202332993

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202332993 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：111145847 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/037 (2006.01)* *G03F7/038 (2006.01)*
C08G73/10 (2006.01) *H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2021/12/09 日本 2021-199984

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：遠藤貴文 ENDO, TAKAFUMI (JP) ；石井秀則 ISHII, HIDENORI (JP) ；坂口崇洋 SAKAGUCHI, TAKAHIRO (JP) ；荻野浩司 OGINO, HIROSHI (JP) ；星野有輝 HOSHINO, YUKI (JP)

(74)代理人：周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 86 頁

(54)名稱

感光性樹脂組成物

(57)摘要

一種感光性樹脂組成物，含有：具有具光聚合性基之 2 價芳香族基及碳原子數 10~60 之 2 價之脂肪族烴基的聚醯亞胺及溶劑。

【發明摘要】

【中文發明名稱】　感光性樹脂組成物

【中文】

一種感光性樹脂組成物，含有：具有具光聚合性基之2價芳香族基及碳原子數10~60之2價之脂肪族烴基的聚醯亞胺及溶劑。

【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】　感光性樹脂組成物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於感光性樹脂組成物、從該組成物獲得之樹脂膜、使用了該組成物之感光性阻劑薄膜、附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法、及具有硬化浮雕圖案之半導體裝置。

【先前技術】

【0002】

以往，於電子零件之絕緣材料、及半導體裝置之鈍化膜、表面保護膜、層間絕緣膜等，使用兼具優良耐熱性、電特性及機械特性之聚醯亞胺樹脂。該聚醯亞胺樹脂之中，以感光性聚醯亞胺前驅物之形態來供給者，藉由該前驅物之塗布、曝光、顯影、及熟化所為之熱醯亞胺化處理，可輕易地形成耐熱性之浮雕圖案被膜。如此之感光性聚醯亞胺前驅物有著相較於以往之非感光型聚醯亞胺樹脂，可大幅地縮短步驟的特徵。

【0003】

專利文獻1及專利文獻2中，有人提出含有使用了具有(甲基)丙烯醯基氧基之二胺之聚醯胺酸或聚醯亞胺的感光性樹脂組成物。

此外，專利文獻3中，有人提出一種感光性樹脂組成物，作為可獲得充分之顯影性，且能以厚膜而解像度良好地進行像形成的感光性樹脂組成物，含有(A)

於主鏈具有碳數5~20之伸烷基且於二胺殘基具有乙烯性不飽和基的聚醯胺酸、及(B)光聚合性化合物、及(C)光聚合起始劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2000-347404號公報

[專利文獻2]日本特表2012-516927號公報

[專利文獻3]日本特開2009-251451號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

近年，半導體裝置係因為需要將大容量之情報以高速進行傳輸、處理，故有電信號之高頻化之進展。高頻之電信號係容易衰退，故需要降低傳輸損失。因此，對於使用於半導體裝置之樹脂要求低介電損耗正切。

【0006】

此外，形成硬化浮雕圖案時，進行顯影液所為之顯影，一般而言使用鹼性水溶液顯影液或有機溶劑顯影液。用以獲得硬化浮雕圖案之感光性樹脂藉由曝光、顯影，係分為曝光部之感光性樹脂溶解於顯影液，未曝光部之感光性樹脂殘留的正型、及未曝光部之感光性樹脂溶解於顯影液，曝光部之感光性樹脂殘留的負型。尤其，負型係雖然解像性比正型差，但厚膜化、薄膜化容易且可靠性優良，而使用於需要如此特徵的半導體裝置的製造中。然而，以往之含有聚醯胺酸之負

型感光性樹脂，因為由浮雕圖案形成硬化浮雕圖案時會產生硬化膜之收縮，故有尺寸安定性低的問題。此外，亦要求改善熱機械特性。進一步地，含有聚醯胺酸之負型感光性樹脂，有保存安定性低的問題。另一方面，在含有聚醯亞胺之負型感光性樹脂的情況，有於有機溶劑顯影中顯影時間長的問題。

【0007】

因此，有在尋求在獲得之硬化膜中具有低介電損耗正切且尺寸安定性及熱機械特性亦優良，進一步地於保存安定性優良，並且即使在含有聚醯亞胺之情況下，於有機溶劑顯影中之顯影時間仍短的感光性樹脂組成物。

然而，專利文獻1~專利文獻3中記載之感光性樹脂組成物並無法符合此等全部特性。

【0008】

本發明之目的係有鑑於上述事情，而提供獲得之硬化膜中具有低介電損耗正切且尺寸安定性及熱機械特性亦優良，進一步地保存安定性優良且即使在含有聚醯亞胺之情況於有機溶劑顯影中之顯影時間仍短的感光性樹脂組成物、從該組成物獲得之樹脂膜、使用了該組成物之感光性阻劑薄膜、附設硬化浮雕圖案基板之製造方法、以及具有硬化浮雕圖案之半導體裝置。

[解決課題之手段]

【0009】

本案發明者們，為了達成上述課題深入探討之結果，發現藉由使感光性樹脂組成物中含有具有具光聚合性基之2價芳香族基及碳原子數10~60之2價脂肪族烴基之聚醯亞胺，則在獲得之硬化膜中具有低介電損耗正切且尺寸安定性及熱

機械特性亦優良，進一步地保存安定性優良且即使在含有聚醯亞胺之情況於有機溶劑顯影中之顯影時間仍短的感光性樹脂組成物，而完成本發明。

【0010】

[1]一種感光性樹脂組成物，含有：具有光聚合性基之2價芳香族基及碳原子數10~60之2價脂肪族烴基的聚醯亞胺及溶劑。

[2]如[1]之感光性樹脂組成物，其中，該聚醯亞胺係聚醯胺酸之醯亞胺化物，

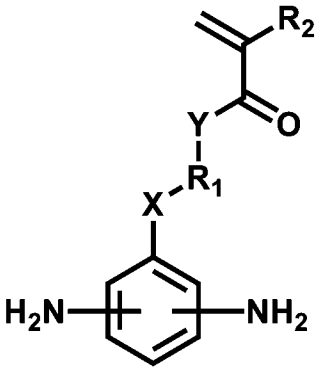
該聚醯胺酸係二胺成分與四羧酸衍生物之反應生成物，

該二胺成分包含具有光聚合性基之芳香族二胺化合物及碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物。

[3]如[2]之感光性樹脂組成物，其中，該具有光聚合性基之芳香族二胺化合物係以下式(1-a)表示，

該碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物係以下式(1-b)表示；

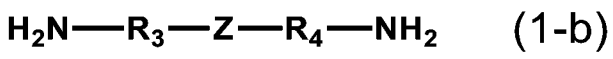
[化1]



(1-a)

式(1-a)中，X表示直接鍵結、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺甲酸酯鍵、或脲鍵，Y表示氧原子或NH基，R_1表示直接鍵結、或亦可經羥基取代之碳原子數2~6之伸烷基，R_2表示氫原子或甲基；

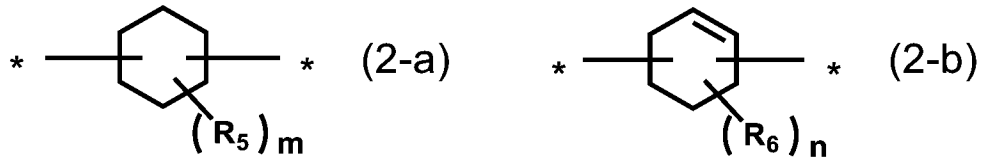
[化2]



$$H_2N—R_3—Z—R_4—NH_2 \qquad (1\text{-}b)$$

式(1-b)中，R_3、及R_4係各自獨立地表示碳原子數5~20之伸烷基或碳原子數5~20之伸烯基，Z表示直接鍵結、或下式(2-a)或者下式(2-b)表示之2價有機基；

[化3]



(2-a)　　(2-b)

式(2-a)中，R_5表示碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基，m表示0~4之整數；m為2以上時，R_5可相同亦可不同；

式(2-b)中，R_6表示碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基，n表示0~4之整數；n為2以上時，R_6可相同亦可不同；

＊表示原子鍵。

[4]如[3]之感光性樹脂組成物，其中，該式(1-a)中之X表示酯鍵，且Y表示氧原子。

[5]如[3]或[4]之感光性樹脂組成物，其中，該式(1-a)中之R_1係表示1，2-伸乙基。

[6]如[3]之感光性樹脂組成物，其中，該式(1-b)表示之脂肪族二胺化合物係二聚脂肪族二胺。

[7]如[2]至[6]中任一項之感光性樹脂組成物，其中，該四羧酸衍生物係四羧酸二酐。

[8]如[1]至[7]中任一項之感光性樹脂組成物，更含有光自由基聚合起始劑。

[9]如[1]至[8]中任一項之感光性樹脂組成物，更含有交聯性化合物。

[10]如[1]至[9]中任一項之感光性樹脂組成物，其中，係絕緣膜形成用。

[11]如[1]至[10]中任一項之感光性樹脂組成物，其中，係負型感光性樹脂組成物。

[12]一種樹脂膜，係如[1]至[11]中任一項之感光性樹脂組成物之塗布膜的煅燒物。

[13]如[12]之樹脂膜，係絕緣膜。

[14]一種感光性阻劑薄膜，具有：基材薄膜、由如[1]至[11]中任一項之感光性樹脂組成物形成之感光性樹脂層、及覆蓋膜(cover film)。

[15]一種附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法，包含下述步驟：

(1)將如[1]至[11]中任一項之感光性樹脂組成物塗布至基板上，於該基板上形成感光性樹脂層、

(2)將該感光性樹脂層予以曝光、

(3)將該曝光後之感光性樹脂層進行顯影，形成浮雕圖案、及

(4)將該浮雕圖案進行加熱處理，形成硬化浮雕圖案。

[16]如[15]之附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法，其中，該顯影中使用之顯影液係有機溶劑。

[17]一種附設硬化浮雕圖案之基板，藉由如[15]或[16]之附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法製造。

[18]一種半導體裝置，具備半導體元件及設置於該半導體元件之上部或下部之硬化膜，該硬化膜係由如[1]至[11]中任一項之感光性樹脂組成物形成之硬化浮雕圖案。

[發明之效果]

【0011】

根據本發明，可獲得：獲得之硬化膜中具有低介電損耗正切且尺寸安定性及熱機械特性亦優良，進一步地保存安定性優良且即使在含有聚醯亞胺之情況於有機溶劑顯影中之顯影時間仍短的感光性樹脂組成物、從該組成物獲得之樹脂膜、使用了該組成物之感光性阻劑薄膜、附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法、以及具有硬化浮雕圖案之半導體裝置。

【實施方式】

【0012】

(感光性樹脂組成物)

本發明之感光性樹脂組成物係至少含有聚醯亞胺及溶劑，因應需求更含有其他成分。

【0013】

<聚醯亞胺>

聚醯亞胺係具有具光聚合性基之2價芳香族基。

聚醯亞胺係具有碳原子數10~60之2價脂肪族烴基。

【0014】

本案發明者們認為藉由本發明之感光性樹脂組成物而發揮本發明之效果的理由如下所述。

藉由聚醯亞胺具有具光聚合性基之2價芳香族基，會對含有聚醯亞胺之樹脂組成物賦予感光性。

藉由聚醯亞胺具有碳原子數10~60之2價脂肪族烴基，硬化膜之介電損耗正切會變低。

藉由聚醯亞胺具有碳原子數10~60之2價脂肪族烴基，能縮短於有機溶劑顯影中之顯影時間。

感光性樹脂組成物藉由含有聚醯亞胺，於獲得之硬化膜中之尺寸安定性優良。此外，熱機械特性優良(高Tg及低線膨脹係數)。

藉由感光性樹脂組成物含有聚醯亞胺，感光性樹脂組成物之保存安定性優良。

【0015】

聚醯亞胺係例如聚醯胺酸之醯亞胺化物。

聚醯胺酸係例如二胺成分與四羧酸衍生物之反應生成物。

【0016】

聚醯亞胺之醯亞胺化率沒有一定要為100%。聚醯亞胺之醯亞胺化率，例如亦可為90%以上，亦可為95%以上，亦可為98%以上。

【0017】

<<具有光聚合性基之2價芳香族基>>

作為光聚合性基，可舉例如自由基聚合性基、陽離子聚合性基、陰離子聚合性基。此等之中，宜為自由基聚合性基。

作為自由基聚合性基，可舉例如丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯基醚基、乙烯基醚基、乙烯基等。

【0018】

作為具有光聚合性基之2價芳香族基中之芳香族環，可舉例如苯環、萘環、蒽環等。

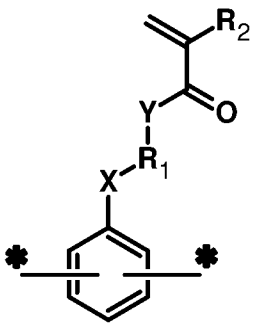
【0019】

具有光聚合性基之2價芳香族基，例如從二胺移除了2個胺基之殘基。

【0020】

作為具有光聚合性基之2價芳香族基，宜為下式(1-A)表示之2價有機基。

[化4]



(1-A)

[式(1-A)中，X表示直接鍵結、醚鍵(-O-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-NHCO-)、胺甲酸酯鍵(-NHCOO-)、或脲鍵(-NHCONH-)，Y表示氧原子或NH基，R_1表示直接鍵結、或亦可經羥基取代之碳原子數2~6之伸烷基，R_2表示氫原子或甲基。＊表示原子鍵。]

【0021】

式(1-A)中之2個原子鍵，係例如鍵結於氮原子之原子鍵。

【0022】

本說明書中，就亦可經羥基取代之碳原子數2~6之伸烷基而言，可舉例如1,1-伸乙基、1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基、1,2-伸丁基、2,3-伸丁基、1,2-伸戊基、2,4-伸戊基、1,2-伸己基、1,2-伸環丙基、1,2-伸環丁基、1,3-伸環丁基、1,2-伸環戊基、1,2-伸環己基、此等的氫原子之至少一部分經羥基取代之伸烷基(例如2-羥基-1,3-伸丙基)等。

【0023】

X宜表示酯鍵(-COO-)。

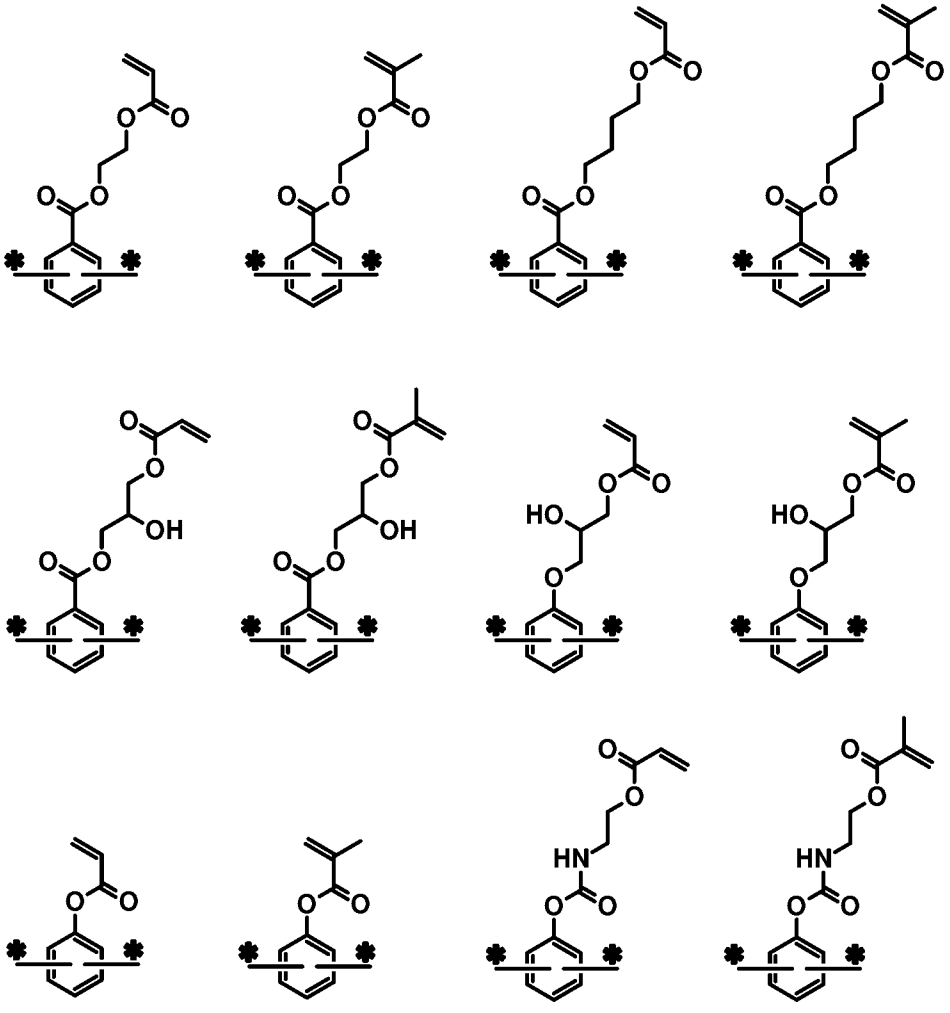
Y宜表示氧原子。

R_1宜表示1,2-伸乙基。

【0024】

作為式(1-A)表示之2價有機基，可列舉以下式表示之2價有機基。

[化5]



式中，＊表示原子鍵。2個原子鍵係例如位於相對於具有光聚合性基之取代基為間位的位置。

【0025】

<<碳原子數10~60之2價脂肪族烴基>>

作為碳原子數10~60之2價脂肪族烴基，可為飽和脂肪族烴基，亦可為不飽和脂肪族烴基。就不飽和脂肪族烴基中之不飽和基之數目而言，沒有特別之限定，可為1個，亦可為2個以上。

