



(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 201211686 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100126869

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 28 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C07D473/00 (2006.01)

C08K5/3462 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/05 日本

2010-176379

2011/02/28 日本

2011-043230

(71)申請人：旭化成電子材料股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI E-MATERIALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：藤田充 FUJITA, MITSURU (JP)；森田涼子 MORITA, RYOKO (JP)；平田龍也
HIRATA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 100 頁

(54)名稱

感光性樹脂組合物、硬化凸起圖案之製造方法及半導體裝置

(57)摘要

本發明提供一種可獲得於銅或銅合金上亦不引起變色之硬化膜之感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物形成圖案之硬化凸起圖案之製造方法以及半導體裝置。本發明之感光性樹脂組合物含有：(A)選自由作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、可成為聚𠄎唑前驅物之聚羥基醯胺、聚胺基醯胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯并𠄎唑、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑所組成之群中之至少一種樹脂：100 質量份；(B)𠄎呤衍生物：以該(A)樹脂 100 質量份為基準，為 0.01~10 質量份；以及(C)感光劑：以該(A)樹脂 100 質量份為基準，為 1~50 質量份。



(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 201211686 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100126869

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 28 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C07D473/00 (2006.01)

C08K5/3462 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/05 日本

2010-176379

2011/02/28 日本

2011-043230

(71)申請人：旭化成電子材料股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI E-MATERIALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：藤田充 FUJITA, MITSURU (JP)；森田涼子 MORITA, RYOKO (JP)；平田龍也
HIRATA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 100 頁

(54)名稱

感光性樹脂組合物、硬化凸起圖案之製造方法及半導體裝置

(57)摘要

本發明提供一種可獲得於銅或銅合金上亦不引起變色之硬化膜之感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物形成圖案之硬化凸起圖案之製造方法以及半導體裝置。本發明之感光性樹脂組合物含有：(A)選自由作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、可成為聚𠄎唑前驅物之聚羥基醯胺、聚胺基醯胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯并𠄎唑、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑所組成之群中之至少一種樹脂：100 質量份；(B)𠄎呤衍生物：以該(A)樹脂 100 質量份為基準，為 0.01~10 質量份；以及(C)感光劑：以該(A)樹脂 100 質量份為基準，為 1~50 質量份。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於形成例如電子零件之絕緣材料、以及半導體裝置中之鈍化膜、緩衝膜及層間絕緣膜等之凸起圖案的感光性樹脂組合物，使用其之硬化凸起圖案之製造方法，以及半導體裝置。

【先前技術】

先前，電子零件之絕緣材料、半導體裝置之鈍化膜、表面保護膜、層間絕緣膜等係使用兼具優異之耐熱性、電氣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式所供給者可藉由該前驅物之塗佈、曝光、顯影、及利用固化之熱醯亞胺化處理，而容易地形成耐熱性之凸起圖案覆膜。此種感光性聚醯亞胺前驅物與先前之非感光型聚醯亞胺相比，具有能夠大幅度縮短步驟之特徵。

另一方面，近年來，就集成度及功能之提高、以及晶片尺寸之短小化之觀點而言，將半導體裝置安裝於印刷配線基板上之方法亦發生變化。由先前之利用金屬接腳與鉛-錫共晶焊之安裝方法逐漸轉變為使用能夠實現更高密度之安裝的BGA(Ball Grid Array，球柵陣列)、CSP(Chip Scale Package，晶片尺寸封裝)等聚醯亞胺覆膜直接接觸焊錫凸塊之結構。於形成此種凸塊結構時，對於該覆膜要求較高之耐熱性與耐化學品性。揭示有藉由於含有聚醯亞胺前驅物或聚苯并呋唑前驅物之組合物中添加熱交聯劑而提高聚

醯亞胺覆膜或聚苯并呋唑覆膜之耐熱性之方法(參照專利文獻1)。

進而，由於半導體裝置之微細化之發展，而逐漸無法忽視半導體裝置之配線電阻。因此，正在由迄今為止所使用之金或鋁之配線向電阻更低之銅或銅合金之配線轉變。然而，先前之感光性樹脂組合物中，由於組合物中之化合物易於與銅或銅合金發生反應，故而有銅或銅合金發生變色之問題。

作為解決上述問題之手段，揭示有藉由於含有聚醯亞胺前驅物之組合物中添加三唑或其衍生物，而抑制銅或銅合金所產生之變色及腐蝕的方法(參照專利文獻2)。

又，揭示有藉由於聚醯亞胺之末端導入不飽和雜環式基等，而提供銅良好地接著於聚醯亞胺之方法(參照專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2003-287889號公報

[專利文獻2]日本專利特開2005-010360號公報

[專利文獻3]日本專利特開平6-106678號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，專利文獻2所揭示之組合物有若使膜厚增厚則於銅或銅合金上產生變色之問題。因此，本發明之目的在於提供一種可提供於銅或銅合金上亦不引起變色之硬化膜之

感光性樹脂組合物、使用該感光性樹脂組合物形成圖案之硬化凸起圖案之製造方法、以及半導體裝置。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人發現藉由於感光性樹脂組合物中調配嘌呤衍生物，而獲得可提供銅或銅合金上變色抑制亦優異之硬化膜的感光性樹脂組合物，從而完成本發明。即，本發明如以下所示。

[1]一種感光性樹脂組合物，其含有：

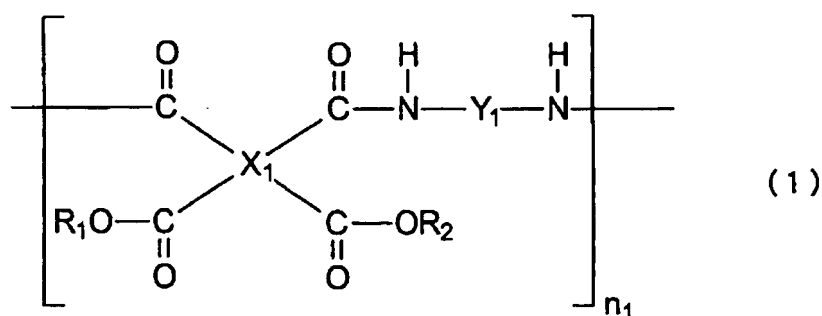
(A)選自由作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、可成為聚喹唑前驅物之聚羥基醯胺、聚胺基醯胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯并喹唑、聚苯并咪唑、及聚苯并噻唑所組成之群中之至少一種樹脂：100質量份；

(B)嘌呤衍生物：以該(A)樹脂100質量份為基準，為0.01~10質量份；以及

(C)感光劑：以該(A)樹脂100質量份為基準，為1~50質量份。

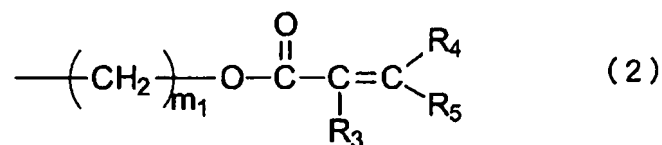
[2]如[1]之感光性樹脂組合物，其中上述(A)樹脂為選自由具有下述通式(1)：

[化1]



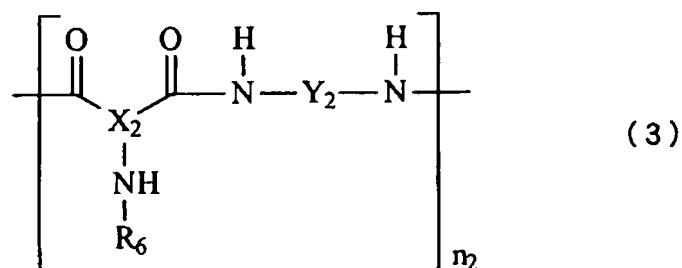
{式中， X_1 為4價有機基， Y_1 為2價有機基， n_1 為2~150之整數，並且 R_1 及 R_2 分別獨立為氫原子、或下述通式(2)：

[化2]



(式中， R_3 、 R_4 及 R_5 分別獨立為氫原子或碳數1~3之有機基，並且 m_1 為2~10之整數)所示之1價有機基、或碳數1~4之飽和脂肪族基}所示之結構的聚醯亞胺前驅物、具有下述通式(3)：

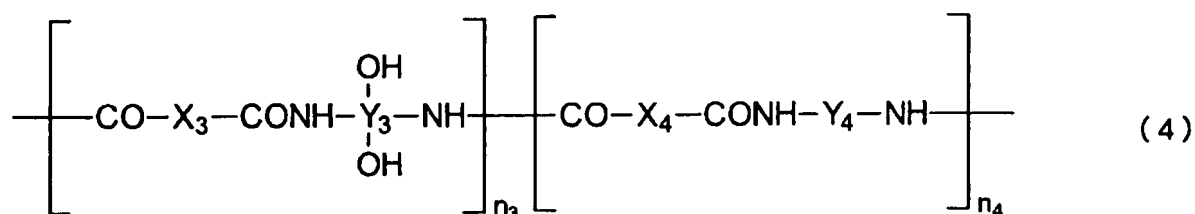
[化3]



{式中， X_2 為碳數6~15之3價有機基， Y_2 為碳數6~35之2價有機基，且可為相同之結構，或可具有複數個結構， R_6 為碳數3~20之具有至少一個自由基聚合性不飽和鍵結基之有機基，並且 n_2 為1~1000之整數}

所示之結構的聚醯胺、具有下述通式(4)：

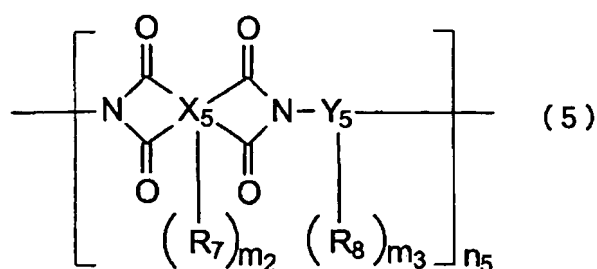
[化4]



{式中， Y_3 為具有碳原子之4價有機基， Y_4 、 X_3 及 X_4 分別獨立為具有2個以上碳原子之2價有機基， n_3 為1~1000之整數， n_4 為0~500之整數， $n_3/(n_3 + n_4) > 0.5$ ，並且包含 X_3 及 Y_3 之 n_3 個二羥基二醯胺單元以及包含 X_4 及 Y_4 之 n_4 個二醯胺單元之排列順序並無限制}

所示之結構的聚嘮唑前驅物、及具有下述通式(5)：

[化5]

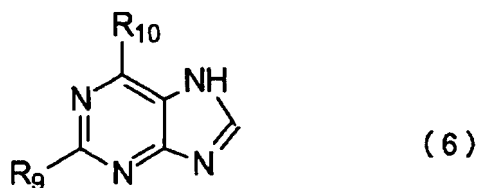


{式中， X_5 表示4~14價有機基， Y_5 表示2~12價有機基， R_7 及 R_8 分別獨立表示具有至少一個選自酚性羥基、磺酸基或硫醇基之基的有機基， n_5 為3~200之整數， m_2 及 m_3 表示0~10之整數}

所示之結構的聚醯亞胺所組成之群中之至少一種樹脂。

[3]如[1]或[2]之感光性樹脂組合物，其中上述(B)嘌呤衍生物為選自由下述通式(6)：

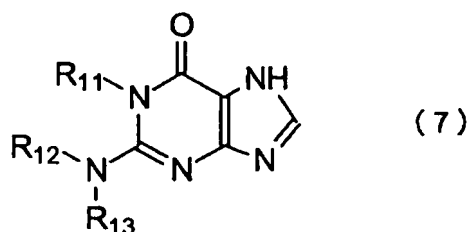
[化6]



{式中， R_9 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{10} 為氫原子、鹵素原子、

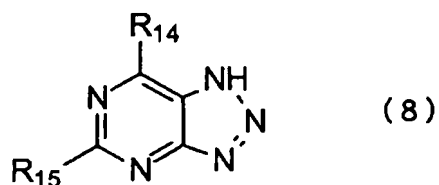
碳數 1~6 之烷氧基、羥基、羥基烷基或者可經碳數 1~10 之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物，下述通式 (7)：

[化 7]



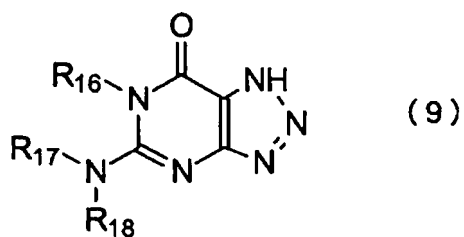
{式中， R_{11} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數 1~10 之烷基或芳香族基，並且 R_{12} 及 R_{13} 分別獨立為氫原子、羥基、羥基烷基或者碳數 1~10 之烷基或芳香族基}所示之化合物、下述通式 (8)：

[化 8]



{式中， R_{14} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數 1~10 之烷基或芳香族基，並且 R_{15} 為氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷氧基、羥基、羥基烷基或者可經碳數 1~10 之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物、及下述通式 (9)：

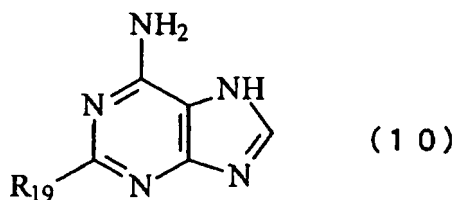
[化 9]



{式中， R_{16} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{17} 及 R_{18} 分別獨立為氫原子、羥基、羥基烷基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物所組成之群中的至少一種嘌呤衍生物。

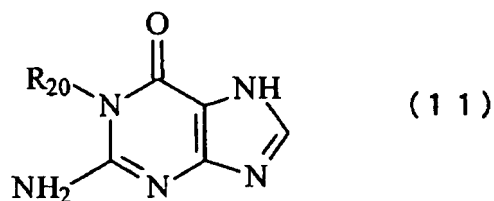
[4]如[1]至[3]中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述(B)嘌呤衍生物為選自由下述通式(10)：

[化 10]



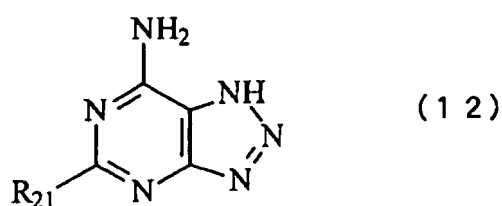
{式中， R_{19} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、下述通式(11)：

[化 11]



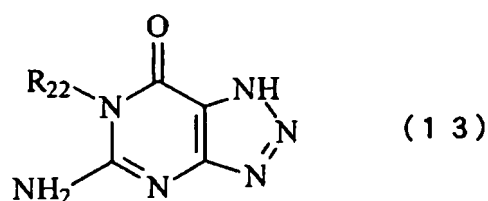
{式中， R_{20} 為氫原子、羥基烷基或碳數1~10之烷基}所示之化合物、下述通式(12)：

[化 12]



{式中， R_{21} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、及下述通式(13)：

[化 13]



{式中， R_{22} 為氫原子、羥基烷基或碳數1~10之烷基}所示之化合物所組成之群中的至少一種嘌呤衍生物。

[5]如[1]至[3]中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述(B)嘌呤衍生物為選自由上述通式(12)所示之化合物、及上述通式(13)所示之化合物所組成之群中的至少一種嘌呤衍生物。

[6]如[1]至[5]中任一項之感光性樹脂組合物，其更含有(D)交聯劑：以上述(A)樹脂100質量份為基準，為0.5~20質量份。

[7]如[1]至[6]中任一項之感光性樹脂組合物，其更含有(E)有機鈦化合物：以上述(A)樹脂100質量份為基準，為0.05~10質量份。

[8]如[7]之感光性樹脂組合物，其中上述(E)有機鈦化合物為選自由鈦螯合化合物、四烷氧基鈦化合物及二茂鈦化合物所組成之群中的至少一種化合物。

[9](1)一種硬化凸起圖案之製造方法，其包括：

藉由將如上述[1]至[8]中任一項之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於該基板上形成感光性樹脂層之步驟；

(2)對該感光性樹脂層進行曝光之步驟；

(3)使該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成凸起圖案之步驟；以及

(4)藉由對該凸起圖案進行加熱處理而形成硬化凸起圖案之步驟。

[10]如[9]之方法，其中上述基板係由銅或銅合金形成。

[11]一種半導體裝置，其具有藉由如上述[9]或[10]之製造方法而獲得之硬化凸起圖案。

[發明之效果]

根據本發明，藉由於感光性樹脂組合物中調配嘌呤衍生物，可獲得可提供於銅或銅合金上亦不引起變色之硬化膜之感光性樹脂組合物，進而可提供使用該感光性樹脂組合物形成圖案之硬化凸起圖案之製造方法、以及半導體裝置。

【實施方式】

以下對本發明進行具體說明。再者，貫穿本說明書全文，於通式中以同一符號表示之結構於分子中存在複數個之情形時，相互之間可相同亦可不同。

<感光性樹脂組合物>

本發明以(A)選自由作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、可成為聚噁唑前驅物之聚羥基醯胺、聚胺基醯胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑所組成之群中之至少一種樹脂：100質量份；(B)嘌呤衍生物：以(A)樹脂100質量份為基準，為0.01~10質量份；(C)感光劑：以(A)樹脂100質量份為基準，為1~50質量份作為必需成分。

(A) 樹脂

對本發明所使用之(A)樹脂進行說明。本發明之(A)樹脂係以選自由作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、可成為聚噁唑前驅物之聚羥基醯胺、聚胺基醯胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑所組成之群中之至少一種樹脂作為主成分。此處，所謂主成分意指含有該等樹脂為總樹脂之60質量%以上，較佳為含有80質量%以上。又，視需要亦可含有其他樹脂。

該等樹脂之重量平均分子量，就熱處理後之耐熱性、機械特性之觀點而言，以利用凝膠滲透層析法之聚苯乙烯換算計，較佳為1,000以上，更佳為5,000以上。上限較佳為100,000以下，於製成感光性樹脂組合物之情形時，就對顯影液之溶解性之觀點而言，更佳為50,000以下。

於本發明中，為形成凸起圖案，(A)樹脂較理想為感光性樹脂。感光性樹脂為與下述之(C)感光劑一併使用成為

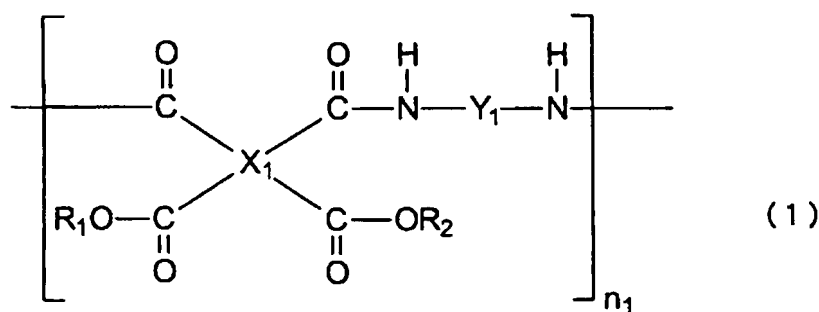
感光性樹脂組合物，於其後之顯影步驟中引起溶解或未溶解之現象的樹脂。

作為感光性樹脂，作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、可成為聚 唑前驅物之聚羥基醯胺、聚胺基醯胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯并 唑、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑之中，熱處理後之樹脂，就耐熱性、機械特性優異而言，較佳使用聚醯亞胺前驅物、聚醯胺、聚苯并 唑前驅物、聚醯亞胺。又，該等感光性樹脂可與下述之(C)感光劑一併製備負型或正型之感光性樹脂組合物等視所需用途而選擇。

[聚醯亞胺前驅物]

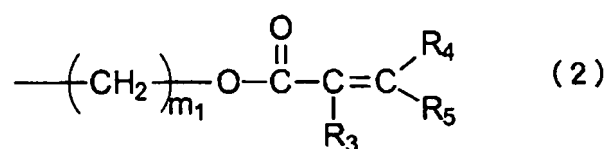
本發明之感光性樹脂組合物中，就耐熱性及感光特性之觀點而言最佳之(A)樹脂的一個例子為具有上述通式(1)：

[化 14]



{式中，X₁為4價有機基，Y₁為2價有機基，n₁為2~150之整數，R₁及R₂分別獨立為氫原子、或上述通式(2)：

[化 15]

