



(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 202234157 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：110147963

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 21 日

(51) Int. Cl. :

*G03F7/028 (2006.01)**C08G73/10 (2006.01)**C08F290/14 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)**H01L21/312 (2006.01)*

(30) 優先權：2020/12/21

世界智慧財產權組織

PCT/JP2020/047736

(71) 申請人：日商艾曲迪微系統股份有限公司 (日本) HD MICROSYSTEMS, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：吉澤篤太郎 YOSHIZAWA, ATSUTARO (JP)；齊藤伸行 SAITO, NOBUYUKI

(JP)；水野康平 MIZUNO, KOHEI (JP)；松川大作 MATSUKAWA, DAISAKU

(JP)；板橋俊明 ITABASHI, TOSHIAKI (JP)

(74) 代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 61 頁

(54) 名稱

感光性樹脂組成物、硬化物、層間絕緣膜、覆蓋塗層、表面保護膜及電子零件

(57) 摘要

本發明的感光性樹脂組成物含有具有聚合性的不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物、光聚合起始劑以及溶劑，所述溶劑含有選自由 N-乙基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及四甲基脲所組成的群組中的至少一種。

A photosensitive resin composition includes a polyimide precursor having a polymerizable unsaturated bond, a photopolymerization initiator, and a solvent, and the solvent includes at least one selected from the group consisting of N-ethyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone and tetramethylurea.

【發明摘要】

【中文發明名稱】感光性樹脂組成物、硬化物、層間絕緣膜、覆蓋塗層、表面保護膜及電子零件

【英文發明名稱】PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, INTERLAYER INSULATING FILM, COVER COAT LAYER, SURFACE PROTECTIVE FILM AND ELECTRONIC COMPONENT

【中文】

本發明的感光性樹脂組成物含有具有聚合性的不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物、光聚合起始劑以及溶劑，所述溶劑含有選自由 N-乙基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及四甲基脲所組成的群組中的至少一種。

【英文】

A photosensitive resin composition includes a polyimide precursor having a polymerizable unsaturated bond, a photopolymerization initiator, and a solvent, and the solvent includes at least one selected from the group consisting of N-ethyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone and tetramethylurea.

【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、硬化物、層間絕緣膜、覆蓋塗層、表面保護膜及電子零件

【英文發明名稱】 PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, INTERLAYER INSULATING FILM, COVER COAT LAYER, SURFACE PROTECTIVE FILM AND ELECTRONIC COMPONENT

【技術領域】

【0001】 本揭示是有關於一種感光性樹脂組成物、硬化物、層間絕緣膜、覆蓋塗層、表面保護膜及電子零件。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為半導體積體電路（大型積體電路（large scale integration, LSI））的保護膜材料，廣泛應用聚醯亞胺樹脂等具有高耐熱性的有機材料。

使用了此種聚醯亞胺樹脂的硬化膜的保護膜可藉由如下方式獲得，即，將聚醯亞胺前驅物或含有聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物塗佈於基板上並加以乾燥而形成的樹脂膜進行加熱硬化。

【0003】 聚醯亞胺前驅物對有機溶劑具有高耐性，另一方面對有機溶劑的溶解性低。因此，能夠用於製備含有聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物的有機溶劑的種類受到限制。另外，為了提高樹脂組成物中的聚醯亞胺前驅物濃度，謀求一種能夠以高濃度溶解聚醯

亞胺前驅物的有機溶劑。

一般而言，作為用於溶解聚醯亞胺前驅物等耐熱性樹脂的前驅物的有機溶劑，就沸點及閃點均高、溶解能力大的優點而言，大多使用 N-甲基-2-吡咯啉酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) (例如，參照日本專利特開 2013-40249 號公報)。

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

隨著含有聚醯亞胺前驅物的樹脂組成物的用途擴大，要求使用了 NMP 以外的有機溶劑的樹脂組成物。因此，出於增加有機溶劑的選擇項的目的，需要研究 NMP 以外的溶劑。然而，特別是於聚醯亞胺前驅物顯示感光性的情況下，有機溶劑的變更亦對聚醯亞胺前驅物的感光特性造成影響，因此為了獲得聚醯亞胺前驅物的適當的感光特性，需要重新考慮樹脂組成物中所含的各種添加劑的組成，有時難以切換為替代溶劑。

本揭示是鑒於所述先前的情況而成，本揭示的一形態的課題在於提供一種含有 NMP 以外的有機溶劑且感光特性優異的感光性樹脂組成物、以及使用了所述感光性樹脂組成物的硬化物、層間絕緣膜、覆蓋塗層、表面保護膜及電子零件。

[解決課題之手段]

【0005】 用於達成所述課題的具體手段如下所述。

< 1 > 一種感光性樹脂組成物，含有具有聚合性的不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物、光聚合起始劑以及溶劑，

所述溶劑含有選自由 N-乙基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及四甲基脲所組成的群組中的至少一種。

< 2 > 如 < 1 > 所述的感光性樹脂組成物，其中，N-乙基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及四甲基脲的合計於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

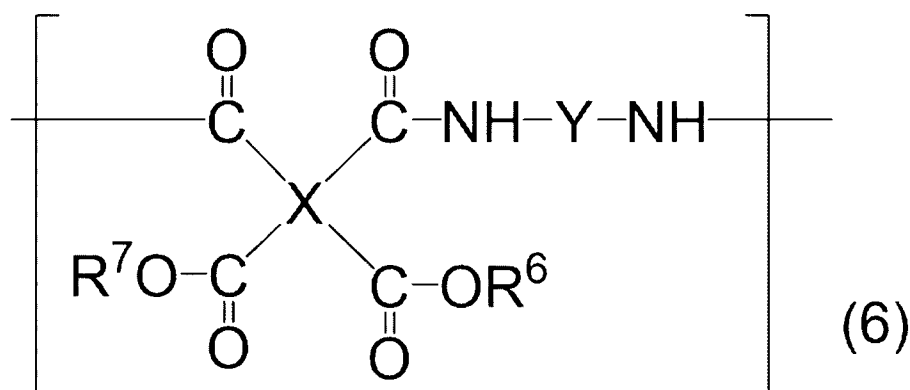
< 3 > 如 < 1 > 所述的感光性樹脂組成物，其中，N-乙基-2-吡咯啉酮於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

< 4 > 如 < 1 > 所述的感光性樹脂組成物，其中，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

< 5 > 如 < 1 > 所述的感光性樹脂組成物，其中，四甲基脲於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的感光性樹脂組成物，其中，所述聚醯亞胺前驅物具有下述通式 (6) 所表示的結構單元。

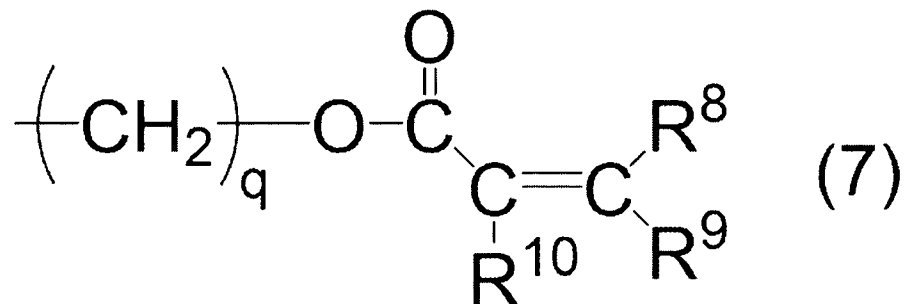
【0006】 [化 1]



【0007】 (通式 (6) 中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機

基。R⁶ 及 R⁷ 分別獨立地為氫原子、下述通式 (7) 所表示的基、或碳數 1~4 的脂肪族烴基，R⁶ 及 R⁷ 的至少其中一者為下述通式 (7) 所表示的基。)

【0008】 [化 2]

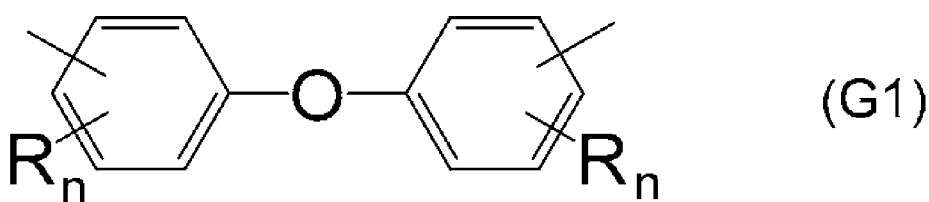


【0009】 (通式 (7) 中，R⁸~R¹⁰ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的脂肪族烴基，q 表示 1~10 的整數。)

<7> 如<6>所述的感光性樹脂組成物，其中，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上，

於所述通式(6)中的 Y 所表示的二價有機基中下述通式(G1)所表示的基所佔的比例小於 100 莫耳%。

【0010】 [化 3]



【0011】（通式（G1）中，R 分別獨立地表示烷基、烷氧基、鹵化烷基、羧基或苯基，n 分別獨立地表示 0~4 的整數。）

< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的感光性樹脂組成物，其中，所述光聚合起始劑含有胍衍生物。

< 9 > 一種硬化物，其為將如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的感光性樹脂組成物硬化而成。

< 10 > 如 < 9 > 所述的硬化物，其為圖案硬化物。

< 11 > 如 < 9 > 或 < 10 > 所述的硬化物，用作層間絕緣膜、覆蓋塗層或表面保護膜。

< 12 > 一種層間絕緣膜，包括如 < 9 > 所述的硬化物。

< 13 > 一種覆蓋塗層，包括如 < 9 > 所述的硬化物。

< 14 > 一種表面保護膜，包括如 < 9 > 所述的硬化物。

< 15 > 一種電子零件，包括如 < 9 > 至 < 11 > 中任一項所述的硬化物。

[發明的效果]

【0012】 根據本揭示的一形態，可提供一種含有 NMP 以外的有機溶劑且感光特性優異的感光性樹脂組成物、以及使用所述感光性樹脂組成物的硬化物、層間絕緣膜、覆蓋塗層、表面保護膜及電子零件。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 是本揭示一實施方式的電子零件的製造步驟圖。

【實施方式】

【0014】 以下，對用以實施本揭示的形態進行詳細說明。但是，本揭示並不限定於以下實施方式。於以下的實施方式中，其構成要素（亦包含要素步驟等）除了特別明示的情況以外，並非必需。關於數值及其範圍亦相同，並不限制本揭示。

【0015】 於本揭示中，「步驟」這一用語不僅包括自其他步驟獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確區別的情況下，只要達成該步驟的目的，則亦包括該步驟。

於本揭示中，使用「～」表示的數值範圍中，包括「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，一個數值範圍所記載的上限值或下限值亦可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，各成分中亦可包含多種相符的物質。於組成物中存在多種與各成分相符的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的含有率或含量是指組成物中所存在的該多種物質的合計含有率或含量。

於本揭示中，「層」或「膜」這一用語中，當觀察該層或膜所存在的區域時，除了形成於該區域的整體中的情況以外，亦包括僅形成於該區域的一部分中的情況。

【0016】 <感光性樹脂組成物>

本揭示的感光性樹脂組成物含有具有聚合性的不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物（以下，有時稱為不飽和聚醯亞胺前驅物）、光聚合起始劑以及溶劑，所述溶劑含有選自由 N-乙基-2-吡咯啉酮（以下，有時稱為 NEP。）、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮（以下，有時稱為 DMI。）及四甲基脲（以下，有時稱為 TMU。）所組成的群組中的至少一種（以下，有時將該些溶劑稱為「特定溶劑」。）。

本發明者等進行了努力研究，結果發現，藉由使用特定溶劑，可獲得感光特性優異的感光性樹脂組成物，從而完成了本發明。另外，不飽和聚醯亞胺前驅物相對於特定溶劑而顯示出與 NMP 同等的溶解性，因此即使使用特定溶劑，亦能夠與使用 NMP 的情況相同程度地確保感光性樹脂組成物中的不飽和聚醯亞胺前驅物濃度。