【0026】

碳原子數10~60之2價脂肪族烴基，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜具有脂肪族烴環。

脂肪族烴環可為飽和脂肪族烴環，亦可為不飽和脂肪族烴環。作為不飽和脂肪族烴環中之不飽和基之數目，沒有特別之限定，可為1個，亦可為2個以上。

就脂肪族烴環之員環數而言，沒有特別之限制，例如可為4員環，亦可為5員環，亦可為6員環，亦可為7員環，亦可為8員環。此外，脂肪族烴環亦可為如降莰烯般的交聯結構。

就碳原子數10~60之2價脂肪族烴基中之脂肪族烴環之數目而言，沒有特別之限定，可為1個，亦可為2個以上。

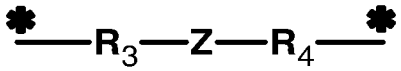
【0027】

就碳原子數10~60之2價脂肪族烴基之碳原子數而言，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為20~60，更宜為24~48，進一步宜為28~44，尤其宜為32~40。

【0028】

作為碳原子數10~60之2價脂肪族烴基，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為下式(1-B)表示之2價有機基。

[化6]

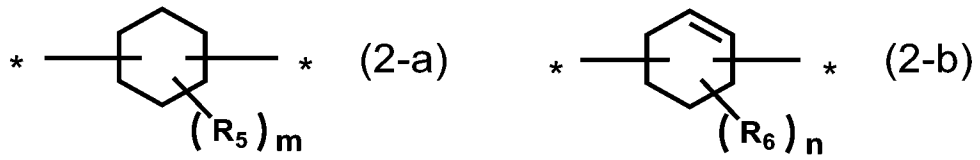


$$*—R_3—Z—R_4—* \qquad (1\text{-}B)$$

[式(1-B)中，R_3、及R_4各自獨立地表示碳原子數5~20之伸烷基或碳原子數5~20之伸烯基，Z表示直接鍵結、或下式(2-a)或者下式(2-b)表示之2價有機基。＊表示原子鍵。]

式(1-B)中之2個原子鍵，係例如鍵結於氮原子之原子鍵。

[化7]



[式(2-a)中，R_5表示碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基，m表示0~4之整數。m為2以上時，R_5可相同亦可不同。

式(2-b)中，R_6表示碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基，n表示0~4之整數。n為2以上時，R_6可相同亦可不同。

＊表示原子鍵。]

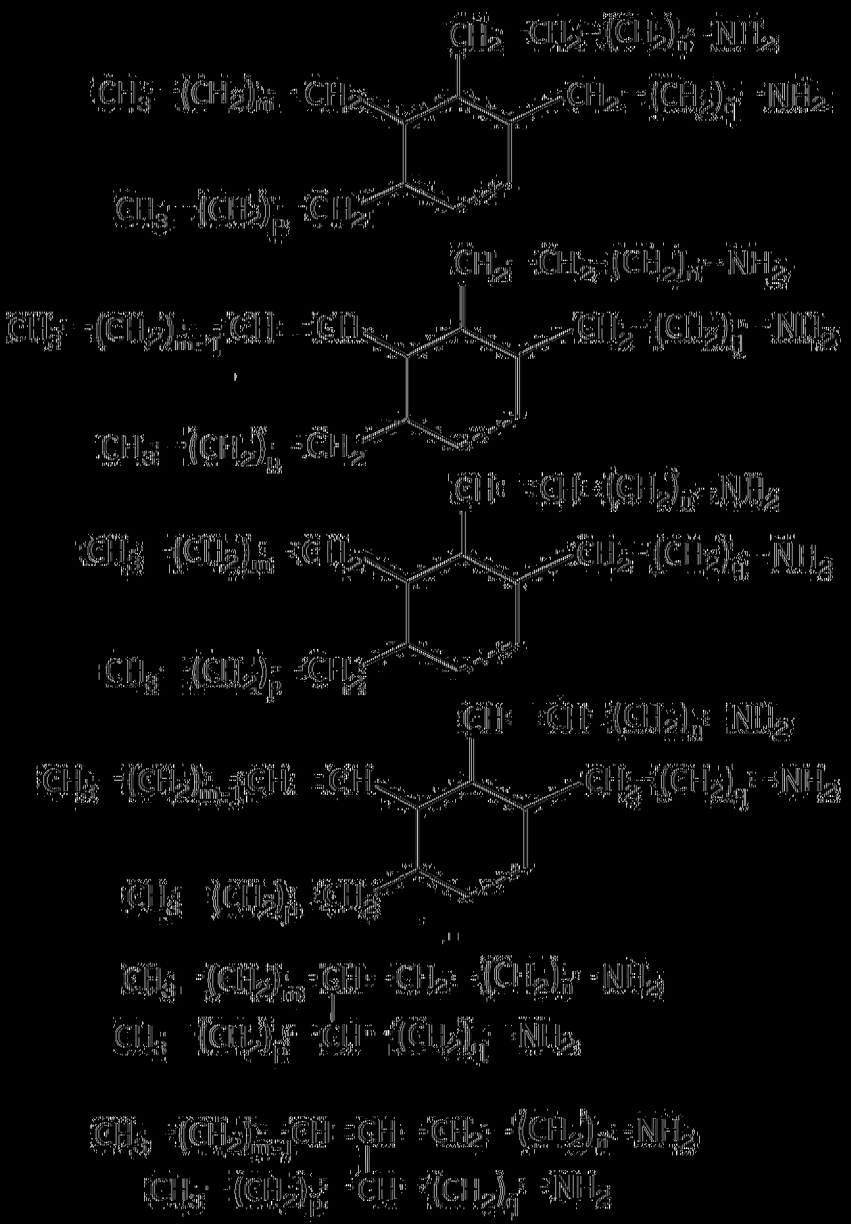
【0029】

作為碳原子數10~60之2價脂肪族烴基，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為從碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物移除了2個胺基而得的殘基，更宜為從二聚脂肪族二胺移除了2個胺基的殘基。關於二聚脂肪酸二胺，例如有記載於日本專利第6306586號說明書中。

【0030】

作為二聚脂肪族二胺，可舉例如以下二胺。

[化8]



式中，宜為m+n=6~17，宜為p+q=8~19，虛線部係碳-碳單鍵或碳-碳雙鍵的含意。

|(0031)|

作為二聚脂肪酸二胺之市售品，可列舉Versamine 551(BASF Japan Ltd.製)、Versamine 552(BASF Japan Ltd.製；Versamine 551之氫化物)、PRIAMINE[註冊商標]1075、PRIAMINE[註冊商標]1074(皆為Croda Japan KK.製)等。

|(0032)|

<<具有3個以上之芳香族環之4價有機基>>

在獲得之硬化膜中，考慮可獲得更低之介電損耗正切及更高之拉伸伸度的觀點，宜為聚醯亞胺具有具3個以上之芳香族環的4價有機基。

【0033】

具有3個以上之芳香族環之4價有機基，例如從四羧酸衍生物移除了羧基、羧酸酯基、或羧酸二酐基的殘基。具有3個以上之芳香族環之4價有機基係例如從四羧酸二酐移除了2個酸酐基之殘基。

【0034】

就具有3個以上之芳香族環之4價有機基中之芳香族環之數目而言，只要為3個以上，便沒有特別之限定，例如可為4個以上。作為芳香族環之數目的上限值，沒有特別之限定，例如可為8個以下，亦可為6個以下。

【0035】

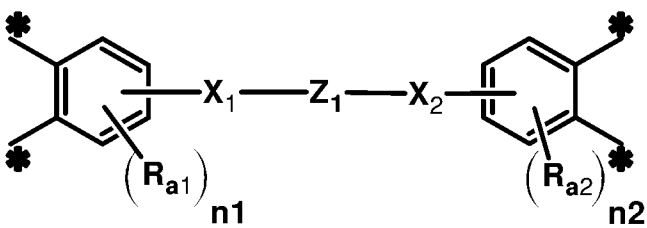
關於「3個以上之芳香族環」中芳香族環之計數方式，萘環、蒽環般之2個以上之芳香族環縮合而成之多環芳香族環係算作為1個芳香族環。因此，萘環係算作為1個芳香族環。另一方面，聯苯環因為並非縮合環故算作為2個芳香族環。而，芴環係算作為2個芳香族環。

作為芳香族環，可列舉芳香族烴環、芳香族雜環等。

【0036】

作為具有3個以上之芳香族環之4價有機基，宜為下式(2-A)表示之4價有機基。

[化9]



(2-A)

[式(2-A)中，X_1及X_2各自獨立地表示直接鍵結、醚鍵(-O-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-NHCO-)、胺甲酸酯鍵(-NHCOO-)、脲鍵(-NHCONH-)、硫醚鍵(-S-)或磺醯基鍵(-SO_2-)。

R_{a1}及R_{a2}各自獨立地表示亦可經取代之碳原子數1~6之烷基。

Z_1表示下式(3-a)、下式(3-b)或下式(3-c)表示之2價有機基。

n1及n2各自獨立地表示0~3之整數。

在R_{a1}有多個的情況，多個R_{a1}可相同亦可不同。在R_{a2}有多個的情況，多個R_{a2}可相同亦可不同。

＊表示原子鍵。]

【0037】

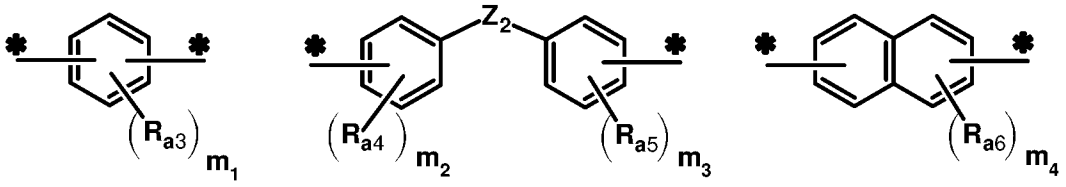
作為式(2-A)中之R_{a1}及R_{a2}中之亦可經取代之碳原子數1~6之烷基，可舉例如碳原子數1~6之烷基。作為碳原子數1~6之烷基，可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。本說明書中，烷基、伸烷基在沒有特別指明其結構的情況下，可為直鏈狀，亦可為分支狀，亦可為環狀，亦可為此等之2者以上之組合。

作為亦可經取代之碳原子數1~6之烷基中之取代基，可舉例如鹵素原子、羥基、巰基、羧基、氰基、甲醯基、鹵代甲醯基、磺基、胺基、硝基、亞硝基、側氧基、硫代基(thioxy)、碳原子數1~6之烷氧基等。

此外，「亦可經取代之碳原子數1~6之烷基」之「碳原子數1~6」，係指排除取代基之「烷基」的碳原子數。此外，就取代基之數目而言並沒有特別之限定。

【0038】

[化10]



(3-a) (3-b) (3-c)

[式(3-a)中，R_{a3}表示碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基或碳原子數1~6之烷氧基，m_1表示0~4之整數。m_1為2以上時，R_{a3}可相同亦可不同。

式(3-b)中，Z_2表示直接鍵結、或下式(4-a)或者下式(4-b)表示之2價有機基，R_{a4}及R_{a5}各自獨立地表示碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基或碳原子數1~6之烷氧基，m_2及m_3各自獨立地表示0~4之整數。m_2為2以上時，R_{a4}可相同亦可不同。m_3為2以上時，R_{a5}可相同亦可不同。

式(3-c)中，R_{a6}表示碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基或碳原子數1~6之烷氧基，m_4表示0~6之整數。m_4為2以上時，R_{a6}可相同亦可不同。

＊表示原子鍵。]

[化11]



(4-a) (4-b)

[式(4-a)中，R_7、及R_8各自獨立地表示氫原子、或亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基。

式(4-b)中，R_9、及R_{10}各自獨立地表示亦可經取代之碳原子數1~6之伸烷基或亦可經取代之碳原子數6~12之伸芳基。

＊表示原子鍵。]

【0039】

作為R_7及R_8中之亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基，可舉例如碳原子數1~6之烷基、碳原子數1~6之鹵化烷基等。

作為碳原子數1~6之烷基，可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

作為碳原子數1~6之鹵化烷基中之鹵素原子，可舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

碳原子數1~6之鹵化烷基中之鹵素化，可為一部分亦可為全部。

【0040】

作為R_9及R_{10}中之亦可經取代之碳原子數1~6之伸烷基中之取代基，可舉例如鹵素原子、羥基、巰基、羧基、氰基、甲醯基、鹵代甲醯基、磺基、胺基、硝基、亞硝基、側氧基、硫代基(thioxy)、碳原子數1~6之烷氧基等。

作為亦可經取代之碳原子數1~6之伸烷基，可舉例如碳原子數1~6之伸烷基、碳原子數1~6之鹵化伸烷基等。作為碳原子數1~6之伸烷基，可舉例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等。

此外，「亦可經取代之碳原子數1~6之伸烷基」之「碳原子數1~6」係指排除取代基之「伸烷基」之碳原子數。此外，取代基之數目並沒有特別之限定。

【0041】

作為R_9及R_{10}中之亦可經取代之碳原子數6~10之伸芳基之取代基，可舉例如鹵素原子、亦可經鹵化之碳原子數1~6之烷基、亦可經鹵化之碳原子數1~6之烷氧基等。此外，鹵化可為一部分，亦可為全部。

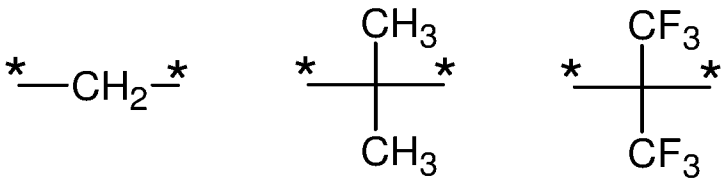
作為伸芳基，可舉例如伸苯基、伸萘基等。

此外，「亦可經取代之碳原子數6~10之伸芳基」之「碳原子數6~10」係指排除取代基之「伸芳基」之碳原子數。此外，取代基之數目係沒有特別之限定。

【0042】

作為式(4-a)表示之2價有機基，可舉例如以下式表示之2價有機基。

[化12]

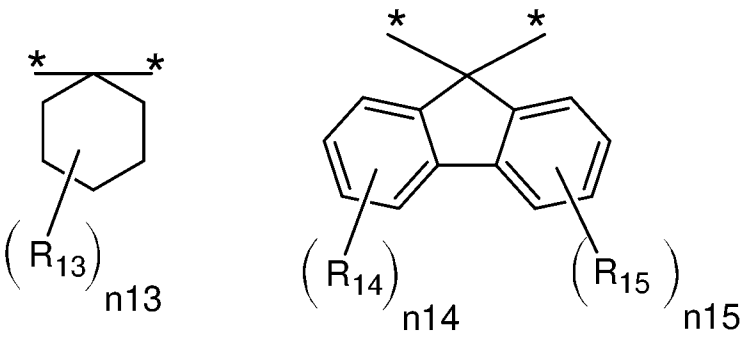


式中，＊表示原子鍵。

【0043】

作為式(4-b)表示之2價有機基，可舉例如以下式表示之2價有機基。

[化13]



式中，R_{13}~R_{15}各自獨立地表示鹵素原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基、或亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷氧基。n13表示0~5之整數。n14及n15各自獨立地表示0~4之整數。在R_{13}有多個的情況，多個R_{13}可相同亦可不同。在R_{14}有多個的情況，多個R_{14}可相同亦可不同。在R_{15}有多個的情況，多個R_{15}可相同亦可不同。＊表示原子鍵。

【0044】

作為R_{13}~R_{15}中之亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基之具體例，可舉例如碳原子數1~6之烷基、碳原子數1~6之鹵化烷基。

作為碳原子數1~6之烷基，可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

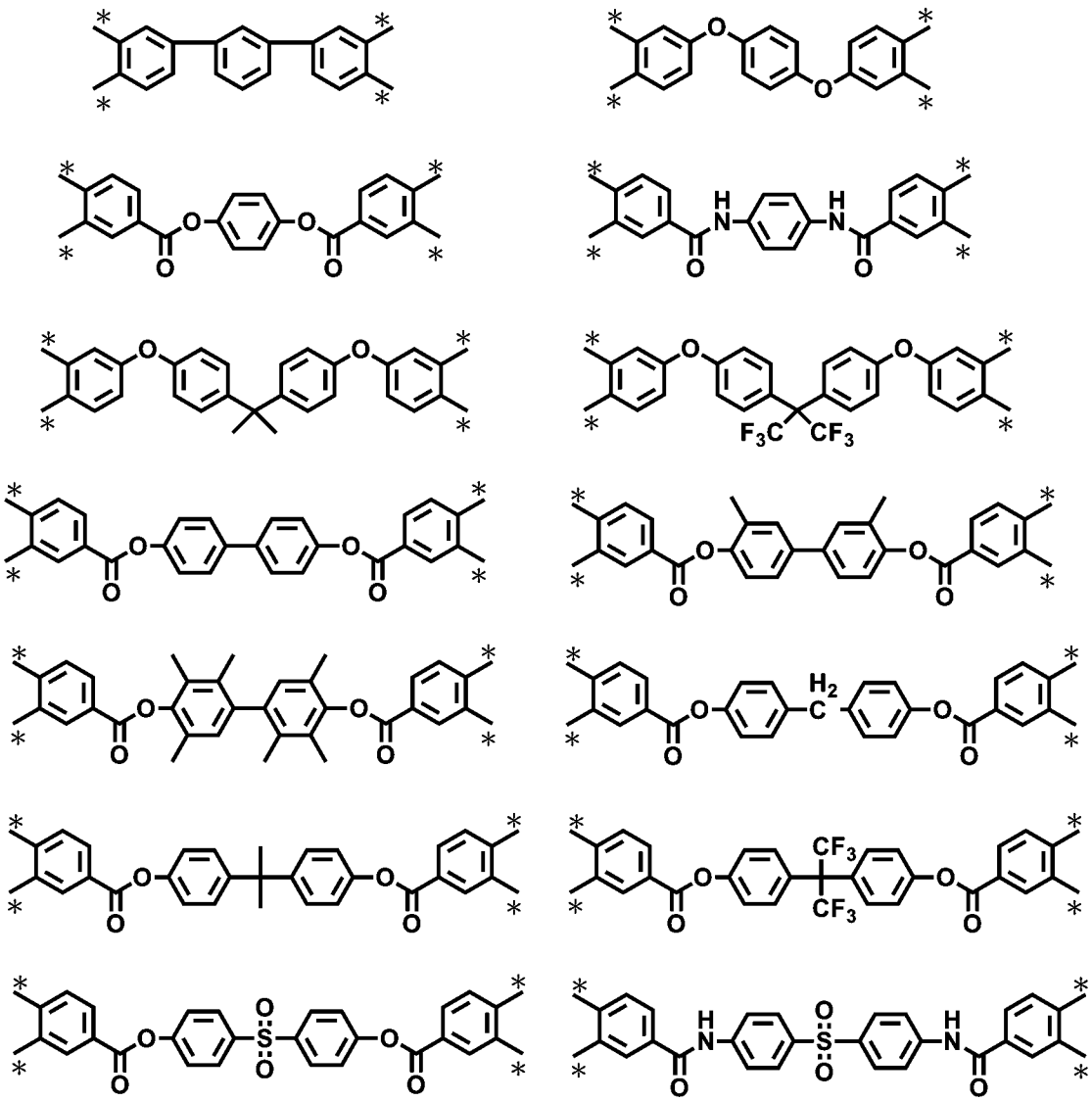
作為碳原子數1~6之鹵化烷基中之鹵素原子，可舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。碳原子數1~6之鹵化烷基中之鹵化，可為一部分，亦可為全部。