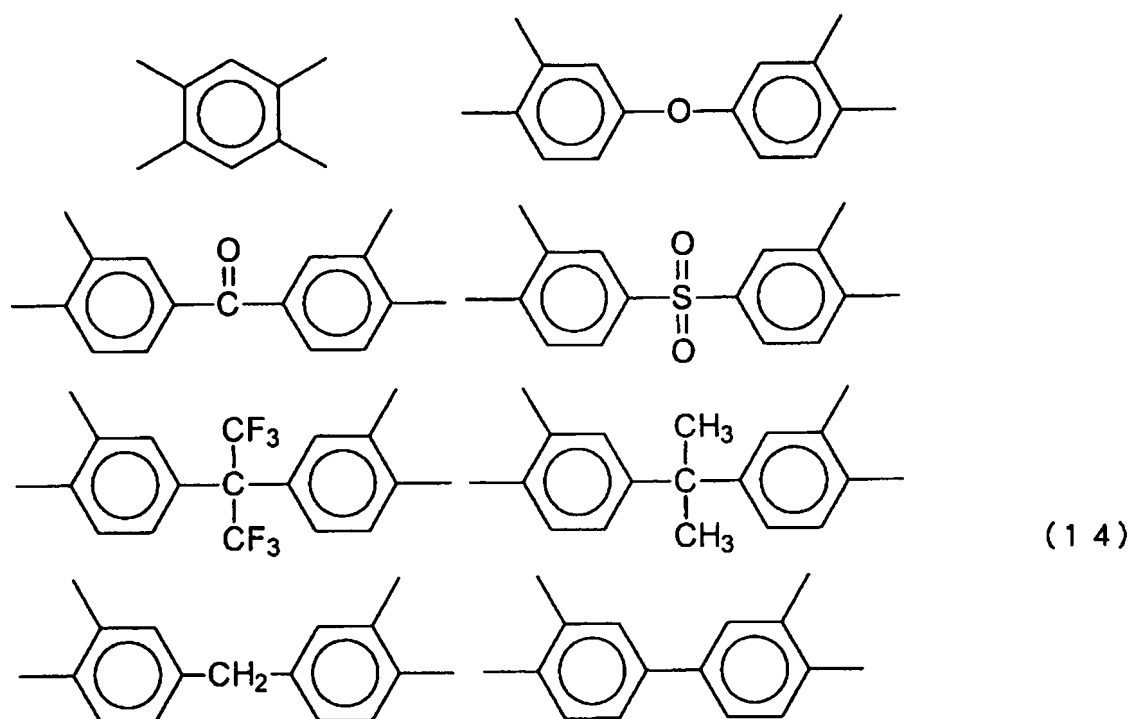


(式中， R_3 、 R_4 及 R_5 分別獨立為氫原子或碳數1~3之有機基，並且 m_1 為2~10之整數)所示之1價有機基、或碳數1~4之飽和脂肪族基}

所示之結構的聚醯亞胺前驅物。聚醯亞胺前驅物藉由實施加熱(例如200℃以上)環化處理而轉化為聚醯亞胺。聚醯亞胺前驅物較佳用作負型感光性樹脂組合物。

上述通式(1)中，就兼具耐熱性與感光特性之方面而言， X_1 所示之4價有機基較佳為碳數6~40之有機基，進而較佳為 $-\text{COOR}_1$ 基及 $-\text{COOR}_2$ 基與 $-\text{CONH}-$ 基互相處於鄰位之芳香族基、或脂環式脂肪族基。作為 X_1 所示之4價有機基，較佳為含有芳香族環之碳原子數6~40之有機基，進而較佳為具有下述式(14)：

[化16]

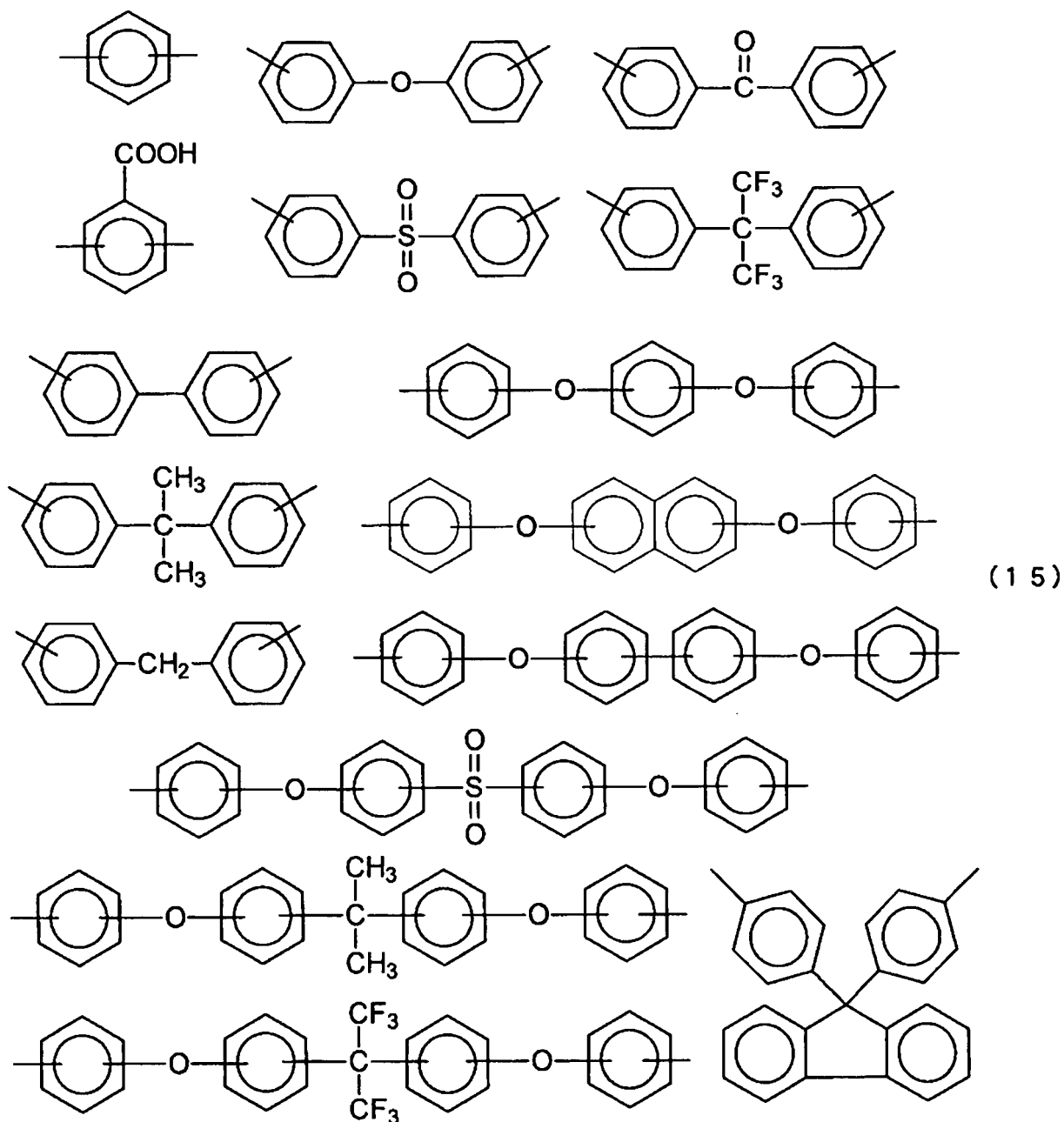


所示之結構，但並不限定於該等。又， X_1 之結構可為1

種，亦可為2種以上之組合。具有上述式(14)所示之結構之X₁基於兼具耐熱性與感光特性方面特佳。

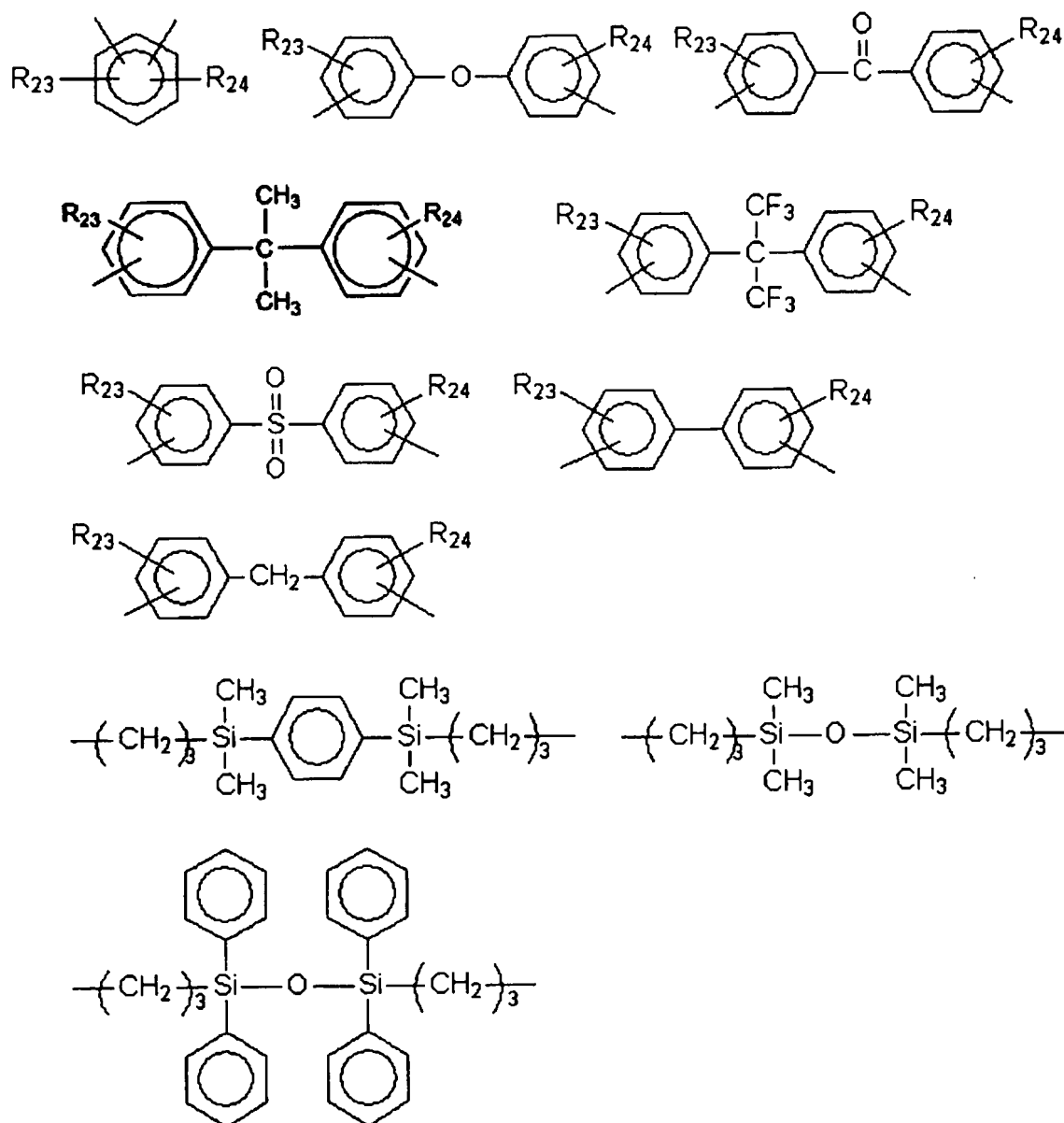
上述通式(1)中，就兼具耐熱性與感光特性之方面而言，Y₁所示之2價有機基較佳為碳數6~40之芳香族基，例如可列舉：下述式(15)：

[化 17]



所示之結構、及下述式(16)：

[化 18]



{式中， R_{23} 及 R_{24} 分別獨立表示甲基($-CH_3$)、乙基($-C_2H_5$)、丙基($-C_3H_7$)或丁基($-C_4H_9$)}

所示之結構，但並不限定於該等。又， Y_1 之結構可為1種，亦可為2種以上之組合。具有上述式(15)及(16)所示之結構之 Y_1 基於兼具耐熱性及感光特性之方面特佳。

關於 R_1 及 R_2 ，上述通式(2)中之 R_3 較佳為氫原子或甲基，就感光特性之觀點而言， R_4 及 R_5 較佳為氫原子。又，就感

光特性之觀點而言， m_1 為2以上10以下之整數，較佳為2以上4以下之整數。

(A)於使用聚醯亞胺前驅物作為樹脂之情形時，作為對感光性樹脂組合物賦予感光性之方式，可列舉酯鍵結型及離子鍵結型。前者為於聚醯亞胺前驅物之側鏈藉由酯鍵導入光聚合性基即具有烯烴性雙鍵之化合物的方法，後者為使聚醯亞胺前驅物之羧基，與具有胺基之(甲基)丙烯酸化合物之胺基經由離子鍵而鍵結，並賦予光聚合性基之方法。

上述酯鍵結型之聚醯亞胺前驅物係藉由如下方法獲得：首先，使含有上述4價有機基 X_1 之四甲酸二酐與具有光聚合性不飽和雙鍵之醇類及任意之碳數1~4之飽和脂肪族醇類反應，製備部分酯化之四甲酸(以下，亦稱為酸/酯體)後，使其與含有上述2價有機基 Y_1 之二胺類進行醯胺聚縮合。

(酸/酯體之製備)

於本發明中，作為適於製備酯鍵結型聚醯亞胺前驅物之含有4價有機基 X_1 之四甲酸二酐，例如可列舉：均苯四甲酸酐、二苯醚-3,3',4,4'-四甲酸二酐、二苯甲酮-3,3',4,4'-四甲酸二酐、聯苯-3,3',4,4'-四甲酸二酐、二苯基砜-3,3',4,4'-四甲酸二酐、二苯基甲烷-3,3',4,4'-四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-鄰苯二甲酸酐)丙烷、2,2-雙(3,4-鄰苯二甲酸酐)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等，但並不限定於該等。又，該等當然可單獨使用，亦可混合2種以上而使用。

於本發明中，作為適於製備酯鍵結型聚醯亞胺前驅物之具有光聚合性不飽和雙鍵之醇類，例如可列舉：2-丙烯醯氧基乙醇、1-丙烯醯氧基-3-丙醇、2-丙烯醯胺乙醇、羥甲基乙烯基酮、2-羥基乙基乙烯基酮、丙烯酸2-羥基-3-甲氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-丁氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-丁氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-第三丁氧基丙酯、丙烯酸2-羥基-3-環己氧基丙酯、2-甲基丙烯醯氧基乙醇、1-甲基丙烯醯氧基-3-丙醇、2-甲基丙烯醯胺乙醇、羥甲基乙烯基酮、2-羥基乙基乙烯基酮、甲基丙烯酸2-羥基-3-甲氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-第三丁氧基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-環己氧基丙酯等。

上述醇類中，亦可混合一部分碳數1~4之飽和脂肪族醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇等而使用。

將上述適於本發明之四甲酸二酐與上述醇類，於吡啶等鹼性觸媒之存在下，於適當之反應溶劑中，在溫度20~50℃下攪拌4~10小時而加以溶解、混合，藉此進行酸酐之酯化反應，可獲得所需之酸/酯體。

作為上述反應溶劑，較佳為完全溶解酸/酯體、及作為其與二胺成分之醯胺聚縮合生成物的聚醯亞胺前驅物者，例如可列舉：N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四甲基脲、 γ -丁內酯

等。

作為其他反應溶劑，可列舉：酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類，並且作為烴類，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯、鄰二氯苯、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。該等視需要可單獨使用，亦可混合2種以上而使用。

(聚醯亞胺前驅物之製備)

於冰浴冷卻下，於上述酸/酯體(典型為上述反應溶劑中之溶液)中，投入適當之脫水縮合劑，例如二環碳二醯亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二丁二醯亞胺基碳酸酯等並加以混合，而使酸/酯體成為聚酸酐後，於其中滴加投入本發明中較佳使用之含有2價有機基Y₁之二胺類溶解或分散於其他溶劑中而成者，並進行醯胺聚縮合，藉此獲得目標聚醯亞胺前驅物。

作為本發明中較佳使用之含有2價有機基Y₁之二胺類，例如可列舉：對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、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、4,4'-二胺基二苯基砒、3,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲

酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、

1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、4,4-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、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、1,4-雙(3-胺基丙基二甲基矽烷基)苯、鄰聯甲苯胺砒、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、及該等之苯環上之氫原子之一部分經甲基、乙基、羥基甲基、羥基乙基、鹵素等取代者，例如3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氯-4,4'-二胺基聯苯、及其混合物等，但並不限定於此。

又，為提高藉由將本發明之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而形成於基板上之樹脂層與各種基板之密著性，而於製備聚醯亞胺前驅物時，亦可將1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(3-胺基丙基)四苯基二矽氧烷等二胺基矽氧烷類共聚合。

於醯胺聚縮合反應結束後，視需要將該反應液中共存之

脫水縮合劑之吸水副產物過濾分離後，將水、脂肪族低級醇、或其混合液等不良溶劑投入至所獲得之聚合物成分中，使聚合物成分析出，進而反覆進行再溶解、再沈澱析出操作等，藉此將聚合物純化，並進行真空乾燥，而單獨分離出目標之聚醯亞胺前驅物。為提高純化度，亦可使該聚合物之溶液通過填充有以適當之有機溶劑膨潤之陰離子及/或陽離子交換樹脂之管柱，從而去除離子性雜質。

另一方面，上述離子鍵結型聚醯亞胺前驅物典型而言係使四甲酸二酐與二胺進行反應而獲得。於該情形時，上述通式(11)中之 R_1 及 R_2 中之至少任一者為羥基。

作為四甲酸二酐，較佳為包含上述式(14)之結構的四甲酸之酸酐，作為二胺，較佳為包含上述式(15)或(16)之結構的二胺。藉由於所獲得之聚醯胺前驅物中添加下述之具有胺基之(甲基)丙烯酸化合物，而藉由羧基與胺基之離子鍵結從而賦予光聚合性基。

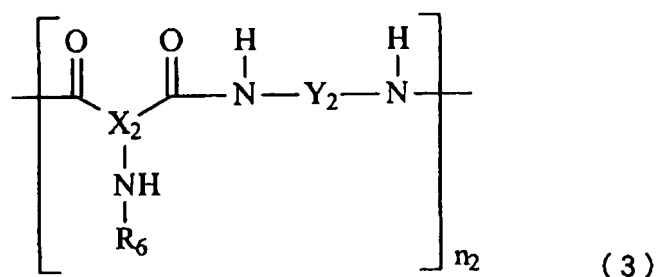
上述酯鍵結型及上述離子鍵結型聚醯亞胺前驅物之分子量，於藉由凝膠滲透層析法並以聚苯乙烯換算重量平均分子量進行測定之情形時，較佳為8,000~150,000，更佳為9,000~50,000。於重量平均分子量為8,000以上之情形時，機械物性良好，於150,000以下之情形時，於顯影液中之分散性良好，凸起圖案之解像性能良好。作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦四氫呋喃、及N-甲基-2-吡咯烷酮。又，重量平均分子量係根據使用標準單分散聚苯乙烯製作之校準曲線而求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦

選自昭和電工公司製造之有機溶劑系標準試樣 STANDARD SM-105。

[聚醯胺]

本發明之感光性樹脂組合物中之較佳(A)樹脂之進而一個例子係具有下述通式(3)：

[化19]



{式中，X₂為碳數6~15之3價有機基，Y₂為碳數6~35之2價有機基，且可為相同之結構，或者可具有複數個結構，R₆為碳數3~20之具有至少一個自由基聚合性不飽和鍵結基之有機基，並且n₂為1~1000之整數}

所示之結構的聚醯胺。該聚醯胺較佳用作負型感光性樹脂組合物。

上述通式(3)中，作為R₆所示之基，就兼具感光特性與耐化學品性之方面而言，較佳為下述通式(17)，

[化20]

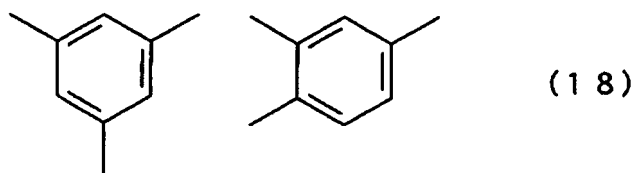


{式中，R₂₅為碳數2~19之具有至少一個自由基聚合性不飽和鍵結基之有機基}

所示之基。

上述通式(3)中，作為 X_2 所示之3價有機基，較佳為碳數6~15之3價有機基，例如較佳為選自下述式(18)：

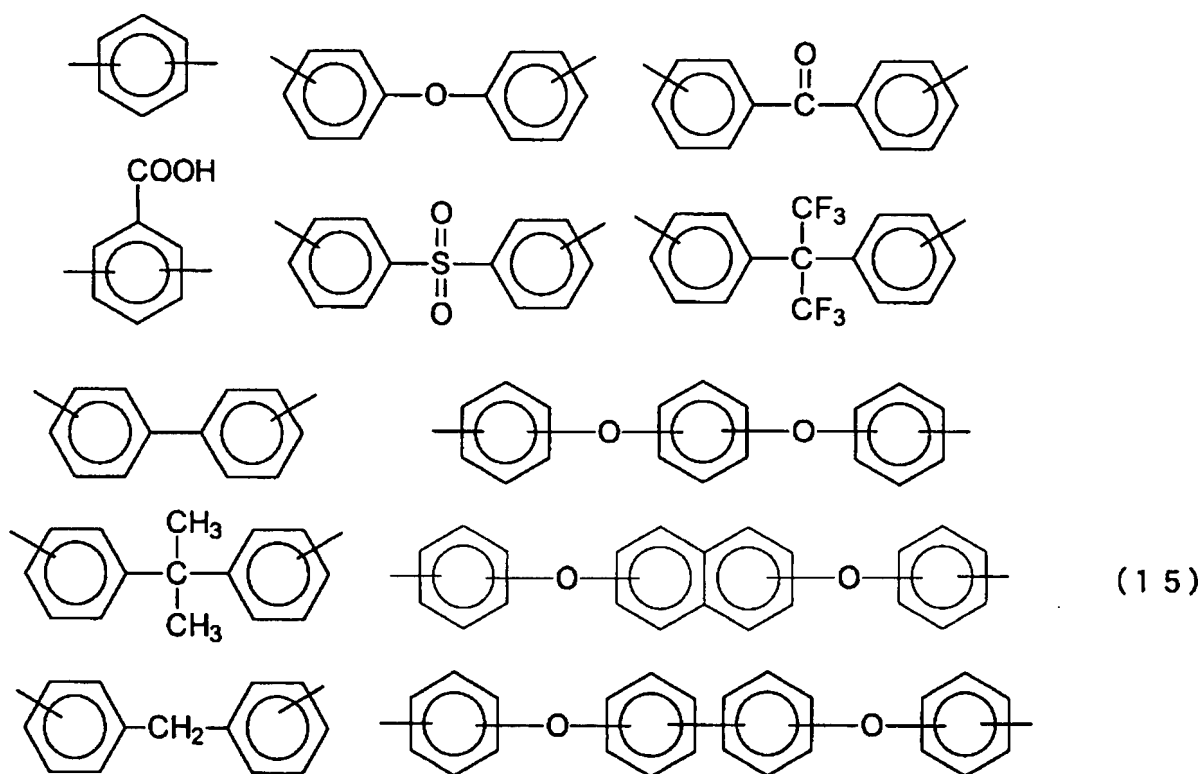
[化21]

