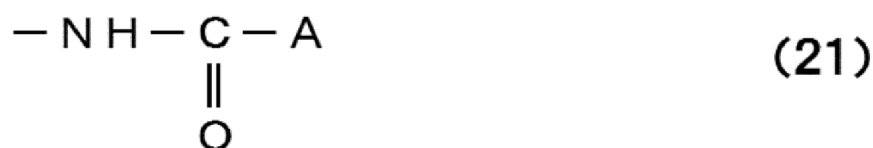
【0060】異氰酸酯基之封端劑，一般係指與異氰酸酯基反應，而於室溫下防止與其他分子中之官能基(例如：酸官能基等)進行反應、在高溫下解離，使異氰酸酯基再生，可進行與其後之(例如與酸官能基)反應。

作為封端劑，可列舉例如甲醇、乙醇、異丙醇、*n*-丁醇、2-乙氧基己醇、2-*N,N*-二甲胺基乙醇、2-乙氧基乙醇、環己醇等的醇類、苯酚、*o*-硝基苯酚、*p*-氯苯酚、*o*-甲酚、*m*-甲酚、*p*-甲酚等的酚類、 $\epsilon$ -己內醯胺等的內醯胺類、丙酮肟、甲基乙酮肟、甲基異丁酮肟、環己酮肟、苯乙酮肟、二苯甲酮肟等的肟類、胺類、醯胺類、吡啶、3,5-二甲基吡啶、3-甲基吡啶等之含氮之雜芳基化合物、十二烷硫醇、苯硫醇等的硫醇類、丙二酸二酯、乙醯乙酸酯、丙二酸二腈、乙醯基丙酮、亞甲基二砒、二苯甲醯基甲烷、二(三甲基)乙醯基甲烷、丙酮二羧酸二酯等的活性亞甲基化合物類、異脛肟酸酯等。

封端劑具有揮發性，且解離後由組成物蒸發者較佳。

【0061】封端異氰酸酯基，例如以下所示：

【化26】



[式中，A表示選自由醇、胺、醯胺、活性亞甲基化合物、含氮之雜芳基化合物、肟、酮肟，及異脛肟酸酯所成之群組之異氰酸酯封端用化合物的殘基]。

【0062】前述式(20)所表示之異氰酸酯化合物的具體例，可列舉如2-異氰酸酯乙基丙烯酸甲酯、2-異氰酸酯丙烯酸乙酯等之含異氰酸酯之(甲基)丙烯酸酯，及此等加成

有甲基乙酮肟、 $\epsilon$ -己內醯胺、 $\gamma$ -己內醯胺、3,5-二甲基吡啶、丙二酸二乙酯、乙醇、異丙醇、n-丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等之封端劑而得的化合物。又，此等化合物可單獨使用，也可為組合2種以上使用。

【0063】(B)異氰酸酯化合物，除可藉由公知方法合成外，亦可使用下述的市售品。

Karenz AOI(昭和電工股份公司製2-異氰氧丙烯酸乙酯、註冊商標)、

Karenz AOI-BM(昭和電工股份公司製2-(O-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)丙烯酸乙酯、註冊商標)、

Karenz AOI-VM(昭和電工股份公司製2-異氰酸基丙烯酸乙酯、註冊商標)、

Karenz MOI(昭和電工股份公司製2-異氰酸基乙基丙烯酸甲酯、註冊商標)、

Karenz MOI-BM(昭和電工股份公司製甲基丙烯酸2-(O-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)乙酯、註冊商標)、

Karenz MOI-BP(昭和電工股份公司製2-[(3,5-二甲基吡啶基)羧基胺基]乙基丙烯酸甲酯、註冊商標)、

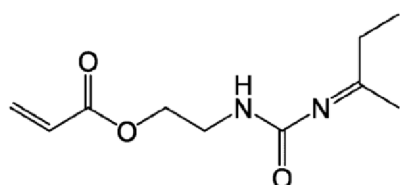
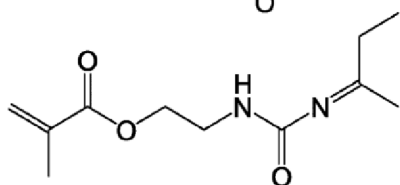
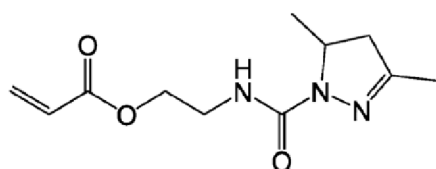
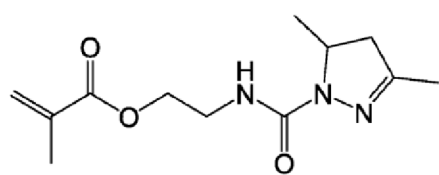
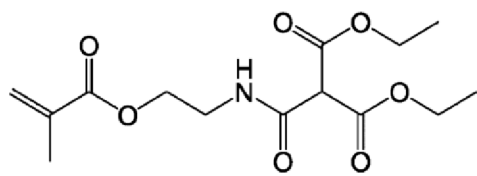
Karenz MOI-EG(昭和電工股份公司製、註冊商標)、

Karenz BEI(昭和電工股份公司製1,1-(雙丙烯醯氧甲基)乙基異氰酸酯、註冊商標)、

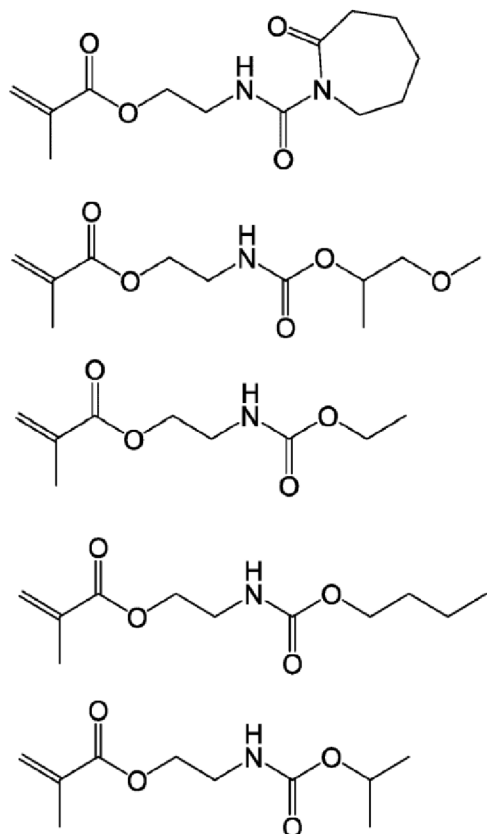
此等之中，又以使用2-(O-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)丙烯酸乙酯(例如：上述Karenz AOI-BM)及1,1-(雙丙烯醯氧甲基)乙基異氰酸酯(例如：上述Karenz BEI)為佳。

【0064】又，可使用含有具有下述結構之封端異氰酸酯基的異氰酸酯化合物。

【化27-1】



【化27-2】



【0065】本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物中之(B)異氰酸酯化合物之量係相對於前述聚醯亞胺前驅物(A)100質量份，通常為1質量份～50質量份。

【0066】

[其他的成分]

實施形態中，負型感光性絕緣膜形成組成物，也可進一步含有上述(A)成分、(B)成分以外的成分。其他的成分，可列舉例如光聚合起始劑、接著助劑、受阻酚化合物、羧酸化合物或其酸酐、溶劑、前述(A)聚醯亞胺前驅物以外的樹脂成分、前述(B)異氰酸酯化合物以外的交聯性化合物、增感劑、熱聚合抑制劑、唑(azole)化合物、填

料等。

【0067】

[光聚合起始劑]

本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物，可含有光聚合起始劑。該光聚合起始劑，只要是具有會吸收光硬化時使用之光源的化合物時，無特別限定，可列舉例如過氧化-iso-丁酸 tert-丁酯、2,5-二甲基-2,5-雙(苯甲醯基二氧基)己烷、1,4-雙[ $\alpha$ -(tert-丁基過氧)-iso-丙氧基]苯、過氧化二-tert-丁基、2,5-二甲基-2,5-雙(tert-丁基過氧)氫過氧化己烯、 $\alpha$ -(iso-丙苯基)-iso-丙基氫過氧化物、tert-丁基氫過氧化物、1,1-雙(tert-丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、丁基-4,4-雙(tert-丁基過氧)戊酸酯、過氧化環己酮、2,2',5,5'-四(tert-丁基過氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(tert-丁基過氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(tert-戊基過氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(tert-己基過氧羰基)二苯甲酮、3,3'-雙(tert-丁基過氧羰基)-4,4'-二羰基二苯甲酮、過氧化苯甲酸 tert-丁酯、二過氧化間苯二甲酸二-tert-丁酯等的有機過氧化物；9,10-蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯併蒽醌等的醌類；苯偶因甲基、苯偶因乙醚、 $\alpha$ -甲基苯偶因、 $\alpha$ -苯基苯偶因等之苯偶因衍生物；2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-[4-{4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)苄基}-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、苯甲醯甲酸甲基