作為R_{13}~R_{15}中之亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷氧基之具體例，可列舉使亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基成為烷氧基而得者。

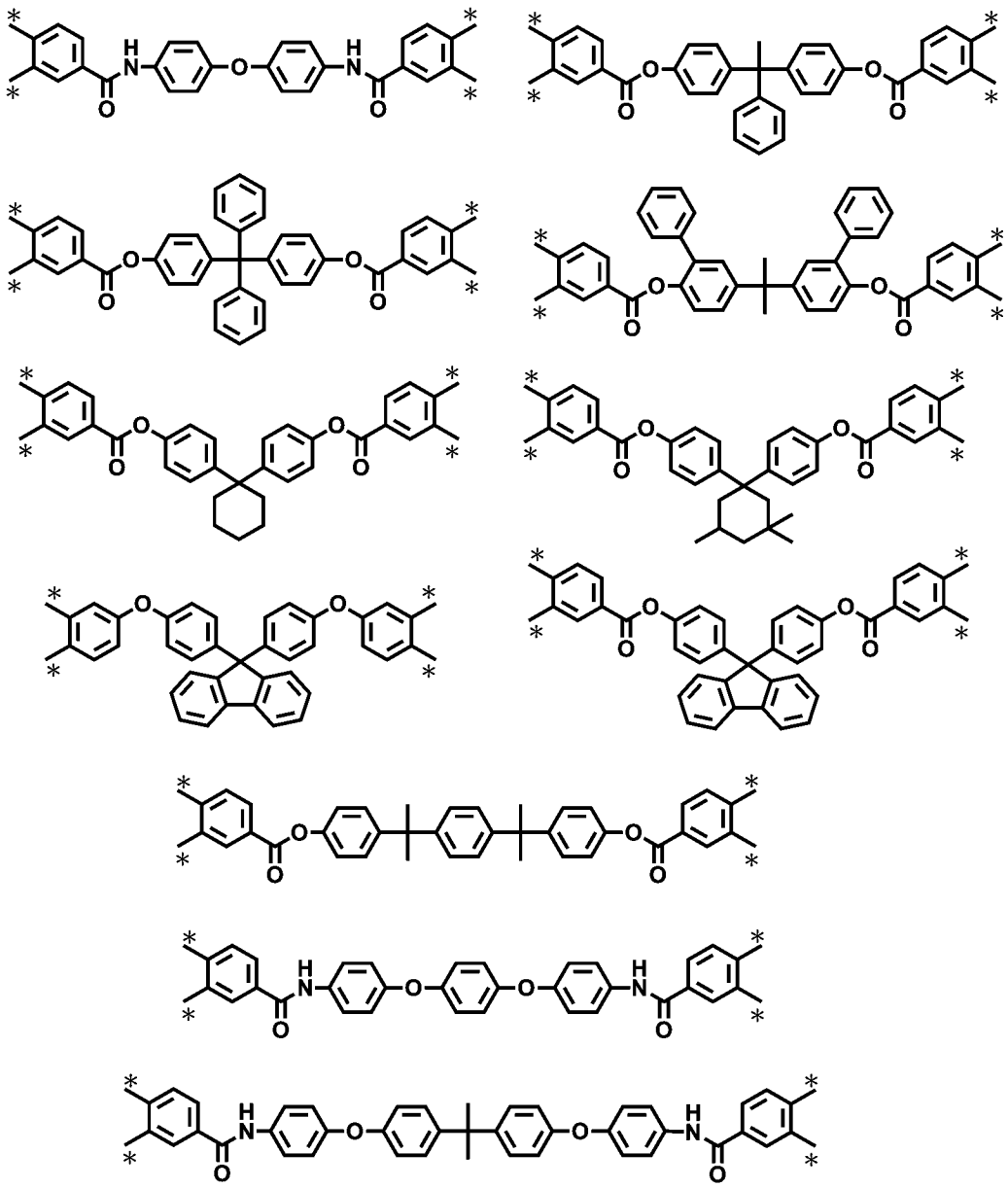
【0045】

作為具有3個以上之芳香族環之4價有機基，可舉例如以下式表示之4價有機基。

[化14]



[化15]



式中，＊表示原子鍵。

【0046】

<<具有3個以上之芳香族環之2價有機基>>

考慮在獲得之硬化膜中，可獲得更低之介電損耗正切及更高之拉伸伸度之觀點，聚醯亞胺宜具有具3個以上之芳香族環的2價有機基。此外，此處之具有3

個以上之芳香族環之2價有機基係指與上述具有光聚合性基之2價芳香族基不同的有機基。

具有3個以上之芳香族環之2價有機基，例如從二胺移除了2個胺基之殘基。

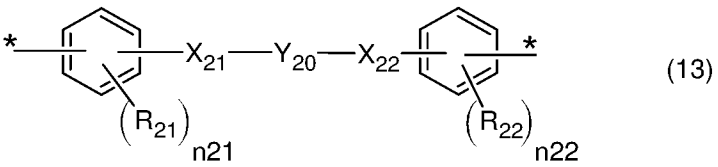
【0047】

就具有3個以上之芳香族環之2價有機基中之芳香族環之數目而言，只要為3個以上便沒有特別之限定，例如可為4個以上。就芳香族環之數目的上限值而言，沒有特別之限定，例如可為8個以下，亦可為6個以下。

【0048】

作為具有3個以上之芳香族環之2價有機基，沒有特別之限定，宜為下式(13)表示之2價有機基。

[化16]



(13)

[式(13)中，X_{21}及X_{22}各自獨立地表示直接鍵結、醚鍵(-O-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-NHCO-)、胺甲酸酯鍵(-NHCOO-)、脲鍵(-NHCONH-)、硫醚鍵(-S-)或磺醯基鍵(-SO_2-)。

R_{21}及R_{22}各自獨立地表示亦可經取代之碳原子數1~6之烷基。

Y_{20}表示以上式(3-a)、上式(3-b)或上式(3-c)表示之2價有機基。

n21及n22各自獨立地表示0~4之整數。

在R_{21}有多個的情況，多個R_{21}可相同亦可不同。在R_{22}有多個的情況，多個R_{22}可相同亦可不同。

＊表示原子鍵。]

【0049】

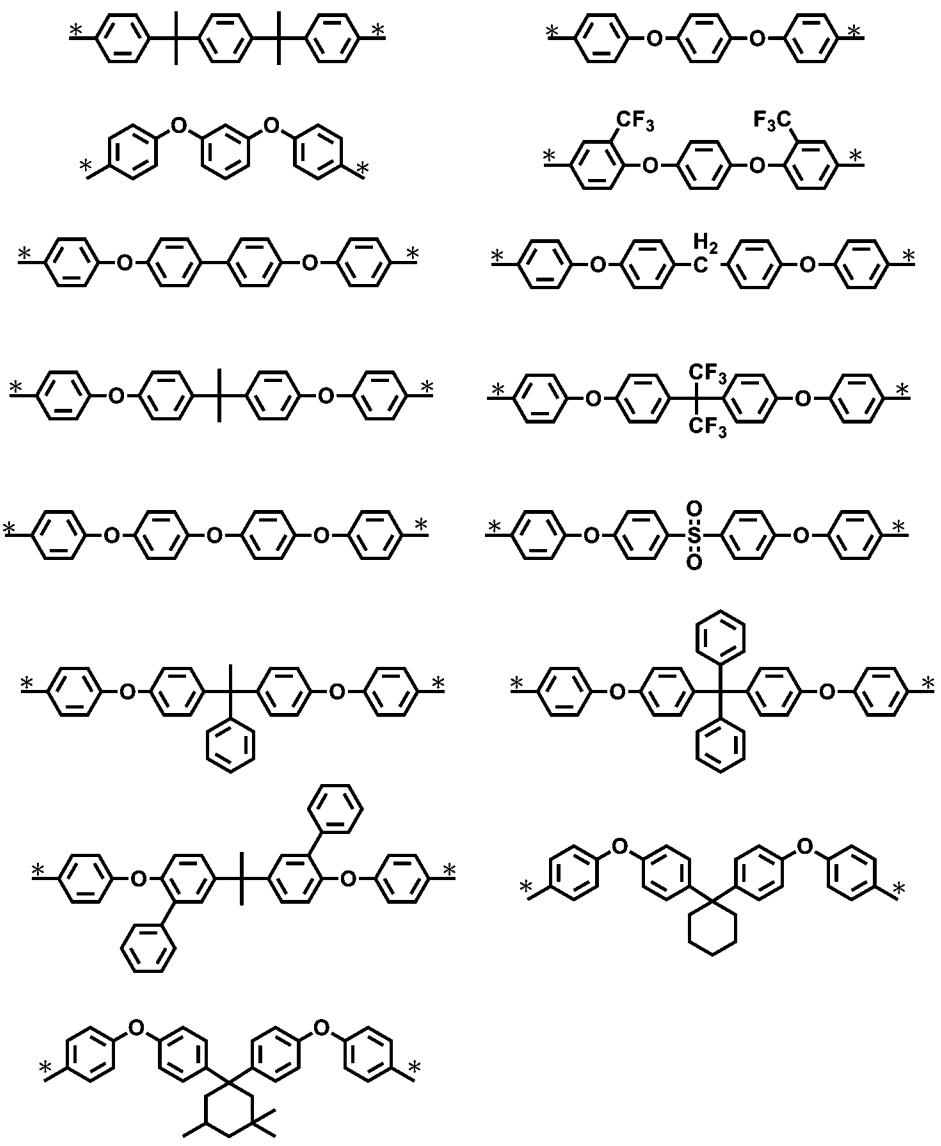
作為R_{21}及R_{22}中之亦可經取代之碳原子數1~6之烷基之具體例，可列舉式(2-A)中之R_{a1}及R_{a2}之說明中例示之亦可經取代之碳原子數1~6之烷基。

此外，「亦可經取代之碳原子數1~6之烷基」之「碳原子數1~6」係指排除取代基之「烷基」的碳原子數。此外，就取代基之數目而言並沒有特別之限定。

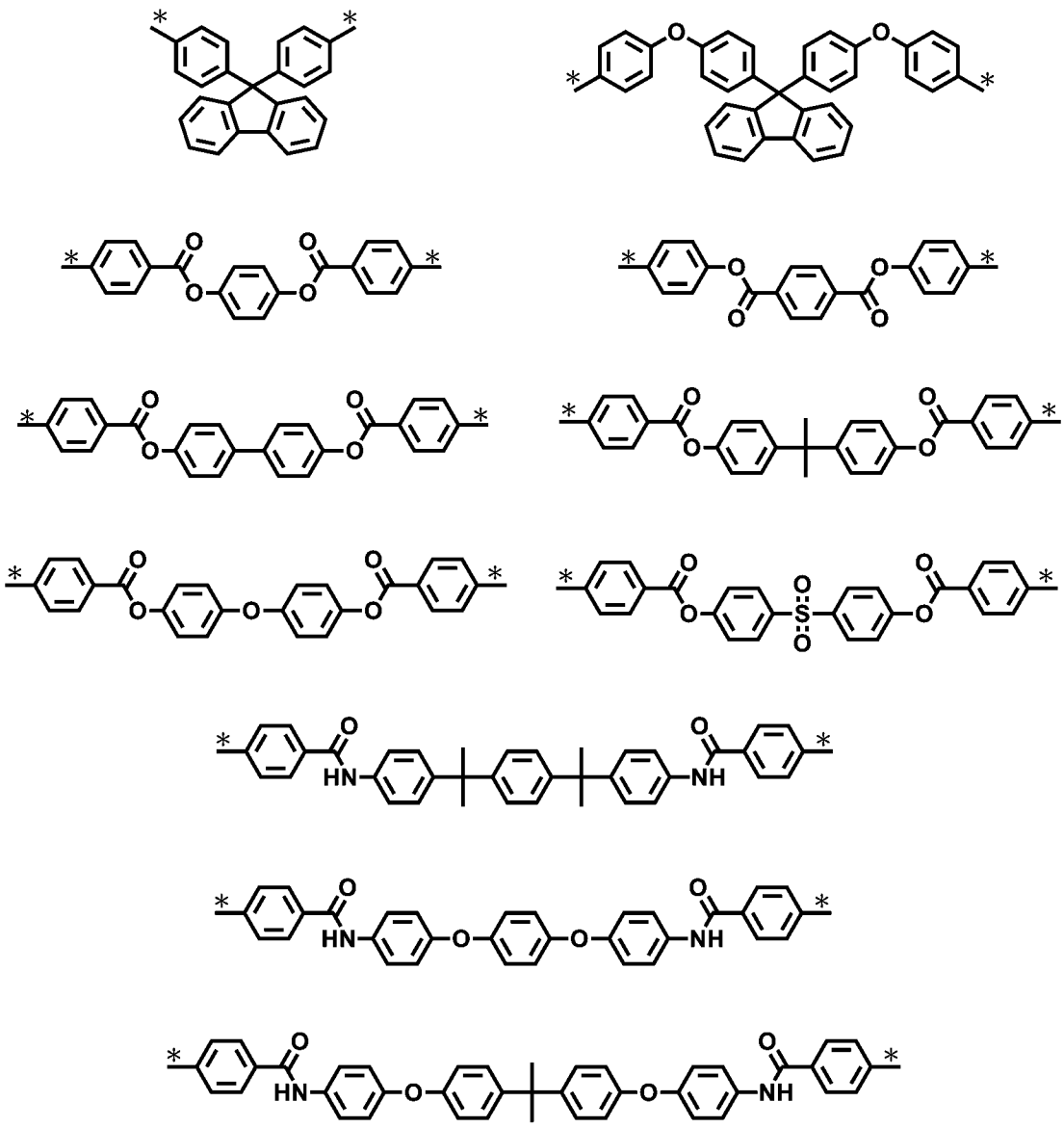
【0050】

作為具有3個以上之芳香族環之2價有機基，可舉例如以下式表示之2價有機基。

[化17]



[化18]



式中，＊表示原子鍵。

【0051】

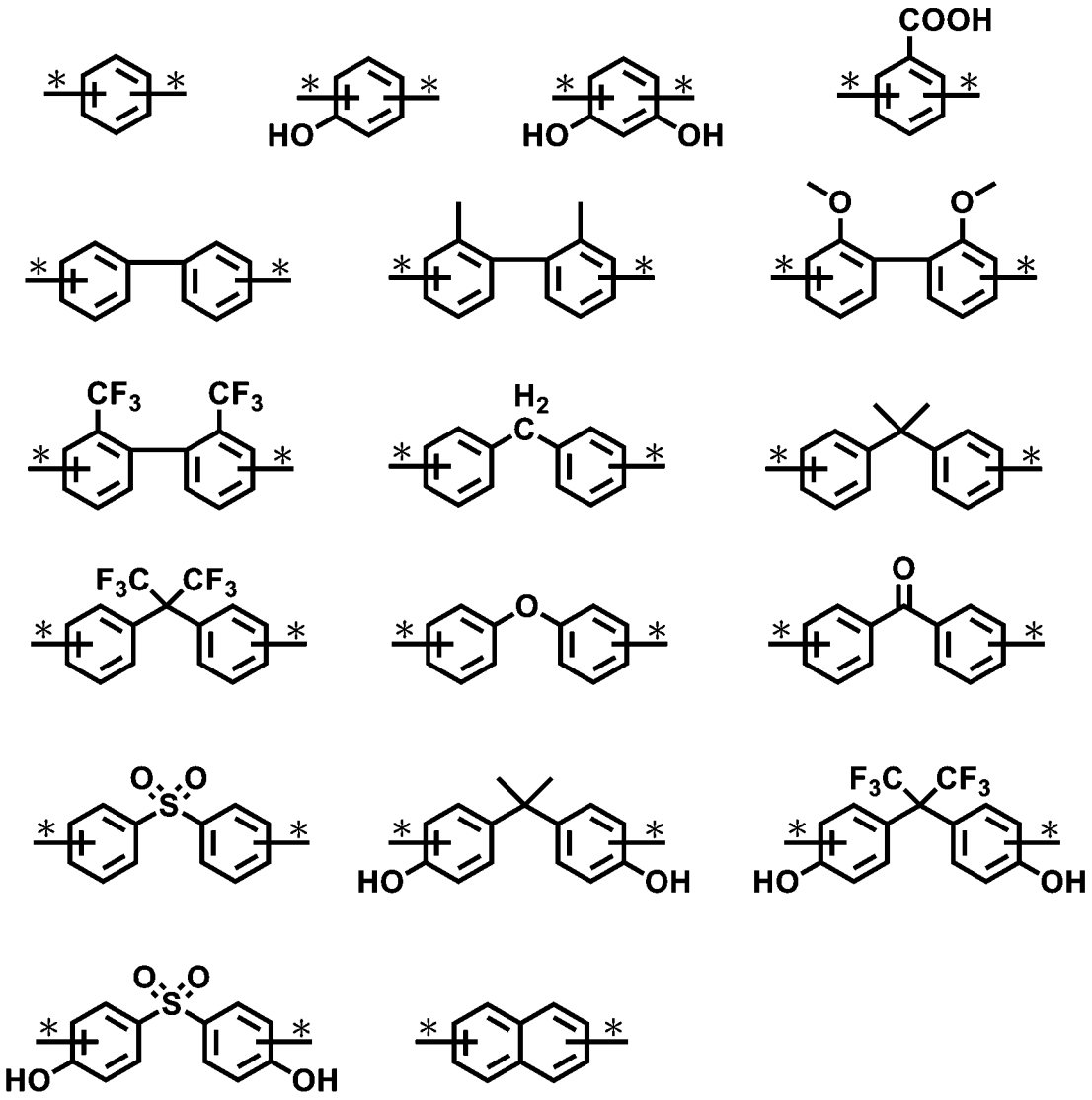
<<其他有機基>>

聚醯亞胺亦可具有其他有機基。作為其他有機基，可舉例如上述以外的2價有機基、上述以外的4價有機基等。

【0052】

作為上述以外的2價有機基，可舉例如以下式表示之2價有機基。此等2價有機基例如從二胺移除了2個胺基的殘基。

[化19]