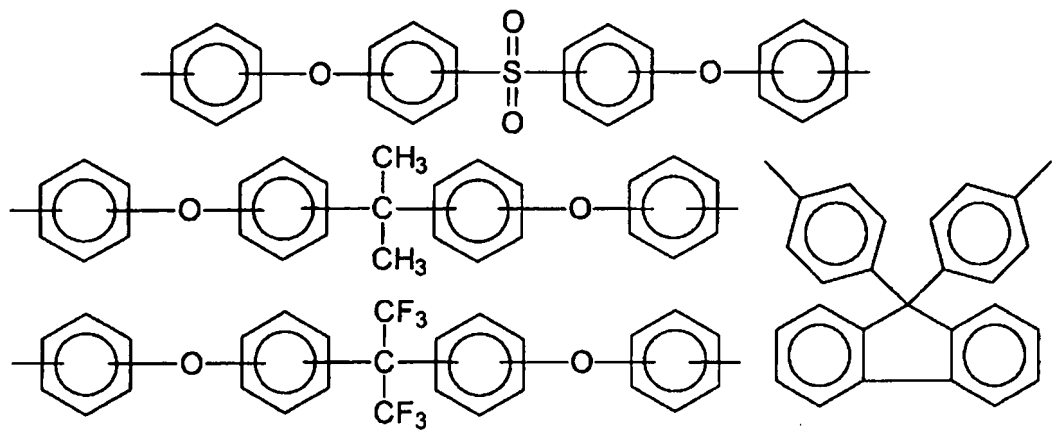


所示之基中之芳香族基，並且更佳為自胺基取代間苯二甲酸結構中除去羧基及胺基之芳香族基。

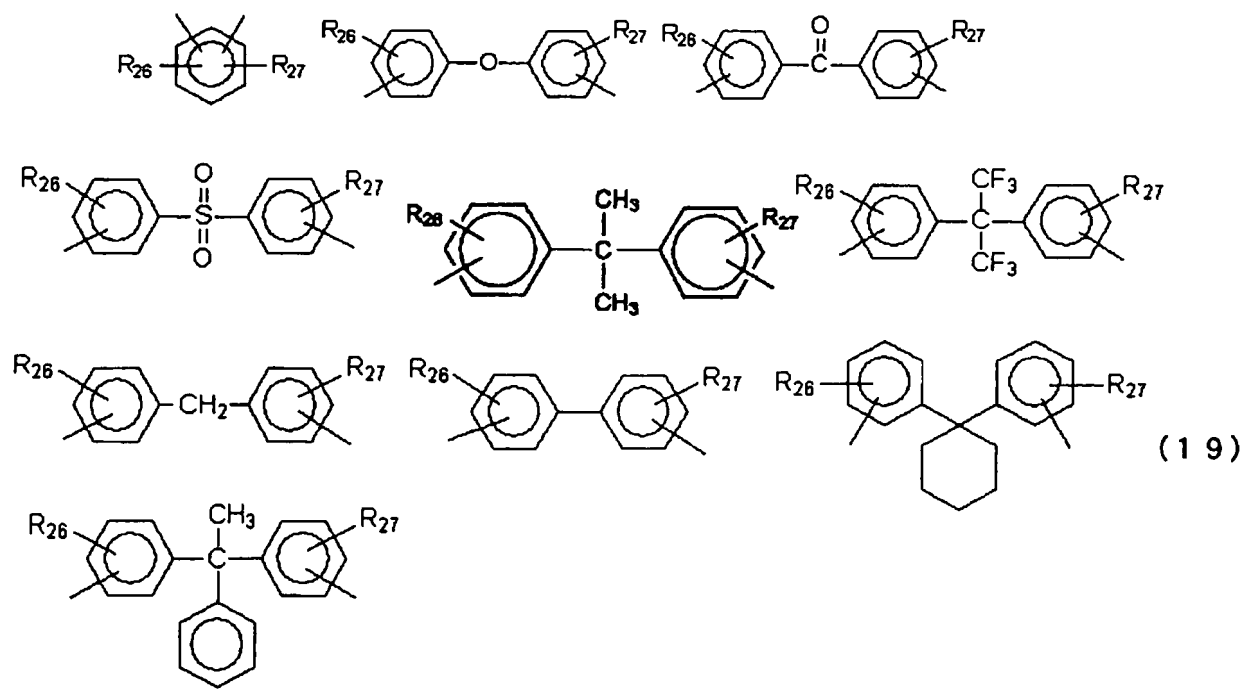
上述通式(3)中，作為 Y_2 所示之2價有機基，較佳為碳數6~35之有機基，並且進而較佳為具有1~4個可經取代之芳香族環或脂肪族環之環狀有機基、或者不具有環狀結構之脂肪族基或矽氧烷基。作為 Y_2 所示之2價有機基，可列舉：下述通式(15)及下述通式(19)、(20)：

[化22]



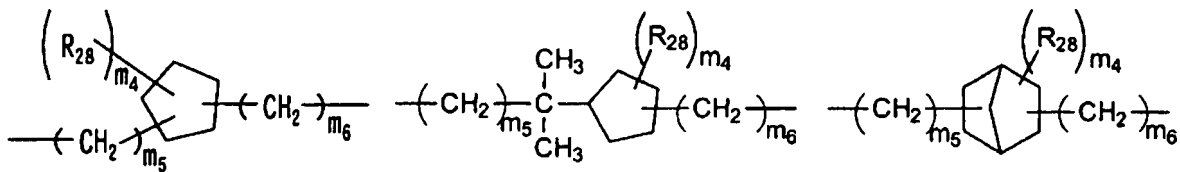


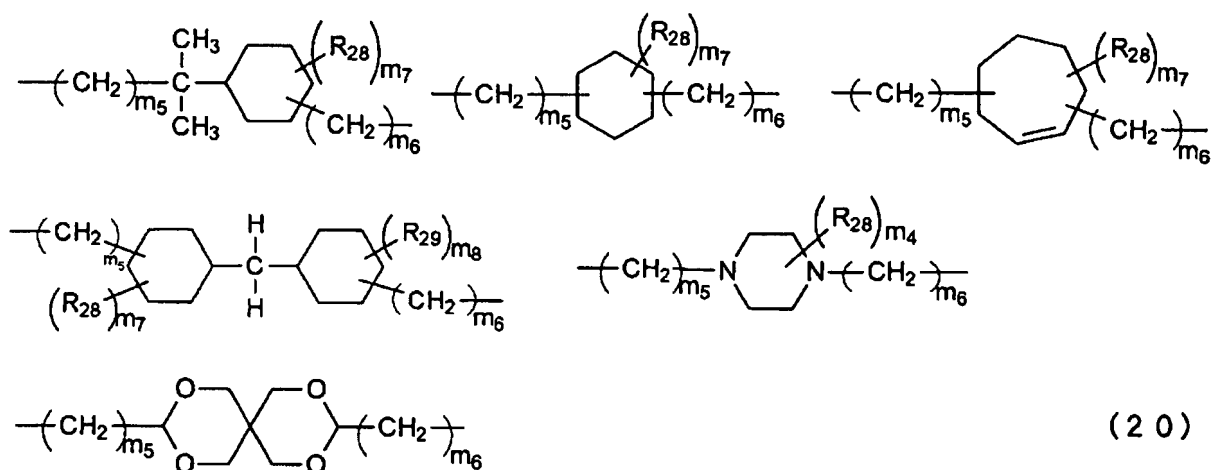
[化 23]



{ 式中， R_{26} 及 R_{27} 分別獨立為選自由羥基、甲基(-CH₃)、乙基(-C₂H₅)、丙基(-C₃H₇)或丁基(-C₄H₉)所組成之群中之一個基，並且該丙基及丁基包含各種異構物 }

[化 24]

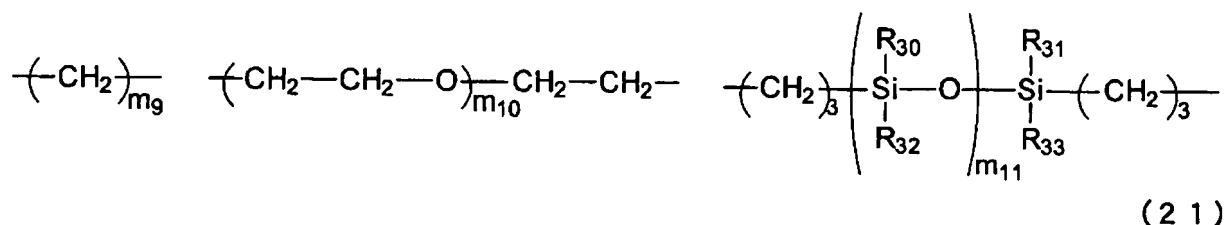




{式中， m_4 為0~8之整數， m_5 及 m_6 分別獨立為0~3之整數， m_7 及 m_8 分別獨立為0~10之整數，並且 R_{28} 及 R_{29} 為甲基(-CH₃)、乙基(-C₂H₅)、丙基(-C₃H₇)、丁基(-C₄H₉)或該等之異構物}。

作為不具有環狀結構之脂肪族基或矽氧烷基，可較佳列舉下述通式(21)：

[化25]



{式中， m_9 為2~12之整數， m_{10} 為1~3之整數， m_{11} 為1~20之整數，並且 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 及 R_{33} 分別獨立為碳數1~3之烷基或可經取代之苯基}。

本發明之聚醯胺樹脂例如可藉由如下方式合成。

(鄰苯二甲酸化合物密封體之合成)

第一，使具有3價芳香族基X₂之化合物、例如選自由經胺基取代之鄰苯二甲酸、經胺基取代之間苯二甲酸、及經

胺基取代之對苯二甲酸所組成之群中的至少一個以上之化合物(以下稱為「鄰苯二甲酸化合物」)1莫耳與和胺基反應之化合物1莫耳進行反應，合成該鄰苯二甲酸化合物之胺基經下述含有自由基聚合性不飽和鍵之基改質、密封的化合物(以下稱為「鄰苯二甲酸化合物密封體」)。該等可單獨使用，亦可混合使用。

若使鄰苯二甲酸化合物成為經上述含有自由基聚合性不飽和鍵之基密封的結構，則可對聚醯胺樹脂賦予負型感光性(光硬化性)。

作為含有自由基聚合性不飽和鍵之基，較佳為具有碳數3~20之自由基聚合性不飽和鍵結基的有機基，特佳為含有甲基丙烯醯基或丙烯醯基之基。

上述鄰苯二甲酸化合物密封體可藉由使鄰苯二甲酸化合物之胺基與碳數3~20之具有至少一個自由基聚合性不飽和鍵結基的醯氣、異氰酸酯或環氧化合物等進行反應而獲得。

作為較佳之醯氣，可列舉：(甲基)丙烯醯氣、2-[(甲基)丙烯醯氧基]乙醯氣、3-[(甲基)丙烯醯氧基]丙醯氣、氯甲酸2-[(甲基)丙烯醯氧基]乙酯、氯甲酸3-[(甲基)丙烯醯氧基]丙酯等。作為較佳之異氰酸酯，可列舉：異氰酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、異氰酸1,1-雙[(甲基)丙烯醯氧基甲基]乙酯、異氰酸2-[2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基]乙酯等。作為較佳之環氧化合物，可列舉(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等。該等可單獨使用，亦可混合使用，特佳為甲基丙烯醯

氯及/或異氰酸2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯。

進而，作為該等鄰苯二甲酸化合物密封體，鄰苯二甲酸化合物為5-胺基間苯二甲酸者由於可獲得感光特性優異同時加熱硬化後之膜特性優異之聚醯胺，故而較佳。

上述密封反應可藉由如下方式進行：於吡啶等鹼性觸媒或二月桂酸二正丁基錫等錫系觸媒之存在下，將鄰苯二甲酸化合物與密封劑於溶劑中攪拌溶解、混合。

作為反應溶劑，較佳為使作為生成物之鄰苯二甲酸化合物密封體完全溶解，例如可列舉：N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四甲基脲、 γ -丁內酯等。

作為其他反應溶劑，可列舉：酮類、酯類、內酯類、醚類、鹵化烴類，並且作為烴類，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯、鄰二氯苯、己烷、庚烷、苯、甲苯、及二甲苯等。該等溶劑視需要可單獨使用或混合使用。

有醯氯等依密封劑之種類，而於密封反應之過程中副生成氯化氫者。該情形時，就防止以後步驟之污染之意義而言，較佳為暫時水再沈澱並水洗乾燥或通過填充有離子交換樹脂之管柱去除減輕離子成分等進行適當純化。

(聚醯胺之合成)

可藉由將上述鄰苯二甲酸化合物密封體與具有2價有機

基 Y_2 之二胺化合物，於吡啶或三乙胺等鹼性觸媒之存在下，於適當之溶劑中加以混合，並進行醯胺聚縮合，而獲得本發明之聚醯胺。

作為醯胺聚縮合方法，可列舉：使用脫水縮合劑，使鄰苯二甲酸化合物密封體成為對稱聚酸酐後混合二胺化合物之方法，或者利用已知之方法將鄰苯二甲酸化合物密封體醯氯化後混合二胺化合物之方法，於脫水縮合劑存在下，使二羧酸成分與活性酯化劑進行反應並活性酯化後混合二胺化合物之方法等。

作為脫水縮合劑，例如可較佳列舉：二環己基碳二醯亞胺、1-乙氧基羰基-2-乙氧基-1,2-二氫喹啉、1,1'-羰基二氧基-二-1,2,3-苯并三唑、N,N'-二丁二醯亞胺基碳酸酯等。

作為氯化劑，可列舉亞硫醯氯等。

作為活性酯化劑，可列舉：N-羥基丁二醯亞胺或1-羥基苯并三唑、N-羥基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、2-羥基亞胺基-2-氰基乙酸乙酯、2-羥基亞胺基-2-氰基乙酸醯胺等。

作為具有有機基 Y_2 之二胺化合物，較佳為選自由芳香族二胺化合物、芳香族雙胺基苯酚化合物、脂環式二胺化合物、直鏈脂肪族二胺化合物、矽氧烷二胺化合物所組成之群中的一種二胺化合物，亦可視所需併用複數種。

作為芳香族二胺化合物，可列舉：對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯醚、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、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、4,4'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、

3,3'-二胺基二苯基甲烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、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、1,4-雙(3-胺基丙基二甲基矽烷基)苯、鄰聯甲苯胺砜、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、以及該等之苯環上之氫原子之一部分經選自由甲基、乙基、羥基甲基、羥基乙基、及鹵素原子所組成之群中之1個以上的基取代之二胺化合物。

作為該苯環上之氫原子經取代之二胺化合物的例，可列舉：3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氯-4,4'-二胺基聯苯等。

作為芳香族雙胺基苯酚化合物，可列舉：3,3'-二羥基聯

苯胺、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基二苯基砜、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙-(3-羥基-4-胺基苯基)六氟丙烷、雙-(3-羥基-4-胺基苯基)甲烷、2,2-雙-(3-羥基-4-胺基苯基)丙烷、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二羥基-3,3'-二胺基二苯醚、2,5-二羥基-1,4-二胺基苯、4,6-二胺基間苯二酚、1,1-雙(3-胺基-4-羥基苯基)環己烷、4,4-(α -甲基亞苳基)-雙(2-胺基苯酚)等。

作為脂環式二胺化合物，可列舉：1,3-二胺基環戊烷、1,3-二胺基環己烷、1,3-二胺基-1-甲基環己烷、3,5-二胺基-1,1-二甲基環己烷、1,5-二胺基-1,3-二甲基環己烷、1,3-二胺基-1-甲基-4-異丙基環己烷、1,2-二胺基-4-甲基環己烷、1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2,5-二乙基環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、2-(3-胺基環戊基)-2-丙胺、薄荷烷二胺、異佛爾酮二胺、降冰片烷二胺、1-環庚烯-3,7-二胺、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、4,4'-亞甲基雙(2-甲基環己胺)、1,4-雙(3-胺基丙基)哌啶、3,9-雙(3-胺基丙基)-2,4,8,10-四氧雜-[5,5]-十一烷等。

作為直鏈脂肪族二胺化合物，可列舉：1,2-二胺基乙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、1,8-二胺基辛烷、1,10-二胺基癸烷、1,12-二胺基十二烷等烴型二胺，或者2-(2-胺基乙氧基)乙胺、2,2'-(伸乙基二氧基)二乙胺、雙[2-(2-胺基乙氧基)乙基]醚等氧化烯型二胺等。

作為矽氧烷二胺化合物，可列舉二甲基(聚)矽氧烷二胺，例如信越化學工業製造之商標名PAM-E、KF-8010、X-22-161A等。

作為反應溶劑，較佳為將所生成之聚合物完全溶解之溶劑，例如可列舉：N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四甲基脲、 γ -丁內酯等。

此外，亦可依情況使用酮類、酯類、內酯類、醚類、烴類、鹵化烴類作為反應溶劑。具體而言可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、草酸二乙酯、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、氯苯、鄰二氯苯、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等。

醯胺聚縮合反應結束後，視需要可將反應液中析出之源自脫水縮合劑的析出物等過濾分離。繼而，於反應液中投入水或脂肪族低級醇或其混合液等聚醯胺之不良溶劑並使聚醯胺析出。進而，反覆進行將析出之聚醯胺於溶劑中再溶解、再沈澱析出操作，藉此進行純化並進行真空乾燥，單獨分離出目標之聚醯胺。再者，為進而提高純化度，亦可將該聚醯胺之溶液通過填充有離子交換樹脂之管柱而去除離子性雜質。

聚醯胺之利用凝膠滲透層析法(以下稱為「GPC」)之聚苯乙烯換算重量平均分子量較佳為7,000~70,000，並且更

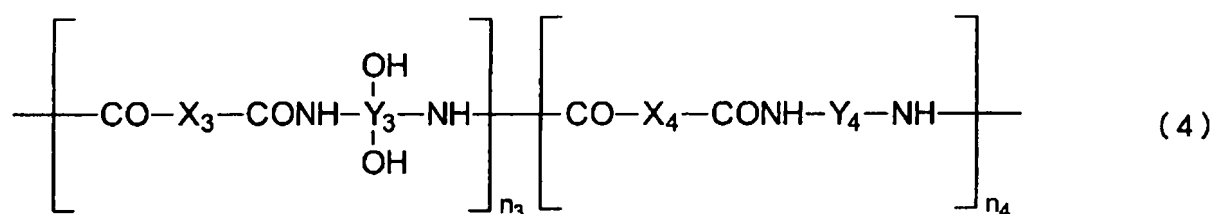
佳為10,000~50,000。只要聚苯乙烯換算重量平均分子量為7,000以上，則確保硬化凸起圖案之基本物性。又，只要聚苯乙烯換算重量平均分子量為70,000以下，則確保形成凸起圖案時之顯影溶解性。

作為GPC之溶離液，推薦四氫呋喃或N-甲基-2-吡咯烷酮。又，重量平均分子量值係根據使用標準單分散聚苯乙烯製作之校準曲線而求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦選自昭和電工製造之有機溶劑系標準試樣STANDARD SM-105。

[聚呯唑前驅物]

本發明之感光性樹脂組合物中之較佳(A)樹脂的進而一個例子為具有下述通式(4)：

[化26]



{式中，Y₃為具有碳原子之4價有機基，較佳為具有2個以上碳原子之4價有機基，Y₄、X₃及X₄分別獨立為具有2個以上碳原子之2價有機基，n₃為1~1000之整數，n₄為0~500之整數，n₃/(n₃+n₄)>0.5，並且包含X₃及Y₃之n₃個二羥基二醯胺單元以及包含X₄及Y₄之n₄個二醯胺單元之排列順序並無限制}所示之結構的聚呯唑前驅物(以下，有將上述通式(4)所示之聚呯唑前驅物僅稱為「聚呯唑前驅物」之情

形)。

聚呔唑前驅物為具有上述通式(4)中之 n_3 個二羥基二醯胺單元(以下，有僅稱為二羥基二醯胺單元之情形)的聚合物，亦可具有上述通式(4)中之 n_4 個二醯胺單元(以下，有僅稱為二醯胺單元之情形)。

為獲得感光特性， X_3 之碳原子數較佳為2個以上40個以下，為獲得感光特性， X_4 之碳原子數較佳為2個以上40個以下，為獲得感光特性， Y_3 之碳原子數較佳為2個以上40個以下，並且為獲得感光特性， Y_4 之碳原子數較佳為2個以上40個以下。

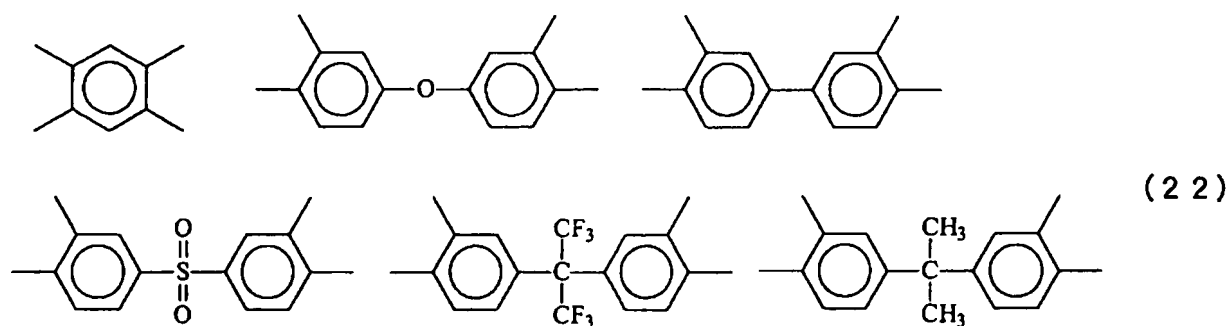
該二羥基二醯胺單元可藉由利用具有 $Y_3(NH_2)_2(OH)_2$ 之結構的二胺基二羥基化合物(較佳為雙胺基苯酚)及具有 $X_3(COOH)_2$ 之結構的二羧酸之合成而形成。以下，以上述二胺基二羥基化合物為雙胺基苯酚之情形為例子說明典型之態樣。該雙胺基苯酚之2組胺基與羥基分別互相為鄰位，該二羥基二醯胺單元藉由約250~400℃下之加熱而閉環，變化成耐熱性聚呔唑結構。為獲得感光特性，通式(3)中之 n_3 為1以上，為獲得感光特性，為1000以下。 n_3 較佳為2~1000之範圍，更佳為3~50之範圍，最佳為3~20之範圍。