酯、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等之烷基苯酮系化合物；雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等之醯基氧化膦系化合物；2-(O-苯甲醯基肟)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、1-(O-乙醯基肟)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咪唑-3-基]乙酮等之肟酯系化合物。

【0068】上述光聚合起始劑係以市售品可取得，可列舉例如IRGACURE[註冊商標]651、同184、同2959、同127、同907、同369、同379EG、同819、同819DW、同1800、同1870、同784、同OXE01、同OXE02、同250、同1173、同MBF、同TPO、同4265、同TPO(以上為BASF公司製)、KAYACURE[註冊商標]DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA(以上為日本化藥股份公司製)、VICURE-10、同55(以上為STAUFFER Co.LTD製)、ESACURE KIP150、同TZT、同1001、同KTO46、同KB1、同KL200、同KS300、同EB3、三嗪-PMS、三嗪A、三嗪B(以上為日本SiberHegner股份公司製)、Adeka OptomerN-1717、同N-1414、同N-1606(以上為股份公司ADEKA製)。此等之光聚合起始劑，可單獨使用，也可為組合二種以上使用。

光聚合起始劑之調配量係相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，通常為0.1質量份～20質量份，就光感度特性的觀點，較佳為0.5質量份～15質量份。將光聚合起始劑

相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，調配0.1質量份以上時，容易提高負型感光性絕緣膜形成組成物的光感度，而調配20質量份以下時，容易改善負型感光性絕緣膜形成組成物的厚膜硬化性。

### 【0069】

[接著助劑]

實施形態中，為了提高使用負型感光性絕緣膜形成組成物所形成之膜與基材之接著性，可將接著助劑任意調配於負型感光性絕緣膜形成組成物。接著助劑，可列舉例如 $\gamma$ -胺基丙基二甲氧基矽烷、N-( $\beta$ -胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、二甲氧基甲基-3-哌啶基丙基矽烷、二乙氧基-3-環氧丙氧基丙基甲基矽烷、N-(3-二乙氧基甲基矽基丙基)丁二醯亞胺、N-[3-(三乙氧基矽基)丙基]鄰胺甲醯苯甲酸、二苯甲酮-3,3'-雙(N-[3-三乙氧基矽基]丙基醯胺)-4,4'-二羧酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽基]丙基醯胺)-2,5-二羧酸、3-(三乙氧基矽基)丙基琥珀酸酐、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷等之矽烷偶合劑、及鋁三(乙醯乙酸乙酯)、鋁三(乙醯丙酮)、鋁二異丙基乙醯乙酸乙酯等之鋁系接著助劑等。

【0070】此等之接著助劑之中，就接著力的觀點，更佳為使用矽烷偶合劑。接著助劑之調配量係相對於(A)聚

醯亞胺前驅物 100 質量份，較佳為 0.5 質量份～25 質量份之範圍。

### 【0071】

[受阻酚化合物]

實施形態中，為了抑制銅上之變色，可將受阻酚化合物任意調配於負型感光性絕緣膜形成組成物。受阻酚化合物，可列舉例如 2,6-二-t-丁基-4-甲基苯酚、2,5-二-t-丁基-氫醌、十八烷基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、異辛基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、4、4'-亞甲基雙(2、6-二-t-丁基苯酚)、4,4'-硫代-雙(3-甲基-6-t-丁基苯酚)、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-t-丁基苯酚)、三乙二醇-雙[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,2-硫代-二乙烯雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、N,N'六亞甲基雙(3,5-二-t-丁基-4-羥基-氫化肉桂醯胺)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-t-丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-t-丁基苯酚)、季戊四醇-四[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)-三聚異氰酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)苯、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-異丙基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-s-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-(1-乙基丙基)-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-

1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-三乙基甲基-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-苯基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-3-羥基-2,5,6-三甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-5-乙基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-6-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-6-乙基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-5,6-二乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-t-丁基-5-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等，但是不限定於此等者。此等之中，特佳為1,3,5-三(4-t-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮。

【0072】受阻酚化合物之調配量係相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.1質量份～20質量份，就光感度特性的觀點，更佳為0.5質量份～10質量份。受阻酚化合物之相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份的調配量為0.1質量份以上時，例如在銅或銅合金之上形成負型感光性絕緣膜形成組成物時，防止銅或銅合金之變色·腐蝕，

而20質量份以下時，光感度優異，故較佳。

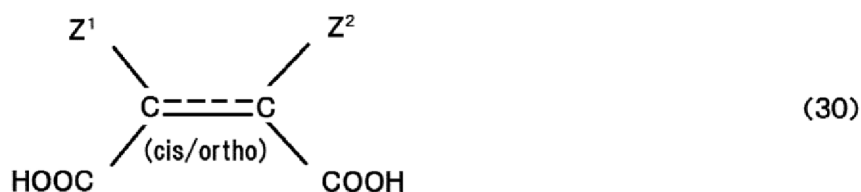
【0073】

[羧酸化合物或其酸酐]

本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物，必要時可進一步含有下述通式(30)表示之(C)羧酸化合物或其酸酐。

【0074】

【化28】



[式中， $Z^1$ 及 $Z^2$ 各自獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、羧基、氰基、甲醯基、鹵代甲醯基、磺酸基、硝基、亞硝基、側氧基、硫基、可被取代之碳原子數1~10之烷基、烷氧基、或烷基磺醯基、可被取代之碳原子數2~10之烯基、炔基、或烷氧基羰基、或可被取代之胺基、亞胺基、或胺基甲醯基，

$Z^1$ 及 $Z^2$ 相互鍵結形成可含有雜原子，可具有取代基，可進行縮合之環，該環為芳香族環時，

【化29】

====

表示HOOC相對於COOH為鄰位的共軛雙鍵，該環為芳香族環以外的情形，

【化30】

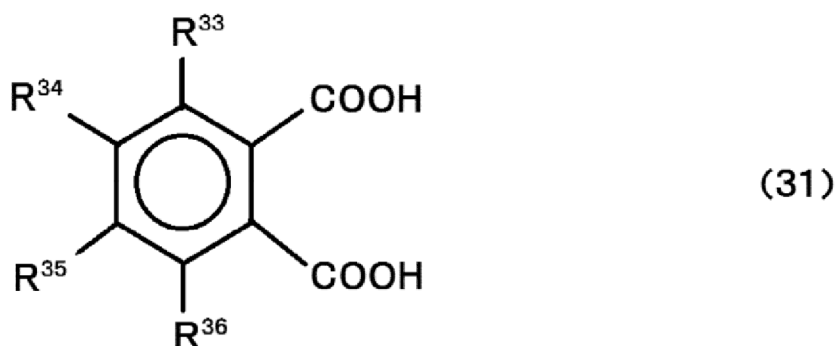
====

表示HOOC與COOH之順式型雙鍵]。

【0075】較佳為前述羧酸化合物或其酸酐(C)為下述通式(31)表示之羧酸化合物或其酸酐。

【0076】

【化31】



[式中， $R^{33} \sim R^{36}$ 各自獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、羧基、氰基、甲醯基、鹵代甲醯基、磺酸基、硝基、亞硝基、側氧基、硫基、可被取代之碳原子數1~6之烷基、烷氧基、或烷基磺醯基、可被取代之碳原子數2~6之烯基、炔基、或烷氧基羰基、或可被取代之胺基、亞胺基、或胺基甲醯基，

$R^{33}$ 與 $R^{34}$ 、 $R^{34}$ 與 $R^{35}$ 、或 $R^{35}$ 與 $R^{36}$ 相互鍵結，可含有雜原子，可具有取代基，可形成可縮合之環]

【0077】烷基，具體而言，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基(戊基)、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等之直鏈狀烷基；異丙基、異丁基、sec-丁基、tert-丁

基、異戊基、新戊基、*tert*-戊基、*sec*-異戊基、異己基、新己基、4-甲基己基、5-甲基己基、1-乙基己基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、2-乙基戊基、庚烷-3-基、庚烷-4-基、4-甲基己烷-2-基、3-甲基己烷-3-基、2,3-二甲基戊烷-2-基、2,4-二甲基戊烷-2-基、4,4-二甲基戊烷-2-基、6-甲基庚基、2-乙基己基、辛烷-2-基、6-甲基庚烷-2-基、6-甲基辛基、3,5,5-三甲基己基、壬烷-4-基、2,6-二甲基庚烷-3-基、3,6-二甲基庚烷-3-基、3-乙基庚烷-3-基、3,7-二甲基辛基、8-甲基壬基、3-甲基壬烷-3-基、4-乙基辛烷-4-基等之支鏈狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、4-*tert*-丁基環己基、1,6-二甲基環己基、薄荷基、環庚基、環辛基、雙環[2.2.1]庚烷-2-基、莖基、異莖基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-4-基、三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-8-基等之脂環式烷基。