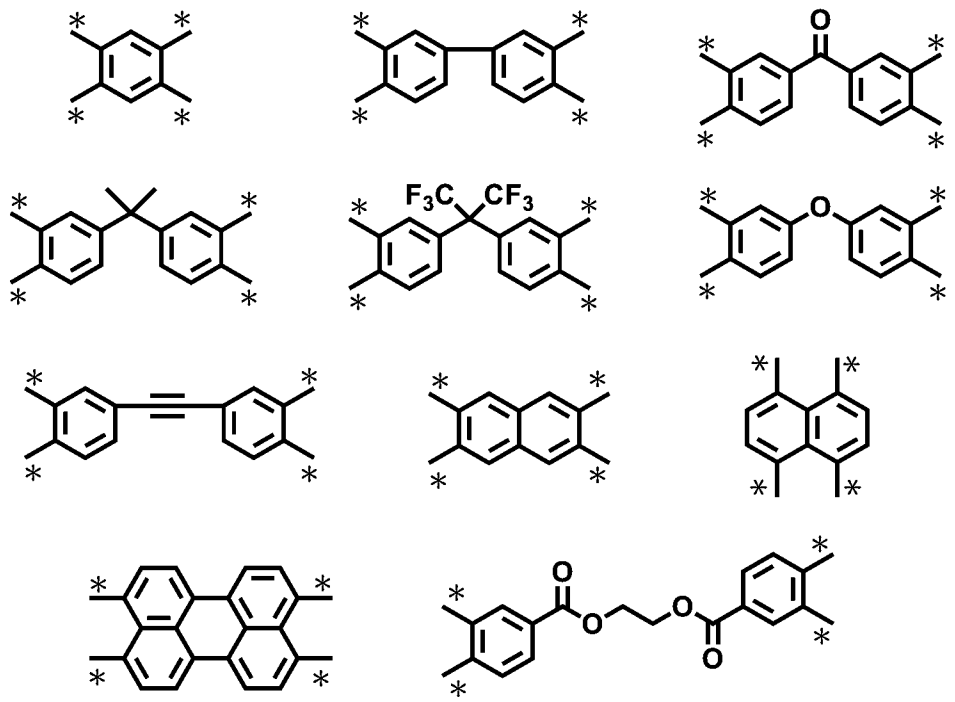


式中，＊表示原子鍵。

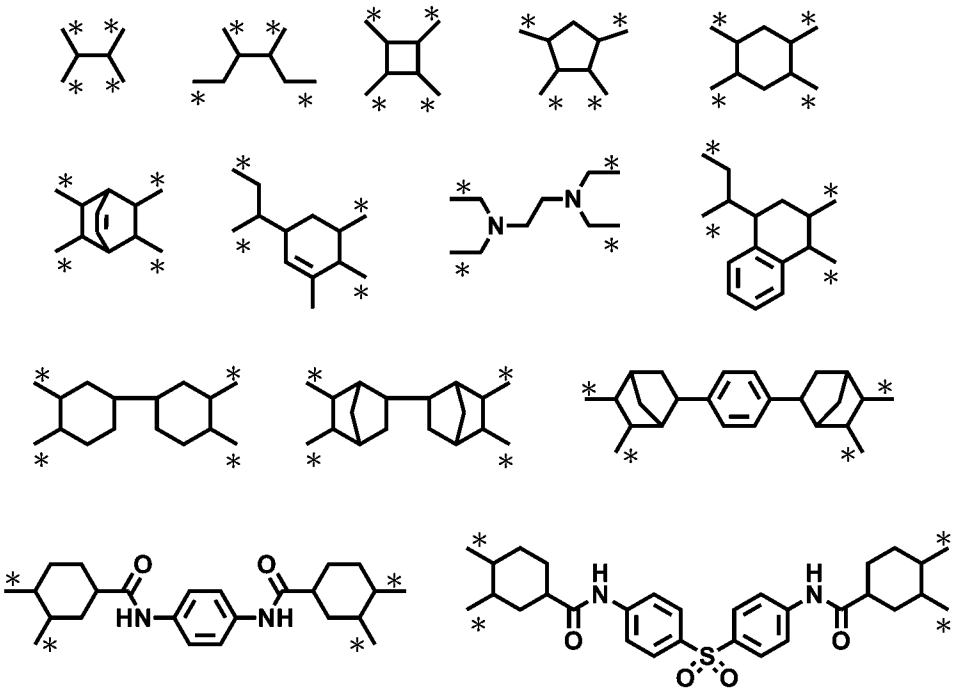
【0053】

作為上述以外之4價有機基，可舉例如以下式表示之4價有機基。此等4價有機基，例如從四羧酸衍生物移除了羧基、羧酸酯基、或羧酸二酐基的殘基。此等4價有機基，係例如從四羧酸二酐移除了2個酸酐基之殘基。

[化20]



[化21]



式中，＊表示原子鍵。

【0054】

<<二胺成分>>

二胺成分宜包含具有光聚合性基之芳香族二胺化合物。

二胺成分宜包含碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物。

具有光聚合性基之2價芳香族基，例如來自具有光聚合性基之芳香族二胺化合物。

碳原子數10~60之2價脂肪族烴基，例如來自碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物。

【0055】

<<<具有光聚合性基之芳香族二胺化合物>>>

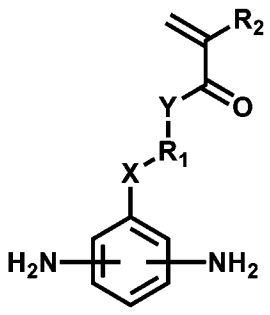
在具有光聚合性基之芳香族二胺化合物中，2個胺基亦可鍵結於1個芳香族環，在具有2個以上之芳香族環的情況，亦可各別鍵結於2個芳香族環。作為芳香族環，可列舉芳香族烴環、芳香族雜環等。

此外，芳香族二胺化合物係亦可具有未鍵結有胺基之芳香族環。

【0056】

作為具有光聚合性基之芳香族二胺化合物，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為下式(1-a)表示之二胺化合物。

[化22]



(1-a)

[式(1-a)中，X表示直接鍵結、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺甲酸酯鍵、或脲鍵，Y表示氧原子或NH基，R_1表示直接鍵結、或亦可經羥基取代之碳原子數2~6之伸烷基，R_2表示氫原子或甲基。]

【0057】

X宜表示酯鍵(-COO-)。

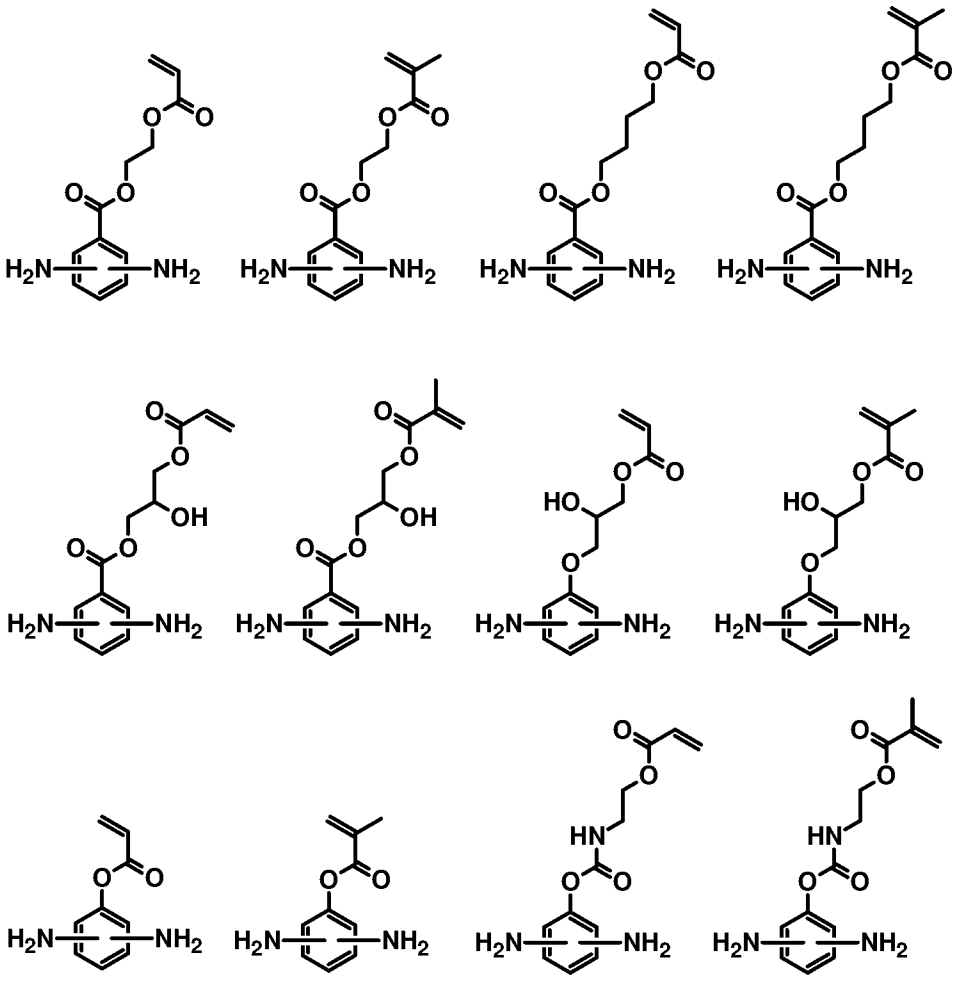
Y宜表示氧原子。

R_1宜表示1,2-伸乙基。

【0058】

作為式(1-a)表示之二胺化合物，可列舉以下之二胺化合物。

[化23]



式中，2個原子鍵例如位於相對於具有光聚合性基之取代基為間位的位置。

【0059】

具有光聚合性基之芳香族二胺化合物相對於構成聚醯胺酸之全部二胺成分的比例係沒有特別之限定，考慮獲得充分之感光性之觀點，宜為10莫耳%~90莫耳%，更宜為15莫耳%~75莫耳%，尤其宜為20莫耳%~60莫耳%。

【0060】

<<<碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物>>>

作為碳原子數10~60之2價脂肪族二胺化合物中之脂肪族烴基，可為飽和脂肪族烴基，亦可為不飽和脂肪族烴基。作為不飽和脂肪族烴基中之不飽和基之數目，沒有特別之限定，可為1個，亦可為2個以上。

【0061】

碳原子數10~60之2價脂肪族二胺化合物宜具有脂肪族烴環。

脂肪族烴環可為飽和脂肪族烴環，亦可為不飽和脂肪族烴環。就不飽和脂肪族烴環中之不飽和基之數目而言，沒有特別之限定，可為1個，亦可為2個以上。

就脂肪族烴環之員環數而言，沒有特別之限制，例如可為4員環，亦可為5員環，亦可為6員環，亦可為7員環，亦可為8員環。此外，脂肪族烴環亦可為如降莰烯般之交聯結構。

就碳原子數10~60之2價脂肪族二胺化合物中之脂肪族烴環之數目而言，係沒有特別之限定，可為1個，亦可為2個以上。

【0062】

就碳原子數10~60之2價脂肪族二胺化合物之碳原子數而言，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為20~60，更宜為24~48，進一步宜為28~44，尤其宜為32~40。

【0063】

作為碳原子數10~60之2價脂肪族二胺化合物，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為下式(1-b)表示之脂肪族二胺化合物。

[化24]

$$H_2N—R_3—Z—R_4—NH_2 \quad (1\text{-}b)$$

[式(1-b)中、R_3、及R_4係各自獨立地表示碳原子數5~20之伸烷基或碳原子數5~20之伸烯基，Z表示直接鍵結、或上式(2-a)或者上式(2-b)表示之2價有機基。]

【0064】

作為碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為二聚脂肪族二胺。

二聚脂肪族二胺之詳細如同前述。

【0065】

碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物相對於構成聚醯胺酸之全部二胺成分之比例係沒有特別之限定，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為5莫耳%~80莫耳%，更宜為10莫耳%~70莫耳%，尤其宜為15莫耳%~60莫耳%。

【0066】

就聚醯胺酸中之具有光聚合性基之芳香族二胺化合物(A)與碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物(B)之莫耳比例(A：B)而言，沒有特別之限制，宜為5：1~0.3：1，更宜為4：1~0.5：1，尤其宜為3：1~0.6：1。

【0067】

具有光聚合性基之芳香族二胺化合物與碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物的合計相對於構成聚醯胺酸之全部二胺成分的莫耳比例係沒有特別之限定，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為30莫耳%以上，更宜為40莫耳%以上，尤其宜為50莫耳%以上。作為合計之莫耳比例的上限值，係沒有特別之限制，合計之莫耳比例可為100莫耳%以下，亦可為90莫耳%以下。

【0068】

<<<具有3個以上之芳香族環之芳香族二胺化合物>>>

在獲得之硬化膜中，考慮可獲得更低之介電損耗正切及更高之拉伸伸度之觀點，二胺成分宜包含具有3個以上之芳香族環之芳香族二胺化合物。此外，此處之具有3個以上之芳香族環之芳香族二胺化合物係指與上述具有光聚合性基之2價芳香族二胺化合物不同的二胺化合物。

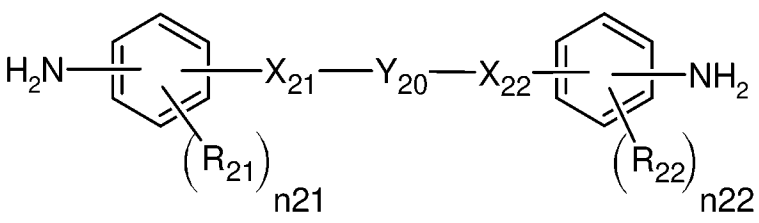
【0069】

就具有3個以上之芳香族環之芳香族二胺化合物中之芳香族環之數目而言，只要為3個以上便沒有特別之限定，例如可為4個以上。就芳香族環之數目的上限值而言，係沒有特別之限定，例如可為8個以下，亦可為6個以下。

【0070】

作為具有3個以上之芳香族環之芳香族二胺化合物，可舉例如下式(13-1)表示之二胺化合物。

[化25]



(13-1)

[式(13-1)中，X_{21}及X_{22}各自獨立地表示直接鍵結、醚鍵(-O-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-NHCO-)、胺甲酸酯鍵(-NHCOO-)、脲鍵(-NHCONH-)、硫醚鍵(-S-)或磺醯基鍵(-SO_2-)。

R_{21}及R_{22}各自獨立地表示亦可經取代之碳原子數1~6之烷基。

Y_{20}表示以上式(3-a)、上式(3-b)或上式(3-c)表示之2價有機基。

n21及n22各自獨立地表示0~4之整數。

在R_{21}有多個的情況，多個R_{21}可相同亦可不同。在R_{22}有多個的情況，多個R_{22}可相同亦可不同。]

【0071】

具有3個以上之芳香族環之芳香族二胺化合物相對於構成聚醯胺酸之全部二胺成分之比例係沒有特別之限定，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為5莫耳%~60莫耳%，更宜為10莫耳%~55莫耳%，尤其宜為15莫耳%~50莫耳%。

【0072】

<<四羧酸衍生物>>

四羧酸衍生物，考慮在獲得之硬化膜中可獲得低介電損耗正切及高拉伸伸度之觀點，宜包含具有3個以上芳香族環之四羧酸衍生物。

【0073】

作為「具有3個以上之芳香族環之四羧酸衍生物」中之四羧酸衍生物，可舉例如四羧酸二酐、四羧酸二鹵化物、四羧酸二烷基酯、及四羧酸二烷基酯二鹵化物，尤其宜為四羧酸二酐。

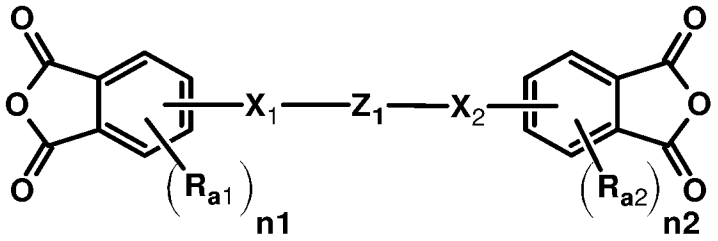
【0074】

就具有3個以上之芳香族環之四羧酸衍生物中之芳香族環的數目而言，只要為3個以上，便沒有特別之限定，例如可為4個以上。就芳香族環之數目的上限值而言，沒有特別之限定，例如可為8個以下，亦可為6個以下。