【0017】 本揭示的感光性樹脂組成物較佳為負型感光性樹脂組成物。

以下，對本揭示的感光性樹脂組成物中所含有的各成分進行說明。

【0018】 （不飽和聚醯亞胺前驅物）

本揭示的感光性樹脂組成物含有不飽和聚醯亞胺前驅物。

作為聚合性的不飽和鍵，可列舉碳-碳的雙鍵等。

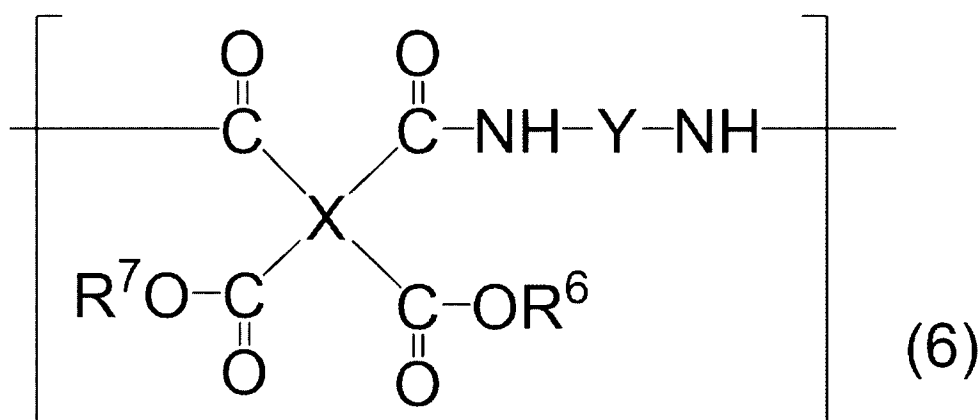
不飽和聚醯亞胺前驅物例如可為具有下述通式（6）所表示的結構單元的聚醯亞胺前驅物。藉由不飽和聚醯亞胺前驅物具有通式（6）所表示的結構單元，而具有 i 射線的透射率高且於 380°C

以下的硬化時亦可形成良好的硬化物的傾向。

相對於不飽和聚醯亞胺前驅物中所含有的全部結構單元，下述通式(6)所表示的結構單元於不飽和聚醯亞胺前驅物中所佔的含有率較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 80 莫耳%以上，進而佳為 90 莫耳%以上。上限並無特別限定，可為 100 莫耳%。

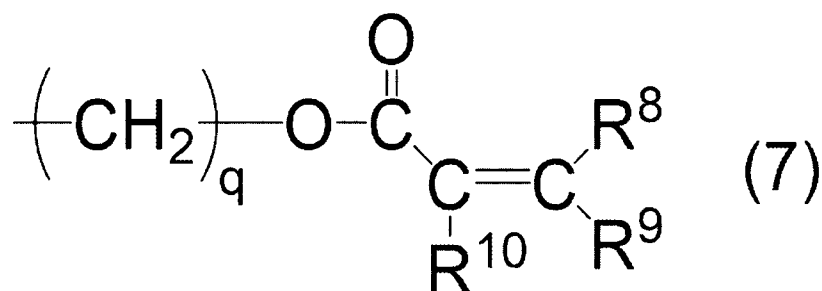
【0019】 不飽和聚醯亞胺前驅物可為使用四羧酸二酐及二胺化合物合成的物質。於此情況下，X 相當於源自四羧酸二酐的殘基，Y 相當於源自二胺化合物的殘基。再者，不飽和聚醯亞胺前驅物亦可使用四羧酸來代替四羧酸二酐而合成。

【0020】 [化 4]



【0021】 通式(6)中，X 表示四價有機基，Y 表示二價有機基。 R^6 及 R^7 分別獨立地為氫原子、下述通式(7)所表示的基、或碳數 1~4 的脂肪族烴基， R^6 及 R^7 的至少其中一者為下述通式(7)所表示的基。

【0022】 [化 5]



【0023】 通式（7）中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～3 的脂肪族烴基， q 表示 1～10 的整數。

【0024】 於通式（6）中， X 所表示的四價有機基的碳數較佳為 3～20，更佳為 5～15，進而佳為 7～13。

X 所表示的四價有機基可包含芳香環。於 X 所表示的四價有機基包含芳香環的情況下，作為芳香環，可列舉苯環、萘環、菲環等。該些中，就提高不飽和聚醯亞胺前驅物於紫外線區域的光透射性的觀點而言，較佳為苯環。

於 X 所表示的四價有機基包含芳香環的情況下，各芳香環可具有取代基，亦可為未經取代。作為芳香環的取代基，可列舉烷基、氟原子、鹵化烷基、羥基、胺基等。

於 X 所表示的四價有機基包含苯環的情況下， X 所表示的四價有機基較佳為包含一個～四個苯環，更佳為包含一個～三個苯環，進而佳為包含一個或兩個苯環。

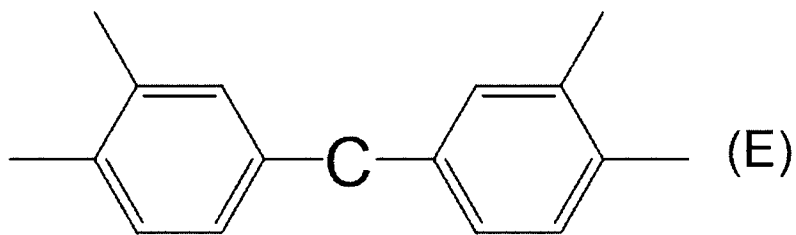
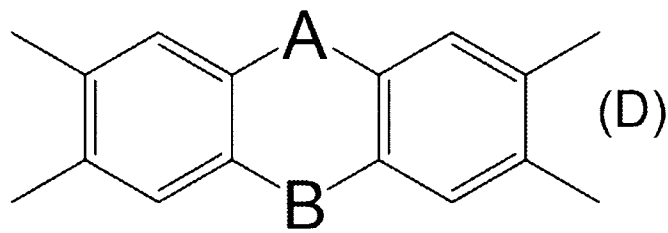
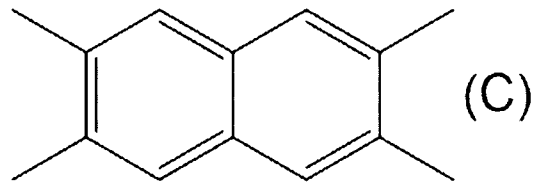
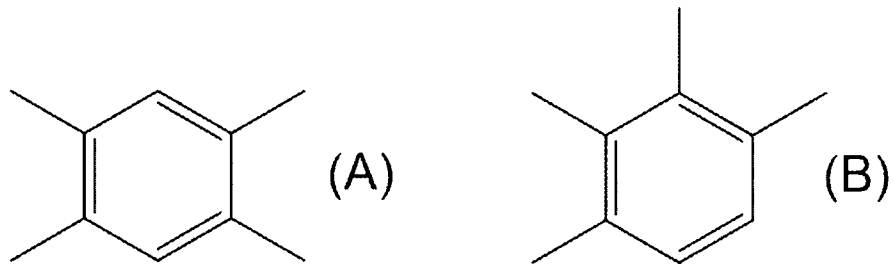
於 X 所表示的四價有機基包含兩個以上的苯環的情況下，各苯環可藉由單鍵連結，亦可藉由伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺

醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R^A)₂-；R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數) 等的連結基、將該些連結基至少組合兩個而成的複合連結基等進行鍵結。另外，亦可兩個苯環藉由單鍵及連結基中的至少其中一者於兩個部位進行鍵結，於兩個苯環之間形成包含連結基的 5 員環或 6 員環。

【0025】 於通式 (6) 中，於 X 所表示的四價有機基包含芳香環的情況下，較佳為 -COOR⁶ 基與 -CONH- 基相互處於鄰位、且 -COOR⁷ 基與 -CO- 基相互處於鄰位。

【0026】 作為 X 所表示的四價有機基的具體例，可列舉下述通式 (A) ~ 下述通式 (E) 所表示的基，但本揭示並不限定於下述具體例。

【0027】 [化 6]

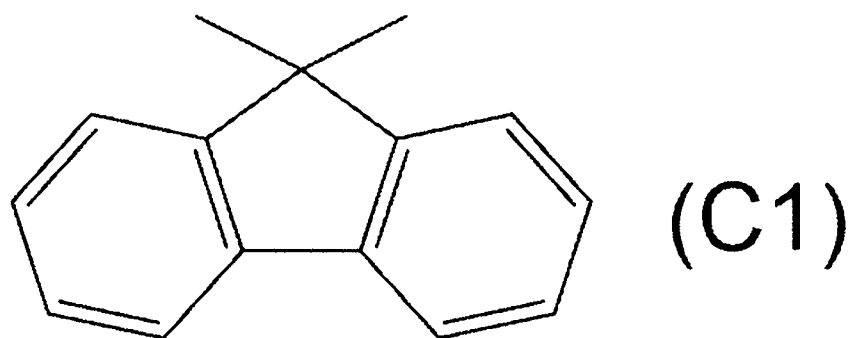


【0028】 於通式 (D) 中，A 及 B 分別獨立地表示單鍵、亞甲基、鹵化亞甲基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-) 或矽烯鍵 (-Si(R^A)₂-；R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)，A 及 B 兩者不會成為單鍵。

【0029】 於通式 (E) 中，C 表示單鍵或伸烷基、鹵化伸烷基、

羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R^A)₂- ; R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R^B)₂-O-)_n ; R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基, n 表示 1 或 2 以上的整數) 或者將該些至少組合兩個而成的二價基。另外, C 可為下述式 (C1) 所表示的結構。

【0030】 [化 7]



【0031】 作為通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基, 較佳為碳數 1 ~ 10 的伸烷基, 更佳為碳數 1 ~ 5 的伸烷基, 進而佳為碳數 1 或 2 的伸烷基。

作為通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基的具體例, 可列舉: 亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等直鏈狀伸烷基; 甲基亞甲基、甲基伸乙基、乙基亞甲基、二甲基亞甲基 (亞異丙基)、1,1-二甲基伸乙基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、乙基伸乙基、1-甲基四亞甲基、2-甲基四亞甲基、1-乙基三亞甲基、2-乙基三亞甲基、1,1-二甲基三亞甲基、1,2-二甲

基三亞甲基、2,2-二甲基三亞甲基、1-甲基五亞甲基、2-甲基五亞甲基、3-甲基五亞甲基、1-乙基四亞甲基、2-乙基四亞甲基、1,1-二甲基四亞甲基、1,2-二甲基四亞甲基、2,2-二甲基四亞甲基、1,3-二甲基四亞甲基、2,3-二甲基四亞甲基、1,4-二甲基四亞甲基等支鏈狀伸烷基等。該些中，較佳為亞甲基、伸乙基等。

【0032】 作為通式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基，較佳為碳數 1~10 的鹵化伸烷基，更佳為碳數 1~5 的鹵化伸烷基，進而佳為碳數 1~3 的鹵化伸烷基。

作為通式 (E) 中的 C 所表示的鹵化伸烷基的具體例，可列舉所述通式 (E) 中的 C 所表示的伸烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的伸烷基。該些中，較佳為氟亞甲基、二氟亞甲基、六氟二甲基亞甲基等。

【0033】 作為所述矽烯鍵或矽氧烷鍵中所含的 R^A 或 R^B 所表示的烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的烷基。作為 R^A 或 R^B 所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

【0034】 通式 (D) 中的 A 與 B 的組合並無特別限定，較佳為亞甲基與醚鍵的組合、亞甲基與硫醚鍵的組合、羰基與醚鍵的組合等。

作為通式 (E) 中的 C，較佳為單鍵、醚鍵、羰基等。

【0035】 通式 (6) 中的由 R^6 及 R^7 表示的脂肪族烴基的碳數為 1

~4，較佳為 1 或 2。作為由 R^6 及 R^7 表示的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基等。