【0078】烷氧基、或烷基磺醯基、烷氧基羰基之具體例，可列舉上述烷基各自鍵結有-O-、-S-、-COO-而得之基。

【0079】作為烯基，具體而言，可列舉乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、5-庚烯基、1-辛烯基、3-辛烯基、5-辛烯基。

【0080】作為炔基，具體而言，可列舉乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-戊

炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、1-庚炔基、2-庚炔基、5-庚炔基、1-辛炔基、3-辛炔基、5-辛炔基。

【0081】 $Z^1$ 及 $Z^2$ 可相互鍵結形成可含有雜原子、可具有取代基、可進行縮合之環時之環的具體例，及 $R^{33}$ 與 $R^{34}$ 、 $R^{34}$ 與 $R^{35}$ ，或 $R^{35}$ 與 $R^{36}$ 可相互鍵結形成可含有雜原子、可具有取代基、可以縮合之環時之環的具體例，可列舉苯、萘、蔥、吡咯、呋喃、噻吩、吡咯烷、四氫呋喃、四氫噻吩、吡啶、哌啶、四氫吡喃、四氫噻喃、咪唑、吡唑、噁唑、噻唑、咪唑啉、二噁烷、嗎啉、噻嗪、三唑、二氧雜環戊烷、噻嗪、嘧啶、吡嗪、吡啶、異吡啶、苯并咪唑、嘧啶、苯并三唑、喹啉、異喹啉、喹啉、喹啉、噻啉、噻啉、蝶啶、異色烯、異色烯、吡啶、咕啶、呋啶等。

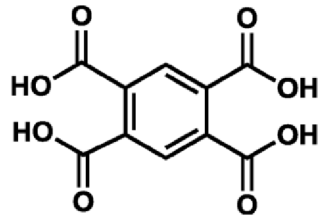
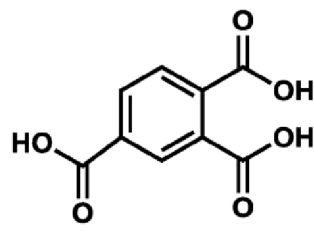
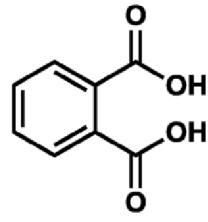
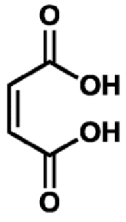
【0082】作為取代基，可列舉例如鹵素原子、羥基、巯基、羧基、氰基、甲醯基、鹵代甲醯基、磺酸基、胺基、硝基、亞硝基、側氧基、硫基、碳原子數1~10之烷基或鹵烷基、碳原子數1~10之烷氧基或鹵烷氧基等。

【0083】較佳為前述通式(2)之 $Z^1$ 及 $Z^2$ 為氫原子或可被取代之碳原子數1~10之烷基。

【0084】表示較佳之若干的羧酸化合物或其酸酐(C)時，如下述。

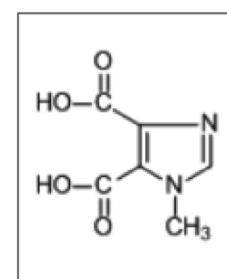
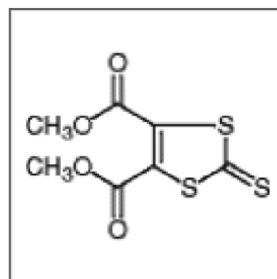
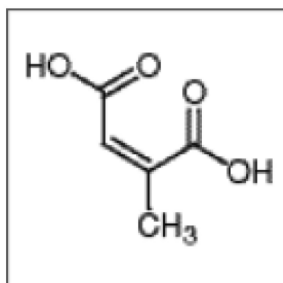
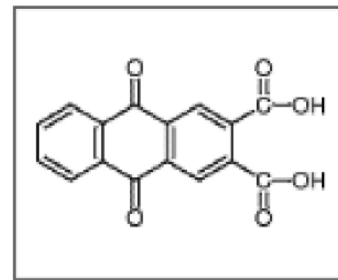
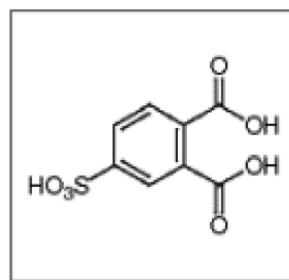
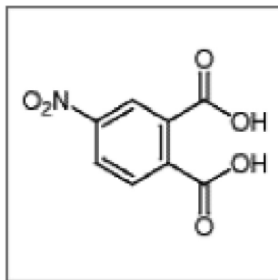
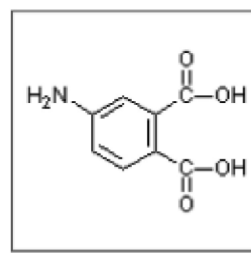
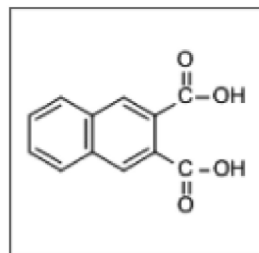
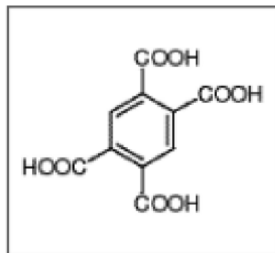
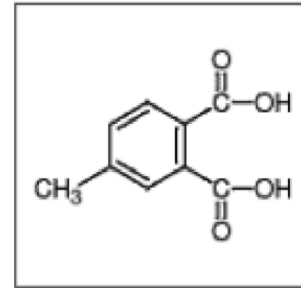
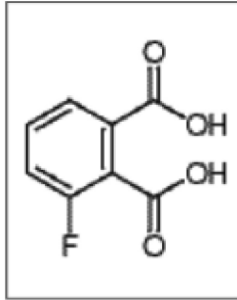
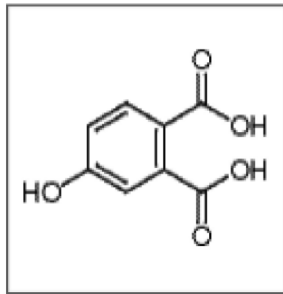
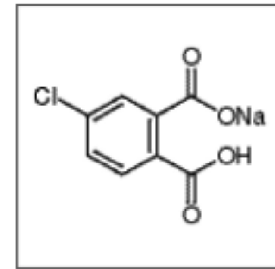
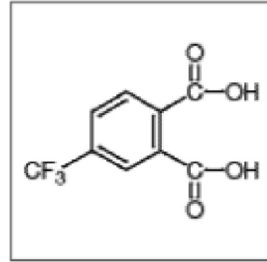
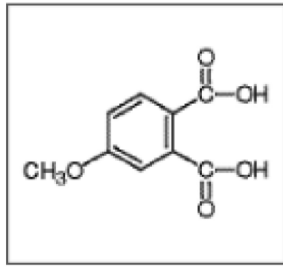
【0085】

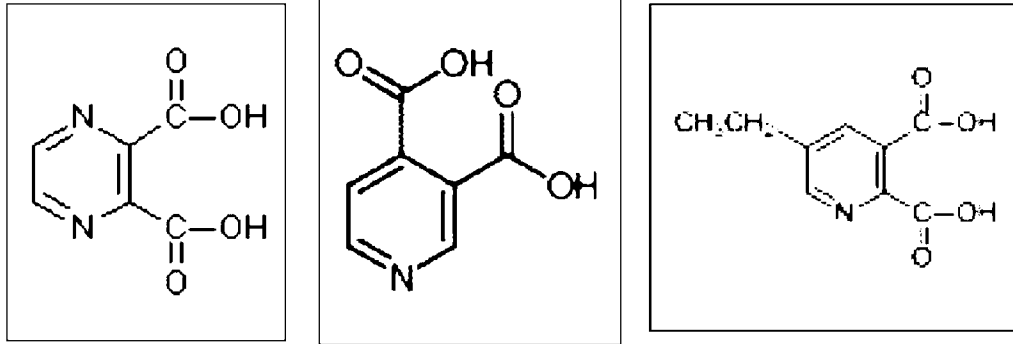
【化 3 2】



【 0086】

## 【化 3 3】





以上所例示之羧酸化合物，也可為酸酐。

【0087】本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物中之羧酸化合物或其酸酐(C)的量係相對於前述聚醯亞胺前驅物(A)100質量份，通常為0.1質量份～10重量份。

【0088】

[溶劑]

作為溶劑，就對於(A)聚醯亞胺前驅物之溶解性的觀點，較佳為使用有機溶劑。具體而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砜、二乙二醇二甲醚、環戊酮、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -乙醯基- $\gamma$ -丁內酯、甲基乳酸酯、乙基乳酸酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-環己基-2-吡咯烷酮等，此等可單獨使用或2種以上之組合使用。

【0089】上述溶劑係依據負型感光性絕緣膜形成組成物之所期望之塗佈膜厚及黏度，相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，例如可使用30質量份～1500質量份之範圍，較佳為使用100質量份～1000質量份之範圍。