【0075】

作為具有3個以上之芳香族環之四羧酸衍生物，宜為對聚醯亞胺提供上述具有3個以上之芳香族環之4價有機基的四羧酸衍生物，宜為提供上述具有3個以上之芳香族環之4價有機基的四羧酸二酐。如此之四羧酸二酐，可舉例如下式(2-A-1)表示之四羧酸二酐。

[化26]



(2-A-1)

[式(2-A-1)中，X_1及X_2各自獨立地表示直接鍵結、醚鍵(-O-)、酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-NHCO-)、胺甲酸酯鍵(-NHCOO-)、脲鍵(-NHCONH-)、硫醚鍵(-S-)或磺醯基鍵(-SO_2-)。

R_{a1}及R_{a2}各自獨立地表示亦可經取代之碳原子數1~6之烷基。

Z_1表示以上式(3-a)、上式(3-b)或上式(3-c)表示之2價有機基。

n1及n2係各自獨立地表示0~3之整數。

在R_{a1}有多個的情況，多個R_{a1}可相同亦可不同。在R_{a2}有多個的情況，多個R_{a2}可相同亦可不同。]

【0076】

就具有3個以上之芳香族環之芳香族四羧酸衍生物相對於構成聚醯胺酸之全部四羧酸衍生物的比例而言，係沒有特別之限定，考慮合適地獲得本發明之效果的觀點，宜為20莫耳%~100莫耳%，更宜為50莫耳%~100莫耳%。

【0077】

就聚醯亞胺之重量平均分子量而言，係沒有特別之限定，藉由凝膠滲透層析(以下於本說明書中簡稱為GPC)所為之以聚環氧乙烷換算測定之重量平均分子量宜為5,000~100,000，更宜為7,000~50,000，進一步宜為10,000~50,000，尤其宜為10,000~40,000。

【0078】

<<聚醯亞胺之製造方法>>

聚醯亞胺係例如將聚醯胺酸予以醯亞胺化而獲得。

【0079】

聚醯胺酸係例如使包含具有光聚合性基之芳香族二胺化合物及碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物的二胺成分與四羧酸衍生物反應而獲得。

【0080】

作為聚醯胺酸或聚醯亞胺之製造方法，係沒有特別之限定，可舉例如使二胺成分與四羧酸衍生物反應而獲得聚醯胺酸、或聚醯亞胺之公知方法。聚醯胺酸、及聚醯亞胺例如可藉由如WO2013/157586號公報中記載之公知方法而能合成。

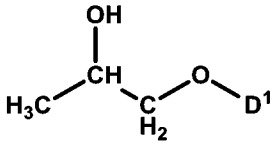
【0081】

聚醯胺酸的製造係例如藉由使包含具有光聚合性基之芳香族二胺化合物及碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物的二胺成分與四羧酸衍生物於溶劑中進行(縮聚合)反應來進行。

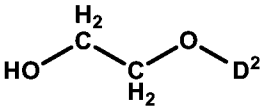
【0082】

作為上述溶劑之具體例，可列舉N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、γ-丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、二甲基亞碸、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮。此外，在聚合物之溶劑溶解性高之情況，可使用甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、或下式[D-1]~式[D-3]表示之溶劑。

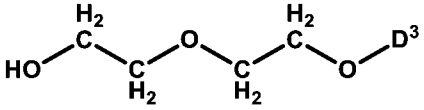
[化27]



〔D－1〕



〔D－2〕



〔D－3〕

(式[D-1]中，D^1表示碳原子數1~3之烷基，式[D-2]中，D^2表示碳原子數1~3之烷基，式[D-3]中，D^3表示碳原子數1~4之烷基。)

【0083】

此等溶劑可單獨使用，亦可混合使用。進一步地，即使為不溶解聚醯胺酸之溶劑，在聚醯胺酸不會析出之範圍內，亦可混合於上述溶劑中使用。

【0084】

在使二胺成分與四羧酸衍生物於溶劑中反應時，反應能以任意濃度進行，宜為1質量%~50質量%，更宜為5質量%~30質量%。亦能為在反應初始以高濃度進行，之後再追加溶劑。

反應中，二胺成分之合計莫耳數與四羧酸衍生物之合計莫耳數之比宜為0.8~1.2。通常之縮聚合反應亦相同，其莫耳比越接近1.0則生成之聚醯胺酸之分子量越大。

【0085】

在使二胺成分與四羧酸衍生物反應時，為了避免光聚合性基之聚合，亦可於反應系中添加熱聚合抑制劑。

作為熱聚合抑制劑，可舉例如對苯二酚、4-甲氧基酚、N-亞硝基二苯基胺、對第三丁基鄰苯二酚、啡噻呫、N-苯基萘基胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二第三丁基-對甲酚、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-磺酸基丙基胺基)酚、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、N-亞硝基-N(1-萘基)羥基胺銨鹽等。

熱聚合抑制劑之使用量係沒有特別之限定。

【0086】

聚醯亞胺係將上述反應獲得之聚醯胺酸進行脫水閉環而獲得。

作為獲得聚醯亞胺之方法，可列舉將上述反應獲得之聚醯胺酸之溶液直接進行加熱之熱醯亞胺化、或於聚醯胺酸之溶液中添加觸媒之化學醯亞胺化。在溶液中使其熱醯亞胺化之情況的溫度係100℃~400℃，宜為120℃~250℃，為邊將因醯亞胺化反應所產生之水排除至系統外邊進行者較佳。

【0087】

上述化學醯亞胺化可藉由對於反應獲得之聚醯胺酸之溶液添加鹼性觸媒及酸酐，並於-20℃~250℃、宜為0℃~180℃進行攪拌來進行。鹼性觸媒之量係醯胺酸基之0.1莫耳倍~30莫耳倍，宜為0.2莫耳倍~20莫耳倍，酸酐之量係醯胺酸基之1莫耳倍~50莫耳倍，宜為1.5莫耳倍~30莫耳倍。作為鹼性觸媒可列舉吡啶、三乙基胺、三甲基胺、三丁基胺、三辛基胺等，其中，三乙基胺因為不易生成副產物之聚異醯亞胺而較佳。作為酸酐，可列舉乙酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐等，其中，若使用乙酸酐則反應結束後之精製變得容易而較為理想。化學醯亞胺

化所為之醯亞胺化率(閉環之重複單元相對於聚醯亞胺前驅物具有之全部重複單元之比例，也稱為閉環率。)可藉由調整觸媒量與反應溫度、反應時間來控制。

【0088】

在從上述醯亞胺化之反應溶液回收生成之醯亞胺化物之情況，將反應溶液投入至溶劑使其沉澱即可。作為沉澱中使用之溶劑，可列舉甲醇、乙醇、異丙基醇、丙酮、己烷、丁基賽珞蘇、庚烷、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲苯、苯、水等。投入至溶劑使其沉澱而得之聚合物係過濾並回收後，於常壓或減壓下，以常溫或進行加熱來乾燥。

【0089】

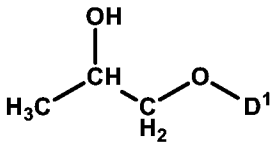
聚醯胺酸或聚醯亞胺，亦可使其封端。作為封端之方法，沒有特別之限制，例如可使用使用了單胺或酸酐之以往公知之方法。

【0090】

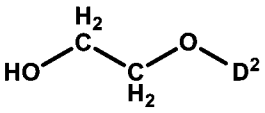
<溶劑>

就感光性樹脂組成物中含有之溶劑而言，考慮對於聚醯亞胺之溶解性之觀點，宜使用有機溶劑。具體而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、二甲基亞碸、二乙二醇二甲基醚、環戊酮、環己酮、γ-丁內酯、α-乙醯-γ-丁內酯、四甲基尿素、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-環己基-2-吡咯啶酮、丙二醇一甲基醚乙酸酯、丙二醇一甲基醚、丙二醇一乙基醚、丙二醇一丙基醚、丙二醇一丁基醚、2-羥基異丁酸甲酯、乳酸乙酯或下式[D-1]~式[D-3]表示之溶劑等，此等可單獨使用或組合2種以上使用。

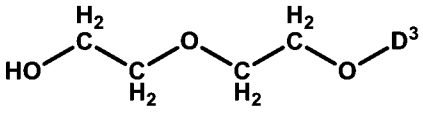
[化28]



〔D－1〕



〔D－2〕



〔D－3〕

(式[D-1]中，D^1表示碳原子數1~3之烷基，式[D-2]中，D^2表示碳原子數1~3之烷基，式[D-3]中，D^3表示碳原子數1~4之烷基。)

【0091】

溶劑因應感光性樹脂組成物之期望的塗布膜厚及黏度，相對於聚醯亞胺100質量份，例如可使用30質量份~1500質量份之範圍，宜為100質量份~1000質量份之範圍。

【0092】

<其他成分>

實施形態中，感光性樹脂組成物亦可更含有聚醯亞胺及溶劑以外之其他成分。就其他成分而言，可舉例如光自由基聚合起始劑(也稱為「光自由基起始劑」)、交聯性化合物(也稱為「交聯劑」)、熱硬化劑、其他樹脂成分、填料、增感劑、黏著助劑、熱聚合抑制劑、唑(Azole)化合物、受阻酚化合物等。

【0093】

<<光自由基聚合起始劑>>

作為光自由基聚合起始劑，只要是會吸收光硬化時所使用之光源的化合物便沒有特別之限定，可舉例如過氧化異丁酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-雙(苯甲醯基二氧基)己烷、1,4-雙[α-(第三丁基二氧基)-異丙氧基]苯、二第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基二氧基)己烯過氧化氫、α-(異丙基苯基)-異丙基過氧化氫、第三丁基過氧化氫、1,1-雙(第三丁基二氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4-雙(第三

丁基二氧基)戊酸丁酯、環己酮過氧化物、2,2’,5,5’-四(第三丁基過氧化羰基)二苯甲酮、3,3’,4,4’-四(第三丁基過氧化羰基)二苯甲酮、3,3’,4,4’-四(第三戊基過氧化羰基)二苯甲酮、3,3’,4,4’-四(第三己基過氧化羰基)二苯甲酮、3,3’-雙(第三丁基過氧化羰基)-4,4’-二羧基二苯甲酮、第三丁基過氧化苯甲酸酯、二第三丁基二過氧化間苯二甲酸酯等有機過氧化物；9,10-蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌等醌類；苯偶姻甲基、苯偶姻乙基醚、α-甲基苯偶姻、α-苯基苯偶姻等苯偶姻衍生物；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、苯基乙醛酸甲基酯、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-N-味啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-N-味啉基苯基)-1-丁酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-味啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮等烷基苯酮系化合物；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-氧化膦等醯基氧化膦系化合物；2-(O-苯甲醯基肟)-1-[4-(苯基硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮、1-(O-乙醯肟)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]乙酮等肟酯系化合物。

【0094】

光自由基聚合起始劑，可作為市售品而取得，可舉例如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OXE03、同OXE04、同250、同1173、同MBF、同TPO、同4265、同TPO(以上，BASF公司製)、KAYACURE[註冊商標]DETX-S、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA(以上，日本化藥(股)公司製)、VICURE-10、同55(以上，STAUFFER Co.LTD製)、ESACURE KIP150、同TZT、同1001、同KTO46、同KB1、同KL200、同KS300、同EB3、Triazine-PMS、Triazine A、Triazine B(以上，

Nihon Siber Hegner & Co.製)、ADEKAOPTOMER N-1717、同N-1414、同N-1606、ADEKA ARKLS N-1919T、同NCI-831E、同NCI-930、同NCI-730(以上，ADEKA(股)公司製)。

此等光自由基聚合起始劑可單獨使用，亦可組合二種以上使用。

【0095】

光自由基聚合起始劑之含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為0.1質量份~20質量份，考慮光感度特性之觀點，更宜為0.5質量份~15質量份。在使光自由基聚合起始劑相對於聚醯亞胺100質量份含有0.1質量份以上時，容易改善感光性樹脂組成物之光感度，另一方面，在含有20質量份以下時，容易改善感光性樹脂組成物之厚膜硬化性。

【0096】

<<交聯性化合物>>

實施形態中，為了改善浮雕圖案之解像性，能使具有光自由基聚合性之不飽和鍵的單體(交聯性化合物)任意地含有於感光性樹脂組成物中。

作為如此之交聯性化合物，宜為含有會因光自由基聚合起始劑而進行自由基聚合反應之聚合性基的化合物，可列舉(甲基)丙烯酸化合物、馬來醯亞胺化合物，沒有特別限定為以下者。作為(甲基)丙烯酸化合物，可列舉二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇或聚乙二醇之一或二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇或聚丙二醇之一或二(甲基)丙烯酸酯、甘油之一、二或三(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁烷二醇之二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇之二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬烷二醇之二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇之二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇之二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇之二(甲基)丙烯酸

酯、三環癸烷二甲醇之二(甲基)丙烯酸酯、二噁烷二醇之二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之一或二(甲基)丙烯酸酯、雙酚F之二(甲基)丙烯酸酯、氫化雙酚A之二(甲基)丙烯酸酯、苯三甲基丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]芴之二(甲基)丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異氰尿酸酯之二(甲基)丙烯酸酯、異莰基(甲基)丙烯酸酯、丙烯醯胺及其衍生物、甲基丙烯醯胺及其衍生物、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油之二或三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇之二、三、或四(甲基)丙烯酸酯、以及此等化合物之環氧乙烷或環氧丙烷加成物等之化合物、(甲基)丙烯酸2-異氰酸酯乙酯或含異氰酸酯之(甲基)丙烯酸酯、及對於此等加成了甲基乙基酮肟、ε-己內醯胺、γ-己內醯胺、3,5-二甲基吡唑、丙二酸二乙酯、乙醇、異丙醇、正丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等封端劑之化合物。此外，作為馬來醯亞胺化合物，可列舉1,2-雙(馬來醯亞胺)乙烷、1,4-雙(馬來醯亞胺)丁烷、1,6-雙(馬來醯亞胺)己烷、N,N’-1,4-伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N’-1,3-伸苯基二醯亞胺、4,4’-雙馬來醯亞胺二苯基甲烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(2-馬來醯亞胺乙基)二硫醚、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、1,6’-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷等。作為馬來醯亞胺化合物之市售品，可列舉BMI-689、BMI-1500、BMI-1700、BMI-3000(以上、Designer Molecules Inc.製)等。此外，此等化合物可以單獨使用，亦可組合2種以上使用。本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的含意。

【0097】

交聯性化合物之含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為1質量份~100質量份，更宜為1質量份~50質量份。

【0098】

<熱硬化劑>>

作為熱硬化劑，可舉例如六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基乙炔脲、四甲氧基甲基苯并胍胺、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(丁氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(羥基甲基)乙炔脲、1,3-雙(羥基甲基)脲、1,1,3,3-肆(丁氧基甲基)脲及1,1,3,3-肆(甲氧基甲基)脲等。

感光性樹脂組成物中之熱硬化劑之含量係沒有特別之限定。

【0099】

<<填料>>

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

感光性樹脂組成物中之填料的含量係沒有特別之限定。

【0100】

<<其他樹脂成分>>

實施形態中，感光性樹脂組成物亦可更含有聚醯亞胺以外之樹脂成分。就可於感光性樹脂組成物中含有之樹脂成分而言，可舉例如聚噁唑、聚噁唑前驅物、酚醛樹脂、聚醯胺、環氧樹脂、矽氧烷樹脂、丙烯酸樹脂等。

此等樹脂成分脂含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為0.01質量份~20質量份之範圍。

【0101】

<<增感劑>>

實施形態中，感光性樹脂組成物中可任意地摻合用以改善光感度的增感劑。

作為增感劑，可舉例如米其勒酮、4,4’-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4’-二乙基胺基亞苄基)環戊烷、2,6-雙(4’-二乙基胺基亞苄基)環己酮、2,6-雙(4’-二乙基胺基亞苄基)-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、對二甲基胺基苯亞烯丙基茚滿酮、對二甲基胺基苯亞甲基茚滿酮、2-(對二甲基胺基苯基伸聯苯基)-苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基伸乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯基伸乙烯基)異萘并噻唑、1,3-雙(4’-二甲基胺基亞苄基)丙酮、1,3-雙(4’-二乙基胺基亞苄基)丙酮、3,3’-羰基-雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-乙醯-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-苄氧基羰基-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-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、4-N-味啉基二苯甲酮、二甲基胺基苯甲酸異戊酯、二乙基胺基苯甲酸異戊酯、2-巯基苯並咪唑、1-苯基-5-巯基四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯并噁唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)萘(1,2-d)噻唑、2-(對二甲基胺基苯甲醯基)苯乙烯等。

此等可單獨使用，或組合多種使用。

【0102】

增感劑之含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為0.1質量份~25質量份。

【0103】

<<黏接助劑>>

實施形態中，為了改善使用感光性樹脂組成物形成之膜與基材之間的黏接性，能將黏接助劑任意地摻合至感光性樹脂組成物中。

作為黏接助劑，可舉例如γ-胺基丙基二甲氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-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-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、二甲氧基甲基-3-N-六氫吡啶基丙基矽烷、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)琥珀醯亞胺、N-[3-(三乙氧基矽基)丙基]鄰苯二甲醯胺酸、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矽烷偶聯劑、及參(乙基乙醯乙酸)鋁、參(乙醯丙酮)鋁、乙基乙醯乙酸二異丙醇鋁等鋁系黏接助劑等。

【0104】

此等黏接助劑之中，考慮黏接力之觀點，更宜使用矽烷偶聯劑。

【0105】

黏接助劑之含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為0.5質量份~25質量份之範圍。

【0106】

<<熱聚合抑制劑>>

實施形態中，尤其為了改善在含有溶劑之溶液的狀態下保存時之感光性樹脂組成物之黏度及光感度的安定性，可任意地摻合熱聚合抑制劑。

作為熱聚合抑制劑，可舉例如對苯二酚、4-甲氧基酚、N-亞硝基二苯基胺、對第三丁基鄰苯二酚、啡噻呫、N-苯基萘基胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、乙二醇醚二胺四乙酸、2,6-二第三丁基-對甲酚、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-磺酸基丙基胺基)酚、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、N-亞硝基-N(1-萘基)羥基胺銨鹽等。