聚呔唑前驅物中視需要亦可縮合 n_4 個上述二醯胺單元。該二醯胺單元可藉由利用具有 $Y_4(NH_2)_2$ 之結構的二胺及具有 $X_4(COOH)_2$ 之結構的二羧酸之合成而形成。通式(3)中之 n_4 為0~500之範圍，藉由 n_4 為500以下而獲得良好之感光特性。 n_4 更佳為0~10之範圍。若二醯胺單元相對於二羥基二

醯胺單元之比例過高，則於用作顯影液之鹼性水溶液中之溶解性下降，故而通式(3)中之 $n_3/(n_3 + n_4)$ 之值超過0.5，更佳為0.7以上，最佳為0.8以上。

作為具有 $Y_3(NH_2)_2(OH)_2$ 之結構的二胺基二羥基化合物之雙胺基苯酚，例如可列舉：3,3'-二羥基聯苯胺、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基砜、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯基砜、雙-(3-胺基-4-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙-(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷、雙-(4-胺基-3-羥基苯基)甲烷、2,2-雙-(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基二苯醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯醚、1,4-二胺基-2,5-二羥基苯、1,3-二胺基-2,4-二羥基苯、1,3-二胺基-4,6-二羥基苯等。該等雙胺基苯酚可單獨使用或組合2種以上而使用。作為該雙胺基苯酚中之 Y_3 基，就感光特性之方面而言，較佳為下述式(22)：

[化 27]



所示者。

又，作為具有 $Y_4(NH_2)_2$ 之結構之二胺，可列舉：芳香族二胺、矽二胺等。其中作為芳香族二胺，例如可列舉：間苯二胺、對苯二胺、2,4-甲苯二胺、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、2,2'-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4-甲基-2,4-雙(4-胺基苯基)-1-戊烯、

4-甲基-2,4-雙(4-胺基苯基)-2-戊烯、1,4-雙(α,α -二甲基-4-胺基苄基)苯、亞胺基-二-對苯二胺、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、4-甲基-2,4-雙(4-胺基苯基)戊烷、5(或6)-胺基-1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茚滿、雙(對胺基苯基)氧化膦、4,4'-二胺基偶氮苯、4,4'-二胺基二苯基脲、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、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、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]二苯甲酮、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)二苯基砜、4,4'-雙[4-(α,α -二甲基-4-胺基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-雙[4-(α,α -二甲基-4-胺基苄基)苯氧基]二苯基砜、4,4'-二胺基聯苯、

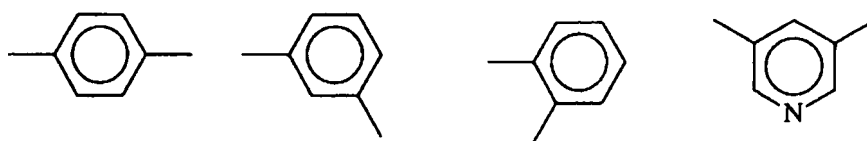
4,4'-二胺基二苯甲酮、苯基茚滿二胺、3,3'-二甲氧基-

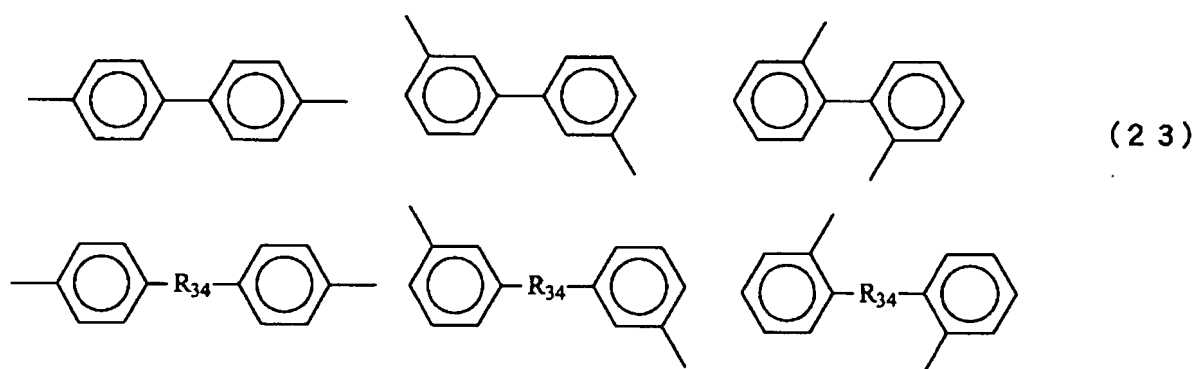
4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、鄰甲苯胺
 磺、2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷、雙(4-胺基苯氧基苯
 基)磺、雙(4-胺基苯氧基苯基)硫醚、1,4-(4-胺基苯氧基苯
 基)苯、1,3-(4-胺基苯氧基苯基)苯、9,9-雙(4-胺基苯基)
 芴、4,4'-二-(3-胺基苯氧基)二苯基磺、4,4'-二胺基苯甲醯
 苯胺等、以及該等芳香族二胺之芳香核之氫原子經選自由
 氯原子、氟原子、溴原子、甲基、甲氧基、氰基及苯基所
 組成之群中的至少一種基或原子取代的化合物。

又，作為上述二胺，為提高與基材之接著性，可選擇矽
 二胺。作為矽二胺之例，可列舉：雙(4-胺基苯基)二甲基
 矽烷、雙(4-胺基苯基)四甲基矽氧烷、雙(4-胺基苯基)四甲
 基二矽氧烷、雙(γ -胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,4-雙(γ -
 胺基丙基二甲基矽烷基)苯、雙(4-胺基丁基)四甲基二矽氧
 烷、雙(γ -胺基丙基)四苯基二矽氧烷等。

又，作為具有 $X_3(\text{COOH})_2$ 或 $X_4(\text{COOH})_2$ 之結構之較佳的
 二羧酸，可列舉 X_3 及 X_4 分別具有直鏈、支鏈或環狀結構之
 脂肪族基或芳香族基。其中，較佳為可含有芳香族環或脂
 肪族環之碳原子數2個以上40個以下的有機基， X_3 及 X_4 可
 分別較佳選自下述式(23)：

[化28]



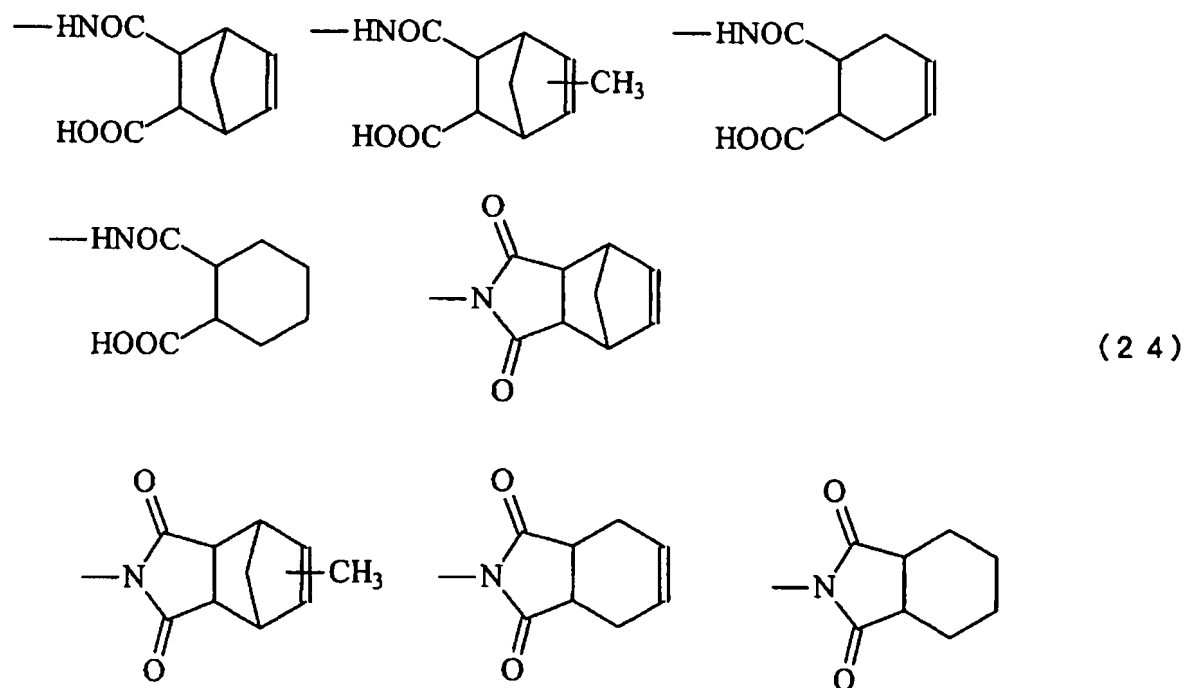


{式中， R_{34} 表示選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 及 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 所組成之群中的2價基}

所示之芳香族基，就感光特性之方面而言，故而較佳。

聚噁唑前驅物可為末端基經特定之有機基密封者。於使用經密封基密封之聚噁唑前驅物之情形時，期待本發明之感光性樹脂組合物之加熱硬化後的塗膜之機械物性(尤其伸長率)及硬化凸起圖案形狀變良好。作為此種密封基之較佳例，可列舉下述式(24)：

[化29]



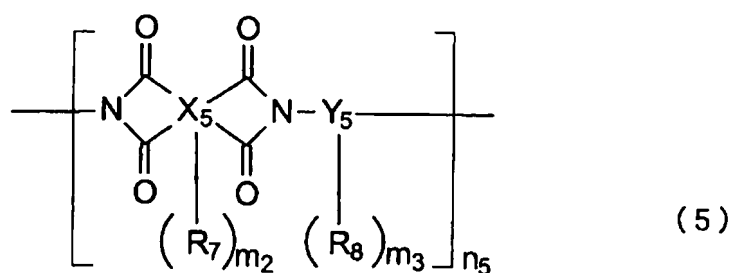
所示者。

聚呋唑前驅物之利用凝膠滲透層析法之聚苯乙烯換算重量平均分子量較佳為3,000~70,000，更佳為6,000~50,000。就硬化凸起圖案之物性之觀點而言，該重量平均分子量較佳為3,000以上。又，就解像性之觀點而言，較佳為70,000以下。作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦四氫呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮。又，分子量係根據使用標準單分散聚苯乙烯製作之校準曲線而求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦選自昭和電工公司製造之有機溶劑系標準試樣STANDARD SM-105。

[聚醯亞胺]

本發明之感光性樹脂組合物中之較佳(A)樹脂之進而一個例子為具有上述通式(5)：

[化30]



(式中，X₅表示4~14價有機基，Y₅表示2~12價有機基，R₇及R₈表示具有至少一個選自酚性羥基、磺酸基或硫醇基之基的有機基，且可相同或不同，n₅為3~200之整數，並且m₂及m₃為0~10之整數)所示之結構的聚醯亞胺。此處，通式(5)所示之樹脂，就展現充分之膜特性方面且於熱處理之步驟中無需化學變化，故而適於更低溫下之處理方面而

言，特佳。

上述通式(5)所示之結構單元中之 X_5 較佳為碳數4~40之4價~14價有機基，就兼具耐熱性與感光特性之方面而言，進而較佳為含有芳香族環或脂肪族環之碳原子數5~40的有機基。

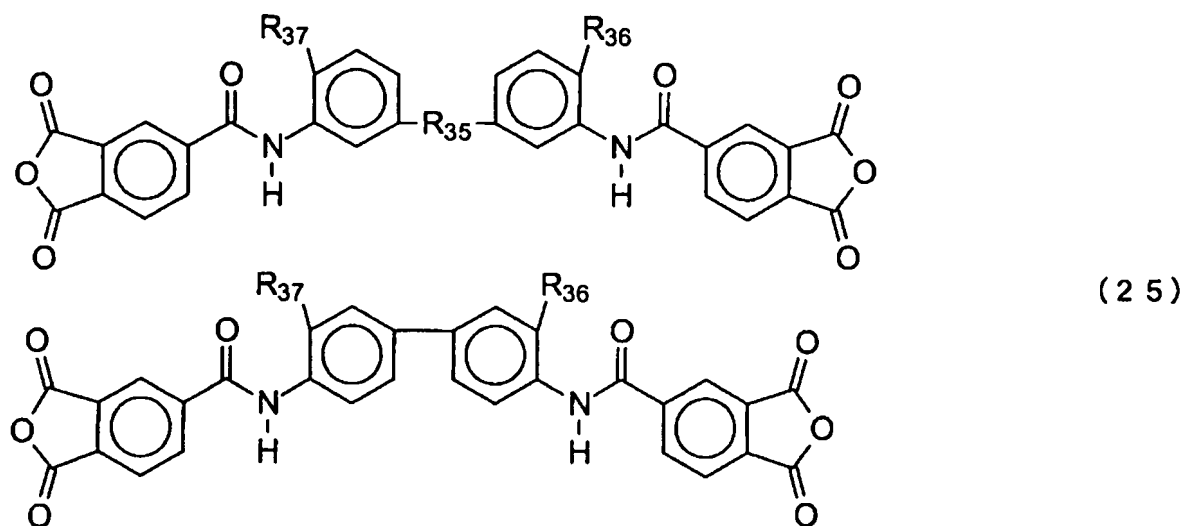
上述通式(5)所示之聚醯亞胺可藉由使四甲酸、對應之四甲酸二酐、四甲酸二酯二氯等與二胺、對應之二異氰酸酯化合物、三甲基矽烷基化二胺進行反應而獲得。聚醯亞胺可藉由如下方式而獲得：通常將作為四甲酸二酐與二胺進行反應獲得之聚醯亞胺前驅物之一的聚醯胺酸藉由加熱或利用酸或鹼等之化學處理進行脫水閉環。

作為較佳之四甲酸二酐，可列舉：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、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、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)碲二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽酸二酐、

9,9-雙{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}蒽酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、2,3,5,6-吡啶四甲酸二酐、3,4,9,10-芘四甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐等芳香族四甲

酸二酐，或者丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐等脂肪族四甲酸二酐，3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐及下述通式(25)：

[化31]



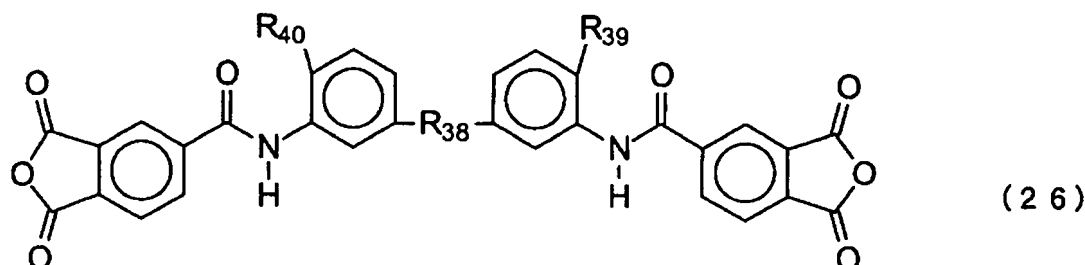
{式中， R_{35} 表示選自氧原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 或者 SO_2 中之基，並且 R_{36} 及 R_{37} 可相同或不同，且表示選自氫原子、羥基或硫醇基之基}所示之化合物。

該等之中，較佳為3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、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、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐、

雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、9,9-雙(3,4-

二羧基苯基)萘酸二酐、9,9-雙{4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基}萘酸二酐及下述通式(26)

[化32]



{式中， R_{38} 表示選自氧原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 或 SO_2 中之基，並且 R_{39} 及 R_{40} 可相同或不同，且表示選自氫原子、羥基或硫醇基之基}所示之結構的酸二酐。該等可單獨使用或組合2種以上而使用。

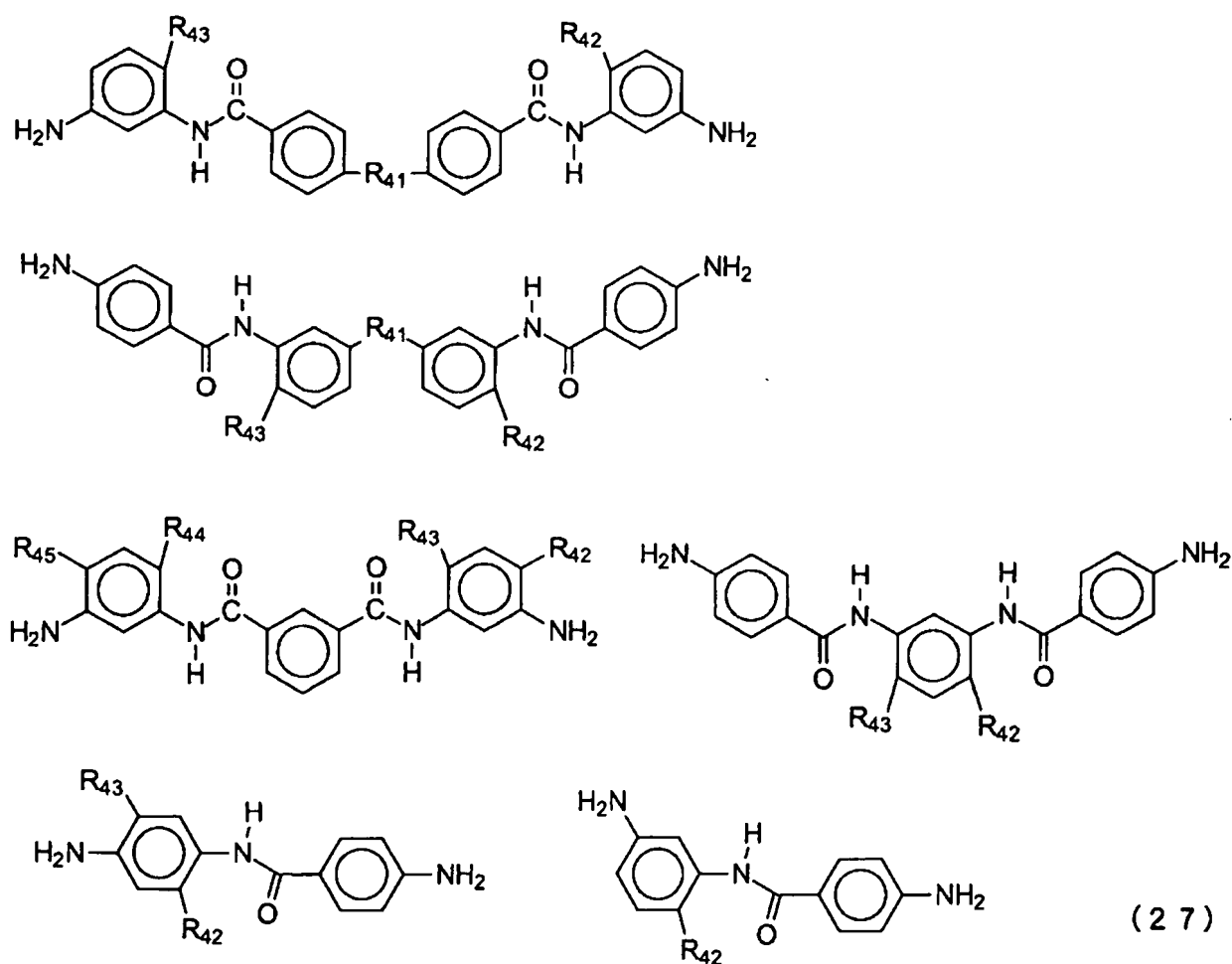
上述通式(5)之 Y_5 表示二胺之結構成分，作為該二胺，表示含有芳香族環或脂肪族環之2~12價有機基，其中較佳為碳原子數5~40之有機基。

作為二胺之具體例，可列舉：3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、苯炔、間苯二胺、對苯二胺、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、雙(4-胺基苯氧基苯基)砜、雙(3-胺基苯氧基苯基)砜、雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲

基-4,4'-二胺基聯苯、

3,3'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯、2,2',3,3'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3',4,4'-四甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽或者該等芳香族環上經烷基或鹵素原子取代之化合物、或者脂肪族環己基二胺、亞甲基雙環己胺及下述通式(27)：

[化33]