【0090】

[前述(A)聚醯亞胺前驅物以外之樹脂成分]

實施形態中，負型感光性絕緣膜形成組成物，可進一步含有前述(A)聚醯亞胺前驅物以外的樹脂成分。負型感光性絕緣膜形成組成物可含有的樹脂成分，可列舉例如聚醯亞胺、聚噁唑、聚噁唑前驅物、酚樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、矽氧烷樹脂、丙烯酸樹脂等。

此等之樹脂成分之調配量係相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.01質量份～20質量份之範圍。

### 【0091】

[前述(B)異氰酸酯化合物以外的交聯性化合物]

實施形態中，為了提高凹凸圖案之解析性，可將具有光聚合性之不飽和鍵之(B)異氰酸酯化合物以外之單體(交聯性化合物)任意調配於負型感光性絕緣膜形成組成物。這種交聯性化合物，較佳為藉由光聚合起始劑，進行自由基聚合反應的(甲基)丙烯酸化合物，特別是限定於以下者，以二乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯為代表之乙二醇或聚乙二醇之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙二醇或聚丙二醇之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙三醇之單、二或三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、環己烷二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、新戊二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、雙酚A之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、苯三甲基丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯及甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺及其衍

生物、甲基丙烯酸醯胺及其衍生物、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙三醇之二或三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、季戊四醇之二、三、或四丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、及此等化合物之環氧乙烷或環氧丙烷加成物等的化合物。

【0092】(B)異氰酸酯化合物以外之交聯性化合物的調配量係相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為1質量份～100質量份，更佳為1質量份～50質量份。

【0093】熱交聯劑可列舉六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基甘脲、四甲氧基甲基苯胍胺、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羥基甲基)甘脲、1,3-雙(羥基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲及1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲等。

作為填料，可列舉例如無機填料，具體而言，可列舉二氧化矽、氮化鋁、氮化硼、二氧化鋯、氧化鋁等的溶膠。

【0094】實施形態中，負型感光性絕緣膜形成組成物，為了提高光感度，可任意調配增感劑。該增感劑，可列舉例如米希勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙基胺基)查耳酮、p-二甲基胺基亞肉桂基二氫茛酮、p-二甲基胺基亞苳基茛酮(Benzylidene indanone)、2-(p-二甲基胺基苯基

亞聯苯基)-苯并噻唑、2-(p-二甲基胺基苯基亞乙烯基)苯并噻唑、2-(p-二甲基胺基苯基亞乙烯基)異萘並噻唑、1,3-雙(4'-二甲基胺基亞苳基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-苳氧羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、N-苯基-N'-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-p-甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-嗎啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊基、二乙基胺基苯甲酸異戊基、2-巰基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基四唑、2-巰基苯并噻唑、2-(p-二甲基胺基苯乙炔基)苯并噻唑、2-(p-二甲基胺基苯乙炔基)苯并(1,2-d)噻唑、2-(p-二甲基胺基苯甲醯基)苯乙炔等。此等可單獨使用，或以複數之組合使用。

【0095】增感劑之調配量係相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.1質量份～25質量份。

【0096】實施形態中，特別是為了提高包含溶劑之溶液的狀態之保存時之負型感光性絕緣膜形成組成物的黏度及光感度的安定性，可任意調配熱聚合抑制劑。熱聚合抑制劑，可列舉可使用例如對苯二酚、N-亞硝基二苯基胺、p-tert-丁基兒茶酚、吩噻嗪、N-苯基萘基胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-tert-丁基-p-甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-

2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺基丙基胺基)苯酚、N-亞硝基-N-苯基脛基胺銨鹽、N-亞硝基-N(1-萘基)脛基胺銨鹽等。

熱聚合抑制劑之調配量係相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.005質量份～12質量份之範圍。

【0097】例如，使用由銅或銅合金所構成之基板時，為了抑制基板變色，可將唑(azole)化合物任意調配於負型感光性絕緣膜形成組成物。唑化合物，可列舉例如1H-三唑、5-甲基-1H-三唑、5-乙基-1H-三唑、4,5-二甲基-1H-三唑、5-苯基-1H-三唑、4-t-丁基-5-苯基-1H-三唑、5-脛基苯基-1H-三唑、苯基三唑、p-乙氧基苯基三唑、5-苯基-1-(2-二甲基胺基乙基)三唑、5-苄基-1H-三唑、脛基苯基三唑、1,5-二甲基三唑、4,5-二乙基-1H-三唑、1H-苯并三唑、2-(5-甲基-2-脛基苯基)苯并三唑、2-[2-脛基-3,5-雙( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯基]-苯并三唑、2-(3,5-二-t-丁基-2-脛基苯基)苯并三唑、2-(3-t-丁基-5-甲基-2-脛基苯基)-苯并三唑、2-(3,5-二-t-戊基-2-脛基苯基)苯并三唑、2-(2'-脛基-5'-t-辛基苯基)苯并三唑、脛基苯基苯并三唑、甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、4-羧基-1H-苯并三唑、5-羧基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑等。特佳為可列舉甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、及4-甲基-1H-苯并三唑。又，此等之唑化合物，可使用1種，或以2種以上之混合物使用。

【0098】唑化合物之調配量係相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.1質量份～20質量份，就光感度特性的觀點，更佳為0.5質量份～5質量份。唑化合物之相對於(A)聚醯亞胺前驅物100質量份之調配量為0.1質量份以上時，在銅或銅合金之上形成負型感光性絕緣膜形成組成物時，可抑制銅或銅合金表面之變色，而20質量份以下時，光感度優異，故較佳。

【0099】

[硬化凹凸圖案之製造方法]

實施形態中，提供一種附有硬化凹凸圖案之基板的製造方法，其係包含以下步驟：

(1)將本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物塗佈於基板上，於該基板上形成感光性樹脂層的步驟，

(2)使該感光性樹脂層進行曝光的步驟，

(3)將該曝光後的感光性樹脂層進行顯影，形成凹凸圖案的步驟，及

(4)將該凹凸圖案進行加熱處理，形成硬化凹凸圖案的步驟。

【0100】以下，說明各步驟。

(1)將本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物塗佈於基板上，於該基板上形成感光性樹脂層的步驟

本步驟中，將本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物塗佈於基板上，必要時，其後使乾燥，形成感光性樹脂層。塗佈方法可使用以往負型感光性絕緣膜形成組成物之

塗佈用的方法，例如旋轉塗佈機、棒狀塗佈機、刮刀塗佈機、淋幕式塗佈、網版印刷機等進行塗佈的方法、以噴霧塗佈機噴霧塗佈的方法等。

必要時，可使由負型感光性絕緣膜形成組成物所構成的塗膜進行乾燥，該乾燥方法，例如可使用風乾、以烘箱或加熱板之加熱乾燥、真空乾燥等的方法。又，塗膜之乾燥係以使負型感光性絕緣膜形成組成物中之(A)聚醯亞胺前驅物不會引起亞胺化的條件下進行為佳。具體而言，進行風乾或加熱乾燥時，可於 $20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下，1分鐘 $\sim$ 1小時的條件下進行乾燥。經由以上處理，可於基板上形成感光性樹脂層。

### 【0101】

#### (2)將該感光性樹脂層進行曝光的步驟

本步驟中，將上述(1)步驟形成的感光性樹脂層，使用接觸型對準儀、鏡面投影機、步進機等的曝光裝置，將紫外線光源等經由具有圖型的光罩或十字線或直接進行曝光。

曝光時所使用的光源，可列舉例如g線、h線、i線、ghi線寬頻(broadband)，及KrF準分子雷射。曝光量係以 $25\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為佳。

然後，為了提高光感度等之目的，必要時，可藉由任意溫度及時間之組合，施予曝光後烘烤(PEB)及/或顯影前烘烤。烘烤條件的範圍，較佳為溫度為 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、時間為10秒 $\sim$ 600秒，但只要不會阻礙負型感光性絕緣膜形

成組成物之各種特性時，不限定於此範圍。

### 【0102】

(3)將該曝光後的感光性樹脂層進行顯影，形成凹凸圖案  
的步驟

本步驟中，將曝光後之感光性樹脂層中之未曝光部顯影去除。將曝光(照射)後之感光性樹脂層顯影的顯影方法，可使用以往已知之光阻的顯影方法，例如可選擇使用由旋轉噴霧法、槳式法、伴隨超音波處理之浸漬法等之任意的的方法。又，顯影後，就為了調整凹凸圖案之形狀等之目的，必要時，可藉由任意之溫度及時間組合施予顯影後烘烤。顯影所使用的顯影液，例如：N-甲基-2-吡咯烷酮、N-環己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、環戊酮、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -乙醯基- $\gamma$ -丁內酯等為佳。又，可將2種以上的各種溶劑，例如將數種類組合使用。