【0107】

熱聚合抑制劑脂之含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為0.005質量份~12質量份之範圍。

【0108】

<<唑化合物>>

例如，在使用由銅或銅合金構成之基板的情況，為了抑制基板變色可將唑化合物任意地摻合至感光性樹脂組成物中。

作為唑化合物，可舉例如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-第三丁基-5-苯基-1H-三唑、5-羥基苯基-1H-三唑、苯基三唑、對乙氧基苯基三唑、5-苯基-1-(2-二甲基胺基乙基)三唑、5-苄基-1H-三唑、羥基苯基三唑、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-羥基苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙(α,α-二甲基苄基)苯基]-苯并三唑、2-(3,5-二第三丁基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-苯并三唑、2-(3,5-二第三戊基-2-羥基苯基)苯并三唑、2-(2’-羥基-5’-第三辛基苯基)苯并三唑、羥基苯基苯并三唑、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。特別理想的可列舉甲苯基三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、4-羧基-1H-苯并三唑、及5-羧基-1H-苯并三唑。

此外，此等唑化合物可使用1種，亦可使用2種以上之混合物。

【0109】

唑化合物之含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為0.1質量份~20質量份，考慮光感度特性之觀點，更宜為0.5質量份~5質量份。在唑化合物之相對於聚醯亞胺100質量份的含量為0.1質量份以上之情況，於銅或銅合金上形成了感光性樹脂組成物時，會抑制銅或銅合金表面之變色，另一方面，在20質量份以下之情況，光感度優良故較佳。

【0110】

<<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地摻合至感光性樹脂組成物中。

作為受阻酚化合物，可舉例如2,6-二第三丁基-4-甲基酚、2,5-二第三丁基-對苯二酚、十八烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、異辛基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、4,4’-亞甲基雙(2,6-二第三丁基酚)、4,4’-硫基-雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、4,4’-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基酚)、三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己烷二醇-雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,2-硫基-二伸乙基雙[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、N,N’六亞甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基-氫桂皮醯胺)、2,2’-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、2,2’-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基酚)、新戊四醇-肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、參-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-異氰尿酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)苯、1,3,5-參(3-羥基-2,6-二甲基-4-異丙基苄基)-1,3,5-三吩-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吩-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第二丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吩-2,4,6-

(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參[4-(1-乙基丙基)-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參[4-三乙基甲基-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(3-羥基-2,6-二甲基-4-苯基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,5,6-三甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-5-乙基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-6-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-6-乙基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-5,6-二乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-參(4-第三丁基-5-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等，但不限定為此等。

此等之中，尤其宜為1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮。

【0111】

受阻酚化合物之含量係沒有特別之限定，相對於聚醯亞胺100質量份，宜為0.1質量份~20質量份，考慮光感度特性之觀點，更宜為0.5質量份~10質量份。受阻酚化合物之相對於聚醯亞胺100質量份之含量為0.1質量份以上時，在例如於銅或銅合金上形成了感光性樹脂組成物的時候，會防止銅或銅合金之變色、腐蝕，另一方面，於20質量份以下時則光感度優良故較為理想。

【0112】

感光性樹脂組成物可理想地使用作為用於後述硬化浮雕圖案之製造的負型感光性樹脂組成物。

【0113】

(樹脂膜)

本發明之樹脂膜係本發明之感光性樹脂組成物之塗布膜之煅燒物。

作為塗布方法，可使用以往使用於感光性樹脂組成物之塗布的方法、例如藉由旋塗、棒塗、刮刀塗布、幕塗、網版印刷機等進行塗布之方法、藉由噴塗器進行噴霧塗布之方法等。

作為獲得煅燒物時之煅燒之方法，可選擇例如熱板所為者、使用烘箱者、使用可設定溫度程序之升溫式烘箱者等各種方法。煅燒例如可藉由於130℃~250℃，30分~5小時之條件進行。作為加熱硬化時之環境氣體可使用空氣，亦可使用氮、氬等鈍性氣體。

就樹脂膜之厚度而言，沒有特別之限定，宜為1μm~100μm，更宜為2μm~50μm。

樹脂膜例如為絕緣膜。

【0114】

(感光性阻劑薄膜)

本發明之感光性樹脂組成物可使用於感光性阻劑薄膜(所謂的乾薄膜阻劑)。

感光性阻劑薄膜具有基材薄膜、由本發明之感光性樹脂組成物形成之感光性樹脂層(感光性樹脂膜)、及覆蓋膜。

通常，於基材薄膜上按感光性樹脂層、覆蓋膜之順序予以疊層。

【0115】

感光性阻劑薄膜係，例如能藉由於基材薄膜上塗布感光性樹脂組成物，並使其乾燥而形成了感光性樹脂層後，於該感光性樹脂層上疊層覆蓋膜來製造。

作為塗布方法，可使用以往使用於感光性樹脂組成物之塗布的方法、例如藉由旋塗、棒塗、刮刀塗布、幕塗、網版印刷機等進行塗布之方法、藉由噴塗器進行噴灑塗布之方法等。

作為乾燥方法，可舉例如於20℃~200℃，1分鐘~1小時的條件。

就獲得之感光性樹脂層之厚度而言，沒有特別之限定，宜為1μm~100μm，更宜為2μm~50μm。

【0116】

基材薄膜可使用公知者，例如可使用熱塑性樹脂薄膜等。作為該熱塑性樹脂，可舉例如聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯。基材薄膜之厚度宜為2μm~150μm。

覆蓋膜可使用公知者，例如可使用聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等。作為覆蓋膜，宜為與感光性樹脂層之黏接力比基材薄膜更小的薄膜。覆蓋膜之厚度宜為2μm~150μm，更宜為2μm~100μm，尤其宜為5μm~50μm。

基材薄膜與覆蓋膜可為相同之薄膜材料，亦可使用不同薄膜。

【0117】

(附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法)

本發明之附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法係包含下述步驟：

(1)將本發明之感光性樹脂組成物塗布於基板上，於該基板上形成感光性樹脂層(感光性樹脂膜)、

(2)將該感光性樹脂層進行曝光、

(3)該曝光後之感光性樹脂層進行顯影，形成浮雕圖案、

(4)將該浮雕圖案進行加熱處理，形成硬化浮雕圖案。

【0118】

以下，針對各步驟進行說明。

【0119】

(1)將本發明之感光性樹脂組成物塗布於基板上，於該基板上形成感光性樹脂層的步驟

本步驟中，將本發明之感光性樹脂組成物塗布於基板上，因應需求，於之後使其乾燥，形成感光性樹脂層。作為塗布方法，可使用以往於感光性樹脂組成物之塗布中使用之方法，例如藉由旋塗、棒塗、刮刀塗布、幕塗、網版印刷機等進行塗布之方法、藉由噴塗器進行噴霧塗布之方法等。

【0120】

因應需求，可使由感光性樹脂組成物構成之塗膜進行乾燥，而作為乾燥方法，例如可使用風乾、烘箱或熱板所為之加熱乾燥、真空乾燥等之方法。具體而言，在進行風乾或加熱乾燥之情況下，能以20℃~200℃，1分鐘~1小時之條件進行乾燥。藉由上述方式能於基板上形成感光性樹脂層。

【0121】

(2)將感光性樹脂層進行曝光之步驟

本步驟中，將上述(1)步驟中形成之感光性樹脂層，使用接觸式曝光機、鏡面投影曝光機、步進式曝光機等曝光裝置，介隔具有圖案之光遮罩(photomask)或光罩(Reticle)或是直接照射，藉由紫外線光源等進行曝光。

作為曝光時使用之光源，可舉例如g線、h線、i線、ghi線寬頻、及KrF準分子雷射。曝光量期望為25mJ/cm^2~2000mJ/cm^2。

【0122】

之後，就光感度之改善等目的，因應需求，亦可實施任意之溫度及時間之組合所為之曝光後烘烤(PEB)及/或顯影前烘烤。烘烤條件之範圍，溫度宜為50℃~200℃，時間宜為10秒~600秒，但在不妨害感光性樹脂組成物之各種特性的情況下，不限於該範圍。

【0123】

(3)將曝光後之感光性樹脂層進行顯影，形成浮雕圖案之步驟

本步驟中，將曝光後之感光性樹脂層中之未曝光部進行顯影除去。作為將曝光(照射)後之感光性樹脂層進行顯影的顯影方法，可使用以往已知之阻劑之顯影方法，例如可從旋轉噴灑法、浸置法、伴隨著超音波處理之浸漬法等中選擇使用任意方法。此外，顯影後，為了除去顯影液之目的亦可實施淋洗。進一步地，為了調整浮雕圖案之形狀等目的，因應需求，亦可實施任意溫度及時間之組合所為之顯影後烘烤。

作為顯影中使用之顯影液，宜為有機溶劑。作為有機溶劑，例如宜為N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-環己基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、環戊酮、環己酮、γ-丁內酯、α-乙醯-γ-丁內酯等。此外，各溶劑亦可使用2種以上，例如使用多種之組合。

作為淋洗中使用之淋洗液，宜為與顯影液混合，且對於感光性樹脂組成物之溶解性低的有機溶劑。作為淋洗液，例如宜為甲醇、乙醇、異丙醇、乳酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯等。此外，各溶劑亦可使用2種以上，例如使用多種之組合。

【0124】

(4)將浮雕圖案進行加熱處理，形成硬化浮雕圖案之步驟

本步驟中，將上述顯影獲得之浮雕圖案進行加熱轉變為硬化浮雕圖案。作為加熱硬化之方法可選擇例如熱板所為者、使用烘箱者、使用可設定溫度程序之升溫式烘箱者等各種方法。加熱例如能以於130℃~250℃，30分鐘~5小時之條件進行。作為加熱硬化時之環境氣體可使用空氣，亦可使用氮、氬等鈍性氣體。

【0125】

硬化浮雕圖案之厚度係沒有特別之限定，宜為1μm~100μm，更宜為2μm~50μm。

【0126】

(半導體裝置)

實施形態亦提供具備半導體元件及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。硬化膜係由本發明之感光性樹脂組成物形成之硬化浮雕圖案。硬化浮雕圖案例如可藉由上述附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法中之步驟(1)~(4)獲得。

此外，本發明亦可適用於使用半導體元件作為基板，並包括上述附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法作為步驟之一部分的半導體裝置的製造方法。藉由將硬化浮雕圖案形成作為表面保護膜、層間絕緣膜、再配線用絕緣膜、倒裝晶片裝置用保護膜、或具有凸塊結構之半導體裝置之保護膜等，並與已知之半導體裝置之製造方法組合，可製造本發明之半導體裝置。

【0127】

(顯示體裝置)

實施形態中，提供一種顯示體裝置，具備顯示體元件及設置於該顯示體元件之上部之硬化膜，該硬化膜係上述硬化浮雕圖案。此處，該硬化浮雕圖案可直接

接觸該顯示體元件而疊層，亦可於其之間夾有其他層而疊層。例如，作為該硬化膜，可列舉TFT(Thin Film Transistor)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(Multi-domain Vertical Alignment)型液晶顯示裝置用之突起、以及有機EL(Electro-Luminescence)元件陰極用之隔壁。

【0128】

本發明之感光性樹脂組成物在適用於如上述般之半導體裝置以外，亦可用於多層電路之層間絕緣膜、可撓性覆銅板之表層塗覆、阻焊膜、及液晶配向膜等用途中。

[實施例]

【0129】

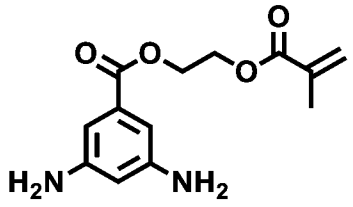
接著列舉實施例來具體地說明本發明之內容，但本發明並不限定為此等。

【0130】

下述合成例及比較合成例展示之化合物係如下所示者。

BEM-S：3,5-二胺基苯甲酸2-(甲基丙烯醯氧基)乙基(三星化學工業(股)製)

[化29]

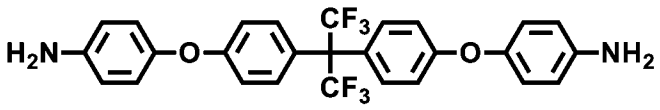


(M-1)

【0131】

HFBAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷

[化30]

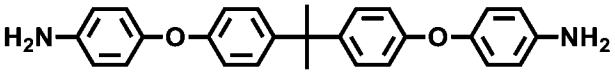


(M-2)

【0132】

BAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷

[化31]

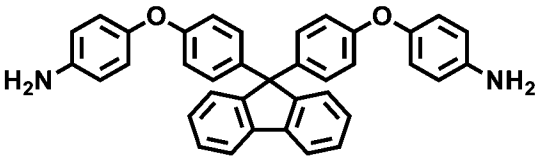


(M-3)

【0133】

BPF-AN：9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴(JFE Chemical Corporation製)

[化32]



(M-4)

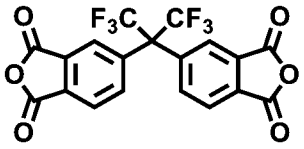
【0134】

PRIAMINE[註冊商標]1075：二聚體二胺(Croda Japan KK.製，二聚體二胺含量：97質量%以上)

【0135】

6FDA：4,4’-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐

[化33]

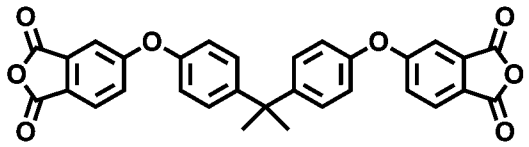


(M-5)

【0136】

BPADA：4,4’-(4,4’-異亞丙基二苯氧基)二鄰苯二甲酸酐

[化34]

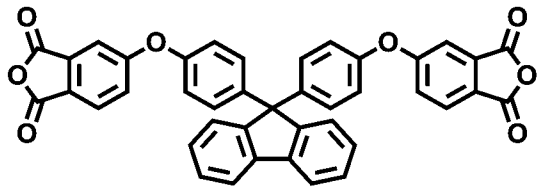


(M-6)

【0137】

BPF-PA：9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]芴二酸酐(JFE Chemical Corporation製)

[化35]

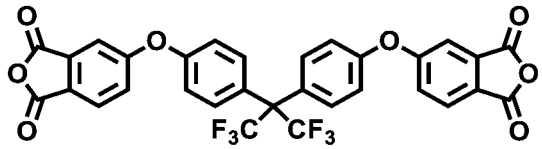


(M-7)

【0138】

BPAFDA：5-[4-[2-[4-[(1,3-二側氧基-2-苯并呋喃-5-基)氧基]苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基]苯氧基]-2-苯并呋喃-1,3-二酮(Jiangsu Laurel Pharmaceutical Co., Ltd製)

[化36]

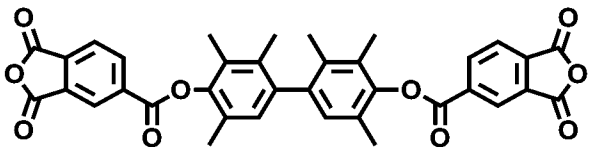


(M-8)

【0139】

TMPBP-TME：2,2’,3,3’,5,5’-六甲基-[1,1’-聯苯]-4,4’-二基雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫異苯并呋喃-5-羧酸酯)(本州化學工業(股)製)

[化37]

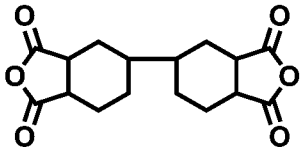


(M-9)

【0140】

H-BPDA：十氫-5,5’-聯-2-苯并呋喃-1,1’3,3’-四酮(WeiHai Newera Kesence New Materials公司製)

[化38]



(M-10)

【0141】

下述合成例中展示之重量平均分子量(Mw)係凝膠滲透層析(以下，本說明書中簡稱為GPC)所為之測定結果。測定係使用GPC裝置(HLC-8320GPC(東曹(股)製))，測定條件如同下述。

・管柱：Shodex[註冊商標]KD-805/Shodex[註冊商標]KD-803(昭和電工(股)製)

・管柱溫度：50℃

・流量：1mL/分

・溶離液：N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、溴化鋰一水合物(30mM)/磷酸(30mM)/四氫呋喃(1%)

・標準試料：聚環氧乙烷

【0142】

下述合成例中展示之化學醯亞胺化率，係核磁共振裝置(以下，本說明書中簡稱為NMR)所為之測定結果。測定係使用NMR裝置(JNM-ECA500)(日本電子(股)製)，測定條件如同下述。

・測定溫度：室溫

・測定溶媒：氘化二甲基亞碸(DMSO-d6)或氘化四氫呋喃(THF-d8)

此外，化學醯亞胺化率係將來自於醯亞胺化前後不會變化之結構的質子作為基準質子，使用該質子之峰部累積值、與出現於9.5ppm~11.0ppm附近之來自醯胺酸之NH基之質子峰部累積值藉由下式而算出。

化學醯亞胺化率(%)=(1-α·x/y)×100

上式中，x係來自醯胺酸之NH基之質子峰部累積值，y係基準質子之峰部累積值，α係在聚醯胺酸(醯亞胺化率為0%)之情況下之基準質子相對於1個醯胺酸之NH基質子之個數比例。

【0143】

<合成例1>聚醯亞胺(P-1)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 4.15g(15.69mmol)、HFBAPP 4.03g(7.84mmol)、PRIAMINE [註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)4.19g(7.84mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮 41.05g，於空氣下、室溫攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 7.51g(14.43mmol)、BPF-PA 10.08g(15.69mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮28.95g添加至燒瓶內，於室溫攪拌39小時而獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g、乙酸酐9.61g、及三乙基胺1.59g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g予以稀釋，將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之

沉澱物過濾後，於60°C進行減壓乾燥而獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係14,836，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係96%。