【0036】 通式 (7) 中的 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的脂肪族烴基的碳數為 1~3，較佳為 1 或 2。作為 $R^8 \sim R^{10}$ 所表示的脂肪族烴基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基等，較佳為甲基。

【0037】 作為通式 (7) 中的 $R^8 \sim R^{10}$ 的組合，較佳為 R^8 及 R^9 為氫原子且 R^{10} 為氫原子或甲基的組合。

【0038】 通式 (7) 中的 q 較佳為 1~10 的整數，更佳為 2~5 的整數，進而佳為 2 或 3。

【0039】 於通式 (6) 中，較佳為 R^6 及 R^7 的至少其中一者為所述通式 (7) 所表示的基，更佳為 R^6 及 R^7 此兩者為所述通式 (7) 所表示的基。

【0040】 於 X 相當於源自四羧酸二酐的殘基的情況下，作為成為該殘基的來源的四羧酸二酐的具體例，可列舉：均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、間聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、對聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、

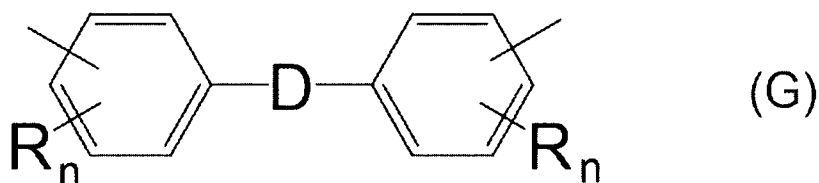
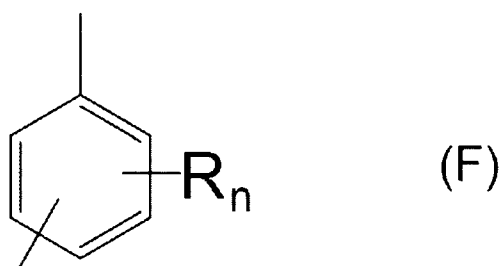
1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(2,3-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、
1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙{4'-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}丙烷二酐、
4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二甲酸二酐、9,9-
雙(3,4-二羧基苯基)芴二酐等。

【0041】 於通式(6)中，Y所表示的二價有機基的碳數較佳為1
~30，更佳為5~25，進而佳為10~20。

Y所表示的二價有機基可為二價脂肪族基，亦可為二價芳香
族基。就耐熱性的觀點而言，Y所表示的二價有機基較佳為二價
芳香族基。

【0042】 作為Y所表示的二價芳香族基的具體例，可列舉下述通
式(F)及下述通式(G)所表示的基。

【0043】 [化8]



【0044】 於通式(F)或通式(G)中，R分別獨立地表示烷基、

烷氧基、鹵化烷基、羧基或苯基， n 分別獨立地表示 0~4 的整數。

於通式 (G) 中，D 表示單鍵或伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R^A)₂-)；R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基， n 表示 1 或 2 以上的整數) 或者將該些至少組合兩個而成的二價基。

另外，D 亦可為所述式 (C1) 所表示的結構。

【0045】 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的烷基，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~5 的烷基，進而佳為碳數 1 或 4 的烷基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等。

【0046】 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的烷氧基，較佳為碳數 1~10 的烷氧基，更佳為碳數 1~5 的烷氧基，進而佳為碳數 1 或 4 的烷氧基。

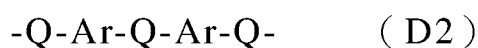
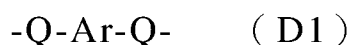
作為通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的烷氧基的具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基等。

【0047】 作為通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的鹵化烷基，較佳為碳數 1~10 的鹵化烷基，更佳為碳數 1~5 的鹵化烷基，進而佳為碳數 1 或 2 的鹵化烷基。

作為通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的鹵化烷基的具體例，可列舉通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的烷基中所含的至少一個氫原子經氟原子、氯原子等鹵素原子取代而成的烷基。該些中，較佳為氟甲基、二氟甲基、三氟甲基等。

【0048】 通式 (F) 或通式 (G) 中的 n 分別獨立地較佳為 0~2，更佳為 0 或 1，進而佳為 0。

【0049】 進而，D 亦可為下述式 (D1) 或式 (D2) 所表示的二價基。



於式 (D1) 或式 (D2) 中，Ar 表示可具有取代基的伸苯基或伸萘基。Q 分別獨立地表示單鍵或伸烷基、鹵化伸烷基、羰基、磺醯基、醚鍵 (-O-)、硫醚鍵 (-S-)、矽烯鍵 (-Si(R^A)₂-；R^A 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基)、矽氧烷鍵 (-O-(Si(R^B)₂-O-)_n；R^B 分別獨立地表示氫原子、烷基或苯基，n 表示 1 或 2 以上的整數) 或者將該些至少組合兩個而成的二價基。

於式 (D1) 及式 (D2) 中，與各 Ar 鍵結的兩個 Q 的位置關係可為鄰位，亦可為間位，亦可為對位。

Ar 所表示的伸苯基或伸萘基可具有的取代基的具體例與通式 (F) 或通式 (G) 中的 R 所表示的基相同。Ar 所表示的伸苯基或伸萘基可具有的取代基的數量並無特別限定。

【0050】 通式 (G) 中的除式 (D1) 及式 (D2) 以外的 D 的具體

例以及式 (D1) 及式 (D2) 中的 Q 的具體例與通式 (E) 中的 C 的具體例相同。

作為通式 (G) 中的 D，較佳為單鍵或醚鍵。

【0051】 作為 Y 所表示的二價脂肪族基的具體例，可列舉直鏈狀或支鏈狀的伸烷基、伸環烷基、具有聚環氧烷結構的二價基、具有聚矽氧烷結構的二價基等。

【0052】 作為 Y 所表示的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，較佳為碳數 1~15 的伸烷基，更佳為碳數 1~10 的伸烷基，進而佳為碳數 1~3 的伸烷基。

作為 Y 所表示的伸烷基的具體例，可列舉：四亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基、十一亞甲基、十二亞甲基、2-甲基五亞甲基、2-甲基六亞甲基、2-甲基七亞甲基、2-甲基八亞甲基、2-甲基九亞甲基、2-甲基十亞甲基等。

【0053】 作為 Y 所表示的伸環烷基，較佳為碳數 3~20 的伸環烷基，更佳為碳數 3~10 的伸環烷基，進而佳為碳數 3~6 的伸環烷基。

作為 Y 所表示的伸環烷基的具體例，可列舉伸環丙基、伸環己基等。

【0054】 作為 Y 所表示的具有聚環氧烷結構的二價基中所含的單元結構，較佳為碳數 1~10 的環氧烷結構，更佳為碳數 1~8 的環氧烷結構，進而佳為碳數 1~4 的環氧烷結構。其中，作為聚環氧烷結構，較佳為聚環氧乙烷結構或聚環氧丙烷結構。環氧烷結

構中的伸烷基可為直鏈狀亦可為支鏈狀。聚環氧烷結構中的單元結構可為一種，亦可為兩種以上。

【0055】 作為 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基，可列舉：聚矽氧烷結構中的矽原子與氫原子、碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基鍵結的具有聚矽氧烷結構的二價基。

作為與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 1~20 的烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正辛基、2-乙基己基、正十二基等。該些中，較佳為甲基。

與聚矽氧烷結構中的矽原子鍵結的碳數 6~18 的芳基可為未經取代，亦可經取代基取代。作為芳基具有取代基時的取代基的具體例，可列舉鹵素原子、烷氧基、羥基等。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基、萘基、苜基等。該些中，較佳為苯基。

聚矽氧烷結構中的碳數 1~20 的烷基或碳數 6~18 的芳基可為一種，亦可為兩種以上。

構成 Y 所表示的具有聚矽氧烷結構的二價基的矽原子可經由亞甲基、伸乙基等伸烷基、伸苯基等伸芳基等與通式 (6) 中的 NH 基鍵結。

【0056】 於 Y 相當於源自二胺化合物的殘基的情況下，作為成為該殘基的來源的二胺化合物的具體例，可列舉：2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、3,5-二胺基苯甲酸、對苯二胺、間苯二胺、對苯二甲基二胺、間苯二甲基二胺、

1,5-二胺基萘、聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、2,4'-二胺基二苯基醚、2,2'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、2,4'-二胺基二苯基砜、2,2'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、2,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2'-二胺基二苯基硫醚、鄰聯甲苯胺、鄰聯甲苯胺砜、4,4'-亞甲基雙(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2,6-二異丙基苯胺)、2,4-二胺基均三甲苯、4,4'-二苯甲酮二胺、雙-{4-(4'-胺基苯氧基)苯基}砜、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、4,4'-(間伸苯基二亞異丙基)雙苯胺、4,4'-(對伸苯基二亞異丙基)雙苯胺、1,7-雙(4-胺基苯氧基)萘、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙{4-(3'-胺基苯氧基)苯基}砜、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)芴、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、2-甲基-1,5-二胺基戊烷、2-甲基-1,6-二胺基己烷、2-甲基-1,7-二胺基庚烷、2-甲基-1,8-二胺基辛烷、2-甲基-1,9-二胺基壬烷、2-甲基-1,10-二胺基癸烷、1,4-環己烷二胺、1,3-環己烷二胺、二胺基聚矽氧烷等。

二胺化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0057】 通式（6）中的 X 所表示的四價有機基與 Y 所表示的二價有機基的組合並無特別限定。

於某態樣中，為了於低溫下進行聚醯亞胺的環化反應，就低溫硬化性的觀點而言，作為通式（6）中的 X 所表示的四價有機基與 Y 所表示的二價有機基的組合，較佳為 X 為由通式（E）表示且通式（E）中的 C 由單鍵或醚鍵表示的基、Y 為由通式（G）表示且通式（G）中的 D 由單鍵或醚鍵表示的基的組合。

另外，於某態樣中，為了於曝光時使照射光到達膜底部，就透射性的觀點而言，作為通式（6）中的 X 所表示的四價有機基與 Y 所表示的二價有機基的組合，較佳為 X 為由通式（E）表示且通式（E）中的 C 由醚鍵表示的基、Y 為由通式（G）表示且通式（G）中的 D 由醚鍵表示的基的組合。於此情況下，Y 可包含通式（F）所表示的基。當 Y 併用由通式（G）表示且通式（G）中的 D 由醚鍵表示的基及通式（F）所表示的基時，通式（F）所表示的基於 Y 中所佔的比例較佳為 5 莫耳%~30 莫耳%，更佳為 6 莫耳%~15 莫耳%。

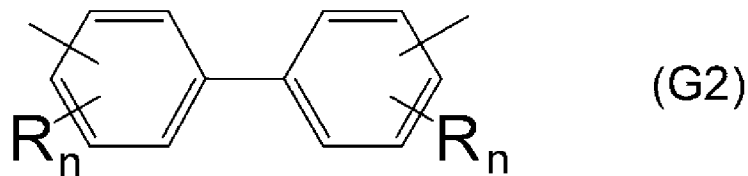
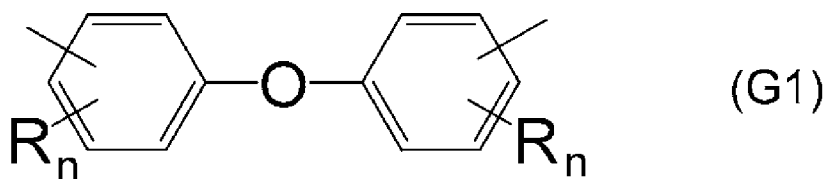
另外，於某態樣中，就硬化膜的強韌性的觀點而言，作為通式（6）中的 X 所表示的四價有機基與 Y 所表示的二價有機基的組合，可列舉 X 的至少一部分為通式（A）所表示的基、Y 為任意的二價有機基的組合等。就低溫硬化性、透射性及強韌性的觀點而言，X 可為通式（A）所表示的基與通式（E）所表示的基的併