### 【0103】

(4)將該凹凸圖案進行加熱處理，形成附硬化凹凸圖案之  
基板的步驟

本步驟中，將經上述顯影所得之凹凸圖案進行加熱，使感光成分揮散，同時，藉由使(A)聚醯亞胺前驅物進行亞胺化，變換成由聚醯亞胺所構成之硬化凹凸圖案。加熱硬化的方法，例如可選擇藉由加熱板的方法、使用烘箱的方法、可設定溫度程式之升溫式烘箱的方法等各種方法。例如在130℃～250℃、30分鐘～5小時之條件下進行加熱。加熱硬化時的氣體環境可使用空氣，亦可使用氮氣、

氬氣等的惰性氣體。

【0104】如此所得之本發明之硬化凹凸圖案係在23℃ 50%RH環境下，曝露24小時後之介電正切之上昇形成後隨即比較，未達0.004，較佳為0.003以下。

對於形成後隨即之硬化凹凸圖案之介電正切之23℃ 50%RH環境下，曝露24小時後之硬化凹凸圖案之介電正切之相對比，通常為±80%以內，較佳為±70%以內，更佳為±60%以內。

#### 【0105】

[半導體裝置]

實施形態中，亦可提供具有藉由上述硬化凹凸圖案之製造方法所得之硬化凹凸圖案所成的半導體裝置。因此，可提供一種半導體裝置，其係具備半導體元件的基材，與藉由上述硬化凹凸圖案製造方法，形成於該基材上之聚醯亞胺之硬化凹凸圖案。又，本發明也可適用，使用作為基材之半導體元件，包含上述硬化凹凸圖案之製造方法作為步驟之一部分的半導體裝置之製造方法。本發明之半導體裝置係將以上述硬化凹凸圖案製造方法所形成的硬化凹凸圖案，形成作為表面保護膜、層間絕緣膜、再配線用絕緣膜、覆晶裝置用保護膜、或具有凸塊構造之半導體裝置之保護膜等，可與公知半導體裝置之製造方法組合來製造。

#### 【0106】

[顯示體裝置]

實施形態中，提供具備顯示體元件與設置於該顯示體

元件之上部之硬化膜的顯示體裝置，該硬化膜為上述硬化凹凸圖案的顯示體裝置。在此，該硬化凹凸圖案可直接接觸該顯示體元件進行積層，也可中間夾著其他的層進行積層。例如，該硬化膜可列舉TFT液晶顯示元件及彩色濾光片元件之表面保護膜、絕緣膜、及平坦化膜、MVA型液晶顯示裝置用之突起，及有機EL元件陰極用的隔牆。

【0107】本發明之負型感光性絕緣膜形成組成物，除了可適用於如上述之半導體裝置外，也可使用於多層電路之層間絕緣、可撓性的銅張板之表層塗佈(Cover coat)、阻焊劑膜、及液晶配向膜等的用途。

## 【實施方式】

### [實施例]

【0108】以下參照實施例等，更詳細地說明本發明，但是本發明不限定以下的實施例等。

本說明書之下述合成例所示的純度係藉由高效能液相層析儀(以下，本說明書中簡稱為HPLC)所得之測定結果。測定係使用(股)島津製作所製HPLC裝置(LC2010A)，測定條件等如下述。

HPLC管柱：Inertsil[註冊商標]ODS-3(GL Sciences(股))

管柱溫度：40℃

溶劑：乙腈/0.2%磷酸水溶液=2/8(v/v)(0分鐘～15分鐘)，組成比由2/8(v/v)變更為8/2(v/v)(15分鐘～20分鐘)，

8/2(v/v)(20分鐘～30分鐘)，組成比由8/2(v/v)變更為2/8(v/v)(30分鐘～35分鐘)，2/8(v/v)(35分鐘～40分鐘)

流量：1.0mL/分鐘

【0109】本說明書之下述合成例所示的重量平均分子量係依凝膠滲透色層分析(以下，本說明書中簡稱為GPC)所得之測定結果。測定方式為使用東曹股份有限公司製GPC裝置(HLC-8320GPC)，測定條件等係如下所示。

GPC管柱：KD-803，KD-805(Shodex製)

管柱溫度：50℃

溶劑：N,N-二甲基甲醯胺(關東化學，特級)，溴化鋰一水合物(關東化學，鹿特級)(30mM)/磷酸(Aldrich)(30mM)/四氫呋喃(關東化學，特級)(1%)

流量：1.0mL/分鐘

標準試料：聚苯乙烯(GL Sciences製)

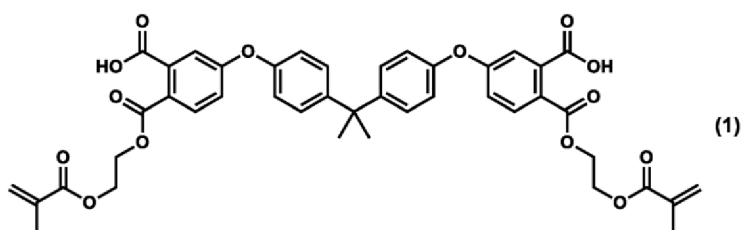
### 【0110】

<合成例1>(單體合成)

將雙酚A雙鄰苯二甲酸二酐(BPADA，東京化成工業(股)製)100.000g(0.192mol)置入1公升容量之四口燒瓶中，加入2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(Aldrich)50.257g(0.386mol)與對苯二酚(東京化成工業(股)製)0.212g(0.002mol)及γ-丁內酯(關東化學，鹿特級)300g，在23℃下，加入吡啶(關東化學，脫水)30.394g(0.386mol)，攪拌25小時。得到下述式(1)表示的單體。HPLC之純度為94.078%。

### 【0111】

【化34】



【0112】

<合成例2>(作為聚醯亞胺前驅物之聚合物(1)之合成)

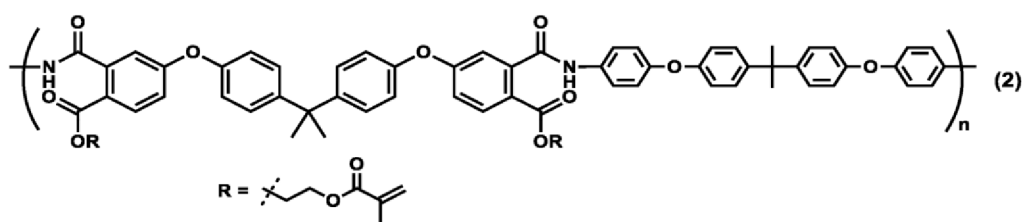
在500毫升容量之四口燒瓶中，加入合成例1之溶液120.21g，冷卻至5°C以下，加入將 $\gamma$ -丁內酯27.08g、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(SEIKA製)18.36g(0.045mol)溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮(關東化學，鹿特級)47.25g的溶液，以 $\gamma$ -丁內酯7.5g洗淨。在此，以30分鐘滴下將N,N'-二異丙基碳二亞胺(東京化成工業(股)製)12.22g(0.097mol)溶解於 $\gamma$ -丁內酯39.5g的溶液，以5°C攪拌25小時後，添加乙醇(關東化學，特級)7.0g，攪拌1小時。然後，加入苯二甲酸(東京化成工業(股)製)0.558g，攪拌1小時後，藉由過濾去除反應液所產生的沉澱物，過濾物以 $\gamma$ -丁內酯18.75g二次洗淨，得到反應混合物。

【0113】將所得之反應混合物加入1,175g之甲醇(關東化學，特級)中，生成由粗聚合物所構成的沉澱物。將沉澱物過濾，溶解於苯二甲酸0.556g、N-甲基-2-吡咯烷酮47.25g、四氫呋喃(關東化學，特級)237.5g中，得到粗聚合物溶液。將所得之粗聚合物溶液滴下至2,375g的水中，使聚合物沉澱，所得之沉澱物過濾取得，過濾物以甲醇

237.5g二次洗淨，進行真空乾燥得到聚合物。以GPC(標準聚苯乙烯換算)測定此聚合物之分子量，重量平均分子量(Mw)為14,302。收率為87.13%。此聚合物具有下述式(2)表示之重複單元結構。

## 【0114】

【化35】



## 【0115】

<合成例3>(作為聚醯亞胺前驅物之聚合物(2)之合成)

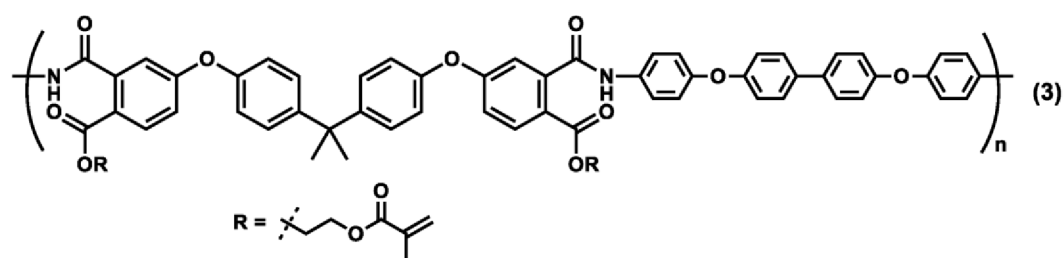
在500毫升容量之四口燒瓶中，加入合成例1之溶液120.21g，冷卻至5℃以下，加入將γ-丁內酯19.55g、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基(SEIKA製)16.48g(0.045mol)溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮(關東化學，鹿特級)47.25g的溶液，以γ-丁內酯7.5g洗淨。在此，以30分鐘滴下將N,N'-二異丙基碳二亞胺(東京化成工業(股)製)12.22g(0.097mol)溶解於γ-丁內酯39.5g的溶液，以5℃攪拌25小時後，加入乙醇(關東化學，特級)7.0g，攪拌1小時。然後，加入苯二甲酸(東京化成工業(股)製)0.541g，攪拌1小時後，將反應液所產生的沉澱物藉由過濾去除，過濾物以γ-丁內酯18.75g二次洗淨，得到反應混合物。