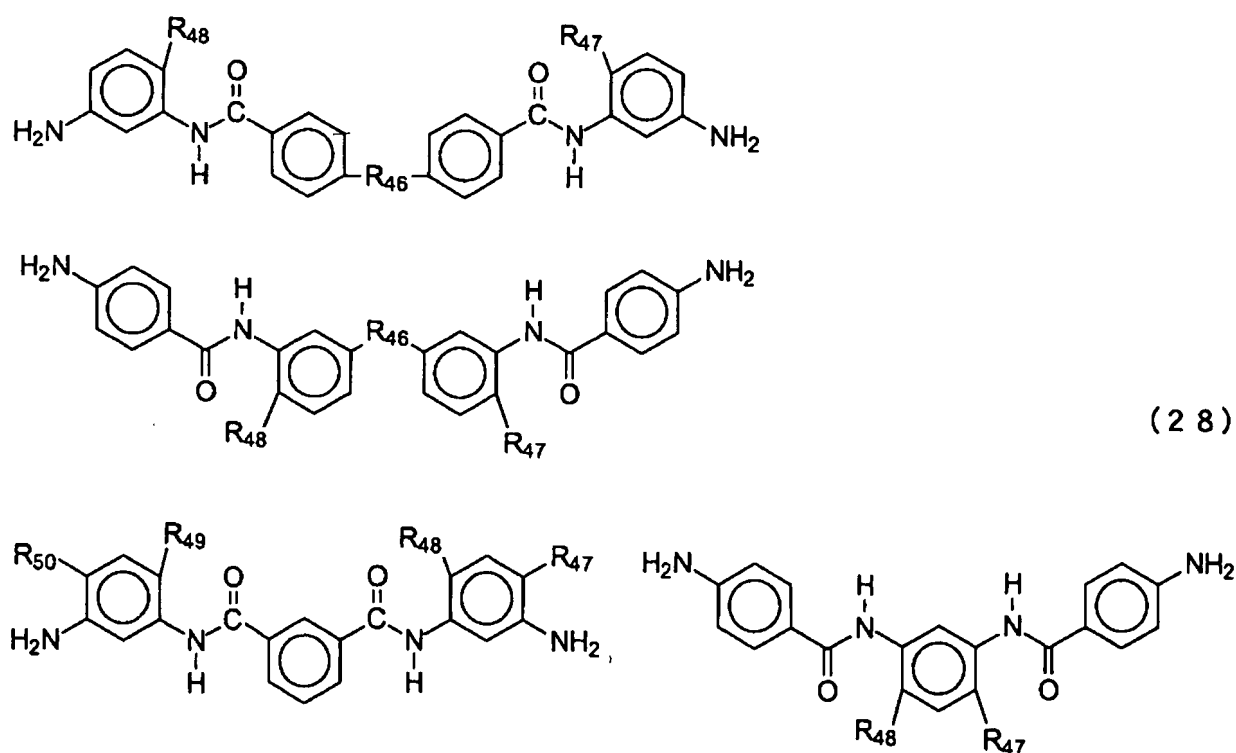


{式中， R_{41} 表示選自氧原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 或 SO_2 中之基，並且 $R_{42} \sim R_{45}$ 可相同或不同，且表示選自氫原子、羥基或硫醇基之基}

所示之結構的二胺等。

該等之中，較佳為3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、間苯二胺、對苯二胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,9-雙(4-胺基苯基)芴及下述通式(28)：

[化34]



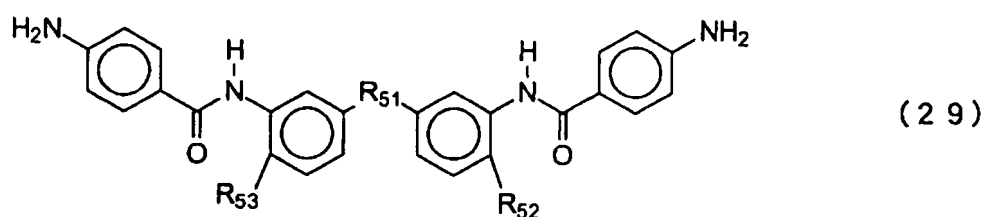
{式中， R_{46} 表示選自氧原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 或 SO_2 中之基，並且 $R_{47} \sim R_{50}$ 可相同或不同，且表示選自氫原子、羥基或硫醇基之基}

所示之結構的二胺。

該等之中，特佳為3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、9,9-雙(4-胺基苯基)芴及下述通式(28)：

基)苯、及下述通式(29)：

[化35]



{式中， R_{51} 表示選自氧原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 或 SO_2 中之基，並且 R_{52} 及 R_{53} 相同或不同，且表示選自氫原子、羥基或硫醇基之基}

所示之結構的二胺。該等可單獨使用或組合2種以上而使用。

通式(5)之 R_7 及 R_8 表示酚性羥基、磺酸基、或硫醇基。於本發明中，作為 R_7 及 R_8 ，可使酚性羥基、磺酸基及/或硫醇基混合在一起。

藉由控制 R_7 及 R_8 之鹼可溶性基之量，而使於鹼性水溶液中之溶解速度發生變化，故而可獲得藉由該調整而具有適當之溶解速度的感光性樹脂組合物。

進而，為提高與基板之接著性，可於耐熱性不下降之範圍內使作為 X_5 、 Y_5 之具有矽氧烷結構之脂肪族基共聚合。具體而言，作為二胺成分，可列舉共聚合1~10莫耳%之雙(3-氨基丙基)四甲基二矽氧烷、雙(對氨基-苯基)八甲基五矽氧烷等者等。

上述聚醯亞胺例如可藉由如下方法合成：利用低溫中使四甲酸二酐與二胺化合物(一部分取代為作為單胺之末端

密封劑)進行反應的方法，低溫中使四甲酸二酐(一部取代為作為酸酐或單醯氯化合物或者單活性酯化合物之末端密封劑)與二胺化合物進行反應的方法，藉由四甲酸二酐與醇獲得二酯，其後於二胺(一部分取代為作為單胺之末端密封劑)與縮合劑之存在下進行反應的方法，藉由四甲酸二酐與醇獲得二酯，其後將剩下之二羧酸醯氯化，與二胺(一部分取代為作為單胺之末端密封劑)進行反應的方法等方法，獲得聚醯亞胺前驅物；再利用使用已知之醯亞胺化反應法使其完全醯亞胺化的方法，或者於中途停止醯亞胺化反應，導入一部分醯亞胺結構之方法，進而藉由摻合完全醯亞胺化之聚合物與其聚醯亞胺前驅物，而導入一部分醯亞胺結構之方法。

上述聚醯亞胺較佳為相對於構成感光性樹脂組合物之聚合物整體，醯亞胺化率為15%以上之方式，具有聚醯亞胺。進而較佳為20%以上。此處所謂醯亞胺化率係指構成感光性樹脂組合物之聚合物整體存在之醯亞胺化的比例。若醯亞胺化率低於15%則熱硬化時之收縮量增大，不適合厚膜製作。

醯亞胺化率可藉由以下之方法而容易算出。首先，測定聚合物之紅外吸收光譜，確認源自聚醯亞胺之醯亞胺結構之吸收波峰(1780 cm^{-1} 附近、 1377 cm^{-1} 附近)的存在。繼而，於 350°C 下對該聚合物進行1小時熱處理，測定熱處理後之紅外吸收光譜，將 1377 cm^{-1} 附近之波峰強度與熱處理前之強度加以比較，藉此算出熱處理前聚合物中之醯亞胺

化率。

上述聚醯亞胺之分子量利用凝膠滲透層析法以聚苯乙烯換算重量平均分子量測定之情形時，較佳為3,000~200,000，更佳為5,000~50,000。於重量平均分子量為3,000以上之情形時，機械物性良好，於50,000以下之情形時，於顯影液中之分散性良好，凸起圖案之解像性能良好。

作為凝膠滲透層析法之展開溶劑，推薦四氫呋喃、及N-甲基-2-吡咯烷酮。又，分子量係根據使用標準單分散聚苯乙烯製作之校準曲線而求出。作為標準單分散聚苯乙烯，推薦選自昭和電工公司製造之有機溶劑系標準試樣STANDARD SM-105。

(B) 嘌呤衍生物

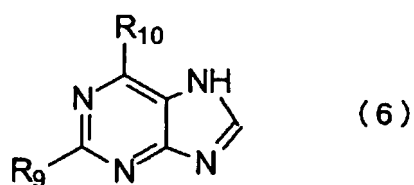
對本發明所使用之(B)嘌呤衍生物進行說明。(B)嘌呤衍生物係以嘌呤環為基本骨架之化合物，將由該骨架衍生之化合物稱為嘌呤衍生物。藉由使用(B)嘌呤衍生物，而使銅或銅合金上變色抑制效果優異。銅或銅合金上變色抑制效果優異之化學機制並不確定，推測分子內含有氮原子之嘌呤衍生物與含有氧原子或氮原子等雜原子之(A)樹脂藉由利用氫鍵等起到適當之相互作用，而抑制樹脂與銅之過度的相互作用，防止銅上之變色。

作為(B)嘌呤衍生物之具體例，可列舉：嘌呤、腺嘌呤、鳥嘌呤、次黃嘌呤、黃嘌呤、可可鹼、咖啡因、尿酸、異鳥嘌呤、2,6-二氨基嘌呤、9-甲基腺嘌呤、2-羥基腺嘌呤、2-甲基腺嘌呤、1-甲基腺嘌呤、N-甲基腺嘌呤、

N,N-二甲基腺嘌呤、2-氟腺嘌呤、9-(2-羥基乙基)腺嘌呤、鳥嘌呤、N-(2-羥基乙基)腺嘌呤、8-胺基腺嘌呤、6-胺基-8-苯基-9H-嘌呤、1-乙基腺嘌呤、6-乙基胺基嘌呤、1-苄基腺嘌呤、N-甲基鳥嘌呤、7-(2-羥基乙基)鳥嘌呤、N-(3-氯苯基)鳥嘌呤、N-(3-乙基苯基)鳥嘌呤、2-氮雜腺嘌呤、5-氮雜腺嘌呤、8-氮雜腺嘌呤、8-氮鳥嘌呤、8-氮雜嘌呤、8-氮雜黃嘌呤、8-氮雜次黃嘌呤等及其衍生物。

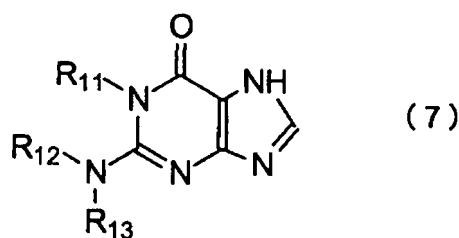
進而，(B)嘌呤衍生物為選自由下述通式(6)：

[化36]



{式中，R₉為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且R₁₀為氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷氧基、羥基、羥基烷基或者經碳數1~10之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物、下述通式(7)：

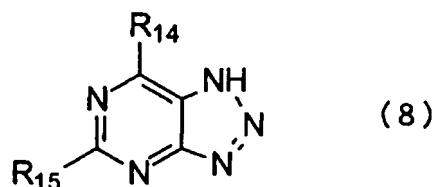
[化37]



{式中，R₁₁為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且R₁₂及R₁₃分別獨立為氫原

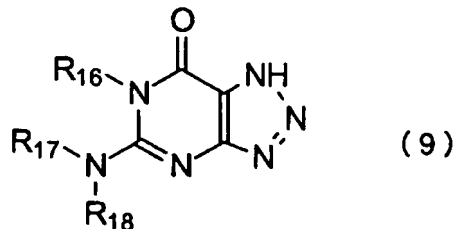
子、羥基、羥基烷基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、下述通式(8)：

[化38]



{式中， R_{14} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{15} 為氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷氧基、羥基、羥基烷基或者經碳數1~10之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物、及下述通式(9)：

[化39]



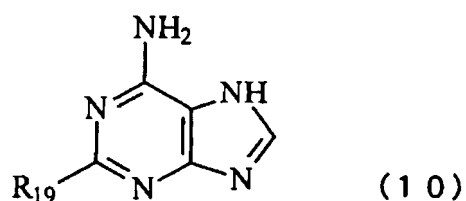
{式中， R_{16} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基， R_{17} 及 R_{18} 分別獨立為氫原子、羥基、羥基烷基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物所組成之群中的至少一種的嘌呤衍生物，就抑制銅或銅合金上之變色之觀點而言，較佳。

作為上述通式(6)~(9)所示之化合物，具體而言可列舉：嘌呤、腺嘌呤、鳥嘌呤、2,6-二胺基嘌呤、2-羥基腺嘌呤、2-甲基腺嘌呤、N-甲基腺嘌呤、N,N-二甲基腺嘌呤、

2-氟腺嘌呤、N-(2-羥基乙基)腺嘌呤、烏嘌呤、N-(2-羥基乙基)腺嘌呤、N-乙基腺嘌呤、N-甲基烏嘌呤、N-(3-乙基苯基)烏嘌呤、8-氮雜腺嘌呤、8-氮烏嘌呤、8-氮雜嘌呤等。

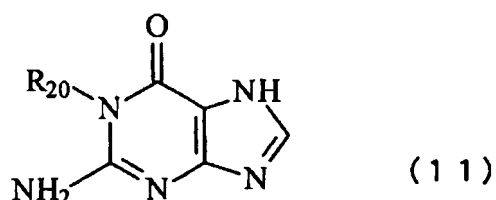
其中，選自由下述通式(10)：

[化40]



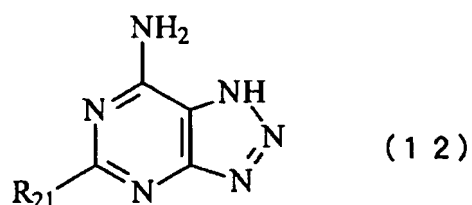
{式中， R_{19} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、下述通式(11)：

[化41]



{式中， R_{20} 為氫原子、羥基烷基或碳數1~10之烷基}所示之化合物、下述通式(12)：

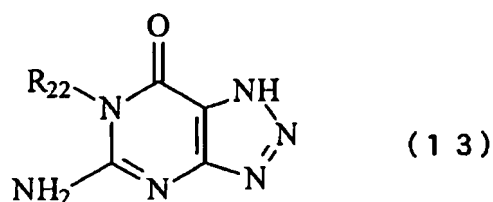
[化42]



{式中， R_{21} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、及下述通式

(13) :

[化 43]



{ 式中， R_{22} 為氫原子、羥基烷基或碳數 1~10 之烷基 } 所示之化合物所組成之群中的至少一種嘌呤衍生物，就抑制銅或銅合金上之變色而言，進而較佳。

作為上述通式(10)~(13)所示之化合物，具體而言可列舉：嘌呤、腺嘌呤、鳥嘌呤、2,6-二氨基嘌呤、2-羥基腺嘌呤、2-甲基腺嘌呤、2-氟腺嘌呤、8-氮雜腺嘌呤、8-氮鳥嘌呤、8-氮雜嘌呤等。

進而，嘌呤衍生物為選自由上述通式(12)所示之化合物、及上述通式(13)所示之化合物所組成之群中的至少一種化合物，就對銅或銅合金上之密著性方面而言特佳，就進一步密著性之觀點而言，最佳為8-氮雜腺嘌呤或8-氮鳥嘌呤。

(B) 嘌呤衍生物之調配量相對於(A)樹脂 100 質量份為 0.01~10 質量份，較佳為 0.05~2 質量份。於上述調配量為 0.01 質量份以上之情形時，表現出銅或銅合金上之變色，另一方面，於 10 質量份以下之情形時，保存穩定性優異。

(C) 感光劑

對本發明所使用之(C)感光劑進行說明。(C)感光劑與本

發明之感光性樹脂組合物依例如主要使用聚醯亞胺前驅物及/或聚醯胺作為(A)樹脂之負型，或例如主要使用聚噁唑前驅物及/或可溶性聚醯亞胺作為(A)樹脂之正型等而有所不同。

(C)感光劑之感光性樹脂組合物中之調配量相對於(A)感光性樹脂100質量份為1~50質量份。上述調配量就光敏度或圖案化性之觀點而言，為1質量份以上，就感光性樹脂組合物之硬化性或硬化後之感光性樹脂層之物性之觀點而言，為50質量份以下。

首先對必需負型之情形進行說明。作為該情形之(C)感光劑，使用光聚合起始劑及/或光酸產生劑，作為光聚合起始劑，較佳為光自由基聚合起始劑，可較佳列舉：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、蒽酮等二苯甲酮衍生物，2,2'-二乙氧基苯乙酮、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、二乙基噻噸酮等噻噸酮衍生物，苄基、苄基二甲基縮酮、苄基-β-甲氧基乙基縮醛等苄基衍生物，

安息香、安息香甲醚等安息香衍生物，1-苯基-1,2-丁烷二酮-2-(鄰甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰甲氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰苯甲醯基)肟、1,3-二苯基丙烷三酮-2-(鄰乙氧基羰基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(鄰苯甲醯基)肟等肟類，N-苯基甘胺酸等N-芳基甘胺酸

類，過氧苯甲醯氯等過氧化物類，芳香族聯咪唑類，二茂鈦類， α -(正辛烷磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基苄基氰化物等光酸產生劑類等，但並不限定於該等。上述光聚合起始劑之中，尤其就光敏度之方面而言，更佳為𧄸類。

負型感光性樹脂組合物中使用光酸產生劑作為(C)感光劑之情形時，具有如下作用：藉由如紫外線之活性光線之照射而呈現酸性，並且根據其作用，使下述作為(D)成分之交聯劑與作為(A)成分之樹脂交聯，或者使交聯劑彼此聚合。作為該光酸產生劑之例，使用二芳基鎢鹽、三芳基鎢鹽、二烷基苯醯甲基鎢鹽、二芳基鎳鹽、芳基重氮鎢鹽、芳香族四甲酸酯、芳香族磺酸酯、硝基苄基酯、𧄸磺酸酯、芳香族N-氧基醯亞胺磺酸鹽、芳香族磺醯胺、含鹵烷基之烴系化合物、含鹵烷基之雜環狀化合物、萘醌二疊氮-4-磺酸酯等。此種化合物視需要可併用2種以上或與其他增感劑組合而使用。上述光酸產生劑之中，尤其就光敏度之方面而言，更佳為芳香族𧄸磺酸酯、芳香族N-氧基醯亞胺磺酸鹽。

該等感光劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份為1~50質量份，就光敏度特性之觀點而言，較佳為2~15質量份。藉由(C)感光劑相對於(A)樹脂100質量份調配1質量份以上，而使光敏度優異，藉由調配50質量份以下，而使厚膜之硬化性優異。

進而，如上所述，於通式(11)所示之(A)樹脂為離子鍵結型之情形時，為經由離子鍵對(A)樹脂之側鏈賦予光聚合

性基，使用具有胺基之(甲基)丙烯酸化合物。於該情形時，使用具有胺基之(甲基)丙烯酸化合物作為(C)感光劑，例如較佳為丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯、丙烯酸二甲基胺基丙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基丙酯、丙烯酸二乙基胺基丙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基丙酯、丙烯酸二甲基胺基丁酯、甲基丙烯酸二甲基胺基丁酯、丙烯酸二乙基胺基丁酯、甲基丙烯酸二乙基胺基丁酯等丙烯酸或甲基丙烯酸二烷基胺基烷基酯，其中，就感光特性之觀點而言，較佳為胺基上之烷基為碳數1~10、烷基鏈為碳數1~10之丙烯酸或甲基丙烯酸二烷基胺基烷基酯。

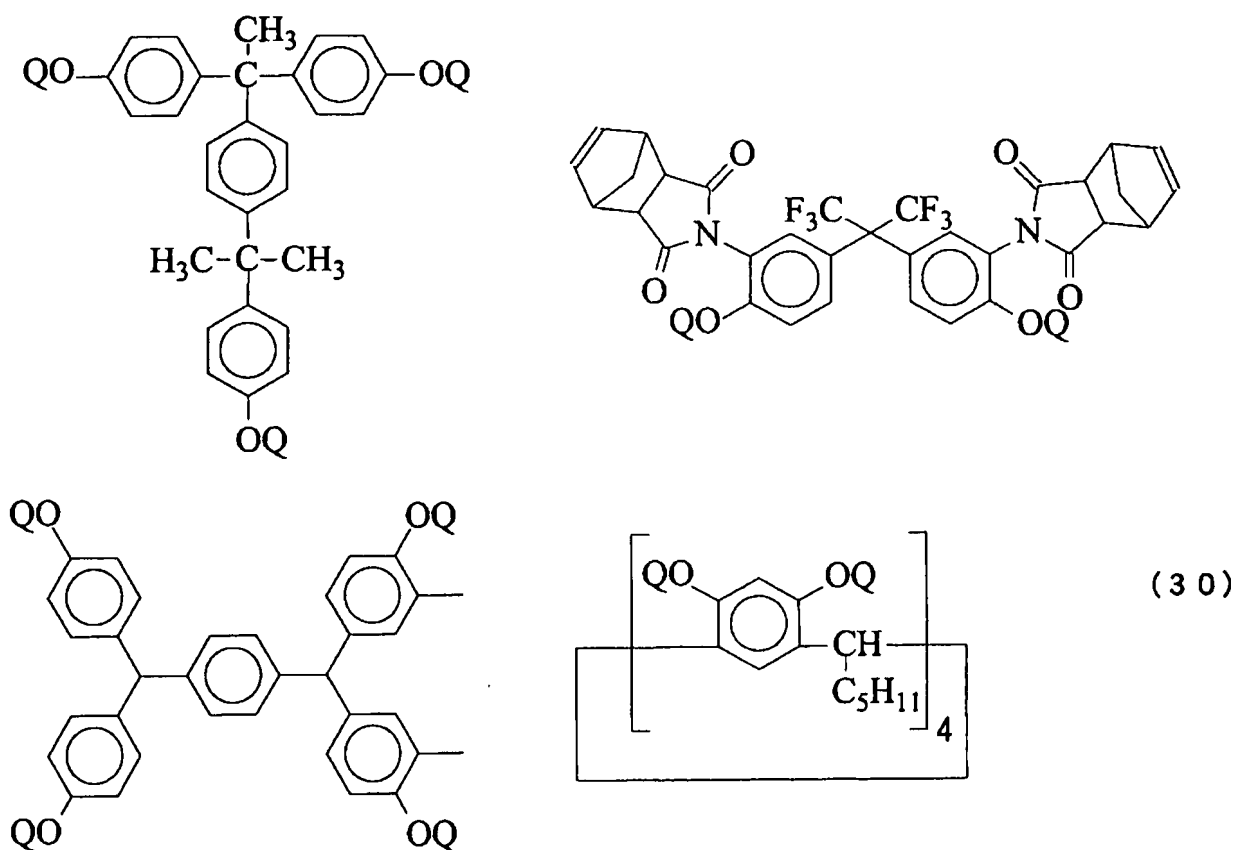
該等具有胺基之(甲基)丙烯酸化合物之調配量相對於(A)樹脂100質量份為1~20質量份，就光敏度特性之觀點而言，較佳為2~15質量份。作為(C)感光劑，藉由具有胺基之(甲基)丙烯酸化合物相對於(A)樹脂100質量份調配1質量份以上，而使光敏度優異，藉由調配20質量份以下而使厚膜之硬化性優異。