用。當 X 為通式 (A) 所表示的基與通式 (E) 所表示的基的併用時，通式 (A) 於 X 中所佔的比例較佳為 10 莫耳%~80 莫耳%，更佳為 30 莫耳%~70 莫耳%。

另外，於某態樣中，於 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮於溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上、70 質量%以上、90 質量%以上或 100 質量%的情況下，就膜厚均勻性的觀點而言，於通式 (6) 中的 Y 所表示的二價有機基中下述通式 (G1) 所表示的基所佔的比例較佳為小於 100 莫耳%，更佳為 95 莫耳%以下，進而佳為 80 莫耳%以下，特佳為 50 莫耳%以下。

當通式 (6) 中的 Y 所表示的二價有機基中下述通式 (G1) 所表示的基所佔的比例小於 100 莫耳%時，通式 (6) 中的 Y 所表示的二價有機基可包含選自由通式 (F) 所表示的基、及下述通式 (G2) 所表示的基所組成的群組中的至少一種。於此情況下，於通式 (6) 中的 Y 所表示的二價有機基中通式 (F) 所表示的基與下述通式 (G2) 所表示的基的合計所佔的比例較佳為超過 0 莫耳%，更佳為 5 莫耳%以上，進而佳為 20 莫耳%，特佳為 50 莫耳%以上，極佳為 100 莫耳%。

【0058】 [化 9]



【0059】 於通式 (G1) 或通式 (G2) 中，R 分別獨立地表示烷基、烷氧基、鹵化烷基、羧基或苯基，n 分別獨立地表示 0~4 的整數。R 及 n 的具體例及較佳例與通式 (G) 的情況相同。

【0060】 不飽和聚醯亞胺前驅物可具有通式 (6) 所表示的結構單元以外的其他結構單元。作為通式 (6) 所表示的結構單元以外的其他結構單元，可列舉通式 (6) 中的 R^6 及 R^7 分別獨立地為氫原子或碳數 1~4 的脂肪族烴基的結構單元、即通式 (6) 中的 R^6 及 R^7 均並非通式 (7) 所表示的基的結構單元。

【0061】 不飽和聚醯亞胺前驅物可藉由如下方式獲得，即，使下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐與 R-OH 所表示的化合物於 N-甲基-2-吡咯啉酮等有機溶劑中反應來製成二酯衍生物，之後使二酯衍生物與 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物進行縮合反應。另外，不飽和聚醯亞胺前驅物可藉由如下方式獲得，即，使下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐與 $H_2N-Y-NH_2$ 所表示的二胺化合物於有機溶劑中反應而獲得聚醯胺酸，加入 R-OH 所表示的化合物，

於有機溶劑中反應並導入酯基。

此處， $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$ 所表示的二胺化合物中的 Y 與通式 (6) 中的 Y 相同，具體例及較佳例亦相同。另外， R-OH 所表示的化合物中的 R 表示通式 (7) 所表示的基、或碳數 1~4 的脂肪族烴基，具體例及較佳例與通式 (6) 中的 R^6 及 R^7 的情況相同。

通式 (8) 所表示的四羧酸二酐、 $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$ 所表示的二胺化合物及 R-OH 所表示的化合物分別可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

另外，不飽和聚醯亞胺前驅物可藉由如下方式獲得，即，使 R-OH 所表示的化合物作用於下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐而製成二酯衍生物後，使亞硫醯氯等氯化劑發揮作用而轉換為醯氯化物，繼而使 $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$ 所表示的二胺化合物與醯氯化物反應。

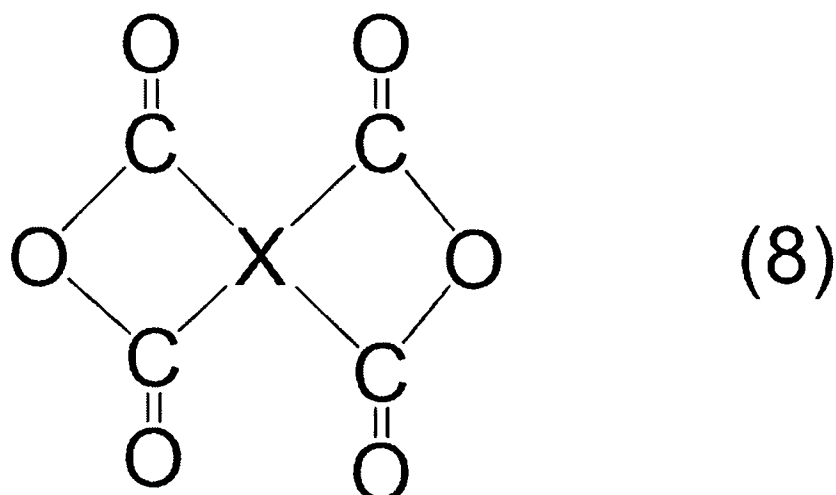
進而，不飽和聚醯亞胺前驅物可藉由如下方式獲得，即，使 R-OH 所表示的化合物作用於下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐而製成二酯衍生物後，於碳二醯亞胺化合物的存在下使 $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$ 所表示的二胺化合物與二酯衍生物反應。

進而，不飽和聚醯亞胺前驅物可藉由如下方式獲得，即，使下述通式 (8) 所表示的四羧酸二酐與 $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$ 所表示的二胺化合物反應而製成聚醯胺酸後，於三氟乙酸酐的存在下將聚醯胺酸異醯亞胺化，繼而使 R-OH 所表示的化合物發揮作用。於此情況下，亦可預先使 R-OH 所表示的化合物作用於四羧酸二酐的一部分上，使部分經酯化的四羧酸二酐與 $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$ 所表示的二胺化

合物反應而製成聚醯胺酸。

以所述方式獲得的不飽和聚醯亞胺前驅物可依據常規方法進行精製。

【0062】 [化 10]



【0063】 於通式 (8) 中，X 與通式 (6) 中的 X 相同，具體例及較佳例亦相同。

【0064】 作為不飽和聚醯亞胺前驅物的合成中使用的由 R-OH 表示的化合物，可列舉甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基乙酯等。

【0065】 不飽和聚醯亞胺前驅物的分子量並無特別限制，以重量平均分子量計而較佳為 10,000~200,000。

重量平均分子量例如可藉由凝膠滲透層析法進行測定，可藉由使用標準聚苯乙烯校準曲線進行換算來求出。

【0066】 (聚合性單體)

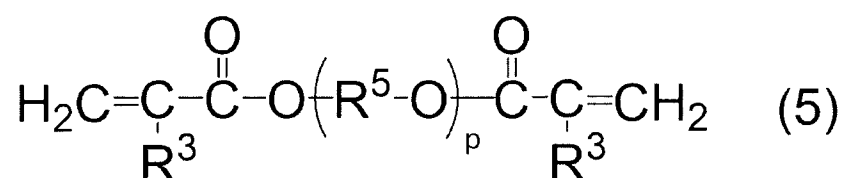
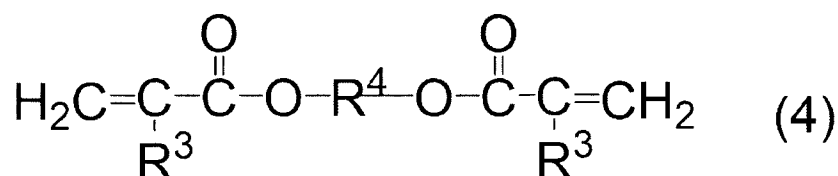
本揭示的感光性樹脂組成物可含有聚合性單體。作為聚合性單體，只要為於分子中包含至少一個聚合性的不飽和鍵的化合物即可，較佳為於分子中包含兩個以上聚合性的不飽和鍵的化合物。

作為包含聚合性的不飽和鍵的基，可列舉烯丙基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基等。該些中，較佳為丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。

【0067】 聚合性單體的分子量較佳為 50～1000，更佳為 75～800，進而佳為 100～500。

【0068】 作為聚合性單體，較佳為於分子中含有兩個丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基中的至少其中一者的化合物，更佳為分子中所含有的兩個丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基藉由直鏈狀的二價有機基連結而成的化合物，進而佳為下述通式（4）或下述通式（5）所表示的化合物（以下，有時稱為特定聚合性單體。）。

【0069】 [化 11]



【0070】 通式(4)或通式(5)中， R^3 分別獨立地表示氫原子或甲基， R^4 表示碳數1~8的伸烷基， R^5 表示碳數1~8的伸烷基， p 表示2~5的整數。多個 R^3 可相同，亦可不同。多個 R^5 可相同，亦可不同。

【0071】 作為通式(4)或通式(5)中的 R^3 ，較佳為甲基。

作為通式(4)中的 R^4 所表示的碳數1~8的伸烷基的具體例，可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、六亞甲基、八亞甲基等。

作為通式(5)中的 R^5 所表示的碳數1~8的伸烷基的具體例，可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、甲基伸乙基、二甲基亞甲基、四亞甲基、六亞甲基、八亞甲基等。

作為通式(5)中的 p ，較佳為3~4的整數。

【0072】 作為特定聚合性單體，具體而言，可列舉：二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯等。

該些中，較佳為四乙二醇二甲基丙烯酸酯。

【0073】 作為聚合性單體，亦可使用特定聚合性單體以外的其他聚合性單體。

作為其他聚合性單體，具體而言，可列舉：三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯。

酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、苯乙烯、二乙烯基苯、4-乙基基甲苯、4-乙基基吡啶、N-乙基基吡咯啉酮、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基乙酯、1,3-雙(丙烯酸醯氧基)-2-羥基丙烷、1,3-雙(甲基丙烯酸醯氧基)-2-羥基丙烷、亞甲基雙丙烯酸醯胺、N,N-二甲基丙烯酸醯胺、N-羥甲基丙烯酸醯胺等。

聚合性單體可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0074】 聚合性單體的含量並無特別限定，例如，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，較佳為 1 質量份～50 質量份。就提高硬化物的疏水性的觀點而言，更佳為 3 質量份～50 質量份，進而佳為 5 質量份～35 質量份。

於聚合性單體的含量為所述範圍內的情況下，容易獲得實用性浮雕圖案 (relief pattern)，容易抑制未曝光部的顯影後殘渣。

【0075】 於併用特定聚合性單體與其他聚合性單體的情況下，其他聚合性單體的含量並無特別限定，例如，相對於特定聚合性單體 100 質量份，較佳為 1 質量份～300 質量份，更佳為 10 質量份～200 質量份，進而佳為 20 質量份～150 質量份。

【0076】 (光聚合起始劑)

本揭示的感光性樹脂組成物含有光聚合起始劑。藉由感光性樹脂組成物含有光聚合起始劑，可對含有不飽和聚醯亞胺前驅物及聚合性單體的樹脂組成物賦予感光性。

光聚合起始劑只要為藉由活性光線照射可產生自由基的化合物則並無特別限制。活性光線可列舉 i 射線等紫外線、可見光線、放射線等。

【0077】 作為光聚合起始劑的具體例，可列舉：二苯甲酮；N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮（米其勒酮）、N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、芴酮等二苯甲酮衍生物；苯乙酮；2,2-二乙氧基苯乙酮、3'-甲基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、1-羥基環己基苯基酮等苯乙酮衍生物；噻噸酮；2-甲基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、二乙基噻噸酮等噻噸酮衍生物；苯偶醯；苯偶醯二甲基縮酮、苯偶醯-β-甲氧基乙基縮醛等苯偶醯衍生物；安息香；安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香苯基醚、甲基安息香、乙基安息香、丙基安息香等安息香衍生物；1-苯基-1,2-丁烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)苯基]-,2-(O-苯甲醯基)肟、乙酮,1-[9-乙基-6(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯肟)等肟衍生物；N-苯基甘胺酸等 N-芳基甘胺酸類；過氧化苯甲醯等過氧化物類；2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基咪