【0116】將所得之反應混合物加入1,175g之甲醇(關東

化學，特級)中，生成由粗聚合物所構成的沉澱物。將沉澱物過濾，溶解於苯二甲酸 0.539g、N-甲基-2-吡咯烷酮 47.25g、四氫呋喃(關東化學，特級)237.5g，得到粗聚合物溶液。將所得之粗聚合物溶液滴下至 2,375g 的水中，使聚合物沉澱，所得之沉澱物過濾取得，過濾物以甲醇 237.5g 二次洗淨，進行真空乾燥得到聚合物。以 GPC(標準聚苯乙烯換算)測定此聚合物之分子量，重量平均分子量 (Mw) 為 11,401。收率為 85.63%。此聚合物具有下述式 (3) 表示之重複單元結構。

## 【0117】

【化 3 6】

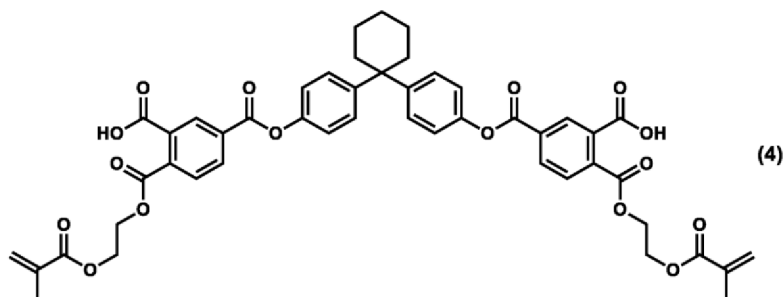


## &lt;合成例 4&gt;(單體合成)

將 BPZ-TME(本州化學)50.000g(0.081mol)置入 500 毫升容量的四口燒瓶中，加入 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(日本觸媒製)21.21g(0.163mol)、對苯二酚(東京化成工業(股)製)0.089g(0.001mol)及  $\gamma$ -丁內酯(關東化學，鹿特級)150g，在 23°C 下加入吡啶(關東化學，脫水)12.82g(0.162mol)，攪拌 2 小時。得到下述式 (4) 表示之單體。HPLC 之純度為 95.86%。

## 【 0118】

【化 3 7】



## 【 0119】

<合成例 5>(作為聚醯亞胺前驅物之聚合物(3)之合成)

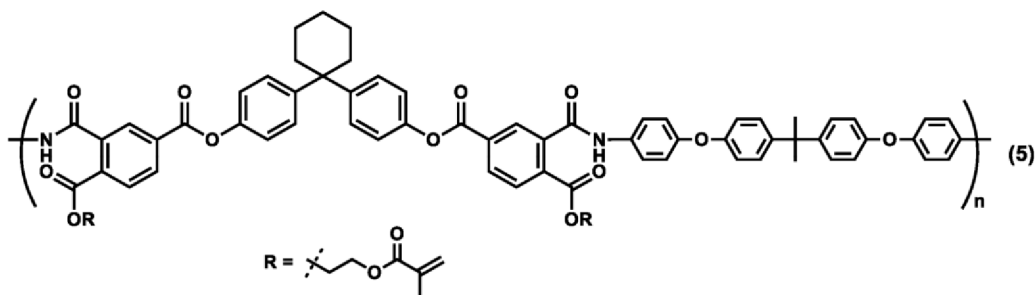
在 500 毫升容量之四口燒瓶中，加入合成例 4 之溶液 117.07g，冷卻至 5℃ 以下，加入將  $\gamma$ -丁內酯 27.08g、2,2-雙 [4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷 (SEIKA 製) 15.79g (0.038mol) 溶解於 N-乙基-2-吡咯烷酮 (日本 REFINE 製) 47.25g 的溶液，以  $\gamma$ -丁內酯 7.5g 洗淨。在此，以 60 分鐘滴下將 N,N'-二異丙基碳二亞胺 (東洋紡製) 10.51g (0.083mol) 溶解於  $\gamma$ -丁內酯 39.5g 的溶液，在 5℃ 下攪拌 21 小時後，添加乙醇 (關東化學，特級) 7.0g，攪拌 1 小時。然後，加入苯二甲酸 (東京化成工業(股)製) 0.514g (0.003mol)，攪拌 1 小時後，藉由過濾去除反應液所產生的沉澱物，過濾物以  $\gamma$ -丁內酯 18.75g 二次洗淨，得到反應混合物。

【 0120】將所得之反應混合物加入 1175g 之甲醇 (關東化學，特級) 中，生成由粗聚合物所構成的沉澱物。將沉澱物過濾，溶解於苯二甲酸 0.514g (0.003mol)、N-乙基-2-吡咯烷酮 47.25g、四氫呋喃 (關東化學，特級) 237.5g，得

到粗聚合物溶液。將所得之粗聚合物溶液滴下至2375g的水中，使聚合物沉澱，所得之沉澱物過濾取得，過濾物以甲醇237.5g二次洗淨，進行真空乾燥得到聚合物。以GPC(標準聚苯乙烯換算)測定此聚合物之分子量，重量平均分子量(Mw)為44,395。收率為89.70%。此聚合物具有下述式(5)表示之重複單元結構。

## 【0121】

【化38】



## 【0122】

<合成例6>(作為聚醯亞胺前驅物之聚合物(4)之合成)

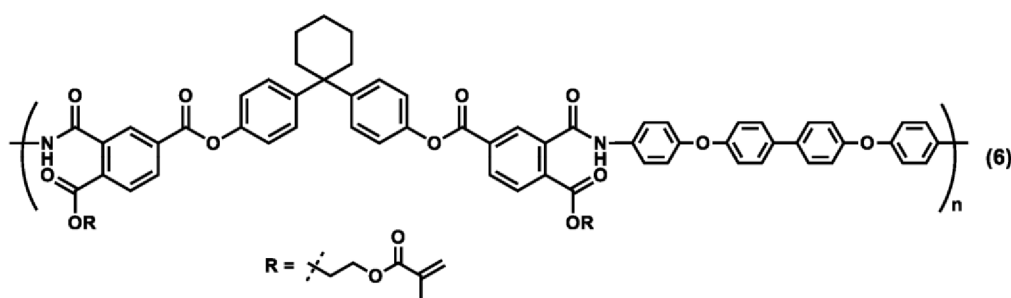
在500毫升容量之四口燒瓶中，加入合成例4之溶液93.65g，冷卻至5℃以下，加入將γ-丁內酯21.66g、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基(SEIKA製)11.34g(0.031mol)溶解於N-乙基-2-吡咯烷酮(日本REFINE製)37.80g的溶液，以γ-丁內酯6.0g洗淨。在此，以80分鐘滴下將N,N'-二異丙基碳二亞胺(東洋紡製)8.41g(0.067mol)溶解於γ-丁內酯31.6g的溶液，在5℃下攪拌23小時後，添加乙醇(關東化學，特級)5.6g，攪拌1小時。然後，加入苯二甲酸(東京化成工業(股)製)0.398g(0.002mol)，攪拌1小時後，藉由過濾去除反

應液所產生的沉澱物，過濾物以 $\gamma$ -丁內酯 15.00g 二次洗淨，得到反應混合物。

【0123】將所得之反應混合物加入 940g 之甲醇(關東化學，特級)中，生成由粗聚合物所構成的沉澱物。將沉澱物過濾，溶解於苯二甲酸 0.398g(0.002mol)、N-乙基-2-吡咯烷酮 37.80g、四氫呋喃(關東化學，特級)190.0g，得到粗聚合物溶液。將所得之粗聚合物溶液滴下至 1900g 的水中，使聚合物沉澱，所得之沉澱物過濾取得，過濾物以甲醇 190.0g 二次洗淨，進行真空乾燥得到聚合物。以 GPC(標準聚苯乙烯換算)測定此聚合物之分子量，重量平均分子量(Mw)為 37,162。收率為 93.62%。此聚合物具有下述式(6)表示之重複單元結構。

【0124】

【化 3 9】



【0125】

<合成例 7>(作為聚醯亞胺前驅物之聚合物(5)之合成)