【0144】

<合成例2>聚醯亞胺(P-2)之合成

於4口燒瓶中添加BPADA 24.21g(46.52mmol)、BPF-PA 29.89g(46.52mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮216.43g，於空氣下、室溫進行攪拌使其懸浮。進一步地，將BEM-S 12.29g(46.52mmol)、HFBAPP 8.68g(16.75mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)14.92g(27.91mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮143.57g添加至燒瓶內，於室溫攪拌40小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮450.00g、乙酸酐28.49g、及三乙基胺4.71g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該反應溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係27,389，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0145】

<合成例3>聚醯亞胺(P-3)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 4.10g(15.51mmol)、HFBAPP 3.22g(6.20mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)4.97g(9.30mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮41.33g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 7.75g(14.89mmol)、BPF-PA 9.97g(15.51mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮28.67g添加至燒瓶內，於室溫攪拌47小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g、乙酸酐9.50g、及三乙基胺1.57g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮75.00g予以稀釋後，將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱

物過濾後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係18,667，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係99%。

【0146】

<合成例4>聚醯亞胺(P-4)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 4.14g(15.66mmol)、HFBAPP 2.44g(4.70mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)5.86g(10.96mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮40.99g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 7.50g(14.41mmol)、BPF-PA 10.07g(15.66mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮29.01g添加至燒瓶內，於室溫攪拌39小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g、乙酸酐9.59g、及三乙基胺1.58g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g予以稀釋後，將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥，藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係14,195，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係96%。

【0147】

<合成例5>聚醯亞胺(P-5)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 7.92g(30.0mmol)、HFBAPP 6.22g(12.0mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：206mgKOH/g)9.81g(18.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮85.4g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將6FDA 13.3g(30.0mmol)、BPADA 15.0g(28.8mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮36.6g添加至燒瓶內，於50°C攪拌18小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將該聚醯胺酸溶液160g、N-乙基-2-吡咯啶酮319g、乙酸酐16.8g、及三乙基胺2.78g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該稀釋溶

液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物過濾後，於80°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係98%。

【0148】

<合成例6>聚醯亞胺(P-6)之合成

於4口燒瓶添加BEM-S 7.93g(30.0mmol)、HFBAPP 6.22g(12.0mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：206mgKOH/g)9.80g(18.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮149g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 21.2g(40.8mmol)、6FDA 8.00g(18.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮63.8g添加至燒瓶內，於50°C攪拌13.5小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將該聚醯胺酸溶液　242g、N-乙基-2-吡咯啶酮242g、乙酸酐16.7g、及三乙基胺2.76g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物過濾後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係98%。

【0149】

<合成例7>聚醯亞胺(P-7)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 7.93g(30.0mmol)、BPF-AN 4.79g(9.00mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價:206mgKOH/g)11.4g(21.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮150g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 21.2g(40.8mmol)、6FDA 8.00g(18.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮64.1g添加至燒瓶內，於50°C攪拌13.5小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將該聚醯胺酸溶液243g、N-乙基-2-吡咯啶酮243g、乙酸酐16.7g、及三乙基胺2.76g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物過濾後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係98%。

【0150】

<合成例8>聚醯亞胺(P-8)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 7.93g(30.0mmol)、BPF-AN 4.79g(9.00mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：206mgKOH/g)11.4g(21.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮156g，於空氣下、室溫進行攪拌並溶解。進一步地，將BPADA 11.9g(22.8mmol)、BPF-PA 11.6g(18.0mmol)、6FDA 8.00g(18.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮66.7g添加至燒瓶內，於50℃攪拌13.5小時獲得聚醯胺酸溶液。然後，將該聚醯胺酸溶液245g、N-乙基-2-吡咯啶酮245g、乙酸酐16.2g、及三乙基胺2.67g添加至燒瓶內，於60℃攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物過濾後，於60℃進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係97%。

【0151】

<合成例9>聚醯亞胺(P-9)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 6.61g(25.0mmol)、HFBAPP 5.18g(10.0mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：206mgKOH/g)8.17g(15.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮82.9g，於空氣下、室溫進行攪拌並溶解。進一步地，將BPAFDA 30.8g(49.0mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮35.5g添加至燒瓶內，於50℃攪拌14小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將該聚醯胺酸溶液155g、N-乙基-2-吡咯啶酮311g、乙酸酐14.1g、及三乙基胺2.32g添加至燒瓶內，於60℃攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物過濾後，於80℃進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係98%。

【0152】

<合成例10>聚醯亞胺(P-10)之合成

於4口燒瓶中添加BPADA 23.42g(44.99mmol)、BPF-PA 28.91g(44.99mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮209.30g，於空氣下、室溫進行攪拌使其懸浮。進一步地，將BEM-S 8.32g(31.49mmol)、HFBAPP 14.93g(28.79mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)14.42g(26.99mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮150.70g添加至燒瓶內，於室溫攪拌65小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮450.00g、乙酸酐27.55g、及三乙基胺4.55g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該反應溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係24,269，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0153】

<合成例11>聚醯亞胺(P-11)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 8.28g(31.33mmol)、HFBAPP 16.24g(31.33mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)14.35g(26.85mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮204.50g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 22.36g(42.97mmol)、BPF-PA 28.76g(44.76mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮155.50g添加至燒瓶內，於室溫攪拌44小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮450.00g、乙酸酐27.41g、及三乙基胺4.53g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該反應溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係15,063，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係98%。

【0154】

<合成例12>聚醯亞胺(P-12)之合成

於4口燒瓶中添加BPF-PA 24.10g(37.51mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮96.41g，於空氣下、室溫進行攪拌使其懸浮。進一步地，將BEM-S 3.47g(13.13mmol)、HFBAPP 6.42g(12.38mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)6.01g(11.25mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮63.59g添加至燒瓶內，於室溫攪拌65小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮200.00g、乙酸酐11.48g、及三乙基胺1.90g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該反應溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係20,413，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0155】

<合成例13>聚醯亞胺(P-13)之合成

於4口燒瓶中添加BPADA 10.10g(19.40mmol)、BPF-PA 12.47g(19.40mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮90.26g，於空氣下、室溫進行攪拌使其懸浮。進一步地，將BEM-S 2.56g(9.70mmol)、HFBAPP 8.65g(16.68mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)6.22g(11.64mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮69.74g添加至燒瓶內，於室溫攪拌65小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮200.00g、乙酸酐11.88g、及三乙基胺1.96g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該反應溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係23,694，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0156】

<合成例14>聚醯亞胺(P-14)之合成

於4口燒瓶中添加BPADA 5.37g(10.31mmol)、BPF-PA 6.63g(10.31mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮47.97g，於空氣下、室溫進行攪拌使其懸浮。進一步地，將BEM-S 1.91g(7.22mmol)、BAPP 2.79g(6.81mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)3.31g(6.19mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮32.03g添加至燒瓶內，於室溫攪拌65小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g、乙酸酐6.31g、及三乙基胺1.04g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該反應溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物於甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係19,215，由NMR(DMSO-d6)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0157】

<合成例15>聚醯亞胺(P-15)之合成

於4口燒瓶中添加BPF-PA 6.09g(9.48mmol)、TMPBP-TME 5.87g(9.48mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮47.84g，於空氣下、室溫進行攪拌使其懸浮。進一步地，將BEM-S 1.75g(6.64mmol)、HFBAPP 3.24g(6.26mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)3.04g(5.69mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮32.16g添加至燒瓶內，於室溫攪拌65小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g、乙酸酐5.81g、及三乙基胺0.96g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。將該反應溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物於甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係20,047，由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0158】

<合成例16>聚醯亞胺(P-16)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 9.31g(35.23mmol)、HFBAPP 18.27g(35.23mmol)、PRIAMINE [註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)16.14g(30.20mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮318.94g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 25.15g(48.32mmol)、TMPBP-TME 31.13g(50.33mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮247.72g添加至燒瓶內，於室溫攪拌66小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮333.33g、乙酸酐30.82g、及三乙基胺5.09g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮428.57g予以稀釋後，將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物於甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係28,492，由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係99%。

【0159】

<合成例17>聚醯亞胺(P-20)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 4.25g(16.07mmol)、HFBAPP 7.86g(15.15mmol)、PRIAMINE [註冊商標]1075(胺價：208mgKOH/g)7.93g(14.69mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮113.50g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 6.69g(12.86mmol)、TMPBP-TME 14.20g(22.96mmol)、6FDA 4.08g(9.18mmol)、馬來酸酐0.23g(2.30mmol)及N-乙基-2-吡咯啶酮141.50g添加至燒瓶內，於50°C攪拌23小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮150.11g、乙酸酐14.06g、及三乙基胺2.32g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮193.00g予以稀釋後，將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係19,467，由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0160】

<合成例18>聚醯亞胺(P-21)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 4.50g(17.10mmol)、HFBAPP 8.36g(16.12mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：208mgKOH/g)8.43g(15.63mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮120.74g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 7.12g(13.68mmol)、TMPBP-TME 12.09g(19.54mmol)、H-BPDA 4.49g(14.65mmol)、馬來酸酐0.24g(2.44mmol)及N-乙基-2-吡咯啶酮134.26g添加至燒瓶內，於50°C攪拌23小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮150.12g、乙酸酐14.96g、及三乙基胺2.47g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮193.01g予以稀釋後，將該稀釋溶液滴加至甲醇中，將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係15,662，由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係100%。

【0161】

<比較合成例1>聚醯亞胺(P-17)之合成

於4口燒瓶中添加HFBAPP 7.09g(13.67mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)7.30g(13.67mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮88.46g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 6.83g(13.12mmol)、BPF-PA 8.78g(13.67mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮81.54g添加至燒瓶內，於室溫攪拌47小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g、乙酸酐8.37g、及三乙基胺1.38g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮75.00g予以稀釋後，將該稀釋溶液滴加至甲醇中。將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉

末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係14,434，由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係99%。

【0162】

<比較合成例2>聚醯亞胺(P-18)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 4.12g(15.58mmol)、HFBAPP 8.08g(15.58mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮100.88g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 7.79g(14.96mmol)、BPF-PA 10.01g(15.58mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮69.12g添加至燒瓶內，於室溫攪拌47小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。然後，將N-乙基-2-吡咯啶酮100.00g、乙酸酐9.55g、及三乙基胺1.58g添加至燒瓶內，於60°C攪拌3小時藉此進行化學醯亞胺化。對於反應溶液添加N-乙基-2-吡咯啶酮 75.00g予以稀釋後，將該稀釋溶液滴加至甲醇中。將產生之沉澱物以甲醇清洗後，於60°C進行減壓乾燥藉此獲得聚醯亞胺粉末。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係28,158，由NMR(THF-d8)所得之化學醯亞胺化率係98%。

【0163】

<比較合成例3>聚醯胺酸(P-19)之合成

於4口燒瓶中添加BEM-S 4.10g(15.51mmol)、HFBAPP 3.22g(6.20mmol)、PRIAMINE[註冊商標]1075(胺價：210mgKOH/g)4.97g(9.30mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮41.33g，於空氣下、室溫進行攪拌使其溶解。進一步地，將BPADA 7.75g(14.89mmol)、BPF-PA 9.97g(15.51mmol)、及N-乙基-2-吡咯啶酮28.67g添加至燒瓶內，於室溫攪拌47小時藉此獲得聚醯胺酸溶液。由GPC所得之重量平均分子量(Mw)係21,368。

【0164】

實施例及比較例中表示之化合物係如下所示。

・NK酯A-DOD-N：1,10-癸烷二醇二丙烯酸酯(新中村化學工業(股)製)

・IRGACURE[註冊商標]OXE01：1,2-新烷二醇,1-[4-(苯基硫基)苯基-,2-(O-苯甲醯基肟)](BASF Japan Ltd.製)

・IRGANOX[註冊商標]3114：(1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-1,3,5-三吖-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(BASF Japan Ltd.製)

・KBM-5103：3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業(股)製)

【0165】

<實施例1>

將合成例1獲得之聚醯亞胺(P-1)14.71g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.94g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.74g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.22g、KBM-5103 0.29g、N,N-二甲基異丁醯胺18.27g、及環戊酮7.83g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0166】

<實施例2>

將合成例2獲得之聚醯亞胺(P-2)13.87g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.77g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.42g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.21g、KBM-5103 0.28g、N,N-二甲基異丁醯胺19.22g、及環戊酮8.24g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0167】

<實施例3>

將合成例3獲得之聚醯亞胺(P-3)14.23g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.85g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.43g、IRGANOX[註冊商標]3114

0.21g、KBM-5103 0.28g、N-乙基-2-吡咯啶酮18.90g、及環戊酮8.10g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0168】

<實施例4>

將合成例4獲得之聚醯亞胺(P-4)14.71g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.94g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.74g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.22g、KBM-5103 0.29g、N,N-二甲基異丁醯胺18.27g、及環戊酮7.83g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0169】

<實施例5>

將合成例5獲得之聚醯亞胺(P-5)5.05g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 1.01g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.25g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.08g、KBM-5103 0.10g、N-乙基-2-吡咯啶酮6.56g、及環戊酮2.81g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0170】

<實施例6>

將合成例6獲得之聚醯亞胺(P-6)21.1g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 4.21g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.42g、5-羧基-1H-苯并三唑0.63g、KBM-5103 0.42g、N-乙基-2-吡咯啶酮27.4g、及環戊酮11.7g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0171】

<實施例7>

將合成例7獲得之聚醯亞胺(P-7)21.7g、作為交聯劑之NK酯 A-DOD-N 4.34g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.43g、5-羧基-1H-苯并三唑0.65g、KBM-5103 0.43g、N-乙基-2-吡咯啶酮27.0g、及環戊酮11.6g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0172】

<實施例8>

將合成例8獲得之聚醯亞胺(P-8)21.9g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 4.38g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.44g、5-羧基-1H-苯并三唑0.66g、KBM-5103 0.44g、N-乙基-2-吡咯啶酮25.0g、及環戊酮10.7g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0173】

<實施例9>

將合成例9獲得之聚醯亞胺(P-9)13.8g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.76g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.69g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.21g、KBM-5103 0.28g、N-乙基-2-吡咯啶酮18.0g、及環戊酮7.69g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0174】

<實施例10>

將合成例10獲得之聚醯亞胺(P-10)13.87g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.77g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.42g、IRGANOX[註冊商標]3114

0.21g、KBM-5103 0.28g、N,N-二甲基異丁醯胺19.22g、及環戊酮8.24g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0175】

<實施例11>

將合成例11獲得之聚醯亞胺(P-11)14.23g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.85g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.43g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.21g、KBM-5103 0.28g、N-乙基-2-吡咯啶酮18.90g、及環戊酮8.10g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0176】

<實施例12>

將合成例12獲得之聚醯亞胺(P-12)13.87g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.77g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.42g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.21g、KBM-5103 0.28g、N,N-二甲基異丁醯胺19.22g、及環戊酮8.24g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0177】

<實施例13>

將合成例13獲得之聚醯亞胺(P-13)13.87g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.77g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.42g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.21g、KBM-5103 0.28g、N,N-二甲基異丁醯胺19.22g、及環戊酮8.24g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0178】

<實施例14>

將合成例14獲得之聚醯亞胺(P-14)13.52g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.70g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.41g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.20g、KBM-5103 0.27g、N,N-二甲基異丁醯胺19.53g、及環戊酮8.37g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0179】

<實施例15>

將合成例15獲得之聚醯亞胺(P-15)9.96g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 1.99g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.30g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.15g、KBM-5103 0.20g、N-乙基-2-吡咯啶酮22.68g、及環戊酮9.72g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0180】

<實施例16>

將合成例16獲得之聚醯亞胺(P-16)10.76g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.15g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.22g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.16g、KBM-5103 0.22g、N-乙基-2-吡咯啶酮22.05g、及環戊酮9.45g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0181】

<實施例17>

將合成例16獲得之聚醯亞胺(P-16)12.05g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.41g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.24g、5-羧基-1H-苯并三唑 0.36g、KBM-5103 0.24g、N-乙基-2-吡咯啶酮20.79g、及環戊酮8.91g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0182】

<實施例18>

將合成例17獲得之聚醯亞胺(P-20)9.80g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 1.47g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.39g、5-羧基-1H-苯并三唑0.15g、KBM-5103 0.20g、N-乙基-2-吡咯啶酮8.40g、γ-丁內酯11.20g及環己酮8.40g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0183】

<實施例19>

將合成例18獲得之聚醯亞胺(P-21)9.80g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 1.47g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.39g、5-羧基-1H-苯并三唑0.15g、KBM-5103 0.20g、N-乙基-2-吡咯啶酮8.40g、γ-丁內酯11.20g及環己酮8.40g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0184】

<比較例1>

將比較合成例1獲得之聚醯亞胺(P-17)14.23g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.85g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.43g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.21g、KBM-5103 0.28g、N-乙基-2-吡咯啶酮18.90g、及環戊酮8.10g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備樹脂組成物。

【0185】

<比較例2>

將比較合成例2獲得之聚醯亞胺(P-18)14.23g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 2.85g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.43g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.21g、KBM-5103 0.28g、N-乙基-2-吡咯啶酮18.90g、及環戊酮8.10g混合使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0186】

<比較例3>

將含有比較合成例3獲得之聚醯胺酸(P-19)之溶液(固體成分濃度：30質量%)32.02g、作為交聯劑之NK酯A-DOD-N 1.92g、作為光自由基起始劑之IRGACURE[註冊商標]OXE01 0.29g、IRGANOX[註冊商標]3114 0.14g、KBM-5103 0.19g、N-乙基-2-吡咯啶酮0.58g、及環戊酮9.86g使其溶解後，使用孔徑5μm之聚丙烯製濾器進行過濾，藉此製備負型感光性樹脂組成物。

【0187】

[感光性評價]