唑二聚物、2-(2-氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(2-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2-或 4-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等芳香族聯咪唑類；2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化磷、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化磷等醯基氧化磷衍生物等。

光聚合起始劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

該些中，就不含金屬元素、反應性高且高感度的觀點而言，較佳為肟衍生物。

【0078】 相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，光聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～15 質量份，進而佳為 5 質量份～12 質量份。

於光聚合起始劑的含量為所述範圍內的情況下，光交聯容易於膜厚方向上變得均勻，容易獲得實用性浮雕圖案。

【0079】 (偶合劑)

本揭示的感光性樹脂組成物亦可含有偶合劑。偶合劑較佳為包含能夠與不飽和聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺樹脂或基板發生相互作用的官能基。作為偶合劑可包含的官能基，可列舉：羥基、縮水甘油基、苯基、(甲基)丙烯酸基、羧基、具有脲鍵的基等。另外，苯基可經羥基、羧基、胺基等極性基取代。

於偶合劑為矽烷偶合劑的情況下，藉由偶合劑包含所述官能基，於顯影後的加熱處理中，官能基部分與不飽和聚醯亞胺前驅物發生反應，且矽氧烷部分與基板發生反應。藉此，可進一步提高所獲得的硬化物與基板的接著性。

【0080】 偶合劑的具體例並無特別限定。作為偶合劑，可列舉：
3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-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-哌啶基丙基矽烷、二乙氧基-3-縮水甘油氧基丙基甲基矽烷、N-(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)丁二醯亞胺、N-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]鄰苯二甲醯胺酸、二苯甲酮-3,3'-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-4,4'-二羧酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-2,5-二羧酸、3-(三乙氧基矽烷基)丙基丁二酸酐、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑；三(乙醯乙酸乙酯)鋁、三(乙醯丙酮)鋁、乙醯乙酸乙酯二異丙酸鋁等鋁系接著助劑等。

【0081】 偶合劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0082】 於本揭示的感光性樹脂組成物含有偶合劑的情況下，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，偶合劑的含量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 1 質量份～10 質量份，進而佳為 3 質量份～10 質量份。

【0083】 (溶劑)

本揭示的感光性樹脂組成物包含特定溶劑。

於某態樣中，N-乙基-2-吡咯啶酮、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮及四甲基脲的合計於溶劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。上限並無特別限定，

亦可為 100 質量%。

另外，於某態樣中，就膜厚均勻性的觀點而言，N-乙基-2-吡咯啉酮於溶劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。上限並無特別限定，亦可為 100 質量%。

另外，於某態樣中，就溶解對比度的觀點而言，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮於溶劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。上限並無特別限定，亦可為 100 質量%。

另外，於某態樣中，就膜厚均勻性的觀點而言，四甲基脲於溶劑中所佔的比例較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。上限並無特別限定，亦可為 100 質量%。

【0084】 本揭示的感光性樹脂組成物亦可含有 N-乙基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及四甲基脲以外的其他溶劑。

作為其他溶劑，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸苜酯、乙酸正丁酯、丙酸乙氧基乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷醯胺、四亞甲基砷、環己酮、環戊酮、二乙基酮、二異丁基酮、甲基戊基酮、N-甲基嗎啉等。

於將不飽和聚醯亞胺前驅物的含有率設為恆定的情況下，就提高感光性樹脂組成物的黏度、提高厚膜形成性的觀點而言，溶劑較佳為含有 NEP 及 TMU 中的至少其中一者。

【0085】 溶劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

溶劑的含量並無特別限定，一般而言，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份而為 50 質量份～1000 質量份。

【0086】 （熱聚合起始劑）

就促進聚合反應的觀點而言，本揭示的感光性樹脂組成物亦可更包含熱聚合起始劑。

作為熱聚合起始劑，較佳為如下化合物，即，所述化合物於製膜時於為了去除溶劑而進行加熱乾燥的條件下不分解，藉由硬化時的加熱而分解從而產生自由基，促進聚合性單體彼此或不飽和聚醯亞胺前驅物及聚合性單體的聚合反應。

熱聚合起始劑較佳為分解點為 110°C～200°C 的化合物，就於更低溫下促進聚合反應的觀點而言，更佳為分解點為 110°C～175°C 的化合物。

【0087】 作為熱聚合起始劑的具體例，可列舉：過氧化甲乙酮等過氧化酮；1,1-二(第三己基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(第三己基過氧化)環己烷、1,1-二(第三丁基過氧化)環己烷等的過氧化縮酮；1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、枯烯過氧化氫、對薄荷烷過氧化氫、二異丙基苯過氧化氫等過氧化氫；二枯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物等二烷基過氧化物；二月桂醯基過氧化物、二苯甲醯基過氧化物等二醯基過氧化物；二(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯、二(2-乙基己基)過氧化二碳酸酯等過氧化二碳酸酯；第三丁基過氧化-2-乙基己酸酯、第三己基過氧化異丙基單碳酸

酯、第三丁基過氧化苯甲酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化-2-乙基己酸酯等過氧化酯；雙(1-苯基-1-甲基乙基)過氧化物等。

【0088】 於本揭示的感光性樹脂組成物含有熱聚合起始劑的情況下，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，熱聚合起始劑的含量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，為了確保良好的耐助熔劑性，更佳為 0.2 質量份～20 質量份，就抑制因乾燥時的分解而導致的溶解性降低的觀點而言，進而佳為 0.3 質量份～10 質量份。

【0089】 (增感劑)

本揭示的感光性樹脂組成物亦可更含有增感劑。藉由感光性樹脂組成物含有增感劑，於廣範圍的曝光量下，可兼顧殘膜率的維持與良好的解析性。

【0090】 作為增感劑，可列舉：米其勒酮、安息香、2-甲基安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香丁基醚、2-第三丁基蒽醌、1,2-苯並-9,10-蒽醌、蒽醌、甲基蒽醌、4,4'-雙-(二乙基胺基)二苯甲酮、苯乙酮、二苯甲酮、噻噸酮、1,5-萘、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉代-1-丙酮、二乙醯基苯偶醯、苯偶醯二甲基縮酮、苯偶醯二乙基縮酮、二苯基二硫醚、蒽、菲醌 (phenanthrenequinone)、核黃素四丁酸酯、吡啶橙、赤藻紅、2-異丙基噻噸酮、2,6-雙(對二乙基胺基亞苄基)-4-甲基-4-氮雜環己酮、6-雙(對二甲基胺基亞苄基)-環戊酮、2,6-雙(對二乙基胺基亞苄基)-4-苯基環己酮、胺基苯乙烯基酮、3-香豆素酮化合物、雙香

豆素化合物、N-苯基甘胺酸、N-苯基二乙醇胺、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧化羰基)二苯甲酮等。

【0091】 增感劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0092】 於本揭示的感光性樹脂組成物含有增感劑的情況下，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，增感劑的調配量較佳為 0.1 質量份～1.0 質量份，更佳為 0.2 質量份～0.8 質量份。

【0093】 (穩定劑)

本揭示的感光性樹脂組成物亦可含有穩定劑。作為穩定劑，可列舉自由基捕捉劑等。藉由感光性樹脂組成物含有穩定劑，可使放置穩定性良好。

【0094】 作為穩定劑，可列舉：對甲氧基苯酚、二苯基-對苯醌、苯醌、對苯二酚、鄰苯三酚、吩噻嗪 (phenothiazine)、間苯二酚、鄰二硝基苯、對二硝基苯、間二硝基苯、菲醌 (Phenanthraquinone)、N-苯基-2-萘胺、銅鐵靈 (cupferron)、2,5-甲基苯醌 (2,5-toluquinone)、單寧酸、對苄基胺基苯酚、亞硝基胺類等。

【0095】 穩定劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0096】 於本揭示的感光性樹脂組成物含有穩定劑的情況下，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，穩定劑的含量較佳為 0.05 質量份～1.0 質量份，更佳為 0.1 質量份～0.8 質量份。

【0097】 (界面活性劑及調平劑)

本揭示的感光性樹脂組成物亦可含有界面活性劑及調平劑中的至少其中一者。藉由感光性樹脂組成物含有界面活性劑及調平

劑中的至少其中一者，可提高顯影性，進而可抑制條紋（striation）等的膜厚的不均而提高塗佈性。

【0098】 作為界面活性劑或調平劑，可列舉聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧乙烯辛基苯酚醚等。

【0099】 界面活性劑及調平劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0100】 於本揭示的感光性樹脂組成物含有界面活性劑及調平劑中的至少其中一者的情況下，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，界面活性劑及調平劑的合計含量較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.05 質量份～5 質量份，進而佳為 0.05 質量份～3 質量份。

【0101】 （防鏽劑）

本揭示的感光性樹脂組成物亦可含有防鏽劑。藉由感光性樹脂組成物含有防鏽劑，可抑制銅及銅合金的腐蝕及防止銅及銅合金的變色。

作為防鏽劑，可列舉苯並三唑等三唑衍生物、四唑衍生物等。

防鏽劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上。

【0102】 於本揭示的感光性樹脂組成物含有防鏽劑的情況下，相對於不飽和聚醯亞胺前驅物 100 質量份，防鏽劑的含量較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.1 質量份～5 質量份，進而佳為 0.5 質量份～3 質量份。

【0103】 本揭示的感光性樹脂組成物含有不飽和聚醯亞胺前驅

物、光聚合起始劑及溶劑、以及作為任意成分的聚合性單體、偶合劑、熱聚合起始劑、增感劑、穩定劑、界面活性劑、調平劑及防鏽劑，亦可於不損害本揭示的效果的範圍內包含其他成分及不可避免的雜質。

本揭示的感光性樹脂組成物的例如 80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上、98 質量%以上或 100 質量%可包含：

不飽和聚醯亞胺前驅物、光聚合起始劑及溶劑，

不飽和聚醯亞胺前驅物、聚合性單體、偶合劑、光聚合起始劑及溶劑，

不飽和聚醯亞胺前驅物、聚合性單體、偶合劑、光聚合起始劑、溶劑及熱聚合起始劑、或，

不飽和聚醯亞胺前驅物、聚合性單體、偶合劑、光聚合起始劑及溶劑、以及任意的熱聚合起始劑、增感劑、穩定劑、界面活性劑、調平劑及防鏽劑。

【0104】 <硬化物、層間絕緣膜、覆蓋塗層、表面保護膜及該些的製造方法以及電子零件>

本揭示的硬化物可藉由使本揭示的感光性樹脂組成物硬化而獲得。

本揭示的硬化物可為具有預定圖案的圖案硬化物，亦可為無圖案的硬化物。

將本揭示的感光性樹脂組成物中包含 NEP 或 TMU 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的本揭示的硬化物具有膜厚均勻性

優異的傾向。另一方面，使用本揭示的感光性樹脂組成物中包含 DMI 作為溶劑的感光性樹脂組成物形成的硬化前的感光性樹脂膜具有殘膜率高的傾向。其結果，將包含 DMI 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的硬化物具有容易成為厚膜的傾向。

本揭示的硬化物的平均厚度較佳為 5 μm ~ 20 μm 。

本揭示的層間絕緣膜可包括本揭示的硬化物。

本揭示的覆蓋塗層可包括本揭示的硬化物。

本揭示的表面保護膜可包括本揭示的硬化物。

【0105】 本揭示的圖案硬化物的製造方法包括：將本揭示的感光性樹脂組成物塗佈於基板上並加以乾燥而形成感光性樹脂膜的步驟、對感光性樹脂膜進行圖案曝光而獲得樹脂膜的步驟、使用顯影劑對圖案曝光後的樹脂膜進行顯影而獲得圖案樹脂膜的步驟、以及對圖案樹脂膜進行加熱處理的步驟。

藉此，可獲得圖案硬化物。

【0106】 製造無圖案的硬化物的方法例如包括形成本揭示的感光性樹脂膜的步驟以及進行加熱處理的步驟。亦可更包括進行曝光的步驟。

【0107】 作為基板，可列舉：玻璃基板、Si 基板（矽晶圓）等半導體基板、TiO₂ 基板、SiO₂ 基板等金屬氧化物絕緣體基板、氮化矽基板、銅基板、銅合金基板等。