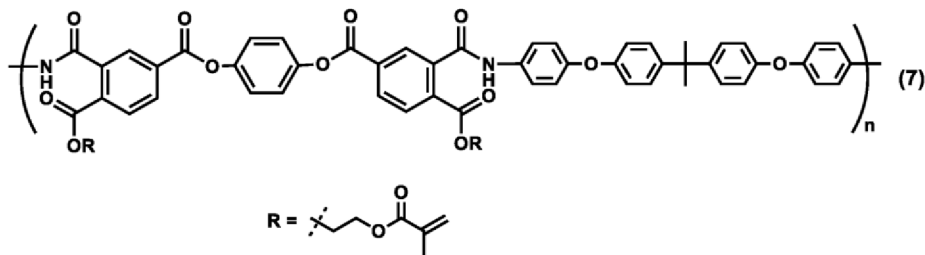
將 TAHQ(日本精化(股)製)25.000g(0.055mol)置入 500 毫升容量之四口燒瓶中，加入 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(日本觸媒製)14.268g(0.110mol)、對苯二酚(東京化成工業

(股)製)0.060g(0.00055mol)及 $\gamma$ -丁內酯(關東化學，鹿特級)75g，在23℃下，添加吡啶(關東化學，脫水)12.82g(0.109mol)，攪拌2小時。

然後，冷卻至5℃以下，加入將 $\gamma$ -丁內酯 45.553g、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(SEIKA製)22.17g(0.053mol)溶解於N-乙基-2-吡咯烷酮(日本REFINE製)47.25g的溶液，以 $\gamma$ -丁內酯7.5g洗淨。在此，以60分鐘滴下將N,N'-二異丙基碳二亞胺(東洋紡製)14.05g(0.111mol)溶解於 $\gamma$ -丁內酯39.5g的溶液，在5℃下攪拌24小時後，添加乙醇(關東化學，特級)7.0g，攪拌1小時。然後，加入苯二甲酸(東京化成工業(股)製)0.614g(0.004mol)，攪拌1小時後，藉由過濾去除反應液所產生的沉澱物，過濾物以 $\gamma$ -丁內酯18.75g二次洗淨，得到反應混合物。

**【0126】**將所得之反應混合物加入1175g之甲醇(關東化學，特級)中，生成由粗聚合物所構成的沉澱物。將沉澱物過濾，溶解於苯二甲酸0.614g(0.004mol)、N-乙基-2-吡咯烷酮47.25g、四氫呋喃(關東化學，特級)237.5g中，得到粗聚合物溶液。將所得之粗聚合物溶液滴下至2375g的水中，使聚合物沉澱，所得之沉澱物過濾取得，過濾物以甲醇237.5g二次洗淨，進行真空乾燥得到聚合物。以GPC(標準聚苯乙烯換算)測定此聚合物之分子量，重量平均分子量(Mw)為25,816。收率為90.8%。此聚合物具有下述式(7)表示之重複單元結構。

【化40】



【0127】

&lt;實施例1&gt;

將合成例2所得之聚合物7.989g、IRGACURE[註冊商標]OXE01(BASF公司製、光聚合起始劑)0.1563g、AOI-BM(昭和電工股份公司製、2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)乙基丙烯酸酯)1.6899g、KBM-5103(信越化學工業股份公司製、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)0.1267g、IRGANOX[註冊商標]3114(BASF公司製、受阻酚系抗氧化劑)0.1267g、及苯二甲酸(東京化成工業股份公司製)0.0845g溶解於環戊酮9.00g、乙基乳酸酯3.00g、N-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)2.827g中，調製組成物。然後，使用孔徑5 $\mu\text{m}$ 之聚丙烯製微過濾器過濾，調製負型感光性樹脂組成物。

【0128】

&lt;實施例2&gt;

將合成例3所得之聚合物7.945g、IRGACURE[註冊商標]OXE01(BASF公司製、光聚合起始劑)0.1563g、AOI-BM(昭和電工股份公司製、2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基

胺基)乙基丙烯酸酯)1.6899g、KBM-5103(信越化學工業股份有限公司製、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)0.1267g、IRGANOX[註冊商標]3114(BASF公司製、受阻酚系抗氧化劑)0.1267g、及苯二甲酸(東京化成工業股份有限公司製)0.0845g溶解於環戊酮9.00g、乙基乳酸酯3.00g、NEP2.871g中，調製組成物。然後，使用孔徑5 $\mu$ m之聚丙烯製微過濾器過濾，調製負型感光性樹脂組成物。

### 【0129】

#### <實施例3>

將合成例2所得之聚合物5.6022g、IRGACURE[註冊商標]OXE01(BASF公司製、光聚合起始劑)0.1096g、AOI-BM(昭和電工股份有限公司製、2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)乙基丙烯酸酯)2.370g、KBM-5103(信越化學工業股份有限公司製、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)0.089g、IRGANOX[註冊商標]3114(BASF公司製、受阻酚系抗氧化劑)0.089g、及苯二甲酸(東京化成工業股份有限公司製)0.059g溶解於環戊酮7.376g、乙基乳酸酯2.458g、NEP2.338g，調製組成物。然後，使用孔徑5 $\mu$ m之聚丙烯製微過濾器過濾，調製負型感光性樹脂組成物。

### 【0130】

#### <實施例4>

將合成例2所得之聚合物12.081g、IRGACURE[註冊商標]OXE01(BASF公司製、光聚合起始劑)0.236g、AOI-BM(昭和電工股份有限公司製、2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基

胺基)乙基丙烯酸酯)3.833g、KBM-5103(信越化學工業股份有限公司製、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)0.192g、IRGANOX[註冊商標]3114(BASF公司製、受阻酚系抗氧化劑)0.192g、及苯二甲酸(東京化成工業股份有限公司製)0.128g溶解於環戊酮14.160g、乙基乳酸酯4.720g、NEP4.458g，調製組成物。然後，使用孔徑5 $\mu$ m之聚丙烯製微過濾器過濾，調製負型感光性樹脂組成物。

### 【0131】

#### <實施例5>

將合成例3所得之聚合物12.014g、IRGACURE[註冊商標]OXE01(BASF公司製、光聚合起始劑)0.236g、AOI-BM(昭和電工股份有限公司製、2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)乙基丙烯酸酯)3.833g、KBM-5103(信越化學工業股份有限公司製、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)0.192g、IRGANOX[註冊商標]3114(BASF公司製、受阻酚系抗氧化劑)0.192g、及苯二甲酸(東京化成工業股份有限公司製)0.128g溶解於環戊酮14.160g、乙基乳酸酯4.720g、NEP4.525g，調製組成物。然後，使用孔徑5 $\mu$ m之聚丙烯製微過濾器過濾，調製負型感光性樹脂組成物。

### 【0132】

#### <實施例6>

將合成例3所得之聚合物11.638g、IRGACURE[註冊商標]OXE01(BASF公司製、光聚合起始劑)0.743g、AOI-BM(昭和電工股份有限公司製、2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基

胺基)乙基丙烯酸酯)3.713g、KBM-5103(信越化學工業股份有限公司製、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)0.186g、IRGANOX[註冊商標]3114(BASF公司製、受阻酚系抗氧化劑)0.186g、及苯二甲酸(東京化成工業股份有限公司製)0.124g溶解於環己酮14.160g、乙基乳酸酯4.720g、GBL4.532g，調製組成物。然後，使用孔徑5 $\mu$ m之聚丙烯製微過濾器過濾，調製負型感光性樹脂組成物。

### 【0133】

#### <實施例7>

將合成例5所得之聚合物11.8597g、IRGACURE[註冊商標]OXE01(BASF公司製、光聚合起始劑)0.2306g、AOI-BM(昭和電工股份有限公司製、2-(0-[1'-甲基亞丙基胺基]羧基胺基)乙基丙烯酸酯)3.7398g、KBM-5103(信越化學工業股份有限公司製、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)0.187g、IRGANOX[註冊商標]3114(BASF公司製、受阻酚系抗氧化劑)0.2306g、及苯二甲酸(東京化成工業股份有限公司製)0.1247g溶解於環戊酮14.4g、乙基乳酸酯4.8g、NEP4.4712g，調製組成物。然後，使用孔徑5 $\mu$ m之聚丙烯製微過濾器過濾，調製負型感光性樹脂組成物。

#### <實施例8>

除了取代合成例2所得之聚合物，而使用合成例7所得之聚合物外，與實施例4同樣的方法，調製負型感光性樹脂組成物。

**【 0134】****[電特性試驗]**

使用旋轉塗佈機，將實施例1至8調製的負型感光性樹脂組成物塗佈於積層有鋁的矽晶圓上，以115℃進行預烘烤，使用對準機(aligner)(PLA-501、CANNON股份公司製)進行曝光(i線、曝光量：500mJ/cm<sup>2</sup>)後，再以170℃烘烤，形成膜厚15μm的膜。其後，將所得之膜浸漬於6N鹽酸中。鋁溶解，膜浮起時，進行回收，切割成縱3cm、橫8cm，得到自立膜。使用此自立膜，以擾動方式共振腔法(裝置：TMR-1A、Keycom股份公司製)算出1GHz之初期之介電正切與23℃ 50%RH環境下，暴露24小時後之介電正切。測定方法詳細如下述。