繼而對必需正型之情形進行說明。作為該情形之(C)感光劑，使用光酸產生劑，具體而言可使用重氮醌化合物、鎘鹽、含鹵素之化合物等，就溶劑溶解性及保存穩定性之觀點而言，較佳為具有重氮醌結構之化合物。

上述重氮醌化合物為具有1,2-苯醌二疊氮結構或1,2-萘醌二疊氮結構之化合物，為美國專利第2,772,972號說明書、美國專利第2,797,213號說明書、美國專利第3,669,658

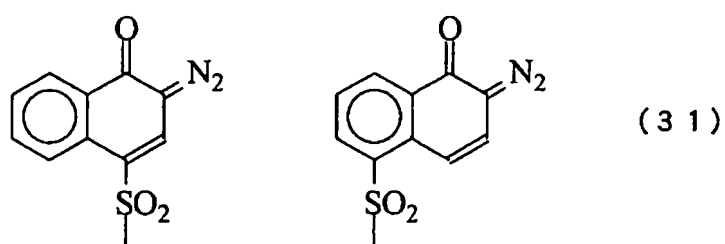
號說明書等中已知之物質。作為較佳之重氮醌化合物之例，例如可列舉：下述通式(30)：

[化 44]



{式中，Q為氫原子或下述式(31)：

[化 45]

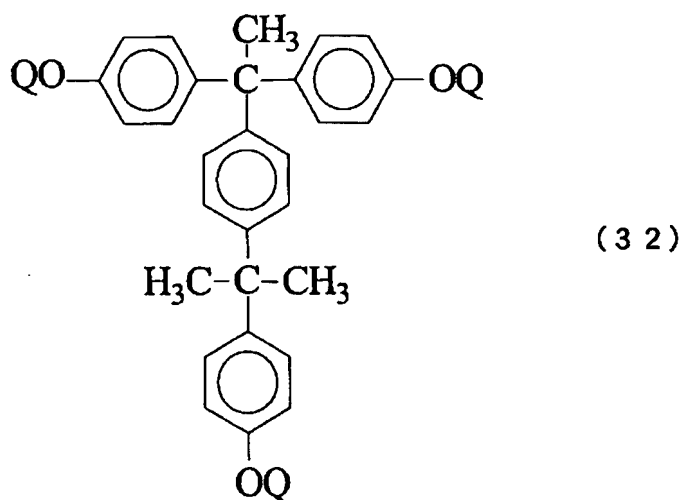


所示之萘醌二疊氮磺酸酯基，並非所有Q同時為氫原子}所示者。

上述通式(30)所示之萘醌二疊氮磺酸酯基之中，特佳為

下述通式(32)：

[化 46]



{式中，Q如上述通式(31)中定義}

所示者。

作為上述鎢鹽，可列舉：銨鹽、銻鹽、鎘鹽、鎘鹽、銨鹽、及重氮鎢鹽等，較佳為選自由二芳基銨鹽、三芳基銻鹽、及三烷基銻鹽所組成之群中的鎢鹽。

作為上述含鹵素之化合物，可列舉含鹵烷基之烴化合物等，較佳為三氯甲基三吡。

該等光酸產生劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份，為1~50質量份，較佳為5~30質量份。只要作為(C)感光劑之光酸產生劑之調配量為1質量份以上，則感光性樹脂組合物之圖案化性良好，只要為50質量份以下，則感光性樹脂組合物之硬化後之膜的拉伸伸長率良好且曝光部之顯影殘留(浮渣)較少。

本發明之感光性樹脂組合物中可含有(D)交聯劑。交聯劑可為如下交聯劑：對使用本發明之感光性樹脂組合物形

成之凸起圖案加熱硬化時，可交聯(A)樹脂，或者交聯劑本身可形成交聯網路。交聯劑可進而強化由感光性樹脂組合物形成之硬化膜之耐熱性及耐化學品性。

作為交聯劑，例如可列舉作為具有一個熱交聯性基之 ML-26X、ML-24X、ML-236TMP、4-羥甲基 3M6C、ML-MC、ML-TBC(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)、P-a型苯并呋啉(商品名，四國化成工業(股)製造)等，作為具有兩個熱交聯性基之 DM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP(以上為商品名，旭有機材工業(股)製造)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、二羥甲基-Bis-C、二羥甲基-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)、NIKALAC MX-290(商品名，三和化學(股)製造)、

B-a型苯并呋啉、B-m型苯并呋啉(以上為商品名，四國化成工業(股)製造)、2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚等，作為具有三個熱交聯性基之 TriML-P、TriML-35XL、TriML-TrisCR-HAP(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)等，作為具有四個熱交聯性基之 TM-BIP-A(商品名，旭有機材工業(股)製造)、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-

BPF、TML-BPA、TMOM-BP(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270(以上為商品名，三和化學(股)製造)等，作為具有六個熱交聯性基之HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)、NIKALAC MW-390、NIKALAC MW-100LM(以上為商品名，三和化學(股)製造)。

該等之中，於本發明中較佳為具有至少2個熱交聯性基者，特佳為46DMOC、46DMOEP(以上為商品名，旭有機材工業(股)製造)、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、二羥甲基-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)、NIKALAC MX-290(商品名，三和化學(股)製造)、B-a型苯并呋啉、B-m型苯并呋啉(以上為商品名，四國化成工業(股)製造)、2,6-二甲氧基甲基-4-第三丁基苯酚、2,6-二甲氧基甲基-對甲酚、2,6-二乙醯氧基甲基-對甲酚等、TriML-P、TriML-35XL(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)等，TM-BIP-A(商品名，旭有機材工業(股)製造)、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270(以上為商品名，三和化學(股)製造)等，HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上為商品名，本州化學工業(股)製造)等。又，進而較佳可列舉：NIKALAC MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC

MX-270(以上為商品名，三和化學(股)製造)、B-a型苯并嘓咩、B-m型苯并嘓咩(以上為商品名，四國化成工業(股)製造)、NIKALAC MW-390、NIKALAC MW-100LM(以上為商品名，三和化學(股)製造)等。

就兼具耐熱性及耐化學品性以外之各種性能而言，感光性樹脂組合物含有交聯劑之情形之調配量相對於(A)樹脂100質量份，較佳為0.5~20質量份，更佳為2~10質量份。於該調配量為0.5質量份以上之情形時，表現出良好之耐熱性及耐化學品性，另一方面於20質量份以下之情形時，保存穩定性優異。

(E) 有機鈦化合物

本發明之感光性樹脂組合物中可含有(E)有機鈦化合物。藉由含有(E)有機鈦化合物，而即便於約250℃之低溫下硬化之情形時，亦可形成耐化學品性優異之感光性樹脂層。又，尤其藉由使感光性樹脂組合物中含有(B)嘓咩衍生物與(E)有機鈦化合物兩者，而實現除使固化後之樹脂層之基板密著性優異以外，亦使耐化學品性優異之效果。

作為可用作(E)有機鈦化合物之有機鈦化合物，可列舉有機化學物質經由共價鍵或離子鍵而鍵結於鈦原子而成者。

(E)有機鈦化合物之具體例示於以下I)~VII)：

I)螯合鈦化合物：其中，具有2個以上烷氧基之螯合鈦，就獲得負型感光性樹脂組合物之保存穩定性及良好之圖案而言，更佳，具體之例為雙(三乙醇胺)二異丙醇鈦、

雙(2,4-戊二酸)二(正丁醇)鈦、雙(2,4-戊二酸)二異丙醇鈦、雙(四甲基庚二酸)二異丙醇鈦、雙(乙基乙醯乙酸)二異丙醇鈦等。

II)四烷氧基鈦化合物：例如四(正丁醇)鈦、四乙醇鈦、四(2-乙基己醇)鈦、四異丁醇鈦、四異丙醇鈦、四甲醇鈦、四甲氧基丙醇鈦、四甲基苯酚鈦、四(正壬醇)鈦、四(正丙醇)鈦、四硬脂醇鈦、四[雙{2,2-(烯丙氧基甲基)丁醇}]鈦等。

III)二茂鈦化合物：例如五甲基環戊二烯基三甲醇鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟苯基)鈦、雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦等。

IV)單烷氧基鈦化合物：例如三(二辛基磷酸)異丙醇鈦、三(十二烷基苯磺酸)異丙醇鈦等。

V)氧鈦化合物：例如雙(戊二酸)氧鈦、雙(四甲基庚二酸)氧鈦、酞菁氧鈦等。

VI)四乙醯基丙酮酸鈦化合物：例如四乙醯基丙酮酸鈦等。

VII)鈦酸酯偶合劑：例如鈦酸異丙基三(十二烷基苯磺基)酯等。

其中，(E)有機鈦化合物為選自由上述I)螯合鈦化合物、II)四烷氧基鈦化合物、及III)二茂鈦化合物所組成之群中之至少一種的化合物，就實現更良好之耐化學品性之觀點而言，較佳。特佳為雙(乙基乙醯乙酸)二異丙醇鈦、四(正丁醇)鈦、及雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-

吡咯-1-基)苯基)鈦。

調配(E)有機鈦化合物之情形之調配量相對於(A)樹脂100質量份，較佳為0.05~10質量份，更佳為0.1~2質量份。於該調配量為0.05質量份以上之情形時，表現出良好之耐熱性及耐化學品性，另一方面，於10質量份以下之情形時，保存穩定性優異。

(F) 其他成分

本發明之感光性樹脂組合物亦可更含有上述(A)~(E)成分以外之成分。本發明之感光性樹脂組合物典型而言以將上述各成分及視需要進而使用之任意成分溶解於溶劑中製成清漆狀之感光性樹脂組合物之方式使用，故而可列舉溶劑作為(F)其他成分。作為溶劑，就對(A)樹脂之溶解性之方面而言，較佳使用極性有機溶劑。具體而言，可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞碲、二乙二醇二甲醚、環戊酮、 γ -丁內酯、 α -乙醯- γ -丁內酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-環己基-2-吡咯烷酮等，該等可單獨使用或組合2種以上而使用。

上述溶劑可根據感光性樹脂組合物所需之塗佈膜厚及黏度而相對於(A)樹脂100質量份，以例如30~1500質量份之範圍、較佳為100~1000質量份之範圍使用。

進而，就提高感光性樹脂組合物之保存穩定性之觀點而言，較佳為含有醇類之溶劑。可合適使用之醇類典型而言為分子內具有醇性羥基而不具有烯烴系雙鍵之醇，作為具

體之例，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇等烷基醇類，乳酸乙酯等乳酸酯類，丙二醇-1-甲醚、丙二醇-2-甲醚、丙二醇-1-乙醚、丙二醇-2-乙醚、丙二醇-1-(正丙基)醚、丙二醇-2-(正丙基)醚等丙二醇單烷基醚類，乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇-正丙醚等單醇類，2-羥基異丁酸酯類，乙二醇、及丙二醇等二醇類。該等之中，較佳為乳酸酯類、丙二醇單烷基醚類、2-羥基異丁酸酯類、及乙醇，尤其更佳為乳酸乙酯、丙二醇-1-甲醚、丙二醇-1-乙醚、及丙二醇-1-(正丙基)醚。

於溶劑含有不具有烯烴系雙鍵之醇之情形時，總溶劑中所占之不具有烯烴系雙鍵之醇的含量較佳為5~50質量%，更佳為10~30質量%。於不具有烯烴系雙鍵之醇之上述含量為5質量%以上之情形時，感光性樹脂組合物之保存穩定性變良好，於50質量%以下之情形時，(A)樹脂之溶解性變良好。

又，例如於使用本發明之感光性樹脂組合物於包含銅或銅合金之基板上形成硬化膜之情形時，為抑制銅上之變色，可任意調配唑類化合物。

作為唑類化合物，可列舉：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-(2-二甲基氨基乙基)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、甲苯三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、4-甲基-1H-苯并三唑、4-羧基-1H-苯并三唑、5-羧基-1H-苯并三唑、1H-四唑、5-甲基-1H-四唑、5-苯基-1H-四唑、5-胺基-1H-四唑、1-甲基-1H-四唑等。

特佳可列舉：甲苯三唑、5-甲基-1H-苯并三唑、及4-甲基-1H-苯并三唑。又，該等唑類化合物可使用1種或使用2種以上之混合物。

於感光性樹脂組合物含有上述唑類化合物之情形時之調配量相對於(A)樹脂100質量份，較佳為0.1~20質量份，就光敏度特性之觀點而言，更佳為0.5~5質量份。於唑類化合物相對於(A)樹脂100質量份之調配量為0.1質量份以上之情形時，本發明之感光性樹脂組合物形成於銅或銅合金上之情形時，抑制銅或銅合金表面之變色，另一方面，於20質量份以下之情形時光敏度優異。

又，為抑制銅表面上之變色，可任意調配受阻胺苯酚化合物。作為受阻胺苯酚化合物，可列舉：2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、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

丁基苯酚)、4,4'-硫代-雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,2'-硫代-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-苯并醯胺)、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、

季戊四醇-四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-異三聚氰酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-異丙基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第二丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[4-(1-乙基丙基)-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、

1,3,5-三[4-三乙基甲基-3-羥基-2,6-二甲基苄基]-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(3-羥基-2,6-二甲基-4-苯基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,5,6-三甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5-乙基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-6-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三

吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-6-乙基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5,6-二乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、

1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,5-二甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三(4-第三丁基-5-乙基-3-羥基-2-甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等，但並不限定於此。該等之中，特佳為1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

受阻胺苯酚化合物之調配量相對於(A)樹脂100質量份，較佳為0.1~20質量份，就光敏度特性之觀點而言，更佳為0.5~10質量份。受阻胺苯酚化合物相對於(A)樹脂100質量份之調配量為0.1質量份以上之情形時，例如於銅或銅合金上形成本發明之感光性樹脂組合物之情形時，防止銅或銅合金之變色、腐蝕，另一方面，於20質量份以下之情形時，光敏度優異。

本發明之感光性樹脂組合物可含有上述成分以外之成分。該成分之較佳者係依例如使用聚醯亞胺前驅物等作為(A)樹脂之負型或使用聚喹唑前驅物等作為(A)樹脂之正型而有所不同。

於使用聚醯亞胺前驅物作為(A)樹脂等之負型之情形時，為提高光敏度，可任意調配增感劑。作為該增感劑，

例如可列舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙胺基亞苺基)環戊烷、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苺基)環己酮、2,6-雙(4'-二乙胺基亞苺基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙胺基)查耳酮、對二甲胺基亞桂皮基茛酮、對二甲胺基亞苺基茛酮、2-(對二甲胺基苺基伸聯苺基)-苺并噻唑、2-(對二甲胺基苺基伸乙烯基)苺并噻唑、2-(對二甲胺基苺基伸乙烯基)異萘并噻唑、1,3-雙(4'-二甲胺基亞苺基)丙酮、1,3-雙(4'-二乙胺基亞苺基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-苺氧基羰基-7-二甲胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙胺基香豆素、N-苺基-N'-乙基乙醇胺、N-苺基二乙醇胺、N-對甲苺二乙醇胺、N-苺基乙醇胺、4-咪啉基二苯甲酮、二甲胺基苺甲酸異戊酯、二乙胺基苺甲酸異戊酯、2-巰基苺并咪唑、1-苺基-5-巰基四唑、2-巰基苺并噻唑、2-(對二甲胺基苺乙烯基)苺并噻唑、2-(對二甲胺基苺乙烯基)苺并噻唑、2-(對二甲胺基苺乙烯基)萘并(1,2-d)噻唑、2-(對二甲胺基苺甲醯基)苺乙烯等。該等可單獨使用或例如組合2~5種而使用。

感光性樹脂組合物含有用以提高光敏度之增感劑之情形的調配量相對於(A)樹脂100質量份，較佳為0.1~25質量份。

又，為提高凸起圖案之解像性，可任意調配具有光聚合性不飽和鍵之單體。作為此種單體，較佳為藉由光聚合起

始劑進行自由基聚合反應之(甲基)丙烯酸化合物，並不特別限定於以下，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等乙二醇或聚乙二醇之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，丙二醇或聚丙二醇之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，丙三醇之單、二或三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，環己烷二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯，1,4-丁二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯，1,6-己二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯、新戊二醇之二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯，雙酚A之單或二丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，苯三甲基丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯及甲基丙烯酸酯，丙烯醯胺及其衍生物，甲基丙烯醯胺及其衍生物，三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，丙三醇之二或三丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，季戊四醇之二、三、或四丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，以及該等化合物之環氧乙烷或環氧丙烷加成物等化合物。

感光性樹脂組合物含有用以提高凸起圖案之解像性之具有上述光聚合性不飽和鍵單體之情形時，具有光聚合性不飽和鍵之單體之調配量相對於(A)樹脂100質量份，較佳為1~50質量份。

又，為提高使用本發明之感光性樹脂組合物而形成之膜與基材之接著性，可任意調配接著助劑。作為接著助劑，可列舉： 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 -縮水甘油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-吡啶基丙基矽烷、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'-二甲酸、苯-1,4-雙(N-[3-三乙氧基矽烷基]丙基醯胺)-2,5-二甲酸、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、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-(三烷氧基矽烷基)丙基丁二酸酐等矽烷偶合劑，及三(乙基乙醯乙酸)鋁、三(乙醯丙酮)鋁、乙基乙醯乙酸二異丙醇鋁等鋁系接著助劑等。

該等接著助劑之中，就接著力方面而言，更佳使用矽烷偶合劑。於感光性樹脂組合物含有接著助劑之情形時，接著助劑之調配量相對於(A)樹脂100質量份，較佳為0.5~25質量份之範圍。

又，尤其為提高含有溶劑之溶液狀態下之保存時的感光性樹脂組合物之黏度及光敏度的穩定性，可任意調配熱聚合抑制劑。作為熱聚合抑制劑，可使用：對苯二酚、N-亞硝基二苯基胺、對第三丁基鄰苯二酚、酚噻吡、N-苯基萘基胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁基-對甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基胺基)苯酚、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。

作為調配於感光性樹脂組合物中之情形時之熱聚合抑制劑的調配量，相對於(A)樹脂100質量份，較佳為0.005~12質量份之範圍。

另一方面，於本發明之感光性樹脂組合物中，使用聚噁唑前驅物等作為(A)樹脂之正型之情形時，可視需要添加用作先前感光性樹脂組合物之添加劑的染料、界面活性劑、用以提高與基材之密著性之接著助劑等。

若對上述添加劑進行進而具體之敘述，則作為染料，例如可列舉：甲基紫、結晶紫、孔雀綠等。又，作為界面活性劑，例如可列舉：包含聚丙二醇或聚氧乙烯月桂醚等聚乙醇類或其衍生物之非離子系界面活性劑，例如Fluorad(商品名，住友3M公司製造)、Megafac(商品名，大日本油墨化學工業公司製造)或者Lumiflon(商品名，旭硝子公司製造)等氟系界面活性劑，例如KP341(商品名，信越化學工業公司製造)、DBE(商品名，Chisso公司製造)、Glanol(商品名，共榮社化學公司製造)等有機矽氧烷界面活性劑。作為接著助劑，例如可列舉：烷基咪唑啉、丁酸、烷基酸、聚羥基苯乙烯、聚乙烷基甲醚、第三丁基酚醛、環氧矽烷、環氧聚合物等、及各種矽烷偶合劑。

作為矽烷偶合劑之具體之較佳例，例如可列舉：N-苯基-3-胺基丙基三烷氧基矽烷、3-巰基丙基三烷氧基矽烷、2-(三烷氧基矽烷基乙基)吡啶、3-甲基丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二烷氧基烷基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基

二烷氧基烷基矽烷、3-胺基丙基三烷氧基矽烷及3-胺基丙基二烷氧基烷基矽烷以及酸酐及酸二酐之反應物、3-胺基丙基三烷氧基矽烷或3-胺基丙基二烷氧基烷基矽烷之胺基轉換成胺基甲酸酯基或脲基者等。再者，作為此時之烷基，可列舉：甲基、乙基、丁基等，作為酸酐，可列舉：順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐等，作為酸二酐，可列舉：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐等，作為胺基甲酸酯基，可列舉第三丁氧基羰基胺基等，作為脲基，可列舉苯基胺基羰基胺基等。

<硬化凸起圖案之製造方法及半導體裝置>

又，本發明提供一種硬化凸起圖案之製造方法，其包括：(1)藉由將上述本發明之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於該基板上形成樹脂層之步驟；(2)對該樹脂層進行曝光之步驟；(3)使該曝光後之樹脂層顯影而形成凸起圖案之步驟；及(4)藉由對該凸起圖案進行加熱處理而形成硬化凸起圖案之步驟。以下，對各步驟之典型態樣進行說明。

(1) 藉由將感光性樹脂組合物塗佈於基板上，而使樹脂層形成於該基板上之步驟

於本步驟中，將本發明之感光性樹脂組合物塗佈於基材上，視需要其後使其乾燥而形成樹脂層。作為塗佈方法，可使用先前用於感光性樹脂組合物之塗佈之方法，例如利用旋轉塗佈機、棒式塗佈機、刮刀塗佈機、簾幕式塗佈機、網版印刷機等進行塗佈之方法，利用噴霧塗佈機進行