【0108】 本揭示的感光性樹脂組成物的塗佈方法並無特別限制，可使用旋轉器（spinner）等進行。

【0109】 乾燥可使用加熱板、烘箱等進行。

乾燥溫度較佳為 $80^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，就確保溶解對比度的觀點而言，更佳為 $90^{\circ}\text{C}\sim 135^{\circ}\text{C}$ 。

乾燥時間較佳為 30 秒鐘～5 分鐘。

乾燥可進行兩次以上。於進行兩次以上乾燥的情況下，較佳為每次的乾燥時間為所述範圍。於進行兩次以上乾燥的情況下，乾燥時間可相同亦可不同。另外，乾燥溫度可相同亦可不同。

藉此，可獲得將本揭示的感光性樹脂組成物形成為膜狀的感光性樹脂膜。

【0110】 感光性樹脂膜的平均厚度較佳為 $3\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ ，進而佳為 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

【0111】 關於圖案曝光，例如介隔光罩而以規定的圖案進行曝光。

所照射的光化射線可列舉 i 射線等紫外線、可見光線、放射線等，較佳為 i 射線。

作為曝光裝置，可使用平行曝光機、對準器 (aligner)、投影曝光機、步進機、掃描曝光機等。

【0112】 藉由進行顯影，可獲得形成有圖案的樹脂膜 (圖案樹脂膜)。一般而言，於使用負型感光性樹脂組成物的情況下，藉由顯影劑將未曝光部去除。

作為顯影劑，可單獨使用感光性樹脂膜的良好溶媒、或適宜混合使用良好溶媒與不良溶媒。

作為良溶媒，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙醯基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、環戊酮、環己酮等。

作為不良溶媒，可列舉：甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、水等。

【0113】 顯影劑中亦可添加界面活性劑。作為添加量，相對於顯影劑 100 質量份，較佳為 0.01 質量份～10 質量份，更佳為 0.1 質量份～5 質量份。

【0114】 顯影時間例如可設為將感光性樹脂膜浸漬並完全溶解為止的時間的兩倍。

顯影時間亦可因所使用的不飽和聚醯亞胺前驅物而不同，較佳為 10 秒鐘～15 分鐘，更佳為 10 秒鐘～5 分鐘，就生產性的觀點而言，進而佳為 20 秒鐘～5 分鐘。

【0115】 亦可於顯影後藉由淋洗液進行清洗。

作為淋洗液，可單獨使用或適宜混合使用蒸餾水、甲醇、乙醇、異丙醇、甲苯、二甲苯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚等，另外，亦可階段性地組合使用。

【0116】 藉由對圖案樹脂膜進行加熱處理，可獲得圖案硬化物。

不飽和聚醯亞胺前驅物藉由加熱處理步驟發生脫水閉環反應，而成為對應的聚醯亞胺樹脂。

【0117】 加熱處理的溫度較佳為 380°C 以下，更佳為 250°C～350°C，進而佳為 270°C～320°C。

藉由加熱處理的溫度為所述範圍內，可將對基板或器件的損傷抑制得小，能夠良率良好地生產器件，實現製程的省能量化。

【0118】 加熱處理的時間較佳為 5 小時以下，更佳為 30 分鐘～3 小時。

藉由加熱處理的時間為所述範圍內，可充分進行交聯反應或脫水閉環反應。

加熱處理的環境可為大氣中，亦可為氮氣等惰性環境中，就可防止圖案樹脂膜氧化的觀點而言，較佳為氮氣環境下。

【0119】 【0001】作為加熱處理中所使用的裝置，可列舉：石英管爐、加熱板、快速退火爐、垂直式擴散爐、紅外線硬化爐、電子束硬化爐、微波硬化爐等。

【0120】 【0002】本揭示的硬化物可用作層間絕緣膜、覆蓋塗層或表面保護膜。進而，本揭示的硬化物可用作鈍化膜、緩衝塗膜等。

使用選自由所述鈍化膜、緩衝塗膜、層間絕緣膜、覆蓋塗層及表面保護膜等所組成的群組中的一種以上，可製造可靠性高的半導體裝置、多層配線板、各種電子器件、多晶粒扇出晶圓級封裝（Multi-die Fan out Wafer Level Packaging）等積層器件等電子零件。

此處，本揭示的層間絕緣膜包括本揭示的硬化物。包括將包含 NEP 或 TMU 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的本揭示的硬化物的本揭示的層間絕緣膜具有膜厚均勻性優異的傾向。包

括將包含 DMI 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的硬化物的本揭示的層間絕緣膜具有容易成為厚膜的傾向。

另外，本揭示的覆蓋塗層包括本揭示的硬化物。包括將包含 NEP 或 TMU 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的本揭示的硬化物的本揭示的覆蓋塗層具有膜厚均勻性優異的傾向。包括將包含 DMI 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的硬化物的本揭示的覆蓋塗層具有容易成為厚膜的傾向。

另外，本揭示的表面保護膜包括本揭示的硬化物。包括將包含 NEP 或 TMU 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的本揭示的硬化物的本揭示的表面保護膜具有膜厚均勻性優異的傾向。包括將包含 DMI 作為溶劑的感光性樹脂組成物硬化而得的硬化物的本揭示的表面保護膜具有容易成為厚膜的傾向。

【0121】 參照圖式說明作為本揭示的電子零件的半導體裝置的製造步驟的一例。

圖 1 是作為本揭示一實施方式的電子零件的多層配線結構的半導體裝置的製造步驟圖。

於圖 1 中，具有電路元件的 Si 基板等半導體基板 1 中除電路元件的規定部分以外由矽氧化膜等保護膜 2 等被覆，並於露出的電路元件上形成第一導體層 3。其後，於半導體基板 1 上形成層間絕緣膜 4。

【0122】 接著，於層間絕緣膜 4 上形成氯化橡膠（chlorinated rubber）系、苯酚酚醛清漆系等感光性樹脂層 5，藉由公知的照相

蝕刻技術以使規定部分的層間絕緣膜 4 露出的方式設置窗 6A。

【0123】自窗 6A 中露出的層間絕緣膜 4 選擇性地受到蝕刻，從而設置窗 6B。

繼而，使用如不腐蝕自窗 6B 露出的第一導體層 3 而腐蝕感光性樹脂層 5 般的蝕刻溶液將感光性樹脂層 5 去除。

【0124】進而，使用公知的照片蝕刻技術，形成第二導體層 7，並進行與第一導體層 3 的電性連接。

於形成三層以上的多層配線構造的情況下，可反覆進行所述步驟來形成各層。

【0125】接著，使用本揭示的感光性樹脂組成物，藉由圖案曝光而開設窗 6C，並形成表面保護膜 8。表面保護膜 8 保護第二導體層 7 免受來自外部的應力、 α 射線等的影響，所獲得的半導體裝置的可靠性優異。

再者，於所述示例中，亦能夠使用本揭示的感光性樹脂組成物來形成層間絕緣膜 4。

[實施例]

【0126】【0003】以下，基於實施例來對本揭示進行更具體說明。再者，本揭示並不限定於下述實施例。

【0127】[材料的詳細情況]

實施例中所使用的各種材料的詳細情況如下所述。

· 聚合性單體：四乙二醇二甲基丙烯酸酯

· 光聚合起始劑：1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟

(PDO、拉姆森 (Lambson) 公司)

- 防鏽劑：苯並三唑 (BTA)
- 藉由下述方法合成的不飽和聚醯亞胺前驅物 A1
- 藉由下述方法合成的不飽和聚醯亞胺前驅物 A2
- 藉由下述方法合成的不飽和聚醯亞胺前驅物 A3

【0128】 (不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 的合成)

將 4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐 (ODPA) 7.07 g、4,4'-二胺基二苯基醚 (ODA) 3.6 g 與間苯二胺 0.2 g 溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 30 g 中，於 30°C 下攪拌 4 小時，其後，於室溫下攪拌一夜，從而獲得聚醯胺酸。於水冷下向其中加入三氟乙酸酐 9.45 g，於 45°C 下攪拌 3 小時，並加入甲基丙烯酸-2-羥基乙酯 (HEMA) 7.08 g 後進行攪拌。將所述反應液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得不飽和聚醯亞胺前驅物 A1。

於以下條件下，使用凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatograph, GPC) 法，並藉由標準聚苯乙烯換算而求出不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 的數量平均分子量。不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 的數量平均分子量為 25,000。不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 中的源自二胺化合物的殘基 (通式 (6) 所表示的二價有機基) 中通式 (G1) 所表示的基 (源自 ODA 的殘基) 所佔的比例為 90.6 莫耳 %。

【0129】 使 0.5 mg 的不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 溶解於溶劑[四

氫呋喃 (THF) / 二甲基甲醯胺 (DMF) = 1/1 (容積比)] 1 mL 中而製成測定樣品。

【0130】 測定裝置：檢測器 島津製作所股份有限公司製造的普羅米納斯 (Prominence) SPD-M20A

泵：島津製作所股份有限公司製造的普羅米納斯 (Prominence) LC-20AD

標準單分散聚苯乙烯：東曹股份有限公司製造的 TSKgel 標準聚苯乙烯 (standard Polystyrene)

M_w=2350,10200,37900,190000,706000

測定條件：管柱：Gelpack GL-8300 MDT-5 兩根串聯 (昭和電工材料技術服務 (Showa Denko Materials Techno Service) 股份有限公司製造)

洗脫液：THF/DMF=1/1 (容積比)

LiBr (0.03 mol/L)、H₃PO₄ (0.06 mol/L)

流速：1.0 mL/min

檢測波長：270 nm

注入量：5 μL

測定溫度：40°C

【0131】 (不飽和聚醯亞胺前驅物 A2 的合成)

將 ODPA 7.07 g 與 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯 (DMAP) 4.12 g 溶解於 NMP 30 g 中，於 30°C 下攪拌 4 小時，其後，於室溫下攪拌一夜，從而獲得聚醯胺酸。於水冷下向其中加入三氟乙酸酐 9.45

g，於 45°C 下攪拌 3 小時，並加入 HEMA 7.08 g 後進行攪拌。將所述反應液滴加至蒸餾水中，對沈澱物進行過濾分離及收集，並進行減壓乾燥，藉此獲得不飽和聚醯亞胺前驅物 A2。

以與不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 同樣地方式，求出不飽和聚醯亞胺前驅物 A2 的數量平均分子量，結果為 30,000。不飽和聚醯亞胺前驅物 A2 中的源自二胺化合物的殘基（通式（6）所表示的二價有機基）中通式（G1）所表示的基（源自 ODA 的殘基）所佔的比例為 0 莫耳%。

【0132】（不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 的合成）

將 ODPA 31.02 g 與 HEMA 26.24 g 溶解於 γ -丁內酯 80 mL 中，於室溫下進行攪拌的同時加入吡啶 16.30 g，獲得反應混合物。

對於所述反應混合物，於基於反應的發熱結束後放置冷卻至室溫，進一步靜置 16 小時。接著，於冰浴冷卻下，將二環己基碳二醯亞胺（DCC）41.26 g 溶解於 γ -丁內酯 36 mL 中而得的溶液於攪拌的同時歷時 40 分鐘加入至所述反應混合物中，繼而，將 ODA 18.60 g 懸浮於 γ -丁內酯 70 mL 中而得的懸濁液於攪拌的同時歷時 60 分鐘加入。進一步於室溫下繼續攪拌 2 小時，加入乙醇 6 mL 並攪拌 1 小時後加入 γ -丁內酯 80 mL。

藉由過濾除去所述反應混合物中產生的沈澱物，獲得反應液。

將所獲得的反應液投入至 3 升的乙醇中，生成包含粗聚合物的沈澱物。對所生成的粗聚合物進行濾取，使其溶解於四氫呋喃 1.5 升中，獲得粗聚合物溶液。將所獲得的粗聚合物溶液滴加至 28