將實施例1至實施例19、及比較例2製備之負型感光性樹脂組成物、以及比較例1製備之樹脂組成物使用旋塗(CLEAN TRACK ACT-8、東京威力科創(股)製)塗布於8英吋矽晶圓上後，於115℃、270秒進行煅燒，於晶圓上形成了膜厚約25μm之感光性樹脂膜或樹脂膜。於獲得之感光性樹脂膜或樹脂膜上使用i線曝光機(NSR-2205i12D、Nikon(股)製)製作7mm見方的曝光圖案(曝光量：300mJ/cm^2)。曝光後，使用自動顯影裝置(AD-1200、MIKASA CO., LTD製)，以環戊酮作為顯影液進行噴灑顯影，以丙二醇一甲基醚乙酸酯(PGMEA)作為淋洗液進行噴灑淋洗。其中，環戊酮所為之顯影時間係設為使未曝光部(0mJ/cm^2)完全地顯影為止的時間，PGMEA所為之淋洗時間設為10秒。將剛成膜後之膜厚與未曝光部及曝

光部(300mJ/cm^2)中之顯影後之膜厚使用干涉膜厚計(Lambda Ace VM-2110、SCREEN(股)製)進行測定，藉由下式算出曝光部中未顯影而殘留之膜厚的比例(殘膜率(%))。

殘膜率(%)=[(未曝光部之膜厚)或(曝光部之膜厚)]/(剛成膜後之膜厚)×100

亦即，若殘膜率為80%，係指顯影後之膜厚係剛成膜後之膜厚的80%未顯影而殘留的含意。顯影時間及顯影後殘膜率之測定結果表示於表1。

【0188】

[表1]

	合成例	樹脂	顯影時間(秒)	顯影後殘膜率(%)	
				未曝光部(0mJ/cm^2)	曝光部(300mJ/cm^2)
實施例1	合成例1	聚醯亞胺(P-1)	30	<1	98
實施例2	合成例2	聚醯亞胺(P-2)	40	<1	97
實施例3	合成例3	聚醯亞胺(P-3)	40	<1	97
實施例4	合成例4	聚醯亞胺(P-4)	40	<1	98
實施例5	合成例5	聚醯亞胺(P-5)	30	<1	97
實施例6	合成例6	聚醯亞胺(P-6)	30	<1	97
實施例7	合成例7	聚醯亞胺(P-7)	30	<1	97
實施例8	合成例8	聚醯亞胺(P-8)	30	<1	95
實施例9	合成例9	聚醯亞胺(P-9)	25	<1	98
實施例10	合成例10	聚醯亞胺(P-10)	40	<1	96
實施例11	合成例11	聚醯亞胺(P-11)	40	<1	95
實施例12	合成例12	聚醯亞胺(P-12)	60	<1	96
實施例13	合成例13	聚醯亞胺(P-13)	40	<1	95
實施例14	合成例14	聚醯亞胺(P-14)	40	<1	96
實施例15	合成例15	聚醯亞胺(P-15)	60	<1	96
實施例16	合成例16	聚醯亞胺(P-16)	45	<1	95
實施例17	合成例16	聚醯亞胺(P-16)	60	<1	94
實施例18	合成例17	聚醯亞胺(P-20)	40	<1	87
實施例19	合成例18	聚醯亞胺(P-21)	15	<1	87
比較例1	比較合成例1	聚醯亞胺(P-17)	50	<1	<1
比較例2	比較合成例2	聚醯亞胺(P-18)	230	<1	96

【0189】

根據表1之結果，實施例1至實施例19之負型感光性樹脂組成物於顯影後之未曝光部之感光性樹脂膜係全部顯影，而曝光部之感光性樹脂膜幾乎沒有顯影。另一方面，比較例1之樹脂組成物係，於顯影後之曝光部之樹脂膜亦全部顯影。

比較例1於曝光部與未曝光部無法獲得清晰之溶解對比度，不適合作為使用如環戊酮般之有機溶劑進行顯影之浮雕圖案製程用之負型感光性樹脂組成物。

另外，由比較例2之負型感光性樹脂組成物獲得之感光性樹脂膜相較於由實施例1至實施例19之負型感光性樹脂組成物獲得之感光性樹脂膜，以環戊酮所為之顯影時間係較長。亦即，由實施例1至實施例19之負型感光性樹脂組成物獲得之感光性樹脂膜對於顯影液之溶解性高，對於顯影步驟中之顯影時間的縮短、使用之顯影液的減少而言有效果。

【0190】

[電特性評價]

將實施例1至實施例19及比較例2製備之負型感光性樹脂組成物旋塗於經被覆20μm厚之鋁箔之4英吋矽晶圓上，於熱板上進行115℃、270秒之煅燒，於鋁箔上形成約25μm之感光性樹脂膜。於獲得之感光性樹脂膜上使用i線曝光機(PLA-501、Canon(股)製)於晶圓上以500mJ/cm^{2}進行整面曝光後，使用高溫無塵烘箱(CLH-21CD(V)-S、KOYO THERMO SYSTEMS CO., LTD.)於氮氣環境中，進行230℃、2小時煅燒。進一步地，將經煅燒之鋁箔浸漬於6N鹽酸，使鋁箔溶解，獲得薄膜。將獲得之薄膜乾燥，使用分裂圓柱共振器測定於60GHz之介電損耗正切。介電損耗正切之測定條件如同下述。

・測定方法：分裂圓柱共振器

・向量網路分析器：FieldFox N9926A(是德科技(股)製)

・共振器：CR-760(EM labs, Inc.製)

・測定頻率：約60GHz

將薄膜之於60GHz之介電損耗正切之測定結果表示於表2。

【0191】

[表2]

	樹脂	介電損耗正切(60GHz)
實施例1	聚醯亞胺(P-1)	0.006
實施例2	聚醯亞胺(P-2)	0.007
實施例3	聚醯亞胺(P-3)	0.006
實施例4	聚醯亞胺(P-4)	0.006
實施例5	聚醯亞胺(P-5)	0.007
實施例6	聚醯亞胺(P-6)	0.006
實施例7	聚醯亞胺(P-7)	0.006
實施例8	聚醯亞胺(P-8)	0.006
實施例9	聚醯亞胺(P-9)	0.007
實施例10	聚醯亞胺(P-10)	0.006
實施例11	聚醯亞胺(P-11)	0.006
實施例12	聚醯亞胺(P-12)	0.007
實施例13	聚醯亞胺(P-13)	0.006
實施例14	聚醯亞胺(P-14)	0.006
實施例15	聚醯亞胺(P-15)	0.007
實施例16	聚醯亞胺(P-16)	0.007
實施例17	聚醯亞胺(P-16)	0.006
實施例18	聚醯亞胺(P-20)	0.005
實施例19	聚醯亞胺(P-21)	0.005
比較例2	聚醯亞胺(P-18)	0.008

【0192】

根據表2之結果，由實施例1至實施例19之負型感光性樹脂組成物獲得之薄膜相較於由比較例2之負型感光性樹脂組成物獲得之薄膜，於60GHz之介電損耗正切係展現更低之值。

【0193】

[膜收縮評價]

將實施例1至實施例4、實施例10至實施例19及比較例3製備之負型感光性樹脂組成物使用旋塗(CLEAN TRACK ACT-8、東京威力科創(股)製)塗布於8英吋晶圓上後，於115°C、270秒進行煅燒，於晶圓上形成膜厚約25μm之感光性樹脂膜。於獲得之感光性樹脂膜上使用i線曝光機(NSR-2205i12D、Nikon(股)製)製作7mm見方之曝光圖案(曝光量：300mJ/cm^2)。曝光後，使用自動顯影裝置(AD-1200、MIKASA CO., LTD製)，藉由環戊酮作為顯影液進行噴灑顯影，藉由丙二醇一甲基醚乙酸酯(PGMEA)作為淋洗液進行噴灑淋洗。此外，環戊酮所為之顯影時間設為使未曝光部完全地顯影為止之時間，PGMEA所為之淋洗時間設為10秒鐘。然後，使用高溫無塵烘箱(CLH-21CD(V)-S、KOYO THERMO SYSTEMS CO., LTD.)，於氮氣環境中，進行230°C、2小時煅燒。將曝光部(300mJ/cm^2)中之煅燒前後之膜厚使用干涉膜厚計(Lambda Ace VM-2110、SCREEN(股)製)進行測定，藉此將氮氣環境中，230°C、2小時之煅燒步驟所致之經減少(收縮)之膜厚的比例(膜收縮率(%))藉由下式而算出。

膜收縮率(%)=[1-(煅燒後之膜厚)/(煅燒前之膜厚)]×100

亦即，若膜收縮率為10%，則係指煅燒前後所致之煅燒前之膜厚減少(收縮)了10%的含意。顯影時間及膜收縮率之測定結果表示於表3。

【0194】

[熱機械特性評價]

實施例1至實施例19及比較例3製備之負型感光性樹脂組成物旋塗於100nm厚之鋁晶圓上，於熱板上進行115°C、270秒之煅燒，藉此於鋁晶圓上形成約25μm

之感光性樹脂膜。於獲得之感光性樹脂膜上使用i線曝光機(PLA-501、Canon(股)製)於晶圓上以500mJ/cm^{2}進行整面曝光後，使用高溫無塵烘箱(CLH-21CD(V)-S、KOYO THERMO SYSTEMS CO., LTD.)，於氮氣環境中，進行230℃、2小時煅燒。進一步地，使用切割機(DAD323、DISCO Corporation.製)，將感光性樹脂膜以寬度5mm間隔予以切割後，將該鋁晶圓浸漬於6N鹽酸中，使鋁溶解，藉此獲得寬度5mm之薄膜。然後，使用熱機械分析裝置(TMA)，測定獲得之薄膜之玻璃轉移溫度(Tg)及線熱膨脹係數(CTE)。Tg及CTE之測定條件如同下述。

・熱機械分析裝置(TMA)：TMA4000SA(NETZSCH Japan(股)製)

・試料尺寸：20mm×5mm

・測定溫度區務：室溫~300℃

・升溫速度：5℃/分

・測定環境：氮氣

薄膜之Tg及CTE之測定結果表示於表3。

【0195】

[表3]

	樹脂	顯影時間(秒)	膜收縮率(%)	顯影後殘膜率(%)	
				Tg(℃)	CTE(ppm/K)
實施例1	聚醯亞胺(P-1)	30	7	131	54
實施例2	聚醯亞胺(P-2)	40	6	130	62
實施例3	聚醯亞胺(P-3)	40	7	141	52
實施例4	聚醯亞胺(P-4)	40	7	145	52
實施例5	聚醯亞胺(P-5)	30	-	128	61
實施例6	聚醯亞胺(P-6)	30	-	131	71
實施例7	聚醯亞胺(P-7)	30	-	132	62
實施例8	聚醯亞胺(P-8)	30	-	149	47
實施例9	聚醯亞胺(P-9)	25	-	127	60
實施例10	聚醯亞胺(P-10)	40	6	131	71
實施例11	聚醯亞胺(P-11)	40	8	139	49
實施例12	聚醯亞胺(P-12)	60	6	149	63
實施例13	聚醯亞胺(P-13)	40	7	130	67
實施例14	聚醯亞胺(P-14)	40	7	133	62
實施例15	聚醯亞胺(P-15)	60	8	158	52
實施例16	聚醯亞胺(P-16)	45	9	149	45
實施例17	聚醯亞胺(P-16)	60	10	155	45
實施例18	聚醯亞胺(P-20)	40	7	152	55
實施例19	聚醯亞胺(P-21)	15	6	136	72
比較例3	聚醯胺酸(P-19)	30	20	126	74

【0196】

根據表3之結果，由實施例1至實施例4及實施例10至實施例19之負型感光性樹脂組成物獲得之樹脂膜相較於由比較例3之負型感光性樹脂組成物獲得之樹脂膜，於煅燒步驟中之膜收縮係更小，由實施例1至實施例19之負型感光性樹脂組成物獲得之薄膜相較於由比較例3之負型感光性樹脂組成物獲得之薄膜係展示了更高之Tg及更低之CTE。

【0197】

[保存安定性試驗]

將實施例3及比較例3剛製備後之負型感光性樹脂組成物藉由電磁旋轉式EMS黏度計來測定組成物之黏度，於室溫保存3週後，藉由同樣的方法，再次測定黏度，藉此以下式算出隨著時間變化而產生之黏度變化的程度(黏度變化率(%))。

黏度變化率(%)=[1-(室溫、保存3週後之黏度)/(剛製備後之黏度)]×100

黏度之測定條件如同下述。

・電磁旋轉式EMS黏度計：EMS-1000(京都電子工業(股)製)

・測定溫度：25℃

・球狀探針：4.7mm鋁

・轉速：1000rpm

將保存安定性試驗之結果表示於表4。黏度變化越大，可以說負型感光性樹脂組成物之保存安定性越差。此外，將黏度變化率之絕對值未達1%之情況判定為「良好」、將1%~10%之情況判定為「有些不良」，將超過10%之情況判定為「不良」。

【0198】

[表4]

	樹脂	保存安定性(秒)
實施例3	聚醯亞胺(P-3)	良好
比較例3	聚醯胺酸(P-19)	不良

【0199】

根據表4之結果，實施例3之負型感光性樹脂組成物相較於比較例3之負型感光性樹脂組成物，係黏度變化更小，可以說具有高保存安定性。

亦即，實施例1至實施例19之負型感光性樹脂組成物不僅可製作浮雕圖案，且保存安定性優良、介電損耗正切低，更可抑制煅燒時之膜收縮(體積變化)，同時具有高Tg及低CTE，故可適用於需要優良之電特性、機械特性之電子材料的製造中。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種感光性樹脂組成物，含有：具有光聚合性基之2價芳香族基及碳原子數10~60之2價脂肪族烴基的聚醯亞胺及溶劑。

【請求項2】

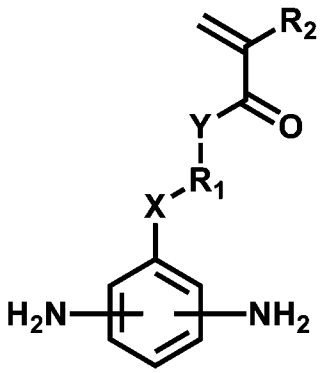
如請求項1之感光性樹脂組成物，其中，該聚醯亞胺係聚醯胺酸之醯亞胺化物，該聚醯胺酸係二胺成分與四羧酸衍生物之反應生成物，

該二胺成分包含具有光聚合性基之芳香族二胺化合物及碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物。

【請求項3】

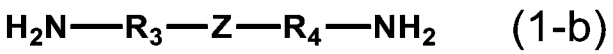
如請求項2之感光性樹脂組成物，其中，該具有光聚合性基之芳香族二胺化合物係以下式(1-a)表示，

該碳原子數10~60之脂肪族二胺化合物係以下式(1-b)表示；

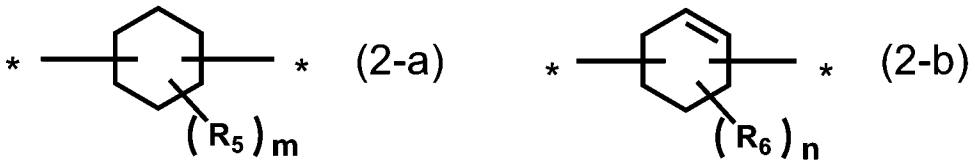


(1-a)

式(1-a)中，X表示直接鍵結、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺甲酸酯鍵、或脲鍵，Y表示氧原子或NH基，R_1表示直接鍵結、或亦可經羥基取代之碳原子數2~6之伸烷基，R_2表示氫原子或甲基；



式(1-b)中，R_3、及R_4係各自獨立地表示碳原子數5~20之伸烷基或碳原子數5~20之伸烯基，Z表示直接鍵結、或下式(2-a)或者下式(2-b)表示之2價有機基；



式(2-a)中，R_5表示碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基，m表示0~4之整數；m為2以上時，R_5可相同亦可不同；

式(2-b)中，R_6表示碳原子數1~20之烷基或碳原子數2~20之烯基，n表示0~4之整數；n為2以上時，R_6可相同亦可不同；

＊表示原子鍵。

【請求項4】

如請求項3之感光性樹脂組成物，其中，該式(1-a)中之X表示酯鍵，且Y表示氧原子。

【請求項5】

如請求項3之感光性樹脂組成物，其中，該式(1-a)中之R_1係表示1,2-伸乙基。

【請求項6】

如請求項3之感光性樹脂組成物，其中，該式(1-b)表示之脂肪族二胺化合物係二聚脂肪族二胺。

【請求項7】

如請求項2之感光性樹脂組成物，其中，該四羧酸衍生物係四羧酸二酐。

【請求項8】

如請求項1之感光性樹脂組成物，更含有光自由基聚合起始劑。

【請求項9】

如請求項1之感光性樹脂組成物，更含有交聯性化合物。

【請求項10】

如請求項1之感光性樹脂組成物，其中，係絕緣膜形成用。

【請求項11】

如請求項1之感光性樹脂組成物，其中，係負型感光性樹脂組成物。

【請求項12】

一種樹脂膜，係如請求項1至11中任一項之感光性樹脂組成物之塗布膜的煅燒物。

【請求項13】

如請求項12之樹脂膜，係絕緣膜。

【請求項14】

一種感光性阻劑薄膜，具有：基材薄膜、由如請求項1至11中任一項之感光性樹脂組成物形成之感光性樹脂層、及覆蓋膜(cover film)。

【請求項15】

一種附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法，包含下述步驟：

(1)將如請求項1至11中任一項之感光性樹脂組成物塗布至基板上，於該基板上形成感光性樹脂層、

(2)將該感光性樹脂層予以曝光、

(3)將該曝光後之感光性樹脂層進行顯影，形成浮雕圖案、及

(4)將該浮雕圖案進行加熱處理，形成硬化浮雕圖案。

【請求項16】

如請求項15之附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法，其中，該顯影中使用之顯影液係有機溶劑。

【請求項17】

一種附設硬化浮雕圖案之基板，藉由如請求項15之附設硬化浮雕圖案之基板之製造方法製造。

【請求項18】

一種半導體裝置，具備半導體元件及設置於該半導體元件之上部或下部之硬化膜，該硬化膜係由如請求項1至11中任一項之感光性樹脂組成物形成之硬化浮雕圖案。