噴霧塗佈之方法等。

可視需要使包含感光性樹脂組合物之塗膜乾燥。作為乾燥方法，使用風乾、利用烘箱或加熱板之加熱乾燥、真空乾燥等方法。具體而言，於進行風乾或加熱乾燥之情形時，可於20℃~140℃以1分鐘~1小時之條件進行乾燥。藉由以上操作可於基板上形成樹脂層。

(2) 對樹脂層進行曝光之步驟

於本步驟中，使用接觸式曝光機、鏡面投影曝光機、步進曝光機等曝光裝置，經由具有圖案之光罩(photomask)或掩膜(reticle)，或者直接利用紫外線光源等對上述形成之樹脂層進行曝光。

其後，為提高光敏度等，亦可視需要藉由任意之溫度及時間之組合實施曝光後烘烤(PEB)及/或顯影前烘烤。烘烤條件之範圍較佳為溫度為40~120℃，並且時間為10秒~240秒，但只要不損及本發明之感光性樹脂組合物之各種特性，則並不限定於該範圍。

(3) 使曝光後之樹脂層顯影而形成凸起圖案之步驟

於本步驟中，顯影去除曝光後之感光性樹脂層之曝光部或未曝光部。於使用負型感光性樹脂組合物之情形時(例如使用聚醯亞胺前驅物作為(A)樹脂之情形時)，顯影去除未曝光部，於使用正型感光性樹脂組合物之情形時(例如使用聚噁唑前驅物作為(A)樹脂之情形時)，顯影去除曝光部。作為顯影方法，可自先前已知之光阻之顯影方法，例如旋轉噴霧法、覆液法、伴有超音波處理之浸漬法等中選

擇任意之方法並使用。又，顯影之後，為調整凸起圖案之形狀等，亦可視需要藉由任意之溫度及時間之組合實施顯影後烘烤。

作為用於顯影之顯影液，較佳為針對感光性樹脂組合物之良溶劑、或該良溶劑與不良溶劑之組合。例如於不溶解於鹼性水溶液中之感光性樹脂組合物之情形時，作為良溶劑，較佳為N-甲基吡咯烷酮、N-環己基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、環戊酮、環己酮、 γ -丁內酯、 α -乙醯- γ -丁內酯等，作為不良溶劑，較佳為甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、異丙醇、乳酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯及水等。於混合良溶劑與不良溶劑而使用之情形時，較佳為根據感光性樹脂組合物中之聚合物之溶解性而調整不良溶劑相對於良溶劑之比例。又，亦可將各溶劑組合2種以上例如數種而使用。

另一方面，於溶解於鹼性水溶液中之感光性樹脂組合物之情形時，用於顯影之顯影液為溶解去除鹼性水溶液可溶性聚合物者，典型為溶解鹼化合物之鹼性水溶液。溶解於顯影液中之鹼化合物可為無機鹼化合物、或有機鹼化合物之任一者。

作為該無機鹼化合物，例如可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、磷酸氫二銨、磷酸氫二鉀、磷酸氫二鈉、矽酸鋰、矽酸鈉、矽酸鉀、碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、硼酸鋰、硼酸鈉、硼酸鉀、及氨等。

又，作為該有機鹼化合物，例如可列舉：四甲基氫氧化

銨、四乙基氫氧化銨、三甲基羥基乙基氫氧化銨、甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、單乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、正丙基胺、二正丙基胺、異丙基胺、二異丙基胺、甲基二乙基胺、二甲基乙醇胺、乙醇胺、及三乙醇胺等。

進而，亦可視需要於上述鹼性水溶液中適量添加甲醇、乙醇、丙醇、或乙二醇等水溶性有機溶劑、界面活性劑、保存穩定劑、及樹脂之溶解抑制劑等。可藉由以上方式形成凸起圖案。

(4) 藉由對凸起圖案進行加熱處理而形成硬化凸起圖案之步驟

於本步驟中，加熱藉由上述顯影所獲得之凸起圖案而轉換成硬化凸起圖案。作為加熱硬化之方法，可選擇利用加熱板之方法、使用烘箱之方法、使用可設定溫度程式之升溫式烘箱之方法等各種方法。加熱例如可於 $180^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 以30分鐘~5小時之條件進行。加熱硬化時之環境氣體可使用空氣，亦可使用氮氣、氬氣等惰性氣體。

<半導體裝置>

本發明又提供一種半導體裝置，其具有藉由上述本發明之硬化凸起圖案之製造方法所獲得之硬化凸起圖案。本發明亦提供一種半導體裝置，其包括作為半導體元件之基材、及藉由上述硬化凸起圖案製造方法於上述基材上形成之樹脂之硬化凸起圖案。又，本發明亦可應用於使用半導體元件作為基材、包含上述硬化凸起圖案之製造方法作為步驟之一部分的半導體裝置之製造方法。本發明之半導體

裝置可藉由如下方法製造：將利用上述硬化凸起圖案製造方法所形成之硬化凸起圖案形成為表面保護膜、層間絕緣膜、再配線用絕緣膜、覆晶裝置用保護膜、或具有凸塊結構之半導體裝置之保護膜等，與已知之半導體裝置之製造方法加以組合。

本發明之感光性樹脂組合物除應用於如上所述之半導體裝置以外，亦可用於多層電路之層間絕緣、可撓性銅箔板之保護層、阻焊膜、及液晶配向膜等用途。

[實施例]

以下，藉由實施例具體地說明本發明，但本發明並不限定於此。於實施例、比較例及製造例中，依據以下之方法測定及評價感光性樹脂組合物之物性。

(1) 重量平均分子量

利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定各樹脂之重量平均分子量(Mw)。測定所使用之管柱為昭和電工(股)製造之商標名「Shodex 805M/806M串聯」，標準單分散聚苯乙烯選擇昭和電工(股)製造之商標名「Shodex STANDARD SM-105」，展開溶劑為N-甲基-2-吡咯烷酮，檢測器係使用昭和電工(股)製造之商標名「Shodex RI-930」。

(2) 銅變色試驗

將感光性樹脂組合物旋轉塗佈於銅基板上，進行乾燥而使30 μm 厚之塗膜形成為樹脂層。繼而，於不溶解於鹼性水溶液之感光性樹脂組合物之情形時，使用環戊酮利用顯

影機(D-SPIN636型，日本，大日本網屏製造公司製造)對形成於晶圓上之塗膜進行噴霧顯影，並利用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗，藉此使塗膜完全溶解。於溶解於鹼性水溶液之感光性樹脂組合物之情形時，藉由平行光光罩對準曝光機(PLA-501FA，日本，Canon公司製造)，對整個面照射 500 mJ/cm^2 之能量後，使用AZ Electronic Materials公司製造之鹼性顯影液(AZ300MIF顯影液，2.38質量%氫氧化四甲基銨水溶液)，利用顯影機進行浸置式顯影，以純水加以沖洗，藉此使塗膜完全溶解。根據以下之基準評價溶解後之銅基板：

「最佳」：以目視或以200倍之光學顯微鏡觀察時，均未發現銅基板之變色；

「佳」：以目視未發現銅基板之變色，以200倍之光學顯微鏡觀察時，發現稍許銅基板之變色；

「稍佳」：以目視未發現銅基板之變色，以200倍之光學顯微鏡觀察時，發現銅基板之變色；

「不佳」：以目視發現程度嚴重之銅基板之變色。

(3) 銅密著試驗(基板密著格子數)

將感光性樹脂組合物旋轉塗佈於銅基板上，進行乾燥而使 $17 \text{ }\mu\text{m}$ 厚之塗膜形成為感光性樹脂層後，使用升溫程式型固化爐(VF-2000型，日本，Koyo Lindberg公司製造)，於氮氣環境下於 200°C 下加熱處理(固化)1小時，接著於 250°C 下加熱處理(固化)2小時，藉此獲得 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 厚之硬化樹脂塗膜。對於固化後之膜，依據JIS K 5600-5-6標準之交

又切割法，基於以下基準評價銅基板/硬化樹脂塗膜間之密著特性。

「最佳」：密著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為100者。

「佳」：密著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為80~99者。

「稍佳」：密著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為50~79者。

「稍不佳」：密著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數為20~49者。

「不佳」：密著於基板之硬化樹脂塗膜之格子數未達20者。

(4) 耐化學品性試驗

(利用負型感光性樹脂之凸起圖案之形成)

於附有6英吋氮化膜之矽晶圓(Kyodo International公司製造)上，旋轉塗佈感光性樹脂組合物，並進行乾燥，而使17 μm 厚之塗膜形成為感光性樹脂層。使用附有測試圖案之掩膜，藉由ghi線步進曝光機(Prisma-ghi, Ultratech公司製造)，以200 mJ/cm^2 對該塗膜照射能量而進行曝光。繼而，使用環戊酮利用顯影機(D-SPIN636型，日本，大日本網屏製造公司製造)對形成於晶圓上之塗膜進行噴霧顯影，利用丙二醇甲醚乙酸酯進行沖洗，顯影去除未曝光部，獲得樹脂之凸起圖案。使用升溫程式型固化爐(VF-2000型，日本，Koyo Lindberg公司製造)，於氮氣環境

下，於200℃下對形成有凸起圖案之晶圓加熱處理1小時，繼而於250℃下加熱處理2小時，藉此於附有氮化膜之矽晶圓上獲得10 μm厚之樹脂之硬化凸起圖案。

(利用正型感光性樹脂之凸起圖案之形成)

於附有6英吋氮化膜之矽晶圓(Kyodo International公司製造)上旋轉塗佈感光性樹脂組合物，使塗膜形成為感光性樹脂層。使用附有測試圖案之掩膜，藉由i線步進曝光機(NSR2005i8A，Nikon公司製造)，以300 mJ/cm²對該塗膜照射能量而進行曝光。繼而，使用2.38質量%氫氧化四甲基銨水溶液，利用顯影機(D-SPIN636型，日本，大日本網屏製造公司製造)對形成於晶圓上之塗膜進行噴霧顯影，利用純水進行沖洗，顯影去除曝光部，獲得樹脂之凸起圖案。使用升溫程式型固化爐(VF-2000型，日本，Koyo Lindberg公司製造)，於氮氣環境下，繼而於320℃下對形成有凸起圖案之晶圓加熱處理1小時，藉此於附有氮化膜之矽晶圓上獲得10 μm厚之樹脂之硬化凸起圖案。

(利用負型感光性樹脂之硬化凸起圖案之耐化學品性評價)

將所獲得之硬化凸起圖案於包含氫氧化鉀1質量%、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇39質量%及二甲基亞砷60質量%之溶液中，於100℃下浸漬1小時。水洗及風乾後，藉由膜厚測定及光學顯微鏡下之觀察而根據以下之基準評價樹脂塗膜：

「最佳」：浸漬後之塗膜相對於浸漬前之塗膜的膜厚變化為±1%以內且未產生龜裂之情形。

「良」：塗膜之膜厚變化為±3%以內且未產生龜裂之情

形。

「不良」：膜厚變化超過 $\pm 3\%$ 或產生龜裂之情形。

(利用正型感光性樹脂之硬化凸起圖案之耐化學品性評價)

將所獲得之硬化凸起圖案於ST-44(商品名，ATMI公司製造)溶液中於 80°C 下浸漬5分鐘。水洗及風乾後，藉由膜厚測定及光學顯微鏡下之觀察，而根據以下之基準評價樹脂塗膜：

「最佳」：浸漬後之塗膜相對於浸漬前之塗膜的膜厚變化為 $\pm 1\%$ 以內且未產生龜裂之情形。

「佳」：塗膜之膜厚變化為 $\pm 3\%$ 以內且未產生龜裂之情形。

「不佳」：膜厚變化超過 $\pm 3\%$ 或產生龜裂之情形。

<製造例1> ((A)作為聚醯亞胺前驅物之聚合物A之合成)

將4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155.1 g放入2 l容量之可分離式燒瓶中，放入甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)131.2 g與 γ -丁內酯400 ml，於室溫下進行攪拌，一面攪拌一面添加吡啶81.5 g，獲得反應混合物。反應之發熱結束後，放置冷卻至室溫，放置16小時。

繼而，於冰浴冷卻下，一面攪拌將二環己基碳二醯亞胺(DCC)206.3 g溶解於 γ -丁內酯180 ml中而成之溶液，一面花費40分鐘添加至反應混合物中，繼而一面攪拌一面花費60分鐘添加使4,4'-二胺基二苯醚(DADPE)93.0 g懸浮於 γ -丁內酯350 ml中而成者。進而於室溫下攪拌2小時後，添加乙醇30 ml並攪拌1小時，繼而添加 γ -丁內酯400 ml。藉由

過濾而取出反應混合物中生成之沈澱物，獲得反應液。

將所獲得之反應液添加至3 l之乙醇中，生成包含粗聚合物之沈澱物。將生成之粗聚合物過濾分離，溶解於四氫呋喃1.5 l中而獲得粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加至28 l之水中使聚合物沈澱，過濾分離所獲得之沈澱物後，進行真空乾燥而獲得粉末狀之聚合物(聚合物A)。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物A之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為20,000。

<製造例2> (作為(A)聚醯亞胺前驅物之聚合物B之合成)

除使用3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)147.1 g代替製造例1之4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155.1 g以外，與上述製造例1中記載之方法同樣地進行反應，獲得聚合物B。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物B之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為22,000。

<製造例3> (作為(A)聚醯亞胺前驅物之聚合物C之合成)

將4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155.1 g放入2 l容量之可分離式燒瓶中，放入甲基丙烯酸2-羥基乙酯(HEMA)131.2 g及 γ -丁內酯400 ml，並於室溫下進行攪拌，一面攪拌一面添加吡啶81.5 g，獲得反應混合物。反應之發熱結束後放置冷卻至室溫，放置16小時。

繼而，於冰浴冷卻下，一面攪拌將二環己基碳二醯亞胺(DCC)206.3 g溶解於 γ -丁內酯180 ml中而成之溶液，一面花費40分鐘添加至反應混合物中，繼而一面攪拌一面花費60分鐘添加4,4'-二胺基二苯醚(DADPE)93.0 g懸浮於 γ -丁內

酯 350 ml 中而成者。進而於室溫下攪拌 2 小時後，添加 8-氮雜腺嘌呤 13.6 g 並攪拌 2 小時，繼而添加 γ -丁內酯 400 ml。藉由過濾而取出反應混合物中生成之沈澱物，獲得反應液。

將所獲得之反應液添加至 3 l 之乙醇中，生成包含粗聚合物之沈澱物。過濾分離生成之粗聚合物，溶解於四氫呋喃 1.5 l 中而獲得粗聚合物溶液。將所獲得之粗聚合物溶液滴加至 28 l 之水中使聚合物沈澱，過濾分離所獲得之沈澱物後，進行真空乾燥而獲得粉末狀之聚合物(聚合物 C)。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物 C 之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為 22,000。

<製造例 4> (作為(A)聚醯亞胺前驅物之聚合物 D 之合成)

除使用 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)147.1 g 代替製造例 3 之 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐(ODPA)155.1 g 以外，與上述製造例 3 中記載之方法同樣地進行反應，獲得聚合物 D。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)測定聚合物 D 之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為 24,000。

<製造例 5> (作為(A)聚醯胺之聚合物 E 之合成)

(鄰苯二甲酸化合物密封體 AIPA-MO 之合成)

於容量 5 l 之可分離式燒瓶中投入 5-胺基間苯二甲酸{以下，簡稱為 AIPA}543.5 g、N-甲基-2-吡咯烷酮 1700 g，並混合攪拌，利用水浴加溫至 50℃。於其中，利用滴液漏斗滴加投入異氰酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯 512.0 g(3.3 mol)由 γ -丁內酯 500 g 稀釋而成者，繼續於 50℃ 下攪拌 2 小時左

右。

利用低分子量凝膠滲透層析法{以下，記為低分子量GPC}確認反應結束(5-胺基間苯二甲酸之消失)後，將該反應液投入15升之離子交換水中，並攪拌、靜置，等待反應生成物之結晶化沈澱並過濾分離，適當水洗後，於40℃下真空乾燥48小時，藉此獲得5-胺基間苯二甲酸之胺基與異氰酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯之異氰酸酯基起作用的AIPA-MO。所獲得之AIPA-MO之低分子量GPC純度約為100%。
(聚合物E之合成)

於容量2 l之可分離式燒瓶中投入所獲得之AIPA-MO 100.89 g(0.3 mol)、吡啶71.2 g(0.9 mol)、GBL 400 g，並加以混合，利用冰浴冷卻至5℃。於其中，於冰浴冷卻下，花費20分左右滴加將二環己基碳二醯亞胺(DCC)125.0 g(0.606 mol)溶解稀釋於GBL 125 g中而成者，繼而花費20分鐘滴加將4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯{以下，記為BAPB}103.16 g(0.28 mol)溶解於NMP 168 g中而成者，利用冰浴維持未達5℃並且攪拌3小時，繼而撤銷冰浴於室溫下攪拌5小時。藉由過濾而取出反應混合物中生成之沈澱物，獲得反應液。

於所獲得之反應液中滴加水840 g與異丙醇560 g之混合液，分離析出之聚合物，再溶解於NMP 650 g中。將所獲得之粗聚合物溶液滴加至5 l之水中，使聚合物沈澱，過濾分離所獲得之沈澱物後，進行真空乾燥，獲得粉末狀之聚合物(聚合物E)。利用凝膠滲透層析法(標準聚苯乙烯換算)

測定聚合物E之分子量，結果重量平均分子量(Mw)為34,700。

<製造例6> (作為(A)聚噁唑前驅物之聚合物F之合成)

於容量3 l之可分離式燒瓶中，於室溫(25℃)下，將2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷183.1 g、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)640.9 g、吡啶63.3 g混合攪拌，製成均勻之溶液。於其中，利用滴液漏斗滴加將4,4'-二苯醚二甲醯氯118.0 g溶解於二乙二醇二甲醚(DMDG)354 g中而成者。此時，可分離式燒瓶係利用15~20℃之水浴進行冷卻。滴加所需時間為40分鐘，反應液溫最大為30℃。

自滴加結束3小時後，於反應液中添加1,2-環己基二羧酸酐30.8 g(0.2 mol)，於室溫下攪拌放置15小時，利用羧基環己基醯胺基密封聚合物鏈之總胺末端基的99%。此時之反應率可藉由利用高效液相層析法(HPLC)追蹤所投入之1,2-環己基二羧酸酐之剩餘量而容易地算出。其後，將上述反應液在高速攪拌下滴加至2 L之水中，使聚合物分散析出，並將其回收，適當水洗、脫水後實施真空乾燥，獲得利用凝膠滲透層析(GPC)法測定之重量平均分子量9,000(聚苯乙烯換算)之粗聚苯并噁唑前驅物。

將上文中獲得之粗聚苯并噁唑前驅物再溶解於γ-丁內酯(GBL)中後，利用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂對其進行處理，將藉此獲得之溶液投入離子交換水中後，將析出之聚合物過濾分離、水洗、真空乾燥，藉此獲得經純化之聚苯并噁唑前驅物F(聚合物F)。

<製造例7> (作為(A)聚醯亞胺之聚合物G之合成)

於安裝有特氟綸(註冊商標)製之錠型攪拌器的玻璃製之可分離式四口燒瓶中安裝附有丁史塔克分水器之冷卻管。一面通過氮氣一面將上述燒瓶放置於矽油浴中並進行攪拌。

添加2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷(Clariant Japan公司製造)(以下稱為BAP)72.28 g(280毫莫耳)、5-(2,5-二氧代四氫-3-呋喃基)-3-甲基-環己烯-1,2二羧酸酐(東京化成工業股份有限公司製造)(以下稱為MCTC)70.29 g(266毫莫耳)、 γ -丁內酯254.6 g、甲苯60 g，於室溫下，以100 rpm攪拌4小時後，添加5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐(東京化成工業股份有限公司製造)4.6 g(28毫莫耳)，一面通過氮氣一面於矽浴溫度50℃下，以100 rpm加熱攪拌8小時。其後，加溫至矽浴溫度180℃，以100 rpm加熱攪拌2小時。去除反應過程中之甲苯、水的餾出成分。醯亞胺化反應結束後，恢復至室溫。

其後，將上述反應液以高速攪拌下滴加至3 L之水中，使聚合物分散析出，並將其回收，適當水洗、脫水後，實施真空乾燥，獲得利用凝膠滲透層析(GPC)法測定之重量平均分子量23,000(聚苯乙烯換算)之粗聚醯亞胺。

<實施例1>

使用聚合物A、B，並利用以下之方法製備負型感光性樹脂組合物，進行所製備之感光性樹脂組合物之評價。將作為聚醯亞胺前驅物之聚合物A 50 g及B 50 g(相當於(A)樹

脂)與8-氮雜腺嘌呤(相當於(B)嘌呤衍生物)0.2 g、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(鄰乙氧基羰基)-肟(表1中記載為「PDO」)(相當於(C)感光劑)4 g、1,3,5-三(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮1.5 g、N-苯基二乙醇胺10 g、甲氧基甲基化脲樹脂(MX-290)(相當於(D)交聯劑)4 g、四乙二醇二甲基丙烯酸酯8 g、N-[3-(三乙氧基矽烷基)丙基]鄰苯二甲醯胺酸1.5 g、及2-亞硝基-1-萘酚0.05 g一併溶解於包含N-甲基-2-吡咯烷酮(以下稱為NMP)80 g與乳酸乙酯20 g之混合溶劑中。藉由進而添加少量之上述混合溶劑而將所獲得之溶液之黏度調整為約35泊(poise)，製成負型感光性樹脂組合物。