升的水中使聚合物沈澱，對所獲得的沈澱物進行濾取，並進行減壓乾燥，藉此獲得不飽和聚醯亞胺前驅物 A3。

以不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 同樣的方式，求出不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 的數量平均分子量，結果為 40,000。不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 中的源自二胺化合物的殘基（通式（6）所表示的二價有機基）中通式（G1）所表示的基（源自 ODA 的殘基）所佔的比例為 100 莫耳%。

【0133】 [溶解性]

藉由下述方法對不飽和聚醯亞胺前驅物 A1～不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 相對於特定溶劑而言的溶解性進行評價。為了與特定溶劑進行對比，亦一併評價了 NMP。

將 10 g 的不飽和聚醯亞胺前驅物 A1～不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 投入至規定量的溶劑中，於 23°C 下進行攪拌。自攪拌開始至經過 30 分鐘後藉由目視確認不飽和聚醯亞胺前驅物 A1～不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 是否溶解。一面使溶劑量逐次增加 0.5 g 一面重覆所述操作，求出溶解不飽和聚醯亞胺前驅物 A1～不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 所需最小量的溶劑量。將所獲得的結果示於表 1 中。同時，使用 E 型黏度計（DV-2+Pro，布魯克菲爾德（BROOKFIELD）製造）測定以所需最小量的溶劑量溶解不飽和聚醯亞胺前驅物 A1～不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 時的溶液於 25°C 下的黏度。以使用 NMP 作為溶劑的參考例 1 或參考例 2 的黏度為基準，按照下述基準評價各實施例的黏度。再者，關於實施例 1

～實施例 3，以參考例 1 的黏度（基準 1）為基準。關於實施例 4，以參考例 2 的黏度（基準 2）為基準。關於實施例 5，不進行黏度評價。

A：與參考例 1 或參考例 2 的黏度相比較，黏度上升超過 20%。

B：與參考例 1 或參考例 2 的黏度相比較，黏度變化為±20%以內。

【0134】 [膜厚均勻性]

將以所需最小量的溶劑量溶解不飽和聚醯亞胺前驅物 A1～不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 而得的溶液製成膜厚均勻性評價用的塗敷液。

將所獲得的塗敷液旋轉塗佈於 6 英吋矽晶圓上後，於 100°C 下加熱 5 分鐘去除溶媒，藉此形成具有表 1 所記載的平均膜厚的塗膜。繼而，於自晶圓上以以下的基準選擇的 41 點處測定所述塗膜的膜厚。膜厚測定是使用光干涉式膜厚測定裝置（VM-2200，網屏（SCREEN）公司製造）進行。不飽和聚醯亞胺前驅物 A1～不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 的膜厚均勻性由以下的公式估算。

膜厚均勻性[%]=（塗佈後的膜厚 41 點的最大膜厚-塗佈後的膜厚 41 點的最小膜厚）/41 點的平均膜厚×100

測定點的選定基準：去除自晶圓的外周端起為 10 mm 的區域，將於剩餘的全部區域中以均等的間隔設定為同心圓狀的 41 點作為測定點。

平均膜厚設為於 41 點的測定點測定的各膜厚的平均值。

【0135】 [表 1]

| | 單位 | 參考例 1 | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 參考例 2 | 實施例 4 | 實施例 5 |
|---------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 | g | 10 | 10 | 10 | 10 | - | - | - |
| 不飽和聚醯亞胺前驅物 A2 | g | - | - | - | - | 10 | 10 | - |
| 不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 | g | - | - | - | - | - | - | 10 |
| NMP | g | 13 | - | - | - | 13 | - | - |
| NEP | g | - | 13 | - | - | - | - | - |
| DMI | g | - | - | 14.5 | - | - | 14.5 | 14.5 |
| TMU | g | - | - | - | 13 | - | - | - |
| 黏度 | | 基準 1 | A | B | A | 基準 2 | A | - |
| 平均膜厚 | μm | 20.0 | 19.6 | 17.8 | 18.7 | 19.3 | 18.8 | 17.9 |
| 膜厚均勻性 | % | 8.1 | 6.1 | 8.0 | 3.4 | 10.1 | 12.1 | 21.3 |

【0136】 如根據表 1 的參考例 1 及實施例 1~實施例 3 而明確般，可知不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 對特定溶劑顯示出與 NMP 同等的溶解性。另外，於使用特定溶劑來代替 NMP 的情況下，膜厚均勻性提高。

如根據表 1 的參考例 2 及實施例 4 而明確般，可知不飽和聚醯亞胺前驅物 A2 對特定溶劑顯示出與 NMP 同等的溶解性及膜厚均勻性。

高黏度的塗敷液的厚膜形成性優異。以所需最小量的溶劑進行調整的塗敷液的黏度高表示於製膜時可形成更厚的膜。薄膜形成能夠藉由追加溶劑而降低塗敷液的黏度來實現。塗敷液的黏度高可以說作為「膜厚製膜界限寬的材料」優異。再者，由於溶劑可藉由製膜及硬化時的加熱來除去，因此藉由溶劑與不飽和聚醯亞胺前驅物的特別組合來增加黏度的本方法與使用增稠劑等添加

物來提高塗敷液的黏度的方法不同，具有於聚醯亞胺膜中不易殘留添加物、不阻礙聚醯亞胺膜的特性的優點。

若能夠以高旋轉實施製膜時的旋塗，則能夠提高膜厚均勻性，但若塗敷液的黏度低，則有時難以確保以高旋轉實施旋塗時最低限度所需的塗膜的膜厚。於本申請案實施例中，藉由塗敷液的黏度提高，即使以高旋轉實施旋塗，膜厚亦不易變薄。因此，推測到能夠以高旋轉實施製膜時的旋塗，膜厚均勻性提高。

【0137】 [組成物特性]

以如下方式評價關於感光性樹脂組成物的特性。

再者，感光性樹脂組成物是以表 2 所記載的調配量調配表 2 所記載的各成分而得。表 2 的各成分的調配量以質量份為基準。

【0138】 (溶解對比度)

使用塗佈裝置 Act8 (東京電子股份有限公司製造) 將所獲得的感光性樹脂組成物旋塗於 6 英吋矽晶圓上，於 90°C 下乾燥 200 秒鐘後於 100°C 下乾燥 200 秒鐘 (預烘烤) 而形成感光性樹脂膜。關於旋塗的旋轉條件，將旋轉時間固定為 30 秒，以使乾燥膜厚約為 15 μm 的方式調整轉速。於本次評價中，設為 2000 轉/分鐘 ~ 2500 轉/分鐘的範圍。於表 2 中示出乾燥膜厚的實測值 (膜厚)。

將所獲得的感光性樹脂膜浸漬於環戊酮中，測定至感光性樹脂膜完全溶解為止的時間 (顯影時間)，藉此算出未曝光部的溶解速度 (DR1)。

$$\text{DR1} = (\text{預烘烤後的膜厚}) / \text{顯影時間}$$

另外，與所述同樣地製作感光性樹脂膜，對所獲得的感光性樹脂膜的整個面，使用 i 射線步進機 FPA-3000iW（佳能（Canon）股份有限公司製造），照射 700 mJ/cm^2 的 i 射線來進行曝光。

使用 Act8 並藉由環戊酮將曝光後的感光性樹脂膜以所述顯影時間進行覆液顯影後，利用丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）進行淋洗清洗。使用下述式算出曝光部的溶解速度（DR2）。

$$\text{DR2} = (\text{預烘烤後的膜厚} - \text{顯影後的膜厚}) / \text{顯影時間}$$

基於以所述方式求出的感光性樹脂膜的未曝光部的溶解速度 DR1 及感光性樹脂膜的曝光部的溶解速度 DR2，算出溶解對比度（DR1/DR2）。將所獲得的結果示於表 2 中。

【0139】（殘膜率）

使用塗佈裝置 Act8（東京電子股份有限公司製造）將所獲得的感光性樹脂組成物旋塗於 6 英吋矽晶圓上，於 90°C 下乾燥 200 秒鐘後於 100°C 下乾燥 200 秒鐘（預烘烤）而形成感光性樹脂膜。關於旋塗的旋轉條件，將旋轉時間固定為 30 秒，以使乾燥膜厚約為 $15 \mu\text{m}$ 的方式調整轉速。於本次評價中，設為 2000 轉/分鐘～2500 轉/分鐘的範圍。

將所獲得的感光性樹脂膜浸漬於環戊酮中，將至感光性樹脂膜完全溶解為止的時間的兩倍設定為顯影時間。

另外，與所述同樣地製作感光性樹脂膜，對所獲得的感光性樹脂膜，使用 i 射線步進機 FPA-3000iW（佳能（Canon）股份有限公司製造），於以 100 mJ/cm^2 為單位的曝光量下且以規定的圖案

照射 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1100 \text{ mJ/cm}^2$ 的 i 射線來進行曝光。

使用 Act8 並藉由環戊酮將曝光後的感光性樹脂膜以所述顯影時間進行覆液顯影後，利用丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）進行淋洗清洗，獲得規定的圖案樹脂膜。使用下述計算式算出曝光量為 300 mJ/cm^2 或 700 mJ/cm^2 時的殘膜率。將所獲得的結果示於表 2 中。

$$\text{殘膜率 (\%)} = 100 \times (\text{顯影後的膜厚}) / (\text{預烘烤後的膜厚})$$

【0140】（解析度）

使用塗佈裝置 Act8（東京電子股份有限公司製造）將所獲得的感光性樹脂組成物旋塗於 6 英吋矽晶圓上，於 90°C 下乾燥 200 秒鐘後於 100°C 下乾燥 200 秒鐘（預烘烤）而形成感光性樹脂膜。關於旋塗的旋轉條件，將旋轉時間固定為 30 秒，以使乾燥膜厚約為 $15 \text{ }\mu\text{m}$ 的方式調整轉速。於本次評價中，設為 2000 轉/分鐘～2500 轉/分鐘的範圍。

將所獲得的感光性樹脂膜浸漬於環戊酮中，將至感光性樹脂膜完全溶解為止的時間的兩倍設定為顯影時間。

另外，與所述同樣地製作感光性樹脂膜，對所獲得的感光性樹脂膜，使用 i 射線步進機 FPA-3000iW（佳能（Canon）股份有限公司製造）並介隔光罩照射 700 mJ/cm^2 的 i 射線（於實施例 3 中為 800 mJ/cm^2 ）。

使用 Act8 並藉由環戊酮將曝光後的感光性樹脂膜以所述顯影時間進行覆液顯影後，利用丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）進

行淋洗清洗，獲得規定的圖案樹脂膜。規定的圖案設為孔圖案及線寬比率為 1：1 的線與空間圖案。將無剝離及殘渣、可圖案化的最小的孔的直徑及線的線寬作為解析度，按照下述基準進行評價。於表 2 中，「解析度 (L/S)」表示線與空間圖案的解析度，「解析度 (孔 (hole))」表示孔圖案的解析度。