**【 0135】**

(測定方法)

擾動方式共振腔法

(裝置構成)

Vector network analyzer：FieldFox N9926A(Keysight Technologies Inc.製)

空腔共振器：型號 TMR-1A(Keycom股份公司製)

容器容積：1192822mm<sup>3</sup>

測定頻率：約1GHz(依據樣品之共振頻率)

樣品軟管：PTFE製 內徑：3mm 長度：約30mm

**【 0136】** 測定結果如以下表1所示。

**【 0137】**

【表 1】

	初期介電正切	24小時後介電正切
實施例 1	0.007	0.009
實施例 2	0.006	0.009
實施例 3	0.006	0.009
實施例 4	0.006	0.009
實施例 5	0.006	0.009
實施例 6	0.007	0.008
實施例 7	0.006	0.010
實施例 8	0.005	0.009

【0138】如此，本發明中之材料係初期之介電正切低為0.007以下，且24小時後之介電正切之增加量低為0.004以下，且顯示優異之介電正切特性、吸濕耐性。

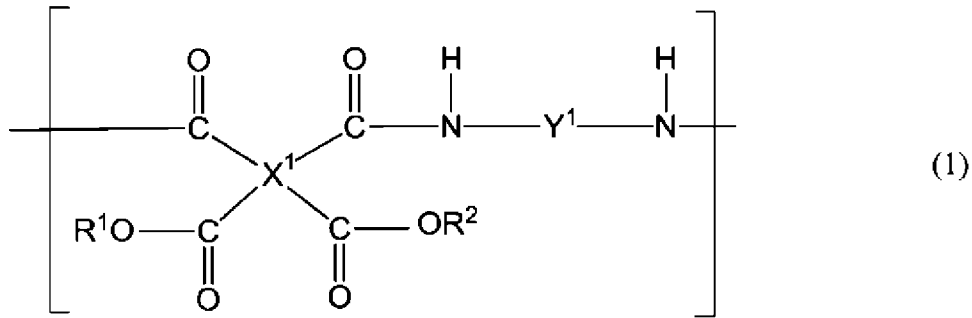
[產業上之可利用性]

【0139】依據本發明之負型感光性絕緣膜組成物時，可提供初期介電正切低，其經時變化也小的硬化體。

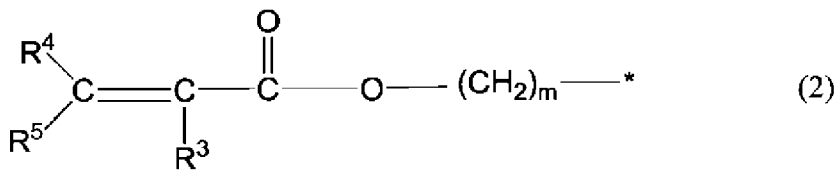
## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種負型感光性絕緣膜形成組成物，其特徵為含有：

(A)具有下述通式(1)：



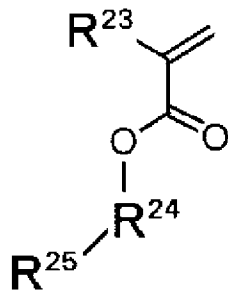
[式中，X<sup>1</sup>為包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且含有連結彼等之至少1個之醚性氧原子或酯鍵的4價有機基，Y<sup>1</sup>為包含2~8個之芳香族環及/或脂肪族環，且含有連結彼等之至少1個之醚性氧原子的2價有機基，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>各自獨立為氫原子、或下述通式(2)：



(式中，R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>各自獨立為氫原子、或碳原子數1~3之1價之有機基，m為1~10之整數，\*為與存在於通式(1)之聚醯胺酸主鏈之羧酸的鍵結部位)表示之基]

表示之單元結構的聚醯亞胺前驅物；及

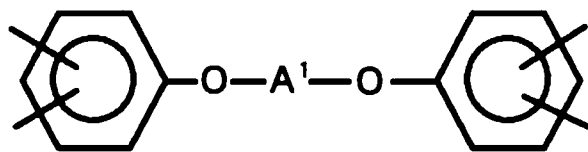
(B)下述通式(20)：



(20)

[式中， $R^{23}$ 表示氫原子或甲基， $R^{24}$ 表示可具有取代基，可被氧原子中斷之碳原子數1至5之伸烷基， $R^{25}$ 表示異氰酸酯基或封端異氰酸酯基]表示之異氰酸酯化合物。

【請求項2】如請求項1之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $X^1$ 為下述式(11)：

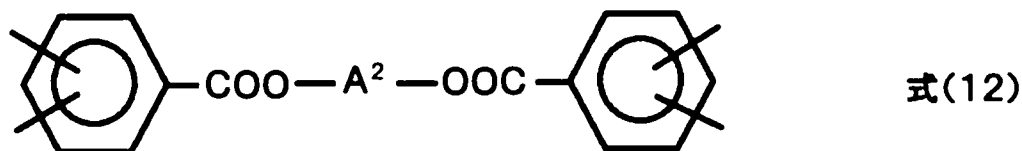


式(11)

(式中， $A^1$ 為直接鍵結、包含被可被鹵素原子取代，可形成環之伸烷基、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、或 $-O-$ 中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基)表示。

【請求項3】如請求項2之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $A^1$ 為直接鍵結、或包含被可被鹵素原子取代，可形成環之碳原子數2~4之伸烷基中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基。

【請求項4】如請求項1之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $X^1$ 為下述式(12)：



(式中， $A^2$ 為直接鍵結、包含被可被鹵素原子取代之伸烷基、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、或 $-O-$ 中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基)表示。

【請求項5】如請求項4之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $A^2$ 為直接鍵結、或包含被可被鹵素原子取代，可形成環之碳原子數2~4之伸烷基中斷之碳原子數6~40之芳香族環及/或脂肪族環的2價有機基。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $Y^1$ 為下述式(13)：

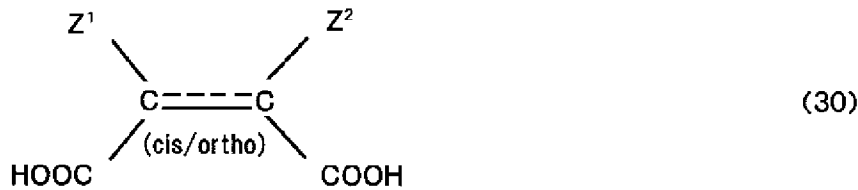


(式中， $B^1$ 為伸聯苯基、或可被鹵素原子取代之碳原子數2~10之伸烷基中斷之伸聯苯基)

表示。

【請求項7】如請求項6之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中上述 $B^1$ 為可被鹵素原子取代之碳原子數2~10之伸烷基中斷的伸聯苯基。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之負型感光性絕緣膜形成組成物，其中進一步包含下述通式(30)表示之(C)羧酸化合物或其酸酐，



[式中， $Z^1$ 及 $Z^2$ 各自獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、巰基、羧基、氰基、甲醯基、鹵代甲醯基、磺酸基、硝基、亞硝基、側氧基、硫基、可被取代之碳原子數1~10之烷基、烷氧基、或烷基磺醯基、可被取代之碳原子數2~10之烯基、炔基、或烷氧基羰基、或可被取代之胺基、亞胺基、或胺基甲醯基，

$Z^1$ 及 $Z^2$ 相互鍵結可形成可含有雜原子，可具有取代之基，可進行縮合之環，該環為芳香族環時，

====

表示HOOC相對於COOH為鄰位的共軛雙鍵，該環為芳香族環以外的情形，

====

表示HOOC與COOH之順式型雙鍵]。

【請求項9】一種感光性樹脂膜，其係如請求項1至8中任一項之負型感光性絕緣膜形成組成物之塗佈膜的燒成物。

【請求項10】如請求項9之感光性樹脂膜，其中在23℃、50%RH環境下，曝露24小時後之介電正切之上昇，相較於形成後，未達0.005。

【請求項11】一種附硬化凹凸圖案之基板之製造方法，其係含有以下的步驟：

(1) 將如請求項1至8中任一項之負型感光性絕緣膜形成組成物塗佈於基板上，在該基板上形成感光性樹脂層的步驟，

(2) 將該感光性樹脂層進行曝光的步驟，

(3) 該曝光後之感光性樹脂層進行顯影，形成凹凸圖案之步驟，及

(4) 該凹凸圖案進行加熱處理，形成硬化凹凸圖案的步驟。

**【請求項12】**一種附硬化凹凸圖案之基板，其係藉由如請求項11的方法來製造。

**【請求項13】**一種半導體裝置，其係具備半導體元件，設置於該半導體元件之上部或下部之硬化膜的半導體裝置，該硬化膜為如請求項12的硬化凹凸圖案。