依據上述方法評價上述負型感光性樹脂組合物，結果銅變色之評價為「最佳」，銅密著之評價為「最佳」，耐化學品性之評價為「佳」。

<實施例2、3>

將實施例1之作為本發明中之(B)嘌呤衍生物的8-氮雜腺嘌呤之調配量變更為表1所示之組成內容，製備負型感光性樹脂組合物，分別進行與實施例1相同之評價。於任一情形時，均以與實施例1相同之方法進行評價，其評價結果與實施例1相同。

<實施例4>

將實施例1之作為本發明中之(B)嘌呤衍生物的8-氮雜腺嘌呤之調配量變更為表1所示之組成內容，製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。評價銅變色

之結果為「佳」，評價銅密著之結果為「佳」。耐化學品性之評價結果與實施例1相同。

<實施例5>

將實施例1之作為本發明中之(B)嘌呤衍生物的8-氮雜腺嘌呤之調配量變更為表1所示之組成內容，製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。評價結果與實施例1相同。

<實施例6>

根據表1所示之組成內容使用8-氮鳥嘌呤代替實施例1之作為本發明中之(B)嘌呤衍生物的8-氮雜腺嘌呤，製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。評價結果與實施例1相同。

<實施例7>

根據表1所示之組成內容使用腺嘌呤代替實施例1之作為本發明中之(B)嘌呤衍生物的8-氮雜腺嘌呤，製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。評價銅變色之結果為「佳」，評價銅密著之結果為「佳」。耐化學品性之評價結果與實施例1相同。

<實施例8>

根據表1所示之組成內容使用N,N-二甲基腺嘌呤代替實施例1之作為本發明中之(B)嘌呤衍生物的8-氮雜腺嘌呤，製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。評價銅變色之結果為「佳」，評價銅密著之結果為「稍佳」。耐化學品性之評價結果與實施例1相同。

<實施例 9>

根據表 1 所示之組成內容使用次黃嘌呤代替實施例 1 之作為本發明中之(B)嘌呤衍生物的 8-氮雜腺嘌呤，製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例 1 相同之評價。評價銅變色之結果為「稍佳」，評價銅密著之結果為「稍佳」。耐化學品性之評價結果與實施例 1 相同。

<實施例 10>

除於實施例 1 之組成中進而添加作為(E)有機鈦化合物之雙(乙基乙醯乙酸)二異丙醇鈦(E1)0.1 g 以外，以與實施例 1 相同之方式製備負型感光性樹脂組合物。進行耐化學品性評價之結果為，膜之膜厚變化為 $\pm 1\%$ 以內，亦未觀察到龜裂，為「最佳」。其他評價結果與實施例 1 相同。

<實施例 11>

除於實施例 1 之組成中進而添加作為(E)有機鈦化合物之四(正丁醇)鈦(E2)0.1 g 以外，以與實施例 1 相同之方式製備負型感光性樹脂組合物。進行耐化學品性評價之結果為，膜之膜厚變化為 $\pm 1\%$ 以內，亦未觀察到龜裂，為「最佳」。其他評價結果與實施例 1 相同。

<實施例 12>

除於實施例 1 之組成中進而添加作為(E)有機鈦化合物之雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦(E3)0.1 g 以外，以與實施例 1 相同之方式製備負型感光性樹脂組合物。進行耐化學品性評價之結果為，膜之膜厚變化為 $\pm 1\%$ 以內，亦未觀察到龜裂，為「最佳」。其他

評價結果與實施例1相同。

<實施例13>

除使用聚合物A 100 g作為本發明中之(A)樹脂代替聚合物A 50 g及聚合物B 50 g以外，以與實施例10相同之方式製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。評價結果與實施例10相同。

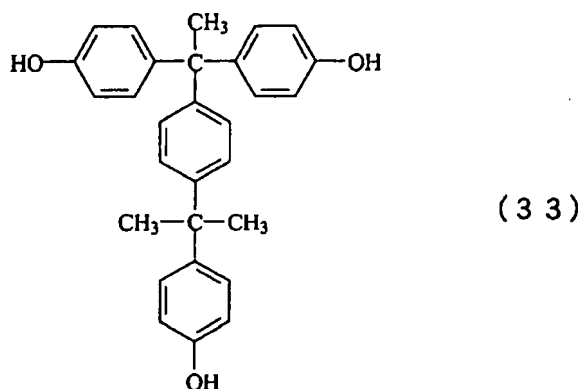
<實施例14>

除使用聚合物E 100 g作為本發明中之(A)樹脂代替聚合物A 50 g及聚合物B 50 g以外，以與實施例1相同之方式製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。評價結果與實施例1相同。

<實施例15>

使用聚合物F並利用以下之方法製備正型感光性樹脂組合物，對所製備之感光性樹脂組合物進行評價。將作為聚噁唑前驅物之聚合物F 100 g(相當於(A)樹脂)與下述式(33)：

[化47]



所示之將酚性羥基之77%苯醌二疊氮-4-磺酸酯化的感光性

重氮醃化合物(東洋合成公司製造，相當於(C)感光劑)(表中記載為「C1」)20 g、8-氮雜腺嘌呤(相當於(B)嘌呤衍生物)0.2 g、3-第三丁氧基羰基胺基丙基三乙氧基矽烷6 g一併溶解於 γ -丁內酯(作為溶劑)100 g中。藉由進而添加少量之 γ -丁內酯而將所獲得之溶液之黏度調整為約20泊(poise)，製成正型感光性樹脂組合物。

依據上述方法評價上述正型感光性樹脂組合物，結果銅變色之評價為「最佳」，銅密著之評價為「最佳」，耐化學品性之評價為「佳」。

<實施例16>

除使用聚合物G 100 g作為本發明中之(A)樹脂代替聚合物F 100 g以外，以與實施例15相同之方式製備正型感光性樹脂組合物，進行與實施例15相同之評價。評價結果與實施例15相同。

<比較例1>

除自實施例1之組成中以表1所示之調配量添加苯并三唑代替8-氮雜腺嘌呤以外，以與實施例1相同之方式製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。依據上述方法塗佈於矽晶圓及銅基板上，並進行乾燥、曝光、顯影、及加熱處理，藉此獲得之聚醃亞胺塗膜之耐化學品性之評價為「佳」，但由於不含本發明之(B)嘌呤衍生物，故而銅變色之評價為「不佳」，銅密著之評價為「稍不佳」。

<比較例2>

除於比較例1之組成中未調配苯并三唑，進而使用聚合物C 50 g及聚合物D 50 g作為本發明中之(A)聚醯亞胺前驅物代替聚合物A 50 g及聚合物B 50 g以外，以與比較例1相同之方式製備負型感光性樹脂組合物，進行與實施例1相同之評價。依據上述方法塗佈於矽晶圓及銅基板，並進行乾燥、曝光、顯影、及加熱處理，藉此獲得之聚醯亞胺塗膜之耐化學品性之評價為「佳」，但銅變色之評價為「不佳」，銅密著之評價為「稍佳」。

[表 1]

表1

	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2
聚合物A	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	0	0	0	50	0
聚合物B	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	0	0	0	0	50	0
聚合物C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
聚合物D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
聚合物E	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
聚合物F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
聚合物G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
PDO	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	0	0	4	4
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20	0	0
8-氯雜腺嘌呤	0.2	0.05	2	0.01	10	0	0	0	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0
8-氯雜腺嘌呤	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
腺嘌呤	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N,N'-二甲基腺嘌呤	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
次黃嘌呤	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
苯并三唑	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
E1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0.1	0	0	0	0	0
E2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0
E3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0
銅變色試驗	最佳	最佳	最佳	佳	最佳	最佳	佳	佳	稍佳	最佳	最佳	最佳	最佳	最佳	最佳	最佳	不佳	不佳
銅密著試驗(基板)	最佳：100	最佳：100	最佳：100	佳：80	最佳：100	最佳：100	佳：85	稍佳：55	稍佳：50	最佳：100	最佳：100	最佳：100	最佳：100	最佳：100	最佳：100	最佳：100	稍不 佳：30	稍不 佳：30
密著格子數	100	100	100	佳	100	100	佳	55	50	100	100	100	100	100	100	100	佳：30	佳：30
耐化學品性試驗	佳	佳	佳	佳	佳	佳	佳	佳	佳	最佳	最佳	最佳	最佳	佳	佳	佳	佳	佳



[產業上之可利用性]

本發明之感光性樹脂組合物可較佳地用於對於例如半導體裝置、多層配線基板等電氣/電子材料之製造有用的感光性材料之領域。

七、申請專利範圍：

1. 一種感光性樹脂組合物，其含有下述成分：

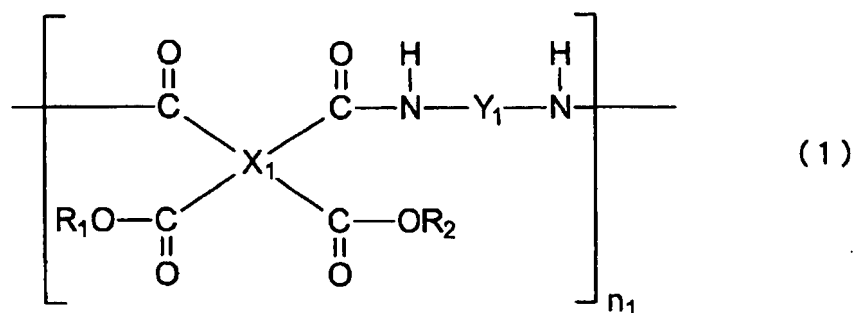
(A)選自由作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、可成為聚喹唑前驅物之聚羥基醯胺、聚胺基醯胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚苯并喹唑、聚苯并咪唑、及聚苯并噻唑所組成之群中之至少一種樹脂：100質量份；

(B)嘌呤衍生物：以該(A)樹脂100質量份為基準，為0.01~10質量份；以及

(C)感光劑：以該(A)樹脂100質量份為基準，為1~50質量份。

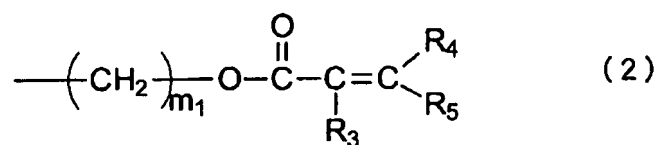
2. 如請求項1之感光性樹脂組合物，其中上述(A)樹脂為選自由具有下述通式(1)：

[化1]



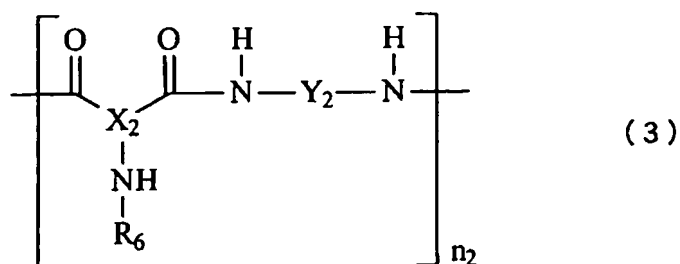
{式中，X₁為4價之有機基，Y₁為2價之有機基，n₁為2~150之整數，並且R₁及R₂分別獨立為氫原子、或下述通式(2)：

[化 2]



(式中， R_3 、 R_4 及 R_5 分別獨立為氫原子或碳數1~3之有機基，並且 m_1 為2~10之整數)所示之1價有機基、或碳數1~4之飽和脂肪族基}所示之結構的聚醯亞胺前驅物、具有下述通式(3)：

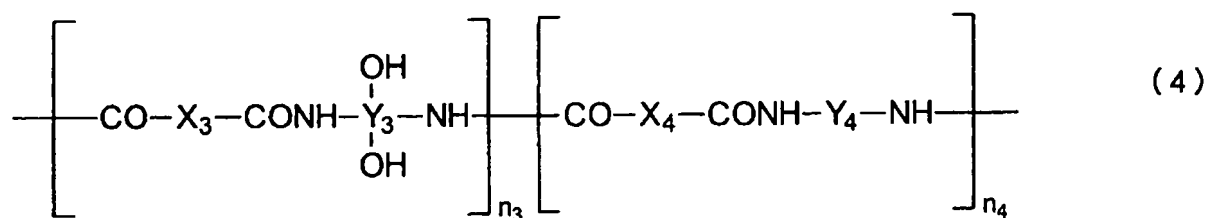
[化 3]



{式中， X_2 為碳數6~15之3價有機基， Y_2 為碳數6~35之2價有機基，且為相同之結構，或者可具有複數個結構， R_6 為碳數3~20之具有至少一個自由基聚合性不飽和鍵結基之有機基，並且 n_2 為1~1000之整數}

所示之結構的聚醯胺、具有下述通式(4)：

[化 4]

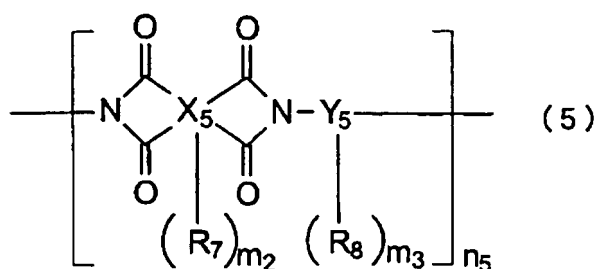


{式中， Y_3 為具有碳原子之4價有機基， Y_4 、 X_3 及 X_4 分別獨立為具有2個以上碳原子之2價有機基， n_3 為1~1000之

整數， n_4 為 0~500 之整數， $n_3/(n_3 + n_4) > 0.5$ ，並且包含 X_3 及 Y_3 之 n_3 個二羥基二醯胺單元以及包含 X_4 及 Y_4 之 n_4 個二醯胺單元之排列順序並無限制}

所示之結構的聚呋唑前驅物、及具有下述通式(5)：

[化5]

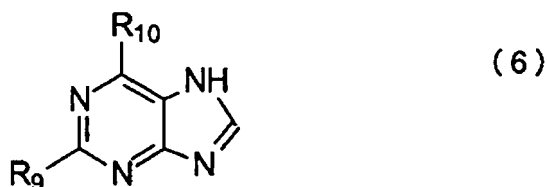


{式中， X_5 表示 4~14 價之有機基， Y_5 表示 2~12 價之有機基， R_7 及 R_8 分別獨立表示具有至少一個選自酚性羥基、磺酸基或硫醇基之基的有機基， n_5 為 3~200 之整數， m_2 及 m_3 表示 0~10 之整數}

所示之結構的聚醯亞胺所組成之群中之至少一種樹脂。

3. 如請求項 1 之感光性樹脂組合物，其中上述(B)嘌呤衍生物為選自由下述通式(6)：

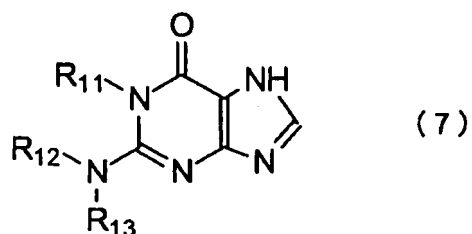
[化6]



{式中， R_9 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數 1~10 之烷基或芳香族基，並且 R_{10} 為氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷氧基、羥基、羥基烷基或者可經碳數 1~10

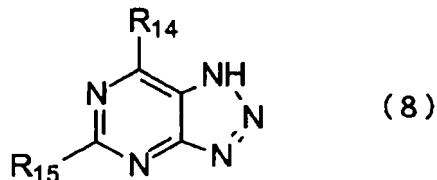
之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物、下述通式(7)：

[化7]



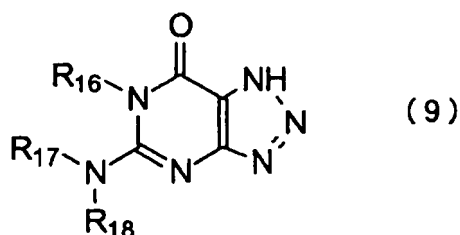
{式中， R_{11} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{12} 及 R_{13} 分別獨立為氫原子、羥基、羥基烷基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、下述通式(8)：

[化8]



{式中， R_{14} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{15} 為氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷氧基、羥基、羥基烷基或者可經碳數1~10之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物、及下述通式(9)：

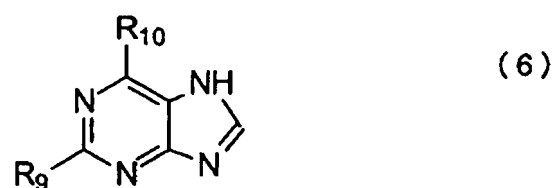
[化9]



{式中， R_{16} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{17} 及 R_{18} 分別獨立為氫原子、羥基、羥基烷基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物所組成之群中的至少一種嘌呤衍生物。

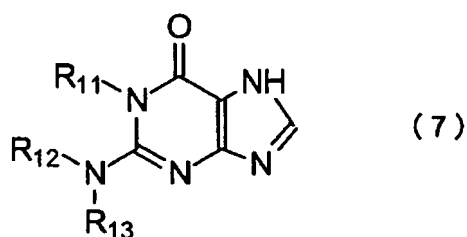
4. 如請求項2之感光性樹脂組合物，其中上述(B)嘌呤衍生物為選自由下述通式(6)：

[化6]



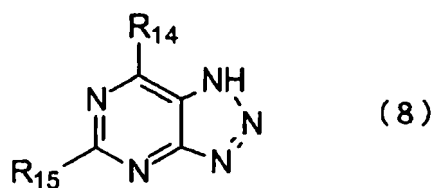
{式中， R_9 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{10} 為氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷氧基、羥基、羥基烷基或者可經碳數1~10之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物、下述通式(7)：

[化7]



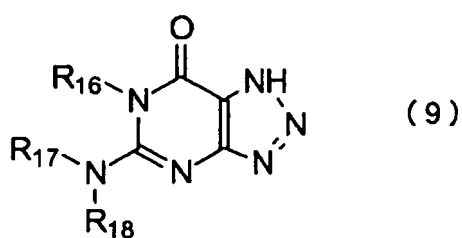
{式中， R_{11} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{12} 及 R_{13} 分別獨立為氫原子、羥基、羥基烷基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、下述通式(8)：

[化 8]



{式中， R_{14} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{15} 為氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷氧基、羥基、羥基烷基或者可經碳數1~10之烷基或芳香族基取代之胺基}所示之化合物、及下述通式(9)：

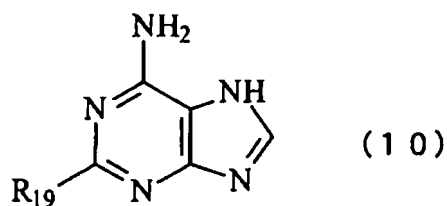
[化 9]



{式中， R_{16} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基，並且 R_{17} 及 R_{18} 分別獨立為氫原子、羥基、羥基烷基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物所組成之群中的至少一種嘌呤衍生物。

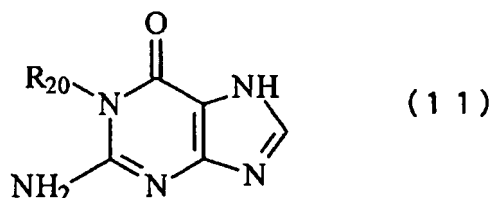
5. 如請求項1至4中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述(B)嘌呤衍生物為選自由下述通式(10)：

[化 10]



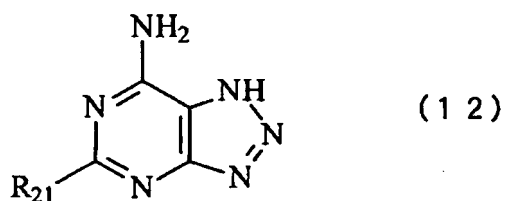
{式中， R_{19} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、下述通式(11)：

[化11]



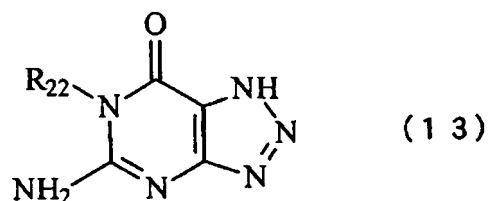
{式中， R_{20} 為氫原子、羥基烷基或者碳數1~10之烷基}所示之化合物、下述通式(12)：

[化12]



{式中， R_{21} 為氫原子、鹵素原子、羥基、胺基或者碳數1~10之烷基或芳香族基}所示之化合物、及下述通式(13)：

[化13]



{式中， R_{22} 為氫原子、羥基烷基或碳數1~10之烷基}所示之化合物所組成之群中的至少一種嘌呤衍生物。

6. 如請求項1至4中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述(B)嘌呤衍生物為選自由上述通式(12)所示之化合物、及

上述通式(13)所示之化合物所組成之群中的至少一種化合物。

7. 如請求項1至4中任一項之感光性樹脂組合物，其更含有(D)交聯劑：以上述(A)樹脂100質量份為基準，為0.5~20質量份。
8. 如請求項1至4中任一項之感光性樹脂組合物，其更含有(E)有機鈦化合物：以上述(A)樹脂100質量份為基準，為0.05~10質量份。
9. 如請求項8之感光性樹脂組合物，其中上述(E)有機鈦化合物為選自由鈦螯合化合物、四烷氧基鈦化合物及二茂鈦化合物所組成之群中的至少一種化合物。
10. 一種硬化凸起圖案之製造方法，其包括：
 - (1)藉由將如請求項1至9中任一項之感光性樹脂組合物塗佈於基板上而於該基板上形成感光性樹脂層之步驟；
 - (2)對該感光性樹脂層進行曝光之步驟；
 - (3)使該曝光後之感光性樹脂層顯影而形成凸起圖案之步驟；以及
 - (4)藉由對該凸起圖案進行加熱處理而形成硬化凸起圖案之步驟。
11. 如請求項10之方法，其中上述基板係由銅或銅合金形成。
12. 一種半導體裝置，其具有藉由如請求項10或11之製造方法而獲得之硬化凸起圖案。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)