A：最小的孔的直徑或線的線寬為 20 μm 以下的範圍。

B：最小的孔的直徑或線的線寬為超過 20 μm 且為 50 μm 以下的範圍。

C：最小的孔的直徑或線的線寬為超過 50 μm 的範圍。

【0141】 [表 2]

| 項目 | 參考例 1 | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 參考例 2 | 實施例 4 | 實施例 5 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| 不飽和聚醯亞胺前驅物 A1 | 100 | 100 | 100 | 100 | - | - | - |
| 不飽和聚醯亞胺前驅物 A2 | - | - | - | - | 100 | 100 | - |
| 不飽和聚醯亞胺前驅物 A3 | - | - | - | - | - | - | 100 |
| NMP | 130 | - | - | - | 130 | - | - |
| NEP | - | 130 | - | - | - | - | - |
| DMI | - | - | 145 | - | - | 145 | 145 |
| TMU | - | - | - | 130 | - | - | - |
| 聚合性單體 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 光聚合起始劑 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 防鏽劑 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| DR2 ($\mu\text{m/s}$) | 0.07 | 0.07 | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.04 | 0.04 |
| DR1 ($\mu\text{m/s}$) | 1.73 | 2.58 | 4.03 | 4.02 | 1.54 | 5.12 | 2.11 |
| 溶解對比度 | 24 | 39 | 78 | 57 | 26 | 128 | 53 |
| 膜厚 (μm) | 14.8 | 14.8 | 15.8 | 14.6 | 14.7 | 16.1 | 14.9 |
| 殘膜率 (%) @300 mJ/cm^2 | 77.8 | 81.7 | 89.6 | 79.8 | 79.2 | 90.5 | 90.3 |
| 殘膜率 (%) @700 mJ/cm^2 | 87.8 | 86.8 | 93.3 | 90.3 | 89.2 | 94.1 | 94.1 |
| 顯影時間 (s) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 解析度 (L/S) @700 mJ/cm^2 | A | A | B | A (@800 mJ/cm^2) | A | A | B |
| 解析度 (孔) @700 mJ/cm^2 | A | A | B | A (@800 mJ/cm^2) | A | A | C |

【0142】 如根據表 2 的參考例 1 及實施例 1~實施例 3 而明確一般，可知含有特定溶劑的感光性樹脂組成物顯示出與含有 NMP 的感光性樹脂組成物同等或更優異的感光特性。

如根據表 2 的實施例 2、實施例 4 及實施例 5 的對比而明確一般，可知於使用 DMI 作為溶劑的情況下，不飽和聚醯亞胺前驅物中的源自二胺化合物的殘基（通式（6）所表示的二價有機基）中通式（G1）所表示的基（源自 ODA 的殘基）所佔的比例變低，隨之溶解對比度提高。

【0143】 2020 年 12 月 21 日提出申請的國際申請案編號

PCT/JP2020/047736 的揭示的全部內容藉由參照併入本說明書中。

於本說明書中記載的所有文獻、專利申請案及技術規格與具體且分別地記載各文獻、專利申請案及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地，藉由參照併入本說明書中。

【符號說明】

【0144】

1:半導體基板

2:保護膜

3:第一導體層

4:層間絕緣膜

5:感光性樹脂層

6A、6B、6C:窗

7:第二導體層

8:表面保護膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種感光性樹脂組成物，含有具有聚合性的不飽和鍵的聚醯亞胺前驅物、光聚合起始劑以及溶劑，

所述溶劑含有選自由 N-乙基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及四甲基脲所組成的群組中的至少一種。

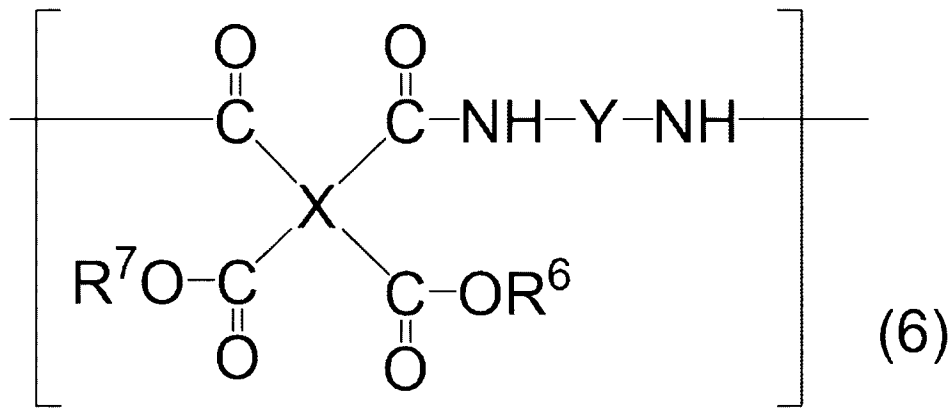
【請求項2】 如請求項 1 所述的感光性樹脂組成物，其中，N-乙基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及四甲基脲的合計於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

【請求項3】 如請求項 1 所述的感光性樹脂組成物，其中，N-乙基-2-吡咯啉酮於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

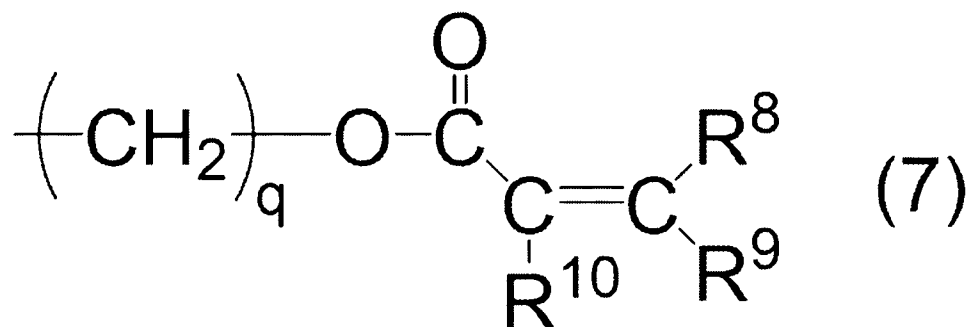
【請求項4】 如請求項 1 所述的感光性樹脂組成物，其中，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

【請求項5】 如請求項 1 所述的感光性樹脂組成物，其中，四甲基脲於所述溶劑中所佔的比例為 50 質量%以上。

【請求項6】 如請求項 1 至請求項 5 中任一項所述的感光性樹脂組成物，其中，所述聚醯亞胺前驅物具有下述通式（6）所表示的結構單元：



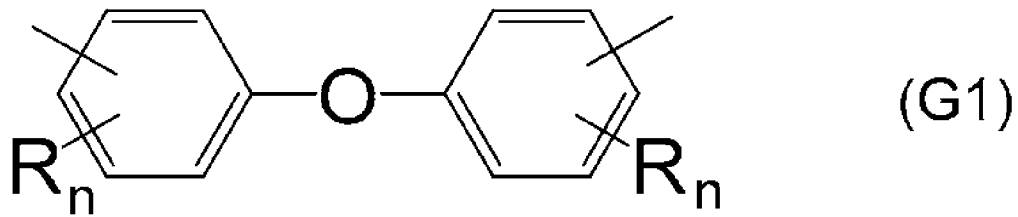
(通式(6)中，X表示四價有機基，Y表示二價有機基；R⁶及R⁷分別獨立地為氫原子、下述通式(7)所表示的基、或碳數1~4的脂肪族烴基，R⁶及R⁷的至少其中一者為下述通式(7)所表示的基)，



(通式(7)中，R⁸~R¹⁰分別獨立地表示氫原子或碳數1~3的脂肪族烴基，q表示1~10的整數)。

【請求項7】如請求項6所述的感光性樹脂組成物，其中，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮於所述溶劑中所佔的比例為50質量%以上，

於所述通式(6)中的Y所表示的二價有機基中下述通式(G1)所表示的基所佔的比例小於100莫耳%，



(通式 (G1) 中，R 分別獨立地表示烷基、烷氧基、鹵化烷基、羧基或苯基，n 分別獨立地表示 0~4 的整數)。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 7 中任一項所述的感光性樹脂組成物，其中，所述光聚合起始劑含有脞衍生物。

【請求項9】 一種硬化物，為將如請求項 1 至請求項 8 中任一項所述的感光性樹脂組成物硬化而成。

【請求項10】 如請求項 9 所述的硬化物，為圖案硬化物。

【請求項11】 如請求項 9 或請求項 10 所述的硬化物，用作層間絕緣膜、覆蓋塗層或表面保護膜。

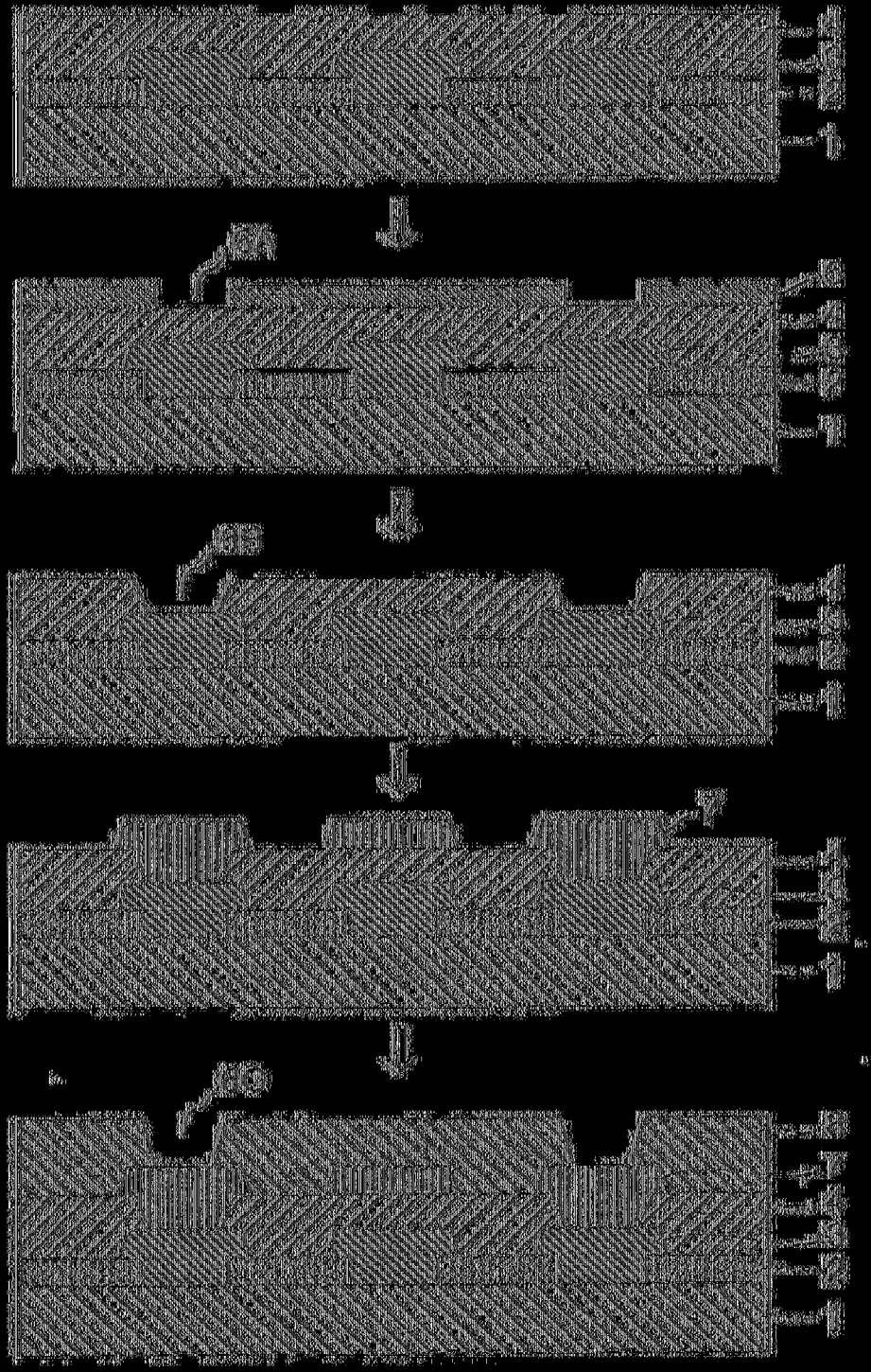
【請求項12】 一種層間絕緣膜，包括如請求項 9 所述的硬化物。

【請求項13】 一種覆蓋塗層，包括如請求項 9 所述的硬化物。

【請求項14】 一種表面保護膜，包括如請求項 9 所述的硬化物。

【請求項15】 一種電子零件，包括如請求項 9 至請求項 11 中任一項所述的硬化物。

(發明圖式)



(F1)